

工業化學程序技術

譚 蕩 波 編著



高立圖書有限公司

總經銷新科技書局

化學工業程序技術

中華民國73年8月30日初版發行

編著：	譚	蕩	波
版權人：	高	阿	輝
出版者：	高立圖書有限公司		
電話：	3615330	郵撥：	0105614-7
總經銷：	新	科	技書局
電話：	3311179	郵撥：	0532768-2
住址：	臺北市襄陽路13—2號三樓		
登記證	行政院新聞局局版臺字第1423號		

有著作權 • 不准翻印

基本定價玖元正

序

工業化學程序技術 (industrial chemical process technology) 係以化學轉化單元 (chemical conversion units) 爲基礎討論工業化學或化學程序工業 (chemical process industries) 簡稱 (CPI) 的科學和技術。依據荷蘭達老夫技術大學 (Delft University of Technology) 教授兼化學技術系主任 (chairman of the Institute of chemical Technology) Berg, R. J. v. d. 解釋謂：化學技術 (chemical technology) 係以科學爲背景應用在化學工業的技巧 (techniques, skill, theory) 在工業規模轉化製成具有商業價值的產品之操作科學。

化學工業以化學轉化單元爲分類討論，可使讀者學習某種工業程序的原理和技術知識可應用於另一種工業上，例如：無機化學工業—將二氧化硫氧化製造硫酸，氨氧化製造硝酸；而有機化學工業—苯氧化生成苯甲酸，鄰二甲苯氧化生成鄰苯二酸酐又稱酞酐，上述硫酸、硝酸、苯甲酸，酞酐，都是氧化反應程序的產品，讀者如熟習氧化反應程序的原理和技術，便可知道這四種產品的製造程序。

本書選出在工業化學程序技術內主要的 17 項化學轉化單元，首先概說各單元和定義，反應分類、反應試劑、反應熱力學、能量的改變；反應機構和動力學，化學平衡和反應速率對生成物的影響；化學轉化主要因子和觸媒對化學反應的影響。其次分別討論各單元對脂肪族化合物和芳香族化合物的化學反應，與其在化學程序工業的應用。再其次論述選擇性重要工業轉化程序技術，反應裝置的型式，製程步驟含化學轉化和單元操作，用流程圖分別說明，台灣及國外現行製程概況，製程經濟分析和比較，用途分佈等數據，表明將來可能發展趨勢，亦以選擇代表性工業製程分別介紹，藉供讀者獲得實用上的知識，以求製程改進，新產品開發的參考。

台灣工業生產統計，依據經濟部統計月報選擇多種重要工業生產量，截至七十二年底止將五年內產量變化統計列出，這些統計數字，無論產量增減，均可顯示該工業的興衰，例如：甲醇 67 年產量 124,271 公噸爲最高，72 年產量降低

爲 121 公噸，由此可知台灣甲醇工業成本偏高，無法和國外進口貨競爭。

本書可供曾修習有機化學，工業化學或化學程序工業的讀者，更進一步研讀工業化學程序技術，故適合於大專化學工程系科，或化學系學生作教本或參考閱讀之用。

本書所用名詞、術語，均依照教育部最新增訂公布之「化學工程名詞」「化學名詞」「化學命名原則」以及「材料名詞」爲準。並附有原文以資對照。使學學生熟習英文之名詞及術語，有助於日後閱讀原文之有關參考資料。

本書編著得力於工業學術界許多同仁共同研討，提供建議，或協助編校；尤其現任職中山科學研究院葉明吉先生，以及前聯工所研究室主任，現任工業技術研究院顧問張椿頤先生參與執筆編校工作，費時特多，謹致謝忱！並多謝務林鳳、陳素卿小姐資料整理！最後更要感謝本校 陳校長恕先先生時加鼓勵，獲精神上有力支持，得助良多，永難遺忘。

