

# 精细化工清洁生产工艺技术

陈金龙 陈 群 编著

陈茹玉 审订

中国石化出版社

DF-39/C  
**精细化工清洁生产工艺技术**

**陈金龙 陈群 编著**

**陈茹玉 审订**

**中国石化出版社**

## 内 容 提 要

发展精细化工必须坚持走与环境友好的道路。本书围绕精细化工中应用较多,而目前引起的环境污染最为严重的几类单元反应,结合生产实际,采用新旧工艺对比的方式,着重介绍无废、少废的清洁生产工艺,并对精细化学品的生产过程中所产生的废水治理与资源化技术及其最近进展进行了系统的介绍。

本书可用作高等学校环境工程、环境化学、精细化工等专业本科生和研究生的教材或参考书,也可供化工界和环保部门以及研究单位的科技人员、精细化工生产的工程技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

精细化工清洁生产工艺技术/陈金龙编著. —北京:中国石化出版社, 1999  
ISBN 7-80043-761-2

I. 精… II. 陈… III. 精细化工—无污染技术 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 02978 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

\*

787×1092 毫米 32 开本 10.25 印张 227 千字 印 1—3000

1999 年 4 月第 1 版 1999 年 4 月第 1 次印刷

定价:20.00 元

## 前 言

清洁生产是实现国民经济可持续发展的正确途径。根据这一原则和国务院《关于环境保护若干问题的决定》精神,编者以精细化工生产中应用较多,污染严重的几种单元反应为例,紧密联系生产实际,一方面查找污染产生的根源,并通过新旧工艺对比,强调采用无废、少废清洁生产工艺的重要性、优越性与可行性,将重点放在源头削减上;另一方面对工业生产中必要的污染治理与综合利用技术及其最新进展进行系统的介绍。本书内容丰富,既有一定的理论深度,又有较高的实用价值,它将生产与环境保护融合为一体,技术覆盖面较宽,因此适用面较广。

全书共分为七章,即发展精细化工的新模式,磺化清洁工艺的选择,硝化清洁工艺的选择,卤化清洁工艺的选择,还原清洁工艺的选择,清洁催化技术的开发和应用,精细化工废水治理与资源化技术。本书由南京大学环境科学与工程系陈金龙与江苏石油化工学院应用化学系陈群合作编写而成。

在本书编写过程中,很荣幸地得到了中国科学院院士、南开大学陈茹玉教授的悉心指导,并请她担任本书的主审。南京大学硕士生冯文国、梁霖、刘永斌、吴昌龙、王勇等参加了本书部分资料的收集工作,在此一并表示诚挚的谢意。

由于编者水平所限,书中错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

# 目 录

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| <b>第一章 发展精细化工的新模式</b> | <b>1</b>  |
| 1.1 精细化工概念            | 1         |
| 1.1.1 精细化工的含义         | 1         |
| 1.1.2 精细化工行业范畴        | 3         |
| 1.1.3 精细化工的特征         | 4         |
| 1.1.4 我国精细化工的开发与建设    | 8         |
| 1.2 严峻的环境问题           | 9         |
| 1.2.1 水污染             | 9         |
| 1.2.2 大气污染            | 11        |
| 1.2.3 固体废弃物           | 13        |
| 1.3 发展工业的新模式          | 14        |
| 1.3.1 清洁生产的理论基础       | 15        |
| 1.3.2 清洁生产的基本内容       | 17        |
| 1.3.3 清洁生产与末端治理的区别    | 18        |
| 1.4 实现清洁生产的途径         | 18        |
| 1.4.1 合理利用资源和能源       | 19        |
| 1.4.2 实行产品生产全过程控制     | 21        |
| 1.5 清洁生产审计            | 23        |
| 1.5.1 企业清洁生产审计的含义     | 23        |
| 1.5.2 我国企业开展清洁生产审计的成果 | 27        |
| <b>第二章 磺化清洁工艺的选择</b>  | <b>28</b> |
| 2.1 磺化理论              | 28        |
| 2.1.1 磺化反应动力学与反应历程    | 28        |

