



普通高等教育“十二五”规划教材

# 化工工艺学

傅承碧 沈国良 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十二五”规划教材

# 化工工艺学

傅承碧 沈国良 主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书内容主要包括化工生产基础、石油加工、烯烃及其下游化工产品生产工艺、芳烃及其下游化工产品生产工艺、煤化学加工及产品、碳一化学及产品以及无机化工产品生产工艺。书中从化工生产工艺角度出发,重点阐明化工产品生产的基本概念和基本理论,介绍典型化工产品的生产方法与工艺原理、典型流程、关键设备、工艺条件以及一些化工生产问题及案例分析。

本书适用作高等学校化工类专业教材,对化工专业技术人员也有较高的参考价值。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工工艺学/傅承碧,沈国良主编.  
—北京:中国石化出版社,2014.1  
普通高等教育“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-5114-2562-1

I. ①化… II. ①傅… ②沈… III. ①化工过程-生  
产工艺-高等学校-教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 299593 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 19.5 印张 488 千字

2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

定价:48.00 元

# 前 言

本书是基于“教育部卓越工程师教育培养计划”，培养造就一大批工程实践能力强、适应社会经济发展需要的高素质工程技术应用型化工类专业人才，根据课程教学改革的需要编写的适用于化工专业本科生化工工艺学课程教材。

为了实施化学工程与工艺专业卓越工程师培养教育计划，编者所在学校遵循“行业指导、校企合作、分类实施、形式多样”的教学和培养原则，联合有关部门和单位制定了相应的培养计划，提出行业领域人才培养需求，指导化学工程与工艺专业教学。与中国石油辽阳石化分公司合作，在本行业领域实施卓越计划，对化学工程与工艺专业理论教学进行改革，采取“请进来”、“走出去”相结合的教学模式，使大学生在本科阶段就能了解到将来可能从事专业的实际问题 and 解决方法，培养实践综合能力更强、素质更高的化学工程与工艺工程技术应用型人才。

辽阳石化分公司是我国 20 世纪 70 年代建成的大型炼油、化工、化纤基地。炼油部分有常减压蒸馏、加氢裂化、加氢脱硫、延迟焦化等生产装置；烯烃部分有炔类热裂解、固定床催化重整、环氧乙烷与乙二醇、聚乙烯、聚丙烯等生产装置；芳烃部分有移动床催化重整、芳烃分离、甲苯歧化、 $C_8$  芳烃异构化、对苯二甲酸、聚酯等生产装置；化工部分有苯加氢、环己醇(酮)、己二酸、己二腈、尼龙 66 等生产装置。这些生产装置为学生提供了难得的石油加工和石油化工全方位的学习和实践平台。因此，本书的编写体系和内容主要以炼油 - 乙烯 - 芳烃为主线，紧扣或围绕这些生产装置展开。

本书编者具有多年丰富的化工专业的教学经验和化工厂的实践经验，编写内容精选、过程叙述通俗易懂，尽可能减少同类教材中较深的纯理论性内容，学生容易掌握，也适于化工专业的专科学学生学习。本书内容按照由基本原料通过中间产品到最终产品的顺序编写，每一生产单元的内容都包括其物理化学性质、用途、生产原理、热力学和动力学影响、能量合理应用和回收以及三废处理等。

为了深化学生对化工生产过程本质的理解，强化学生化工操作能力的培养，

编者在编写过程中尽可能通过加强基础、面向实际、引导思维、启发创新，使学生能获得广博的化学工艺知识，增加了一些工厂中可能出现的实际问题及其分析和解决方法，培养理论联系实际的能力，为其将来从事化工过程的开发、设计、建设和科学管理打下牢固的化学工艺基础。

通过本门课程学习，能培养学生应用已学过的化工基础理论解决工程实际问题的能力，以便在生产与开发研究工作中开拓思路，触类旁通，灵活运用，不断开发应用新技术、新工艺、新产品和新设备，更好地为社会服务。

本书由傅承碧、沈国良主编。全书共分11章，其中第1章、第2章、第3章由傅承碧执笔，第4章和第5章由沈国良执笔，第6章和第11章由宋菊玲执笔，第7章由傅承碧、傅洪执笔，第8章、第9章和第10章由徐铁军执笔。全书由沈国良审定。

