



普通高等教育“十五”国家级规划教材



面向21世纪课程教材

# 化学工艺学

第二版

米镇涛 主编



化学工业出版社

教材出版中心

普通高等教育“十五”国家级规划教材  
面向 21 世纪课程教材

# 化 学 工 艺 学

第 二 版

米镇涛 主编



化 学 工 业 出 版 社  
教 材 出 版 中 心

· 北 京 ·

**图书在版编目(CIP)数据**

化学工艺学/米镇涛主编.—2版.—北京:化学工业出版社,2006.3

普通高等教育“十五”国家级规划教材.面向21世纪课程教材

ISBN 7-5025-8408-0

I. 化… II. 米… III. 化工过程-工艺学-教材  
IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 022923 号

---

普通高等教育“十五”国家级规划教材  
面向21世纪课程教材

**化学工艺学**

第二版

米镇涛 主编

责任编辑:何丽 骆文敏

第一版责编:骆文敏 何丽

责任校对:蒋宇

封面设计:潘峰

\*

化学工业出版社  
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询:(010) 64982530

(010) 64918013

购书传真:(010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 28¼ 字数 726千字

2006年5月第2版 2006年5月北京第5次印刷

ISBN 7-5025-8408-0

定价:48.00元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

## 第二版前言

本书第一版自 2001 年 8 月出版以来, 历经五年四次印刷, 在各高校广为使用, 对化学工艺学教学起了一定的作用, 使用效果较好。为此, 2002 年列为普通高等教育“十五”国家级规划教材, 同时荣获 2002 年度中国石油与化学工业第六届优秀教材一等奖。为了向广大师生提供化学工业领域最新成果与发展趋势, 根据教育部对专业教材要不断更新、补充、完善的要求, 自 2004 年开始着手《化学工艺学》第二版的修订编写工作。

根据“高等教育面向 21 世纪化学工程与工艺专业人才培养方案”的要求, 遵循加强基础、面向实际、便于自学、引导思维、启发创新的原则, 力图通过典型产品过程的实例使学生学会将已掌握的化学与化学工程知识运用到产品工程中, 解决产品生产过程的组织与优化。为此对第一版教材做了部分删节、补充和修改, 删除了第 6 章的尿素, 第 7 章的蒽醌法过氧化氢, 第 9 章的电解与氯碱及第 11 章和第 12 章全部; 增加了“生物技术生产大宗化学品”和“绿色化学化工概论”两章, 并对第 10 章聚合物基本概念方面做了较多的补充。

本书由天津大学化学工艺系组织编写。其中第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 7 章由米镇涛教授编写; 第 4 章、第 11 章由韩金玉教授编写; 第 5 章、第 6 章、第 8 章由马新宾教授编写; 第 9 章、第 12 章由王莅副教授编写; 第 10 章由孙经武教授编写。米镇涛教授担任主编。

本书是在第一版的基础上完成的。第一版主编廖巧丽教授因退休未参加第二版编写工作, 但她为此书编写做出了重要贡献, 在此向廖巧丽教授及第一版的其他编者老师深表谢意。

本书第一版在使用中很多兄弟院校提出了宝贵建议, 本书编写出版中得到了化学工业出版社编辑的大力相助, 在此一并致谢。

限于编者水平和本领域知识发展和更新迅速, 书中不当之处敬请读者批评指正。

编者

2005 年 12 月

## 序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

- 制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；
- 组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；
- 建设化工专业实验、设计、实习样板基地；
- 开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师在课堂上使用的多媒体教学软件，附于教材的辅助学生自学用的光盘等）、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课

教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 化学工艺学的研究范畴 <sup>[1]</sup> .....	1
1.2 化学工业的发展、地位与作用 <sup>[2,3]</sup> .....	1
1.3 现代化学工业的特点和发展方向 .....	3
1.3.1 现代化学工业的特点 <sup>[4,5]</sup> .....	3
1.3.2 化学工业发展的方向 .....	4
1.4 化学工业的原料资源和主要产品 .....	5
1.4.1 化学工业的原料资源 <sup>[3,4,6]</sup> .....	5
1.4.2 化学工业的主要产品 <sup>[6~14]</sup> .....	5
1.5 本教材的主要内容和特点 .....	10
参考文献 .....	10
<b>第 2 章 化学工艺基础</b> .....	12
2.1 原料资源及其加工 .....	12
2.1.1 无机化学矿及其加工 <sup>[1,2]</sup> .....	12
2.1.2 石油及其加工 <sup>[3~7]</sup> .....	13
2.1.3 天然气及其加工 <sup>[5,8,9]</sup> .....	19
2.1.4 煤及其加工 <sup>[5,10,11]</sup> .....	20
2.1.5 生物质及其加工 <sup>[5,12~16]</sup> .....	22
2.1.6 再生资源的开发利用 <sup>[17,18]</sup> .....	23
2.1.7 空气和水 <sup>[19,20]</sup> .....	23
2.2 化工生产过程及流程 .....	24
2.2.1 化工生产过程 <sup>[21,22]</sup> .....	24
2.2.2 化工生产工艺流程 <sup>[23~29]</sup> .....	24
2.3 化工过程的主要效率指标 <sup>[30,31]</sup> .....	27
2.3.1 生产能力和生产强度 .....	27
2.3.2 化学反应的效率——合成效率 .....	27
2.3.3 转化率、选择性和收率 .....	28
2.3.4 平衡转化率和平衡产率 .....	30
2.4 反应条件对化学平衡和反应速率的影响 <sup>[32~37]</sup> .....	30
2.4.1 温度的影响 .....	30
2.4.2 浓度的影响 .....	31
2.4.3 压力的影响 .....	32
2.5 催化剂的性能及使用 <sup>[38~46]</sup> .....	32
2.5.1 催化剂的基本特征 .....	33
2.5.2 催化剂的分类 .....	34
2.5.3 工业催化剂使用中的有关问题 .....	34
2.6 反应过程的物料衡算和热量衡算 <sup>[47~50]</sup> .....	36
2.6.1 反应过程的物料衡算 .....	36
2.6.2 反应过程的热量衡算 .....	41
思考题与习题 .....	50
参考文献 .....	52
<b>第 3 章 烃类热裂解</b> .....	54
3.1 热裂解过程的化学反应 <sup>[4~7,10~11]</sup> .....	54
3.1.1 烃类裂解的反应规律 .....	54
3.1.2 烃类裂解的反应机理 .....	61
3.1.3 裂解原料性质及评价 .....	64
3.1.4 裂解反应的化学热力学和动力学 .....	66
3.2 裂解过程的工艺参数和操作指标 <sup>[4~6,10~11]</sup> .....	71
3.2.1 裂解原料 .....	71
3.2.2 裂解温度和停留时间 .....	72
3.2.3 烃分压与稀释剂 .....	73
3.2.4 裂解深度 .....	75
3.3 管式裂解炉及裂解工艺过程 <sup>[4~5,12,13]</sup> .....	78
3.3.1 管式裂解炉 .....	78
3.3.2 急冷、热量回收及清焦 .....	83
3.4 裂解气的预分馏及净化 <sup>[5,10]</sup> .....	85
3.4.1 裂解气预分馏的目的与任务 .....	85
3.4.2 预分馏工艺过程概述 .....	85
3.4.3 裂解汽油与裂解燃料油 .....	87
3.4.4 裂解气的净化 .....	87
3.5 压缩和制冷系统 <sup>[5,6,14]</sup> .....	95
3.5.1 裂解气的压缩 .....	95
3.5.2 裂解装置中的制冷系统 .....	96
3.6 裂解气的精馏分离系统 <sup>[4~8,10,13,14]</sup> .....	99
3.6.1 分离流程的组织 .....	99
3.6.2 分离流程的主要评价指标 .....	102
3.6.3 脱甲烷塔 .....	103
3.6.4 乙烯塔 .....	107
3.6.5 脱甲烷塔和乙烯塔比较 .....	109
3.6.6 中间冷凝器和中间再沸器 .....	109
3.7 乙烯工业的发展趋势 <sup>[1~3,15]</sup> .....	110
3.7.1 乙烯建设规模继续向大型化发展 .....	110
3.7.2 生产新技术的研究开发 .....	110
思考题 .....	112
参考文献 .....	112

