

编著>吴志泉 涂晋林

工业化学

(第二版)

Chem Tech



华东理工大学出版社

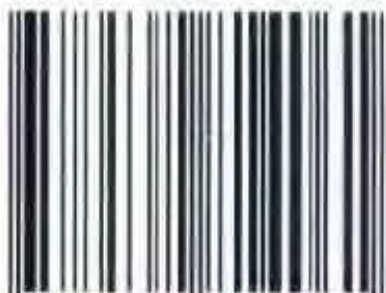
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

责任编辑/徐知今

责任校对/李国平

视觉设计/潘彩轩

ISBN 7-5628-1406-6



9 787562 814061 >


ISBN 7-5628-1406-6/O-82

定价:34.00元

工业化学

(第二版)

吴志泉 涂晋林 编著

 华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

工业化学(第二版). / 吴志泉等编著. 上海: 华东理工大学出版社, 2003. 12

ISBN 7-5628-1406-6

I. T... II. 吴... III. 工业化学-高等学校-教材 IV. TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 043800 号

**工业化学
(第二版)**

吴志泉 涂晋林 编著

出版	华东理工大学出版社	开本	787×960 1/16
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	24.25
邮编	200237 电话(021)64250306	字数	445 千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	版次	2003 年 12 月第 2 版
发行	新华书店上海发行所	印次	2004 年 2 月第 1 次
印刷	上海长阳印刷厂	印数	1-3050 册
ISBN 7-5628-1406-6/O·82		定价:34.00 元	

内 容 提 要

本书从化工生产工艺角度出发,结合化学工程基础知识,综合阐明了近代重要化学品的生产方法与工艺原理、典型流程与关键设备、工艺条件与节能降耗分析,较全面地反映了当今世界化学工业的概貌及其发展方向。内容涉及无机化工、石油炼制、石油化工、基本有机化工、精细化工、高分子化工、生物化工等诸多产品的生产,有助于读者在庞大而纷繁的化工生产领域中拓宽知识面,在生产与开发研究工作中开拓思路、触类旁通、灵活应用。

本书可作为大专院校化工类及化学类专业的教材,也可供从事化工生产、设计、研究的工程技术人员及管理干部阅读参考。

前 言

20世纪60年代以来,国内外化学工业迅速发展,新技术、新工艺、新产品和新设备不断涌现,不仅促进了国民经济的发展,也为人们的日常生活提供了丰富多彩的新产品,大大提高了人们的物质和文化生活水平。为反映当代化学工业的概貌,适应社会各界和学校教育的要求,作者于20世纪90年代初编写了第一版《工业化学》,它涉及化学工业中的各类化工生产过程,各大系列化工产品的生产工艺,重要而独特的各类化工生产设备。该书出版后有幸被华东理工大学及一些兄弟院校的化工类及化学类专业选为教材。经过作者多年的教学实践,以及近十多年来化学工业最新成就的不断问世,该书已不能适应新的形势。为适应21世纪课程教学的需要,作者在第一版《工业化学》的基础上,作了重大的修改和补充,重新编写了本书。

本书以化学工业中的典型化工产品为例,介绍各类化工产品生产的基本原理、工艺流程、工艺操作条件、分离及反应设备、环境保护、安全等内容,简明扼要地阐述了化学工业生产中的工艺及特点,以拓宽学生的专业知识视野,加强化学与化学工程、反应工程等工程基础知识的结合,有助于学生应用化学与工程基础知识,了解并掌握一般化工生产及其方法。本书的着重点在于:

- (1) 化工生产中采用的原料路线及延伸的系列产品;
- (2) 典型的生产工艺过程、方法、原理、流程及工艺条件;
- (3) 关键的化工生产设备,以及它的化学工程及化学反应工程问题;
- (4) 设备材质选用、防腐措施、安全生产及三废治理问题;
- (5) 类似化工产品生产的相似点及其区别;
- (6) 新的发展方向。

通过对本书及其所列文献的学习,使读者尽快尽早地具有广博的化工生产知识,提高其从事多种工作的适应能力。

本书各章内容相对独立,可根据教学时数选择相应教学内容。

在本书编写中得到了李伟、肖文德及其他有关老师的帮助,在此表示感谢。

由于本书涉及面广,疏漏之处在所难免,恳请读者不吝赐教,作者在此谨表谢忱。

编者

2003. 12

目 录

1 绪论	(1)
1.1 化学工业	(1)
1.1.1 无机化学工业	(1)
1.1.2 有机化学工业	(1)
1.2 化学工业的发展史	(2)
1.3 化工原料及产品	(3)
1.3.1 原料	(3)
1.3.2 产品	(4)
1.4 化工过程分析	(5)
1.4.1 工艺过程的选择与确定	(5)
1.4.2 工艺流程图	(7)
1.4.3 生产过程的主要指标	(8)
1.5 现代化学工业的特点和发展方向	(9)
1.5.1 现代化学工业的特点	(9)
1.5.2 化学工业的发展方向	(11)
参考文献	(11)
2 能源资源与煤化工	(12)
2.1 能源的需求与来源	(13)
2.1.1 能源的需求	(13)
2.1.2 能源的来源	(14)
2.1.3 新能源	(15)
2.1.4 能源与环境	(17)
2.2 煤化工	(17)
2.2.1 洁净煤技术	(18)
2.2.2 煤的液化	(20)
2.2.3 煤的干馏	(23)
参考文献	(26)
3 合成气	(27)
3.1 合成气的生产	(27)

3.1.1	煤气化	(28)
3.1.2	蒸汽转化	(32)
3.1.3	部分氧化法	(37)
3.2	合成气的净化	(38)
3.2.1	脱硫	(38)
3.2.2	一氧化碳变换	(41)
3.2.3	脱碳	(43)
3.2.4	少量一氧化碳和二氧化碳的脱除	(45)
3.3	合成甲醇	(47)
3.3.1	甲醇合成原理	(47)
3.3.2	工艺过程	(48)
3.3.3	联醇法生产甲醇	(49)
	参考文献	(50)
4	合成氨	(52)
4.1	概述	(52)
4.2	合成氨生产的基本过程	(53)
4.3	氨合成的机理	(55)
4.3.1	氨合成反应的化学平衡	(55)
4.3.2	氨合成的化学反应速度及反应机理	(59)
4.3.3	催化剂	(60)
4.4	氨合成的工艺与设备	(61)
4.4.1	氨合成工艺流程	(62)
4.4.2	氨合成塔	(65)
4.4.3	合成工艺操作条件	(72)
	参考文献	(74)
5	化肥工业	(75)
5.1	概述	(75)
5.2	氮肥	(76)
5.2.1	尿素	(76)
5.2.2	其他氮肥	(83)
5.3	磷肥	(84)
5.3.1	过磷酸钙	(85)
5.3.2	高浓度磷肥(磷铵)	(87)
5.4	钾肥	(92)

5.4.1	氯化钾	(93)
5.4.2	硫酸钾	(95)
5.5	复混肥料	(97)
5.5.1	复混肥料的组成配伍	(97)
5.5.2	生产方法	(98)
	参考文献	(99)
6	硫酸	(100)
6.1	概述	(100)
6.2	生产原理	(101)
6.2.1	接触法	(101)
6.2.2	原料	(101)
6.2.3	工艺流程	(102)
6.3	传统的制酸工艺	(102)
6.3.1	焙烧过程	(103)
6.3.2	炉气净化	(107)
6.3.3	二氧化硫转化	(109)
6.3.4	吸收	(118)
6.4	非稳态 SO ₂ 转化技术	(121)
6.4.1	概述	(121)
6.4.2	工作原理	(121)
6.4.3	转化器	(122)
6.4.4	非稳态 SO ₂ 转化工艺	(123)
6.5	硫酸厂尾气处理	(123)
6.5.1	基本原理	(123)
6.5.2	硫铵法	(124)
	参考文献	(125)
7	纯碱	(126)
7.1	纯碱的生产方法	(126)
7.1.1	索尔维法	(126)
7.1.2	联合制碱法	(127)
7.1.3	天然碱加工法	(129)
7.2	联碱法生产原理	(129)
7.2.1	工艺流程	(129)
7.2.2	工艺操作条件	(131)

7.2.3	氯化铵结晶原理	(133)
7.3	联碱法制碱过程	(134)
7.3.1	盐的精制	(134)
7.3.2	母液吸氨	(135)
7.3.3	氨母液Ⅱ碳酸化	(136)
7.3.4	重碱过滤	(138)
7.3.5	重碱煨烧	(138)
7.4	碳酸化反应	(139)
7.4.1	概况	(139)
7.4.2	工艺流程	(140)
	参考文献	(141)
8	无机化学矿物加工	(142)
8.1	概述	(142)
8.2	湿法冶金	(143)
8.2.1	矿石的精选	(143)
8.2.2	热化学加工	(143)
8.2.3	主要分离方法	(144)
8.2.4	硫酸法钛白生产	(146)
8.3	电化学方法	(150)
8.3.1	基本原理	(150)
8.3.2	食盐电解制取烧碱	(154)
8.4	膜分离技术	(160)
8.4.1	电渗析	(160)
8.4.2	海水淡化	(161)
	参考文献	(162)
9	石油炼制	(164)
9.1	概述	(164)
9.1.1	石油及其组成	(165)
9.1.2	原油的性质	(165)
9.1.3	石油的馏分组成	(166)
9.1.4	石油产品及加工方法	(167)
9.1.5	炼油厂类型	(169)
9.2	常减压蒸馏	(171)
9.2.1	工艺流程	(171)

9.2.2	工艺过程特点	(172)
9.2.3	常减压塔工艺操作条件	(174)
9.2.4	常减压蒸馏设备	(176)
9.3	催化裂化	(177)
9.3.1	催化裂化反应	(178)
9.3.2	催化剂	(179)
9.3.3	工艺过程	(180)
9.3.4	装置型式	(182)
9.4	催化加氢	(183)
9.4.1	加氢裂化	(184)
9.4.2	催化剂	(184)
9.4.3	工艺流程	(185)
9.5	催化重整	(187)
9.5.1	催化重整的化学反应	(187)
9.5.2	催化剂	(188)
9.5.3	过程条件	(188)
9.5.4	工艺流程	(189)
9.6	轻质油精制	(192)
	参考文献	(193)
10	石油化工	(194)
10.1	烃类裂解	(194)
10.1.1	烃类裂解过程的化学反应	(194)
10.1.2	裂解过程的工艺参数	(197)
10.1.3	裂解原料和产品分布	(200)
10.1.4	管式裂解炉	(202)
10.2	裂解气的分离和精制	(205)
10.2.1	概述	(205)
10.2.2	深冷分离法	(206)
10.2.3	精馏塔	(210)
10.3	C ₄ 馏分	(211)
10.3.1	概述	(211)
10.3.2	甲基叔丁基醚	(212)
10.3.3	丁二烯	(213)
10.4	芳烃	(216)

10.4.1	概述	(216)
10.4.2	芳烃抽提	(217)
10.4.3	芳烃脱烷基化	(218)
10.4.4	芳烃歧化	(219)
10.5	绿色化学与化工技术	(221)
10.5.1	绿色技术	(221)
10.5.2	绿色产品	(221)
10.5.3	清洁生产	(222)
10.5.4	环境友好产品	(226)
10.5.5	化工反应过程的合理评价指标	(228)
	参考文献	(231)
11	基本有机化工	(232)
11.1	甲烷系产品	(233)
11.1.1	甲醛	(233)
11.1.2	甲烷氯化物	(235)
11.2	乙烯系产品	(237)
11.2.1	氯乙烯	(237)
11.2.2	环氧乙烷与乙二醇	(243)
11.2.3	乙醇	(248)
11.2.4	乙醛	(249)
11.2.5	乙酸	(253)
11.3	丙烯系产品	(256)
11.3.1	丙烯腈	(256)
11.3.2	环氧丙烷	(260)
11.3.3	丙酮	(263)
11.3.4	丙烯酸	(263)
11.4	C ₄ 系产品	(264)
11.4.1	仲丁醇	(265)
11.4.2	顺丁烯二酸酐	(265)
11.4.3	甲基丙烯酸甲酯	(266)
11.5	芳烃系产品	(267)
11.5.1	苯乙烯	(268)
11.5.2	苯酚	(273)
11.5.3	环己烷和己二酸	(276)

11.5.4 对苯二甲酸	(279)
参考文献	(281)
12 精细化工	(282)
12.1 概述	(282)
12.1.1 精细化学品	(282)
12.1.2 主要精细化工产品概况	(282)
12.1.3 精细化工的特点	(286)
12.1.4 精细化工发展方向	(288)
12.2 化学单元过程	(290)
12.2.1 磺化	(290)
12.2.2 卤化	(293)
12.2.3 硝化	(294)
12.2.4 还原	(295)
12.2.5 烷基化	(296)
12.3 典型精细化工产品示例	(297)
12.3.1 中间体	(297)
12.3.2 农药产品示例——乐果	(301)
12.3.3 医药产品示例——阿司匹林	(303)
12.3.4 合成洗涤剂	(305)
参考文献	(308)
13 高分子化工	(309)
13.1 概述	(309)
13.1.1 基本概念	(310)
13.1.2 聚合物的分类	(311)
13.1.3 聚合反应机理	(312)
13.1.4 聚合方法	(318)
13.1.5 高分子化合物的生产过程	(321)
13.2 合成塑料	(322)
13.2.1 聚乙烯	(323)
13.2.2 聚丙烯	(328)
13.2.3 聚氯乙烯	(330)
13.2.4 聚苯乙烯	(333)
13.2.5 工程塑料	(334)
13.2.6 热固性塑料	(335)

13.3	合成纤维	(336)
13.3.1	聚酰胺纤维	(337)
13.3.2	聚酯纤维	(341)
13.3.3	聚丙烯腈	(344)
13.4	合成橡胶	(347)
13.4.1	概述	(347)
13.4.2	丁苯橡胶	(349)
13.4.3	顺丁橡胶	(352)
	参考文献	(353)
14	生物化工	(354)
14.1	概述	(354)
14.2	工业微生物	(355)
14.2.1	微生物	(356)
14.2.2	菌种的选育	(358)
14.2.3	培养基	(360)
14.2.4	灭菌	(361)
14.3	发酵工程	(362)
14.3.1	发酵工艺	(362)
14.3.2	发酵培养方法	(365)
14.4	生物化工产品	(366)
14.4.1	酒精(乙醇)	(366)
14.4.2	丙酮、丁醇	(368)
14.4.3	柠檬酸	(370)
14.4.4	青霉素	(371)
	参考文献	(373)

1

绪论

1.1 化学工业

化学工业是国民经济中的一个重要组成部分,它既为农业、轻工业、重工业和国防工业等提供生产资料,也为人类提供衣、食、住、行各方面必不可少的化工产品。因此,它对国民经济的发展和人民物质生活的提高起着十分重要的作用。

化学工业,又称化学加工工业,广义地说,是指生产过程中化学方法占主要地位的制造工业,也即原料经化学反应转化为产品的生产过程。目前通常采用狭义的定义,将冶金、建筑材料、纸张、食糖及皮革等的生产列为独立的工业部门,或划属其他工业部门,而不包括在化学工业中。

化学工业的分类方法较多,例如按原料资源可分为煤炭化学工业、石油化学工业、农副产品化学工业等,按产品吨位可分为基本化学工业、精细化学工业等,按产品用途又可分为肥料、染料、医药、涂料、合成洗涤剂、食品、农药、试剂、助剂、合成纤维、塑料、橡胶等。习惯上,一般将化学工业分为无机化学工业和有机化学工业。

1.1.1 无机化学工业

- (1) 无机酸工业:硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、硼酸等;
- (2) 氯碱工业:烧碱、氯气、漂白粉、纯碱;
- (3) 化肥工业:氮肥、磷肥、钾肥、复合肥料、微量元素;
- (4) 无机精细化工:无机盐、试剂、助剂、添加剂等。

1.1.2 有机化学工业

- (1) 石油炼制工业:汽油、煤油、柴油、润滑油;
- (2) 石油化学工业:有机原料(有机酸、酯、醚、酮、醛等)、合成塑料及树脂、合成纤维、合成橡胶;
- (3) 有机精细化工:染料、农药、医药、涂料、颜料、香料、试剂、表面活性剂、化学助剂、感光材料、催化剂等;
- (4) 食品工业:饮料、生物化学制品;

(5) 油脂工业: 油脂、肥皂、硬化油。

1.2 化学工业的发展史

化学加工在形成工业之前的历史, 可以从 18 世纪中叶追溯到远古时期, 从那时起人类就能运用化学加工方法制作一些生活必需品, 如制陶、酿造等。当时生产规模较小, 技术落后, 只能算是手工工艺。

18 世纪中叶, 英国发生工业革命, 机器的出现促进了纺织工业、纺织物的漂白与染色技术的改进, 需要纯碱、氯等无机产品, 农业上需要化学肥料, 采矿业需要大量炸药, 因而使化学工业开始形成, 并有了一个较大的发展。

18 世纪 40 年代, 英国第一个用铅室法从硫磺和硝石中制造硫酸, 此法几乎沿用了 100 多年。20 世纪初期, 钒催化剂用于接触法制硫酸工业化以来, 接触法成为硫酸生产的主要方法。1783 年, 法国 N·吕布兰提出了以食盐、煤、石灰石、硫酸等为原料的制碱法, 此法综合利用原料, 除了生产碱, 同时还生产芒硝、硫代硫酸钠、苛性钠、盐酸、漂白粉等, 形成了综合生产过程。所用的气体洗涤、固体煅烧、结晶、过滤、干燥等化工单元操作的设计原理沿用至今, 成为化工单元操作基础。1861 年, 比利时索尔维实现了氨碱法制碱的工业化, 使制碱生产连续化。由于氨碱法产品纯度高, 价格便宜, 因而取代了吕布兰法并成为纯碱的主要生产方法。中国著名化学家侯德榜于 1938 年开始致力于联合制碱法研究, 创造了侯氏制碱法。19 世纪末叶出现电解食盐的氯碱工业。这样, 整个化学工业的基础——酸、碱的生产已初具规模。

为了适应农业的发展, 1841 年开始了磷肥生产。1870 年后兴起了制钾工业。氨是在 1754 年由普里斯特利加热氯化铵和石灰石时发现, 其后通过分析确定了氨的组成, 在基础理论研究的基础上, 经过 100 多年的努力, 于 1913 年实现了氨合成的工业化。1916 年实现了氨氧化制取硝酸的过程。合成氨工业的出现, 标志着化学工业进入了一个新的阶段, 它不仅生产了廉价的氨和硝酸, 而且为有机合成工业提供了良好的技术条件。

19 世纪初叶, 随着炼铁工业的发展和城市对煤气及工业燃料的要求, 促进了炼焦工业和煤气工业的发展。其后又从炼焦副产物煤焦油中分离出苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、苯酚等化合物。这些物质是有机合成特别是染料合成的重要原料。19 世纪下半叶形成了以煤焦油化学为主体的有机合成工业, 焦炭、煤焦油的利用逐步形成了煤化学工业体系。

农药使用很早, 20 世纪 40 年代, 瑞士 P·H·米勒发明第一个有机氯农药滴滴涕之后, 又开发了一系列有机氯、有机磷杀虫剂, 植物性荷尔蒙等, 20 世纪

50年代又制成了氨基甲酸酯类农药如西维因等。这些农药毒性较大,对环境污染严重,因此,又研究开发了高效、低毒、不污染环境的有机杀虫剂,如拟除虫菊酯类、杀菌剂、除草剂及抗生素农药。

1854年,西利曼建立了原油分馏装置,随着汽油及柴油发动机的发明,促进了石油的开采和加工,1923年出现了减压蒸馏,使石油炼制发展成现代的加工工艺路线。

20世纪20年代开始兴起石油化学工业,在20世纪60年代得到了大发展,由此形成了第二次工业革命。许多石油化学品取代了人类日常生活的传统材料,提供了价廉物美的各种物品。在20世纪40年代,催化裂化生产汽油及乳液聚合技术制取丁苯橡胶技术研制成功,推动了石油化工的发展。20世纪50年代,许多由煤化工制取的产品,包括烯烃、芳烃、氨等都相继转为利用石油、天然气生产。目前已有90%以上的有机化工产品来源于石油、天然气,石油化学工业已成为非常重要的基础工业部门。

20世纪30年代,建立了高分子化学体系,高分子材料的化学工业得到迅速发展。1872年,制得了酚醛树脂,1938年,尼龙66实现了工业化生产,其后又相继发明了尼龙6,聚酯纤维,聚丙烯腈纤维。至今,涤纶和腈纶是合成纤维中发展最快,产量最大的品种。20世纪30年代在美国实现了氯丁橡胶的生产,不久又生产出丁苯橡胶、丁腈橡胶。与此同时,聚氯乙烯、聚苯乙烯、高压聚乙烯、聚四氟乙烯又相继实现了工业化生产,塑料工业得到了迅速发展。至此形成了三大合成材料为主的高分子化学工业体系。

近年来,高新技术和新材料发展迅速,如复合材料、信息材料、纳米材料以及高温超导体等的应用,给化学工业提供了更宽广的发展前景。化学工业的产品已深入到我们生活的各个方面,占有极为重要的地位。化学工业是国民经济的支柱产业之一,近年来中国的化学工业发展迅速,1997年增长达10.71%,今后还将优先发展石油化工、精细化工、农用化学品,并会为人们提供更多的新产品。

1.3 化工原料及产品

1.3.1 原料

原料是指化工生产中能全部或部分转化为产品的物质。当应用两种以上原料时,能构成产品主体的原料为主要原料,如氯苯为生产苯酚的主要原料。而在合成氨中,氢和氮就难分主次。有时原料与产品的地位也可以互换,如乙烯水合生成乙醇,则乙烯为原料,乙醇为产品;而乙醇脱水生产乙烯,恰好相反。有时,

某一生产过程的产品,也可能是后一生产过程的原料,如氨是合成氨工业的产品,同时也是生产硝酸的原料。由此可见,就生产程序来说,有起始原料、基本原料和中间原料。起始原料是人类开采、种植、收集等得到的原料;基本原料是从起始原料经过加工制得的原料;中间原料是从基本原料加工得到的原料。值得指出的是这种区分方法不是绝对的。

起始原料主要有:

(1) 空气 空气是工业用氮气、氧气及惰性气体的来源。

(2) 水 水是最便宜和最丰富的溶剂,广泛应用于洗涤、冷却介质及锅炉给水,也可以作为制取氢气的原料。水约占地球表面积的70%,但可供使用的淡水只有0.3%,因此如何提高水的利用率也是当前十分紧迫的问题。

(3) 矿物资源 矿物包括煤、石油、天然气及无机化学矿。煤是氨、染料、煤化学产品和有机合成的原料,随着石油化工的发展,石油和天然气已成为化学工业的主要原料。无机化学矿是无机化工生产的主要原料,主要有硫化物、氯化物、氟化物、碳酸盐、硝酸盐及磷酸盐等矿石,如黄铁矿(硫铁矿)、石盐(岩盐)、萤石(氟石)、石灰石、钾硝石、磷灰石(主要是含氟磷酸钙)等。除了上述矿物外,还有各种金属矿物,如金、银、铜、汞、锌、镁、铝、铅、锡、钒、铬、锰、镍等矿物。金属矿物可分别为金属、金属氧化物或化合物,如钛铁矿、滑石、高岭土、纤维硼镁石、菱镁矿等。

(4) 生物原料 粮食、农产废料及林业中木材加工副产物,可用于生产有机产品,如粮食发酵生产乙醇、丙酮、丁醇、柠檬酸等。随着石油化工的发展,生物原料已逐步被石油原料代替了。因而,就目前整个化学工业而言,除生产少量生物制品外,其所占比例是很小的。

1.3.2 产品

化工企业使化工原料经过单元过程和单元操作而制得的可作为生产资料和生活资料的成品,都是化工产品。但是习惯上往往把不再供生产其他化学品的成品,如化学肥料、农药、塑料、合成纤维、合成橡胶等称为化工产品。而把再生产其他化学品的成品,如酸、碱、盐等无机产品和烃类、中间体等有机成品称为化工原料。因此,有些成品,在不同场合,根据使用的目的,称为化工原料或化工产品。

在生产目的产品中,有时先得到某阶段产物,常称为半成品或中间体。如一个尿素工厂,合成氨车间的产品为液氨,若液氨出售则为产品;若将液氨全部加工为尿素,则液氨又称为半成品。在有机化合物中,如硝基苯、苯胺、氯苯、苯酚等可用于各种化工产品的制备,故称为中间体。

在生产主要产品的同时,也生产次要的但有一定价值的产品,称为副产品。如裂解柴油馏分生产乙烯的过程中,也生产裂解汽油等副产品。

化工产品应符合产品要求的各项指标,如外观、颜色、粒度、晶形、粘度、杂质含量等,产品质量通常以纯度或浓度来表示。根据其质量好坏可分为不同等级,各有一定的规格和指标。主要化工产品有化学肥料、农药、合成树脂、塑料、合成橡胶、化学纤维、染料、颜料、涂料、药物等。

1.4 化工过程分析

1.4.1 工艺过程的选择与确定

1.4.1.1 化工过程

化学生产过程是将原料物经过化学反应转变为产品的工艺过程,其一般可概括为三个主要步骤:

(1) 原料处理 为了使原料达到符合进行化学反应所要求的状态和规格,通常根据具体情况,对原料进行预处理,如净化、提浓、混合、粉碎(对固体原料)等。

(2) 化学反应 这是生产的关键步骤。经过预处理的原料,在一定温度、压力及催化剂等条件下进行反应,以达到所要求的反应转化率和收率。通过化学反应,获得目的产品或其混合物。反应类型可以有氧化、还原、复分解、磺化、硝化、烷基化、异构化、聚合、焙烧,并在相应的反应器中进行。

(3) 产品精制 将由化学反应得到的混合物进行分离,除去副产物或杂质,以获得符合组成规格的产品。

由此可见,化工生产过程主要分为:

- (1) 与化学变化有关的操作,称为单元过程;
- (2) 与物理变化有关的操作,称为单元操作。

单元操作约在 1910 年提出,以后逐渐发展成为化学工程学科,并由此应用完备的数学方法对化工厂进行设计计算。单元过程是 1930 年由 P·H·Groggins 提出的,这一新概念虽然并不像单元操作那样有用,也未能简化成为以数学方法来进行处理,但在广泛研究或学习各种类型的化学过程的基础上,对设计一个新的工艺过程还是十分有用的。

从工程观点看,将与传质有关的单元操作称为分离工程,由于原料的纯化及产品的提纯在化工过程占相当比例,在基本有机化工中甚至达到 50%~80%之多。所以,化工过程中的分离工程是十分重要的。此外,将单元操作中的流体输

送、传热、流体的压缩与减压、能源供应、给排水均作为公共工程的范畴。因此,化工过程也可认为是由化学反应工程、分离工程及公共工程所组成。

1.4.1.2 过程选择

在生产某一化工产品时,可能存在着不同的原料路线及化学加工方法。如氯乙烯生产,可采用乙炔路线,也可采用乙烯路线。而乙烯路线中,也有几种工艺流程。因此,工程师首先应对已有的或新开发的工艺路线进行选择,以能进行工业生产。在工艺过程选择中,必须符合技术上可行性和经济上合理性的要求。

1) 技术上的可行性

对一个新开发的工艺路线,技术可行性尤为重要。因为从实验室开发研究到实现工业化,需要包括一系列的环节,如化学反应工程研究、化学工程研究、工艺过程与装置、机械设备材料、调节控制等。一般说来,实验室研究的结果,只能说明过程方法的可能性,但还不足以用来设计一个生产装置。实验室研究的结果,其所提供的数据和资料通常还必须通过模型装置或中试装置上进行运转考查,并提出工业生产所必需的化学工程数据,以供设计工业装置之用。同时应指出,当第一套生产装置设计、投产之后,并不意味着过程开发的结束,还必须根据工业装置上获得的数据,核对设计模型,并修改原设计,进一步考虑生产装置的最优化方案,这样才能使今后建立的装置达到最优化设计和最优控制。

因此技术上的可行性体现了在工业装置运行的可靠性,并且通过一阶段运行后可以达到预定设计的指标。明确这一点,对从事工程项目的技术人员是十分重要的。

2) 经济上的合理性

除了国家急需的特殊产品外,一个过程能实现工业化的另一个条件是经济上的合理性,也即生产过程在经济上能过关,有利可图,否则工厂很难接受这一过程。例如一项对金有特效的离子交换树脂的专利,是否可用于从海水中提取金呢?在对这一过程的分析中,知道海水中金的浓度很低,约为 $5 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 。因此,回收单位质量的金需抽取大量的海水,计算其抽取海水的能耗约为所得金价值的 13.5 倍,显然,此法从海水中回收金在经济上是不合理的,因此,不能用于工业生产。

经营工厂的费用称为生产成本,常以每单位质量产品的成本来表示,例如元/吨。生产成本主要包括原材料费(包括运费)、动力费、工资、设备折旧费、维修费等。各种费用在成本中所占的比例,因生产规模、生产方式、技术水平、管理水平而异。

对大多数化工过程来说,原料价格是生产成本中最重要的部分,因此,最希望工艺过程能使用便宜的原料,并能有效地将原料转变为产品,这就不仅希望过

程的产率高,还要尽可能避免使用在产品中不存在的物料。

一般原料费约占总成本的 60%~70%,动力费占 10%左右(电化过程除外),工人工资对机械化、自动化程度较高的过程约占 4%,而间歇、小批量、手工操作的生产过程可达 20%以上,设备折旧费所占比例约为 5%左右。

产品的销售收入减去全部生产成本叫毛利,根据毛利国家征收 5%~10%的所得税,毛利减去所得税即为利润。

为了使所选的过程符合要求,通常对生产过程进行技术经济指标的评价,然后再进行工艺过程、化学工程和设备设计,最后安装投产。

1.4.1.3 过程的确立

在建立生产装置之前,除了要符合国家指令性文件和国家总体布局外,工艺过程的选择尤为重要。工程技术人员主要应了解的内容有:

- (1) 生产装置规模及工艺过程的先进性;
- (2) 原材料来源及产品质量;
- (3) 装置设计所需的化学工程数据;
- (4) 技术经济指标(以吨产品计的水、电、蒸汽、煤等消耗量);
- (5) 三废排放量及治理方法;
- (6) 腐蚀及设备材质选择;
- (7) 反应所需的主要催化剂及其来源;
- (8) 投资费用。

然后在此基础上,对照装置建设单位的条件,确定工艺过程,并请设计单位进行设计。

实际上,工程项目能否进行是由多种因素决定的,其中以资金的筹集,生产方法或工艺过程的先进性,以及在所选地区建设是否适合最为重要。

1.4.2 工艺流程图

原料经化学加工制取产品的过程,是由单元过程和单元操作组合而成的。工艺流程就是按物料加工的先后顺序将这些单元表达出来。如果以方框来表达各单元,则称为流程框图;如果以设备外形或简示图形表达的流程图则称为工艺流程图。一般书中主要以这两种图形表达。以简明反映化工产品生产过程中的主要加工步骤,了解各单元设备的作用,物流方向及能量供给情况。而工厂生产装置的流程图需表明物料流动量,副产物及三废排放量,需供给或移出的能量,工艺操作条件,测量及控制仪表,自动控制方法等。

1.4.3 生产过程的主要指标

1) 生产能力

化工装置在单位时间内生产的产品量或在单位时间内处理的原料量,称为生产能力。其单位为 kg/h, t/d, kt/a, Mt/a 等。化工装置在最佳条件下可以达到的最大生产能力称为设计能力。

2) 转化率

转化率是原料中某一反应物转化掉的量(摩尔)与初始反应物的量(摩尔)的比值,它是化学反应进行程度的一种标志。

工业生产中有单程转化率和总转化率,其表达式为:

$$\text{单程转化率} = \frac{\text{输入到反应器的反应物} - \text{从反应器输出的反应物}}{\text{输入到反应器的反应物}} \quad (1-1)$$

$$\text{总转化率} = \frac{\text{输入到过程的反应物} - \text{从过程中输出的反应物}}{\text{输入到过程的反应物}} \quad (1-2)$$

简化后可写为:

$$\text{转化率} = \frac{\text{反应物的反应量}}{\text{反应物的进料量}} \quad (1-3)$$

以数学式表达

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1-4)$$

式中 n_{A0} ——原料中某反应物的初始量(摩尔);

n_A ——反应后某反应物的量(摩尔)。

3) 选择性

选择性表示实际所得的产物量与按反应的原料计算的理论产物量之比,也即有一些原料被副反应消耗掉了。

$$\begin{aligned} \text{选择性} &= \frac{\text{实际所得目的产物量}}{\text{理论产物量}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{生成目的产物所消耗的反应物量}}{\text{原料的反应物量}} \times 100\% \end{aligned} \quad (1-5)$$

用数学式可写为:

$$\beta = \frac{(n_C - n_{C0})/p}{(n_{A0} - n_A)/a} \quad (1-6)$$

式中 β ——选择性;

n_{C0} ——原料中产物 C 的量(摩尔);

n_C ——反应后产物 C 的量(摩尔);

n_{A0} ——原料中反应物 A 的量(摩尔);

n_A ——反应后反应物 A 的量(摩尔);

a, p ——原料 A 及产物 C 的计量系数。

4) 收率

$$\begin{aligned} \text{收率} &= \frac{\text{生成目的产物所需的反应物量}}{\text{反应物的进料量}} \times 100\% \\ &= \text{转化率} \times \text{选择性} \end{aligned} \quad (1-7)$$

以上工业上通常称为单程收率。对于可逆反应,部分未反应的物料循环返回反应器进行反应,故其总收率为:

$$\text{总收率} = \frac{\text{生成产物所需的反应物量}}{\text{输入过程的反应物量}} \times 100\% \quad (1-8)$$

1.5 现代化学工业的特点和发展方向

中国的化学工业正在迅速发展,尤其是石油化工的发展,为化工发展提供了各种原料,对国民经济的发展起着重要作用。

1.5.1 现代化学工业的特点

从国内外化学工业的发展看,现代化学工业的特点可归纳如下。

1) 企业大型化

在化工过程的经济分析中,生产规模是一个影响较大的因素,也就是说,对大部分化工过程,单位年生产能力的投资及生产成本,随着生产规模的增加而减小(在某一极限的规模范围内)。因此,从 20 世纪 50 年代起,生产规模明显增大,如乙烯单系列规模,从 50 年代年产 50kt 发展到 80 年代年产 680kt,21 世纪初在上海新建的乙烯装置最大生产能力达年产 900kt。

生产规模的大型化,使生产装置也大型化,设备型式也发生变化。如合成氨单系列装置,1963 年日产 540t,20 世纪 70 年代发展到日产 900~1 350t,80 年代出现了日产 1 800~2 700t 合成氨的设计。合成塔型式由轴向式发展为径向式。压缩机由活塞式变为离心式单机。装置规模增大,经济效益显著提高。我国乙烯装置最初引进的 115kt/a,对于提高我国生产率,消化吸收外国先进技术是有利的。但近几年来,为提高企业的经济效益,已逐步将 300kt 的乙烯装置改造成 450~700kt/a 的乙烯装置。

2) 高度机械化、自动化连续生产

大型化工厂的机械化和自动化程度高,通常采用计算机控制进行操作,一般投入的体力劳动人员较少。因此要求参加操作的工人具有较高的技术水平。同时还要在设计和生产中达到最佳化。

3) 综合利用化工原料

石油资料的综合利用是一个典型例子,石油本身可作为燃料,经炼油厂加工后又可得到各种用途的油品,进一步深度加工,还可得到石油化工的基本原料乙烯、丙烯、芳烃等,从而可合成塑料、纤维、橡胶等各种产品。

除此之外,在生产过程中也要做到综合利用,如侯氏制碱法不仅可以制取纯碱,也可得到化肥(氯化铵)。因此,充分回收由于副反应所生成的副产物,是化学工业中的一个重要课题。

4) 三废治理

在化工生产中产生大量的废气、废水、废渣,这些物质不少是有害的,不仅污染环境,影响人民健康,也危害了生态平衡。为了保护环境,造福人类,应严格控制三废的排放量。我国已制订了环境保护法,规定凡新建的工厂都必须达到三废治理的标准。

三废治理中虽然可以回收一些有价值的物质,但由于要达到国家规定的排放标准,处理过程比较复杂,投资费和操作费都比较大。目前各国化工环境保护设备投资一般占化工总投资的 3.6%~10%,据日本报道,氯乙烯生产中,生产车间与三废治理的费用基本相同。

中国在三废治理方面取得了一定成效,如氯碱工业中所产生的盐泥(主要成分为氯化镁),通过一定的方法处理,可制得轻质氧化镁,产品质量可达到特级品标准。

此外,化学工业又是一个易于发生火灾和爆炸的行业,因此,化工安全技术是化工生产管理的重要内容,从设备上、技术上、管理上对安全予以保证,对工作人员进行安全技术训练和制订严格的规章制度,是安全生产的重要措施。

5) 节能

世界上由于工业发展,资源及能源的需求日益增长,因此,1973年原油价格猛涨之后,各国都致力于节能方法的研究,如提高产品收率,改变工艺路线,采用新的催化剂体系,改换原料以及副产品的充分利用等方面,尽可能节省能源,提高经济效益。除此之外,在产品的规格、输送及包装合理等管理方面也进行了努力。

化工生产是一个耗能的工业,如何在化工生产中加强热能的合理利用和余热的回收,使热能达到综合利用,以减少能耗,是工程师必须注意的问题。有关这方面的例子不少,如原油常减压蒸馏系统,热交换器的最佳化;先进的乙烯工厂中对于 120℃ 以上的废热利用;在年产 300kt 的合成氨厂中,由于采用了新技术,使能耗由原来的 $35.87 \times 10^6 \text{ kJ/t}(\text{NH}_3)$ 降为 $28.04 \times 10^5 \text{ kJ/t}(\text{NH}_3)$;回收甲醇氧化制甲醛反应的热能;UCC 公司的乙烯气相聚合法;采用热泵蒸馏系统;利用煤气过程的联合循环进行发电的工艺;利用催化裂化装置再生器出来的气体回收热量的工艺等。由此说明节能及节省资源日益成为社会的需要,所以在工

艺的设计和应用方面,谋求能量的有效利用就成为重要课题。

1.5.2 化学工业的发展方向

以上海漕泾地区建立 900kt/a 乙烯装置及配套的高分子聚合物装置为例,我国化学工业的发展将采取多渠道引资及融资,各方协作,以提高我国化学工业的总体水平。由此可见,石油化工是我国化学工业的支柱产业之一,今后仍将会有较大的发展,与此同时,精细化工以及农用化学品也将有较大的发展。此外,为了提高我国化学加工技术的水平,我国还将在以下方面进行大力开发研究。

1) 大力发展绿色过程技术

我国化学加工技术水平与发达国家相比,还有较大差距,化学加工工业中资源浪费较多,环境影响严重。例如液体燃料中有毒有害物质的含量明显高于发达国家标准的允许值;以煤作为一次能源及生产化学品的原料,污染十分严重;资源的有效利用率低;大量低品位资源未加利用等。近年来,发达国家正在大力发展绿色过程技术,以实现化学加工技术的更新换代。因此,我国也将开展绿色单元技术的开发和系统集成,以促进经济与社会的持续发展。

2) 大力发展资源的开发利用

我国将大力发展劣质矿产资源、煤的转化、动植物资源利用和废弃物再生利用。从国情看,能源的安全性是十分重要的,我国的油气资源有限,但煤炭资源丰富,将煤炭转化为液体燃料的技术,是保障我国能源安全性的重要措施。因此,掌握以煤制油的现代技术,是一项战略性的技术储备。

3) 大力开发高新技术

在精细化工、信息材料、纳米材料、复合材料等方面开发高新技术,以使传统产品升级换代,提高产品的质量和附加值。例如在乳胶漆生产中,采用超细硅酸铝代替部分钛白粉,具有明显的经济效益。

参 考 文 献

- 1 化学发展简史编写组. 化学发展简史. 北京:科学出版社,1980
- 2 吴志泉,涂晋林. 工业化学. 上海:华东理工大学出版社,1991
- 3 吴志泉,涂晋林. 化工工艺计算. 上海:华东理工大学出版社,1992
- 4 平田光穗等. 实用化工节能技术. 梁源修等译. 北京:化学工业出版社,1988
- 5 李成岳. 化工进展,2000,19(3):4
- 6 袁晴棠,金涌. 化工与材料'99. 中国工程院,化工、冶金与材料工程学部第二届学术会议论文集,北京清华园,1999
- 7 J A Kent. Riegel's Handbook of Industrial Chemistry. 8th ed., Van Nostrand, New York, 1983

能源是提供能量的物质资源,也是一切工业生产过程中不可缺少的物质条件。能源和原料的利用价值及价格结构往往决定了其技术基础,因而也决定了工业生产的规模和发展。在石油输出国将石油价格提高后,人们对于这种关系有了进一步的认识。

能源可以分为一次能源和二次能源。一次能源系指的是从自然界获得,而且可以直接应用的热能或动力,通常包括煤、石油、天然气等化石燃料以及水能、核能等。消耗量十分巨大的世界能源,主要是化石燃料。二次能源(除电外)通常是指从一次能源(主要是化石燃料)经过各种化工过程加工制得的、使用价值更高的燃料。例如:由石油炼制获得的汽油、喷气燃料、柴油、重油等液体燃料,它们广泛用于汽车、飞机、轮船等,是现代交通运输和军事的重要物资;还有煤加工所制成的工业煤气、民用煤气等重要的气体燃料;此外,也包括从煤和油页岩制取的人造石油。

化工与能源的关系非常密切,还表现在化石燃料及其衍生物的产品不仅是能源,而且还是化学工业的重要原料。以石油为基础,形成了现代化的强大的石油化学工业,生产出成千上万种石油化工产品。在化工生产中,有些物料既是某种加工过程(如合成气生产)中的燃料,同时又是原料,两者合而为一。所以化工生产既是生产二次能源的部门,本身又往往是耗能的大户。

由此可知,煤、石油和天然气不仅是当今人类的主要矿产能源,也是现代化学工业最基础的原料。表2-1列出了按油当量计算的1998年世界能源资源的储采比。随着工业的发展,原料的需求量在逐年增加。但是,除煤的藏量还能供人类采用数百年外,天然气、石油储量都有限,且地理分布很不均衡。因此,必须努力解决这样一个问题,也即如何在现有资源的基础上,一方面增加化学工业的原料供应,另一方面增加能源品种,以合理利用能源资源,将石油及天然气尽可能留作化工原料,而逐步减少用于燃料方面的量,以获得较高的经济价值,这是今后能源利用的战略问题。

2.1 能源的需求与来源

2.1.1 能源的需求

20世纪80年代,世界能源的需求量显著增长,现在世界的主要能源是煤、石油、天然气、水能和核能等。1998年世界一次能源消费组成为石油40%,煤26%,天然气20%,核能7%,再生能源3%。能源的消费量是与国民经济的发展速度相适应的。

表 2-1 世界能源储量(1998年)/ 10^9 t油当量

能源类别	储量	产量(年)	储采比(年)
煤	486	2.2	218
油	143	3.5	41
天然气	132	2.0	63
铀(轻水反应堆)	33	0.6	

世界能源消耗的结构上也已发生了很大的变化。从1950年至1998年,煤的比例由60%逐渐下降到26%,而石油的比例则由25%增加到1975年的45%后,1998年又降为40%。因此,目前石油和天然气已成为主要能源,其次是煤及核能。自石油价格上涨后,提高煤及其他能源的利用成为可能性,但这一能源结构还不可能发生很大的变化,因此可以预料在相当长时期内,石油仍将是主要能源。

我国能源有了很大发展,20世纪60年代能源产量如表2-2所示。由表可见,中国能源消费结构长期以来一直是以煤为主,用于工业锅炉、窑炉、采暖的煤炭比例很高,约占47%~48%。大量的煤炭用于直接燃烧。此外,我国煤炭转化为电和热的比例也较低,因此与工业化国家以油、气燃料为主的能源消耗结构特征完全不同。

据统计,1995年全国一次能源生产量和消费量分别为1.239Gt和1.29Gt,其中煤炭为1.36Gt,居世界各国之首;原油产量149Mt,居世界第五位;天然气 $1.7 \times 10^{10} \text{ m}^3$,发电量 $1.007 \times 10^{12} \text{ kWh}$,成为世界第二大电力生产国。但是以人均值来看,我国水资源约为世界的1/4,煤储量与世界的接近(中国人均148t/人),石油储量为世界的1/8,天然气只有1/25。因此,我国的经济的发展将会受到有限资源的限制,所以开源节流将是一项长期的工作。

2.1.2 能源的来源

煤、天然气和石油等烃类是十分重要的能源。自 20 世纪 60 年代以来,天然气和石油在世界能源生产和消耗中所占比重均比煤炭大得多。

1) 石油

石油是远古海洋或湖泊生物在地下经过漫长的地球化学演化而形成的复杂混合物。

目前全世界每年约消耗石油 3Gt,其中 85%以上作为燃料。全世界石油资源的地理分布情况为:中东 56.7%、西半球 11.7%、非洲 9.2%、亚太地区 3.1%。

1998 年世界原油加工能力为 4.02Gt 中国原油产量达到 162.51Mt,原油加工能力为 270.29Mt。

2) 天然气

天然气广义上是指埋藏于地层中自然形成的气体总称。

1983 年探明世界天然气储量约 $90 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 主要分布(%)为:苏联 35、中东 29、北非 8、美国 7、西欧 6。1983 年世界产气量为 $1.56 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。我国 1980 年探明的天然气储量约 $7.286 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 约占世界储量的 1%, 天然气田主要分布在四川、大庆、河南、华北地区、辽河、胜利油田及沿海一带大陆架。

3) 煤

煤是古代植物长期埋藏在地下,处于空气不足条件下,经历复杂的生物化学和物理化学变化,逐步形成的固体可燃物。

世界煤炭资源丰富,1996 年可采储量为 984.21Gt,中国煤的储量和产量均居世界前列,1996 年可采储量 114.5Gt,居世界第三位。

表 2-2 中国主要年份一次能源产量、消费量及构成

年份	能源生产 总量(Mt)	占能源生产总量(%)				能源消费 总量(Mt)	占能源消费总量(%)			
		原煤	原油	天然气	水电		原煤	原油	天然气	水电
1960	296.37	95.6	2.7	0.5	1.4	301.88	93.90	41.1	0.45	1.54
1965	188.24	88.0	8.6	0.8	2.6	189.01	86.45	10.27	0.63	2.65
1970	309.90	81.6	14.1	1.2	3.1	292.91	80.89	14.67	0.92	3.53
1975	487.54	70.6	22.6	2.4	4.4	454.25	71.85	21.07	2.51	4.57
1980	637.35	69.4	23.8	3.0	3.8	602.75	72.15	20.76	3.10	3.99
1985	855.46	72.8	20.9	2.0	4.3	766.82	75.81	17.10	2.24	4.85
1990	1 039.22	71.2	19.0	2.0	4.8	987.03	76.20	16.60	2.10	5.10
1995	1 290.34	75.3	16.6	1.9	6.2	1 311.76	74.60	17.50	1.80	6.10

续表

年份	能源生产 总量(Mt)	占能源生产总量(%)				能源消费 总量(Mt)	占能源消费总量(%)			
		原煤	原油	天然气	水电		原煤	原油	天然气	水电
1996	1 326.16	75.2	17.0	2.0	5.8	1 388.11	74.70	18.00	1.80	5.50
1997	1 324.10	74.1	17.3	2.1	6.5	1 381.73	71.50	20.40	1.70	6.20
1998	1 240.00	72.0	18.5	2.4	7.1	1 360.00	71.60	19.80	2.10	6.50

注:1. 煤当量折算比率:煤炭 0.714t/t,石油 1.43t/t,天然气 1.33t/1 000m³,水电按当量火电煤耗计算。

2. 1994--1997 年水电包括核电。

3. 资料来源:统计年报,2000 年。

我国煤炭主要分布在华北地区、山西和内蒙古,其储量占我国煤炭总储量的大多数。

4) 核燃料

核能是今后合理解决能源问题的唯一途径,它在经济上的优越性已被证实。

核燃料在一些重要领域,特别在发电方面是能够代替矿物燃料的。铀和钍的储量很大,而且在世界上分布很广,在低等和中等范围内铀储量大约有 4Mt,其中已证实的有 2.2Mt。钍的储量约为 2.2Mt。

普通的轻水反应堆基本上只使用 U-235(在天然铀中含量达 0.7%),每千克铀相当于 58.6MJ,假如采用增殖反应堆来充分利用这些铀资源,其能量可增加 125 倍。而每千克钍的能量与铀相当。所谓高度增殖反应堆,就是从不裂变的同位素 U-238 中获得可裂变的钚-239(Pu-239)及从钍-232(Th-232)中获得可裂变的 U-233。

因为核燃料的能值高,应用现有反应堆技术,至少可满足今后 50 年、甚至更长时期内能源增长的需要。因此利用储存核燃料可大大改善能源的供给状况。但要利用核能,必须建设安全可靠的核电站,而且要使整个燃料循环系统完全封闭,这要从天然铀的供应开始,到浓缩装置厂址的选定,放射性裂变物废渣处理以及未用过的和新增殖核燃料的循环。

1988 年底,全世界正在运行中的核电站已有 429 个,分布在 26 个国家和地区,总装机容量约 310GW,其发电量占世界总发电量的 17%。正在新建的有 105 座核电站,总装机容量为 84.87GW。

中国建造了秦山和大亚湾核电站,其中秦山一期工程为 300MW 机组,二期为 600MW。经 10 年运转,中国已能自主建造 300MW 的核电站。

2.1.3 新能源

根据世界能源年消耗量,预计至 21 世纪上半叶,化工燃料仍将占能源的主

要地位。

由于化工燃料资源的限制,开发新能源,以使化工燃料尽可能长久地为化学加工利用,已引起人们的极大关注。新能源主要包括太阳能、风能、地热能、潮汐能、波浪能、海洋能和生物能(如沼气)等。

A. 燃料电池

燃料电池是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。燃料电池有碱性燃料电池(AFC),磷酸型燃料电池(PAFC),熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC)等。其中 10kW 级的高性能碱性燃料电池是美国航天飞机的主要电源,已应用近 20 年。磷酸型燃料电池是以天然气、石油或甲醇为燃料,空气为氧化剂,已建立 11MW 的电站,技术趋于成熟,但尚未达到商业化程度。熔融碳酸盐型燃料电池,与煤造气技术联合,已建立了 2MW 中心电站以改变燃料结构,21 世纪初将建立 MW 级商业试运行电站。

燃料电池是正在开发的一种新型能源,由于能量转换效率高,可以根据需要组装成不同功率的清洁型发电装置,因此有发展前途。

B. 新型汽车燃料

化工工业的发展,应用新技术开发新型材料,对保护环境和保障国家能源安全开辟了一条新的途径,可作为新型汽车燃料的有燃料酒精、烯料甲醇、生物柴油、煤液化产品油。

1) 燃料酒精及燃料甲醇

目前,中国每年消耗的汽油为 40Mt,开发燃料酒精及燃料甲醇等石油替代品,以节省石油资源,在我国石油生产量尚不能满足消费需求的情况下,是十分重要的。

燃料酒精主要采用粮食发酵技术,目前已接近市场需要的一半生产能力,约 2Mt/a,但生产成本较高。为降低成本,美国一家公司已在开发以廉价的农业和林业废弃物为原料的酒精制造新工艺,目前正在试验中。

目前,燃料甲醇的生产主要选择现有的年产 60~200kt/a 的中型氮肥厂,改建成氨厂联产甲醇。若 2005 年全国汽车全部使用燃料甲醇,甲醇年总需求量将超过 6Mt/a。化肥厂的改造,可使甲醇的成本较低,有一定的竞争力,因此具有替代汽油的条件。

2) 生物柴油

从植物油(包括动物油脂)生产的柴油称为生物柴油,它是一种植物油中长链脂肪酸的单烷基酯。生物柴油基本上不含硫和芳烃,其十六烷值也高,其他性能也符合柴油要求,只是倾点较高,影响低温启动。生物柴油具有下列优点:

(1) 少排放 CO_2 ,从而减少对地球的温室效应;

- (2) 本身无毒、无害,能自行分解回归自然界;
- (3) 不排放 SO_x ,是一种清洁燃料。

2.1.4 能源与环境

我国是世界上惟一以煤为主要能源的国家,年耗煤中有 80% 以上是通过燃烧方法利用的,煤燃烧产生的 SO_2 废气,成为大气污染最主要根源。

燃煤烟气产生的大气污染主要表现在:

- (1) 温室效应,污染物质主要是 CO_2 ;
- (2) 酸雨,污染物质主要是 SO_2 , NO_x 也有部分作用;
- (3) 大气臭氧层破坏,污染物质主要是 NO_x ;
- (4) 颗粒悬浮物气溶胶,污染物质主要是燃煤产生的灰尘,通常小于 $5\mu\text{m}$ 。

根据环保部门测定,1995 年我国煤炭消耗量 1.28Gt, SO_2 排放量达 23.7Mt,超过美国目前的 21Mt,成为世界 SO_2 排放的第一大国。此外,我国排放的 CO_2 折合碳为 821Mt,占世界的 13.2%,仅次于美国。为此,1997 年国务院批准了国家环保总局制定的《酸雨控制区和二氧化硫污染控制区划分方案》,决定分阶段实施我国酸雨和二氧化硫的控制目标。

我国城市大气污染主要是局部地区如火电厂的烟气排放造成的。2000 年我国火电装机容量将达 220GW,其中 SO_2 排放量接近全国一半,预计到 2010 年火电装机容量可达 500GW,其中 SO_2 产生量约占全国的 2/3,所以 SO_2 排放的总量控制,重点应放在火电厂。

烟气脱硫(FGD)是世界上惟一大规模商业化应用的脱硫方法,是控制酸雨和 SO_2 污染的最为有效的和主要技术手段。近年来,我国从国外引进的火电厂(200~300MW)烟气脱硫装置的脱硫方法主要有:

- (1) 石灰石-石膏法;
- (2) 炉内喷钙加尾部增湿烟气脱硫;
- (3) 海水烟气脱硫。

烟气脱硫的方法很多,但目前世界上技术最成熟,实用业绩最多,运行状况最为稳定的脱硫工艺是石灰/石灰石-石膏法,脱硫效率在 90% 以上。其次是炉内喷钙增湿活化法(LIFAC),此法比较适合中、低硫煤,其投资及运行费用具有明显优势,较具有竞争力,因此国内专家认为其综合经济性较好,适合我国国情。

2.2 煤 化 工

煤是重要的能源之一,由于储藏量多,可供几百年开采之需,因此合理利用

煤资源有着广阔的前景。

煤是古代植物堆积在地层中经炭化而成的。根据其炭化过程大致可分为泥煤、褐煤、烟煤和无烟煤四类。泥煤是植物炭化的第一步产物,色褐黑而质致密,水分约为 80%,燃烧热值较小。褐煤是炭化的第二步产物,色褐黄,呈木质结构又似泥土状,易燃,燃烧热小,约含 30%~40%水分。烟煤的炭化程度较褐煤为高,呈深褐色,质致密,燃烧时有浓烟。无烟煤的炭化程度最高,含挥发性组分最少而固定碳最多,不易燃,发热值最高。

根据煤形成的炭化过程,泥煤含碳 60%~70%,褐煤含碳 70%~80%,烟煤含碳 80%~90%,无烟煤含碳 90%~93%。

煤的结构极其复杂,目前还不能完全弄清。煤是由含稠合芳香环和氧化芳香环的大分子构成的,其近似组成为 $(C_{135}H_{37}O_9NS)_n$,因此煤是由碳、氢、氧、氮、硫构成的有机物质和硅、铁、铝、钙等构成的无机物质所组成。中国煤分类是根据 GB5751—86 进行的。

由此可知,用煤作一般有机化学工业的原料,从化学上看是很不理想的。煤与大多数工业上重要的有机化工产品相比,含氢太少,而且具有稠环结构。所以,要把煤转化为有用的化学品,需要进行深度加工。

以煤作为有机化工的原料,其加工方法主要有:

- (1) 煤的焦化得到煤焦油和焦炭;
- (2) 煤的气化得到合成气,作为化学合成的原料;
- (3) 煤的液化得到合成燃料;
- (4) 煤与氧化钙制取电石,进一步生产乙炔系产品。

在 20 世纪 50 年代,这些技术曾作为有机化工的主要组成。60 年代后,由于石油化工的发展,使煤在化工原料中居于次要地位。但由于石油及天然气储量有限,煤作为能源及有机化工原料仍在不断开发,并将取代石油作为化学工业中碳源的主要来源。

2.2.1 洁净煤技术

A. 概述

煤炭大量用于直接燃烧,除了已述的环境问题外,还有能量效率的问题。从煤的开采、加工、转换、输送、分配到终端利用的能源系统总效率十分低。其中开采效率为 32%,中间环节效率为 70%,终端利用效率为 41%。例如 1998 年全国发电煤耗为 404g/kWh,要比世界先进水平高出 60~70g/kWh,电厂平均煤炭利用效率为 30%左右,与发达国家的 45%相比,相距甚远。因此需要依靠科技来提高煤炭的利用效率,并采用洁净煤技术。

洁净煤技术是指在煤炭开采到利用的全过程中,旨在减少污染排放与提高利用效率的加工、燃烧、转化和污染控制等新技术。最新开发的技术,如维新-21(Vision 21)技术见图 2-1,煤的利用率可以提高至 55%,因而大大降低了温室气体的排放量。

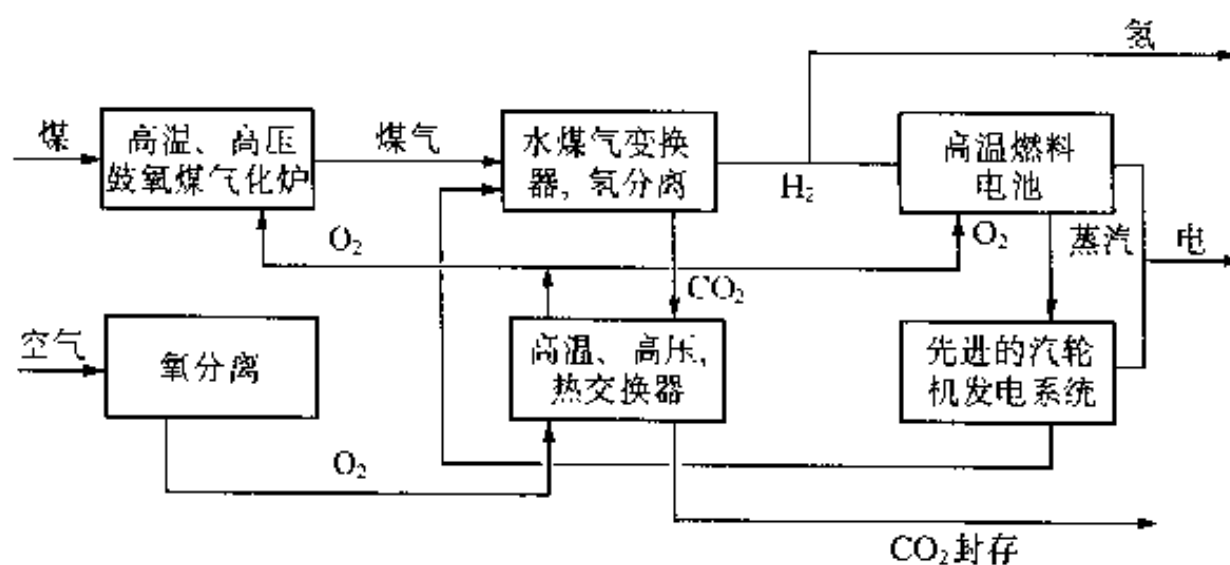


图 2-1 Vision 21 电厂(维新-21)由煤转化成氢和电能的示意图

洁净煤技术主要包括:

- (1) 煤炭洗选;
- (2) 煤炭加工——型煤及水煤浆技术;
- (3) 转化——煤炭气化、液化;
- (4) 先进的发电技术;
- (5) 烟气净化——除尘、脱硫、脱氮。

B. 洁净煤技术

1) 选煤

选煤是通过各种方法把原煤中的矿物质去除掉,并加工成质量均匀、用途不同的各品种煤的煤炭加工技术。选煤的方法主要有重力选煤,煤的浮选,化学选煤及微生物选煤等。选后的精煤主要供炼焦、动力、化工以及有炭制品材料等使用。

2) 型煤技术

型煤技术是一种适合国情、经济实用的洁净煤技术,该技术是用一种或数种煤与一定比例的粘结剂、固硫剂等经加工成有一定形状和有一定理化性质的块状燃料或原料。型煤分为民用型煤和工业型煤。我国民用型煤(蜂窝煤)技术已达国际水平,但工业型煤尚处于试验阶段,技术还比较落后。

3) 水煤浆技术

水煤浆是一种新型的煤基液体燃料,是用一定细度的煤粉与水混合而成的,具有一定稳定性和流动性,可长距离泵送的浆状煤炭产品。

我国目前水煤浆主要为:①高浓度水煤浆,如代油水煤浆,平均灰分在 10%

以下,同时要求煤种有较高的挥发分和浓度;②气化工程原料用水煤浆,如山东鲁南化肥厂德士古炉制气原料用的水煤浆,要求有较高的浓度和灰熔点。

水煤浆是一种新型燃料,是由制备到储运、分配、燃烧应用、环境处理等一系列跨行业、多学科组成的系统工程。其技术内容主要有制备技术、装卸储运技术,燃烧应用技术与环境保护技术四部分构成。

水煤浆作为一种新型的液态煤炭燃料,具有代油、环保、节能、运输等多方面综合经济效益和社会效益。我国现已基本建成电站、工业锅炉、冶金窑炉的示范工程系统,正处于商业性示范阶段。

4) 洁净燃烧技术

洁净燃烧技术主要有循环流化床燃烧(CFBC),煤气、蒸汽联产(CFBG—C),部分气化联合循环发电,整体煤气化联合循环(IGCC)。

以循环流化床燃烧为例,循环床锅炉可以达到高的燃烧效率,在中小容量时,燃烧效率可达95%左右。与层燃炉相比,效率提高15%~20%,节煤20%左右。大型炉的燃烧效率可达98%~99%,与粉煤炉相比,在燃烧质量较好的烟煤时,效率相当,在燃用低挥发性燃料时,效率提高3%~5%。因此,今后在10~35t/h蒸汽范围内,循环床锅炉将取代层燃炉,在50~220t/h范围内,将基本取代煤粉炉,并将继续开发研究220~670t/h的大型循环床锅炉。

大型燃煤设备指电站锅炉,我国大型火力发电厂几乎全部使用低于临界参数的蒸汽循环机组,平均发电效率仅为32%左右。因此新燃烧技术的开发研究,减少煤的使用量及环境污染,具有重要意义。

2.2.2 煤的液化

煤的液化是将煤经化学加工转化为液体燃料(包括烃类及醇类燃料)的过程,是洁净煤技术之一。煤的液化可分为两类:

- (1) 直接液化,煤经高压加氢直接转化为液体产品;
- (2) 间接液化,煤先气化制得合成气,再催化合成得到液体产品。

A. 直接液化

煤的直接液化又称加氢液化。通常在深度加氢情况下,煤才会转化为液体产品。煤的加氢过程复杂,还不能完整地描述出来。主要反应是:

- (1) 煤受热裂解的热裂解反应;
- (2) 煤的加氢裂解反应,如多环芳香结构饱和加氢、环破裂及脱烷基,使分子量降低;
- (3) 煤中氧、硫、氮原子的脱除反应。

由于煤加氢一般还采用溶剂,这些溶剂还进行供氢反应,即供氢溶剂给出氢

及从气相中吸收氢,以达到传递氢的作用。

所以液化装置运转时,溶剂是循环使用的。直接液化的优点是热效率高,液体产品收率高,缺点是煤浆加氢工艺过程各步骤的总体操作条件相对苛刻。

已开发的直接液化的方法有:

(1) 柏吉斯塔法 柏吉斯塔法是最早的一种液化技术,采用高压方法使煤加氢裂解为液体燃料。这一方法是将煤与溶剂(重质油)制成浆液,预热后注入反应器内进行高压加氢,所得的反应混合物经分离,得到轻油和中间馏分油。

(2) 埃克森供氢溶剂法(EDS法) 1976年开发的EDS法,是借助供氢溶剂的作用,在温度 450°C 和压力 15MPa 下将煤加氢液化成液体燃料。供氢溶剂是将循环溶剂进行加氢得到的。过程主要包括原料混合、加氢液化和产物分离。

(3) 溶剂精炼煤法(SRC法) SRC法是将煤用溶剂制成浆液送入反应器,在 $440^{\circ}\text{C}\sim 460^{\circ}\text{C}$ 和氢压 $12\sim 14\text{MPa}$ 下,裂解或解聚成较小的分子。SRC-I氢耗量较低,产品是固态的。SRC-II的氢耗量较高,产品是液态的燃料重油。

(4) 氢煤法 氢煤法是在 450°C 和高温性载体催化剂的作用下,使煤在氢压(21MPa)下裂解成小分子的烃类液体燃料。其特点是采用加压催化流化床反应器。

图2-2为德国的IGOR工艺,1981年建有 200t/d 的新工艺中试装置。该工艺特点是将一段加氢液化与二段溶剂加氢结合在一起,在高温分离器与低温分离器之间增加了一个固定床加氢反应器,在反应器内装填高活性载体催化剂。两反应器操作温度分别为 475°C 和 400°C ,压力为 30MPa ,液化油收率为 60% 。据称,IGOR工艺是目前世界上最先进的工艺。

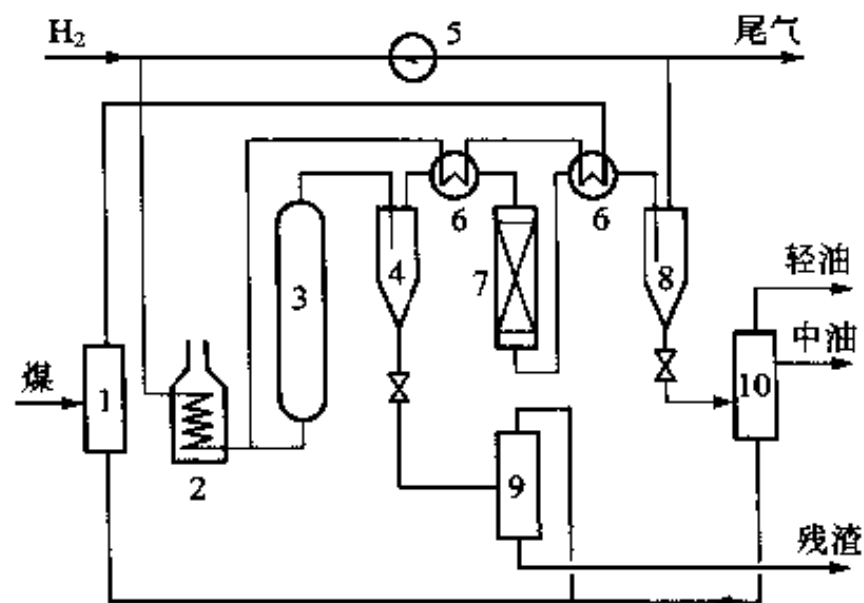


图2-2 IGOR工艺流程示意图

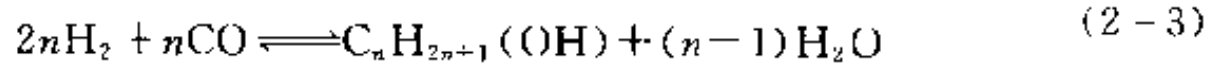
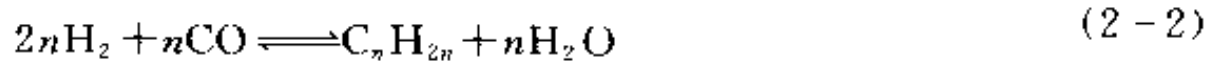
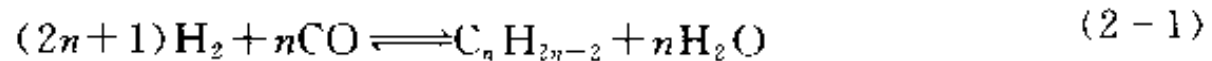
- 1—煤浆配制;2—加热炉;3—反应器;4—高温分离器
5—循环压缩机;6—煤浆换热器;7—二次加氢反应器
8—低温分离器;9—减压蒸馏;10—常压蒸馏

以上这些直接液化技术,只是处于半工业装置的试验阶段,有待于进一步研究。

B. 间接液化(费托法)

1923年由德国开发的费托法,以煤为原料,先气化制成合成气,然后在温度 $200^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1\sim 3\text{MPa}$ 下,通过铁和钴催化剂作用,将合成气转化为烃类及醇类燃料。

费托法的主要反应是从 CO 和 H_2 生成烷烃、烯烃和醇类的反应,其化学反应方程式如下:



费托合成反应是强放热反应;温度高有利于生成低分子烃,温度低有利于生成分子量大的烃及含氧化合物,其中烷烃最易生成;温度高和一氧化碳过量时易发生积炭。

煤间接液化工艺流程如图2-3所示,主要包括煤气化、气体净化、合成及产品分离及改质等。其中煤气化部分投资占总投资 $70\%\sim 80\%$ 。高选择性催化剂及其相应的反应器的应用,对提高产品收率,改善经济效果起着重要作用。

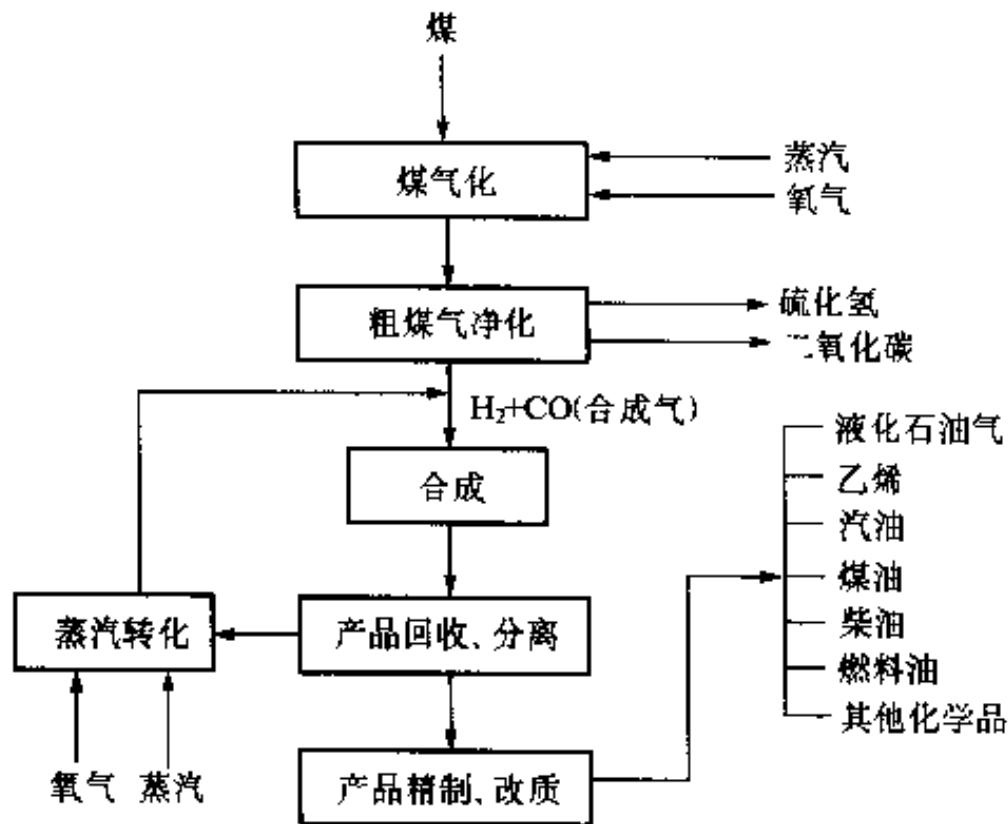


图 2-3 煤间接液化典型流程

煤炭间接液化的优点是煤种适应性较宽,操作条件相对温和,煤灰等三废问题主要在气化过程中解决。其缺点是因涉及到煤气化制合成气过程,总效率较

低,选择性较差。

目前,由于大量廉价石油和天然气的开采,世界范围内除南非外,由煤制取液体燃料的生产基本中断,我国锦州所建的费托合成厂也于20世纪60年代改为石油化工厂。南非自20世纪50年代后已先后建立了沙索尔-I、II、III费托合成油工厂。费托法合成技术的研究工作主要在于催化剂的改进。

煤的液化方法还在进一步研究和开发中,由于这些方法与廉价的石油路线相比,在经济上缺少竞争力,所以目前工业上应用较少。但是随着石油和天然气资源的减少,充分利用煤资源,仍是具有远期前景。

2.2.3 煤的干馏

烟煤在隔绝空气的条件下加热,使之热分解而生气煤气、焦油和焦炭的过程称为煤的干馏。按加热终温的不同,可分为三种。

(1) 高温干馏,又称焦化,温度为 $900^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 。焦化是应用最早且至今仍然是最重要的方法,其主要目的是制取冶金用焦炭,同时副产焦炉煤气和高温焦油。

(2) 中温干馏,温度为 $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 低温干馏,温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。低温干馏的焦油产率较高,而煤气产率较低。一般半焦为 $50\%\sim 70\%$,低温煤焦油 $8\%\sim 25\%$,煤气 $80\sim 100\text{m}^3/\text{t}$ (原料煤)。目前此法处于停滞状态,而各种新型低温干馏方法尚处于试验阶段。

A. 煤的干馏过程(热解过程)

煤在干馏时,主要经历的过程如下。当煤料温度高于 100°C 时,煤中的水分蒸发;温度升高到 200°C 以上时,煤开始分解,释放出结合水及甲烷、CO等气体;温度高达 350°C 以上时,粘结性煤开始软化,并进一步形成粘稠的胶质体(泥煤、褐煤等不发生此现象);温度至 $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时大部分煤气和焦油析出,称一次热分解产物;在 $450^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$,热分解继续进行,残留物逐渐变稠并固化形成半焦;高于 550°C ,半焦继续分解,析出余下的挥发物(主要成分是氢气),半焦失重同时进行收缩,形成裂纹;温度高于 800°C ,半焦体积缩小变硬形成多孔焦炭。当干馏在室式干馏炉内进行时,一次热分解产物与赤热焦炭及高温炉壁相接触,发生二次热分解,形成二次热分解产物。

B. 煤热解的影响因素

煤热解是一个非常复杂的反应过程,总的讲主要包括裂解和缩聚两大类反应。在热解前期,以裂解反应为主,首先键及侧链等断裂生成一次热解产物,然后在更高温度下发生二次热解反应,如裂解、芳构化、加氢、缩合等反应。后期则以缩聚反应为主,最后形成焦炭。

煤热解的影响因素主要是煤的质量及加热时的升温速度。炼焦用煤应具有一定的粘结性,即粉状煤料加热时能软化、熔融,经过胶质状态,使煤粒彼此结合,固化成坚实的块状焦。为此通常采用配煤炼焦。其次在焦炉中的升温速度通常为 $3\text{K}/\text{min}$ 。

C. 高温干馏产物

煤经干馏过程后生成煤气、焦油、氨、粗苯和焦炭等产物,其化学品的回收流程图 2-4 所示。一般包括煤气与焦油的分离,氨吸收和粗苯回收。由焦炉导出的粗煤气经喷水激冷后,在初冷器中冷凝出煤焦油和氨水,经分离槽分离,氨水入蒸氨塔。蒸出的氨和气体中未溶于水的氨一并在饱和器中与硫酸进行中和反应生成硫酸铵。煤气经酸分离器除酸及终冷塔降温后,入苯吸收塔用洗油吸收气体中的粗苯,洗油中的粗苯在脱苯塔蒸出。脱除粗苯后的气体即焦炉煤气,经脱除硫化物后,作为燃料煤气或化工原料。一般每吨干配煤可得焦炭 $0.7\sim 0.8\text{t}$,焦炉煤气 $300\sim 350\text{m}^3$,炼焦化学品约为 $0.03\sim 0.06\text{t}$ 。

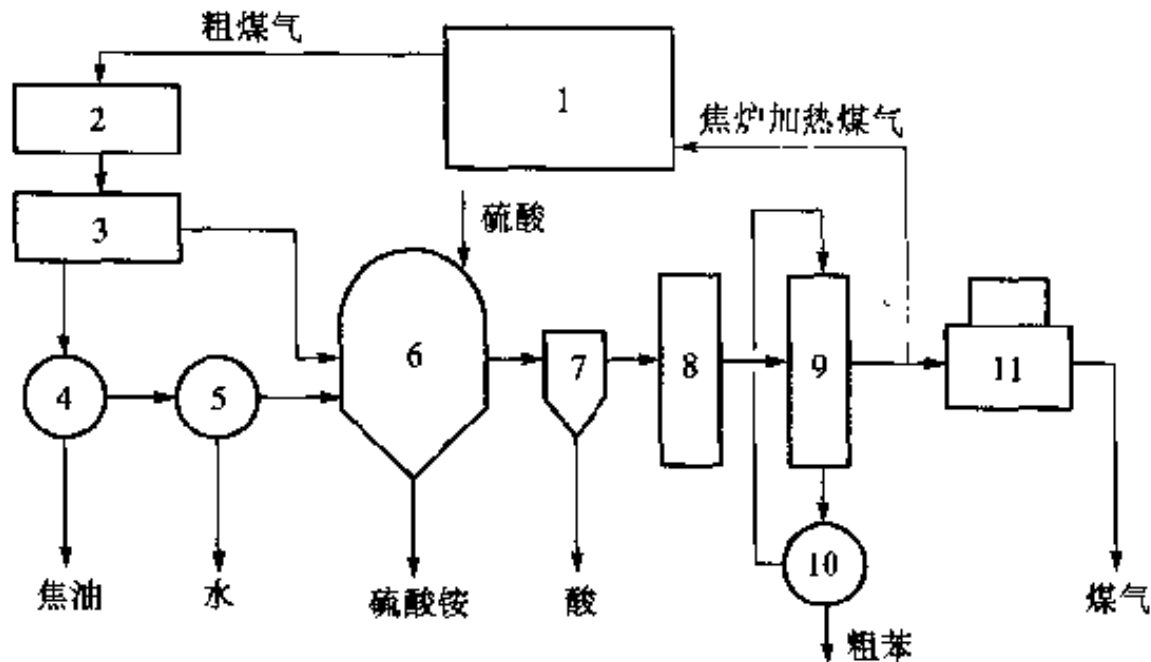


图 2-4 炼焦化学产品回收流程

1—焦炉;2—喷水激冷器;3—初冷器;4—分离槽;5—蒸氨塔;6—饱和器;
7—酸分离器;8—终冷塔;9—苯吸收塔;10—脱苯塔;11—煤气柜

(1) 煤气 煤气产率随原料煤的挥发分不同而异,其组成主要含有: H_2 $54\%\sim 59\%$, CH_4 $23\%\sim 28\%$, CO $5.5\%\sim 7\%$, C_nH_m $2\%\sim 3\%$, 低热值为 $17.59\sim 18.42\text{MJ}/\text{m}^3$ (STP)。

(2) 焦炭 焦炭是煤经热分解后的固体残余物,高温干馏时的焦炭产率为 $70\%\sim 80\%$ 。

(3) 煤焦油 简称焦油,是由焦炉煤气中冷凝分离出来的一种混合物,这些化合物并不存在于煤中,而是在干馏中生成的。焦油为黑色粘稠液体,相对密度

大于 1.0, 约为 1.05~1.25, 其生成量根据煤炭种类及焦化条件而定, 每吨干煤可得煤焦油 25~45kg, 粗苯 7~14kg, 氨 2.5~4.5kg。

焦油中所含的化合物估计有一万种, 目前已被鉴定的有 480 余种, 而从煤焦油中可以单独分离出来的有 200 余种, 其余大部分是含于沥青中的多环芳烃和杂环芳烃。工业上广泛应用的焦油产品约为 30~40 种, 虽然种类不多, 但仍是有机化工的重要原料资源。尤其是吡啶、喹啉、萘、蒽、咔唑等, 仍需从煤化工提供。表 2-3 列出了焦油中的主要化合物。

表 2-3 高温煤焦油中主要化合物的含量(质量%)

名称	含量	名称	含量
沥青	54~56	苝	2~3.5
苯及其同系物	0.5~1.4	酚	0.2~0.5
萘及其同系物	8~12	甲酚	0.4~0.8
蒽	1.0~1.2	二甲酚	0.3~0.5
蒽	1.2~1.8	吡啶及其同系物	0.1~0.11
菲	1.5~5.0	喹啉及其同系物	0.3~0.5
咔唑	1.5~2.1	其他焦油碱类	0.7~0.8

工业上为了分离提取含量较少的化合物, 一般将煤焦油集中加工。首先按沸点范围蒸馏分割为各馏分(见表 2-4), 然后再进一步加工。如采用结晶方法分离得萘、蒽等; 用酸或碱萃取方法得到含氮碱性杂环化合物(称焦油碱)、酸性酚类化合物(称焦油酸); 焦油酸、焦油碱再进行蒸馏分离可分别得到酚、甲酚、二甲酚和吡啶、甲基吡啶、喹啉。这些化合物是染料、医药、香料、农药、三大合成材料的重要原料。煤焦油蒸馏所得的馏分油也可不经分离而直接利用, 如沥青质可制电极焦、碳纤维等各种重要产品, 酚油可用于木材防腐, 洗油用作煤气中回收粗苯的吸收剂, 轻油则并入粗苯一起处理。

表 2-4 高温煤焦油各馏分含量

馏分名称	沸点范围 (°C)	平均含量 (质量%)	所含主要化合物	
			烃类	非烃类
轻油	~170	0.5	苯、甲苯、二甲苯	轻吡啶、吡咯、噻吩等
酚油	170~210	1.5	萘	酚、甲酚、二甲酚、重吡啶、库马龙
萘油	210~230	9.0	萘、甲基萘、二甲基萘	三甲酚、四甲基吡啶、喹啉等
洗油	230~300	9.0	蒽、蒽	蒽、库马龙的烃基衍生物、喹啉衍生物等
蒽油	300~360	23.0	蒽、菲、苝	喹啉衍生物、咔唑及其衍生物、硫蒽等
沥青质	>360	57.0		

(4) 焦炉

煤炼焦的主要设备称为焦炉, 又称炼焦炉, 如图 2-5 所示, 炉体主要由炭化

室、燃烧室和蓄热室构成。一般炭化室宽 0.4~0.5m,长 10~17m、高 4~7.5m,顶部设有加煤孔和煤气上升管(在机侧或焦侧),两端用炉门封闭。燃烧室在炭化室两侧,由许多立火道构成。蓄热室位于炉体下部,分空气蓄热室和贫煤气蓄热室。

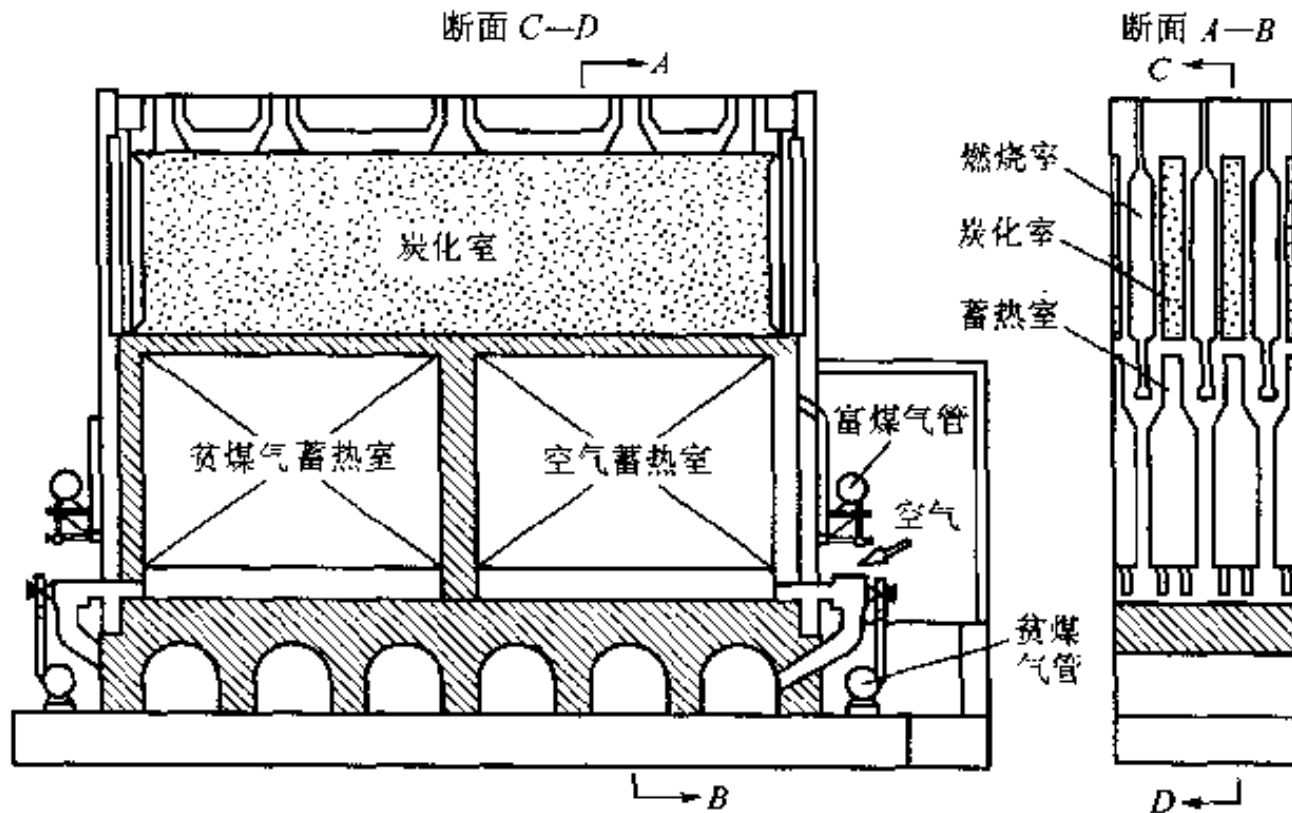


图 2-5 焦炉断面示意

现代化焦炉主要部分用硅砖砌筑,火道温度可达 1 400℃,炭化室平均温度约 1 100℃。成焦时间因炭化室宽度和火道温度而不同,一般为 13~18h。焦炉炭化室最大有效容积为 50m³。蓄热室内装格子砖吸收废气的热量,使废气温度由 1 200℃左右降至 400℃以下,并积累起来,用于预热贫煤气或空气至 1 000℃以上。国内采用 58-Ⅲ型及日铁式等型式的焦炉。

参 考 文 献

- 1 陈鹏. 中国煤炭性质、分离和利用. 北京:化学工业出版社,2001
- 2 曹征彦. 中国洁净煤技术. 北京:中国物资出版社,1998
- 3 魏文德. 有机化工原料大全,第一卷. 北京:化学工业出版社,1989
- 4 闵恩泽,吴巍. 绿色化学与化工. 北京:化学工业出版社,2000
- 5 肖文德,吴志泉. 二氧化硫脱除与回收. 北京:化学工业出版社,2001
- 6 杨友麒. 化工进展,1999,(3):15
- 7 朱之培等. 煤化学. 上海:上海科学技术出版社,1984
- 8 吴永宽. 现代煤炭化学工艺学. 北京:燃料工业出版社,1981
- 9 姚照章. 炼焦学. 北京:冶金工业出版社,1983
- 10 谢克昌,李忠. 甲醇及其衍生物. 北京:化学工业出版社,2002

合成气是以氢气、一氧化碳为主要组分供化学合成用的一种原料气。

合成气的生产和应用在化学工业中具有极为重要的地位。自1913年用合成气生产氨后,合成甲醇,费托法生产液体燃料,羰基合成法生产脂肪醛和醇,甲醇羰基化生产醋酸等工艺过程相继开发成功。20世纪70年代石油涨价以后,又提出了“碳—化学”的概念。所谓C₁化学,就是以分子中只含一个碳原子的化合物(如CO、CH₃OH等)为原料来合成化工产品的化学体系。因此近年来不仅研究以合成气,也研究以甲醇作为重要的基础原料,用以合成一系列以乙烯为基础原料生产的基本有机化工产品。由此可知,通过碳—化学路线合成醇、醛、酸、酮等含氧化合物及其衍生物等,虽然其经济性尚不能与石油化工竞争,但对开发煤资源具有重要的意义,也展示了新一代的煤化工技术。

合成气由含碳矿物质如煤、石油、天然气以及焦炉煤气、炼厂气等转化而得。按合成气的不同来源、组成和用途,它们也可称为煤气、合成氨原料气、甲醇合成气等。合成气的原料范围极广,生产方法甚多,用途不一,组成(体积%)有很大差别: H₂ 32~67、CO 10~57、CO₂ 2~28、CH₄ 0.1~14、N₂ 0.6~23。

制造合成气的原料含有不同的H/C摩尔比,对煤来说约为1:1;石油约为2:1;石脑油约为2.4:1;天然气最高,约为4:1。由这些原料所制得的合成气,其组成比例也各不相同,通常不能直接满足合成产品的需要。例如,作为合成氨的原料气,要求H₂/N₂=3,生产甲醇的合成气,要求H₂/CO≈2或(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)≈2;用羰基合成法生产醇类时,则要求H₂/CO≈1;生产甲醇、草酸、醋酸和光气等仅需一氧化碳。为此,在合成气制得后,为降低一氧化碳、提高氢气的含量,通常用一氧化碳的变换反应来调整其组成。

3.1 合成气的生产

第二次世界大战前,合成气主要是以煤为原料生产的。战后,主要采用含氢更高的液化烃(石油加工馏分)或气态烃(天然气)作原料。20世纪70年代以来,煤气化法又受到重视,新技术及各种新的大型装置相继出现,显示出煤在合成气原料中的比重今后将有可能增长,但目前仍主要用烃类生产合成气,所用方

法主要为蒸汽转化和部分氧化。国内在中、小型合成氨生产中,主要还是用煤作为制取合成氨原料气的。

3.1.1 煤气化

A. 煤的气化反应

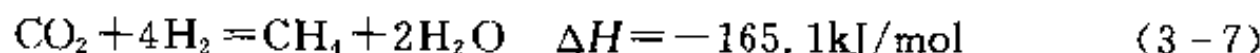
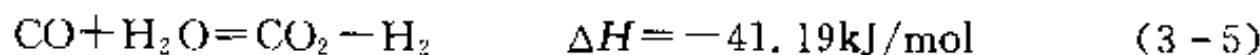
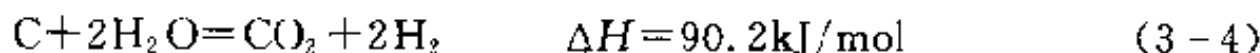
煤或焦炭、半焦等固体燃料,在高温常压或加压条件下,与气化剂(空气及水蒸气)反应,转化为合成气。在气化炉内,煤的气化反应比较复杂,主要反应为:



煤气化时的温度至少要维持在 $900 \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 的高温,为此碳与氧燃烧时放出的热量主要提供用于碳与水蒸气的反应,以制取合成气。

B. 煤的气化过程

以半水煤气制备说明煤的气化过程。



式(3-2)~式(3-4)为吸热反应,余者为放热反应。其中式(3-3)是煤气化的主要反应。在气化炉中,工业上间歇式气化过程如图3-1所示。燃料由顶部间歇加入,气化剂自下而上通过燃料层进行气化反应,生成的炉渣由下部排出,由炉上侧口排出煤气。

在稳定气化的条件下,燃料层大致可分为几个区域:最上部燃料与煤气接触,水分蒸发,这一区域称为干燥区;燃料下移继续受热,释放出烃类气体,而燃料本身逐渐进行焦化,这一区域称为干馏层;再向下燃料温度升至 $700^\circ\text{C} \sim 1\,100^\circ\text{C}$,燃料与气化剂进行反应,这一区域称为气化层。当气化剂为空气时,在气化层下部,主要进行碳的燃烧反应,称为氧化层;其上部主要进行碳与二氧化碳的反应,称为还原层。以水蒸气为气化剂时,在气化区进行碳—水蒸气反应,不再区分氧化层与还原层。燃料层底部为灰渣区,灰渣区一方面可预热从底部进入的气化剂,又可保护炉底不致过热而变形,灰渣层温度约为 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 。

间歇式气化时,自上一次开始送入空气至下一次再送入空气止,称为一个工作循环。

从煤气发生炉底部先送入空气,以提高燃料层温度,此时的吹风气放空。然后,蒸气由炉底送入,经灰渣区预热,进入气化区产生气化反应。由于水蒸气温

度较低,加上气化反应大量吸热,使气化区底部受到急剧地冷却,温度显著下降。而燃料层上部却因煤气通过,温度上升,造成煤气带走的显热损失增加及高温区上移。因而在蒸汽自下而上制气一段时间后,改变气流方向,使蒸汽自上而下通过燃料层,煤气由炉底引出。由于煤气下行时经过灰渣区温度下降,从而减少了煤气带走的显热损失,并调整了高温区位置。蒸汽下吹完毕,如果立即进行吹风,空气与下行时的煤气将在炉底相遇,势必引起爆炸,所以再作第二次蒸汽上吹,把炉底的煤气排净后再准备吹风。必须注意,如果发生炉及上部管道中残留的二次上吹制得的煤气,若与吹风气一并从烟囱放掉,不但造成损失,而且煤气排出烟囱时和空气接触,遇到火星,也有可能引起爆炸。因此,在开始吹风的短时间内,将此部分煤气及吹风气的混合物加以回收,并作为半水煤气中氮的主要来源,这一阶段称为空气吹净。然后继续吹风,重复循环。

如上所述,间歇式制取半水煤气过程,一般包括五个阶段:

- (1) 吹风阶段:吹入空气,提高燃料层温度,吹风气放空;
- (2) 一次上吹制气阶段:自下而上送入水蒸气进行气化反应,燃料层下部温度下降;
- (3) 下吹制气阶段:水蒸气自上而下进行气化反应,使燃料层温度分布趋于均衡;
- (4) 二次上吹制气阶段:将炉底部的下吹煤气排净,为吹入空气作准备;
- (5) 空气吹净阶段:此部分吹风气加以回收,作为半水煤气中氮的主要来源。

间歇式制气工作循环中各阶段气体的流向如图 3-2 所示。每次循环时间约为 3 分钟。

间歇式固定床煤气发生炉,工业上又称为蓄热式。因为从热平衡计算,如果气化时不用间歇式也不外供热源,则所得半水煤气中的氢氮比只有 $(CO+H_2)/N_2$

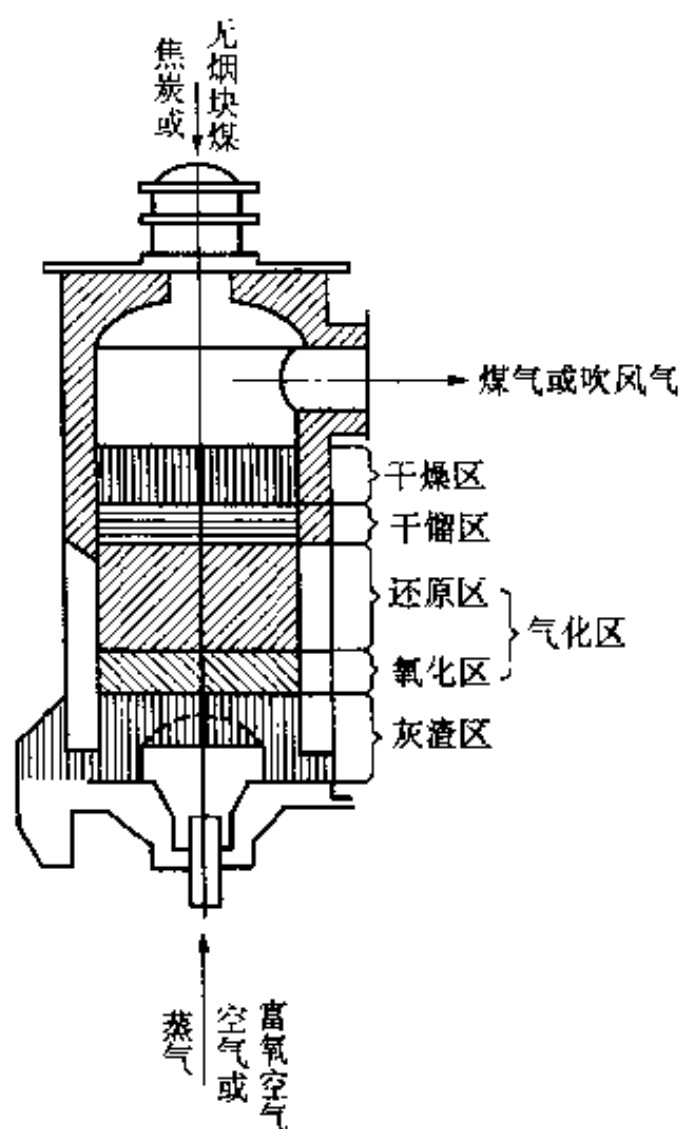


图 3-1 燃料层分区情况

$=1.43$ 。为了使气体中 $(\text{H}_2 - \text{CO})$ 与 N_2 的比例为 $3.1 \sim 3.2$,就要将碳与氧燃烧放出的热量提供给碳与水蒸气的反应。因此,在提高燃料层温度的吹风阶段,应将吹风气放空。

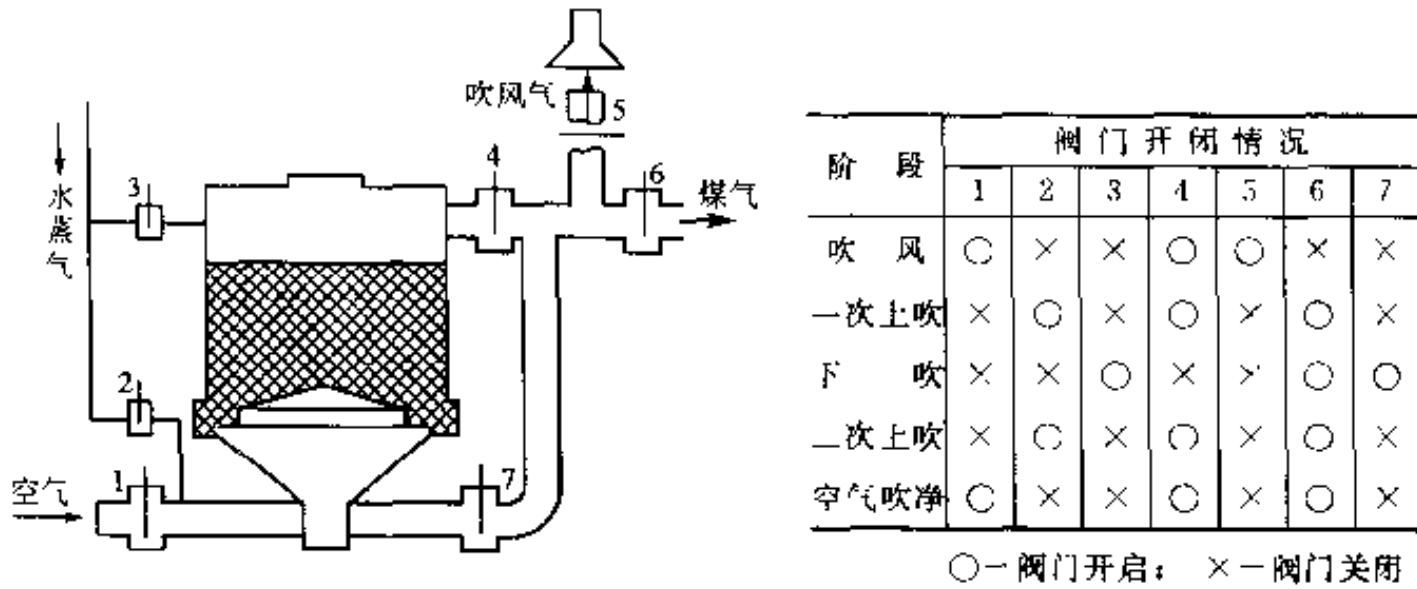


图 3-2 间歇式制半水煤气各阶段气体流向示意图

C. 气化装置

工业上煤的气化装置主要有以下类型的装置。

- (1) 固定床气化炉:UGI 煤气化炉,鲁奇煤气化炉,两段气化炉等;
- (2) 流化床气化炉:温克勒煤气化炉,HTW(高温温克勒),循环流化床炉等;
- (3) 气流床气化炉:K-T 煤气化炉,德士古煤气化炉等。

1) 固定床气化炉

(1) UGI 煤气化炉 这是一种常压固定床煤气化设备。炉子为直立圆筒形结构(见图 3-3)。

以空气、蒸汽为气化剂制取半水煤气或水煤气时,都采用间歇式操作方法。

UGI 炉结构简单,易于操作,热效率较高。但每平方米炉膛面积的半水煤气发生量约 $1\ 000\text{m}^3/\text{h}$,生产强度较低。

固定床气化炉富氧连续气化——间歇式固定床气化炉吹风气的排出,对大气环境造成一定的影响,因此开发了富氧连续气化,因无吹风气排出,有利环境保护。富氧连续气化是将富氧空气与蒸汽按一定比例充分混合后,通入发生炉中与炽热的炭发生反应。所发生的化学反应与间歇制气基本相同,一部分为氧化反应,为制气反应提供热量;另一部分为还原反应,制取所需要的煤气;因此,富氧连续气化过程是放热反应(氧化反应)和吸热反应(还原反应)的综合过程。对制取合成氨原料气来说,维持好煤气炉的热平衡和保持好合成气所需的氢氮比乃是整个气化生产中的根本问题。目前,此技术在中小型氮肥厂中的应用已趋成熟。

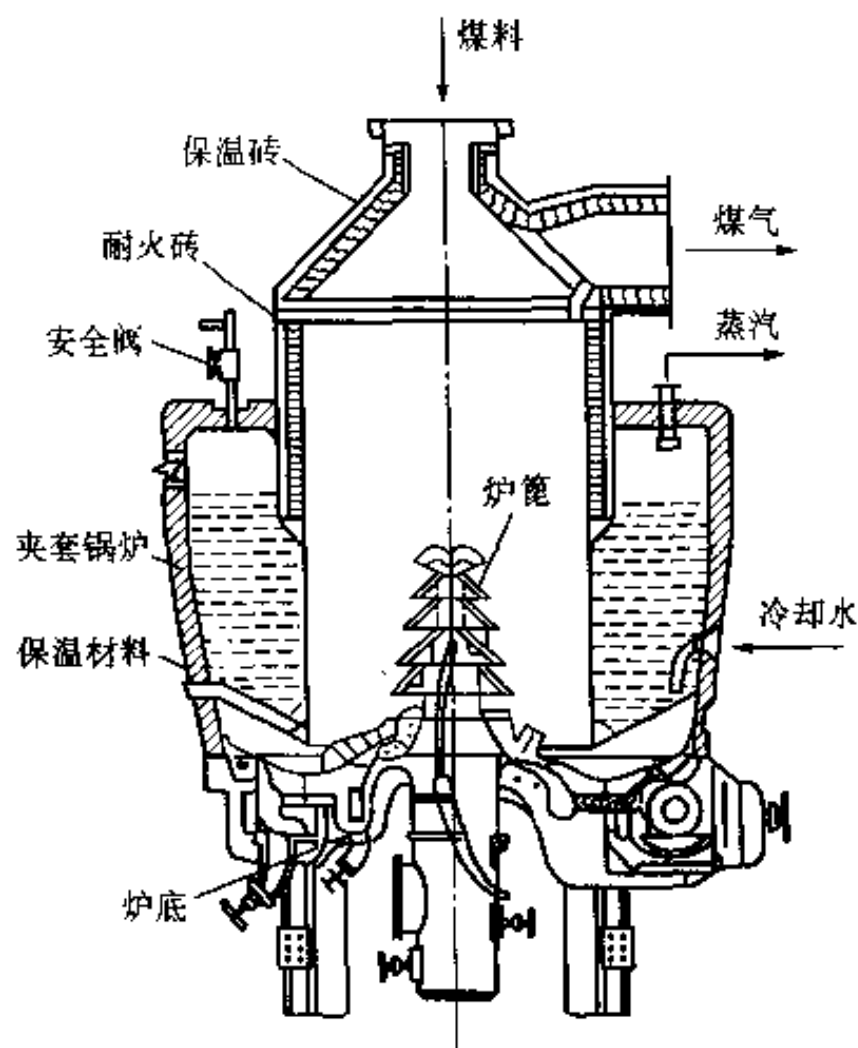


图 3-3 UGI 煤气化炉

两段气化炉——这是在固定床间歇式气化炉技术基础上发展的，其在固定床气化炉顶部连接一个干馏段，以利用块状烟煤作原料进行煤气化。

固定床气化炉只能采用无烟块煤单一原料。当用烟煤制气时，利用两段炉下段来的热煤气加热上段的烟煤，完成煤的半焦化，上段制得的半焦进入下段完成气化。对于制取合成氨原料气时，为了制得不含或少含焦油的低甲烷(1%~1.5%)半水煤气，应尽量将煤焦化(或半焦化)，以降低半焦中挥发物的含量，所以生产合成氨用的两段炉相当于中温干馏，干馏后的温度应在 800℃左右。目前，用两段炉空气连续气化制得的合成气，如用于合成氨，有效气(CO+H₂)较低，因此还需要进一步研究，以解决有关问题。

(2) 鲁奇煤气化炉 这是一种加压移动床煤气化设备。鲁奇炉为立式圆筒形结构(见图 3-4)，炉体由耐热钢板制成，有水夹套副产蒸汽。煤自上而下移动，与气化剂(蒸汽和氧气)在炉中逆流接触的气化工艺，煤在炉中停留时间 1~3h，压力 2~3MPa，气化温度 900℃~1 050℃，出炉煤气温度一般在 250℃~500℃。生成气中甲烷及副产焦油、酚含量较多。国内有 9 台鲁奇炉用于合成气生产，如 300kt/a 合成氨原料气即采用鲁奇加压气化法。

2) 气流床气化炉

德士古煤气化炉,这是一种加压气流床煤气化设备。将煤粉和水配制成水煤浆,然后经预热、蒸发和过热,形成蒸汽-粉煤悬浮物,再送入气化炉内同气化剂进行高温气化反应。1996年美国所建的 Tampa 是最大的水煤浆气化装置,规模(煤)1 800t/d,气化压力为2.8MPa,此装置为煤气化联合循环发电(IGCC)装置中的煤气化部分。日本宇部煤制氨装置所建的气化炉,规模(煤)为1 500t/d,日产氨1 000t。水煤浆浓度为60%,气化温度 $1\ 350^{\circ}\text{C} \sim 1\ 450^{\circ}\text{C}$,压力3.6MPa,碳转化率98%~99%。制取的合成气组成(%)为: H_2 37.2, CO 40.2, CO_2 21.8, N_2 0.7, H_2S 0.07, CH_4 0.005。

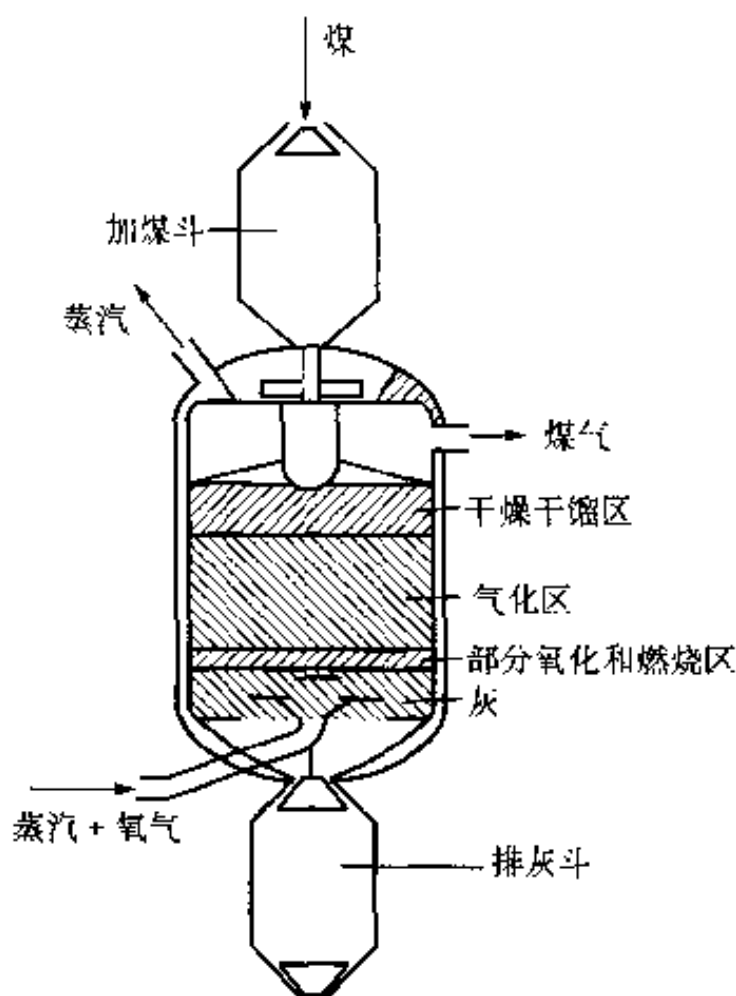


图 3-4 鲁奇煤气化炉

我国引进了三套德士古水煤浆气化装置,除了上海焦化厂用于三联供(发电、城市煤气及甲醇三项联合生产的总称)外,其余均用于合成氨生产。

1989年在瑞典尼那斯复合化学厂,建成了一套德士古加压水煤浆气化装置,有4台气化炉,气化压力6.5MPa,主要生产合成氨、甲醇和燃料气,生产流程示意如图3-5所示。

加压水煤浆气化工艺流程有:①激冷流程;②废锅流程;③废锅、激冷联合流程。用于合成氨生产多采用激冷流程,这样气化炉出来的粗煤气,直接用水激冷,被激冷后的粗煤气含有较多水蒸气,可直接送入变换系统而不需要再补加蒸汽,因无废锅,所以投资较少。对产品气用作燃气透平循环联合发电工程则多采用废锅流程,副产高压蒸汽用于蒸汽透平发电机组。产品气用作羟基合成并生产甲醇仅需对粗煤气进行部分变换,通常采用废锅和激冷联合流程。图3-6为气化炉激冷流程图。

3.1.2 蒸汽转化

烃类转化制合成气工艺是目前世界合成氨和合成甲醇主要采用的技术路线。

天然气及石脑油等轻质烃类,在脱硫之后,与水蒸气反应制取合成气。工业

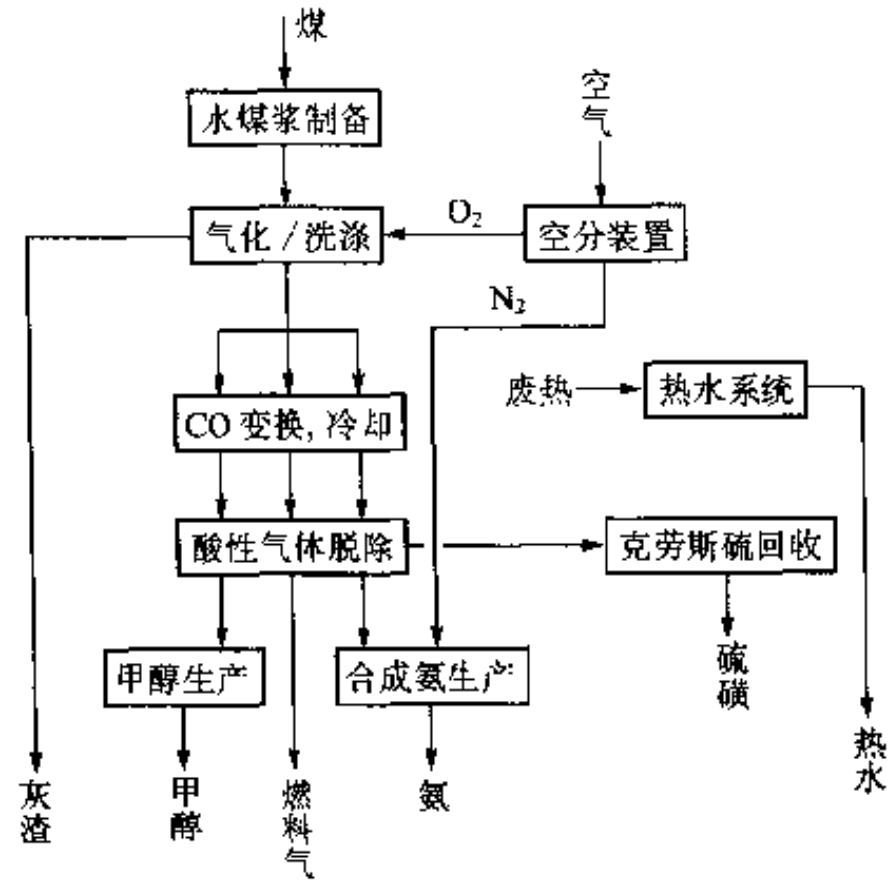


图 3-5 复合化学生产示意图

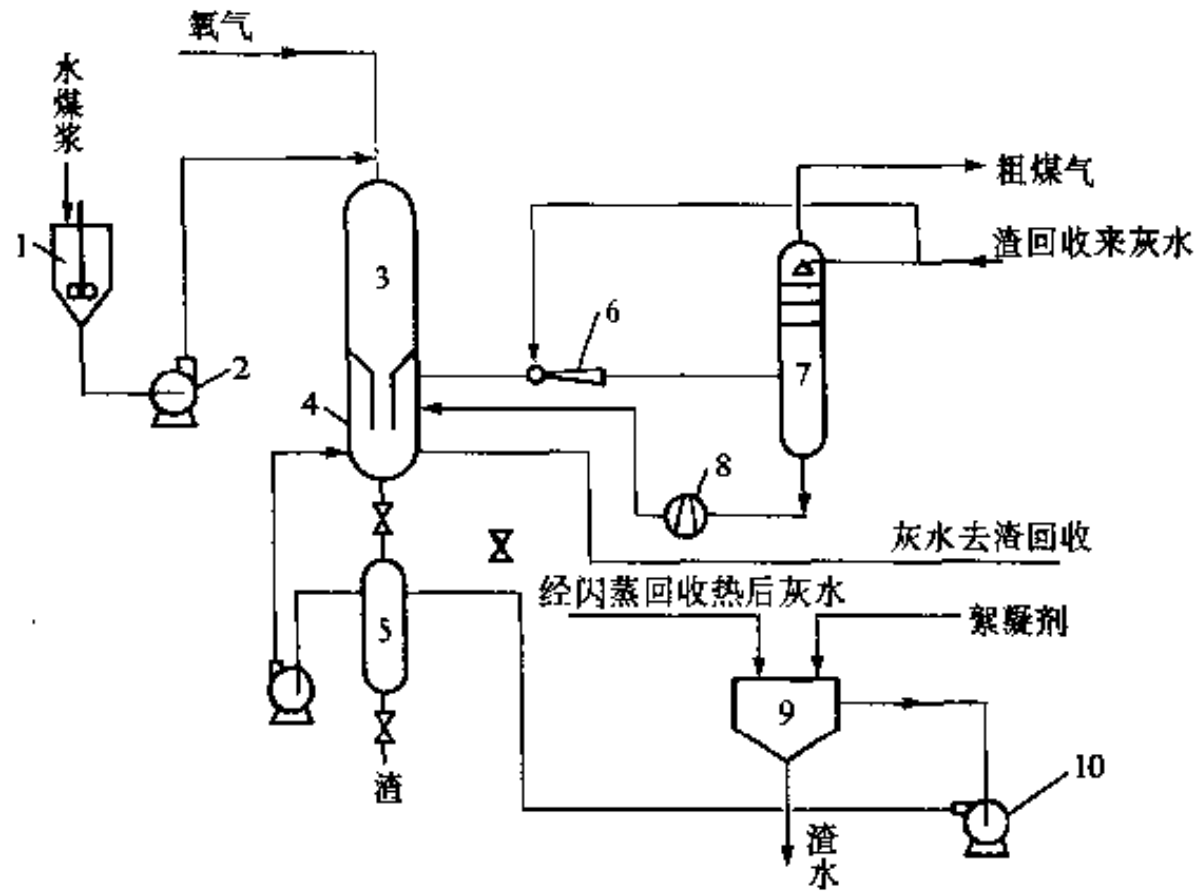


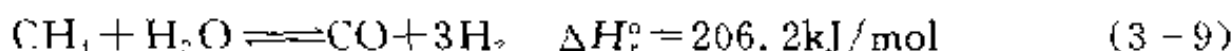
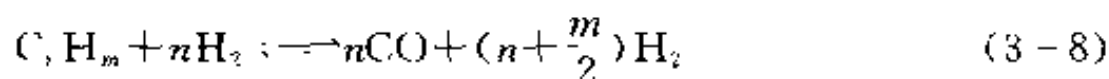
图 3-6 气化炉激冷流程图

- 1—煤浆槽；2—高压煤浆泵；3—气化炉；4—激冷室；5—渣锁斗；
6—文丘里；7—洗涤塔；8—激冷水泵；9—沉降槽；10—灰水泵

上一般采用二段转化法。

1) 一段转化

一段转化反应为:



在主反应进行时,同时发生 CO 的转化反应:



在甲烷蒸汽转化中,式(3-9)和式(3-5)的反应可以确定甲烷蒸汽转化过程的平衡,平衡常数可表示为:

$$K_p = \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \quad (3-10)$$

$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \quad (3-11)$$

上式中的平衡常数如表 3-1 所示。由此可见,蒸汽转化反应是强吸热反应,所以温度升高,平衡常数增大,有利于反应。而 CO 转化反应是中等放热反应,温度升高,平衡常数减小,不利于反应。

表 3-1 水蒸气转化法中反应的平衡常数

温度(°C)	K_p (MPa ²)	K_p
300		38.042
500		4.783
700	0.132	1.509
800	1.781	1.015
900	15.562	0.739
1 000	97.198	0.570

甲烷蒸汽转化总反应过程是强吸热的,所以为了实现甲烷转化过程,在工业上都要向转化反应系统供热,通常采用外部供热的转化炉。

除主反应外,尚有许多副反应,以甲烷为例,其副反应为:



为此,应选择催化剂,并在一定的反应条件下进行操作。只有催化剂存在时,在 500°C ~ 1 000°C 烃类蒸汽转化反应才能获得满意的反应速度,才有可能实现工

业化生产,所以催化剂是蒸汽转化制合成气的技术关键之一。

对于烃类转化,镍是最有效的催化剂。由于其操作温度要比大多数催化反应的温度高 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,为使催化剂具有高活性,通常制成细小分散的晶粒。在镍催化剂中,镍是活性组分,以 NiO 状态存在,含量以 $10\% \sim 25\%$ 为宜。为了提高镍催化剂的活性,可加入 MgO 作助催化剂,而以 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 作为载体。

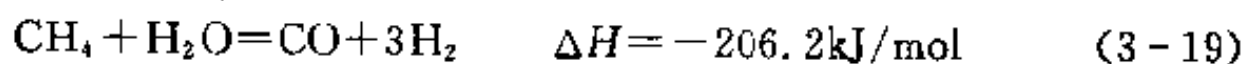
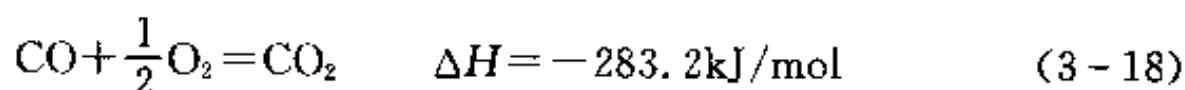
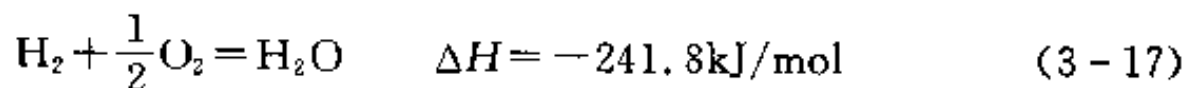
在转化反应时,催化剂上会发生析碳现象,而使催化剂活性降低、气体流动受阻及局部过热等问题发生。因此,对碳原子数较多的烃类,为防止析碳,应在高压下操作。

在温度 $800^{\circ}\text{C} \sim 820^{\circ}\text{C}$ 、压力 $2.5 \sim 3.5\text{MPa}$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 摩尔比 3.5 时,转化气组成(体积%)为: CH_4 10, CO 10, CO_2 10, H_2 69, N_2 1。

2) 二段转化

一段转化炉出口气体中, CH_4 仍含有 $8\% \sim 10\%$ 。为了制取合成氨原料气,一段转化后的合成气,还必须在二段转化炉中,引入空气进行部分燃烧转化,使残余的甲烷浓度降至 $0.2\% \sim 0.5\%$,同时引入了 N_2 气。因此经二段转化后, $\text{H}_2/\text{N}_2=3$ 。

二段转化的主要反应如下:



在二段转化时,首先是一段转化气与空气混合进行燃烧,温度可达 1200°C 。然后在充填镍催化剂的转化器下部,继续进行甲烷的转化,由于甲烷转化反应为吸热反应,温度逐渐下降,转化炉出口气体温度为 $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。

传统的甲醇生产工艺采用一段蒸汽转化法,但这一工艺将使某些设备过大,造价过高。同时合成气中氢含量较富裕, $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 3$,远大于要求 H/C 比为 2 的值。因此目前均采用二段蒸汽转化法。与合成氨原料气制备不同,合成甲醇的原料气制备中,二段蒸汽转化是将一段转化炉出口气中未转化的甲烷,用部分氧化法转化,即采用 $98\% \sim 99\%$ 的氧气与残余甲烷进行部分氧化反应,出口温度可调节到 $950^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。由于采用第二转化炉,二段出口炉中 H/C 比接近甲醇合成的要求。

