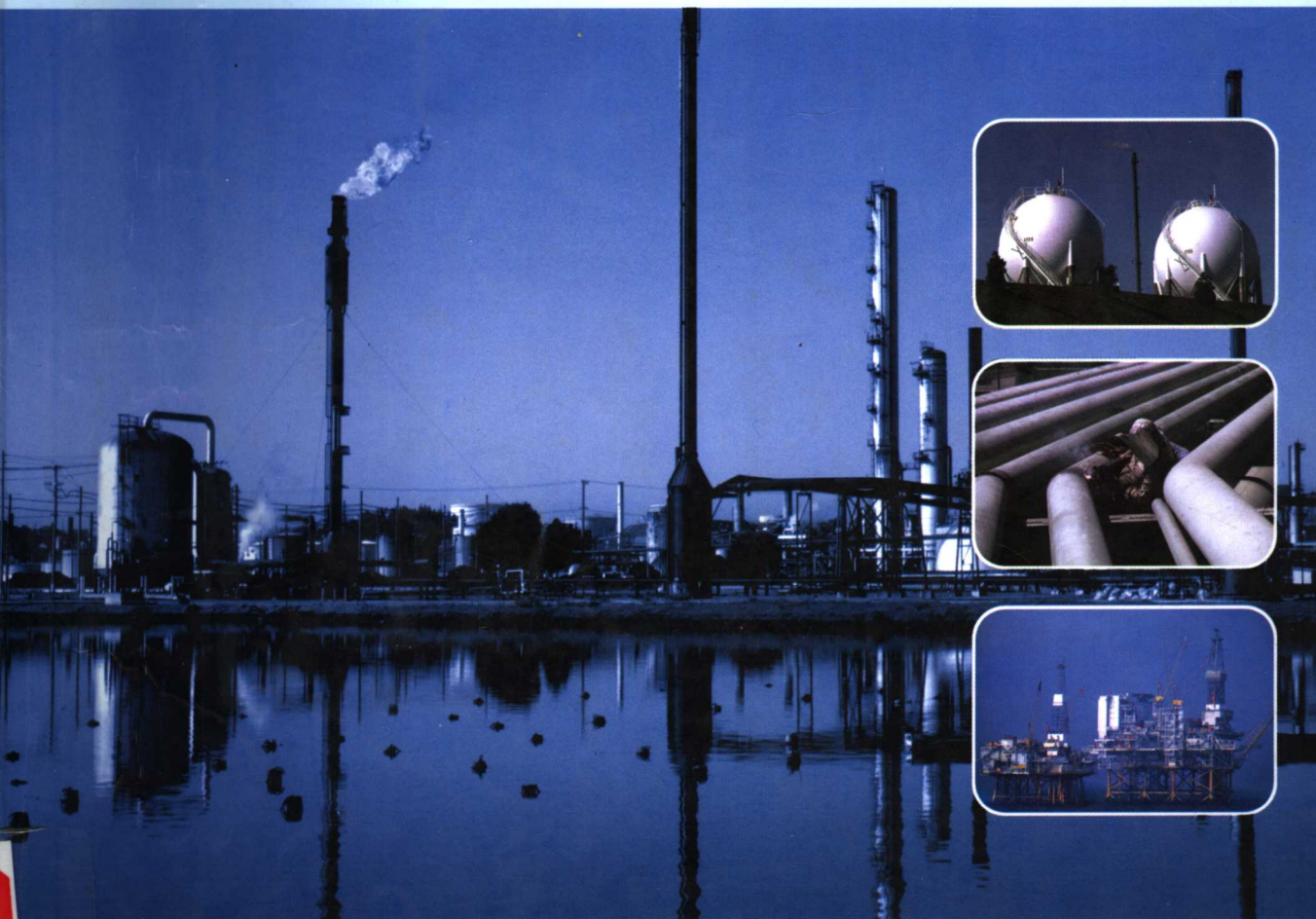


高等学校理工科规划教材

化工工艺学

HUAGONG GONGYI XUE

徐绍平 殷德宏 仲剑初/编著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科规划教材

化工工艺学

徐绍平 殷德宏 仲剑初 编著

郭树才 主审

大连理工大学出版社

© 徐绍平,殷德宏,仲剑初 2004

图书在版编目(CIP)数据

化工工艺学 / 徐绍平,殷德宏,仲剑初编著. —大连:大连理工大学出版社,2004.9

ISBN 7-5611-2686-7

I. 化… II. ①徐… ②殷… ③仲… III. 化工过程—工艺学—高等学校—教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 024260 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

电话:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84707961

大连业发印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:23.75 字数:559千字

印数:1~2000

2004年9月第1版

2004年9月第1次印刷

责任编辑:刘新彦

责任校对:杨莉

封面设计:宋蕾

定 价:35.00元

序

化工工艺学是研究由化工原料加工成化工产品的生产过程中涉及到的生产原理、生产方法、工艺流程及设备的一门工程科学,是化学理论与化工生产实践结合的产物,与化学工业的发展密切相关。