## 第4章 芳烃转化过程 ..... 114

4.1 概述 <sup>[1~3]</sup> .....	114
4.1.1 芳烃的来源与生产方法 <sup>[4~13]</sup> .....	114
4.1.2 芳烃馏分的分离 <sup>[14]</sup> .....	121
4.1.3 芳烃的转化 <sup>[1,15,16]</sup> .....	123
4.2 芳烃转化 .....	125
4.2.1 芳烃的脱烷基化 <sup>[1,15,17,18]</sup> .....	125
4.2.2 芳烃的歧化与烷基转移 <sup>[1,15,19,20]</sup> .....	130
4.2.3 C <sub>8</sub> 芳烃的异构化 <sup>[1,15,21~23]</sup> .....	134
4.2.4 芳烃的烷基化 <sup>[1,15,24,25]</sup> .....	138
4.3 C <sub>8</sub> 芳烃的分离 <sup>[1,15,26,27]</sup> .....	144
4.3.1 C <sub>8</sub> 芳烃的组成与性质 .....	144
4.3.2 C <sub>8</sub> 芳烃单体的分离 .....	144
4.4 芳烃生产技术发展方向 .....	149
思考题 .....	150
参考文献 .....	150

## 第5章 合成气的生产过程 ..... 152

5.1 概述 <sup>[1~12]</sup> .....	152
5.1.1 合成气的生产方法 .....	152
5.1.2 合成气的应用实例 .....	152
5.2 由煤制合成气 <sup>[6,7,14~16]</sup> .....	155
5.2.1 煤气化过程工艺原理 .....	155
5.2.2 煤气化的生产方法及主要设备 .....	156
5.3 由天然气制造合成气 <sup>[6~12]</sup> .....	160
5.3.1 天然气制合成气的工艺技术及其进展 .....	160
5.3.2 天然气蒸汽转化过程工艺原理 .....	161
5.3.3 天然气蒸汽转化过程的工艺条件 .....	168
5.3.4 天然气蒸汽转化流程和主要设备 .....	169
5.4 由渣油制合成气 <sup>[6,7,16]</sup> .....	172
5.4.1 渣油部分氧化过程工艺原理 .....	172
5.4.2 渣油部分氧化反应器和工艺流程 .....	173
5.5 一氧化碳变换过程 <sup>[6,7,16]</sup> .....	174
5.5.1 一氧化碳变换反应化学平衡 .....	175
5.5.2 一氧化碳变换催化剂 .....	176
5.5.3 一氧化碳变换反应动力学 .....	176
5.5.4 一氧化碳变换的操作条件 .....	177
5.5.5 变换反应器的类型 .....	178
5.5.6 变换过程的工艺流程 .....	179
5.6 气体中硫化物和二氧化碳的脱除 <sup>[6,7]</sup> .....	180

5.6.1 脱硫方法及工艺 .....	181
5.6.2 脱除二氧化碳的方法和工艺 .....	183
思考题 .....	185
参考文献 .....	186