著者才疏學淺，本書編著謬誤之處，在所難免，敬希讀者、專家多加指正，以便再版時改進，謝謝！

中華民國七十三年夏 譚蕩波謹識

工業化學程序技術目錄

第0章 化學工程與化學工業	1
0 - 1 化學工業相關課程	2
0 - 2 工業標準分類	4
0 - 3 美國生產量最高的化學品	7
0 - 4 美國主要化學品之用途	7
0 - 5 世界最大化學及相關產品公司	7
0 - 6 化工專業員在化學工程中之發展	13
第1章 緒 論	19
1 - 1 單元操作與化學轉化	19
1 - 2 化學轉化之特性	20
1 - 3 質量與能量不滅定律	21
1 - 4 化學反應中之熱效應	22
1 - 5 熱力學在化學轉化上之應用	24
1 - 6 化學平衡	24
1 - 7 反應條件對於平衡轉化率之影響	27
1 - 8 反應速率	28
1 - 9 化學反應之分類	30
1 - 10 不均勻系反應	37
1 - 11 觸媒作用	37
第2章 化學反應裝置概論	41

2 目錄

2 - 1	化學反應器之種類	41
2 - 2	反應器之選擇	44
2 - 3	反應物質之相狀態	45
2 - 4	反應器內之溫度調節	45
2 - 5	擴散阻抗之問題	47
2 - 6	觸媒反應器之形式	50
2 - 7	觸媒之活性與再生	52
第3章 硝 化		55
3 - 1	硝化劑	58
3 - 2	硝化反應之機構與動力學	62
3 - 3	芳香族化合物的硝化	67
3 - 4	脂肪族烴類的硝化	72
3 - 5	醇類的硝化	80
3 - 6	工業硝化程序技術	83
第4章 還原胺化		91
4 - 1	前 言	91
4 - 2	還原胺化之還原劑	94
4 - 3	金屬 - 酸還原法	96
4 - 4	接觸還原法	103
4 - 5	硫化物還原法	108
4 - 6	電解還原法	111
4 - 7	金屬與碱還原法	113
4 - 8	低亞硫酸鈉還原法	116
4 - 9	亞硫酸鈉還原法	117
4 - 10	其他還原法	118

第5章 氨解胺化.....121

5 - 1	氨解之熱力學.....	122
5 - 2	氨解之動力學.....	125
5 - 3	氨化劑.....	126
5 - 4	氨解反應所用的觸媒.....	129
5 - 5	鹵化物之氨解.....	132
5 - 6	磺酸基與硫酸基之取代.....	135
5 - 7	羥基化合物之氨解.....	136
5 - 8	羧基化合物之氨解.....	138
5 - 9	加成反應.....	140
5 - 10	氨與烴之反應.....	143
5 - 11	間接氨解.....	144
5 - 12	其他的氨解反應.....	145
5 - 13	影響氨解胺化反應之重要因子.....	146
5 - 14	氨解胺化反應器.....	150
5 - 15	胺基化合物的工業製法.....	151

第6章 鹵 化..... 155

6 - 1	鹵化反應的熱力學和動力學.....	155
6 - 2	鹵化反應的種類.....	162
6 - 3	氯化反應.....	163
6 - 4	溴 化.....	187
6 - 5	碘 化.....	188
6 - 6	氟 化.....	189
6 - 7	脫氫鹵.....	190
6 - 8	工業鹵化程序技術.....	192

第7章 氧 化.....205

7 - 1	氧化反應之種類.....	205
7 - 2	氧化劑.....	208
7 - 3	空氣（或氧氣）氧化.....	226
7 - 4	二氧化硫的氧化.....	230
7 - 5	氨之氧化.....	232
7 - 6	脂肪族化合物之氣相氧化.....	235
7 - 7	芳香族化合物之氣相氧化.....	245
7 - 8	液相氧化.....	257

第8章 氫 化.....265

8 - 1	氫化觸媒.....	265
8 - 2	氫化反應之種類.....	269
8 - 3	影響氫化反應主要因素.....	275
8 - 4	無機化合物之氫化——氨之合成、甲醇之合成.....	276
8 - 5	有機化合物之氫化——烴類之氫化、芳香族化合物之氫化.....	291
8 - 6	氫 解.....	298
8 - 7	氫化反應器.....	303
8 - 8	工業氫化程序技術.....	305