18世纪以前的制陶、酿造、冶炼等是古代化工工艺的代表。18世纪无机酸、碱、盐和煤化工,以及在此基础上的合成染料、医药、涂料工业是近代化学工业兴起的标志。现代化学工业起源于20世纪中叶,石油和天然气取代煤成为基本有机化学工业的主要原料。化学工业发展的特征之一是关键工艺技术的应用带来的革命性作用。高压催化合成氨、管式炉裂解、F-T合成技术等无疑是化学工业发展进程中的里程碑。这既是化工工艺学在化学工业中实践的结果,同时又极大地丰富了化工工艺学的内涵。化学工业发展的另一个显著特征是化工资源以及与其相关的化工工艺的更替和发展。由煤化工到石油和天然气化工的转变之后,化学工业又开始了向煤以及在更广泛意义上的由矿物资源向可再生资源路线的转变。可以预见,C1化工理论在这一转变过程中将发挥主导作用。当今化学工业的鲜明特征更表现在专门化、精细化、绿色化和人性化。化工工艺理论与化学工业联系更紧密,使理论和生产不断完善和发展。

几乎所有最重要的基本化工原料和基本化工产品都可从空气、水、化学矿、煤、石油、天然气以及生物质原料制取。本书从矿物原料出发,以无机化工、石油化工、煤化工为主线组织编写,切中基础,有特色,符合“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”精神和当前高等学校理工类化学工程与工艺专业课程设置的培养要求。

本书作者多年来一直从事相关的教学和科研工作。本书在吸收前人工作的基础上,融入作者教学及科研实践的成果。相信本书的出版对化工工艺学的教学及教材建设会有所裨益。

郭树才

2004 年 9 月

前 言

根据教育部 1998 年颁布的专业目录和拓宽专业的原则,新设立的化学工程与工艺专业,覆盖了现有的化学工程、化工工艺、高分子化工、精细化工、生物化工(部分)、工业分析、电化学工程和工业催化等专业,几乎包括化学工业的各个领域。其中化工工艺类包括无机化工、石油化工和煤化工的研究范围,涵盖了由矿物原料到一般化工产品的生产过程原理、方法和装备等,处于整个化学工业链的前端,是重要的基本化学工业。目前世界上超过 85% 的能源和化学工业均建立在石油、天然气、煤炭和化学矿物资源的基础上,化工工艺的重要性由此可略见一斑。

本书作为化学工程与工艺专业化工工艺专业课教材,结合现行专业设置特点,本着有所为、有所不为的原则,从矿物原料(包括化学矿物、煤炭、石油和天然气等)出发,以无机化工、石油化工和煤化工反应单元工艺为主线组织编写。在内容组织方面,在总结现有化工工艺学和化学工艺学教材的基础上,结合教学实践,适当增加了盐水体系相图、石油炼制和煤化学基础等方面的内容。在阐述各类化工过程时,注重工艺理论原理及工程实践应用,兼顾深度与广度,并努力反映相关领域的新工艺、新方法和新技术及其发展趋势。通过学习,使学生获得基本的化工工艺知识和解决化工工程实践问题

的素质,为其将来从事化工过程的研究、开发、设计、建设和管理奠定基础。

全书共 5 章,参与编写的教师有:徐绍平(第 1、5 章,第 2 章 2.3、2.4、2.5 节)、仲剑初(第 2 章 2.1、2.2 节,第 3 章)、殷德宏(第 2 章 2.3 节,第 4 章)。