## 第6章 加氢与脱氢过程 ..... 187

6.1 概述 <sup>[1,2]</sup> .....	187
6.1.1 加氢反应的类型 .....	187
6.1.2 脱氢反应的类型 .....	188
6.2 加氢、脱氢反应的一般规律 <sup>[1~4]</sup> .....	188
6.2.1 催化加氢反应的一般规律 .....	188
6.2.2 催化脱氢反应的一般规律 .....	191
6.3 氮加氢制合成氨 <sup>[4~11]</sup> .....	193
6.3.1 反应原理 .....	194
6.3.2 工艺条件选择 .....	198
6.3.3 工艺流程和合成塔 .....	199
6.4 甲醇的合成 <sup>[2,12~14]</sup> .....	205
6.4.1 合成甲醇的基本原理 .....	205
6.4.2 合成甲醇催化剂 .....	207
6.4.3 合成甲醇工艺条件 .....	208
6.4.4 合成甲醇工艺流程及反应器 .....	208
6.4.5 合成甲醇的技术进展 .....	209
6.5 乙苯脱氢制苯乙烯 <sup>[2,15]</sup> .....	210
6.5.1 制取苯乙烯的方法简介 .....	211
6.5.2 乙苯催化脱氢的基本原理 .....	212
6.5.3 乙苯脱氢反应条件选择 .....	213
6.5.4 乙苯脱氢工艺流程和反应器 .....	214
6.5.5 乙苯脱氢工艺的改进 .....	215
6.6 正丁烯氧化脱氢制丁二烯 <sup>[2]</sup> .....	215
6.6.1 生产方法 .....	216
6.6.2 工艺原理 .....	217
6.6.3 工艺条件的选择 .....	218
6.6.4 工艺流程 .....	219
思考题 .....	221
参考文献 .....	221

## 第7章 烃类选择性氧化 ..... 222

7.1 概述 <sup>[1~4]</sup> .....	222
7.1.1 氧化过程的特点和氧化剂的选择 .....	222
7.1.2 烃类选择性氧化过程的分类 .....	223
7.2 均相催化氧化 <sup>[1~13,36]</sup> .....	223
7.2.1 催化自氧化 .....	223
7.2.2 配位催化氧化 .....	230
7.2.3 烯烴液相环氧化 .....	235
7.2.4 均相催化氧化过程反应器的类型 .....	237
7.3 非均相催化氧化 <sup>[1~4,11,12]</sup> .....	238

7.3.1	重要的非均相催化氧化反应	238	8.2.3	相	269
7.3.2	非均相催化氧化反应机理	240	8.3	甲醇羰基化合成醋酸 <sup>[4,9~11]</sup>	270
7.3.3	非均相氧化催化剂和反应器	240	8.3.1	甲醇碳化反应合成醋酸的基 本原理	271
7.4	乙烯环氧化制环氧乙烷 <sup>[1~4,10~23,36]</sup>	242	8.3.2	甲醇碳化制醋酸的工艺流程	273
7.4.1	环氧乙烷的性质与用途	242	8.3.3	甲醇低压羰基合成醋酸的优 缺点	275
7.4.2	环氧乙烷的生产方法	242	8.4	丙烯羰基化合成丁醇、辛醇 <sup>[1,2,4,12]</sup>	276
7.4.3	乙烯直接氧化法制环氧乙烷的 反应	243	8.4.1	烯炔氢甲酰化反应的基本原理	276
7.4.4	乙烯直接环氧化催化剂与反应 机理	243	8.4.2	丙烯氢甲酰化法合成丁醇、 辛醇	283
7.4.5	反应条件对乙烯环氧化的影响	246	8.5	羰基化反应技术的发展趋势 <sup>[4,13,14]</sup>	290
7.4.6	乙烯氧气氧化法生产环氧乙烷 的工艺流程	247	8.5.1	均相固相化催化剂的研究	290
7.4.7	环氧乙烷生产工艺技术的新 进展	249	8.5.2	非铑催化剂的研究	290
7.5	丙烯氨氧化制丙烯 腈 <sup>[1~4,8,9,11,12,24~32,36]</sup>	249	8.5.3	羰基合成生产1,4-丁二醇	291
7.5.1	丙烯腈的性质、用途及其工艺 概况	249	8.5.4	羰基合成在精细化工中的应用	291
7.5.2	丙烯氨氧化制丙烯腈的化学 反应	250	思考题		292
7.5.3	丙烯氨氧化催化剂	250	参考文献		292
7.5.4	丙烯氨氧化反应机理与动力学	252	<b>第9章 氧化过程</b>		293
7.5.5	丙烯氨氧化反应的影响因素	252	9.1	概述 <sup>[1,2]</sup>	293
7.5.6	丙烯腈生产工艺流程	255	9.2	氯代烃的主要生产方法 <sup>[1~3,49~60]</sup>	293
7.5.7	丙烯腈生产过程中的废物处理	257	9.2.1	取代氯化	293
7.6	芳烃氧化制邻苯二甲酸 酐 <sup>[1~4,9,10,33~36]</sup>	258	9.2.2	加成氯化	294
7.6.1	邻苯二甲酸酐的性质、用途及工艺 概况	258	9.2.3	氢氯化反应	295
7.6.2	邻二甲苯制苯酐反应机理	258	9.2.4	脱氯化氢反应	295
7.6.3	邻苯二甲酸酐生产采用的催 化剂	259	9.2.5	氧氯化反应	295
7.6.4	邻苯二甲酸酐生产工艺流程	259	9.2.6	氯解反应	295
7.7	氧化操作的安全技术 <sup>[11,12,37,38]</sup>	260	9.3	氯乙烯 <sup>[1~10]</sup>	296
7.7.1	爆炸极限	260	9.3.1	氯乙烯的性质和用途	296
7.7.2	防止爆炸的工艺措施	261	9.3.2	氯乙烯的生产方法	297
7.8	催化氧化技术进展 <sup>[1~6]</sup>	262	9.4	平衡氧氯化生产氯乙 烯 <sup>[1~6,10~15,17~22]</sup>	299
思考题		263	9.4.1	乙烯直接氯化	300
参考文献		263	9.4.2	乙烯氧氯化反应	303
<b>第8章 羰基化过程</b>		265	9.4.3	二氯乙烷热裂解反应	307
8.1	概述 <sup>[1~4]</sup>	265	9.5	乙烯氧氯化生产氯乙 烯 工艺 <sup>[1~6,15,16,21,22,65]</sup>	309
8.1.1	不饱和化合物的羰基化反应	265	9.5.1	直接氯化单元	309
8.1.2	甲醇的羰基化反应	266	9.5.2	乙烯氧氯化制二氯乙烷	311
8.2	羰基化反应的理论基础 <sup>[2,5~9]</sup>	267	9.5.3	二氯乙烷净化	313
8.2.1	中心原子	268	9.5.4	二氯乙烷裂解	314
8.2.2	配位体	268	9.5.5	氯乙烯精制	316
			9.6	平衡氧氯化法技术 进展 <sup>[2,25~48,61~64]</sup>	316
			9.6.1	新反应路线	316
			9.6.2	平衡氧氯化法	318
			思考题		320