本书编写中，辽阳石化分公司炼油厂侯杰、吴文涛，乙烯厂吴伟、米海田，芳烃厂刘以创、傅洪提供了部分素材并参加了审稿，提出了宝贵的意见，在此表示衷心感谢！由于编者的水平有限，书中必定有许多不当之处，恳请读者指正，提出宝贵意见。

# 目 录

<b>第1章 绪论</b> .....	( 1 )
1.1 化工原料和化工产品 .....	( 1 )
1.2 原料加工过程 .....	( 2 )
1.3 分离净化技术 .....	( 3 )
1.3.1 精馏 .....	( 4 )
1.3.2 吸收 .....	( 5 )
1.3.3 萃取 .....	( 5 )
1.3.4 吸附 .....	( 5 )
1.3.5 干燥 .....	( 5 )
1.3.6 结晶 .....	( 5 )
1.3.7 膜分离 .....	( 6 )
1.4 化学反应器 .....	( 6 )
1.4.1 反应器的分类 .....	( 6 )
1.4.2 常用化学反应器 .....	( 8 )
1.5 工业催化剂及催化作用 .....	( 11 )
1.5.1 催化剂定义与催化作用特征 .....	( 11 )
1.5.2 催化反应和催化剂的分类 .....	( 14 )
1.5.3 固体催化剂的组成与结构 .....	( 15 )
1.5.4 催化剂的催化性能 .....	( 16 )
1.5.5 催化剂的失活与再生 .....	( 17 )
1.6 本书的编写体系和内容 .....	( 18 )
<b>第2章 石油炼制及其产品</b> .....	( 19 )
2.1 原油常减压蒸馏 .....	( 19 )
2.1.1 原油的性质与组成 .....	( 19 )
2.1.2 原油的杂质及其危害 .....	( 20 )
2.1.3 原油的预处理 .....	( 20 )
2.1.4 原油的蒸馏 .....	( 22 )
2.2 原油的二次加工 .....	( 24 )
2.2.1 裂化 .....	( 25 )
2.2.2 重整 .....	( 34 )
2.2.3 焦化 .....	( 34 )
2.2.4 炼厂气加工 .....	( 35 )

<b>第3章 热裂解—烯烃生产工艺</b> .....	(36)
3.1 烯烃的性质和用途 .....	(36)
3.1.1 乙烯及其他烯烃的性质 .....	(36)
3.1.2 乙烯和丙烯的主要用途 .....	(36)
3.1.3 乙烯及其他烯烃的来源 .....	(36)
3.2 烃类热裂解 .....	(37)
3.2.1 烃类热裂解的原料 .....	(37)
3.2.2 热裂解过程的化学反应 .....	(37)
3.2.3 烃类热裂解影响因素 .....	(42)
3.2.4 管式裂解炉 .....	(45)
3.2.5 裂解工艺流程 .....	(52)
3.2.6 裂解系统主要设备的操作与控制 .....	(53)
3.3 裂解气的净化与分离 .....	(56)
3.3.1 裂解气的净化与压缩 .....	(57)
3.3.2 裂解气深冷分离 .....	(68)
3.3.3 裂解气深冷分离操作条件 .....	(72)
3.3.4 裂解气深冷分离系统的节能技术 .....	(76)
3.4 裂解装置生产事故案例分析 .....	(79)
<b>第4章 乙烯主要衍生产品生产</b> .....	(82)
4.1 乙醇 .....	(82)
4.1.1 乙醇的性质 .....	(82)
4.1.2 乙醇的用途 .....	(82)
4.1.3 乙醇的生产方法 .....	(83)
4.1.4 乙醇的生产工艺 .....	(85)
4.2 乙醛 .....	(87)
4.2.1 乙醛的性质和用途 .....	(87)
4.2.2 乙烯液相直接氧化法生产原理 .....	(88)
4.2.3 乙烯液相直接氧化工艺 .....	(90)
4.3 环氧乙烷 .....	(91)
4.3.1 环氧乙烷性质 .....	(92)
4.3.2 环氧乙烷的用途 .....	(92)
4.3.3 环氧乙烷的生产方法 .....	(92)
4.3.4 直接氧化法环氧乙烷生产工艺 .....	(94)
4.4 乙二醇 .....	(100)
4.4.1 乙二醇的性质 .....	(100)
4.4.2 乙二醇的用途 .....	(100)
4.4.3 乙二醇的合成工艺 .....	(100)
4.5 聚乙烯 .....	(102)
4.5.1 聚乙烯的性质和用途 .....	(102)