本书由郭树才教授审阅。本书成稿得益于郭树才教授的指教和宝贵的修改意见。由于知识水平的局限,书中错误和缺点在所难免,恳请读者批评指正。

编著者

2004 年 9 月

目 录

- 第1章 绪论 /1
 - 1.1 由原料到化工产品 /1
 - 1.2 化工原料的变迁与化学工业发展趋势 /6
 - 1.3 化工工艺学的任务 /8
 - 参考文献 /9
- 第2章 化工原料及其初步加工 /10
 - 2.1 化学矿物 /10
 - 2.2 天然气 /11
 - 2.3 石油 /13
 - 2.3.1 原油常减压蒸馏 /13
 - 2.3.2 原油的二次加工 /15
 - 2.3.3 焦化 /22
 - 2.4 煤炭 /23
 - 2.4.1 煤的特征和生成 /24
 - 2.4.2 煤岩学及其应用 /27
 - 2.4.3 煤有机质的化学组成和结构 /30
 - 2.4.4 煤的一般性质 /33
 - 2.4.5 煤的分类 /44
 - 2.5 生物质 /48
 - 2.5.1 生物质构成和再生 /48
 - 2.5.2 生物质作为能源 /48
 - 2.5.3 生物质作为化工原料 /49
 - 参考文献 /50
- 第3章 无机化工单元工艺 /52
 - 3.1 盐水体系相图及其应用 /52
 - 3.1.1 概述 /52
 - 3.1.2 二元盐水体系相图及应用 /54
 - 3.1.3 三元盐水体系相图及应用 /57
 - 3.1.4 四元盐水体系相图及应用 /76
 - 3.2 合成氨 /87
 - 3.2.1 概述 /87
 - 3.2.2 原料气的制备 /89
 - 3.2.3 原料气的净化 /95
 - 3.2.4 氨的合成 /109
 - 3.3 无机化学矿物加工利用 /116
 - 3.3.1 概述 /116
 - 3.3.2 化学矿物加工的方法和原理 /116
 - 3.3.3 无机化学矿物加工利用 /121
 - 3.4 无机酸、碱及化学肥料 /134
 - 3.4.1 硫酸与硝酸 /134
 - 3.4.2 纯碱与烧碱 /144
 - 3.4.3 化学肥料 /153
 - 参考文献 /160
- 第4章 石油化工单元工艺 /161
 - 4.1 烃类裂解 /161
 - 4.1.1 裂解反应和反应机理 /161
 - 4.1.2 裂解原料与工艺条件讨论 /166
 - 4.1.3 管式裂解炉及裂解工艺流程 /171
 - 4.1.4 裂解气的净化与分离 /179
 - 4.1.5 裂解气的压缩与制冷系统能量利用 /188
 - 4.1.6 裂解气深冷分离流程 /193
 - 4.1.7 裂解气分离系统主要评价指标 /195
 - 4.2 芳烃转化及生产 /200
 - 4.2.1 概述 /200
 - 4.2.2 芳烃转化反应的化学过程 /203
 - 4.2.3 芳烃的歧化和烷基转移 /205
 - 4.2.4 C₈芳烃的异构化 /210
 - 4.2.5 芳烃的烷基化 /213
 - 4.2.6 芳烃的脱烷基化 /218
 - 4.2.7 C₈芳烃的分离 /220
 - 4.3 催化加氢与脱氢过程 /225
 - 4.3.1 概述 /226
 - 4.3.2 催化加氢、脱氢反应的一般规律 /227
 - 4.3.3 CO加氢合成甲醇 /232
 - 4.3.4 乙苯催化脱氢制苯乙烯 /239
 - 4.4 催化氧化 /242
 - 4.4.1 概述 /242
 - 4.4.2 均相催化氧化 /243
 - 4.4.3 非均相催化氧化 /250
 - 4.5 羰基化反应 /258
 - 4.5.1 羰基合成反应类型 /258
 - 4.5.2 丙烯氢甲酰化合成(丁)辛醇 /261
 - 4.5.3 甲醇羰化反应合成醋酸 /263
 - 4.6 反应过程的物料及热量衡算 /266

4.6.1 反应过程的物料衡算基础 /267	5.3.2 炼焦配煤 /291
4.6.2 反应过程的热量衡算基础 /270	5.3.3 煤在炭化室内的成焦过程 /292
参考文献 /271	5.3.4 现代焦炉 /294
第5章 煤化工单元工艺 /272	5.3.5 焦炉热工基础 /296
5.1 煤的热分解 /272	5.3.6 高温炼焦的发展 /301
5.1.1 煤的热解过程 /272	5.3.7 焦化产品的回收和加工 /304
5.1.2 煤的热解机理及动力学研究 /273	5.3.8 煤焦油加工 /316
5.1.3 影响煤热解过程的因素 /278	5.4 煤的气化 /327
5.1.4 煤的快速热解 /280	5.4.1 煤气化原理 /327
5.2 煤的低温干馏 /284	5.4.2 煤气化工艺 /332
5.2.1 煤的干馏 /284	5.4.3 煤气化技术的应用 /351
5.2.2 煤低温干馏产品 /284	5.5 煤的液化 /354
5.2.3 煤低温干馏工艺 /285	5.5.1 煤的直接液化 /354
5.3 煤的高温干馏 /289	5.5.2 煤的间接液化 /362
5.3.1 焦炭 /289	参考文献/371

第1章 绪论

1.1 由原料到化工产品

化学工业(chemical industry)泛指生产过程中化学方法占主要地位的制造业。由原料到化工产品的转化工艺,即化工工艺(chemical technology),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。

用做化工生产的原料,称为化工原料,可以是自然资源,也可以是化工生产的阶段产品。例如,由食盐生产纯碱、烧碱、氯气和盐酸;由硫铁矿生产硫酸;由煤或焦炭生产合成氨、硝酸、乙炔和芳烃;由石油和天然气生产低级烯烃、芳烃、乙炔、甲醇和合成气($\text{CO} + \text{H}_2$);由淀粉或糖蜜生产酒精、丙酮和丁醇等。其中,硫酸、盐酸、硝酸、烧碱、纯碱、合成氨、工业气体(如氧、氮、氢、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫等)等无机物,乙炔、乙烯、丙烯、丁烯(丁二烯)、苯、甲苯、二甲苯、萘、苯酚和醋酸等有机物,经各种反应途径,可衍生出成千上万种无机或有机化工产品、高分子化工产品和精细化工产品,故又将它们称之为基础化工原料。