参考文献 .....	321	11.4.2 微生物催化法生产丙烯酰胺的 工艺 .....	393
<b>第 10 章 聚合物生产工艺基础</b> .....	323	11.4.3 脲水合酶 .....	394
10.1 聚合物的基本概念 .....	323	11.4.4 微生物转化过程中反应器形式 .....	394
10.1.1 聚合物及其表征 .....	323	11.5 发酵法生产二元酸 <sup>[22~27]</sup> .....	396
10.1.2 聚合物大分子及其结构特性 .....	325	11.5.1 发酵法生产长链二元酸 .....	396
10.1.3 聚合物的命名 .....	330	11.5.2 丁二酸 .....	397
10.1.4 聚合物分类 .....	332	11.5.3 己二酸的生产 .....	398
10.1.5 聚合反应的分类 .....	334	11.6 生物法制备 1,3-丙二醇 <sup>[28~32]</sup> .....	398
10.2 聚合反应的理论基础和聚合方法 .....	335	11.6.1 1,3-丙二醇合成方法 .....	399
10.2.1 连锁聚合反应 .....	335	11.6.2 甘油发酵制备 1,3-丙二醇 .....	399
10.2.2 逐步聚合 .....	345	11.6.3 菌种及 1,3-PDO 生成机理 .....	400
10.2.3 聚合物的化学反应 .....	350	11.6.4 发酵过程动力学和动态行为 .....	400
10.2.4 聚合的实施方法 .....	353	11.6.5 发酵工艺 .....	401
10.3 聚合物生产工艺 .....	355	11.6.6 其他发酵方法 .....	401
10.3.1 聚合物的生产过程 .....	355	11.7 乳酸的生物合成与聚乳酸 <sup>[33~38]</sup> .....	402
10.3.2 聚烯烃的生产过程 .....	358	11.7.1 基本状况 .....	402
10.3.3 聚酯的生产过程 .....	367	11.7.2 乳酸发酵机理 .....	403
10.3.4 合成橡胶的生产过程 .....	372	11.7.3 乳酸发酵工艺 .....	404
思考题 .....	379	11.7.4 聚乳酸的生产 .....	406
参考文献 .....	380	11.8 生物技术应用于化工产品生产 发展趋势 <sup>[39,40]</sup> .....	407
<b>第 11 章 生物技术生产大宗化学品</b> .....	381	思考题 .....	408
11.1 概述 <sup>[1~7]</sup> .....	381	参考文献 .....	408
11.1.1 生物质原料 .....	381	<b>第 12 章 绿色化学化工概论</b> .....	410
11.1.2 生物催化剂 .....	382	12.1 绿色化学的基本概念 <sup>[1~10]</sup> .....	410
11.1.3 生物技术分类与应用 .....	382	12.1.1 绿色化学定义 .....	410
11.1.4 应用生物技术生产化工产品的 特点 .....	383	12.1.2 原子经济性 (原子利用率) .....	411
11.1.5 生物技术在大宗化工产品生产 中的应用 .....	384	12.1.3 绿色化学原则 .....	414
11.2 发酵法生产乙醇 <sup>[8~11]</sup> .....	385	12.2 绿色化学工艺的途径和手段 <sup>[1~30]</sup> .....	415
11.2.1 常用原料 .....	385	12.2.1 原料绿色化 .....	415
11.2.2 发酵法制乙醇生产工艺 .....	386	12.2.2 过程绿色化 .....	415
11.2.3 乙醇发酵新技术 .....	389	12.2.3 产品绿色化 .....	425
11.2.4 燃料乙醇的生产与应用 .....	389	12.3 绿色化工过程实例 <sup>[9,31~69]</sup> .....	425
11.3 生物柴油的生产 <sup>[12~16]</sup> .....	390	12.3.1 氢气和氧气直接合成过氧化 氢新工艺 .....	425
11.3.1 我国生物柴油的生产现状 .....	390	12.3.2 环氧丙烷的绿色生产工艺 .....	429
11.3.2 生物柴油的生产方法 .....	390	12.3.3 环己酮肟的绿色生产工艺 .....	434
11.4 微生物法生产丙烯酰胺 <sup>[17~21]</sup> .....	392	思考题 .....	436
11.4.1 丙烯酰胺生产概况 .....	392	参考文献 .....	437

# 第1章 绪 论

## 1.1 化学工艺学的研究范畴<sup>[1]</sup>

化学工业 (chemical industry) 又称化学加工工业, 泛指生产过程中化学方法占主要地位的过程工业。由原料到化学品的转化要通过化学工艺来实现。化学工艺 (chemical technology) 即化学生产技术, 系指将原料物质主要经过化学反应转变为产品的方法和过程, 包括实现这种转变的全部化学的和物理的措施。

在早期, 人类进行化工生产仅处于感性认识水平, 随着生产规模的发展, 各种经验的积累, 特别是许多化学定律的发现和各种科学原理的提出, 使人们从感性认识提升到理性认识的水平, 利用这些定律和原理来研究和指导化工生产, 从而产生了化学工艺学这门科学。

化学工艺是在化学、物理和其他科学成就的基础上, 研究综合利用各种原料生产化工产品的原理、方法、流程和设备的一门学科, 目的是创立技术先进、经济合理、生产安全、环境无害的生产过程。

化学工艺具有过程工业的特点, 即生产不同的化学产品要采用不同的化学工艺, 即使生产相同产品但原料路线不相同, 也要采用不同的化学工艺。尽管如此, 化学工艺学所涉及的内容是相同的, 一般包括原料的选择和预处理; 生产方法的选择及方法原理; 设备 (反应器和其它) 的选择、结构和操作; 催化剂的选择和使用; 操作条件的影响和选定; 流程组织; 生产控制; 产品规格和副产物的分离与利用; 能量的回收和利用; 对不同工艺路线和流程的技术经济评价等问题。

