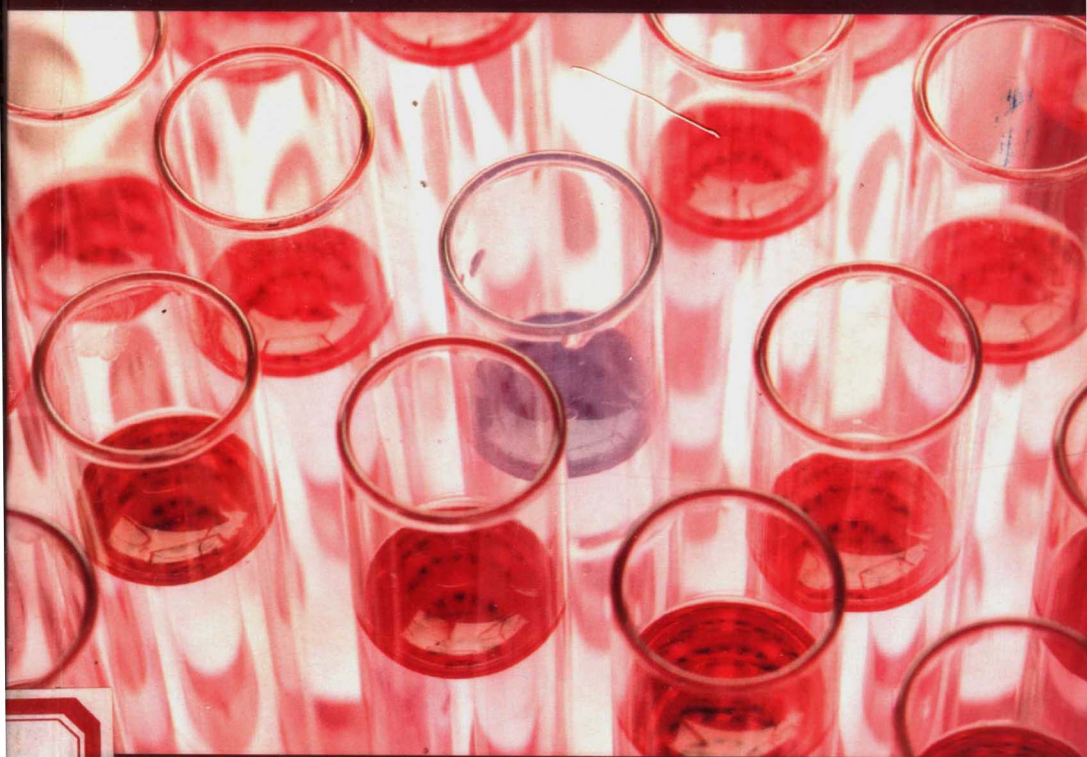


JINGXI HUAGONG GONGYI YUANLI YU JISHU

精细化工工艺

原理与技术

编著 张 嫦 周小菊



四川出版集团·四川科学技术出版社

精细化工工艺原理与技术

张 嫦 周小菊 编著

四川出版集团·四川科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

精细化工工艺原理与技术/张嫦,周小菊编著. - 成都:
四川科学技术出版社,2005.10
ISBN 7-5364-5820-7

I. 精... II. ①张...②周... III. 精细化工-生产
工艺 IV. TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 097919 号

精细化工工艺原理与技术

JINGXI HUAGONG GONGYI YUANLI YU JISHU

编 著 张 嫦 周小菊
责任编辑 郑 尧 陈敦和
封面设计 霍运熙
版面设计 杨璐璐
责任校对 尧汝英
责任出版 邓一羽
出版发行 四川出版集团·四川科学技术出版社
成都盐道街3号 邮政编码 610012
开 本 890mm×1240mm 1/32
印张 10.5 字数 250 千
印 刷 彭州市盛发印务有限责任公司
版 次 2005 年 10 月成都第一版
印 次 2005 年 10 月成都第一次印刷
印 数 1-3 000 册
定 价 20.00 元
ISBN 7-5364-5820-7/S·898