由基础化工原料制得的结构简单的小分子化工产品称做一般化工原料。例如,各种无机盐和无机化学肥料,各种有机酸及其盐类、醇、酮、醛和酯等。它们可直接作为商品出售,例如氧化铁红(Fe_2O_3)、锌钡白(俗称立德粉,是硫化锌和硫酸钡的混合物)等无机盐用做颜料和染料,氟里昂(Freon,甲烷和乙烷的氟、氯或溴代化合物)用做制冷剂和气雾剂,丙烯酸酯用做建筑用涂料原料,氯化石蜡用做阻燃材料,丙酮用做工业溶剂等;也可作为原料继续参与化学反应制造大分子或高分子化合物,例如各种有机染料和颜料、医药、农药、香料、表面活性剂、合成橡胶、塑料、化学纤维等。

基础化工原料和一般化工原料统称为基本化工产品。

除利用一般的无机和有机反应外,工业上还可通过生化反应来生产化工产品。这一类产品统称为生化制品。例如利用微生物发酵和生物酶催化(又称酶促),可以制得乙醇、丙酮、丁醇、柠檬酸、谷氨酸、丙烯酸胺、各类抗生素药物、人造蛋白质、油脂、调味剂(如味精等)、食品添加剂和加酶洗涤剂。随着科学技术的发展,利用生化反应制取的有机化工产品品种将愈来愈多。

到目前为止,已发现和人工合成的无机和有机化合物品种在2000万种以上,作为商品出售的有8万余种,而与工农业生产、国防建设和人们日常生活密切相关的产品仅4000种左右。其中有的产品产量(吨位)极大,年产亿吨以上的就有硫酸、化肥和塑料等。有的则很小,每年仅需几吨甚至几千克,例如染料,医药中的抗生素、干扰素等。

化工原料可区分为有机原料和无机原料。前者包括石油、天然气、煤和生物质等;后者指空气、水、盐、无机非金属矿物和金属矿物等。

石油、天然气和煤等有机原料同时又都是矿物能源或化石燃料,在过去、现在和将来相当长时期都是构成能源的主体。因此,对化学工业来说,化石燃料的供应情况和价格对化学工业有重大的影响。

最重要的基本无机化工产品可用空气、焦炭(或者其他的含碳产品)、水、石灰、岩盐、磷石灰、硫和黄铁矿等原料制取。无机原料与基本无机化工产品之间的关系如图 1-1 所示。

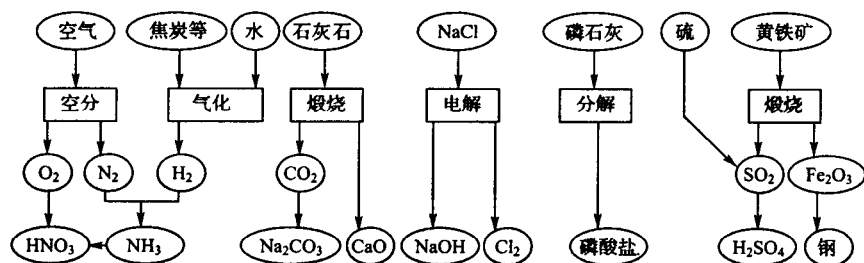


图 1-1 无机化工的重要原料

硫酸是最重要的基本无机化工产品,其次为氧和氨。重要的工业原料钢和石灰石(CaO+助熔剂)也一起列入图 1-1 中。

重要的无机化工的终产品种类有:化肥、金属材料、无机非金属材料、无机颜料、催化剂、无机聚合物等。

基本有机化工产品主要是以石油、天然气、煤和生物质为原料制得。传统的途径主要是利用石油、天然气和煤加工时生成的副产物(图 1-2)。基本有机化工产品的价格和供应情况与原料价格和原料的加工结构密切相关。