|                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| 2.1.2 各种因素对磺化反应的影响 .....         | 30        |
| 2.2 磺化生产工艺 .....                 | 34        |
| 2.2.1 过量硫酸磺化法 .....              | 34        |
| 2.2.2 共沸去水磺化法 .....              | 35        |
| 2.2.3 三氧化硫磺化法 .....              | 35        |
| 2.2.4 烘焙磺化法 .....                | 39        |
| 2.2.5 氯磺酸磺化法 .....               | 41        |
| 2.2.6 亚硫酸盐磺化法 .....              | 41        |
| 2.2.7 其他磺化法 .....                | 43        |
| 2.3 磺化产物分离技术 .....               | 44        |
| 2.3.1 稀释酸析法 .....                | 44        |
| 2.3.2 盐析法 .....                  | 44        |
| 2.3.3 脱硫酸钙法 .....                | 45        |
| 2.3.4 萃取分离法 .....                | 46        |
| 2.4 磺化工艺实例 .....                 | 46        |
| 2.4.1 苯磺酸的合成 .....               | 46        |
| 2.4.2 蒽醌-1-磺酸的合成 .....           | 47        |
| 2.4.3 蒽醌-2.6 和 2.7-二磺酸钠的合成 ..... | 49        |
| 2.4.4 十二烷基苯磺酸的合成 .....           | 50        |
| 2.4.5 对氨基苯磺酸钠的合成 .....           | 51        |
| 2.4.6 2-萘酚-1-磺酸钠的合成 .....        | 52        |
| 2.4.7 2, 4-二硝基苯磺酸的合成 .....       | 53        |
| 2.4.8 2-溴乙磺酸钠的合成 .....           | 54        |
| 2.4.9 表面活性剂 AS (烷基磺酸钠) 的合成 ..... | 55        |
| <b>第三章 硝化清洁工艺的选择 .....</b>       | <b>59</b> |
| 3.1 硝化理论 .....                   | 60        |
| 3.1.1 反应活性质点 .....               | 60        |
| 3.1.2 硝化反应动力学 .....              | 61        |
| 3.1.3 硝化反应历程 .....               | 65        |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 3.1.4 各种因素对硝化反应的影响 .....      | 66  |
| 3.2 硝化生产工艺 .....              | 76  |
| 3.2.1 混酸硝化法 .....             | 76  |
| 3.2.2 绝热硝化法 .....             | 79  |
| 3.2.3 过量浓硝酸硝化法 .....          | 81  |
| 3.2.4 稀硝酸硝化法 .....            | 81  |
| 3.2.5 乙酰硝酸酯法 .....            | 81  |
| 3.2.6 间接硝化法 .....             | 82  |
| 3.2.7 其它 .....                | 83  |
| 3.3 硝化产物分离技术 .....            | 86  |
| 3.3.1 化学方法 .....              | 86  |
| 3.3.2 物理方法 .....              | 87  |
| 3.4 硝化工艺实例 .....              | 89  |
| 3.4.1 1,4-二氯-2-硝基苯的合成 .....   | 89  |
| 3.4.2 1,2-二氯-4-硝基苯的合成 .....   | 90  |
| 3.4.3 2,4,6-三硝基氯苯的合成 .....    | 91  |
| 3.4.4 邻硝基甲苯的合成 .....          | 92  |
| 3.4.5 1-硝基蒽醌的合成 .....         | 94  |
| 3.4.6 1,4-二甲氧基-2-硝基苯的合成 ..... | 95  |
| 3.4.7 5-硝基萘的合成 .....          | 96  |
| 3.4.8 1,5-二硝基蒽醌的合成 .....      | 97  |
| 3.4.9 间硝基苯甲醛的合成 .....         | 98  |
| 3.4.10 邻二硝基苯的合成 .....         | 100 |
| <b>第四章 卤化清洁工艺的选择</b> .....    | 104 |
| 4.1 芳环上的取代卤化 .....            | 106 |
| 4.1.1 反应动力学与反应历程 .....        | 106 |
| 4.1.2 影响卤化反应的因素 .....         | 107 |
| 4.1.3 芳环卤化工艺 .....            | 112 |
| 4.1.4 芳环卤化产物的分离技术 .....       | 113 |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 4.1.5 芳环卤化工艺实例 .....          | 115        |
| 4.2 芳烃侧链上的取代卤化 .....          | 129        |
| 4.2.1 反应动力学与反应历程 .....        | 129        |
| 4.2.2 影响反应的主要因素 .....         | 132        |
| 4.2.3 芳环侧链卤化工艺 .....          | 135        |
| 4.2.4 产物分离技术 .....            | 137        |
| 4.2.5 芳烃侧链卤化工艺实例 .....        | 137        |
| <b>第五章 还原清洁工艺的选择 .....</b>    | <b>147</b> |
| 5.1 催化氢化法 .....               | 147        |
| 5.1.1 非均相催化氢化 .....           | 148        |
| 5.1.2 均相催化氢化 .....            | 154        |
| 5.1.3 催化氢化还原工艺 .....          | 158        |
| 5.1.4 催化氢化工艺实例 .....          | 160        |
| 5.2 化学还原法 .....               | 166        |
| 5.2.1 供质子剂存在下铁屑(或铁粉)还原法 ..... | 166        |
| 5.2.2 硫化碱还原法 .....            | 171        |
| 5.2.3 含氧硫化物还原法 .....          | 176        |
| 5.2.4 其它化学还原法 .....           | 180        |
| 5.3 电解还原法 .....               | 181        |
| 5.3.1 概述 .....                | 181        |
| 5.3.2 各种因素对反应的影响 .....        | 181        |
| 5.3.3 电解还原工艺实例 .....          | 184        |
| 5.4 硝基化合物还原工艺的选择 .....        | 185        |
| 5.4.1 催化加氢法与硫化碱还原法的比较 .....   | 185        |
| 5.4.2 催化加氢法与铁粉还原法的比较 .....    | 187        |
| <b>第六章 清洁催化技术的开发和应用 .....</b> | <b>189</b> |
| 6.1 相转移催化剂 .....              | 189        |
| 6.1.1 相转移催化原理 .....           | 190        |
| 6.1.2 影响 PTC 催化活性的主要因素 .....  | 192        |