4.5.2	聚乙烯的分类 .....	(103)
4.5.3	烯烃的定向聚合催化剂及络合催化机理 .....	(103)
4.5.4	聚乙烯生产工艺 .....	(104)
<b>第5章</b>	<b>丙烯主要衍生产品生产工艺</b> .....	<b>(110)</b>
5.1	丙烯腈 .....	(110)
5.1.1	丙烯腈的性质和用途 .....	(110)
5.1.2	丙烯腈的生产方法 .....	(110)
5.1.3	丙烯氨氧化生产丙烯腈原理 .....	(111)
5.1.4	生产流程和工艺条件 .....	(113)
5.2	环氧丙烷 .....	(116)
5.2.1	环氧丙烷的性质 .....	(116)
5.2.2	环氧丙烷的用途 .....	(116)
5.2.3	环氧丙烷的生产方法 .....	(116)
5.2.4	共氧化法生产环氧丙烷的工艺 .....	(118)
5.3	聚丙烯 .....	(119)
5.3.1	聚丙烯的性质和用途 .....	(119)
5.3.2	聚丙烯的立构规整结构 .....	(120)
5.3.3	聚丙烯定向聚合催化剂及其催化机理 .....	(120)
5.3.4	聚丙烯的生产工艺 .....	(121)
<b>第6章</b>	<b>丁二烯及其衍生产品生产工艺</b> .....	<b>(125)</b>
6.1	丁二烯 .....	(125)
6.1.1	丁二烯的性质和用途 .....	(125)
6.1.2	丁二烯的生产方法 .....	(125)
6.1.3	丁烯氧化脱氢制丁二烯工艺 .....	(126)
6.2	甲基叔丁基醚 .....	(128)
6.2.1	甲基叔丁基醚的性质 .....	(128)
6.2.2	甲基叔丁基醚的用途 .....	(128)
6.2.3	甲基叔丁基醚的生产工艺 .....	(128)
6.3	丁(辛)醇 .....	(130)
6.3.1	丁(辛)醇的性质和用途 .....	(130)
6.3.2	丁(辛)醇(醛)生产方法 .....	(131)
6.3.3	丙烯羰基合成丁(辛)醇(醛)工艺 .....	(132)
<b>第7章</b>	<b>催化重整——芳烃生产工艺</b> .....	<b>(135)</b>
7.1	芳烃的性质和用途 .....	(135)
7.1.1	苯的性质和用途 .....	(135)
7.1.2	甲苯的性质和用途 .....	(135)
7.1.3	二甲苯的性质和用途 .....	(136)
7.2	芳烃来源 .....	(137)
7.3	催化重整 .....	(138)



7.3.1	催化重整原料及其预处理 .....	(138)
7.3.2	催化重整过程 .....	(142)
7.4	芳烃抽提 .....	(151)
7.5	芳烃分离 .....	(153)
7.5.1	混合芳烃的精馏 .....	(154)
7.5.2	间对二甲苯的分离 .....	(155)
7.6	芳烃的相互转化 .....	(157)
7.6.1	甲苯、C <sub>9</sub> 芳烃歧化生产二甲苯的工艺 .....	(158)
7.6.2	C <sub>8</sub> 混合芳烃异构化生产对二甲苯 .....	(160)
<b>第8章</b>	<b>芳烃主要衍生产品生产工艺</b> .....	<b>(163)</b>
8.1	苯乙烯 .....	(163)
8.1.1	苯乙烯的性质和用途 .....	(163)
8.1.2	苯乙烯生产方法简介 .....	(163)
8.1.3	乙苯催化脱氢生产苯乙烯 .....	(164)
8.2	对苯二甲酸 .....	(168)
8.2.1	对苯二甲酸的性质 .....	(168)
8.2.2	对苯二甲酸的用途 .....	(168)
8.2.3	对苯二甲酸的生产方法 .....	(168)
8.2.4	对苯二甲酸生产工艺 .....	(170)
8.3	聚酯 .....	(173)
8.3.1	聚酯纤维的性质和用途 .....	(173)
8.3.2	聚酯的生产方法 .....	(173)
8.3.3	聚酯生产的工艺流程和工艺条件 .....	(174)
8.4	环己烷 .....	(176)
8.4.1	环己烷的性质 .....	(176)
8.4.2	环己烷的用途 .....	(177)
8.4.3	环己烷的生产工艺 .....	(177)
8.5	环己醇(酮)、己二酸及尼龙66 .....	(179)
8.5.1	环己醇和环己酮的生产 .....	(179)
8.5.2	己二酸 .....	(180)
8.5.3	尼龙66 和尼龙6 .....	(181)
<b>第9章</b>	<b>煤化学加工及其产品</b> .....	<b>(184)</b>
9.1	概述 .....	(184)
9.2	煤的干馏 .....	(185)
9.3	煤的气化 .....	(190)
9.4	煤的液化 .....	(200)
9.5	煤的其他利用 .....	(205)
<b>第10章</b>	<b>碳—化学及其产品</b> .....	<b>(206)</b>
10.1	天然气化工 .....	(206)