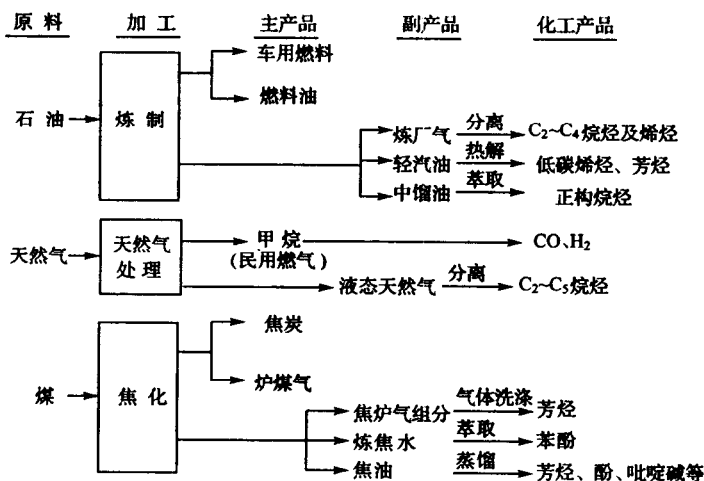


图 1-2 由石油、天然气、煤加工副产物所得化工产品

需要说明的是,用做化工原料的化石燃料只是一小部分,大部分则作为能源消费了。从化学的观点看,这是对宝贵资源的一种浪费。

图 1-3~图 1-8 列举了由一些重要有机基础原料出发制得的基本有机化工产品及其深加工产品。

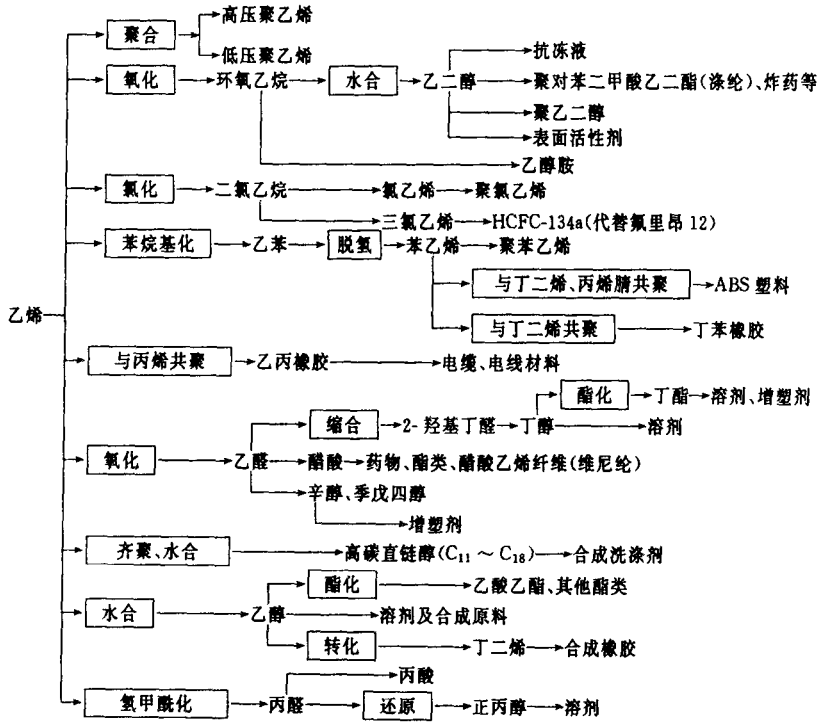


图 1-3 由乙烯为原料生产的主要化工产品

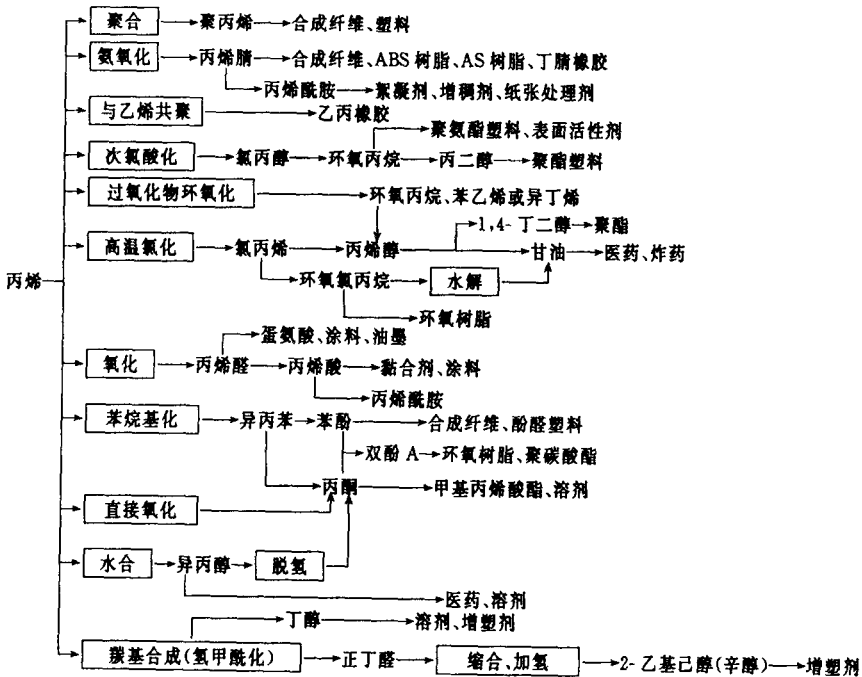


图 1-4 由丙烯为原料生产的主要化工产品

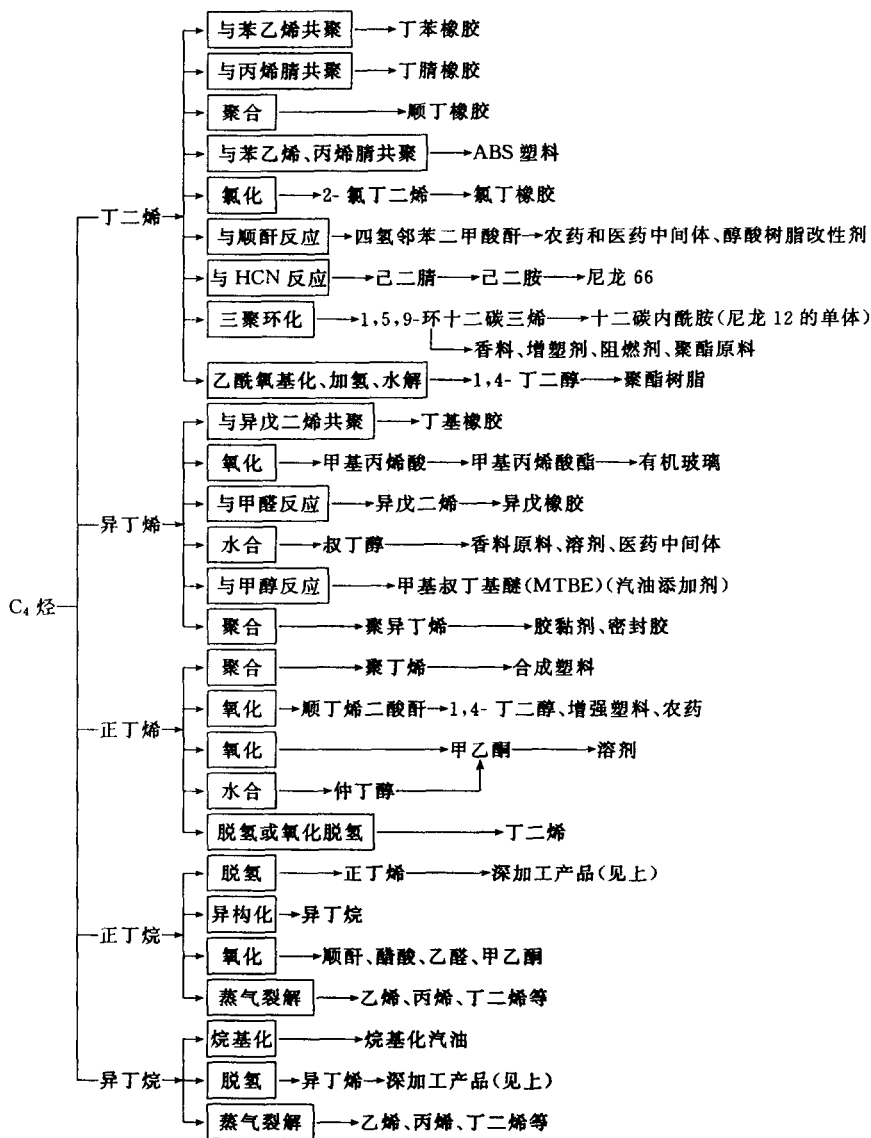


图 1-5 由 C₄ 烃类为原料生产的主要化工产品

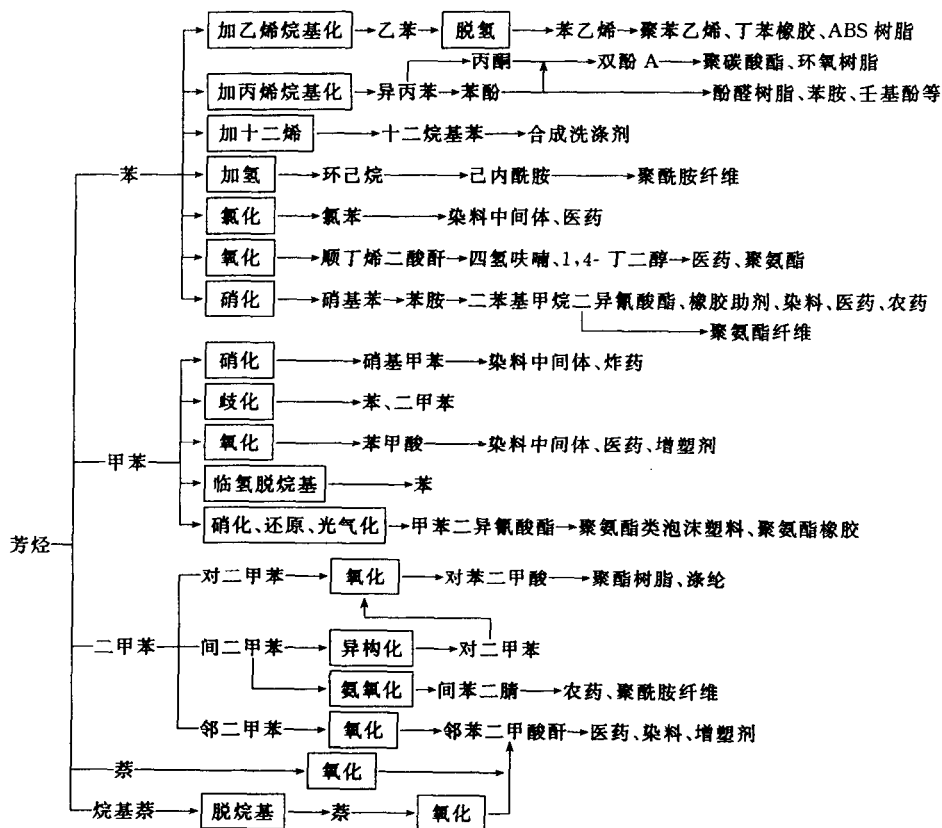


图 1-6 由芳烃为原料生产的主要化工产品

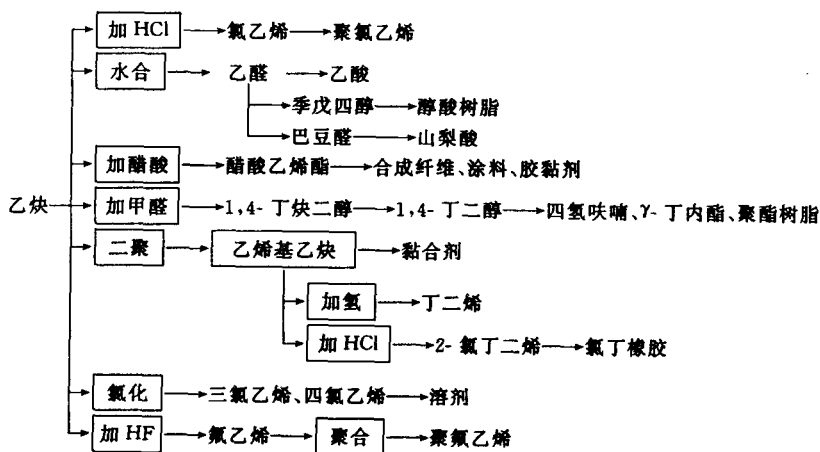


图 1-7 由乙炔为原料生产的主要化工产品