|            |                       |            |
|------------|-----------------------|------------|
| 6.1.3      | PTC 在精细有机合成中的应用       | 194        |
| 6.1.4      | 应用实例                  | 199        |
| 6.2        | 合成高分子催化剂              | 203        |
| 6.2.1      | 离子交换树脂                | 204        |
| 6.2.2      | 离子交换树脂负载金属络合物         | 213        |
| 6.2.3      | 应用实例                  | 216        |
| 6.3        | 分子筛催化剂                | 220        |
| 6.3.1      | 分子筛的组成与结构             | 221        |
| 6.3.2      | 分子筛催化作用机理             | 222        |
| 6.3.3      | 影响分子筛催化性能的主要因素        | 224        |
| 6.3.4      | 应用实例                  | 225        |
| 6.4        | 固定化生物催化剂              | 230        |
| 6.4.1      | 酶的分类及固定化方法            | 231        |
| 6.4.2      | 酶催化作用机理               | 236        |
| 6.4.3      | 影响酶催化性能的主要因素          | 237        |
| 6.4.4      | 应用实例                  | 238        |
| <b>第七章</b> | <b>精细化工废水治理与资源化技术</b> | <b>244</b> |
| 7.1        | 废水治理方法概述              | 244        |
| 7.1.1      | 精细化工废水的特点和治理原则        | 244        |
| 7.1.2      | 精细化工生产废水治理方法概述        | 245        |
| 7.2        | 含酚废水的治理与资源化技术         | 261        |
| 7.2.1      | 萃取-生化或萃取-氧化法          | 261        |
| 7.2.2      | 液膜萃取法                 | 263        |
| 7.2.3      | 缩聚-萃取法                | 264        |
| 7.2.4      | 吸附法                   | 266        |
| 7.3        | 含芳胺废水的治理与资源化技术        | 267        |
| 7.3.1      | 汽提-氧化法                | 267        |
| 7.3.2      | 吸附-生化法                | 268        |
| 7.3.3      | 焚烧法                   | 269        |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 7.4 有机磷农药废水的治理与资源化技术 .....   | 269 |
| 7.4.1 活性污泥法 .....            | 269 |
| 7.4.2 深井曝气法 .....            | 270 |
| 7.4.3 碱解-SBR-沉磷法 .....       | 272 |
| 7.4.4 生物接触氧化法 .....          | 273 |
| 7.4.5 酸解-沉磷-萃取-活性污泥法 .....   | 273 |
| 7.4.6 湿式氧化-生化法 .....         | 276 |
| 7.4.7 吸附-生化法 .....           | 276 |
| 7.5 蒽系染料中间体废水的治理与资源化技术 ..... | 277 |
| 7.5.1 萃取-氧化法 .....           | 277 |
| 7.5.2 乳状液膜萃取法 .....          | 279 |
| 7.5.3 树脂络合吸附法 .....          | 280 |
| 7.5.4 湿式空气氧化法 .....          | 281 |
| 7.6 含硫废水治理与资源化技术 .....       | 281 |
| 7.6.1 空气氧化法 .....            | 281 |
| 7.6.2 氧化-沉淀-酸解-生化法 .....     | 282 |
| 7.6.3 催化氧化-酸解-生化法 .....      | 283 |
| 7.6.4 加硫氧化-脱色-浓缩法 .....      | 283 |
| 7.6.5 酸化-脱色-中和-浓缩法 .....     | 284 |
| 7.7 发酵制药废水处理新技术 .....        | 285 |
| 7.8 洗涤剂废水处理技术 .....          | 286 |
| 7.9 硫酸废液的处理与资源化技术 .....      | 287 |
| 7.9.1 浓缩法 .....              | 287 |
| 7.9.2 氧化法 .....              | 289 |
| 7.9.3 萃取法 .....              | 289 |
| 7.9.4 结晶法 .....              | 291 |
| 7.10 硝化废酸的处理 .....           | 291 |
| 7.10.1 脱硝 .....              | 292 |
| 7.10.2 硫酸浓缩 .....            | 293 |
| 7.10.3 硝烟吸收 .....            | 295 |

