

高等学校教学用书

陈应祥 主编

李宝钲 主审

工业化学 过程及计算

PROCESSES
AND CALCULATION
IN INDUSTRIAL
CHEMISTRY

内 容 简 介

本书编者根据多年来的教学经验,将化学工程专业原有的“化工工艺”和“化工计算”两门课程的内容相结合编成新的《工业化学过程及计算》。本书在介绍典型化学工艺过程原理、生产方法和流程的同时,讲解化工计算基本原理、方法和技巧,把对过程的定性分析和定量处理结合起来。这样安排教材内容有利于对问题的深入了解,也有利于教与学。

全书分两篇十二章。上篇介绍工业化学过程概要和化工计算基本知识;下篇介绍几个重要的有代表性的工业化学过程。各章均有较多的例题、习题和参考资料,书末附有化工计算常用电算程序和算例,注重实践练习。书的内容丰富、知识面宽、选材精炼、教学性强。

本书以工科大学化学工程专业为主要对象,内容亦适合化工机械专业、环境保护专业和化学系有关专业选用;还可供化工科技和工程技术人员,特别是化工设计人员参考。

编写人员及分工

本书由成都科技大学化工系陈应祥主编,天津大学化工系李宝钰主审,下列同志执笔:
第一、二、三、四、六、七章 陈应祥,第五章 党洁修,第八章 李世模,第九章 李隆山
第十、十一、十二章 郭志琴,附录 葛履明。

高等学校教学用书 工业化学过程及计算

陈应祥 主编 李宝钰 主审

成都科技大学出版社出版、发行
四川省新华书店 经销
四川省简阳县美术印制厂印刷
开本787×1092 1/16 印张:22.75
1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷
印数:3,200 字数:556千字

ISBN7-5616-0463-7/TQ·39(课)

定价:4.88元

序

在化学工程领域里工作的科技人员，都有一个共同的体会：熟练掌握化工计算的基本知识和技能是十分重要的。因为无论是在工厂从事技术管理，还是在研究单位开展科学研究，特别是在设计单位从事设计工作，都离不开物料、能量和设备的计算。可以说它是化工过程的分析研究和定量处理的必要手段，是从事设计、研究和生产管理工作的基本功。在特别强调培养学生独立工作能力的今天，化工计算能力的强弱是衡量一个学生有无分析问题和解决问题能力的重要标志。所以工科大学化工系一般都设有化工计算课程，专门进行这方面的训练和培养。

传统的工艺学课程，一般是按照化学工业生产部门的类别来设置的，不同的化工工艺专业有各自的工艺学，结果是种类繁、门数多。随着化工产品品种的不断增多，还会使得工艺学的内容更加多而杂，有时一个专业的工艺学就不得不写成几本。例如现在的无机化工工艺学就有四个分册，近一百万字。尽管如此也还包括不完整个专业的内容和产品。照此办理，需要全面了解化学工艺的化学工程专业、化工机械专业、环境保护专业和化学系有关专业就非得设很多门工艺学不可了。这样作似乎“专业对口”，但培养出来的学生在工作岗位上适应性并不就强。不少毕业学生的实际工作情况反而说明：学的专业越细，工作适应性越差。如何加强基础，拓宽专业，增强适应性已是当前教学改革面临的一个重要课题。

《工业化学过程及计算》这本书针对上述问题作了一些改进尝试：在介绍工业化学基本知识的基础上，选择几个重要的有代表性的典型工业化学过程加以讨论，从中介绍工艺学知识，化工计算方法和过程分析与综合基本理论。这样作的好处是把化工计算和工艺学结合在一起，从而减少课程门数和教学时数；把定性分析方法和定量处理手段两种科学方法相结合，有利于对问题的深入学习和了解；使学生既能掌握较宽的面上的知识，又能较深入地了解重点上的问题。所以这本教材特别适合于那些与化工生产有关的、专业面较宽的化工非工艺专业的学生学习。

这本书的篇幅不算大，内容却相当丰富。典型过程选择得当，几乎覆盖了基本化工和石油化工各主要部门，并且突出了当今世界发展很快的石油化学品生产基本过程。

本书取材精炼，内容新颖；理论阐述清楚，讨论问题比较深入，有较坚实的理论基础；特别注意计算技能的培养和训练。作为一本教材，其教学性是比较好的。

陈应祥同志等几位作者，在化工系长期从事教学和科研工作，在这方面积累了较丰富的经验。这本书就是他们根据教学需要，经过认真的调查和分析研究，反复推敲和提炼，最后整理成稿的，现在奉献给读者。我认为这是他们在教材建设方面作了一件很好的事情，我很乐意向大家推荐这本书。

如前所述，由于写这本书是一个新探索，无论是内容还是编写方式均与国内外以往的同类教科书有所不同，因而难免会有不少缺陷和不足。我热忱希望读者提出宝贵的批评和建议，使之不断完善。

王建华

The Chief Topics in This Book

Part One Fundamentals

1. Introduction
2. Outline of Industrial Chemical Processes
3. Material Balances
4. Energy Balances
5. Exergy Balances

Part Two The Typical Processes

6. Petroleum Refining
7. Natural Gas Reforming
8. Hydrocarbon Cracking
9. Production of Synthetic Ammonia and Synthetic Methanol
10. Production of Sulfuric Acid
11. Production of Typical Inorganic Salts
12. Electrochemical Production Processes