10.1.1	天然气制合成氨的原料气	(206)
10.1.2	天然气制合成气	(206)
10.1.3	天然气热裂解制有机化工原料	(208)
10.2	费-托合成	(208)
10.2.1	合成气	(208)
10.2.2	合成气的净化	(209)
10.2.3	费-托合成原理及影响因素	(209)
10.2.4	反应器类型	(211)
10.2.5	费-托合成液体燃料工艺	(212)
10.3	一氧化碳加氢合成甲醇	(214)
10.3.1	一氧化碳加氢合成甲醇的反应	(214)
10.3.2	甲醇合成催化剂及反应条件	(215)
10.3.3	合成反应器的结构	(217)
10.3.4	一氧化碳加氢合成甲醇工艺	(218)
10.4	甲醇转化制汽油	(222)
10.4.1	MTG 的基本原理	(222)
10.4.2	MTG 反应器	(223)
10.4.3	MTG 工艺	(223)
10.5	甲醇制二甲醚	(225)
10.5.1	二甲醚性质与用途	(225)
10.5.2	二甲醚生产方法	(225)
10.6	CO 羰基化反应及其产品	(228)
10.6.1	羰基合成反应催化剂及反应机理	(228)
10.6.2	羰基合成反应类型与产物	(229)
10.6.3	羰基合成工艺	(230)
<b>第 11 章</b>	<b>无机化工产品生产工艺</b>	<b>(233)</b>
11.1	合成氨	(233)
11.1.1	合成氨原料和方法	(233)
11.1.2	合成氨原料气制造	(235)
11.1.3	合成氨原料气的净化	(242)
11.1.4	氨的合成	(258)
11.2	硫酸	(263)
11.2.1	硫酸的性质和用途	(263)
11.2.2	硫酸的生产方法	(264)
11.2.3	硫铁矿制硫酸	(265)
11.3	硝酸	(272)
11.3.1	硝酸的性质和用途	(272)
11.3.2	氨的催化氧化制 NO	(273)
11.3.3	NO 氧化制 NO <sub>2</sub>	(275)

11.3.4	氮氧化物吸收制硝酸工艺	(277)
11.3.5	稀硝酸生产工艺流程	(279)
11.3.6	硝酸生产尾气的处理	(280)
11.3.7	浓硝酸的生产	(281)
11.4	纯碱	(283)
11.4.1	纯碱的性质和用途	(283)
11.4.2	纯碱的工业生产方法	(284)
11.4.3	氨碱法生产纯碱	(285)
11.4.4	联合法生产纯碱	(292)
11.5	烧碱	(296)
11.5.1	烧碱的性质和用途	(296)
11.5.2	电解食盐水溶液的基本原理	(296)
11.5.3	电解食盐水溶液生产烧碱工艺	(298)
参考文献		(302)

# 第 1 章 绪 论

化学工业在制造工业中有着非常重要的地位，它以自然界丰富的自然资源为原料，制造出成千上万种不同化工产品满足广大消费者的各种需要。化工产品生产技术是指将原料主要经过化学反应转变为产品的方法和过程，包括实现这一转变的其他化学和物理措施。这种由原料到化工产品的转化工艺，在高等学校的课程设置中被称为化工工艺。化工工艺学的基础除了反应动力学和热力学理论外，还涉及净化和分离设备与技术、化学反应器和催化剂的工业应用等，本章简单介绍。