3) 连续蒸汽转化流程

工业上合成气主要生产方法的流程示于图 3-7。在天然气中配以 0.25%

~0.5%的氧气,加热到 $380^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 时,进入装填钴钼加氢催化剂和氧化锌脱硫剂的脱硫罐,脱去硫化氢及有机硫,使总硫含量降至 $0.5\mu\text{g/g}$ 以下。原料气配入水蒸气后于 400°C 下进入转化炉的对流段,进一步预热到 $500^{\circ}\text{C}\sim 520^{\circ}\text{C}$,然后自上而下进入各根装有镍催化剂的转化管,在管内继续被管外燃烧气加热,进行转化反应。离开转化管底部的温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 820^{\circ}\text{C}$,经吸收一些热量后,使温度升到 $850^{\circ}\text{C}\sim 860^{\circ}\text{C}$,并配入少量水蒸气,然后与预热到 450°C 的空气混合,在顶部燃烧区燃烧、放热,温度升到 1200°C 左右。再通过催化剂床层时继续反应并吸热,然后离开二段转化炉,即得所需合成气。

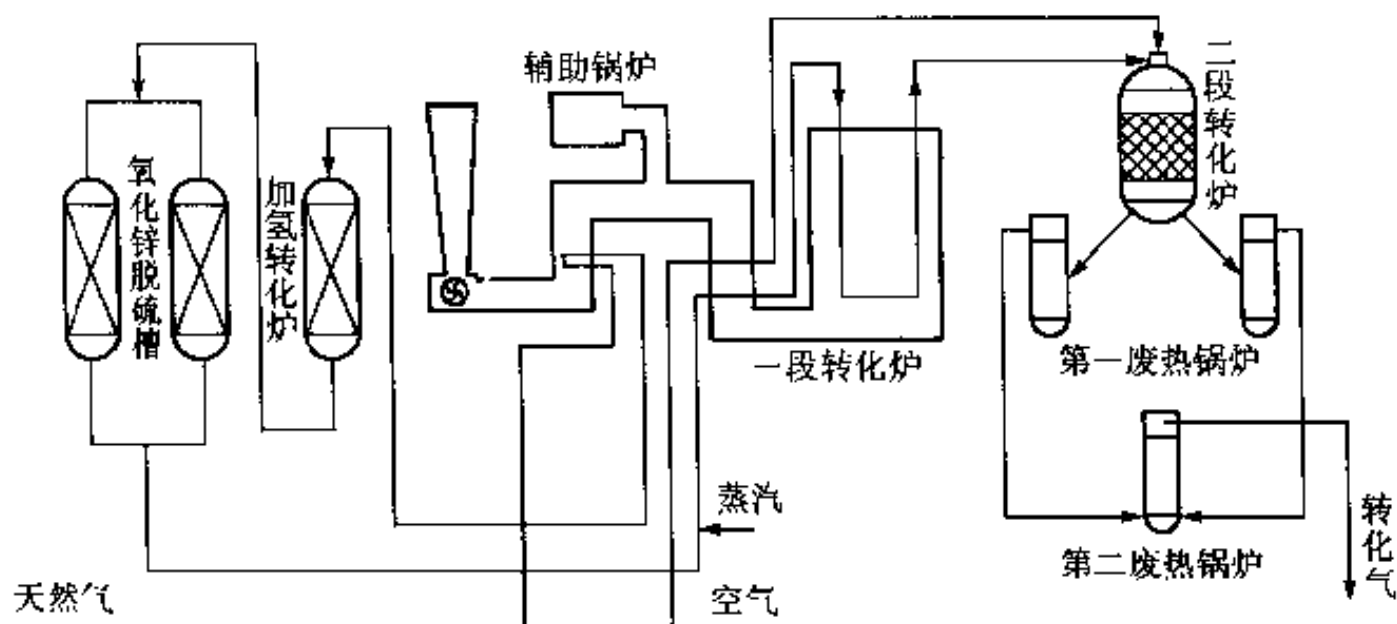


图 3-7 天然气蒸汽转化流程(凯洛格法)

4) 转化炉

转化炉是天然气转化制合成气的主体设备。一段转化炉包括转化管与加热室的辐射段以及回收热量的对流段。转化管要承受高温和高压,因此需采用HK-40合金(25Cr/20Ni)离心浇铸管或HP-改进型合金转化炉管,转化管内充填转化催化剂,烃类蒸汽转化在催化剂床层上进行,所需的反应热由管外烧嘴喷出的燃料燃烧放出的热量提供。转化炉型大致可分为顶部烧嘴炉和侧壁烧嘴炉。顶部烧嘴炉的外观呈方箱型结构,炉顶有原料、燃料和空气总管,辐射室交错排列转化管和顶部烧嘴。

侧壁烧嘴炉是竖式箱形炉。辐射室沿其纵向中心排列转化管。如图3-8所示。

二段转化炉是内衬耐火材料的耐压反应器,上部为燃烧段,下部为充填镍催化剂的转化段。

由于水蒸气转化法需 1000°C 以上的高温,反应管的价格又较昂贵,所以在合成氨原料气制备过程中,将其分为一段及二段转化两部分。若一段转化炉出口气体中含有少量甲烷,可使一段转化炉的负荷减少,催化剂温度降低。这样外

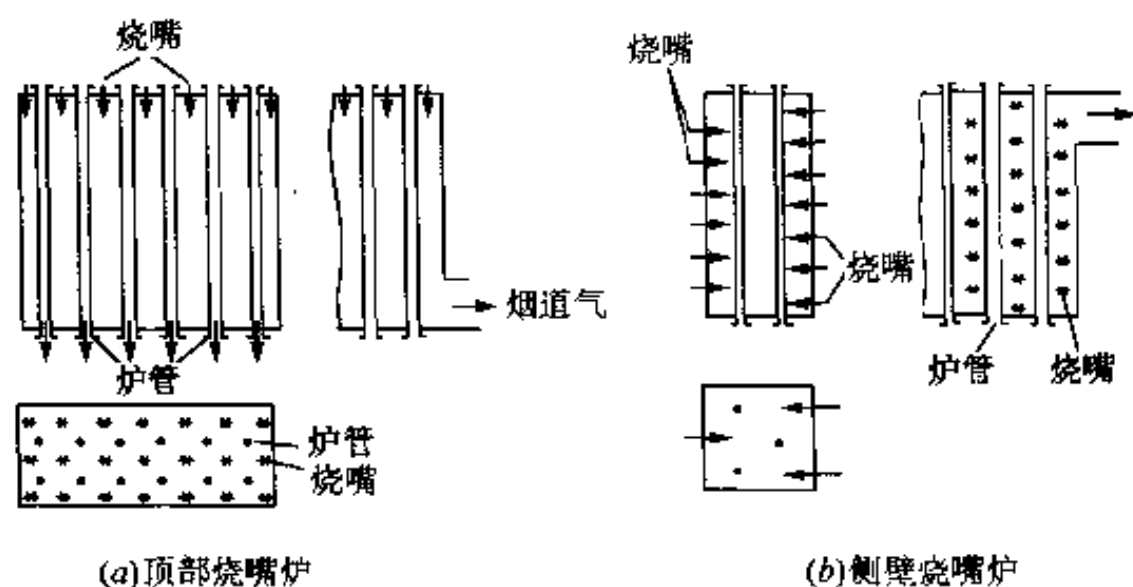


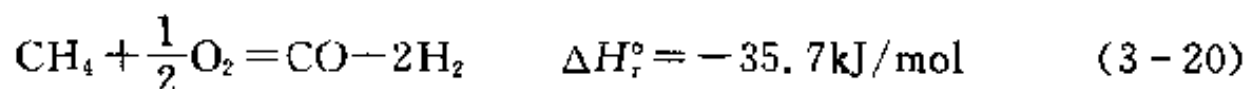
图 3-8 烧嘴炉示意图

加热反应管的材质易于选择,而二段转化炉在高温下使残留甲烷转化,同时可以在转化中引入所需的氮。

3.1.3 部分氧化法

部分氧化有非催化及催化部分氧化工艺两种,我国开发成功的主要是催化部分氧化工艺。

催化部分氧化法实际上是烃类部分氧化与蒸汽转化相结合的方法,反应气体首先进行部分氧化反应,放出热量提供给其余烃类进行蒸汽转化反应。其主要反应为:



加入水蒸汽,使反应物甲烷进一步反应,同时可以防止反应过程中结炭。



部分氧化最终按反应式(3-5)达到平衡。

催化部分氧化反应是在装有含镍催化剂的绝热转化炉内进行的。为了防止碳黑的析出,在炉外先将含烃原料气与富氧空气或纯氧、蒸汽混合好,然后进入转化炉。混合气以较高的速度进入催化剂床层进行氧化反应和蒸汽转化反应,使其没有燃烧空间,这样可以有效防止炭黑析出。

气态烃常压催化部分氧化法制取合成氨原料气的工艺条件大致为:蒸汽/天然气为 0.7~0.8,氧化/天然气约为 0.6,转化温度 800℃~950℃,空间速度 300~350h⁻¹。

制取合成氨原料气的工艺流程如图 3-9。原料烃经脱硫至 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 以下,经压缩机加压至 3.0MPa ,与等压蒸汽混合,预热到 500°C 。氧或富氧空气经压缩后也预热至 500°C ,在反应炉顶部的混合器内充分混合,在催化剂床层进行部分氧化,并升温到 1100°C ,一部分烃与氧作用生成水和二氧化碳,放出热量,供其余烃与水蒸气在反应器催化剂床层中进行蒸汽转化反应。反应后转化气中甲烷含量一般低于 0.2% ,并含有一定量水蒸气,出口温度为 $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$,用冷凝水淬冷降至 650°C ,然后经废热锅炉产生高压蒸汽,转化气体被冷却到 360°C ,送至变换工序。

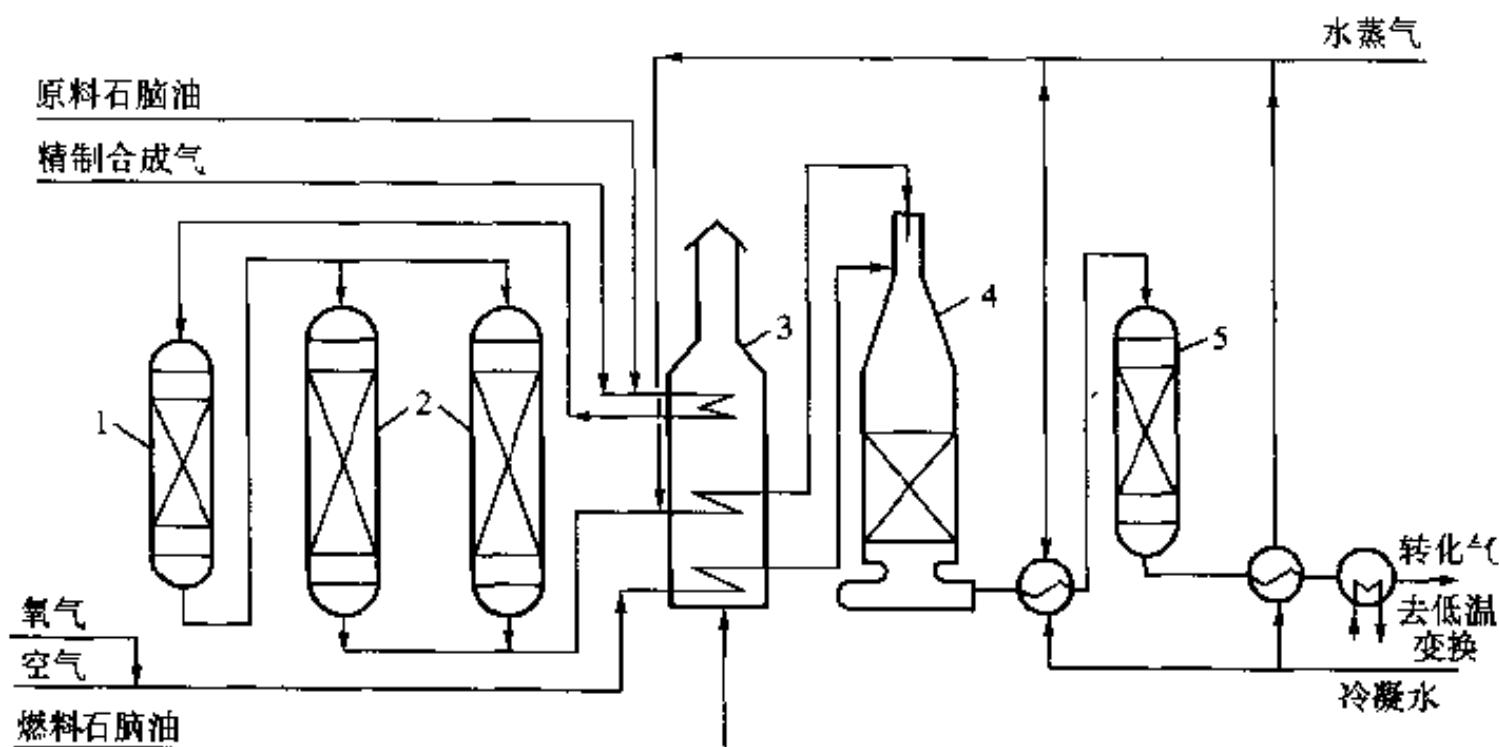


图 3-9 石脑油催化部分氧化制合成气流程图(托普索)

1—钴钨加氢反应器;2—氧化锌脱硫器;3—预热炉;4—转化炉;5—变换炉

3.2 合成气的净化

化石燃料及其合成气中含有一定的杂质,这将影响合成气的制备及其应用,因此应进行净化。净化主要包括脱硫、CO 变换和脱碳等。

3.2.1 脱硫

合成气中的硫化物主要是硫化氢,此外还有二硫化碳、硫氧化碳、硫醇、硫醚和噻吩等有机硫。其含量因原料及其产地不同,差异很大。由于硫化物的存在使后续过程中的催化剂中毒,因此要求硫化氢含量一般不大于 $0.15\sim 0.2\text{g}/\text{m}^3$ (STP)。对天然气蒸汽转化、中低温变换、甲烷化净化制合成氨原料气工艺,脱硫硫化物的要求则更高。

脱硫方法根据脱硫剂的物理形态分为干法和湿法两类。

A. 干法脱硫

干法脱硫有：①活性炭吸附法，可脱除硫醇等有机硫化物及少量的硫化氢；②应用氧化锌、氧化铁、氧化锰进行接触反应，除噻吩外，能脱除硫化氢及多种有机硫化物；③应用钴钼或镍钼催化剂加氢转化，将有机硫化物全部转化为硫化氢，然后再用其他脱硫剂（如氧化锌），将生成的硫化氢脱除。

氧化锌是一种内表面积大，硫容量较高的接触反应型脱硫剂，脱硫能力极高。可以单独使用，也可与湿法脱硫联合使用。

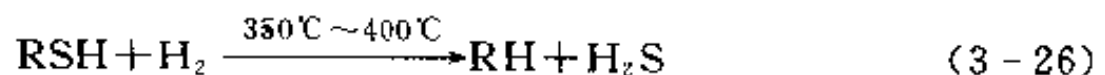
氧化锌脱硫剂的脱硫反应为：直接吸收硫化氢和硫醇，生成硫化锌，反应式如下：



有氢存在时，与钴钼加氢转化相似，二硫化碳与硫氧化碳转化成硫化氢，然后再被吸收成硫化锌，反应式如下：



生产氨合成气时，烃类原料（如天然气）通常先进行催化加氢转化方法，即钴-钼加氢脱硫法：



使其硫含量降至 $5\mu\text{g/g}$ ，然后经氧化锌法脱硫，使硫含量降至 $0.5\mu\text{g/g}$ 。

干法脱硫的优点是对无机硫和有机硫均具有极强的脱硫能力，气体净化度高。但脱硫剂再生困难或不能再生，不适用于脱除大量无机硫，所以只适用于气态烃、石脑油及合成气的精细脱硫。

B. 湿法脱硫

湿法脱硫是采用各种溶液脱除硫化物，通常采用下列两种方法。

1) 物理吸收法

吸收剂有甲醇、碳酸丙烯酯、聚乙二醇二甲醚等，不仅能脱除硫化氢、硫氧化碳、二硫化碳等，溶液还可以再生，并将硫化氢回收，而且也能选择性地吸收二氧化碳。

2) 化学吸收法

化学吸收法有：醇胺法——乙醇胺法（MEA）、二乙醇胺法（DEA）；N 甲基二乙醇胺法（MDEA）；热碱法——热钾碱法、催化热钾碱法；湿式氧化法——蒽醌法、氨水液相催化法、FD 法；二元湿式氧化法——改良 ADA、携胶法、PDS 法

等。其中使用较多的方法有栲胶法、PDS法、氨水液相催化法及改良 ADA 法等。

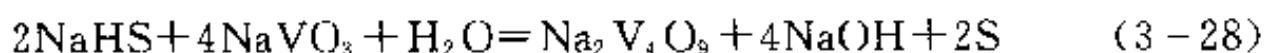
ADA 法以碳酸钠作脱硫剂,并使用 2,6-蒽醌二磺酸钠或 2,7-蒽醌二磺酸钠作为催化剂。此外还加有偏钒酸钠(氧的载体),酒石酸钾钠(稳定剂),三氯化铁(促进剂)和乙二胺四乙酸(EDTA,螯合剂)。

脱硫过程的主要反应为:

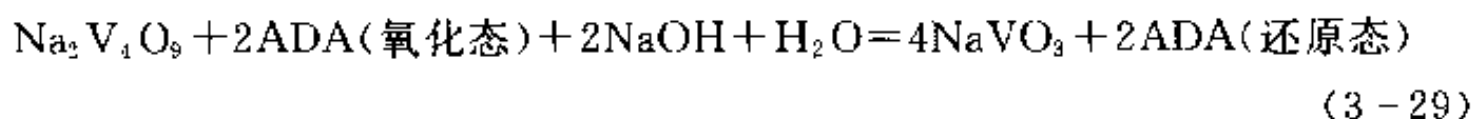
(1) 稀碱液吸收硫化氢生成硫氢化物



(2) 硫氢化物与偏钒酸盐反应转化为元素硫



(3) 氧化态 ADA 反复氧化焦性偏钒酸钠



(4) 还原态 ADA 被空气中的氧氧化,恢复氧化态



式(3-27)~式(3-29)反应是在脱硫塔中进行的。式(3-30)反应在再生塔中进行。脱硫塔达到脱硫的目的,再生塔使 ADA 由还原态氧化成氧化态,过程如图 3-10 所示。

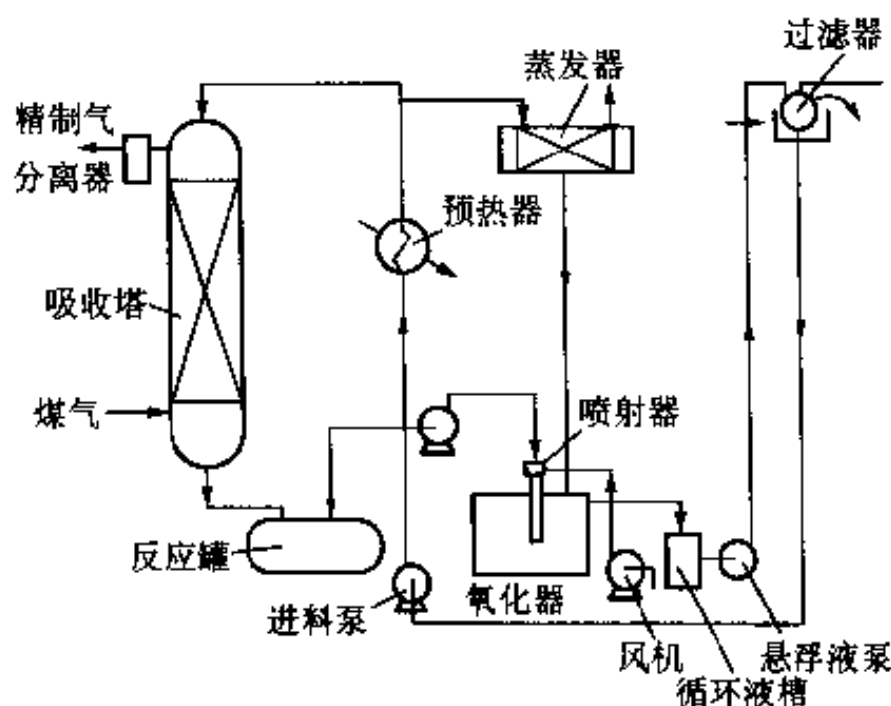


图 3-10 常压 ADA 法脱硫工艺流程图

有机胺法是由一乙醇胺 MEA 或甲基二乙醇胺 MEDA 的水溶液吸收 H_2S 后,在再生塔中将 H_2S 解吸出来,送至克劳斯法硫磺回收装置而副产硫磺,此法常用于天然气脱硫等。

湿法采用的脱硫剂,不仅可以再生并能回收硫磺,且装置体积小,生产操作连续,基建投资和生产费用均较低,用来脱除大量无机硫,具有突出优点。

3.2.2 一氧化碳变换

一氧化碳和水蒸气在催化剂上反应生成氢和二氧化碳,此反应称为变换反应。在合成氨、制氢、合成甲醇及合成汽油的生产中,用以调整一氧化碳和氢的比例,以满足工艺的要求。一氧化碳变换反应按式(3-5)为:



这是可逆放热反应,反应前后无体积变化,降低温度和增大蒸汽比例有利于降低CO的浓度,而压力大小与平衡无关。

变换反应是在常压或不甚高的压力下进行的,其平衡常数可由下式表示:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3-11)$$

式中, p_i 为平衡时各组分的分压,MPa; K_p 为平衡常数,可由表3-2查得,也可近似地按下式计算:

$$\lg K_p = \frac{2183}{T} - 0.09361 \lg T + 0.632 \times 10^{-3} T - 1.08 \times 10^{-7} T^2 - 2.298 \quad (3-31)$$

表3-2 不同温度下的 K_p 值

温度(°C)	低温变换范围			中温变换范围			
	200	240	280	400	450	500	550
K_p	228	103	52.9	11.7	7.31	4.89	3.43

在工业上,温度是控制一氧化碳变换过程最重要的工艺条件,其与所选用的催化剂有关。由于它是放热反应,随着变换反应的进行,它有大量的反应热放出,使催化剂床层出口温度升高。在合成氨中,对一氧化碳浓度高的原料气,通常采用二段变换流程,以尽可能降低变换气中CO的浓度。两段变换时,段间进行冷却,使大量CO在第一段较高温度下与水蒸气反应;第二段则在较低温度下进行变换。

为了提高平衡变换率,在操作中一般加入适量的水蒸气。但也不能过量太多,以免能耗增加,气体体积增加,一氧化碳浓度降低及接触时间减少。实际生产中所采用水蒸气与CO的比例为 $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} = 5 \sim 7$ 。

压力增加对反应平衡几乎没有影响,但压力增加可加快反应速度。反应速度与压力大致为0.5~0.6次方关系。所以工业上,如在加压下变换时,压力在0.8~3MPa范围内。

工业上采用催化剂以加快反应速度。一氧化碳变换催化剂视活性温度和抗硫性不同分为铁铬系、铜锌系和钴钼系三种,如表 3-3 所示。

表 3-3 变换催化剂的性能

催化剂名称	铁铬系	铜锌系	钴钼系
主要成分	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$	CuO, ZnO	CoO, MoO_3
活性组分	Fe_3O_4	Cu	MoS_2
堆积密度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1 000~1 600	1 300~1 700	750~1 000
操作温度($^{\circ}\text{C}$)	350~500	180~260	200~475
$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ (摩尔比)	2.5~4	6~10	2.5~10
允许 H_2S 含量	$<0.3\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$<1\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$<18\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

(1) 铁铬系 由氧化铁、氧化铬组成,又称为高(中)温变换催化剂。活性组分为四氧化三铁,开工时需用氢气或 CO 将三氧化二铁还原成四氧化三铁,在此催化剂作用下,合成气中 CO 可降到 3% 左右。

(2) 铜锌系 由铜、锌、铝(或铬)的氧化物组成,又称低温变换催化剂。活性组分为铜,开工时先用氢气将氧化铜还原,还原时放出大量反应热,此时必须严格控制氢气浓度,以防催化剂烧结。采用此催化剂可以把气体中一氧化碳浓度降到 0.3% 以下。

铁铬系、铜锌系变换催化剂耐硫性能差,其中 H_2S 是对变换催化剂常见的有害毒物,尤其是低温变换催化剂,对硫特别敏感,且属永久中毒。为此在一氧化碳变换前,必须将硫含量脱除到 $1\mu\text{g}/\text{g}$ 。钴钼系是一种耐硫的变换催化剂。

合成氨生产过程最初采用铁铬催化剂的高温变换工艺,随着低温变换催化剂的开发及脱硫技术的发展,因而目前以天然气等为原料的合成氨过程中,使用高温与低温变换串联工艺。在生产甲醇过程中,通常只将一部分合成气进行变换和脱碳,然后将此变换气去调节合成气组成,使 $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$ 。

以天然气或石脑油为原料,其变换工艺流程图如图 3-11 所示。从二段转化炉出来的气体经过废热锅炉降温,温度在 370°C 左右进入高温变换炉,反应后气体中 CO 浓度降至 3% 左右出高变炉,温度在 $425^{\circ}\text{C} \sim 440^{\circ}\text{C}$,进入废热锅炉产生高压或中压蒸汽,气体再经换热冷却至 220°C 进入低温变换炉,出低温变换炉的残余 CO 降至 0.3%~0.5% 以下。

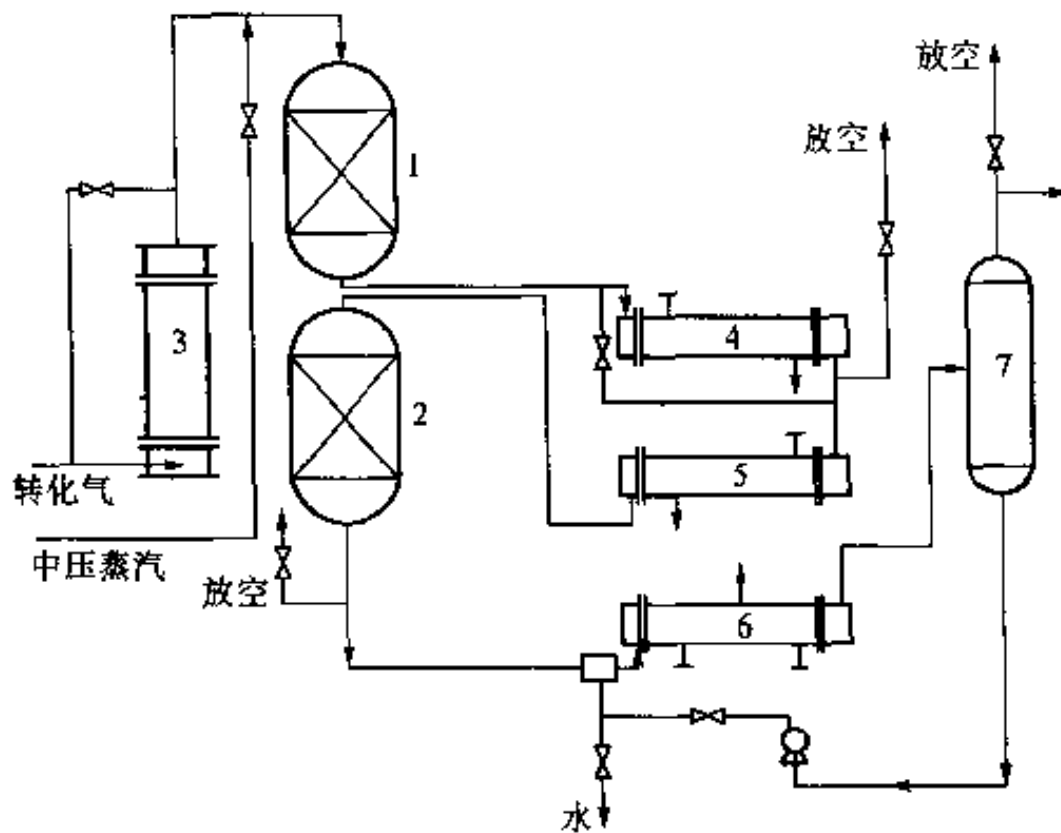


图 3-11 天然气或轻油转化的变换流程

1—高温变换炉；2—低温变换炉；3,4—废热锅炉；
5—甲烷化换热器；6—煮沸器；7—分离器

3.2.3 脱碳

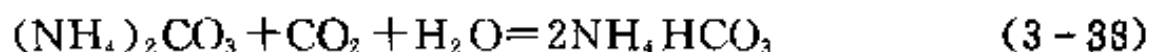
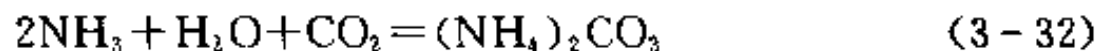
A. 吸收法

合成气经一氧化碳变换后,就要进行脱除二氧化碳。脱除二氧化碳的方法很多,概括起来有:

- (1) 物理吸收法,如水洗法、低温甲醇法、碳酸丙烯酯法、聚乙二醇二甲醚法;
- (2) 化学吸收法,如氨水法、乙醇胺法、热钾碱法;
- (3) 物理化学吸收法,如环丁砜-乙醇胺法。

最早采用加压水洗法,此法设备简单,但二氧化碳的净化度差,出口二氧化碳一般在 2%(体积),氢气损失较多,动力消耗也高,因此新建氨厂已不再采用此法。近 20 年来,开发有甲醇洗涤法、碳酸丙烯酯法、聚乙二醇二甲醚法等。与加压水脱碳法相比,它们具有净化度高,能耗低,回收二氧化碳纯度高等优点,而且还可以选择地脱除硫化氢,是工业上广泛采用的脱碳方法。

氨水吸收二氧化碳是国内广泛采用的碳酸氢铵新工艺,用氨水溶液在常温下吸收 CO_2 ,可使 CO_2 的含量低至 0.2% 以下。这样既脱除了合成气中的 CO_2 ,同时又生成了碳酸氢铵氮肥品种。其反应为:

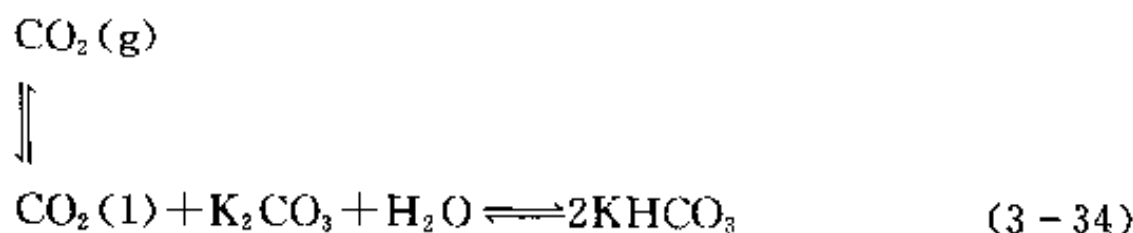


用碳酸钾水溶液吸收 CO_2 是目前应用最广泛的工业脱碳方法,碳酸钾在吸收时生成碳酸氢钾,在减压或受热时又放出 CO_2 ,重新生成碳酸钾,因而可以循环使用。为了提高化学吸收的反应速度,吸收在较高温度($90^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$)下进行,因而称为热碳酸钾法。采用热法不仅使吸收和再生温度基本相同,使系统的流程简化,同时提高了碳酸钾的浓度,增加了吸收能力,降低了再生能耗。为了加快 CO_2 的吸收和解吸速度,在溶液中加入活化剂,如三氧化二砷、硼酸或磷酸、有机胺类等物质。同时加入缓蚀剂,降低溶剂对设备的腐蚀。目前应用最多的是以二乙醇胺为活化剂,五氧化二钒为缓蚀剂的苯菲尔热钾碱法。工业上应用的方法如表 3-4 所示。

表 3-4 以碳酸钾为吸收剂的主要脱碳方法

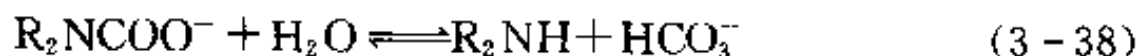
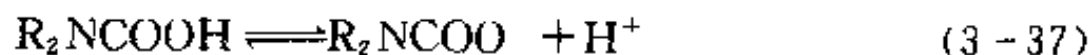
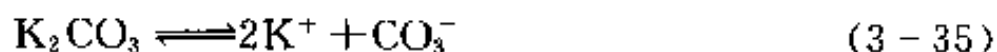
方 法	活 化 剂	缓 蚀 剂
改良砷碱法	三氧化二砷	二氧化二砷
氨基乙酸法	氨基乙酸	五氧化二钒
苯菲尔法	二乙醇胺	五氧化二钒
二乙醇三胺法	二乙醇三胺	五氧化二钒

碳酸水溶液与二氧化碳的反应如下:



这是一个可逆反应,而反应的进行与气液平衡和化学平衡有关。

当碳酸钾溶液中含有少量 DEA(二乙醇胺)时,其反应过程如下:



以上各步反应中,以 DEA 和液相中的二氧化碳的反应为最慢,为整个过程的控制步骤。此法在常温下可使二氧化碳的净化度达 $200\sim 1\,000\mu\text{g/g}$,吸收液用蒸汽加热再生。

各种改良热碳酸钾脱除 CO_2 流程大致相同,其流程主要有:①一段吸收、一段再生流程;②二段吸收、一段再生流程;③二段吸收、二段再生流程等。图

3-12为二段吸收、二段再生流程。再生溶液分两段离开再生塔,大部分(总量的75%)以部分再生状态从再生塔中部经泵送至吸收塔中部,少部分在再生塔底经进一步再生后,由塔底抽出,经冷却后进入吸收塔顶部。

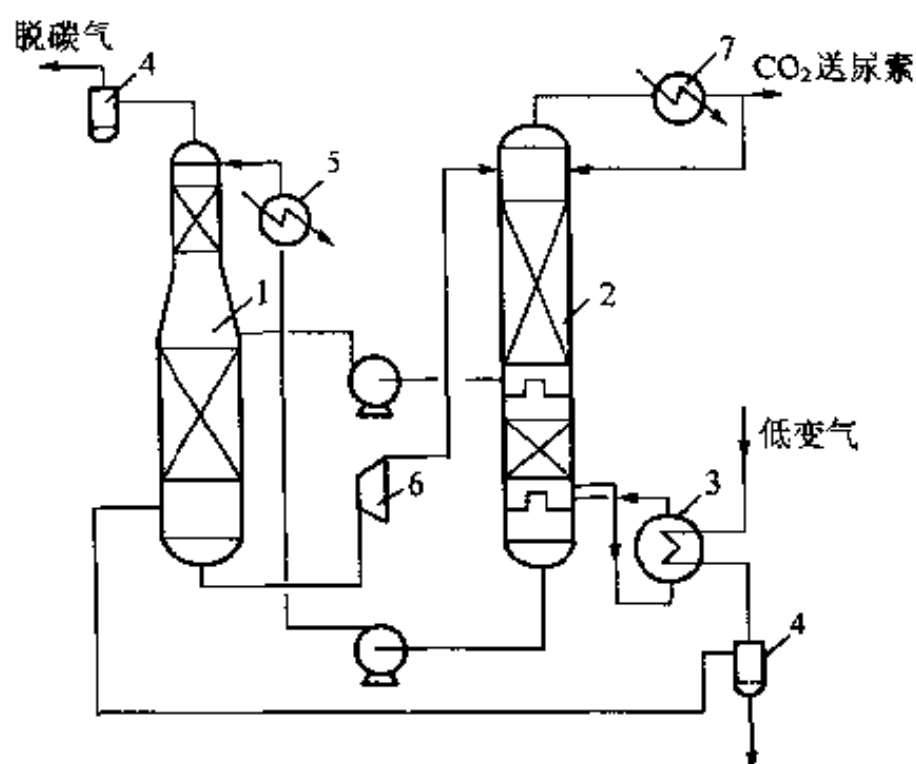


图 3-12 二段吸收、二段再生流程示意图

1—吸收塔;2—再生塔;3—再沸器;4—分离器;
5—换热器;6—水力透平;7—冷凝器

B. 变压吸附法

变压吸附法(PSA)是近年来发展起来的用于气体分离和提纯的一项新技术,应用 PSA 技术从合成氨变换气中脱除 CO_2 ,在制取合格的氢氮气的同时,还可制取纯度较高的 CO_2 用于尿素生产,或进一步精制成食品级 CO_2 。

变压吸附是利用吸收剂对混合气中不同气体的吸附容量随压力的不同而有差异的特性,加压吸附混合气体中易吸附的组分,减压解吸这些组分使吸附剂再生,以此将吸附剂循环使用。在脱碳中所用的吸附剂,对变换气各组分的吸附能力强弱依次为 $\text{CO}_2 > \text{CO} > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2$,因此吸附剂将优先吸附 CO_2 。

目前国内变压吸附还只处于小型合成氨厂,变换气处理量为 $3\ 000\text{m}^3$ (STP)/h,因此尚不能满足合成氨工业生产的需要。

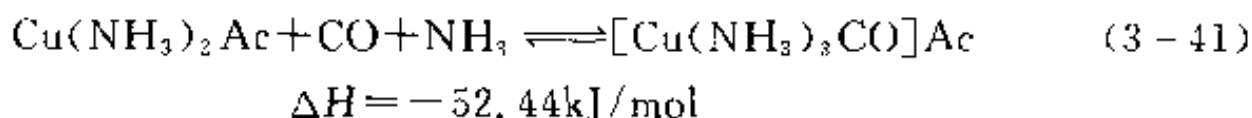
3.2.4 少量一氧化碳和二氧化碳的脱除

在合成氨工艺过程中,合成气经一氧化碳变换和二氧化碳脱除后,尚含有少量的一氧化碳和二氧化碳,还不能达到氨合成催化剂所要求的指标,即 $\text{CO} + \text{CO}_2 \leq 10\mu\text{g/g}$ 。因此在送往合成氨工段之前还需进一步净化,以除去 $\text{CO} +$

CO₂。工业方法有铜氨液吸收法,液氮洗涤法,甲烷化法等。

1) 铜氨液吸收法

这是最早应用的方法,在高压和低温下用铜盐的氨溶液吸收一氧化碳并生成新的络合物,然后溶液在减压和加热条件下再生。以醋酸铜氨液为例,醋酸亚铜络二氨吸收收一氧化碳的反应如下:



这是一个络合的化学吸收过程,有效组分是亚铜氨离子,有游离氨存在时才能顺利进行,铜液吸收 CO₂ 的热效应约为 70kJ/mol。所以吸收时放出大量的热。由于溶液是非理想性的,在吸收中气液相平衡及液相化学平衡均用活度系数表示之。通常,操作中 CO 吸收率为达到平衡时的 60%~80%。铜洗中除吸收一氧化碳外,还由于吸收液中有游离氨,故可同时将气体中的二氧化碳脱除。



工业上通常把铜氨液吸收一氧化碳的操作称为“铜洗”。铜洗时压力为 12~15MPa,温度为 8℃~10℃,合成气经过铜洗后,CO+CO₂<20μg/g,而氧几乎全部被吸收。铜洗液在常压,温度为 76℃~78℃进行再生,释放出 CO、CO₂ 等气体后循环使用。国内一些中、小型合成氨厂仍使用铜洗法。铜洗塔是耐高压的塔设备,塔内充填填料(如钢制鲍尔环或板波纹填料)以增进气液相间的接触,也有采用淋降板式铜洗塔。

2) 液氮洗涤法

利用液态氮能溶解一氧化碳、甲烷等气体的物理性质,在深度冷冻(4.6~7.8MPa 和 -190℃左右)的条件下把合成气中残留的少量一氧化碳和甲烷等除去。此法的气体净化程度较高,适用于设有空气分离装置的重质油,煤加压部分氧化法制合成氨原料气的净化流程,也可用于焦炉气分离制氢的流程。

3) 甲烷化法

甲烷化法是 20 世纪 60 年代才开始在工业上广泛应用的一种新方法。此法是在催化剂作用下,使气体中氢与微量一氧化碳和二氧化碳反应生成甲烷,其反应式为:



甲烷化反应通常在加压及催化剂(镍)作用下,在 270℃~450℃温度范围内进行。由于甲烷化反应是强放热反应,在甲烷化反应操作条件下,每 1%CO 转化的绝热温升为 72℃,每 1%CO₂ 转化的绝热温升为 60℃,一般甲烷化过程温升只能在 30℃~50℃范围内,所以应严格控制 CO、CO₂ 和 O₂ 的含量,否则会引

起床层剧烈温升而导致催化剂失活。

此法可以达到很高的净化度, $\text{CO} + \text{CO}_2 < 10 \mu\text{g/g}$, 以天然气为原料的新建氨厂大多采用此法。

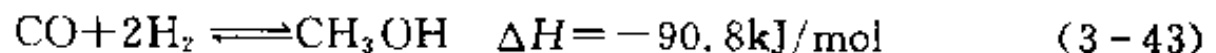
3.3 合成甲醇

合成气可以生产一系列化学品, 如合成氨、费托法合成液体燃料、氢气、光气、草酸、甲酸等, 以下以甲醇为例说明。

甲醇是重要的基本有机化工原料, 主要用于农药、医药、染料、香料、涂料等, 如生产醋酸、对苯二甲酸二甲酯、甲基叔丁基醚、甲基丙烯酸甲酯、二甲醚等, 目前 90% 的甲醇用于制取化学产品, 10% 用作燃料, 燃料的比例在增长。

3.3.1 甲醇合成原理

由合成气催化合成制取甲醇的化学反应式为:



一氧化碳加氢合成甲醇是一个可逆放热反应, 因此低温有利于平衡向甲醇的方向转化。从表 3-5 可以看出, 随着温度的升高, 甲醇生成的平衡常数逐渐减少。在温度 300℃ 以上及常压下, 生成甲醇的平衡转化率很小, 可以忽略不计。因此, 最好使反应在低温下进行。另一方面, 反应速度随着温度的升高而加快。合成反应最初采用氧化锌-氧化铬催化剂, 这种催化剂要求反应温度在 330℃~400℃, 以便有一个适当的反应速率。为了获得适当的转化率, 反应需在高压下进行, 以使平衡移向右方。压力对平衡的影响示于表 3-6 中。

表 3-5 合成甲醇反应的平衡常数

温度(℃)	$K_p(\text{MPa}^{-2})$
0	52 745
100	1 084
200	1.695
300	2.316×10^{-2}
400	1.091×10^{-3}

表 3-6 在 300℃ 时压力对甲醇平衡转化率的影响

压力(MPa)	生成甲醇的平衡转化率(%)
1	0
2.5	1.7
5	8.0
10	24.2
20	48.7
30	62.3

高压法合成甲醇历史较久, 但投资费和运转费用大, 产品质量差。在 1967 年工业上成功采用了活性高的铜系催化剂, 实现了甲醇低压合成法。反应温度为 230℃~270℃, 反应压力为 5~10MPa。铜系催化剂主要组分为铜锌铝或铜锌铬复合氧化物, 一般含有(质量%): CuO 30~80, ZnO 10~15, 及不同数量的

Cr、Mn、V、Al 元素的氧化物。由于铜系催化剂的热不稳定性,因此使用时要避免催化剂的过热。目前工业上主要发展 10MPa 的低压法合成甲醇。

由甲醇合成反应可知,氢和一氧化碳的摩尔比应为 2:1。由于氢过量能抑制生成甲烷及酯的副反应,以免选择性降低,同时可提高催化剂的负荷,所以工业生产上保持 H_2/CO 的摩尔比为 2.15~2.25。

CO_2 可以在合成气中保持一定含量,犹如可以保留一定量的惰性气体一样。在某些情况下,甚至是必需的,例如当由富甲烷天然气生产合成气时,因其组成($CO+3H_2$)不符合化学反应的要求,这时可在原料中加入 CO_2 ,以调节 H/C 比。



CO_2 与氢的反应热比 CO 的低,其热容也高,因此 CO_2 的存在可以降低温升。但由于合成气中 CO_2 会抑制 CO 的转化,所以高压法合成气中 CO_2 的量应控制在 2%(体积)左右,低压法合成气中 CO_2 量可为 5%(体积)左右。

合成气中 CO 含量在 5%~25%(体积)。CO 含量过高,温度不易控制,甲醇质量差,同时生成不希望有的五羰基铁,所以对合成气组成应进行调整。合成甲醇过程中,仅有一部分 CO 转化,故将生成的甲醇冷凝后,剩余气体要进行循环。

3.3.2 工艺过程

在合成甲醇工艺过程中,高压法和低压法基本相似,如图 3-13 所示。合成

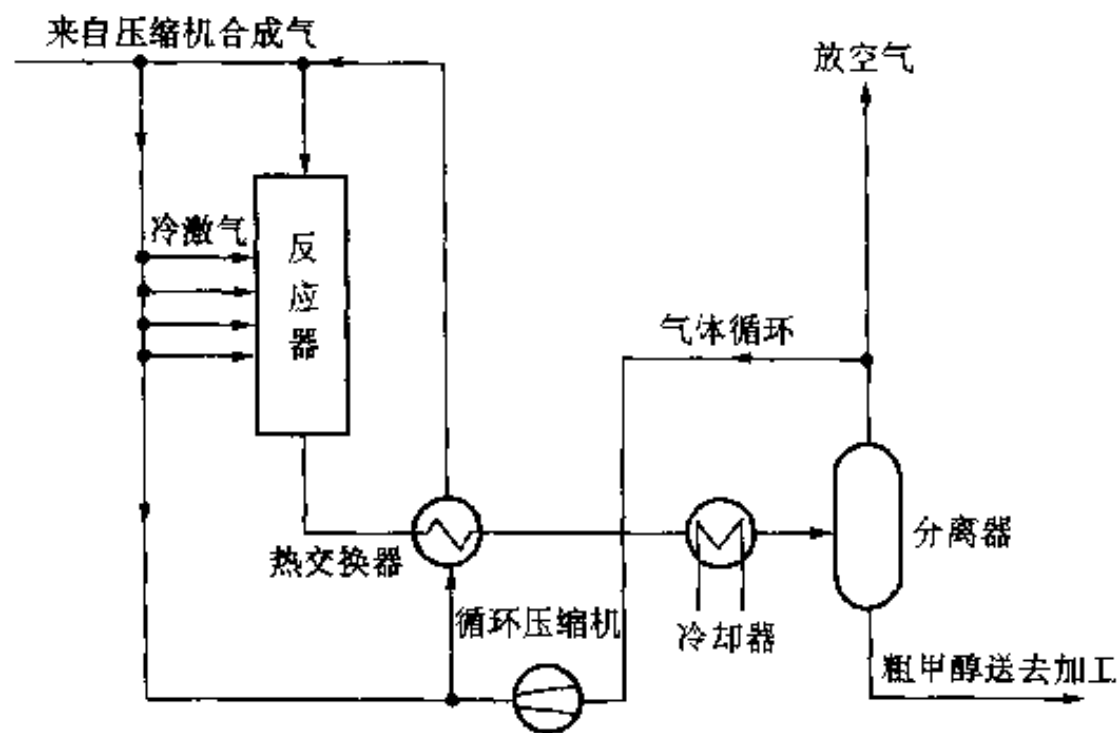


图 3-13 甲醇合成的示意流程

用的新鲜气预先经过严格净化,高压法要求低些,硫含量允许 20~30 $\mu\text{g/g}$,低压法最高硫含量则允许为 1 $\mu\text{g/g}$ 。合成气组成可以在较宽的范围内变动,主要要

求有足够高的氢含量和严格的 CO 与 CO₂ 的比例,如(体积%):H₂ 65~85;CH₄ 0.2~1.5;CO 8~35;N₂+Ar 1.5~3.5;CO₂ 0.5~5.5;O₂ 微量。

经过净化和预处理的合成气被升压到反应压力后进入反应器。合成反应器为固定床型式(图 3-14),分为冷激式和列管式两种。冷激式合成塔分为四段,装设铜系催化剂,段间通入冷气进行激冷。加压后的新鲜合成气与循环气体混合后,由塔顶进入合成塔,依次通过催化剂床层进行反应生成甲醇。出口气体中甲

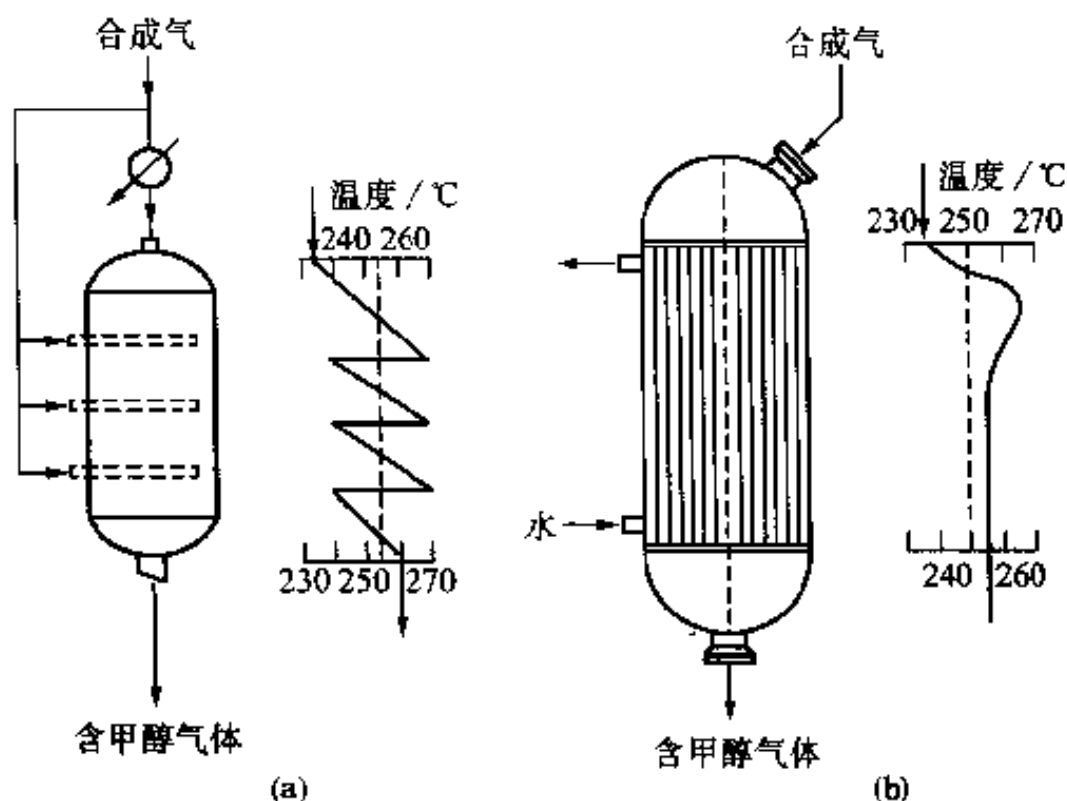


图 3-14 低压法甲醇合成塔结构及温度分布

(a) 冷激合成塔; (b) 管壳式合成塔

醇浓度约为 4%(体积)。在催化剂床层中温度变化较大,最大温差可达 50℃。在列管式固定床合成塔中,管内装填铜系催化剂,管间用沸水移走反应热,产生 4MPa 蒸汽。床层温度在气体入口处附近达到最高值(约 260℃),沿反应管向下温度逐渐降低并达到稳定。合成塔出口气体中甲醇浓度约为 6%~8%(体积)。

粗甲醇净化过程包括精馏和化学处理。化学处理主要用碱破坏在精馏过程中难以分离的杂质,并调节 pH 值。精馏一般采用两塔流程,第一塔为加压操作,分离易挥发物如二甲醚;第二塔接近常压操作主要分馏高沸物(乙醇、高碳醇)和水。为了提高甲醇的收率并降低精馏所耗蒸汽,也可采用三塔流程,即将传统的第二精馏塔分成上下两塔操作,上塔为加压操作(约 0.7MPa),回收纯甲醇;下塔为常压操作,分离高沸物和水。

3.3.3 联醇法生产甲醇

联醇法是利用合成气生产合成氨,同时生产甲醇的方法。目前,为开发燃料

甲醇,将对原有的合成氨厂(60~200kt/a 规模装置)进行改造,以联醇法生产甲醇。

业已开发的联醇法工艺流程各不相同,由于大部分系老合成氨生产流程的改造、扩建而成,为此介绍一种全循环的半联醇工艺,如图 3-15 所示。

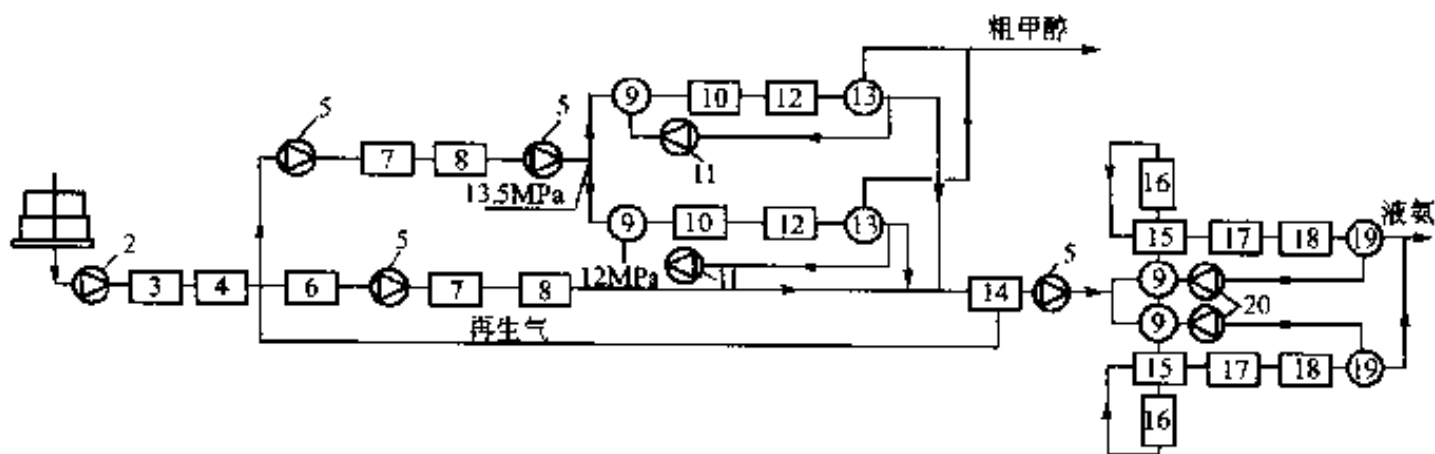


图 3-15 半联醇工艺流程图

- 1—原料储柜;2—鼓风机;3—脱硫;4—中温变换;5—压缩机;6—低温变换;
7—脱碳;8—精脱硫;9—油分离器;10—甲醇合成塔;11—甲醇循环机;
12—甲醇水冷器;13—甲醇分离器;14—铜洗工序;15—冷凝塔;16—氨冷器;
17—氨合成塔;18—水冷器;19—氨分离器;20—循环压缩机

原料气经脱硫后进入变换装置,根据甲醇生产和合成氨生产不同的要求,控制变换器出口 CO 含量,一部分只经中变后直接去甲醇生产系统。去甲醇系统的操作压力为 13.5MPa,而去原料气精炼后的合成氨系统,压力控制不超过 12MPa,两个单独系统的压力差,以满足甲醇系统的压力降。在甲醇系统,由于 N_2 或惰性气体的积累,系统 CO 分压将下降,甲醇合成反应减弱,系统压力上升,此时可按单产甲醇的操作方法在分离器后排放惰性气。进入铜洗工序前,与经过低温变换的合成氨气体汇合送去精炼,然后去合成氨系统。

与合成氨相比,联醇法的特点为:

- (1) 制取含氮量低的原料气,因为用于甲醇合成部分的原料不需要氮气;
- (2) 合成甲醇前,为保护联醇催化剂需精制脱硫,尤其是硫含量应低于 $1\mu\text{g/g}$;
- (3) 以原料气中的氮量为基准,根据合成氨及甲醇,调节 H_2/CO 比值。其中半联醇工艺,可充分利用 CO 变换的生产能力;
- (4) 合成甲醇是串联在合成氨工艺之中的,为此既要满足合成氨工艺条件,又要满足合成甲醇的工艺操作条件。

参 考 文 献

- 1 沈浚. 合成氨. 北京:化学工业出版社,2001

- 2 丁法尔贝. 一氧化碳化学. 王杰等译. 北京:化学工业出版社,1985
- 3 涂晋林,吴志泉. 化学工业中的吸收操作. 上海:华东理工大学出版社,1994
- 4 张成芳. 合成氨工艺与节能. 上海:华东理工大学出版社,1988
- 5 冯元琦. 联醇生产,第二版. 北京:化学工业出版社,1994
- 6 房鼎业等. 甲醇生产技术与进展. 上海:华东理工大学出版社,1990
- 7 刘镜远等. 合成气工艺技术与设计手册. 北京:化学工业出版社,2002
- 8 谢克昌,李忠. 甲醇及其衍生物. 北京:化学工业出版社,2002
- 9 宋维端,肖任坚,房鼎业. 甲醇工学. 北京:化学工业出版社,1991

4

合成氨

4.1 概 述

氨是化肥工业和基本有机化工的主要原料。自 1754 年发现氨之后,从实验室研究到实现利用氮气与氢气直接合成氨的工业生产,大约经历了 150 年,直到 20 世纪初才由哈伯在高温、高压和催化剂作用下合成制得了氨。其后又开发了其他方法,如表 4-1 所示。20 世纪 30 年代初合成氨成为广泛采用的制氨方法,至今原料路线发生了重大变化,已由烃类原料代替了煤,1990 年全世界合成氨原料中天然气占 69.5%,煤仅占 7.5%。我国合成氨还是以煤为主,1997 年合成氨原料中煤占 63.94%,天然气仅为 20%。我国合成氨产量 1997 年为 24,826.9Mt(100%N 计),由于原料市场因素,2000 年后合成氨产量略有降低,全年消费量为 21.62Mt/a。

表 4-1 氨合成方法

方 法	开发年	合成压力 (MPa)	温度 $^{\circ}\text{C}$	合成气中 氨含量(%)	催 化 剂	生产能 力($\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$)
Haber-Bosch 法	1913	30	500~600	5~12	Fe_3O_4 +助催化剂	20
Glaude 法	1917	100	500~600	25	Fe_3O_4 +助催化剂	10
Casale 法	1920	50~70	450~500	18~20	Fe_3O_4 +助催化剂	20
Fausser 法	1921	18~27	480~520	12~15	Fe_3O_4 +助催化剂	45
Uhde 法	1929	15~30	400~480	6~8	Fe-Al 氧化物	24
NEC 法	1929	30~35	400~500	15~17	Fe_3O_4 +助催化剂	50
日本法	1931	30	450~580	9.5~12	Fe_3O_4 +助催化剂	25

为满足农业发展的需要,中国合成氨产量增长很快。20 世纪 60 年代以后,结合国外的经验,开发了“三触媒”净化流程,即氧化锌脱硫、低温变换、甲烷化,新设计了中型规模的 50kt/a 装置。与此同时又开发了合成氨与碳酸氢氨联合生产新工艺,兴建了大批 5~20kt/a 氨的小型氨厂。70 年代后,引进国外合成氨先进技术,建成了以天然气、石脑油、重质油和煤为原料的 300kt/a 氨的大型氨厂。现在已拥有以各种燃料为原料,不同流程的大型装置约 30 座,中型装置

约 50 座,小型装置 500 座。

氨主要用于农业,除氨本身可用作化肥外,还可以加工成各种氮肥和含氮复合肥料,如氨与二氧化碳合成尿素,与无机酸反应制得硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、磷酸铵等。氨还可以用来制造硝酸、聚氨酯、聚酰胺、聚丙烯腈、丁腈橡胶、磺胺类药以及含氮的无机和有机化合物。此外,液氨也用作致冷剂。

4.2 合成氨生产的基本过程

在合成氨中,由于合成气制备的原料和方法,合成气的净化,合成塔的设计等因素的不同,合成氨的生产工艺流程也不相同,但都包括以下三个步骤。

(1) 原料气的制备 氨是由 3 份氢气和 1 份氮气在一定条件下合成的,制取氢、氮的原料气是合成氨生产的第一步。

自然界中最便宜的原料是空气和水,但直接将水电解制氢及空气分离制氮,需要消耗大量的电能。所以工业上普遍采用焦炭、无烟煤、天然气、重油等含碳氢化合物的原料与水蒸气、空气作用的气化方法制取,如 3.1 节所示。

(2) 原料气的净化 采用煤和天然气等原料制得的氢、氮原料气中都含有硫化物、一氧化碳、二氧化碳,这些杂质都是氨合成催化剂的毒物。因此氢、氮原料气在氨全成之前,必须将这些杂质脱除,其方法详见 3.2 节。

(3) 氨的合成 将净化后的氢、氮混合气压缩至高压,在铁催化剂与高温条件下合成为氨。

各种原料生产合成氨的流程示意图如图 4-1 所示。当采用天然气为原料时,代表性的工艺流程如图 4-2 所示。此流程可分为下列工序:

(1) 天然气原料压缩和预热;

(2) 脱硫:

加氢脱硫法:Co,Mo-ZnO;

氧化锌法:3.5MPa,400℃,ZnO,残留 S<1μg/g;

(3) 转化:

一段蒸汽转化:3MPa,800~840℃,镍催化剂,残留 CH₄=7%~9%;

二段空气氧化及蒸汽转化:3MPa,900~950℃,残留 CH₄<0.3%;

(4) CO 变换:

高温变换:3MPa,450℃,残留 CO=3%;

低温变换:3MPa,250℃,残留 CO=0.3%;

(5) CO₂ 脱除:活化碳酸钾溶液法(如二乙醇胺为活化剂),残留 CO₂<0.2%,回收 CO₂ 纯度为 99%;

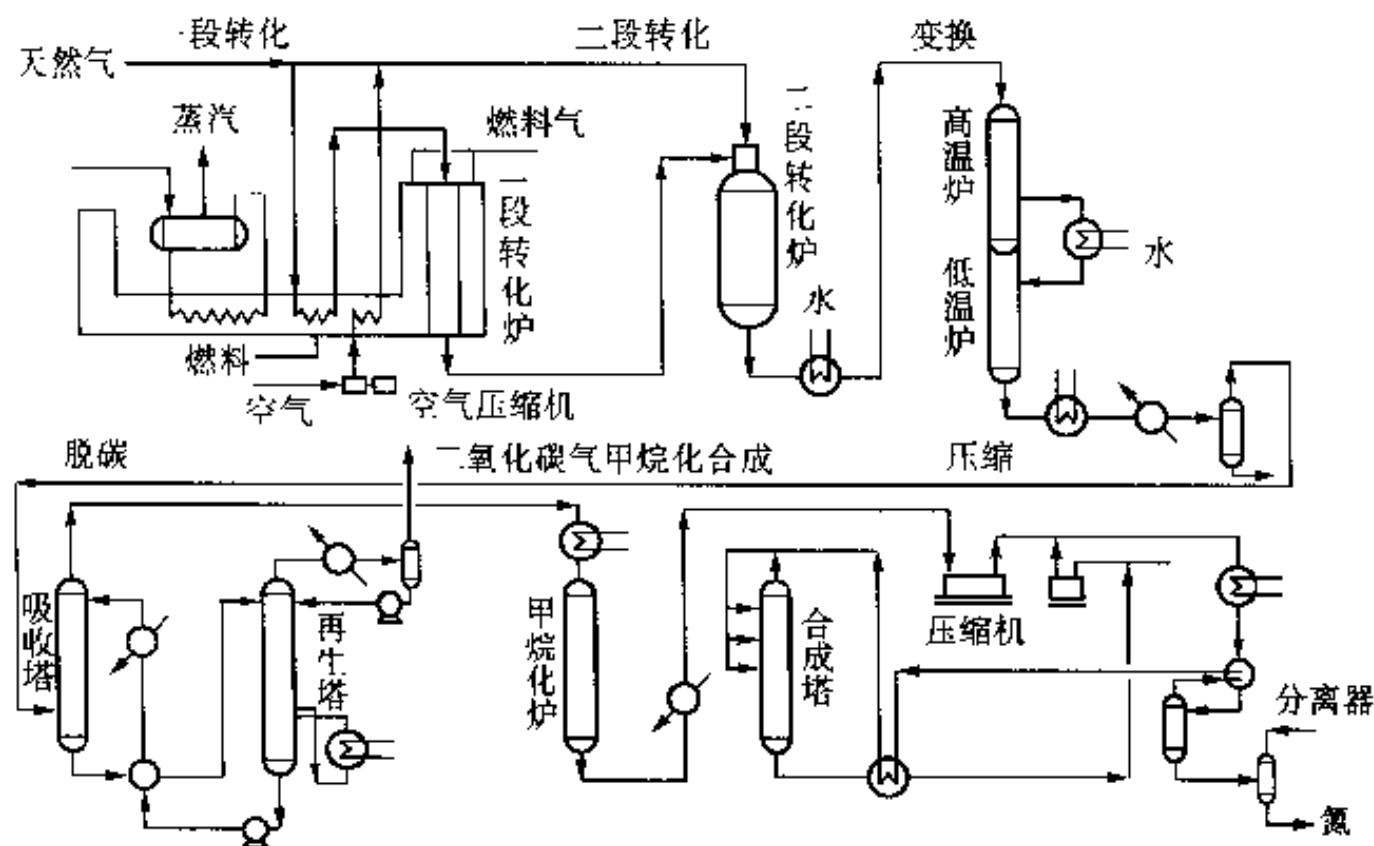
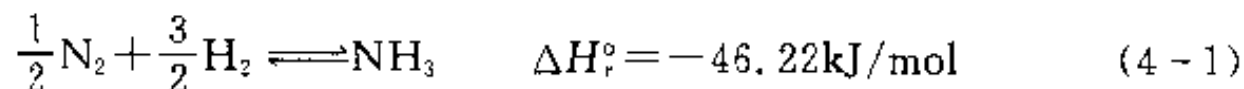


图 4-2 天然气蒸汽转化、热法净化制氨工艺流程

4.3 氨合成的机理

4.3.1 氨合成反应的化学平衡

氨合成反应为：



此反应的特点是：可逆、放热、反应后物质的量(摩尔)减少。

氨合成反应的热效应，不仅取决于温度，而且与压力、气体组成有关。氢、氮混合气完全转化为氨，在不同温度、压力下的反应热可由下式计算：

$$-\Delta H_r = 3.83408 \times 10^4 + (22.83 + 3.5196 \times 10^4 T^{-1} + 1.9249 \times 10^{10} T^{-3}) p \\ + 22.3875 T + 1.057 \times 10^{-3} T^2 - 7.0832 \times 10^{-6} T^3 \text{ kJ/kmol} \quad (4-2)$$

式中， p 为合成压力(MPa)。

化学平衡常数可表示为：

$$K_P = \frac{p_{\text{NH}_3}^*}{p_{\text{N}_2}^{*0.5} \cdot p_{\text{H}_2}^{*1.5}} \quad (4-3)$$

由于反应时放热，随着温度增加 K_P 值下降。又因反应后物质的量(摩尔)减少，因此适宜于高压下进行。在高压下，氢、氮、氨的性质与理想气体有很大的偏差。因此，平衡常数 K_P 不仅是温度的函数，而且与压力有关。在 30~

60MPa, 化学平衡可以近似地应用真实气体的理想溶液方程式来处理, 即用逸度来代替分压, 平衡常数的表达式成为:

$$K_f = \frac{f_{\text{NH}_3}}{f_{\text{N}_2}^{0.5} \cdot f_{\text{H}_2}^{1.5}} \quad (4-4)$$

式中 f_{NH_3} 、 f_{N_2} 、 f_{H_2} ——平衡物系中氨、氮、氢气在纯态、平衡温度与总压下的逸度;

K_f ——以逸度表示的平衡常数, MPa^{-1} 。

K_f 可按下式计算:

$$\lg K_f = 2.250.3T^{-1} + 0.146.6 - 1.510.49 \lg T - 25.898.7 \times 10^{-5}T + 14.896.1 \times 10^{-8}T^2 \quad (4-5)$$

式中 T ——绝对温度, K。

因此, K_f 仅是温度的函数, 随着温度升高而降低, 与压力无关, K_f 与温度的关系如表 4-2 所示。

表 4-2 不同温度下的 K_f 值

$T(K)$	298.16	400	600	700	800	900	1000
$K_f(\text{MPa}^{-1})$	6.770	56.82	0.3987	0.09048	0.02908	0.01181	0.005962

将逸度与压力的关系 $f_i = \gamma_i p_i$ 代入式(4-4)可得:

$$K_f = \frac{f_{\text{NH}_3}}{f_{\text{N}_2}^{0.5} \cdot f_{\text{H}_2}^{1.5}} = \frac{\gamma_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{N}_2}^{0.5} \cdot \gamma_{\text{H}_2}^{1.5} p_{\text{N}_2}^{0.5} \cdot p_{\text{H}_2}^{1.5}} = K_\gamma K_p \quad (4-6)$$

式中 K_γ ——由实际气体的活度系数 γ 表示的平衡常数的校正值。

所以

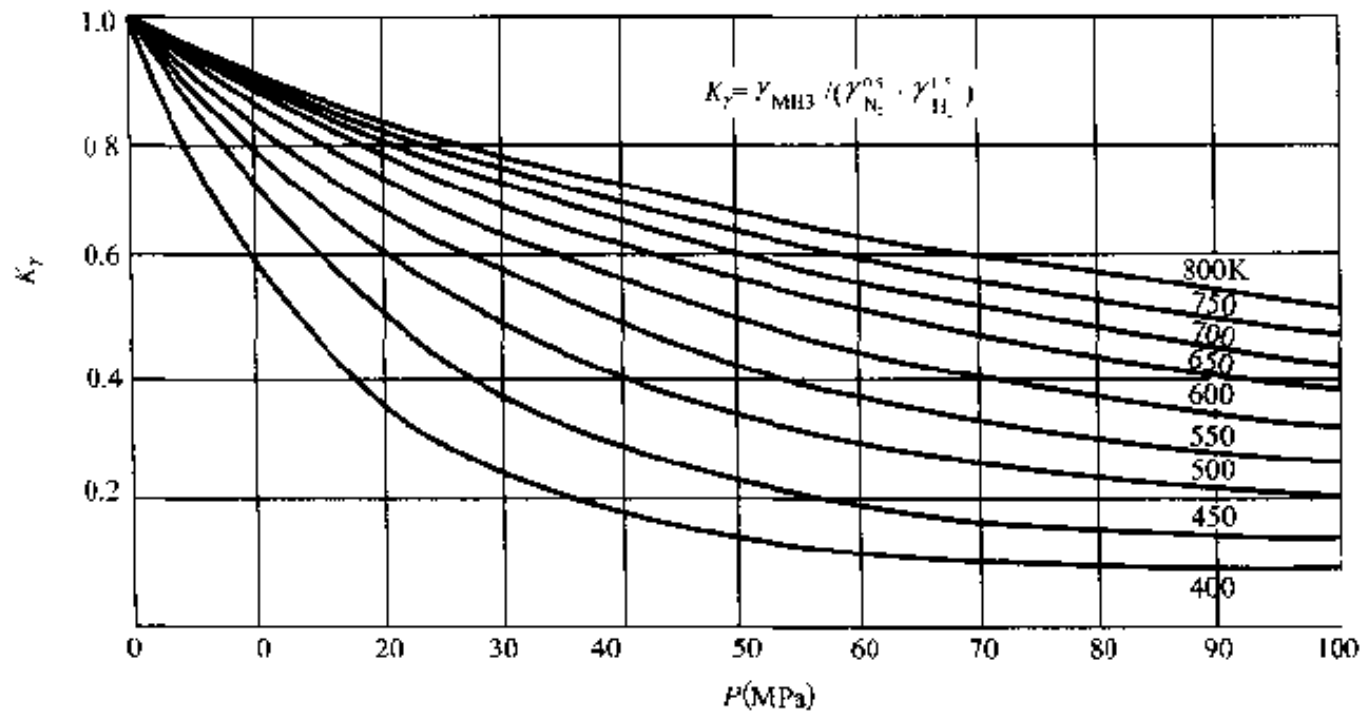
$$K_p = K_f \cdot K_\gamma^{-1} \quad (4-7)$$

在各种不同温度与压力下, 对于氨合成反应的 K_γ 值列于表 4-3 及图 4-3。

表 4-3 氨合成反应 K_γ 值(实验值)

温度(°C) \ 压力(MPa)	375	400	425	450	475	500
10	0.894	0.907	0.918	0.929	0.941	0.953
30		0.744		0.757	0.765	0.773
60		0.457		0.512	0.538	0.578
100		0.212		0.285	0.334	0.387

因此, 已知 K_f 与 K_γ 后即可计算求得 K_p , 如表 4-4 所示。应用此法计算, 在压力高至 60MPa 以前, K_p 的计算值与实验值基本相符。而当压力高至 100MPa 时, 误差较大。

图 4-3 氨合成反应的 K_p 值表 4-4 氨合成的平衡常数 K_p 与温度和压力的关系(单位 MPa^{-1})

压力(MPa)	0.1	10	15	20	30	40
350	0.260	0.298	0.329	0.353	0.424	0.514
400	0.125	0.138	0.147	0.158	0.182	0.212
450	0.064 1	0.071 3	0.074 9	0.079 0	0.088 4	0.099 6
500	0.036 6	0.039 9	0.041 6	0.043 0	0.047 5	0.052 3
550	0.021 3	0.023 9	0.024 7	0.025 6	0.027 6	0.029 9

拉休报导了根据在 1~100MPa 下试验数据整理得出的 K_p 与压力、温度的经验关系式如下:

$$\lg K_p = \frac{2074.8}{T} - 2.4993 \lg T + aT + 1.856 \times 10^{-7} T^2 + c \quad (4-8)$$

在不同压力下,系数 a 和 c 的值列于表 4-5。

表 4-5 在不同压力下,式(4-7)的系数 a 和 c 值

压力(MPa)	1	3	5	10	30	60	100
$a \times 10^5$	0	-3.4	-12.56	-12.56	-12.56	-108.56	-268.33
c	2.993	3.021	3.091	3.113	3.206	4.059	5.473

已知氨合成的 K_p 值后,就可求得该条件下平衡物系中氨含量。

设平衡时总压为 p , NH_3 的摩尔分率为 x (平衡氨含量), H_2/N_2 的混合比为 R , 惰性气体含量为 i 时,则各组分的平衡分压为:

$$p_{\text{NH}_3} = px \quad (4-9)$$

$$p_{\text{N}_2} = p \frac{1}{1+R} (1-x-i) \quad (4-10)$$

$$p_{N_2} = p \frac{R}{1+R} (1-x-i) \quad (4-11)$$

代入式(4-3)可得:

$$K_p = \frac{px}{\left[p \frac{1}{1+R} (1-x-i)\right]^{0.5} \left[p \frac{R}{1+R} (1-x-i)\right]^{1.5}} \quad (4-12)$$

整理得

$$\frac{x}{(1-x-i)^2} = \frac{K_p R^{1.5}}{(1+R)^2 p} \quad (4-13)$$

若体系中不含惰性气体时,上式为:

$$\frac{x}{(1-x)^2} = \frac{K_p R^{1.5}}{(1+R)^2 p} \quad (4-14)$$

$x < 1$ 时,

$$x = \frac{K_p R^{1.5}}{(1+R)^2 p} \quad (4-15)$$

由此说明,平衡氨含量与压力的关系。各因素对平衡氨含量的影响如图 4-4 所示。图中,当原料气中 $H_2/N_2=3$ 时,曲线(1)为压力 = 10MPa 时温度的影响;曲线(2)为温度 = 500°C 时压力的影响;曲线(3)为温度 = 500°C、压力 = 10MPa 时原料气组成 $x=N_2/(H_2+N_2)$ 的影响;曲线(4)为原料气中惰性气体的影响。由图可见,在平衡时, NH_3 浓度随反应温度降低和压力的提高而急剧增加。在原料气为 N_2+3H_2 时, NH_3 的平衡浓度达到最大值。惰性气体存在时,平衡浓度降低。

根据平衡常数 K_p 计算的平衡氨含量如图 4-5 所示。由图可见,温度对平衡氨含量有显著的影响;压力一定时,温度下降,平衡氨含量增加,但是化学反应速度降低,达到平衡需较长时间。工业上为了有较快的反应速度,必须在催化剂的起燃温度(400°C ~ 425°C)以上进行反应,要保持一定数量的平衡氨含量,所以必须在高压

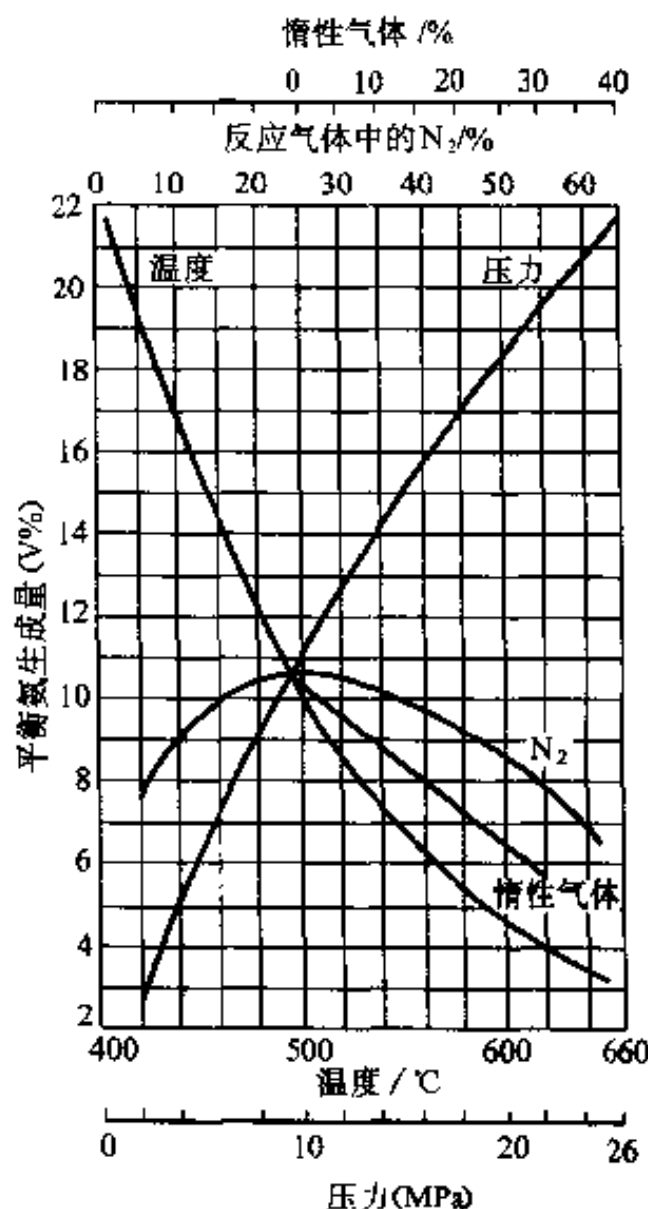
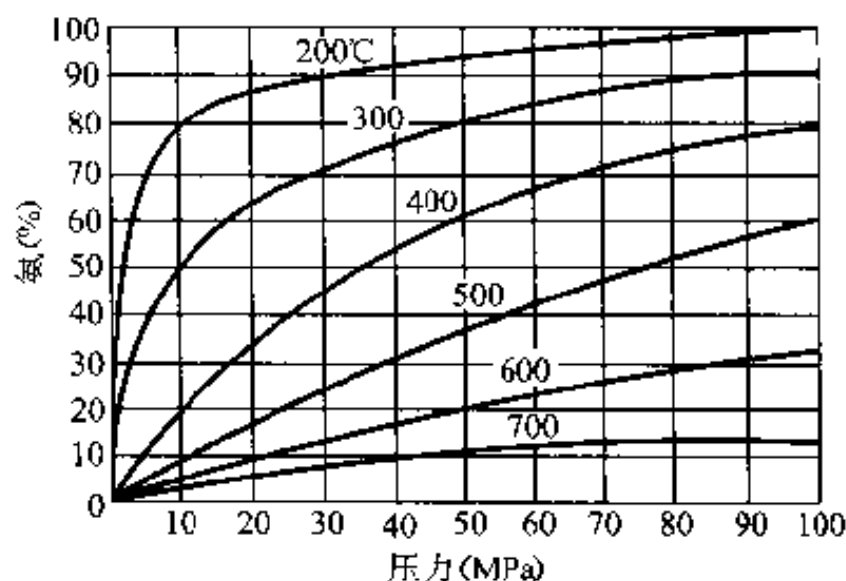


图 4-4 平衡氨生成量与压力、温度、惰性气体间的关系

图 4-5 $\text{H}_2\text{-N}_2(3:1)$ 混合气中平衡 $\text{NH}_3\%$

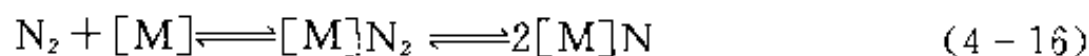
下进行氨的合成。

4.3.2 氨合成的化学反应速度及反应机理

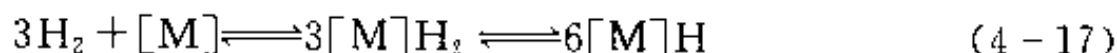
在固相催化剂作用下氢氮混合气反应生成氨,工业上称这一过程为气固相催化反应过程。由于反应速度对合成塔的设计和操作条件是重要因素,为此,对氨合成的反应机理及其反应速度进行了研究。

氨合成过程可分为以下四个过程:

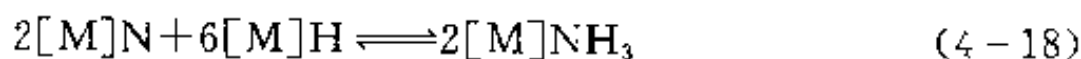
(1) N_2 分子吸附



(2) H_2 分子吸附



(3) 在催化剂表面进行反应



(4) 氨的脱附



根据上述机理,捷姆金-佩日夫认为氮的吸附是控制步骤,并提出在铁催化剂上氨的微分动力学方程式为:

$$r_{\text{NH}_3} = \frac{d p_{\text{NH}_3}}{dt} = k_1 p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{NH}_3}} \right) - k_2 \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}} \right)^{1-\alpha} \quad (4-20)$$

式中 r_{NH_3} ——反应速度, $\text{mol}(\text{NH}_3)/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ (催化剂);

k_1, k_2 ——氨合成及分解反应的速度常数,其单位分别为 $\text{MPa}^{1.5} \cdot \text{h}$ 及 $\text{MPa}^{0.5} \cdot \text{h}^{-1}$;

$p_{\text{N}_2}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{NH}_3}$ —— $\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$ 气体的分压, MPa ;

α ——常数,视催化剂性质及反应条件而异,由实验确定。

对于一般工业铁催化剂, α 可取 0.5,于是上式变为:

$$r_{\text{NH}_3} = k_1 p_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}^{1.5}}{p_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1.5}} \quad (4-21)$$

反应达到平衡时反应速度等于零,可得:

$$K_P^2 = k_1/k_2 \quad (4-22)$$

所以

$$r_{\text{NH}_3} = k_1 \left[\frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^{1.5}}{p_{\text{NH}_3}} - \frac{1}{K_P^2} \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1.5}} \right] \quad (4-23)$$

对一般铁催化剂,正反应的活化能 E_1 约在 58.6~75.4 kJ/mol 之间,而逆反应的活化能 E_2 约在 168~193 kJ/mol 之间。

式(4-21)在常压至 10MPa 范围内,与实测值比较符合,在压力增加后出现偏差。此外,当反应距平衡甚远时,式(4-21)不再适用,特别当 $p_{\text{NH}_3} = 0$ 时,由式(4-21)得 $r_{\text{NH}_3} = \infty$,这显然是不合理的。为此,捷姆金提出远离平衡时的动力学方程式:

$$r_{\text{NH}_3} = k' p_{\text{N}_2}^{(1-\alpha)} p_{\text{H}_2}^3 \quad (2-24)$$

根据平衡研究, $\text{H}_2 : \text{N}_2$ 之比以 3:1 为最佳。但根据在催化剂上氨合成研究表明,氮气体分压的提高,有利于提高氨合成的化学反应速度,从而提高了收率,所以实际生产中, $\text{H}_2/\text{N}_2 = 2.8 \sim 2.9$ 左右。

4.3.3 催化剂

氨合成采用铁催化剂(工业上又称铁触媒),其活性组分为金属铁,并添加其他组分作为助催化剂,其组分通常如下: Al_2O_3 为 2%~4%, K_2O 为 0.5%~0.8%, CaO-MgO 为 3%~4%, FeO 为 29%~35%, Fe_2O_3 为 55%~65%。在催化剂未还原前,氧化铁主要以 Fe_3O_4 形态存在,其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 通常约为 0.5 (原子比),由于它对氨合成反应没有催化作用,为此开工操作时需用氢气将它还原成金属铁才具有活性。



不同还原条件下得到的催化剂活性有很大差异。

铁催化剂还原前,促进剂与 Fe_3O_4 形成固溶体。在氢的作用下催化剂的还原由颗粒外部向内部逐渐推移, Fe_3O_4 还原成 $\alpha\text{-Fe}$,氧化物促进剂不被还原。因此,氧化铝沿着原来磁铁矿晶体的晶体界面以网状结构保留下来,由磁铁矿晶体还原所成的细小的 $\alpha\text{-Fe}$ 微晶分散地分布在氧化铝的网状结构上。还原后的催化剂,表观容积并不改变,但密度有较大变化,成为有大量孔隙的海绵状结构。

含多促进剂的催化剂的活性,其热稳定性、寿命等要比单促进剂好。促进剂中,氧化铝是结构型促进剂,起着骨架作用,增大铁催化剂的总比表面,防止铁微晶长大或烧结,但它的酸性使生成的氨难于吸附;氧化镁起着与氧化铝相同的作用;氧化钾与氧化钙是电子型促进剂,使铁更易把电子传给氮,有利于氮的活性吸附。当氧化铝与氧化钾配合使用时,可以相互协调,既增大了总表面积,也增大了表面活性。氧化钙能使熔融时的熔点降低,降低熔浆粘度,使氧化铝在熔浆中分散均匀,并提高催化剂的热稳定性。

能使催化剂中毒的物质有氧及氧的化合物(O_2 、 CO_2 、 H_2O 等),硫及硫的化合物(H_2S 、 SO_2 等),磷及磷的化合物(PH_3),砷及砷化物(AsH_3),以及润滑油、铜氨液等。硫、磷、砷及其化合物的中毒作用是不可逆的,称为永久中毒,而氧及氧化合物是可逆毒物,称为暂时中毒。为此,原料气送往合成系统之前应充分清除各种毒物,以保证原料气的纯度,如一般规定 $CO+CO_2 \leq 10\mu g/g$ 。铁催化剂的寿命与其制造质量与使用条件有密切关系,现代氨合成铁催化剂寿命一般可达十年以上。

铁催化剂的生产主要有沉淀法和熔融法。目前主要采用熔融法,主要原料为磁铁矿,并按需要配入适量的各种促进剂,混合后放入电熔炉中熔融。经一定时间后,熔料可以不同的方法冷却,再破碎、筛分即为成品。一般说来,大中型合成塔用 6~13mm 粒径,小型塔用 2.2~3.3mm 粒径。

4.4 氨合成的工艺与设备

以煤、天然气、石脑油、重油等为原料,通过气化、转化或部分氧化制得合成气,经净化后,得到合格的合成氨原料气。以石脑油原料为例,各工序的气体组成如表 4-6 所示。

表 4-6 石脑油原料气化过程,各工序的气体组成

气体组成	一次转化炉 出口(%)	二次转化炉 出口(%)	高温变换炉 出口(%)	低温变换炉 出口(%)	CO_2 吸收塔 出口(%)	甲烷化 出口(%)
H_2	62.4	52.2	57.3	58.0	74.5	74.3
N_2		21.6	19.5	19.2	24.6	24.8
CO	11.1	14.0	2.2	0.1	0.2	1×10^{-5}
CO_2	15.7	11.4	20.4	22.1	0.03	以下
Ar		0.3	0.2	0.2	0.3	0.3
CH_4	10.8	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6

4.4.1 氨合成工艺流程

A. 中小型氨厂的氨合成流程

图4-6示出了中型氨厂合成工艺流程,在这类流程中新鲜气体与循环气均由往复式压缩机加压,设置水冷器与氨冷器两次分离产品液氨,氨合成反应热仅用于预热进塔气体。

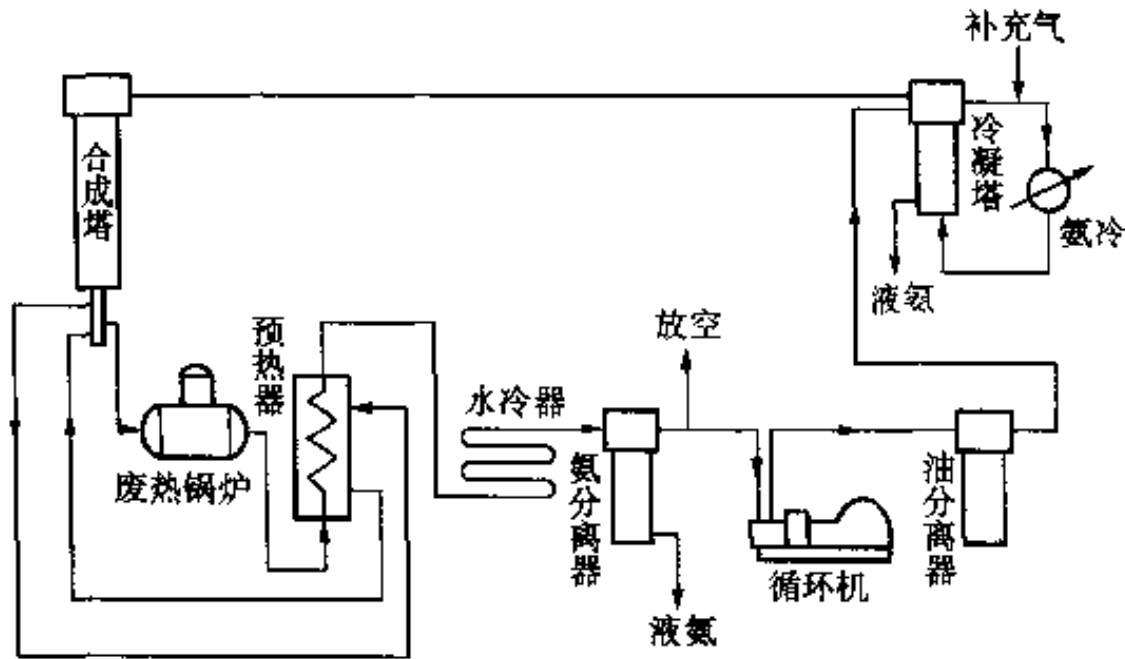


图4-6 中、小型氨厂的氨合成流程

合成塔出口气体经废热锅炉、水冷器冷却至常温,其中部分氨被冷凝,液氨在氨分离器分出。循环气经循环机压缩后进入油分离器除油,再进入冷凝塔上部冷交换器冷却,与补充的新鲜气混合,进入氨冷器冷却至 $0^{\circ}\text{C}\sim-8^{\circ}\text{C}$,使循环气中绝大部分的氨冷凝下来,并在冷凝塔的下部使气液分离。分离液氨后的低温循环气经冷凝塔上部冷交换器,加热至 $10^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 后进入氨合成塔。

此流程特点如下。

(1) 在原料气中含有惰性气体($\text{CH}_4 + \text{Ar}$),其虽对催化剂无害,也不参加反应,但惰性气体含量的高低将会影响平衡氨含量。在合成氨中,由于氢、氮气体的循环,惰性气体含量将逐渐积累,所以为控制原料气中的惰性气体含量,需定期排放一部分惰性气体。本流程中放空位置选在惰性气体含量最高,氨含量较低的部位,这样原料气和氨的损失少。

(2) 原料气在合成塔合成氨后,气体中的氨含量一般只有 $10\%\sim 20\%$,因此分离氨后的氢、氮混合气(又称循环气)用循环机循环使用。本流程中循环机位于第一氨分离器与氨冷凝塔之间,循环气温度低,压缩省功。

(3) 新鲜气在冷凝塔与氨冷器之间补入,可以在二次氨分离时再次得到净化,因为氨在冷凝时形成表面积极大的新相,对去除油污以及带人的微量 CO_2 、

水汽极为有利。

20世纪70年代时,补充新鲜气的入口是在油分离器进口处,但由于原料气中的二氧化碳与氨形成氨基甲酸铵之类的结晶堵塞,使冷交换器管内阻力增大,因此入口改为冷交换器出口至氨冷器之间管线上,从而解决了阻力过大问题。

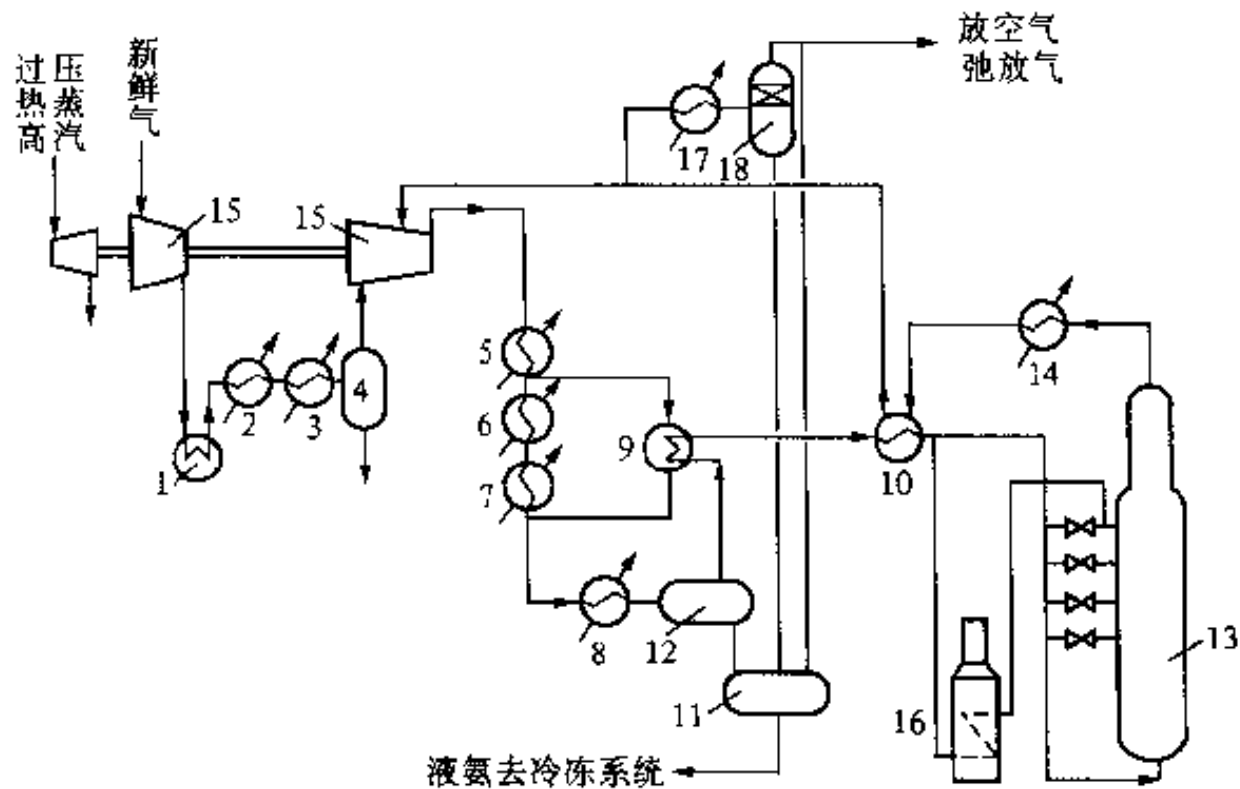


图 4-7 凯洛格氨合成工艺流程

- 1—新鲜气甲烷化气换热器;2、5—水冷却器;3、6、7、8—氨冷却器;
4—冷凝液分离器;9—冷交换器;10—塔前换热器;11—低压氨分离器;
12—高压氨分离器;13—氨合成塔;14—锅炉给水预热器;15—离心压缩机;
16—开工加热炉;17—放空氨冷器;18—放空分离器

B. 凯洛格氨合成流程

图 4-7 所示的是一种节能型的凯洛格法氨合成工艺流程。这是 20 世纪 70 年代引进的大型氨厂的合成流程。该流程采用汽轮机驱动带循环段的离心压缩机,压力为 15MPa,用三级氨冷冷却至 -23°C ,以使氨分离较为完全。新鲜氢、氮气经离心压缩机的第一缸压缩后,再经新鲜气甲烷化气换热器、水冷却器及氨冷却器逐步冷却到 8°C 。除去水分后,新鲜气进入压缩机第二缸继续压缩并与循环气在气缸内混合,压力升到 15.5MPa,温度为 69°C ,经水冷却器降至 38°C 。此后气体分为两路,一路约 50% 的气体经过两级串联的氨冷器。一级氨冷器中液氨在 13°C 下蒸发,将气体冷却到 22°C ,二级氨冷器中液氨在 -7°C 下蒸发,将气体进一步冷却到约 1°C 。另一路气体与高压氨分离器来的 -23°C 的气体在热交换器内换热,降温至 -9°C 。两路气体汇合后温度为 -4°C ,再过第三级氨冷器,利用 -33°C 下蒸发的液氨将气体进一步冷却到 -23°C ,然后送往高压氨分离器。分离液氨后含氨 2% 的循环气经过热交换器预热到 141°C 后进入轴向合成

塔。部分进入由合成塔进入沿外筒与触媒筐之间的环隙自下而上地进入塔顶部的内部换热器,被出塔气预热到 425°C 左右,再自上而下地流过四层触媒床,并与各触媒层面上引入的冷激气汇合。从最下一层触媒层出来的气体进入一根直立的中心管自下而上地进入塔顶换热器管内,把热量传给进塔气后,由塔顶出来。合成塔出口气经过加热锅炉给水,再与进塔气换热后被冷却至 45°C ,绝大部分气体回到高压缸循环段进行下次循环。

C. ICI-伍德氨合成工艺流程

20 世纪 90 年代,我国从国外引进的低压 (10.8MPa) 氨合成工艺,使用的是 ICI-AWV 低压合成氨流程,如图 4-8 所示。

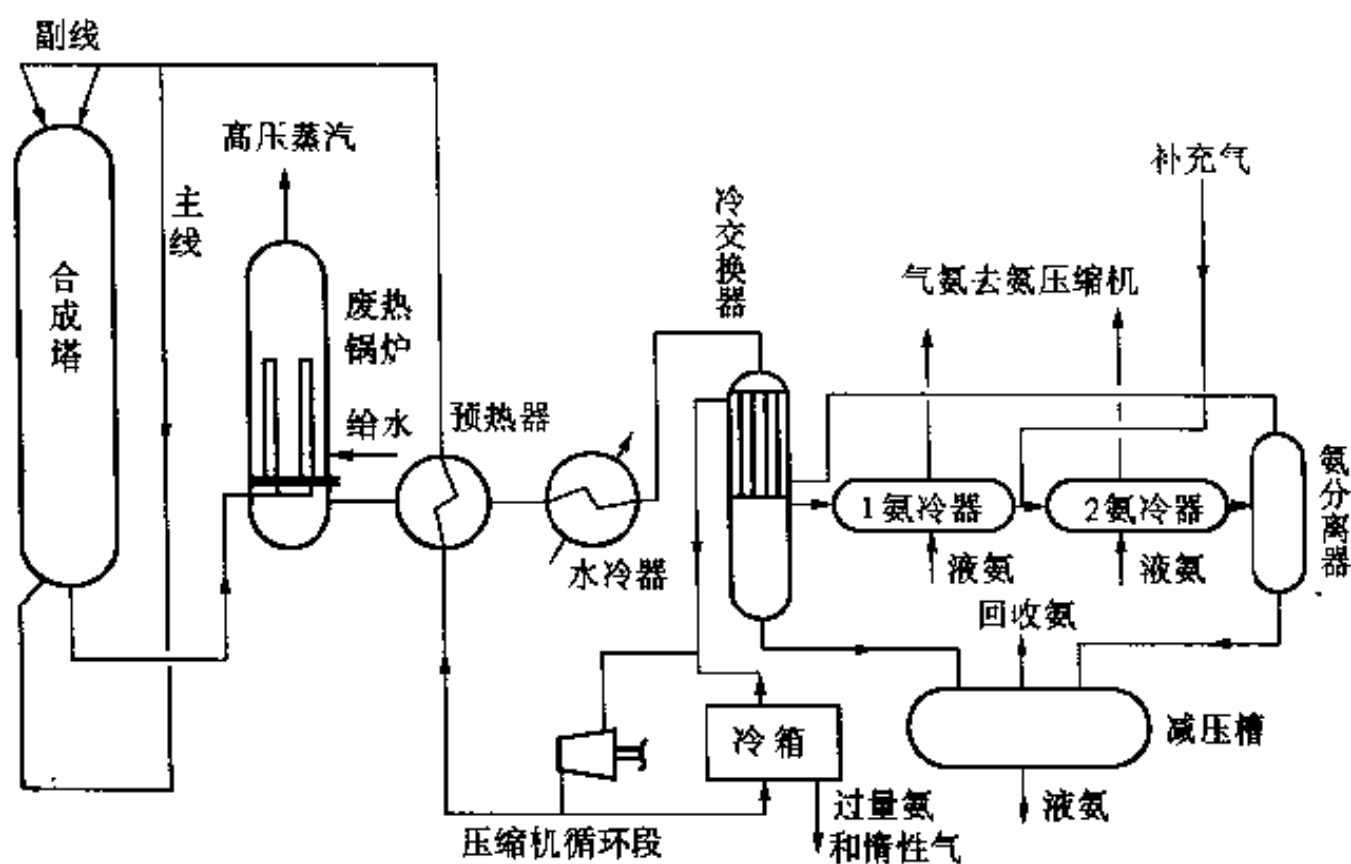


图 4-8 ICI-伍德低压氨合成工艺流程

循环段的循环气 26°C , 经预热器升温至 240°C 进入合成塔底部, 沿合成塔外筒与内件之间的环隙上升, 并依次通过催化剂床层(II) 出口中间换热管(管内) 和催化剂床层(I) 出口中间换热器(管内) 之后上升至顶部。预热至催化剂床层(I) 温度后, 逐次通过三段催化剂床径向层及其间两台中间换热器(管外), 于 400°C 进入废热锅炉, 回收反应热副产高压蒸汽后, 气体降温至 275°C , 进预热器再降至 53°C , 然后经水冷器冷却至 38°C , 顺次通过冷交换器(出口温度 22.9°C)、第一氨冷器(出口温度 1°C)、第二氨冷器(出口温度 -10°C), 分离液氨, 通过冷交换器管外温度升高至 23°C , 再经循环段压缩后, 构成氨合成回路。

此外, 此流程在合成气回路中, 合成气压缩机循环段出口设置支路, 使循环气少部分进冷箱, 以深冷分离过量的氮和大部分惰性气体。因此合成回路中, 惰

性气体含量为 7%~8%，氢氮比控制在 2.2 左右。

4.4.2 氨合成塔

A. 概述

1) 合成塔结构

氨合成塔是合成氨厂的核心设备，是一种结构复杂的反应器，如图 4-9 所示。

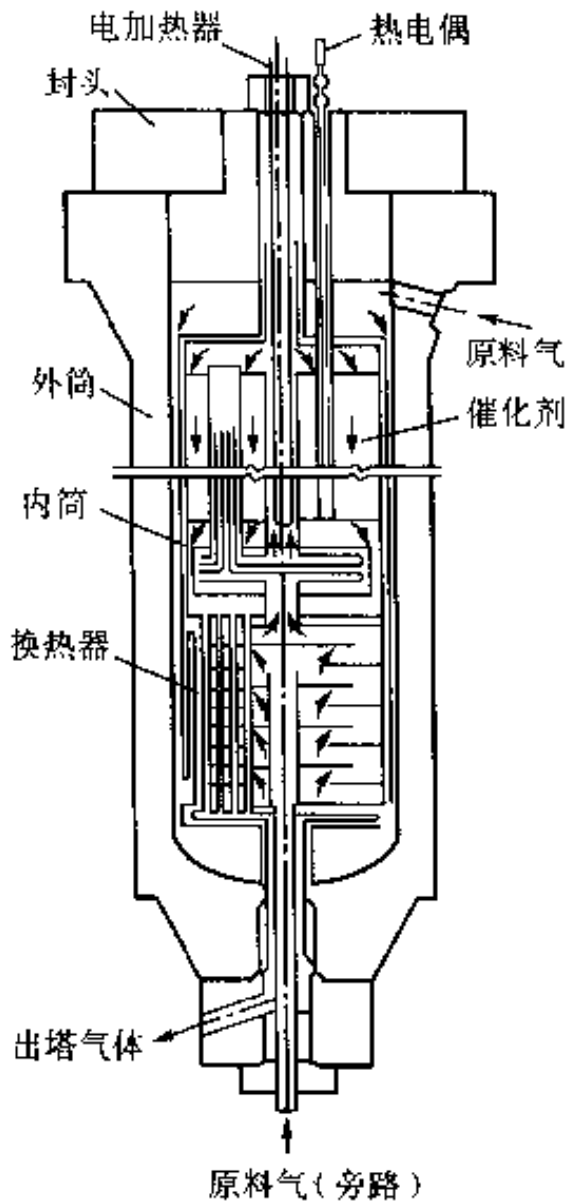


图 4-9 并流多套管式氨合成塔

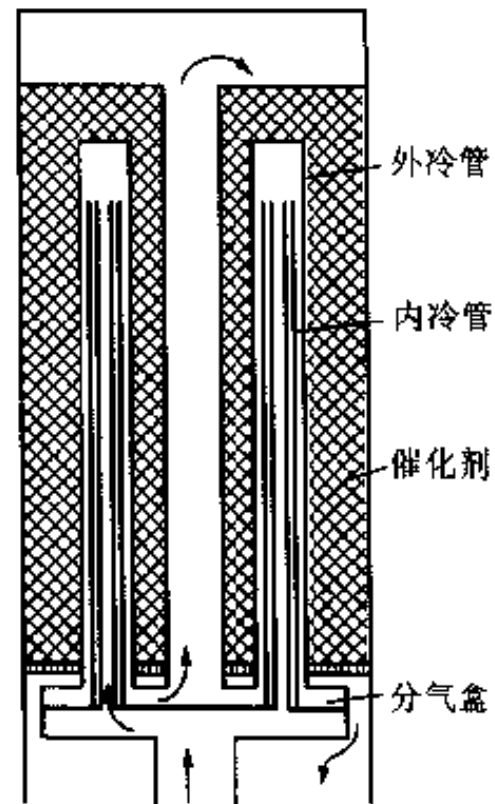


图 4-10 并流三套管示意图

工业上氨合成是在 10~30MPa，温度 400℃~520℃下进行的，为防止高压、高温下氢气对钢材的腐蚀，氨合成塔由耐高压的封头、外筒和装在筒体内耐高温的内件组成。内件外面设有保温层，进入合成塔的气体先经过内件与外筒之间的环隙，从而避免外筒温度过高。这样，外筒主要承受高压（操作压力与大气压力之差），但不承受高温，可用普通低合金钢或优质低碳钢制成。内件虽然在高温下操作，但是只承受合成塔进出口的压力差（一般仅 1~2MPa），可用耐热镍

铬合金钢制作。

内件包括催化剂筐和换热器两个主要部分,管内装铁催化剂,氨合成反应在此进行。

2) 引进装置

20世纪70年代引进了一批大型合成氨装置,如凯洛格、托普索 S100、布郎、伍德等。为了使设备操作更合理,目前已对那时引进的合成塔进行了改造,如采用了托普索 S200 技术,用卡萨里轴径向四床层冷激式改造凯洛格合成塔内件,用卡萨里轴径向三床层冷激式改造托普索 S100 等,如表 4-7 所示。通过改造,使合成塔具有:①氨净值提高;②新催化剂筐结构容积利用率高,气体分布均匀;③合成塔内流体阻力下降,节省能耗;④在塔内产生高压蒸汽,热能利用充分等特点。

表 4-7 大型氨厂合成塔示例(合成氨生产能力 1000t/d)

型 式	内 件	设计压力(MPa)	内径(mm)
凯洛格(Kellogg)	四床层轴向冷激式	15.17	3 188
托普索(Topsøe) S100	二床层径向冷激式	24.5	2 035
伍德(Vhde)	三床径向,中间换热式	11.9	3 200
布郎(Braun)	多塔绝热串联	16.6	(1) 2 460 (2) 2 820 (3) 2 820
托普索 S200	二床层径向层间换热式	24.5	2 035
卡萨里(Casale)	轴径向,中间换热式	改造凯洛格或托普索 S100 塔内件	

3) 换热方式

为了使合成塔尽可能在接近最佳温度下进行合成反应,20世纪80年代中小型氨厂的合成塔主要以并流三套管式和单管并流式为主。90年代后,除对引进的大型氨厂的合成塔进行改造外,对传统的中小型合成塔内件也进行了改造,开发并应用了Ⅲ丁型内冷分流式、YD型冷激式、NC型全冷激式以及轴径向节能型等。因此合成塔内的换热方式有:

(1) 冷管式——催化剂床层内设置冷却管,移去反应热,降低催化剂床层温度,并预热原料气。

(2) 冷激式——催化剂床层间冷激,以降低反应气体温度。

(3) 中间换热式——催化剂床层间安装中间换热器,以预热未反应的合成气,并降低床层的反应温度。

B. 传统型氨合成塔

多年来我国中小型氨厂大部分使用冷管型内件。冷管型内件最显著的特征

是在催化剂层设置冷管来移走合成反应热,使反应热和移走反应热达到动态的平衡,使催化剂层反应温度热点始终保持在催化剂活性范围内。冷却管的形式有单管、双管和三套管之分,根据催化剂床层和冷却管内气体流动的方向异同,又有并流式和逆流式冷却管之分。

图 4-9 为并流双套管氨合成塔。气体从塔顶部进入,在环隙中沿塔壁而下,经换热器壳程换热至 300℃ 后,进入分气盒,分布到各双套管的内冷却管,在管顶折向外冷却管,气体被预热到铁催化剂的活性温度(通常为 400℃ 左右),再流经设有电加热器的中心管。出中心管后再从上而下通过催化剂床层,氮气和氢气在此反应后,出催化剂筐,通过换热器管程降低温度后流出合成塔。

气体在催化剂床层顶部进行绝热反应,所放出的反应热使反应气体温升。在床层中下部设置有冷却管,合成反应与换热同时进行。由于床层中部(冷管层的上部)处反应放热量大于传热量,床层温度继续升高。此后,随着氨含量的提高,反应趋向于平衡,反应速度减慢,放热量小于传热量,床层温度逐渐下降。所以,沿床层有一个温度分布,其温度的最高点称为“热点”。在催化剂床层的上半部分,由于反应速度大和催化剂使用温度的限制,距最适宜温度曲线较远。而床层的下半部分比较接近最适宜温度曲线。

并流三套管如图 4-10 所示,其结构是由内冷管内衬一根薄壁内衬管,内衬管与内冷管一端层间间隙焊死,形成“滞气层”,因而改善了上部床层的冷却效果,使床层温度分布合理,提高了催化剂生产强度。国内几种塔型并流三套管内件的主要参数如表 4-8 所示。

表 4-8 并流三套管内件主要参数

序 号		1	2	3	4	5
项 目	外向内径(mm)	φ1 000	φ900	φ812	φ800	φ800
	催化剂筐筒体内径(mm)	φ900	φ800	φ730	φ715	φ682
催 化 剂	填充高度(mm)	9 400	7 960	8 750	8 506	7 780
	绝热层厚度(mm)	1 000	1 215	374	1 000	1 700
	催化剂体积(m ³)	4.69	3.20	3.0	2.83	2.383
冷 管	管数(根)	56	52	36	32	28
	外冷管规格(mm)	φ44×2.5	φ42×2.5	φ44×2.5	φ44×2.5	φ44×2.5
	传热面积(m ²)	61.2	43.9	41.3	33.3	22.2
	传热面积/催化剂	13.1	13.6	13.9	11.8	9.3
	容积(m ² /m ³)					
压 力 (MPa)	进口	31.36	24.56~24.5	29.80	30.09	27.34
	压差	0.686	1.47	1.75	1.568	1.47

续表

序号		1	2	3	4	5
项目						
	外向内径(mm)	φ1 000	φ900	φ812	φ800	φ800
	催化剂筒体内径(mm)	φ900	φ800	φ730	φ715	φ682
	流量 [m ³ (标)/h]	60 000~ 80 000	115 000~ 120 000	82 300	86 000	50 800
温度 (°C)	进催化剂层	430	410	425	416	—
	出催化剂层	475~520	460~480	482	463	474
	热点	480~530	495±5	495	482	485
氨含 量(%)	进口	2.95	3~4	5.0	3.5	5.0
	出口	13.58	13~14	15.2	15.5	14.5
	净值	10.63	10	10.2	12	9.5
	氨产量(t/d)(最高)	152	180~200	171	210	154
	催化剂生产强度[t/(m ³ ·d)]	32.5	51~62	57	74	64.6

近年来,为了使氨合成塔具有低能耗、高效率的要求,对原有合成塔内件进行了改造。NC型是合成塔改造后的一种型式。NC型系列内件是由南化公司研究院开发设计的多层绝热轴径向复合内件,目前已有多种塔内径的内件。

图4-11为NC-1000氨合成塔内件结构示意图。内件分为三段,第一段和第二段为轴向,段间为冷激降温,而第三段为径向催化剂床层,第二段与第三段之间设置中间换热器。塔下部还有一块换热器,称下换热器,两换热器并联设置,即入塔气体一部分走下换热器,另一部分走中间换热器,分别将气体加热至进入催化剂床层时的入口温度,然后在中心管顶部混合后进入床层。

目前采用的氨合成系统流程如图4-12所示。图4-12(a)为配中置废热锅炉的流程,可以副产1.3~2.5MPa的中压蒸汽。图4-12(b)为配后置废热锅炉的流程,可以副产0.4~0.6MPa的低压蒸汽,此流程多用于老厂改造。

中型氨塔NC型系列内件技术参数如表4-9所示。

C. 大型氨合成塔

如表4-9所示,我国引进的大型氨合成装置有凯洛格、托普索、伍德等。这些装置的合成塔,其换热方式有冷激式和中间换热式,按床层内气体流动方式可分为轴向塔和径向塔。

表4-9 中型氨塔技术参数

型号	塔径(mm)	生产能力(t/d)	操作能力(MPa)	塔阻力(MPa)	催化剂(m ³)	氨净值(%)
NC-800	φ800	150	32	≤0.8	4~4.5	≥13
NC-1000A	φ1 000	250	32	≤0.8	5.5~6.0	≥13
NC-1000B	φ1 000	70	12	≤0.6	5.5~6.0	≥14

续表

型号	塔径(mm)	生产能力(t/d)	操作能力(MPa)	塔阻力(MPa)	催化剂(m ³)	氨净值(%)
NC-1200	φ1 200	350	32	≤0.8	9	≥13
NC-1600A	φ1 600	500	32	≤0.6	16	≥13
NC-1600B	φ1 600	600	32	≤0.6	20	≥13
NC-1600C	φ1 600	350	15	≤0.6	20	≥13
NC-2000	φ2 000	600	15	≤0.5	40	≥13

注:表中的氨生产能力、阻力、氨净值为保证值。实际运行的期望值可能提高5%~10%。

1) 凯洛格轴向冷激式氨合成塔

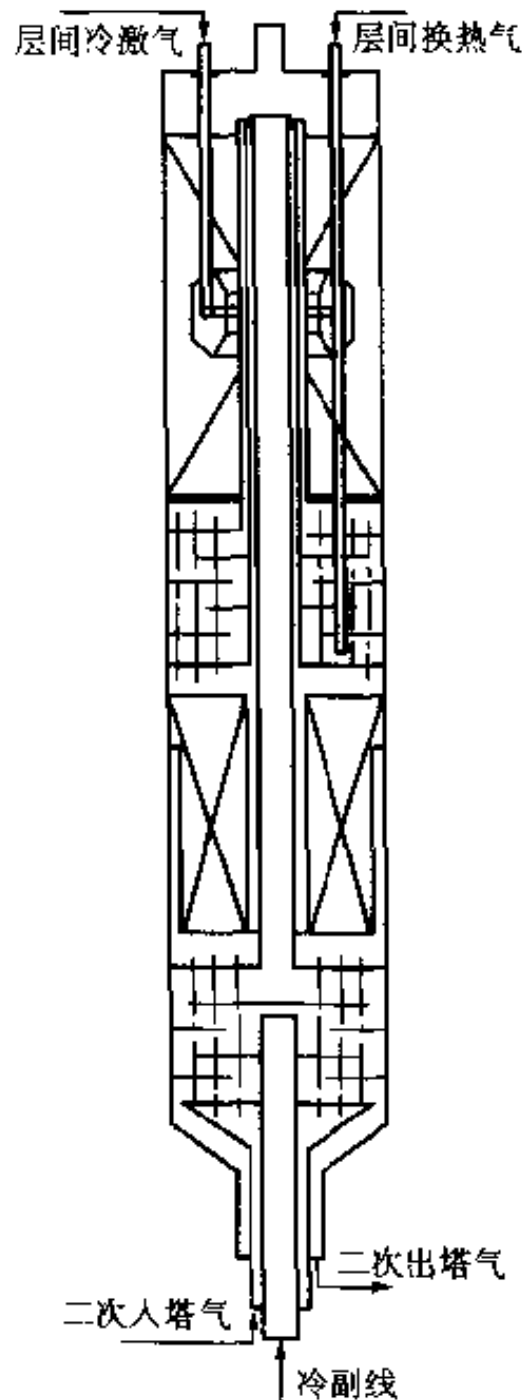


图 4-11 NC-1000 轴径向氨合成塔

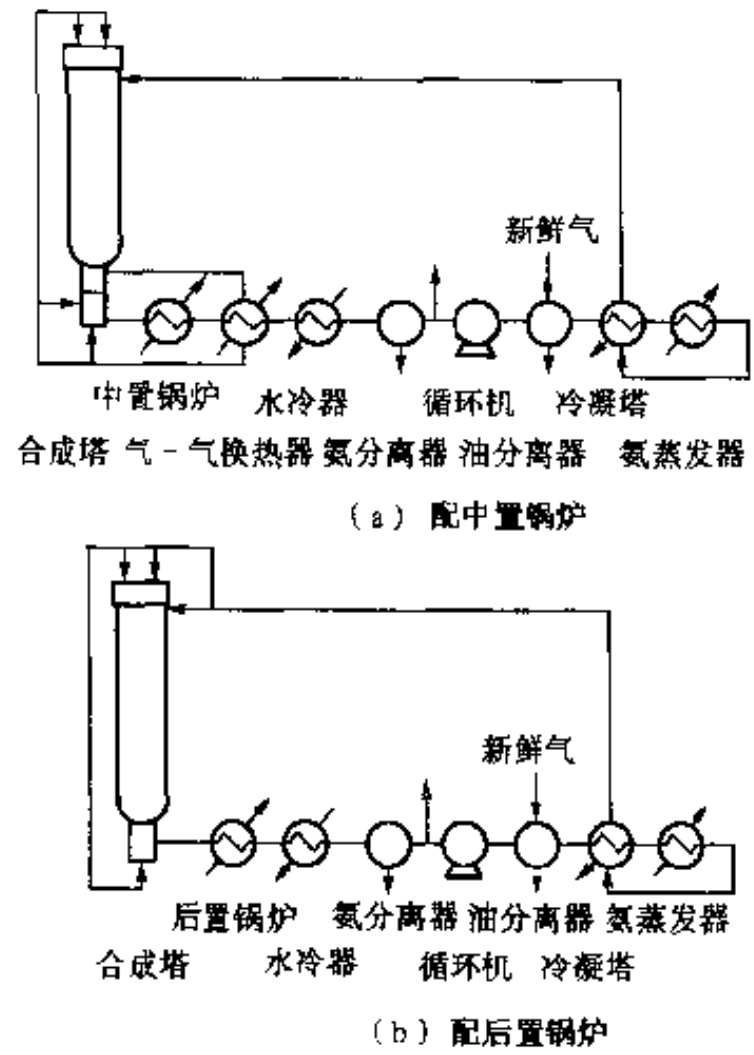


图 4-12 轴径向塔流程示意图

图 4-13 为凯洛格四段轴向冷激式合成简图。氢、氮气先通过筒体与催化剂筒的环隙向上流动,到达筒体上端后折返向下,通过换热器管间与反应后气体换热到 400℃左右,进入第一段催化剂床层,由于反应热使气体温度绝热升温,

离开催化剂床层的气体,用冷的氢、氮气冷激降温后,再进入第二段催化剂床层。经四段催化剂床层反应后气体经中心管进入换热器,与原料气换热后离开合成塔。催化剂床层的温度和氨含量分布如图 4-16 所示。此塔的优点是结构简单,运行稳定,由于受到床层压降的限制,催化剂颗粒大,活性低。又由于冷激降低了氨的浓度,氨的净值不高,仅为 10% 左右。

2) 托普索 S100 型径向氨合成塔

最早由托普索公司开发的 S100 是径向合成塔,如图 4-14 所示。气体从塔顶进入,向下流经内外筒的环境,再经换热器管间,与由塔底冷气旁路进入的冷气体混合,沿中心管进入第一段催化剂床层。气体沿径向自内向外通过催化剂床层进入环形通道,由塔顶进入的冷激气冷激降温后,再进入第二段催化剂床层。沿径向由外向内流动,然后在中心管外环形通道处集气并下流,经换热器管内由塔底流出。