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| 7.11 含盐染料废水的治理与资源化技术 .....                                    | 295 |
| 7.11.1 流态化造粒焚烧法 .....                                         | 296 |
| 7.11.2 炭化法 .....                                              | 297 |
| <b>附表 1 第一类污染物最高允许排放浓度</b> .....                              | 301 |
| <b>附表 2 第二类污染物最高允许排放浓度</b><br>(1997 年 12 月 31 日之前建设的单位) ..... | 302 |
| <b>附表 3 第二类污染物最高允许排放浓度</b><br>(1998 年 1 月 1 日之后建设的单位) .....   | 306 |

# 第一章 发展精细化工的新模式

近几十年来,随着世界经济与科技的飞速发展和人类物质文化生活水平的不断提高,各国化学工业精细化率正在迅速增长。1985年日本精细化工产值已占化工总产值的58%,美国为55%,德国53%,瑞士达80%,预计2000年均将超过60%。我国精细化工虽起步晚,起点低,但近十多年来发展也较快,1985年化工精细化率为23.1%,1994年已上升到29.8%,预计到2000年将达到40%。精细化工正以“朝阳工业”的气势迅猛发展,现已成为当今世界各国化学工业争夺国际市场的焦点。

## 1.1 精细化工概念

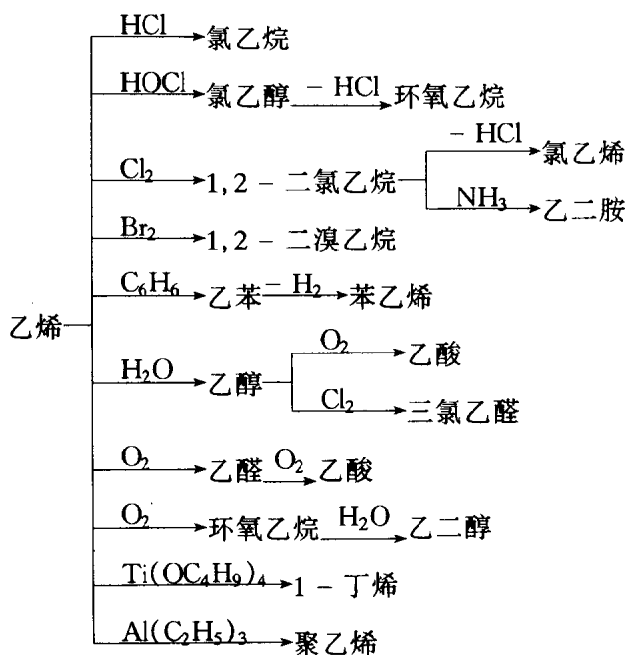
### 1.1.1 精细化工的含义

化工产品按其生产技术密集度的高低、附加价值和利润的高低、品种类型和产量的多少、产品更新速度的快慢以及应用范围的不同,可分为两大类,一类是通用化学品(又称大宗化学品, Heavy Chemicals),另一类是精细化学品(Fine Chemicals),也有称之为专用化学品(Special Chemicals)、高技术化学品(High Technical Chemicals)、功能化学品(Functional Chemicals and Performance Chemicals)等。