第9章 脫 氫.....321

9 - 1	觸媒脫氫反應.....	322
9 - 2	脫氫反應之熱力學.....	325
9 - 3	脫氫觸媒.....	329
9 - 4	脂肪族烴之脫氫.....	334
9 - 5	芳香族化合物之脫氫.....	344

9 - 6	醇類之脫氫	349
9 - 7	脫氫縮合	353
第10章 磺化與硫酸化		357
10- 1	磺化劑與硫酸化劑	358
10- 2	脂肪族烴的磺化與硫酸化	365
10- 3	芳香族化合物的磺化	370
10- 4	雜環族化合物的磺化	377
10- 5	聚合物之磺化	379
10- 6	影響磺化與硫酸化反應之重要因子	381
10- 7	磺化與硫酸化生成物的分離	384
10- 8	磺化反應之設備	386
10- 9	工業磺化程序技術	391
第11章 裂 解		399
11- 1	熱裂與煤裂	401
11- 2	煤裂觸媒	415
11- 3	石油之煤裂	423
11- 4	脂肪酸及其酯類之裂解	434
11- 5	影響煤裂之主要因子	439
11- 6	工業煤裂反應裝置	444
第12章 酯 化		451
12- 1	酸與醇之直接酯化	453
12- 2	酸衍生物之酯化	459
12- 3	雜項酯化	464
12- 4	酯交換	468

6 目錄

12- 5 工業酯化程序技術.....	472
第13章 水 解.....	493
13- 1 水解反應之種類.....	494
13- 2 水解劑.....	494
13- 3 有機化合物之水解.....	496
13- 4 水解反應之動力學.....	503
13- 5 影響水解反應之因子.....	505
13- 6 水解反應之設備.....	507
13- 7 工業水解程序技術.....	508
第14章 烷 化.....	517
14- 1 烷化反應的種類.....	517
14- 2 烷化劑.....	518
14- 3 烷基與氧原子之結合.....	521
14- 4 烷基與氮原子之結合.....	524
14- 5 烷基與碳原子之結合.....	527
14- 6 烷基與金屬之結合.....	530
14- 7 烷基和其他元素之結合.....	531
14- 8 影響烷化反應的因子.....	531
14- 9 烷化反應之設備.....	533
14-10 工業烷化程序技術.....	536
第15章 脫水與脫水縮合.....	551
15- 1 脫水反應機構.....	554
15- 2 脫水反應觸媒.....	556
15- 3 醇之脫水.....	558

15- 4	乙醇工業觸媒脫水程序技術	564
15- 5	脫水縮合反應機構	569
15- 6	脫水縮合觸媒	571
15- 7	醛類之縮合	573
15- 8	腈類之合成	578
第16章 異構化		581
16- 1	異構化反應機構	583
16- 2	異構化觸媒	590
16- 3	烷烴之異構化	598
16- 4	烯烴之異構化	609
16- 5	烷基苯工業異構化程序技術	614
16- 6	環烷烴之異構化	621
第17章 電 解		627
17- 1	電解之理論	628
17- 2	電解之設備	633
17- 3	氯—鹼工業電解程序技術	638
17- 4	有機化合物之電解合成	650
17- 5	電解精鍊	661
17- 6	電解氧化還原之其他應用	663
第18章 工業醱酵程序技術		671
18- 1	酵 素	672
18- 2	酵素之催化作用	678
18- 3	酒精醱酵	680
18- 4	抗生素	685

8 目錄

18- 5	石油醱酵.....	693
18- 6	糖蜜醱酵—酵母的工業製造.....	705
18- 7	醱酵法製味精.....	709

第19章 聚 合.....715

19- 1	聚合與聚合物.....	715
19- 2	聚合物的分類.....	718
19- 3	聚合物的合成反應機構.....	719
19- 4	聚合方法.....	728
19- 5	碳鏈聚合物.....	731
19- 6	雜鍊聚合物.....	737

第 1 章

化學工程與 化學工業

化學工程依照美國化學工程學會 (AIChE) 之定義：化學工程係工程學的一技，為各種物質的化學轉化 (chemical conversion) 及物理變換 (physical change) 的製造程序之發展與應用。故進一步解釋為：化學工程係研究化學工業之各種製法、操作及其發展與應用之化學工程技術 (chemical engineering technology) 與化學工程科學 (chemical engineering science)。