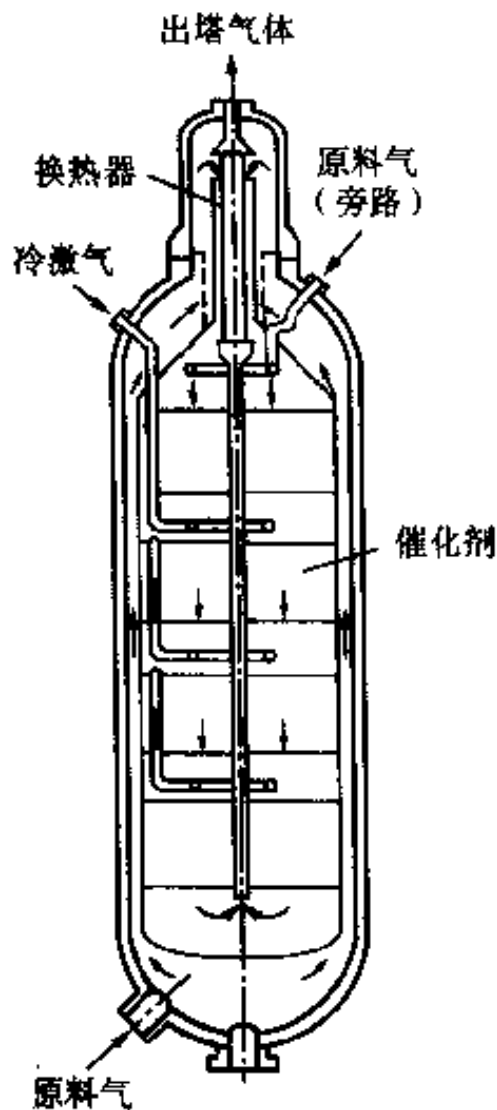


图 4-13 凯洛格轴向冷激式合成塔

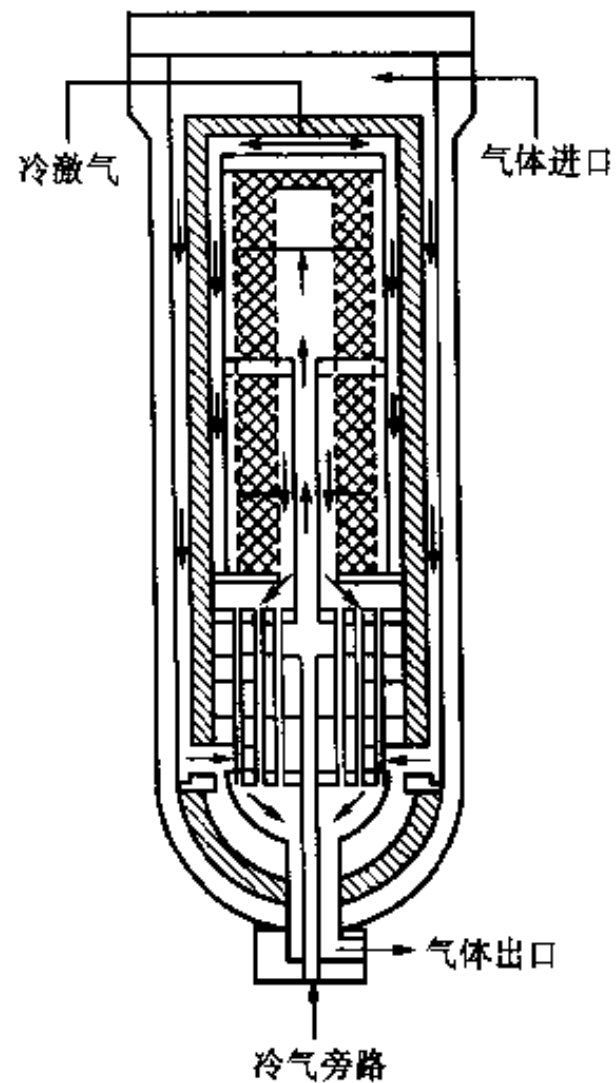


图 4-14 托普索 S-100 型氨合成塔简图

3) 托普索 S-200 型氨合成塔

氨合成塔采用冷激式结构简单,但氨净值很难提高。为此托普索开发了 S200 型,对托普索 S100 型进行改造,将原有的冷激式改为间接换热式的中间换热器,使合成塔的出口氨含量提高了 1.5%~2%。此外托普索还用于改造凯洛

格多段冷激轴向塔,将原 1,2 段床层改为第一径向床,原 3,4 段改为第二径向床,并在两床层间设置换热器,因而降低了塔的阻力,使氨净值提高了 2%,吨氨节能 0.6~1.1GJ。

4) 伍德中间换热式氨合成塔

图 4-15 为伍德公司设计的三段中间换热式合成塔。全塔由三段径向催化剂床层及上下两个中间换热器组成。合成气从塔底主线进入,沿外筒与内筒的环隙向上流动,然后由中心管进入下中间换热器的管程,被第二床层出口气体加热后,进入上中间换热器的管程,进一步被第一床层出口气体加热达到反应温度,进入第一床层反应。气体在床内自外向内流动,反应后经上中间换热器壳程冷却,进入第二床层反应,反应后气体经下中间换热器壳程冷却后进入第三床层,最终反应气体从底部出口导出。

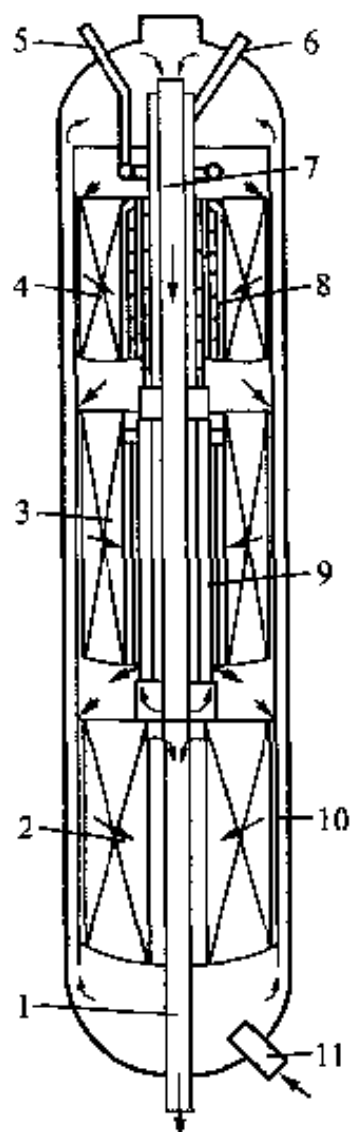


图 4-15 伍德三段中间换热式合成塔

1—出气管; 2—第二床层; 3—第二床层; 4—第一床层; 5—上换热器冷副线; 6—下换热器冷副线; 7—中心管; 8—上换热器; 9—下换热器; 10—塔体外壳; 11—主进气管

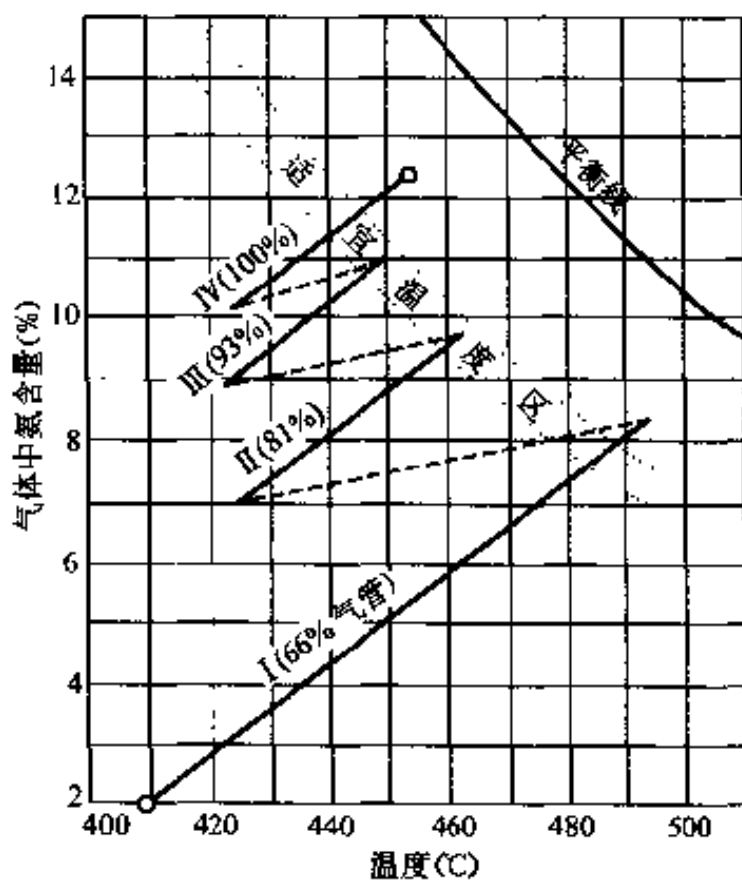


图 4-16 冷激式合成塔催化剂床层的温度分布 (凯洛格型, 4 层, 14MPa, 入口惰气为 13.6%, 旧催化剂)

伍德氨合成塔各段(I/II/III)催化剂装填量分别为19.2/32.9/47.9m³;各段进口/出口温度分别为395.9/480.4℃,386.7/441.6℃,375.8/417.8℃;进塔氨含量为4%;各段出口氨含量分别为9.5%,13.29%,16.39%;合成塔充填ICI-74-1型铁钴催化剂。

5) 卡萨里改造型氨合成塔

卡萨里氨合成塔是采用有效的工艺布置和塔内产生高压蒸汽的技术构件来设计合成塔的。合成塔内件采用带中间冷却的三个绝热床层,在第一、第二床下游产生高压蒸汽(通常为10.0MPa以上),使气体冷却。第三床下游则用来预热入塔气。因此可以利用反应热,一般吨氨可副产1.5t左右的蒸汽。

应用卡萨里技术改造凯洛格塔,以辽河化肥厂为例,其数据如表4-10所示。

表4-10 卡萨里改造凯洛格运转数据

辽河化肥厂,生产能力1000t/d,原料:油田气

原Kellogg型改卡萨里后1990年1月10日运转数据

项目	设计值	运行数据	项目	设计值	运行数据
合成塔能力(t/d)	1196.5	1025	塔出气温度(℃)	336.7	277
合成气循环量(m ³ (STP)/h)	624702	675000	塔进气氨含量(%)	2.81	1.91
新鲜气量(m ³ (STP)/h)	145437	116500	塔出气氨含量(%)	15.50	12.18
塔进气压力(MPa)	14.28	12.4	氨净值(%)	13.49	10.27
塔压降(MPa)	0.28	0.39	塔进气惰性气(%)	10	11.20
塔进气温度(℃)	141	108	催化剂总量(m ³)	73.88	

4.4.3 合成工艺操作条件

氨合成的工艺操作条件主要有:

1) 压力

氨的合成压力如表4-1所示,可采用的压力范围为10~100MPa。对大型合成氨厂,由于采用蒸汽透平驱动的离心式压缩机,合成压力为10~22MPa。

氨的合成压力高时,转化率高,在30MPa时,为25%~30%;而15MPa时,为10%~15%。

生产上选择操作压力的主要依据是能量消耗,以及包括能量消耗、原料费用、设备投资在内的综合费用,即主要取决于技术经济指标。根据这一分析。对蒸汽透平驱动的离心压缩机可以认为12~22MPa能量消耗较低,对中小型氨厂,由于使用往复式压缩机,一般压力高有利,但仍以20~30MPa是合成氨比较

适合的压力。

2) 温度

氨合成反应是放热反应,与 SO_2 转化反应相似,反应也应尽可能地按最适宜温度曲线进行,如图 4-16 所示。各种冷管式及多段冷激式催化剂床都是为了这一目的。

氨合成反应温度,一般控制在 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 之间。在催化剂床层的进口处,温度较低,一般大于或等于催化剂使用温度的下限。而在床层中温度最高点(热点)处,温度不应超过催化剂的使用温度。

3) 空间速度(SV)

空间速度是指单位时间内,通过单位催化剂体积的标准立方米的气体量。实际上它是气体与催化剂接触时间的倒数。其单位可写为 $\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3(\text{催化剂}) \cdot \text{h}$ 或用 h^{-1} 表示。显然空速(空间速度的简称)越大,接触时间越短。

空速增加,接触时间减少,氨合成反应转化率降低,因而反应后气体中的氨浓度降低。但空速增加,通过合成塔的气体量增加,从而提高了催化剂的生产强度,合成氨的产量也增加。表 4-11 表示了空速与氨含量及氨产率的关系。

表 4-11 空速与生产强度 $30.4\text{MPa}, 500^\circ\text{C}, \text{H}_2/\text{N}_2=3$

空速(h^{-1})	1×10^4	2×10^4	4×10^4	3×10^4	5×10^4
出口氨含量(%)	21.7	19.02	17.33	16.07	15.00
生产强度 [$\text{kgNH}_3/\text{m}^3(\text{Cat}) \cdot \text{h}$]	1 350	2 417	3 370	4 160	4 920

操作压力为 30MPa 的中压法合成氨厂,空速一般在 $20\,000 \sim 30\,000\text{h}^{-1}$ 之间,氨净值(合成塔出口氨含量与进口氨含量之差)为 $10\% \sim 15\%$ 。大型合成氨厂采用较低空速,在 15MPa 轴向冷激式合成塔中,空速为 $10\,000\text{h}^{-1}$,氨净值为 10% 。

10.5MPa 大型氨厂三段中间换热式径向塔,空速为 $6\,000\text{h}^{-1}$ 。小型氨厂合成塔空速一般在 $10\,000 \sim 20\,000\text{h}^{-1}$ 。

4) 氨的液化分离

在 30MPa 以上的高压法合成氨时,离开合成塔的气体,由于氨的浓度高,先进行热量回收,然后用水冷却,使氨液化后进行分离。中、低压法由于压力及氨浓度均较低,所以氨必须采用低温(约 -20°C)冷却,使之进一步液化。

氨液化分离之后未反应的氢氮气体经循环机再循环返回合成塔。

为了提高氨合成的净值,进合成塔气中的氨含量越少越好。一般操作压力为 30MPa 时,进塔氨含量为 $3.2\% \sim 3.8\%$; 15MPa 时为 $2.0\% \sim 3.2\%$ 。同时合成氨系统中惰性气体($\text{CH}_4 + \text{Ar}$)含量应控制在 15% 以下,将一定量的循环气

排放来控制惰性气体含量。

5) 循环气氢氮比

最佳循环气氢氮比,与反应过程距平衡的远近有关。当离平衡很近时,氢氮比以 2.9~3.0 为宜,当离平衡很远时,氢氮比接近 1.5 为好。通常大型氢厂的氢氮比在 2.2~2.7 之间。而中小型合成氨厂最佳氢氮比在 2.5~2.9 之间。对于三段中间换热式合成塔(10.5MPa),其最佳氢氮比为 2.2。

参 考 文 献

- 1 沈浚等. 合成氨. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 2 陈五平. 无机化工工艺(一)合成氨. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 3 汪寿建等. 氨合成工艺及节能技术. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 4 张成芳. 合成氨工艺与节能. 上海: 华东理工大学出版社, 1988
- 5 姜圣阶. 合成氨工学(一)(二)(三). 北京: 石油化学工业出版社, 1977
- 6 崔恩选. 化学工艺学. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 7 《化工百科全书》编委会. 化工百科全书, 第 6 卷. 北京: 化学工业出版社, 1994

5

化肥工业

5.1 概 述

化肥工业是化学工业中一个非常重要的部分,是提高农业产量的主要途径之一。

土壤的成分是由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等成分所组成。植物在土壤中生长所需的成分除水和空气外,还需要要 11 种元素,即碳、氢、氧、氮、磷、钾、钙、镁、硫、硅、铁及微量营养元素锰、硼、锌、钼、钴、铜、氯等。其中最重要的是氮、磷、钾,习惯上称为肥料三要素。

氮作为蛋白质的组成成分,在植物生长发育中是必不可少的。磷不仅参与许多重要的物质代谢过程,也是许多器官的组成成分,在植物的生长发育中起着极为重要的作用。钾能促进碳水化合物和蛋白质的合成,增强抗病能力,提高作物质量。所以氮、磷、钾是作物所需最多的三大营养元素肥料。

1995/1996 年度,世界化肥生产量($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$)为 143.25Mt,其中 N 86.74Mt, P_2O_5 33.8 Mt, K_2O 22.69Mt, $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 0.39 : 0.26$ 。我国在 20 世纪 50~60 年代,主要采用农家肥,化肥仅占农用肥料的 20%,80 年代以来化肥使用已高于农家肥。1996 年中国化肥产量为 27.19Mt,占世界化肥产量的 19%,居第一位。近年来尿素产量下降。我国人均化肥消费水平仍很低,化肥的品种单一,氮、磷、钾比例失调,还不能满足农业的需求。所以我国化肥工业还需发展高浓度化肥,加强磷、钾资源的开发。

工业生产的化肥及其主要有效成分如表 5-1 所示。

表 5-1 化肥及其有效成分

肥 料		N	P_2O_5	K_2O
氮肥	硫酸铵	21.0		
	尿素	46.0		
	硝酸铵	35.0		
	氯化铵	26.0		
	硝酸钾	13.8		49.0

续表

肥料		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
	碳酸氢铵	16.8~17.0		
磷肥	过磷酸钙		17.7	
	重过磷酸钙		39.5	
	热法磷肥		15~40	
	磷酸铵	12.0~18.0	46.0~52.0	
钾肥	硫酸钾			49.8
	氯化钾			54.4
多元混配肥料	粒状肥料	12.4	13.6	12.0
	粉状肥料	9.3	9.0	9.2
	液体肥料	9.0	5.0	5.0

5.2 氮 肥

氮肥是最重要的化肥之一,国内主要产品有碳酸氢铵、尿素、硫酸铵、氯化铵等。

5.2.1 尿素

尿素,又称碳酸二胺,是由氨和二氧化碳合成的白色针状或柱状结晶,熔点132.6℃,常压下温度超过熔点即分解。

尿素易溶于水,在常温时,尿素在水中缓慢地进行水解,先转化为氨基甲酸铵,然后形成碳酸铵,最后分解为氨和二氧化碳。随着温度的升高,水解速度加快,水解程度也增大。

尿素在农业和工业上都有广泛的用途。作为肥料,尿素含氮量最高,是中性速效肥料,不会影响土质。因此,20世纪80年代后所建的合成氨厂80%的氨被加工成尿素,世界尿素的消费量已占整个氮肥的32%。在工业上,尿素可作为高聚合物合成材料,如脲醛树脂、三聚氰胺——甲醛树脂、聚氨脂的原料,用以生产塑料、漆料和胶合剂等。此外,医药、纤维素、石油脱蜡等的生产中也要用尿素。

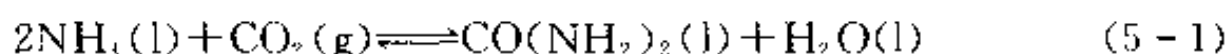
5.2.1.1 尿素生产过程原理

1773年鲁爱耳从一种动物的尿液中分离出一种白色结晶物质,并命名为尿素。1828年维勒在实验室内用氨和氰酸制得尿素,成为第一个人工合成的有机物,在化学发展史上具有重要意义。目前,世界上广泛采用的由氨和二氧化碳直接合成尿素法已成为最经济的氨加工生产氮肥的方法之一。近年来,我国尿素

生产也有了较大发展,年产量已达 7.5Mt 以上。

1) 合成尿素的反应机理

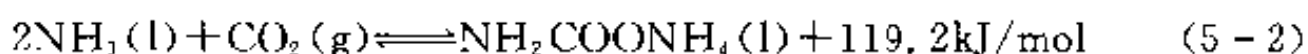
由液氨及二氧化碳直接合成尿素的总反应式是:



这是一个可逆的放热反应,因受化学平衡的限制, NH_3 和 CO_2 通过合成塔一次反应只能部分转化为尿素。

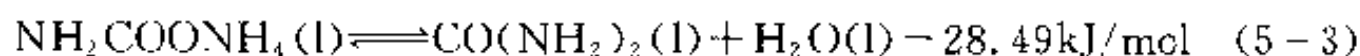
关于合成尿素的反应机理有多种说法,但一般仍认为反应是在液相中分两步进行的。

第一步,液氨与二氧化碳作用生成液态氨基甲酸铵(以下简称甲铵),其反应为:



这是一个快速、强放热的可逆反应,如果具有足够的冷却条件,不断地把反应热移走,并保持反应进行过程的温度低到足以使甲铵冷凝成为液体,这个反应容易达到化学平衡,而且平衡条件下二氧化碳转化为甲铵的程度很高。在常压下,该反应的速度很慢,加压下则很快。

第二步,甲铵脱水反应,生成尿素:



这是个吸热的可逆反应,反应速度较慢,要很长时间才达到平衡。脱水反应达到化学平衡,其转化率一般为 50%~70%,所以不能使全部甲铵都脱水转化为尿素。它是合成尿素过程中的控制反应。此外,反应必须在液相中进行。

影响尿素合成反应的因素有:

(1) 压力 在一定温度条件下,液体甲铵表面上的氨和二氧化碳气相混合物的平衡分压称为分解压,这是由于甲铵的蒸汽分解速度很快,所以甲铵的蒸汽压就是分解压。

系统反应的压力应高于操作温度下甲铵的蒸汽压。纯态固体甲铵的分解压力与温度的关系可用近似的经验式表示:

$$\lg p = -\frac{2748}{T} + 7.275 \quad \text{kJ/mol} \quad (5-4)$$

式中 p —温度 T 时的固体甲铵的分解压力,MPa;

T —绝对温度,K。

尿素是在液相中生成的,但在高温下甲铵易分解,并进入气相,使尿素的转化率降低,所以工业上生产尿素的合成压力,一般应高于平衡压力,使其保持液相以提高转化率。生产时,操作压力一般要高于合成塔顶物料组成和该温度下的平衡压力 1~3MPa,一般为 18~25MPa。

(2) 温度 甲铵的熔融温度为 152℃~154℃,为使反应在液相中进行,所以

尿素生产应高于此温度。一般说来,温度增加时尿素的产率将增加,当温度达 180°C 时,产率出现最大值,而当温度高于 180°C 后,随着反应时间的延长,副反应加剧,产率反而下降。

工业合成尿素最佳操作温度,应略高于最高平衡转化率的温度,即大致在 $185^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围内,温度过高是不必要的,因这将使甲铵分解、尿素水解和腐蚀等副作用加剧。

(3) 原料纯度和配比 表 5-2 表示 NH_3/CO_2 摩尔比与尿素平衡转化率的关系。由表可见, NH_3/CO_2 摩尔比提高,尿素的平衡转化率提高。在实际生产中,由于氨的回收比 CO_2 容易,因此都采用氨过量。氨过量也减少了甲铵水解生成其他副产物及减轻了对设备的腐蚀。所以工业生产中氨量是根据过程的动力消耗、氨损失及反应压力等因素进行选择的。

表 5-2 尿素平衡转化率(%)与原料摩尔比的关系

温 度($^{\circ}\text{C}$)	NH_3/CO_2 摩尔比			
	2	3	4	5
140	43	55	62	73
150	45	58	67	78
160	46	61	70	80
180	49	62	71	81
200	50	—	—	—

二氧化碳的纯度对转化率影响较大,例如二氧化碳初始浓度若为 $85\%\sim 86\%$ 时,转化率为 45% ;在同样条件下二氧化碳初始浓度提高到 $98\%\sim 99\%$ 时,转化率可增至 $65\%\sim 66\%$,所以对原料中二氧化碳纯度有一定的要求。

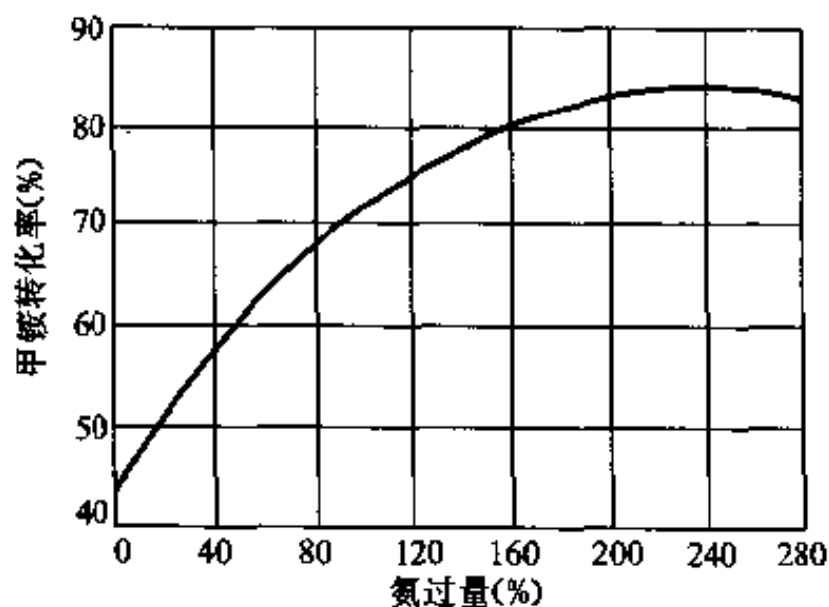


图 5-1 过量氨与氨基甲酸铵转化率的关系

图 5-1 表示过量氨对反应的影响,一般 NH_3/CO_2 (摩尔比) 为 $3\sim 4.5$ 。图

5-2表示水量对尿素产率的影响,反应物料中水的存在将降低转化率,因此在工业设计中要把循环物料中的水量降低到最小限度,一般原料中 H_2O/CO_2 为 0.5~1。少量氧的存在能阻缓材料的腐蚀。

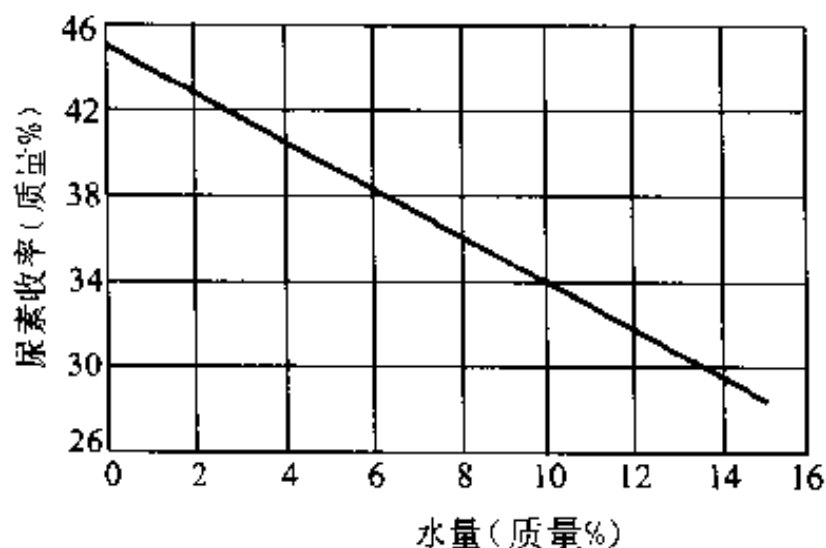
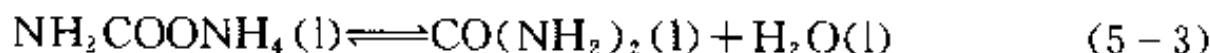


图 5-2 水量对尿素产率的影响

2) 尿素合成速度

尿素合成过程是一个复杂气液两相过程,在液相中进行着化学反应。体系中既有传质过程,也有化学反应过程。反应过程中的物料分为气液两相,气相中含有 NH_3 、 CO_2 和 H_2O 以及不参与尿素合成反应的惰性气体(如 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 等);液相中主要是由甲铵、尿素、水以及游离氨和二氧化碳等构成的均匀熔融液。

当反应物系建立平衡时,气、液两相之间存在着平衡,在液相内还存在化学平衡,平衡过程的方程式如下:



上述五个平衡过程,如图 5-3 所示。

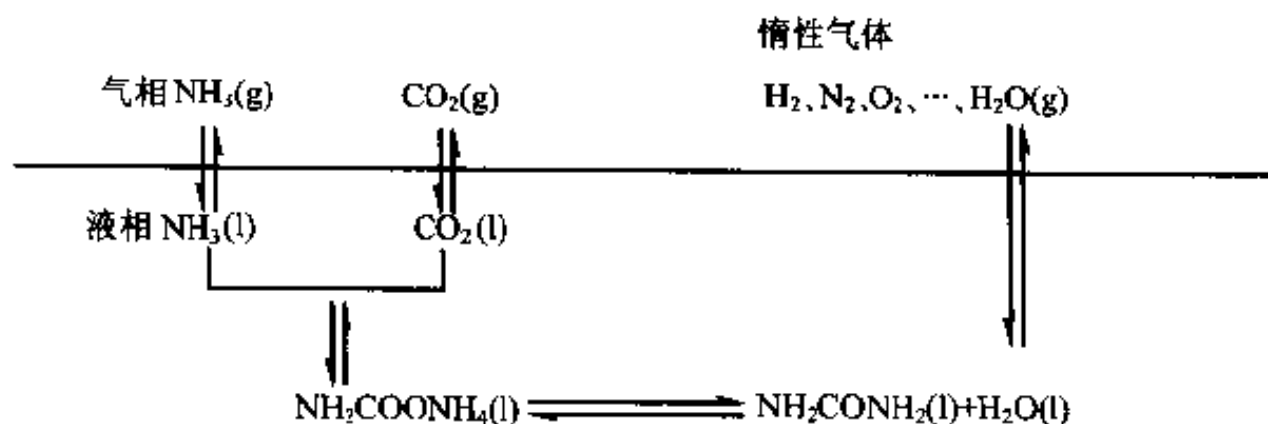


图 5-3 合成尿素的过程示意图

由图可见,传质过程包括有:气相中的氨与二氧化碳转入液相和水由液相转入气相。液相的化学反应包括:氨与二氧化碳化合生成甲铵及甲铵转化为尿素和水。所以尿素合成过程的总速率受到传质速率与化学反应速率两方面的影响。由于生成甲铵远快于甲铵脱水转化为尿素,所以液相化学反应速度是由甲铵脱水反应所决定。而传质方面关键在于氨和二氧化碳由气相传递到液相的速率。因此,可以认为影响尿素合成的过程速率的关键因素有两个:

- (1) 氨和二氧化碳由气相传递到液相的速率;
- (2) 液相中甲铵脱水的反应速率。

通过对尿素合成塔内的物料反应情况的研究,也证实了这一点。图 5-4 为合成塔内轴向温度测定的数据。工业上尿素合成塔一般是直立细长的中空高压容器,反应物料从底部进入,一边向上流动一边进行反应,最后由塔顶部排出。由于 NH_3 和 CO_2 生成甲铵是强放热过程,而甲铵脱水转化为尿素是吸热过程,如果甲铵生成反应瞬时结束,则合成塔底部处的温度最高,由下向上温度逐渐降低。实际上塔内温度沿轴向的变化规律并非如此。普遍的情况是上下两部位温度较低,中间某部位温度最高,而且塔顶温度总比塔底要高。此外,从物料在塔内的停留时间来看,物料停留时间为 50min,而生成甲铵约需 12~15min。

合成塔内反应物料 NH_3 和 CO_2 从气相向液相传质过程的快慢,是由传质系数和传质推动力所决定。合成塔在高压下操作,气相的体积较小,惰性气体的含量也不多,其传质速率应当是相当快的。但实际上,反应物料从气相传向液相持续时间很长,原因是传质过程推动力受气液两相之间平衡的限制。

合成塔内的气相是由 NH_3 、 CO_2 、 H_2O 及惰性气体组成的,液相中则含有甲铵、尿素和水。在一定的温度和压力下,对于一定组成的液相,必然存在着一定组成的气相与之平衡,在这个平衡气相中的 NH_3 和 CO_2 是不可能转移到液相中去的。而在这个四元体系的液相中,由于尿素和水起了“良好溶剂”的作用,液相中尿素和水含量越多,越有利于平衡气相中 NH_3 和 CO_2 转入液相。在反应初期,虽然 NH_3 和 CO_2 平衡分压很高,但因尿素和水很少,致使 NH_3 和 CO_2 大部分保留在气相中

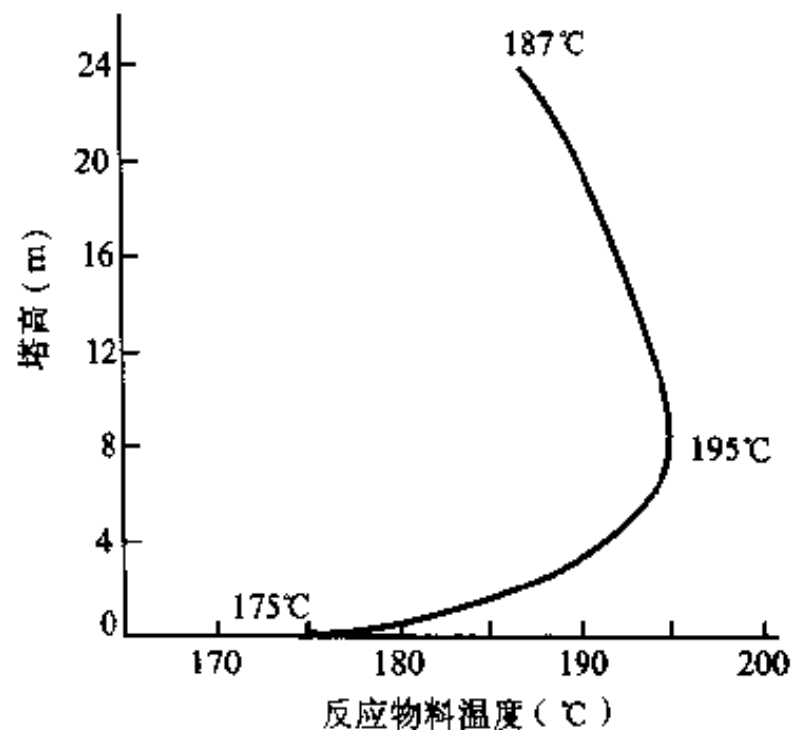


图 5-4 合成塔内轴向温度测定数据

而不能转入液相。随着甲铵脱水反应的进行,液相中的尿素和水逐渐增加,因此气相中的 NH_3 和 CO_2 不断地转移到液相中,使 NH_3 和 CO_2 的平衡分压随之下落。所以,即使传质速率很高,根据气液两相的平衡规律,气相中的 NH_3 和 CO_2 也只能逐步地,而不能瞬时地转入液相,故传质过程必然要持续一定时间,也即甲铵的生成需要有一定时间。

生成甲铵是强放热反应,所以当 NH_3 和 CO_2 从气相转入液相时,必须导致反应物系的温度升高,由此说明,从合成塔的底部向上,反应物料温度一般是应该逐步升高的。当气相中的 NH_3 和 CO_2 基本上转入液相以后,放热过程基本结束,此时甲铵脱水的吸热过程仍继续进行,再加上合成塔壁的散热损失,使反应物料的温度缓慢地降下来,这样就出现了“热点”。合成塔结构不同,“热点”的部位也就不同。

5.2.1.2 生产工艺

氨和二氧化碳在合成塔内反应,其转化率为 55%~72%(以 CO_2 计),因此从合成塔出来的尿素溶液中除了尿素外,还含有氨和甲铵。

根据合成尿素反应液中氨及二氧化碳回收方法的不同,发展了尿素生产的各种工艺。

20 世纪 60 年代初期,我国尿素生产技术以溶液全循环为主,此法将未转化的氨与二氧化碳用一定数量的水吸收,再返回系统中去。由于添加的水量不同又可分为两类:一类是添加水量较多,水与二氧化碳摩尔比接近 1 的,称为碳酸铵盐水溶液全循环法。另一类是添加水量较小,基本上以甲铵溶液返回系统的,称为甲铵溶液全循环法。20 世纪 70 年代初期起气提法生产尿素占优势,气提法是利用一种气体介质在与合成塔等压的条件下通入反应液分解甲铵,并将分解物返回系统使用的方法。依气提介质的不同分别称为二氧化碳气提法、氨气提法、变换气气提法。目前,国内将合成氨与尿素联合生产,开发了变换气气提的中压联合新工艺。

1) 甲铵水溶液循环法

图 5-5 示出了甲铵水溶液循环法尿素生产流程。合成氨车间送来的液氨由液氨泵压缩至 20MPa,送至液氨预热器预热到 $45^\circ\text{C}\sim 55^\circ\text{C}$ 后送入尿素合成塔底部。用二氧化碳压缩机将气体 CO_2 压缩至 20MPa,温度约 125°C ,也送入合成塔底部。同时由循环系统回收的甲铵-氨水溶液也进入合成塔底部。塔内反应的总物料为 $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:0.6$ (摩尔比),反应温度为 180°C , CO_2 转化率为 60%(可达 62%~72%)。尿素合成塔出来的反应熔融物,经减压阀降至 1.7MPa,进入高压分解塔,使过剩氨及大部分甲铵分解为 NH_3 和 CO_2 分离出来。高压分解塔出来的溶液,再经一次减压,将压力减至 0.2~0.3MPa,使余

留的过剩氨和甲铵进一步分解与逸出。低压分解器出来的溶液,含尿素约为75%,经二次蒸发浓缩,尿素浓度浓缩到99.7%,然后进入造粒塔造粒。

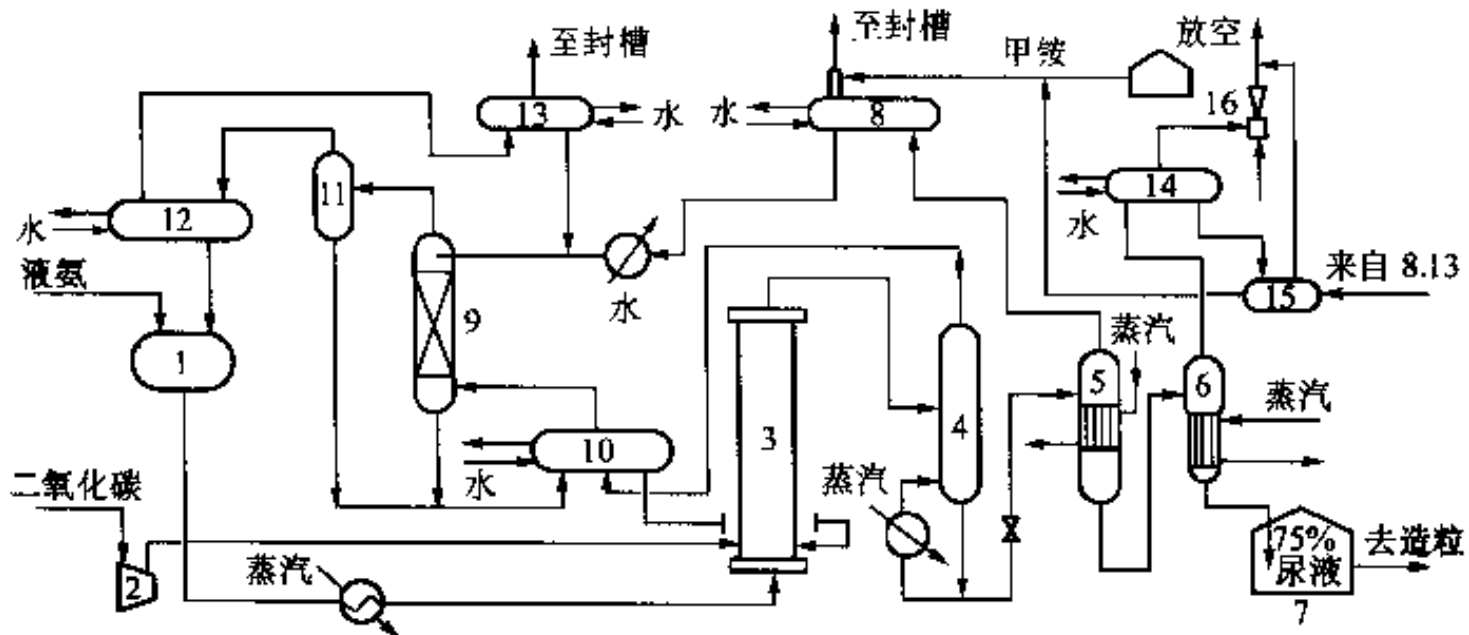


图 5-5 甲铵水溶液循环法尿素生产流程

- 1—氨贮罐;2—压缩机;3—尿素合成塔;4—高压分解器;5—低压分解器;
6—浓缩器;7—贮罐;8—冷却吸收器;9—吸收塔;10—冷却器;11—分离器;
12—氨冷凝器;13—冷却器;14—冷凝器;15—封槽;16—喷射泵

从低压分解塔出来的 NH_3 及 CO_2 在低压吸收塔用冷凝液吸收,吸收后的甲铵-氨水溶液送至高压吸收塔塔顶。从高压分解塔出来的 NH_3 和 CO_2 在高压吸收塔中被液氨吸收,塔底吸收液由高压甲铵泵送至尿合成塔。低压吸收塔及高压吸收塔塔顶出来的尾气,仍含有 NH_3 ,应回收利用。

此工艺流程虽长,但具有以下特点:①最大限度地回收热量;②甲铵水溶液的循环量和水量降低到最低水平;③最大限度降低动力消耗;④氨回收达最佳值。

2) 气提全循环工艺

气提法工艺是当前尿素生产中最重要技术,与水溶液全循环法工艺相比,具有流程简化、能耗低、生产费用下降等优点。图 5-6 所示的荷兰斯特米卡本 CO_2 气提法是现在广泛采用的生产工艺,单系列可达 1 750~2 100t/d。

尿素合成反应物自流至高压 CO_2 气提塔内,在与合成塔等压和外加热量下,经由塔底进入的原料 CO_2 作气提剂,将大部分未转化成尿素的甲铵分解并逸出。 CO_2 气提塔顶出气与原料液氨,以及从高压洗涤器来的甲铵液经高压液氨喷射器送至高压冷凝器内冷凝,吸收并进行甲铵生成反应,冷凝吸收及甲铵生成反应所放出热量在高压甲铵冷凝器壳侧副产低压蒸汽,供后续工序利用。控制高压冷凝器内的冷凝量,使少部分的冷凝反应移到合成塔内进行,利用其放出

热量维持合成塔的热平衡。

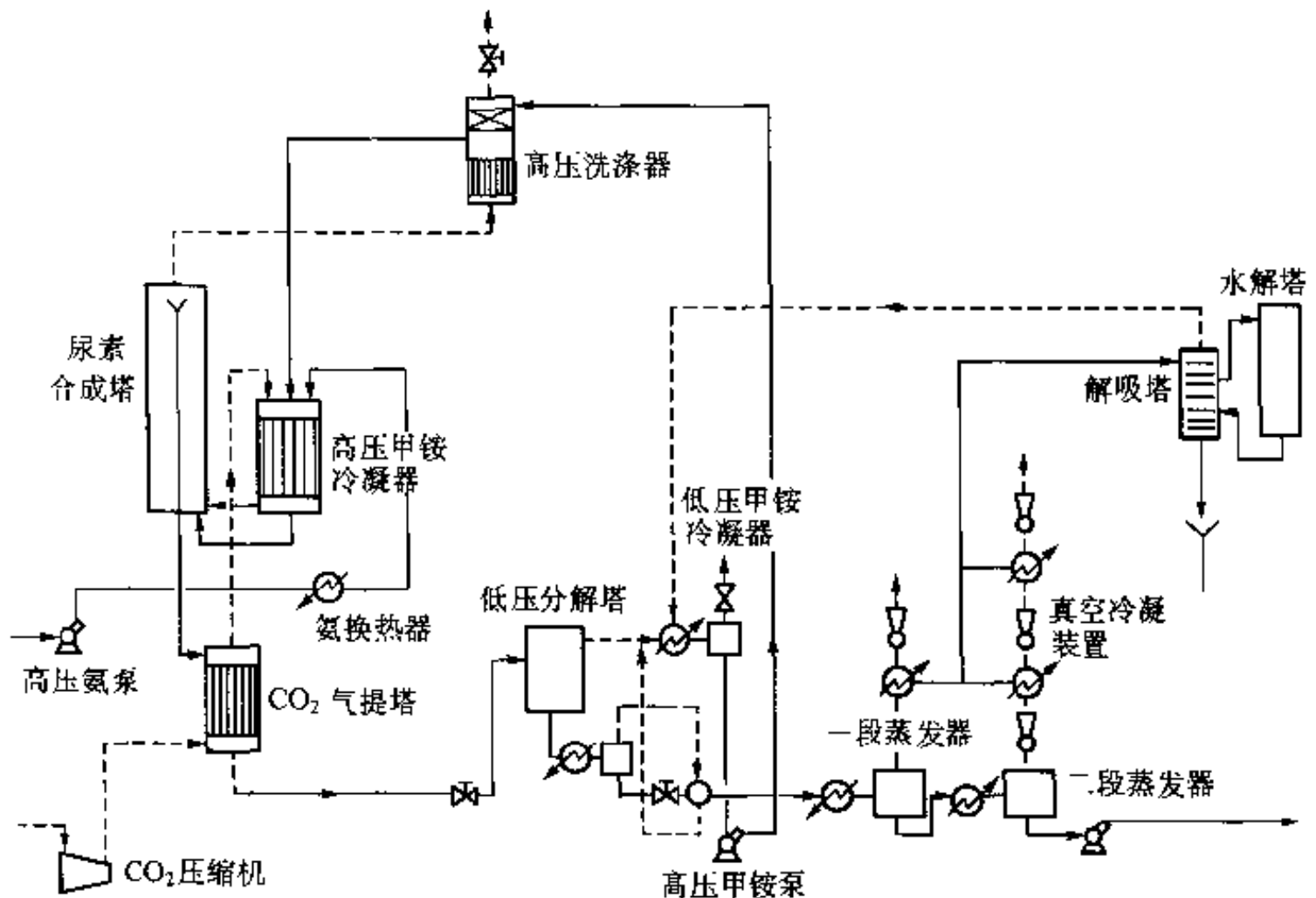


图 5-6 斯特米卡本 CO_2 气提法生产流程

尿素合成压力 13.53~14.19MPa, 温度 183°C , NH_3/CO_2 摩尔比 2.8~2.9, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 摩尔比 0.34, 合成转化率 57%~58%。

CO_2 气提塔底出液减压至 0.25MPa 进入低压分解(精馏塔), 在此进一步加热将残留的甲铵分解, 并与氨一起逸出。塔底尿素溶液经闪蒸后, 送至两段真空蒸发浓缩至 99.7%(质量)的熔融尿素, 然后送造粒塔制得颗粒状尿素成品。精馏塔塔顶出口混合气体经低压冷凝吸收后, 生成甲铵液由高压甲铵泵加压后送至合成系统。

5.2.2 其他氮肥

1) 碳酸氢铵

碳酸氢铵, 俗称碳铵。20 世纪 60 年代曾是我国氮肥的主要品种, 因含氮量低, 正逐渐被尿素所取代。

碳铵是由我国化学家侯德榜开发的, 将碳酸氢铵的生产与合成氨原料气净化相结合的新工艺, 为我国化肥工业作出了重大贡献。

2) 硫酸铵

硫酸铵曾是氮肥的主要品种,现在仅占较小的比例。硫酸铵是从焦炉气、煤气、硫酸生产的尾气和己内酰胺生产中回收的副产品。

硫酸铵的生产方法主要有:①焦炉煤气回收法;②中和法;③石膏法;④芒硝法。以焦炉煤气回收法为例,从焦炉煤气中回收硫酸铵,其过程如下:将煤气在预热器中加热到70℃左右,然后进入饱和器,通过5%~10%的硫酸溶液层鼓泡而出。不断补加浓硫酸,以维持饱和器内的硫酸浓度,温度维持在50℃~60℃,煤气中的氨被硫酸吸收生成硫酸铵结晶析出。经离心分离、干燥即得成品。

3) 硝酸铵

硝酸铵也曾是一种重要的氮肥,同时也可制成炸药,用于军事或采矿等方面。由于硝酸铵在400℃以上易于分解,引起爆炸,所以在生产和运输中要注意安全,目前硝酸铵已淡出化肥市场。

4) 氯化铵

我国氯化铵主要是由联碱法生产纯碱中所得的联产品,主要用于复混肥料的生产。

5.3 磷 肥

以磷矿为原料生产含磷的化肥,称为磷肥。天然磷矿主要成分为氟磷灰石 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$,此外还含有多种杂质,如石灰石、白云石、含铁或含铝的矿物、硅石和硅酸盐等。

磷肥分为水溶性磷肥和枸溶性磷肥两类。如果采用酸分解磷矿,生产制取的磷肥中的磷绝大部分能溶于水,称为水溶性磷肥,如普通过磷酸钙,重过磷酸钙,磷酸铵类肥料等,其适用于各种土壤,属速效肥料。如果利用高温分解磷矿,并进一步制成可被吸收的磷酸盐,即热法生产的磷肥,称为枸溶性磷肥,适宜在酸性或中性土壤上施用。

磷肥的主要品种如表5-3所示。普通过磷酸钙是用硫酸分解磷矿制得的含有以磷酸一钙为主体,并含有硫酸钙和少量游离磷酸和其他磷酸盐(磷酸铁、磷酸铝等)的磷肥;重过磷酸钙是用湿法磷酸或热法磷酸分解磷矿制得的以磷酸一钙为主体的肥料(亦含有少量游离磷酸和其他磷盐);富过磷酸钙是用浓硫酸和稀磷酸的混酸处理磷矿制得的磷肥;沉淀磷肥是以磷酸氢钙为主的磷肥,为一种枸溶性肥料。

我国1996年磷肥消费量为8.82Mt,占世界第一位,但我国的磷肥产量主要为含磷量12%~20%的普钙及钙镁磷肥,而中高浓度的复(混)合肥料还较少,同时磷肥的产量也没有达到消费者所需的数量,还需要大量进口。

表 5-3 磷肥主要品种

名称	含量(P ₂ O ₅ %)	主要组分	溶解性质
过磷酸钙	12~20	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O, CaSO ₄	水溶性
重过磷酸钙	42~46	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	水溶性
富过磷酸钙	20~30	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O, CaSO ₄	水溶性
磷酸钙	46~52	NH ₄ H ₂ PO ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	水溶性
磷酸氧钙	38~48	CaH ₇ PO ₄ ·2H ₂ O 或 CaSO ₄	不溶于水 ^①
偏磷酸钙	65~68	Ca(PO ₃) _n 玻璃质	微溶于水 ^①
脱氟磷酸钙	22~42	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	不溶于水 ^①
钙钠磷肥	23~29	CaNaPO ₄	不溶于水
钙镁磷肥	16~22	CaO, MgO, SiO ₂ , P ₂ O ₅	不溶于水 ^②
钢渣磷肥	15~20	5CaO·P ₂ O ₅ ·SiO ₂	不溶于水 ^②

①溶于枸橼酸铵溶液;②溶于2%枸橼酸溶液

此外,我国磷矿的活性低,磷矿中的枸溶性 P₂O₅ 含量低,最好的也只有 7.2%~7.5%,仅属中等水平,因此肥效差,从而造成磷肥使用上的局限性。

为了开发高浓度复合肥料,对磷肥的生产不断进行探索,大致有:

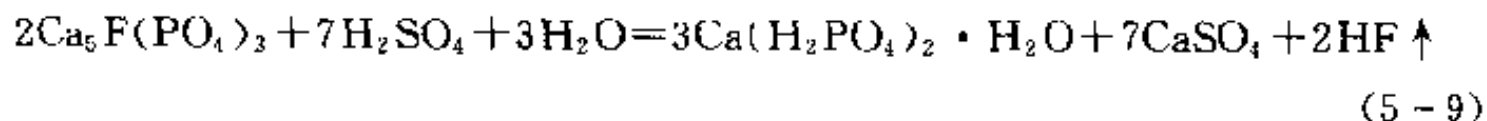
- (1) 热法磷肥的生产,我国建立了 2.5~14kt P₂O₅ 级的热法磷肥,但由于价格过高,不能用于化肥生产;
- (2) 引进磷酸-磷铵装置,生产磷酸二铵为主体的 NPK 三元复合肥料;
- (3) 采用我国开发的料浆法磷铵技术,建成 30~60kt/a 的磷铵装置。

5.3.1 过磷酸钙

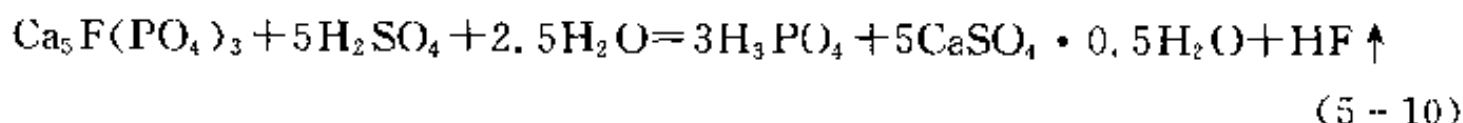
过磷酸钙又称普通过磷酸钙,简称普钙,含有效 P₂O₅ 为 12%~20%。这是最早生产的磷肥。我国 1998 年过磷酸钙产量 4.18MtP₂O₅,占全国磷肥产量的 65%,由于品位低,在磷肥的总产量中所占比例不断下降。

A. 生产原理

硫酸分解磷矿制造过磷酸钙的主要反应为:

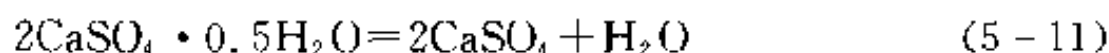


实际上,化学反应是分为两步进行的,第一步是硫酸分解磷矿,生成磷酸和半水物硫酸钙:



这一步的反应进行很快,一般几分钟(1~5min)内即可完成。此反应为放热反应,反应物料温度能很快升高到 100℃ 以上,因此在很短时间内,半水物硫

酸钙结晶转变为无水物。



随着硫酸钙结晶增多,反应料浆稠厚并趋于固化。

第二步是硫酸完全消耗之后,生成的磷酸分解磷矿而形成磷酸一钙:



形成的磷酸一钙溶解在磷酸溶液中,当溶液被磷酸一钙饱和以后,随着分解反应的进行,从溶液中不断析出 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶。这一步反应受液相扩散控制,速度很慢,要持续 3~15 天。

在分解磷矿时,矿中所含的杂质也被硫酸分解,生成硫酸盐,如硫酸钙、硫酸镁等。同时随着反应的进行和液相中游离磷酸浓度的降低,铁、铝的酸式磷酸盐转变为难溶的中性磷酸盐,发生有效 P_2O_5 的“退化”现象。反应过程中,生成的 HF 与磷矿石中的 SiO_2 作用生成氟硅酸(H_2SiF_6)。

B. 工艺条件

过磷酸钙制取过程中,反应速度和产品质量与矿粉细度、硫酸浓度和温度、硫酸用量及搅拌强度有关。

(1) 磷矿粉的细度 矿粉越细,总表面积越大,反应速度就越快。从而大大缩短混合、化成与熟化时间,并获得较高转化率。一般要求通过 100 筛目的矿粉为 90%~95%。

(2) 浓度和温度 提高硫酸浓度和温度能加快反应,但浓度和温度太高,会使起始反应太快,生成的硫酸钙微小晶体沉积在磷矿粉的表面,形成一层致密的硫酸钙膜,产生包裹现象,阻碍硫酸与磷酸向磷矿粉内部扩散,使得后续反应进行缓慢。硫酸浓度和温度的选择要根据磷矿的反应活性和矿粉细度来决定。通常硫酸浓度为 65%~70%,温度为 70℃~85℃。

(3) 硫酸用量 根据磷矿的化学组成,按化学反应方程式计算出理论硫酸用量。一般生产上所用硫酸量为理论用量的 103%~105%。

一般生产中,磷矿的 P_2O_5 含量宜在 26%~28% 以上,品位过低,硫酸的消耗量增加,产品也难达到部颁标准,所以低品位的磷矿可先进行富集,以提高 P_2O_5 的含量。此外,磷矿中铁铝氧化物之和应小于 4%,以减少磷肥中有效 P_2O_5 的“退化”。

C. 工艺流程

普钙生产工艺可分为稀酸矿粉法和浓酸矿浆法。

1) 稀酸矿粉法

过磷酸钙生产过程主要包括以下工序:

(1) 磷矿粉与硫酸在混合器内混合,经 1~5min 反应后形成浆料;

(2) 浆料在化成室内固化(化成);

(3) 过磷酸钙在仓库内熟化。固化后物料从化成室移出并切碎,送至熟化仓库。熟化期一般为3~15d,在熟化期,需要不断翻堆,使水分进一步蒸发并降低物料温度,促进第二步反应进行并改善产品物性。熟化后的过磷酸钙还含有5.5%~8%游离磷酸,应中和后出厂。需要颗粒产品时,可将熟化后或未经熟化的物料造粒。

(4) 从含氟废气中回收氟。一般含氟废气经水洗后排空。回收得到的氟硅酸溶液可加工成氟硅酸盐或其他氟化物。

2) 浓酸矿浆法

这是由我国开发的,将浓硫酸和磷矿浆(含水约30%)直接加入混合器生产普钙的新工艺,已在国内获得广泛的应用。如图5-7所示,粗碎后的磷矿经提升机、加料机与水一起进入球磨机,湿磨好的矿浆经过筛进入矿浆池,然后与硫酸一起加入混合器中。出混合器料浆进入回转化成室,由胶带输送机送到设置有桥式吊车的熟化仓库。由混合器与化成室排出之含氟废气经氟吸收室后放空。

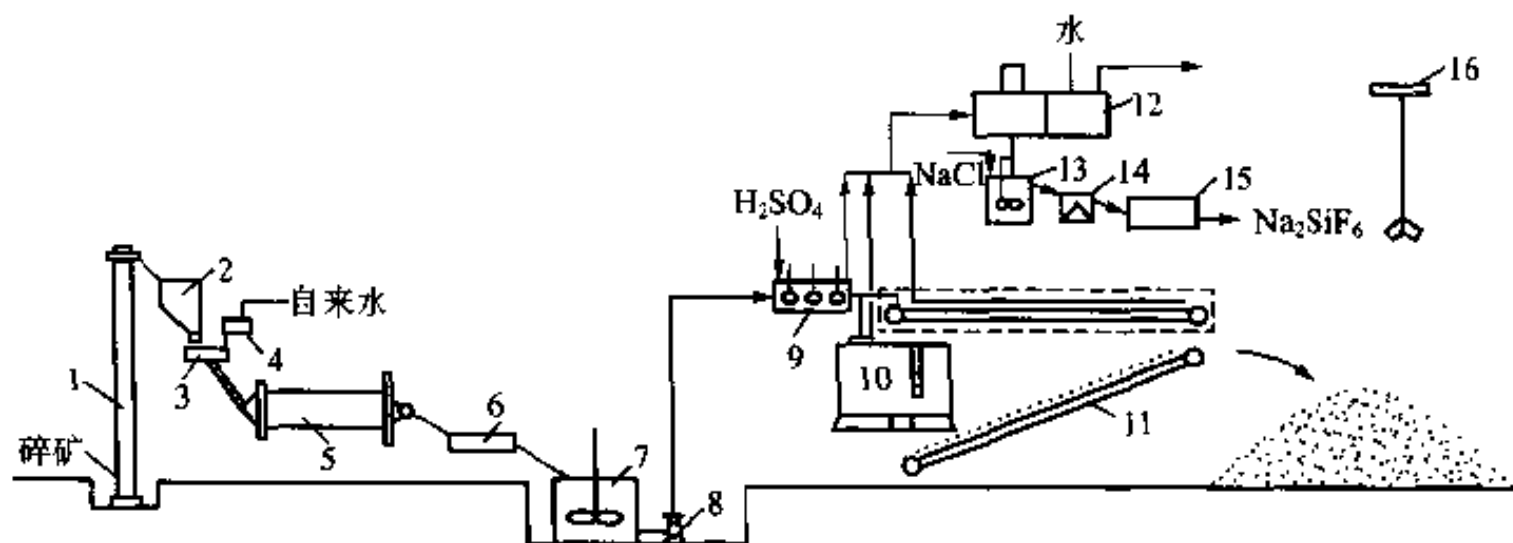


图5-7 普通过磷酸钙生产流程(浓酸矿浆法)

1—斗式提升机;2—碎矿贮斗;3—圆盘喂料机;4—自来水流量计;5—磨机;6—振动筛;
7—矿浆池;8—矿浆泵;9—立式混合器;10—回转化成室;11—皮带化成室;12—氟吸收室;
13—氟盐反应器;14—离心机;15—干燥机;16—桥式吊车

与稀酸矿粉法不同之处是磷矿粉湿法研磨,改善了环境,同时不需要设置材质要求高的浓硫酸稀释冷却器,因此已占全国普钙生产的绝大部分。

5.3.2 高浓度磷肥(磷铵)

目前,国内外正在发展磷铵、多磷铵、尿素磷铵和硝酸磷肥等高浓度磷肥或

复合磷肥的生产,以逐步取代低浓度的普钙磷肥。

高浓度磷肥主要是先将磷矿与硫酸作用制得湿法磷酸,然后与氨等反应生产的。以磷铵为例,它是由磷酸与氨中和反应,并加工制成的。磷铵是产量最大和最受欢迎的氮、磷复合肥料,几乎适用于所有土壤和作物,有效成分浓度高,不易吸湿结块。国内,目前正在新建一批磷酸铵厂。

此外,磷酸铵也可用于阻燃剂,食品和饲料添加剂,印染用的酸化剂和消防用干粉灭火剂配料等。

5.3.2.1 磷酸

1) 生产方法

磷酸的生产方法可分为以下两种。

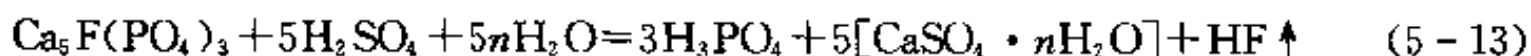
(1) 热法生产磷酸 大多采用电炉法制取元素磷,然后再氧化成五氧化二磷,经水吸收制得磷酸,此法生产的磷酸质量较好但成本高,通常可用以制取磷酸盐产品或食品级磷酸盐。

(2) 湿法生产磷酸 凡是采用酸分解磷矿制取磷酸的称为湿法磷酸,所用的酸为硝酸、盐酸、硫酸等强无机酸。此法生产的磷酸质量较差,随使用磷矿不同,酸中含有较多杂质,通常适用于生产化肥。

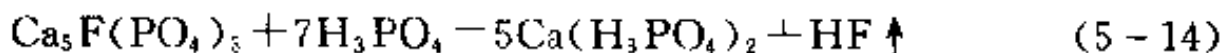
采用不同的无机酸分解磷矿时,均能制得磷酸,同时生成氢氟酸。但是磷矿中的钙生成的钙盐不尽相同,如何将生成的不同钙盐分离出去,并能较经济地生产出磷酸,是选择那一种酸的关键所在。其中硫酸法的特点是磷矿酸分解后的产物除磷酸呈液相存在下,余下的硫酸钙因溶解度很小呈固相,所以磷酸与硫酸钙之间的分离是简单的液固分离,采用真空过滤就可完成。

2) 基本原理

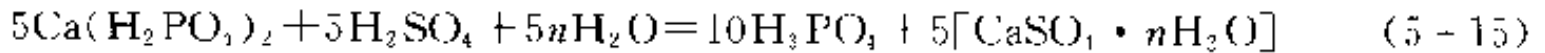
(1) 化学反应 应用硫酸分解磷矿,然后将生成的磷酸与硫酸钙分离。其主要反应为



在磷酸溶液中,硫酸钙的溶解度很小,反应开始后就能达到饱和状态,析出沉淀。反应终止后,磷矿中的CaO几乎全部呈硫酸钙固相析出,经过滤就可分出固相。固相中除硫酸钙外,还有少量的磷矿、磷酸、磷矿中的酸不溶物及磷酸盐等,一般将此固相称为磷石膏。为了避免反应生成的硫酸钙在磷矿颗粒表面形成膜层,阻碍反应继续进行,工艺上反应过程分为两阶段进行。第一阶段则磷矿溶解在磷酸(循环的料浆)中生成磷一钙:



这一步称为预分解,料浆的循环量很大,可以防止磷矿粉直接与硫酸反应,生成硫酸钙。然后是硫酸与磷一钙反应,生成磷酸和硫酸钙:



(2) 硫酸钙的结晶形态 在湿法磷酸生产过程中,硫酸钙可以有三种水合物:无水物($\text{CaSO}_4 \text{ II}$),半水物($\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)和二水物($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

图 5-8 为 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 三元体系的相平衡图,也表示不同温度下硫酸钙不同晶型的转化示意图。图中 AB 线为二水物 \rightleftharpoons 无水物热力学平衡曲线,虚线 CD 为二水物 \rightleftharpoons 半水物介稳平衡曲线。这两条曲线将此图分为三个区域,区域 I 中硫酸钙的稳定晶型为二水物,而区域 II 及 III 为无水物。在各区域中,硫酸钙结晶的转化顺序为:

区域 I 半水物 \rightarrow 无水物 \rightarrow 二水物

区域 II 半水物 \rightarrow 二水物 \rightarrow 无水物

区域 III 二水物 \rightarrow 半水物 \rightarrow 无水物

图 5-8 表示了不同结晶水的硫酸钙在磷酸水溶液中相互转化的顺序与溶液浓度和温度的关系。在二水物法生产中,由图可见,工艺条件的选择似乎应该在区域 I 内,因为在区域 I 内,二水物是唯一的稳定晶形。但由于该区域温度低,工业上难以办到,所以实际上是选择在区域 II 内进行的,磷酸浓度范围一般为 20%~30% P_2O_5 ,反应温度为 65℃~80℃。

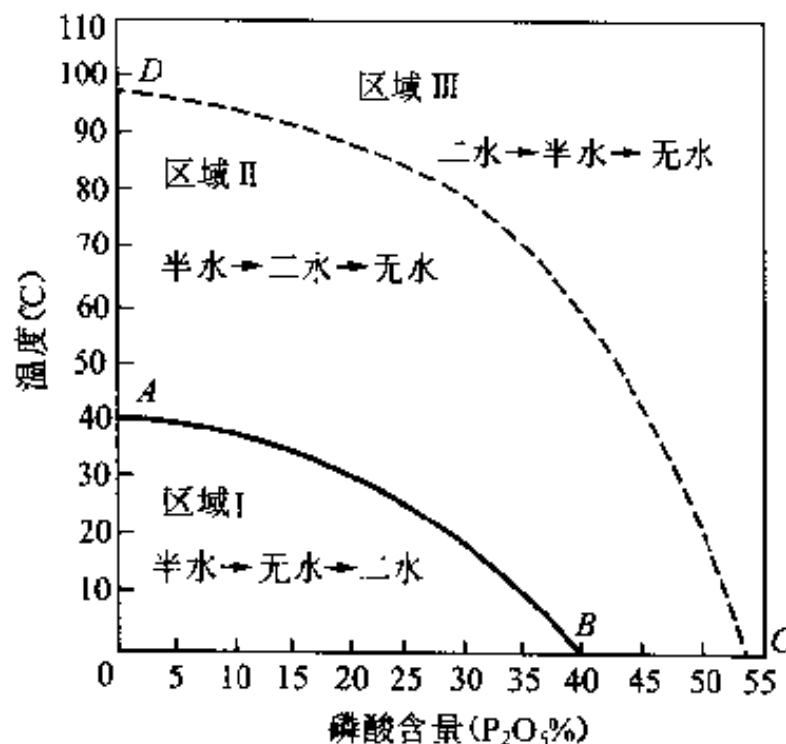


图 5-8 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系平衡图
 AB -- 二水物 \rightleftharpoons 无水物热力学平衡曲线;
 CD --- 二水物 \rightleftharpoons 半水物介稳平衡曲线

在区域 II 内,二水物处于介稳态,而不是稳定态,在工业上能够生产的关键在于硫酸钙结晶的转化速度。例如,在 80℃ 低于 33% P_2O_5 时,转化顺序为半水物 \rightarrow 二水物 \rightarrow 无水物。当磷酸浓度为 10% P_2O_5 (质量),1 小时内即能完全转

化；当为 18% P_2O_5 时约 2 小时；当为 25% 时约为 6~7 小时。因此随着磷酸中 P_2O_5 含量的提高，转化时间也相应增加。而由介稳态二水物继续转为稳定态的无水物则进行极慢，因此在此条件下可实现二水物的生产。

3) 工艺流程

磷酸生产的工艺流程可分为：①二水物流程；②半水物流程；③无水物流程；④二水-半水再结晶稀酸流程；⑤半水-二水再结晶浓酸流程，其中二水物流程工艺成熟，是世界上普遍采用的工艺流程，所建工厂约占 80% 以上。该流程生产的磷酸浓度为 30%~32% P_2O_5 ，温度为 65℃~75℃。半水物流程虽能生产 40%~50% P_2O_5 高浓度磷酸，并建立工业规模的磷酸装置，但 P_2O_5 的转化率低，影响了经济效益，因此开发了半水-二水再结晶浓酸（二步法）流程。

在二水物流程生产湿法磷酸时，将由硫酸分解磷矿制成的硫酸钙和磷酸，经分离除去硫酸钙晶体后，得到含 28%~32% P_2O_5 的磷酸。然后采用蒸发浓缩的方法，将 P_2O_5 的浓度提高到 38%~55%。流程示于图 5-9。

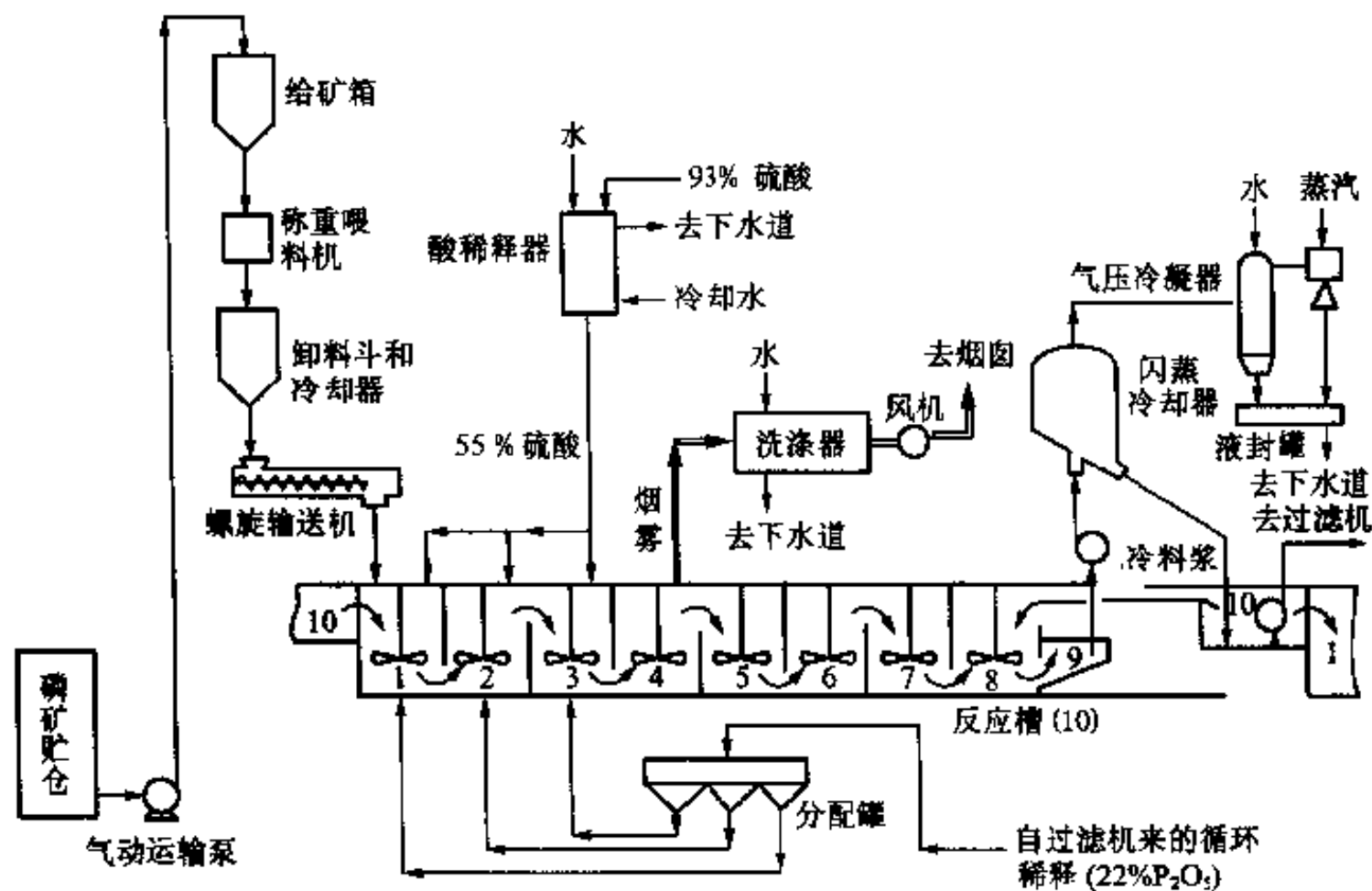


图 5-9 普莱昂二水物流程图

磷矿粉碎至通过 200 目^①的矿粉为 60%，贮存在给料箱，由仪器控制加入反应槽。93% 的 H_2SO_4 经稀释器加水稀释到 55% H_2SO_4 ，加入至反应槽中 1~3

① 孔数/平方英寸

室,稀磷酸也从1~3室加入。反应槽分为1~10室,磷矿与硫酸的反应在第1~4室进行,第5~8室为提供结晶成长所需的时间,第9室的料浆用泵送至真空冷却器进行冷却至60℃,冷却后的料浆返回第10室,一部分料浆送至过滤系统,其余大部分料浆则流入第1室作为回浆。

此流程 P_2O_5 转化率为97%,成品磷酸浓度为30%~32% P_2O_5 ,真空冷却系统蒸发的水量为 $1\text{kgH}_2\text{O}/\text{kgP}_2\text{O}_5$,石膏结晶颗粒为 $150\mu\text{m}$ 。普莱昂二水物流程单系列生产规模已达 $1800\text{t}/\text{dP}_2\text{O}_5$ 。

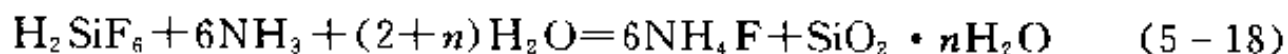
5.3.3.2 磷酸铵

磷酸铵与氨反应可生成磷酸一铵、磷酸二铵和磷酸三铵,前两种稳定,后一种不稳定。当氨与磷酸的摩尔比大于2.0时,会有部分磷酸三铵生成,但在室温下即分解成磷酸二铵和氨。



纯磷酸与氨中和是瞬间即可完成的快速反应,过程速度取决于气态氨分子扩散进入磷酸的传质速率。因此,凡是能够强化这一传质过程的手段,均可加快中和过程的速度,例如管式反应器进行磷酸的氨化,就可使中和过程缩短至1秒钟。此外,反应为强放热反应,反应热用来蒸发由磷酸带入的水分。用湿法磷酸为原料时,带入的杂质在氨中和过程中将产生一系列的副反应,这将影响料浆粘度及磷铵产品组成。

硫酸与氨反应生成硫酸铵,氟硅酸与氨反应生成氟化铵并沉淀出硅胶:



铁、铝、镁杂质在反应中生成相应的磷酸盐:

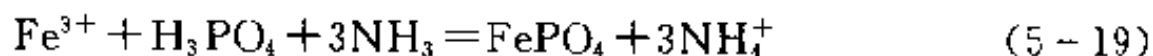


图5-10为磷酸二铵流程。以浓度为38%~42% P_2O_5 的湿法磷酸(一般采用52%~54%及30%两种磷酸浓度)在预中和反应器内与氨反应,控制反应物料中的氨与磷酸的摩尔比约1.4(处于磷酸铵溶解度最大点),反应热使物料升温达到沸点(约115℃),并蒸发一部分水。热的磷酸铵料浆含水16%~20%,送入转鼓造粒机,再通入一部分氨,使物料的氨与磷酸的摩尔比接近2.0,产生的热量又蒸发一部分水(氨与磷酸的摩尔比从1.4提高到2.0时,磷酸铵的溶解度降低而析出结晶)。然后反应料浆与后续工序返回的干粉物料一起成粒。造粒机出来的湿颗粒进入回转干燥器,用热炉气并流干燥。干燥后的颗粒物料进行筛分,合格颗粒经冷却后包装或入库,筛下的粉粒返回造粒机,粗粒经破碎返回

筛子。从预中和反应器、造粒机和干燥机逸出的氨和粉尘,用稀磷酸洗涤回收,然后送回预中和反应器。

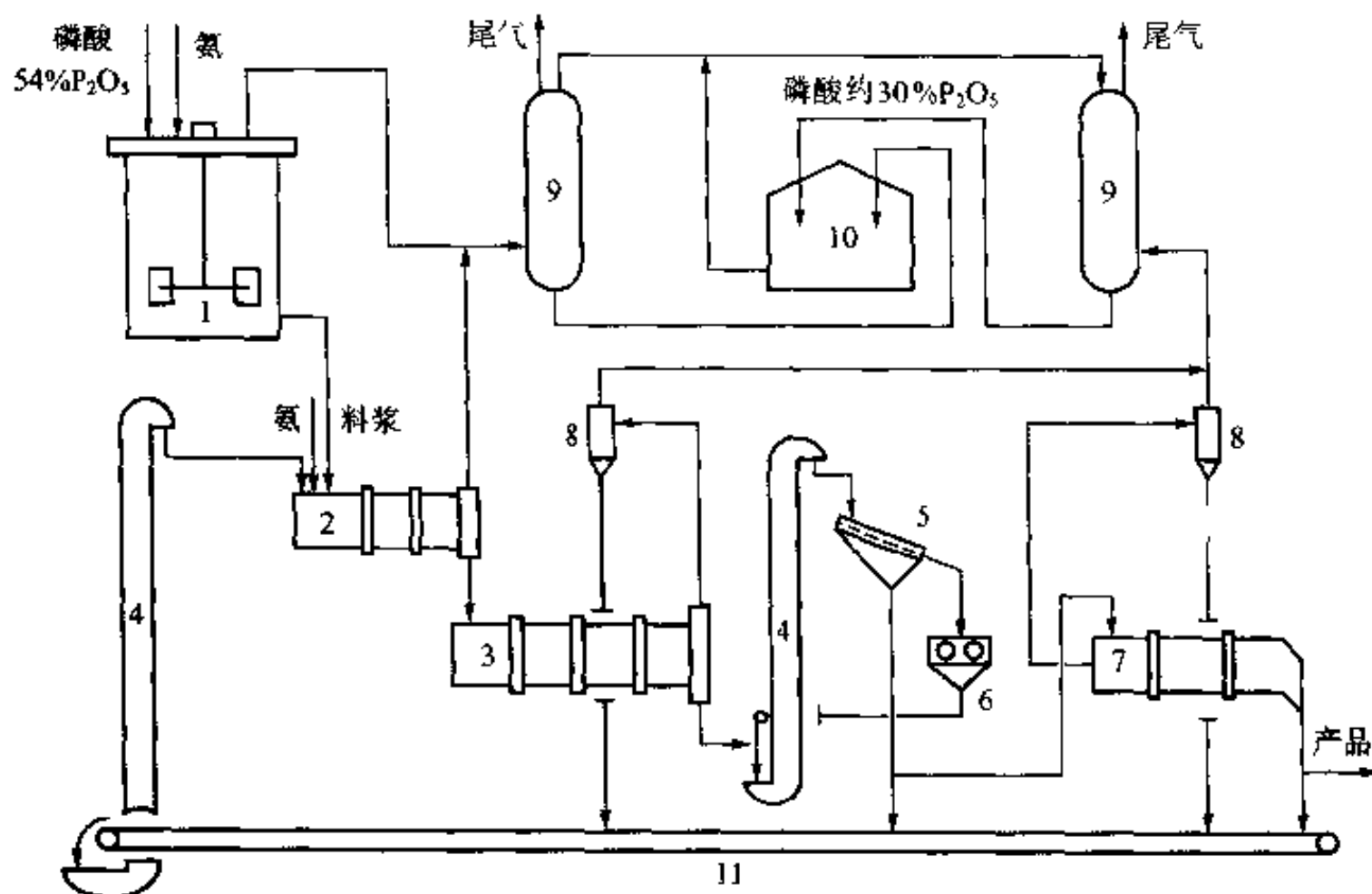


图 5-10 磷酸二铵生产流程

1—预中和反应器;2—转鼓造粒机;3—回转干燥机;4—斗式提升机;5—筛;6—破碎机;
7—冷却机;8—旋风分离器;9—洗涤塔;10—贮槽;11—传送装置

5.4 钾 肥

钾肥是含有元素钾的化肥,主要有氯化钾,占钾肥产量的90%以上;其次是硫酸钾和无水钾镁矾,占8%~10%,以及少量由水泥生产中回收的窑灰钾肥。近年来,国内外开始生产磷酸二氢钾(KH_2PO_4),这是一种有效成分高的速效磷钾复合肥料,在我国已进行试生产。

生产钾肥的原料有钾石盐(KCl 和 NaCl 的混合物),光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),无水钾镁矾($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$),钾盐镁矾($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)等。一些含钾的井水、湖水和卤水,也是钾原料的来源,如国内最重要的钾资源是青海的察尔汗和大柴旦湖。

在世界化肥生产中,1985~1986年度NPK三种肥料的有效成分比例为 $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 0.46 : 0.4$,相当于三者最佳施肥的比例。1997年我国钾肥

为 0.286Mt K_2O 。磷、钾肥均短缺。

5.4.1 氯化钾

氯化钾除用作化肥外,也可用于各种钾盐,如硝酸钾、碳酸钾、苛性钾、氯酸钾等的生产。氯化钾以钾石盐矿加工为主,也可采用光卤石和卤水为原料。

A. 用钾石盐制取氯化钾

钾石盐主要成分为氯化钾和氯化钠,一般矿石含 K_2O 10%~60%,此外还含有硬石膏($CaSO_4$),镁盐(如光卤石、钾盐镁矾)及不溶性粘土。从钾石盐中提取氯化钾,主要有浮选法,溶解结晶法及重液分离法三种。

(1) 浮选法 浮选法是利用氯化钾和氯化钠被捕收剂的润湿程度不同而达到分离的。首先将钾石盐矿石粉碎(4~120目^①),然后将矿粉加入氯化钠和氯化钾的饱和溶液中,漂洗去掉大部分泥渣,并加入少许淀粉作“抑制剂”,以减少捕收剂的消耗,提高浮选效率。

捕收剂为碱金属烷基硫酸盐(如十二烷基硫酸钠, $C_{12}H_{25}SO_4Na$)和碳原子数为 16~20 的盐酸脂肪族胺或醋酸脂肪族胺(如盐酸十八胺, $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$; 醋酸十八胺, $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot CH_3COOH$)。起泡剂为丁醇,松油等。图 5-11 为浮选过程示意图。过程分为粗选和精选两部分。氯化钾晶体卷入泡沫里,经真空过滤机或离心机过滤。母液重新用于浮选。而氯化钠随同泥渣进入尾砂中,得到的精矿含氯化钾 90%以上,氯化钾提取率高于 90%,每吨氯化钾消耗脂肪族胺 100~120g。

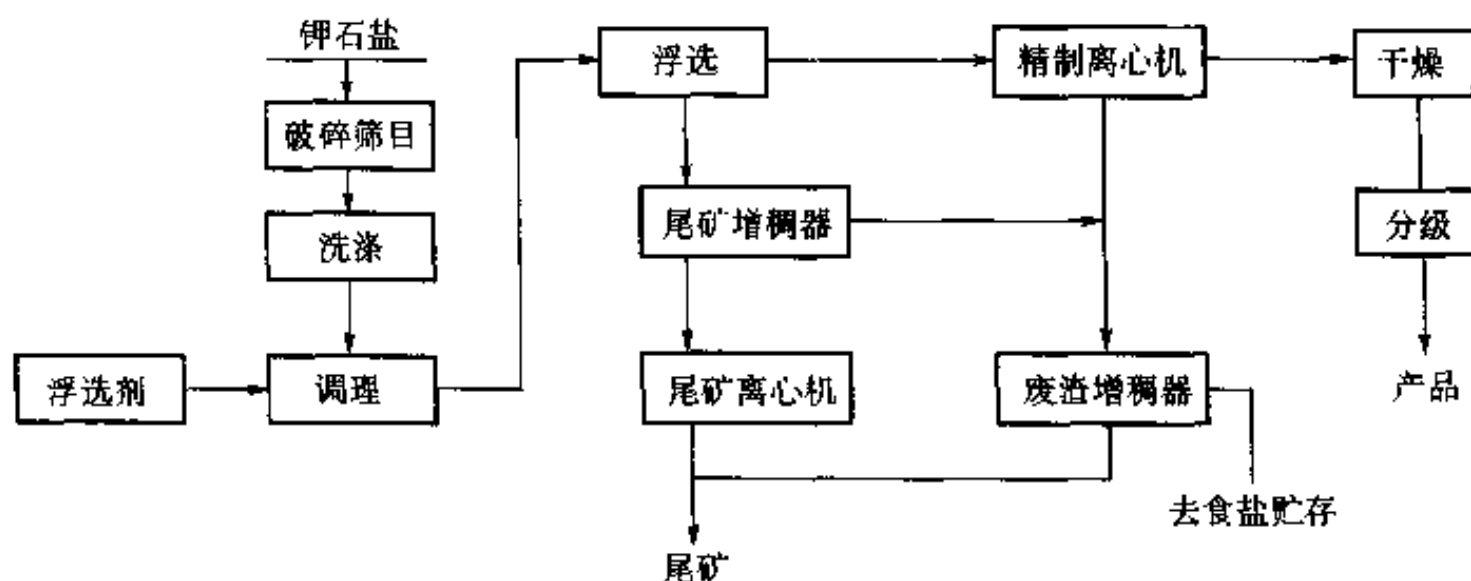


图 5-11 浮选法富集钾石盐矿制氯化钾流程示意图

(2) 溶解结晶法 溶解结晶法系根据氯化钠和氯化钾在水中的溶解度随温

① 孔数/平方英寸

度变化规律的不同而将两者分开。

图 5-12 为 KCl-NaCl-H₂O 系统在 25℃、100℃ 下的溶解度图。图中的 E_{25} 、 E_{100} 分别为 25℃、100℃ 的 KCl-NaCl 两盐共饱和点, $a_{25}E_{25}$ 、 $a_{100}E_{100}$ 和 $E_{25}b_{25}$ 、 $E_{100}b_{100}$ 分别表示 25℃ 和 100℃ 的 KCl 与 NaCl 溶解度线。设 s 为钾石盐的组成点(视为 KCl-NaCl 混合物)。由图可以看出, 100℃ 时的共饱和点 E_{100} , 冷却到 25℃ 时处于 KCl 结晶区内, 因此就有 KCl 呈固相析出, 而液相落在 CE_{100} 的延长线与 $a_{25}E_{25}$ 的交点 n 处。过滤除去 KCl 固体后, 重新把溶液 n 加热到 100℃, 与钾石盐 s 混合成系统点 k 。因为 k 点落在 100℃ 的 NaCl 结晶区内, KCl 是不饱和的, 因而溶解, 得到 NaCl 固相及共饱和溶液 E_{100} , 过滤 NaCl 以后将共饱和溶液重新冷却, 开始新的循环过程。

根据上述相图分析, 从钾石盐中提取 KCl 的方法如下: 将 KCl 母液加热后与钾石盐原料混合, 以浸取其中的氯化钾, 分离掉 NaCl 残渣, 得到 NaCl-KCl 的共饱和溶液, 将 NaCl 残液弃去。将 NaCl-KCl 共饱和溶液冷却就析出 KCl 晶体, 经分离、洗涤、干燥后即为 KCl 成品, 纯度可达 99.9%。母液加热后再送去浸取新的钾石盐原料, 如此循环操作。

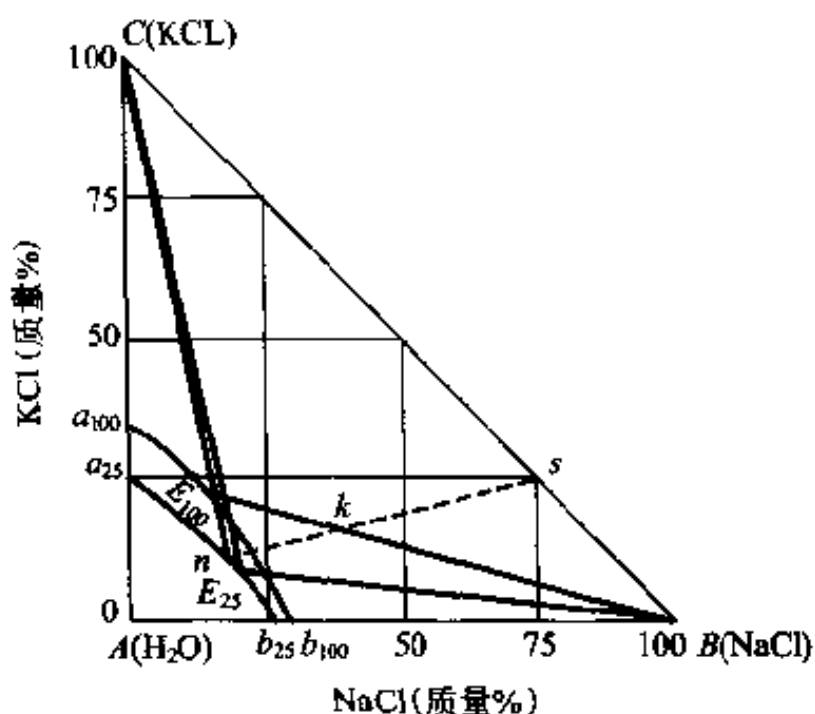


图 5-12 25℃ 和 100℃ KCl-NaCl-H₂O 系统溶解度图

溶解结晶法的工艺流程如图 5-13 所示。KCl 的溶解温度在 100℃~103℃ 常压下进行。其结晶是在真空结晶器中进行, 温度由冷却水温度决定。由于钾石盐中含有其它杂质, 在母液循环中积累会影响 KCl 的纯度, 为此应从系统中排出一部分母液进行处理或排放。

(3) 重液分离法 重液分离法是利用氯化钠和氯化钾的相对密度的不同, 选择相同密度介于两者之间的重介质, 使氯化钾上浮, 氯化钠下沉而达到分离的方法。

工业上采用的重介质为磁铁矿(0.1mm)悬浮液, 将磨细的矿粉加入进行分离, 得到 KCl 精矿含 KCl 65%, 钾的提取率约为 90%。为了提高分选效率, 常采用旋液分离器进行分离。重介质在分离中需要进行再生, 以防止其密度降低。

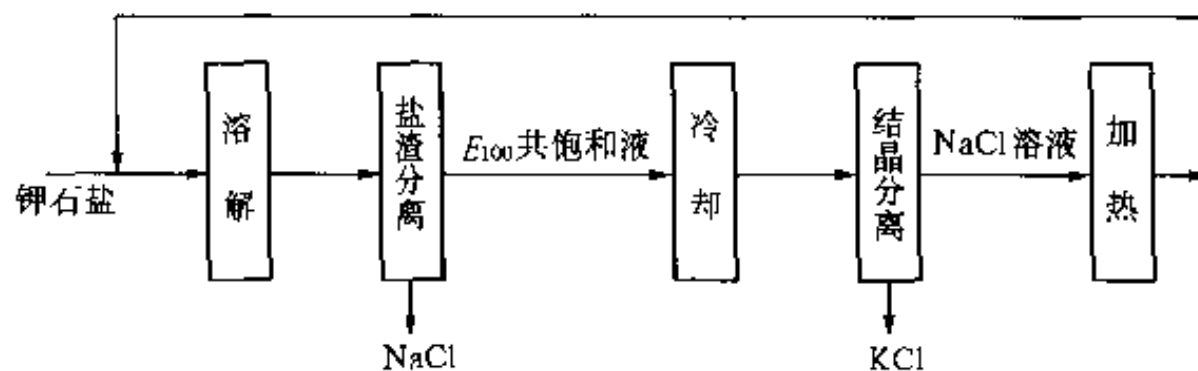


图 5-13 溶解结晶法工艺流程示意图

B. 用光卤石制取氯化钾

光卤石资源较丰富,但因它含钾量不高(纯光卤石仅含 KCl 17%),加工能耗较高,且大量副产氯化镁不易处理,故在氯化钾生产中所占比例不大。由光卤石制取氯化钾主要采用以下两种工艺。

(1) 冷溶法 光卤石矿在 $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 下用水或淡盐水浸取,氯化镁首先溶出,当溶液中氯化镁含量增加时,溶入的一部分氯化钾会再结晶出来。所得的氯化钾是含有氯化钠的混合物,用处理钾石矿的方法进一步加工制取氯化钾。

(2) 热溶法 光卤石在约 100°C 水中溶解,在分离不溶物之后进行冷却结晶得氯化钾。

C. 含钾卤水加工

含钾卤水包括含钾湖水,含钾井水和盐田卤水等。国内主要应用青海察尔汗盐湖的卤水生产氯化钾。工业上一般将卤水在盐田里自然蒸发,直至约 90% 的 NaCl 结晶出来,再将卤液移入另一组盐田,经蒸发、结晶得光卤石,再利用加工光卤石方法制取氯化钾。

5.4.2 硫酸钾

硫酸钾是无氯钾肥,主要用于喜钾忌氯作物,如烟草、茶叶、西瓜、甘蔗等,以改善烟草的可燃性,提高浆果和瓜类的甜度等。由于我国烟草种植面积广,果树种类多,硫酸钾的年需求量约为 1Mt 以上,而实际生产能力仅为 0.6Mt,其余需进口。

硫酸钾的生产方法可分为:

(1) 直接由天然矿物如明矾石、无水钾镁矾、钾盐镁矾和硬盐矿(钾石盐和钾盐镁矾的混合物)等制取;

(2) 以氯化钾为原料的转化法,通过氯化钾与含硫酸根的原料,如硫酸、硫酸镁、石膏、芒硝、硫酸铵等发生转化反应而得。目前世界硫酸钾中有 70% 是由转化法生产的。转化法有曼海姆法、复分解法、缔置法、溶剂萃取法和离子交换

法。

A. 曼海姆法

曼海姆法生产工艺是由德国在 20 世纪开发,技术先进,工艺成熟,产品质量稳定,但能耗大,设备腐蚀严重。

原料氯化钾与硫酸在曼海姆炉内进行反应,生成硫酸氢钾,然后在高温下与氯化钾反应生成硫酸钾。

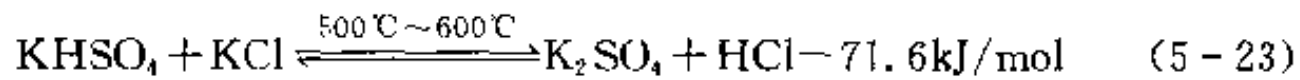
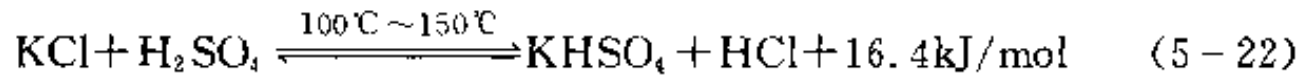


图 5-14 为曼海姆炉法生产流程框图。将氯化钾粉碎后与浓硫酸一起移入炉中,用 $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的烟道气将炉料加热至 $520^\circ\text{C} \sim 540^\circ\text{C}$,反应过程中逸出的 HCl 气体先经洗涤塔用少量盐酸洗涤以除去从炉中带出的 SO_2 气体和 K_2SO_4 、KCl 粉尘,然后进入吸收塔用水吸收制取盐酸。

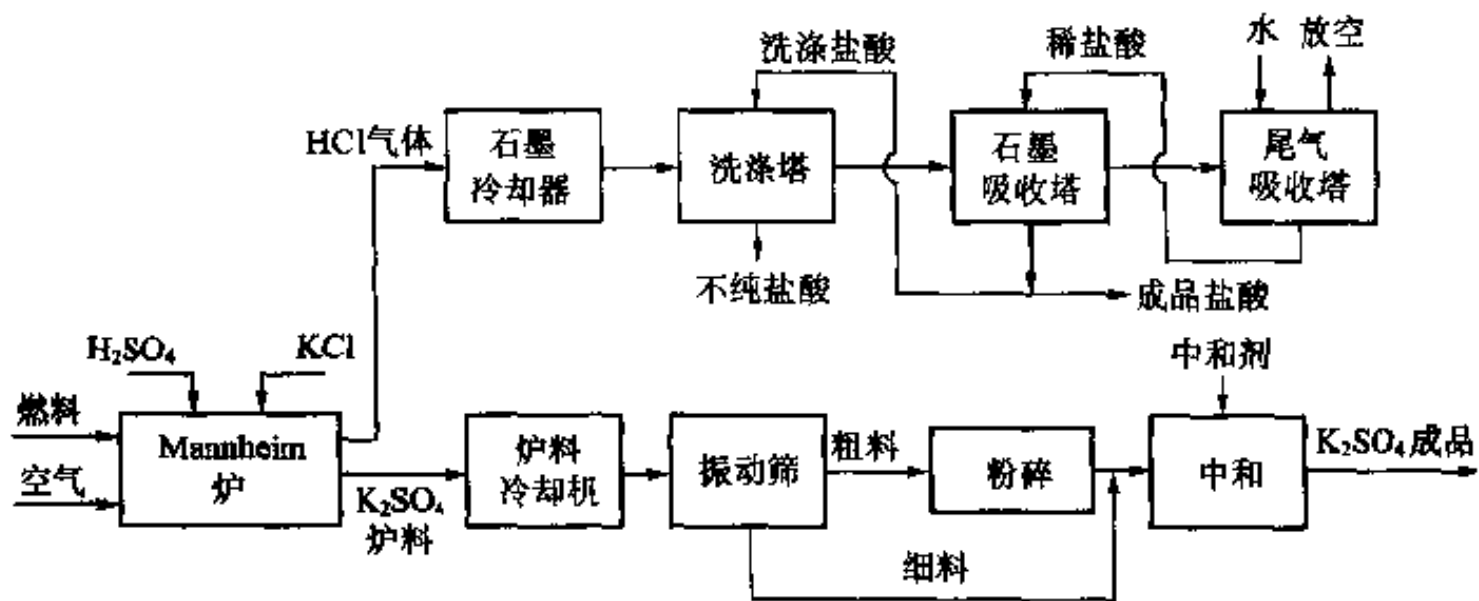


图 5-14 曼海姆炉生产工艺流程图

B. 复分解法

根据硫酸根的来源,复分解法可分为芒硝法、硫酸法、石膏法和硫酸镁法,如表 5-4 所示。

表 5-4 复分解反应

方法	化学 反 应
芒硝法	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl}$
硫酸法	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
石膏法	$\text{CaSO}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$
硫酸镁法	$\text{MgSO}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$

由于反应物和生成物都为水溶性的,所以都为可逆反应,在转化过程中往往形成复盐,且不能彻底分离。因此,复分解法的关键是利用相图数据选择最佳转化点和结晶点,以提高钾的转化率和产品纯度,并缩短流程,降低能耗。

以硫铵法为例,复分解的工艺流程如图 5-15 所示。该法工艺简单,无三废排放,生成的副产品氮钾液肥含养分 10% 左右,可制成叶面肥。

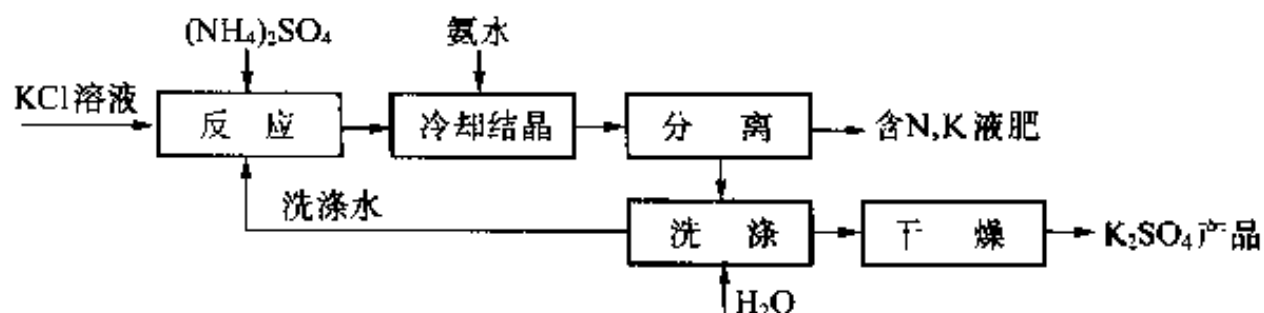


图 5-15 硫铵法生产硫酸钾

C. 缔置法

缔置法也称为溶剂萃取法。以原料氯化钾和硫酸制取硫酸钾中,以有机醇为缔合剂,将盐酸萃取,进入有机相,分离硫酸钾后,再用烷烃解缔剂将醇解缔,副产盐酸,醇与烷烃同时回收,循环使用。

5.5 复混肥料

氮、磷、钾化肥三成分由物理混合方法制成的产品称为混合肥料,而由化学方法制成的称为复合肥料。将化学方法制取的某一成分的肥料与混合肥料,按物理混合方法制取的称为通用型复混肥料,适用地域与作物较广的配比,如 $N : P_2O_5 : K_2O = 15 : 15 : 15$ 或 $10 : 10 : 10$,专用型复混肥料仅适用于某一地域的某种作物,具有较强的针对性。

复混肥料可分为固体复混肥料和流体(液体)复混肥料两大类。

固体粒状复混肥料,在中国按氮、磷、钾含量可分为高浓度、中浓度、低浓度。

(1) 高浓度复混肥料,主要由高浓度基础肥料,如尿素、磷铵、硝酸磷肥、重钙、氯化铵、氯化钾配制而成。

(2) 中低浓度复混肥料,主要由硫铵、氯化铵、普钙、钙镁磷肥、氯化钾、硫酸钾、硝酸钾作基础肥料,辅以高浓度肥料配制而成。

5.5.1 复混肥料的组成配伍

在制备复混肥料中,涉及到基础肥料的配伍问题,也即所采用的基础肥料能否配混,如何配混及配伍间的相互影响等问题。一般要求配混时发生的化学反

应能改善混合料的质量,混合料稳定。但有时发生的化学反应会使某单一组分的质量恶化,如降低磷的溶解度(退化)或使氮化合物分解逸出氧化氮等。

以氮、磷、钾配伍时,如图 5-16 所示,此图可用于指导复混肥料的合理配料。

	硫铵	硝铵	氯化铵	石灰氮	尿素	普钙	钙镁磷肥	重钙	氯化钾	硫酸钾	磷酸一铵	磷酸二铵	消石灰	碳酸钙
硫铵	△	○	×	○	○	△	○	○	○	○	○	○	×	△
硝铵	△	△	×	×	○	×	○	△	○	○	○	○	×	△
氯化铵	○	△	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
石灰氮	×	×	×	△	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
尿素	○	×	△	△	△	○	△	○	○	○	○	○	△	○
普钙	○	○	○	×	△	△	○	○	○	○	○	△	×	×
钙镁磷肥	△	×	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○
重钙	○	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○	△	×	×
氯化钾	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硫酸钾	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
磷酸一铵	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
磷酸二铵	○	○	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○	×	○
消石灰	×	×	×	○	△	×	○	×	○	○	○	○	×	○
碳酸钙	△	△	△	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○	○

图 5-16 肥料配混图

○—可配混;△—有限配混;×—不可配混

5.5.2 生产方法

1) 料浆法

在复混肥料生产中,进入造粒系统的全部或大部分物料呈料浆形式。如把固体氮素、钾盐均匀加入料浆中,或直接与返料一起加到造粒机内,以制备氮、磷、钾三元复合肥料。

2) 掺混法

将颗粒度相近的两种或两种以上的基础肥料混合而成称为掺混法。此法的关键是基础肥料为颗粒度相近的颗粒状,以防止肥料在运输和施用过程发生离析现象。

3) 挤压法

将两种或两种以上基础肥料、添加剂、填充剂在一定液量下,通过一定的机械挤压而成圆柱型或片状剂型。

4) 干粉团粒法

采用两种或两种以上的粉状基础肥料,借助于喷洒水或水蒸气,或单质肥料浆状液,或粘结剂,在造粒机内粒化,经干燥、筛分后制成产品。

参 考 文 献

- 1 化工百科全书编辑委员会. 化工百科全书(第十二卷,12~367). 北京:化学工业出版社,1996
- 2 袁一. 尿素. 北京:化学工业出版社,1997
- 3 江善襄等. 磷酸、磷肥和复合肥料. 北京:化学工业出版社,1999
- 4 化工百科全书编辑委员会. 化工百科全书(第一卷,1~105). 北京:化学工业出版社,1990
- 5 陈五平. 无机化工工艺等(第三版,中册). 硫酸、磷酸、钾肥. 北京:化学工业出版社,2001
- 6 崔英德. 复合肥的生产与施用. 北京:化学工业出版社,1995
- 7 何念祖. 肥料制造与加工. 上海:上海科学技术出版社,1998
- 8 中国寰球化学工程公司主编. 氮肥工艺设计手册. 尿素. 北京:化学工业出版社,1988
- 9 吴佩芝. 湿法磷酸. 北京:化学工业出版社,1987
- 10 崔英德. 实用化工工艺. 北京:化学工业出版社,2002



6.1 概 述

硫酸是三氧化硫和水的化合物,是一种无色透明的油状液体,具有强烈的腐蚀性。硫酸品种主要有:浓度为75%~78%之间的稀硫酸,浓度为93%和98%左右的浓硫酸以及游离三氧化硫浓度为20%和65%的发烟硫酸,常称105酸及115酸。

硫酸生产方法分为铅室法和接触法两种。铅室法由于不能生产浓硫酸,且设备腐蚀严重,因而已被淘汰,目前硫酸的主要生产方法是接触法。

世界硫酸工业的发展,主要表现在扩大生产规模,采用先进技术,节约能源,提高劳动生产率和消除污染环境等方面。20世纪50年代,采用了两次转化与两次吸收的新技术,使总的转化率提高到99.85%;为强化生产,提高了进入转化器二氧化硫的浓度;采用提高余热利用效率及将传统的柱状催化剂改为环形催化剂,改进设备结构以减少系统阻力等节能措施;开发了硫酸尾气的处理,使排入大气的二氧化硫含量进一步降低至100mL/m³或50mL/m³以下,基本上消除了对大气的污染;在生产规模和设备上采用大型化,由此降低了成本和投资,提高了劳动生产率。

1997年我国硫酸产量为19.46Mt,居世界第二位。目前我国硫酸厂规模,小型为5~20kt/a,中型为80~100kt/a,大型可达到200~300kt/a,其中以南京化学工业公司硫酸生产能力为最大,年生产能力为550kt。在生产技术上,20世纪50年代首先研制成功钒催化剂,并以接触法代替铅室法。开发并推广了沸腾炉焙烧技术,以及水洗净化新工艺。

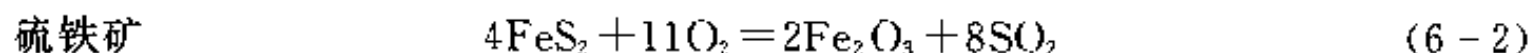
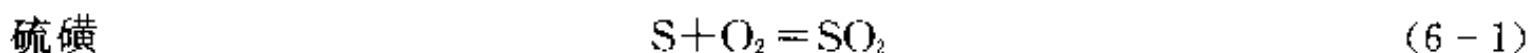
硫酸的用途十分广泛,在国民经济中占重要的地位。硫酸主要应用于化肥工业,用以制造磷酸,过磷酸钙及硫酸铵,其消耗量占硫酸产量的50%~60%;硫酸可用于钢铁工业的酸洗,以除去钢铁表面的氧化铁皮;用于有色冶金工业中的湿法冶炼过程,提取铜等有色金属;在炸药制造中,用作硝化工序中的脱水剂;用于石油工业中,以精炼汽油、润滑油等产品。此外,在合成纤维、塑料、造纸、电镀、医药、农药、合成洗涤剂等方面均需要应用硫酸。

6.2 生产原理

6.2.1 接触法

接触法的基本原理是应用固体催化剂,以空气中的氧直接氧化二氧化硫。其生产过程通常分为二氧化硫的制备、二氧化硫的转化和三氧化硫的吸收三部分。

(1) 从含硫原料制造含二氧化硫的气体

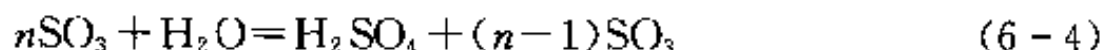


(2) 将二氧化硫氧化成三氧化硫



这个反应在常温下进行,反应速度十分小。工业上为了加速反应,采用触媒催化的方法,因而此法又称接触法。

(3) 三氧化硫与水结合成为硫酸



硫铁矿是国内制造硫酸的主要原料,因此以硫铁矿为例,说明其生产过程原理。

6.2.2 原料

硫酸生产原料主要有硫磺、硫铁矿和有色金属火法冶炼烟气;此外,有些国家还利用天然石膏、磷石膏、硫化氢、废硫酸、硫酸亚铁等作为原料。

(1) 硫磺 硫磺是制取硫酸的最好原料,它含有的杂质比较少,因而具有流程短、投资省、污染少、热能利用率高等优点,所以在世界硫酸生产的原料中,硫磺所占的比例较大,约占60%左右。因此,硫磺是生产硫酸的主要原料。硫磺的主要来源是从天然气、石油中回收和天然硫磺矿的开采。随着高硫气田的开发和炼制石油过程中硫回收量的增加,回收硫磺数量不断提高。近年来,国际市场硫磺价格一直较低。因此我国部分硫酸厂已采用硫磺,尤其是进口硫磺来生产硫酸。

(2) 硫铁矿 硫铁矿是以金属硫化物的形式存在,我国产地有广东云浮、英德、安徽的向山、铜陵等地。硫铁矿主要有:①普通硫铁矿;②与有色金属(如铜、铅、锌等)硫化矿共生的硫铁矿;③与煤共生的硫铁矿。硫铁矿的主要成分是 FeS_2 ,多为黄铁矿。自然界开采出来的硫铁矿一般含硫在30%~48%之间。其

余的成分主要是脉石,少量的铜、锌、铅、钴、砷、硒等硫化物及氟矿石。中国的硫铁矿大多数为中、低品位矿(含硫低于30%),而工业上标准矿含硫应为35%。所以,在应用贫硫铁矿时,一般采用浮选富集的方法使原料中硫含量达到预定指标。

(3) 有色金属冶炼烟气 铜、锌、铅、镍等有色金属矿石多以硫化物的形式存在,在冶炼这些金属时,矿石中的硫转化为 SO_2 ,随烟气从冶炼炉中排出。此外,在钢铁冶炼过程中,烧结过程也会产生含 SO_2 的烟气。1990年,我国有色金属冶炼厂排放的烟气量为 $2\ 970 \times 10^8 \text{ m}^3$,占全国工业废气总排放量的11%,其中排放的 SO_2 约70~80kt,这些烟气是制取硫酸的重要原料。

6.2.3 工艺流程

接触法硫酸生产,根据原料不同,工艺过程的简繁差别很大。

A. 传统的制酸工艺

1) 硫磺

接触法硫酸生产, SO_2 转化是处于稳态下进行的,因此也可称稳态 SO_2 的转化技术。以硫磺为原料时,工艺过程主要由硫磺的焚烧制取 SO_2 , SO_2 转化及 SO_3 吸收三部分组成。

2) 硫铁矿

由于硫铁矿是固体矿石,过程就变得复杂,与以硫磺原料生产硫酸相比,其差别为:

(1) 预处理 矿石首先要进行预处理,如破碎、筛分,以达到流化焙烧的要求。

(2) 流化焙烧 这是一个非均相的化学反应,矿石焙烧除生成 SO_2 外,还有大量的矿尘等物质。在硫铁矿品位较低(如含硫低于20%)时,通常还要采用预热空气等特别措施,或者对矿石进行精选,以提高矿石的含硫量。

(3) 炉气净化 由于原料气中含有大量的固态气态有害物质,这些物质会使催化剂中毒或堵塞管道,所以除在焙烧工序炉气在高温状态下进行除尘(称为干法净化)外,必须送至净化工序进一步进行湿法净化,然后干燥后进入转化工序转化、吸收,并对尾气进行处理。与硫磺原料相比,硫铁矿的预处理、焙烧及净化占据相当大的投资费用。

B. 非稳态 SO_2 转化

对原料气 SO_2 浓度低于4.5%以下的冶炼烟气,且浓度波动很大,虽有各种可能制酸的工艺路线,但仍以非稳态 SO_2 转化技术为最佳。

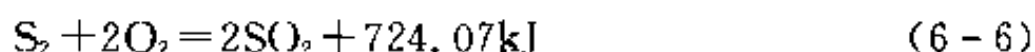
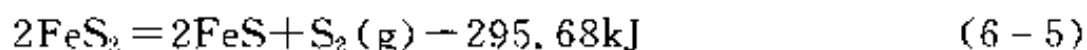
6.3 传统的制酸工艺

以硫磺或硫铁矿为原料,传统的接触法制酸工艺为一转一吸和两转两吸。

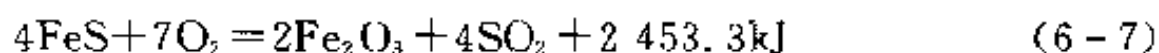
6.3.1 焙烧过程

A. 过程分析

焙烧是指硫铁矿的气固相反应过程,硫铁矿的焙烧的化学反应主要分两步进行,即 FeS_2 的热分解和分解产物的氧化。



热分解产物 FeS 的氧化,在达到最终生成 Fe_2O_3 之前可能为 FeO ,然后再氧化成 Fe_3O_4 ,当过程终了时,转化为 Fe_2O_3 。



由于硫铁矿焙烧是一个非均相的化学反应,强化焙烧过程主要是研究焙烧速度的影响因素。

(1) 硫铁矿的分解 FeS_2 的分解速度随温度的升高而迅速加快,如图 6-1 所示。因此 FeS_2 分解速度必须在较高温度下才有较快的速度,也即取决于化学动力学速度。所以沸腾焙烧的温度一般控制在 $850^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$,但温度也不能太高,过高的温度将导致物料熔融结疤,破坏了整个操作。为此一般温度应控制在不超过 1000°C 。

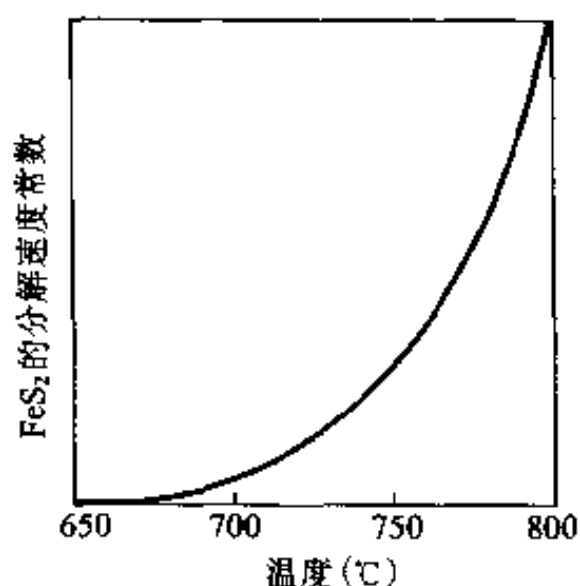


图 6-1 硫铁矿分解速度与温度的关系

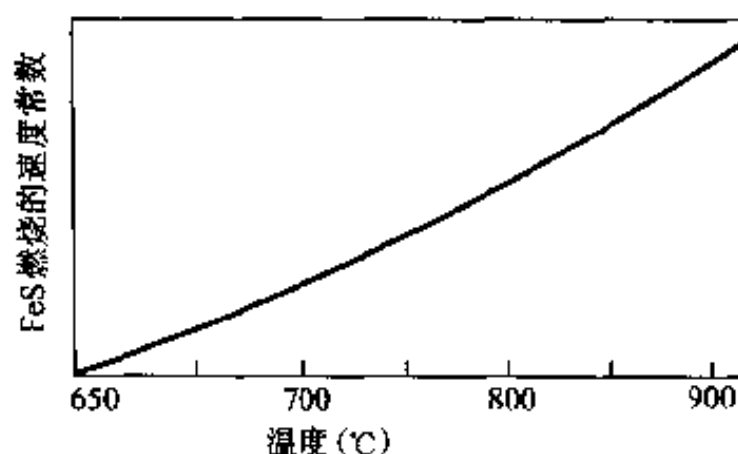


图 6-2 一硫化铁燃烧速度与温度的关系

(2) 一硫化铁的氧化 当矿料外表面的 FeS 与氧反应生成氧化铁,要使氧与颗粒内部的 FeS 继续反应,氧必须通过氧化铁层,同时颗粒内部生成的 SO_2 也必须通过氧化铁层扩散出来。随着焙烧过程的进行,氧化铁层增厚,氧与二氧化硫通过氧化铁层的阻力增加, FeS 氧化过程是扩散控制。如图 6-2 所示, FeS 氧化反应速度虽随温度的增加而增加,但增加并不显著。

矿料的粒度影响气-固两相间的接触表面积及氧和二氧化硫通过氧化铁层

的扩散阻力,尤其是 FeS 的氧化是扩散控制。因此从化学动力学角度考虑,为减少扩散阻力,矿料粒度应越小越好。但由于国内大部分焙烧是在沸腾焙烧炉中进行的,粒度过小,将导致粉碎成本增加,降低了炉的生产能力和炉气中矿尘的增加,所以在沸腾炉焙烧中的矿石粒度一般粉碎至 3.5mm 以下,其平均直径常有 $0.25\sim 0.7\text{mm}$ 之间,以保证矿石的脱硫程度达到规定的指标。

炉气中除 SO_2 外,还有少量 SO_3 ,以及由砷化物转变的氧化物(升华至炉气),氟化物转变成气态的氟化物,气体夹带的固体颗粒,这些物质对后续工序的催化剂都是有害的。

B. 工艺流程

图 6-3 为焙烧工序流程图。经预处理后的硫铁矿加入沸腾焙烧炉,用空气进行焙烧以制取 SO_2 炉气,约 $900^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 的高温炉气先经废热锅炉回收热量降温至 350°C ,同时炉气中的部分矿尘沉降,其余大部分矿尘由旋风分离器和电除尘器除去,使矿尘由 $220\sim 420\text{g}/\text{m}^3$ (STP) 降至 $0.2\text{g}/\text{m}^3$ (STP),然后送至净化工序进一步净化。

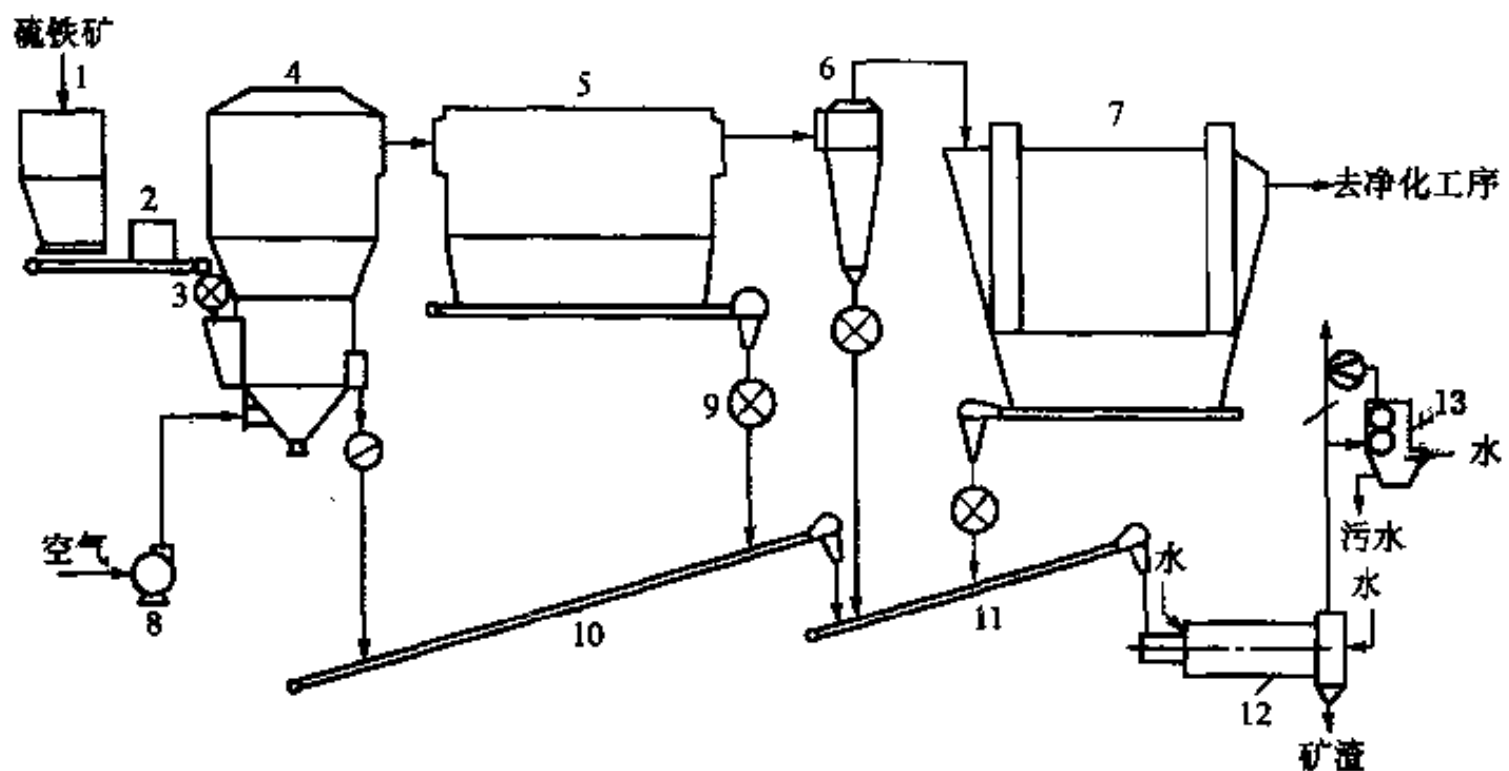


图 6-3 焙烧装置流程图

- 1—贮矿斗;2—皮带秤;3—星形给料器;4—沸腾焙烧炉;5—废热锅炉;
6—旋风除尘器;7—电除尘器;8—空气鼓风机;9—星形排灰阀;10,11—埋刮板输送机;
12—增湿冷却滚筒;13—蒸汽洗涤器

硫铁矿焙烧得到的炉气除含有 SO_2 外,还含有 SO_3 、水分、三氧化二砷、二氧化硒、氟化氢、一些金属蒸汽和矿尘。炉气中的含尘量高达 $0.2\sim 0.3\text{kg}/\text{m}^3$ (STP)。砷和硒会使催化剂中毒,降低活性。 SO_3 含量一般为 $0.1\%\sim 0.3\%$,由于炉气在洗涤降温时,三氧化硫和水结合变成了酸雾,这些酸雾将溶解砷及极