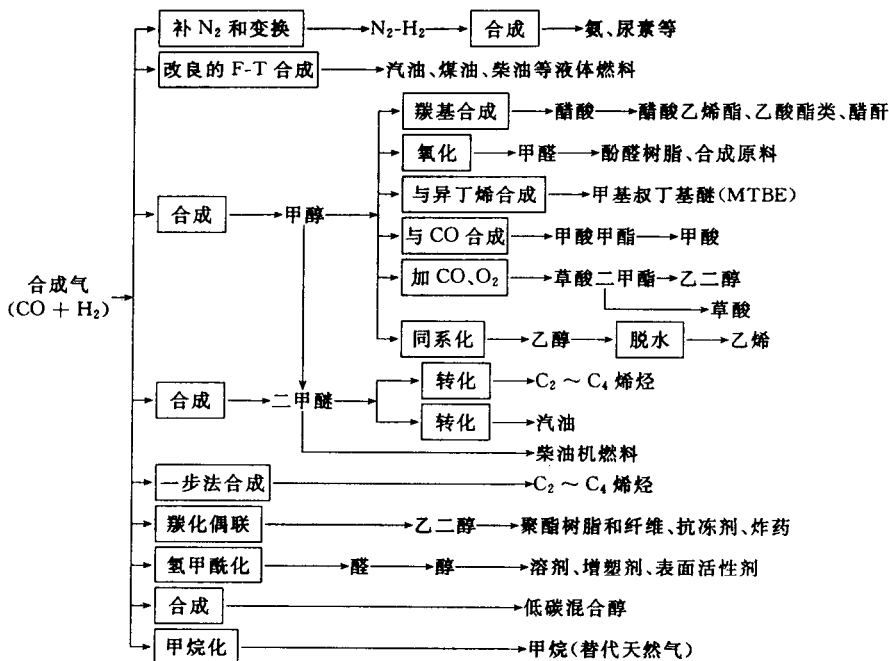


图 1-8 由合成气为原料生产的主要化工产品

由原料到基本化工产品的过程构成了化学工业链的基础,其产值在整个化学工业中的比重在一定时期内不一定是最高的,但其重要性却是不容置疑的。

1.2 化工原料的变迁与化学工业发展趋势

化学工业是应人类生活和生产的需要而发展起来的,化工生产的发展也推动了社会的进步。

18 世纪以前,化工生产均为作坊式手工工艺。如早期的制陶、酿造、冶炼等,是古代化学工艺的代表。

近代化学工业兴起于 18 世纪初,其标志是无机酸、碱、盐和煤化工,以及在此基础上的合成染料、医药、涂料工业。

首先建立起来的是无机化学工业。1791 年路布兰发明了以芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、石灰石和煤为原料,经煅烧和浸取生产纯碱的方法,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。1859 年铅室法生产硫酸获得成功;1892 年电解食盐水生产氯气和烧碱的工业装置投入生产。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。

随着冶金和城市煤气工业的发展,在 18 世纪末建立了以煤焦油为原料的有机化学工业体系,人类进入了以合成染料、农药、香料、医药、炸药等为标志的化学合成的时代。利用由煤焦油中分离出来的苯、甲苯、二甲苯、苯酚、萘和蒽等有机物合成了一系列有机化工产

品。例如,由苯经硝化制得硝基苯,继而合成苯胺和苯胺紫,后者是由人工合成的第一只染料;再如,以萘或蒽为原料制得蒽醌,继而开发成功了蒽醌系列染料。又例如,由苯酚合成水杨酸,继而制得阿司匹林;由苯酚合成水杨醛,继而制得多种香料;由甲苯合成 TNT 炸药等。1888 年用焦炭和生石灰制得电石,继而得到乙炔;用煤造气制 CO 和 H₂ 获得成功。

古代和近代化学工业是以改变天然产物为特征,而现代化学工业则以合成产品为标志。根据原料的变迁,现代化学工业可简单地划分为两个阶段:19 世纪末到 20 世纪 50 年代,以煤为原料,经煤焦油和电石乙炔,进一步生产有机化学品的时代;20 世纪 50 年代开始的以石油和天然气为原料合成有机化学品的新时期。