## 1.1 化工原料和化工产品

最基本的化工原料是自然资源，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。

化工原料也可以是化工生产的阶段产品。例如，烧碱是食盐水电解的化工产品，它也是许多化工产品生产的化工原料；乙烯是石油裂解的化工产品，它又是生产聚乙烯的化工原料；合成气( $\text{CO} + \text{H}_2$ )是煤、天然气蒸汽转化的产物，它又是生产低级烯烃、芳烃、乙炔、甲醇的化工原料。其中，硫酸、盐酸、硝酸、烧碱、纯碱、合成氨、工业气体(如  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  等无机物)，乙炔、乙烯、丙烯、丁烯(丁二烯)、苯、甲苯、二甲苯、萘、苯酚和乙酸等有机物，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作一般化工原料。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。它们因可以直接使用而作为商品出售，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。

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。可以把化工产品分成两种类型：精细化工产品和基本化工产品。

精细化工产品的产量低，单种产品的生产能力每年仅几十吨至几千吨规模，但相对于基本化工产品有非常高的价值和价格。精细化工产品工厂通常以间歇式和多产品生产为特点。其产品有农业化工产品、染料、医药以及特殊聚合物等。

基本化工产品单套装置的生产能力能够达到每年几十万吨至几百万吨，工厂通常只生产单一产品，采用高自动化连续生产方式。这类产品既包括合成氨、硫酸、硝酸、氯碱等无机化工产品，也包括乙烯、丙烯等石化产品以及聚乙烯和聚丙烯通用高分子聚合物。这些产品的特点是生产技术成熟，自动化程度高，产量大，价格相对较低，因此被称为基本化工产品。

基本化工产品分为无机化工产品和有机化工产品两类。无机化工产品生产的原料品种很多，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，如制造金属、盐的各种金属矿和盐矿。而主要的基本有机化工产品生产的原料来源

单一，主要来自于化石燃料石油、天然气和煤，仅有一小部分来自于可再生资源生物质的碳水化合物和动植物油脂。

## 1.2 原料加工过程

不同化工产品的生产过程复杂程度不尽相同，但一般地可概括为如图 1-1 的三个主要步骤。

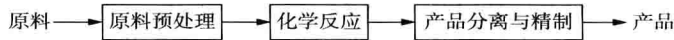


图 1-1 化工产品生产过程

### (1) 原料预处理

为了使原料符合进行化学反应所要求的状态和规格，根据具体情况，不同的原料需要经过净化、提浓、混合、乳化或粉碎(对固体原料)等多种不同的预处理。

### (2) 化学反应

这是生产的关键步骤。经过预处理的原料，在一定的温度、压力等条件下进行反应，以达到所要求的反应转化率和收率。反应类型是多样的，可以是氧化、还原、复分解、磺化、异构化、聚合、焙烧等。通过化学反应，获得目的产物或其混合物。

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、各类抗生素药物、人造蛋白质、油脂、调味剂、食品添加剂和加酶洗涤剂。

### (3) 产品分离与精制

将由化学反应得到的混合物进行分离，除去副产物或杂质，获得符合组成规格的产品。以上每一步都需在特定的设备中，在一定的操作条件下完成所要求的化学的和物理的转变。

化工生产技术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。它通常是对一定的产品或原料提出的，例如乙烯的生产、氨的合成、硫酸的生产和煤气化等。因此，它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工工艺，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，如图 1-2 所示。因此，根据化学反应类型、特点或原料和生产产品的不同，化工工艺又可细分为无机化工工艺、石油化工工艺、煤化工工艺、高分子化工工艺、精细化工工艺和生物化工工艺等。