Appendix Elementary Programs Used in Industrial Chemical Calculations

目 录

序

第一章 绪论	1
--------	---

上篇 基础知识	4
---------	---

第二章 工业化学过程概要	4
--------------	---

§2-1 工业化学过程特征	4
---------------	---

§2-2 原料及产品	6
------------	---

一、石油化工产品及原料	6
-------------	---

二、基本化工产品及其原料	7
--------------	---

三、精细化工产品	8
----------	---

§2-3 工业化学过程分类	9
---------------	---

一、化学反应的分类	9
-----------	---

二、工业化学过程的分类	10
-------------	----

三、工业反应器的类型	10
------------	----

§2-4 化工产品的开发过程	11
----------------	----

§2-5 过程的合成	13
------------	----

§2-6 流程设计	16
-----------	----

§2-7 过程系统最优化	18
--------------	----

参考文献	19
------	----

第三章 物料衡算	20
----------	----

§3-1 物料、能量衡算在化工技术中的作用	20
-----------------------	----

§3-2 有关物料计算的基本概念	21
------------------	----

· 物料平衡、能量平衡与热量平衡	21
------------------	----

· 化学反应效率——反应变	22
---------------	----

· 复杂反应系统产物的收率与选择性	24
-------------------	----

· 气相反应过程体积膨胀比或体积缩小率	26
---------------------	----

· 原材料消耗指标与产率	27
--------------	----

· 空间速度、接触时间和空时得率	28
------------------	----

§3-3 物理量的量度、单位和单位制	29
--------------------	----

§3-4 化学计量法	31
------------	----

一、化学计量方程式	31
-----------	----

二、复杂反应系统的化学计量法	33
----------------	----

三、原子矩阵与化学计量系数的	
----------------	--

关系	35
----	----

四、反应系统的自由度	36
------------	----

§3-5 物料衡算的原理和基本方程式	36
--------------------	----

§3-6 物料衡算的计算基准	38
----------------	----

§3-7 物料平衡的计算方法和步骤	43
-------------------	----

§3-8 特殊过程的物料衡算	49
----------------	----

一、循环过程	49
--------	----

二、不稳定过程	54
---------	----

§3-9 物料衡算的解题技巧与灵活应用	59
---------------------	----

参考文献	61
------	----

习题	61
----	----

第四章 能量衡算	63
----------	----

§4-1 能量的各种形式及相互转换	63
-------------------	----

§4-2 物性数据及其计算	64
---------------	----

一、热容	64
------	----

二、焓及反应热	66
---------	----

§4-3 能量衡算的原理、方法和步骤	76
--------------------	----

一、能量守恒	76
--------	----

二、总能量衡算	76
---------	----

三、能量衡算的方法和步骤	77
--------------	----

§4-4 能量衡算基准及基准温度	78
------------------	----

§4-5 燃料燃烧过程计算	80
---------------	----

一、燃烧过程特性	80
----------	----

二、燃烧过程的物料计算	82
-------------	----

三、燃烧过程的热量衡算	87
-------------	----

§4-6 伴有相变、溶解及混合过程的能量衡算	92
------------------------	----

一、相变过程	92
--------	----

二、溶解和混合过程	93
-----------	----

§4-7 物料和能量的联合运算	93
-----------------	----

一、物料和能量联合运算示例	94
---------------	----

二、焓-浓度图和焓-湿度图在物热联合运算中的应用	95
--------------------------	----

参考文献	96	二、燃料—润滑油型炼油厂	154
习题	96	三、燃料—化工型炼油厂	154
第五章 可用能衡算	98	§6-6 炼油过程的物料及能量衡算	154
§5-1 可用能的定义及表达式	98	一、分离及反应过程中的物料	
§5-2 高级能量与热能的可用性	100	衡算	154
一、高级能量的可用能	100	二、管式加热炉的能量计算	156
二、热能的可用能	101	参考文献	158
§5-3 可用能的计算	103	习题	158
一、基准状态	101	第七章 天然气转化	159
二、物理可用能与化学可用能	104	§7-1 原料	159
三、物理可用能的计算	105	§7-2 甲烷转化过程原理	160
四、化学可用能及燃料的可用能	108	一、转化反应	160
§5-4 可用能方程式	111	二、平衡组成及计算	163
§5-5 可用能衡算的方法与步骤	113	三、影响因素	169
§5-6 可用能效率	115	四、过程析碳及其处理	170
参考文献	119	五、转化催化剂	171
习题	119	六、甲烷蒸汽转化动力学	172
下篇 典型过程	121	§7-3 天然气转化方法	175
第六章 石油炼制	121	一、天然气转化制氢	175
§6-1 概述	121	二、蓄热式间歇催化转化法	175
§6-2 石油的组成及物理性质	122	三、两段连续转化法	176
一、原油的烃组成	122	§7-4 天然气脱硫	177
二、原油的非烃组成	123	一、钴—钼加氢转化有机硫	177
三、石油及其馏分的物理性质	124	二、氧化锌脱硫	177
§6-3 主要石油产品介绍	129	§7-5 两段转化流程和设备	178
一、车用汽油	129	一、两段转化流程	178
二、航空汽油	131	二、一段转化炉	179
三、喷气燃料	132	三、两段转化任务的分配	180
四、柴油	132	§7-6 转化过程物料及能量衡算	181
五、煤油及燃料油	133	一、一段炉物料计算	181
§6-4 石油炼制工艺	133	二、一段炉热量计算	181
一、原油蒸馏	133	三、二段炉物料热量计算	182
二、重质油裂化	136	参考文献	182
三、石油精炼	141	习题	183
四、油品精制	146	第八章 烃类裂解	184
§6-5 炼油厂的类型及工艺组合	150	§8-1 概述	184
一、燃料型炼油厂	151	§8-2 烃类裂解原理	185
		一、烃类裂解反应	185