#### 1.1.1.1 通用化学品

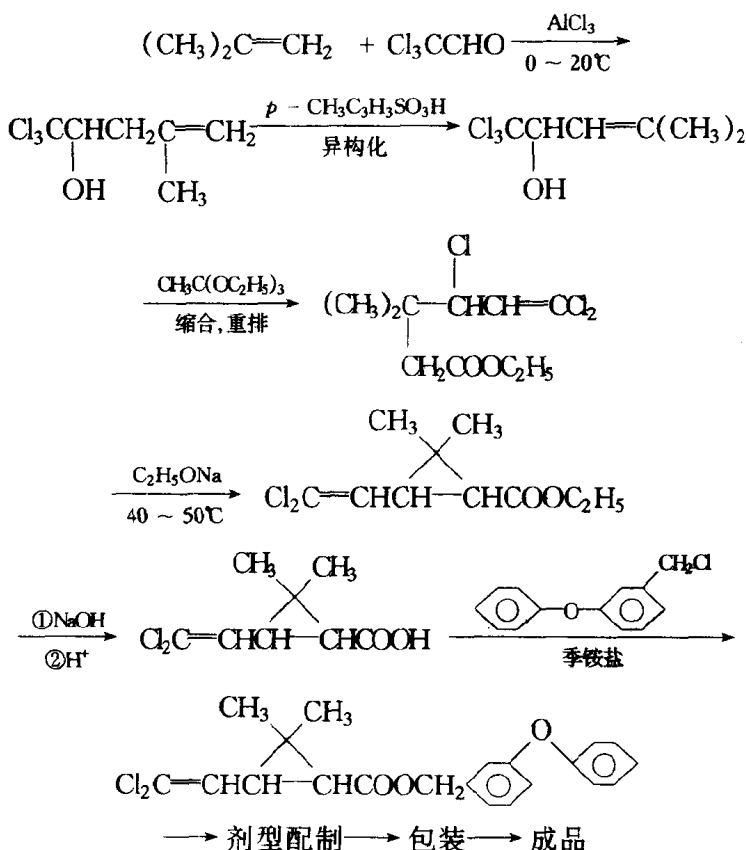
利用煤、石油、天然气、农副产品等天然资源为原料,经过简单、初步的化学加工,而得到的大吨位产品,其附加

价值与利润率较低，但应用范围较广。例如以乙烯为原料，可以通过简单的化学反应，生产出乙醇、乙醛、乙酸、环氧乙烷、乙二醇、氯乙烷、1,2 - 二氯乙烷、氯乙烯、乙二胺、乙苯、苯乙烯等系列产品，它们均为通用化学品。



### 1.1.1.2 精细化学品

以通用化学品为原料，经过深度加工，而得到的生产技术密集度高，附加价值和利润率高，能增进或本身就具有某种特殊应用性能的小批量、多品种、高纯度，并配有应用技术和技术服务的化工产品，被称为精细化学品。生产这类产品的化工工业称之为精细化工。仅以农药二氯苯醚菊酯杀虫剂为例，其合成工艺复杂，如下式所示：



### 1.1.2 精细化工行业范畴

精细化工所包括的行业门类各国不甚一致,且其划分范围都处于不断调整与变化之中。1965年日本通产省最早提出的精细化工行业只有17个,20年后,美国、日本等发达国家列出的精细化工行业已扩充到51个,包括:医药、农药、合成染料、有机颜料、印刷用油墨、涂料、香料与香精、化妆品、盥洗卫生用品、合成洗涤剂、肥皂、表面活性剂、塑料增塑剂、其它塑料添加剂、橡胶添加剂、食品添加剂、饲料添加剂与兽药、

燃料油添加剂、润滑油添加剂、润滑剂、胶粘剂、水处理剂、高分子絮凝剂、混凝土外加剂、金属表面处理剂、工业杀菌防霉剂、芳香防臭剂、试剂、溶剂与中间体、催化剂、火药与推进剂、造纸用化学品、纤维化学品、油田化学品、皮革化学品、汽车用化学品、电子用化学品与电子材料、感光材料、功能高分子材料、炭黑、无机纤维、脂肪酸及其衍生物、合成沸石、稀有金属、稀有气体、贮氢合金、非晶态合金、精细陶瓷、保健食品、酶、生物技术等。