化学工艺学与化学工程学 (chemical engineering) 都是化学工业的基础科学。化学工艺是以过程为研究目的, 重点解决整个生产过程 (流程) 的组织、优化; 将各单项化学工程技术在以产品为目标的前提下集成, 解决各单元间的匹配、链接; 在确保产品质量条件下, 实现全系统的能量、物料及安全污染诸因素的最优化。化学工艺学是将化学工程学的先进技术运用到具体生产过程中, 以化工产品为目标的过程技术。化学工程学主要研究化学工业和其他过程工业生产中所进行的化学过程和物理过程的共同规律, 它的一个重要任务就是研究有关工程因素对过程和装置的效应, 特别是放大中的效应。化学工艺与化学工程相配合, 可以解决化工过程开发、装置设计、流程组织、操作原理及方法等方面的问题; 此外, 解决化工生产实际中的问题也需要这两门学科的理论指导。化学工业的发展促进了这两门学科不断发展和完善, 它们反过来能更加促进化学工业迅速发展和提高。

## 1.2 化学工业的发展、地位与作用<sup>[2,3]</sup>

化学工业是在人类生活和生产需要的基础上发展起来的, 反过来化工生产的发展也推动了社会的发展。

18世纪以前, 化工生产均为作坊式手工工艺, 像早期的制陶、酿造、冶炼等。18世纪初叶建成了第一个典型的化工厂, 即以含硫矿石和硝石为原料的铅室法硫酸厂。

1791年路布兰法制碱工艺出现，满足了纺织、玻璃、肥皂等工业对碱的大量需求，有力地推动了当时在英国开始的产业革命。该法对化工的发展有很大贡献，其中的洗涤、结晶、过滤、干燥、煅烧等化工单元过程的原理一直沿用至今。从18世纪到20世纪初期，接触法制硫酸取代了铅室法，索尔维法（氨碱法）制碱取代了路布兰法，以酸、碱为基础的无机化工初具规模。同期，随着钢铁工业的发展，炼焦过程产生的大量焦炉气、粗苯和煤焦油得到重视和应用。在德国首创了肥料工业和煤化学工业，人类进入了化学合成的时代，染料、农药、香料、医药等有机化工迅速发展，化肥和农药在农作物增产中起了重要作用。20世纪初，化学家F. 哈伯发明了合成氨技术，并于1913年在化学工程师C. 博施的协助下建成世界上第一个合成氨厂，促使氮肥工业迅速发展。合成氨工艺是工业上实现高压催化反应的第一个里程碑，在原料气制造及其精制方法、催化剂研制和开发应用、工艺流程组织、高压设备设计、耐高温高强度材料的制造、能量合理利用等方面均创造了新的知识，积累了丰富的资料和经验，有力地促进了无机和有机化工的发展。

自20世纪初期以来，石油和天然气得到大量开采和利用，向人类提供了各种燃料和丰富的化工原料。1920年，美国新泽西标准石油公司采用了C. 埃利斯发明的丙烯（来自炼厂气）水合制异丙醇工艺进行生产，标志了石油化工的兴起。在20世纪40年代，管式炉裂解烃类工艺和临氢重整工艺开发成功，使有机化工基本原料如乙烯等低碳烯烃和苯等芳烃有了丰富、廉价的来源。因而，石油化工突飞猛进地发展起来，很快便取代了煤在有机化工中的统治地位。

1931年氯丁橡胶实现工业化和1937年聚己二酰己二胺（尼龙66）合成以后，高分子化工蓬勃发展起来，到20世纪50年代初期形成了大规模生产塑料、合成橡胶和合成纤维的工业，人类进入了合成材料的时代，更进一步地推动了工农业生产水平和科学技术的发展，人类生活水平得到了显著的提高。

与石油化工和高分子化工发展的同时，为满足人们生活更高的需求，高附加值、功能性化学品的合成成为现代化工发展方向之一；其产品批量小、品种多、技术含量高、更新快。提高化工生产的精细化率已成为世界化学工业发展的重要指标。

由于化学工业提供的化肥和农药，使世界的粮食供应在20世纪有了爆炸性的增长，确保了数十亿人口增长所带来的粮食需求。同时由于化学药物的发展，提供了丰富的药物，以治疗危害人类数千年的疾病，使人类的寿命从1900年的47岁上升到目前的75岁以上。

随着生物技术的发展，化学工业与生物技术的相互渗透与结合，也是当今化学工业的发展方向，现已初步形成具有广阔发展前景的生物化工产业，给传统的化学工业增添了新的活力。

在高新技术突飞猛进，成为引领现代社会发展动力的今天，作为化学工业及其基础学科化学工艺学，不仅不可缺少，而且成为高新技术发展的支撑和保障条件。例如信息产业所需的电子化学品，航天航空领域所需的高能燃料与火箭推进剂，作为高技术领域中的新材料更离不开化学工业的支撑。众多的非金属无机与高分子材料、高性能复合材料，均成为现代化学工艺研究开发的前沿与热点；不断创新的化学工艺学在高新技术革命进程中发挥了关键作用。

综上所述，化学工业为工农业、现代交通运输业、国防军事、尖端科技等领域提供了必不可少的化学品和能源，保证并促进了这些部门的发展和技术进步。化学工业与人类生活更是息息相关，在现代人类生活中，从衣、食、住、行、战胜疾病等物质生活到文化艺术、娱乐消遣等精神生活都离不开化工产品为之服务。有些化工产品的开发生产和应用对

工业革命、农业发展和人类生活水平起到划时代的促进作用。

化学工业发展迅速，经济效益显著，是国民经济的支柱产业之一。在 20 世纪 60~70 年代，发达国家的化学工业发展迅猛，到 90 年代与其他工业一样放慢了速度，但德、法、日本等国的化学工业增长速度仍高于整个工业的增长。近年来中国化学工业发展速度大大超过了发达国家。在中国国民经济和社会发展的“十一·五”计划期间，石油化工仍是优先发展的支柱产业之一，精细化工和农用化学品也是化工发展重点，在今后一段较长时期内，石油化工、新型合成材料、精细化工、橡胶产品加工业、化工环保业将是我国化学工业的主要增长点<sup>[3]</sup>。我国化学工业发展潜力是巨大的，重点是发展新技术、开发新产品、增加高附加产值产品的品种和产量，赶超世界先进水平。