二、裂解过程的热力学分析	188	一、基本原理	236
三、裂解过程的动力学分析	191	二、工业生产方法	239
§8-3 影响烃类裂解的主要因素	193	§9-5 二氧化碳脱除	241
一、原料	193	一、脱碳方法分类	241
二、裂解温度	195	二、碳酸丙烯酯溶解脱碳	241
三、停留时间	197	三、苯菲尔法脱碳	244
四、压力和稀释剂	199	§9-6 合成氨原料气的精制	247
§8-4 裂解过程有关参数的确定	200	一、概况	247
一、单程转化率	200	二、甲烷化基本原理	247
二、产率	200	三、甲烷化工艺流程	249
三、转化率和产率的关系	203	§9-7 氨的合成	249
四、裂解深度	204	一、基本原理	249
§8-5 烃类裂解工艺流程及设备	207	二、工艺操作条件	255
一、管式炉裂解工艺流程	207	三、氨的合成与分离流程	258
二、管式裂解炉	208	四、循环系统物料衡算	262
三、管式裂解炉简化计算法	210	§9-8 甲醇的合成	267
四、其它裂解方法	212	一、基本原理	267
五、烃类裂解技术的展望	213	二、工艺操作条件	271
六、裂解气的分离	214	三、工艺流程	271
参考文献	217	参考文献	272
习题	217	习题	272
第九章 合成氨及合成甲醇生产	218	第十章 硫酸生产	274
§9-1 概述	218	§10-1 概述	274
一、合成氨生产方法简介	218	一、硫酸的性质	274
二、合成甲醇生产方法简介	220	二、生产方法	277
§9-2 合成原料气的制备	220	§10-2 原料及产品	277
一、固体燃料气化制合成气的		一、各种含硫原料	277
基本原理	220	二、矿石原料的预处理	278
二、蓄热法制气的工作循环和		三、工业硫酸的规格	279
操作条件	223	§10-3 接触法硫酸生产的基本过	
三、煤气发生炉的物料及能量		程及原理	279
衡算	225	一、基本过程	279
四、间歇法制半水煤气的工艺		二、硫铁矿焙烧	280
流程	232	三、炉气的净化	283
§9-3 原料气的脱硫	232	四、二氧化硫的催化转化	285
一、干法脱硫	232	五、三氧化硫的吸收及尾气处理	291
二、湿法脱硫	233	§10-4 接触法硫酸生产流程	294
§9-4 一氧化碳变换	235	一、接触法硫酸生产总流程	294

二、炉气净化流程	295	三、电解液的蒸发	338
参考文献	297	四、氯气和氢气的处理及加工	338
习题	297	§12-4 水银法电解食盐水溶液	339
第十一章 典型无机盐生产	298	§12-5 两种电解方法的比较及其 发展趋势	340
§11-1 无机盐生产概况	298	参考文献	341
一、无机盐产品的种类及生产 特征	298	习题	340
二、生产无机盐的原料	298	附录 工业化学计算常用电算程序	342
三、无机盐生产的主要过程	300	一、定步长辛普生积分程序	342
四、我国无机盐的生产情况	302	例：按不同的基准温度计算甲 烷转化反应热	342
§11-2 氯化钾生产	303	二、可燃气体及其混合物理论燃 烧温度的计算	343
一、氯化钾生产概况	303	例： H_2 、 CO 、 CH_4 等物质及其 混合物理论燃烧温度计算	343
二、溶解结晶法从钾石盐制氯 化钾的理论基础	303	三、氨平衡浓度的计算程序	345
三、溶解结晶法从钾石盐制氯 化钾的工艺流程	310	例：求一定温度和压力下的平 衡氨浓度	345
四、氯化钾生产过程中的物料 计算	310	四、水煤气变换反应的绝热温升 计算程序	346
§11-3 碳酸钠和氯化铵的生产	313	例：以出口温度为基准，用迭 代法计算绝热温升	346
一、概况	313	五、牛顿法解线性方程程序	348
二、路布兰法生产纯碱	313	例：一段转化炉平衡温度距 计算	348
三、氨碱法生产纯碱	314	六、高斯消元法解线性方程组 子程序	348
四、联合法生产纯碱和氯化铵	319	例：计算二氯甲烷的蒸汽压	348
参考文献	324	七、下山法解非线性方程组	349
习题	325	例：求天然气转化产物组成	350
第十二章 电化学生产过程	326	八、一元 m 点拉格朗日插值子 程序	351
§12-1 电解食盐水溶液	326	例：计算 $345^\circ C$ 时氧气的热焓	351
§12-2 电解食盐水溶液的理论 基础	327	九、二元三点拉格朗日插值子 程序	352
一、离子的放电顺序	327	例：作氨分离过程物料平衡 计算	352
二、电解过程中的反应	329		
三、电流效率	330		
四、电压效率	333		
五、电能效率	335		
§12-3 隔膜法电解食盐水溶液的 工艺流程	335		
一、盐水的制备及净化	336		
二、电解	337		

第一章 绪 论

在物质世界发生的一切运动变化之中，化学变化占有十分重要的地位。从生产和应用的角度来研究化学变化的过程是《工业化学》(*Industrial Chemistry*)的基本内容。

十九世纪末，工业化学主要以重要的化学产品及其他有关产品生产为对象，从原料到产品，对它们逐个组织研制和生产。这就是随后发展起来的各门《工艺学》(*Technology*)所研究的内容。它们概括了有关化工产品制造的经验和技术。随着社会的发展及人类的需求不断增长扩大，人们所研究和制造的化学产品日益增多，而且很多化学产品的工业生产过程又相当复杂，对它们逐个加以研究，不仅过于费事，而且也没有必要。

到了二十世纪初，人们发现：在各种不同的化学产品生产过程中，总有一些性质相似的环节和内容；任何产品的生产工艺过程，都包含着某些基本过程，并且可以看成是这些基本过程的组合。这就在很大程度上找到了化工生产过程的共性。并且在此基础上，创建了新的学科——《化工单元操作》(*Unit operations*)，即《化工原理》。单元操作主要研究化工生产过程中带有共同性的各个物理加工过程的基本原理、计算方法、采用的设备及其工艺设计。它把复杂的化工生产过程分解成为一些比较简单的基本单元，并逐一加以集中和深入研究，从而使化学工程研究工作达到一个更高的水平。