我们采用按产品功能进行行业分类的方法,概括范围基本相同。“七五”期间,化学工业部曾将其管辖范围内的精细化工行业列为 11 个门类:农药、染料、涂料(包括油漆和油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品),食品和饲料添加剂,催化剂和各种助剂,化工系统生产的化学药品(原料药)和日用化学品,功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。后来又增加了几个新领域,它们是:工业表面活性剂,造纸用化学品,皮革用化学品,水处理化学品,油田用化学品,电子化学品,胶粘剂等。

### **1.1.3 精细化工的特征**

精细化工具有与其他化学工业不同的生产特征、经济特征和商业特征。

#### **1.1.3.1 生产特征**

##### **1. 小批量、多品种、复配型居多**

精细化学品的专用性很强,都有自己的适用范围和条件。它们的应用效能较高,用量较小,不少品种有效成分的使用剂量小到以克、毫克,甚至微克为单位计量,因此生产量一般不大,其规模以中、小型为主。

开发新产品与发展复配技术相结合,实现产品的系列化和专用化,这是精细化工的一大特点。世界精细化工产品已达 10 万种,仅以抗氧剂为例,美国约有 70 种,其商品牌号已达 250 个;日本约有 20 种,其商品牌号多达 350 个。根据市场需求的变化,各国都在抓紧组织技术力量,加大资金投入,努力开发新品种,以优质产品争先占领国际市场。如大日本油墨化学公司利用自己的技术优势最新推出 21 种氟系表面活性剂和多种电子化学品;美国大潮化学公司借助原料与技术优势,开发出溴系列专用化学品(如阻燃剂、水处理剂、农药及染料、医药中间体等);德国赫斯特公司研制成功 90 种新医药,已推向国际市场,韩国 LG 有限公司率先生产出六大系列 150 多种优质染料等等。全球各大公司都以市场为导向,以原料为基础,以技术为资本,不断加大新品种、新剂型、新配方的开发力度,并加大对新工艺、新技术、新设备的研究,开展综合利用,推行清洁生产,世界精细化工出现了与环境协调发展的新局面。

## 2. 采用间歇式多功能生产装置

精细化工产品的合成多数为液相反应,设备通用性高。为适应小批量、多品种、更新快的生产特点,通常采用灵活性较大的间歇式多功能生产装置,按单元操作要求来组装反应设备。1986 年日本提出了无管路多用途装备系统,用这样的一套设备可生产出近百种产品,其反应釜是可移动的,无管路、自动清洗,用计算机控制,且可遥控。

## 3. 高技术密集度

精细化工产品技术密集度高,表现在生产工艺流程长,经历的单元反应多,从原料到商品,其中涉及到多学科领域,技术综合性很强。包括:多步合成、分析测试、性能筛选、剂型研



制、复配技术、商品化加工、应用开发和技术服务,还包括计算机信息处理等现代化技术等,中间过程都需要严格控制,产品质量要求高而稳定。日本曾作过分析,以机械制造工业的技术密集指数为 100,化学工业为 248,则医药和涂料工业技术密集指数分别为 340 和 279。

技术密集度高还表现在新产品开发费用高而成功率低,所需时间较长。据报道,美国的医药和农药新品种的开发成功率为  $1/10000$ ,日本为  $1/10000 \sim 1/30000$ 。完成一个医药新品种的研制,美国 60 年代约需花费 5 年时间,耗资 300~500 万美元;1980 年则需 9~12 年,耗资 6000~8000 万美元。如今市场对精细化工产品的质量性能要求越来越高,并且环境保护对三废治理指标的限定日趋严格,这进一步增加了新产品开发的难度和所需的投入。它带来的结果必然是新产品更高的附加价值和经济效益,以及生产技术的保密和垄断。

### 1.1.3.2 经济特征

#### 1. 投资效率高

精细化工产品生产设备投资仅为石油化工平均指数的 0.3~0.5,化肥工业的 0.2~0.3,而且返本期短,一般投产后五年以内即可收回全部设备投资。

#### 2. 附加价值率高

附加价值 = 产值 - 原材料费 - 设备、厂房折旧费 - 税金

附加价值包括产品利润、工资、动力消耗及技术开发等费用。而附加价值率即为附加价值对产值的百分率。

随着石油化工原料的深加工和产品的精细化,产品的附加价值率得到了大幅度的增长。据 1978 年美国商业部工业经济局统计,投入 1 美元石油化工原料,加工成直接投放到市场的精细化工产品,如农药、汽车用材料、造纸化学品、建筑材