细矿尘,不仅使催化剂中毒,也会覆盖催化剂的活性表面并堵塞气体通路。炉气中的水分,视矿石和空气的含水量而定,一般约为5%~7%。由于水蒸气进入转化系统形成酸雾使设备遭到严重腐蚀,同时导致SO₃的损失,所以必须在转化之前,对炉气进行净化。

炉气净化是将气体中的固态和液态的悬浮颗粒分离出去,这种分离也称为气溶胶粒子的分离。对它们的分离总是按照从大到小(粒径),由易到难的顺序,采用不同的设备逐级分离的。

炉气净化,首先是清除矿尘,使炉气中矿尘含量低于2mg/m³。炉气先经过集尘器、旋风分离器、电除尘器等一系列除尘设备。集尘器可以除去粒径较大(如50μm以上)的矿尘,旋风分离器常用于粒径5μm以上的尘粒,而对5μm以下的捕集效率不高。国内对中等或较细矿尘也常用文丘里除尘(湿法除尘)。而电除尘则可捕集0.1μm的微粒或液滴。

炉气含砷量与原矿含砷量及焙烧条件有关。常规焙烧时,大部分砷进入炉气中,所以要清除砷和硒,使其含量低于0.1mg/m³(STP)。在炉气中三氧化二砷与二氧化硒的蒸汽压较高,而呈气体状态,在采用湿法净化时砷和硒只有少部分蒸汽被液体吸收,大部分是在炉气温度的急剧下降时转变成固态而被水或酸洗去。因此,砷和硒的净化程度是取决于炉气的温度,也即是由该温度下砷和硒的蒸汽压所确定的,通常当温度降至50℃以下时,就能达到净化的要求。

在洗涤和冷却炉气时,气体中的三氧化硫与水蒸气生成硫酸蒸汽(气态),由于受到骤冷而转变成为酸雾(液态)。酸雾是悬浮在气流中的微小液滴,这是一种气溶胶。酸雾的雾滴直径很小,是很难捕集的物质,洗涤时只有少部分(30%~50%或更小)被酸吸收,大部分要用湿式电除雾器才能除去。在炉气中一旦形成酸雾,极易与残存的矿尘、三氧化二砷和二氧化硒吸收溶解凝聚在一起。因此,净化除去矿尘、砷、硒与酸雾有关。所以炉气净化主要是气溶胶粒子的分离过程,这是净化的一个重要特点。

以硫铁矿为原料的接触法制酸装置的炉气净化流程,20世纪60年代采用了水洗净化流程,但由于水洗流程有大量污水排放,造成严重环境污染。因此,炉气湿法净化以闭路循环的稀酸洗涤流程取代了水洗净化流程。

沸腾焙烧炉炉体为钢壳,内衬保温砖再衬耐火砖。为防止冷凝酸腐蚀,钢壳外而有保温层,如图6-4所示。炉子被空气分布板分成上下两部分,上部为炉膛,下部为空气分布室。分布板上装有风帽,空气由鼓风机进入风室,经风帽均匀分布向炉膛喷出,炉膛下段有加料室,矿料由此进入炉膛空间。为了防止炉料发生熔结,在炉膛内或炉壁周围安装水箱或蛇管等换热装置,以移走热量。由于流化床内激烈混合,温度均一,一般不会出现局部过热现象。炉膛中部为向上扩

大的圆锥体,上部焙烧空间的截面积比沸腾层的截面积大(2~3倍),以减少固体粒子吹出。

在正常操作情况下,新鲜的矿粒加入炉内,在很短的时间内绝大部分的矿粒脱硫便基本完成,而矿粒在炉内的平均停留时间,根据生产强度不同约为1至数小时,残渣中含硫一般在0.5%以下。随炉气带出的矿尘,因在炉内停留时间较短,平均残硫量比矿渣稍高,一般在0.5%~1%之间。

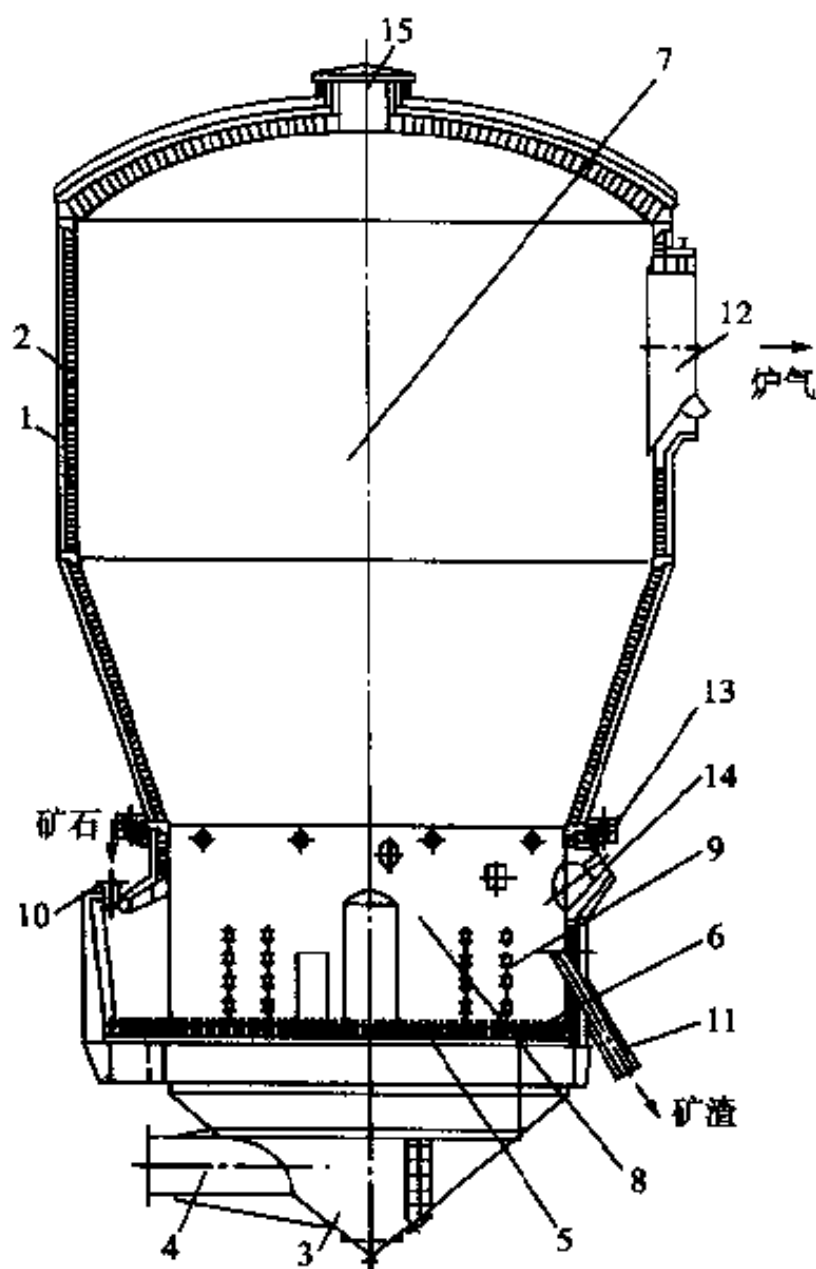


图 6-4 沸腾焙烧炉图

- 1—保温砖内衬;2—耐火砖内衬;3—风室;4—空气进口管;5—空气分布板;
6—风帽;7—上部焙烧空间;8—沸腾床;9—冷却管束;10—加料口;
11—矿渣溢流管;12—炉气出口;13—二次空气进口;14—点火点;15—安全口

为了提高硫的烧出率,操作时控制炉温为 $850^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$,炉底压力为 $9\sim 12\text{kPa}$,炉气含 SO_2 为 $10\%\sim 14\%$ 左右,这三项指标是相互联系的,其中炉温控制最为重要。

6.3.2 炉气净化

除了硫磺为原料不需要炉气净化外,以硫铁矿与有色金属冶炼烟气为原料时均需要将炉气进行净化。

A. 稀酸洗涤流程

稀酸洗涤流程是将原先水洗流程改为封闭水洗流程,因三氧化硫的累积,洗涤水变为稀酸。为了防止矿尘等杂质在稀酸中的累积,需定期排放一定数量的稀酸,从而使酸浓度维持在一定范围。

我国稀酸洗涤流程,中小型厂多采用电除尘器与“文-泡-间-电”(文丘里管-泡沫塔-间接冷却器-电除雾器)设备配套的流程,大型厂多采用与“空-填-间-电”(空塔-填料塔-间接冷却器-电除雾器)设备相配套的流程。

B. 绝热增湿酸洗流程

酸洗流程是用稀硫酸洗涤炉气,除去其中的矿尘和有害杂质,降低炉气温度。大中型硫酸厂多采用酸洗流程。酸洗净化通常设置两级洗净系统,每级自成循环。第一级的功能为原料气的净化和绝热增湿,常用设备为空塔、文氏管洗涤器。第二级的主要功能为除热、除湿和原料气进一步净化,常用设备有空塔、填料塔、静电除雾器,采用稀酸直接洗涤、冷却原料气,再以稀酸冷却器间接换热,移去酸中热量。

酸洗净化流程一般可用水作为原始洗涤液,但洗涤液在系统中循环,不断吸收原料气中的三氧化硫而成为硫酸,所以此法污酸量较少,便于处理或利用,应用日益广泛。

图 6-5 为典型的气体净化工序流程图。

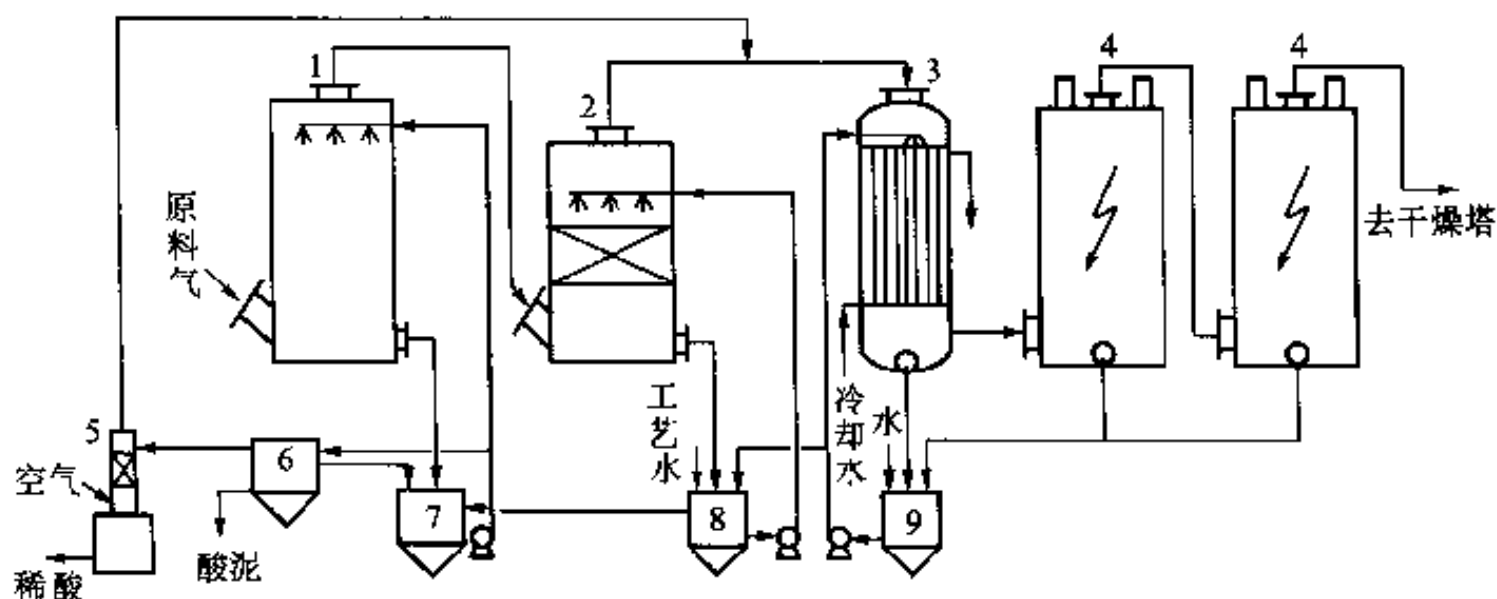
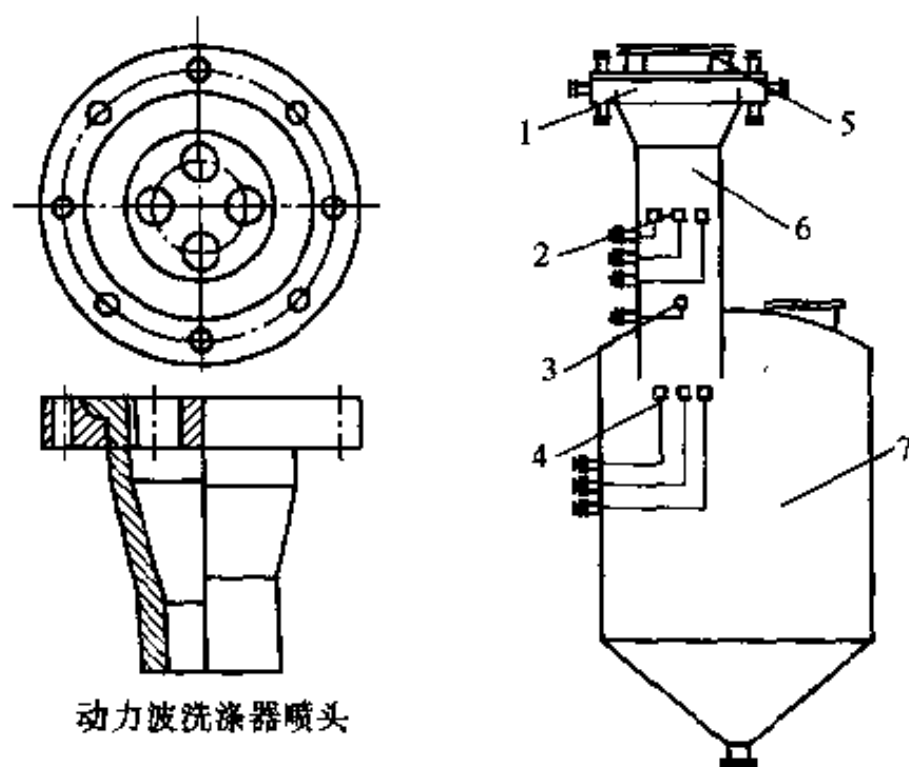


图 6-5 气体净化工序流程图

1—冷却塔;2—洗涤塔;3—间接冷凝器;4—电除雾器;5—SO₂脱吸塔;
6—沉降槽;7—冷却塔循环槽;8—洗涤塔循环槽;9—间接冷凝器酸贮槽



动力波洗涤器喷头

图 6-6 一级动力波洗涤器示意图
1—溢流槽；2—一段喷嘴；3—应急水喷嘴；4—二段喷嘴；
5—过滤管；6—逆喷管；7—集液槽

C. 动力波净化工艺

动力波洗涤器是美国杜邦公司开发的一系列设备，此技术主要用于气体净化。

动力波洗涤器主要有逆喷型和泡沫塔两类。逆喷洗涤器如图 6-6 所示。气体自上而下进入逆喷管，液体由泵通过喷嘴向上喷射。因此，在喷嘴之上可以形成一个泡沫区，在泡沫区的上游只有气体，没有液体，在泡沫区的内气体为分散相，在泡沫区下游液体为分散相。泡沫区液体表面更新很快，能有效地捕集气体中颗粒和进行气体急冷、气体吸收等过程。

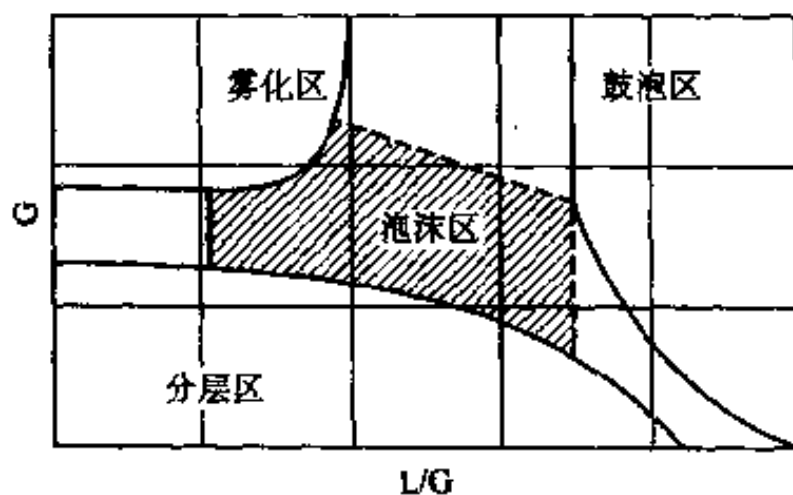


图 6-7 两相流动状态图

图 6-7 表示动力波洗涤器合理的操作区域。要形成泡沫区，关键是要具有适当的液气比和适当的气体流速，喷嘴的出口速度约 20m/s ，而液气比的大小与气体流动阻力有关。在硫酸装置的净化系统中，采用动力波洗涤—填料塔—动

力波洗涤组成一个三级洗涤系统,如图 6-8 所示。此系统阻力较低,尤其适用于气量波动,如冶炼烟气制酸时的场合,三级洗涤总压降为 5~9kPa。

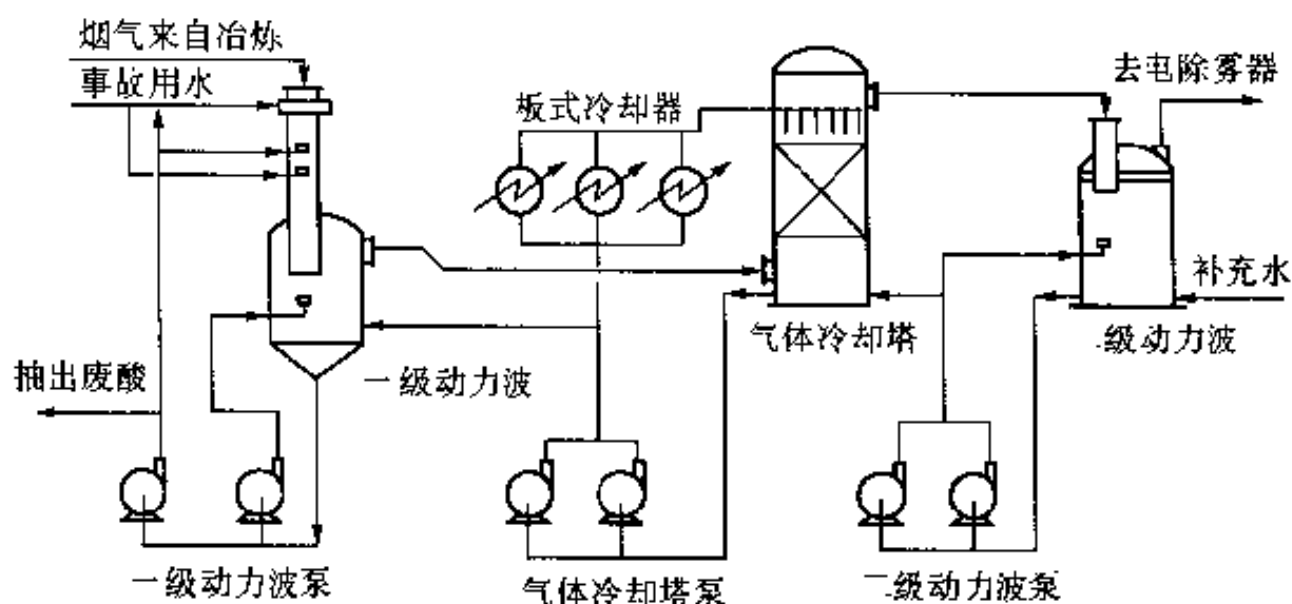


图 6-8 动力波净化系统工艺流程图

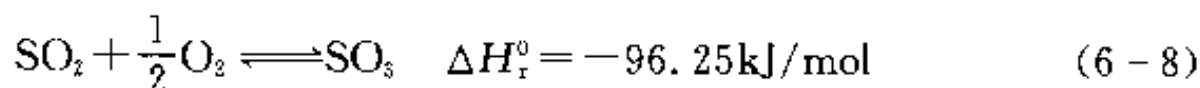
6.3.3 二氧化硫转化

6.3.3.1 基本原理

二氧化硫的催化氧化过程,工业上称为二氧化硫转化。

A. 化学平衡

二氧化硫在转化器中,在钒催化剂存在下进行催化氧化:



反应在常压、温度为 380℃~600℃ 左右进行,转化率可达 97%。这是一个可逆放热反应,在 400℃~700℃ 范围内,反应热与温度的关系可由下式计算:

$$\begin{aligned} \Delta H_r = & 92.2532 + 2.3521 \times 10^{-2} T - 4.37835 \times 10^{-5} T^2 \\ & + 2.68843 \times 10^{-8} T^3 - 6.9 \times 10^{-12} T^4 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (6-9)$$

平衡常数可表示为:

$$K_P = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* p_{\text{O}_2}^{*0.5}} \quad (6-10)$$

式中 K_P ——以分压计算的平衡常数, $\text{MPa}^{-0.5}$;

$p_{\text{SO}_3}^*, p_{\text{O}_2}^*, p_{\text{SO}_2}^*$ ——平衡状态下各组分的分压, MPa 。

在 400℃~700℃, K_P 与温度的关系可用下列简化式计算:

$$\lg K_P = \frac{4905.5}{T} - 4.1455 \quad (6-11)$$

在一定条件下,反应达到平衡时的转化率称为平衡转化率(x_e)

$$x_e = \frac{N_{\text{SO}_2}^0 - N_{\text{SO}_2}}{N_{\text{SO}_2}^0} = \frac{N_{\text{SO}_3}}{N_{\text{SO}_2} + N_{\text{SO}_3}} \quad (6-12)$$

式中 $N_{\text{SO}_2}^0$ ——起始状态时态气体混合物中 SO_2 的摩尔数；

N_{SO_2} ——某一瞬间气体混合物中 SO_2 的摩尔数；

N_{SO_3} ——某一瞬间气体混合珠中 SO_3 的摩尔数。

当气体中各组分的含量以分压表示时，平衡转化率为：

$$x_e = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* p_{\text{O}_2}^*} \quad (6-13)$$

将式(6-10)代入式(6-13)可得：

$$x_e = \frac{K_P}{K_P + p_{\text{O}_2}^{*-0.5}} \quad (6-14)$$

设以 p 表示气体混合物的总压， a 、 b 为原始气体混合物中 SO_2 和 O_2 的浓度（体积%），当最初气体混合物为 100，反应达到平衡时被氧化的 SO_2 为 ax_e ，所消耗的氧为 $\frac{1}{2}ax_e$ ，剩余的氧量为 $b - \frac{1}{2}ax_e$ ，气体混合物总体积则为 $100 - \frac{1}{2}ax_e$ ，故平衡时氧的分压为：

$$p_{\text{O}_2}^* = p \frac{b - 0.5ax_e}{100 - 0.5ax_e} \quad (6-15)$$

将式(6-15)代入式(6-14)得：

$$x_e = \frac{K_P}{K_P + \sqrt{\frac{100 - 0.5ax_e}{p(b - 0.5ax_e)}}} \quad (6-16)$$

因为 K_P 是温度的函数，已知任何混合物的原始组成，求任何温度和任何压强下的平衡转化率都可采用上式。计算时需用试差法。表 6-1 为平衡转化率-总压-平衡温度的关系。

由式(6-16)可说明温度、压力以及原料气体混合物中氧及二氧化硫的浓度都影响平衡转化率。

(1) 温度 当温度降低，由式(6-11)可见 K_P 增大， x_e 增加。

表 6-1 平衡转化率-总压-平衡温度的关系

温 度/°C	各压强下的平衡转化率/%			
	0.1MPa	0.5MPa	1.0MPa	10.0MPa
400	99.2	99.6	99.7	99.9
450	97.5	98.9	99.2	99.7
500	93.5	96.9	97.8	99.3
550	85.6	92.8	94.8	98.3
600	73.7	85.8	89.4	96.3

(2) 压力 总压 p 增大, x_e 增加。

(3) 原料气组成 在相同温度和压力下, 焙烧的硫铁矿含硫量相同时, 若所用空气量不同, x_e 随气体混合物原始组成中 b (O_2 含量) 的增加和 a (SO_2 含量) 的降低而逐步增加。

焙烧不同含硫原料时所得的原料气不同, 平衡转化率也不同。

由上述讨论可知, 当原料气组成和总压一定时, 以平衡转化率 x_e 为纵坐标, 以温度 T 为横坐标, 即可得到 x_e-T 的一根曲线, 此线称为平衡线, 如图 6-9 所示。

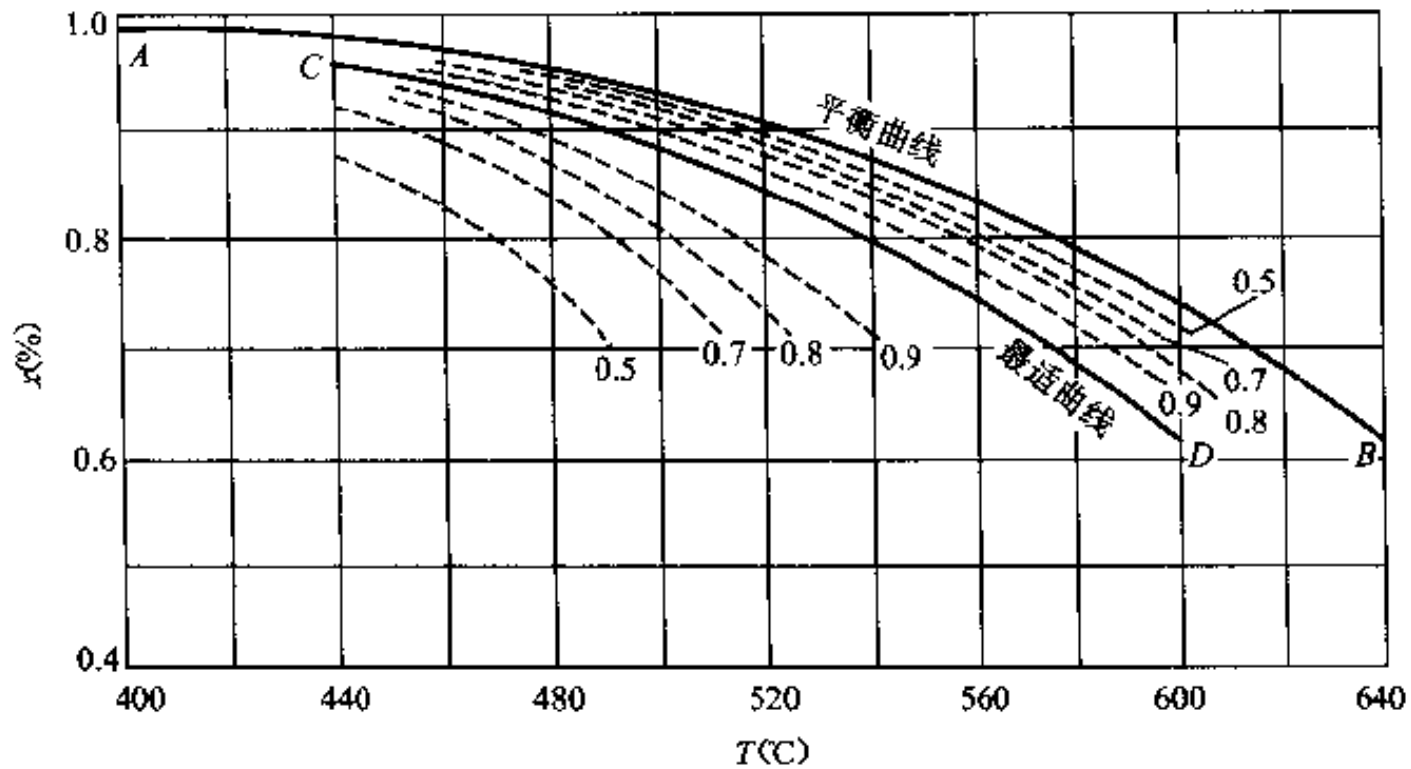
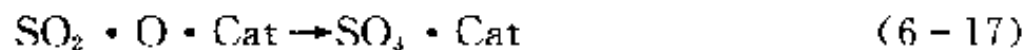


图 6-9 温度与转化率的关系图

B. 转化反应速度

二氧化硫催化氧化过程的反应机理, 目前尚无定论。根据气-固相催化反应理论, 一般可以认为是按以下几个步骤来进行的:

- (1) 氧分子被催化剂表面吸附, 氧分子中原子间的化学键被破坏;
- (2) 被氧覆盖的催化剂表面吸附二氧化硫分子;
- (3) 催化剂表面吸附态的二氧化硫分子和氧原子进行表面反应, 形成了吸附态的三氧化硫;



- (4) 表面上所生成的吸附态三氧化硫进行脱附。

在以上四步中, 对钒催化剂, 有人认为以第一步为最慢, 所以氧的吸附是过程的控制阶段。

SO_2 转化反应速度, 在 $360^\circ C \sim 450^\circ C$ 范围内, 可用卡尔德贝克式表示之:

$$r = \frac{dp_{\text{SO}_3}}{dt} = k_1 \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^{1/2}} - k_2 \frac{p_{\text{SO}_3} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{SO}_2}^{1/2}} \quad (6-18)$$

式中 r —— SO_3 的生成速度；

k_1 ——生成 SO_3 的正反应速度的速度常数；

k_2 —— SO_3 分解的逆反应速度的速度常数。

向德辉提出的转化反应速度可表示为：

$$r = \frac{dp_{\text{SO}_3}}{dt} = k_1 p_{\text{O}_2} \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2} + 0.8 p_{\text{SO}_3}} \right) \left(1 - \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{K_P^2 p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} \right) \quad (6-19)$$

式中 K_P 如式(6-10)所示

在国内催化剂上,以转化率 x 表示时,上式变为：

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{1-x}{1-0.2x} \right) (b-0.5ax) \left[1 - \frac{x^2}{K_P^2 (1-x)^2 (b-0.5ax)} \right] \quad (6-20)$$

由实验数值可计算得到某一转化率时,速度常数出现一转折点,一般低于转化点温度时,正反应活化能为 209kJ/mol ,高于转折点温度时,正反应活化能约为 92kJ/mol 。由此说明,温度低时,反应速率受到很大的抑制。

二氧化硫转化反应是一个可逆放热反应,当气体的初始组成、压力、催化剂的性质一定时,在任何一个转化率下,瞬时反应速度随温度的升高首先是增加,达到某一极大值后,随着温度的继续升高而逐渐降低。反应速度达到最大值的温度称为最适宜温度,或称最佳温度。

图 6-10 是某钒催化剂上二氧化硫反应速度与温度及转化率的关系。由式(6-10)可见,温度低时, k_1 值小;温度高时, K_P 值小。因此在各不同二氧化硫转化率 x 时,反应有一最适宜温度。

对某一反应气体混合物组成,在最适宜温度时反应速度达极大值,即 $r = k_1 f_1(y) - k_2 f_2(y)$ 的一阶导数为零：

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_y = 0 \quad (6-21)$$

将 r 对 T 求导,以 T_m 表示最适宜温度,可得：

$$T_m = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}} \quad (6-22)$$

式中 T_m ——最适宜温度, K;

T_e ——平衡温度, K。

式(6-22)表示同一转化率下最适宜温度与平衡温度之间的关系。对 S101 催化剂,最适宜温度可用下式计算：

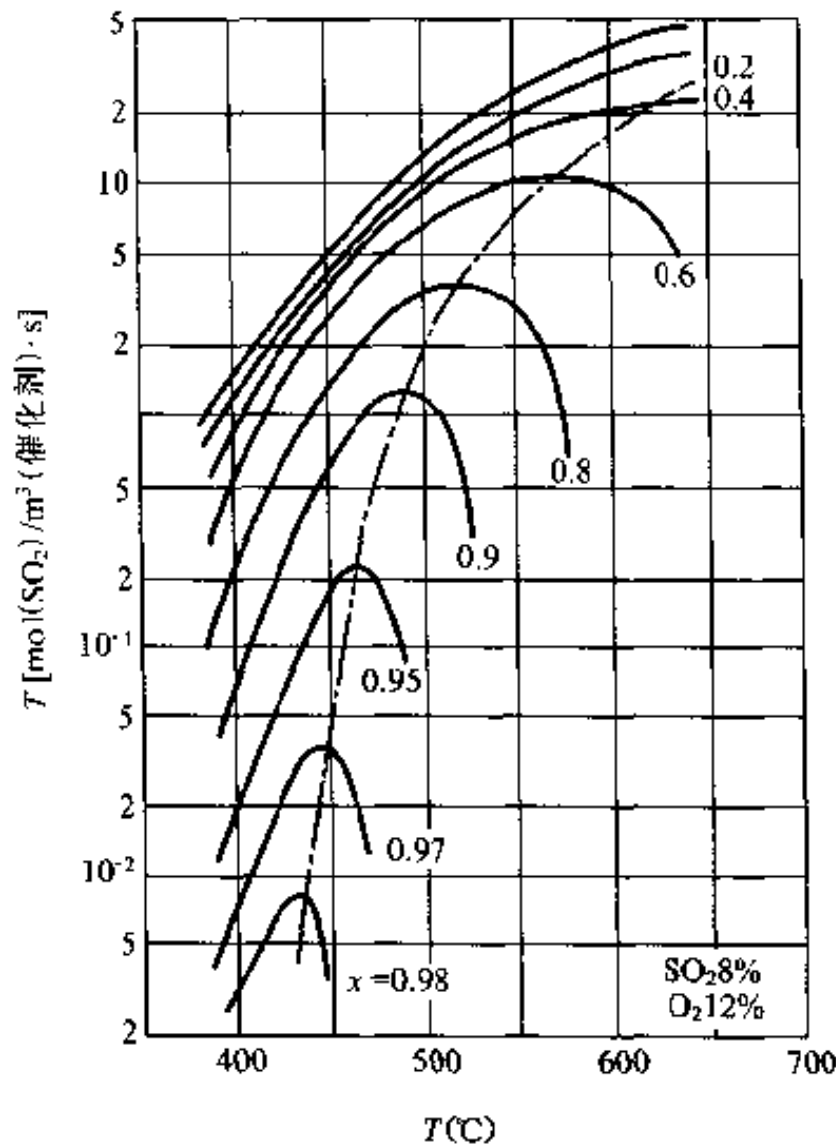


图 6-10 反应速度温度的关系

$$T_m = \frac{4905}{\lg \left[\frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{b-0.5ax}{100-0.5ax}}} \right]^{+4.937}} \quad (6-23)$$

对硫铁矿,最适宜温度与转化率的关系如表 6-2 和图 6-9 所示。

表 6-2 硫铁矿炉气的最适宜温度(°C)

炉气中含量(%)		SO ₂ 转化率(%)				
SO ₂	O ₂	60	80	90	95	97
5	13.9	616	550	504	465	441
7	11.0	604	540	494	456	431
9	8.1	589	523	478	442	417

平衡曲线是理论上可能达到的最大转化率曲线,而最适宜温度线是反应能以最快速度进行的曲线。因此反应应尽可能沿着最适宜温度线进行。一般反应

初期,转化率较低,反应可在较高的温度下进行。在反应后期,转化率较高时应在较低温度下进行。实际生产过程不可能完全沿着最适宜温度操作,往往是在该曲线附近操作。

(3) 催化剂

工业上最早使用铂催化剂,但铂催化剂十分容易中毒且价格昂贵,到 20 世纪 30 年代钒催化剂开始代替铂催化剂,现今世界上几乎所有的接触法硫酸厂都使用钒催化剂。

钒催化剂是以五氧化二钒作为主要活性组分,以碱金属(主要是钾)的硫酸盐类作为助催化剂,以硅胶、硅胶土、硅酸铝等作载体的多组分催化剂。其中含 V_2O_5 5%~9%, K_2O 9%~13%, SiO_2 50%~70%, 产品呈圆柱形、环形、片状和球形。

国产钒催化剂的基本性能已达到国际先进水平,我国生产的钒催化剂型号有 S101、S102、S105-109。S101 是国内广泛使用的中温钒催化剂;S102 是环状催化剂;S105-109 是低温钒催化剂。其中 S101、S102 的起燃温度为 390°C ~ 400°C , S105-109 为 365°C ~ 375°C 。S101、S102 的耐热温度为 600°C , S105 为 550°C 。催化剂的寿命为 5~10 年。

砷和硒的氧化物、氟化氢等物质均会使触媒中毒,从而使触媒的活性或强度降低。低于 400°C 的水蒸气会与 SO_3 生成酸雾,使钒触媒丧失活性。因此,硫酸生产中要严格控制炉气中杂质的含量,使其达到规定的指标。

6.3.3.2 工艺流程

以硫铁矿为原料的制酸过程中,两次转化、两次吸收流程是硫酸厂典型的转

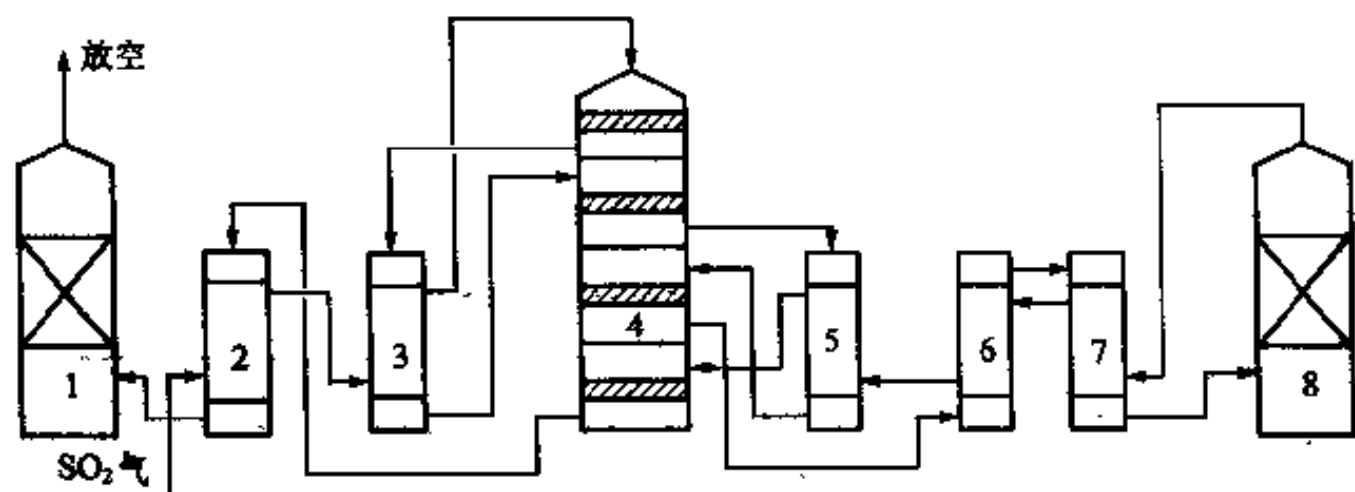


图 6-11 3+1 四段两次转化, IV、I—III、II 换热流程(硫铁矿原料制酸)

1—第二吸收塔;2—第IV换热器;3—第I换热器;4—转化器;

5—第II换热器;6—第III换热器;7—换热器;8—第一吸收塔

化工艺流程,如图 6-11 所示。图中 3+1 四段两次转化是指转化器为四段催化

剂床层,其中 I~III 段为第一次转化,IV 段为第二次转化。IV、I~III、II 换热流程是指第一次转化前含 SO_2 气体通过换热器次序为第 IV 换热器(指冷却从第 IV 段催化剂床出来的转化气用的换热器),第 I 换热器。第二次转化前含 SO_2 气体通过换热器次序为:第 III 换热器,第 II 换热器。

原料气经湿法净化系统后降温至 40°C 左右,因此在进入转化器之前,必须通过换热器,以转化反应后的热气体间接加热至反应所需温度,即钒催化剂的起燃温度(通常略高于 400°C),再进入转化器。二氧化硫经氧化反应放出热量,使催化剂层的温度升高,二氧化硫的平衡转化率随之降低,如温度超过 650°C ,将使催化剂损坏。为此,将转化器分成 3~5 层,层间进行间接或直接冷却,使每一催化剂层保持适宜反应温度,以同时获得较高转化率和较快的反应速度。

工业上,二氧化硫转化器型式如下。

(1) 多段间接换热式 这时反应过程是与换热过程交替进行的。炉气进入固定床中进行绝热反应,温度升高到一定程度后,即离开催化剂床层进行绝热反应。每进行这样一次称为一段,为了达到较高的最终转化率,必须采用多段转化。两段床层间的换热通常是在列管式换热器中进行。

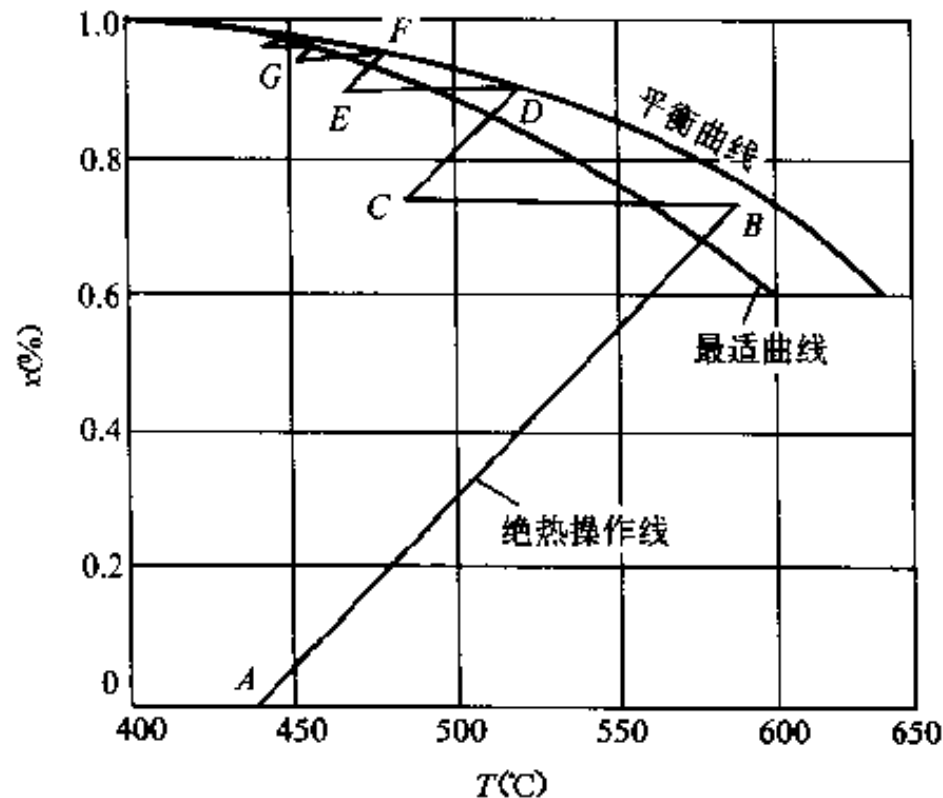


图 6-12 多段间接换热式反应过程的 $T-x$ 图

图 6-12 为多段间接换热式转化器及其操作状况图。图中 AB 是第一段绝热操作过程中主要反应组分的转化率 x 与温度 T 的关系,称为绝热操作线。CD 及 EF 分别是第二及第三段的绝热操作线。冷却线 BC 及 DE 与温度轴平衡,表示间接换热过程中只有温度变化而无混合气体的组成变化,离开第一、第二和第三段的热气体都用来预热原料气。离开第四段的热气体在床层外换热器

中加热进入系统的冷原料气,因此离开换热器的转化气温度决定于整个催化床及换热系统的热量衡算。

由图 6-12 可见,各段操作过程与最适宜温度线的偏离程度不同,因此达到同样最终转化率所耗用的催化剂数量也不同,各段转化率根据理论计算如表 6-3 所示。

表 6-3 四段转化器各段 T-X 的适宜分配

原料气组成:SO₂7%,O₂11%

生产能力:1 000t/d(100% H₂SO₄)

段 数	温 度(°C)		转化率(%)	催化剂量(m ³)
	进 口	出 口		
1	435	575	70	37.0
2	450	490	90	45.0
3	435	448	96.5	64.0
4	433	436	98.0	80.0

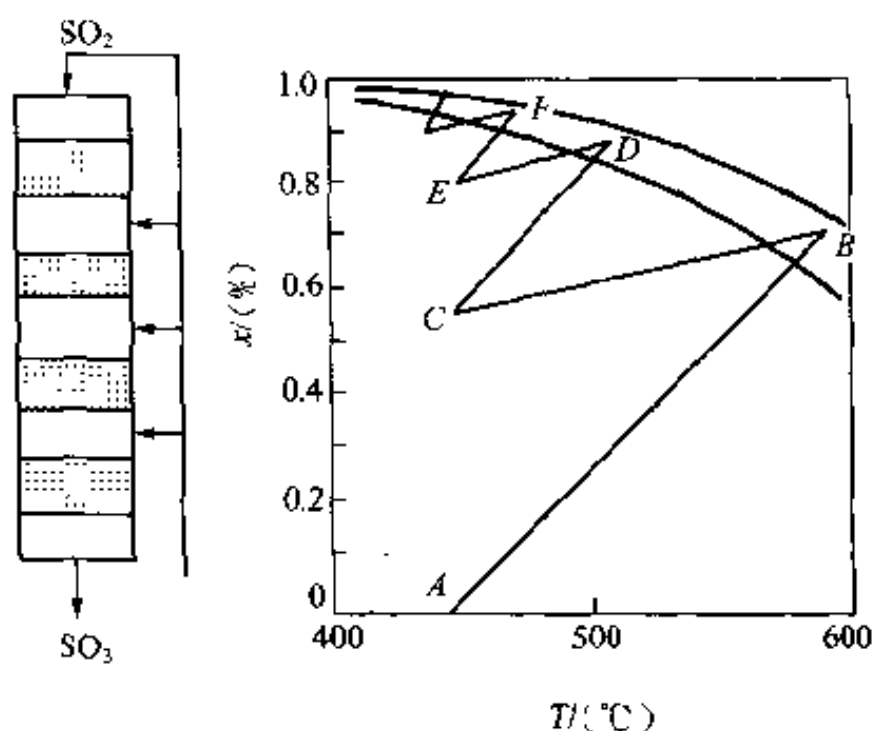
第一段催化剂虽然是在偏离最适宜温度曲线很远的绝热条件下进行的,但由于反应初期炉气的反应组分浓度高,反应速度快,对整个催化过程催化剂用量影响很小,一般第一段转化率达到 70%,需要的催化剂量约占总量的 1/5~1/6 左右。

多段间接换热式的催化剂用量与段数有关,若以三段转化所需的催化剂量为 1,四段转化为 0.85,五段转化为 0.80,四段转化与五段转化的催化剂用量相差较少,但段数过多时流程和设备复杂,所以工业上一般不超过五段,我国采用较多的是四段。

(2) 多段直接换热式(冷激式)

这是在每段之间直接补加冷炉气或冷空气使其降温,图 6-13 为三段原料气(炉气)冷激式转化器及其操作状况图。图中 AB、CD 及 EF 分别为第一、第二及第三段的绝热操作线。BC 及 DE 为段间冷激线,它们都不与温度轴平行,表示冷激过程中气体的组成发生变化,这并不是因为冷激过程中存在化学反应,而是由于部分反应后的气体与新鲜原料气混合后,改变了反应物与产物的比例,从而降低了反应物的反应率。值得注意的是,原料气冷激式反应器各段进口气体的初始组成第一段进口气体的初始组成相近,因此当组成变化并不太大时,一般各段绝热操作线(AB、CD 及 EF)的斜率相同。

通过炉气冷激式和间接换热式的操作与计算表明,在达到相同转化率的情况下,炉气冷激式需要较多的催化剂用量。例如转化率为 90% 时,催化剂要较间接换热式多 1.5 倍;转化率为 96% 时,多 2.6 倍。由此说明,工业生产中,炉

图 6-13 四段炉气冷激 $T-x$ 图

气冷激式采用的段数越多,或冷激式的段数越靠后部,床层增加的催化剂量也越多。通常在四段转化器中,只有第一段与第二段之间采用冷激,而其它几段仍采用间接换热的方法进行降温。采用冷激式反应器,虽然催化剂用量要比间接式多一些,但可以节省换热面积。

为提高转化率及减少尾气中二氧化硫的量。20世纪60年代后期工业上采用两次转化两次吸收流程(称为两转两吸),这是炉气通过前几段催化剂床层转化后送去第一次吸收,吸收掉三氧化硫的气体再送到其余段催化剂床层反应,然后送去进行第二次吸收(图6-11)。从平衡原理可知,由于三氧化硫量减少,平衡向右移动,因而提高了第二次转化的转化率,故总的转化率可达99.5%以上。两次转化与一次转化相比,其结果如表6-4所示。

表 6-4 两次转化与一次转化比较

	转化率(%)	催化剂量(L/tH ₂ SO ₄ /d)		转化器入口 SO ₃ (%)		尾气中 SO ₂ (mL/m ³)
		硫磺	硫铁矿	硫磺	硫铁矿	
一次转化	97~98	160~180	190~220	8.5~9.5	7.5~8.5	1500~2500
二次转化	99.5~99.8	140~160	170~190	9.5~10.5	9.0~10.0	200~500

由此可见,两转两吸流程优点是转化率提高,催化剂用量减少,可采用较高的二氧化硫浓度的炉气,减少了尾气污染。但采用两转两吸的关键是保持热量平衡,为了使第一次吸收后的温度由100℃左右升到转化温度420℃,就需要较多的换热面积,才能满足热平衡的要求。

图6-14为硫磺制酸的两转两吸流程。与硫铁矿制酸过程相比,转化与吸

收工序是相同的,但由于没有净化工序,所以过程简单。

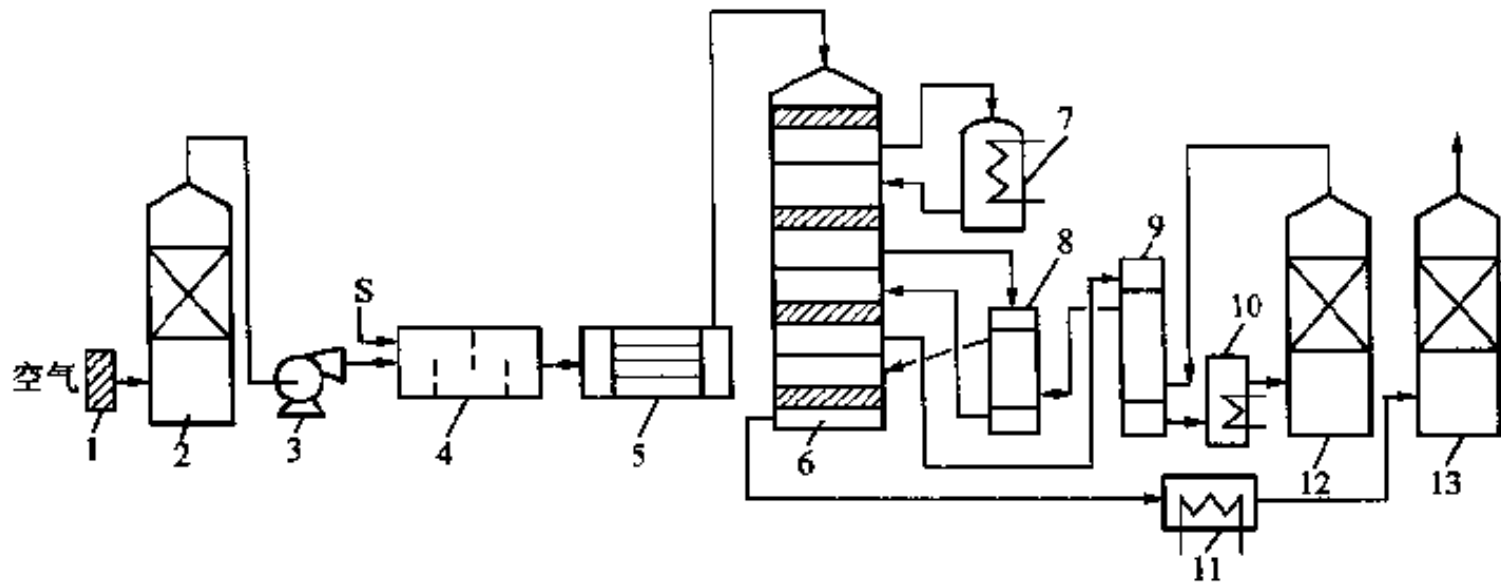
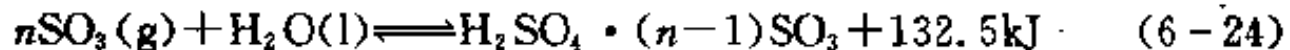


图 6-14 硫磺制酸 3+1 两次转化流程

1—空气过滤器;2—干燥塔;3—鼓风机;4—焚硫炉;5—废热锅炉;6—转化器;
7—蒸汽过热器;8,9—换热器;10,11—省煤器;12—第一吸收塔;13—最终吸收塔

6.3.4 吸收

三氧化硫制取硫酸的过程是一个吸收过程,其中发烟硫酸吸收三氧化硫为物理吸收,而硫酸水溶液吸收三氧化硫为化学吸收过程。习惯上,均称为三氧化硫吸收。



从三氧化硫吸收反应式中可以看出,吸收三氧化硫似乎可以用水,同时三氧化硫又能溶解在任何浓度的硫酸水溶液中。因此,从单纯完成化学反应的角度来看,水和任何浓度的硫酸,都可以作为三氧化硫的吸收剂,但是从生产角度看,为了使三氧化硫的吸收快而且完全,又为避免生成或尽量少生成酸雾,并得到一定浓度的硫酸成品,所以工业上不适宜使用水或稀硫酸为吸收剂。

A. 吸收工艺条件

1) 硫酸浓度

为了不使三氧化硫在吸收过程中变成酸雾,应该采用液面上水汽分压最小的硫酸,又为了使三氧化硫尽可能吸收得干净,还应采用液面上三氧化硫蒸汽分压小的硫酸。

图 6-15 表示三氧化硫吸收率和硫酸浓度及温度的关系。由图可见,98.3%硫酸的吸收率最高。此外,从不同温度下各种酸浓度下 SO_3 的蒸汽压和水蒸气压数据可知,浓度低于 98.3% 的硫酸,液面上虽没有 SO_3 ,但有水汽,浓度越低水汽越多。浓度高于 98.3% 的硫酸液面上,虽没有水汽,但有 SO_3 蒸汽,

浓度越高, SO_3 越多。只有在 98.3% 的硫酸液面上水汽和 SO_3 蒸汽都极小, 实际上可以看成几乎近于零, 也即蒸汽压最小, 是最理想的三氧化硫吸收剂。当用 98.3% 硫酸吸收 SO_3 时, 只要气体本身是经过干燥的, 就不会产生酸雾, 在良好的操作条件下吸收率可以达到 99.95% 以上。

2) 吸收酸的温度

对吸收过程而言, 一般温度低有利于吸收。影响吸收率的主要因素是酸温和气温。

在进塔气体条件不变的情况下, 随着酸温的升高, SO_3 水蒸气和硫酸蒸汽的平衡分压增加, 因此推动力降低, 从而导致吸收率的降低。为了有较高的吸收率, 酸温应低一些。以 98.3% 酸为例, 当吸收塔进口的气体为 4kPa(表压), 酸温为 60℃ 时, 吸收后尾气中的 SO_3 含量为 1×10^{-5} % (体积)。

在一般液体吸收气体过程中, 气体温度对吸收过程的影响居于次要地位, 并且总是温度越低越好。但是在以硫铁矿为原料的接触法制酸的三氧化硫吸收中, 气体的温度却有着特殊的影响, 和一般的吸收过程不同, 不是要求气体温度越低越好, 而是不希望过低, 这是由于:

(1) 生产条件下, 进塔气体不是绝对干燥的, 一般都含有一定量的水分(规定 $< 0.1 \text{g/m}^3$ (STP)), 如果由于炉气温度或酸温低于露点(表 6-5), 就会产生酸雾, 引起吸收率下降, 并造成烟害和腐蚀设备;

表 6-5 不同浓度 SO_3 炉气的硫酸露点

干燥后的炉气含水量 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (STP))	露 点 (°C)		
	$\text{SO}_3 \%$ = 5	$\text{SO}_3 \%$ = 7	$\text{SO}_3 \%$ = 9
0.1	105	110	115

(2) 在温度过低时, 需增加气体及循环吸收酸的冷却设备和动力设备。

目前各生产厂进塔气体温度多数控制在 160℃ 左右, 而出塔气体温度为 65℃ 左右。进塔酸温控制在 60℃ 左右, 在吸收中, 由于吸收反应放热, 而使出塔酸温高于进塔酸温, 一般为 80℃ 左右, 所以为防止酸温升高而使吸收率下降, 进

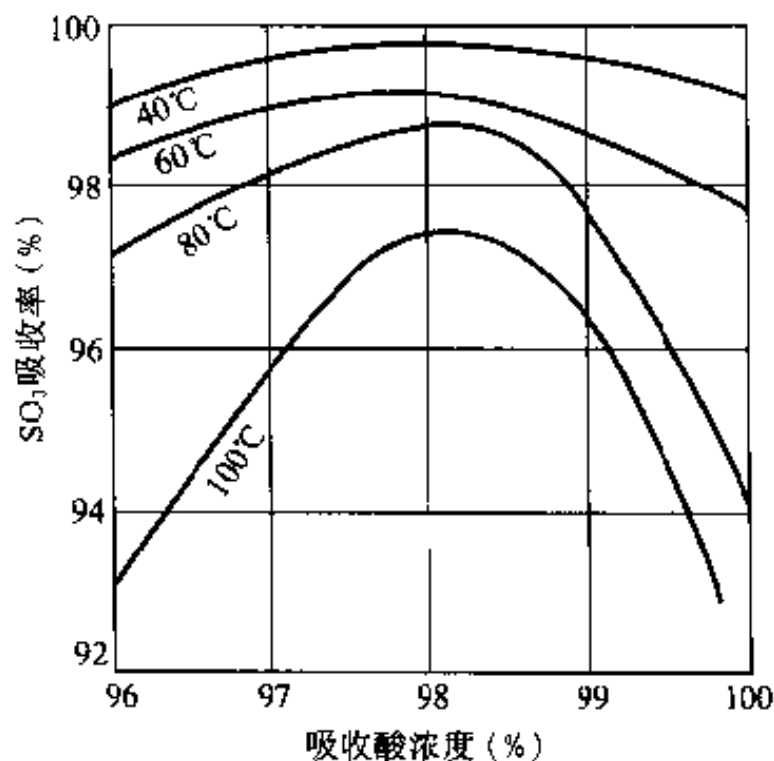


图 6-15 三氧化硫被浓硫酸吸收的吸收率

塔酸温应通过冷却器降温。

近年来,为合理利用余热,在不降低吸收率的条件下,已将进塔气体温度提高到 $200^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$,即所谓高温吸收工艺,此工艺的特点为:①提高吸收率;②省掉 SO_3 冷却器及减少浓酸的冷却面积,从而降低能耗;③由于提高了进塔气温和吸收酸温,有利于解决两次转化的热平衡问题。因此,随着两次转化技术的应用,高温吸收工艺将逐步广泛采用。但由于高温时硫酸腐蚀加强,因而对设备材质要求也相应提高。

B. 串酸流程

在硫酸生产中,经净化工段后原料气含有水分,在使原料气中水分达到规定指标,常采用浓硫酸进行干燥,由于干燥与吸收均采用浓硫酸作为吸收剂,同时由于水平衡的需要,干燥酸(93%)和吸收酸(98%)必须进行相互串酸,所以常采用 SO_2 炉气干燥与 SO_3 吸收的串酸流程。

干燥塔与吸收塔之间的相互串酸一般有两种流程:①泵前冷却溢流串酸流程;②泵后冷却串酸流程。两种流程在串酸上是一样的,但在喷洒或排管冷却器时,主要用第一种方法。如果浓酸的冷却采用阳极保护酸冷却器或板式酸冷却器时,常用第二种方法,如图 6-16。

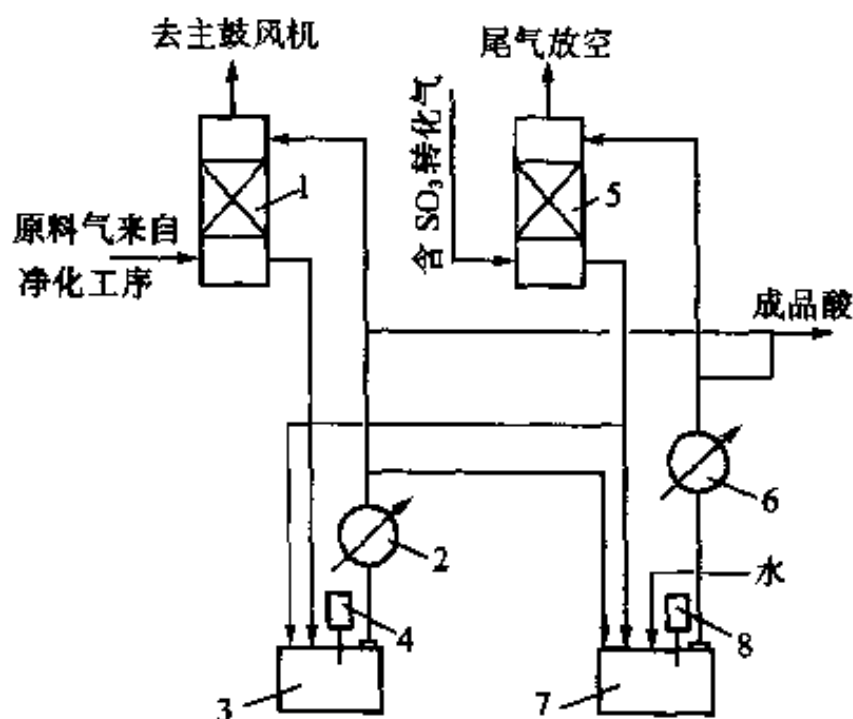


图 6-16 干燥塔,吸收塔之间串酸流程图之二

1—干燥塔;2,6—酸冷却器;3,7—酸循环槽;4,8—浓酸泵;5—吸收塔

三氧化硫吸收通常在填料塔中进行,这是一个非等温吸收过程,为了较完全地吸收三氧化硫,必须有足够数量的循环酸为吸收剂,一般生产厂采用的喷淋密度为 $12 \sim 16 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。吸收液经换热器冷却,以移去吸收过程中的热量,然后大部分循环返回塔顶作吸收剂,少量作产品排出。

6.4 非稳态 SO_2 转化技术

6.4.1 概述

传统硫酸工艺进入转化器的 SO_2 浓度,一转一吸流程要求进气浓度大于 4.5%,两转两吸则要求 SO_2 浓度大于 6%。对于低浓度,且波动大的烟气要维持稳态 SO_2 转化,不仅换热器的面积需要增加,同时还要考虑外界提供能量。一般工厂都在转化器处设置有电炉,以防垮温,造成反应器熄火。

在有色金属冶炼厂中,除新建的闪速炉及富氧冶炼烟气 SO_2 浓度可以大于 7%以外,其余均较低,如铜冶炼烟气中 SO_2 浓度为 1%~5%。此外由于冶炼特点,冶炼烟气中 SO_2 浓度波动很大。

SO_2 转化是一个可逆的放热反应,通常反应时,放出的热量能提供原料气的预热(转化工段 SO_2 原料气 SO_3 转化气之间的温差)、补偿反应器及换热器的热损失,也即反应器可以维持自热操作。当转化器进气浓度过低时,则转化系统很难维持自热操作。为解决此技术难关,开发了非稳态 SO_2 转化技术。

6.4.2 工作原理

非稳态 SO_2 转化器是一种进气方向周期性变换的固定床反应器,如图

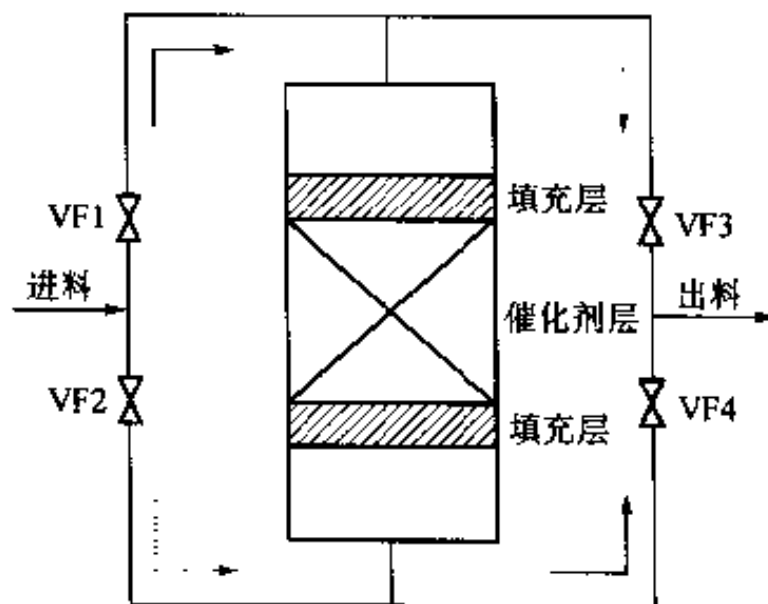


图 6-17 非稳态转化器结构示意图(绝热式,第一代结构)

6-17所示。由图可知,通过换向阀,使阀 1 至阀 4 进行定时的启闭,以实现反应气体流向的自动变换,阀 1、阀 4 开启时,阀 2、阀 3 关闭。反应原料气通过阀 1,然后由上而下通过转化器,再通过阀 4 流出。反之阀 2、阀 3 开启,阀 1、阀 4 关闭,反应原料通过阀 2,然后由下而上通过转换器,再通过阀 3 流出。如此周期

性变换,来进行非稳态 SO_2 转化反应。

在转化器启动之前,首先将空气通过开工炉加热,然后将催化剂床层预热至所需温度,再通过原料气进行转化反应。由于原料气的温度低于催化剂的起燃温度,在床层进口段的反应原料通过催化剂的预热,提高了温度,当其达到催化剂的起燃温度后,原料气中的 SO_2 立即发生反应,并放出反应热,从而导致催化剂床层的温度升高。温度升高的程度主要由空速和反应原料气中 SO_2 浓度决定。由于原料气与催化剂床层之间的气固传热作用,反应区沿着气流方向向下游方向移动,并使整个催化剂床层的进口端温度降低,而出口端的温度升高,经过一定时间(称为半周期)后,反应区可能接近出口端,此时经计算机控制,切换阀门,使反应气反向进入,从而在催化剂床层中形成了一个沿气流方向移动的反应区,由于此时在催化剂床层中的气流方向与前述的相反,因而将其称为反向移动反应区。在反向移动反应区内使 SO_2 转化,并由于气固之间的传热作用,因而同样可使整个催化剂床层的进口端处温度降低,而出口端处温度升高,所以经一定时间操作后,通过阀门切换,又改为初始状况的流动方向。通过若干次流向的自动切换,床层会形成一个周期性变化的温度分布,转化器处于稳定的非稳态操作状态,如图 6-18 所示。

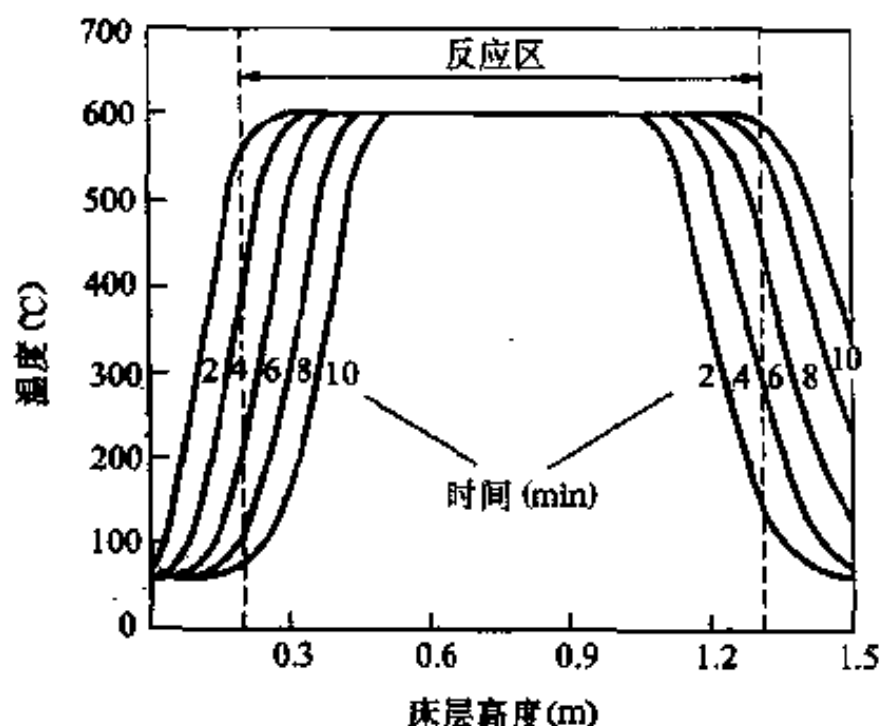


图 6-18 单段绝热式非稳态转化器半个周期内的温度分布
($u=0.3\text{m/s}$, 换向时间=20min)

6.4.3 转化器

非稳态 SO_2 转化反应器的优点是:①反应器中的催化剂具备有催化反应和蓄热换热双重功能,对于一个放热的反应系统,不需要外加换热器便可实现自热

操作,因此可节省投资和能耗;②可以实现室温进料进行气固相催化反应;③反应器的操作弹性较大,尤其对低浓度的冶炼烟气有效,因此具有较好的应用前景。

转化器有绝热式(如图 6-17),换热式(在两固定床之间设置换热器),冷激式等。

6.4.4 非稳态 SO_2 转化工艺

对铅冶炼烟气治理的非稳态 SO_2 转化技术其制酸工艺流程如图 6-19 所示。由图可见,整个工艺流程是由气体净化、转化及吸收工段组成的。

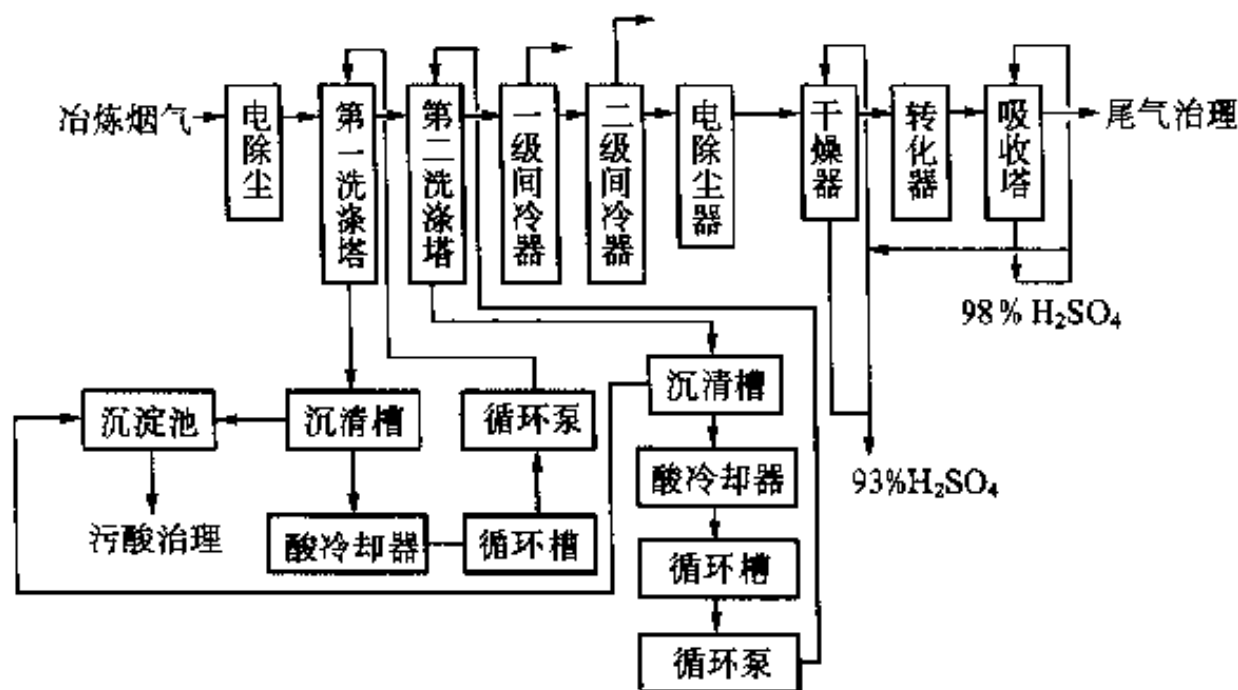


图 6-19 铅冶炼烟气制酸工艺流程

6.5 硫酸厂尾气处理

硫酸厂一转一吸工艺,转化率为 95%~96%;两转两吸工艺转化率可达 99.5%。因此一转一吸工艺不能达到允许的排放标准,而两转两吸流程若设计合理,尾气中 SO_2 浓度一般可低于 $300\text{mL}/\text{m}^3$ 以下,可以直接排放。因此,对不符合排放标准的尾气应予以处理,通常,采用两转两吸加尾气处理流程。

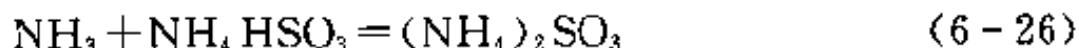
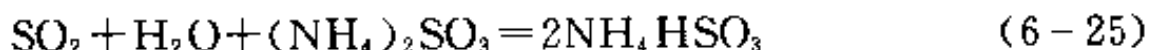
从硫酸厂尾气中回收 SO_2 的方法很多,但经济合理并经长期运转操作的,以氨法应用最为广泛。

6.5.1 基本原理

氨法回收低浓度 SO_2 可由吸收和酸解两部分构成。

1) 吸收部分

吸收过程的化学反应如下：

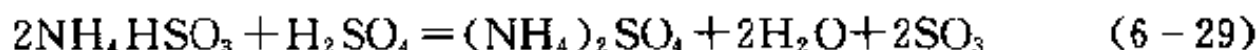


开始吸收时,将氨水或气态氨制成的氨水溶液吸收 SO_2 生成亚硫酸氢铵,然后亚硫酸氢铵与氨水或气氨反应生成亚硫酸铵。因此,实际上吸收剂是亚硫酸铵-亚硫酸氢铵溶液,亚硫酸铵对 SO_2 有很好的吸收能力,所以是有效的吸收剂。吸收过程是按式(6-25)进行的。

吸收反应后生成的亚硫酸铵-亚硫酸氢铵溶液,由于亚硫酸氢铵的生成,降低了吸收能力。为了维持吸收液的吸收能力,需要补充氨水或气氨,使部分亚硫酸氢铵转变成亚硫酸铵,如式(6-26)所示。

2) 酸解部分

将吸收液中一部分亚硫酸铵-亚硫酸氢铵溶液(相当于吸收 SO_2 的量)用浓硫酸分解,则可得到硫酸铵和含水蒸气的 SO_2 。



硫酸铵溶液可用于制取固体硫酸铵,而 SO_2 则送至制酸装置制酸。

6.5.2 硫铵法

传统的氨酸法虽能生产硫铵,还可生产液态 SO_2 。但为了使亚盐分解,浓硫酸加入量比理论用量大 30%~50%,因而造成硫酸与氨的消耗量增大,同时硫铵的产量也增大,所以工艺过程并不合理。而硫铵法由于采取了加热酸解液,并用空气气提 SO_2 的方法,硫酸用量一般只需比理论量过量 3%~5%。

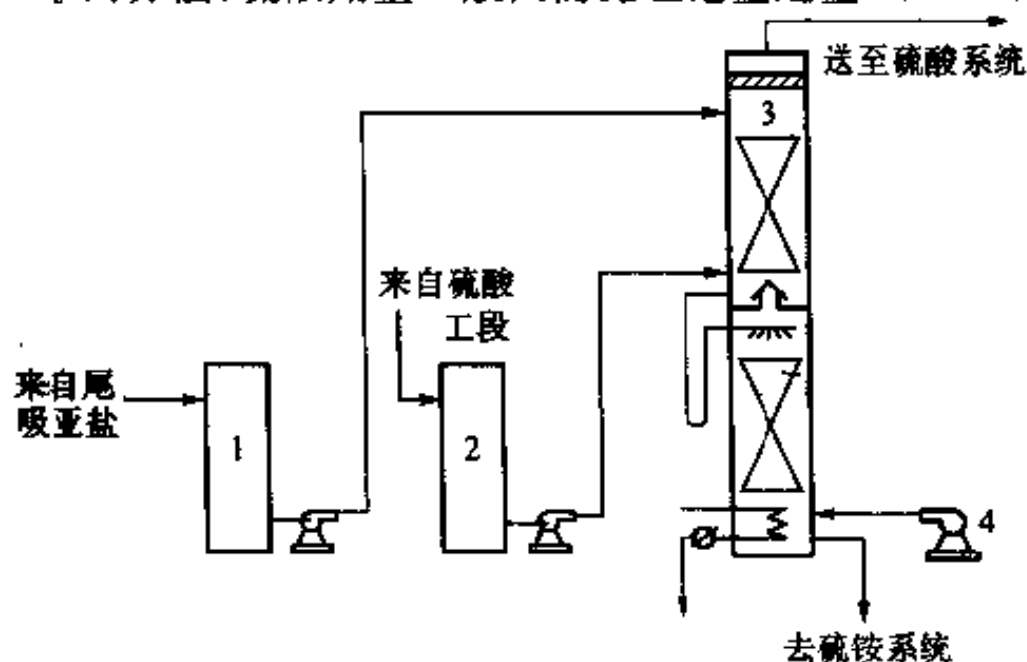


图 6-20 硫铵法的工艺流程图(酸解部分)

1—亚盐储槽;2—硫酸储槽;3—酸解塔;4—鼓风机

硫铵法(酸解部分)的工艺流程如图 6-20 所示。来自尾吸的亚盐,由泵送至塔顶,以控制塔顶 SO_2 的温度,使其不超过 40°C 。亚盐通过填料后与硫酸接触,生成 SO_2 上升,然后溶液流至塔下段填料进一步酸解,并用空气进行气提,塔下部通入蒸汽进行间接加热,使溶液温度控制在 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 。酸解后的硫酸铵溶液送至制固体硫酸铵系统。而含水的 SO_2 气体则可进入硫酸系统的干燥塔。

参 考 文 献

- 1 汤桂华. 硫酸. 北京:化学工业出版社,1999
- 2 陈五平. 无机化工工艺学(第三版,中册). 北京:化学工业出版社,2001
- 3 刘少武. 硫酸生产技术. 南京:东南大学出版社,1993
- 4 (日)硫酸协会编辑委员会编,张弦等译. 硫酸手册. 北京:化学工业出版社,1982
- 5 肖文德,吴志泉. 二氧化硫脱除与回收. 北京:化学工业出版社,2001
- 6 中国环境科学学会. 燃煤烟气脱硫技术. 青岛,1998
- 7 袁渭康,肖文德. SO_2 废气回收和资源化. 引自中国工程院版. 1999/2000 中国科学技术前沿. 北京:高等教育出版社,2000
- 8 大会发言汇编—中国二氧化硫污染治理技术国际会议. 北京:1992.12. 中国国家环境保护总局

7

纯碱

纯碱化学名为碳酸钠(Na_2CO_3),也称苏打或碱灰,是重要的化工原料,在国民经济中占有重要地位。

纯的无水碳酸钠为白色细粒结晶粉末,相对密度为2.533,熔点为851℃,易溶于水。工业产品纯度在99%左右,依颗粒大小、堆积密度的不同,可分为超轻质纯碱、轻质纯碱和重质纯碱,其堆积密度(t/m^3)分别为0.33~0.44,0.45~0.69,0.8~1.1。

纯碱主要用于生产玻璃,如平板玻璃、光学玻璃等;在化学工业中,用于制取钠盐、金属碳酸盐、漂白粉、填料、催化剂及染料;在冶金工业中用于选矿等;在陶瓷工业中用于制取耐火材料和釉。此外,工业气体脱硫,工业水处理、金属去脂、纤维素和纸的生产、肥皂制造等也需要纯碱。

7.1 纯碱的生产方法

纯碱的生产方法主要有索尔维法、侯氏制碱法和天然碱加工法。

7.1.1 索尔维法

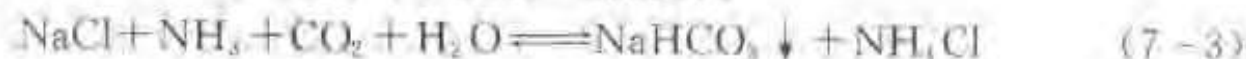
索尔维法,又称氨碱法,是纯碱生产的最主要方法。该法以食盐、石灰石为原料,借氨的媒介作用,经石灰石煅烧、盐水精制、吸氨、碳酸化、碳酸氢钠过滤、煅烧、母液蒸馏等工序制得纯碱。其生产工艺流程如图7-1所示。

氨碱法生产过程主要工序的基本化学反应如下:

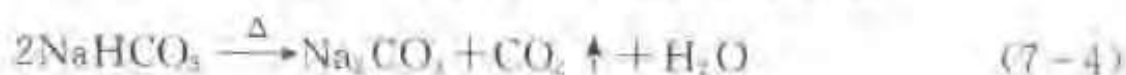
(1) 石灰石煅烧及石灰乳的制备:



(2) 盐水吸氨、碳酸化,生成碳酸氢钠和氯化铵:



(3) 碳酸氢钠(重碱)煅烧制得纯碱,分解出二氧化碳循环使用:



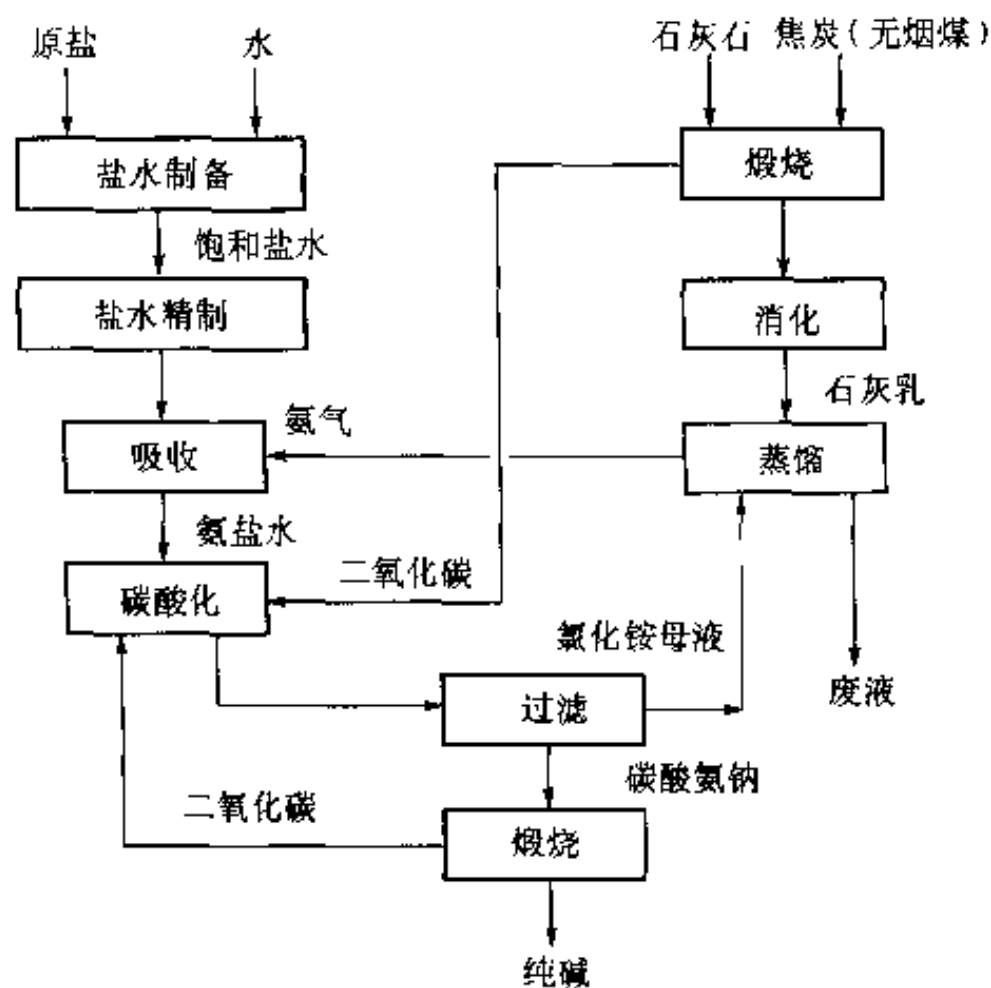
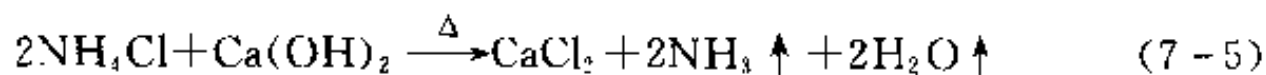


图 7-1 氨碱法生产工艺流程图示意图

(4) 氯化铵母液加石灰乳蒸馏, 回收氨:



因此, 氨碱法是以二氧化碳、氨与氯化钠水溶液反应生成碳酸氢钠和氯化铵, 将碳酸氢钠结晶煅烧制得纯碱; 氯化铵母液加石灰乳蒸馏回收氨循环使用。

氨碱法具有原料易得, 价格低廉, 生产连续, 产品纯度高(含碳酸钠 98.5% 以上), 并能大规模工业生产等优点。所以自 1861 年投入生产后取代了吕布兰法, 并一直被广泛采用至今已一百多年。但此法存在两个主要缺点: ①氯化钠的利用率低。氯化钠的转化率在理论上可以达到 84%, 实际生产中由于氯化钠在氨水中的溶解度和碳酸化反应速率的限制, 工业上一般只能达到 72%~76%, 且氯化钠仅利用了其中的部分钠离子, 而 24%~28% 的钠离子和全部的氯离子被废弃。氯化钠的总利用率还不到 30%。②废液的处理问题。每生产 1 吨纯碱约有 10m³ 左右的废液排出, 难以处理。因此, 氨碱法生产的纯碱成本还较高, 且不宜在内陆建厂。

7.1.2 联合制碱法

1942 年, 中国著名化学家侯德榜先生总结了国内外制碱的研究成果, 并结合自己多年的实践经验, 提出了比较完整的联合制碱流程, 科学地把合成氨工艺

与制碱工艺联合起来,同时生产纯碱和氯化铵,称“联合制碱法”,也称侯氏制碱法。1961年在大连建立了第一座联碱车间并在1964年通过了国家鉴定。近年来又先后建立了不少联碱厂,为中国纯碱工业的发展开辟了一条新途径,1984年以侯氏制碱法生产的纯碱占总量的44.6%,农用氯化铵产量居世界第一。

联合制碱法的流程如图7-2所示。此法分为两个过程:第一过程为生产纯碱的过程,简称制碱过程;第二过程为生产氯化铵的过程,简称制铵过程,两个过程构成一个循环系统。向循环系统中连续加入原料(氨、氯化钠、二氧化碳和水),就能不断地生产出纯碱和氯化铵。

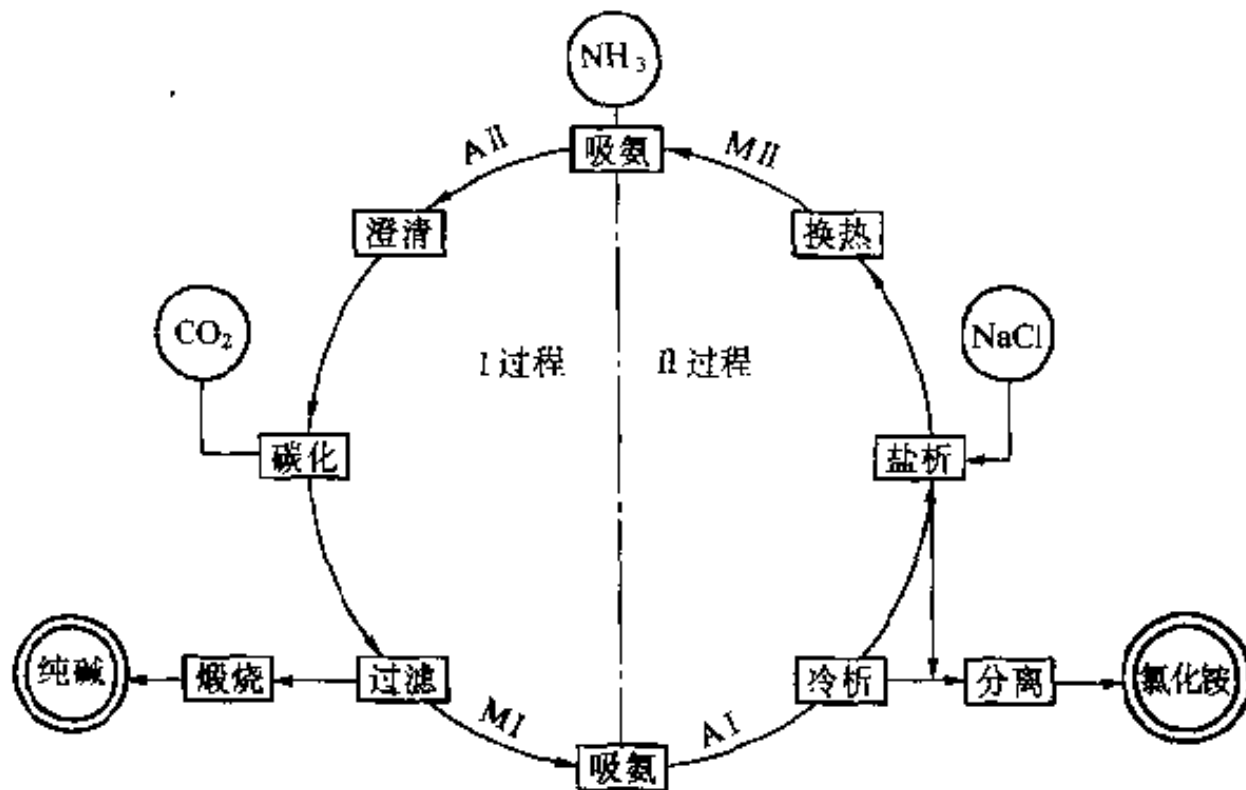


图 7-2 联合制碱示意图

制碱过程,与氨碱法相似。将母液II吸氨、碳酸化,使碳酸氢钠析出,过滤分离,再将碳酸氢钠煅烧制得纯碱。制铵过程是将母液I吸氨、降温并加入氯化钠,使氯化铵单独析出成为产品。目前广泛采用的联合制碱法是采用一次碳酸化、二次吸氨、一次加盐、冰机致冷的工艺流程。

联合制碱法与氨碱法比较,有下述优点:原料利用率高,由于生产1t纯碱的同时,副产1t氯化铵,所以食盐的利用率可高达95%以上;不需石灰石及焦炭,节约了原料、能量及运输等的消耗,使纯碱和氯化铵的产品成本比其他生产方法有大幅度的下降;纯碱部分不需要蒸氨塔、石灰窑、化灰机等笨重设备,缩短了流程,建厂投资可省四分之一;无大量废液、废渣排出,为各地建厂开辟了广阔的道路。

在联碱法生产中,设备腐蚀是一个主要问题。腐蚀不但影响产品质量,而且关系着设备使用寿命、钢材消耗、设备换修而影响生产及经济收益等各个方面。

因此,生产中的防腐措施,被视为纯碱工业中的重大技术问题之一。此外,联碱法设备生产强度比氨碱法低,氯化铵作为化肥在国外销售有限,所以国外联碱法应用尚少。

7.1.3 天然碱加工法

天然碱是制碳酸钠、碳酸氢钠和氢氧化钠的一种原料。我国天然碱矿多分布于内蒙、吉林、黑龙江、青海和宁夏等地,如河南吴越天然碱矿,吉林大布苏天然碱湖,内蒙查干诺尔碱资源较为丰富。其主要矿物为倍半碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或十水碱晶体($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)并伴生不同含量的 NaCl 和 Na_2SO_4 及其它杂质。天然碱加工方法如下。

1) 倍半碳酸钠法

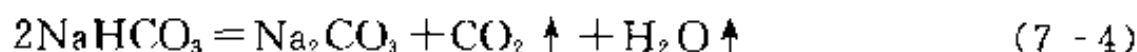
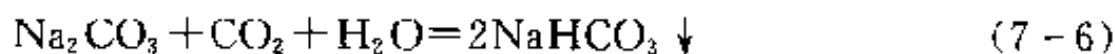
将倍半碳酸钠矿石经过粉碎、溶解、澄清、过滤、蒸发、结晶,然后分离出结晶 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,再燃烧、筛分而得碳酸钠产品。

2) 一水碳酸钠法

将倍半碳酸钠矿石经煅烧分解其中碳酸氢钠,然后溶解、澄清、压滤、蒸发而析出 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,再经脱水,干燥而得重质纯碱。

3) 碳化法

将十水碱晶体粉碎、溶解、澄清后进行碳酸化,然后过滤、干燥可得小苏打。如再经煅烧,又可看质量较高的轻质纯碱。其反应为:



我国天然碱资源丰富,但种类较多,成分复杂,所以具体加工方法,应视矿石品种而定。

7.2 联碱法生产原理

7.2.1 工艺流程

联合制碱法的特点是可以同时生产吨位基本相同的纯碱和氯化铵两种产品。工业上将过滤碳酸氢钠后的母液中氯化铵分离出来主要有两种方法,即热法(蒸发法)和冷法。热法是将过滤母液加热蒸馏脱除游离氨和二氧化碳,再加热蒸发析出氯化钠,分离氯化钠结晶后的母液经冷却降温析出氯化铵。由于热法制取氯化铵是在高温、高浓度条件下进行操作的,所以设备的防腐措施是热法生产氯化铵的关键。

联碱法(冷法)的工艺流程如图 7-3 所示。

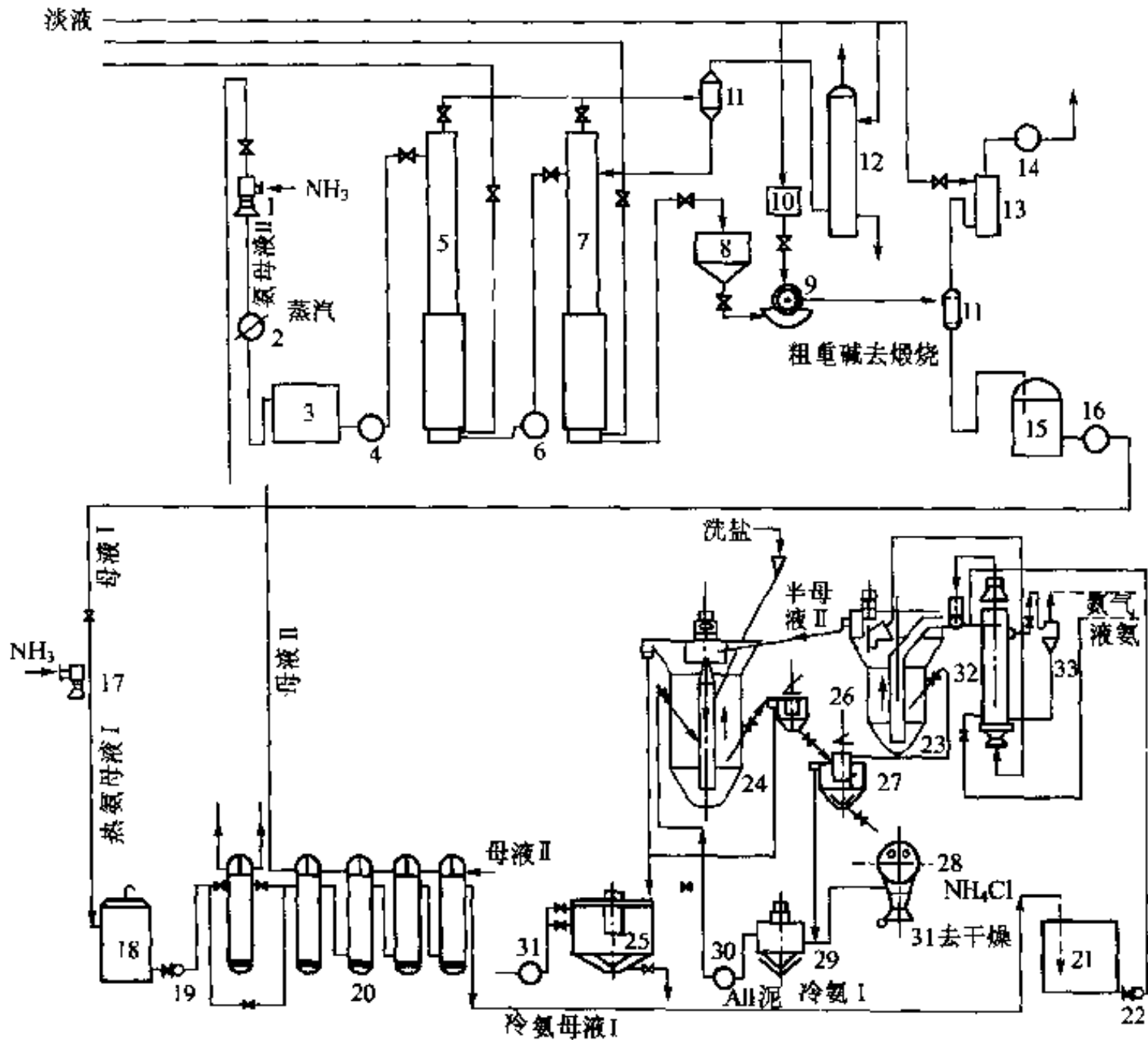


图 7-3 两次吸氨一次碳酸化的联合生产流程

- 1—喷射吸氨器; 2—预热器; 3—氨母液 II 桶; 4—氨母液 II 泵; 5—清洗塔; 6—倒塔泵;
7—制碱塔; 8—出碱塔; 9—真空过滤机; 10—洗水桶; 11—气液分离器; 12—尾气洗涤塔;
13—过滤净氨塔; 14—真空泵; 15—母液 I 桶; 16—母液 I 泵; 17—喷射吸氨器;
18—热氨母液 I 桶; 19—热氨母液 I 泵; 20—母液换热器; 21—冷氨母液 I 桶;
22—冷氨母液 I 泵; 23—冷析结晶器; 24—盐析结晶器; 25—母液 I 桶; 26—第一增稠器;
27—第二增稠器; 28—离心分离机; 29—滤液桶; 30—滤液泵;
31—外冷器; 32—气液分离器; 33—运铵皮带

原料盐(氯化钠)在洗盐机内用饱和氯化钠水溶液(卤水)洗涤,除去其中大部分钙、镁杂质,再经粉碎机粉碎,立洗桶分级、稠厚、滤盐机分离,制成符合规定纯度、粒度的洗盐(盐的粒度为 70%通过 40 目)。洗盐送至盐析结晶器;洗涤液

(俗称脏卤水)循环使用,当其中含杂质较高时,则回收处理。

联碱法制碱过程与氨碱法相似。母液Ⅱ进入喷射吸氨器吸氨,由于以合成氨厂等纯氨气为原料,几乎没有尾气,所以吸氨后不设置气液分离器。吸氨后贮存在氨母液Ⅱ桶中,然后用泵送入清洗塔中进行预碳酸化,再进入制碱塔制碱。预碳化塔和制碱塔顶部出来的尾气,经气液分离器回收夹带的氨盐水,进入洗涤塔,用淡水吸收其中的微量氨后放空。回收的氨盐水返回制成碱塔,而淡水吸氨后作真空过滤机的洗水。

制碱塔出来的重碱浆液自压进入出碱槽,然后在真空过滤机中过滤,得到粗重碱送去煅烧。重碱母液与真空气体经气液分离器,母液流至母液Ⅰ桶,用泵送至第二过程(制铵过程)。真空气体经除氨后,由真空泵放空。

氨母液Ⅰ经喷射吸氨器吸氨后,温度由 $30^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ 升高到 $40^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$,称为热氨母液Ⅰ,进入热氨母液Ⅰ桶,用泵送入母液换热器。母液换热器,第一台为水冷却器,其余4台串联与冷母液Ⅱ换热。冷却后的氨母液Ⅰ温度接近结晶临界点,进入冷氨母液Ⅰ桶,然后由泵送入氯化铵结晶器进行结晶。

冷氨母液先进入冷析结晶器中,与自外冷器(液氨蒸发致冷)中回来进入的循环母液一起流入冷析结晶器的中央循环管内,下行至器底,再折回向上穿过悬浆层,使晶体生成,而溶液中的 NH_4Cl 过饱和度也随之消失。结晶经晶浆取出管取出,在第二增稠器中增稠。在冷析结晶器中冷析后的母液称为半母液Ⅱ,依靠位差流入盐析结晶器的中心循环管顶部入口处,借轴流泵的驱动在中心循环管内往下流动,原盐及 NH_4Cl 滤液在中心循环管的中部加入中心管中,晶浆在中心循环管底部流出,经过悬浮的晶浆段和澄清段,又进入循环管的顶部入口,如此溶液一边循环, NaCl 一边溶解, NH_4Cl 一边结晶。晶浆经取出管流入第一增稠器,盐析结晶器与第一增稠器溢流的清液即为母液Ⅱ,进入母液桶中,经母液换热器返回第一过程。第一增稠器底流出为 NH_4Cl 浓浆,流入第二增稠器,与冷析结晶器的出口晶浆一起增稠。然后用离心机过滤,滤饼送去干燥。第二增稠器的溢流液与离心机的滤液返回盐析结晶器。

7.2.2 工艺操作条件

A. 压力

制碱过程可在常压下进行,但在碳酸化过程中,提高压力有利于碳酸化反应的进行。尤其是 CO_2 的分压,因此碳酸化过程压力主要与进入碳酸化塔的 CO_2 浓度有关,浓度低时可采用较高压力。制铵过程主要是冷却结晶过程,在常压下进行。

B. 温度

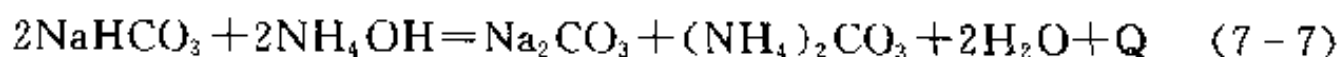
联碱法的碳酸化温度略高于氨碱法。由于氨母液Ⅱ中有一部分 NH_4Cl 和 NH_4HCO_3 , 为防止碳酸化过程中呈结晶析出, 故选取较高的出塔温度。但此温度又不宜过高, 否则制铵过程能耗增加, 碳酸化后的液体在过滤时氨及二氧化碳挥发损失增加, 同时因 NaHCO_3 溶解度增加使产量下降。工业生产中一般控制碳酸化塔出口温度为 $32^\circ\text{C} \sim 38^\circ\text{C}$ 。

C. 母液浓度

母液在循环中要控制三个浓度作为工艺批标: α 值、 β 值和 γ 值。

(1) α 值 α 值是指氨母液中 I 中游离氨 (F_{NH_3}) 与二氧化碳浓度之比, 即 $\alpha = F_{\text{NH}_3} / \text{CO}_2$ 。在联碱生产中 CO_2 是以 HCO_3^- 形式折算 (在制碱中, 浓度常以滴度 (tt) 表示, $1 \text{ 滴度} = \frac{1}{20} \left(\frac{\text{mol}}{\text{n}} \right)$ (n 为离子价数))。

母液 I 吸氨时的反应为



由此可见, 母液 I 吸氨使 HCO_3^- 转化为 CO_3^{2-} , 而不会在低温时形成较多的 NaHCO_3 结晶, 而与 NH_4Cl 共析。所以母液 I 中游离氨与二氧化碳的比值 α 需控制在一定范围内, 若 α 值过低, 则会发生重碳酸盐 (NaHCO_3) 与氯化铵共同析出; 若 α 值过高, 氨的分压提高, 则氨的挥发损失增大, 同时恶化了操作环境。在碳酸化过程工艺条件不变的情况下, α 值主要与 NH_4Cl 的结晶温度有关。结晶温度低, 在一定的二氧化碳浓度下吸氨量低, 因此有利于吸氨反应的平衡向右移动, α 减少。因此结晶温度越低, α 值越小。由于常用析铵温度为 10°C , 所以 α 值控制在 2.1~2.4 的范围内。

(2) β 值 β 值是指氨母液Ⅱ中游离氨 (F_{NH_3}) 与氯化钠浓度之比, 即 $\beta = F_{\text{NH}_3} / \text{NaCl}$ 。在制碱过程中, 提高反应物浓度, 有利于碳酸化反应向生成碳酸氢钠和氯化铵方向进行, 因此母液Ⅱ吸氨后进行碳酸化, 此时氯化钠已接近饱和, 二氧化碳浓度 (气体中 CO_2 的分压) 应尽量提高。在溶液中的游离氨的浓度也应适当提高, 以保证有较高钠的利用率。实际生产中, β 值不宜过高, 否则碳酸化过程中会析出大量碳酸氢铵结晶, 同时部分游离氨被尾气和重碱带走, 造成氨的损失。因此, 氨母液Ⅱ中 β 值控制在 1.04~1.12 范围内。

(3) γ 值 γ 值指母液Ⅱ中 Na^+ 浓度与固定氨浓度之比, 即 $\gamma = \text{Na}^+ / c_{\text{NH}_3}$ 。此值表示析铵过程中氯化钠的加入量。根据同离子效应, 氯化钠加入量大, 氯化铵析出多, 则母液Ⅱ中结合氨浓度越低。但氯化钠的加入量主要受其溶解度的限制, 为了避免过多的氯化钠混杂于产品氯化铵中, 当盐析温度 $10^\circ\text{C} \sim 15^\circ\text{C}$, γ 值应控制在 1.5~1.8 左右。

联碱法正常操作时,各母液的组成如表 7-1 所示。

表 7-1 联碱母液组成示例

母 液	游离氨(mol/L)	结合氨(mol/L)	Cl ⁻ (mol/L)	CO ₂ (mol/L)	折算成盐含量(kg/m ³)	
					NaCl	NH ₄ Cl
碳酸化液	1.52	4.31	5.74	1.15	82	232
母液 I	1.47	4.17	5.52	1.11	79	223
氨母液 I	2.17	4.07	5.43	1.09	80	213
母液 II	2.21	2.15	5.64	1.11	201	115
氨母液 II	3.70	2.07	5.49	1.07	200	111

7.2.3 氯化铵结晶原理

为了说明多组分体系 NH₄Cl 析出的原理,假定体系只是由氯化铵和氯化钠组成的 NH₄Cl-NaCl-H₂O 三元体系。

氯化铵和氯化钠在水中的溶解度数据如表 7-2 所示。

表 7-2 NH₄Cl 和 NaCl 的溶解度[kg/(100kgH₂O)]

温 度(°C)	溶 解 度		两盐的共同溶解度	
	NH ₄ Cl	NaCl	NH ₄ Cl	NaCl
0	29.7	35.6	14.6	28.6
15	35.5	35.8	19.9	26.7
30	41.6	36.0	25.5	24.9
45	48.4	36.5	32.2	23.4

由表 7-2 可见,氯化铵的单独溶解度随温度改变很大,而氯化钠的溶解度随温度变化不大。当溶液中这两种盐共存时,由于同离子效应,其溶解度都较单独溶解度低。在 25°C 时,两者的溶解度相等,而在 25°C 以下时,氯化铵的溶解度随温度下降而下降,而氯化钠则反之。

图 7-4 为氯化铵结晶的操作原理图, A, C_t 为 NH₄Cl 的饱和溶解度曲线, B, C_t 为 NaCl 的饱和溶解度曲线(下标 t 为温度)。则 0A_tC_tB_t 区域为未饱和区,溶解度等温线外边的区域为

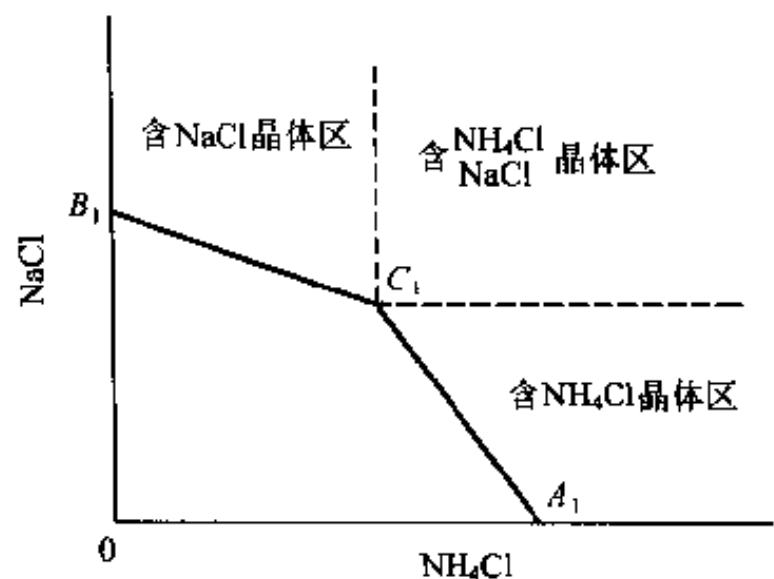


图 7-4 冷析结晶和盐析结晶操作原理

含 NH₄Cl 和 NaCl 晶体区

结晶区,其中 A_iC_i 线右方为氯化铵结晶区, B_iC_i 线的正上方为氯化钠的结晶区, C_i 点的右上方为两种盐的共晶区。当物系处于结晶区时,则盐的晶体与饱和溶液共存。

图 7-5 为 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 三元系溶解度相图。根据此图,掌握氯化铵和氯化钠的溶解度与温度关系,就可以选择结晶方法,确定结晶操作条件,将氯化铵从溶液中结晶析出。例如图中的 P 点,位于 30°C 的等温线上。如果将溶液冷却至 15°C ,此时氯化钠尚未达到饱和,故溶液中氯化钠的含量不变,溶液的组成沿平行于横坐标左移,直至 15°C 等温线上的 Q 点,因而就有氯化铵析出。冷却的温度越低,析出的氯化铵量越多。由于冷析结晶,析出的氯化铵量有限,为此还需要在母液中加入氯化钠进行盐析结晶操作。如在 15°C 的 Q 点溶液中,加入氯化钠的晶体,则氯化钠溶解,使氯化钠在溶液中达到饱和。由于同离子效应,氯化铵的溶解度降低,则溶液组成将沿着 QC_{15} 向 C_{15} 方向变化,直至达到 C_{15} 为止。因此,通过冷析和盐析,氯化铵析出的总量相当于图中的 PR ,而加入的氯化钠相当于 $C_{15}R$ 。

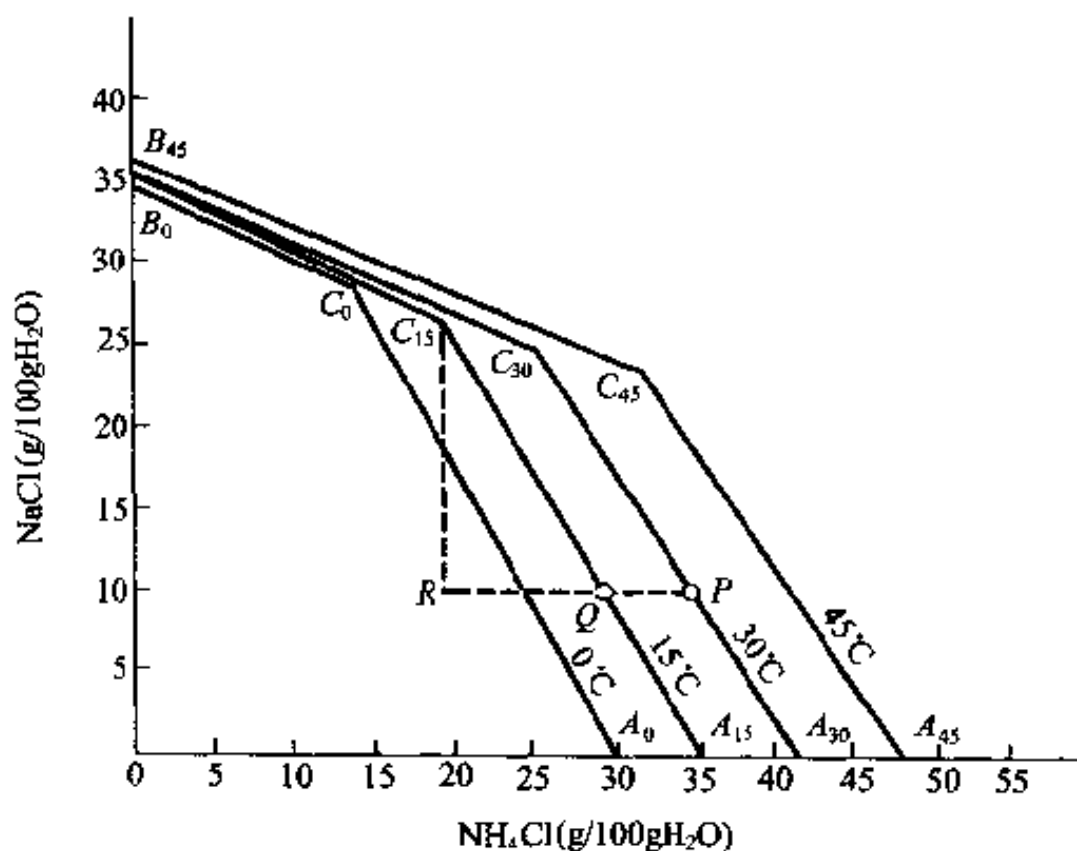


图 7-5 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系相图

7.3 联碱法制碱过程

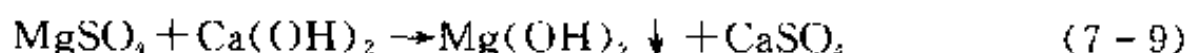
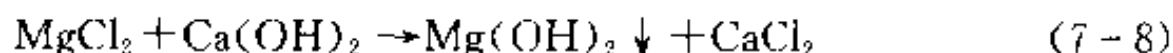
7.3.1 盐的精制

盐是制碱的主要原料,其主要来源为海盐、岩盐和天然盐水,统称原盐。原

盐质量各不相同,但均含有钙、镁、泥砂等杂质,并且粒度较大,故需要精制。

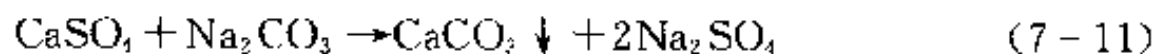
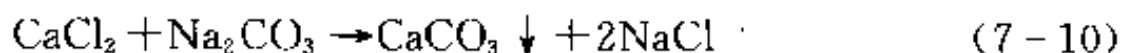
原盐精制主要采用洗涤法,应用饱和氯化钠溶液(溶液中氯化镁、硫酸镁等可溶性杂质不饱和)作为洗涤液,将原盐中的可溶性杂质洗涤除去的方法。一般生产 1t 洗盐要排出脏卤水(洗涤液)0.3~1m³。洗涤液循环使用,由于脏卤水中可溶性杂质含量增加,所以需将脏卤水处理。目前生产中常用的为石灰-碳酸铵法(又称石灰-塔气法)和石灰纯碱法。在联碱厂中采用石灰纯碱法:

(1) 用石灰乳使 Mg²⁺ 成为 Mg(OH)₂ 析出而除去:



除镁后溶液中增加了相同摩尔的 Ca²⁺,故需第二步除钙;

(2) 加入纯碱,与钙离子生成碳酸钙沉淀而除去:



以上两步精制法中,通常在除镁之后,先将盐水进行澄清,使硫酸钙固体部分沉淀除去,就可达到除去硫酸根的目的。

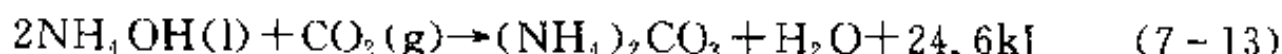
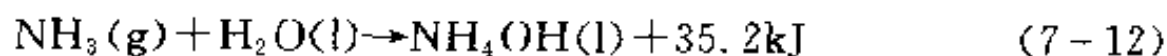
7.3.2 母液吸氨

氨气是联碱生产的主要原料之一,每生产 1t 纯碱和 1t 氯化铵产品氨用量为 330kg 左右。

母液吸氨(氨化)是指将定量的氨气溶于母液中,并除去母液中钙、镁杂质的过程。二次吸氨法的母液吸氨,则是母液 I 和母液 II 分别在吸氨器内吸收氨,制成符合要求的氨母液 I 和氨母液 II,为碳酸化制碱和氯化铵结晶提供优惠条件。

A. 吸氨的化学反应

母液吸氨的过程,是氨气溶解于母液中,并伴有化学反应的吸收过程。吸氨的化学反应包括母液吸收氨、二氧化碳及除去钙、镁杂质两部分。



母液吸氨时,由于碳酸铵的作用,使其中的钙、镁离子生成碳酸钙、碳酸镁及碳酸镁的复盐等沉淀物。此外,在母液吸氨过程中加入硫化钠溶液,使母液中铁离子生成硫化铁沉淀物。

B. 吸氨的速度

母液吸氨的速度主要取决于氨气的分压与母液中氨的平衡分压之差。氨气的分压及母液中氨的平衡分压又取决于氨气的浓度及母液的成分和温度。母液中氯化钠、碳酸钠和碳酸铵等盐类的存在将降低氨的溶解度,增加氨的平衡分

压。

在联碱法中,所用的氨大部分是常温、高浓度的氨气,而母液中含氨量最高的是氨母液Ⅱ,其与氨的饱和浓度也相差甚远,因此母液吸氨的速度是极大的。

C. 吸氨的效应

母液吸氨过程中除可以去掉母液中钙、镁等杂质外,尚能达到下列各种效应。

(1) 吸氨过程的热效应 吸氨过程中有大量热放出,其中有 NH_3 和 CO_2 的溶解热,相互的中和反应热及来自蒸氨塔气中所含水蒸气的冷凝热,因此 1kg 氨吸收成氨盐水时释放出的总热量达 4 280kJ,所以吸氨后使母液的温度升高。为防止温升影响吸氨的进行,吸氨塔(泡罩塔)设有多个塔外水冷却器,以控制吸氨后盐水的温度。母液Ⅱ吸氨后温度升高有利于碳酸化反应,制出颗粒较大的碳酸氢钠结晶;母液Ⅰ吸氨后温度升高不利于氯化铵的结晶,因为冷冻量的消耗增加,必须适当地冷却降温。

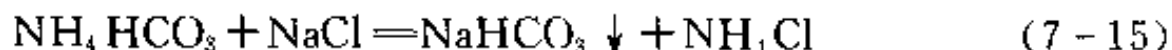
(2) 吸氨过程的体积变化 氨溶入母液后体积增加,相应地降低了母液内溶质(氯化铵、氯化钠等)的浓度,因此相对密度减少。氨气中还有 20%左右的水蒸气,也会使母液的体积增加,一般吸氨后体积增加 2%~4%。

(3) 吸氨后使母液中氯化铵、氯化钠的溶解度降低 根据一般溶解度规律,氨溶于母液中,使氯化铵、氯化钠溶解度降低,这有利于氯化铵结晶析出,但不利于提高母液中氯化钠的浓度。

7.3.3 氨母液Ⅱ碳酸化

氨母液Ⅱ碳酸化俗称碳化。在碳酸化塔中,氨母液Ⅱ吸收二氧化碳,使其中的氯化钠和氨转化成碳酸氢钠和氯化铵,并使碳酸氢钠结晶析出。

碳酸化过程包括吸收、结晶及传热等过程,是一个复杂的过程。如果不考虑复杂的反应机理,可以认为碳酸化过程的基本反应式为:



碳酸化过程中, CO_2 的溶解热为 24.6kJ/mol,溶液中 NH_3 与 CO_2 的反应热为 106kJ/mol, NaHCO_3 的结晶热为 20.5kJ/mol。

A. 碳酸化反应的化学平衡及适宜条件

碳酸化反应是一个可逆的化学反应,化学反应的平衡常数可表示为:

$$K = \frac{[\text{NaHCO}_3][\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_4\text{HCO}_3][\text{NaCl}]} \quad (7-16)$$

为了提高产品产率,工业生产上采用:

(1) 提高反应物浓度 如尽可能提高氨母液Ⅱ中的氯化钠的浓度,但为了保证氯化铵产品的质量,实际生产中一般控制氨母液Ⅱ中氯化钠的浓度为 3.5mol/L 左右;考虑到碳酸化时氨的损失,适当提高氨母液Ⅱ中氨与氯化钠的比例,如前所述,一般控制其比值在 $1.04\sim 1.12$ 之间。

(2) 增加反应压力 碳酸化反应是有气体参加,并且有体积变化的化学反应,压力的改变会引起碳酸化反应平衡移动。压力对平衡的影响,实际上就是浓度对平衡的影响。其次,由于碳酸化反应是二氧化碳气体溶解于母液中,并且参加反应生成碳酸氢钠的缘故,因此,增加压力有利于碳酸化反应。一般碳酸化过程在碳酸化主塔底部的 CO_2 分压为 0.3MPa (表压)下操作。

(3) 温度 碳酸化反应是放热反应,降低温度有利于平衡的移动。温度既影响平衡,又影响化学反应速度,如果只考虑平衡而把温度降得很低,由于反应速度低,则达到平衡所需时间就要增加,影响生产能力。所以生产上,在碳酸化程度(碳化度)较小,反应速度起决定作用时,温度可高些;而在碳酸化程度较大,平衡起决定作用时,温度应该低一些。一般碳酸化塔中部(塔高度的五分之三左右)处温度较高(不超过 60°C),而在塔下部,还要考虑有利于碳酸氢钠结晶,故采用间接冷却的方法降低碳酸化液的温度,使其温度控制在 32°C 左右。