■ 版权所有·翻印必究 ■

■ 本书如有缺页、破损、装订错误,请寄回印刷厂调换。
■ 如需购本书,请与本社邮购组联系。
地址/成都市盐道街3号 电话:86671039 86672823
邮政编码/610012

前 言

近年来,精细化工产品已经成为工农业生产、国防工业以及科技开发不可或缺的物质基础,精细化工新方法和新技术的发展在高新科学技术领域发挥着越来越重要的作用。

精细化工的发展需要掌握精细化工工艺原理的人才,为适应国民经济发展对精细化工人才的迫切需求,许多高等院校纷纷建立了精细化工专业。20 世纪 90 年代以来,国内有许多高等院校设立了这一专业。由于精细化工所包括的类别非常广泛,因此各校(尤其是新建专业的学校)专业方向的差异很大。已经出版的精细化工方面的参考书,多是对精细化工产品的某几个类别进行叙述,而对于精细化工当中一些共同的原理、方法,特别是生产实践当中常用的工艺过程则讨论较少。《精细化工工艺原理与技术》一书,是在总结笔者近 20 年教学、科研和生产实践经验的基础上,同时参考了目前精细化工的最新成果编写而成的。该书在保证系统性、知识性的同时,特别突出了通用性和实用性。

本书既可作为普通高等院校精细化工专业本、专科学生的教科书,也可作为其他化工类专业本、专科学生以及广大精细化学品研究、开发及生产人员的参考书。

本书的第一、二、四、五、六、七章由张嫦编写,第三章由周小菊编写。

在本书的编写和出版过程中,得到了西南民族大学和四川科学技术出版社的大力支持和帮助,在此深表谢意!同时,在本书的写作过程中,我们参考了一些文献资料和其他专家学者的研究成果,没能向有关作者当面致谢,谨在此表示诚挚的谢意!欢迎广大读者和专家学者提出批评和建议。

作者

2005 年 4 月

目 录

1 绪论	1
1.1 精细化工在国民经济中的作用	1
1.2 精细化工的范畴	2
1.3 精细化工的生产特性及经济特性	4
1.3.1 精细化工的生产特性	4
1.3.2 精细化工的经济特性	7
1.4 世界精细化工的发展趋势	9
1.5 我国精细化工的现状与发展方向	13
1.5.1 我国精细化工的现状	13
1.5.2 我国精细化工的发展方向	15
2 精细化工单元操作过程与设备	18
2.1 物料的输送	18
2.1.1 液体物料的输送	19
2.1.2 固体物料的输送	23
2.1.3 气体物料的输送	25
2.2 物料的反应	32
2.2.1 反应设备分类	32
2.2.2 反应器的结构形式及操作方式	34
2.3 悬浮液的分离	41
2.3.1 过滤	42
2.3.2 沉降	44
2.3.3 悬浮液分离设备及应用	44

2.4 物料的蒸发	53
2.4.1 蒸发的流程	53
2.4.2 蒸发设备	54
2.5 物料的结晶	58
2.5.1 结晶的过程	58
2.5.2 结晶设备	61
2.6 物料的干燥	63
2.6.1 干燥的过程	63
2.6.2 干燥设备	66
2.7 物料的粉碎	74
2.7.1 粉碎的工艺	74
2.7.2 粉碎的设备	76
2.8 物料的混合	80
2.8.1 混合的过程	81
2.8.2 混合的设备	85
2.9 物料的乳化	93
2.9.1 乳化的过程	94
2.9.2 乳化设备	98
3 物料衡算	101
3.1 物料衡算的基本方法	101
3.1.1 物料衡算式	101
3.1.2 物料衡算的基本计算步骤	102
3.1.3 物料衡算的基准	102
3.2 物料衡算中的基本量	105
3.2.1 液体的流量和流速	105
3.2.2 摩尔分数和质量分数	105
3.2.3 混合物的平均相对分子量	106