时至今日，认识又有了新的飞跃。人们进一步发现：在化工生产过程中，还存在着比单元操作更为一般的基本过程——动量传递(*Momentum Transport*)、热量传递(*Heat Transport*)，质量传递(*Mass Transport*)，以及化学反应(*Chemical Reaction*)，即所谓的“三传一反”。于是在化学工程这个大的学科内出现了新的学科分支。例如，专门研究动量传递、热量传递和质量传递过程的学科叫《化工传递过程》(*Transport Processes in Chemical Engineering*)；专门研究传递现象与化学反应关系及反应器的学科叫《化学反应工程》(*Chemical Reaction Engineering*)；从系统的观点出发，用系统工程的方法，寻求化工过程最佳化的学科叫《化工过程系统工程》(*Systems Engineering in Chemical Engineering Processes*)。这些发展和派生出的学科分支，把化学工程研究的问题更加深入和专门化了，它们同原有学科一起，共同组成了一个比较全面的《化学工程学》(*Chemical Engineering*)。

为了区分“化学工程”这个含意比较笼统和范围不很一定的学科，对其研究范围和任务作出恰当的规定，有人建议将化学工程划分为“狭义化学工程”和“广义化学工程”。前者包括单元操作、传递过程，也包括反应工程、化工热力学和流体力学等，相当于习惯上所说的“化学工程学”。而广义的化学工程，则被定义为“是研究从化学实验室试验过渡到大规模产品生产的一门化学工程技术”。它着重解决化工过程开发、设计放大和生产中的工程技术问题。显然前者侧重化学工程的理论基础和一般规律，后者侧重化学工程的工程技术。

化学工程学科的上述发展阶段和过程特点，可以用相应时期美国高等学校课程设置计划中有关化学工程学科的分布情况(见图1-1)反映出来。

从学科发展的基本特点来看，图1-2所示的阶段其研究的方法是采用的分解（*Decomposition*）或分析（*Analysis*）法。这样的研究方法是把各种工业化学生产过程中的共同性内容抽出来，加以提炼、归纳和深入研究，以探明其基本规律，再指导一般。

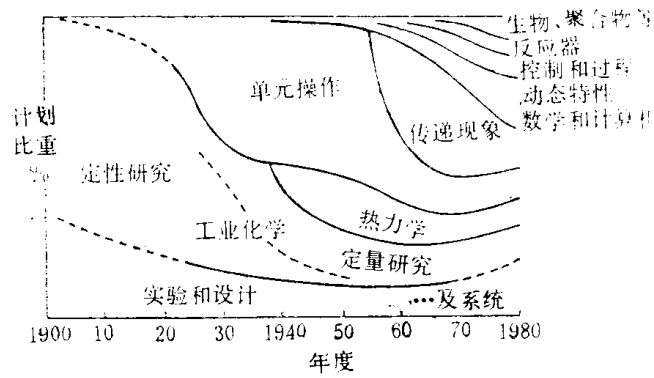


图1-1 美国高等学校课程设置计划中化工学科的分布

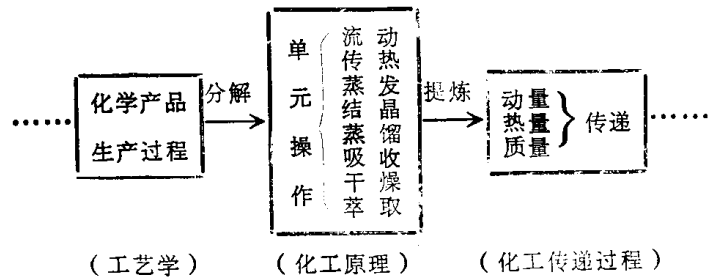


图1-2 过程的分解

与分解法相反，根据某种化学产品生产的特点和要求，把一些基本单元和设备（包括化学反应及反应器），合理地组合起来，形成一个化学产品的完整生产过程，如图1-3所示。这就是合成或综合（*Synthesis*）的方法，普遍用于产品开发。显然，这种组合和搭配是按照一定的原则和要求，用系统的观点，以全系统最优为目标的有机组合。

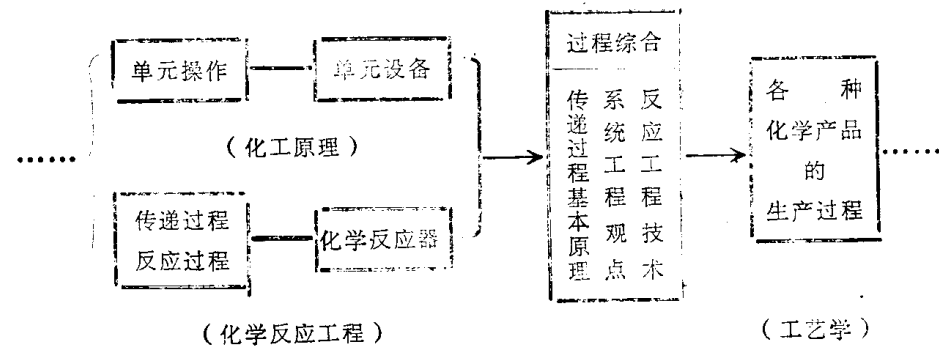


图1-3 过程的综合

由图1-2和图1-3可以看出：凭经验和技能建立起来的化学产品生产过程，经分析研究，探明各单元过程的基本规律后，在理论基础上，按科学方法，又可组织起新的化学产品生产过程。这显然是一个循环，是一个在更高基础上有质的飞跃的循环。

我们认为，无论是化工原理侧重的分解方法或是工业化学侧重的组合方法，都是化学工业中的重要研究方法，对化学工程问题的研究，既要会分解，又要会组合。把两者相结合，使它们相互补充，必然会提高研究工作的水平，获得更好的成果。根据这种观点，今天的工业化学不仅应该具有传统工艺学的特点，使用综合方法，而且应有广义化学工程的内容和研究方法，用化学工程研究的最新成果来充实工艺学的内容。

由于化学工业产品种类繁多，无论如何都不可能对它们全部加以研究。然而，在学习

化工原理基本知识的基础上,从众多的化学产品中挑选几个重要的、有代表性的产品,对它们的生产过程和组合方式作比较深入的介绍和剖析,并从中总结出规律性,借以达到举一反三,触类旁通的目的。