化學工業係以化學工程為基礎的程序工業，故又稱為化學程序工業 (chemical process industries)。此類工業對人類貢獻特大，在日常生活中無論衣、食、住、行、育、樂所需，大多數要依靠經由化學程序及加工業生產的商品；化工產品都在經濟規模或大量生產，且因產品銷售競爭激烈，不斷研究發展改進，加以國際貿易自由化，促使售價低廉，一般人都有能力購買價廉物美的商品。使生活方式改變，提高生活水準，推進人類文明，過着更自由舒適的美好生活。

化學工業係利用各種原料經化學反應，程序操作製成，在製程當中，不論為原料或加進之副料都可能產生一些化學性能活潑的物質，經排洩後造成當地環境嚴重污染，產生公害問題，附近居民紛提抗議或向政府訴狀，造成社會問題。為

2 工業化學程序技術

解決有害排洩廢物之利用，研究發展選擇適當新製程，將廢物變成黃金有用之物，此外對能源之講求節約，發展新能源，開發煤碳及生質（biomass）為化學工業新原料。世界人口每四十年增加一倍，解決糧食問題，及保健醫葯問題，都是在化學程序工業中所擔負的使命，謀求解決。

0-1 化學工業相關課程

化學工業係由原料經化學反應，程序操作在經濟規模大量生產不同形狀，性質不同而有商業價值的新物質——化學品。因此牽涉範圍廣泛，與目前各工業息息相關，互有關連，故有些人認為此種命名不甚適當，如同我們沒有物理工業和生物工業一樣，建議在傳統化學工業外，另開拓一門新的“合成材料工業”（synthetic material industry）這包括塑膠、纖維、彈性體，塗料及大量以這些材料為主要原料的產品。無論如何劃分，總之都有化學轉化與程序操作的步驟。

I. 課程名稱

在學院開授此類課程名稱有：工業化學，化學工業概論，石油化學工業，工業化學品，石油化學品，單元程序，單元方法、化學程序工業（chemical process industries）化工程序技術（chemical process technology）有機合成單元程序（Groggins, P. H, unit processes in organic synthesis）等等。

II. 課程內容

- i) 楊思廉等編著：工業化學概論 高立，1983，本書共分二十二章對各種化學工業做系統之介紹，內容豐富、多具工業實際生產經驗為不可多得，係國內工業化學最優良的中文本之一。
- ii) shreve, R. N. & Brink, J. A. JR. chemical process Industries, 4th, Ed. McGraw-Hill Book CO. New York, 1977, 本書共 40 章，814 頁，四版鄧禮堂先生譯。
- iii) Berg, P. J. V. d. & de Jong, W. A., Introduction to chemical Process Technology. Delft University Press, Holland, 1980 . 本書共 14 章，309 頁。內容選出氨、無機酸、肥料、氯化鈉聚合體

，煉油等，討論這些工業製程及技術。高立圖書公司發行。

- iv) Wittcoff, H. A. & Renben, B. G, *Industrial organic chemicals in Perspective*, John Wiley & Sons, New York, 1980. 本書分兩部份，共 14 章，502 頁。第一部份為原料與製造，第二部份為配方與應用技術。高立圖書公司發行。
 - v) Groggins, P. H., *Unit Processes in Organic Synthesis* 5th Ed. McGraw-Hill Book CO. New York, 1958。
 - vi) Herrick, E. C., King, J. A, Ouellette, R. P. & Cheremisinoff, P. N, *Unit Processes Series Organic Chemical Industries, Volume I, Unit Process Guide to Organic Chemical Industries; Volume II, Nitration*, Ann Arbor Science Publisher, INC. Ann Arbor, Mich., 1979。
- A. 本有機化學工業單元程序系列全書，第一冊有機化學工業指南本冊選擇在美國具商業價值，合成有機化學品 263 種。
- B. 確認 263 種有機化學品使用各種單元程序製造之途徑。
- C. 確認製造這些 263 種化學品適當製程專利之取得。本冊並鑑定現行商業使用之 39 程序單元，其中 23 為主要單元程序，16 個為次要單元程序分別討論。
- D. Volume II 硝化程序在化學工業之應用。