3.2.4 气体的体积	106
3.2.5 气体的密度	109
3.2.6 液体的密度	110
3.2.7 转化率、收率和选择性	110
3.3 无反应过程的物料衡算	113
3.3.1 过滤过程	113
3.3.2 蒸发过程	115
3.3.3 结晶过程	116
3.3.4 干燥过程	118
3.4 反应过程的物料衡算	122
3.4.1 直接计算法	122
3.4.2 利用化学平衡进行衡算	123
3.4.3 利用联系组分进行衡算	125
 4 表面活性剂	 128
4.1 表面活性剂的性质	129
4.1.1 表面活性剂的物化参数	130
4.1.2 表面活性剂的亲水—亲油平衡值 HLB	133
4.1.3 表面活性剂的作用	137
4.2 表面活性剂的分类	157
4.2.1 阴离子表面活性剂	158
4.2.2 阳离子表面活性剂	162
4.2.3 两性表面活性剂	164
4.2.4 非离子表面活性剂	167
4.2.5 其他类型表面活性剂	171
4.3 表面活性剂的应用	178
4.3.1 表面活性剂在石油工业中的应用	178
4.3.2 表面活性剂在药物制剂中的应用	184

5 精细化工精制工艺	187
5.1 重结晶工艺	187
5.1.1 重结晶工艺过程	188
5.1.2 重结晶工艺条件的选定和控制	201
5.2 沉淀工艺	210
5.2.1 沉淀的形成过程	210
5.2.2 沉淀工艺合成高纯度产品	211
5.2.3 沉淀工艺除去杂质	220
5.2.4 沉淀工艺生产实例	225
5.3 离子交换工艺	229
5.3.1 离子交换树脂的结构及分类	229
5.3.2 离子交换树脂的性能	234
5.3.3 离子交换的基本原理	237
5.3.4 离子交换条件的选定和控制	241
5.3.5 离子交换工艺生产实例	246
6 精细化工分离工艺	250
6.1 溶剂萃取分离	250
6.1.1 溶剂萃取的过程	251
6.1.2 溶剂萃取工艺条件的选定	253
6.1.3 溶剂萃取设备	254
6.2 超临界流体分离方法	257
6.2.1 超临界流体的性质	257
6.2.2 超临界流体萃取分离工艺	259
6.2.3 超临界流体精密清洗工艺	265
6.2.4 超临界流体水氧化工艺	269
6.2.5 超临界流体的其他应用及发展	271

6.3 固体膜分离过程	275
6.3.1 超滤(UF)和微滤(MF)	277
6.3.2 反渗透(RO)与纳滤(NF)	284
6.3.3 气体分离(GS)	291
6.3.4 电渗析(ED)	298
6.4 液膜分离过程	303
6.4.1 液膜分离原理	304
6.4.2 液膜分离工艺	308
6.4.3 液膜分离的应用	310
 7 精细化工产品的开发和生产转化	 312
7.1 精细化工产品开发中的预备研究	313
7.1.1 精细化工产品开发的基本准则	313
7.1.2 精细化工产品开发的准备	314
7.1.3 精细化工产品的标准化	316
7.2 精细化工产品的试验研究	318
7.2.1 精细化工产品的实验室小试	318
7.2.2 精细化工产品的中试放大	320
7.2.3 精细化工产品的生产试验	321
7.2.4 产品生产中的环境安全	322
7.3 精细化工产品的鉴定和应用	322
7.3.1 精细化工产品的鉴定	322
7.3.2 精细化工产品的应用和推广	324

1 绪 论

1.1 精细化工在国民经济中的作用

精细化工是国民经济的重要领域之一,它的发展水平已经越来越深远地影响到了一个国家经济的发展,它已经成了石油化工、煤化工、天然气化工等化学工业发展的总趋势,并迅速地成长为现代生产的一个支柱产业。今天,精细化学品的使用已经渗透到人类生产和生活的每一个角落,精细化工产品种类及产量的多少标志着一个国家工业生产及经济发展程度的高低。

精细化工产品包括成品和大量的中间产品。作为成品,精细化学品能够满足现代生产和人类生活日益高涨的需求;而更大多数是作为辅助原料或材料出现在生产和生活两大类资料之中,参与其生产过程和应用过程。精细化学品本身的总产量与基础化工产品相比是不大的,但它却以其特定的功能和专用的性质赋予了主产品优质高产的作用,成为生产中不可缺少的一个组成部分,其作用为:

(1) 赋予各种材料以特殊的性能和功能

精细化学品可以优化一些普通材料的性能,例如建筑材料、飞机、汽车、船舰及机电材料等;它还赋予在特殊环境下使用的结构材料以特殊的性能,如海洋构筑物、原子反应堆、高温高压环境、宇宙火箭和特殊的化工装置等等。这些特殊性能包括很多方面,如机械加工方面的硬度、耐磨性、尺寸稳定性;电、磁制品方面的绝缘性、超导性、半导性、光导性、光电变换性、离子导电性、强磁和弱磁

性、电子放射性;光学器具方面的荧光性、透光性、偏光性、导光性、集光性;化学上的催化性、表面活性、耐蚀性、物质沉降性;生物化学上的同化性、渗透性、转化性等等。由于精细化学品的辅助作用,可以极大地丰富上述产品的种类、提高它们的价值。

(2) 促进农林牧副渔各行业的优质高产

农业方面的土壤改良、选种育秧、病虫害防治,林业方面的保水育苗、防火防虫,牧业方面的固根防沙、牧草催生;渔业方面的改善水质、防病治病、提高成活率等也都需要借助于精细化学品的作用来完成。

(3) 提高人类的生活质量

精细化学品可以极大地丰富人类的生活,在衣、食、住、行、用等诸方面提供丰富多彩的产品;保障和增进人类的健康,延长人类生命;保护环境、减少和消除污染等。

(4) 促进科学技术的不断进步

物质生产是科学技术进步的结果,而一些新的物质诞生后,又反作用于科学技术,促进其进一步发展。精细化工促进了如电子化学品、磁性材料、功能树脂、信息材料等许多新物质的合成和制备,而这些新物质又反过来在一些新的领域中推动科学技术进一步发展。

(5) 高经济效益

精细化学品的高经济效益,特别是社会经济效益对国民经济有着重大的影响,甚至已经影响到一些国家的技术经济政策。因此,越来越多的国家都把精细化工视为“生财”和“聚财”之道,正不断地提高化工生产中的精细化率,以促进国民经济的高速发展。

1.2 精细化工的范畴

相比于基本无机化工、有机化工等基础化学工业,精细化学工业的发展时间要晚很多。按照用途的不同,人们将化工产品划分

为两大类,即基本化工产品与精细化工产品。

基本化工产品一般是指由基本原料经初级加工得到的大宗产品,它们是合成其他重要化工产品的原料或中间体。

“精细化工”一词,首先是由日本提出来的。日本的化学工业在战后进入了一个高速发展时期,从 1955 年开始以石油化工为重点,通过引进技术、革新技术、设备改造和自主研究开发等一系列措施,仅仅花了十几年的时间,就飞速发展成为了世界第二化工强国。由于石油化工的发展为其国内提供了丰富的基本原材料,大力促进了其它工业和整个国民经济的发展。20 世纪 60 年代是日本化学工业发展的鼎盛时期,进入 20 世纪 70 年代以后,特别是两次石油危机之后,由于国际形势的动荡及其本身产业结构的不合理,日本(也包括其他工业发达国家)在经济上遭受了沉重的打击,经济增长持续为零甚至为负值,人民消费水平下降,使一些以能源为基础的石化企业出现了巨额亏损。化学工业在此时面临着一系列现实的或潜在的不稳定因素,开始进入了不景气时期。在此情况下,提出了精细化工的问题,大力推行节能和提高资源利用率的新技术,大力研究和开发生产技术密集度高、附加价值大、能灵活适应市场变化的化工产品。此时,日本就把凡生产具有专门功能,研究开发制造及应用技术密集度高,配方技术能左右产品性能,附加价值高、收益大、小批量、多品种的化工产品,称为精细化学品。生产精细化学品的工业,称为精细化学工业,简称精细化工。这是世界上第一种有代表性的对精细化工的定义。第二种有代表性的认识是美国的克林分类法,这是强调以专用化学品来代替精细化学品,而专用化学品是指为满足某一特定需要,对产品的功能和性能都有全面要求的一类化学品。我国化工界得到多数人公认的定义是:以基本无机、有机原料或产品为起始物,经过深度加工后能增进或赋予一种(类)产品以特定功能,或本身拥有特定功能的小批量、高纯度的化学品,称为精细化工产品,有时称为专