定性分析和定量计算,是化学工程研究工作中不可缺少的两种重要方法,它们各有侧重而又相辅相成。在化学产品开发过程中,除了要探明生产的基本原理外,还要评比和组织合理的生产流程,选择与设计适合的设备以及确定最佳操作条件。而这些工作都有赖于定量研究手段(包括计算方法的探讨和各种具体运算)。有时,例如作设计或作方案评比,定量计算显得更为重要。在化学工业发展史上,就不乏由对过程的数量关系的深入研究而推动了化学工业进步的例子。《化工计算》(*Chemical Engineering Calculations* 或 *Calculations of Chemical Technological Processes*)就是专门研究化学产品生产过程中的数量关系的一门学科,其内容主要包括物料平衡计算(*Material Balances*)和能量平衡计算(*Energy Balances*)。化工计算历来是化学工程学科中的一个重要方面。

有鉴于此,根据事物本身的内在联系,我们把工业化学中一些最重要的产品所应该讨论的内容,同化工计算中的基本计算方法,有机地组合在一起,形成《工业化学过程及计算》(*Processes and Calculations in Industrial Chemistry*)这门独立的课程。这门课程重视定量处理手段,把定性分析和定量处理紧密地结合起来,在介绍生产同时进行计算。这样的安排不仅使过程的介绍更加深入,化工计算的目的更加明确,针对性更强;而且定量计算又有助于对基本原理的深入理解,使定性分析作得更加深入。这是教学改革中的一种大胆尝试,可以减少课程门数和学时数。

物料衡算和能量衡算是化工计算的基本内容,在化工厂设计、技术革新、生产管理和“老厂挖潜”中已得到广泛的应用。但是,传统的能量衡算(一般化工厂忽略不计其他形式的能量而简化为热量衡算)只是根据能量守恒定律和热力学第一定律所作的总热量平衡计算,不涉及能量转换的可能方向,不研究过程不可逆所引起的能量损耗等问题。而这些问题又肯定是合理设计、经营和管理化工生产所必须弄清楚的重要课题。“可用能”(Exergy)的概念及其计算,以热力学第一和第二定律,特别是第二定律的原理为根据,探明能量的有效性(或可用性, Availability)及提高能量利用率的途径和办法等问题,是化工计算不可缺少的重要方面。所以我们认为:现今的化工计算内容不应该局限于传统的“两算”(物料衡算和热量衡算),而应该充实发展为“三算”(物料、能量衡算及可用能衡算);生产过程中的可用能衡算应该得到重视。

工业化学过程及计算这门课程的内容,着重介绍有关三算的基本知识和技能,以典型的石油化工及基本化工主要生产产品的生产过程为代表,讨论工业化学生产过程的基本原理、流程组合、主要设备及操作条件的选择等一般原则。同时,结合过程的介绍,讨论具有代表性的计算方法。其中对化工计算的基本原理、方法和技巧,化学反应过程中的物料、能量平衡、燃烧过程、循环过程和不稳定过程的特殊计算方法作了比较深入的讨论。

通过本门课程的学习,学生可以了解化学原理和化学工程技术在化工生产中的应用;掌握运用基础理论和工程技术知识组织与评价化工生产流程、设备和操作条件的方法。培养学生综合分析问题和解决问题的能力。本课程注重计算实践,有较多的例题和习题,以及电子计算机计算程序。

上篇 基础知识

第二章 工业化学过程概要

§2-1 工业化学过程特征

工业化学过程的范围很广。在化学工业的各个领域，以及石油、冶金、橡胶、纺织、医药、造纸、制糖和玻璃等工业部门中，凡是涉及化学品生产的过程，或涉及用化学方法加工处理的生产过程都可称为工业化学过程。

工业化学过程的特点是以化学反应为中心，用化学方法或化学-物理方法对原料进行加工处理，通过物理变化和化学反应来制得化学产品、化工原料或其他化学加工产品。

所谓化学方法，就是根据化学反应原理，创造适当的条件，使原材料物质发生化学反应，改变其分子结构，以制得新物质的方法。应用化学方法可以使价廉易得的物质转变为具有一定特性、价值较高的物质，为人类创造更多的财富，这就是化学方法在许多场合往往优越于其他方法的一个重要标志。例如，人们使用随地可取的空气和水，借助于某些燃料，使用化学方法就可以制得宝贵的合成氨。经过进一步化学加工，还可制得硝酸和硝酸铵。过程中的副产物二氧化碳还可以作为生产尿素的原料。这个生产过程只需要一定数量的燃料和能量，生产不受地区和矿源的限制，产品价值很高，是一个安排得很巧妙的工业化学过程。

但是，工业化学过程一般是比较复杂的，在工业上实现化学变化的条件往往又是比较苛刻的。所以用化学方法组织工业生产，要求较高的技术和装备。一般来说，化学反应过程要求的原料比较纯净，有一定的配料比，要在适当的温度、压力和流动条件下进行。许多时候化学反应本身的反应速度很低，须用催化剂加速，并且反应往往不完全，产品需要分离、提纯，未反应物需要回收利用。这样一来，整个化学反应过程必然牵连许多物理加工过程；整个工业化学过程变得十分复杂，实际上是采用了一系列的化学、物理和化学-物理加工方法。这又是工业化学过程的一大特点。

例如，在以天然气为原料的合成氨生产过程中，原料气的制造和氨的合成均在数百度的高温下进行，这就需要设置一些加热和换热设备，高温传热技术在这里得到广泛应用。天然气转化在中压下进行，氨的合成在高压下进行，这就涉及到气体压缩及高压技术。在生产过程中还使用了多种催化剂，催化技术在生产过程中起着重要的作用。氨合成反应受到化学平衡的限制，反应产物中氨浓度不高，需要从中分出产品和回收未反应物，因而采用了冷凝分氨技术和循环反应操作。由此可见，整个合成氨生产过程把流体输送（包括压缩）、传热、传质和化学反应有机地结合起来，充分体现了工业化学过程的综合性。