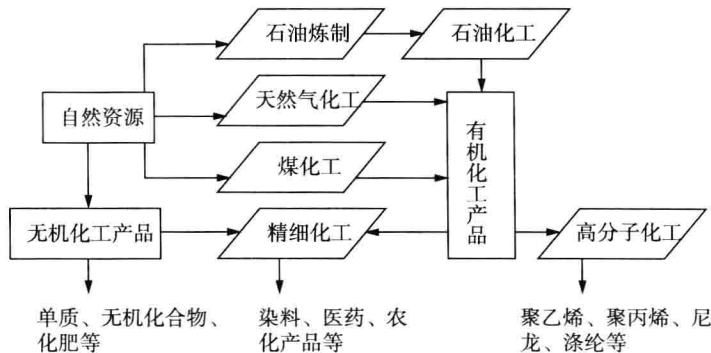


图 1-2 不同化工生产过程之间的关系

尽管不同原料的加工和不同产品的生产有其独特性，但化工工艺所涉及的内容是相同的。一般包括原料和生产方法的选择、流程的组织、设备(反应器、分离器、热交换器等)的结构、催化剂的应用、操作条件的确定、生产控制、产品规格及副产品的分离和利用、能量的回收和利用、安全技术和技术经济等问题。

### 1.3 分离净化技术

分离和净化方法的选择应该服从下列规则：

①选择具有大分离因子的分离方法。所谓“分离因子”是指被分离的两个组分分配系数的比例，对于精馏，即为两个组分的相对挥发度 $\alpha$ 。具有大分离因子的分离过程，只需要很少的平衡分离级数或者较少的萃取剂或溶剂等分离剂，即可达到分离的目的，分离费用比较节省。

应当注意，物质的分子性质对一些分离过程的分离因子有影响(如表 1-1 所示)，因此可以根据混合物中各种组分分子性质的差异来选择可能产生较大分离因子的分离方法。

例如，在某种混合物中的各组分的偶极矩或极性存在明显的差别，则采用以极性溶剂为萃取剂的萃取精馏过程比较合适。

表 1-1 影响分离因子的分子的性质

分子的性质	受影响的分离过程	分子的性质	受影响的分离过程
相对分子质量	精馏，蒸发，气相扩散	偶极矩，极性	萃取、吸附
分子的形状	吸附、结晶	分子的电负荷	电除尘、电除雾
分子的体积	吸附	化学活性	化学吸收、反应精制

②尽量避免苛刻的分离要求。如果一个分离过程需要高温、高压，或者低温、低压，需用腐蚀性强的溶剂，以及需要高电场等条件，则分离过程所需的费用高昂。若有其他方法可以取代，应优先考虑可取代的方案。

③当分离过程需要作多级分离时，应先选择如精馏、吸收、萃取等平衡分离过程，而不选择如电渗析、气体扩散等由速率控制的分离过程。因为由速率控制过程的每一级都需加入能量，而平衡过程只需一次加入能量。例如精馏的能量只需加入再沸器即可，而不需要在每一个平衡级上都加入能量。

④当不同分离方法的分离因子相同时，可选择加热汽化等输入能量的方式使物质分离，而不采用加入萃取剂或溶剂的分离方法。因为在混合物料中加入另外的组分后，又面临着与该组分的分离而增加了分离过程的费用。

⑤在选择分离方案时，应首先考虑精馏，只有精馏方案被否定之后，才考虑其他的分离方法。因为精馏具有以下优点。

- (a) 精馏是平衡分离过程，无其他分离剂加入；
- (b) 系统内不含固体物料，操作方便；
- (c) 技术成熟；
- (d) 无处理物料量的限制，小规模 and 大规模均可；
- (e) 对输入的能量要求不高，能量的利用也较好。

如果分离因子小于 1.05 时，采用精馏分离需要很多平衡分离级数，过程进行较为困难，

此时可以考虑采用别的分离方法代替。

由于化工分离技术的应用领域十分广泛，决定了分离技术的多样性。按机理划分，大致可分成5类：

- ① 生成新相进行分离(如蒸馏、结晶)；
- ② 加入新相进行分离(如萃取、吸收)；
- ③ 用隔离物进行分离(如膜分离)；
- ④ 用固体试剂进行分离(如吸附、离子交换)；
- ⑤ 用外力场和梯度进行分离(如离心分离、电泳技术)。

可以根据被分离物质之间的理化性质差别选择合适的分离方法，这些性质包括沸点、熔点、碱度以及生成络合物的相对稳定性等。

### 1.3.1 精馏

精馏是最简单、最成熟的分离技术。当被分离混合物中各组分的相对挥发度较大时可以采用精馏。精馏是通过反复的部分汽化与部分冷凝，将混合液中沸点不同的各组分分离成产品。

当关键组分间的相对挥发度小于1.05~1.10，采用普通精馏分离非常困难，甚至无法进行分离时，可以考虑采用质量分离剂分离方法，例如萃取精馏。萃取精馏是通过向精馏塔顶连续加入高沸点添加剂，改变料液中被分离组分间的相对挥发度，使普通精馏难以分离的液体混合物变得易于分离的一种特殊精馏方法。萃取剂可通过普通的精馏进行回收，返回至萃取精馏塔循环使用。