## 1.3 现代化学工业的特点和发展方向

### 1.3.1 现代化学工业的特点<sup>[4,5]</sup>

#### (1) 原料、生产方法和产品的多样性与复杂性

用同一种原料可以制造多种不同的化工产品；同一种产品可采用不同原料、或不同方法和工艺路线来生产；一个产品可以有不同用途，而不同产品可能会有相同用途。由于这些多样性，化学工业能够为人类提供越来越多的新物质、新材料和新能源。同时，多数化工产品的生产过程是多步骤的，有的步骤很复杂，其影响因素也是复杂的。

#### (2) 向大型化、综合化，精细化发展

装置规模增大，其单位容积单位时间的产出率随之显著增大。例如，近 50 年来氨合成反应器的规格扩大了 3 倍，其产出率却增大了 9 倍以上。而且设备增大并不需要增加太多的投资，更不需要增加生产人员和管理人员，故单产成本明显降低。一套日产 1360t 合成氨的设备与日产 600t 的设备相比，每个劳动力生产的产品量增加 70%，而成本降低了 36%。再以制取乙烯的装置为例，在 20 世纪 50 年代中期，生产规模只有年产乙烯 50kt，成本很高，无法赢利；到 70 年代初扩大为年产 200kt，成本降低了 40%，成为能获利的设备<sup>[5]</sup>；自 70 年代以后，工业发达国家新建的乙烯装置均在年产乙烯 300kt 以上，2004~2008 年间将有 14 套大于 500kt/a 装置投产，最大规模为 1320kt/a<sup>[6]</sup>。

生产的综合化可以使资源和能源得到充分、合理的利用，可以就地利用副产物和“废料”，将它们转化成有用产品，做到没有废物排放或排放最少。综合化不仅局限于不同化工厂的联合体，也应该是化工厂与其他工厂联合的综合性企业。例如火力发电厂与化工厂的联合，可以利用煤的热能发电，同时又可利用生成的煤气来生产化工产品；在核电站建化工厂，可以利用反应堆的尾热来使煤转变成合成气 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ )，用于生产汽油、柴油、甲醇以及许多  $\text{C}_1$  化工产品。

精细化不仅指生产小批量的化工产品，更主要的是指生产技术含量高、附加产值高的具有优异性能或功能的产品，并且能适应变化快的市场需求，不断改变产品品种和型号。化学工艺也更精细化，深入到分子内部的原子水平上进行化学品的合成，使产品的生产更加高效、节能、省资源。

#### (3) 多学科合作、技术密集型生产

现代化学工业是高度自动化和机械化的生产，并进一步朝着智能化发展。当今化学工业的持续发展越来越多地依靠采用高新技术迅速将科研成果转化为生产力，如生物与化学工程、微电子与化学、材料与化工等不同学科的相互结合，可创造出更多优良的新物质和

新材料；计算机技术的高水平发展，已经使化工生产实现了远程自动化控制，也将给化学品的合成提供强有力的智能化工具；将组合化学、计算化学与计算机相结合，可以准确地进行新分子、新材料的设计与合成，节省大量实验时间和人力。因此现代化学工业需要高水平、有创造性和开拓能力的多种学科不同专业的技术专家，以及受过良好教育及训练的、熟悉生产技术的操作和管理人员。

#### (4) 重视能量合理利用，积极采用节能工艺和方法

化工生产是由原料物质主要经化学变化转化为产品物质的过程，同时伴随有能量的传递和转换，必须消耗能量。化工生产部门是耗能大户，合理用能和节能显得极为重要，许多生产过程的先进性体现在采用了低能耗工艺或节能工艺。例如以天然气为原料的合成氨生产过程，在近年来出现许多低能耗工艺、设备和流程，也开发出一些节能型催化剂，已将每生产 1t 液氨的能耗由  $35.87 \times 10^6 \text{ kJ}$  降低至  $28.04 \times 10^6 \text{ kJ}$ 。那些耗能大的生产方法或工艺已经或即将遭到淘汰，例如聚氯乙烯单体的生产方法，过去氯乙烯是用乙炔与氯化氢合成，而乙炔由电石法制造，该工艺消耗大量电能，产生大量废渣，现已逐渐淘汰，由能耗和成本均较低的乙烯氧氯化法所取代。又如食盐溶液电解制烧碱和氯气的石棉隔膜法也是耗能大而生产效率低的工艺，现在已被先进的离子膜法取代。一些具有提高生产效率和节约能源前景的新方法、新过程的开发和应用受到高度重视，例如膜分离、膜反应、等离子体化学、生物催化、光催化和电化学合成等。

#### (5) 资金密集，投资回收速度快，利润高

现代化学工业的装备复杂，技术程度高，产品更新迅速，需要大量的投资。然而化工产品产值较高，成本低，利润高，一旦工厂建成投产，可很快收回投资并获利。化学工业的产值成为各国国民经济总产值指标的重要组成部分。

#### (6) 安全与环境保护问题日益突出

化工生产中易燃、易爆、有毒仍然是现代化工企业首要解决的问题，要采用安全的生产工艺，要有可靠的安全技术保障、严格的规章制度及其监督机构。创建清洁生产环境，大力发展绿色化工，采用无毒无害的方法和过程，生产环境友好的产品，这是化学工业赖以持续发展的关键之一。

### 1.3.2 化学工业发展的方向

随着人类生活和生产的不断发展，也带来了市场竞争激烈、自然资源和能源减少、环境污染加剧等问题，化学工业同样面临着这些问题的挑战，要走可持续发展的道路，必须做好以下几方面工作。