在工业上实现化学反应是工业化学过程的中心任务。这种过程不仅涉及化学反应的理

论和规律，而且涉及从实验室到工厂的整个化学、化学工艺和工程技术等实际问题，这是一种相当复杂的综合过程。人们把一个化学产品或一个化工过程从实验室研究开始过渡到工业装置生产为止的全过程称为化工过程开发（*Chemical Process developments*）。化工过程开发是，一般根据实验室的基础研究成果和有关的工程技术资料，按照科学的方法，寻求技术可靠、经济合理的途径制取化学品或实现化学加工过程，然后扩大试验，评价和设计工业装置，组织工业生产，制得化工产品。这是组织工业化学生产所遵循的程序和方法。

在国民经济的各个部门中，工业化学过程得到广泛应用，工业化学产品遍及工农业生产的各个部门和人民生活各个领域，诸如，现代化农业需要的化学肥料、农药、杀虫剂、除锈剂、饲料添加剂和兽药等都是工业化学产品。工业部门中除了化学工业及石油化学工业本身需要的化工原料、催化剂及其他化学品以外，矿山及油田开采需要的炸药、浮选剂和油井化学处理剂；冶金和机械工业需要的助熔剂、浸取剂、酸洗剂和表面处理剂；石油炼制需要的氢气、酸、碱和催化剂；造纸工业用的烧碱、漂白剂和粘合剂；林产工业需要的油漆、木材防腐树脂、涂料和粘合剂；纺织工业需要的碱、洗涤剂、漂白剂、染料和树脂；建筑业用的合成建筑材料；以及食品加工工业需要的冷冻剂和防腐添加剂等等，都是工业化学产品。此外，许多人民日常生活品，如化妆品、药品、肥皂、牙膏、洗涤剂、消毒剂等也都属于工业化学产品。可以说，在当今世界上人民生活的各个方面——衣、食、住、行、卫生、通讯、娱乐和安全保卫等都离不开化学加工产品。

化学产品的多样性导致化学加工过程的广泛性、多样性和复杂性。这给工业化学过程的研究增加了一定的困难。然而，在千差万别的工业化学加工方法之中仍然有其基本的规律和共通性，抓住这些共性，就能掌握工业化学生产过程的要领，这是工业化学过程研究的基本方法。

一般来说，一个化学品生产或一个化学加工过程大都可以划分为原料预处理、化学反应和产品后加工三个步骤或三个基本环节，如图2-1所示。

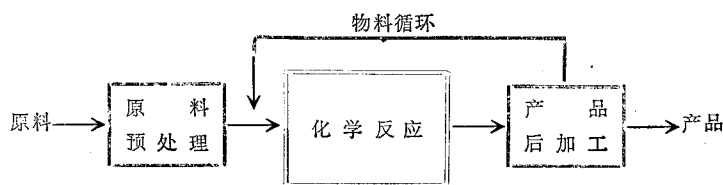


图2-1 一般化工生产过程

原料的预处理是化学反应前的准备工作。当使用气体（或液体）原料时，预处理包括原料气的制备、净化和配制。要求制得的原料具有一定的组成、浓度和纯度，尽量少含杂质（特别是有害杂质）。当使用矿物原料时，预处理包括选矿、配矿、粉碎、筛分，有时还须干燥或煅烧。原料矿粉应具备一定的组成（或品位）及一定的细度，以利于化学反应。

化学反应是工业化学过程的中心环节。为使反应进行得迅速、完全，需要维持一定的温度、压力和流量等操作条件，多数情况还要使用催化剂。因此在化学反应过程中也要创造良好的传热、传质和流体流动条件，以保证化学反应的顺利进行。

产品的后加工,主要是指对产品的分离和提纯以及对未反应物的回收利用。最常用的分离方法有冷冻冷凝、精馏分离和结晶分离等。未反应物的回收利用常常采取循环作业(Recycle)。此外,固体产品的造粒成型、干燥和包装也是产品后加工不可缺少的内容。

§2-2 原料及产品

化工原料及产品种类繁多,特别是化工产品品种成千上万,给研究工作带来许多不便。美国管理和预算局从统计的角度对化工产品作了大致的分类。按照其《标准工业分类手册》(SIC),化学及有关产品生产的工业编属第28类,并分为生产化工产品的企业和化学加工企业两种。产品分为三类:基本化工产品、进一步加工用的化工产品(即中间产品)和最终消费用的化工产品。酸、碱、盐和有机化工产品属于基本化工产品;合成纤维和合成树脂(塑料)等属于中间化工产品;化肥、药物和油漆等属于最终消费品。

除了SIC分类外,还有其他一些分类法。譬如,按照生产发展史把化工产品划分为老产品(传统的化工产品)、较新产品(近30年开发生产的化工产品)和新产品(正在开发试制生产的化工产品)。老产品和较新产品技术成熟,大批量生产,属大宗(或大吨位)化工产品。新产品往往是试制阶段小批量生产的化工产品。就其发展趋势来看,老产品和整个工业生产大致同步增长,较新产品增长较快,而新产品的出现和增长则十分迅速。这是化学工业发展中的一个明显特点。

以石油和天然气为原料生产的各种石油化学品不仅种类很多,而且具有自身的特点,多数还属于新开发的化工产品,发展很快,已经形成了一大类重要的化学产品。与此同时,以高技术、深加工、小批量生产的具有特殊功能的精细化工产品也以其种类繁多,性能特殊而独立形成一类化工产品。纵观当今世界化工生产发展的现状和趋势,我们认为,将各种化工产品分为石油化工产品、基本化工产品和精细化工产品三类更恰当一些。这样的划分既照顾了化学工业的发展历史,又注意了各类化工产品的生产特性。本节将按这种分类法介绍各类产品及原料。