反应精馏是将反应与精馏分离结合在一起的一种新型的分离技术，有的用精馏促进反应，有的用反应促进精馏。

用精馏促进反应，就是通过精馏不断移走反应的生成物，以提高反应转化率和收率。如醇加酸生成酯和水的酯化反应是一种可逆反应，将这个反应放在精馏塔中进行时，一边进行化学反应，一边进行精馏，及时分离出生成物酯和水。这样可使反应持续向酯化的方向进行。这种精馏在同一设备内完成化学反应和产物的分离，使设备投资和操作费用大为降低。但采用这种方法生成物与反应物的沸点必须有一定差别，而且在精馏温度下不会增加副反应等不利影响。目前，该法在工业上主要应用于酯类(如乙酸乙酯)的生产。

用反应促进精馏，就是在混合物中加入一种能与被分离组分发生可逆化学反应的物质(第三组分)，以提高其相对挥发度，使精馏容易进行。如在混合二甲苯中加入异丙苯钠，后者与对二甲苯和间二甲苯反应生成对二甲苯钠和间二甲苯钠，两者反应平衡常数相差很大，可使对二甲苯与间二甲苯的相对挥发度增大很多。这种方法对增大相对挥发度比较有效。但由于第三组分的回收和循环使用比较困难，使其应用受到限制。

目前，反应精馏在醚化、酯化、水解、加氢、烷基化、异构化等过程中已经得到了广泛的应用。

共沸精馏是利用混合物中的组分能形成共沸物的性质实现分离的精馏过程。通常在待分离的溶液中加入共沸剂(夹带剂)，使其与溶液中的一个或两个组分形成共沸物，以增大待分离组分间的相对挥发度而使分离易于进行。如果形成的共沸物是易挥发的塔顶产品，则塔底理论上得纯组分，这种体系称为具有最低共沸物的体系。若共沸物是难挥发的塔底产品，则塔顶理论上可得纯组分，这种体系称为具有最高共沸物的体系。共沸精馏分离原理与萃取

精馏基本相同，不同之处是共沸剂在影响原溶液组分的相对挥发度的同时，还要与原溶液中一个或多个组分形成共沸物。

### 1.3.2 吸收

吸收操作是利用混合气体中各组分在同一种液体(溶剂)中溶解度差异而实现的分离过程。气体吸收操作的目的是用于分离和净化原料气，分离和吸收气体中的有用组分和废气的治理，气体吸收操作还可以用于制取气体的溶液。

### 1.3.3 萃取

液液萃取又称溶剂萃取或抽提，是用溶剂分离和提取液体混合物中的组分的过程。在液体混合物中加入与其不相溶的溶剂(萃取剂)，利用各组分在溶剂中的不同溶解度而达到分离或提取的目的。例如用苯为溶剂从煤焦油中分离酚，用异丙醚为溶剂从稀乙酸溶液中回收乙酸等。按性质来讲，有物理萃取和化学萃取。物理萃取是不涉及化学反应的物理传递过程，在石油化工中得到广泛的应用。化学萃取主要用于金属的提取和分离。

### 1.3.4 吸附

流体在流经多孔固体粒子时，其中的某些组分分子被固体内孔表面所吸着的过程称作吸附过程。吸附是固体表面作用力的结果，根据表面力的性质可将吸附过程分为物理吸附和化学吸附两大类。

物理吸附主要由范德华力或色散力所引起。气体的吸附类似于凝聚，一般无选择性，过程可逆，吸附热小。吸附作用可以是单分子层，也可以是多分子层吸附。吸附所需的活化能小，所以吸附速度快，比较容易达到平衡。

化学吸附主要由吸附剂表面剩余价力和吸附质之间的作用所致，类似于化学反应，有明显的选择性，多数过程不可逆，吸附热大。化学吸附为单分子层吸附。吸附所需活化能大，所以吸附速度慢，在低温下不易达到平衡。