II 歐美院校有關課程之開設

- i) 美國 Bradley University, Peoria, Ill., Kolb 教授兼系主任 1983 年七月在 CHEMTECH 發表一篇文章指出：目前化學工程師仍大量需求，薪金收入比化學師為優，他認為現行大學化學系課程安排有其缺失的存在，他檢討瞭解長久以來造成化學系所修習的課程，使學生對於化學品，化學反應，及程序在工業的應用，這些知識給予學生實在太少，所以他建議改進，開授一些有關工業實用的課程，計有下列各項：
 - A. 工業有機化學 (Industrial Organic) 內容偏重於石油化學品之製造與應用。
 - B. 工業化學 (Industrial Chemistry)，化學系必修科目。
 - C. 化學程序 (Chemical Process)。

4 工業化學程序技術

- ii) 荷蘭 Delft University of Technology 化工技術系主任 (Chairman of the Institute of Chemical Technology) P.J.v.d. Berg 及該系教授 W.A.de Jong 爲化學工程系，在化學技術系 (Chemical Technology) 及應用化學系學生開設化學程序技術 (Chemical Process technology) 科目。

據 Berg 教授兼系主任對化學技術 (chemical technology) 之定義：以科學爲背景應用在化學工業之技巧 (techniques)，將原料使用一種或多種化學轉化單元 (chemical conversions skill, theory) 進行工業規模轉化製成具商業價值產品之操作科學。

0-2 工業標準分類

I. 台灣工業標準分類

化學工業包括範圍甚廣，我國經濟部統計處依據民國六十四年行政院頒訂之中華民國行業標準分類，分爲四大類，製造業大類又有中分類 (by groups) 27 化學材料，28 化學製品，29 石油及煤製品，31 塑膠製品這些照化學工業之定義都可包括在內。茲將民國七十二年生產指數細分類如表 0-1 所示。

II. 美國工業標準分類

美國工業標準分類 (standard industrial classification 簡稱 SIC)，SIC 28 組爲化學品類及關聯產品，SIC 29 組爲石油煉製及其相關工業。

i) 化學品類及關聯產品類 (SIC 28)

美國預算局對 SIC 28 組之定義：爲爲本組含所有生產基本化學品之產業，或所有以化學程序爲主要方法製造產品之產業，本組製造三大類產品：

- A. 基本化學品：如酸、鹼、鹽與有機化學品。
- B. 進一步製造之化學品：如合成纖維、塑膠原料、染色料、塗料。
- C. 最後消費之化學終產品：如葯劑、化粧品、皂類，或其他用於他類之工業產品，如漆類、肥料、或炸藥。

表 0 - 1 台灣民國七十二年工業生產指數

本指數以民國七十年為固定基期

編 號	工 業 名 稱	生產指數	編 號	工 業 名 稱	生產指數
27	化學材料	29	石油及煤製品		
2701 (16項)	基本化學工業	2910 (10項)	石 油	煉	112.55
2702 (19項)	石油化工原料	2290 (2項)	其他煤製品		96.93
2703 (6項)	化學肥料	30	橡膠製品		
2704 (4項)	人造纖維	3001 (6項)	輪 胎		136.65
2705 (12項)	合成樹脂及塑膠	3002 (2項)	橡 膠	鞋	134.39
28	化學製品	3003 (4項)	工業用橡膠		100.43
2801 (3項)	塗 漆 料	31	塑膠製品		
2802 (7項)	醫 藥 品	3101 (4項)	塑膠皮板管		117.61
2803 (1項)	農 藥 品	3102 (1項)	塑 膠 袋		87.42
2804 (5項)	清潔用品	3103 (1項)	塑膠日用品		66.63
2805 (1項)	化 粧 品	3104 (1項)	塑 膠 鞋		118.96
2809 (1項)	其他化學品	3109 (1項)	其他塑膠製品		122.99