① 面向市场竞争激烈的形势，积极开发高新技术，缩短新技术、新工艺工业化的周期，加快产品更新和升级的速度。

② 最充分、最彻底地利用原料。除了发展大型的综合性生产企业，使原料、产品和副产品得到综合利用外，提倡设计和开发原子经济性反应。原子经济性概念是由美国化学家 B. M. Trost 在 1991 年首先提出的<sup>[5]</sup>，在反应中应该使原料中每一个原子都结合到目标分子即所需产物中，不需要用保护基团或离去基团，因而不会有副产物或废物生成。如氢甲酰化反应、甲醇羰基化制醋酸、Ziegler-Natta 聚合反应等均属于此类反应。原子经济性反应可以最大限度地利用原料，最大限度地减少废物的排放。

③ 大力发展绿色化工。包括采用无毒、无害的原料、溶剂和催化剂；应用反应选择性高的工艺和催化剂；将副产物或废物转化为有用的物质；采用原子经济性反应，提高原料中原子的利用率，实现零排放；淘汰污染环境和破坏生态平衡的产品，开发和生产环境友好产品等。

④ 化工过程要高效、节能和智能化。

#### ⑤ 实施废物再生利用工程。

欲将以上几方面付诸实现，需要所有化学家和化学工程师的艰苦努力，也需要多学科、多部门的精诚合作，更需依赖于科学的不断进步和高新技术的发展。

## 1.4 化学工业的原料资源和主要产品

### 1.4.1 化学工业的原料资源<sup>[3,4,6]</sup>

自然界中包括地壳表层、大陆架、水圈、大气层和生物圈等，其中蕴藏着的各类资源都有可作为化学加工的初始原料，自然资源有矿物、植物和动物，还包括空气和水。

矿物原料包括金属矿、非金属矿和化石燃料矿。金属矿多以金属氧化物、硫化物、无机盐类或复盐形式存在；非金属矿以各种各样化合物形态存在，其中含硫、磷、硼、硅的矿物储量比较丰富；化石燃料包括煤、石油、天然气、油页岩和油砂等，它们主要由碳和氢元素组成。虽然化石燃料中的碳只占地壳中总碳质量的 0.02%，却是最重要的能源，也是最重要的化工原料，目前世界上 85% 左右的能源与化学工业均建立在石油、天然气和煤炭资源的基础上。石油炼制、石油化工、天然气化工、煤化工等在国民经济中占有极为重要的地位。矿物是不可再生的资源，要节约利用。

生物资源是来自农、林、牧、副、渔的植物体和动物体，它们提供了诸如淀粉、蛋白质、油料、脂肪、糖类、木质素和纤维素等食品和化工原料，天然的颜料、染料、油漆、丝、毛、棉、麻、皮革和天然橡胶等产品也都取自植物或动物。它们的可繁殖性显示了这类资源可再生的优越性，开发以生物物质为原料生产化工产品的新工艺、新技术将是重要的课题之一。重要的是必须注意保护生态平衡，合理利用，让这些资源获得适合于它们繁衍和恢复的环境，形成良性循环。

“原料”概念不仅限于自然资源，经过某种化学加工得到的产品，往往是其他化学加工部门的原料；工业废渣、废液、废气以及人类用过的物质和材料，排放和废弃到环境会造成巨大的危害。然而，它们可作为再生资源，经过物理和化学的再加工，成为有价值的产品和能源。未来物质生产的特点之一将是越来越完善地和有效地利用这些“废料”和“垃圾”，建立可持续发展的循环经济。

### 1.4.2 化学工业的主要产品<sup>[6-14]</sup>

化学工业的部门极其广泛，相互关系密切，产品种类繁多。按学科类型分，化学工业包括无机化工、基本有机化工、高分子化工、精细化工和生物化工等分支。

#### 1.4.2.1 无机化工

大宗的无机化工产品有硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱、合成氨和氮、磷、钾等化学肥料，其中化肥产量在化工产品中位居首位，又以氮肥产量最高。

无机化工产品中还有应用面广、加工方法多样、生产规模较小、品种为数众多的无机盐，即由金属离子或铵离子与酸根阴离子组成的物质，例如硫酸铝、硝酸锌、碳酸钙、硅酸钠、高氯酸钾、重铬酸钾、钼酸铵等，约有 1300 多种<sup>[6]</sup>。

除盐类产品外，还有多种无机酸（磷酸、硼酸、铬酸、砷酸、氢溴酸、氢氟酸等）；氢氧化物（钾、钙、镁、铝、铜、钡、锂等的氢氧化物）；元素化合物（氧化物、过氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氢化物、氰化物等）；单质（钾、钠、磷、氟、溴、碘等）。

工业气体（氧、氮、氢、氯、氨、氩、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫等）也属于无机化工产品。

### 1.4.2.2 基本有机化工

从石油、天然气、煤等天然资源出发，经过化学加工可得到乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、合成气等产品，此类产品是有机化工基础原料，产量很大。这些产品经过各种化学加工，可以制成品种繁多、用途非常广泛的有机化工产品。有机化工基础原料及其产品的用途主要有三方面。