吸附作用是指各种气体或溶液里的溶质被吸着在固体或液体物质(主要是固体物质)表面上的作用。吸附分离是利用了吸附剂对被吸收物的有选择性地吸附来达到分离、精制的目的。常见的吸附剂有活性炭、硅胶、活性氧化铝、硅藻土等。在生产和科学研究上，常利用吸附和解吸作用进行干燥、脱色、脱臭、净化和防毒。

### 1.3.5 干燥

干燥是用热能加热物料，使水分或溶剂从物料中汽化，并排除所生成的蒸汽来除去湿分。干燥的目的是为了使物料便于运输、加工处理、贮藏和使用。目前在工业上应用最普遍的是对流干燥，通常使用的干燥介质是空气，被除去的湿分是水分。

### 1.3.6 结晶

晶体是原子、离子或分子按一定的空间次序排列而形成的固体，结晶是物质从液态(溶液或熔融状态)或气态形成晶体的过程。结晶分离的原理是根据溶液中各组分溶解度的不同，控制操作条件使溶液中溶解度小的组分达到过饱和，从而晶体从溶液中析出。结晶的方法一般有2种：一种是蒸发溶剂法，它适用于温度对溶解度影响不大的物质；另一种是降低



温度法。结晶是化学工业中的一个基本单元操作过程，许多化工产品及中间产品都是应用结晶方法分离或提取的晶态物质。

### 1.3.7 膜分离

对多孔膜来说，孔径的大小是决定气体分离组分的关键。一般必须具有与气体分子的平均自由程相近的细孔，且空隙率要大，膜要薄。气体通过微孔进行扩散，相对分子质量不同，分子运动的平均自由程就不同，大分子气体就难以通过选定孔径的多孔膜，因而实现不同相对分子质量气体的分离。

随着现代分离技术的不断发展，膜分离方法在工业上已得到广泛应用。膜分离的关键是分离膜的选择，对不同的分离对象应选择针对性的分离膜，才能达到预期的分离效果。

用于气体分离的分离膜通常有多孔膜、均质膜和非对称膜三类，其分离机理不尽相同。

均质膜分离气体，完全与多孔膜不同，气体组分的分离是通过该组分在膜物质中的溶解扩散来实现的。混合气在膜的一侧压力高，被分离组分溶进膜内，由于浓度差的推动而向另一侧扩散。在该侧，由于控制压力低，溶解组分逸出，达到分离目的。

多孔膜由于渗透性好，处理能力较均质膜大，但由于多孔性，则必然导致其选择性(分离系数)低。而均质膜虽有较高的分离系数，但渗透系数太低，不适应大规模应用。综合两者优点，于是产生了非对称膜。非对称膜就是以多孔膜为基础，在其表面布上一层极薄的均质膜，既提高了膜的分离系数，又得到了较大的渗透系数。

## 1.4 化学反应器

在化工生产装置中，反应器的投资虽只占装置总投资的一小部分，但却是化工生产的核心。化学反应器在结构上和材料上必须满足以下基本要求。

① 对反应物系，特别是非均相的气-液相、气-固相、液-液相、液-固相、气-固-液三相反应物系，提供良好的传质条件，便于控制反应物系的浓度分布，以利于目的反应的顺利进行。

② 对反应物系，特别是强烈放热或强烈吸热的反应物系，提供良好的传热条件，以利于热效应的移除和供给，以利于反应物系的温度控制。

③ 在反应的温度、压力和介质的条件下，具有良好的机械强度和耐腐蚀性能等。

④ 能适应反应器的操作方式(间歇操作或连续操作)。

### 1.4.1 反应器的分类

(1) 按反应器的构型特征分类

按反应器的构型特征分类，有釜式、管式、塔式，以及固定床和流化床等多种，如图1-3所示。其中釜式反应器的结构主要有三部分：即釜体、搅拌器和换热器。釜体一般是高径比较小的圆筒体；搅拌器则由电动机驱动的安装有桨叶的搅拌轴组成；换热器有壳壁夹套和釜内安装蛇管两种形式。

管式反应器为一个细长的直管或由多管组成的列管，管子的长径比应大于30。

塔式反应器为高大的圆筒体，内安装塔板或者填料。

固定床反应器为管式反应器或塔式反应器，内填充催化剂固体颗粒。