用化学品或精细化学品。

精细化工产品的品种繁多,所包括的范围很广,其分类方法根据每个国家各自的经济体制、生产和生活水平而有所不同。例如,列入日本精细化工年鉴的共包括 35 个门类,它们分别是医药、农药、合成染料、有机颜料、涂料、粘合剂、香料、化妆品、表面活性剂、印刷油墨、增塑剂、稳定剂、橡胶助剂、感光材料、催化剂、试剂、高分子絮凝剂、水处理剂、石油添加剂、食品添加剂、兽药、饲料添加剂、造纸化学品、金属表面处理剂、塑料助剂、汽车用化学品、芳香除臭剂、工业杀菌防霉剂、脂肪酸、稀土金属化合物、精细陶瓷、健康食品、电子材料、功能高分子、生命化学品和生物酶。也有的国家将精细化工产品划分为 40 个门类。由于我国起步较晚,目前在精细化工产品方面所包括的门类与国外相比要少得多。我国的分类方法也有几种:化工部 1986 年提出的 11 类分类法、大连理工大学程侣柏等在《精细化工产品的合成及应用》中提出的 18 类分类法和陈开勋等的《精细化工产品化学及应用》提出的 22 类分类法等。按照化工部提出的《精细化工产品分类暂行规定》,目前精细化工产品仅分为 11 类:农药、染料、涂料(含油漆及油墨)、颜料、试剂及高纯物、信息用化学品、食品及饲料添加剂、粘合剂、催化剂及各种助剂、化工生产的化学药品(原料药)及日用化学品、功能高分子材料。因此,我们在精细化工产品的生产中必须不断增加新品种,开发新用途,陆续扩充新的精细化工产品门类,以提高精细化工产品在整个化工产品中所占的比例,并逐步缩小与发达国家的差距。

1.3 精细化工的生产特性及经济特性

1.3.1 精细化工的生产特性

小批量、多品种和特定功能、专用性质构成了精细化工产品的量与质的两个基本特点。精细化工产品研究开发难度大,技术成

分含量高,产品更新换代快,市场适应能力强,因此其生产的全过程不同于一般化学品,它是由化学合成或复配、剂型(制剂)加工和商品化(标准化)三个生产部分组成。在每一个生产过程中又涉及许多化学的、物理的、生理的、技术的、经济的要求和考虑,这就导致精细化工必然是高技术密集的产业。精细化工的生产特点主要表现在以下几个方面:

(1) 小批量、多品种

由于精细化学品的功能性强,特别是一些专用化学品,因此与大型石油化工及化肥等大规模生产的产品相比,精细化工产品的批量要小得多,有的甚至于就是实验室规模。

随着精细化工产品的应用领域不断扩大和商品的创新,除了通用型精细化工产品外,专用品种和特定品种愈来愈多,这是商品应用功能效应和商品经济效益共同对精细化学品的功能和性质反馈的必然结果。不断地开发新品种、新剂型或配方以及提高开发新品种的创新能力是当前国际上精细化工发展的总趋势,因此,多品种不仅是精细化工生产的一个特征,也是评价精细化工综合水平的一个重要标志。就化妆品而言,国外生产的就有 37 类。在法国,仅发用化妆品一类就多达 2 000 种。我国的化妆品无论是种类还是品牌都要少得多。再如表面活性剂,国外有 5 000 多个品种,有的仅一家公司就生产 1 000 多个品种,而我国按单体种类计不到 200 种,远不能满足日益增长的需求。

(2) 综合生产流程和多功能生产装置

由于精细化工产品功能性和专用性的特点,使得其品种多、批量小、生产流程变化大,主要采用间断式的生产装置,因此,生产精细化工产品就必须增强企业随市场需求调整生产能力和品种的灵活性。反映在生产上就表现为经常更换和更新品种、不断改进产品质量,这就决定了精细化学品生产必须采用综合性流程和多功能的生产,充分利用和控制设备,以避免频繁地更换,使固定资产