B. 碳酸氢钠的结晶

正常情况下,碳酸氢钠的平衡粒度为 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 。结晶颗粒大,有利于后续工序如过滤、煅烧的操作。

在碳酸氢钠、碳酸氢铵、氯化铵、氯化钠四种盐中;碳酸氢钠的溶解度最小,因此首先从溶液中结晶析出。结晶过程可分为三个阶段,即过饱和溶液的形成、晶核的生成和结晶的成长阶段。过饱和溶液是不稳定的,容易析出过量的溶质而产生晶核,晶核成长为较大的结晶。在碳酸化过程中,由于反应增加了溶液中碳酸氢钠的含量,同时降低温度,使溶液中的碳酸氢钠成为过饱和状态,所以在碳酸化塔内,碳酸氢钠晶核的生长和成长几乎是同时进行的。

C. 碳酸化塔

碳酸化塔是碳酸化过程的主体设备,因此必须满足吸收、结晶、冷却等过程的要求,所以碳酸化塔构造应具有:

(1) 有足够的高度和容积 为满足碳酸化反应和结晶过程,碳酸化液在塔内的停留时间一般为 $1.5\sim 2\text{h}$ 。碳酸化塔高度一般为 $24\sim 26\text{m}$ 。

碳酸化塔的塔径与生产能力有关,塔径一般为 $2\sim 3\text{m}$ 。

(2) 具有较大的气液接触面积 碳酸化过程是气液相反应过程,为了提高碳酸化效率,使气液两相良好接触,所以在碳酸化塔内装有多层笠帽,一般为 $28\sim 35$ 层。

(3) 有足够的冷却面积 碳酸化过程放出大量的热,每生产 1t(吨)纯碱须移出 2.16MJ 左右的热量,所以碳酸化塔应有足够的冷却面积。为了维持碳酸化液在塔中部具有较高的温度,减少碳酸氢钠的过饱和度以使结晶颗粒较大,冷却箱的总高度占全塔高度不应超过二分之一,冷却面积的分布为:上面冷却箱内的水管少,冷却面积小;下面冷却箱的水管多,冷却面积大。

图 7-6 为直径 2.5m、具有 9 圈冷却箱的碳酸化塔,该塔系铸铁制成。全塔大致可分为两部分,塔的上部为二氧化碳的吸收段,每圈之间装有笠帽形板及略向下倾的漏液板,板及笠帽边缘都有分散气泡的齿缝以增加气液间的接触面积。塔的中下部是冷却段,是碳酸氢钠析出的区域,母液 II 氨盐水继续吸收二氧化碳的同时,生成大量的碳酸氢钠结晶析出。碳酸化塔的生产强度以容积利用系数表示,一般为 $1 \sim 1.5 \text{t(纯碱)}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

7.3.4 重碱过滤

重碱过滤是将碳酸化后碱液中的碳酸氢钠结晶(重碱)与母液分离的过程。在过滤的同时进行洗涤,把重碱中残留的母液洗去;并进行脱水,使重碱含水量降低。

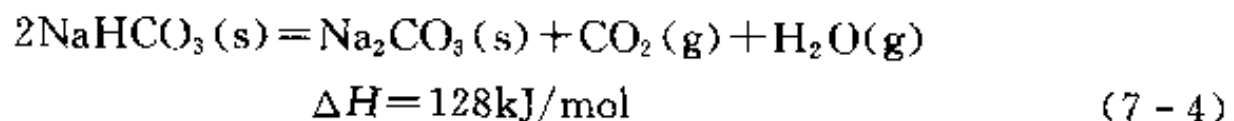
重碱过滤主要采用机械分离方法,以回转真空过滤机为多。

7.3.5 重碱煅烧

重碱煅烧是将过滤工序所得重碱,在煅烧炉加热分解制成纯碱。过滤后的重碱,含 NaHCO_3 70%~75%, NH_4HCO_3 3.0%~3.5%, Na_2CO_3 6%~8%, NaCl 0.3%~0.4%, H_2O 14%~18%。

1) 分解反应

煅烧过程中,碳酸氢钠分解为碳酸钠:



除此外,还发生如下反应:

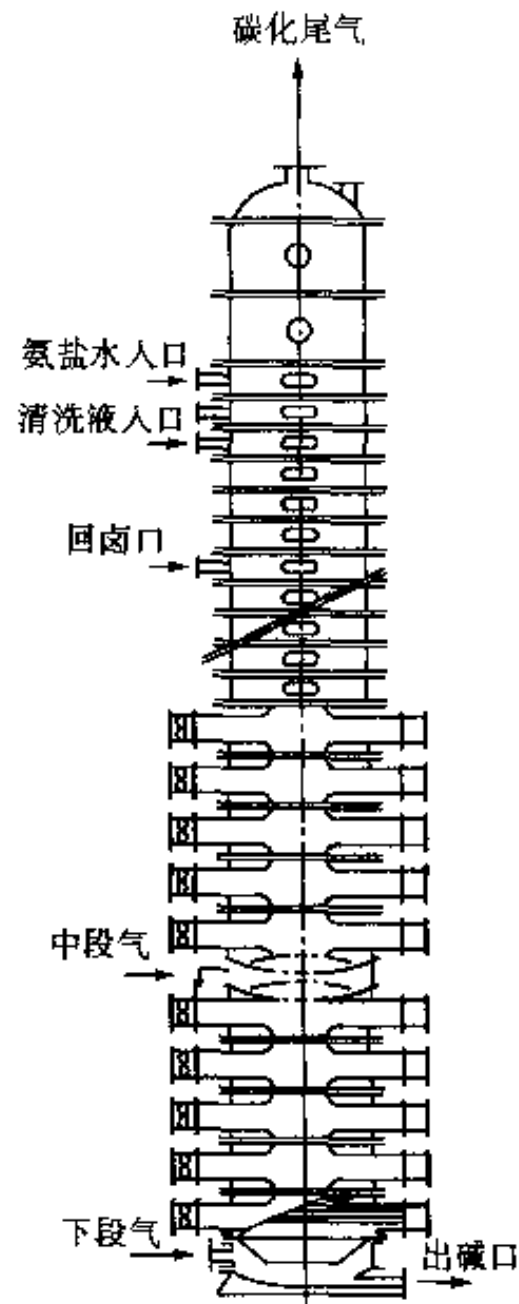
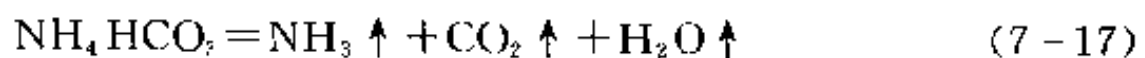
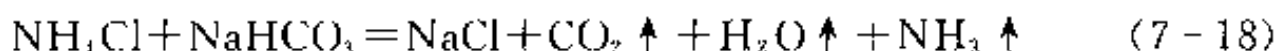


图 7-6 碳酸化塔结构示意图



因此,煅烧所得的炉气除 CO_2 , H_2O 外,还有 NH_3 , 应进行回收。一般经除尘、冷却、洗涤后,可得浓度超过 90% CO_2 的气体,供碳酸化工序制碱用 CO_2 的一部分来源。

2) 分解速率

碳酸氢钠的分解反应,其平衡常数为:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7-19)$$

重碱煅烧反应是吸热反应,即 $\Delta H > 0$, 因此 K_p 随着温度升高而增大。对纯碳酸氢钠的分解反应,

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{K_p} = f(T) \quad (7-20)$$

即 CO_2 的平衡分压等于水蒸气分压,其与平衡常数有关,仅是温度的函数。而 p_{CO_2} 与 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 之和称为碳酸氢钠的分解压力,分解压力(p)与温度(T)的关系可以下式表示:

$$\lg p = 10.9435 - \frac{3340}{T} \quad (7-21)$$

式中, p ——分解压力, kPa;

T ——分解温度, K。

由上式可知,当温度约为 101°C 时,则碳酸氢钠的分解压力为 100kPa,碳酸氢钠可完全分解。但这时的分解速度是很小的,实际分解温度,常控制在 200°C 左右。

重碱煅烧分解温度的高低,直接影响煅烧炉的生产能力及其寿命,所以煅烧温度的选择是很重要的。一般在加料的入口处保持较高的温度(约 270°C),出口处保持较低温度(约 $175^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$)。

7.4 碳酸化反应

在纯碱工业生产中,最重要的反应是碳酸化反应。这一反应除应用生产纯碱外,还可以生产轻质碳酸钙、轻质碳酸镁、轻质氧化镁等化工产品。以下以白云石生产轻质氧化镁为例说明之。

7.4.1 概况

A. 轻质氧化镁

氧化镁有轻质与重质之分,一般在 5ml/g 以上的为轻质。主要用于制造陶瓷、搪瓷等,或作为油漆及纸张的填料,氯丁橡胶等的促进剂与活化剂,也用于玻

璃、染料、酚醛塑料等工业。

B. 原料

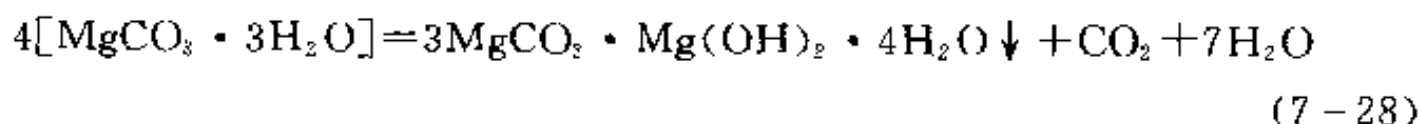
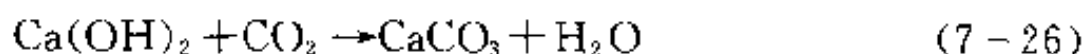
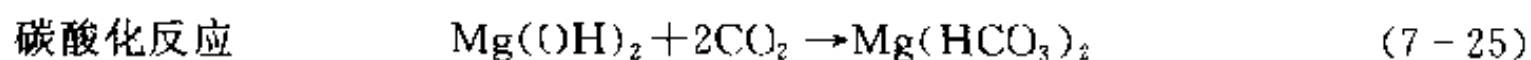
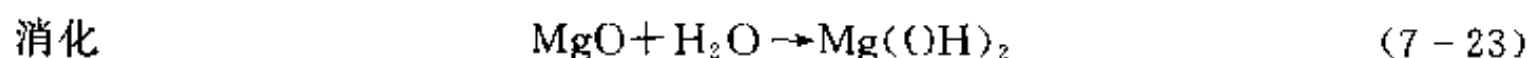
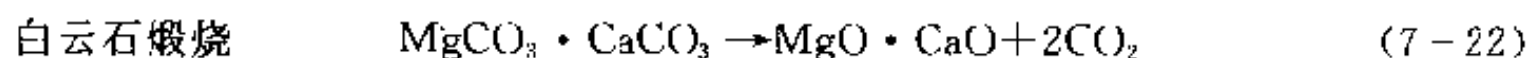
(1) 白云石 白云石是碳酸钙与碳酸镁相结合的天然矿石,分子式为 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{CaCO}_3$,一般呈白色、灰白色,相对密度 2.8~2.9。

(2) 菱镁矿(MgCO_3)

(3) 盐泥 这是食盐电解中,从原料 NaCl 中除去的镁、钙等杂质为原料,主要成分为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 等。

C. 生产过程

轻质氧化镁的生产方法主要有碳酸化法及卤水碳铵法。主要的化学反应为:



7.4.2 工艺流程

以白云石为原料制取轻质氧化镁的工艺流程框图如图 7-7 所示。

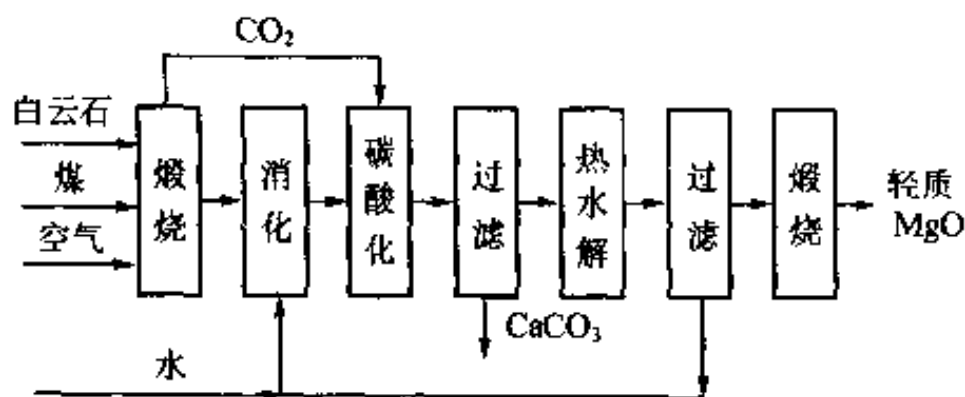


图 7-7 白云石制轻质氧化镁工艺流程

将含 MgO 17% 以上的白云石与无烟煤以 8~10:1 混配,置窑内在 1000°C ~ 1200°C 煅烧,得白云石熟料,在消化槽中进行消化,然后将乳液稀释至一定浓度,以满足碳酸化要求。将此溶液送至碳酸化塔,用煅烧所得的二氧化碳(经洗

涤净化、压缩后)进行碳酸化。将碳化液送至板框压滤机过滤,除去生成的 CaCO_3 等一些杂质。滤液经脱除杂质(Mn)之后去热水解,通入蒸汽加热使重镁水在 $60\text{ }^\circ\text{C}\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 热解生成碱式碳酸镁,离心分离除去水后,再经 $850\text{ }^\circ\text{C}\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 $8\sim 9\text{ h}$,可制得轻质氧化镁,产品质量符合特级品的要求。

参 考 文 献

- 1 陈五平. 无机化工工艺学(四)纯碱与烧碱. 北京:化学工业出版社,1989
- 2 侯德榜. 制碱工学. 北京:化学工业出版社,1959
- 3 乙兰特. 索尔维法制碱. 彭承美译. 北京:化学工业出版社,1983
- 4 大连化工厂. 联合法生产纯碱和氯化铵. 北京:化学工业出版社,1986
- 5 天津化工研究院. 无机盐工业手册. 第二版. 北京:化学工业出版社,1996
- 6 王楚等. 纯碱生产工艺与设备计算. 北京:化学工业出版社,1995
- 7 DE Garrett. 天然碱资源,加工,应用. 内蒙古伊克昭化工研究设计院组织翻译. 北京:化学工业出版社,1996
- 8 王国庆,崔英德. 轻质碳酸钙生产工艺. 北京:化学工业出版社,1998
- 9 陈五平. 无机化工工艺学(第三版,下册). 北京:化学工业出版社,2001
- 10 化工百科全书编委会. 化工百科全书第14卷. 北京:化学工业出版社,1997



8.1 概 述

自然界固体矿物有 3 000 多种,它们可以分为冶金矿物,建筑矿物和化学矿物。化学矿物是可用于制取无机盐的矿物,如石盐、芒硝等部分无机化学矿物,如表 8-1 所示。表中所示仅为无机化学矿的一部分,此外还有金属矿石。

表 8-1 无机化学矿示例

矿类	矿物名称	主要成分	相对密度	产 品
铝矿	铝土矿	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	2.0~2.6	氧化铝,硫酸铝,氢氧化铝
钨矿	重晶石	$BaSO_4$	4.3~4.7	钨盐,钨钨白
石灰石矿	石灰石	$CaCO_3$	2.7~2.8	碳酸盐,石灰
镁盐	菱铁矿	$MgCO_3$	2.9~3.18	镁盐,耐火材料
	白云石	$CaCO_3 + MgCO_3$	2.8~2.95	氯化镁
钾矿	钾石盐	$KCl + NaCl$	1.97~1.99	钾盐
	光卤石	$KCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1.77~1.6	钾盐
硼矿	硼镁石	$B_2O_3 + 2MgO + H_2O$	2.8	硼砂,硼酸
钛矿	金红石	TiO_2	4.24	钛白,钛
	钛铁矿	$FeTiO_3$	4.41~5.0	钛白,钛酸钡
硫酸盐矿	芒硝	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	1.48	硫化碱,泡花碱
	石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2.32	建筑材料
食盐矿	石盐	$NaCl$	2.17	纯碱,烧碱
碱矿	十水碱	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	1.42~1.473	烧碱,纯碱
	倍半碱	$NaHCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$	2.147	烧碱,纯碱

贵金属和稀有金属矿储量少,但实用价值高,是极为宝贵的资源。如金和银由金矿提取;钼,钨,铈,铼等是重要的催化剂材料,铍,锆,钽等是高新技术所需要的材料。

为了从矿石和精矿中回收和生产高纯金属,如贵金属、有色金属和稀土及无机盐,人们不断地研究各种提取金属的方法。一般金属的提取方法可分为火法冶金和湿法冶金。火法冶金是指在高温下应用冶金炉把有价金属和精矿中的大量脉石分离开的各种作业,如炼铁,炼钢,炼铜;湿法冶金是用水,溶剂把有价金

属从矿石或精矿中浸出,留下的是不溶残渣作为废料弃去。

8.2 湿法冶金

湿法冶金是采用化学加工方法提取金属的方法。在制取过程中,主要采取:①选矿;②热化学加工;③分离提取方法,应用较多的化工单元操作,如沉降、过滤、浓缩、结晶、干燥等。

8.2.1 矿石的精选

无机化学矿,大多数矿石是低品位的,为了达到化学加工需要的含量要求,一般通过选矿富集。所以矿石开采后先进行破碎、研磨、筛分使粒度达到一定的大小。选矿主要有手选、重力选、磁选、浮选等,这是利用矿石中各组分的物理及化学性质上的差异使有用成分富集,以提高矿石的品位。

8.2.2 热化学加工

矿石的热化学加工可以分为煅烧,焙烧,烧结和熔融。有时热化学加工的产物就是最终产品,例如石灰、烧结磷肥、熔融钙镁磷肥、烧石膏、氧化镁耐火材料。而更常用的仅是矿物加工过程之一。

A. 煅烧

煅烧是将矿石在高温下处理,使矿石分解出挥发组分的过程。例如为了制造氧化钙(俗称生石灰)及一系列钙化合物,主要采用石灰石煅烧法。将石灰石破碎成一定大小的块状物,与煤按一定比例配合,在煅烧窑中于 $800^{\circ}\text{C}\sim 1\,000^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 $1\sim 4\text{h}$,石灰石分解为氧化钙与二氧化碳。煅烧所得 $25\%\sim 35\%$ 的二氧化碳可用于碳酸化过程,如用于轻质碳酸钙及纯碱的生产过程。在生产轻质碳酸镁或轻质氧化镁过程中,也需要将白云石进行煅烧。

B. 焙烧

焙烧是在低于熔点的温度下,矿石与反应剂发生反应,以改变化学组成和物理性质的过程。根据矿石与反应剂之间的化学反应可分为氧化焙烧、氯化焙烧、硫酸化焙烧和还原焙烧。

例如,氧化焙烧是将矿石与空气进行反应的过程,硫铁矿焙烧制取二氧化硫是一个典型的过程。由于许多有色金属是以硫化物形态存在的,所以在湿法冶金中,为使矿石易于处理,通常需将硫化物矿氧化焙烧成氧化物,如将硫化锌焙烧成氧化锌,辉钼矿(MoS_2)焙烧成氧化钼(MoO_3)等。

C. 烧结

烧结是将矿粉和石灰、纯碱、硫酸钠、亚硫酸钠等烧结剂混合加热,使之成半熔融状态,即矿粉与烧结剂反应的过程。

以铬铁矿生产重铬酸钠时,可采用铬矿纯碱焙烧法先制取铬酸钠。将铬铁矿粉碎至 200 目后,与纯碱、白云石、石灰石及矿渣混合,混合料送入回转窑,在 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\ 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行氧化焙烧,使三氧化二铬转化为铬酸钠,反应如下:



炉料中各组分的配比,依各组分的组成而定,一般纯碱用量为理论量的 $90\%\sim 93\%$ 。物料在窑内停留时间约为 $1.5\sim 2\text{h}$ 。

D. 熔融

熔融是将矿粉与固体反应剂在熔融状态下进行化学反应的过程。典型的生产过程是玻璃生产,将含有二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化钠的原料,如砂岩、硅砂、白云石、纯碱等与助熔剂(萤石)、澄清剂(芒硝)、着色剂、乳白剂、碎玻璃及煤粉混合,在 $1\ 400\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下熔融,形成透明、均匀并适合于成形的玻璃液的过程。

热化学加工设备,通常采用竖窑、反射炉、沸腾炉及回转炉等。竖窑一般采用高径比为 $6\sim 8$,固体燃料和矿石由顶部加入,空气靠自然通风或鼓风机自底部引入,主要用于石灰石、明矾石、硼镁石、菱镁石等的煅烧。反射炉用于粉末物料,可用气、液、固燃料,用于芒硝、重晶石的还原焙烧。沸腾炉主要用于硫铁矿焙烧制取 SO_2 ,金红石制四氯化钛,铝土矿制无水三氯化铝,煤矸石制六水氯化铝等。回转炉一般呈 $0.5^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 倾斜,炉体转速 $1\sim 8\text{r}/\text{min}$,长径比约 $4\sim 30$,用于煅烧和焙烧,如生产硼砂、氢氟酸、硫化碱、硫化钡、铬酸钠等。

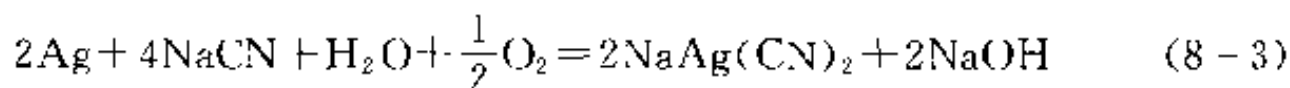
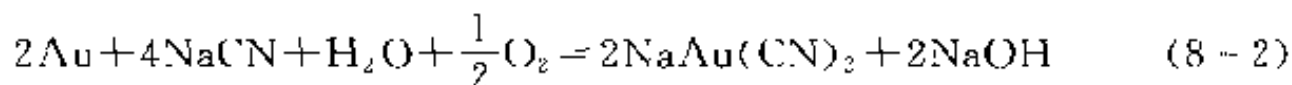
8.2.3 主要分离方法

A. 浸取

浸取是用溶剂分离和提取固体物料中的组分的过程,也称为固-液萃取。其广泛应用于湿法冶金、化学工业和食品工业中,以获取具有应用价值的组分(溶质)的浓溶液或者除去不溶性固体中所夹杂的可溶性物质。在自然界中,大多数金属矿总是多组分的,所以需要的金属要由矿石进行浸取后分离才能得到。例如从光卤石中提取氯化钾,用氨水提取明矾石中的硫酸盐,用硫酸分解磷灰石制磷酸,用硫酸浸取铜矿而分离提取铜,用氰化钠溶液浸取分离而提取金。利用浸取法还可提取或回收铝、钴、锰、镍、锌、铀等。以及从天然物质为原料,应用浸取法得到各种有机物质,如食用油、医药物质、油脂等。

在金矿中提取金、银,通常采用氰化物(KCN 或 NaCN)溶液浸出矿石中的

金银,然后再从浸出液中提取金银的方法。氰化法金银回收率高,对矿石的适应性强,但氰化物有毒。在氧存在情况下,氰化物对金、银溶解的反应为:



工业上多用 NaCN,浓度为 0.03%~0.15%,氰化液 pH=9.4,在 80℃ 的碱性体系中搅拌进行氰化浸取。

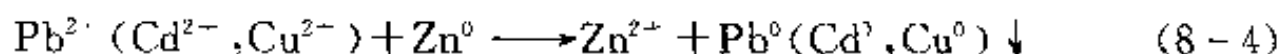
B. 分离提取方法

盐类的溶液中可能含有各种杂质,根据杂质的特性,采用不同的提纯精制方法,如挥发性物质可用蒸馏法除去;有机杂质可用吸附或破坏性氧化除去;溶液中的离子杂质,则可用置换、沉淀、萃取、离子交换、电渗析、结晶和重结晶等方法除去,从而达到精制溶液的目的。

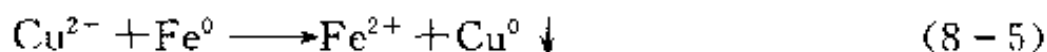
在湿法冶金中,矿物经预处理及浸取后得到的浸取液,采用上述一些方法,从溶液中提取所需金属化合物。因此,这也是湿法冶金中的主要分离方法。

1) 置换法

溶液中的金属离子杂质往往可以根据标准电极电位的高低,用活泼的金属置换不活泼的金属,从而将不活泼的金属离子除去。例如在制取硝酸锌时,可用金属锌粉($E_0 = -0.763\text{V}$)来置换除去溶液中所含的 Pb^{2+} ($E_0 = 1.69\text{V}$)、 Cd^{2+} ($E_0 = -0.403\text{V}$)和 Cu^{2+} ($E_0 = 0.337\text{V}$),也即



在生产硫酸铜时,溶液中含有 Fe^{2+} 等杂质,当加入金属铁屑时, Cu^{2+} 被铁置换:



从而得到金属铜粉,分离后再进一步加工成硫酸铜和各种铜盐。

按金属元素的标准电极电位大小而排列的顺序称为金属电动次序,其为:锂、钾、铯、钙、钠、镁、铝、铬、锌、铁、镉、钴、镍、锡、氢、铜、汞、银、金。

2) 沉淀法(化学方法)

溶液中各种金属离子,可以添加各种沉淀剂使之成为沉淀析出;也可以调节溶液的 pH 值,使之成为氢氧化物沉淀析出。

化学沉淀是形成一种不再溶于母液中的固体化合物的过程,一般可通过多种方式来实现。某些化学沉淀过程,需要先除去溶液中溶解的杂质金属化合物,然后进行化学沉淀,以回收有价金属化合物;而另一些处理过程,母液未预先净化,而可能发生选择性沉淀,通常化学沉淀的产品纯度不太高,需进一步精炼成

最终纯金属产品,但对含有价金属浓度很低的母液用此法处理还是经济可行的。

C. 萃取

在化工生产及湿法冶金中,萃取是重要的分离方法之一。液体混合物(溶质和原溶剂)采用萃取分离时,选择加入一种溶剂(萃取剂),形成两相,利用溶质在原溶剂与萃取剂中溶解度的不同而达到分离的目的。萃取过程的实施,关键在于选择分离物质所需的溶剂(萃取剂),一般要求萃取剂具有溶解能力大(分配系数 $m > 1$)和选择性高(选择性系数 $\beta \geq 50$)。

萃取剂可以为纯物质,也可以由萃取剂和稀释剂(如磺化煤油)组成。稀释剂主要改变萃取剂的物理性质,使两相易于分层。

在湿法冶金中,溶剂萃取正在取代传统的化学沉淀法,广泛用于贵金属、有色金属、稀土等工业中,用以分离提取铜、镍、钴、镓、铟、铊、钽、稀土等。所采用的设备主要是混合澄清器。

8.2.4 硫酸法钛白生产

二氧化钛俗称钛白,是一种重要的化工原料,广泛用于涂料、造纸、塑料、化纤等产品中的着色颜料、填料、着色剂、补强剂等,还可生产电焊条和钛合金。国外二氧化钛用于涂料(60%),造纸(10%),塑料橡胶(20%),人造纤维(3%)等。

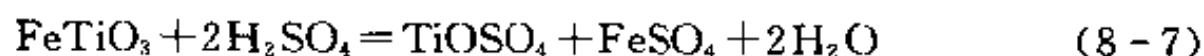
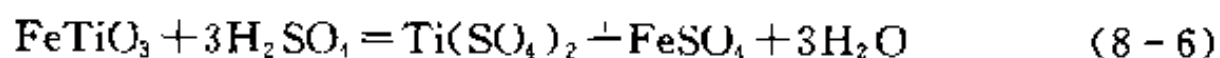
硫酸法钛白的工艺成熟,可同时生产锐钛型(A-TiO₂)和金红石型(R-TiO₂),建厂投资低于氯化法,但废酸量大。氯化法能生产高质量金红石型钛白,但设备材质要求高、投资大。因此虽然氯化法 1994 年已占 54%,并将继续超过硫酸法,但此两种生产方法工业上仍都将采用。

钛白生产是极为精细的化学加工过程,产品远远超过纯化学物的要求,有害杂质的含量要求降到每千克几十毫克。而且必须具有光学性质和应用性能,如确定的晶型,平均粒径 0.2 μ m 左右,粒径分布宽度为 0.1~0.4 μ m。在各种介质中易于分散,要有耐光性和耐候性等,因而工艺流程长,技术复杂,采用了大多数单元操作过程。由于投资费用高,其制造技术和生产至今仍为少数大公司所垄断。

8.2.4.1 硫酸法

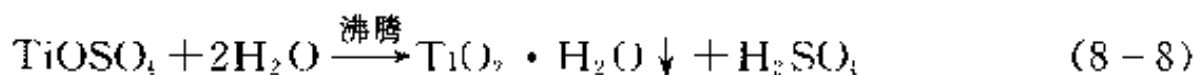
A. 基本原理

以钛铁矿为原料,用硫酸分解,其反应为:

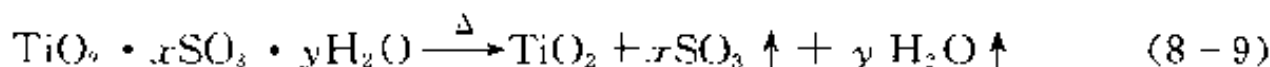


反应生成硫酸钛 Ti(SO₄)₂ 或硫酸氧钛 TiOSO₄,与反应工艺条件有关。此外钛铁矿中的铁生成铁及亚铁的硫酸盐。将生成的钛液净化后进行水解,生成偏钛

酸(水合二氧化钛):



水解后的水合二氧化钛煅烧得 TiO_2 :



B. 工艺流程

二氧化钛生产流程如图 8-1 所示。其过程为:

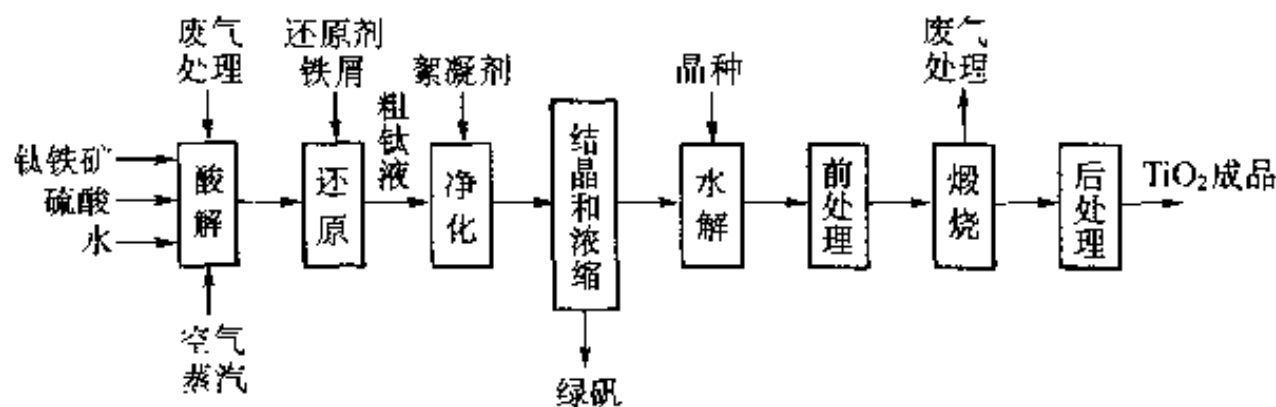


图 8-1 硫酸法二氧化钛生产工艺流程

(1) 原矿准备 硫酸法钛白生产是以钛铁矿为原料,工业生产原矿品位一般要求含 TiO_2 10%~40%,中国是世界上钛资源最丰富的国家这一。两广地区的钛铁矿,二氧化钛品位在 50%左右,是硫酸法的优良原料,四川攀枝花地区的钒钛磁铁矿,贮量很大, TiO_2 含量约为 47%~48%,也应用于生产。

矿砂先经干燥、脱水后,采用磁选方法进行富集,最后磨矿,以达到酸解所需的矿粉粒度,一般要求 200~325 目。

(2) 酸解与浸取 钛铁矿一般采用固相法硫酸分解,矿粉与硫酸(100%)之比为 1:1.6(质量),将钛铁矿与 93%左右硫酸加入酸解器中,用压缩空气搅拌使其混合均匀,以蒸汽加热到 80°C ~ 130°C 进行酸解反应。酸解温度的控制主要由钛铁矿的品位及室温高低所决定,以防止由于温度过高,酸解反应过于激烈而发生冒罐事故。

酸解反应后生成由二水硫酸氧钛的硫酸盐及铁等无素的硫酸盐与一定量硫酸所组成的固相物,在反应产物固化后适时停止空气搅拌,保持固相物的温度,利用此温度,使其中未分解的钛铁矿继续与固相物中残存的游离硫酸作用,这一过程称为熟化,以进一步提高酸解率。熟化结束后,再次通入压缩空气使固相物冷却,结晶长大,易溶解于水;同时可避免因浸取中温度过高发生水解。

浸取是在压缩空气搅拌下,用水将反应固相物溶解,使钛和铁的硫酸盐转入溶液中。一般控制温度为 55°C ~ 65°C ,固液比即钛铁矿:水=1:3,使浸取液(钛液)中 TiO_2 浓度在 125~135g/L。

(3) 还原 工业上,采用加入铁屑使浸取液中的 Fe^{3+} 离子还原为 Fe^{2+} ,铁屑用量一般为每吨矿耗 20~80kg。为保持钛液稳定性,温度应低于 60°C 。

(4) 净化 钛液中含有大量杂质,其中包括各种金属的硫酸盐;未分解的矿石及脉石;水合二氧化硅等。为净化钛液,通常采用沉降、结晶、硫酸亚铁分离、过滤等步骤。

在沉降中,为加速沉降速度,通常在压缩空气搅拌下加入一定量絮凝剂,然后静置分层(一般 12~24h)。原先采用的方法是将清液送入结晶器冷却结晶,以除去绿矾(硫酸亚铁)。钛液在搅拌下分别用水、冷水、冷冻盐水进行逐级冷却,使硫酸亚铁晶体大小均匀适度,易于分离及洗涤。然后送至离心机过滤,现在大多已采用真空结晶法。在真空结晶器的高真空下,钛液中的水分迅速蒸发,既降低了钛液的温度,又提高了钛液的浓度,使硫酸亚铁结晶出来。通常真空绝热蒸发致冷,真空度要求高,要达到 $0.098\sim 0.099\text{MPa}$ (-750mmHg)。真空度可由二级蒸汽喷射泵和一台水环真空泵串联组成,或者由一级蒸汽喷射泵和一台带大气喷射装置的不锈钢水环泵组成。过滤后清钛液的浓度一般在 $170\sim 180\text{g/L}$,经真空蒸发浓缩至 $220\sim 230\text{gTiO}_2/\text{L}$ 溶液(自生晶体常压水解浓度为 250g/L),才能满足水解工序的要求。

(5) 水解 钛液水解是二氧化钛组分从液相(钛液)重新转变为固相(偏钛酸)的过程。水解一般在沸腾时进行,这样可生成白色的偏钛酸沉淀。

工业上常采用加晶种的常压水解法,先将钛液加热至 $60^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,然后加入晶种(使结晶颗粒符合要求),继续升温至沸点($104^{\circ}\text{C}\sim 114^{\circ}\text{C}$),由于蒸发溶液浓缩,补充水分以维持液位及溶液酸度,待水解出现乳白色后 3.5~4h,水解完毕。

(6) 前处理 热水解后的偏钛酸在真空叶滤机中进行过滤,再水洗以除去偏钛酸滤饼中所含母液里的可溶性杂质。经过水洗而仍残留在偏钛酸中的杂质(Fe^{3+} 为主)则以漂洗来除去,即在酸性条件下以还原剂将不溶的 Fe^{3+} 还原为可溶的 Fe^{2+} ,再进行第二次水洗。最后,为使成品具有优良颜料性能,在偏钛酸中加入某些添加剂。

(7) 煅烧 在高温下,偏钛酸转变为二氧化钛,所以煅烧主要是除去偏钛酸中水分和三氧化硫,同时使二氧化钛转变成所需晶型,并呈现出钛白的基本颜料性能。

煅烧在回转窑中进行,最高温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 之间,煅烧 10~12h。

(8) 后处理 二氧化钛的后处理是根据不同用途对煅烧所得二氧化钛进行各种处理,以弥补它的光活性缺陷,并改变它的表面性能。后处理包括粉碎,分级,无机和有机的表面包膜处理,过滤,水洗,干燥,超微粉碎和计量包装等,从而

制得表面性能好、分散性能高的二氧化钛成品。

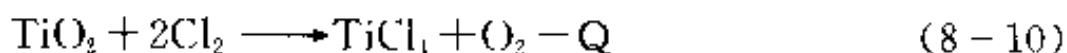
8.2.4.2 氯化法

氯化法能生产出市场需求量大的金红石型钛白(R-TiO₂),因此生产能力不断增加。但氯化法的生产要求高:①原料为金红石矿,含二氧化钛 90%~95%,氧化铁(Fe₂O₃)含量为 0.5%~1.5%。②应用氯气及四氯化钛,因此在工艺上氯化法和氧化法要均衡和稳定生产,所以需要较高连续化和自动化程度,其次是腐蚀严重。

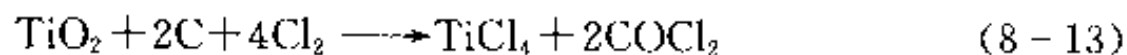
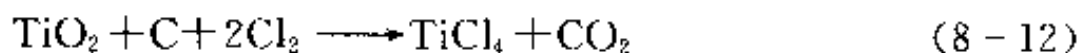
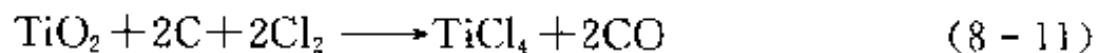
A. 基本原理

1) 氯化反应

金红石矿粉在 900℃下采用沸腾床氯化炉,与氯气反应生成粗四氯化钛



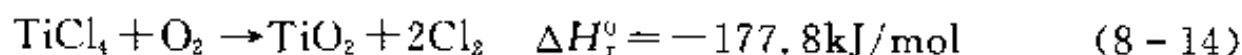
这是一个可逆的吸热反应,而且 TiO₂ 要比 TiCl₄ 稳定,如无还原剂,即使在高温 800℃~1 000℃,反应速度也不快。因此要使反应进行,必须供给热量及除去反应生成的氧。一般采用的还原剂为碳,所以在沸腾氯化炉中的反应为



同时,矿石中的杂质也被氯化成相应的氯化物,如 FeCl₂、MnCl₂、MgCl₂ 等。

当温度在 700℃以上时,氯化反应主要生成 CO;当温度在 700℃以下时,主要生成 CO₂;在 900℃~1 000℃时除了 CO 外,还有少量光气;1 300℃以上主要为 CO。因此,氯化反应可以通过测定 CO/CO₂ 的比值,大体掌握沸腾床的操作工况。

2) 氧化反应



国外主要采用此法,国内也有少数工厂采用。

氧化反应是放热反应,反应后气体出口温度可达 1 000℃,因此原料四氯化钛和氧气均需要预热后进入反应器。例如杜邦公司提出氧气二步法预热装置,将 O₂ 预热到 1 200℃~1 800℃。其能力可满足 40~50ktTiO₂ 氧化反应器需要。

在生产 R-TiO₂ 中,氧化反应时还需添加:①成核剂,以改善 TiO₂ 产品的平均粒度和粒度分布;②晶型转化促进剂,使氧化反应生成的锐钛型转化为金红石型。

工艺流程如图 8-2 所示。金红石矿粉碎至 140~180μm,同时与石油焦干燥以除去水分。配炭量为 TiO₂:C=1:0.3,然后送入沸腾床氯化炉氯化,氯气

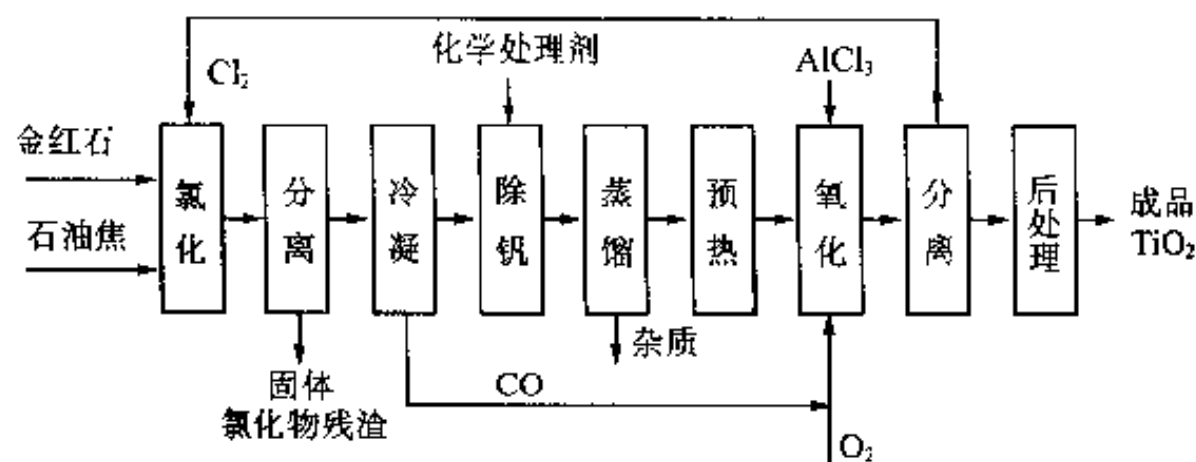


图 8-2 氯化法钛白生产工艺流程图示意图

也不含水分。从氯化炉出来的气体混合物，温度约 960°C ，经换热冷却至 400°C ，用液体四氯化钛喷雾冷却至 150°C ，使 FeCl_2 、 MnCl_2 和 MgCl_2 之类杂质呈固态，由旋风分离器除去。

粗四氯化钛然后进行精制，先用不饱和矿物油处理，以除去钒和碳质的残渣，然后进行蒸馏，得纯的四氯化钛。

纯四氯化钛先预热至 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ （沸点 135.7°C ），同时将氧气预热至 $1200^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ 进入氧化反应器氧化，为了控制产品粒度和保护高温强腐蚀环境中的反应器，对高温物流采取强制冷却，并使其迅速离开反应区。离开反应器的物流经冷却分离后得粗 TiO_2 ，经分散、分级、表面处理、过滤、洗涤、干燥、超微分散等后处理步骤（与硫酸法产品相同），制得了成品。

8.3 电化学方法

8.3.1 基本原理

电解是电能转化成化学能的过程，如图 8-3 所示。

电化学反应器主要由阳极、阴极和隔膜所构成。隔膜将阳极与阴极隔开，以食盐电解为例，槽中有电解液氯化钠水溶液，氯化钠以 Na^+ 和 Cl^- 形式存在，同时也有少量的水被电离成 H^+ 和 OH^- 离子。

当水溶液电解时，阴离子向阳极迁移，在阳极上放出电子得到氧化产品（ Cl_2 ）。阳离子向阴极迁移，并在阴极上获得电子得到还原产品（ H_2 ），同时得到了 NaOH 水溶液，其反应式可表达为：

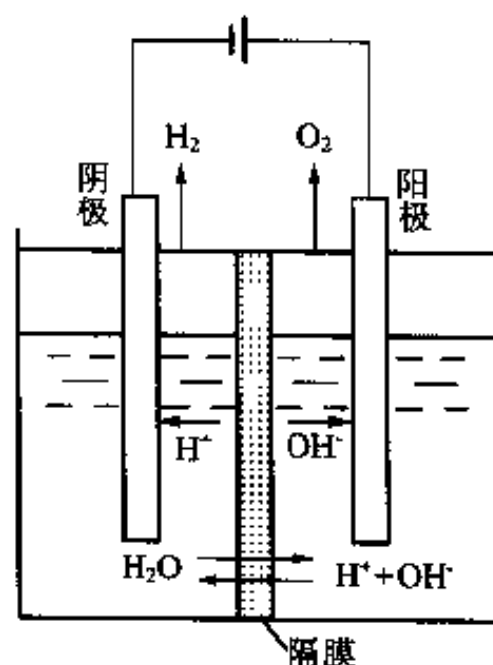
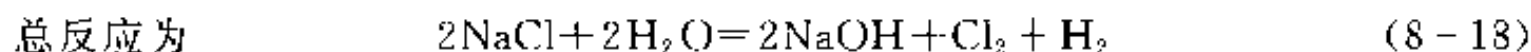
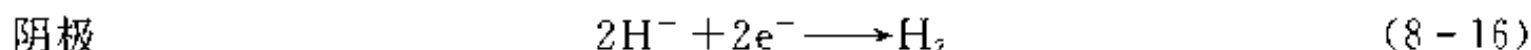
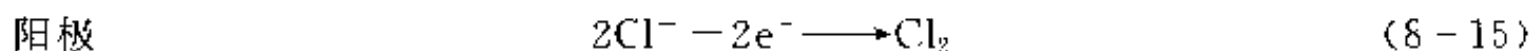


图 8-3 电解水的电解槽示意图



因此,这种有电子参加的反应称为电化学反应。

A. 法拉第定律

法拉第定律是电解过程的基本定律,适用于水溶液的电解(包括电镀等过程),也适用于熔融物的电解。

(1) 法拉第第一定律 电解质溶液通电时,电极上析出物质的量与通电解液的电量成正比。电量是电流 I 与通电时间 τ 的乘积。从而得出:

$$m = kQ = kI\tau \quad (8-19)$$

式中 m ——电极上析出物质的量, g;

k 比例系数;

Q 电量, C[库仑];

I ——电流, A;

τ ——时间, s。

(2) 法拉第第二定律 相同的电量通过不同的电解质时,电极上析出的物质的量与其 mol/n (n 为析出物质的离子价数)成正比。换言之,析出 $\frac{1}{n}\text{mol}$ 的任何物质都消耗相同数量的电量。经测定,其值为 96 500C。该电量称为法拉第常数 F 。

在工业生产中,工厂常用电化当量表示。所谓电化当量,即当通过电量为 $1\text{A} \cdot \text{h}$,在电极上产生的物质量,因此比例系数 k 的单位为 $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$ 。

$$1F = 96\,500\text{C} = 26.8\text{A} \cdot \text{h}$$

因此,在食盐电解中, Cl_2 , H_2 , NaOH 的电化当量分别为:

$$k_{\text{Cl}_2} = 35.46/26.8 = 1.323\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$$

$$k_{\text{H}_2} = 1.008/26.8 = 0.0376\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$$

$$k_{\text{NaOH}} = 40.0/26.8 = 1.492\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$$

B. 理论分解电压

电解时,要使指定的物质在电极上析出,必须外加电压。理论上,此电压只要等于或微大于该物质的电极电位,即等于阳、阴极电极电位之差。

物质的电极电位 E 是其标准电极电位 E_0 及其浓差极化电位之和,可用能斯特公式计算:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a \quad (8-20)$$

上式也可写为:

$$\text{对阳极} \quad E_a = E_{0a} - 1.98 \times 10^{-4} T \lg(C_a \gamma_a) \quad (8-21)$$

$$\text{对阴极} \quad E_c = E_{0c} + 1.98 \times 10^{-4} T \lg(C_c \gamma_c) \quad (8-22)$$

式中 E_0 ——标准电极电位,如表 8-2 所示;

n ——离子价数;

a ——离子活度;

C ——离子浓度, kmol/m^3 ;

γ ——离子的活度系数。

C. 过电位

过电位(E_s)是离子在电极上的实际放电电位与理论放电电位的差值。金属离子在电极上放电析出时的过电位不大,多数情况下可以忽略。有气体析出的电极反应则有不同程度的过电位,以氢和氧尤为显著。

在铁阳极上,尽管氢有较大的过电位, Na^+ 离子的放电电位仍高于 H^+ 的实际放电电位,所以在铁阳极上是 H^+ 离子先放电,并逸出氢气。而在石墨阳极上析出 Cl_2 而不是 O_2 , 因为 Cl_2 的过电位较 O_2 的小。

表 8-2 标准电位(25°C)

电极反应	标准电位(V)	电极反应	标准电位(V)
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.15
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.52
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.85
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0.40
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.07
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+1.67

当电流密度为 1000A/m^2 , Cl_2 、 O_2 的实际放电电位为:

$$E(\text{Cl}_2) = E_{\text{理}}(\text{Cl}_2) + E_{\text{过}}(\text{Cl}_2) = 1.332 + 0.25 = 1.582 \text{V}$$

$$E(\text{O}_2) = E_{\text{理}}(\text{O}_2) + E_{\text{过}}(\text{O}_2) = 0.814 + 1.09 = 1.904 \text{V}$$

由此说明在阳极上 Cl^- 放电并逸出 Cl_2 。

由于电解时在电极上发生氧化或还原反应,同时电极的表面还起着相当于

多相催化反应中催化剂表面的作用。因此,过电位与多种因素有关:析出的物质种类、电极的材料和制备方法、电极表面状况、电流密度、电解质溶液温度等。大致说来,电极表面粗糙,电解的电流密度降低,电解液的温度升高,可以降低电解时的过电位。其中影响较大的为电极材料,按对氢的过电位来说,电极材料可分为:高过电位金属——铝、锌等;中等过电位金属——铁、钴、镍、铜、钨等;低过电位金属——铂、钌等。

D. 槽电压和电能效率

电解槽两电极上所加电压称槽电压,用 $E_{槽}$ 表示:

$$E_{槽} = E + E_s + \Delta E_i + \Delta E_R \quad (8-23)$$

式中 E ——理论分解电压;

E_s ——过电位;

ΔE_i ——电流通过电解液的电压降;

ΔE_R ——通过电极、导线、接点等的电压降。

理论分解电压与槽电压之比,称为电压效率 η_E ,即

$$\eta_E = \frac{E}{E_{槽}} \times 100\% \quad (8-24)$$

实际产量与理论产量之比称为电流效率,即

$$\eta_i = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\% \quad (8-25)$$

电能效率 η 为电压效率与电流效率的乘积,即

$$\eta = \eta_E \cdot \eta_i \quad (8-26)$$

也可写成

$$\eta = \frac{\text{生产 1t 产品理论电能消耗}}{\text{生产 1t 产品实际电能消耗}} \quad (8-27)$$

在食盐电解中,若电流效率与电压效率均为 100%,每生产 1t 烧碱的理论电能消耗量 $W_{理}$ 为

$$W_{理} = 2.16 \frac{1 \times 10^6}{1.492 \times 1000} = 1448 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

式中,氯化钠的理论分解电压为 2.16V,烧碱的电化当量为 1.492g/(A·h)。

实际工业生产中,工业槽电压为 3.5V,电流效率为 96%,故生产 1t 烧碱的实际电量为

$$W_{实} = 3.5 \frac{1 \times 10^6}{1.492 \times 1000} \times \frac{1}{0.96} = 2444 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

由此可知,食盐电解制取烧碱需要消耗大量的电能,因此要尽可能提高电压效率和电流效率。

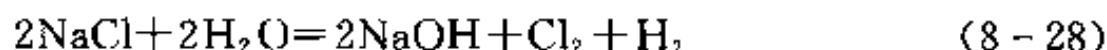
在有色金属提取冶金中,采用电解精炼工艺。例如阳极铜经过电解精炼,生产出电气工业所需要的高纯铜,并回收阳极中含有的贵金属以及副产品镍、铋、硒和碲。世界银产量有近 75% 是铜和铅精炼的副产品。铜电解过程是将粗铜铸成铜片,作为阳极,而阴极是经特殊处理的纯铜薄片;在混凝土制成的电解槽中,按一定距离排列放置,每两个阳极之间中心放一个阴极;电解液一般含 CuSO_4 40g/L, H_2SO_4 200g/L,作为反应介质。

电化学方法是生产无机盐产品的方法之一,如二氧化锰、高锰酸钾、氯酸钠、氯酸钾、高氯酸钠、过氧化镁、金属钠等。

8.3.2 食盐电解制取烧碱

电解法生产 NaOH 又称为氯碱工业,因为既可生产得到 NaOH ,还可得到 H_2, Cl_2 。

食盐水溶液电解反应如下:



烧碱(NaOH),又称苛性钠,是国民经济中重要的基本化工原料之一,广泛用于制皂、造纸、印染、纺织、玻璃、搪瓷、医药、染料、石油精炼、动植物油脂加工、有机合成工业等。氯气主要用来制取液氯、漂白粉、聚氯乙烯、盐酸等。

氯碱工业的主要特点为:

- (1) 高能耗,其耗电量仅次于电解法生产铝,约为总电量的 2%。
- (2) 氯与碱的平衡,氯碱既生产烧碱,又生产氯。发展中国家用氯量较少,所以往往出现烧碱供不应求。石油化工发展后,氯气需求量大,出现了烧碱的过剩,因此氯碱工业存在有氯气与烧碱的供需平衡问题。
- (3) 腐蚀与污染严重。烧碱与盐酸均具有强腐蚀性,而所用的电解材料及氯气又可能对环境造成污染,因此这是氯碱工业工艺改进的方向。

我国烧碱工业发展迅速,1995 年产量增至 4.96Mt,居世界第二位,1996 年烧碱的生产能力为 6.32Mt,实际产量为 5.208 5Mt,至今已有 2Mt 生产能力的闲置。因此,根据氯碱工业的特点,近年来对烧碱采用限制产量的方法,所以需要控制我国烧碱工业的发展速度。

食盐电解制碱主要有隔膜法、水银法和离子膜法。水银法生产氢氧化钠虽然质量好,但由于汞污染严重,目前已趋于淘汰。隔膜法在产品质量、能耗、投资等方面都不及离子膜法。因此,我国确定离子膜法为今后氢氧化钠生产的发展方向,并将逐步取代隔膜法。

A. 隔膜法

1) 工艺流程

隔膜法电解过程包括盐水精制、电解、氯气及氢气干燥、稀碱液浓缩和固碱工序,工艺流程如图 8-4 所示。

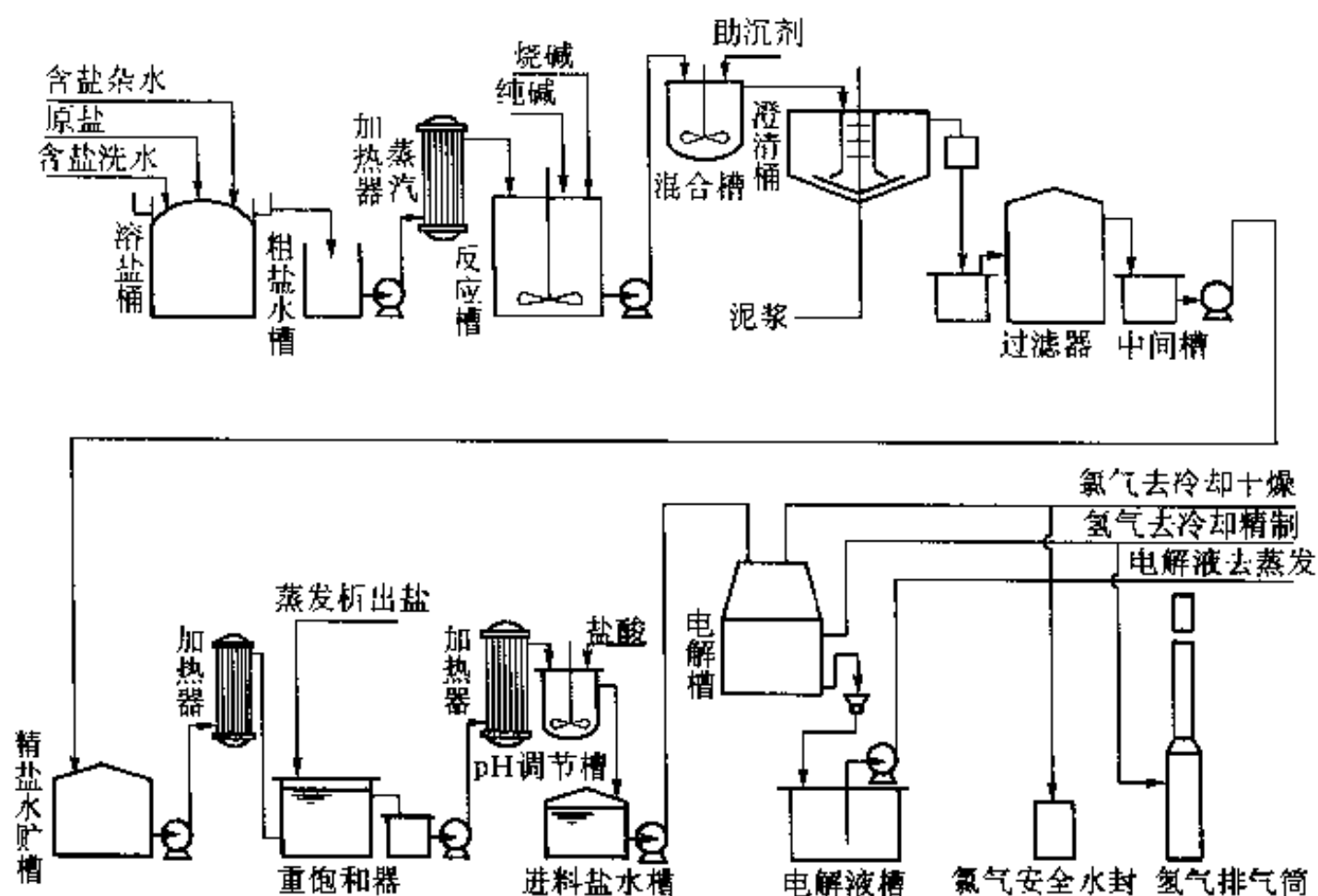


图 8-4 隔膜法盐水精制和电解工艺流程

食盐(包括回收盐)在溶盐槽中连续溶化制得近饱和盐水,通过预热器加热到 70°C 后送往精制槽,加入纯碱、烧碱和氯化钡,使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 形成沉淀。在澄清槽中广泛采用苛化淀粉、聚丙烯酰胺和羧甲基纤维素等絮凝剂以加速悬浮物的沉淀。澄清的精盐水再经砂滤后,预热到 $65^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$,送入重饱和器,加入电解液蒸发时析出的精盐,使盐水浓度增至 $315\sim 325\text{kg}/\text{m}^3$,再用盐酸酸化至 $\text{pH}=3\sim 5$,送至电解槽电解,以减少氯在阳极区溶液中的溶解。

电解槽的液位由精盐水高位槽保持恒定,槽内温度为 95°C 左右。电解槽是多台串联(40~60台),槽电压为 $3.7\sim 4.2\text{V}$ 之间,电解生成的氯气引入氯气总管,送往氯处理工段。为防止氯的泄漏,阳极室保持 $20\sim 30\text{Pa}$ 负压。阴极室引出的氢气纯度一般可达 99%,为防止空气混合氢气中,所以氢气输送管保持正压。

电解液含 NaOH 约 $10\%\sim 12\%$ ($120\sim 145\text{kg}/\text{m}^3$),此外还含有 NaCl 约 $190\sim 210\text{kg}/\text{m}^3$,少量的 Na_2SO_4 和 NaClO_3 送去蒸发浓缩,一般经三效蒸发器蒸发浓缩到 30% 或 42% 成为商品烧碱,或再在浓缩锅熬制成固体烧碱。

2) 电解槽

我国绝大多数隔膜法氯碱厂采用虎克型电解槽或其改进型(MDC 改良隔膜

槽)。虎克槽的电极和隔膜都是直立排列的。图 8-5 所示为立式隔膜电解槽示意图。电解时在阳极上析出氯气,在阴极上析出氢气, H_2O 离解生成 OH^- 在阴极室积累,与阳极区渗透扩散的 Na^+ 形成 $NaOH$ 。

电解槽由阴极箱体、阳极座,槽盖和槽底四部分组成。

电解槽阳极以往主要采用石墨,因极易损耗,现都已改用金属阳极。金属阳极是以金属钛为基体,在基体上涂上活化层构成的。一般活化涂层分为钌金属涂层和非钌金属涂层,最常用的是钌-钛涂层和钌-铌涂层。

阴极材料常用的是铁,用铁丝编成阴极网袋或用铁板冲孔焊成。

电解槽隔膜有石棉、改性石棉隔膜、陶瓷、纤维织物和多孔塑料等。目前较多采用改性石棉隔膜及合成材料隔膜(主要是氟塑料隔膜)。

B. 离子膜法

1966 年美国杜邦公司开发的全氟磺酸阳离子交换膜,应用于食盐电解生产获得成功,为交换膜法电解食盐水溶液工艺的工业化铺平了道路。至今离子膜法的生产能力已达万吨级,在日本,1987 年离子膜法已占 71%。

离子膜法食盐电解工艺,就其规模从 3 000t/d 氯气,或 1t/a 以下均可因地制宜设厂获得经济效益。其主要优点:

(1) 投资省,如表 8-3 所示,比隔膜法节省约 15%~25%。

表 8-3 离子膜法与隔膜法、水银法比较

项 目	隔膜法	水银法	离子膜法
投资, %	100	100~90	75~85
能耗, %	100	85~95	75~80
运转费用, %	100	100~105	85~95
烧碱质量			
NaOH 浓度, %(质量)	10~12	50	32~35
50%(质量)碱中含盐($\mu\text{g/g}$)	10 000	约 30	约 30
50%(质量)碱中含汞($\mu\text{g/g}$)	无	0.03	无

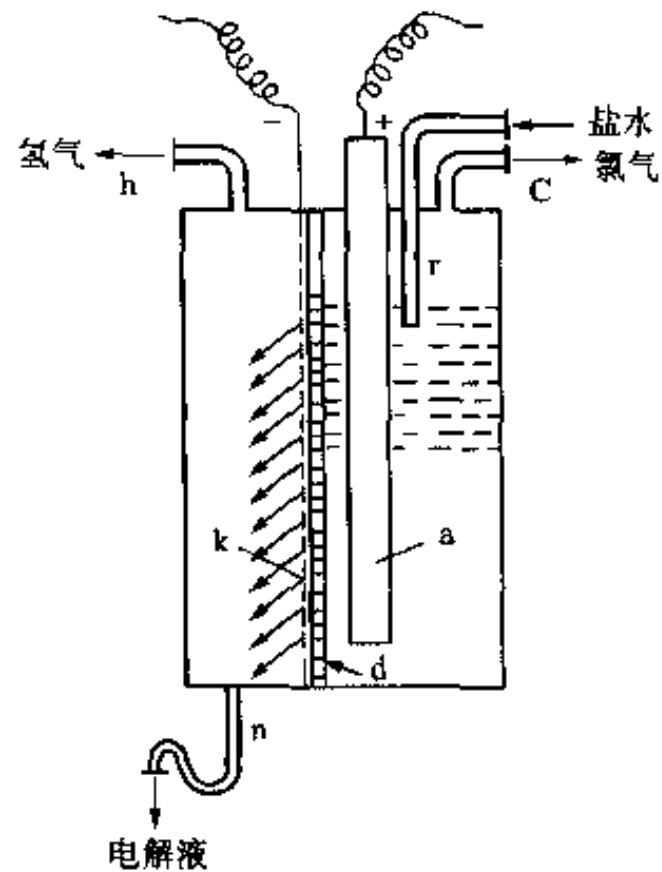


图 8-5 立式隔膜电解槽示意图
a—石墨阳极; d—隔膜; k—铁阴极

(2) 能耗低,离子膜法制碱电耗为 $2\ 200\sim 2\ 300\text{kW}\cdot\text{h}/\text{t}$,与隔膜法相比可节约 $20\%\sim 25\%$ 。

(3) 生产成本低,日本离子膜法的生产成本为隔膜法的 89% 。离子膜法生产的 NaOH 浓度为 $30\%\sim 35\%$,碱液中含 NaCl 少。如需要浓缩到 50% ,蒸汽消耗为 $0.6\sim 0.8\text{t}/\text{t}(\text{NaOH})$ 。离子膜具有较稳定的化学性能,几乎无污染和毒害。

1) 离子膜电解法原理

离子交换膜(简称离子膜)是一种新型的分离技术,现已被广泛采用。根据离子膜具有正、负离子选择透过性的特点,氯碱工业采用阳离子膜电解法,所采用的离子膜有全氟磺酸型阳离子交换膜和全氟羧酸型离子交换膜。

离子交换膜内部具有复杂的化学结构,如图 8-6 所示。膜内存在有固定离子和可交换离子。磺酸型阳离子交换膜的化学结构可用下式表示:



因此,在电解食盐水溶液时的离子交换膜中,它的活性基团是由带负电荷的固定离子(如 SO_3^- 、 COO^-)和一个带正电荷的对离子(如 Na^+)组成,它们之间以离子键结合在一起,其中 R 为大分子结构。由于磺酸基团具有亲水性能,膜在溶液中能够溶胀,而使膜体结构变松,形成许多微细弯曲的通道。这样活性基团中的对离子(Na^+),就可以与水溶液中同电荷的 Na^+ 进行交换并透过膜,与阴

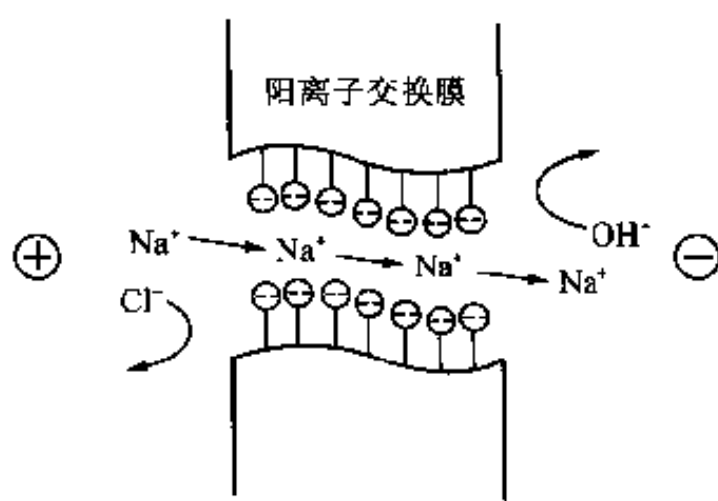


图 8-6 离子交换膜示意图

极室的 OH^- 生成 NaOH 。而活性基团中的固定离子(SO_3^-)具有排斥 Cl^- 和 OH^- 的能力,使它们不能透过离子膜。

离子膜电解与普通隔膜电解示意图 8-7。由图可见,离子膜电解法与隔膜法电解的区别在于用离子膜代替了隔膜,因此其电解原理是完全不同的。离子膜电解法,由于离子膜将电解槽分成阳极室和阴极室两部分,饱和食盐水从阳极室进入,在阳极上氯离子放电(失去电子)并逸出 Cl_2 , Na^+ 则通过离子膜进入阴极室,由于水不能透过,所以电解后的淡盐水流出阳极室去重新饱和。同样,

阴极室需加入一定量的净水,使 H^+ 在阴极上放电(得到电子)并逸出 H_2 。因此水不断地被离解成 H^+ 和 OH^- ,负离子由于无法透过离子膜,与 Na^+ 结合成 $NaOH$ 留在阴极室内,电解液最后由阴极室流出。

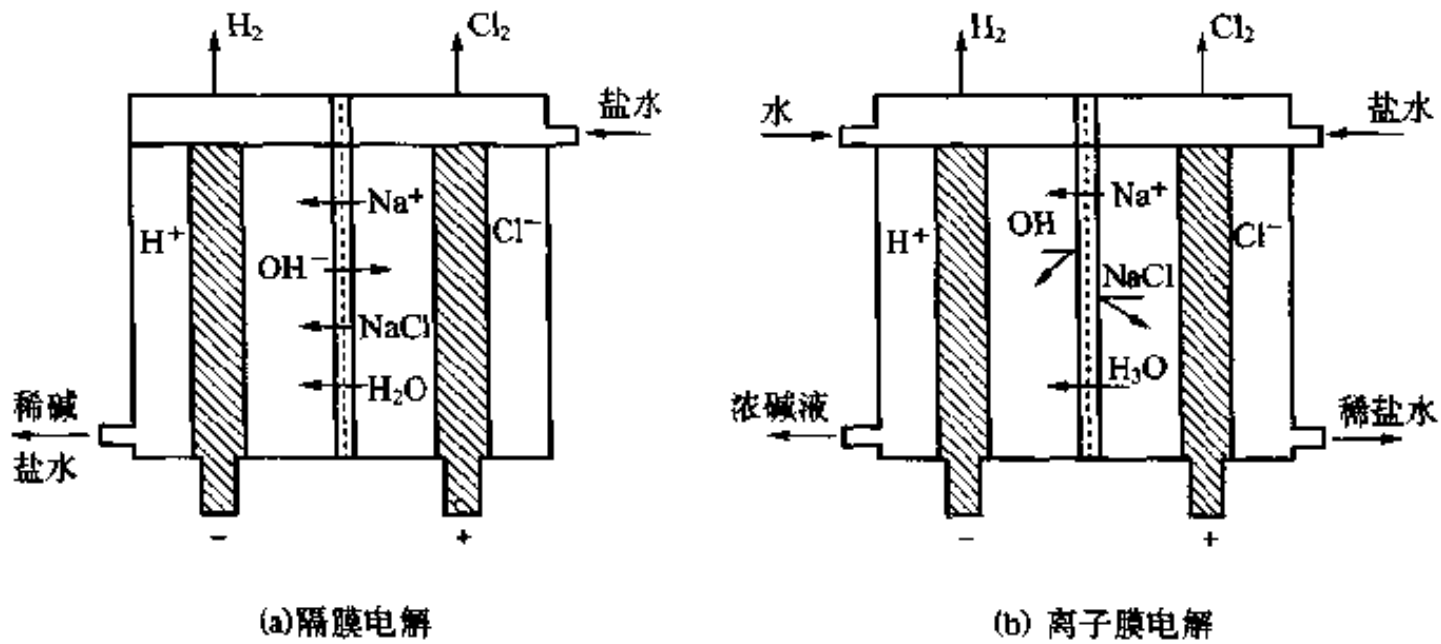


图 8-7 离子交换膜电解示意

2) 工艺流程

离子膜电解工艺流程图如图 8-8 所示。从离子膜电解槽流出的淡盐水,经

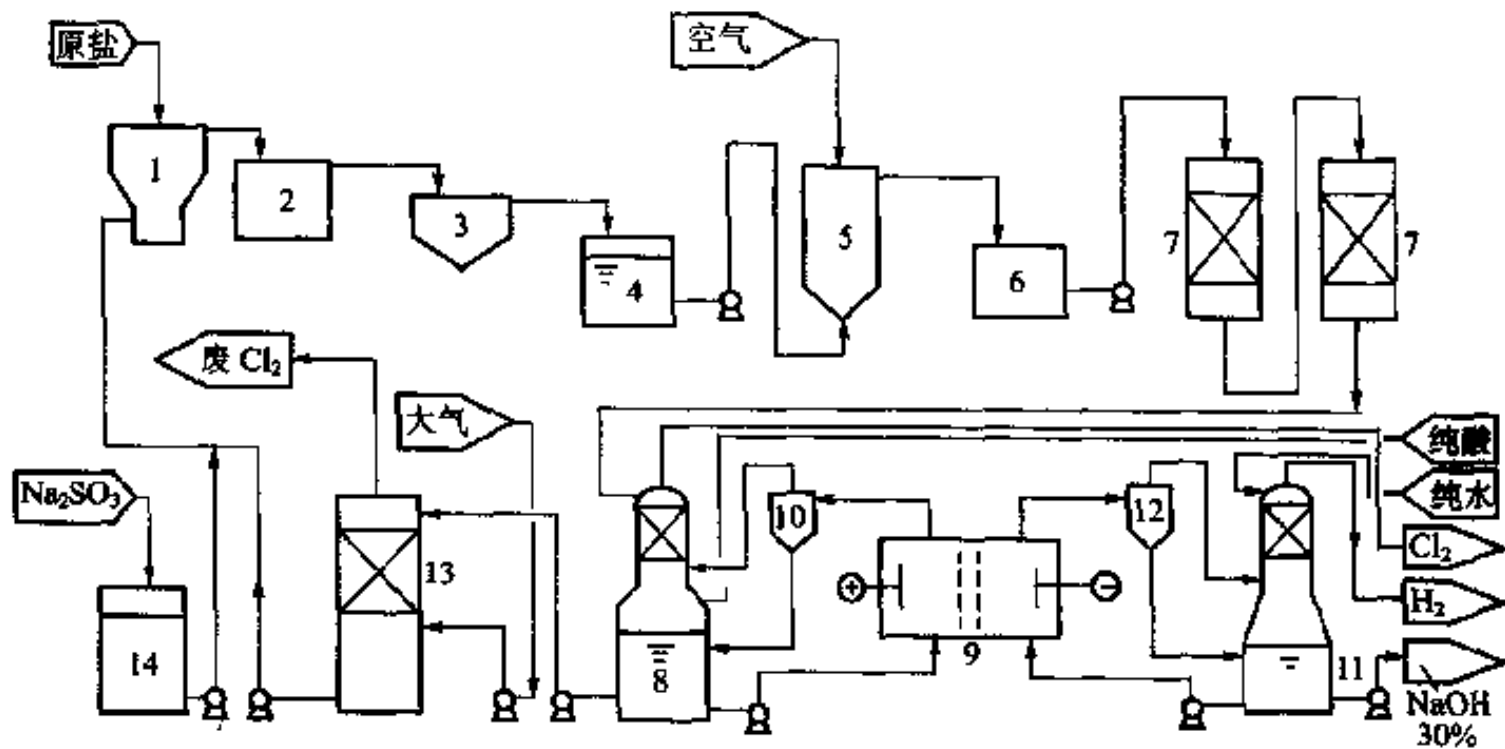


图 8-8 旭化成复极槽离子膜电解工艺流程简图

- 1—饱和器;2—反应器;3—沉降器;4—盐水槽;5—盐水过滤器;6—过滤后盐水槽;
- 7—整合树脂塔;8—阳极液循环槽;9—电解槽;10—阳极液气液分离器;11—阴极液循环槽;
- 12—阴极液气液分离器;13—脱氯塔;14—亚硫酸钠槽

过阳极液气液分离器、阳极液循环槽、脱氯塔脱去氯气(空气吹除法),并从亚硫

酸钠槽加入适量亚硫酸钠,使淡盐水中的氯脱除干净后,进入饱和器,制成饱和食盐水溶液。向此溶液中加入 Na_2CO_3 、 NaOH 、 BaCl_2 等化学品,在反应器中进行反应,进入沉降器使盐水中的杂质进行沉降。从盐水槽出来的澄清盐水中仍含有一些悬浮物,经过盐水过滤器使悬浮物降到 1mg/L 以下。此盐水流入过滤后盐水槽,再通过螯合树脂塔,进入阳极液循环槽后加入到电解槽的阳极室中去。向阴极液循环槽加入纯水,然后与碱液一道进入电解槽阴极室,控制纯水加入量以调节制得氢氧化钠的浓度,氢氧化钠经气液分离器及阴极液循环槽,一部分经循环泵引出直接作为商品出售,也可以进入浓缩装置,进一步浓缩后再作为商品,另一部分经循环泵回电解槽。电解槽产生的氯气经阳极液气液分离器,并与二次盐水进行热交换后送入氯气总管。电解槽产生的氢气经阴极液气液分离器,并与纯水进行热交换后送入氢气总管。淡盐水含 NaCl $190\sim 210\text{g/L}$ 左右,送到脱氯塔,脱除废气再送处理塔进行处理。

工艺流程中,与隔膜法不同之处在于:

(1) 盐水需二次精制。在隔膜法电解时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量一般小于 10mg/L ,而离子膜电解法 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量应低于 $20\mu\text{g/L}$ 。为此,必须先把盐水中的悬浮物(SS)降到 1mg/L ,然后用在螯合树脂处理。二次盐水精制的目的是由于离子膜法制碱时,阳离子膜不仅能让钠离子通过,钙、镁离子也能透过膜。因此会在膜的内部形成微细的沉淀堵塞离子膜,使离子交换机能失去,引起电解槽电压上升,电流效率下降。

(2) 电解槽。离子膜电解槽是由若干个电解单元组成,每个电解单元都由阴极、阳极和离子膜构成。电解槽大多采用板框压滤型,如图 8-9 所示。离子膜电解槽有单极式和复极式两种,主要区别在于是电解槽直流电路的供电方式不同。

美国杜邦公司的 Nafion 膜应用较广,有多种系列。其中 900 系列是醋酸/羧酸的增强复合膜。Nafion 离子膜电解槽电流密度为 $3\sim 4\text{kA/m}^2$,操作温度为 $80^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$,900 系列生产 $32\%\sim 35\%$ 浓度的烧碱。

表 8-4 为各种交换基团离子膜的性能比较。

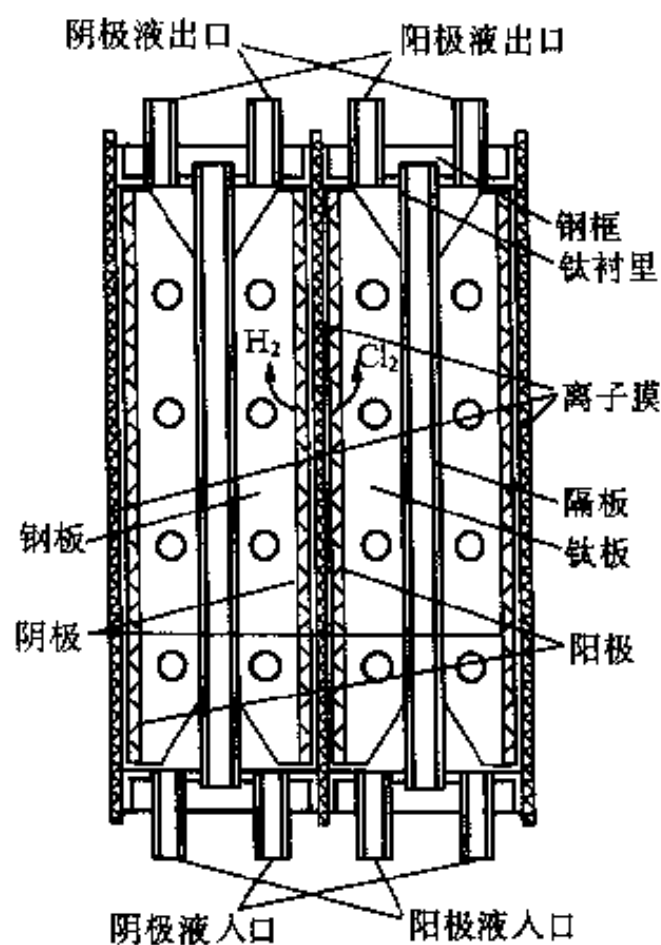


图 8-9 离子膜电解槽结构示意图

表 8-4 具有各种交换基团的离子膜的性能比较

离子交换基团	R-SO ₃ H	R-COOH	R-COOH(厚), R-SO ₃ H	R-COOH(薄) /R-SO ₃ H
交换基团酸度 pK _a	<1	<2~3	2~3<1	2~3/<1
亲水性	高	低	低/高	低/高
含水量	高	低	低/高	低/高
电流效率(%)	75	96	96	96
电阻	低	高	中	低
化学稳定性	很高	高	高	高
阳极液的 pH 值	>2	>3.5	>2	>2
用盐酸中和 OH ⁻	可用	不可用	可用	可用
氟中含氧	<0.5%	>1.5%	<1.5%	<0.5%
阳极寿命	长	短	长	长
电流密度	高	低	高	高

8.4 膜分离技术

膜分离是利用一张特殊制造的、具有选择性、透过性能的薄膜,在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种分离新方法。这种薄膜具有使有的物质可以通过,有的物质不能通过的特性。若以压力差为推动力时,其过程可为反渗透,若以电位差为推动力时,则为电渗析。

8.4.1 电渗析

在外加直流电场的作用下,利用阴、阳离子交换膜对阴、阳离子的选择渗透性将离子富集或除去的过程称为电渗析。

电渗析过程是基于下面两个条件实现的:

(1) 在直流电场中,阴、阳离子会作定向迁移,阳离子移向阴极,阴离子移向阳极。

(2) 离子交换膜具有选择渗透性。离子交换膜可分为阳膜和阴膜两种,阳膜只允许阳离子透过而挡住阴离子;相反,阴膜则只允许阴离子透过而挡住阳离子。

离子交换膜是一种具有离子交换基团的高分子材料制成的薄膜。阴、阳离子在膜中传递的过程是吸附和脱附交替进行的离子交换过程,离子选择渗透性是由于离子交换膜进行的交换基团的缘故。阴膜和阳膜按离子交换基团的酸碱性强弱不同,分为强酸性、弱酸性和强碱性、弱碱性。此外还有阴、阳离子复合膜、两性膜、螯合膜等。

离子交换膜的材料有苯乙烯型、含氟型、工程塑料型、聚丙烯酸型、无机型及聚氯乙醇型等。一般成型的方法可分为:①直接用离子交换树脂借粘合剂成型而得

的膜称为异相膜；②用离子交换树脂的溶液直接流延成膜，或在不含粘合剂的高聚合物膜上直接接上离子交换基团而制得的膜称为均相膜；③将离子交换树脂和粘合剂同溶于一种溶液中再流延成膜的称为半均相膜。一般膜厚为 0.2~0.6mm。

8.4.2 海水淡化

电渗析除盐是利用离子交换膜的特性得到的脱盐方法。图 8-10 为离子交换膜应用于海水脱盐及浓缩的原理。将许多阳离子交换膜(K)及阴离子交换膜(A)交互排列于装于有阴、阳两极的透析槽内，各室(阴阳两膜之间)皆充满海水。

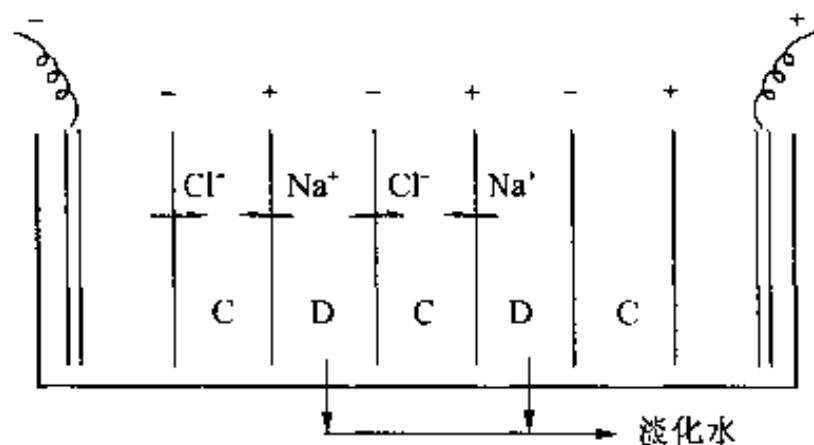


图 8-10 海水脱盐及浓缩的示意图

当两电极接上直流电源时，海水中的阳离子(如 Na^+)向阴极迁移，而阴离子(如 Cl^-)则向阳极迁移。由于阳离子交换膜只让阳离子透过而不让阴离子透过；阴离子交换膜则相反，只让阴离子透过而不让阳离子透过，因此渗透室 D 内的离子浓度越来越低，而与 D 室相邻的 C 室内的浓度越来越高。结果 D 室内的海水脱盐，而在 C 室内的海水则被浓缩。

根据以上原理，应用电渗析可进行海水淡化，制取饮用水；也可用反渗透技术进行海水淡化。海水反渗透膜组件主要有中空纤维式和螺旋卷式，如表 8-5 所示。在海水淡化中，主要采用的膜组件为中空纤维。目前，世界上最大的反渗透海水淡化的生产规模为 128kt/d。图 8-11 为沙特捷达市的反渗透海水淡化

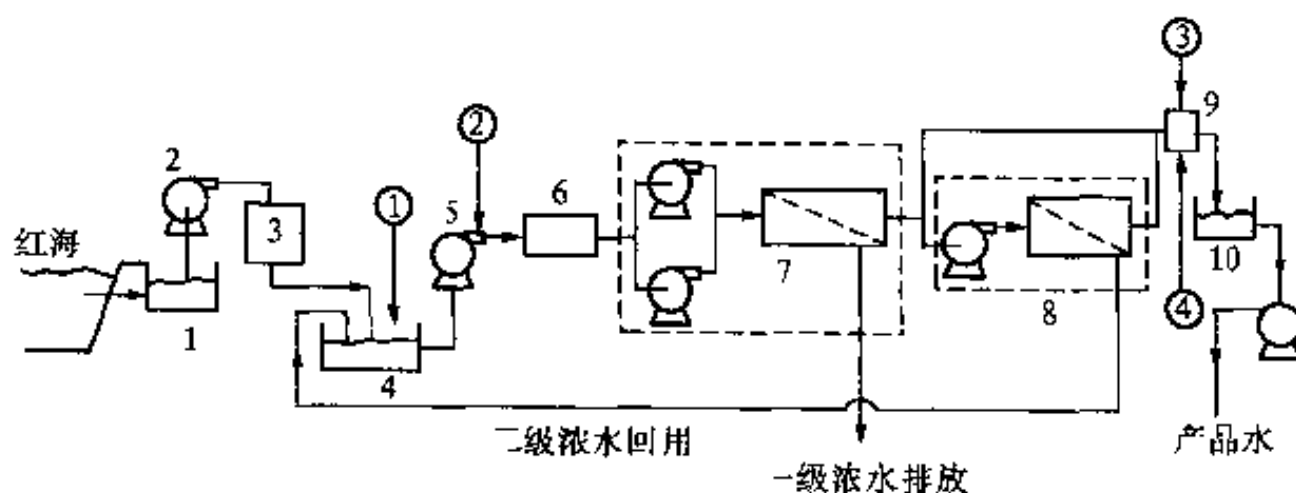


图 8-11 捷达反渗透海水淡化装置

- 1—集水井；2—输水泵(3台)；3—双滤料滤池(3组)；4—中间水池；
5—水泵(3台)；6—芯式过滤器；7—一级 RO 组件(并联 9 组，每组配 2 台加压泵)；
8—二级 RO 组(并联 3 组，每组配 1 台加压泵)；9—混合槽；
10—产品水池；①加酸；②加化学药品；③加 Cl_2 ；④加石灰乳

厂的工艺流程,生产规模为 56.8kt/d。该装置的运行性能如表 8-6 所示。

表 8-5 国外典型的海水反渗透组件

公 司	品名型号	膜材	膜内型	产水量 (m ³ /d)	脱盐率(%)
杜邦	permasep B-10TWIN	聚酰胺	中空纤维	60.6	99.35
东洋纺	TOYOBO Holiocsep HM10255F	三醋酸纤维素	中空纤维	27.5	99.4~99.2
陶氏化学 (FILMTEC)	SW-8040	聚酰胺	卷式复合膜	23	99.6
OSMONIC(DESAL)	Desal-11AD	聚酰胺	卷式复合膜	—	99.4
Fluid Systems	SW-30	聚酰胺	卷式复合膜	—	99.8
日 东 电 工 (Hydranautics)	NTR-70 SWC-S8	聚酰胺	卷式复合膜	16	99.6

表 8-6 捷达海水反渗透运行性能

流程级别	供水压力 (kPa)	回收率 ^① (%)	流水流量 ^② (m ³ /d)	浓水 TDS (mg/L)	渗出水 TDS (mg/L)	产品水量 (m ³ /d)
第一级	6 500	30	31 500	55 000	11 700	
第二级	4 100	90	1 350		1 000	12 150

①整套装置回收率为 27%。

②第二级的浓水回流到第二级的进水。

海水淡化的成本主要取决于于设备的投资费用和能源费用。近年来,反渗透脱盐技术的主要进展为膜组件价格下降和能耗的降低。随着膜性能的提高,脱盐率可达 99.6%,水的回收率也提高到 50%,因此能耗降低。如加勒比的 Antigua 的反渗透淡化能耗只有 3.7kW·h/m³。

我国现已建成 100t/h 以上的反渗透装置已超过 50 套,除少数用于电子行业外,主要用于锅炉补水。目前我国已建立了日产 1kt 淡水的反渗透海水淡化装置,淡水的吨耗电量为 5~5.5kW·h,每吨淡水成本约 6 元。

除了海水淡化外,对许多岛屿上的地下苦咸水淡化是急待解决的问题。一般苦咸水中总溶解固体含量(TDS)为 1 000~10 000mg/L,如山东南长山岛建立了反渗透苦咸水淡化装置,解决了饮用水问题。

此外,为制备电子工业的超纯水,研究开发了电渗析-反渗透-离子交换工艺,水质电阻率达到(15×10⁶~17×10⁶)Ω·cm。

参 考 文 献

- 1 天津化工研究院等编. 无机盐工业手册(上、下册). 北京:化学工业出版社,1996

- 2 ME 波任等. 无机盐工艺学(上、下册). 北京:化学工业出版社,1981
- 2 方度等. 氯碱工艺学. 北京:化学工业出版社,1990
- 4 朱骥良,吴申华. 颜料工艺学. 北京:化学工业出版社,2002
- 5 陈延禧. 电解工程. 天津:天津科学技术出版社,1993
- 6 郑领英,王学松. 膜技术. 北京:化学工业出版社,2000
- 7 CB 吉尔,陈远望等译. 有色金属提取冶金. 北京:冶金工业出版社,1988
- 8 邱竹贤. 有色金属冶金学. 北京:冶金工业出版社,1988
- 9 裴润等. 硫酸法钛白生产. 北京:化学工业出版社,1982
- 10 江体乾等. 化工工艺手册. 上海:上海科学技术出版社,1992
- 11 陈五平. 无机化工工艺学(第三版,下册). 北京:化学工业出版社,2001
- 12 程殿彬等. 离子膜法制碱生产技术. 北京:化学工业出版社,1998



石油炼制

9.1 概 述

石油是重要的能源和化工原料。20世纪50年代后,中国大庆等油田相继发现并开采,使中国化学工业的结构、原料路线发生了极大的变化,也促进了国民经济各部门的发展。目前,大庆仍是我国最大的油田,原油产量约占全国的1/3。其余还有胜利、辽河、华北、中原及克拉玛依等油田。

石油炼制工业是石油工业的一个重要组成部分。原油(包括人造石油)通过一系列石油炼制工艺过程加工成各种石油产品,用于工业、农业、交通运输和国防工业中。

解放初期,中国原油年产量只有120kt,原油加工能力约170kt。20世纪50年代后,随着原油产量的迅速增加,原油加工能力也随之增加。1965年原油产量超过10Mt,1978年超过100Mt,原油产量的快速增长,促进了中国炼油工业的发展,并使我国掌握了催化裂化、催化重整、延迟焦化等炼油工艺技术及相应的催化剂和添加剂。1996年底炼油总能力达到212Mt,加工原油142Mt,生产了79Mt汽油、煤油、柴油和润滑油产品,满足了国内市场的需要。

我国石油资源占世界第9位,而石油化工是我国国民经济的支柱产业,因此将炼油技术与化工技术结合,开发新的能源资源是今后发展的方向。我国汽油中催化裂化汽油占很大比例,1995年为73.1%(美国为34.5%)。无铅汽油多以烯烃为主,芳烃、异构烷烃和含氧醚都很缺乏,所以为了提高汽油及柴油的质量,我国炼油厂今后应扩大催化重整装置的处理能力,尽量减少汽油构成中低辛烷值的直馏汽油和热加工汽油的数量。同时还要积极发展烷基化、异构化和含氧醚生产装置,以制取多种优质的高辛烷值调合组分,以符合环保标准的汽油新配方要求。

我国炼油工业通过科技开发,取得了重大进展,今后主要开发的新技术或发展方向:

- (1) 炼油厂的规模达到10Mt/a以上;
- (2) 提高原油加工深度,增加轻质油的收率;
- (3) 提高产品质量,以满足发动机高压压缩比和环保要求;

(4) 我国主要以 AGO(常压瓦斯油)作为裂解原料,乙烯收率较低,因此需发展以重油为原料的新技术。

9.1.1 石油及其组成

原油为一种褐黄色至黑色的可燃性粘稠液体,具有特殊气味,不溶于水。原油性质因产地而异,国内已开发的油田,其原油粘度一般在几至几十毫帕·秒,相对密度 0.85 左右,属中质原油;有的油田,原油粘度高达几百甚至几万毫帕·秒,相对密度在 0.90 以上,为重质原油。

原油的化学组成非常复杂,主要是由碳、氢两元素组成的各种烃类,并含有少量的 N、O、S 化合物,以及 Ni、V、Si 等少量元素。其中碳含量为 83%~87%,氢为 11%~14%,氢碳原子比为 1.65~1.95。N、O、S 为 1%~5%。C、H、S、O、N 等元素在原油中形成各种化合物,这些化合物概括起来可分为两大类,即烃类和非烃类化合物。烃类化合物是原油的主要组分,包括烷烃、环烷烃和芳烃。此外,还含有数量不等的非烃类化合物,即含硫化合物、含氧化合物及含氮化合物,以及由 C、H、N、O、S 形成的多环复杂化合物——胶质和沥青质。在多数原油中,硫化合物总量小于 1%,氮化合物含量在万分之几到千分之几,氧含量从千分之几到 1%,变化较大。

原油中的微量元素(V、Ni、Fe 等)总含量小于 0.02%~0.03%,这些元素对加工也有害,必须尽可能将其除去。

9.1.2 原油的性质

按照化学组成,原油大体可划分为石蜡基、中间基和环烷基三大类。石蜡基原油一般含烷烃量超过 50%,其特点是密度较小、含蜡量较高,凝固点高,含硫、含胶质较少,是属于地质年代古老的原油。这种原油生产的直馏汽油辛烷值低,柴油的十六烷值较高。大庆原油是典型的石蜡基原油。其润滑油馏分具有良好的粘温性能,用常规的生产工艺即可获得高粘度指数的润滑油基础油。

环烷基原油的特点是含环烷和芳香烃较多,密度较大,凝固点低,一般含硫、含胶质、沥青质较多,是地质年代较年轻的原油。它所生产的汽油中含 50%以上的环烷烃,直馏汽油的辛烷值较高,柴油的十六烷值较低,润滑油的粘温性质差。环烷基原油中的重质原油,含有大量胶质和沥青质,又称为沥青基原油,可以用来生产各种高质量的沥青,孤岛原油就属于这一类。中间基原油的性质介于这两类之间。此外还有主要成分为芳香烃的芳烃基原油。

表 9-1 为主要国产原油的一般性质。

根据不同的原油类别,采用不同的加工主法,可以生产相应的石油产品。

表 9-1 我国主要原油的一般性质

原油名称	大庆	胜利	孤岛	辽河	华北	中原	新疆吐哈	鲁宁管输
密度(20℃)(g/cm ³)	0.855 4	0.900 5	0.919 5	0.920 4	0.883 7	0.846 6	0.819 7	0.893 7
运动粘度(50℃)(mm ² /s)	20.19	83.36	333.7	109.0	57.1	10.32	2.72	37.8
凝点(℃)	30	28	2	17(倾点)	36	33	16.5	26.0
蜡含量(%)(质量)	26.2	14.6	4.9	9.5	22.8	19.7	18.6	15.3
庚烷沥青质(%)(质量)	0	<1	2.9	0	<0.1	0	0	0
残炭(%)(质量)	2.9	6.4	7.4	6.8	6.7	3.8	0.90	5.5
灰分(%)(质量)	0.002 7	0.02	0.096	0.01	0.009 7	—	0.014	—
硫含量(%)(质量)	0.10	0.80	2.09	0.21	0.31	0.52	0.03	0.80
氮含量(%)(质量分数)	0.16	0.41	0.43	0.40	0.38	0.17	0.05	0.29
镍含量(μg/g)	3.1	26.0	21.1	32.5	15.0	3.3	0.50	12.3
钒含量(μg/g)	0.04	1.6	2.0	0.6	0.7	2.4	0.03	1.5

9.1.3 石油的馏分组成

原油是一个多组分的复杂混合物,其沸点范围很宽,从常温一直到 500℃ 以上。因此对石油进行加工,首先要对原油进行分馏,得到各种馏分油,以汽油、煤油、柴油、润滑油等石油产品的名称表示。但馏分不是石油产品,还需进行进一步加工,以达到油品规格的要求,才能成为石油产品。一般小于 350℃ 的馏分,在常压下进行加工,大于 350℃ 的馏分在减压下进行加工。各种石油产品往往在馏分范围之内有一定重叠。为此,一般把原油中从常压蒸馏开始馏出的温度(初馏点)到 200℃(或 180℃)之间的轻馏分称为汽油馏分(也称轻油或石脑油馏分),常压蒸馏 200℃(或 180℃)~350℃ 之间的中间馏分称为煤柴油馏分或常压瓦斯油(简称 AGO),一般将相当于常压下 350℃~500℃ 的高沸点馏分称为减压馏分或称润滑油馏分,或称减压瓦斯油(简称 VGO),大于 500℃ 的油称为减压渣油(VR),常压蒸馏后大于 350℃ 的油称常压渣油或常压重油(简称 AR)。

表 9-2 为国内外部分原油的馏分组成,与国外原油相比,我国原油中大于 500℃ 的减压渣油含量都较高。

表 9-2 国内外部分原油的馏分组成

原油名称	馏分组成%(质量)			
	初馏点~200℃	200℃~350℃	350℃~500℃	>500℃
大庆	11.5	19.7	26.0	42.8
胜利	7.6	17.5	27.5	47.4
孤岛	6.1	14.9	27.2	51.8

续表

原油名称	馏分组成%(质量)			
	初馏点~200℃	200℃~350℃	350℃~500℃	>500℃
辽河	9.4	21.5	29.2	39.9
华北	6.1	19.9	34.9	39.1
中原	19.1	25.1	23.2	32.3
新疆	15.4	26.0	29.9	29.7
新疆库尔勒	19.6	31.1	26.1	23.2
新疆九区	2.4	19.3	29.6	51.1
单家寺	1.2	12.2	18.3	68.3
沙特(轻质)	23.3	26.3	25.1	25.3
沙特(混合)	20.7	24.5	23.2	31.6
也门(麦瑞波)	31.5	30.6	23.2	14.7
英国(北海)	29.0	27.6	25.4	18.0
印尼(米纳斯)	11.9	30.2	24.8	33.1

9.1.4 石油产品及加工方法

A. 石油产品

原油加工后,得到的产品多达上千种,主要的石油产品、油品俗称如表 9-3 所示,大致可分为四大类。

表 9-3 各种石油产品的沸点范围及其用途

产 品	沸点范围(℃)	大致组成	用 途
石油气	<40	C ₁ ~C ₄	燃料,化工原料
粗汽油			
石油醚	40~60	C ₅ ~C ₆	溶剂
汽油	60~200	C ₇ ~C ₁₁	内燃机燃料,溶剂
溶剂油	150~200	C ₉ ~C ₁₁	溶剂(溶解橡胶,油漆等)
煤油			
航空煤油	115~245	C ₁₀ ~C ₁₅	喷气式飞机燃料油,合成洗涤剂
煤油	160~310	C ₁₁ ~C ₁₆	灯油,燃料,工业洗涤油
柴油	180~350	C ₁₂ ~C ₁₈	柴油机燃料
机械油	>350	C ₁₆ ~C ₂₇	机械润滑
凡士林	>350	C ₁₈ ~C ₂₂	制药,防锈涂料
石蜡	>350	C ₂₀ ~C ₂₄	制皂,蜡纸,脂肪酸,蜡烛
燃料油	>350		船用燃料,锅炉燃料
沥青	>350		防腐绝缘材料,铺路及建筑材料
石油焦			制电石,碳精棒,冶金工业

(1) 燃料:汽油、喷气燃料、煤油、柴油和燃料油。燃料主要作为发动机燃料、锅炉燃料和照明等之用,占全部石油产品的 90%以上。汽油根据辛烷值的

高低而有各种牌号。喷气燃料(航空煤油)主要用于喷气发动机的燃料,以质量热值(kJ/kg)和体积热值表示其能量特性。数值越大,表明能量特性越好。柴油的燃烧性能是以十六烷值作为衡量指标的,十六烷值高,柴油机燃烧均匀,热效率高,节省燃料。

汽油辛烷值测试所用的标准燃料是异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)、正庚烷及其混合物。人为规定抗爆性极好的异辛烷的辛烷值为100,抗爆性极差的正庚烷的辛烷值为0。车用汽油辛烷值有马达法(MON)和研究法(ROK)两种。一般ROK通常比MON高5~10个单位。ROK与MON两者的差值称为燃料的敏感度,它反映汽油的抗爆性能随发动机工况改变而变化的程度。

对于喷气燃料,不仅要求有较高的质量热值(kJ/kg),而且也要求有较高的体积热值(kJ/dm³)。质量热值越大,发动机推动力越大,耗油率越低。由于喷气飞机上油箱的体积是有限的,为了使航程能尽可能长些,这就要求燃料有尽可能高的体积热值。换言之,即要求喷气燃料除了较高的质量热值外,还要求有较大的密度。这样,在一定容积的油箱中可装有更多的燃料,储备更多的热量。我国喷气燃料的质量标准中规定其净热值不小于42.8MJ/kg,20℃密度不小于0.750g/cm³。

高速柴油机的燃料,其十六烷值为40~60,一般使用40~45的燃料。中速柴油机可使用具有30~35的燃料。低速柴油机可使用十六烷值低于25的燃料。

(2) 润滑油和润滑脂,主要用以减少机件之间的摩擦,保护机件,节省动力。润滑油的数量约占全部石油产品的5%,数量虽不大,但品种繁多,用途极广。润滑脂的品种也较多,但产量比润滑油少得多。润滑油主要有发动机润滑油、机械油、电器用油、齿轮油、液压油等。

(3) 蜡、沥青和石油焦,是生产燃料和润滑油的副产品,产量约为所加工原油的百分之几。

(4) 石油化工产品,这是有机合成工业的重要基本原料或中间体,有的石油化工产品可以直接使用。

为了解决汽油使用量增加而引起的日益严重的环境污染问题。近年来各国已相继降低了汽油中的含铅量直至完全禁使用加铅(四乙基铅)的要求。此外,从保护环境角度,对汽车排放的SO₂、NO₂、CO、挥发性有机化合物(简称VOC)及微粒等污染物提出了更为严格的限制。这样对汽油的要求更为苛刻,要求显著降低其中芳烃、硫等含量及汽油的蒸汽压,要求限制汽油中烯烃含量,而其抗爆指数仍需保持在87以上。例如1996年美国加州要求控制汽油的化学组成(见表10-11)。因此目前在汽油中掺入一些醚类化合物,如甲基叔丁基醚

(MTBE)、叔戊基甲基醚(TAME)。这两种醚类的辛烷值较高,其调和辛烷值更高,使汽油既达到环境保护的要求,又具有较好的抗爆性。但最近又有 MTBE,可能会危害人体健康,建议禁止使用的报道。

B. 加工方法

习惯上将石油炼制工艺过程不很严格地分为一次加工、二次加工、三次加工三类过程。

(1) 一次加工过程 将原油用蒸馏方法分离成几个不同沸点范围的馏分,常称原油蒸馏。它包括原油预处理、常压蒸馏和减压蒸馏。通常蒸馏馏分可分为:轻汽油,汽油,航空煤油,煤油,柴油,润滑油,重油(渣油)。

(2) 二次加工过程 将一次加工过程产物进行再加工。主要是指将重质馏分油和渣油经过各种裂化生产轻质油的过程,包括催化裂化、热裂化、催化重整、加氢裂化、延迟焦化、石油产品精制等。

(3) 三次加工过程 主要指将二次加工产生的各种气体进一步加工以生产高辛烷值汽油组分和各种化学品的过程,包括石油烃烷基化、烯烃叠合、石油烃异构化等。

9.1.5 炼油厂类型

按原油的性质,所需产品的品种、数量 and 市场需求以及加工技术的不同,炼油厂的类型各异。根据主要产品特性,炼油厂可分为四种类型。

1) 燃料型炼油厂

以生产汽油、喷气燃料、柴油、燃料油等石油燃料为主要产品的燃料型炼油厂。主要加工装置为常、减压蒸馏,此外还设有催化重整、催化裂化、延迟焦化等装置。由于国内燃料产品占总的石油产品量的一半以上,所以燃料型炼油厂的数量最多。

2) 燃料-润滑油型炼油厂

燃料-润滑油型炼油厂的产品除燃料油外还生产各种润滑油。一般采用的过程有溶剂脱蜡、溶剂精制、白土精制或加氢精制等。如果以减压渣油为原料生产残渣润滑油馏分时,还要增加丙烷脱沥青过程。

3) 燃料-化工型炼油厂

除生产各种燃料油品外,还利用催化裂化、延迟焦化、催化重整、芳烃抽提、气体分离等装置生产炼厂气、液化石油气和芳烃等,作为石油化工原料(图 9-1)。

随着石油化学工业的发展,为综合利用石油资源,炼油厂正在与石油化工厂联合组成石油化工联合企业。这些企业均利用炼油厂提供的石油化工原料,生产各种基本有机化工产品,以及合成树脂、合成橡胶、合成纤维和化肥等。

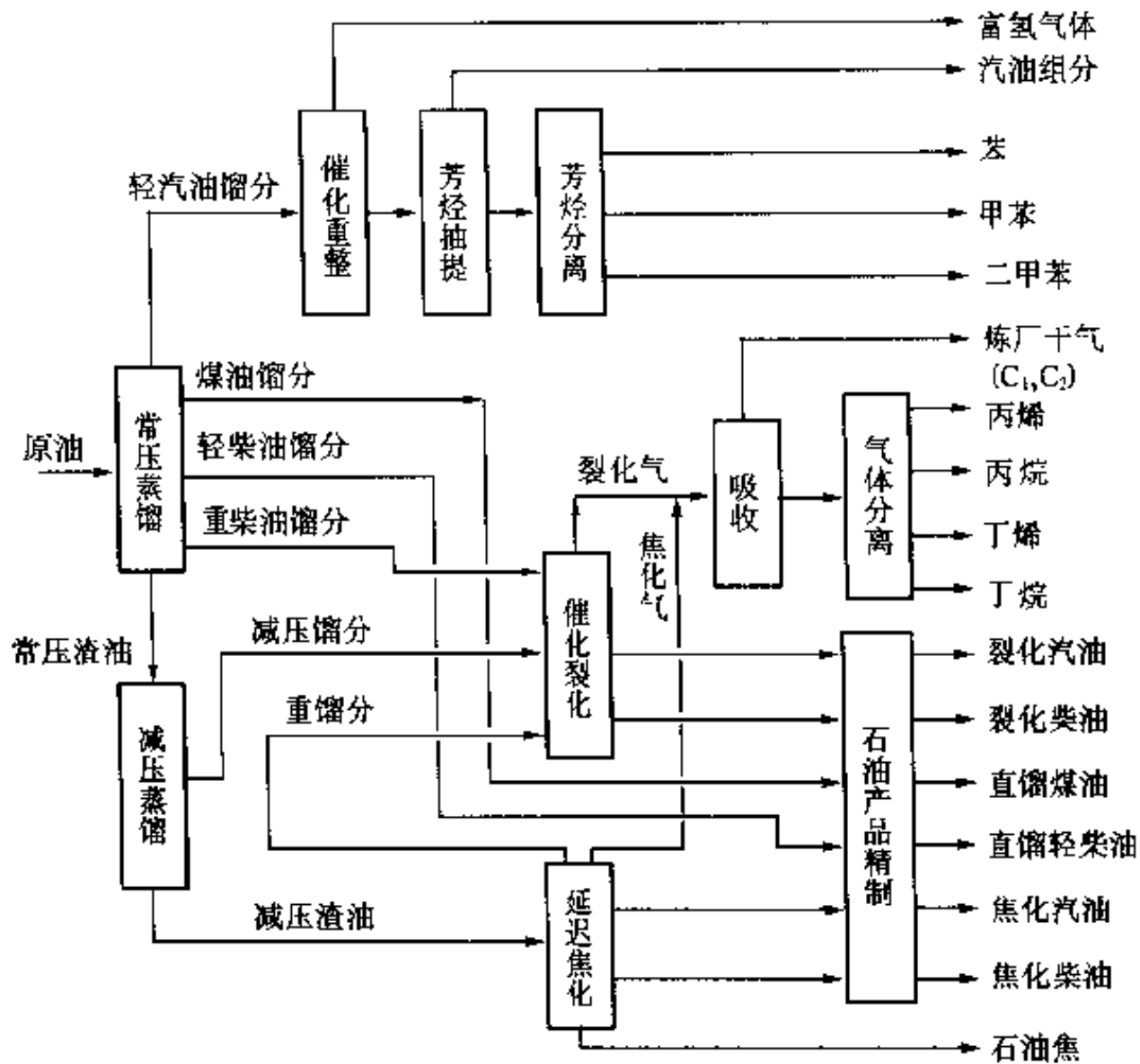


图 9-1 燃料-化工型炼油厂加工流程

4) 燃料-润滑油-化工型炼油厂

这一型式的炼厂既生产燃料、润滑油类石油产品，又生产石油化工原料。装置类型多，产品种类广。

此外还有全氢炼厂，无渣油炼厂等。

随着国民经济的发展，我国原油的年产量已跟不上对石油产品的需求，因此今后将有相当数量的原油需要进口。而石油储量最多的是中东地区，约占全世界可采储量的 65%，因此从世界原油的供应形势看，今后我国长期稳定进口的原油将是中东原油。

中东原油属高硫、高金属、高沥青质的中间基或中间-环烷基原油，与当前我国许多炼厂所加工的低硫石蜡基原油在性质上有很大差别，炼厂原有的加工工艺和设备不能满足炼制这种原油的要求，因此加强高硫原油加工工艺的研究，对今后我国炼油工业的发展是十分重要的。

中东原油的轻馏分油含量多，重馏分油和渣油含量少。通常轻烃含 5%，石脑油 10%，喷气燃料油 12%~15%，因此在原油蒸馏时常压拔出率可达 50%，

所以与国内炼厂运行情况相比,常压塔负荷大,减压塔负荷小。

9.2 常减压蒸馏

常减压蒸馏是石油炼制的主要装置之一。原油通过常减压蒸馏分离成若干个沸点范围适合于作不同燃料的馏分。通常这种蒸馏是在两个塔中进行的。①常压蒸馏是在大气压下进行的蒸馏过程,在这一条件下仅能分离出沸点较低的馏分。通过常压蒸馏,将原油分割为拔顶气馏分(C_1 及 C_1 以下的轻质烃)、直馏汽油、航空汽油、煤油、轻柴油(沸点 $250^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$)和重柴油(沸点 $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$)等,而剩余部分从塔底排出进入减压蒸馏塔,这样可以避免由于蒸馏温度过高引起烃类的裂解与结晶。②减压蒸馏是在真空情况(8kPa)进行的蒸馏,由于蒸馏时压力降低,使重油的沸点降低,避免了裂解和焦化。常压重油可以进一步提取润滑油馏分。

9.2.1 工艺流程

常减压蒸馏的工艺流程如图9-2所示。由图可见,原油经预热后进入脱盐罐,利用盐易溶于水的原理,脱除油中的氯化钠、氯化镁和氯化钙等盐分,减少对后续设备的腐蚀作用。为了脱除油中的水分,加入破乳剂(如高分子脂肪酸钠),使水滴凝聚。在高压电场作用下,水滴借重力从油中沉降分离。因此主要采用电脱盐过程进行脱盐。

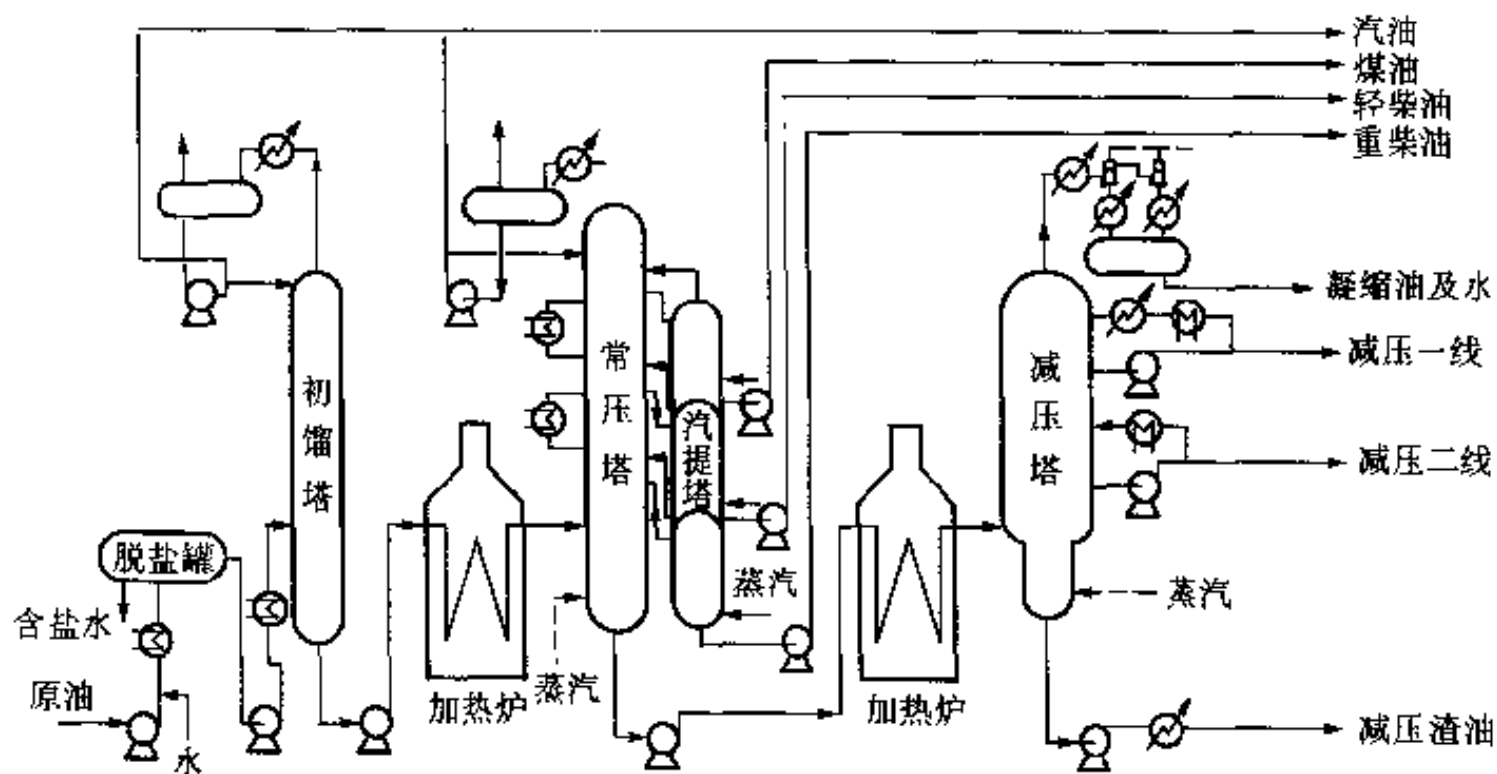


图9-2 常减压蒸馏工艺流程

脱除盐水后的油经过一系列的换热器,使温度升高到 $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$,然后进入初馏塔进行预分离。初馏塔主要用于将原油中部分较轻的组分蒸出。蒸出的塔顶油气经冷凝冷却后在塔顶回流罐进行气-液分离,液体的一部分返回塔顶作回流,另一部分为轻汽油(或称石脑油)送出装置。

初馏塔塔底馏出的为拔头原油,经常压加热炉加热至 $360^{\circ}\text{C} \sim 370^{\circ}\text{C}$,进入常压蒸馏塔,在此轻质油料汽化蒸出。塔顶油气经冷凝冷却后在塔顶回流罐气-液分离,液体的一部分返回塔顶作回流,另一部分作为汽油送出装置。常压塔一般有 $4 \sim 5$ 根侧线,由此抽出液体,可依次得到航空煤油、灯用煤油、轻柴油和重柴油等。这些馏分在汽提塔中,用水蒸气汽提,脱除轻组分后,与原油换热,冷却至规定温度送出装置。从初馏塔塔顶和常压塔塔顶的回流罐中分离出的石油气体为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 轻质烷烃和少量轻油,可引至加热炉作燃料或经压缩后进行气体分馏,以回收液化石油气(液态烃)。

常压塔塔底未汽化的重油(常压渣油)经水蒸气汽提吹出轻组分进加热炉,加热至 $400^{\circ}\text{C} \sim 410^{\circ}\text{C}$ 进入减压塔,在减压条件下使重质油料汽化蒸出。塔顶为不凝气和水蒸气,经冷凝后采用真空喷射器抽出不凝气,使塔内压力维持在 $2 \sim 8\text{kPa}$ 。减压塔一般有 $3 \sim 5$ 根侧线,用作引出润滑油原料或裂化原料。液体侧线经水蒸气汽提、换热、冷却至规定温度后送出装置。

减压塔塔底渣油经水蒸气汽提,以提高拔出率,然后经换热、冷却至规定温度送出装置。减压渣油经调合后可作为重质燃料油,供炼钢厂或发电厂使用,或作为丙烷脱沥青、延迟焦化、氧化沥青装置的原料。

9.2.2 工艺过程特点

A. 工艺流程

我国大部分原油为:①密度大、轻馏分少、重馏分多、含蜡多;②含硫少、含氮偏高;③含重金属镍多而钒较少,因此原油蒸馏中尽可能提高轻油拔出率,改进产品质量及降低能耗方面进行技术改进。

工艺流程特点为:

- (1) 采用两级脱盐脱水流程,将原含盐量 $20 \sim 60\text{mg/L}$ 降至 5mg/L 以下。
- (2) 设置初馏塔或闪蒸塔,将原油在换热升温中已气化的轻油蒸出,降低加热炉的热负荷,节省能耗,同时也使常压塔操作稳定。
- (3) 常压塔与减压塔联接在一起,构成常减压工艺流程。常压塔与减压塔均为多侧线出料塔,为了调节常压塔各侧线产品的闪点和馏程范围,各侧线都设置汽提塔。当产品作为裂解原料时不设汽提塔。减压塔不设汽提塔。
- (4) 原油换热采用换热网络,以提高热回收率。例如新建 3.0Mt/a 化工型

原油蒸馏装置,采用换热网络进行换热,换热器 53 台,总面积 7 285m²,换热终温 304℃,热回收率 83%。

(5) 采用“干式”减压蒸馏,即在减压塔塔底不吹入蒸汽的操作技术,并采用高效填料充填的填料塔作为减压塔,降低全塔压降,提高了拔出率。

B. 蒸馏塔

表 9-4 原油蒸馏馏分分布

馏出位置	馏分名称	主要用途
初馏塔顶	汽油馏分(石脑油)	催化重整原料,石油化工原料,汽油调合组分
常压塔顶	汽油馏分(石脑油)	
常压塔侧一线	煤油馏分	喷气燃料,煤油
常压塔侧二线	柴油馏分	轻柴油
常压塔侧三线	柴油馏分	轻柴油,变压器原料
常压塔侧四线	常压重馏分	裂化原料
常压塔底	常压渣油	减压蒸馏原料,催化裂化原料,燃料油
减压塔顶	柴油馏分	轻柴油
减压塔侧一至四线	减压馏分油(减压重柴油)	润滑油原料,裂化原料
减压塔底	减压渣油	溶剂脱沥青原料,石油蒸焦化原料,燃料油
初馏塔、常压塔顶、减压塔顶	初馏气体	炼厂气加工原料

蒸馏塔是进行蒸馏的装置。典型的连续蒸馏装置是由蒸馏塔、塔顶冷凝器和塔釜再沸器三部分所构成。料液由蒸馏塔的中部位置加入,经加热,轻组分汽化,与塔顶冷凝的液体在塔板上进行气液接触,利用挥发度不同而达到分离的目的。

原油是烃类和非烃类的复杂混合物,石油蒸馏是典型的多组分精馏。常、减压塔蒸馏后的馏分分布如表 9-4 所示。由于石油产品是各种组分的混合物,所以石油馏过程不需要按组分要求来分离产品。

石油蒸馏塔的工艺特点可归纳如下:

(1) 与一般蒸馏一样,原油蒸馏也是利用原油中各组分相对挥发度的不同而实现各馏分分离的。但原油蒸馏不是分离得到纯组分,而是根据产品要求按沸点范围分割成轻重不同的馏分。

(2) 一般两元组分通过一个精馏塔可分离得到两个纯组分,在多组分分离时,如有 N 个组分,通常需要有 $N-1$ 个精馏塔才能完成分离要求。由于原油蒸馏是一定沸程范围的馏分分割,分离要求比较低,所以需要蒸馏塔的塔板数较少,为简化起见,将多个简单塔组合成为一个复合式的原油蒸馏塔,所以在蒸馏塔中,除了塔顶和塔底引出产品外,还从侧线引出产品。

(3) 在复合塔内,在汽油、煤油、柴油等产品之间只有精馏段而没有提馏段,

侧线产品中必然会含有相当数量的轻馏分,这样不仅影响本侧线产品的质量,而且降低了较轻馏分的分率。为此,在常压塔的外侧,为三个侧线产品设提馏段,这三个提馏段重叠起来,但相互之间是隔开的。石油精馏的提馏段底部常常不设再沸器,只需向底部吹入少量过热蒸汽以降低塔内油气分压,使混入产品中的较轻馏分汽化而返回常压塔。因此,这与普通精馏塔的提馏段不同,而常称为汽提段。侧线气提用的过热水蒸气量通常为侧线产品的2%~3%(质量)。

(4) 由于常压塔塔底不用再沸器,它的热量来源几乎完全取决于经加热炉加热进料。汽提水蒸气(一般约450℃)虽也带入一些热量,但由于只放出部分显热,而且水蒸气量不大,因而这部分热量是不大的。从这种全塔热平衡的情况引出以下结果:

其一,常压塔进料的汽化率至少应等于塔顶产品和各侧线产品的产率之和,否则不能保证要求的拔出率或轻质油收率。在实际操作中,为了使常压塔精馏段最低一个侧线以下的几层塔板(在进料段以上)上有一定的液相回流以保证最低侧线产品的质量,原料油进塔后的汽化率应比塔上部各种产品的总收率略高一些。常压塔的过汽化度(过汽化量占进料的百分数)一般为2%~4%。

其二,在常压塔只靠进料供热,而进料状态(温度、汽化率)又已被规定的情况下,塔内的回流比实际上就被全塔热平衡确定了。因此,常压塔的回流比是由全塔热平衡决定的,变化的余地不大。由于常压塔的产品要求的分离精确度不太高,在一般情况下,只要塔板数选择适当,由全塔热平衡所确定的回流比已完全能满足精馏的要求。