一、石油化工产品及原料

凡是全部或部分以原油(液体石油)或天然气为原料,经过转化反应而制得的新化合物或元素,都可以称为石油化学品(Petrochemicals)。工业上用的石油化学原料主要是天然气、炼油气(或炼厂气)及液体石油三类。近年来炼油厂副产的一些重烃蜡(Wax)亦用作原料。

石油化学制品从原料开始到最终产品,通常需要经过几个大的阶段,过程中生成一些中间产品,而前一阶段的产品往往就是下一阶段加工的原料。例如,从直馏油分重整(Reforming)制得的芳烃,可以在下一阶段制成己内酰胺,后者又可最终加工为锦纶(尼龙)制品(聚酰胺纤维)。

根据石油化学品的这种加工层次和特性,可以将其细分为上游、中游和下游石油化学产品。上游产品又叫石油化工基本原料,主要来自天然气、炼厂气和石油炼制过程,其主要产品是 $C_1 \sim C_4$ 烷烃、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、乙炔、芳烃和氢等。中游产品又叫中间产品,可依其来源不同分为若干小类,它们是以乙烯为原料的石油化学中间产品,以

及以乙炔、丙烯、丁烯、烷烃和芳烃为原料的石油化学中间产品。下游产品又称最终产品或消费品，主要包括合成纤维、合成树脂、合成橡胶、合成氨及化学肥料、炸药、医药、农药、合成洗涤剂和溶剂等化学制剂。这些下游产品最后可以制成人们衣食住行等日常生活必须的消费品。

这三类石油化学品之间的关系十分密切，各类皆以上一类产品为原料制得。而同一原料又可以通过不同的途径制成不同的产物。它们之间的关系和纵横联系可以通过所谓产品树加以表示。

二、基本化工产品及原料

传统的基本化工产品主要包括“三酸”（硫酸、硝酸和盐酸）、“两碱”（纯碱和烧碱）、无机肥料（氮、磷、钾肥）、无机盐和许多基本有机化工产品。在这些产品中，特别是有机化工产品中，仍有很多是用天然气或石油为原料，所以它们也属于石油化工产品。各种化工产品的这种交叉类属关系正反映了化学工业的发展过程。

早年的合成氨（基本化工产品）工业主要以煤、焦为原料。第二次世界大战后，合成氨原料结构开始从单一的固体原料迅速转变为以气（天然气）、液（各种油）、固（煤和焦）多种形式为原料。于是，天然气、石脑油（轻油）和重油等石油化工原料得到愈来愈广泛的应用。到了七十年代，国外合成氨生产几乎全部转向石油化工原料，合成氨变成了石油化工产品。但是，随着石油化学品生产的大量发展，石油资源显得相对短缺，在某些国家和地区，合成氨生产又有转向使用煤、焦、油、气等多种原料的趋势。

基本有机化工产品的原料，在本世纪初主要是煤。煤通过干馏（或炼焦）生成焦炉气、煤焦油和焦炭，焦炉气和煤焦油中的有机物就是有机化工产品的主要原料。后来，利用煤和石灰制得电石（ CaC_2 ），由电石可生产乙炔，以乙炔为原料可制造出有关的有机化工产品。与此同时，煤和焦气化制得含一氧化碳和氢的合成气（*Synthetic Gas*）也是当时有机化工产品的重要原料。到了三十年代，开始以石油和天然气为原料，由于用石油化工原料生产的有机产品品种多，成本低。所以它们逐渐取代了煤焦而大量用于制造有机化工产品。到目前为止，绝大多数有机化工产品都是从石油或天然气制得，因此它们也属石油化工产品。

煤、空气和水是重要的基本化工原料。除了空气和水以外，煤在自然界中藏量十分丰富。以煤为原料，除了可以制得众多的基本化工产品而外，还可以制得石油化工生产中难以得到的萘、苯酚、喹啉、吡啶、呋唑等化学产品。由于煤炭资源丰富、用途广泛，所以有人预言：随着石油和天然气资源的大量消耗，将会出现对煤炭资源充分利用的“第二个黄金时代”。

煤的化学加工和利用的方法主要是气化、液化、干馏和生产电石，如图2-2所示。

矿物原料是许多基本化工产品生产的专用原料。例如，硫酸生产必须使用硫或硫铁矿；磷肥生产离不开磷灰石；钾肥生产要用钾矿；纯碱生产则需要盐或盐卤和石灰石。矿物原料品种多，质量和品位各不相同，工业使用之前一般都要进行试验研究，以寻求最恰当的加工路线和最适宜的操作条件。在开发利用某种矿物原料主要成分的同时，应注意综合利用其他成分，并避免污染环境的废料产生。对于一些品位不高的矿物原料，可采用选矿（富集）或配矿（调配）等原料预处理手段来提高品位，使原料得到充分利用。