的投入最小、产出最大,获得最高的经济效益。国外在使用了多品种综合生产流程和多用途功能生产装置以后,取得了很大的成功,但同时对生产系统、控制系统、管理水平和工作人员的素质也提出了更高更严格的要求。

(3) 技术密集度高、垄断性强

高技术密集度是由几个基本因素形成的。首先,在实际应用中,精细化工产品是以商品的综合功能出现的,这就需要在化学合成中筛选不同的化学结构,在剂型(制剂)生产中充分发挥精细化学品自身功能与其他配合物质的协同作用。这就形成了精细化工产品高技术密集度的一个重要因素。其次,技术开发的成功率低、费用高、时间长。据报道美国和德国医药和农药新品种的开发成功率为万分之一,日本为一万至三万分之一。现在人们对药效、生物体安全性的要求愈来愈严,新品种开发的时间将会愈来愈长,费用愈来愈大。如美国 20 世纪 60 年代初开发出一种有价值的精细化工产品为 5 年左右,耗资 300 万~500 万美元,现在为 9~12 年,耗资为 6 000 万~8 000 万美元。

由于精细化工产品技术开发成功率低、时间长、费用大,导致了它是依靠其特殊的功能和先进的生产技术来获得利润的,因此其保密性强、生产过程的控制也很严格,有时还须用专利来保护。不言而喻,其结果必然导致在技术上垄断性强、销售利润率高。

从技术密集度来看,化学工业本身就是高技术密集指数工业,而精细化工又是化学工业中的高技术密集指数工业。日本曾作过这方面的分析,以机械制造工业的技术密集度指数为 100,则化学工业为 248,精细化工中的医药和涂料分别为 340 和 279。

(4) 大量应用配方技术

精细化工产品多为配方型商品,因此其配方技术很大程度上左右着商品的性能和市场。为了满足各种专门用途的需要,许多由化学合成得到的产品,除了将产品加工成多种剂型(粉剂、粒

剂、可湿剂、乳剂、液剂等)以外,常常必须加入多种其他试剂进行复配。例如,在合成纤维纺丝用的油剂中,除了润滑油以外,还需要加入表面活性剂、抗静电剂等多种助剂,而且还要根据高速纺和低速纺等不同的应用需求,采取不同的配方。有一些经过复配的商品化产品,其组分甚至多达十多种以上。因此,经过剂型加工和复配技术所制成的商品数目,往往远远超过由合成得到的单一产品数目。仅以化妆品为例,常用的脂肪醇不过很少几种,而由其复配衍生出来的商品,则难以作出确切的统计。其他如合成药、表面活性剂等产品情况也如此。采用复配技术所制备的商品,不仅在种类上丰富多彩,而且在其性能、使用效果和扩大应用范围等功能方面,也往往超过结构单一的产品。因此,研究具有专利权的复配技术是使精细化工产品增大抗风险性、提高市场竞争能力的重要措施。但这是目前我国精细化工发展中的一个薄弱环节,应该予以足够的重视。

(5) 商品性能

精细化工产品的品种繁多,专用性强,用户对产品的选择性高,市场竞争十分激烈,因而应用技术和技术服务是组织精细化工生产的两个重要方面。为此,精细化工的生产单位应在技术开发的同时,加速开发应用技术和发展技术服务,不断开拓市场,提高市场信誉;及时反馈市场信息到生产计划中去,从而增强企业对市场的适应能力,最大限度地满足消费者的需要,获得高的经济效益。国外所有精细化工产品的生产企业极其重视技术开发和应用、技术服务这些环节间的协调,反映在技术人员配备比例上,技术开发、生产经营管理(不包括工人)和产品销售(包括技术服务)大体为2:1:3,值得我们借鉴。

1.3.2 精细化工的经济特性

生产精细化工产品可获得较高的经济效益,可从下列三个方面加以评价。