上述的进料热状态和回流比是与二元精馏塔完全不同的。

(5) 原油蒸馏塔中不能应用恒摩尔流的假定。这是因为原油是复杂混合物,各组分之间的沸点相差很大,如常压塔顶与塔底之间的温差可达250℃左右;组分的摩尔汽化潜热也相差很多。因此在常压塔内的摩尔流量变化较大,蒸汽负荷和液体负荷由下向上递增。为使负荷均匀并回收高温下的热量,采用中段回流取热(即在塔中部抽出液体,经换热器冷却回收热量后再送回塔内)。通常采用2~3个中段回流。

9.2.3 常减压塔工艺操作条件

常减压塔的工艺条件主要有温度、压力和回流比等。

A. 操作压力

(1) 常压塔 原油蒸馏塔可在常压之下操作,因为塔顶的产品——汽油馏分蒸汽冷到40℃左右即可冷凝。为使塔顶馏分能克服管线和冷凝冷却设备的阻力而流入产品回流罐,塔顶压力大约在130~160kPa。

塔内其他各处压力取决于油气通过塔盘时的压力降。一般常用的浮阀塔,其每块塔板的压降为 400~650Pa。

由加热炉出口到精馏塔的压力降通常为 34kPa。由于加热炉出口温度受油品分解的限制,所以原油蒸馏塔都选为常压操作。

(2) 减压塔 为了尽量提高原油的拔出率,要从常压塔底重油中蒸出有价值的馏分作润滑油或裂化原料,又不能使油品因热分解而造成管式炉内结焦和产品质量下降,必须采用减压蒸馏,在真空条件下使重组分能在低于其裂解温度(400℃)下汽化而馏出。在塔顶设有专门的抽真空设备,塔顶压力为 2.6~8kPa,进料汽化段在 9.3~14.7kPa。减压塔常采用网孔板,每块板的压降为 130~160Pa。

B. 操作温度

(1) 加热炉出口温度 原油常、减压蒸馏所允许的最高加热炉温度应该是保证在此温度下油料的不安定组分不至发生显著的热裂解反应,以满足产品质量要求。一般常压加热炉:生产航空煤油最高加热温度为 360℃~365℃,一般产品为 370℃。减压加热炉:生产润滑油型为 400℃,燃料型为 410℃。

(2) 塔气化段温度 由于热损及入塔后在汽化段发生绝热闪蒸过程使油料温度下降,一般塔汽化段温度要比加热炉出口温度低 5℃~10℃。

(3) 塔底温度 塔下部汽提段,由塔底通入 400℃以上的过热蒸汽,将油中轻组分吹提出来,由于轻组分汽化及热损,故塔底温度一般比汽化段温度低 5℃~10℃。

(4) 侧线温度和塔顶温度 在稳定操作条件下,塔顶温度是塔顶产品在其本身油气分压下的露点温度,侧线抽出温度是未经汽提的侧线产品在该处油气分压下的泡点温度。温度变化表明了产品馏分的变化,为保证产品质量应控制温度。表 9-5 为上海炼油厂蒸馏装置加工大庆原油时标定的数据。

表 9-5 常减压蒸馏装置工艺操作条件
(初馏塔塔顶压力 163kPa,塔顶温度 95℃)

常 压 塔		减 压 塔	
塔顶温度(℃)	92	塔顶温度(℃)	74
一线温度(℃)	162	一线温度(℃)	190
二线温度(℃)	250	二线温度(℃)	225
三线温度(℃)	267	三线温度(℃)	260
四线温度(℃)	324	四线温度(℃)	349
五线温度(℃)	338	五线温度(℃)	370
汽化段温度(℃)	363	汽化段温度(℃)	390
炉出口温度(℃)	370	炉出口温度(℃)	400

续表

常压塔		减压塔	
塔底温度(°C)	358	塔底温度(°C)	380
塔顶压力(kPa)	159	塔顶残压(kPa)	7.7
汽化段压力(kPa)	180	汽化段残压(kPa)	12.2

C. 产品收率和质量

因各产油区原油性质的差别及生产方案的不同,蒸馏产品各馏分的切割范围及收率都很不相同。一般情况下,常、减压的馏出率可在 25%~35% 之间,原油的总拔出率在 60% 左右。产品收率如表 9-6 所示。

表 9-6 常、减压蒸馏的产品收率

名称	收率(质量%)	名称	收率(质量%)
初顶油	3.48	减顶油	0.36
常顶油	1.45	减一线	2.06
常一线	9.40	减二线	6.69
常二线	1.58	减三线	11.13
常三线	12.79	减四线	3.68
常四线	1.93	减五线	5.29
常五线	2.03	减渣油	37.78
轻油收率	28.70	减压拔出率	29.25
常压拔出率	32.97	总拔出率	62.22

从原油蒸馏塔所得到的各种馏分油,主要的生产控制项目是:相对密度、馏程、闪点、凝固点、粘度等。

9.2.4 常减压蒸馏设备

常减压蒸馏主要设备是蒸馏塔,加热炉,换热器和油泵等。

1) 蒸馏塔

国内常压塔普遍采用的是浮阀塔板。减压塔在生产润滑油原料时主要采用网孔塔板,也可选用舌型、浮动喷射塔板。

石油蒸馏塔的塔板数是根据分离产品的要求决定的,目前大多数根据经验选定。例如,东方红炼油厂常压塔为 46 块,减压塔为 33 块。上海炼油厂常压塔为 43 块,减压塔为 28 块塔板。

塔径大小取决于油的处理量及操作条件。国内炼油厂蒸馏塔一般是 1~6.4m,例如一套年处理量为 2.5Mt 的原油蒸馏装置,其常压塔塔径为 3.8m 左

右,塔高约为40m。相应的减压塔,由于塔内压力低,油气体积大,所以塔径比常压塔大得多,约为6.4m,而塔高则比常压低。

2) 加热炉

加热炉有多种型式,绝大多数炼油厂都采用管式加热炉。这种炉子的特点是炉内安装有一定的数量的管子,被加热的油可以连续通入炉管内,炉膛内燃料燃烧产生高温火焰和烟气,通过辐射和对流的传热方式把热量传给炉管内的油品,从而将油加热。

工业上常有的立式圆筒加热炉,如图9-3所示。除此之外,还有立式炉、方箱炉、双斜顶炉、无焰炉等。各种炉各有特点,相比之下,圆筒加热炉具有的特点为:各管受热均匀,金属耗量低,占地面积少,投资少,热效率高。

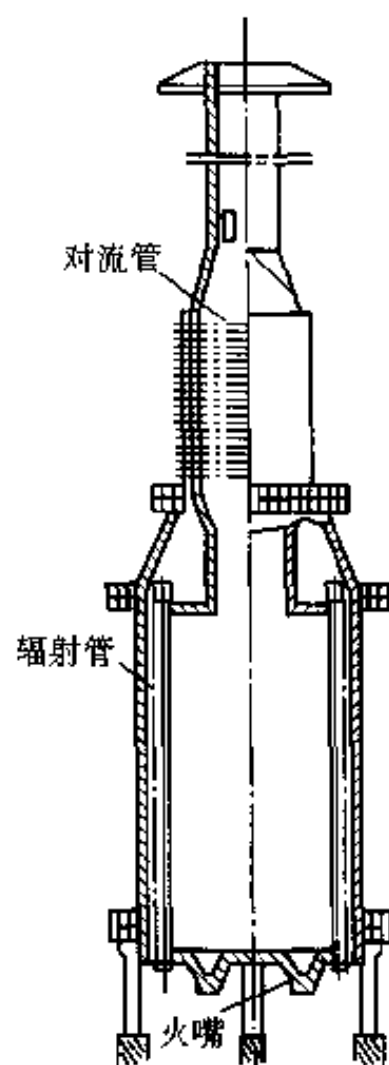


图9-3 立式圆筒加热炉

9.3 催化裂化

中国原油一般含轻馏分较少,经常减压蒸馏后可得到10%~40%的汽油、煤油及柴油等轻质油品,其余的是重质馏分和残渣油。为了满足国民经济对轻质燃料油,尤其是汽油的需要,通常可采用催化裂化、催化重整、烷基化、异构化等方法,所以在现代炼油厂中的催化裂化工艺十分重要,其装置性能的好坏对全厂的经济效益有显著的影响。

催化裂化是在热和催化剂作用下使重质油发生裂化反应,转变为裂化气、汽油和柴油等轻质馏分油的过程。原料采用原油蒸馏所得的重质馏分油或在重质馏分油中混入少量渣油,渣油是经溶剂脱沥青后的脱沥青渣油或常压渣油及减压渣油。催化裂化除得到高辛烷值(80以上)汽油外,还得到裂化气,其中含有丙烯、异丁烯、正丁烯,可作为基本有机化工原料。

裂化工艺大体可分为热裂化和催化裂化两种。1912年美国在炼油生产中首先应用了热裂化,这是在热的作用下使重质油发生裂化。热裂化不仅提高了原油的气油产率,同时裂化生产的汽油辛烷值比直馏汽油高得多。所以20世纪40年代初期,大量采用了热裂化过程,1936年催化裂化过程的开发,使汽油的生产无论在质量和产率方面均优于热裂化。因此,现在炼油厂的生产中,催化裂化在很大程度上代替了热裂化。

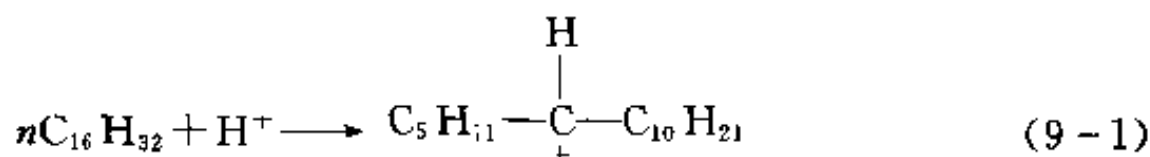
1958年,中国在兰州炼油厂首先建立了催化裂化装置(移动床),并于1965年在抚顺石油二厂设计投产了600kt/a流化床催化装置,同时成功地研制了供流化床使用的微球硅铝催化剂。20世纪70年代中期,中国又开发应用了分子筛提升管催化裂化工艺,并在工业上推广应用,目前我国催化裂化总加工能力已达94.2Mt/a,占原油加工能力的35.87%。

9.3.1 催化裂化反应

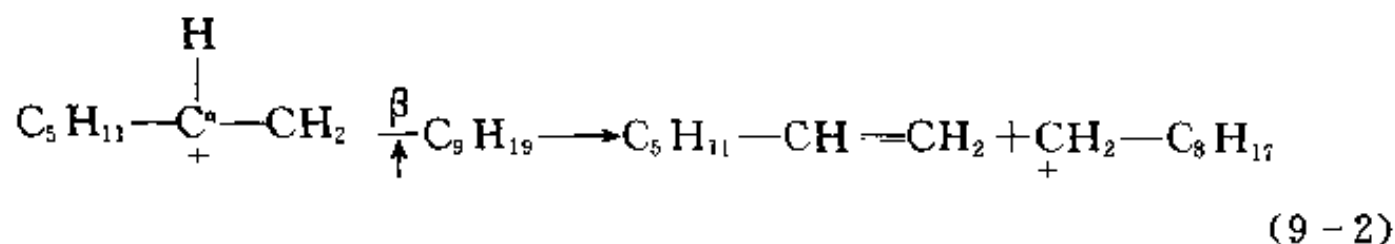
催化裂化是按正碳离子机理进行的,为说明其反应机理,以正十六烯的催化

裂化反应为例:正碳离子是指含有一个带正电荷的烃离子,如 $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}^+}$,根据与带电荷正碳离子结合的烃基数目,可分为伯正碳离子、仲正碳离子和叔正碳离子。

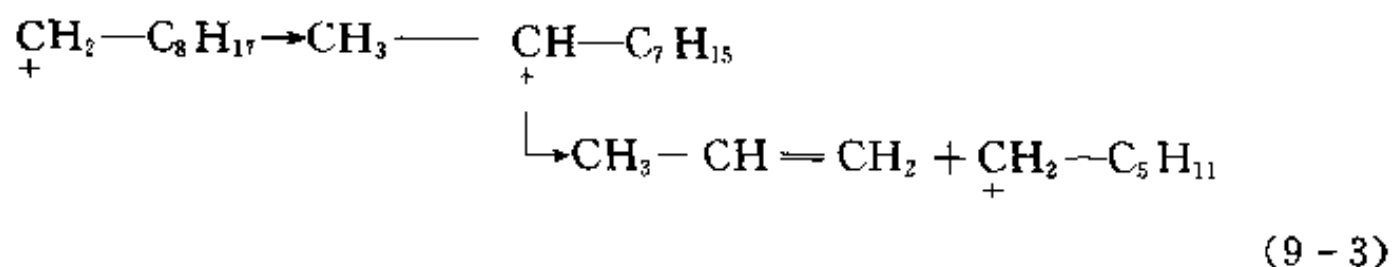
(1) 正十六烯从催化剂表面获得一个 H^+ 而生成正碳离子:



(2) 大的正碳离子不稳定,容易在 β 位置上断裂:

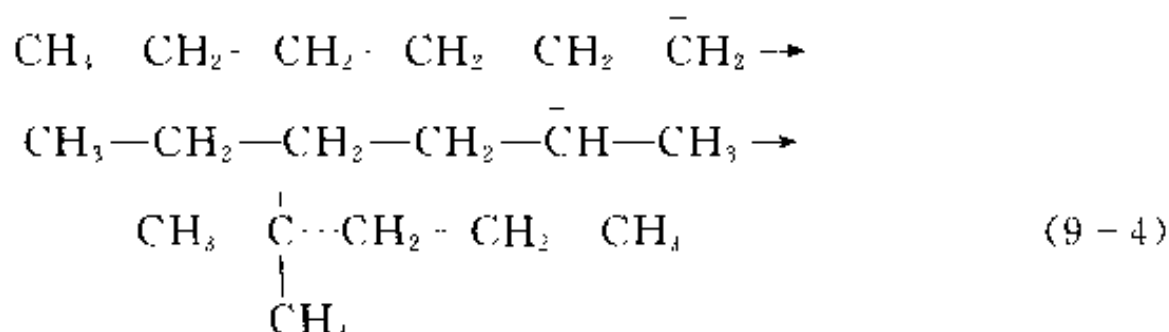


(3) 生成的正碳离子是伯碳离子,不够稳定,易于变成仲正碳离子,然后再在 β 位置上断裂:



以上所述的伯正碳离子的异构化、大正碳离子在 β 位置上断裂、烯烃分子生成正碳离子等反应可以继续下去,直到不能再断裂的小正碳离子(即 C_3H_7^+ 、 C_4H_9^+)为止。

(4) 正碳离子的稳定程度依次是叔正碳离子 $>$ 仲正碳离子 $>$ 伯正碳离子,因而生成的正碳离子趋向异构成叔正碳离子,例如:



(5) 正碳离子将 H^+ 还给催化剂, 本身变成烯烃, 反应中止:



因此, 在催化剂裂化过程中的裂化反应有: ①裂化; ②异构化; ③氢转移; ④芳构化等反应。对重质石油馏分的催化裂化, 可用图 9-4 来描述。

由图可见, 催化裂化主要发生下列化学变化, 从而得到各种产物:

(1) 原料中大分子烃分裂出氢气、低级烷烃和烯烃(含 4 个碳以下), 产生称作裂化气的气态混合物。

(2) 原料中大分子烃裂化为 4 个到 20 个碳的烃, 其结果是环烷烃、芳香烃和异构烃增加, 这就使汽油等馏分的产量增加, 质量提高。

(3) 生成比原料烃的分子更大的物质, 称为“裂化残渣油”。

(4) 裂化过程中还可能有焦炭生成。

催化裂化是一个平行—顺序反应, 因此反应深度对各产品的产率有重要影响, 如图 9-5 所示。由图可见, 随着反应时间的增加, 转化率提高, 气体和焦炭的产率增加, 而汽油的产率先增加, 经过一最高点后又下降。汽油实际上是重馏分裂化时的中间产物。在工业生产中, 如果主要产品为汽油, 应当选择在汽油产率最高处的单程转化率, 一般为 50%~70% 之间。为提高汽油产率, 将反应产物分离, 然后再把“未反应的原料”(工业上称为回炼油或循环油) 与新鲜原料混合, 重新送入反应器。由于回炼油中包括有相当多的反应中间产物, 其中芳烃含量比新鲜原料高, 所以它也比新鲜原料难裂化。

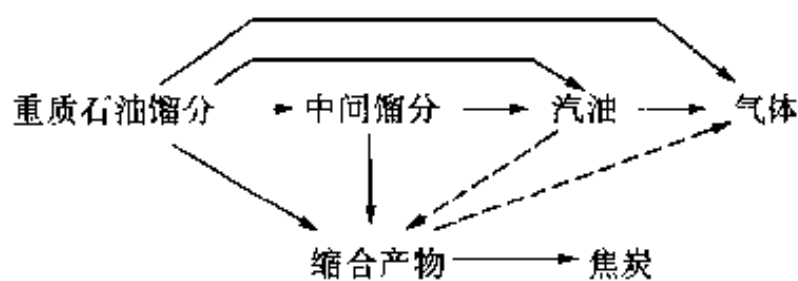


图 9-4 石油馏分的催化裂化反应(虚线表示不重要的反应)

9.3.2 催化剂

工业上广泛应用的裂化催化剂可分为两大类:

(1) 无定形硅酸铝催化剂

最初使用的是处理过的天然活性白土, 其主要成分是硅酸铝, 而人工合成的硅酸铝具有更高的稳定性。我国采用合成硅酸铝催化剂, 其主要成分是氧化硅

和氧化铝,其中低铝硅酸铝含 Al_2O_3 10%~13%,高铝硅酸铝含 Al_2O_3 约 25%。流化床反应器所用催化剂的粒径为 $\Phi 20 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

(2) 结晶型硅铝盐催化剂(分子筛催化剂)

分子筛催化剂是 20 世纪 60 年代开发的一种新型催化剂,具有较高的活性和选择性,汽油的产率也有较大提高,所以经济效益较好。工业上应用的分子筛催化剂一般含分子筛 5%~15%,其余组分是担体,一般为低铝硅酸铝和高铝硅酸铝。

1973 年稀土 X 型分子筛(沸石)催化剂实现工业化,20 世纪 70 年代中期又研制出了性能更好的稀土 Y 型分子筛催化剂,并与提升管催化剂裂化新工艺相配合,使我国的催化裂化加工技术达到了新的水平。稀土 Y 型分子筛催化剂已是我国普遍使用的裂化催化剂,以后还开发了高铝稀土 Y 型分子筛催化剂,例如:

(1) REY 型分子筛催化剂 这是以稀土金属离子(如铈、镧、镨等)置换得到的稀土 Y 型分子筛,具有裂化活性高,汽油收率高,但其焦炭和干气的产率也高,汽油的辛烷值低,适用于直馏瓦斯油原料。

(2) USY 型分子筛催化剂 这是由 HY 型分子筛经脱铝得到的有更高的硅铝比的超稳 Y 型分子筛,具有较好的选择性,产物中烯烃含量高,汽油的辛烷值也高。

(3) REHY 型分子筛催化剂 这是兼用氢离子和稀土金属置换得到的分子筛,具有较高活性及稳定性,同时反应的选择性也提高。

裂化催化剂品种多,一般可根据裂化原料进行选择,但实际上主要还是通过实验室评价和工业试用最后确定。

9.3.3 工艺过程

催化裂化的流程如图 9-6 所示,包括三个部分:①原料油催化裂化;②催化剂再生;③产物分离。

新鲜原料油经换热后与回炼油混合,经加热炉加热至 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 后至提

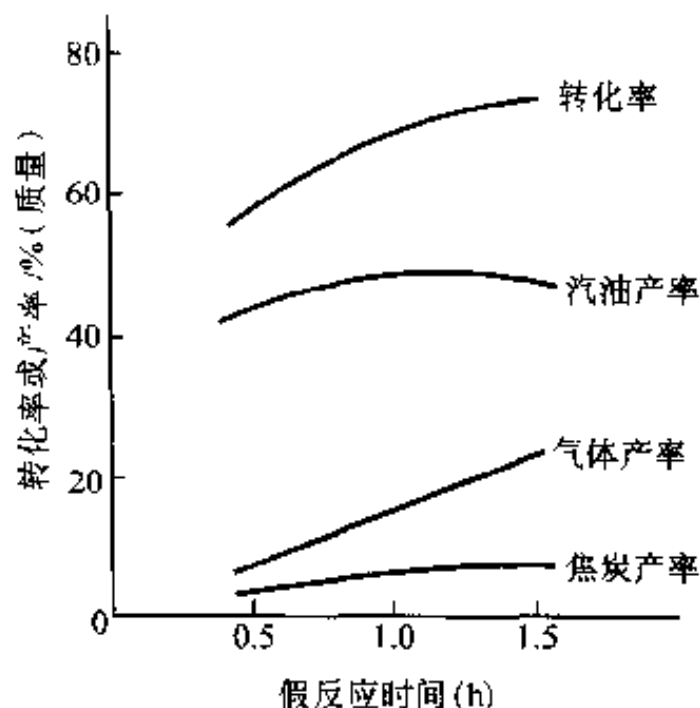


图 9-5 克拉玛依原油 $320^\circ\text{C} \sim 510^\circ\text{C}$ 馏分的催化裂化结果
反应温度 450°C , 图中转化率 = 气体、汽油、焦炭产率之和

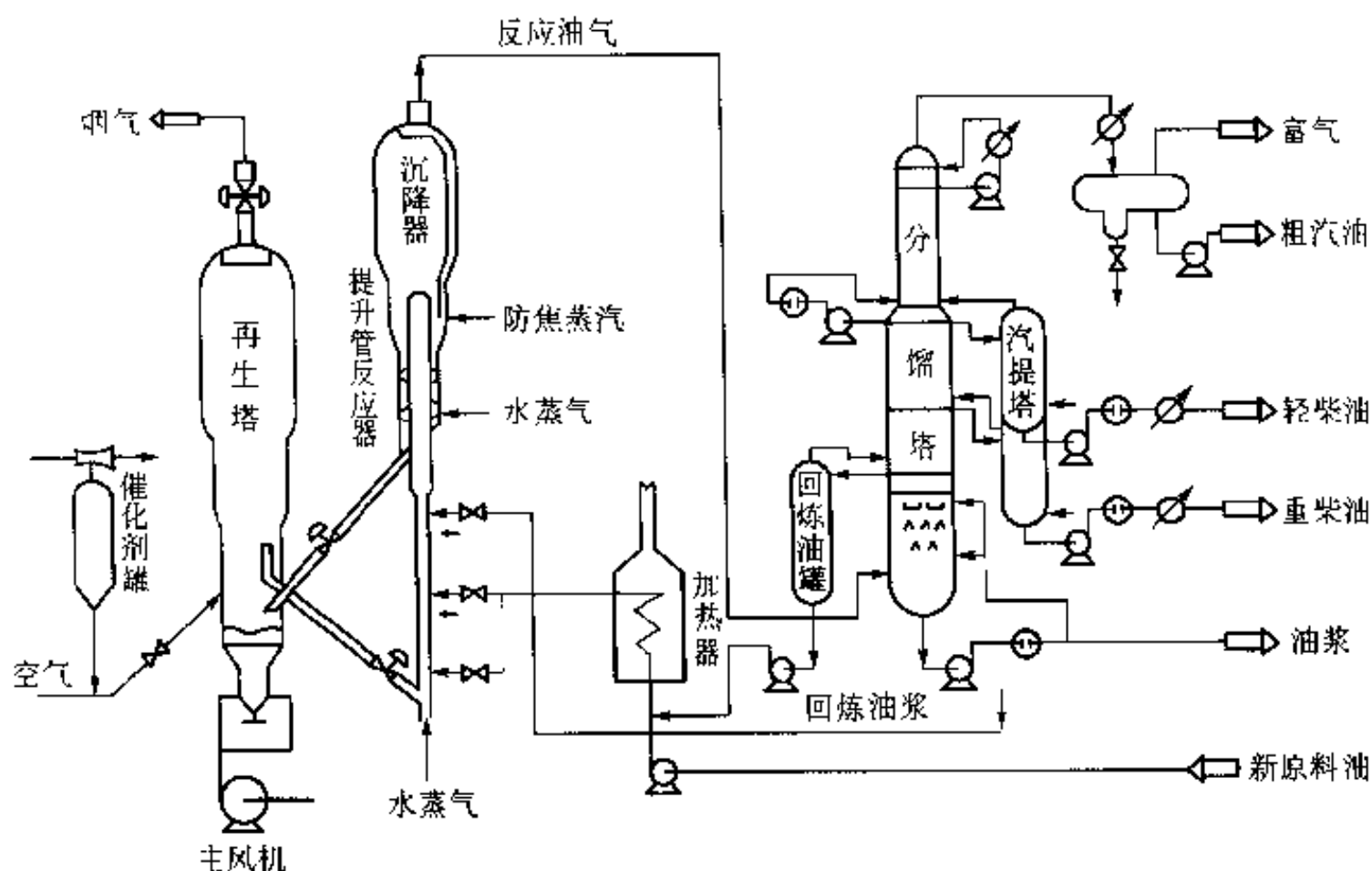


图 9-6 催化裂化工艺流程

升管反应器下部的喷嘴,原料油用蒸汽雾化并喷入提升管内,在其中与来自再生器的高温催化剂($600^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$)接触,随即汽化并进行反应。

由于反应使大分子变成小分子,油气体积增大,管内线速度不断增加,催化剂也被加速,一直到提升管口。油气在提升管内的停留时间很短,一般只有几秒钟,反应温度为 $480^{\circ}\text{C}\sim 530^{\circ}\text{C}$,压力为 0.14MPa (表压)。反应产物经旋风分离器分离出夹带的催化剂后离开反应器去分馏塔。

积有焦碳的催化剂(称待生催化剂)由沉降器落入下面的汽提段。汽提段内装有多层人字形挡板并在底部通入过热水蒸气,待生催化剂上吸附的油气和颗粒之间空间的油气被水蒸气置换而返回上部。经汽提后的待生催化剂通过待生斜管进入再生器。

再生器的主要作用是烧去催化剂因反应而生成的积炭、使催化剂的活性得以恢复。再生温度为 $600^{\circ}\text{C}\sim 730^{\circ}\text{C}$ 。再生用空气由主风机供给,空气通过再生器下面的辅助燃烧室及分布板进入密相床层。再生后的催化剂(称再生催化剂)落入溢流管,再经再生斜管送回反应器循环使用。再生烟气经旋风分离器分离出夹带的催化剂后,经双动滑阀排入大气。

催化裂化操作条件如表 9-7 所示。

表 9-7 催化裂化操作条件(大庆减压馏分油)

项 目	床层催化裂化	提升管催化裂化
原料密度(20℃)(g/cm ³)	0.863 1	0.859 3
催化剂	无定型硅铝催化剂	Y15 型沸石催化剂
反应温度(℃)	169	490
反应压力[MPa(绝)]	0.176	
剂油比	5.3	3.3
回炼油	1.36	0.40
再生温度(℃)		582
再生催化剂含碳(质量%)	0.76	0.43
转化率(质量%)	71.6	70.2
轻质油收率(质量%)	70.7	77.9

为了维持系统内催化剂藏量,需要定期地或经常地向系统补充新鲜催化剂。目前国内每加工 1t 新鲜原料消耗 0.5~1.5kg 催化剂。

由反应器来的反应产物油气从底部进入分馏塔,经底部的脱过热段后在分馏段分成几个中间产品:塔顶为汽油及富气,侧线有轻柴油、重柴油和回炼油,塔底产品是油浆。轻柴油和重柴油分别经汽提塔后,再经换热、冷却后离开装置。为了取走分馏塔过剩热量,设有塔顶循环回流、一个至两个中段回流以及塔底油浆循环。

从分馏塔顶出来的富气及汽油馏分,在吸收-稳定系统采用吸收和精馏方法分离成干气($\leq C_2$)、液化气(C_3 、 C_4)和汽油。

9.3.4 装置型式

流化床催化裂化装置可分为两大类型:①使用无定形硅酸铝催化剂的床层裂化反应;②使用分子筛催化剂的提升管反应。20 世纪 60 年代以来,由于分子筛催化剂的明显的优越性,新建的催化裂化装置几乎都采用分子筛催化剂,并相应地采用提升管裂化技术,而且许多原有的床层裂化装置也改建成分子筛催化剂提升管催化裂化。

1) 高低并列式

图 9-6 所示为提升管式反应装置。由于分子筛催化剂的活性很高,裂化反应时间只需 1~4s,采用提升管式反应装置可以严格控制反应时间,以减少二次反应。

在提升管式反应器中,催化剂与油同向向上流动,接近于平推流,减少了返混。由于裂化反应时间短,所以为了防止过度裂化以改善产品分布,减少焦炭和

气体产率,提高轻质油收率,在提升管出口要采取快速分离措施,使油气尽快脱离催化剂,以终止反应。

2) 同高并列式

最初国内炼油厂在同高并列密相流化催化裂化装置上进行反应,催化剂采用U形管密相输送,雾化的原料油经稀相提升管后进入反应器床层,在稀相提升管中的转化率一般只占转化率的10%~20%。

1975年抚顺石油二厂将同高并列密相流化催化裂化装置改造成为分子筛提升管催化裂化工业装置后,1977~1978年国内一些炼油厂也分别改建成提升管催化裂化装置。图9-7为同高并列式装置改造成提升管反应装置的示意图。由图可见,采用外提升管反应器,将原流化床反应器改成沉降器,反应后的催化剂通过原U型管进入再生器,再生后的催化剂经斜管流入提升管反应器。

9.4 催化加氢

催化加氢对于提高原油加工深度,合理利用石油资源,改善产品质量,提高轻油收率以及减少大气污染都具有重要意义。

催化加氢是指石油馏分在氢气存在下催化加氢过程的通称,目前炼厂采用的加氢过程主要有两大类:加氢精制和加氢裂化。

加氢精制主要用于油品精制,其目的是除掉油品中的硫、氮、氧杂原子及金属杂质,有时还对部分芳烃进行加氢,改善油品的使用性能。加氢精制的原料有重整原料、汽油、煤油、各种中间馏分油、重油及渣油。

加氢裂化是在较高压力下烃分子与氢气在催化剂表面进行裂解和加氢反应生成较小分子的转化过程。根据原料不同,加氢裂化分为馏分油加氢裂化和渣油加氢裂化。馏分油加氢裂化的原料主要有减压蜡油,焦化蜡油,裂化循环油及脱沥青油等。其目的是生产高质量的轻质油品,如柴油、航空煤油、汽油等。渣油加氢裂化主要是热解反应,同时对产品进行加氢精制。

对中东的高硫原油进行炼制时,除常减压蒸馏过程外,主要有催化重整、加

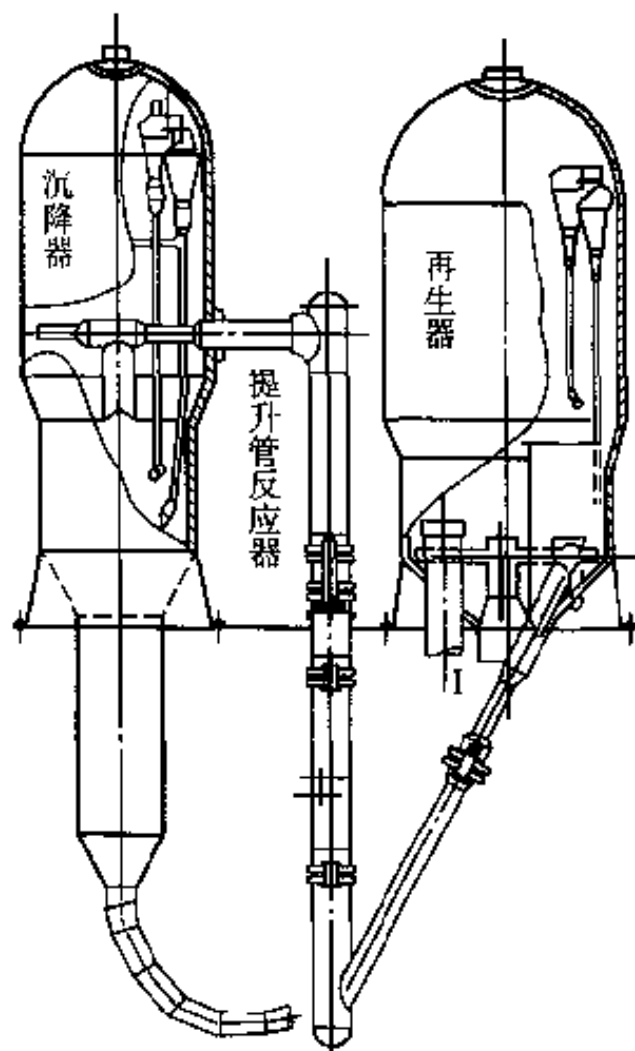


图9-7 同高并列式催化裂化床层反应器改成提升管反应器的两器示意图

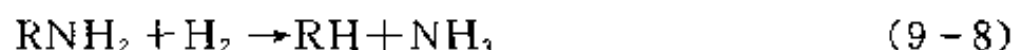
氢精制、加氢裂化、渣油加氢等过程。

9.4.1 加氢裂化

加氢裂化过程的反应分为精制反应和裂化反应。

A. 加氢精制

加氢精制主要反应为脱硫、脱氮、脱氧和脱金属,如:

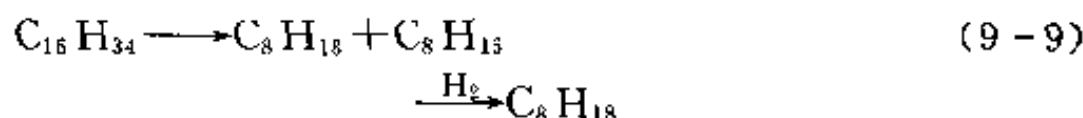


B. 加氢裂化

加氢裂化过程采用双功能催化剂,因此烃类的加氢裂化反应是催化裂化与加氢反应的组合。所有在催化裂化过程中最初发生的反应在加氢裂化过程中也基本发生,不同的是某些二次反应由于氢气及具有加氢功能催化剂的存在而被大大抑制甚至停止了。

1) 烷烃

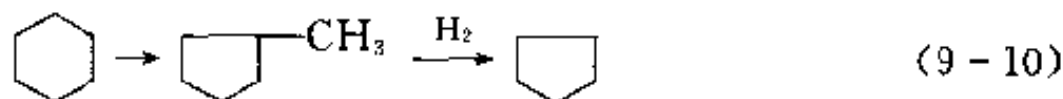
烷烃加氢裂化包括断链及生成烯烃的加氢,例如



反应中生成的烯烃先异构,随即被加氢成异构烷烃。

2) 环烷烃

环烷烃在加氢裂化过程中发生异构化、断环、脱烷基侧链反应及不明显的脱氢反应,例如环己烷加氢反应:



3) 芳香烃

苯在加氢条件下首先生成环己烷,然后发生与环己烷相同的反应。

9.4.2 催化剂

加氢裂化催化剂由金属加氢组分和酸性载体组成的双功能催化剂。这种催化剂具有加氢活性以及裂解活性和异构活性。催化剂加氢组分主要由VIB族、VIII族元素(Ni, Mo, W, Co, Pd, Pt等)的氧化物或硫化物。常用的载体是无定型硅酸铝、硅酸镁以及各种分子筛,近年来主要用各种分子筛。

一般认为,金属组分是加氢活性的主要来源,酸性载体保持催化剂具有裂化和异构活性,也可以认为催化剂金属组分的主要功能是使容易结焦的物质迅速

加氢而使酸性活性中心保持稳定。只有在加氢活性和酸性活性结合的最佳配比,才能得到优质的加氢裂化催化剂。

加氢催化剂的活性组分是以氧化物形式存在的,为使加氢催化剂有较高的活性,应进行预硫化,使其转化为硫化物的形态。反应后,因结焦而失活的催化剂,可以采用烧焦的方法而再生。

9.4.3 工艺流程

目前国外加氢工艺流程有多种,其中一些主要用于生产汽油,还有些既可生产汽油,也可生产航空煤油和柴油。根据原料性质,产品要求和处理量大小,加氢裂化装置主要有一段加氢裂化和两段加氢裂化,我国引进的加氢装置两者均有。

A. 一段加氢裂化

一段加氢裂化流程用于由粗汽油生产液化气,由碱压蜡油、脱沥青油生产航空煤和柴油。图 9-8 为大庆直馏重柴油馏分($330^{\circ}\text{C}\sim 490^{\circ}\text{C}$)一段加氢裂化流程。

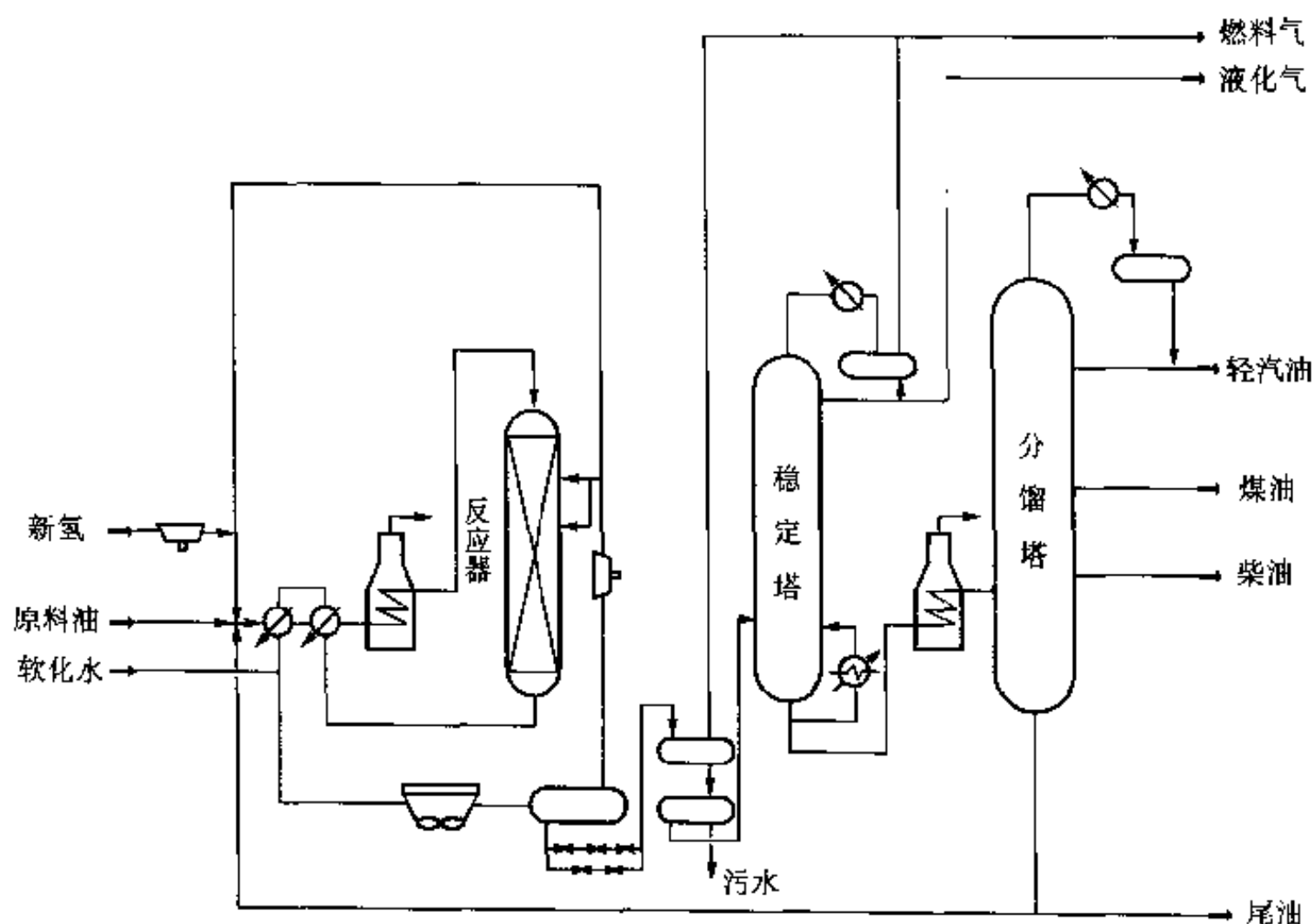


图 9-8 一段加氢裂化工艺流程

原料油经泵升压至 16.0MPa , 与氢气混合、换热后进入加热炉, 反应器进料温度为 $370^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 。原料在反应温度 $380^{\circ}\text{C}\sim 440^{\circ}\text{C}$, 空速 1.0h^{-1} , 氢油体积比约为 $2.5/1$ 的条件下进行反应。为了控制反应温度, 向反应器分层注入冷氢。反

应产物经与原料换热后温度降至 200°C ，再经冷却，温度降至 $30^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 之后进入高压分离器，反应产物进入空冷器之前注入软化水以溶解其中的 NH_3 、 H_2S 等，以防水合物析出而堵塞管道。自高压分离器顶部分出循环气，经循环氢压缩机升压后，返回反应系统循环使用。自高压分离器底部分出生成油，经减压系统减压至 0.5MPa ，进入低压分离器，在低压分离器中将水脱出，并释放出部分溶解气体，作为富气送出装置，可以作燃料用。生成油经加热送入稳定塔，在 $1.0 \sim 1.2\text{MPa}$ 下蒸出液化气，塔底液体经加热炉加热至 320°C 后送入分馏塔，最后得到轻汽油、航空煤油、低凝柴油和塔底油（尾油），尾油可一部分或全部作循环油，与原料混合再去反应。

B. 两段流程

两段流程对原料的适用性大，操作灵活性大。原料首先在第一段（精制段）用加氢活性高的催化剂进行预处理，经过加氢精制处理的生成油作为第二段的进料，在裂解活性较高的催化剂上进行裂化反应和异构化反应，最大限度地生产汽油或中间馏分油。两段加氢裂化流程适合于处理高硫、高氮减压蜡油，催化裂化循环油，焦化蜡油，或这些油的混合油，即可处理一段流程难处理或不能处理的原料。

两段流程如图 9-9 所示，原料油经高压油泵升压并与循环氢混合后首先与

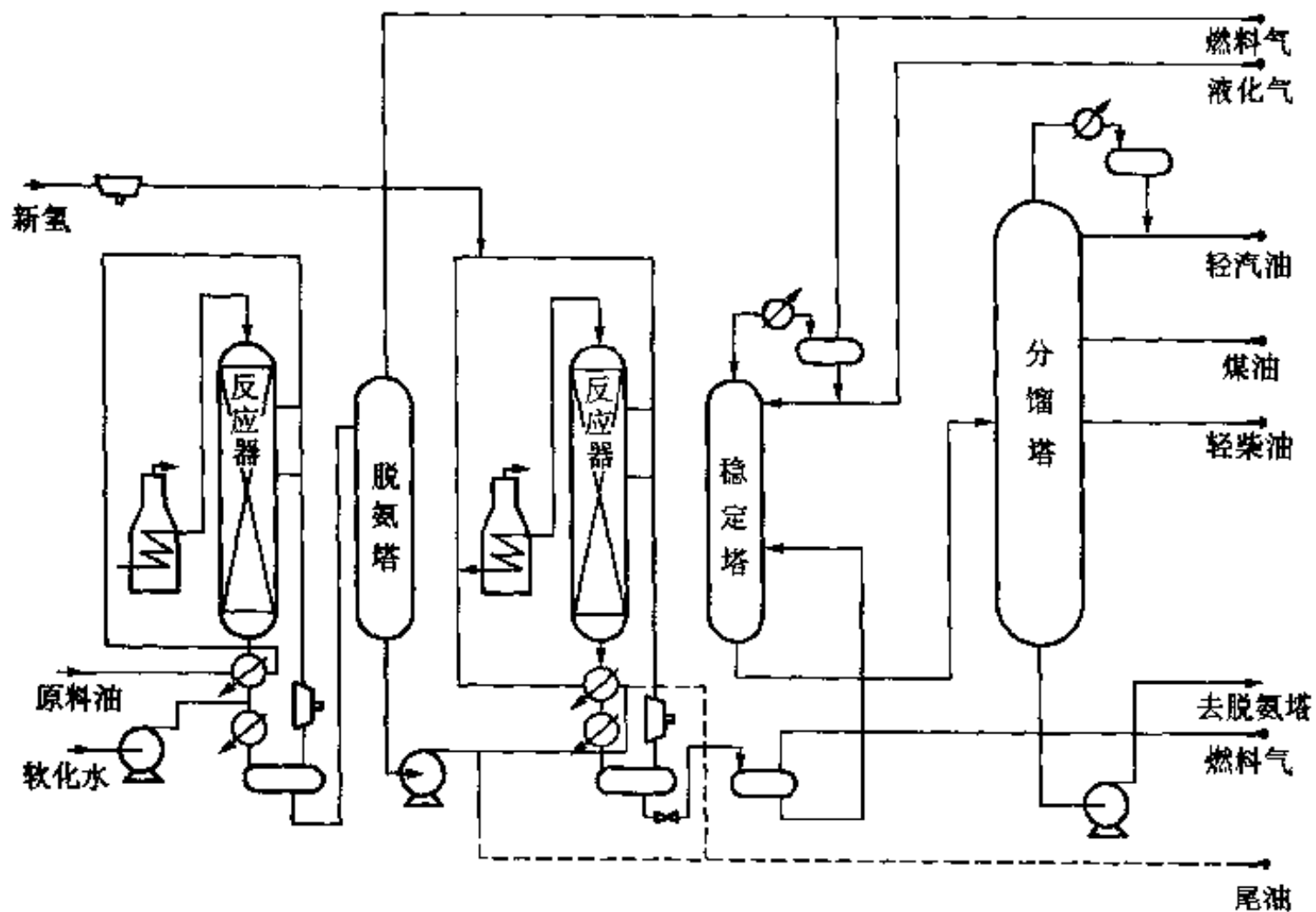


图 9-9 两段加氢裂化工艺原理流程

生成油换热,再在加热炉中加热至反应温度,进入第一段加氢精制反应器,在加氢活性高的催化剂上进行脱硫、脱氮反应,原料中的微量金属也被脱掉,反应生成物经换热、冷却后进入高压分离器,分出循环氢。生成油进入脱氨(硫)塔,脱去 NH_3 和 H_2S ,作为第二段加氢裂化反应器的原料。在脱氨塔中用氢气吹掉溶解气、氨和硫化氢。第二段进料与循环氢混合后,进入第二段加热炉,加热至反应温度,在装有高酸性催化剂的第二段加氢裂化反应器内进行裂化反应。反应生成物经换热、冷却、分离,分出溶解气和循环氢后送至稳定分馏系统。

目前用两段加氢裂化流程处理重质原料油来生产重整原料油以扩大芳烃的来源,已成为许多国家重视的一种工艺方案。我国南京石化厂就是利用胜利减压蜡油来生产重整原料油制取苯、甲苯和二甲苯的。

9.5 催化重整

催化重整是在加热、氢压和催化剂存在的条件下,使轻汽油馏分(或石脑油)的分子重新排列,转变为芳烃和异构烷烃的一种单元过程。此法最初用来生产高辛烷值汽油,现在也是生产芳烃(苯、甲苯、二甲苯,简称 BTX)的一个重要方法。此外还副产氢气及液化气,氢气是加氢装置的重要来源。

1965 年我国在大庆建立了第一套铂重整装置,目前,在各大炼厂均设有催化重整装置。为了提高我国的汽油质量和化纤工业的需要,催化重整将进一步得到发展。

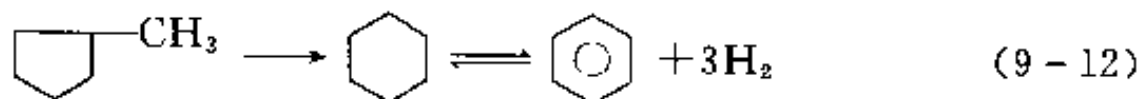
9.5.1 催化重整的化学反应

催化重整的目的是提高汽油的辛烷值和制取芳烃,其主要化学反应有:

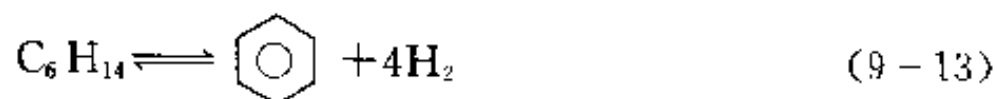
(1) 环烷烃脱氢芳构化



(2) 环烷烃异构脱氢形成芳烃



(3) 烷烃环化脱氢形成芳烃



(4) 异构化反应



(5) 加氢裂化反应



此外还有烯烃的饱和及生焦反应。

以上反应(9-11)、反应(9-13)生成芳烃,同时产生氢气,反应是吸热的。这些反应对目的产物均是有利的。

反应(9-11)是生产芳烃的最主要的反应,反应进行得很快,在工业重整条件下,一般能达到化学平衡。反应(9-12)比反应(9-11)要慢得多,一般只能有一部分转化成芳烃。而反应(9-13)的速度很慢,因此烷烃转化成芳烃的转化率很小,采用双金属催化剂可以提高其反应速率。

五员环的异构反应有利于生成芳烃,而烷烃的异构化反应对提高汽油辛烷值有利。加氢裂化有利于提高辛烷值,但是过我的加氢裂化会使液体产物收率降低,因此应适当控制。

9.5.2 催化剂

催化重整催化剂的金属组分主要是铂,酸性组分为卤素(氟或氯),载体为氧化铝。铂重整催化剂是一种双功能催化剂,其中的铂构成脱氢活性中心,促进脱氢、加氢反应;而酸组分提供酸性中心,促进裂化、异构化等反应。改变催化剂中的酸性组分及其含量可以调节其酸性功能。铂催化剂中一般含铂 0.25%~1%,含氟和氯约 1%。

为了改善催化剂的稳定性和活性,自 20 世纪 60 年代末以来出现了各种双金属或多金属催化剂,如铂铈系、铂铈系、铂-IV 族金属系。这些催化剂中除铂外,还加入铈、铈、锡等金属组分作为助催化剂,以改进催化剂的性能。其中铂铈系列在国内外应用最广泛,与铂催化剂相比,初活性没有很大改进,但活性稳定性大大提高,并且容炭能力增强,这就使得重整装置可以在苛刻的条件下长周期运转。国内主要发展铂-铈和铂-锡两个系列,为降低成本,减少贵金属的用量,研究开发了低铂铈双金属重整催化剂。

9.5.3 过程条件

原料为石脑油或低质量汽油,其中含有烷烃、环烷烃和芳烃。含较多环烷烃的原料是良好的重整原料。催化重整用于生产高辛烷值汽油时,进料为宽馏分,沸点范围一般为 80℃~180℃;用于生产芳烃时,进料为窄馏分,沸点范围一般为 60℃~165℃。重整原料中的烯烃、水及砷、铅、铜、硫、氮等杂质会使催化剂中毒而丧失活性,需要在进入重整反应之前除去。

对于催化重整过程,除了催化剂的性能以外,主要的影响因素是温度、压力、空速和氢油比。

9.5.4 工艺流程

以生产高辛烷值汽油为目的时,其流程主要包括原料预处理和重整两个工序,流程如图 9-10 所示。

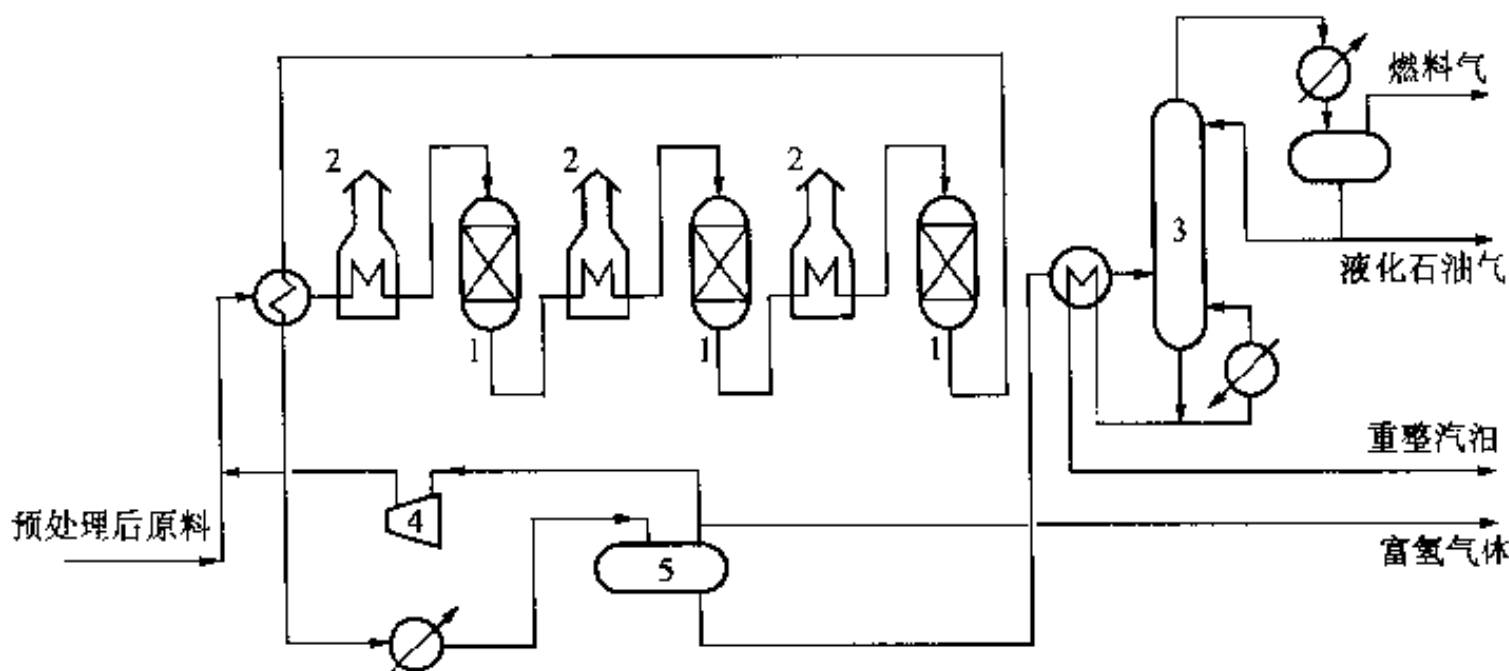


图 9-10 重整工艺流程

1—反应器;2 加热炉;3—稳定塔;4—压缩机;5—分离器

A. 原料预处理

原料通过预处理,得到馏分范围、杂质含量都合乎要求的重整原料。

(1) 预分馏 重整原料油的馏分一般为 $65^{\circ}\text{C}\sim 165^{\circ}\text{C}$,因此对宽馏分采用双塔切割掉石脑油中的轻组分和重组分;对窄馏分切割掉石脑油中的轻组分。

(2) 预脱砷 由预分馏塔底出来的原料与从重整部分来的富氢气体混合,经加热至 $320^{\circ}\text{C}\sim 370^{\circ}\text{C}$ 进入预脱砷反应器,使原料中的含砷量降到 100×10^{-9} 以下。预脱砷采用钨酸镍催化剂,压力为 2MPa ,温度为 $320^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$,氢油体积比为 $100\sim 150$ 。

(3) 预加氢 预加氢的目的是除去原料油中能使催化剂中毒的杂质,如砷、铅、硫、氧、氮等,同时使烯烃饱和。预加氢用钴钨镍催化剂,也可用钨酸镍或钨酸钴(铂重整),温度为 $320^{\circ}\text{C}\sim 370^{\circ}\text{C}$,压力为 $1.5\sim 2.5\text{MPa}$ 。

预加氢反应器与预脱砷反应器串联在一起,加氢后生成物分离出富氢后,将其送至精馏塔,除去液体油中溶解的少量 H_2O 、 NH_3 和 H_2S 等,然后再经脱水塔和脱硫塔,就可作为重整原料。

B. 重整

经预处理的原料油与循环氢混合,再经换热、加热后,进入重整反应器。重整反应是气-固相催化反应,工业上广泛采用的是固定床反应器。由于反应是强

吸热的,重整反应的总温降可达 $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$,为了避免单个反应器下部温度过低,使反应速率和芳烃的转化率降低,通常采用 3~4 个重整反应器串联,反应器之间有加热炉加热至所需的反应温度。在第一个反应器中进行的是速度很快的环烷烃脱氢反应,热效应大,温降也大,因此在第一个反应器中装入的催化剂量较少。最后一个反应器内进行的则是速度较慢的烷烃脱氢环化反应及加氢裂化副反应,芳烃生成量很少,总的热效应也较小。因此,重整反应器是越到后面催化剂量越大,通常在使用四个反应器时的催化剂量之比为 $1:1.5:2.5:5$,近年来后面反应器的装入量有提高比例的趋势。工业上重整反应器主要有轴向式和径向两种。

反应器入口温度一般为 $480^{\circ}\text{C} \sim 520^{\circ}\text{C}$,第一个反应器入口温度比较低,后面的反应器入口温度稍高些。铂铈重整操作条件一般为:压力 1.8MPa ,空速 1.5h^{-1} ,氢油比约 1 200(体积比);铂重整为:压力 $2.5 \sim 3\text{MPa}$,空速 $2 \sim 5\text{h}^{-1}$,氢油比 1 200~1 500(体积比)。

反应器出来的反应产物经高压分离器分出富氢气体(含氢 $85\% \sim 95\%$ (体积分数)),然后重整油进入稳定塔,塔底得重整汽油。

以生产芳烃为目的时,催化重整装置由原料预处理、重整、芳烃抽提和芳烃精馏四个部分组成。重整油需后加氢,使烯烃变成烷烃,再经过稳定塔,脱去气态烃和戊烷,然后去进行芳烃抽提。

C. 连续重整工艺

连续重整工艺是催化重整工艺的重要组成部分。

1) UOP 连续重整工艺

20 世纪 70 年代由美国环球油品公司(UOP)开发成功的连续重整工艺,如

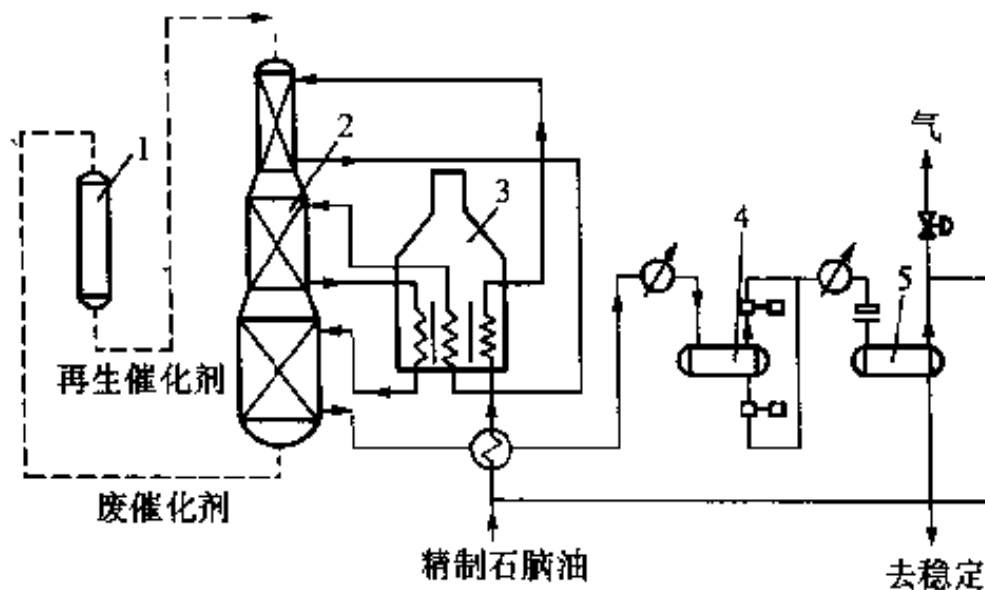


图 9-11 UOP 连续重整典型流程图^[28]

1—再生器;2—反应器;3—加热炉;4—低压分离器;5—高压分离器

图 9-11 所示。重整通常设 3~4 个反应器,反应器从上而下叠置在一起,催化剂在反应器内靠重力向下移动。运转过程中积炭催化剂即待生催化剂从反应器底部流出被输送到具有特殊结构的再生器中进行再生,再生后催化剂经氢气还原,再返回第一反应器,依次流经第二、第三、第四反应器,构成了催化剂连续再生回路。这一工艺的优点是产品收率高、氢产率和氢纯度高;产品质量稳定,运转周期长等。

2) IFP 连续重整工艺

1973 年法国石油研究院(IFP)连续重整工艺工业化成功,如图 9-12 所示。

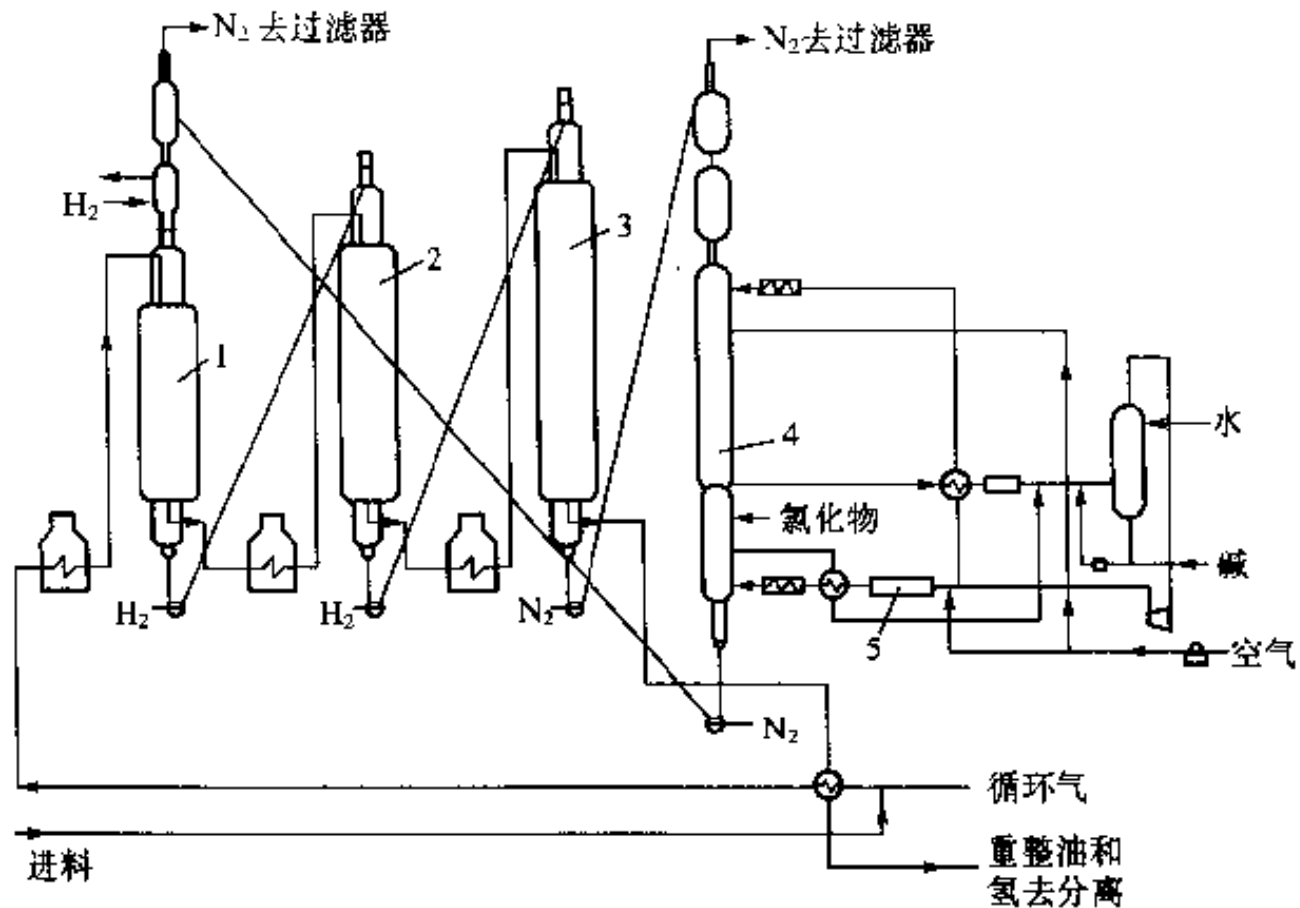


图 9-12 IFP 连续重整典型流程图^[29]

1,2,3—反应器;4—再生器;5—干燥器

此工艺与 UOP 连续重整工艺不同之处在于多个反应器采用并列式放置,新鲜催化剂从一个反应器顶部加入,逐步移至底部,连续地用氢气提升到后一个反应器顶部,流经三个反应器后,用氮气将第三反应器底部流出的积炭催化剂提升到一个固定床再生器进行再生,再生后的催化剂循环使用。20 世纪 90 年代初,IFP(II)采用了催化剂连续再生技术。

UOP 与 IFP 连续重整工艺是目前世界上最为先进的催化重整工艺。三种重整工艺的比较如表 9-8 所示。

表 9-8 三种工艺的比较

工 艺 类 型	半 再 生	循 环 再 生	连 续 再 生
适宜装置规模	随意	中等	宜大
典型反应压力(MPa)	1.4~2.1	1.0~	0.35~0.85
典型氢/烃比(摩尔)	5~8	1.5~4.5	1.5~2.5
对原料油适应性	一般	较好	好
生产灵活性	一般	较大	大
操作苛刻度	中等	较高	高
C ₄ 产物 RON	94~98	~100	100~106
C ₄ 产物收率(质量%)	中等	较高	高
氢气产率(质量%)	中等	较高	高
装置运转周期	约一年	连续	连续
操作复杂程度	简便	较大	大
装置能耗	低	较高	较高
总投资	较低	高	高

9.6 轻质油精制

从石油加工取得的直馏产品及二次加工(如催化裂化等)所得的汽油、煤油、柴油及喷气燃料等,其性能尚达不到产品的质量标准,必须通过精制、调合和加入添加剂等方法进一步加工,才能成为合格产品。

精制方法大致可分为化学精制和物理分离两类。化学精制常用方法有酸碱精制、加氢精制等;物理分离常用方法有溶剂精制、吸附精制等。

1) 酸碱精制

轻质油的酸碱精制主要用来除去油品中的硫、氮、氧等化合物和一些不稳定的二烯烃。在各馏分油中,特别是含硫原油生产的各种馏分油,应根据馏分所含非烃化合物和二烯烃等情况的不同,采用以酸洗或酸碱洗涤方案。

用浓硫酸对油品进行酸洗时,油品中的烯烃和二烯烃与浓硫酸进行酯化和叠合反应,其反应产物大部分溶于酸中,随酸渣排出,浓硫酸对非烃化合物有一定的溶解作用,并能起磺化反应,从而可以除去大部分非烃化合物。

用氢氧化钠水溶液对各种油品进行碱洗时,可以除去油中的硫化氢和部分硫醇、酚以及环烷酸等非烃化合物,生成的物质溶于碱液,形成碱渣而被分离除去。

近年来酸碱洗涤过程普遍采用高压电场,强化酸和碱与油品中不饱和烃和

非烃化合物的反应,加速沉淀分离。这种方法称电-化学精制,此方法不仅缩小了设备,还减少了精制过程中的副反应,提高了产品质量。酸碱精制时,也会洗去烯烃和芳香烃,因此可根据油品质量,正确控制温度及酸碱液的浓度。

2) 加氢精制

加氢精制是用钨酸钴或钨酸镍等作催化剂,进行加氢反应,使油品中的烯烃、二烯烃经加氢转化成烷烃,非烃化合物加氢生成饱和烃,其中 S、N、O 原子与氢反应生成 H_2S 、 NH_3 、 H_2O 而被除去。因此,加氢提高了油品质量,可以制取性质安定的汽油、柴油、优质的喷气燃料和润滑油组分。

3) 轻质燃料脱硫醇

催化裂化汽油和焦化汽油等轻质燃料,常常具有强烈的臭味,这是因为含有硫醇所致。硫醇使油品安定性变差,腐蚀性加大。

目前,国内广泛采用催化氧化法脱硫醇。利用催化剂使油品中的硫醇在氢氧化钠溶液及氧存在下氧化生成二硫化物。此方法可用于精制各种二次加工汽油、喷气燃料等。

参 考 文 献

- 1 侯祥麟. 中国炼油技术. 北京:中国石油化工出版社,1991
- 2 林世雄. 石油炼制工程(第三版). 北京:石油工业出版社,2000
- 3 侯祥麟. 中国炼油技术新进展. 北京:中国石油化工出版社,1998
- 4 陈绍洲,常可怡. 石油加工工艺学. 上海:华东理工大学出版社,1997
- 5 刘春生. 中国石油化工科技信息指南(上册) 北京:中国石油化工出版社,2001
- 6 刘春生. 中国石油化工科技信息指南.(下册)北京:中国石油化工出版社,2000
- 7 李成栋. 催化重整装置操作指南. 北京:中国石油化工出版社,2001
- 8 林世雄. 石油炼制工程. 第二版. 北京:石油工业出版社,1988
- 9 邬国英,杨基和. 石油化工概论. 北京:中国石油化工出版社,2000
- 10 郭光臣等. 炼油厂油品储运. 北京:中国石油化工出版社,1999
- 11 中国石化北京设计院. 石油炼制设备. 北京:中国石油化工出版社,2001
- 12 赵仁殿等. 芳烃工学. 北京:化学工业出版社,2001

石油化学工业是化学工业中最重要的部门之一,是利用石油、天然气等原料,通过各种化学加工方法制成一系列重要的有机化工原料和产品,如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯和醇、酮、醛、酸类及环氧化合物等。这些产品主要是制取三大合成材料,合成洗涤剂,表面活性剂、染料、医药、农药、香料、涂料等有机化工产品的原料及中间体,为化学工业的发展提供重要的物质基础,从而促进国民经济各部门的发展。

乙烯是石油化工中最重要的产品,它的发展也带动了其他有机产品的生产,因此乙烯产量是标志一个国家石油化学工业的水平。世界乙烯生产能力,1998年达到92.273Mt,乙烯产量为36Mt。中国在20世纪70年代以后,石油化工发展较快,建立了一系列大型石油化工厂,1998年乙烯产量已达4.208Mt,大大推动了我国化学工业的发展。

烃类裂解制乙烯是石油化工中最重要的过程之一。除了生产乙烯外,还联产丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯,及副产氢、甲烷等。一套典型的乙烯装置,20世纪90年代年产乙烯一般为600kt,21世纪初将是800~900kt,最大的可达1000~1200kt。

石油化工中,甲烷主要用作气体燃料和生产合成氨;乙烯主要生产聚乙烯、聚氯乙烯、环氧乙烷、二氯乙烷等;丙烯主要生产聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷等产品;C₄馏分经分离得丁二烯、异丁烯和丁烯,用于生产丁苯橡胶、顺丁橡胶、ABS塑料,聚丁烯等;芳烃(BTX)不仅可以直接作为溶剂,也是三大合成材料的原料。

10.1 烃类裂解

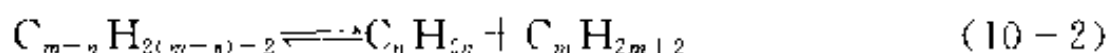
10.1.1 烃类裂解过程的化学反应

烃类裂解过程是十分复杂的化学反应过程,其中包括脱氢、断链、异构化、脱氢环化、芳构化、脱烷基、聚合、缩合、结焦等反应过程。因此是一个平行反应和连串反应交叉的反应系统。为了简化起见,通常将过程分为一次反应和二次反

应。

A. 一次反应

一次反应主要包括脱氢和断链反应,是生成乙烯和丙烯的主要反应。以烷烃为例,其反应式:



如表 10-1 所示,一般脱氢反应所需的能量比断链反应的要大,所以需要较高的温度,随着碳链的增长,其键能数据下降,碳链越长裂解反应越易进行。从断链反应看,正构烷烃在碳链两端断裂比在中间断裂容易,随着原料分子量增大,中间断裂的可能性相应增大。对异构烷烃,短的支链容易断裂。

表 10-1 各种键能比较

C-H 键	键能(kJ/mol)	C-C 键	键能(kJ/mol)
H ₃ C-H	426.8	CH ₃ -CH ₃	346.0
CH ₃ CH ₂ -H	405.8	CH ₃ CH ₂ -CH ₃	343.1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	397.5	CH ₃ CH ₂ -CH ₂ CH ₃	338.9
(CH ₃) ₂ CH-H	384.9	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CH ₃	341.8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -H	393.2	(CH ₃) ₃ C-CH ₃	314.6
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)-H	376.6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CH ₂ CH ₂ CH ₃	325.1
(CH ₃) ₃ C-H	364.0	CH ₃ CH(CH ₃)-CH(CH ₃)CH ₃	310.9
C-H(一般)	378.7		

原料中的环烷烃裂解,生成乙烯、丁烯、丁二烯和芳烃等。

芳烃的热稳定性高,在一般的裂解过程中,芳香环不易发生断裂。所以,由苯生成乙烯的可能性很小,但烷基芳香烃可以断侧链及脱甲基,生成 BTX 等。

B. 二次反应

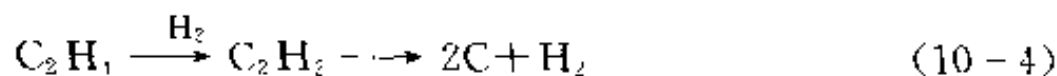
原料烃经一次反应后,生成了氢、甲烷和低分子烯烃,其中烯烃在裂解条件下继续反应,最终生成焦或炭。二次反应不仅消耗了原料,也降低了烯烃的收率,因此二次反应是不希望发生的反应。二次反应包括有:

(1) 烯烃裂解成较小分子的烯烃,例:

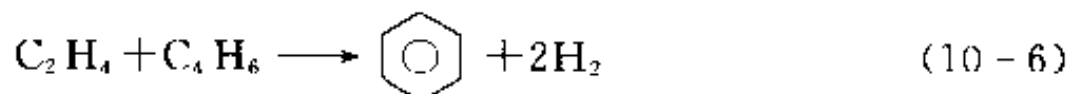


(2) 烯烃加氢生成饱和烷烃,也可进一步脱氢生成二烯烃或炔烃;

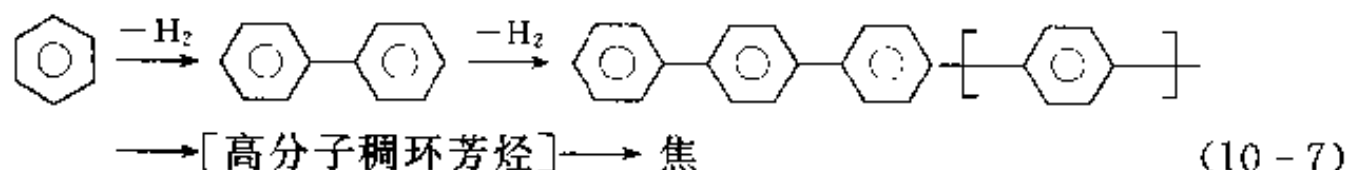
(3) 烃裂解生成炭的反应,例:



(4) 烯烃的聚合、环化、缩合和生焦反应。例如烯烃生成二烯烃和芳烃



苯会缩合生成芳香烃液体,进一步脱氢缩合而结焦。

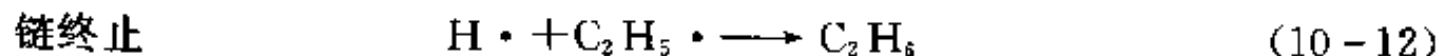
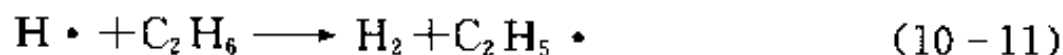
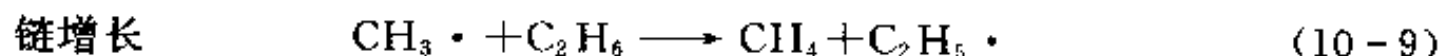
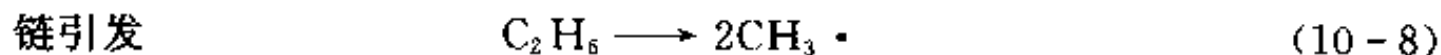


由此可见,原料中的芳烃或二次反应生成的芳烃经多步脱氢缩合反应生成多环芳烃,再经多步脱氢交联反应生成稠环芳烃,这类复杂烃继续脱氢缩合,分子量越来越大,氢含量越来越低,同时经液态的焦油转变为固态的沥青质,最后生成高分子的焦炭。

由芳烃生成多环、稠环芳烃的反应,在 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 以上即可进行,因此在裂解制取乙烯的温度下,二次反应的主要倾向是生焦。

C. 反应机理

烃类裂解的反应历程是按自由基机理进行的。以乙烷为例,裂解反应经历自由基引发、增长(或转移)、终止三个基本过程而生成乙烯、甲烷、氢等产物:



链的引发是在热的作用下,乙烷分子中的 C—C 键断裂形成了一对自由基。引发反应活化能高,一般在 $290 \sim 335 \text{kJ/mol}$ 。

链的增长反应主要为自由基的夺氢反应及自由基分解反应。链增长反应中的夺氢反应的活化能一般为 $30 \sim 46 \text{kJ/mol}$,并不大。根据氢在原料分子中的位置有伯、仲、叔碳氢原子,而伯碳氢原子构成的 C—H 键的解离能量高,叔碳氢原子的解离能量低,因此伯碳氢原子被夺走的程度最难。自由基分解反应是生成烯烃的反应,所以在裂解中这类反应是很关键的。

对于高碳数石蜡烃,其按自由基裂解反应机理所进行的反应过程要复杂得多。

D. 裂解特性

在高温裂解时各种烃类原料所发生的反应不尽相同,根据上述分析,不同分子结构的烃类原料,裂解时的一般规律为:

(1) 正构烷烃最利于乙烯的生成,而异构烷烃则较差,低分子量异构烷烃

(如异丁烷和异戊烷)裂解时能有较高的丙烯产率。随着分子量的增大,两者的差别缩小。

(2) 烯烃中大分子烯烃易裂解为乙烯、丙烯;烯烃脱氢生成炔烃、二烯烃,进而生成芳烃。

(3) 环烷烃与链烷烃相比较难裂解,因为必须首先打开环。在低温下易于脱氢生成芳烃,在较高温度下,则倾向于生成烯烃和二烯烃。含环烷烃多的原料比正构烷烃所生成的丁二烯、芳烃收率高,而乙烯的收率较低。

(4) 无侧链的芳烃不易裂解为烯烃;有烷基侧链的芳烃,主要是烷基发生断链和脱氢反应,芳烃保持不开环,能脱氢缩合为稠环芳烃,进而有结焦倾向。

10.1.2 裂解过程的工艺参数

A. 温度

烃类裂解是强吸热反应,因此需要在高温下进行。提高温度有利于断链和脱氢反应,但温度大于 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$,易于炭化结焦,所以裂解温度一般选择为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

一般来说,原料的分子量越大,越容易裂解。例如乙烷的裂解温度最高,而石脑油和轻柴油的裂解温度较低些。

实际上所能使用的温度,受炉管合金的最高工作温度的限制。自1950年以来,在石脑油裂解技术中的一个重要进展就是管材冶金和加热炉设计方面的发展,这就使得裂解温度从大约 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可以上升到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,但裂解炉的出口温度一般均限制在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。同时,乙烯的产率从大约20%提高到30%以上。

B. 压力

烃类裂解反应中的断链和脱氢反应(一次反应)是摩尔数增加的反应;而聚合、缩合等二次反应都是摩尔数减少的反应。为使反应能在一次反应中进行,而抑制二次反应,裂解过程应在较低的压力下进行,一般在 $150\sim 300\text{ kPa}$ 范围内。为此,通常在裂解原料中加入蒸汽,以降低烃分压,有利于断链及脱氢反应的进行,同时抑制聚合、缩合和析炭反应,这也是工业上一般采用的方法。应注意的是,在低的绝对压力下操作,在工程上有很多困难,而且可能发生危险;因为稍有漏处就会使空气吸入装置,就可能形成爆炸混合物。

在裂解原料中加入水蒸气,不仅可以降低烃分压而提高烯烃收率,减弱结焦趋势,而且由于蒸汽对金属管壁的氧化作用,可显著地减轻炉管中铁和镍对结焦反应的催化作用。同时水蒸气对已生成的碳有一定的脱除作用,如进行 $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ 反应。

加入的稀释蒸汽量与裂解原料有关。对管式炉裂解而言,一般采用如下蒸

汽比：裂解原料乙烷时，蒸汽比为 0.25~0.40kg 蒸汽/(kg 原料烃)；裂解丙烷时为 0.30~0.50；石脑油时为 0.50~0.75；裂解轻柴油时为 0.75~0.80；裂解减压柴油时为 0.75~1.00。

C. 停留时间

烃类裂解反应是一个连串反应，在一次反应中生成的烃还能够进行二次反应，其中有些反应导致从丙烯或更高级烯烃生成更多的乙烯。但另一些二次反应为烯烃(包括乙烯)的反应，结果产生二烯烃、芳烃和焦炭。因此，随着裂解深度(即总的反应允许进行的程度)的提高，乙烯产率通过一个最大值，如图 10-1 所示。

在裂解炉操作中，乙烯与丙烯的比率随裂解深度的变化可有很大的灵活性，以适应市场的需要。当要求最高的乙烯收率时，裂解就控制在高深度的范围，也就是控制在图 10-1 中的阴影部分。超过这个裂解深度时，炉管内结焦就会成为一个严重的问题，无论如何，乙烯产率也提高不了多少。

通常，乙烷的最佳转化率是在 60%~70% 内，超出这个范围，乙烯的产率将急剧下降，因此大多数工厂都把乙烷的转化率限制在 70% 以下，虽然这将增加分离乙烯的费用，但从总的经济指标来说还是有利的。丙烯的最佳转化率可以达到 90% 左右。

工业上控制裂解深度的方法，就是控

制反应物料在反应器中的停留时间。对于裂解反应，实际上不可能分别确定各个反应的反应时间。工程上常以表观停留时间 θ_B 来作为停留时间参数，即原料烃和反应生成物在裂解反应器中的停留时间沿管长的平均值：

$$\theta_B = \int_0^{V_T} \frac{dV_R}{V} \quad (10-13)$$

式中 V_T ——反应器总体积；

V_R ——反应器某一长度上的容积；

V ——单位时间通过裂解反应器的气体体积。

表观停留时间尚不能反映二次反应的进行程度，因此用它来关联裂解选择

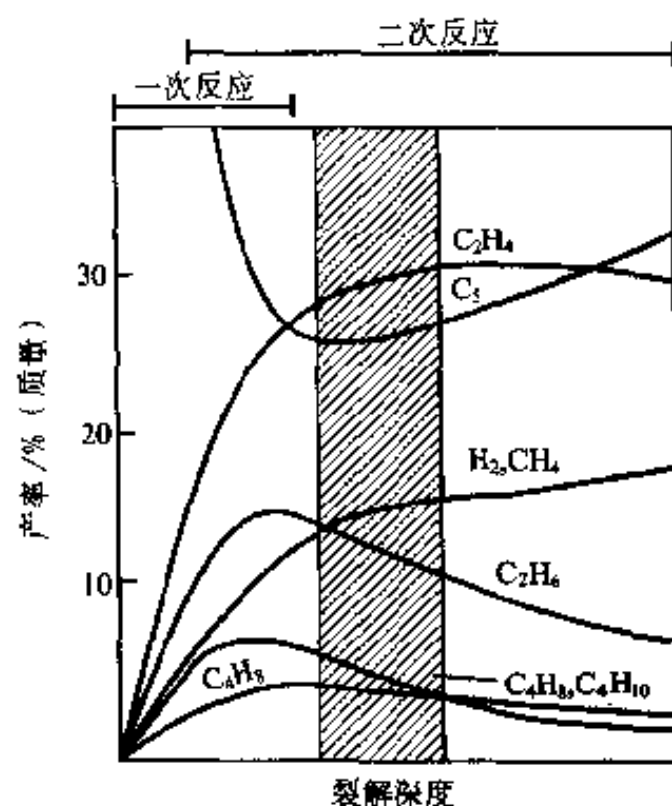


图 10-1 在石脑油裂解中，产品分布随裂解深度的变化关系(阴影区域代表裂解深度高)

性数据时,结果并不理想。为此,常常采用平均停留时间 θ_A 来表征停留时间对裂解选择性的影响。平均停留时间是裂解反应生成物的停留时间,按转化率平均值计算:

$$\theta_A = \frac{1}{\alpha_0} \int_0^{\theta_b} \alpha d\theta_b \quad (10-14)$$

式中 θ_b ——表观停留时间;

θ_b ——反应器某一长度内气体的停留时间;

α ——反应器某一长度内的原料转化率;

α_0 ——反应器出口处的原料转化率。

图 10-2 为石脑油裂解时,乙烯收率与温度和停留时间的关系。由图可见,为保持一定的乙烯收率,如缩短时间,就需要提高裂解温度。因此,在裂解中采用高温、短停留时间是有利的。

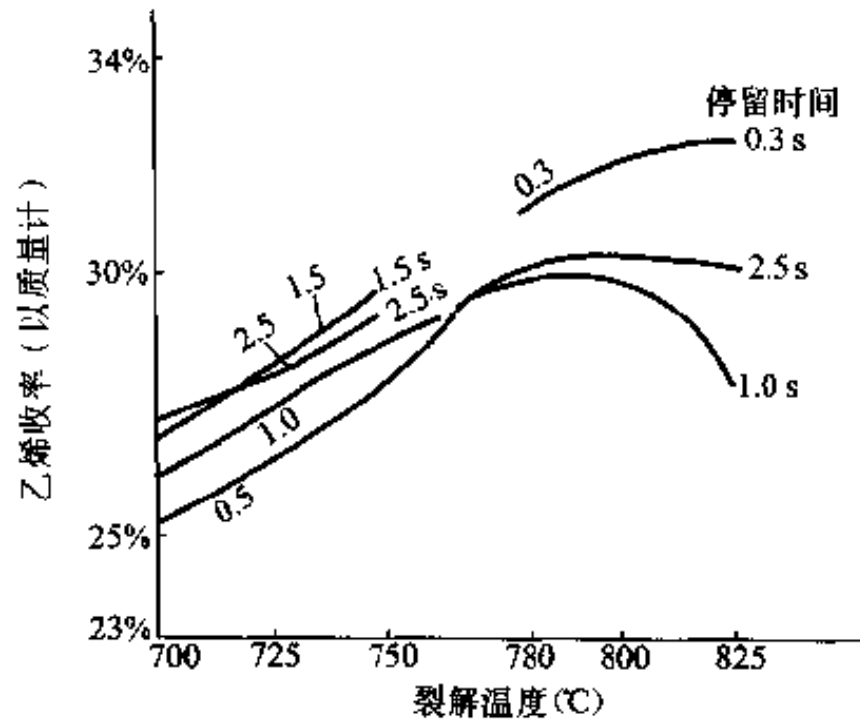


图 10-2 不同温度下乙烯收率随停留时间的变化

(1) 高温裂解有利于一次反应的进行,而短停留时间又可抑制二次反应的进行,因此高温、短停留时间的操作条件可以得到较高的烯烃收率,并减少结焦。

(2) 高温、短停留时间可以抑制芳烃生成反应,因此裂解汽油的收率相对较低。

(3) 对给定的原料和在相同的裂解深度下,高温、短停留时间使裂解产品中炔烃增加,乙烯/丙烯及 C_4 中双烯烃/单烯烃之比值增大。因此,近年来裂解技术相继采用高温、短停留时间的操作条件,以增加乙烯的产量。裂解温度由 750°C 提高到 $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$,停留时间相应从大于 1s 缩短到通常的 $0.27 \sim 0.45\text{s}$,甚至低于 0.1s (如毫秒炉)。

10.1.3 裂解原料和产品分布

A. 裂解原料

各国乙烯生产的原料与本地区资源条件及原料供应有关,主要裂解原料有乙烷、丙烷、正丁烷、石脑油、煤油、轻柴油、减压柴油等。其中,美国所用的乙烷、丙烷约占 50%,西欧所用的石脑油约占 80%~90%。由于柴油管式炉裂解技术开发成功,开始出现原料范围向重质原料扩展的趋势。但近年内,仍将以轻烃和石脑油为主要裂解原料。

在烃类裂解过程中,通常采用一系列物性参数来表征烃原料的裂解特性。

(1) 族组成 简称 PONA 值,用以表征石脑油、轻柴油等轻质馏分油中的烷烃(P)、烯烃(O)、环烷烃(N)及芳烃(A)四种烃族的质量百分含量。不同原料的族组成不同,其裂解产品的收率也不同,因此作为裂解原料应以烷烃含量高,芳烃、烯烃含量低的原料为佳。例如,石蜡基汽油馏分族组成是烷烃含量为 69.9%,环烷烃为 21.8%,芳烃为 8.3%。

(2) 芳烃指数 简称 BMCI 值,用以表征柴油等馏分油中烃组分的结构特性。BMCI 值越高,则该油品的芳烃含量越高。正己烷的 BMCI 值为零,苯为 100。BMCI 值可由油品的平均沸点和相对密度按下式计算:

$$\text{BMCI} = \frac{48\,640}{T_v} + 473.7d_{15.6}^{15.6} - 456.8 \quad (10-15)$$

式中 T_v ——体积平均沸点, K;

d ——原料油的相对密度(15.6℃时)。

烃原料的 BMCI 值越小,乙烯潜在产率越高。

(3) 特性因素 用作反映石脑油和轻柴油等轻质油化学组成特性的一种因素,用 K 表示。烷烃的 K 值最高,芳烃则反之。因此,原料烃的 K 值越大,则乙烯产率越高。原料烃的 K 值可以通过它的立方平均沸点(t_{cu}, K)和其相对密度按下式算出:

$$K = 1.216 \frac{(t_{cu})^{1/3}}{d_{15.6}^{15.6}} \quad (10-16)$$

式中 $t_{cu} = (\sum \varphi_i T_i^{1/3})^3$ (10-17)

φ_i —— i 组分的体积分数;

T_i —— i 组分的沸点, K。

(4) 氢含量 氢含量是衡量原料的乙烯潜在产率最主要的指标,氢含量高则乙烯产率也高。原料中的氢含量:乙烷 20%,丙烷 18.2%,石脑油 14.5%~15.5%,轻柴油 13.5%~14.5%。

(5) 硫含量 硫含量对烯烃收率没有直接影响,但是对炉区及预处理部分的设计影响较大。一般原料油的硫含量低于2%(质量分数),则不会出现严重的高温腐蚀。

B. 裂解产品

不同裂解原料裂解所得产品分布,如表10-2所示。由表可见,乙烷为原料进行裂解时,乙烯的收率最高,同时达到最低的联产品产率;随着原料相对密度增加,乙烯的产率下降,裂解技术越趋于复杂,裂解温度降低。由于裂解产品变得更复杂,因此裂解产品的分离过程也逐渐复杂,相应的投资费及原材料、能源消耗也将增加。

表 10-2 不同裂解原料的产品收率分布

裂解原料	乙烷	丙烷	正丁烷	石脑油	煤油	轻柴油	减压柴油
转化率(%)	60	93	95				
稀释蒸汽(烃)	0.3	0.3	0.4	0.75		0.75	0.75
炉出口压力(MPa)	0.105	0.105	0.105	0.105		0.105	0.105
收率(%) (质量)							
氢	3.55	1.34	1.00	0.88	0.63	0.73	0.52
甲烷	4.20	25.9	21.80	17.2	11.40	12.5	10.1
乙炔	0.25	0.4	0.4	0.63	0.37	0.5	0.35
乙烯	48.20	37.2	35.80	29.7	23.20	25.5	22.5
乙烷	40.0	4.2	5.10	4.21	3.40	3.95	3.90
甲基乙炔+丙二烯	0.02	0.37	0.55	1.14	0.85	0.93	0.55
丙烯	1.05	11.6	16.40	14.93	13.8	14.1	13.9
丙烷	0.17	7.0	0.15	0.32	0.45	0.2	0.3
丁二烯	1.11	3.48	3.40	4.83	4.40	4.3	5.0
其他 C ₄ 馏分	0.48	0.95	6.70	5.67	4.10	3.82	4.60
C ₅ 馏分	0.28	1.88	1.65	4.02	3.0	3.40	3.0
C ₆ ~C ₈ 芳烃	0.54	3.05	4.15	9.31	11.95	12.12	11.3
C ₆ ~C ₈ 非芳烃	0.15	2.63	0.96	1.54	1.90	1.15	2.2
C ₉ ~204 馏分	-	-	0.24	0.89	4.85	2.75	2.3
燃料油	-	-	1.70	4.73	13.50	15.2	19.48

表 10-3 为不同裂解原料装置比较。工业上为了降低乙烯成本,对副产品应回收综合利用,这对使用重质油裂解时尤为重要。

表 10-3 不同裂解原料的装置比较(450kt/a 乙烯装置)

裂解原料	乙烷	丙烷	丁烷	石脑油	常压柴油	减压柴油
单程乙烯收率(%) (质量)	48.56	34.45	30.75	28.70	23.60	18.00
乙烯总收率 ^① (%) (质量)	77.0	42.0	42.0	32.46	26.00	20.76

续表

裂解原料	乙烷	丙烷	丁烷	石脑油	常压柴油	减压柴油
原料消耗量(kt/a)	555.2	1 071.4	1 283.8	1 386.3	1 730	2 167.6
相对投资	100	114	120	123	143	149
公用工程消耗						
燃料(MJ/h)	900	1 300	1 380	1 380	1 550	1 840
电(kW)	1 500	2 000	2 500	3 000	4 000	5 000
冷却水 ^② (m ³ /h)	31 000	31 500	32 000	32 500	34 000	41 000

① 乙烯总收率系包括乙烷返回裂解的收率,丙烷为原料时,丙烷全部返回裂解;

② 冷却水按温升 10℃ 计算。

10.1.4 管式裂解炉

烃类裂解主要采用管式炉裂解法。目前,管式炉不仅可适用于各种原料(从乙烷等轻烃发展到石脑油、煤油、轻柴油、减压柴油)的裂解,而且热效率已提高到 93%~94%,炉管表面热强度达到 250MJ/(m²·h)。单炉乙烯产量也已达 80~100kt/a 乙烯。所以虽然研究并开发了其他裂解技术,但管式炉蒸汽裂解技术仍占主导地位。

A. 结构

管式裂解炉通常由对流室和辐射室两部分组成。一般是两台炉子对称组合成门字形结构,采用自然或强制排烟系统。SRT 炉是最典型的一种管式裂解炉(图 10-2)。对流室内设有水平放置的数组换热管以预热原料,工艺稀释用蒸汽、急冷锅炉进水以及过热高压蒸汽等。辐射室由耐火砖(里层)、隔热砖(外层)砌成。裂解炉管悬吊在辐射室中央。这是管式裂解炉的核心部分。炉膛的侧壁和底部安装有燃烧器以加热反应管。裂解反应产物离开反应管后立即进入急冷锅炉,被高压水骤冷以中止反应并生产 10~12MPa 的高压蒸汽,从而回收热能。

B. 反应管材料

过去,一般采用主要成分为含镍 20%、铬 25% 的 HK-40 合金钢作为裂解反应管材料,使用温度为 1 050℃ 高温。为进一步提高炉管表面热强度,20 世纪 70 年代后又采用含镍 35%、铬 25% 的 HP-40 合金钢,使用温度为 1 100℃。反应管管径为 5.08~17.78cm,用离心浇铸法制成,内部经机械加工平整以减少反应过程的结焦。

C. 炉型

目前国际上应用较广的管式裂解炉有短停留时间炉、超选择性炉、林德-西拉斯炉、超短停留时间炉。

(1) 短停留时间炉(SRT) SRT 炉型有 SRT-I、SRT-II、SRT-III(图

10-3), 其中 SRT-Ⅱ 又可分为高选择性(HS)和高生产能力(HC)两种。SRT-Ⅰ 型由等径组成; SRT-Ⅱ 及 SRT-Ⅲ 则为前细后粗的变径管, 四股平行进料以强化前期加热, 缩短停留时间和后期降低烃分压, 从而提高选择性。

SRT 型的裂解炉辐射盘管如表 10-4 所示。20 世纪 80 年代, 又设计了新型的 SRT-Ⅳ 和 SRT-Ⅴ 型裂解炉, 管程为 2 或 4, 也采用多分支变径管, 总管长约 21m, 采用 8 股或 16 股平行方法进料。SRT-Ⅴ 型与 SRT-Ⅳ 型裂解炉辐射管的排列和结构相同, SRT-Ⅳ 型为光管, 而 SRT-Ⅴ 型裂解炉辐射管则为带内翅片的炉管。

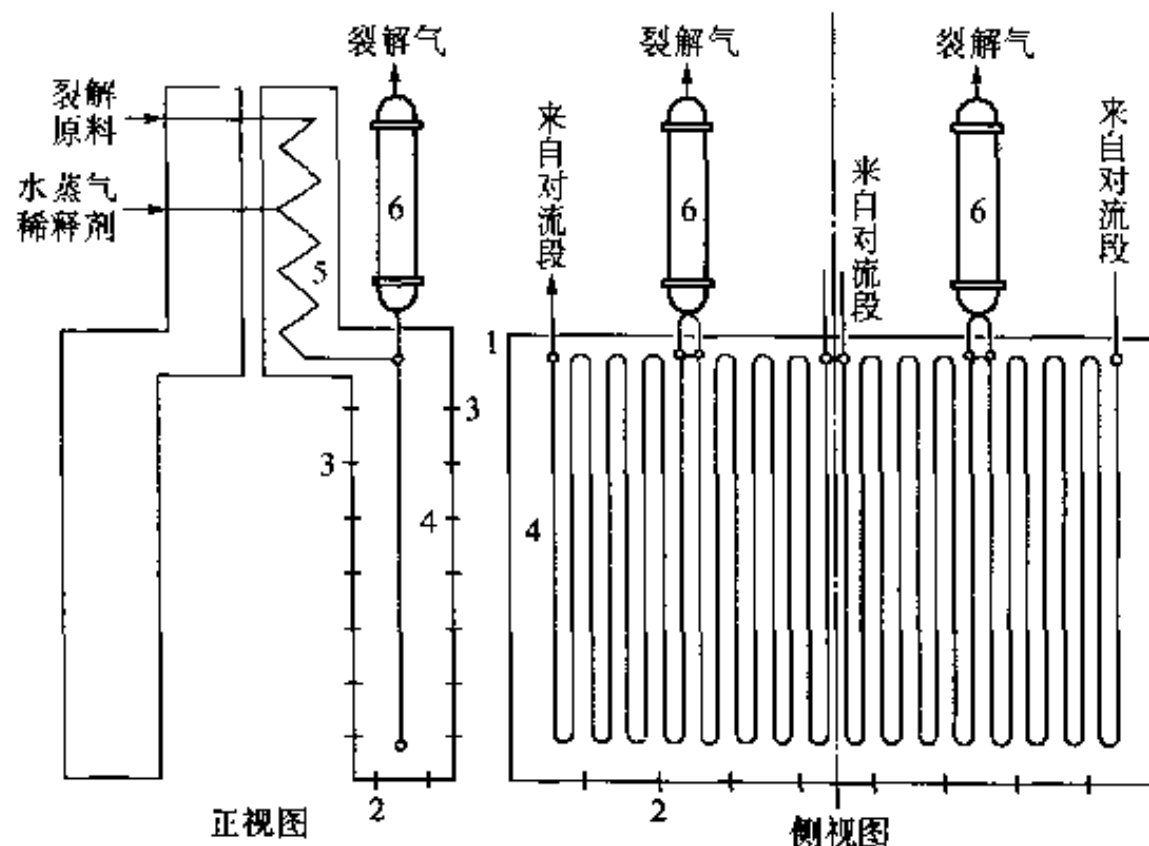


图 10-3 SRT-Ⅰ 型竖管裂解炉示意图

- 1--炉体; 2--油气联合烧嘴; 3--气体无焰烧嘴;
4--辐射段炉管(反应管); 5--对流段炉管; 6--急冷锅炉

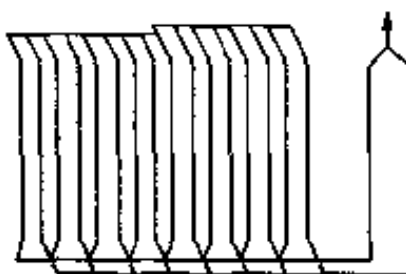
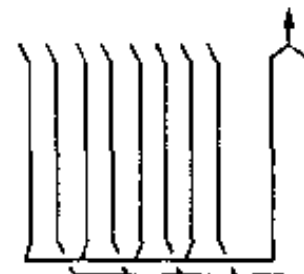
表 10-4 SRT 型裂解炉辐射盘管

项 目	SRT-I	SRT-II	SRT-III
炉管排列			
程数	8P	6P33	4P10
管长(m)	80~90	60.6	51.8

续表

项 目	SRT-I	SRT-II			SRT-III		
管径(mm)	75~133	64	96	152	64	89	146
		1程	2程	3~6程	1程	2程	3~4程
表观停留时间(s)	0.6~0.7	0.47			0.38		

表 10-4 (续)

项 目	SSRT-IV	SRT-V	SRT-VI	
炉管排列				
程数	2程(16~2)		2程(8~2)	
管长(m)	21.9		约21	
管径(mm)	41.6	116	>50	>100
	1程	2程	1程	2程
表观停留时间(s)	0.21~0.3		0.2~0.3	

SRT型炉是目前世界上大型乙烯装置中应用最多的炉型。中国的燕山、扬子、齐鲁石油化工公司的300kt/a乙烯生产装置均采用此种裂解炉。

(2) 选择性裂解炉(USC炉) USC炉的基本结构与SRT炉大体相同,但反应管由多组W型变径管组成,每组四根管,前两根材质为HK-40,后两根为HP-40,管径一般为50~83mm,长为10~20m。每台炉可装16、24或32个管组。管内停留时间为0.3s。USC炉单台炉子乙烯年生产能力可达40kt,中国大庆石油化工总厂采用此炉。

(3) 林德-西拉斯裂解炉(LSCC炉) 此炉子的结构为SRT炉相似,仅反应管排列方式不同,物料在反应管内停留时间为0.2~0.4s。

(4) 超短停留时间裂解炉(USRT炉) 此炉又称毫秒裂解炉。炉子由十多根直径约为2.54cm,长约10m的单根直管并联而成。裂解过程停留时间可低于100ms,从而显著提高了反应的选择性。例如国内兰化公司引进美国凯洛格毫秒炉,年生产能力为80kt乙烯。

10.2 裂解气的分离和精制

10.2.1 概述

烃类裂解所得的裂解气是含有多种烃类及杂质的混合气体,为此需进行分离和精馏,以得到石油化工的原料。表 10-5 列出了 C_1 至 C_4 各种低级烃的主要物理常数。

表 10-5 $C_1 \sim C_4$ 低级烷烃及烯烃的主要物理常数

名 称	分 子 量	沸点(°C)	临界温度(°C)	临界压力(MPa)
氢	2.016	-252.5	239.8	1.28
氮	28.016	-195.8	-147.1	3.35
一氧化碳	28.01	-191.5	-140.2	3.45
甲烷	16.04	-161.5	-82.3	4.58
乙烷	30.05	-88.6	33.0	4.86
乙烯	28.03	-103.8	9.7	5.07
乙炔	26.02	-83.6	35.7	6.16
丙烷	44.06	-42.1	95.8	4.16
丙烯	42.02	-47.7	91.4	4.54
正丁烷	58.08	-0.5	152.2	3.75
异丁烷	58.08	-11.7	133.8	3.02
正丁烯-1	56.06	-6.3	146	3.97
异丁烯	56.06	-6.9	144.7	3.95
顺式丁烯-2	56.06	3.7	155	4.1
反式丁烯-2	56.06	0.88	155	4.1
丁二烯-1,3	54.09	-4.4	152	4.27

裂解气的分离,根据加工需要,除少数乙烯、丙烯可作化学级用外,大部分需达到聚合级的要求,也即乙烯纯度需达到 99.8%~99.95%,丙烯需达到 99.7%~99.8%, C_4 需大于 99%。

工业上裂解气的分离方法主要有深冷分离法和油吸收精馏分离法,此外对络合分离法和吸附分离法也进行过研究。

1) 深冷分离法

深冷是深度冷冻的简称,工业上往往把冷冻温度等于或低于 -100°C 的,称为深度冷冻。在裂解气分离中,应用深冷,使在低温下把氢和甲烷以外的其余烃组分全部冷凝下来,使烃组分与氢和甲烷首先分离开,然后根据各种烃的相对挥发度不同,在精馏塔内进行多组分分离,把各种烃逐个分离出来,因此深冷分离

法实质上是冷凝精馏法。

2) 油吸收精馏分离法

油吸收精馏分离法是利用溶剂油对裂解气中各组分的不同吸收能力,将裂解气中除了氢和甲烷外的其他烃全部吸收下来,然后用精馏法将各种烃再逐个分离开,所以油吸收精馏法实质是吸收精馏过程。

深冷分离法流程长,设备多,要求高压低温,最低温度为 -160°C ,因此投资费用大。但此法技术经济指标先进,操作稳定,产品纯度高,所以适宜于大型乙烯厂。油吸收精馏法流程简单,设备少,最低温度为 -70°C ,需耐低温的材料少,但产品质量差,收率低,适用于小规模生产。所以,目前深冷分离法应用较为广泛。

10.2.2 深冷分离法

裂解气的深冷分离法主要包括三部分:气体净化系统;压缩和冷冻系统;精馏分离系统。

A. 气体净化系统

裂解气中含有少量杂质,如酸性气体、水和炔烃。由于烯烃进一步加工时,要求的烯烃纯度很高,有害物质允许浓度为 $1\sim 10\text{mL}/\text{m}^3$ 。为此,首先要对裂解气进行净化,以保证产品质量,避免催化剂中毒及减轻设备的腐蚀。

1) 酸性气体脱除

裂解气中的酸性气体主要是 CO_2 和 H_2S ,此外还有少量的有机硫化物,如硫氧化碳、硫醇等。一般要求将裂解气中的硫含量降至 $1\text{mL}/\text{m}^3$ 以下, CO_2 含量降至 $5\sim 10\text{mL}/\text{m}^3$ 以下,为此工业上采用碱洗法和溶剂吸收法。

碱洗法用于轻烃、石脑油和低硫柴油裂解的裂解气中的硫化物和 CO_2 的脱除,一般在常温、加压($0.9\sim 1\text{MPa}$)条件下用 $10\%\sim 20\%$ 的氢氧化钠水溶液来吸收酸性气体。工业装置上可分为两段或三段碱洗法两种,先用上段流下的稀碱液(3%)洗涤,然后用浓碱洗涤,最后用水洗涤裂解气。

溶剂吸收法用于含硫的重质原料(硫含量高于 $0.1\text{wt}\%$)裂解,裂解气中酸性气含量较高的情况。在高压低温下用溶剂吸收 H_2S 和 CO_2 ,然后在低压高温下解吸,并回收利用 H_2S 和 CO_2 ,吸收剂循环使用。最常用的吸收剂为 $5\%\sim 20\%$ 乙醇胺溶液(一乙醇胺或二乙醇胺),也可采用N-甲基吡咯烷酮。在溶剂吸收后,再进行碱洗,以使裂解气中的酸性杂质降到最低程度。

2) 脱水

裂解气中一般含有 $400\sim 700\mu\text{g}/\text{g}$ 的水,当在 -100°C 以下进行分离时,水在低温下结成冰,并与轻质烃类形成固体的结晶水合物,和冰雪相似,如 $\text{CH}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等,影响了正常操作。为此要求裂解气进入低温系统

之前将其中的水分脱除至 $1\mu\text{g/g}$ 以下(相当于露点温度 -70C 以下)。

工业上一般采用吸附方法脱水,裂解气干燥可采用 3\AA ($\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$,下同)分子筛,也可采用活性氧化铝为吸附剂。而 H_2 、 C_2 及 C_3 馏分的干燥则多采用活性氧化铝。

3) 脱炔

裂解气中含有少量炔烃,如乙炔、丙炔,为了得到较纯的乙烯、丙烯(一般要求炔烃在 $5\mu\text{g/g}$ 以下),防止炔烃在聚合过程中使催化剂中毒,所以必须除炔。工业上通常采用催化加氢法和溶剂吸收法脱除炔烃。

催化加氢法是工业上应用最广的脱炔方法。该法是在催化剂存在下,并在适当温度和压力下使炔烃选择加氢成烯烃和烷烃,而达到除炔的目的。

加氢方法主要是后加氢法,也即在脱除甲烷-氢馏分后,分别对 C_2 和 C_3 馏分进行加氢。对脱甲烷-氢馏分之前的裂解气的前加氢法,目前已较少应用。

后加氢采用钯系催化剂($\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$),因选择性好,烯炔几乎无损失。由于加氢时产生了低聚物绿油,所以应脱除绿油。加氢反应是放热反应,可采用绝热或等温固定床反应器。

在后加氢时,当进料乙炔的摩尔分数大于 0.7% 时,一般采用多段绝热床,如 Lummus 公司采用双段绝热床加氢的工艺流程。一般第一段转化乙炔 80% ,其余在第二段转化。

溶剂吸收法是利用溶剂对乙炔的选择性吸收来脱除的,并在溶剂再生时回收高纯乙炔。早期的乙烯装置曾广泛采用此法,其后逐渐为催化加氢法所替代。随着装置大型化及裂解深度的提高,副产乙炔量相应增大,一套 300kt/a 乙烯装置可副产约 $5\sim 6\text{kt/a}$ 乙炔。因此,近年来溶剂吸收法又重新受到重视。目前,在不需回收乙炔时,一般采用催化加氢法。当需要回收乙炔时,则采用溶剂吸收法。实际生产装置中,往往同时设置催化加氢脱炔系统和溶剂吸收的乙炔回收系统,两个系统并联,这样具有一定的灵活性。

溶剂吸收法所有的溶剂有 DMF(二甲基甲酰胺),丙酮,NMP(N-甲基吡咯烷酮)。其中以 DMF 为最好,回收的乙炔纯度可达 99.5% 以上,回收率为 $97\%\sim 98\%$ 。脱炔后乙烯中的含炔量只有 $1\mu\text{g/g}$ 。与催化加氢法相比,其投资费二者大致相同。

B. 压缩系统

裂解气中许多组分在常压下都是气体,其沸点都很低。如果在常压下进行各组分的冷凝分离,则分离的温度很低,需要大量冷量。为使分离温度不太低,可以适当提高分离压力,一般分离温度随压力的升高而升高,而各组分的相对挥发度随压力的升高而降低。

通常认为裂解分离的经济合理的操作压力为 3MPa ,因此将裂解气的压力

提高到 3.5MPa 后进入分离系统。一般采用多段压缩和段间冷却。压缩机出口温度一般控制在 100℃ 以下,以避免温度过高而产生聚合物;同时段间冷却后的裂解气温度应高于 15℃,以避免在低温下形成水合物而冻堵。因此,裂解气压缩均分为四段或五段。当轻质原料裂解时,出口温度可以稍高一些,多采用四段压缩。当重质原料裂解时,则要求出口温度尽量低一些,通常采用五段压缩。

大型深冷分离装置均采用离心式压缩机。

C. 精馏分离系统

精馏是利用各组分相对挥发度不同而进行分离的单元操作。由表 10-6 可见,裂解气用深冷分离法进行分离时,由于不同碳原子数的烃之间的相对挥发度较大,因此分离比较容易;而同一碳原子数的烯烃和烷烃之间的相对挥发度较小,因此分离比较难。所以在深冷分离中,先进行不同碳原子数的烃的分离,然后再进行同一碳原子数的烯烃和烷烃之间的分离,如 C₂ 的分离和 C₃ 的分离。

表 10-6 塔的操作条件与相对挥发度

分离塔	关键组分		操作条件			平均相对挥发度
			温度(℃)		压力(MPa)	
	轻	重	塔顶	塔釜		
脱甲烷塔	C ₁	C ₂	-96	6	3.4	5.50
脱乙烷塔	C ₂	C ₃	-12	76	2.85	2.19
脱丙烷塔	C ₃	C ₄	4	70	0.75	2.76
脱丁烷塔	C ₄	C ₅	8.3	75.2	0.18	3.12
乙烯塔	C ₂	C ₂	-70	-49	0.57	1.74
丙烯塔	C ₃	C ₃	26	35	1.23	1.09

根据裂解气分离顺序的不同,深冷分离法有以下几种不同的流程。

(1) 顺序流程 如图 10-4 所示,裂解气经压缩机三段压缩至 1MPa,送入碱洗塔脱去 H₂S、CO₂ 等酸性气体。然后经过 4~5 段压缩机压缩至 3.6MPa,经冷却至 15℃,去干燥器用 3Å 分子筛脱水,使裂解气的露点温度达到 -70℃ 左右。

干燥后的裂解气经一系列冷却冷凝,在前冷箱中分出富氢和四股馏分,富氢经过甲烷化作为加氢用氢气。四股馏分进入脱甲烷塔的不同塔板,轻馏分温度低进入上层塔板,重馏分温度高进入下层塔板。脱甲烷塔塔顶脱去甲烷馏分,塔釜液是 C₂ 以上馏分。进入脱乙烷塔,塔顶分出 C₂ 馏分,塔釜液为 C₃ 以上馏分。

由脱乙烷塔顶来的 C₂ 馏分,经过换热升温,进行气相加氢脱乙炔,在绿油塔用乙烯塔来的侧线馏分洗去绿油,再经过 3Å 分子筛干燥,然后送去乙烯塔。在乙烯塔上部的侧线引出纯度为 99.9% 的乙烯产品。塔釜液为乙烷馏分,送回裂解炉作裂解原料,塔顶为甲烷、氢。

脱乙烷塔釜液入脱丙烷塔,塔顶分出 C₃ 馏分,塔釜液为 C₄ 以上馏分,含有

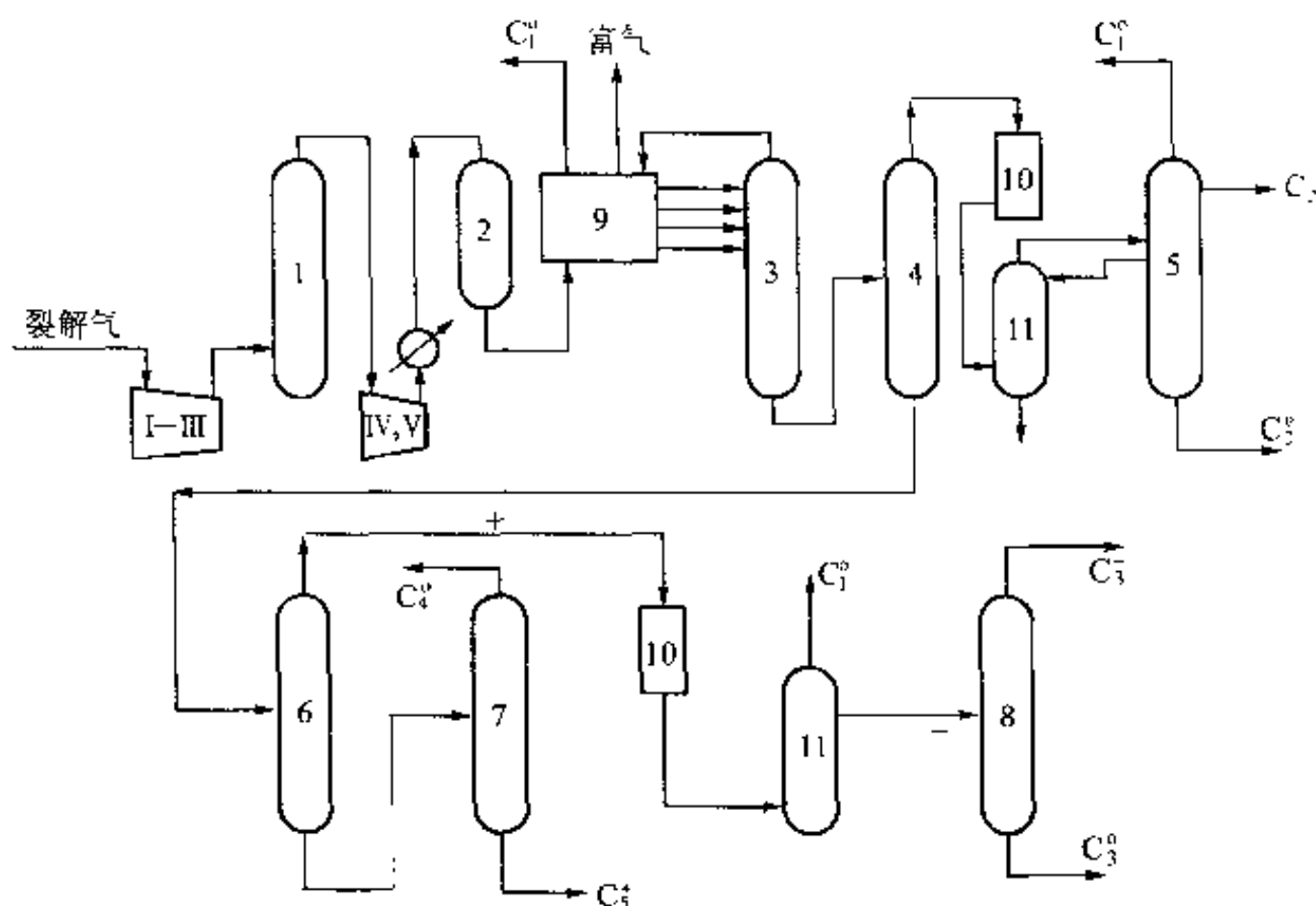


图 10-4 顺序深冷分离流程

1—碱洗塔；2—干燥器；3—脱甲烷塔；4—脱乙烷塔；5—乙烯塔；6—脱丙烷塔；
7—脱丁烷塔；8—丙烯塔；9—冷箱；10—加氢脱炔反应器；11—绿油塔

二烯烃，易聚合结焦，故塔釜温度不宜超过 100°C ，并需加入阻聚剂。为了防止结焦阻塞，此塔一般有两个再沸器，以供轮换检修使用。

由脱丙烷塔蒸出的 C_3 馏分，经过加氢脱丙炔和丙二烯，然后在绿油塔脱去绿油和加氢时带入的甲烷、氢，再入丙烯塔进行精馏，塔顶蒸出纯度为 99.9% 的丙烯产品，塔釜液为丙烷馏分。

脱丙烷塔的釜液在脱丁烷塔分成 C_4 馏分和 C_5 以上馏分， C_4 和 C_5 馏分分别送往下步工序，以便进一步分离与利用。

(2) 前脱乙烷流程 裂解气首先经脱乙烷塔进行分离，塔顶分出甲烷、氢和 C_2 馏分，塔釜得到 C_3 以上馏分。塔顶馏分经冷箱和脱甲烷塔分出甲烷、氢之后，进入乙烯精馏塔分出乙烯产品。脱乙烷塔釜液经脱丙烷塔，从塔顶获得的 C_3 馏分送往丙烯精馏塔分出丙烯产品。脱丙烷塔釜液送入脱丁烷塔，其塔顶获得 C_4 馏分，塔釜为裂解汽油馏分。

(3) 前脱丙烷流程 裂解气在压缩机三段出口压力下首先进入脱丙烷塔，塔顶馏出的甲烷、氢、 C_2 和 C_3 馏分，经裂解气压缩机四段和五段压缩后，进入冷箱和脱甲烷塔，分离甲烷、氢之后，将脱甲烷塔釜液送入脱乙烷塔，其塔顶所得的 C_2 馏分送至乙烯精馏塔分离得产品乙烯；其塔釜液进入丙烯精馏塔分离得产品

丙烯。脱丙烷塔釜液送入脱丁烷塔,由塔顶得 C_4 馏分,塔釜得裂解汽油。

以上三种分离流程中,顺序流程适用于轻、重裂解气的分离;前脱乙烷流程适用于含 C_3 、 C_4 烃较多,丁二烯较少的裂解气;前脱丙烷流程适用于处理较重裂解气,如含 C_4 烃较多的裂解气的分离。这三种流程比较如表 10-7 所示,以能耗来看,以顺序流程为最低,目前应用也最广泛。

表 10-7 深冷分离法各流程比较(1t 乙烯)^①

流 程	顺序流程	前脱乙烷流程	前脱丙烷流程
规模(kt/a)	300	320	450
原料(相对)	轻柴油(100)	石脑油(109)	石脑油(102.5)
冷却水	100	63	126
补充锅炉软水	100	127.4	143.3
燃料	100	115.3	96.5
供入水蒸气	100	197.5	产销平衡
电能 电力	100	87.7	130.8
三机轴功率	100	110.8	99.7

① 以顺序流程为基准的相对值。

10.2.3 精馏塔

深冷分离中,主要的精馏塔为脱甲烷塔、乙烯塔和丙烯塔。

1) 脱甲烷塔

脱甲烷过程是裂解气分离的关键,因为脱甲烷塔温度最低,工艺复杂,原料预冷和脱甲烷塔系统的冷量消耗,约占分离部分总冷量消耗的 50% 左右。由于脱甲烷塔操作效果对产品回收率、纯度以及经济性的影响较大,所以在分离过程的设计中,工艺安排、材质和设备的选择,大多数是围绕这一过程考虑的。

在脱甲烷-氢的过程中,一方面要求分离的甲烷-氢馏分中的乙烯含量尽可能地低,以提高乙烯收率;另一方面又要求分离甲烷-氢后的烃类产品中甲烷含量尽可能地低,以保证产品纯度。通常, C_2 以上馏分中的甲烷含量应低于 0.1% (mol)。同时,为了减少乙烯损失,一般采用压力为 3MPa。但近年来,为降低能耗,有降低操作压力和温度的趋向。

2) 乙烯塔

C_2 馏分在乙烯塔进行精馏,塔顶得到产品乙烯,塔釜液为乙烷。由于分离所得的乙烯纯度要求达到聚合级,因此乙烯塔在深冷分离装置中是一个比较关键的塔。

乙烯塔进料中 C_2^+ 和 C_2^0 占 99.5%, 所以乙烯塔可视为二元精馏系统。由于 C_2^+ 和 C_2^0 的沸点较低,工业上有高压法和低压法两种。在低压法时,操作压力为 0.5MPa,塔顶温度为 -70°C ,虽然乙烯的塔板数(N 为 70 块)和回流比(R 为