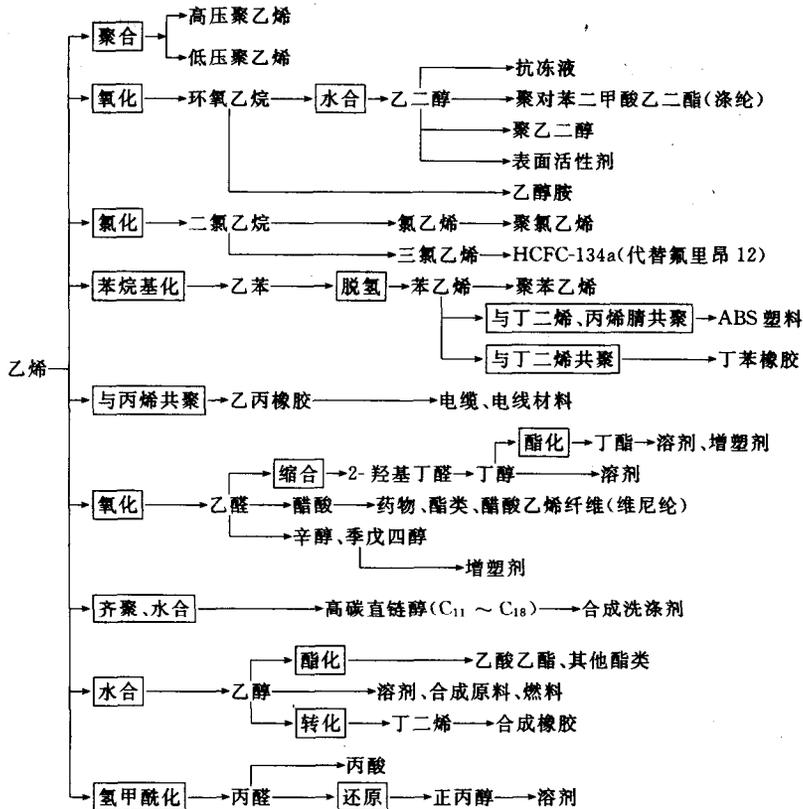
- ① 作为单体生产的塑料、合成橡胶、合成纤维和其他高分子化合物；
- ② 作为精细化工的原料和中间体；
- ③ 直接作为消费品，例如作溶剂、萃取剂、气体吸收剂、冷冻剂、防冻剂、载热体、医疗用麻醉剂、消毒剂等。

表 1-1~表 1-6 列举了由一些重要有机化工基础原料出发制得的基本有机化工产品及其深加工产品<sup>[10,11]</sup>。

乙烯用途分配比例为：

聚乙烯	环氧乙烷	二氯乙烷	苯乙烯	其他
40%~50%	11%~19%	14%~15%	8%~8.5%	13%~18%

表 1-1 由乙烯为原料生产的主要化工产品



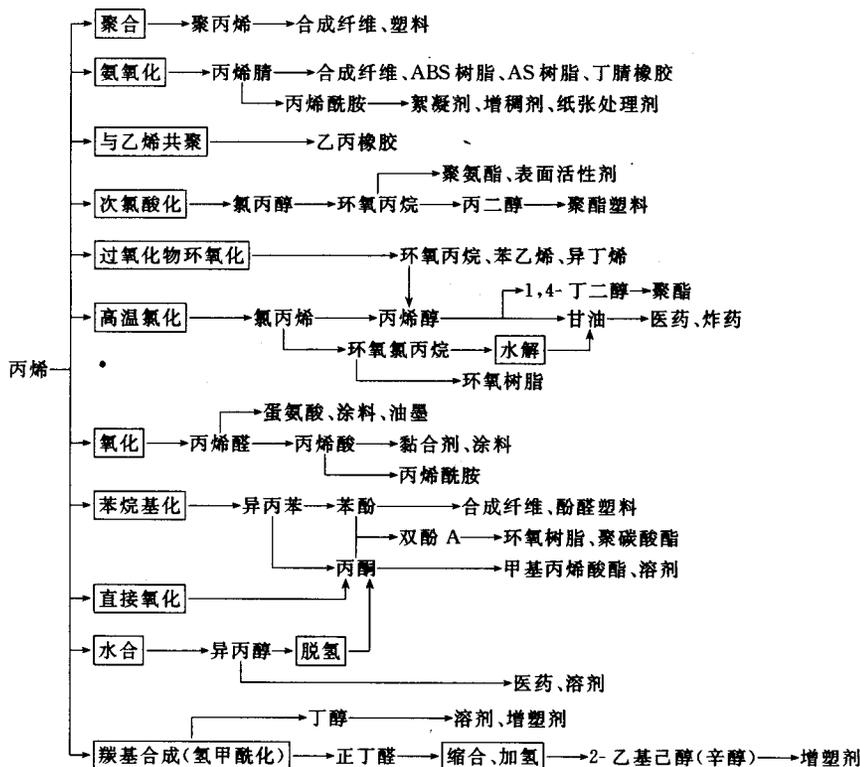
丙烯用途分配比例为：

聚丙烯	丙烯腈	环氧丙烷	异丙苯	异丙醇	其他
27%~33%	14%~17%	13%~14.5%	9%~11%	7%~14%	20%~24%

### 1.4.2.3 高分子化工

高分子化工的产品为高分子化合物及以其为基础的复合或共混材料制品。

表 1-2 由丙烯为原料生产的主要化工产品



高分子化合物是由单体经过加聚反应或缩聚反应而生成的聚合物，相对分子质量高达  $10^4 \sim 10^6$ 。按材料和产品的用途分，有塑料、合成橡胶、合成纤维、橡胶制品、涂料和胶粘剂等。高分子化工产品若按功能分有以下两大类。

(1) 通用高分子 此类产品产量大，应用面广。例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯；涤纶、腈纶、锦纶；丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶等。

(2) 特种高分子 此类产品包括能耐高温和能在苛刻环境中作为结构材料使用的工程塑料（聚碳酸酯、聚甲醛、聚芳醚、聚砜、聚芳酰胺、有机硅树脂和氟树脂等）；具有光电、压电、热电、磁性等物理性能的功能高分子；高分子分离膜；高分子催化剂；高分子试剂；高分子医药、医用高分子等。

近年来很重视高分子共混物、高分子复合材料等高性能产品的研究、开发和生产，诸如感光高分子材料；光导纤维；光致、电致或热致变色高分子材料；高分子液晶；具有电、磁性能的功能高分子；仿生高分子等。为了保护环境，生物降解高分子产品的研制也受到高度重视。

#### 1.4.2.4 精细化工

精细化工的产品多为各工业部门广泛应用的辅助材料、农林业用品和人民生活的直接消费品。相对于大宗化工原料产品而言，品种多、产量小，多数产品纯度高、附加产值高、价格贵。精细化工产品大多数为有机化学品，无机精细化学品相对较少。

由于世界各国对化工产品的分类方法不同，精细化工产品的范围亦不同。欧美国家把精细化工产品分为精细化学品和专用化学品，前者例如染料、农药、涂料、表面活性剂、医药等；后者例如农用化学品、油田化学品、电子信息用化学品、催化剂等。