20 世纪初,F·哈伯发明了合成氨技术,并于 1913 年在 C·博施的主持下建成世界上第一个合成氨厂,促使氮肥及炸药等工业迅速发展。合成氨的氢源来自水煤气。

自 20 世纪初期以来,石油和天然气得到大量开采和利用,为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,标志着石油化工的兴起。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。石油化工突飞猛进地发展,很快便取代了煤在有机化工中的统治地位。目前,世界上有机化工产品的 80%~90% 来自石油和天然气,石油化工已成为现代化学工业的重要支柱。化工原料路线的改变,大大促进了基本化学工业的发展。

高分子化工也由煤焦油和电石乙炔原料路线转到石油原料路线。在 1931 年氯丁橡胶实现工业化和 1937 年聚己二酸乙二胺(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。

由 20 世纪末进入 21 世纪初,以产品批量小、品种多、功能优良、附加值高为特征的精细化工,由化学工程与生物技术相结合形成的具有宽广发展前景的生物化工,以及以复合结构材料(例如航天、汽车、电子、能源等领域所需的高性能碳纤维复合材料,陶瓷复合材料和金属基树脂复合材料)、信息材料(例如磁盘、磁带的基膜和磁性介质,光盘,光导纤维及其涂膜材料,硅系高分子功能材料等)、纳米材料(由粒度 1~100 nm 的颗粒构成的固态聚集体,具有优于普通材料对光、电、磁的反应和机械、催化性能)以及高温超导材料等为代表的化工新材料的开发与生产也很快发展起来,给化学工业增添了新的活力,并成为新的重要的经济增长点。

化石燃料既是能源,又是化学工业的原料。化学工业的发展,包括原料和技术路线的变迁,都与能源结构的演变紧密相关。石油和天然气的储/采比远低于煤炭是不争的事实。20 世纪 70 年代以来,在石油能源危机的影响下,在世界范围内开展了开发新化工原料的研究工作,其中一碳(C₁)化工新技术受到普遍重视。随着 F-T 合成技术、Mobil 法合成汽油技术的发展和甲醇车用燃料的实现,基于煤的 C₁ 化工技术使煤在基本有机化工中的地位不断提高,煤化工的复兴和以煤代油将变得不再遥远。

化石燃料是不可再生的。从这个意义上讲,用可再生资源,如生物质,替代化石燃料成为主要的化工原料是不可逆转的趋势。

1.3 化工工艺学的任务

化工工艺学是研究由化工原料加工成化工产品的化工生产过程的一门科学,内容包括生产方法、原理、流程和设备。

化工工艺具有个别生产的特殊性,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同时,也要采用不同的化工工艺。例如,根据化学反应类型和特点,或原料和生产产品的不同,化工工艺学又可细分为无机化工工艺学、石油化工工艺学、煤化工工艺学、高分子化工工艺学、精细化工工艺学和生物化工工艺学等。尽管如此,化工工艺学所涉及的范畴是相同的。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(反应器和其他)的作用、结构和操作,催化剂的选择和使用,其他物料的影响,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比和环境评价等问题。

本教材的内容涵盖了无机化工工艺学、石油化工工艺学和煤化工工艺学。

化工工艺学与化学工业的发展紧密联系在一起,相互依存,相互促进。

早期化工生产仅处于感性认识的水平。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,如波义耳气体定律,拉瓦锡物质不灭定律,道尔顿原子学说等,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,从而产生了化工工艺学这门学科。

化学工业的发展不断赋予化工工艺学新的内涵。例如,伴随路布兰法制碱产生的洗涤、结晶、过滤、干燥、煅烧等化工单元过程的原理;又如合成氨工艺是工业上实现高压催化反应的一个里程碑,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。在以煤焦油、电石乙炔和煤基合成气为原料合成有机化学品的时代,建立了诸如缩合、聚合、酶反应和羰基合成等新的反应单元工艺,并对某些反应单元工艺可以作出半定量或定量的描述。热力学的发展日臻完善,化学反应动力学的蓬勃发展,各种高效反应器相继开发出来,使各种反应单元工艺得到进一步的改良,提高了生产效率,改进了产品质量,取得了明显的经济效益。所有这些成果都大大推动了化学工业的发展。伴随石油和天然气取代煤成为有机合成的主要原料,更新、更先进的反应单元相继建立。有机合成一改过去无休止实验的局面,应用了“分子设计”(合成物分子设计)理论,使合成产品快速、完美地得以实现。与此类似,催化剂的研制和开发采用了“催化剂分子设计”,使催化剂的研制和开发时间大为缩短,品质大为提高。原料路线的改变,大大促进了化工工艺学的发展。

进入 21 世纪,随着化学工业的发展,化工工艺学迎来新的发展并有了新的特征,突出表现在化工产品的精细化和个性化、原料路线转变以及发展绿色化工工艺等。化工产品的精细化和个性化要求化工工艺也要精细化和个性化,表现在必须根据用户要求、资源、设备、技术和管理等条件,开发最经济、最有效的新的化工工艺,以及对生产控制更高和更精细的要求。以储量相对丰富的煤炭和可再生的生物质取代石油和天然气是 21 世纪化工