2.4)均较低,但塔顶和塔釜的温度较低,除需要低温冷剂外,对塔的材质要求也高。如果将塔的操作压力提高到1.9MPa,也即采用高压法操作时,由于压力增加,乙烯与乙烷之间的相对挥发度降低,塔板数($N=105\sim 120$)与回流比($R=4.5\sim 4.7$)均增加,但因为塔顶温度提高至 -30C 左右,因此可用普通碳钢材质。从综合经济比较看,高压法优于低压法,所以目前较多采用高压法。

3) 丙烯塔

由于丙烯与丙烷的相对挥发度较小,进行丙烯与丙烷分离的丙烯塔是深冷分离中塔板数最多,回流比最大的一个塔。

丙烯塔根据操作压力不同分为高压法(1.7MPa以上)和低压法(1.2MPa以下)。丙烯塔可视为二元精馏系统。在低压法操作时,塔板数 $N=100$ 块,回流比15,塔顶温度为 23C ,塔底温度为 25C ;在高压法操作时,塔板数 $N=165$ 块,回流比14.5,塔顶温度为 41C ,塔底温度为 50C 。由于高压法塔顶温度高于环境温度,可以用冷却水冷却;而塔釜温度不高,可以用蒸汽加热,因此设备简单,易于操作,但塔板数和回流比较大。低压法因塔顶温度已低于环境温度,所以工业上需采用节能的流程。

10.3 C_4 馏分

10.3.1 概述

随着石油化学工业的发展, C_4 烯烃的用途越来越大。因此如何充分利用 C_4 馏分,已成为影响乙烯厂和炼油厂经济效益的一个重要因素。

C_4 馏分中含有丁二烯、1-丁烯、顺-2-烯、反-2-丁烯、异丁烯、正丁烷、异丁烷等组分。丁二烯是生产合成橡胶、合成树脂等产品的基础化工原料。正丁烯目前主要用于生产丁二烯,也可生产顺丁烯二酸酐、丁二醇、仲丁醇、戊醇、辛醇、环氧丁烷等产品。近来,正丁烯开始用于工程塑料(聚1-丁烯树脂),尤其以1-丁烯作为线性低密度聚乙烯(LLDPE)的共聚单体,其需要量越来越大。异丁烯是生产丁基橡胶的主要原料,也可以产异戊橡胶、聚异丁烯以及叔丁醇、仲丁醇、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯等。近年来,由于异丁烯与甲醇生产甲基叔丁基醚(MTBE)作为无铅汽油的添加剂,所以发展很快,用量较大。丁烷为高热值清净燃料,可作为工业和民用燃料。

C_4 馏分来源于天然气、石油炼制过程生成的炼厂气和石油化工生产中烃类裂解的裂解气,来源不同,组成也不同。以裂解石脑油或柴油的裂解气为例,副产的 C_4 馏分为原料总量的 $8\%\sim 10\%$ (质量)。 C_4 馏分中含丁二烯 $40\%\sim$

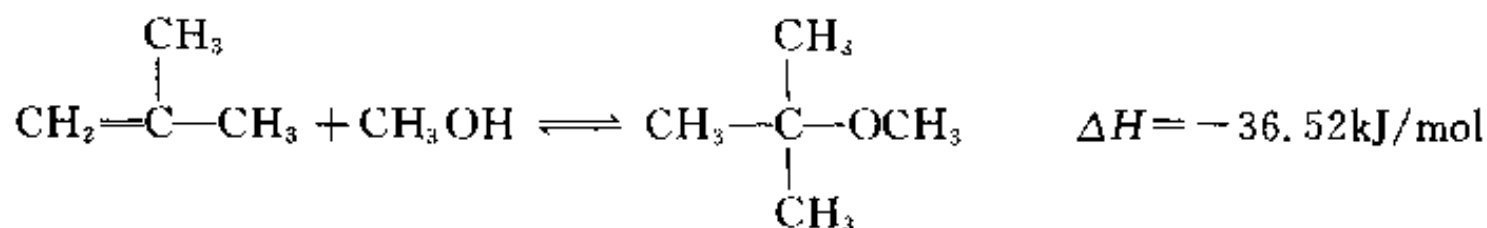
50%，异丁烯 22%~27%，1-丁烯 14%~16%，顺-2-丁烯 4.8%~5.5%，反-2-丁烯 5.8%~6.5%，丁烷(正、异)3%~5%。

在 C₄ 馏分的分离流程中，首先需要分出丁二烯，再分离出异丁烯，然后通过精馏分离获得高纯度 1-丁烯。

10.3.2 甲基叔丁基醚

随着环境保护的要求，添加甲基叔丁基醚的无铅汽油迅速在我国推广应用，因而甲基叔丁基醚(MTBE)成为大吨位用作汽油掺加组分的石油化工产品。MTBE 的辛烷值高，蒸汽压低，有类似于汽油的性质，汽油中掺加 MTBE，提高了汽油的辛烷值。同时，将 C₄ 馏分中的异丁烯转化为汽油的掺加组分，为充分利用 C₄ 馏分中的其他组分提供了有利的条件。

MTBE 是由异丁烯和甲醇在酸性催化剂存在下，加压液相反应制得。反应式为



(10-18)

这是一个可逆的放热反应。工业上利用 C₄ 馏分中的异丁烯与甲醇在强酸性离子交换树脂下，能选择性地醚化为 MTBE。

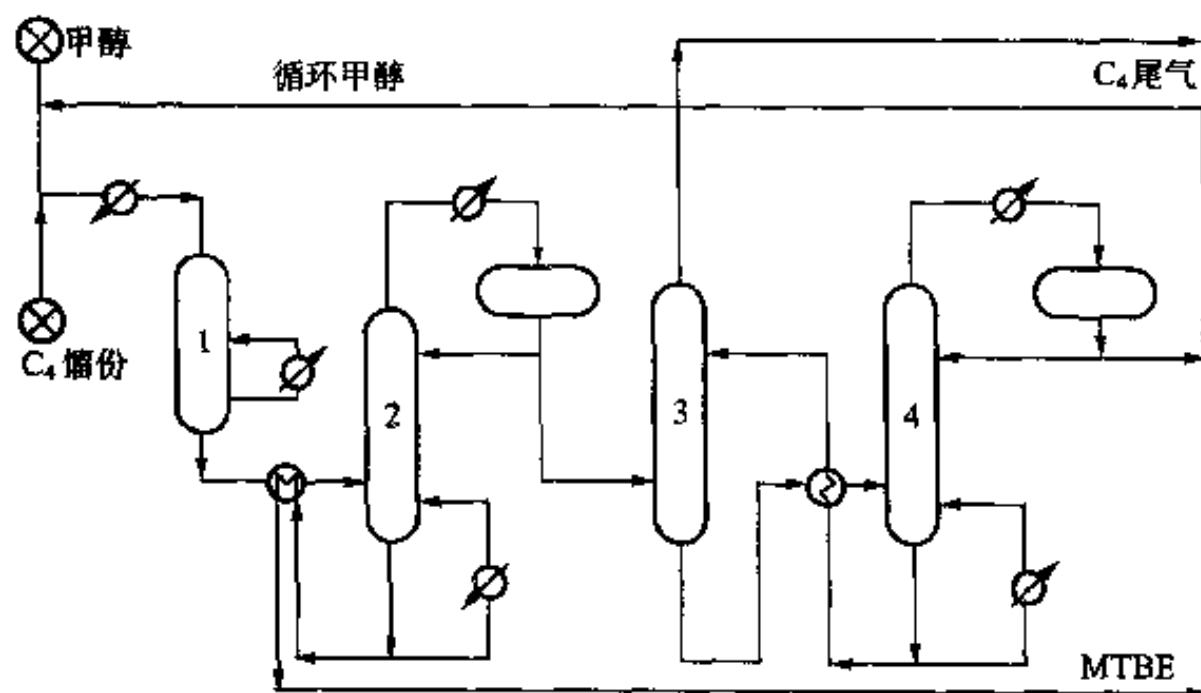


图 10-5 SNAM 工艺流程示意图

1—醚化反应器；2—MTBE 提纯塔；3—甲醇脱除塔；4—甲醇回收塔

MTBE 的典型工艺流程如图 10-5 所示。甲醇与含异丁烯的 C_4 馏分经预热进入列管式固定床反应器,反应温度 $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。反应后的产物有甲基叔丁基醚、异丁烯、甲醇及不反应的其余 C_4 馏分,经换热后进入提纯塔,塔釜为 MTBE 成品,塔顶的甲醇与其余 C_4 馏分送入水洗塔回收甲醇,水洗塔釜液即甲醇水溶液送至甲醇回收塔回收甲醇,循环使用。水洗后的 C_4 馏分可作进一步处理。

10.3.3 丁二烯

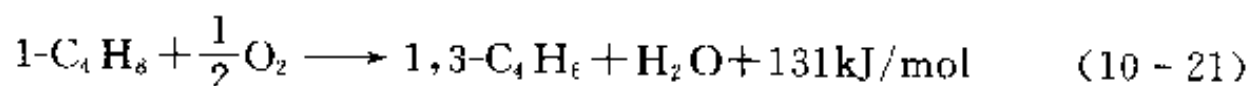
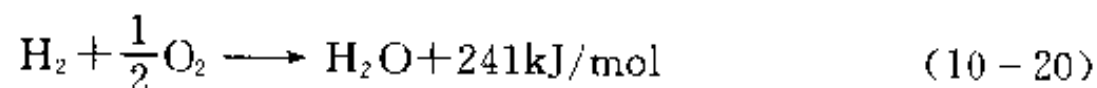
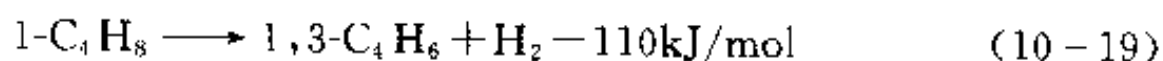
丁二烯有两种异构体,即 1,3-丁二烯和 1,2-丁二烯,其中 1,3-丁二烯是需要的。

丁二烯的工业生产主要是由:①从乙烯装置副产的 C_4 馏分中分离出来;②丁烯氧化脱氢制取丁二烯。一般以石脑油裂解生产乙烯时,丁二烯主要由 C_4 馏分中分离得到;而以轻烃(乙烷、丙烷等)作为乙烯装置裂解原料时,副产的丁二烯不能满足需要,因此可以由正丁烷或正丁烯脱氢或氧化脱氢制取丁二烯。近年来,从 C_4 馏分中分离丁二烯(即抽提法)已占优势。

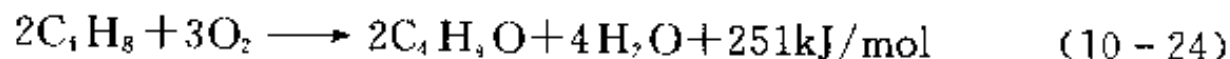
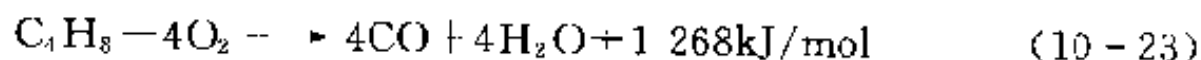
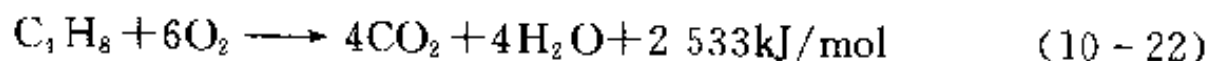
1) 丁烯氧化脱氢制丁二烯

最初,丁二烯是采用脱氢方法制取的,由于脱氢反应受到平衡的限制而转化率不高,单程收率低。为了使平衡向有利于脱氢方向进行,在反应中加入氧,与脱氢反应生成的氢结合,不仅使脱氢反应的转化率提高,同时由于氢和氧结合时放出大量的热量,从而降低了热量的消耗,也即由吸热反应转化为放热反应,这在热力学上是非常有利的。

丁烯氧化脱氢反应如下:



在丁烯进行氧化脱氢反应的同时,还有少量的丁烯或丁二烯深度氧化生成一氧化碳、二氧化碳以及醛、酮、酸等有机含氧化合物。原料中所含的微量杂质如异丁烯会生成甲基丙烯醛。主要副反应有:



丁烯氧化脱氢制取丁二烯工艺路线,如图 10-6 所示。过程采用的催化剂多为磷、钼、铋、钨等元素组成的二元、三元氧化物,如我国研制成功的钼系七组

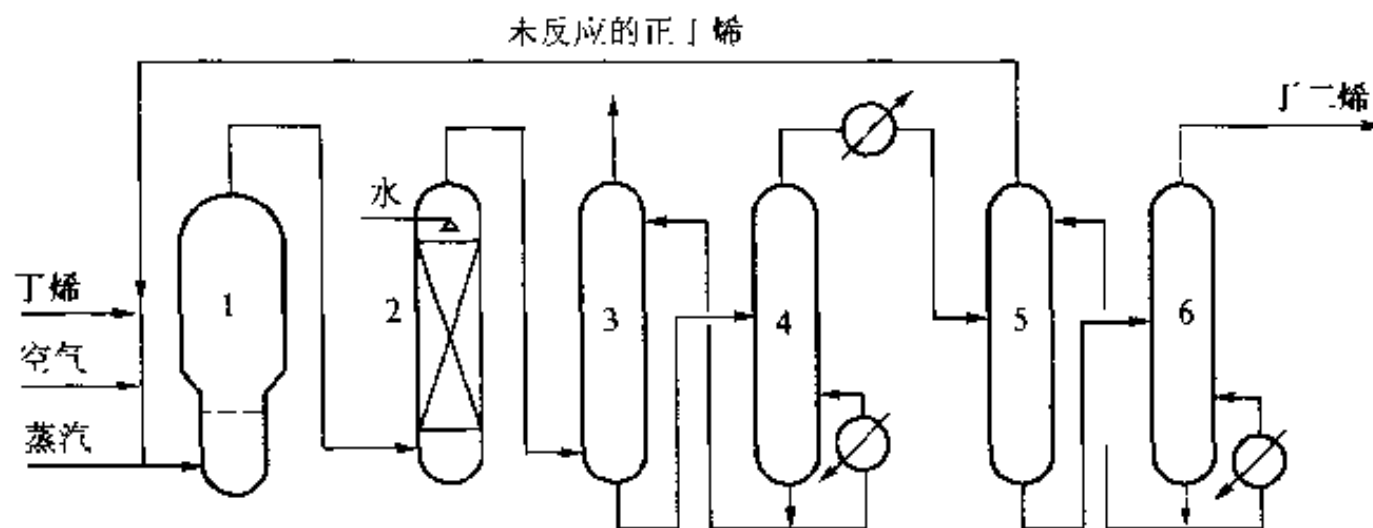


图 10-6 丁烯氧化脱氢制丁二烯流程

1- 沸腾床反应器; 2- 水冷塔; 3- 油吸收塔; 4- 解吸塔;

5- 萃取精馏塔; 6- 丁二烯解吸塔

分催化剂(含钼-铋-铁-钴-镍-磷-钾)。目前,国内已有五套 10kt/a 级装置,采用钼系催化剂进行工业化生产。通常,反应器温度入口约 350℃、出口约 580℃,丁烯转化率可达 78%~80%,丁二烯选择性 92%~95%。

纯度为 98% 以上的丁烯馏分,汽化后与水蒸气、空气混合进入反应器进行反应,反应器内设置一定数目的直管,以移去反应所放出的热量。反应后的气体组分主要是丁二烯以及丁烯、 N_2 、 CO 、 CO_2 和其他含氧有机物等。反应后气体在反应器顶部先经旋风分离器除去催化剂颗粒,并进入废热锅炉回收热量后,用水洗去有机酸等可溶性杂质,再在 1.2MPa 下用水洗去醛、酮等含氧化合物,然后用沸程为 60℃~90℃ 的烃馏分为吸收剂,吸收丁二烯及丁烯,解吸后就得到粗丁二烯,经萃取精馏等过程就得到 99.9% 的丁二烯。近年来,我国又开发了固定床反应器,以解决流化床的催化剂流失的问题。

2) 由 C_4 馏分中提取丁二烯

工业上由裂解的 C_4 馏发中分离提取丁二烯的方法主要为萃取精馏法。

萃取精馏法是利用所加入的溶剂,使丁二烯与丁烯之间的相对挥发度增加而达到分离的目的。所加入的溶剂应不与原系统中的任一组分形成共沸物,而其沸点又较原有的任一组分为高,将随塔釜液离开精馏塔。

工业上常用的溶剂有糠醛、乙腈、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMA)、二甲基亚砷(DMSO)。国内工业上使用的有乙腈法和 DMF 法,此外 NMP 法也有相当的竞争力。表 10-8 为 C_4 馏分的沸点及相对挥发度。

表 10-8 C₄ 馏分的沸点及相对挥发度

组 分	沸点(°C)	相对挥发度			
		无溶剂	乙腈	DMF	NMP
异丁烷	-11.7	1.02	1.19		
异丁烯	-6.9	1.08	1.92		
1-丁烯	-6.3	1.03	1.92	2.17	2.38
1,3-丁二烯	-1.4	1.00	1.00	1.00	1.00
正丁烷	-0.5	0.86		3.43	3.66
反-2-丁烯	0.88	0.84	1.59	1.76	1.90
顺-2-丁烯	3.72	0.78	1.45	1.56	1.63
乙烯基乙炔	5.0	0.74	0.389	0.229	0.208
乙基乙炔	8.1	0.67	0.481	0.424	0.418

图 10-7 为 DMF 法萃取精馏丁二烯流程图, 此法于 1965 年工业化, 其生产规模已达 100kt/a 丁二烯。丁二烯的总生产能力已达 1Mt/a。

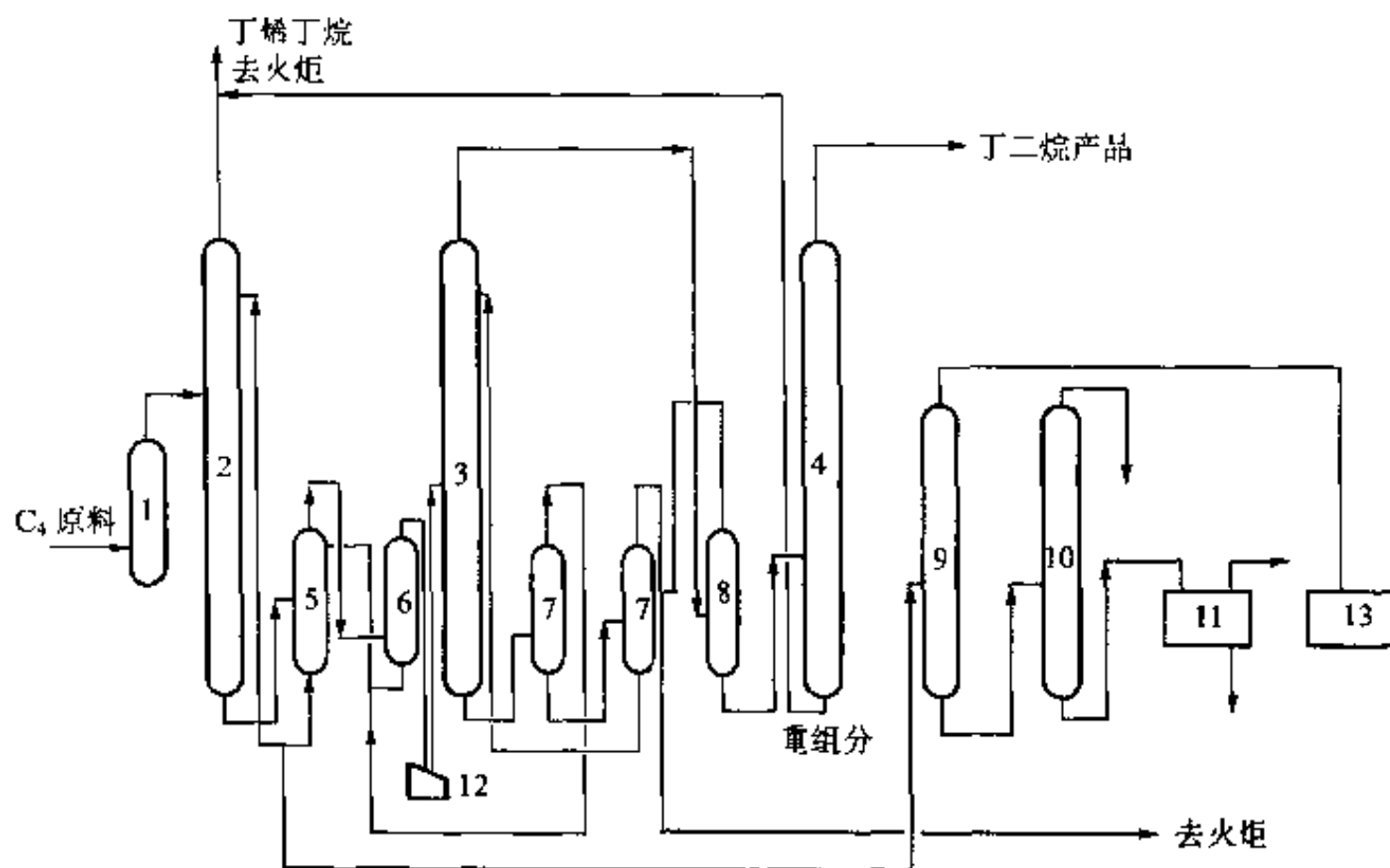


图 10-7 二甲基甲酰胺法分离丁二烯过程的流程

- 1- 蒸发器; 2- 第一萃取蒸馏塔; 3- 第二萃取蒸馏塔; 4- 丁二烯蒸馏塔;
 5- 汽提塔; 6- 分离器; 7- 丁二烯回收塔; 8- 脱轻组分塔; 9- 溶剂脱二聚体塔;
 10- 回收塔; 11- 焦油罐; 12- 压缩机; 13- 二聚物贮罐

DMF 法以二甲基甲酰胺为溶剂, 采用二级萃取精馏和二级精馏相结合的流程得到聚合级的丁二烯。

原料 C_4 馏分气化后进入第一萃取精馏塔,经 DMF 萃取蒸馏分出丁烷-丁烯。塔釜含溶剂的馏分经汽提塔解吸出溶剂,溶剂循环返回第一萃取塔。解吸出的富含丁二烯的馏分经第二萃取蒸馏塔分离出炔烃,再经两次蒸馏除去甲基乙炔、1,2-丁二烯、乙烯基乙炔等,得到高纯度的丁二烯产品。溶剂循环量约 1% 送至溶剂再生系统,通过减压蒸馏脱除丁二烯的二聚体、水等物质。

由萃取精馏法提取丁二烯可知:

(1) 由于萃取剂的加入,改变了系统中各组分的相对挥发度,使丁二烯的分离能够实现。

(2) 根据 DMF 存在下的相对挥发度,第一萃取塔的关键组分是丁二烯和顺-2-丁烯。

(3) 第一萃取精馏塔塔顶温度为 42°C ,塔釜温度为 $120^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$,为防止在塔釜发生丁二烯的聚合,在溶剂中添加糠醛和亚硝酸钠阻聚剂,并使塔釜温度低于 145°C 。

(4) 溶剂 DMF 若含有少量水,对萃取精馏过程不利,它会促使溶剂分解成二甲胺等。

DMF 法适用于含丁二烯为 30% 以上的 C_4 馏分的分离,回收率超过 97%,丁二烯产品纯度为 99.7% 以上,以用于顺丁橡胶的生产。

10.4 芳 烃

10.4.1 概述

芳烃是含苯环结构的碳氢化合物。芳烃中的苯、甲苯、二甲苯(简称 BTX)是石油化工的重要原料,广泛用于合成树脂、纤维、塑料、洗涤剂,也用于制取中间体以合成精细化工产品。

芳烃最初是由煤焦化所得的粗苯和煤焦油中提取的,由于有机合成工业的发展,石油芳烃在芳烃生产中的比例逐渐加大。至今,石油芳烃已成为芳烃的主要来源,约占全部芳烃的 80%。

石油芳烃主要由催化重整油及乙烯装置副产裂解汽油中分离得到的。例如催化重整油中一般含芳烃 50%~72%(其中苯为 6%~8%,甲苯 20%~25%,二甲苯 21%~30%),裂解汽油中一般含芳烃 54%~73%(其中苯 19.6%~36%,甲苯 10%~15.0%,二甲苯 8%~14%)。但各国所用的裂解原料不同,副产的芳烃量也不相同。如美国 50% 的裂解原料为乙烷,因此副产的芳烃很少。在芳烃的应用中,苯的需要量最大,其次是对二甲苯。但在石油芳烃中苯与对二甲苯的量是有限的,为此开发了脱烷基制苯工艺,二甲苯异构化等芳烃转化工艺。

1997年世界BTX的生产能力为43.98Mt,我国BTX的生产能力为3.8Mt。

10.4.2 芳烃抽提

从芳烃原料油,也即芳烃和非芳烃的混合物中分离出芳烃,工业上主要采用的是溶剂萃取法,亦称溶剂抽提法。这是利用溶剂对芳烃和非芳烃溶解度的不同,而将芳烃抽提出来的一种单元操作。

自1941年应用液体 SO_2 为溶剂抽提芳烃以来,已开发了多种方法。如Udex法,以二乙二醇醚(二甘醇)、三乙二醇醚(三甘醇)、四乙二醇醚(四甘醇)等为溶剂;环丁砜法,以环丁砜为溶剂;Arosolvan法,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂;IFP法,以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂等。其中环丁砜是目前世界上普遍采用的一种方法,约占总装置的一半,我国有芳烃抽提装置28套,已引进了环丁砜抽提芳烃装置五套。

环丁砜具有:

- (1) 对芳烃的选择性好,溶解能力强;
- (2) 轻、重芳烃的溶解度差异小,重芳烃的回收率高;
- (3) 相对密度大(常温下为1.26),热容低(常温为 $1.34\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$, 200°C 为 $1.68\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$),沸点高(287°C),有利于分层与溶剂的回收,同时对碳钢的腐蚀性小。

环丁砜虽能选择性地萃取芳烃,但也能溶解一些非芳烃,为了提高所得芳烃的纯度,因此在实际萃取过程中,采用沸点较低的轻质烷烃将萃取液中的重质烷烃洗涤下来,此过程称为反洗,所以芳烃萃取过程由萃取段和洗涤段组成,通常将这一过程称为分馏萃取过程。

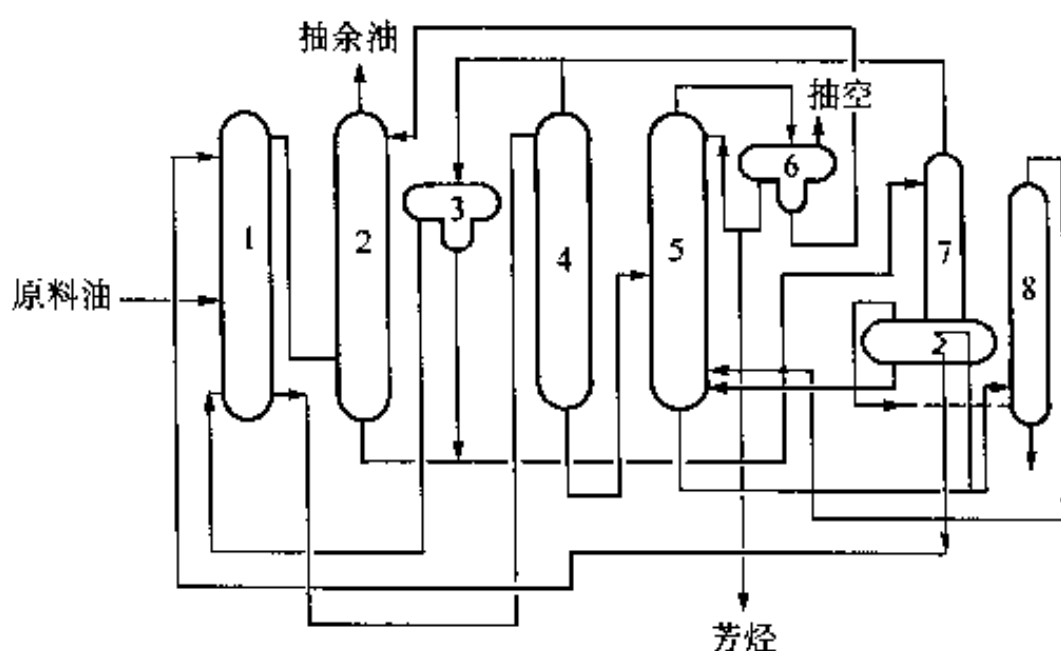


图 10-8 环丁砜抽提工艺流程

- 1—抽提塔;2—抽余油水洗塔;3—回流芳烃罐;4—提馏塔;
5—回收塔;6—芳烃罐;7—水汽提塔;8—溶剂再生塔

环丁砜法的工艺流程如图 10-8 所示。原料油从抽提塔中部进入,在塔内与自上而下的溶剂逆流接触,塔顶出来的抽余油经冷却后进入抽余油水洗塔,用水逆流洗涤,除去微量溶剂,洗后的抽余油送出装置。

抽提塔底溶解了大量芳烃和少量非芳烃的第一富溶剂与贫溶剂,换热后进入提馏塔顶,进行抽提蒸馏提馏操作,除去非芳烃,塔顶出来的含非芳烃和芳烃馏出物经冷凝冷却后入回流芳烃罐,将油水分离,油作为回流芳烃打回抽提塔底。提馏塔塔底富含芳烃的第二富溶剂送至回收塔中部进入,在塔内进行减压、汽提蒸馏将芳烃与溶剂分离。塔顶馏出物经冷凝冷却后入芳烃罐,进行油水分离,一部分作为回流,其余为芳烃产品,送至精馏装置进一步精制。芳烃罐分出水作为水洗水,被送往抽余油水洗塔。回收塔底出来的贫溶剂作为水汽提塔底热源后,再与第一富溶剂换热后循环返回抽提塔顶,完成溶剂循环。抽余油水洗塔塔底水送至水汽提塔,提馏除去水中微量非芳烃,塔顶馏出物送至回流芳烃罐,塔底水蒸气送至溶剂再生塔底,进行减压水蒸气蒸馏,塔顶馏出物送至回收塔底。溶剂再生塔塔底不定期排渣。

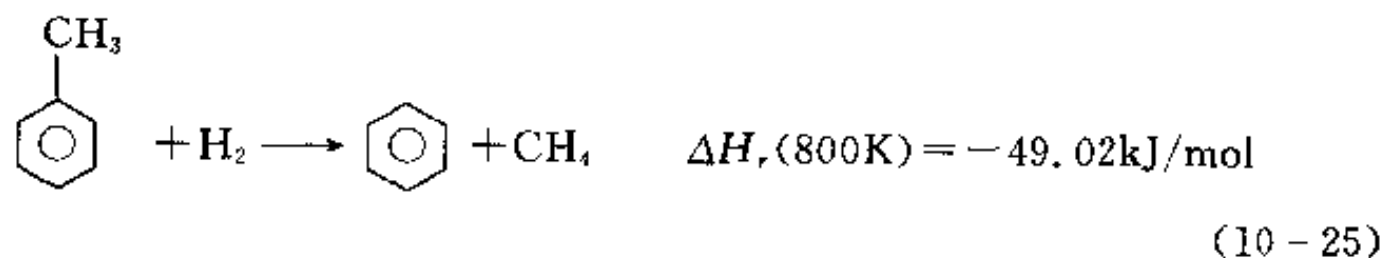
环丁砜的凝固点为 27°C ,含水 3% 时凝固点为 9°C ,故有关管线需保温。为减少溶剂的变质,在环丁砜溶剂中添加单乙醇胺,以控制溶剂的 pH 为 6。

10.4.3 芳烃脱烷基化

芳烃脱烷基化反应,工业上主要应用甲苯脱甲基制苯,甲基萘脱甲基制萘。以下以甲苯脱甲基制苯为例说明。

1). 主副反应

主反应为



副反应有



以上反应,从热力学分析,主反应还是有利的。但环己烷生成甲烷的反应是不可逆反应,只要苯加氢成环己烷,就极易深度加氢裂解成甲烷。虽然提高温度可以抑制此反应,但如氢分压不高,极易发生反应(10-27)及芳烃缩合,所以这

些副反应都较难从热力学上加以抑制,而应从动力学上控制它们的反应速度,减少副反应的生成量。

最常用的催化剂为氧化铬-氧化铝,如 Hydeal 法在 $600^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$, $3.4 \sim 3.9\text{MPa}$, 理论收率大于 98%, 苯的纯度可达 99.98%。为了抑制芳烃裂解生成甲烷等副反应,可用碱或碱土金属作为助催化剂,同时加入反应物料的 10%~15% (质量) 的水蒸气,以抑制缩合物及焦的生成。

2) Hydeal 法

图 10-9 为催化重整油、裂化汽油等原料的催化加氢脱烷基制苯过程,将原料与氢气经加热炉加热至所需的温度后送至反应器,在不同的反应条件下,第一台反应器中进行烯烃和烷烃的加氢裂解反应,第二台反应器中进行加氢脱烷基反应。反应后出来的气体经冷凝后进入闪蒸分离器,分出的氢气一部分直接返回反应器,其余送至氢气提浓装置除去轻质烃。液体芳烃经稳定塔除去轻质烃,白土塔除去烯烃后送至精馏塔精制得产品苯。未转化的甲苯由再循环塔返回反应器使用,重质芳烃排出系统。

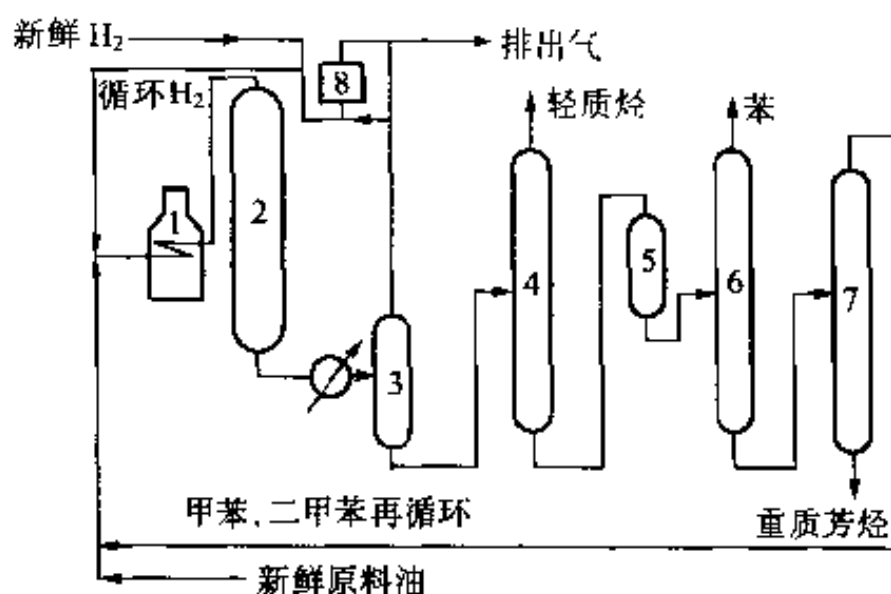
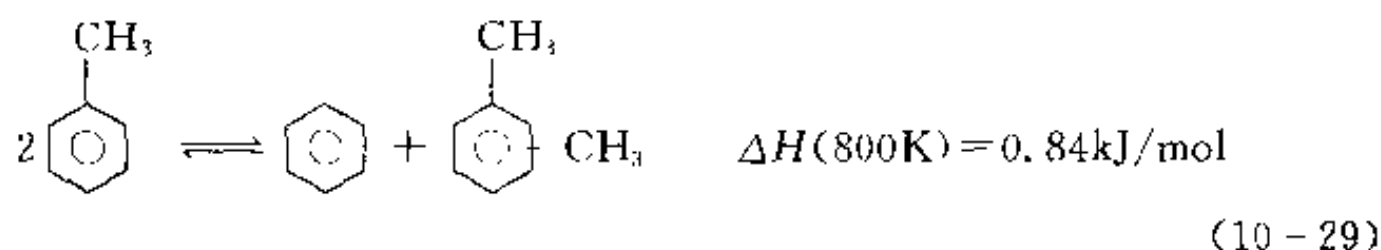


图 10-9 Hydeal 法催化加氢脱烷基制苯工艺流程
1—加热炉; 2—反应器; 3—闪蒸分离器; 4—稳定塔;
5—白土塔; 6—苯塔; 7—再循环塔; 8— H_2 提浓装置

10.4.4 芳烃歧化

1) 基本原理

芳烃歧化是指两个相同的芳烃分子在催化剂的作用下,一个芳烃分子上的侧链烷基转移到另一个芳烃分子上去的反应。在工业上应用最广的是甲苯的歧化,以制取苯和二甲苯。目前需求量最大的是对二甲苯,其次是邻二甲苯。甲苯歧化的反应如下:



这是一个可逆的吸热反应,但热效应甚小。副反应主要有二次歧化生成三甲苯,甲苯与三甲苯烷基转移生成二甲苯,甲苯脱烷基生成苯,以及脱氢缩合生成稠环芳烃和焦。

2) Tatoray 法

自 1968 年二甲苯增产法(Xylene-Plus)甲苯歧化工艺路线工业化以来,还开发了 Tatoray 法,MTDP 和 MSTDP 等工艺路线。我国引进的装置主要是日本东丽与 UOP 公司开发的 Tatoray 法,Tatoray 法甲苯歧化装置如图 10-10 所示。

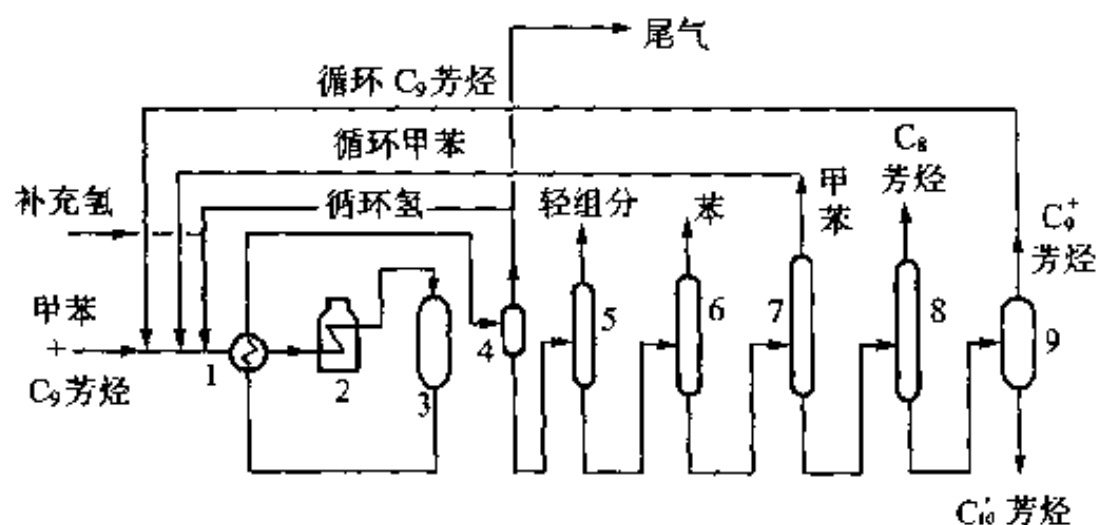


图 10-10 Tatoray 工艺流程

- 1—换热器;2—加热炉;3—反应器;4—气液分离器;5—汽提塔;
6—苯塔;7—甲苯塔;8—二甲苯塔;9—C₉塔

原料甲苯和 C₉A(芳烃)经进料泵与循环氢混合,混合后的物料与反应器出来的物料换热后,经过原料加热炉预热到反应要求的温度,自上而下通过歧化反应器,与催化剂接触发生歧化与烷基转移反应。反应产物离开反应器经换热器与原料换热,再经冷凝冷却后入产品分离器进行气液分离。气液分离器顶部分出的富氢气体大部分经氢循环压缩机加压循环使用,少部分作燃料使用;气液分离器下部出口液体产物进入汽提塔,在汽提塔顶分出轻组分,汽提塔底物料经苯塔、甲苯塔、二甲苯塔、重芳烃塔,先后分出苯,甲苯,二甲苯,C₉A 和 C₁₀A 重芳烃。甲苯和 C₉A 循环使用,作为歧化与烷基化的原料。苯和二甲苯是产品,C₁₀A 重芳烃作为副产物。

歧化与烷基化转移是芳烃联合装置的一部分。如图 10-11 所示,芳烃联合装置包括加氢、重整、芳烃抽提、芳烃分馏、歧化和烷基化转移、二甲苯异构化、吸

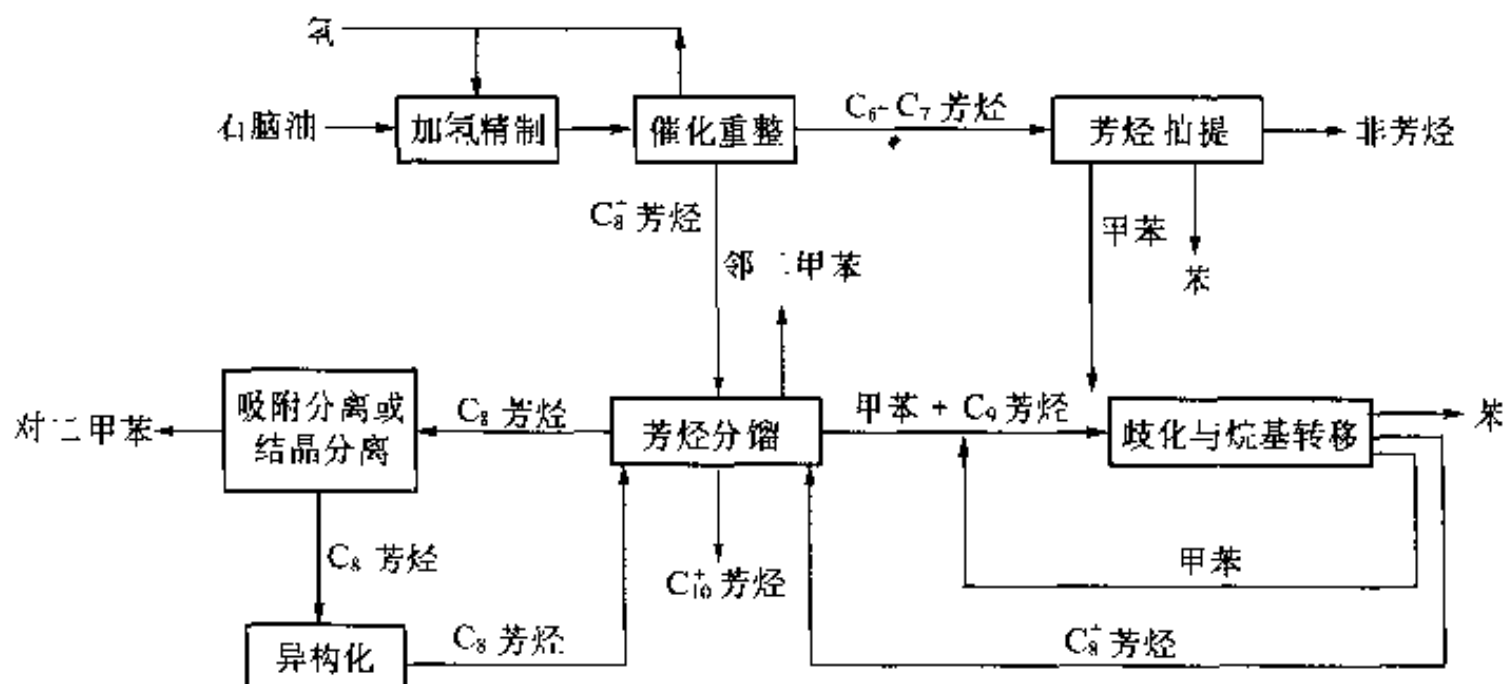


图 10-11 芳烃联合装置总流程示意图

附分离单元操作过程。

10.5 绿色化学与化工技术

石油化工的发展,使我国化学工业得以迅速发展,为我国人民提供了丰富的产品,提高了人们的生活水平。当前人们的环保意识加强,因此,绿色化工技术成为人们最为关注的问题之一。

10.5.1 绿色技术

绿色技术是根据环境价值并利用现代科技的全部现实和潜在的技术。绿色技术不是只指某一单项技术,而是一个技术群,它包括生态农业,清洁生产,生态破坏、污水、废气和固体废弃物防治技术以及污染治理生物技术和环境监测技术等。因此,绿色技术是实施可持续发展战略的重要措施之一。

10.5.2 绿色产品

绿色产品,就狭义而言,是指不包括任何化学添加剂的纯天然食品或天然植物制成的产品;就广义而言,是指生产、使用及处理过程符合环境要求,对环境无害或危害极小,有利于资源再生和回收利用的产品。绿色产品具有如下特征:

- (1) 产品符合消费者的需求;
- (2) 质量合格,符合产品质量标准的要求;
- (3) 产品具有市场竞争力,有利于企业实现赢利目标;
- (4) 符合环境保护要求。

其中前三个特征是与传统产品完全一样的,但是作为绿色产品,其必须具有改善环境和社会生活品质的特点。

“绿色”是一个相对概念,很难有一个严格的标准和范围来界定,它的标准可以由社会习惯形成、社会团体制定或法律规定。例如德国提出的绿色产品有如下一些类型:

- (1) 可回收利用,如塑料、橡胶的回收及再生;
- (2) 低毒低害型,如油漆和涂料,不含农药的室内驱虫剂;
- (3) 低排放,如低排放的雾化燃烧炉;
- (4) 可生物降解,如易生物降解的表面活性剂;
- (5) 其他,包括低噪声、节水、节能等。

在我国,绿色产品主要为绿色食品。与化工有关的为绿色能源。绿色能源也称为清洁能源。狭义的绿色能源是指可再生能源,如水能、生物能、太阳能、风能、地热能和海洋能,这些能源消耗之后可以恢复补充,很少产生污染。广义的绿色能源包括在能源的生产及消费过程中,选用对生态环境低污染或无污染的能源,如天然气、清洁煤(液体燃料或电力)和核能等。

10.5.3 清洁生产

A. 概念

传统的化工生产主要追求经济效益,而产生的三废排放,则由三废处理单元加工治理,以达到排放标准。这种模式称为“先污染后治理”的末端治理办法。联合国环境规划署指出:“当前对污染和环境恶化的控制已从污染排放的总量控制和末端污染治理阶段进入实施清洁生产,从生产的源头控制污染物产生和预防污染阶段”。同时,为了确切表达当代环境污染防治应用于生产可持续发展的新战略,联合国环境规划署工业与环境活动中心对清洁生产给出了如下的定义:“清洁生产是指将综合预防的环境保护策略持续应用于生产过程和产品使用过程中,以期减少对人类和环境的风险”。由此可见,清洁生产包括:

- (1) 生产过程——节约原材料和能源,淘汰有毒有害的原材料,减少排放物的排放量和毒性。
- (2) 产品——减少从原料的提取到产品的最终处置过程中对人类和环境的影响。

如图 10-12 所示,为保证环境的最终目标,应实施生产过程和治污过程双重控制,即在清洁生产时,在目前还无法完全避免污染的产生,最先进的工艺也不可避免会有少量污染物的产生,而用过的产品也需进行处理,所以末端治理也是需要的。

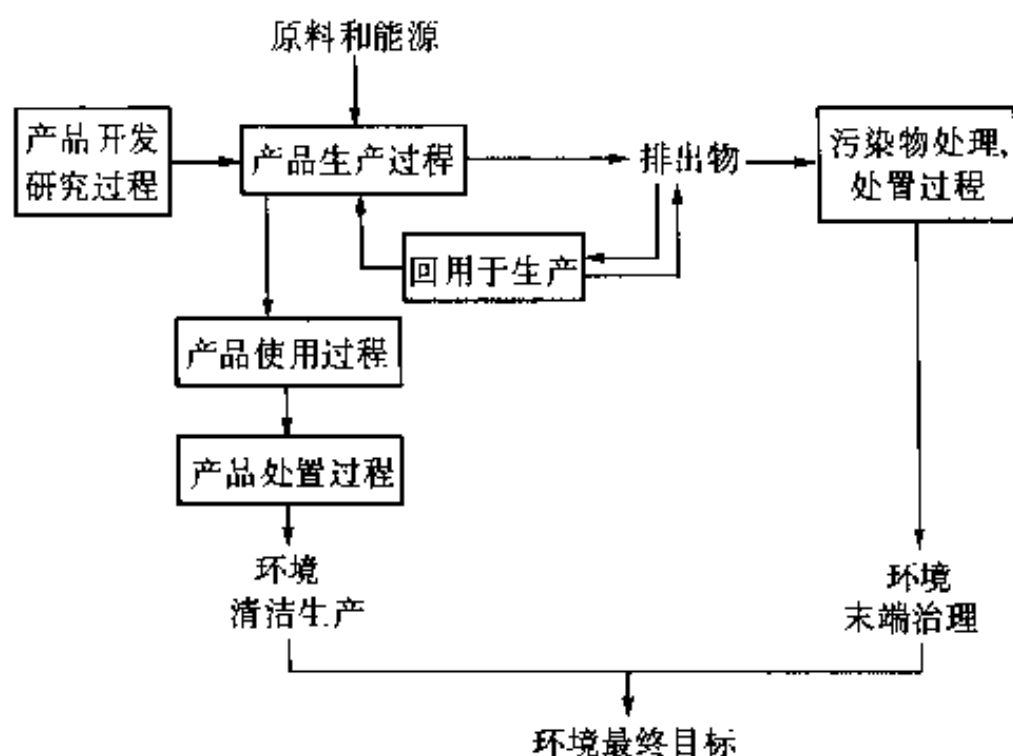


图 10-12 清洁生产与末端治理的关系

以污染防治战略取代了末端治理为主的战略,各国及各公司都在认真执行将废物产生量减少到技术上和经济上允许的程度。如杜邦公司认为可以通过以下途径将化学工业产生的废物量减少到最少量:

- (1) 改革工艺,减少废物产生量;
- (2) 循环利用,最好回用到产生废物的生产工艺之中;
- (3) 将废物转化为有用的,有价的副产物;
- (4) 改变废物的性质,降低其毒性及需最终处理废物的体积。

B. 原子经济反应

为了实现清洁生产,就需开发绿色化学工艺。绿色化学工艺是指在绿色化学基础上开发的从源头上阻止环境污染的化学工艺。该工艺的建立和开发的指导思想是采用“原子经济”反应,即原料中每一原子转化成产品,不产生任何废物和副产品,实现废物的“零排放”,也不采用有毒有害原料、催化剂和溶剂,并生产清洁产品,如图 10-13 所示。

C. 清洁生产技术

1) 采用无毒无害原料

在传统的化工生产中,常使用一些有毒有害的原料,如氰化氢、光气、甲醛及环氧乙烷。

以光气为例,由于光气化学性质极为活泼,因此采用光气为原料的生产工艺简单,制造方法成熟。但是光气有毒,在生产中一旦不慎,就会造成难以估量的人身伤亡和环境灾难,其中印度“博帕尔”毒气事件就是一个惨痛的教训。为此

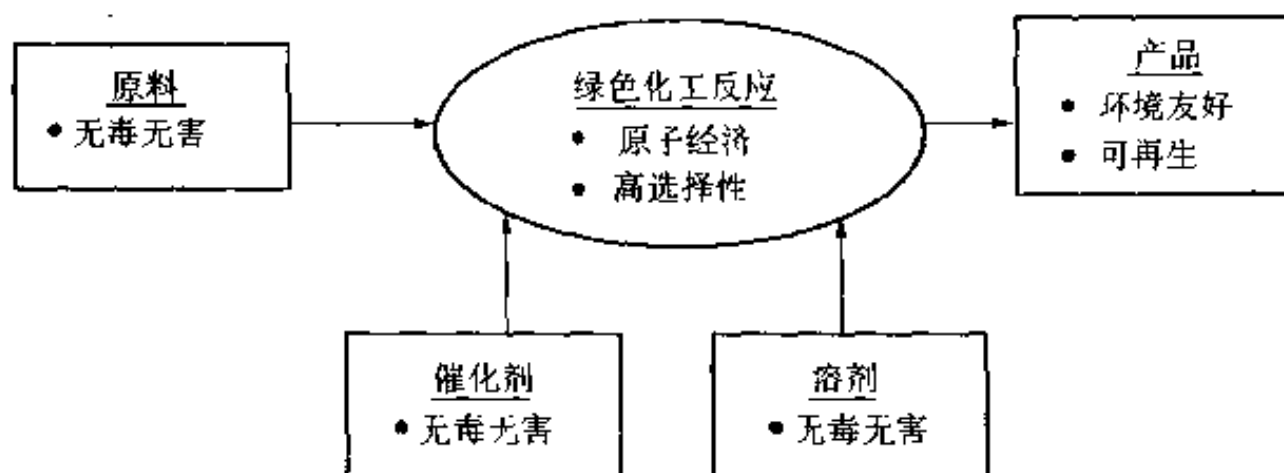
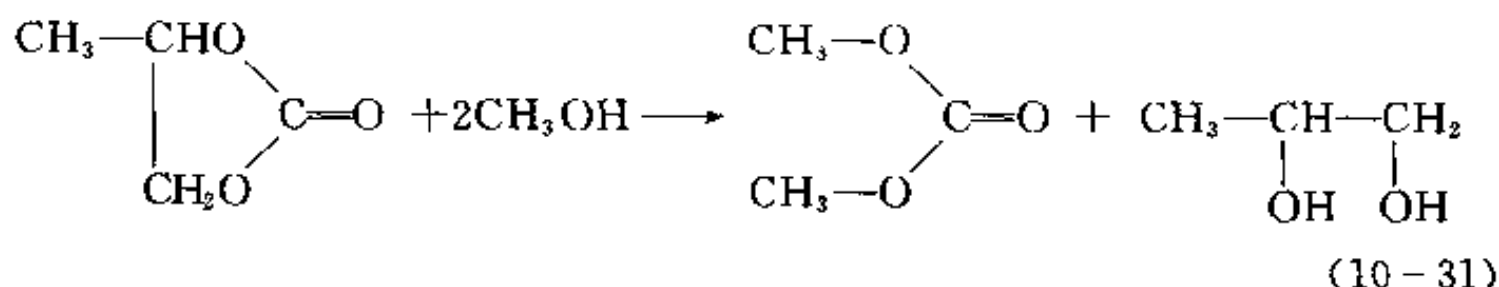
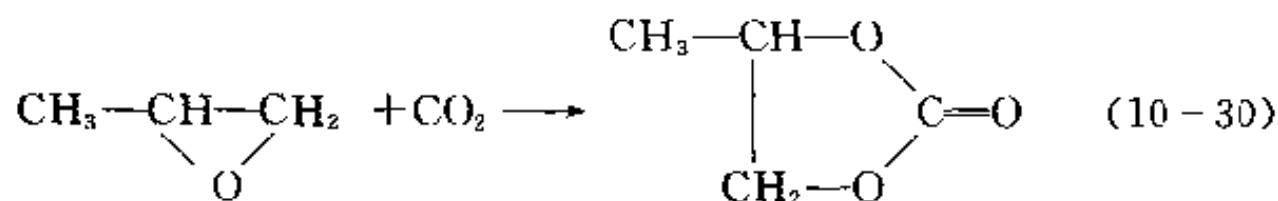


图 10-13 绿色化学工艺的建立与开发

需要开发采用无毒无害原料的新合成路线来生产所需的化工产品。例如,碳酸二甲酯传统工艺是采用光气和甲醇为原料生产的。目前已开发了以 CO_2 与环氧乙烷或环氧丙烷反应生成碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯,再与甲醇进行酯交换反应生成碳酸二甲酯,反应为:



在生产碳酸二甲酯时,还联产乙二醇或丙二醇。

2) 采用无毒无害的催化剂

乙烯、丙烯、长链 α -烯烃与苯合成乙苯、异丙苯、长链烷基苯等基本有机原料是原子经济反应。但这些烃类的烷基化反应一般使用氢氟酸、硫酸、三氯化铝等液体酸催化剂,这些液体催化剂的缺点是严重腐蚀设备,危害人身健康,产生废液废渣,污染环境。

以合成乙苯和异丙苯为例,分子筛代替三氯化铝,新工艺产品收率和纯度均大于 99.5%。我国燕山石油化工公司采用新型分子筛对异丙苯装置进行了改造,其结果如表 10-9。

由此可见,无毒无害的固体酸代替腐蚀严重的液体酸作为烷基化催化剂,这种开发对经济发展与环境保护都是有益的。一些重要的固体酸催化工艺,如表 10-10 所示。

表 10-9 分子筛改造 AlCl_3 装置三废排放对比

比较项目	改造前的 AlCl_3 工艺	改造后的分子筛工艺
异丙苯产量(kt/a)	67	85
污水量(t/h)	9.6	0
稀盐酸(kg/h)	90	0
废气(kg/h)	211	4
废渣(kg/h)	126 (中和 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 滤渣)	1.6 (废催化剂)

表 10-10 利用固体酸催化剂新开发出的一些有代表性的重要酸催化工艺

反应类别	过程	催化剂	开发公司
烷基化	苯 + 甲醇 → 甲基苯 酚(苯胺) + 烷基苯 → 烷基酚(烷基苯胺)	HZSM-5, 460°C 多种分子筛	Hoechst Mobil 石油
异构化(歧化)	甲苯 → 苯 + 二甲苯 甲苯 + C_9 芳烃 → 二甲苯	HZSM-5 分子筛 DcH-7, DcH-9	Mobil 研究与开 UOP
加成/消除	脱水: MTBE → 2-甲基丙烯 + 甲醇 TAME → 2-甲基丁烯-1 + 2-甲基丁烯-2 水合: 环己烯 + 水 → 苯酚	固体酸 HF/粘土 H+树脂	UOP/Huels/住友 Exxon 化学 旭化学
加成/消除	醚化: 甲醇 + 烯烃 → MTBE 混合 C_3 + 甲 → TAME	新型分子筛 酸性树脂 Dow/Rohm & Haas 酸性树脂	Arco 化学 Exxon 化学
缩合/聚合/环化	乙醇 → 乙醚 乙醚 + 甲醇 → 汽油 C_3, C_4 烯烃 → 芳烃, 烷烃	ZSM-5 ZSM-5 DHCHD-2, CHCD-4	Mobil 研究与开发 UOP/EP
裂解	烃类裂解 重烃馏分裂解	UCCLZ-210 Flexicat ARTCAT 焙烧高岭土	UOP Exxon 研究与工程 Engelhard Ashland 石油

3) 采用无毒无害的溶剂

大量的与化学品制造相关的污染问题不仅来源于原料和产品,而且源自在其制造过程中使用的物质。最常见的是在反应介质、分离和配方中所用的溶剂,尤其是广泛使用的挥发性有机化合物(VOC)。

据估计,全世界每年消耗约 22Mt 的涂料和油漆,其中的几百万吨挥发性有机溶剂经过挥发进入了空气,给人们带来了环境污染和健康的危害。因此,开发挥发性有机溶剂的替代溶剂,是绿色化工的重要研究内容之一。

目前已采用的无毒无害溶剂有:以己烷溶剂替代芳烃萃取大豆食用油;在涂

料工业中大力发展以水为溶剂的水性涂料来替代油性涂料;从 C₅ 馏分中分离出环戊烷溶剂替代氟里昂,作为生产聚氨酯的发泡剂等。

目前最活跃的研究项目是开发超临界流体(SCF),特别是超临界二氧化碳作溶剂。超临界二氧化碳是指温度和压力均在其临界点(31℃、7.48MPa)以上的二氧化碳流体。它通常具有液体的密度,因而有常规液态溶剂的溶解度;在相同条件下,它又具有气体的粘度,因而又具有很高的传质速率。而且,由于具有很大的可压缩性,流体的密度,溶剂溶解度和粘度等性能均可由压力和温度变化来调节。超临界二氧化碳的最大优点是无毒、不可燃、价廉等。

采用超临界二氧化碳代替有机溶剂作为油漆、涂料的喷雾剂和泡沫塑料的发泡剂已在工业上应用。在原有喷涂工艺中,采用超临界二氧化碳,有机溶剂用量减少 2/3 至 4/5,大大减少了挥发性有机溶剂的排放量。用二氧化碳代替氟氯烃作苯乙烯泡沫塑料的发泡剂,已获得 1996 年美国绿色化学挑战奖的“改变溶剂/反应条件”奖。

4) 提高选择性

烃类选择性氧化在石油化工中占有极重要的地位。据统计,用催化过程生产的各类有机化学品中,催化选择氧化生产的产品约占 25%。烃类选择性氧化为强放热反应,目的产物大多是热力学上不稳定的中间化合物,在反应条件下很容易被进一步深度氧化为二氧化碳和水,其选择性是各类催化反应中较低的。这不仅造成资源浪费和环境污染,而且给产品的分离和纯化带来很大困难,使投资和生产成本大幅度上升。所以,控制氧化反应深度,提高目的产物的选择性始终是烃类选择氧化研究中最具挑战性的难题。

应用路易斯等提出的烃类晶格氧选择氧化的概念,即用可还原的金属氧化物的晶格氧作为烃类氧化的氧化剂,按还原—氧化模式,先在反应器中烃分子与催化剂的晶格氧反应生成氧化产物,失去晶格氧的催化剂被输送到再生器中用空气氧化到初始高价态,然后再送回反应器中进行反应。这样,反应是在没有气相氧分子的条件下进行的,可避免气相和减少表面的深度氧化反应,从而提高反应的选择性,而且因不受爆炸极限的限制可提高原料浓度,使反应产物容易分离回收,是控制氧化深度、节约资源和保护环境的绿色化工技术。

例如,根据上述还原—氧化模式,杜邦开发成功丁烷晶格氧氧化制顺酐的提升管再生工艺,建成第一套工业装置,氧化反应的选择性提高,顺酐收率由 50% 提高到 72%,未反应的丁烷可循环使用。

10.5.4 环境友好产品

环境友好产品是指化工生产的可重复使用,可循环使用和可生物降解的产

品。这些产品本身不会引起环境污染或健康问题,同时当产品被使用后,应该能再循环,或易于在环境中降解为无害物质。

A. 石油化工产品

- (1) 开发了保护大气臭氧层的氟氯烃的代用品,如 HCFC-12 替代 CFC-12;
- (2) 可防止“白色污染”的生物降解塑料或光解塑料;
- (3) 开发了安全的新的化学杀虫剂;
- (4) 开发了低毒的抗菌剂;
- (5) 一种新的环境安全的航海船底防污涂料。

B. 清洁机动车燃料

在 21 世纪之初,世界各国都注重石化工业的绿色环保。我国石化工业虽然采取了各种措施,但环保的形势仍十分严峻:

(1) 清洁燃料数量少,不能满足社会对清洁燃料的需求。1998 年全国清洁燃料的汽油产量只占汽油总量的 13%,这与美国新配方汽油已经占到汽油总量的 32% 相比有较大的差距。

(2) 汽柴油产品质量档次低,达不到环保要求,如表 10-11 及表 10-12 所示。由表可见,我国车用汽油规格,与 1998 年美国、日本和欧洲发动机制造商协会(EMA)提出的建议规格相比,硫含量、苯、芳烃、烯烃都有很大差距。因此提高油品质量,降低污染的排放,为人类提供更多的绿色产品和清洁型燃料,是中国石油化学工业的重要任务之一。

表 10-11 车用汽油规格

属 性	加州 CARB	美国	欧盟	欧洲议会	EMA ^②	中 国		
	第二阶段 (1996 年)	第二阶段 (2002 年)	(2000 年)	(2000 年)	建议规格	标准	平均水平 ^④	最高/最低 ^③
硫/ 10^{-6}	<40	<140~70	<150	<150	<150	<800	<200	1.220/20
苯,%(体积)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<2.5	<2.1	20.6/0.05
芳烃,%(体积)	<25	<25	<42	<35	<35	<40	<12	50.8/1.5
烯烃,%(体积)	<6	<6~10	<18	<14	<10	<35	<43.1	75.2/2.1
氧,%(质量)	2	1.6~3.5	2.7	2.7	2.7	2.7	1.14	3.1
蒸气压(kPa)	<48	<46.2~ 51.8 ^①	<60	<60	③	<80,70	<69.2	88/31

注:①南方城市 46.2,北方城市 51.8;②美国、日本、欧洲发动机制造商协会;③随环境温度而不同;④ 1999 年一季度国家对 60 家企业的普查结果。

表 10-12 车用柴油规格

属性	美国 环保局	加州 替代规格	欧盟 1996	欧盟 2000	EMA(2) 建议规格	中国		
						标准	平均	最高/最低
硫/ 10^{-6}	≤ 500	≤ 200	≤ 500	≤ 350	≤ 30	≤ 2000	≤ 2000	5000/
密度(15.6℃)/ (g/cm^3)	≤ 0.8760		≥ 0.8200 ≤ 0.8600	≤ 0.8417	≥ 0.8203 ≤ 0.8398	实测 (20℃)		
芳烃	$\leq 35\%$ (质量)	$\leq 15\% - 25\%$ (体积)			$\leq 15\%$ (质量)			
稠环芳烃, % (m)		$\leq 2.2 - 4.7$		≤ 11	≤ 1			
十六烷值		$\geq 55 - 59$	≥ 49	≥ 51	≥ 55	≥ 45	≥ 50	/40
十六烷值指数	≥ 40							
90%点(℃)	≤ 338					≤ 355		
95%点(℃)		$\leq 304 - 350$	≤ 370	≤ 360	≤ 340	≤ 365		

为了满足清洁汽油规格,催化裂化仍是生产清洁汽油主要调和组分的手段,在生产高辛烷值汽油,同时发展烷基化、醚化原料。为限制芳烃含量,降低催化重整油作为清洁汽油调和组分的比例。由于异构烷烃,特别是多支链的异构烷烃是清洁汽油的理想组分,因此异丁烷、丁烯烷基化以及低碳烷烃的异构化将在未来的清洁汽油中发挥重要作用。

10.5.5 化工反应过程的合理评价指标

A. 合理评价指标

1) 产物选择性(S)或产率(Y)

通常采用产物选择性或产率来评价某化工反应过程或某一产品合成工艺优劣的标准。这种做法已沿用了上百年,迄今仍在致力于改进工艺,以期提高产率。这种指标是建立在追求最大经济效益基础上提出的,它不考虑对环境的影响。因此,有些工艺过程,虽然产率高,但对环境的破坏非常严重,显然这已不能满足现代化工发展的需要,为此提出了新的评价指标。

2) E因子和原子利用率

近年来,Sheldon 提出以下新的评价指标。

(1) E因子 E因子定义为每产出 1kg 产物所产生的副产物的千克数,而这种副产物是不需要的,如 $NaCl$, Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$ 等无机盐、重金属化合物和各种反应中间体等。

表 10-13 为各类化工领域中的 E 因子。

表 10-13 E 因子

化工领域	产物吨位数 (t)	副产物(kg) /产物(kg)	化工领域	产物吨位数 (t)	副产物(kg) /产物(kg)
石油化工	$10^6 \sim 10^8$	约 0.1	精细化工	$10^3 \sim 10^4$	5 ~ 50
大宗化工产品	$10^7 \sim 10^8$	<0.5	医药品	$10^3 \sim 10^4$	25 ~ 100

由表可见,从石油化工到医药品,E因子逐步加大。

(2) 原子利用率(AU) AU定义为:

$$AU = \frac{\text{目标产物的摩尔质量}}{\text{化工过程产物的所有物种摩尔质量和}}$$

AU用来估算不同化工过程在不同工艺路线中原子利用程度,由理论反应式算出。AU大,副产物则少,反之亦然。它不是指产物的选择性,而是原子的选择性。

表 10-14 化学计量式反应与催化反应中的 AU 值

化学计量式反应	催化反应
还原: $4\text{PhCOCH}_3 + \text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $4\text{PhCH(OH)CH}_3 + \text{NaB(OH)}_4$ $\boxed{120/145 = 82\%}$	催化反应 $\text{PhCOCH}_3 + \text{H}_2$ \downarrow PhCH(OH)CH_3 $\boxed{100\%}$
氧化: $3\text{PhCH(OH)CH}_3 + 2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ \downarrow $2\text{PhCOCH}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\boxed{120/270 = 44\%}$	$\text{PhCH(OH)CH}_3 + 1/2\text{O}_2 (\text{H}_2\text{O}_2)$ \downarrow $\text{PhCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} (2\text{H}_2\text{O})$ $\boxed{120/138 = 87\%}$ $\boxed{(120/156) = 77\%}$
羟基转化为羧基 $\text{PhCH(OH)CH}_3 + \text{HCl}$ \downarrow $\text{PhCH(CH}_3\text{)Cl} + \text{H}_2\text{O}$ \downarrow $\begin{matrix} 1. \text{Mg} & & 2. \text{CO}_2 \\ & & 3. \text{HCl} \end{matrix}$ $\text{PhCH(CH}_3\text{)CO}_2\text{H} + \text{MgCl}_2$ $\boxed{148/243 = 61\%}$	$\text{PhCH(OH)CH}_3 + \text{CO}$ \downarrow $\text{PhCH(CH}_3\text{)CO}_2\text{H}$ $\boxed{100\%}$

表 10-14 为几种典型化学计量式反应与催化反应中的 AU 值。由表可见,在还原、氧化和羟基转化为羧基反应中,催化法比化学计量式反应的 AU 显著提

高,这意味着排放到环境中去的废物大为减少。由此说明,催化技术是重要的清洁工艺。

(3) 环境系数 上述 E 因子、 AU 值往往从排放废物数量角度进行评价,它没有考虑这些废物质的区别。显然,不同物质对环境的影响是不相同的。对于某些 AU 值较高的反应,尽管排放物数量少,但可能是毒性高的物质。而有些无机物如 NaCl , NaSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等则毒性极低。为此设立一个新的评价指标,即环境系数。

新的评价指标规定低毒无机物对环境不友好系数 $Q=1$,而重金属、一些有机中间体和含氟化合物等的 Q 值可在 $100\sim 1000$ 之间,具体视 LD_{50} 值而定。

环境系数定义为:

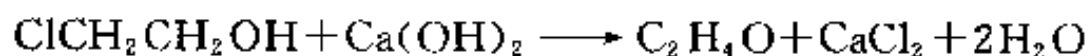
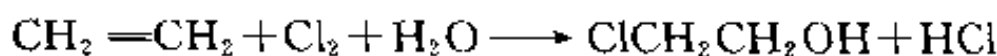
$$\text{环境系数} = E \times Q$$

在化工生产中,应尽量少用危险溶剂、有毒试剂(如光气、硫酸二甲酯、卤素、 HF 、二异氰酸等),改变反应路线并采用绿色合成技术(如催化技术、固相化学合成)和高效分离手段。另外还必须考虑到化工过程中使用的能量形式不同带来的影响。

B. 示例

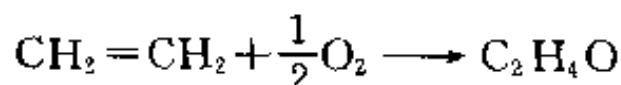
1) 环氧乙烷

(1) 氯醇法



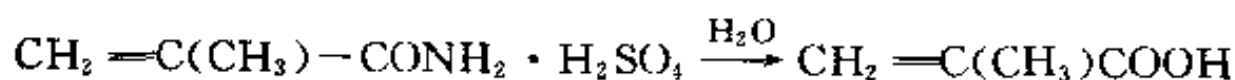
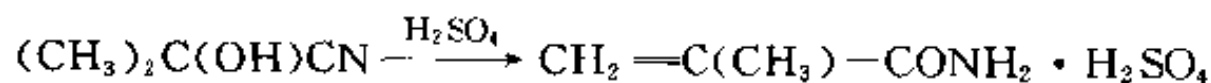
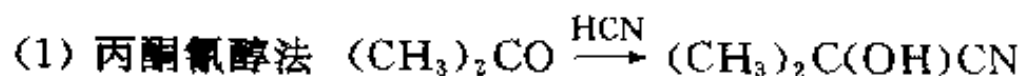
$$AU = 44/173 = 25\%, Y = 99\%$$

(2) 乙烯氧化法



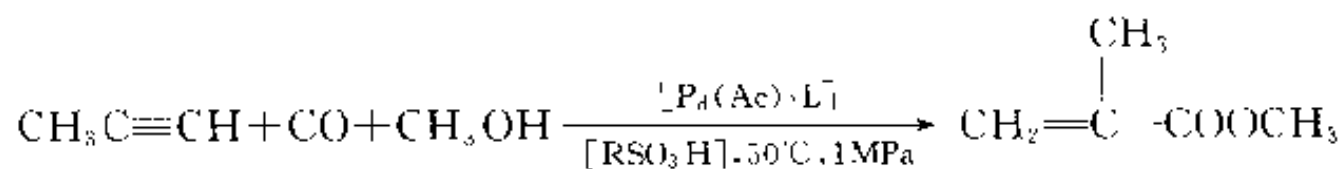
$$AU = 100\%, \text{此法先进}$$

2) 甲基丙烯酸(MMA)



MMA 是重要的单体,目前大约 80% MMA 用此法生产。此法 $AU=46\%$, $E_{\text{总}}=2.5$,而且需要剧毒 HCN ,对环境十分不利。

(2) Shell 发展新的合成方法



催化剂活性高, MMA 选择性达 99%, AU=100%, 这说明催化在减少废物排放中的关键作用。

参 考 文 献

- 1 魏文德. 有机化工原料大全(上), (第二版). 北京: 化学工业出版社, 1999
- 2 陈滨. 乙烯工学. 北京: 化学工业出版社, 1997
- 3 陈滨. 石油化工手册(2), 基本有机原料篇. 北京: 化学工业出版社, 1988
- 4 王松汉. 乙烯装置技术. 北京: 中国石化出版社, 1994
- 5 张旭之等. 碳四碳五烯烃工学. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 6 赵仁殿等. 芳烃工学. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 7 闵恩泽, 吴巍. 绿色化学与化工. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 8 盛连喜. 现代环境科学导论. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 9 钱汉卿. 化工清洁生产及其技术实例. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 10 邝生鲁. 化学工程师技术全书(上册). 北京: 化学工业出版社, 2002
- 11 闵恩泽, 傅军. 化工进展, 1999, (3): 5
- 12 杨友麒. 化工进展, 1999, (3): 15
- 13 石磊等. 化工进展, 1999, (3): 20

基本有机化学工业,也称基本有机合成工业,是以石油,天然气,煤等为基础原料,主要生产各种有机原料的工业。

如前所述,将煤,天然气,石油经化学加工,制得了合成气,甲烷,乙烯,丙烯,C₄以上脂肪烃,乙炔,芳烃等,以此为原料进一步合成基本有机化工产品。

基本有机化工产品的品种繁多,按化学组分类如表 11-1 所示。其也可按所用原料分类为:① 合成气系产品(第 3 章);② 甲烷系产品;③ 乙烯系产品;④ 丙烯系产品;⑤ C₄以上脂肪烃系产品;⑥ 乙炔系产品;⑦ 芳烃系产品。

基本有机化工产品的用途可概括为三个主要方面:

(1) 生产合成橡胶、合成纤维、合成塑料和其他高分子化工产品的原料,即聚合反应的单体;

(2) 其他有机化学工业,包括精细化工产品的原料(中间体);

(3) 生产产品如溶剂、冷冻剂、防冻剂、载热体、气体吸收剂,以及直接用于医药的麻醉剂、消毒剂等。

由以上可以看出,基本有机化工是发展各种有机化学品生产的基础,是现代工业结构中的主要组成部分。

表 11-1 基本有机化工产品按组成分类

类 别		举 例
烯 烃		异戊二烯,丁二烯,苯乙烯
含 氧 化 合 物	醇、酯 环氧化合物 多元醇 醚 醛、酮 酸、酸酐 脂	甲醇,乙醇,苯酚 环氧乙烷,环氧丙烷 乙二醇,丙二醇,丁二醇 乙醚,甲基叔丁基醚 乙醛,丙酮 醋酸,醋酐,丙烯酸,己二酸,对苯二甲酸,邻苯二甲酸酐 羧酸乙烯酯,甲基丙烯酸甲酯
含卤素化合物		氯乙烯,四氯乙烯
含氮化合物		丙烯腈,己二胺,己内酰胺,乙醇胺
含其他 元 素	含硅化合物 含砷化合物	甲基氯硅烷 四乙基铅

11.1 甲烷系产品

甲烷主要是由天然气, 烃类裂解气, 炼焦时副产的焦炉煤气及炼油时副产的炼厂气等中得到的。以甲烷为主要成分的天然气, 可用作优质气体燃料, 也是生产一系列化工产品的重要原料。现代的天然气的化工, 其主要内容就是甲烷的化工利用, 如图 11-1 所示。主要有:

- (1) 甲烷蒸汽转化制得合成气, 然后进一步可合成甲醇、高级醇、合成氨等;
- (2) 甲烷经热裂化可生产乙炔或炭黑;
- (3) 甲烷直接生产各种化工产品, 如氢氰酸、甲烷氯化物、硝基甲烷、二硫化碳等。

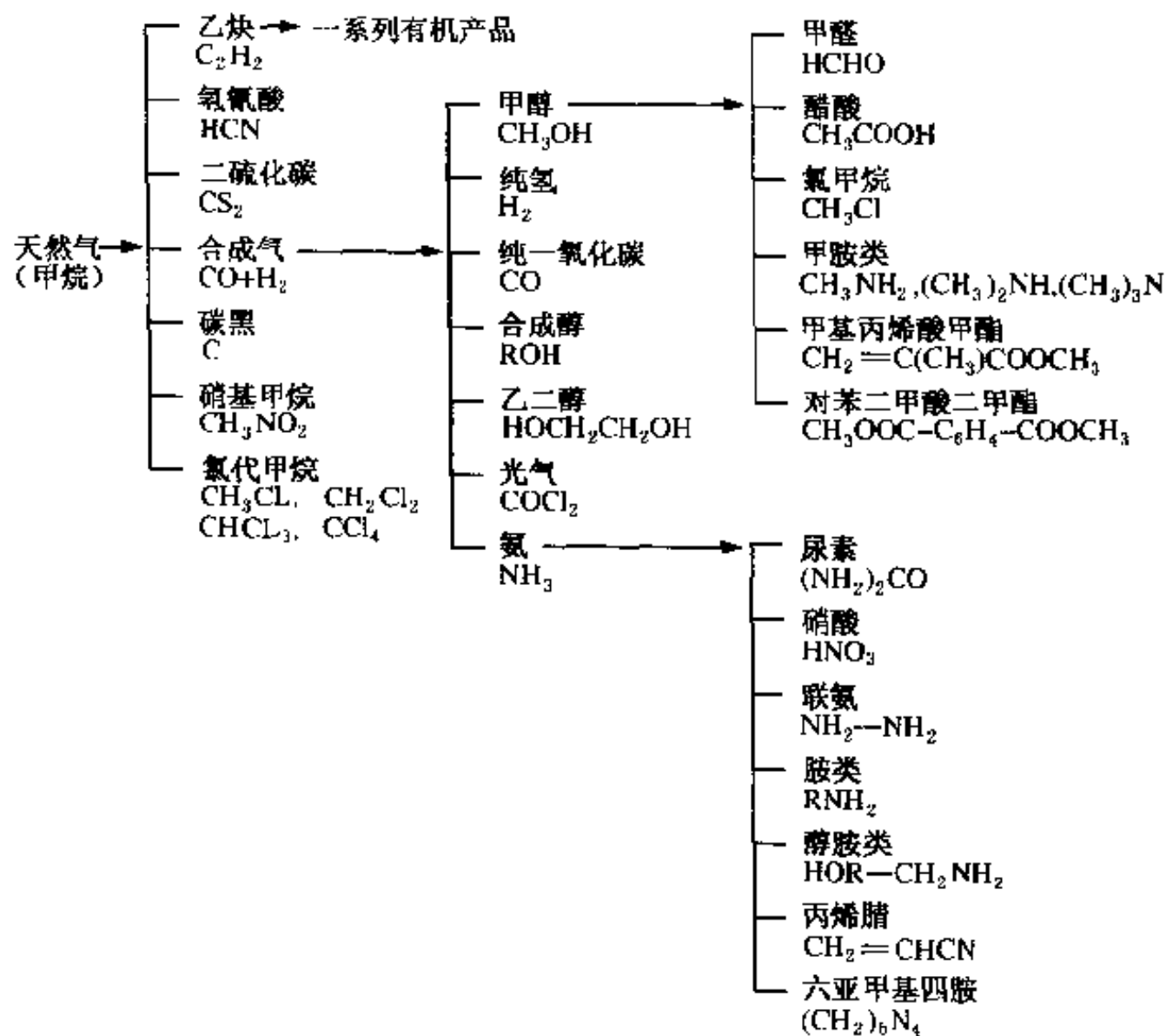
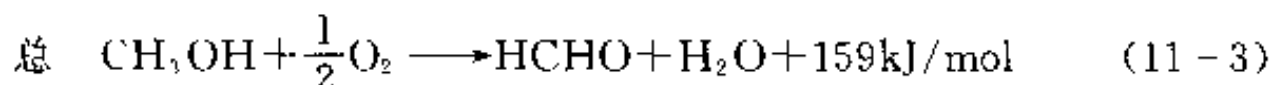
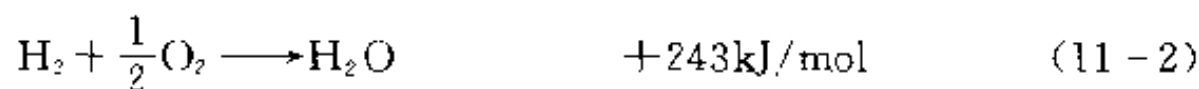
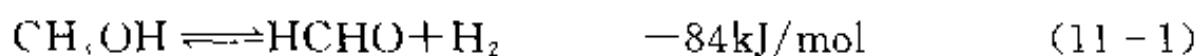


图 11-1 甲烷系主要产品

11.1.1 甲醛

甲醛通常为含甲醛 35%~55% (质量) 的水溶液, 商品名为福尔马林。甲醛是一种重要的化工原料, 用于生产聚甲醛、酚醛树脂或脲醛树脂、乌洛托品、季戊四醇、1,4 丁二醇等产品, 在农业和医药部门也可用于杀虫剂或消毒剂。

甲醇氧化制甲醛, 按其所用催化剂分为银法和铁钼法。银法是在甲醇过量而氧气不足的情况下操作, 又称氧化脱氢法; 铁钼法是在空气过量情况下操作, 又称氧化法。目前国内生产甲醛主要采用银法, 以电解银为催化剂, 在常压, 600℃~650℃下进行, 同时发生氧化和脱氢反应, 其化学反应式为:



在空气与甲醛混合气中, 甲醇浓度大于 36%, 在爆炸上限之外进行。50%~60% 的甲醛通过氧化反应生成, 而其余通过脱氢反应生成, 因此反应后尾气中含有氢气。此外, 甲醇氧化时还有一些副反应发生, 生成一氧化碳、二氧化碳、甲酸、甲烷等杂质。

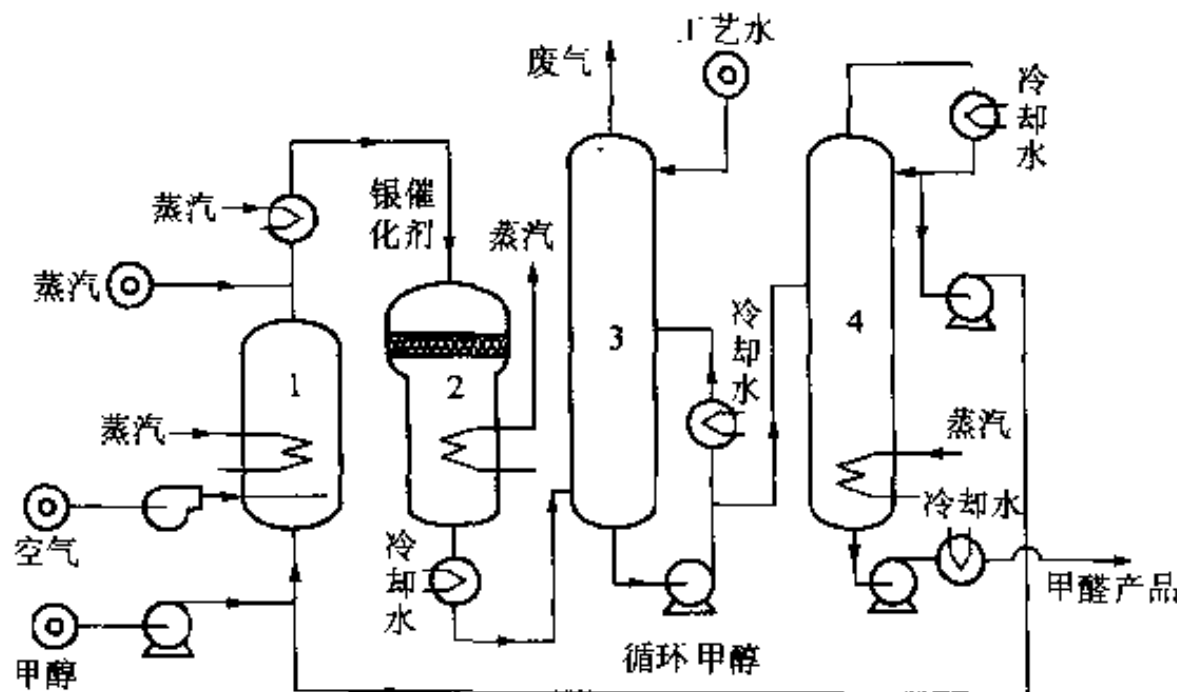


图 11-2 银催化法流程示意图

1—汽化器; 2—反应器和再沸器; 3—吸收塔; 4—蒸馏塔

工艺流程如图 11-2 所示, 空气鼓泡经过加热的甲醇层, 被甲醇蒸汽所饱

和,并与水蒸气混合。混合气通过加热器加热后,进入反应器,在 $630^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 经催化剂(电解银)作用下,甲醇转化为甲醛。为控制副反应发生并防止甲醛分解,转化后气体经冷却器骤冷后进入吸收塔底部,绝大部分甲醇、水、甲醛在塔底的冷却水区冷凝,在吸收塔顶部通过与新鲜工艺水逆流接触几乎全部除去尾气中甲醇和甲醛。吸收塔底部物料送至蒸馏塔,蒸馏塔回收甲醇并循环返回反应器。塔底甲醛水溶液含甲醛 55% 和甲醇 1%。

甲醇氧化反应器由两部分组成,上部为反应器(固定床,在气体入口处连接一锥形的顶盖,使气体分布均匀,然后进入催化剂层,银催化剂层厚 $20\sim 30\text{mm}$ 。下部为列管式冷却器,为回收热量,通常可先设置列管式废热锅炉,再进入列管式换热器。

与一般甲醛生产的流程图相比,此过程增设了一个回收甲醇蒸馏塔,反应气体的冷却冷凝与吸收部分也作了改进,因此甲醛浓度由一般的 37% 左右提高到 55%。银催化剂寿命为 3~8 个月。反应在绝热条件下进行,反应温度由过量甲醇或过量水蒸气控制。

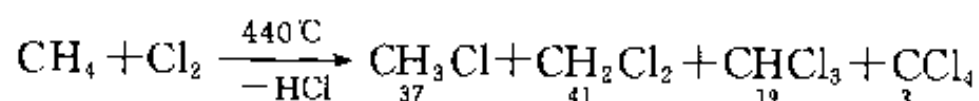
目前,由于聚甲醛等工程塑料的发展,需要高浓度甲醛,所以开发了高浓度甲醛工艺,如尾气循环法(银法)甲醛浓度为 50%~55%,甲缩醛氧化法(铁钼法)甲醛浓度可达 70%。因此,对铁钼法生产甲醛开始关注。铁钼法由于在空气过量条件下操作,与银法相比,设备效率低,动能消耗较大。但催化剂寿命为 12~18 个月,生产成本没有显著增加。

11.1.2 甲烷氯化物

甲烷氯化物包括一氯甲烷(CH_3Cl)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、三氯甲烷(CHCl_3)和四氯化碳(CCl_4),所有的氯甲烷都广泛用作溶剂。一氯甲烷主要用于生产有机硅中间体甲基氯硅烷;二氯甲烷主要用作涂料、气雾喷射剂等;三氯甲烷,又称氯仿,主要用于制取四氟乙烯及氟里昂 F-22;四氯化碳主要用于制取氟里昂 F-11(三氯一氟甲烷)、F-12(二氯二氟甲烷)、聚氨酯发泡剂等。

甲烷氯化物生产中,主要以甲烷与甲醇为原料进行生产的,以下以甲烷氯化方法说明。

甲烷可经热氯化法和光氯化两种方法生产甲烷氯化物,其中热氯化法在工业上占有重要地位。其化学反应式为:



在甲烷和氯的摩尔比相等时,过程得到的产物是四种氯化物的混合物,其摩尔百分数如方程式下的数字所示。适当调节甲烷与氯的摩尔比,如甲烷与氯之

比为 10 : 1 的原料气,于 450℃ 下通过浮石上部分还原的氯化铜催化剂,可获得产率为 80% 的一氯甲烷。但甲烷与氯的配比不能过小,因氯化是强放热反应(连续氯化过程各阶段, $\Delta H = -100\text{kJ/mol} \sim -102\text{kJ/mol}$),配比越小,生成的高氯化物越多,放出的热量越大。如不及时移走反应热,当温度高于 500℃ 时,就会发生分解爆炸反应而生成炭。为了使氯化反应能顺利进行,一般用大量过量甲烷在反应系统中循环,以稀释原料气,移走反应热。如需多产高氯化物,则可将低氯化物作为循环气返回反应器,以得到所需的氯化深度。

工艺流程如图 11-3 所示。一般将甲烷、氯、循环气以 2 : 1 : 9 的体积比,在混合器中混合后,进入反应器。在 380℃ ~ 450℃,接近常压下进行反应。反应混合物经冷却、水洗、碱洗、干燥、冷凝,然后送至分离器进行分离。不凝气体除一部分当作尾气经处理后放空外,其余部分循环使用。冷凝液经精馏即得到各种氯代甲烷。甲烷氯化物的选择性大于 97%,氯转化率大于 99%。

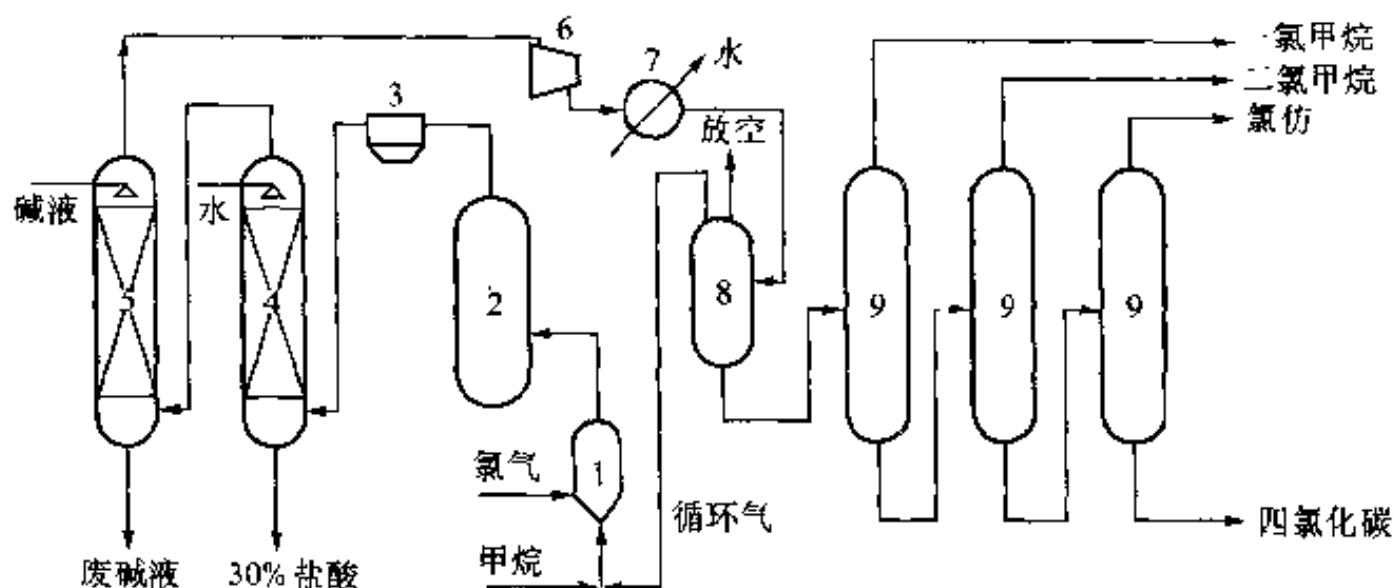


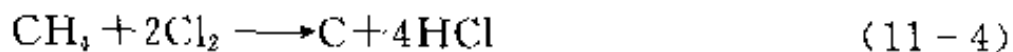
图 11-3 甲烷热氯化制氯甲烷工艺流程

1—混合器;2—反应器;3—空冷器;4—水洗塔;5—碱洗塔;6—压缩机;
7—冷凝冷却器;8—分离器;9—蒸馏塔

由此可知本工艺过程的关键有:

(1) 甲烷氯化是一个连串反应,反应的配料比 $\text{CH}_4/\text{Cl}_2 = 10 : 1$ 时主要是氯甲烷,调节甲烷或氯代甲烷与氯气的配比,以获得所需的氯化物。

(2) 应防止局部氯气浓度过浓,造成反应激烈,甚至发生爆炸,例如甲烷含量在 19% ~ 52% 时,就会形成碳黑,即



(3) 甲烷氯化是一个强放热反应,反应开始后进行得非常之快,为此工艺过程的选择及氯化反应器的设计是正常运转的关键。工业上成功采用的方法有:

① 大量循环甲烷或氯代甲烷,以保证足够低的氯/甲烷进料比;② 采用串联的

多级反应器。

11.2 乙烯系产品

乙烯系的主要产品如图 11-4 所示。其中主要产品有聚乙烯、环氧乙烷、二氯乙烷和苯乙烯等。

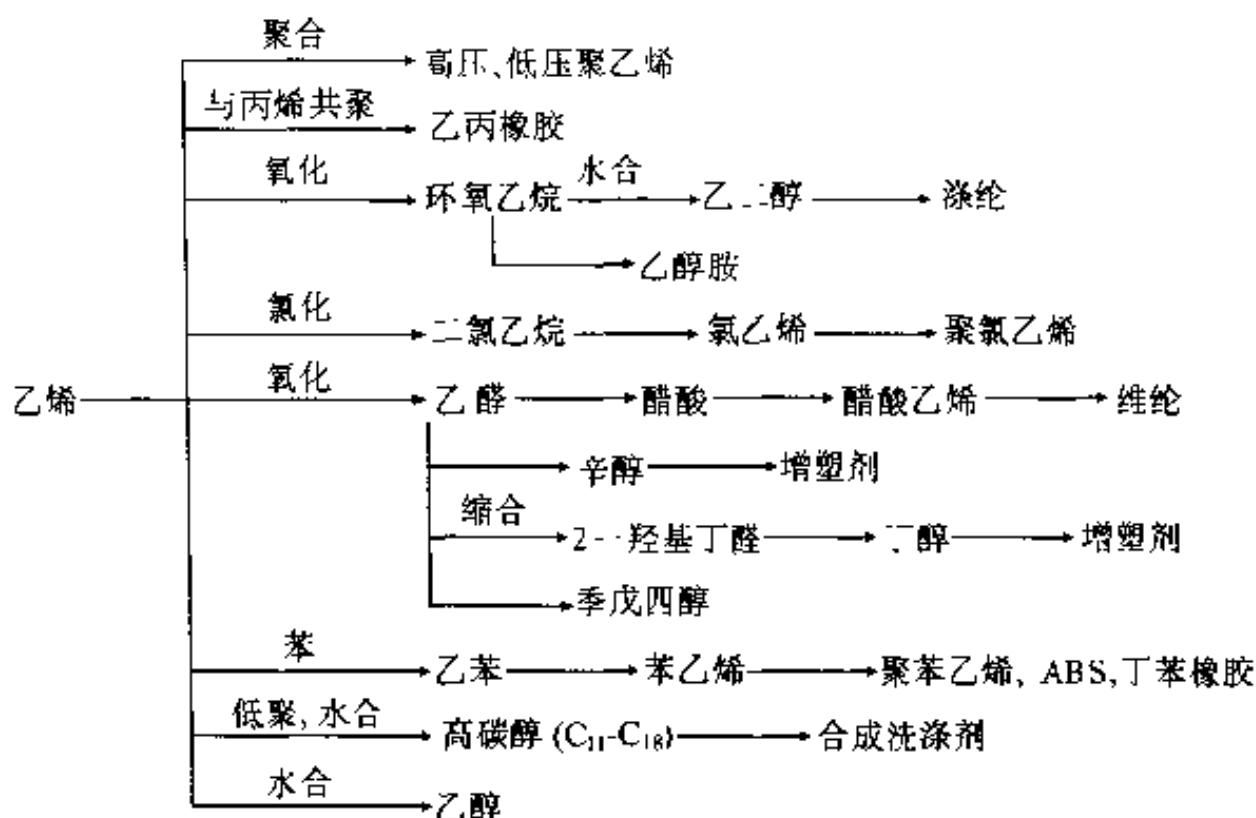


图 11-4 乙烯系主要产品

11.2.1 氯乙烯

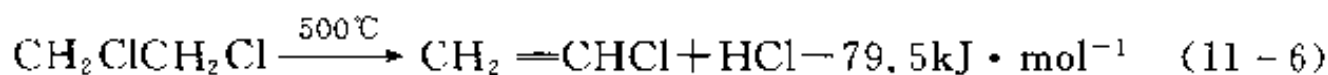
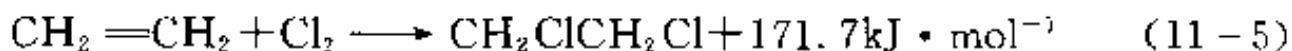
氯乙烯是合成聚氯乙烯的单体,由于聚氯乙烯的产量大,用途广,因此在化学工业中单体氯乙烯的生产占有重要地位。

氯乙烯的生产方法有:①乙炔法;②乙烯氯化法;③氧氯化法;④平衡氧氯化法。乙炔法技术成熟,工艺条件容易控制,但乙炔价格较高,劳动强度大,并使用有毒的汞催化剂。因此,目前主要是以乙烯原料进行生产。

11.2.1.1 乙烯氯化法

A. 基本原理

1936年美国第一次用乙烯生产了氯乙烯,其过程包括乙烯氯化,然后从生成的1,2-二氯乙烷中脱去氯化氢,反应式如下:



氯化反应可以在气相中,也可以在液相中进行。目前工业上通常是在二氯乙烷溶液中,用三氯化铁作催化剂,在 70°C 以下的反应温度下进行的。由于反应放热量较大,因此反应时应移去反应热。反应中除生成多氯乙烷外,还有乙烯中微量杂质所生成的氯化物。

本过程的第二步是二氯乙烷裂解为氯乙烯单体和氯化氢,为了避免高温下氯乙烯进一步脱氯化氢生成乙炔,通常控制二氯乙烷的转化率为 50% 左右。

乙烯氯化法由于有一半氯气转化成氯化氢,因此大大地限制了这一方法的应用。

B. 工艺流程

乙烯氯化法生产氯乙烯的工艺流程是由乙烯加氯制取二氯乙烷,二氯乙烷精制及二氯乙烷热裂解制氯乙烯三部分所组成。

1) 乙烯液相氯化制二氯乙烷

乙烯氯化反应是在液相条件下进行的,为了使氯气反应完全,必须使乙烯气略有过量,如采用 $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{Cl}_2 = 1.1 : 1$, 反应温度为 $35^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$, 温度过高将使副反应增多。

工业上,尾气中要求氯含量不大于 0.5%, 乙烯含量小于 1.5%。控制氯化液中氯含量,不仅可减轻对设备的腐蚀,同时可避免由于氯气与原料气中的氢气接触而引起爆炸危险。

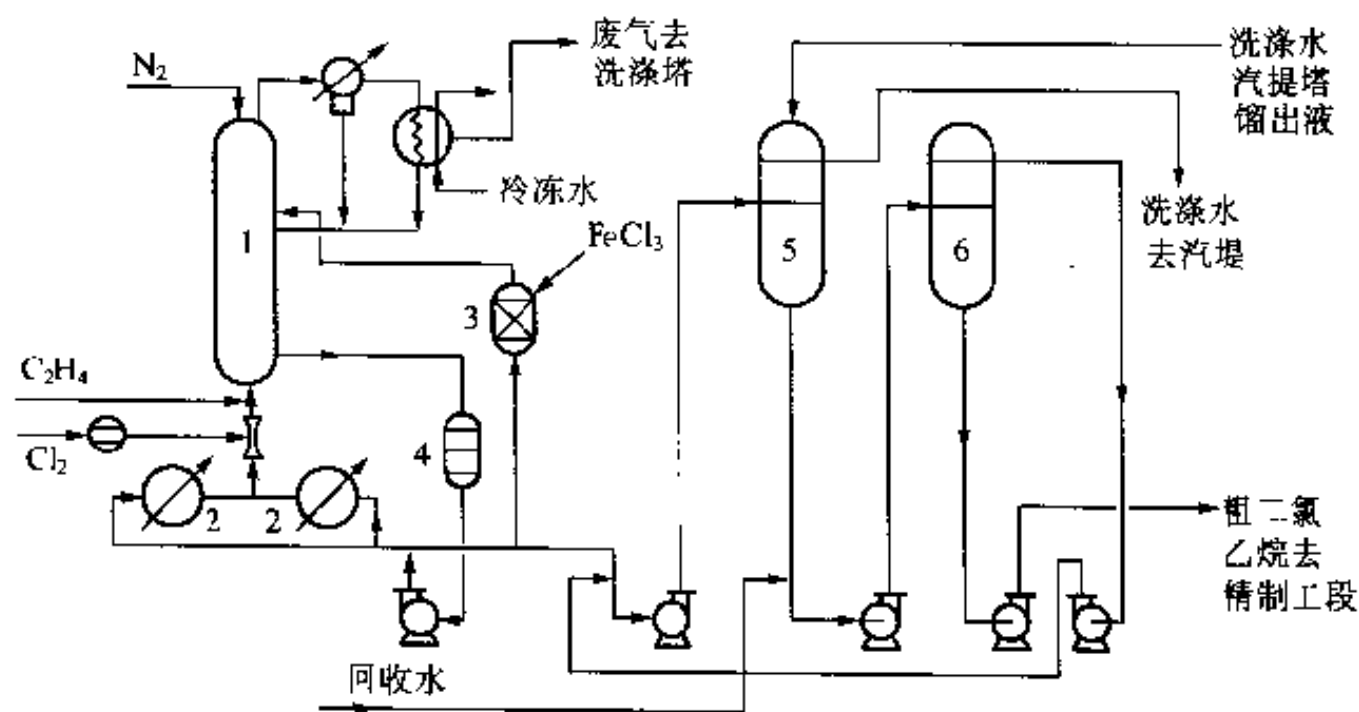


图 11-5 乙烯直接氯化制二氯乙烷工艺流程图

1—液相氯化反应器; 2, 2'—循环冷却器; 3—催化剂溶解罐;
4—过滤器; 5, 6—洗涤分层器

如图 11-5 所示, 乙烯氯化是在塔式反应器中进行, 塔内有一套筒, 内充铁

环和二氯乙烷。乙烯和氯气利用混合喷嘴将经压缩的氯气混入液相,再将乙烯气也从管路引入,由氯化塔底部进入套筒内,在常压、 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 下进行反应。并使液体在套筒内形成循环(又称内循环),以使气液相良好接触,为保证及时除去大量的反应热,采用氯化液外循环的方法,以两台循环冷却器,用冷却水将部分氯化液冷却,然后循环返回氯化塔。

反应后的氯化液由内套筒溢流至氯化塔本体与套筒间环形空隙内,用循环泵从塔下部引出,经过滤器,送至冷却器降温后从氯化塔底部进入。补充的催化剂 FeCl_3 是用循环液溶解后从氯化塔中部加入,氯化液中 FeCl_3 的浓度维持在 $250 \sim 300 \mu\text{g/g}$ 。

由氯化塔引出的氯化液,经水洗涤分层,以除去夹带的 FeCl_3 和 HCl 后,送至精馏工序。氯化塔塔顶的尾气,经冷凝回收二氯乙烷后,再经处理后放空。

2) 二氯乙烷精制

精二氯乙烷经碱洗(5% NaOH)和水洗后进入贮槽,然后用三个精馏塔精制二氯乙烷。第一塔先脱除低沸物,第二塔馏出二氯乙烷成品,第三塔是对高沸物进行减压蒸馏,从中回收部分二氯乙烷。乙烯氯化反应的转化率为 98%;二氯乙烷的产率可达 95%。

3) 二氯乙烷的热裂解

二氯乙烷裂解是吸热反应,一般在 $0.6 \sim 1.5 \text{MPa}$ 、 $500^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 下进行,为提高产率,控制转化率为 50%~60%,相当于停留时间 10s 左右。

如图 11-6,二氯乙烷裂解在管式炉中进行。炉体是由对流段和辐射段所组成,在对流段设置有原料二氯乙烷的预热管,反应管设置在辐射段。

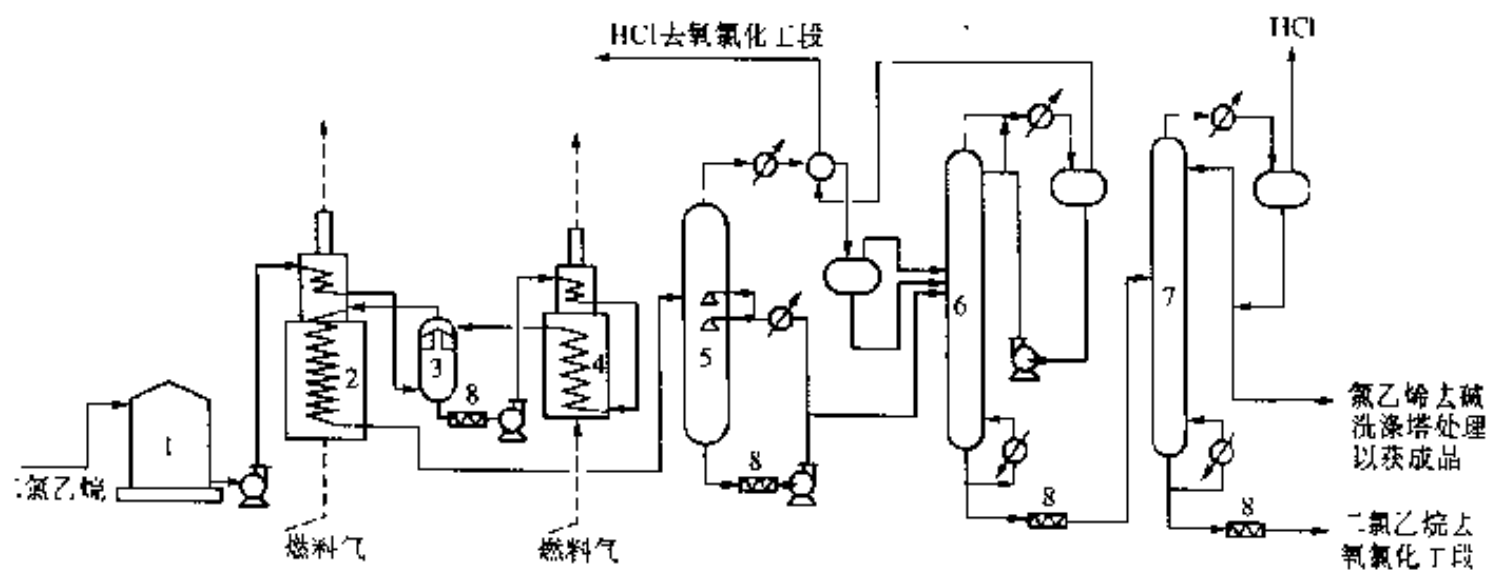


图 11-6 二氯乙烷裂解制氯乙烯工艺流程图

- 1 二氯乙烷贮罐;2—裂解反应炉;3—气液分离器;4 二氯乙烷蒸发器;
5 骤冷塔;6— HCl 塔;7—氯乙烯塔;8—过滤器

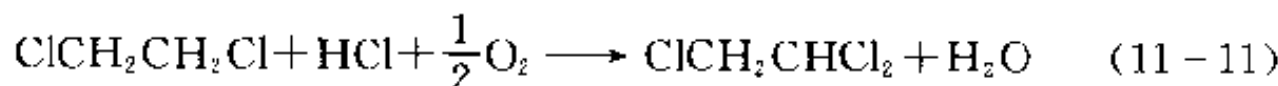
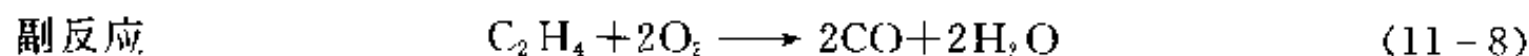
精二氯乙烷用定量泵送入裂解炉预热,然后到蒸发器加热蒸发并达到一定温度,经气液分离器分离掉可能夹带的液滴后,进入裂解反应管,在一定压力下升温至 $500^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$,进行裂解得到氯乙烯和氯化氢。裂解气出炉后在急冷器中迅速降温并除炭。为了防止盐酸对设备的腐蚀,急冷剂不用水而用二氯乙烷。在此未反应的二氯乙烷会部分冷凝。出急冷塔的裂解气再经冷却冷凝,将冷凝液和未冷凝气体及多余的急冷塔塔底液这三股物料都送氯化氢塔,脱除去浓度为 99.8% 的 HCl,塔釜液为含微量 HCl 的二氯乙烷和氯乙烯的混合物,送入氯乙烯塔精馏,馏出的氯乙烯经汽提塔再次驱除 HCl,再经碱洗中和即得纯度为 99.9% 的成品氯乙烯。

二氯乙烷裂解炉为单面辐射方箱式管式炉。由于裂解过程中因深度裂解等副反应而造成炉管积炭,所以一般经 1~2 月运转后,就需要进行清焦。清焦时先用 N_2 气吹净炉管中的物料,然后通入空气升温到 $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 烧焦。

11.2.1.2 氧氯化法

如氯化法所述,乙烯氯化时有一半的氯气转化成氯化氢,为解决副产的氯化氢,开发了以乙烯、氯化氢和氧气为原料,在催化剂作用下生成了二氯乙烷的新技术,并实现了工业化。

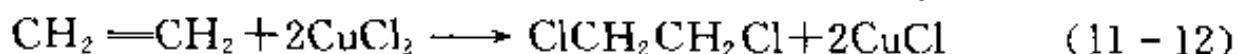
1) 反应机理



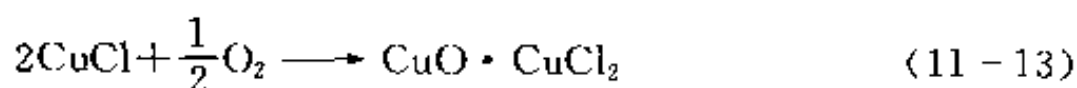
此外,还有三氯甲烷、四氯化碳和氯乙烯等多氯衍生物。

乙烯在氯化铜催化剂上的氧氯化反应机理,若以氧化还原反应机理而论,反应过程分为三步:

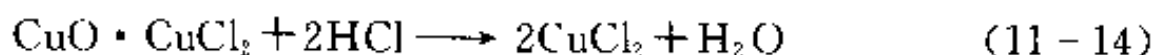
(1) 吸附的乙烯与氯化铜反应,生成 1,2-二氯乙烷,铜被还原



(2) 一价铜被氧化为二价铜,并形成含有 CuO 的络合物



(3) 生成的络合物遇到氯化氢时,使络合物发生分解,形成有催化作用的二价铜



因此,上述反应,氯化铜完成了催化作用。

反应过程的分析,认为第一步是控制步骤。① 当乙烯单独通过催化剂生成二氯乙烷时的,铜的价态由二价变为一价,证明催化剂发生了变化;② 乙烯浓度提高,反应速率就增加;③ 被还原的一价铜可由通入的空气或氧气全部氧化为二价铜,催化剂的还原不成为阻力。

催化剂通常为载在固体载体上的氯化铜和氯化钾的混合物,载体为硅胶、硅藻土、氧化铝、铝矾土等具有高表面积的多孔性物质,催化剂中氯化铜含量为5%左右(质量分数)。

2) 反应工艺条件

(1) 反应温度 乙烯氧氯化反应是强放热反应,主反应的反应热为 251kJ/mol ,完全氧化反应的反应热为 $1\,324.6\text{kJ/mol}$ 。因此反应温度的控制十分重要。温度高于 250°C 时,选择性下降,催化剂寿命缩短,因此反应温度一般为 $220^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 。

(2) 反应压力 提高反应压力,有利于氧氯化反应,但是压力的增加,也加快了某些副反应的速率,反而使反应的选择性下降,因此反应压力也不宜过高。

(3) 原料组成 工业生产中,原料乙烯:氯化氢:空气 = $1.07:2:4$ (mol),使氯化氢完全转化,而氧气过量要适量,尤其要注意混合气体的爆炸极限。

3) 乙烯氧氯化工艺流程

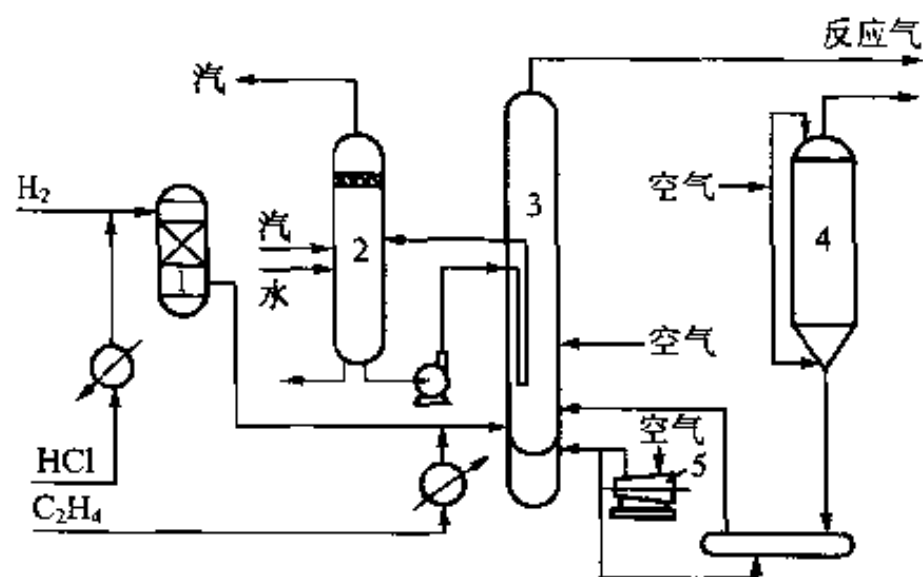


图 11-7 流化床氧氯化制二氯乙烷流程图(氧氯化反应部分)

1—氢化器;2—汽水分离器;3—流化床氧氯化反应器;
4—催化剂贮罐;5—空气压缩机

(1) 空气氧氯化法 如图 11-7 所示,将氯化氢预热至 170°C ,与氢气一起进入加氢反应器,将其所含的杂质乙炔加氢成乙烯后,与预热后的乙烯混合后进

入反应器。流化床反应器内装填微球状催化剂,空气从反应器底部进入,与乙烯、氯化氢混合后在流化床中进行氧氯化反应。流化床反应温度控制在 $215^{\circ}\text{C} \sim 225^{\circ}\text{C}$, 压力为 $0.3 \sim 0.4\text{MPa}$, 气体空速 $300 \sim 500\text{h}^{-1}$, 氯化氢的转化率为 99.7% , 乙烯的转化率为 96.7% , 1,2-二氯乙烷的产率以乙烯计为 93.5% , 二氯乙烷纯度为 99.1% 。

反应后气体中含有 1,2-二氯乙烷, CO , CO_2 , 氯的衍生物, 乙烯, 氯化氢, 氧气及惰性气体等。先在急冷塔内由冷水喷淋降温至 90°C , 并除去氯化氢和夹带的催化剂粉末。在气相中产物经冷凝器冷凝后进入分层器, 得粗二氯乙烷, 然后精制得产品。

流化床反应器的反应温度易于控制, 轴向温差 $3^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$, 径向温度 1°C , 没有热点。反应器内有冷却列管, 以移走反应热。

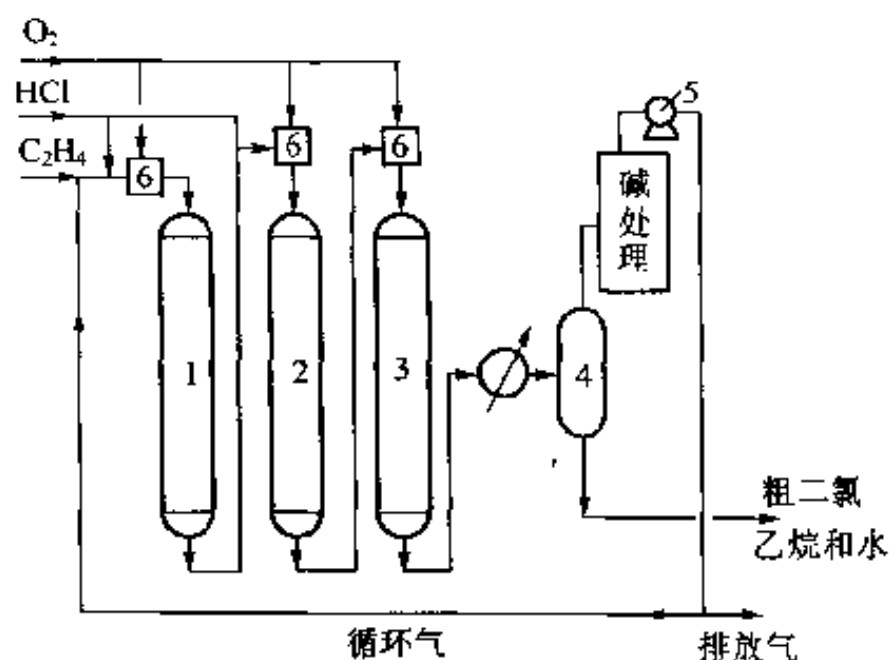


图 11-8 氧气氧氯化反应部分流程

1,2,3—反应器;4—气液分离器;

5—循环压缩机;6—混合器

(2) 纯氧氧氯化法 以纯氧为氧化剂时,氧氯化反应器选用固定床反应器,因此氧氯化反应是在三台串联的反应器中完成的。如图 11-8 所示,乙烯由第一反应器加入;氯化氢分为两部分,由第一和第二反应器加入;氧气则分为三部分,第一和第二反应器各占 40% ,其余由第三反应器加入。每一个反应器入口均设有混合器,使物料充分混合。未反应的乙烯循环返回反应器,为减少杂质的积累,需排放一定量气体(一般为 $1\% \sim 5\%$)。

氧气的分段加入,是工业上对强放热反应控制反应温度的一种方法,同时降低了每一反应器的氧浓度,以保证操作的安全。此外系统中还有大量乙烯循环。与空气氧氯化法相比,选择性由 95.11% 提高到 97.28% 。

11.2.1.3 平衡氧氯化法

平衡氧氯化法是由乙烯氯化、乙烯氧氯化和二氯乙烷热裂解三部分组成,如图 11-9 所示。

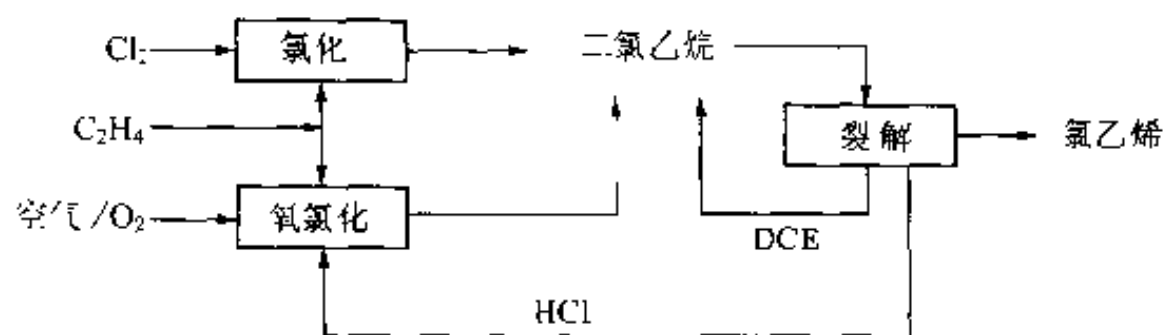


图 11-9 乙烯法氯乙烯单体生产的主要过程

随着科技发展,20 世纪 90 年代美国孟山都公司开发了一种新工艺,其主要是采用氯代法制取二氯乙烷,而将原先二氯乙烷裂解所得的氯化氢不是去进行氧氯化反应,而是由氧气将氯化氢氧化成氯气,因而使过程简单,1,2-二氯乙烷的纯度可达 99.8%,环境效果也好。

11.2.2 环氧乙烷与乙二醇

环氧乙烷是一种用途广泛的有机原料,除主要生产乙二醇外,还可生产乙醇胺、二甘醇、三甘醇、乙二醇醚类,用于溶剂、增塑剂、粘合剂等产品,目前世界产量为 10Mt/a。

乙二醇是环氧乙烷最重要的二次产物,一般占环氧乙烷用量的 60%。乙二醇中用于生产聚酯及聚乙二醇的约占 55%,其余用于汽车抗冻剂及生产其他工业产品。近年来由于聚酯纤维的迅速发展,乙二醇的产量也日益增长。