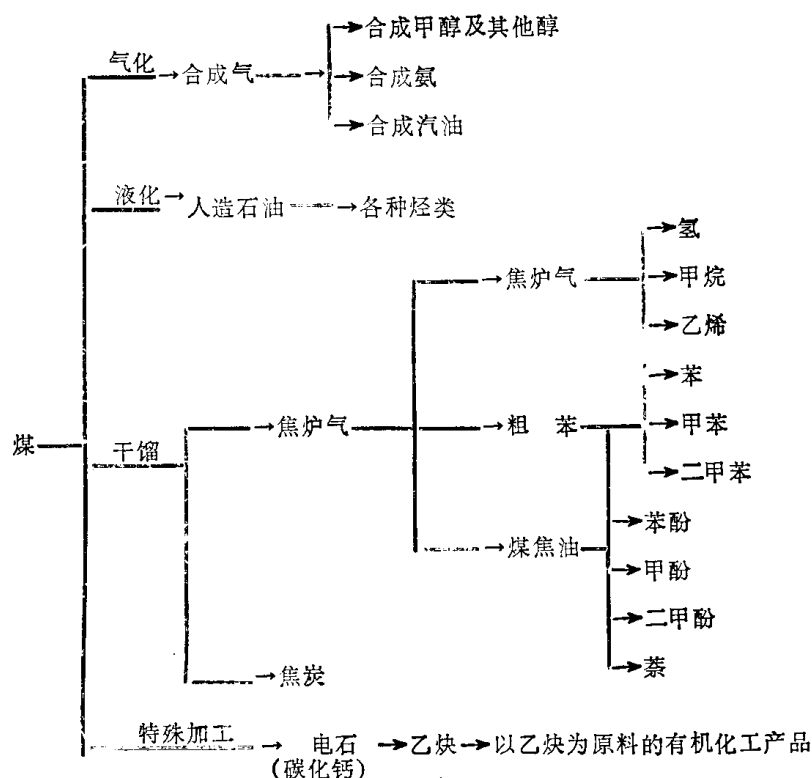


图 2-2 煤的综合利用

自然界中蕴藏着大量的含盐水，它包括盐井卤水、盐湖水、油（气）井水和海水，其中含有一定量的氯化钠及其它无机盐类，是制取无机盐产品的天然原料。

一些农副产品，如稻秆、麦秆、甘蔗渣、向日葵和桐子壳等，含有纤维素、半纤维素和钾盐。纤维素是多缩己糖，水解可得单糖，单糖发酵可制得酒精。半纤维素中的多缩戊糖脱水后可以转化为糠醛，后者是有机化工重要原料之一，可用于生产树脂和纤维等化工产品。农副产品中的钾盐主要为碳酸钾、氯化钾和硫酸钾，是提取钾盐的理想原料。

除此之外，工业上的“三废”（废气、废液和废渣），大都可以回收利用。例如，某些工业废气（包括烟气）含有硫化物（ SO_2 或 H_2S ），可以作为生产硫酸和硫酸盐的原料；酸洗金属排出的废酸含有大量的硫酸和硫酸亚铁，可以用来提取硫酸亚铁或用于分解磷灰石制磷肥；焙烧硫铁矿排出的废渣含铁的氧化物，可用以炼铁等等。工业废料的利用不仅可以变废为利，扩大原料来源，而且还可以消除工业污染，保护环境，具有重大的社会效益。

三、精细化工产品

精细化工产品（*Fine Chemicals*）的生产是以基本化工原料、有机合成材料和高分子化工材料为基础，作进一步的深度加工，以制得具有某种特殊性能或专门功能的化学品。精细化工产品具有品种多，产量小，纯度高，加工技术特殊，商品性（直接消费）强，更新快的特点，在国民经济各部门和人民物质文化生活中得到广泛的应用。

我国化学工业部科技情报研究所1982年出版的《世界精细化工手册》把精细化工按行业具体划分为28种。主要有：医药、农药、合成染料、有机颜料、涂料、香料、肥皂与合成洗涤剂、催化剂、有机硅以及各种助剂等等。

对于各类化工产品，都有一定的标准或规范来规定它们的组成、性质、用途和检验方法等。每类产品通常分若干个品种，每个品种又有多种级别的产品，供制造、销售和使用参考。不同种类的化工产品不仅原料不同，制造方法不同，产品用途不同，而且对它们的要求和规定也不相同。例如，就产品纯度而言，供纺织工业上用的染料纯度要求不高，其中的杂质可以高达百分之几，但有机合成单体中的有害杂质含量则不允许超过百万分之几或几十，否则单体难以正常聚合，聚合物的基本性能也难以维持。

世界各主要国家都根据自己的生产情况，制定出各自的化学产品的国家标准。我国现行三级化工产品标准，即国家标准(GB)、化学工业部标准(HG)和企业标准(地方标准)。

§2-3 工业化学过程分类

如前所述，工业化学过程范围很宽，产品繁多，加工方法、方式多种多样，只有加以科学合理的归类才便于探讨和研究。一般来说，在一个工业化学生产过程中，除了流体输送(包括压缩)、传热和传质等物理加工作业以外，主要就是化学反应。所以工业化学过程往往是根据化学反应特性、生产过程特点及作业方式加以分类。

一、化学反应的分类

通常，根据反应物及化学反应本身的特点对化学反应加以归类。化学反应本身的特点，主要指反应机理、反应物相态、反应分子数和级数、反应的可逆性及反应热效应等。

按照反应机理的不同，可以将化学反应分为简单反应和复杂反应两大类。复杂反应的形式很多，主要有平行反应、对行反应(可逆反应)、连串反应、共轭反应和连锁反应。有机化学反应过程及聚合物生产过程一般属复杂反应，其机理和规律远比简单反应(基元反应)复杂得多，需要专门研究。

根据反应的可逆与否，化学反应可分为可逆反应和不可逆反应两类。不可逆反应能进行到底，反应物几乎全部转变为产物。可逆反应则受化学平衡的限制，反应只能进行到一定的程度，反应产物需要分离和提纯，未反应物应该回收和循环使用。因此可逆反应的生产过程比不可逆反应的生产过程更为复杂。

从化学动力学的角度，还可按反应分子数和反应级数区分化学反应。有单分子反应、双分子反应和个别的三分子反应；有零级反应、一级反应、二级反应、三级反应和分数级反应。一般情况下，反应级数不等于反应分子数，只有当化学反应方程式能够真正描述反应机理时，即基元反应时，级数和分子数才相等。

根据化学反应过程的热效应，化学反应可分为放热反应和吸热反应。前者反应物系在反应过程中的热效应 $\Delta H < 0$ ，反应时放出热量($Q_p > 0$)；后者相反， $\Delta H > 0$ ， $Q_p < 0$ 。由于两类反应的热化学性质不同，所以，反应过程要求的温度条件完全不同，使用的反应器类型也不同。

按照反应物的相态，还可将化学反应分为均相反应和非均相反应。均一气相反应和均一液相反应同属均相反应。而反应过程中存在两个以上相态的化学反应称为非均相反应，其中又可细分为气-固、气-液、液-固、液-液、固-固两相反应和气-液-固三相反应。

根据反应过程中是否使用催化剂，化学反应还可划分为催化反应和非催化反应。习惯