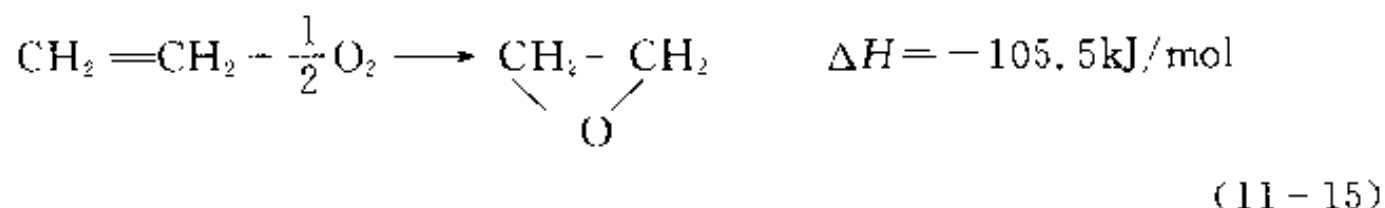
在 20 世纪 30 年代,所有的乙二醇实际上都是由氯乙醇法制取的,自 1938 年美国建立了第一套空气法乙烯直接氧化制环氧乙烷工业装置(UCC 法)以来,又相继开发了 SD 空气法及 Shell 氧气法,至 1975 年环氧乙烷法成为乙二醇的主要生产方法。1985 年上述三种技术的生产能力占世界环氧乙烷生产能力的 91%,其余方法占 9%。

20 世纪 60 年代我国采用氯醇法生产环氧乙烷,70 年代初开始引进国外大型装置,至 1993 年国内氯醇法工艺全部被淘汰。据 1996 年统计,环氧乙烷生产采用 SD 技术的 8 套,Shell 技术的 3 套,UCC 技术 1 套,国内技术 1 套共 13 套装置,总的生产能力为 822kt/a。此外,燕山石油化工公司研究院自 1985 年引进了催化剂的制备专利技术,开发和生产了 YS-4,YS-5 型高性能催化剂,使我国环氧乙烷的初始选择性为 81%,达到国际水平。

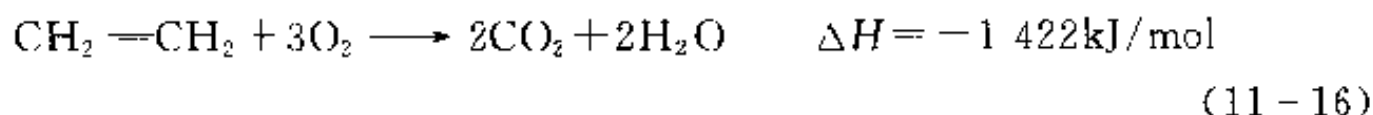
11.2.2.1 环氧乙烷

1) 反应机理

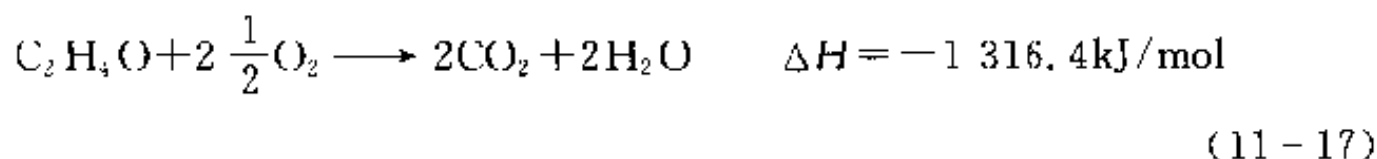
(1) 环氧乙烷 环氧乙烷通过乙烯与空气或氧气在银催化剂上的氧化作用制得:



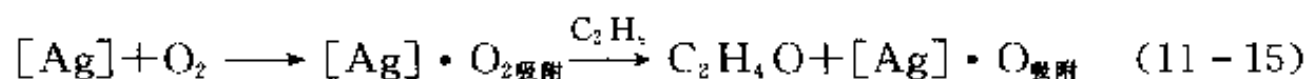
副反应为:



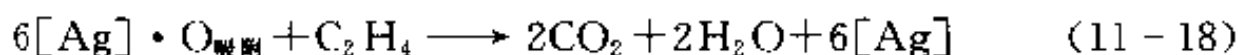
串联副反应:



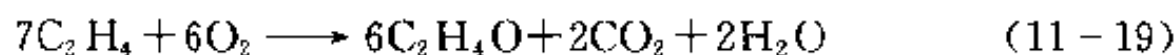
这是一个放热反应,且主要的竞争反应是乙烯完全氧化的副反应。经研究,银是氧化催化剂中活性最好,选择性最高的组分,只有在银催化剂上乙烯能选择性地氧化为环氧乙烷,而其他氧化催化剂选择性均很差。这是因为在金属银表面上吸附的氧有特殊的催化活性,氧首先以分子形式吸附在银上,从而使乙烯氧化为环氧乙烷,



同时生成的氧原子不能参加环氧乙烷的生成反应,但能使乙烯或环氧乙烷氧化生成一氧化碳及水:



总反应式



式中,[Ag]为金属表面的银。由此说明每生成六个环氧乙烷,就要有一个乙烯分子与残留在银表面上的氧原子反应而被消耗掉,所以环氧乙烷的选择性为85.7%,这是乙烯直接氧经生成环氧乙烷选择性的极限值,而实际上由于其他副反应而低于此值。

2) 反应过程讨论

(1) 催化剂 环氧乙烷是一个强放热反应,为减少深度氧化的副反应,提高选择性,催化剂的选择非常重要。

工业催化剂中银的质量含量一般为15%左右,呈薄层分布在载体(例如氧

化铝)上。为提高选择性,抑制乙烷完全氧化反应,通常在进料中加入 $1\sim 3\mu\text{g/g}$ 的1,2-二氯乙烷。在反应过程中,1,2-二氯乙烷发生热分解反应生成乙烯及氯,氯被吸附在银表面,影响氧在银表面的化学吸附,阻止乙烯的完全氧化。

(2) 温度控制 在工业生产中,有效地移出大量反应热是十分重要的,因为副反应产生的热量为主反应的十多倍,而且完全氧化反应比生成环氧乙烷的活化能高,因此随着温度的升高,完全氧化的反应速度显著增加,选择性下降。所以,反应有一种显著失去控制的可能。温度升高,导致副反应速度增加,致使释放的热大大增加,这又引起温度进一步上升,如此恶性循环,造成反应器内发生“飞温”事故。为此在设计乙烯氧化装置时,要求非常仔细地注意温度的控制。

此外,温度升高,将使催化剂过热,破坏银在载体上的适宜分布,引起催化剂活性下降,寿命降低。因此氧气法乙烯转化率通常限制在10%左右,以便控制放热量及反应混合物的温度。

(3) 反应器 乙烯氧化器一般是由数千根管子组成的列管式固定床反应器。反应混合物通过置于管中的催化剂发生反应,并进行再循环。反应器壳程间采用沸腾煤油或热导油如四氢萘进行循环散热。由于热导油可能泄漏而发生爆炸的危险,20世纪70年代后,逐渐采用水冷反应器。

由此可见,采用高选择性的催化剂和控制温度是使环氧乙烷成功地生产的关键因素。由于原料乙烯消耗占环氧乙烷生产成本的70%,所以在开发环氧乙烷生产中应用的高性能催化剂方面进行了许多研究。近年来,通过催化剂制造方面的改进,以及使用以碱金属阳离子为助催化剂氧化铝为载体的银催化剂选择性已可提到至83%~84%。在实验室中已可达89%。

3) 工艺流程

根据所采用的氧化剂,环氧乙烷的生产又可分为空气法和氧气法两种,如图11-10所示。该图由空气法环氧乙烷反应过程,氧气法环氧乙烷反应过程及环氧乙烷的回收和精制三部分组成,由此可知空气法与氧气法在反应部分的差别所在。

(1) 空气法 以空气为氧化剂时,空气先经净化装置净化,以避免空气中杂质影响催化剂活性,然后与乙烯混合,换热后进入主反应器进行反应,主反应保持在低转化率(30%~35%)和较高的选择性(60%~75%)范围内操作。反应后气体在换热器中冷却至 $30\text{℃}\sim 40\text{℃}$,送至吸收塔用水吸收环氧乙烷,其他少量 CO_2 、醛等也溶解在水中。吸收塔顶未被吸收的气体分为两部分,大部分经循环压缩机返回至反应器,小部分经换热升温后与补加的空气一起送入副反应器,副反应器出来的气体经换热后送入第二吸收塔,用水吸收环氧乙烷。尾气经回收热能后排放。由主吸收塔和第二吸收塔吸收的含环氧乙烷的吸收液,经换热后

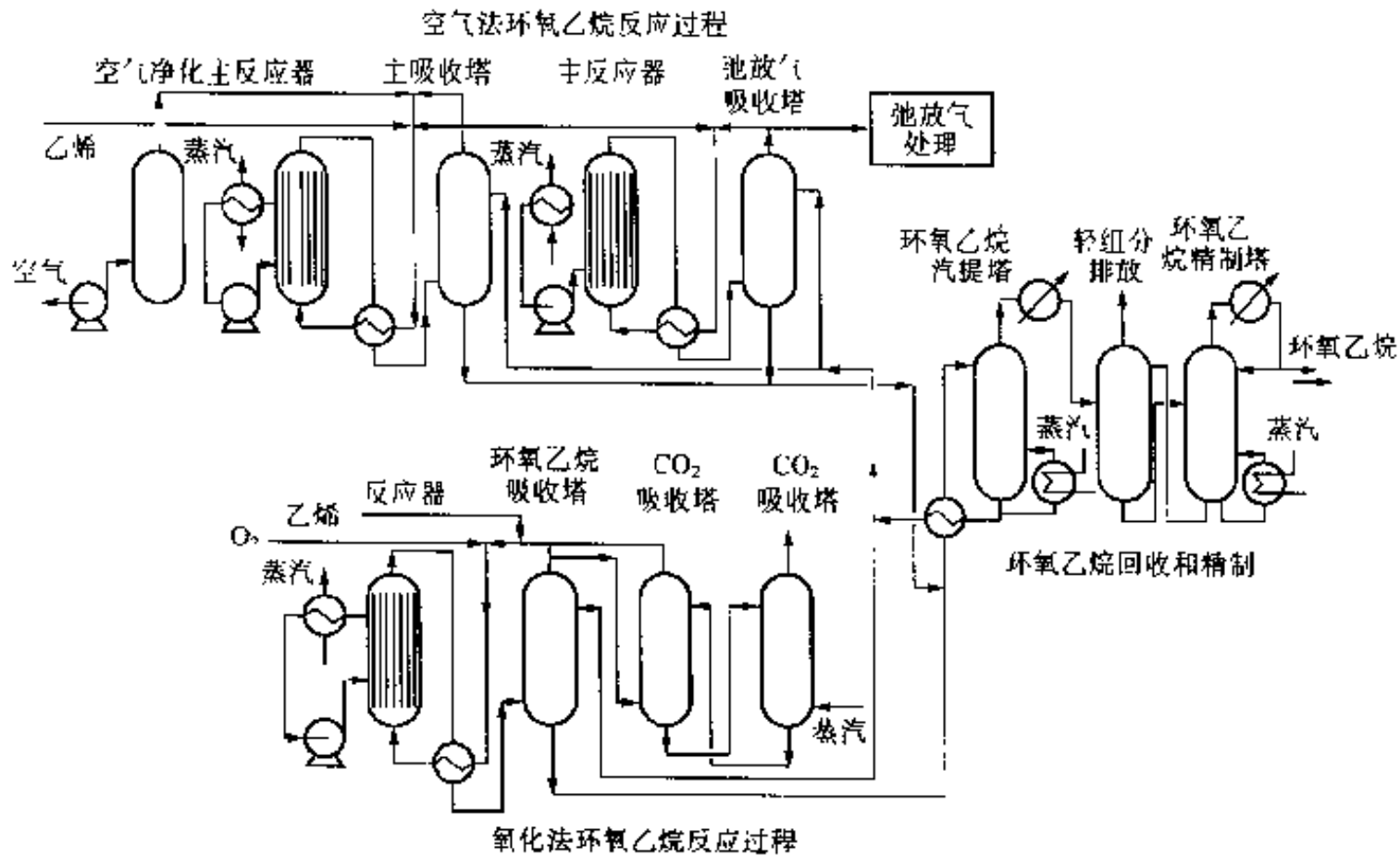


图 11-10 以空气或氧气为氧化剂的 SD/Halcon 法环氧乙烷工艺流程图

送至汽提塔塔顶,吸收液在减压下真空汽提,环氧乙烷在塔顶蒸出,然后进一步精制,塔釜液则循环返回至吸收塔作吸收液使用。

进入反应器的混合气体组成(质量)为:乙烯约 4.3%,氧约 6%,二氧化碳 11%,氮 78%,其余为少量乙烷和水。主反应器为列管式固定床反应器,操作压力约 2MPa,反应温度为 220℃~280℃,乙烯转化率约为 35%,选择性约 68%。由于生产中需排放氮气,因而造成乙烯的损失。

(2) 氧气法

氧气法采用纯氧作氧化剂,因而需要设置空气分离装置,同时氩是氧的杂质,因此为防止氩的积累,也需要排放一定量气体。

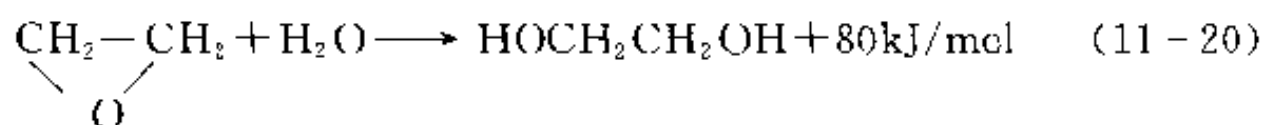
氧气法的反应控制与空气法相似,典型的操作条件是压力 2MPa,温度 220℃~275℃,乙烯含量为 20%~25% (mol),氧含量 6%~8% (mol),其作为惰性气体(氮气或甲烷),并且控制乙烯与氧的混合气体在爆炸极限范围之外。乙烯转化率约 8%~15%,环氧乙烷选择性为 70%~75%。

空气法和氧气法各具特色,且都有大型工厂在生产,虽然趋势有利于氧气法,但也不排除空气法。氧气法的乙烯单耗低,总的生产费用略低,但需要投资空气分离装置,考虑氧气的成本,投资费的上升和操作费的下降就相接近了。但由于氧气法的优越性,全世界新建厂都采用氧气氧化法,我国原先引进的空气法也已改建为氧气法。

11.2.2.2 乙二醇

1) 环氧乙烷法

环氧乙烷可直接与水化合生成乙二醇：



在工业生产过程中,环氧乙烷与约 10~20 倍(mol)过量的水反应。环氧乙烷水合反应可以在酸催化下进行,也可不用催化剂在高压下进行。由于酸有强腐蚀性,工业上将环氧乙烷水合制乙二醇时主要采用后一种方法。

环氧乙烷和水以摩尔比 1:22 混合后,经预热至 160℃ 进入绝热式水合反应器,在反应温度 190℃~230℃,压力 2.2MPa,停留时间 30~45min 直接水合生成乙二醇。

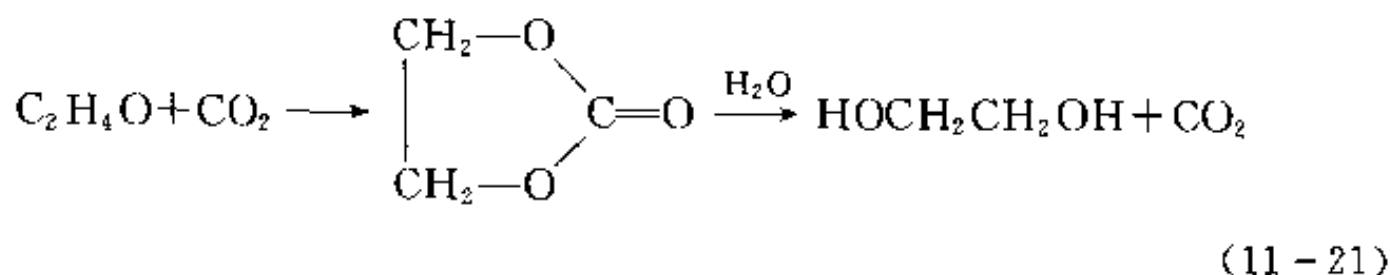
乙二醇的生产几乎完全与乙烯直接氧化反应器相配合,得到的粗乙二醇水溶液经蒸发浓缩到 70% 后,在几个减压塔中精馏,尽管水远远过量,乙二醇的选择性大约只能达到 90%,同时生成约 9% 的一缩二乙二醇(二甘醇)和 1% 的二缩三乙二醇(三甘醇)以及更高的乙二醇缩聚物,总收率可达 95%~96%。对产品的纯度要求取决于乙二醇的应用,如用于生产聚酯,乙二醇纯度需达 99.9%。

2) 新工艺

环氧乙烷直接水合制乙二醇是目前工艺上惟一的方法。但上法由于采用的水与环氧乙烷摩尔比大,因此能耗高,投资大,为此正在研究一些新的乙二醇工艺技术。例如:

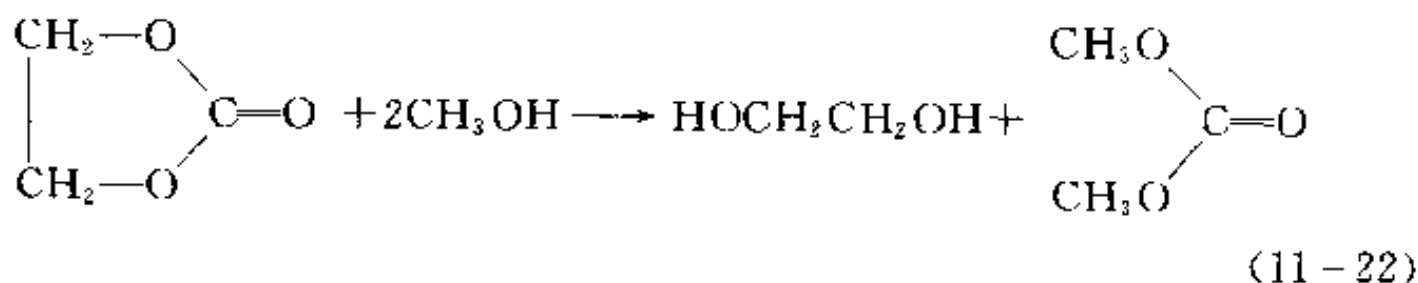
(1) 环氧乙烷催化水合法 在催化剂作用下,减少水与环氧乙烷的摩尔比。

(2) 碳酸乙烯酯法



将环氧乙烷与 CO_2 先生成碳酸乙烯酯,然后水解得乙二醇。

(3) 乙二醇与碳酸二甲酯联产



将碳酸乙烯酯与甲醇反应生成乙二醇与碳酸二甲酯,此方法国内也有研究。

11.2.3 乙醇

乙醇是基本有机化工的重要产品之一,可用于生产乙醛、乙胺、乙酸乙酯、丙烯酸乙酯等化工产品,也大量作为溶剂使用。作为汽车燃料,这是近年来乙醇发展的一个重要用途。有的国家已使用 100% 的乙醇燃料,1991 年美国生产的发酵法乙醇的 80% 用作燃料,其余 20% 为食用。

11.2.3.1 生产方法

乙醇的生产方法主要为发酵法和合成法。发酵法(14.4.1 节)是经典方法。随着石油化工的发展,合成乙醇的产量增加,但并不能完全取代发酵法乙醇。因为合成乙醇中含有异构高碳醇,对人体有不良作用,因此不适宜制作饮料、食品、医药及香料等。

乙烯水合制乙醇有两种方法:① 间接水合法;② 直接水合法。

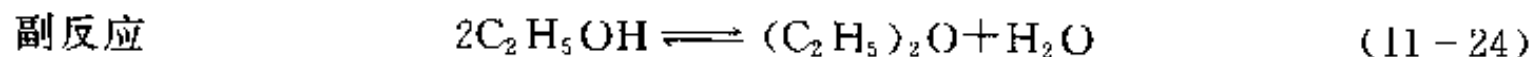
间接水合法,又称硫酸水合法。乙烯被浓硫酸吸收生成硫酸氢乙酯和硫酸二乙酯,然后用水稀释,硫酸酯水解为乙醇。此法的主要缺点是产生大量的稀硫酸,此稀硫酸必须再浓缩,因此对设备的要求高,投资费和操作费用高,所以此法逐渐为水合法所取代。

我国乙醇生产以发酵法为主,其产量占 90% 以上。而直接水合法,如吉林化学工业公司建立的 100kt/a 的乙醇装置。

11.2.3.2 直接水合法

1) 基本原理

乙烯的气相直接催化水合是 1947 年首先由壳牌公司用于工业生产的。乙烯水合反应如下:



这是最主要的副反应,反应是可逆的,即乙醇既可生成乙醚,乙醚也会水解生成乙醇。此外还会生成醛、高碳醇和酮等。尤其是原料中微量的乙炔将会导致生成乙醛,由乙醛又生成巴豆醛,即使几个 $\mu\text{g/g}$,也会引起质量下降。

水合是可逆的放热反应, $\Delta H=-46\text{kJ/mol}$,低温、高压和水浓度高有利于平衡时乙醇的高转化率。在等摩尔量的乙烯和水的反应中,温度和压力对平衡转化率的影响如图 11-11 所示。

为了在固体磷酸(H_3PO_4 /硅藻土)催化剂上得到令人满意的反应速率,必须使用 300°C 左右的反应温度;在此温度和大气压下,反应中乙醇的转化率是很低的。升高操作压力对平衡有显著的影响。然而,为了提高转化率所能使用的压力大小,受到高压下形成聚合物的趋势增加的限制,也受到需要另外投资和操作

费用的限制。一般用的压力为 7MPa。

达到乙烯高转化率的另一方面是使用过量的水。然而,使用固体磷酸催化剂就限制了过程中所能使用的水与乙烯的比例,因为催化剂中磷酸相的组成取决于操作温度和气流中水的分压。水的分压高时,催化剂吸收水分使其活性降低,因而使反应变慢。另外,当磷酸变稀时,它往往会从载体上排出。这些因素限制了水与乙烯的比例,所能使用的水与乙烯的摩尔比为 0.6 : 1。

2) 工艺流程

乙烯直接水合法生产乙醇如图 11-12 所示(年产 380kt)。由图可见,从反应器出来的气体物料经冷却、分离出液体产物,未反应的乙烯则循环返回反应器,为控制循环乙烯中惰性气体含量,应弛放部分气体。产物中除乙醇外,还有副反应生成的乙醚、乙醛及齐聚物,经精制得乙醇。由于此法在经济上比硫酸水合法有利,近年来已建成的大部分装置都采用了直接水合法。

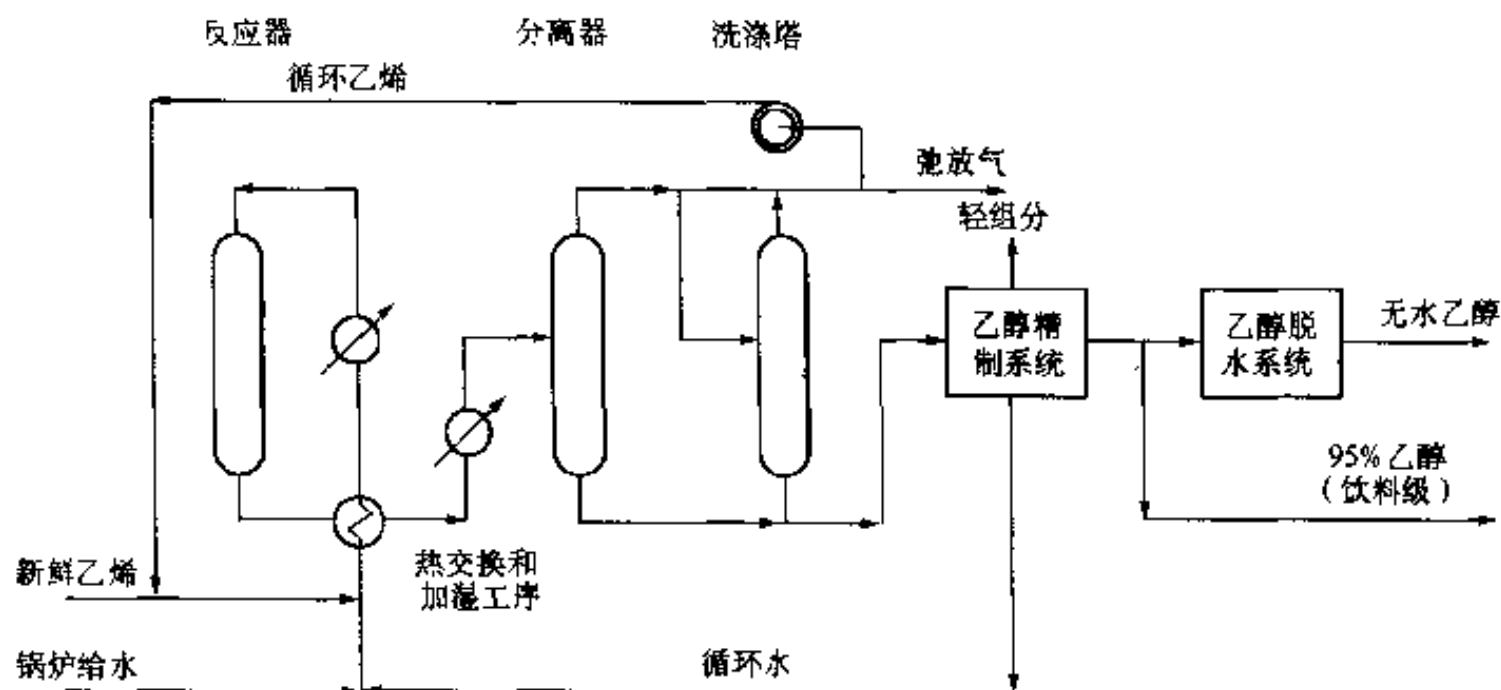


图 11-12 美国联合碳化物公司乙烯水合制乙醇工艺流程图

11.2.4 乙醛

乙醛是一种重要的中间体,主要用于生产乙酸、乙酐、乙酸乙酯、季戊四醇等

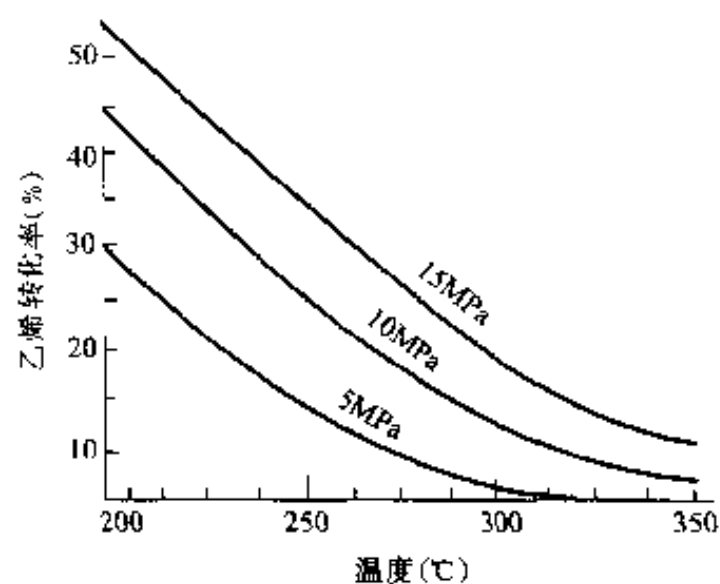


图 11-11 乙烯水合——计算的平衡转化率
(摩尔比 $C_2H_4 : H_2O = 1 : 1$)

重要基本有机化工产品,它们被广泛地应用于医药、化学纤维和合成纤维、塑料、农药、香料等工业。

乙醛除用于合成化合物外,没有其他重要用途。乙酸是乙醛的主要消费量,但现已逐渐转向甲醇羰基化法生产;此外原先生产的丁醇、2-乙基己醇也普遍改用丙烯羰基合成法,因此乙醛要求量正在逐渐减少。

11.2.4.1 乙醛生产方法

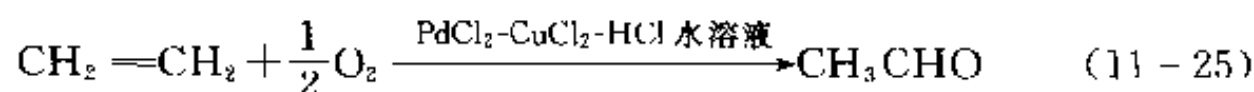
乙醛生产方法,由于所采用的原料不同,主要有:

- (1) 乙烯直接氧化;
- (2) 乙醇脱氢和氧化脱氢;
- (3) 乙炔水合;
- (4) C_3/C_4 烷烃气相氧化。

乙烯直接氧化法是以乙烯为原料一步合成的,由于工艺过程简单,反应条件温和,选择性高,是已有工业化方法中最经济的乙醛的主要生产方法。因此,正在逐步取代其他方法,但其他方法在各国仍有采用。目前我国有 29 套乙醛装置,其中乙烯法 4 套,乙炔法 1 套,乙醇法 24 套,绝大部分用于生产乙酸,少量用于生产季戊四醇和醋酐。

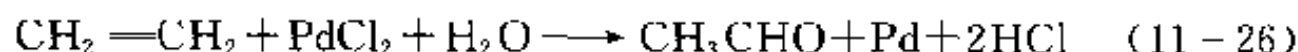
11.2.4.2 乙烯直接氧化法

乙烯直接催化氧化的反应为:

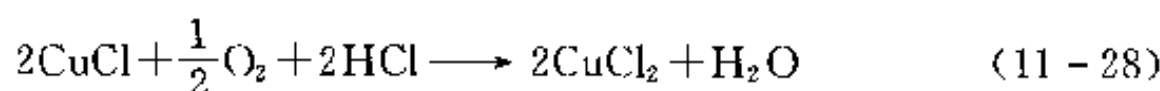
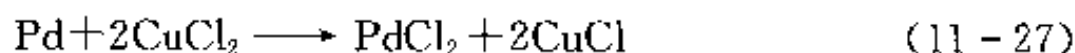


反应是放热的, $\Delta H = -243\text{kJ/mol}$

催化剂是氯化钯及氯化铜组成的双组分体系。上述总反应可以分为:乙烯氧化反应(快速)



和再生反应(控制总反应速度)



较高的盐酸浓度促进氯化钯的再生,可用调节盐酸含量的办法调节以上两步反应的相对速度。

乙醛的工业生产是在鼓泡塔式反应器中进行的气-液相反应。工业上分为两种方法:

- (1) 一步法 反应与再生同时在一个反应器中进行,用氧气作氧化剂(图 11-13);

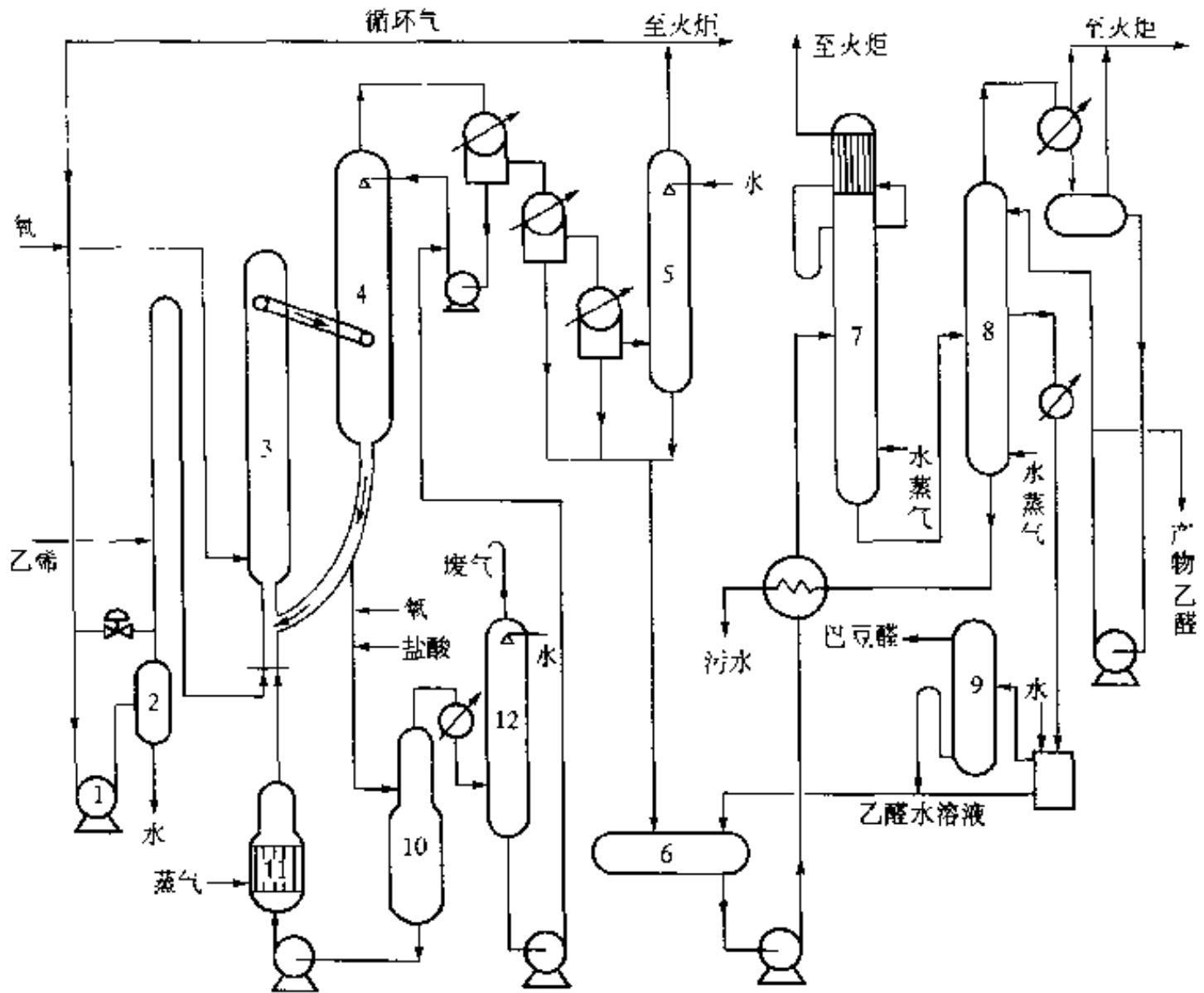


图 11-13 一步法乙烯直接氧化生产乙醛的工艺流程

1—水环压缩机；2—水分离器；3—反应器；4—除沫分离器；5—水吸收塔；6—粗乙醛贮槽；7—脱轻组分塔；8—精馏塔；9—乙醛水溶液分离器；10—分离器；11—分解器；12—水洗涤塔

(2) 二步法 反应与再生在两个反应器中分别进行，此条件下可用空气为氧化剂(图 11-14)。

1) 一步法生产乙醛

新鲜乙烯和循环气混合从反应器底部通入，氧气从侧线进入，反应器内装 $1/2 \sim 1/3$ 体积催化剂溶液，在 $120^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 和 0.4MPa 下进行氧化反应。反应后气体在分离器中除去催化剂溶液，然后经冷凝器，部分乙醛冷凝，未冷凝的气体进入吸收塔用水吸收乙醛，将吸收液与冷凝液一并送入粗乙醛贮槽。吸收塔排出的气体含 65% 乙烯，8% 氧，其余为 CO_2 、氯乙烷等。大部分循环使用，少部分送火炬烧掉。粗乙醛水溶液含乙醛约 10%，经精制得纯度 99.5% 以上的乙醛。

为了防止乙烯与氧形成爆炸混合物，乙烯需大量循环，从经济和安全考虑，循环气中的氧应控制在 8% 左右，乙烯含量在 65% 左右。单程转化率约为 35%。

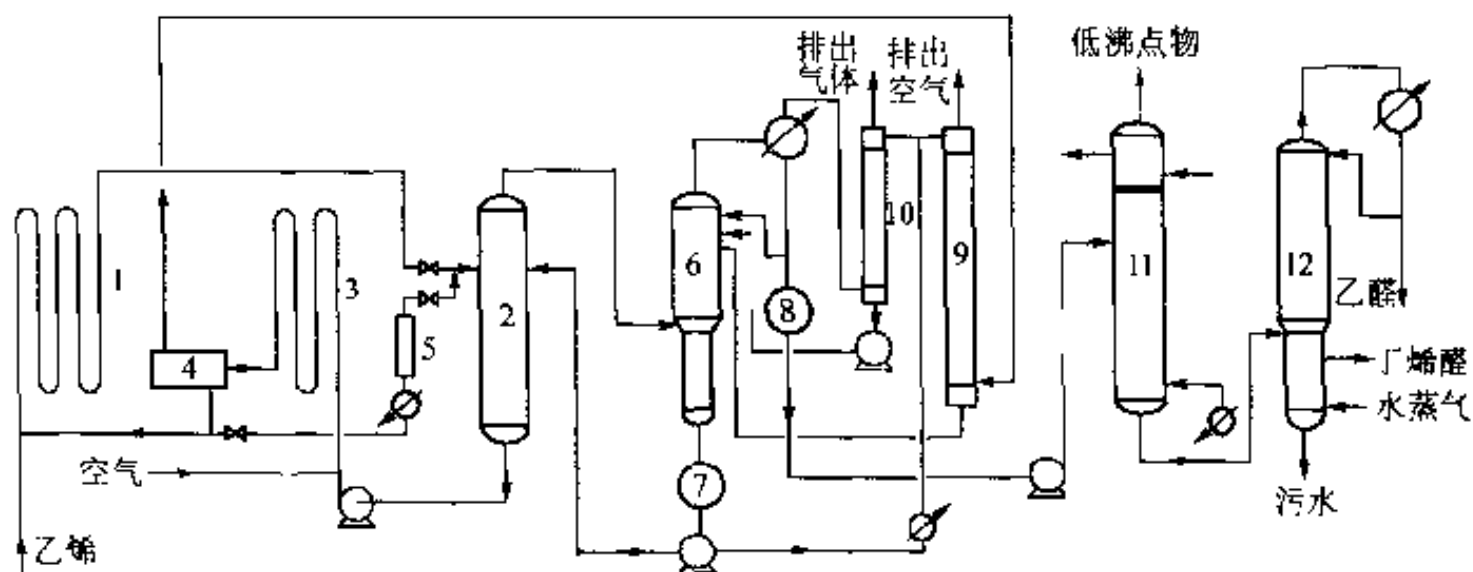


图 11-14 两步法生产乙醛流程图

1 - 羰化反应器; 2 - 闪蒸塔; 3 - 氧化反应器; 4 - 分离器; 5 - 再生器; 6 - 初馏塔;
7 - 过程水贮槽; 8 - 醛贮槽; 9 - 洗涤塔; 10 - 脱轻组分塔; 11 - 脱低沸点物塔; 12 - 精馏塔

本法要求乙烯纯度大于 99.5%，氧纯度大于 99.5%。并且还要控制乙烯气中乙炔和硫化物的含量，因为乙炔能与催化剂溶液中的铜形成乙炔铜爆炸物，硫化物会使催化剂中毒。

2) 二步法生产乙醛

二步法是在第一台反应器中用氯化钯-氯化铜溶液，在 $100^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 、1MPa 条件下使乙烯接近完全转化。所得产物减压至常压，蒸出乙醛与水混合物之后，塔底催化剂补充水后进入第二台反应器，在 100°C 、1MPa 条件下用空气使溶液中催化剂再生，然后再循环返回反应器。二步法的优点是乙烯全部转化并可用空气作氧化剂，其缺点是操作压力较高，使用两个反应器，而且需要用泵使催化剂循环，投资较高。

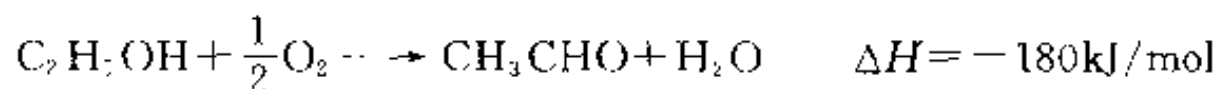
目前，工业上一步法和二步法均被使用。这是由于一步法为避免爆炸，使用过量乙烯，因此，乙烯就必须循环，若采用空气氧化的话，则将出现氮与乙烯的分离问题，为此应使用纯氧。二步法中，因为还原的氯化物（氯化亚铜）是在另一个反应器中氧化的，所以可用空气。这样，虽然一步法中仅用一个反应器，而在二步法中需要两个反应器，但一步法还要求一座氧气厂，并进行经济的生产。总起来看，如果一步法包括氧气厂的投资在内，则与二步法的基建投资是很相近的。生产费用也相近，但实际的水平取决于工厂所在地的具体情况。在某些情况下，二步法有利，因为乙烯不循环，不要求高纯度的乙烯，因此可用乙烯-乙烷的混合物，还可省下分离过程的费用。

催化剂溶液有很强的腐蚀性，必须仔细选择设备材料。反应器是采用砖和橡胶衬里，大部分管线工程、泵等要用钛材料。

11.2.4.3 乙醇氧化脱氢制乙醛

乙醛可由乙醇脱氢或氧化脱氢制取,其方法类似于甲醇氧化制取甲醛。

乙醇氧化脱氢反应是在空气或氧存在下进行的,此时脱出的氢发生氧化,提供脱氢反应所需的热量,故也称自动热脱氢反应:



(11-29)

工艺过程如图 11-15 所示。

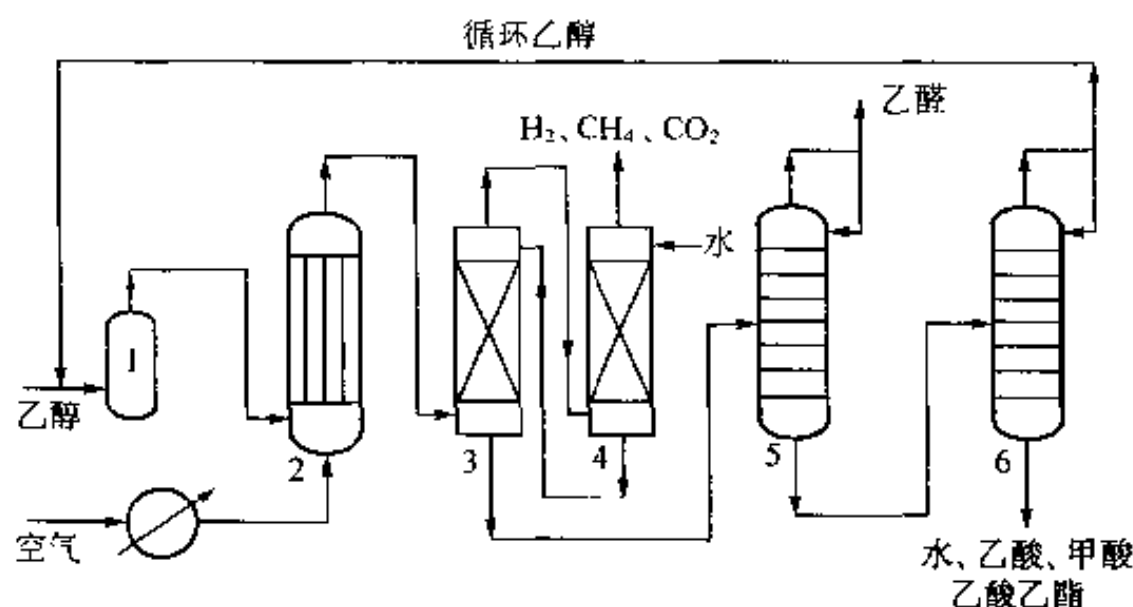


图 11-15 乙醇氧化制乙醛工艺流程示意图

1-汽化器;2-反应器;3-乙醛洗涤器;4-水洗涤器;
5-乙醛蒸馏塔;6-乙醇回收塔

工业生产最好用银丝网或填充银粒(结晶)为催化剂,乙醇蒸汽与空气的混合物在 0.3MPa、450℃~550℃条件下通过催化剂。反应温度通常由乙醇浓度调节,如工业上通常采用 89%的乙醇浓度进行生产。随空气的相对用量不同,反应混合物将达到某一固定温度,此时氧化放出的热量恰与脱氢需要的热量相抵。随反应温度不同,乙醇单程转化率在 30%~50%之间,乙醛选择性 85%~95%,副产物是醋酸、甲酸、乙酸乙酯、一氧化碳和二氧化碳。

将反应混合物冷却吸收,并精馏分离出未反应的乙醇及副产物,并将乙醛精制,回收的乙醇再循环返回反应器。

11.2.5 乙酸

乙酸是最重要的脂肪族中间体之一,广泛应用于农药、医药、合成材料等工业中。乙酸主要用于生产各种乙酸酯,其中以乙(醋)酸乙烯最为重要,其次是醋酸纤维素。

乙酸的工业生产主要有乙醛氧化法,液态烃氧化法和甲醇羰化法。目前,国外乙酸的原料已由乙炔和发酵发展到石油路线,乙烯直接氧化的乙酯曾是合成乙酸的主要原料,但20世纪70年代孟山都公司的低压羰化法,利用甲醇和一氧化碳反应合成乙酸,成为当前工业化方法中最佳工业路线。因此,至1994年低压羰化法已占乙酸生产能力的60%,而乙醛法已减少至20%。国内除引进甲醇低压羰化法外,还引进乙烯-乙醛-乙酸路线4套,其余均为20世纪50年代的乙醇-乙醛-乙酸路线。

11.2.5.1 乙醛氧化法

乙醛液相氧化制取乙酸反应为:



乙醛氧化生成乙酸的过程,目前主要以氧气为氧化剂,采用乙酸钴或乙酸锰溶液为催化剂,在不锈钢氧化塔(鼓泡塔)中以乙酸为溶剂,在 $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 条件下连续操作,温度不得低于 50°C 。氧化混合物通过强制循环进行冷却,以除去反应热。严格控制温度以限制乙酸氧化分解为甲酸、 CO_2 及少量 CO 和水。乙酸选择性达95%~97%(以乙醛计)。

国内一般采用乙醛双塔氧化(第一塔外冷却,第二塔内冷却)的工艺路线,如图11-16所示,生产能力达77kt/a。粗乙酸经氧化液蒸发器脱除携带的催化剂,由高沸塔和脱轻塔除去重、轻组分,再经蒸发器蒸发便得到成品乙酸。

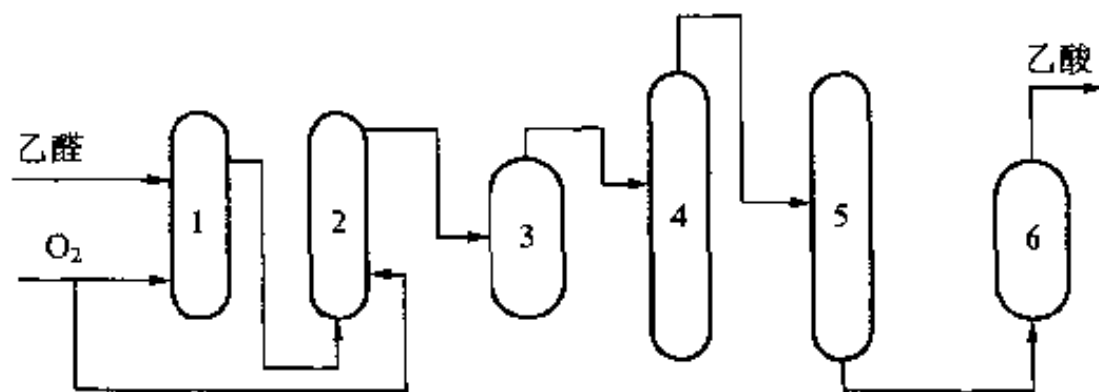


图 11-16 乙酸生产流程图

1—第一氧化塔;2—第二氧化塔;3—氧化液蒸发器;

4—高沸物塔;5—脱轻塔;6—成品蒸发器

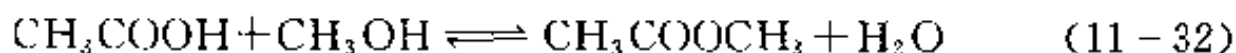
11.2.5.2 甲醇羰化法

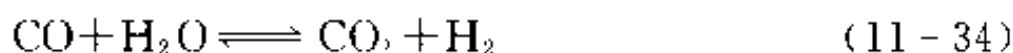
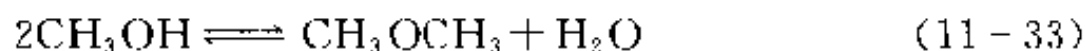
1) 基本原理

低压法甲醇羰化合成乙醛反应为



副反应

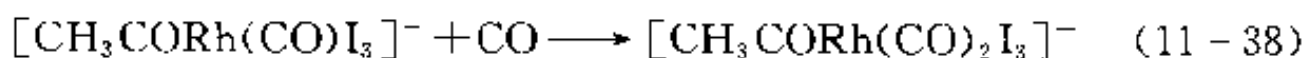
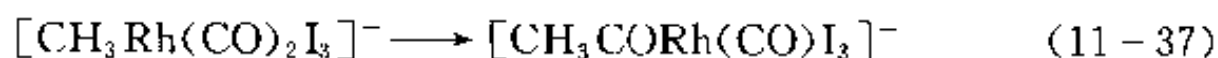
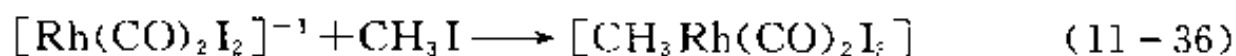
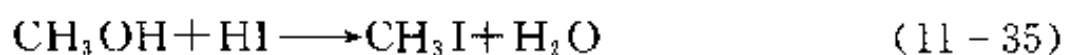




此外还有甲烷、丙酸(原料中乙醇杂质生成)等副产物。副反应生成的乙酸甲酯和二甲醚,如将其循环返回反应器,在低压羰化条件下都能羰化生成乙酸,因此在使用铑催化剂进行低压羰化的副反应很少。

甲醇低压羰化制乙酸所用的催化剂是由可溶性的铑配合物和助催化剂碘化物两部分组成。铑配合物是 $[\text{Rh}^+(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 负离子,是催化剂的活性组分,在反应系统内由 Rh_2O_3 、 RhCl_3 等铑化合物和一氧化碳及碘化物反应形成。碘化物常用 HI ,在反应过程中 HI 与 CH_3OH 反应生成 CH_3I 。以 Rh 配合物和 HI 为催化系统的甲醇低压羰化反应过程如图11-17所示。

整个催化反应方程式如下:



因此,甲醇低压羰化制乙酸,反应条件温和,催化剂羰基铑-碘具有高的催化活性与高选择性,所以在 180°C 、 3MPa 时,以甲醇计收率可达99%,一氧化碳计为90%。反应过程副反应主要生成 H_2 和 CO_2 ,其他甚小,所以产品也较纯。

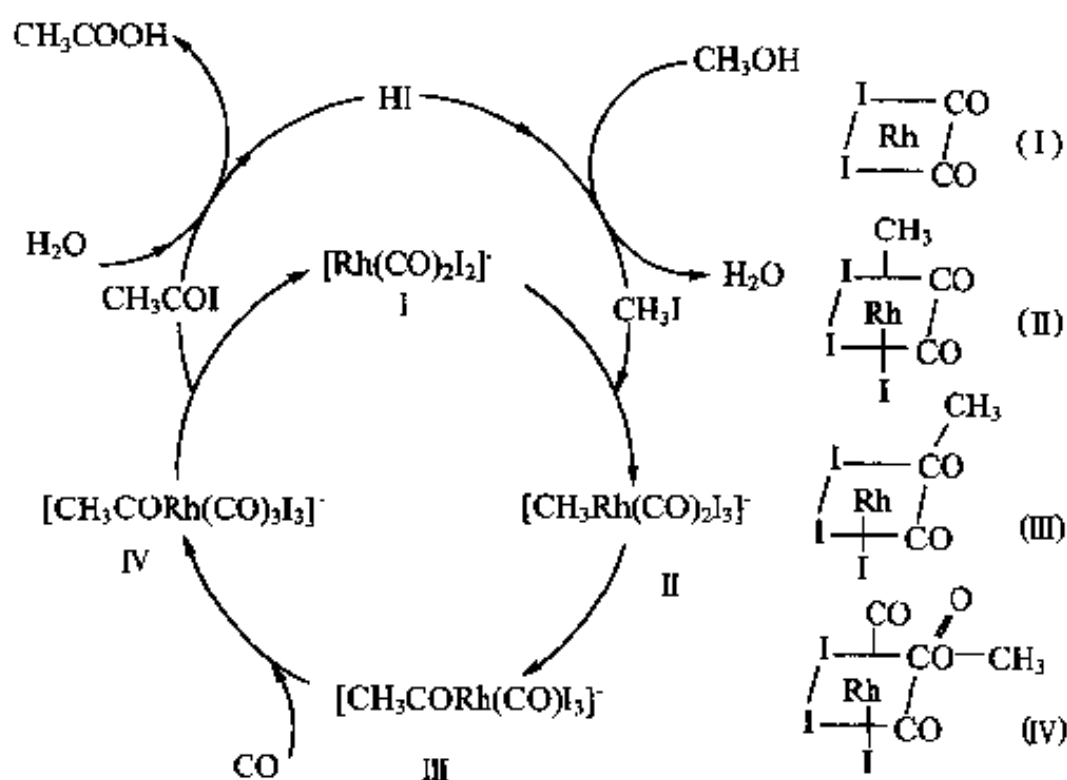


图 11-17 铑-碘催化的甲醇低压羰基化反应过程

2) 低压法工艺流程

孟山都低压法工艺流程如图 11-18 所示。甲醇预热后与一氧化碳,返回的含催化剂母液、轻馏分及含水乙酸一起加入反应器底部,在温度 $175\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$,总压 3 MPa ,一氧化碳分压 $1\sim 1.5\text{ MPa}$ 下进行反应。反应器排出的气体至洗涤塔。反应液经闪蒸(200 kPa),使反应产物与含催化剂母液分离,催化剂母液返回反应器。含粗乙酸、轻馏分的反应混合液以气相送入脱轻塔,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右脱去轻馏分,塔顶气含碘甲烷、乙酸甲酯、少量甲醇进入洗涤塔,脱轻塔釜液为含水粗乙酸,送至脱水塔。脱水塔塔底无水乙酸送入脱重塔,于塔上部侧线引出成品乙酸,塔釜液含 40% 丙酸和其他高级羧酸,然后去废酸塔回收乙酸,其余则回收或焚烧。各塔塔顶气体和反应器排出的气体,含 $40\%\sim 80\%$ 的 CO ,其余为 H_2 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 及微量乙酸和碘甲烷,在洗涤塔中用冷甲醇洗涤回收碘后焚烧放空。

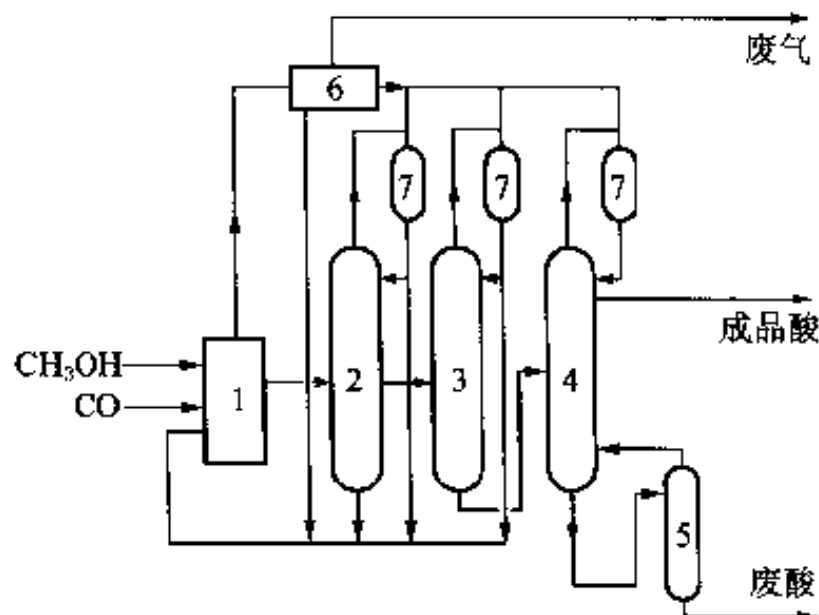


图 11-18 Monsanto 低压法羰基合成醋酸工艺流程图

- 1 反应系统;2—脱轻塔;3—脱水塔;4—脱重塔;
5—废酸塔;6—洗涤塔;7—蒸馏冷凝液槽

虽然低压羰基合成乙酸是目前最佳工艺路线,但其主要缺点是铑的资源有限,且腐蚀性很强,设备用的耐腐蚀材料昂贵,一般需使用哈氏合金(一种 Ni-Mo 合金)。

11.3 丙烯系产品

丙烯系的主要产品如图 11-19 所示。在基本有机化工中仅次于乙烯系的产品,主要生产聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、异丙苯、异丙醇等产品。

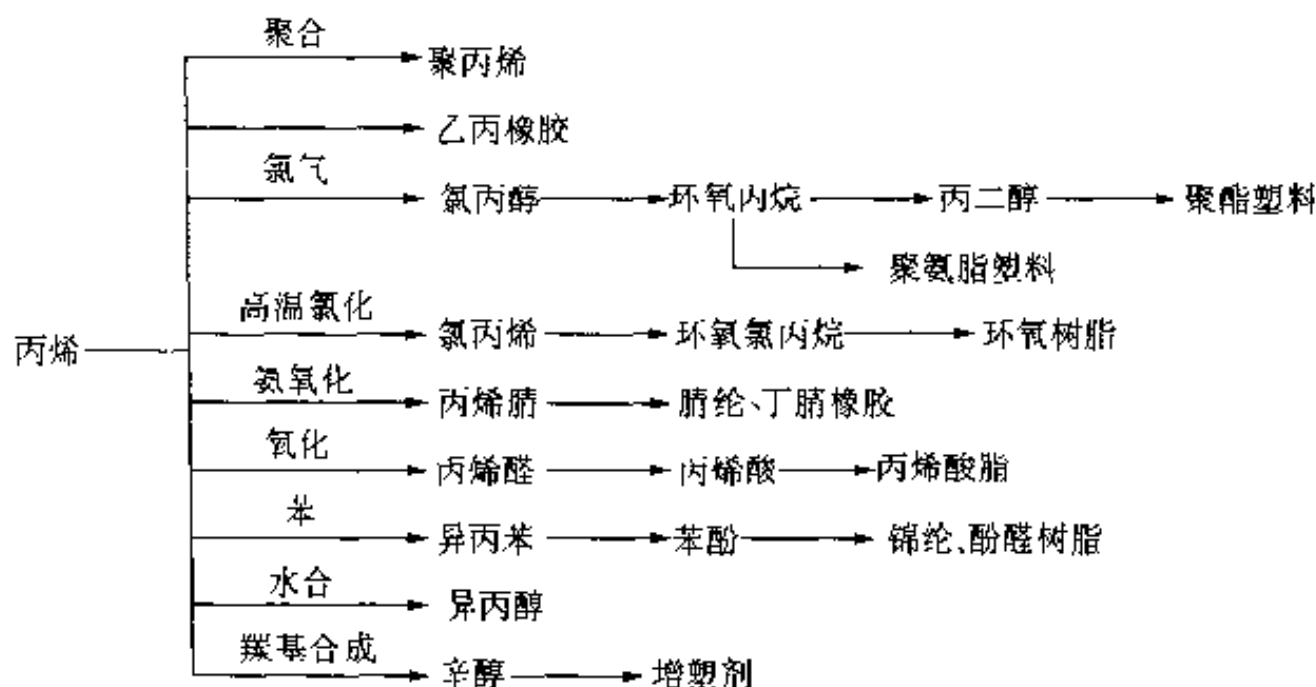


图 11-19 丙烯系主要产品

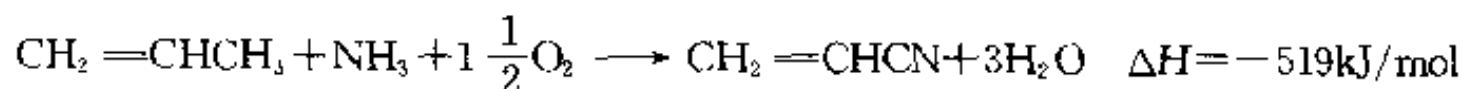
11.3.1 丙烯腈

丙烯腈是三大合成材料的重要单体,用于生产聚丙烯腈、丁腈橡胶、ABS 及 AS 塑料。丙烯腈水解所得的丙烯酸是合成丙烯酸树脂的单体。丙烯腈电解加氢偶联制得的己二腈是生产尼龙 66 的单体。

20 世纪 60 年代以前,丙烯腈主要是用环氧乙烷、乙醛和乙炔为原料生产的,但这些方法原料价格贵,生产中还需用剧毒的 HCN,所以成本高,已较少采用。1960 年由 Sohio 公司开发的丙烯氨氧化法(又称 Sohio 法)投入生产,虽然有多种工艺路线,但至今 Sohio 法仍是丙烯腈的主要生产方法。我国引进的也是 Sohio 技术。Sohio 法的开发,是工业有机化学中的重要成就之一。

11.3.1.1 反应原理

丙烯氨氧化法是丙烯与氨的混合物在催化剂上,在 $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 下用空气进行氧化:



(11-41)

此外,还有副反应,这些副反应主要有:丙烯氨氧化生成乙腈和氢氰酸;丙烯部分氧化生成有机含氧化合物丙烯醛及少量的丙烯酸、丙酮,乙醛和乙酸;丙烯完全氧化生成 CO_2 和 CO 。为了减少副反应,提高丙烯腈的收率,关键在于选择适宜的催化剂和反应器结构。

11.3.1.2 催化剂

Sohio 法最早应用的为磷钼酸铈催化剂,后来又采用铈酸双氧铈催化剂,这

样可大幅度地减少乙腈生成量。采用含铁化合物改性的钼酸铋催化剂可以提高选择性。催化剂研究进展如表 11-2 所示。目前使用的催化剂有 C-49, C-49MC, C-89 等多组分催化剂。

表 11-2 丙烯氨氧化剂催化剂

名称	催化剂主要成分	kg · kg ⁻¹			收率(mol%) (以 C ₃ 为基准)
		C ₃ /AN	HCN/AN	CH ₃ ON/AN	
C-A	P, Mo, Bi	1.367	0.15—0.20	0.1	61
C-21	U, Sb	1.25	0.15—0.20	<0.1	67
C-41	Mo, Bi, Fe, X	1.18	0.1	<0.1	71
C-49	Mo, Bi, Fe, X	1.11	0.1	<0.1	75
C-89	Mo, Bi, Fe-A-B-C-D-O	1.15	0.1	<0.1	75.1
MB-82		1.18	<0.1	<0.1	76~78

注: X 为过渡元素, A 为酸性元素, 如 P, As, B, Sb 等,

B 为碱金属, C 为二价金属元素, 如 Ni, CO, Mn, Mg, Ca, Sr 等,

D 为三价金属元素, 如 La, Ce 等。

国内生产大多采用磷钼铋铋-硅胶催化剂, 一般认为, 其中 Mo-Bi 是主催化剂, P-Ce 是助催化剂。我国先后开发了 M-82, M-86 等牌号的催化剂, 以 MB-82 为例, 丙烯的转化率为 98.5%, 丙烯腈收率为 76%~78%。

11.3.1.3 工艺过程

在工业生产中, Sohio 法是在流化床中以丙烯、氨和空气为原料进行反应的, 原料的配比(mol)为, 丙烯:氨:空气=1.0:1.0~1.2:9.5~12, 有时还配入一定量的水蒸气。氨稍过量有利提高丙烯腈的产率及抑制丙烯醛和乙腈副反应的进行, 但氨量过高将会使氨耗及中和氨时硫酸用量增加。为提高丙烯的转化率, 氧气要过量, 但氧量过多, 氮气量增加, 使混合气中丙烯浓度降低, 从而降低了生产能力。水蒸气加入并不影响丙烯氨氧化反应, 但添加水蒸气可避免丙烯腈深度氧化, 提高丙烯的转化率和丙烯腈的产率, 由于水蒸气的稀释作用, 反应温度也易于控制, 此外也可清除催化剂表面积炭, 使催化剂再生。

图 11-20 为丙烯氨氧化合成丙烯腈的工艺流程示意图。按氧化反应温度大约 410°C~480°C, 压力 0.15MPa(绝压)左右。由于丙烯部分燃烧, 所以反应放出大约 760kJ/mol 的热量(大于理论放热量)。反应放出的热量通过流化床反应器内垂直设置的冷却管或 U 型冷却管移去, 用于发生过热蒸汽。反应气体在流化床中用两级旋风分离器分离除去催化剂后离开反应器。

反应后气体先用 1.5%~2% 硫酸在酸洗塔中进行洗涤及降温, 以除去残留的 NH₃, 以避免产生碱催化(氨的水溶液呈碱性)的二次反应, 如与 HCN 加成生

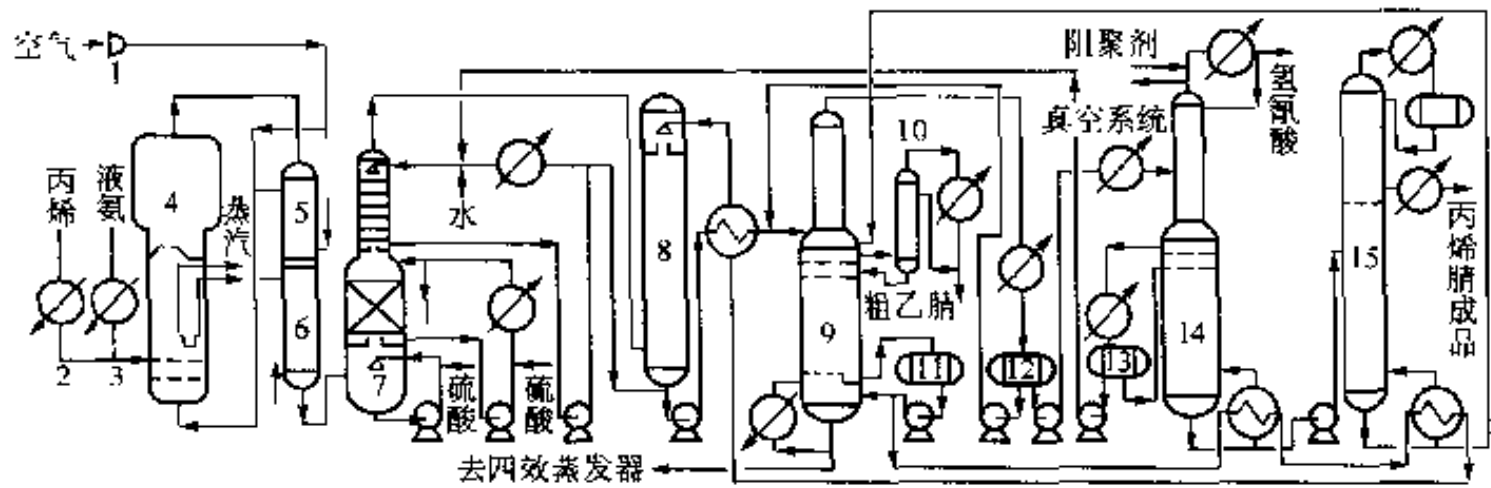


图 11-20 丙烯氨氧化生产丙烯腈工艺流程示意图

- 1 空气压缩机;2—丙烯蒸发器;3—氨蒸发器;4—反应器;5—热交换器;
6—冷却管补给水加热器;7 氨中和塔;8 水吸收塔;9—萃取精馏塔;
10 乙腈塔;11—贮罐;12,13—分层器;14—脱氰塔;15—丙烯腈精制塔

成了二腈、氨与 CO_2 生成碳酸氢铵及氨与丙烯腈作用生成氨基丙腈,HCN 与丙烯醛加成为氰醇,HCN 自聚,丙烯醛聚合等,生成的聚合物会堵塞管道,因此氨必须及时除去。工业上采用中和法在酸洗塔中除去 NH_3 ,一般 pH 控制在 5.5~6.0。酸洗塔定期回收硫酸铵。

除去氨后的反应气体用水洗回收全部有机物,得到含约 5% 的有机物的吸收液,并除去惰性气体 N_2 和丙烷(来自原料),水洗时选用适当的 pH 值可使副产的丙烯醛转化成树脂。

有机物吸收液中的丙烯腈浓度很低,并含有乙腈、氢氰酸和丙烯醛,为提取丙烯腈,通常用水为溶剂进行萃取蒸馏脱除乙腈,然后用蒸馏方法,最终可从水溶液中获得纯度 99% 以上的丙烯腈。

早期 Sohio 法将乙腈和水从塔底排出去乙腈解吸塔。由于乙腈浓度仅为 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{g}$ 左右,因此乙腈的回收将要消耗大量蒸汽,所以目前改为图 11-20 所示的,从萃取解吸塔下部侧线抽出乙腈气相去乙腈回收塔,这时乙腈浓度可达 5%~8%,回收塔顶可得到高浓度乙腈,釜液仍返回萃取解吸塔。

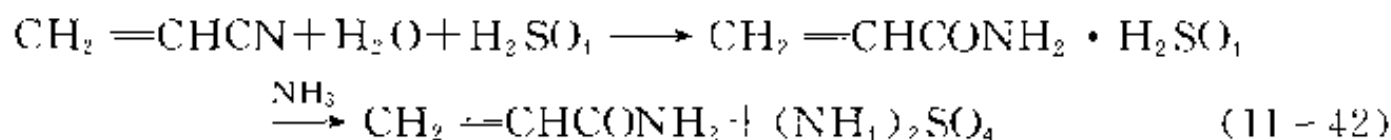
在丙烯腈生产中,6 000t/a 的丙烯腈装置副产 HCN 6 500t/a,乙腈水 6 000 t/a,硫酸液为 32kt/a。丙烯腈生产过程中应特别重视设备的密封,三废治理及安全,因为丙烯腈、氢氰酸、乙腈等均是剧毒物质,吸入其蒸汽或与皮肤接触都会引起中毒。通常空气中容许浓度为 $10\sim 40\text{mL}/\text{m}^3$,在地面水中为 $0.1\sim 5\text{mg}/\text{L}$ 。

11.3.1.4 丙烯酰胺

丙烯腈除了用于制取丙烯腈纤维,塑料和橡胶外,还可用于有机合成,其中丙烯酰胺是生产聚丙烯酰胺的单体。聚丙烯酰胺是重要的水溶性聚合物,因为其具有水溶性、絮凝性、增稠性等性能,因而在采油、选矿、化工等部门获得广泛

的应用。

将丙烯腈部分水解可生成丙烯酰胺,这种反应已用于大规模工业生产,



反应在硫酸存在下进行分解,先生成硫酸丙烯酰胺,然后与 NH_3 反应得到丙烯酰胺,采用结晶方法将硫酸铵从产物中分离出去。

此后又开发了催化水解法,在含铜催化剂作用下将丙烯腈部分水解生成丙烯酰胺,此法的优点是将催化剂过滤和将未反应的丙烯腈精馏后,可得到非常纯的丙烯酰胺水溶液,其可直接使用,也可提浓后使用。水解反应温度为 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$,丙烯腈转化率为 $60\% \sim 80\%$,丙烯酰胺的选择性可达到 96% 。此法已有 100kt/a 的工业装置。

11.3.2 环氧丙烷

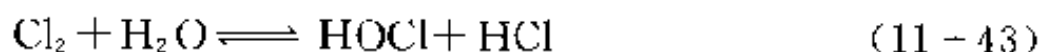
环氧丙烷是重要的有机化工产品,在丙烯系产品中居第二位。环氧丙烷主要用于生产丙二醇、聚醚多元醇、聚丙二醇和合成甘油等。环氧丙烷不能采用丙烯直接氧化的方法生产,这是因为烯内基上甲基易于氧化,所以得到的主要产物是丙烯醛。因此环氧丙烷生产方法主要有:① 氯醇法;② 液相氧化法(间接氧化),其中氯醇法生产量约占 60% 。

11.3.2.1 氯醇法

尽管氯醇法由于产生废液和副产物等问题,生产环氧乙烷已无经济意义,但在环氧丙烷的生产中,因技术成熟,工艺简单,仍占据着主要地位。

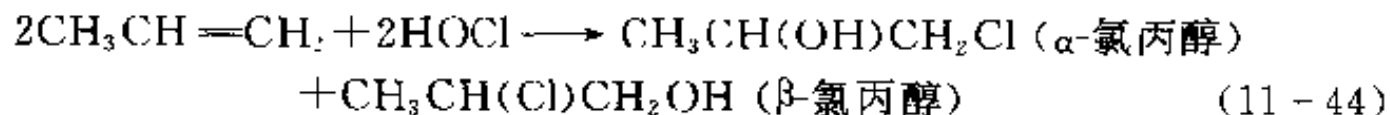
氯醇法的反应主要是氯醇化和皂化反应,即:

(1) 氯气和水制成次氯酸



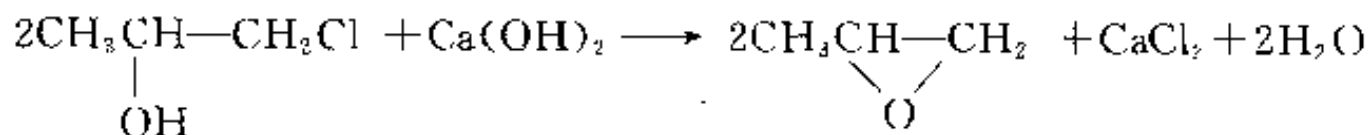
这是为防止氯与丙烯生成二氯丙烷的副反应,生成了 HOCl 与 HCl 的平衡混合物。这样 HOCl 中的 Cl^+ 优先加在双键的 C 上。

(2) 丙烯次氯酸化生成氯丙醇



其中 α -氯丙醇占 90% , β -氯丙醇占 10% 。

(3) 氯丙醇皂化生成环氧丙烷



(11-45)

氯醇化过程在氯醇塔内进行,如图 11-21 所示。这是带有支管的循环反应器,原料丙烯和氯气由氯醇塔底部通入,为了避免氯气与丙烯气相接触,氯气和水在支管中混合后进入次氯化反应器。次氯化反应一般在常压、 $45^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下进行。反应中丙烯过量,以确保无游离氯的存在,减少副反应。未反应的丙烯、 HCl 及少量二氯丙烷自反应器顶部流出来,经水洗、碱洗除去 HCl ,并分离出有机氯化物,大部分丙烯循环返回反应器,少量放空,以防止系统惰性气的积累,如图 11-22 所示。

反应后生成的 5% 氯丙醇用 1% 的石灰乳进行皂化,为防止腐蚀,石灰乳应过量 10%~20%。皂化在常压和 34°C (环氧丙烷沸点温度) 下进行, pH 值控制在 8~9,生成的反应液用蒸馏方法精制得环氧丙烷,环氧丙烷的收率可达 87%~90%。

氯醇法要消耗大量氯气,每生产 1t 环氧丙烷需消耗 1.35~1.85t 氯气和 1.1t CaO ,排出含氯离子

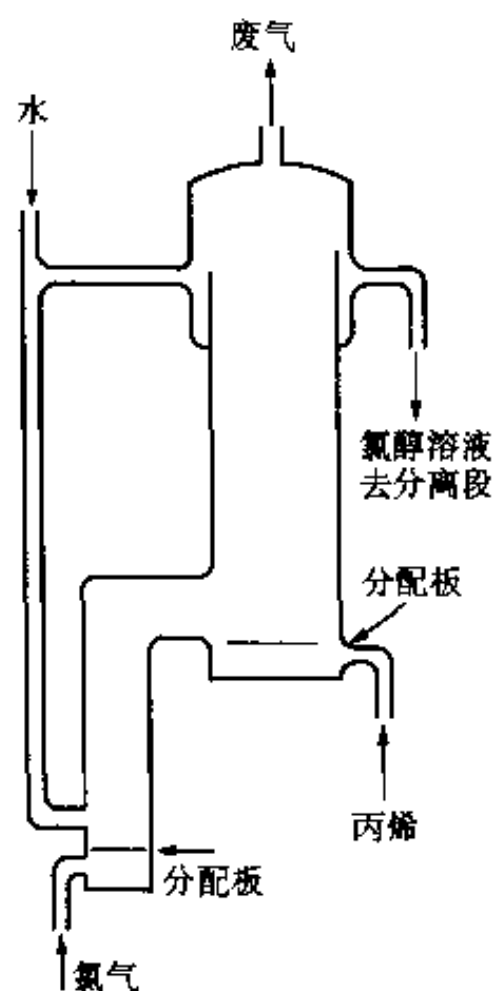


图 11-21 氯醇塔示意图

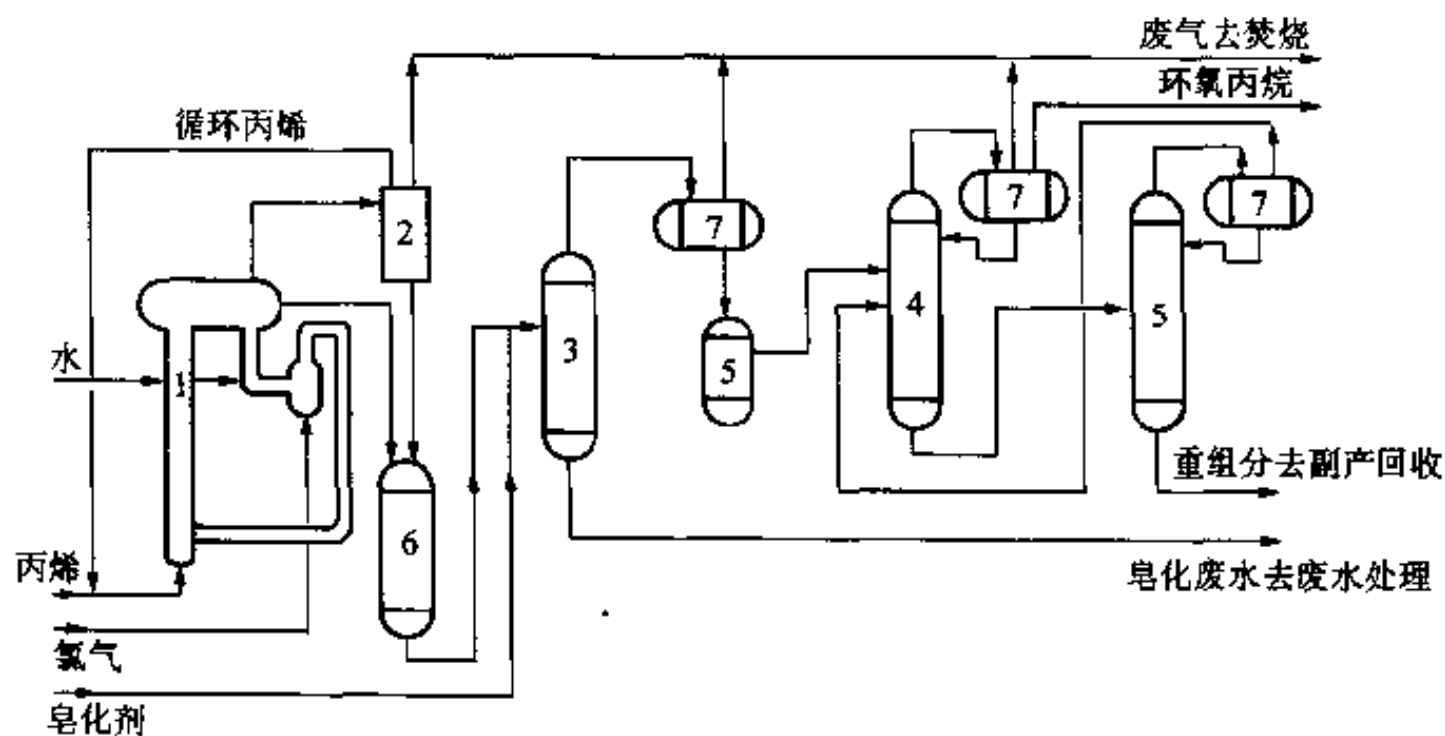


图 11-22 单塔氯醇化法生产环氧丙烷的工艺流程示意图

1—单塔氯醇化反应设备;2—尾气处理系统;3—皂化塔;4—环氧丙烷塔;
5—重组分塔;6—中间贮槽;7—冷却系统

1%~2% 的高盐废水 40~80t (内含 2t CaCl_2), 废水中还有大量的有机氯化物,

是石油化工废水中难以生物降解的废水之一。

11.3.2.2 共氧化法

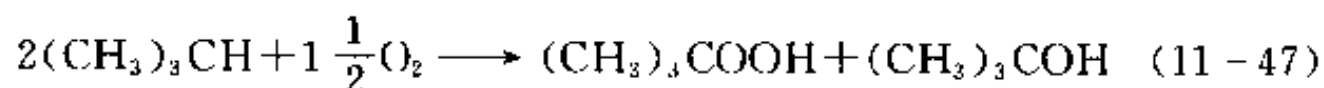
共氧化法在环氧丙烷生产中目前占第二位。已报导的有哈康法(Halcon法)、乙苯法、过乙酸法和壳牌法,除壳牌法是采用非均相催化剂进行环氧化外,其余均为均相催化体系。

在均相催化时,丙烯共氧化法是有有机过氧化物产生氧化自由基,将过氧部分的氧转移到丙烯上,生成环氧化物,这样便将氢过氧化物转化成醇或酮,将过羧酸转化成酸:



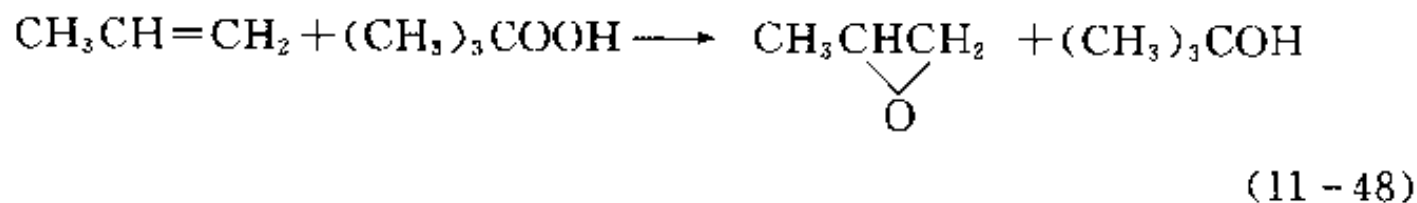
工业生产中,一般采用先自动氧化生成过氧化物,然后进行环氧化的两步反应的方法。应用于生产氢过氧化物或过氧化羧酸的物质有异丁烷、乙苯、醋酸等,以异丁烷为例,说明两步法生产过程。

在过氧化反应器(泡罩塔)中,以最缓和的反应条件,如 $120^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 和 3.5MPa 条件下,在抑制剂存在下用空气或氧气在液相中将烃类氧化,以达到最大的叔丁基氢过氧化物和叔丁醇的比。



转化率控制在 25% 左右,叔丁基氢过氧化物的选择性大约是 60%,得到的副产物是叔丁醇和丙酮。

然后用这种产物在液相中将丙烯环氧化。例如,采用叔丁醇为溶剂,在催化剂存在下,以 $90^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 和 $1.5 \sim 6.3\text{MPa}$ 的工艺条件将丙烯转化成环氧丙烷:



使用叔丁基氢过氧化物时,当丙烯转化率为 10%,则选择性为 90%。环氧化反应一般采用的催化剂是可以溶解在烃类中的 Mo、V、Ti 和其他重金属的化合物或络合物,如环烷酸盐。

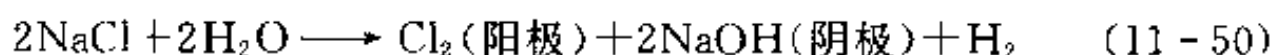
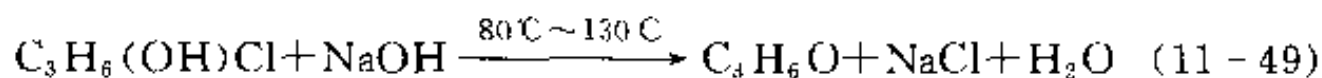
反应产物用精馏分离。与环氧丙烷同时生成的叔丁醇可以直接用作汽车燃料的添加剂。

哈康法每生产 1t 环氧丙烷有 2.5t 叔丁醇产生。由于此法无需依托氯碱厂,三废排放量很少,属清洁生产工艺,所以发展较快。目前共氧化法已占世界总生产能力的 48%,并在不断发展。

为了减少对环境的污染,对环氧丙烷的生产过程还提出了以下方法。

1) 改良氯醇法

采用 NaOH 代替 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行皂化,可使皂化副产物下降,避免了 CaCl_2 的产生。Dow 公司将盐水电解与皂化组合:



因此,实现了 NaCl 的闭路循环,避免了废水污染,收率提高 5%,节能 5%。

2) H_2O_2 催化法

丙烯在钛硅催化剂作用下,与 H_2O_2 反应,经一步环氧化反应转化为环氧丙烷。例如丙烯与空气以及烷基蒽氢醌在同一釜中反应,即丙烯与生成的 H_2O_2 反应,其环氧丙烷的收率达 78%。

11.3.3 丙酮

丙酮是产量最大的脂肪族酮,也是重要的工业溶剂和化工原料。丙酮主要用于生产甲基丙烯酸甲酯,双酚 A,二丙酮醇等。在医药、农药和香料行业中,丙酮是生产乙烯酮、丁烯酮、异丙胺、异佛尔酮、 β -紫罗兰酮等产品的主要原料。

丙酮最初主要由谷物发酵法生产。1920 年丙烯水合法异丙醇工业生产后,又开发了异丙醇脱氢制丙酮,这两种方法一直广为采用。1953 年后异丙苯法制苯酚和丙酮工业化,由于经济上的优越性,从 20 世纪 60 年代成为生产丙酮的最主要方法。此外也有采用丙烯液相氧化法、异丙醇氧化法等,但在经济上均难与异丙苯法相竞争。因此,目前国外主要采用异丙苯法,国内虽然粮食发酵仍占一定比例,但新建的装置都是异丙苯法(见 11.5.2 节)。

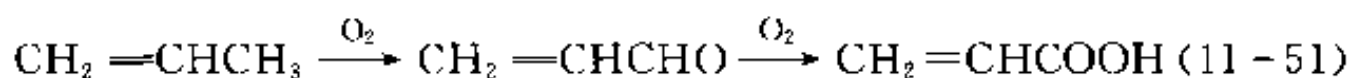
11.3.4 丙烯酸

丙烯酸是工业上最重要的不饱和羧酸,主要用于生产丙烯酸酯,如丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸正丁酯(n-BA)、丙烯酸-2-乙基己酯(2EHA),用以制造乳液聚合物(水分散体),溶液聚合物(树脂)。而丙烯酸直接聚合的聚合级丙烯酸,主要用于制造不同聚合度的水溶性聚合物。随着无磷或低磷洗涤剂用丙烯酸助洗剂和超吸水性树脂,聚合级丙烯酸需求量增加。

丙烯酸及其酯主要用途为纤维和织物加工,建筑涂料和纸涂料,胶粘剂,聚丙烯腈纤维,皮革加工,油田化学品,水处理剂等。

以丙烯为原料,采用丙烯氧化法是目前生产丙烯酸的主要方法。丙烯在气相氧化时,既可以得到丙烯醛产物,也可以进一步氧化得到丙烯酸,因此反应分

二步进行：



过程分为一步法和二步法。在一步法中,氧化为丙烯酸是在一个反应器中完成的;在二步法中,先制取丙烯醛,然后在另一个反应器中进一步氧化。由于丙烯醛和丙烯酸两者的氧化反应动力学不相同,所以采用相同的工艺条件和催化剂时不能得到最佳的丙烯酸选择性。为此,工业上采用二步法较多,我国引进的装置均为二步法。反应后的产物用水洗涤得丙烯酸水溶液,然后采用甲苯等溶剂进行共沸脱水,制取纯度为99.7%的聚合级丙烯酸。

在制取超吸水性树脂和高分子絮凝剂时,还需要脱除丙烯酸中微量的杂质醛,制备高纯级丙烯酸,用于高聚合度聚合物的合成。高纯级丙烯酸,在国内外均已实现工业化,据报道是采用药品和晶析处理解决的。

11.4 C₄系产品

C₄馏分是含有四个碳原子的烷烃、烯烃、二烯烃和炔烃的混合物,可作为燃料,经分离后也可作为基本有机化工原料。

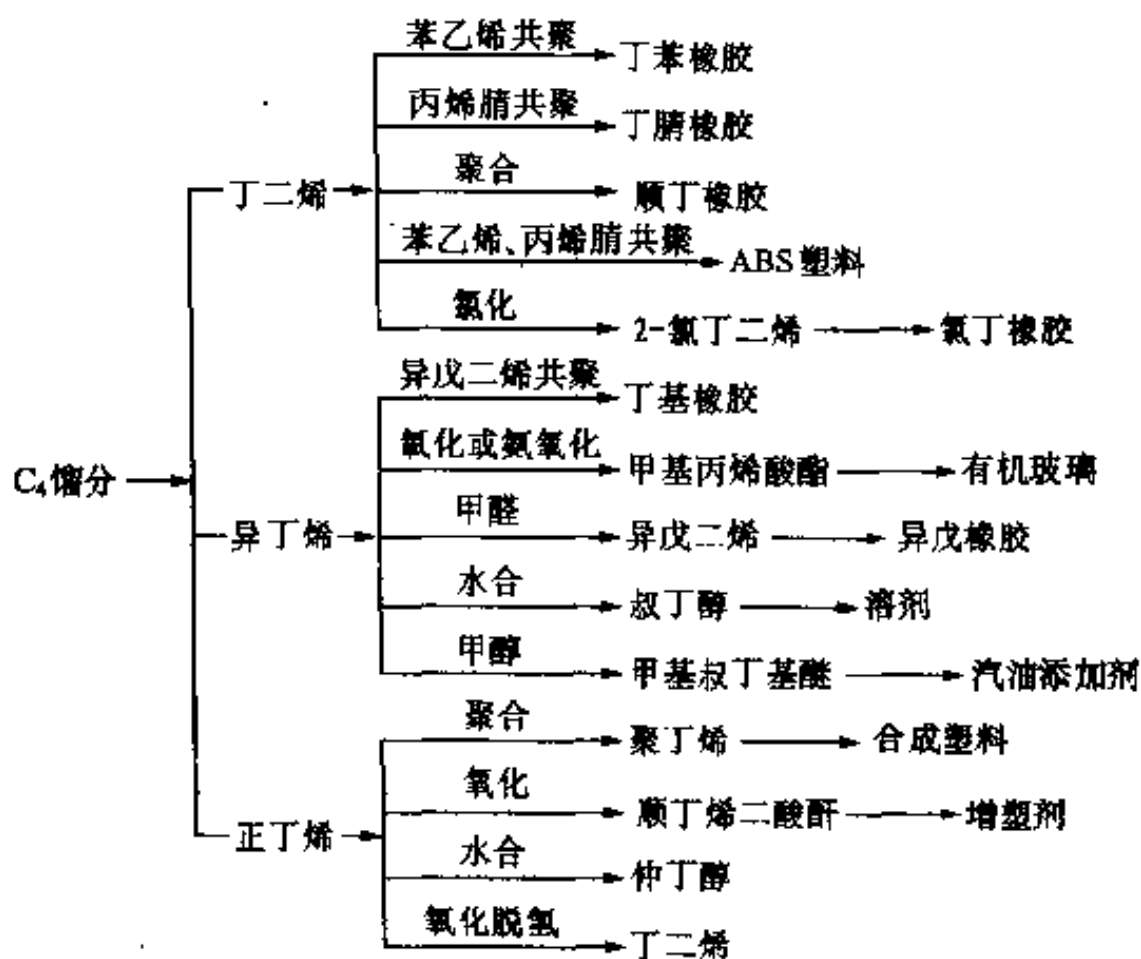


图 11-23 C₄系主要产品

C₄馏分一般来源于天然气、炼厂气及裂解气,主要包括正丁烷、异丁烷、

1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、异丁烯和 1,3-丁二烯等。

炼厂 C_4 以催化裂化所得液态烃中的 C_4 烃为主, 约占液态烃的 60% (质量)。通常催化裂化 C_4 馏分的收率为装置进产量的 6%~8% (质量), 其中 1-丁烯约为 13%。随着石油化学工业的发展, C_4 烯烃的产量越来越大, 如何合理利用 C_4 馏分, 已成为影响乙烯厂及炼油厂的经济效益的一个重要因素。

C_4 馏分的化工利用主要有:

- (1) 用作炼油厂、石油化工厂或一般民用燃料;
- (2) 用于生产烷基化汽油或叠合汽油;
- (3) 用作石油化工原料, 如图 11-23 所示。

目前我国的 C_4 馏分的化工利用尚处于初期阶段, 主要应用为: ① C_4 馏分大部分直接烷基化制烷基化汽油或叠合汽油; ② 生产聚丁烯或聚异丁烯作润滑油添加剂; ③ 1-丁烯和 2-丁烯生产丁二烯作合成橡胶原料; ④ 利用异丁烯生产甲基叔丁基醚; ⑤ 其他, 用于生产仲丁醇和烷基酚。

11.4.1 仲丁醇

正丁烯通过硫酸酯化反应, 然后将反应产物硫酸氢仲丁酯和硫酸二仲丁酯水解, 可制得仲丁醇(2-丁醇)。反应在液相下用 75% 硫酸, 在约 35℃ 下进行, 仲丁醇产率为 85%, 此法适用于原料纯度不高, 且生产规模(10kt/a 以下) 又较小的场合。1984 年已开发成功树脂法直接水合工艺, 建成 60kt/a 的仲丁醇生产装置, 原料纯度应高于 90%。

11.4.2 顺丁烯二酸酐

顺丁烯二酸酐是制造不饱和聚酯树脂、富马酸、润滑油添加剂、农用化学品、1,4-丁二醇等的重要的基本有机化工原料。

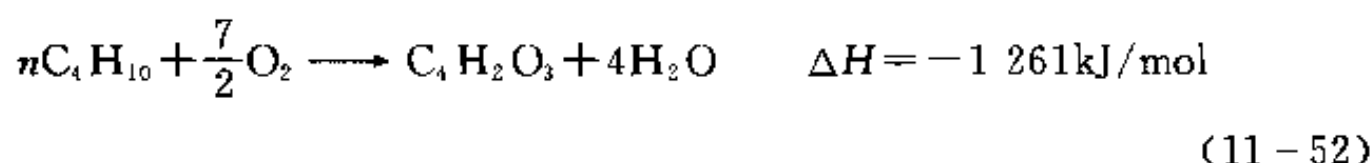
顺丁烯二酸酐原是由苯氧化制得的, 其条件与制造邻苯二甲酸酐时相近。20 世纪 70 年代初, 由于苯价格的提高, 开发了采用正丁烯或正丁烷氧化制取顺丁烯二酸酐的方法。由于正丁烷价廉, 环境污染轻, 正丁烷氧化法得到迅速发展, 虽然目前大部分顺丁烯二酸酐的生产仍以苯为原料, 但是, 新建设的装置正逐步转向以丁烯或正丁烷为原料的工艺路线。至 1993 年正丁烷氧化法已占 59.5%, 而苯氧化法已降至 34.8%。

苯氧化法制顺酐是以 $V_2O_5-MoO_3$ 为主催化剂, 苯与空气通过固定床反应器反应制取的。

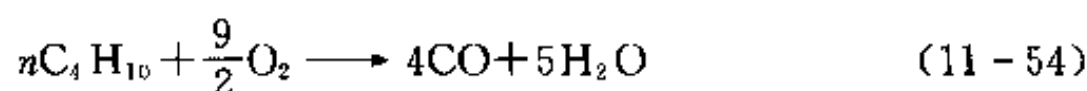
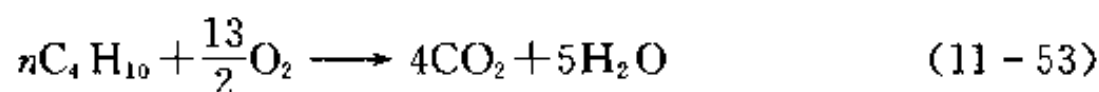
正丁烷氧化法制顺酐的工艺技术有多种, 反应器可为固定床、流化床及移动床, 顺酐的回收与精制工艺可采用水吸收或非水吸收等。我国引进的是 SD 公

司正丁烷固定床氧化工艺。

正丁烷和空气混合物通过 $V_2O_5-P_2O_5$ 系催化剂气相氧化生成顺酐, 反应式如下:



副反应



如果采用固定床氧化工艺, 如 SD 法, 固定床反应器比较定型, 但因催化剂床层有热点, 温度控制难以优化。同时原料中正丁烷浓度低, 一般应控制在爆炸极限外, 如 $nC_4^0 \leq 1.86\%$ (体积), 正丁烯浓度为 $1 \sim 1.5\%$ (体积), 故生产能力较低。

流化床氧化工艺的特点是反应物料中正丁烷浓度高, 可以在正丁烷爆炸极限 ($1.86\% \sim 8.41\%$ (体积)) 的浓度范围内操作。因此反应生成的顺酐浓度高, 动力消耗低, 后处理工艺也较经济, 所以正丁烷流化床氧化工艺被广泛采用, 尤其是 ALMA 流化床技术, 其后处理采用非水溶剂吸收新工艺, 被认为是最先进的, 最大装置规模为 50 kt/a 。

11.4.3 甲基丙烯酸甲酯

11.4.3.1 概述

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 是生产均聚物聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, 称为有机玻璃) 的单体, PMMA 是一种广泛应用于航空、仪表、机电等领域的材料之一。MBS 树脂是 MMA-丁二烯-苯乙烯三元共聚物, 该树脂作为 PVC 树脂的抗冲改性剂。

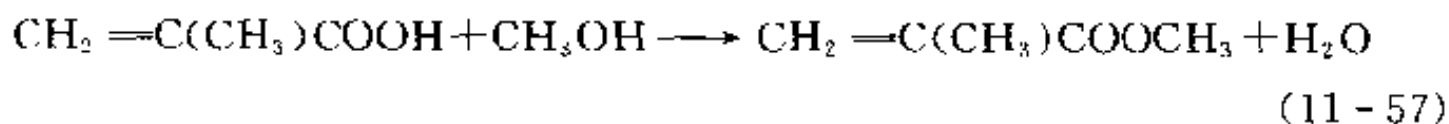
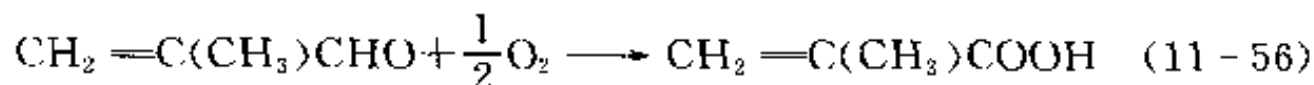
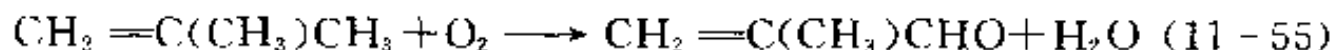
甲基丙烯酸甲酯的主要生产方法有: ① 丙酮氰醇法; ② 异丁烯两步气相直接氧化法。丙酮氰醇法是丙酮与氢氰酸在碱性催化剂作用下生成丙酮氰醇, 然后与硫酸进行酰胺化反应, 生成甲基丙烯酰胺的硫酸盐, 经水解, 甲醇酯化得甲基丙烯酸甲酯。这一传统的生产方法, 主要缺点是使用剧毒化学品氢氰酸, 对环境带来较大危害。因此开发了异丁烯两步气相直接氧化法生产 MMA, 并实现了工业化。

我国主要是采用丙酮氰醇法生产, 生产规模小, 污染严重。在此介绍异丁烯氧化法。

11.4.3.2 异丁烯两步气相直接氧化法

1) 基本原理

以异丁烯为原料,两段气相催化氧化生成甲基丙烯酸中,一段氧化生成甲基丙烯醛(MAL),MAL进一步在第二段氧化生成甲基丙烯酸(MAA),MAA经分离提纯后与甲醇酯化制得MMA,反应式如下:



异丁烯一段氧化催化剂体系为Mo-W-Bi为主体,添加Fe、Co等过渡金属,并加入碱金属或碱土金属组成含多种元素的复合氧化物催化体系。二段氧化催化剂采用P-Mo-V系杂多酸,并加入过渡金属和碱金属,以改进制备方法。

在异丁烯原料气组成为4%~8%(mol),水蒸气5%~40%(mol),O₂/异丁烯摩尔比为2~4,反应温度300℃~400℃,异丁烯转化率大于95%,(MAA+MAL)单程收率82%~87%;然后在第二段催化剂,反应温度270℃~350℃,MAL转化率70%~90%,MAA选择性80%~85%。

2) 工艺流程

异丁烯两步气相直接氧化制MMA的典型工艺流程如图11-24所示。异丁烯、空气、水蒸气、惰性气体混合后,进入第一段反应器,氧化生成MAL,第一段反应器生成的气体产物急冷至第二段反应器入口温度后,直接进入第二段反应器,MAL氧化生成MAA。反应产物经急冷后,MAA和MAL分别在MAA吸收塔和MAL吸收塔用水吸收,形成MAA水溶液和MAL水溶液。MAL水溶液送汽提塔,将汽提的MAL循环返回第二段反应器。从MAL吸收塔排出的废气送焚烧炉处理,部分焚烧炉排气(惰性气体)和原料气混合进入第一反应器,以减少原料气中水蒸气的用量。

MAA水溶液需用有机溶剂进行萃取分离,萃取剂为乙酸丁酯、甲苯等,萃取液在溶剂分离塔蒸出部分溶剂,塔底则为MAA与溶剂的混合液,然后在酯化塔中与甲醇进行液相酯化催化。酯化反应产物送粗酯洗涤塔,经水洗除去甲醇后,然后精制可获得高纯度MMA。

11.5 芳烃系产品

芳烃,尤其是苯、甲苯、二甲苯是石油化工重要原料,芳烃的主要产品如图

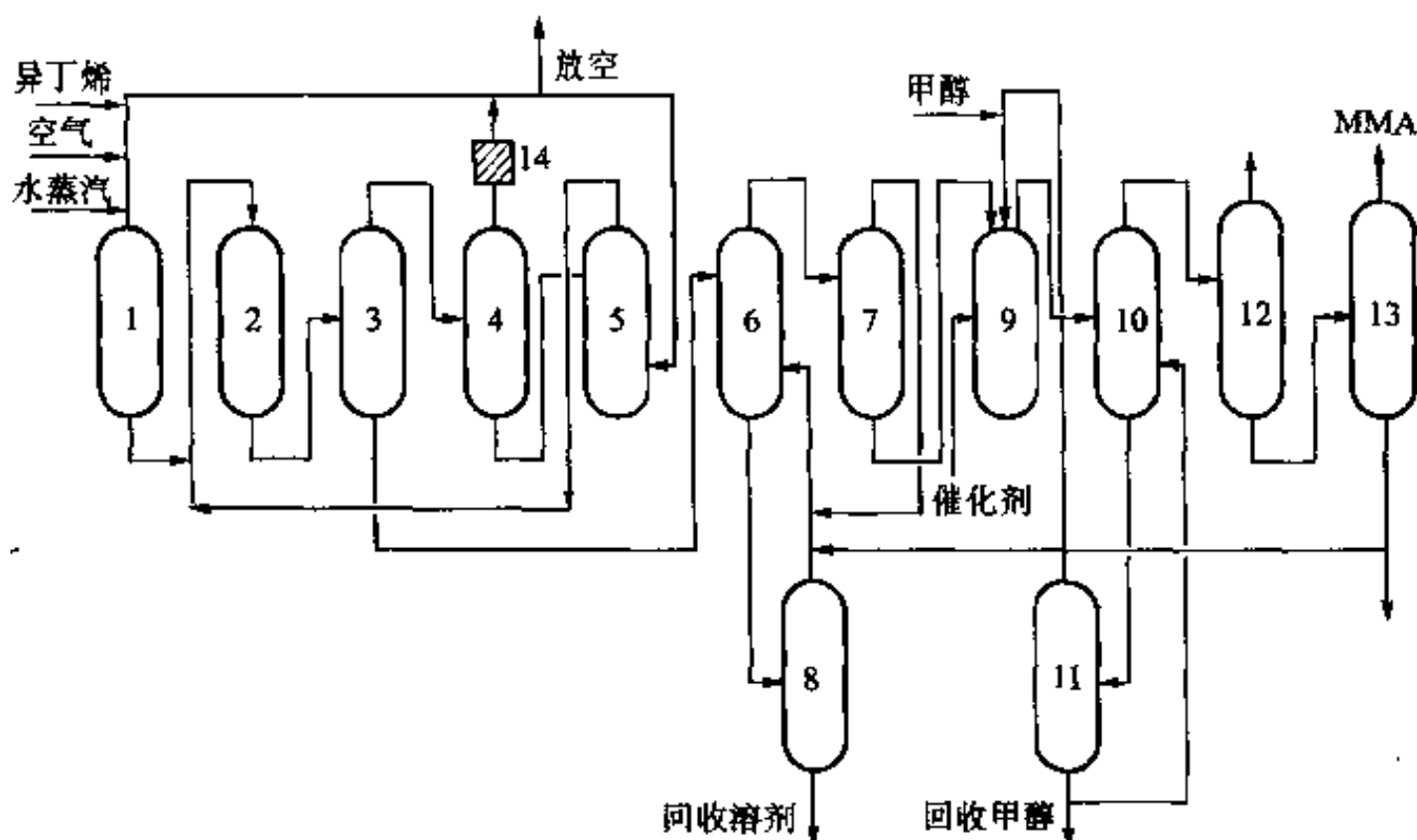


图 11-24 日本甲基丙烯酸单体公司 MMA 生产工艺流程

1—第一反应器;2—第二反应器;3—MAA 水吸收塔;4—MAL 水吸收塔;
5—MAL 汽提塔;6—MAA 抽提塔;7—溶剂分离塔;8—溶剂回收塔;9—酯化塔;
10—MMA 抽提塔;11—甲醇回收塔;12—轻组分汽提塔;13—MMA 精制塔;14—焚烧炉

11-25 所示。

11.5.1 苯乙烯

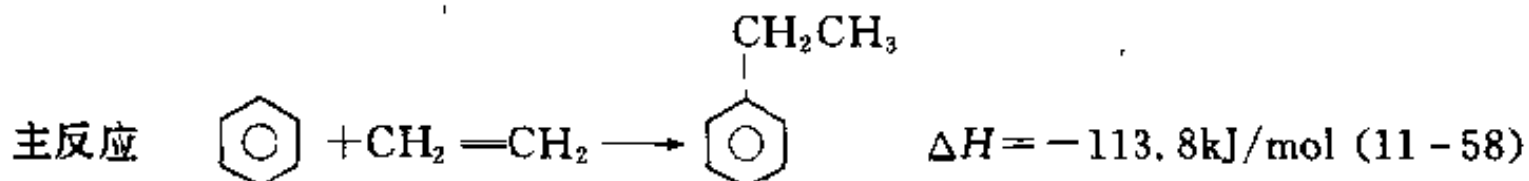
苯乙烯是一种产量高的基本化工产品,是生产热塑性塑料的重要单体,主要用于聚合物,特别是用于生产聚苯乙烯、ABS 及 AS 塑料、丁苯橡胶。

苯乙烯的生产方法很多,目前工业上主要采用乙苯脱氢法,约占 90%,其次为共氧化法,苯乙烯联产环氧丙烷。

乙苯脱氢法生产过程主要包括:① 乙苯生产;② 乙苯脱氢。

11.5.1.1 乙苯生产

乙苯除从 C₈ 芳烃馏分分离得到部分外,大部分是用乙烯与苯进行烷基化反应生产的,烷基化反应如下:



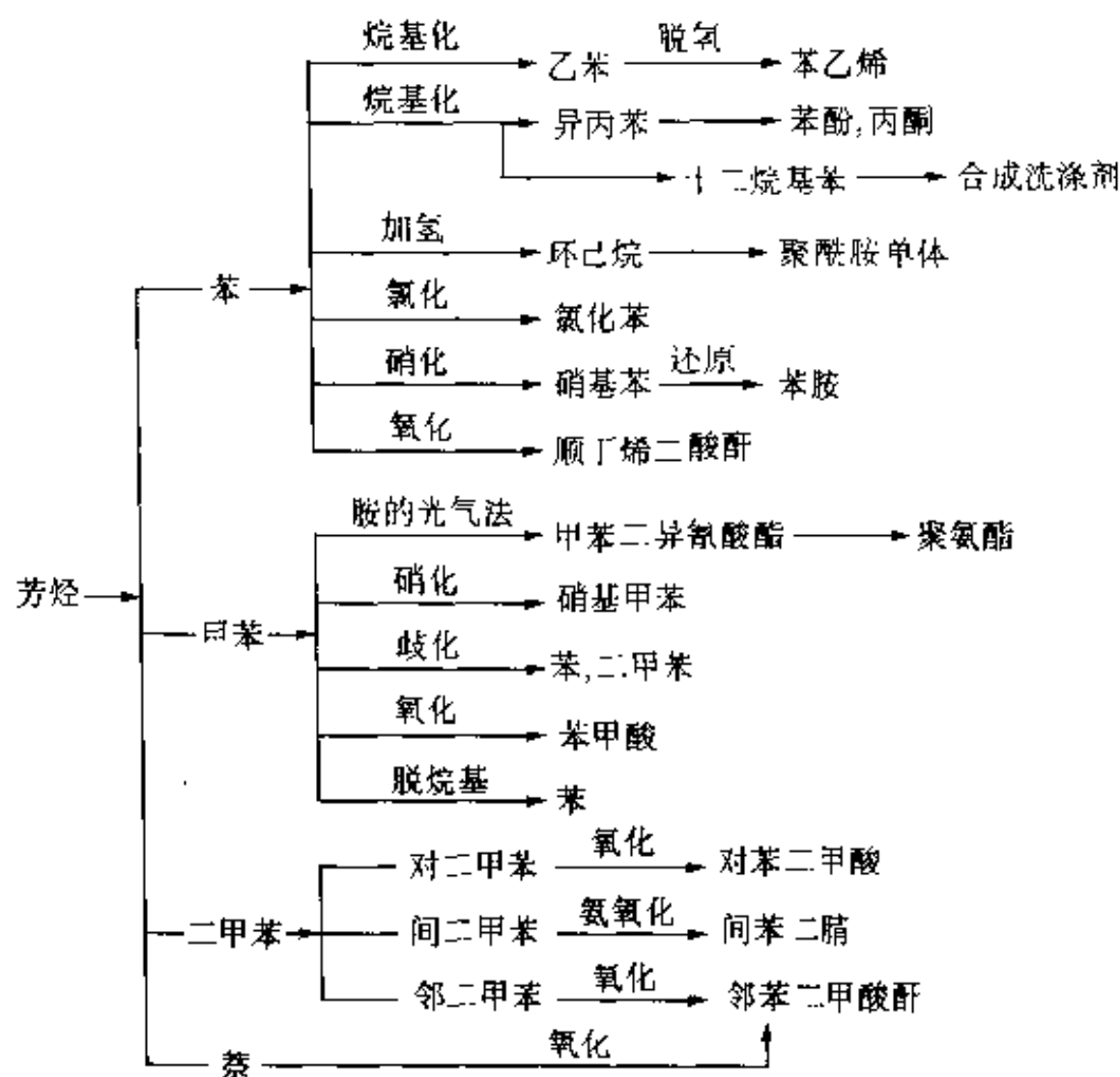
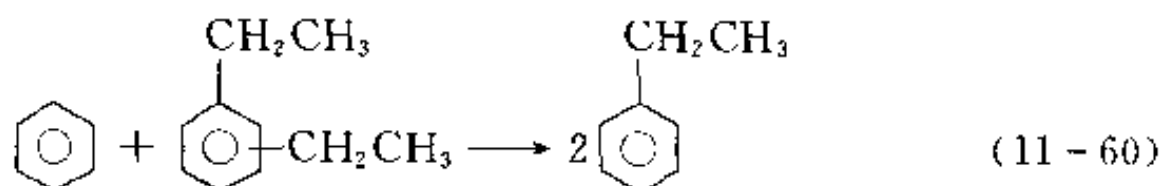
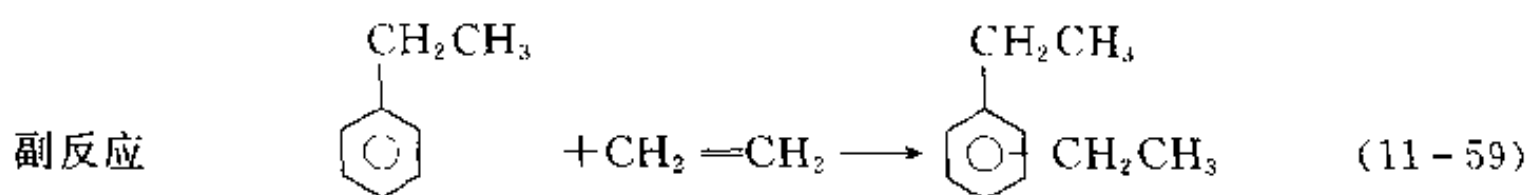


图 11-25 芳烃系主要产品



1) 液相烷基化法

(1) 传统烷基化工艺 早期传统的烷基化工艺是采用三氯化铝催化剂,在 95°C 、 $0.1\sim 0.15\text{MPa}$ 下,乙烯与苯或多乙苯进行烷基化反应,原料乙烯与苯的摩尔比为 $0.6:1$,苯的转化率为 $52\%\sim 55\%$,反应后物料用澄清法分离出催化剂,并循环使用。反应混合物经蒸馏分离可得苯、乙苯和多乙苯。一般反应混合物的组成大约为: 45% 苯, 37% 乙苯, 15% 二乙基苯, 2% 多乙基苯和 1% 焦油状残渣。传统烷基化工艺由于乙苯收率低,三废多,腐蚀严重,因此开发了高温烷基化的新工艺。

(2) 高温均相烷基化新工艺 如图 11-26 所示,在加压,反应温度 $140^\circ\text{C}\sim$

200℃下进行反应,有利于提高反应的收率。与传统烷基化工艺相比,催化剂用量降为1/5,废水量降为1/70,因此本工艺不再采用催化剂循环使用,反应后直接用水和碱处理。

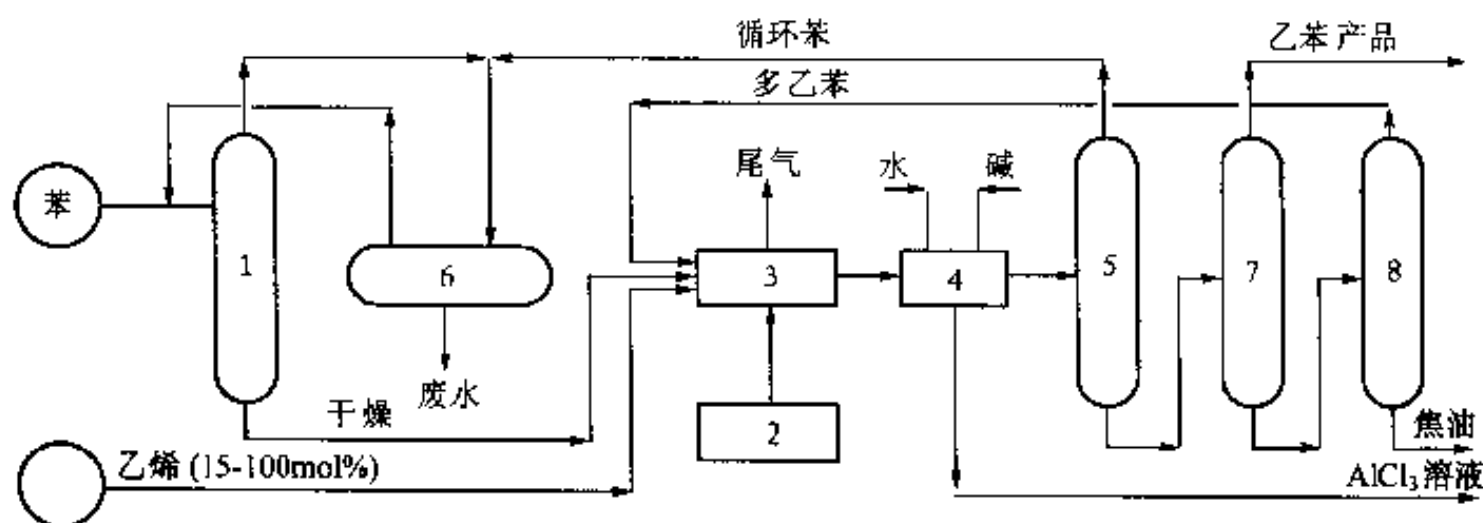


图 11-26 孟山都/鲁姆斯公司乙苯生产工艺流程

1—苯干燥塔;2—催化剂制备装置;3—烷基化设置;4—洗涤器;
5—苯回收塔;6—分离槽;7—乙苯塔;8—多乙苯回收塔

从乙苯生产的热力学平衡图可知,乙烯与苯最适宜的摩尔比是0.9左右。但由于容易发生多烷基化反应,因此在工业生产中乙烯/苯的摩尔比为0.35~0.55,以提高选择性。由于苯过量,所以需循环使用,其次即使生成了多乙苯,也可利用多乙苯与苯在反应器中反应生成乙苯,以增加乙苯的产率。所以多乙苯也循环返回至反应器,这样就可抑制多乙苯的生成。

由于催化剂腐蚀,反应器通常采用耐腐蚀设备如搪瓷反应釜或塔等。反应中所用的苯应干燥至 $30\mu\text{g/g}$ 左右,以免影响催化剂活性。催化剂通常采用HCl使之活化,同时添加氯乙烷, BF_3 , FeCl_3 等作为路易斯酸起助催化作用。

2) 气相烷基化法

1980年沸石催化剂发现后,气相法乙苯生产取得了满意的结果。如图11-27所示,莫比尔-巴杰尔过程采用ZSM-5沸石催化剂,反应温度 $400^\circ\text{C}\sim 460^\circ\text{C}$,反应压力 $1.4\sim 2.8\text{MPa}$,苯/乙烯=5~20。此工艺过程乙苯收率高,ZSM-5催化剂,乙苯收率98%,催化剂无腐蚀,并能再生,无废催化剂处理问题。

新鲜苯经预分馏后与乙烯和多乙基苯混合进入固定床反应器反应,反应器为2只,可交替使用,反应后物料先在预处理塔和苯回收塔回收苯,循环返回反应器。然后进入乙苯塔得乙苯,最后在多乙苯塔回收多乙苯循环返回反应器。

11.5.1.2 乙苯脱氢

乙苯的直接催化脱氢反应是生产苯乙烯的主要方法,反应式为:

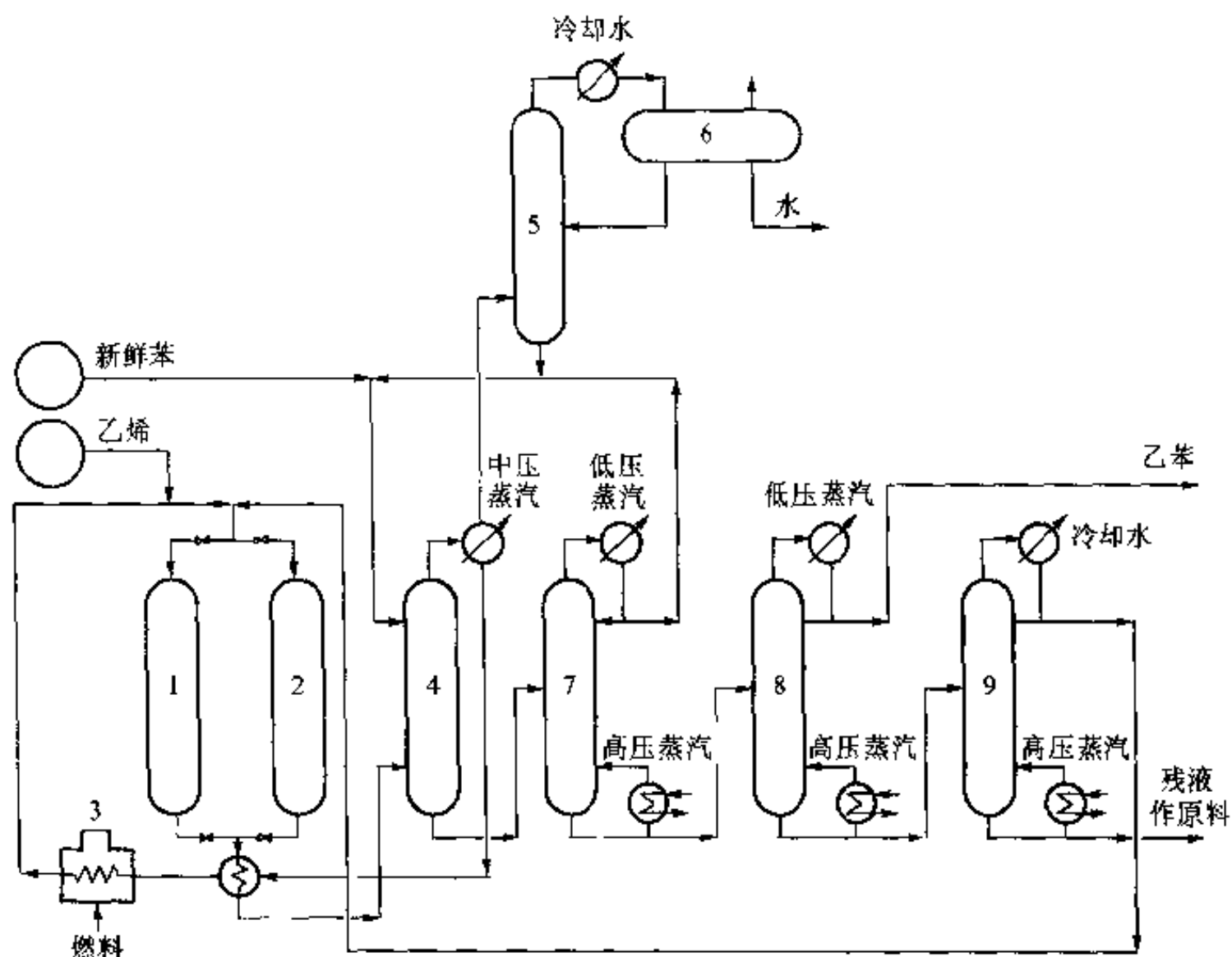
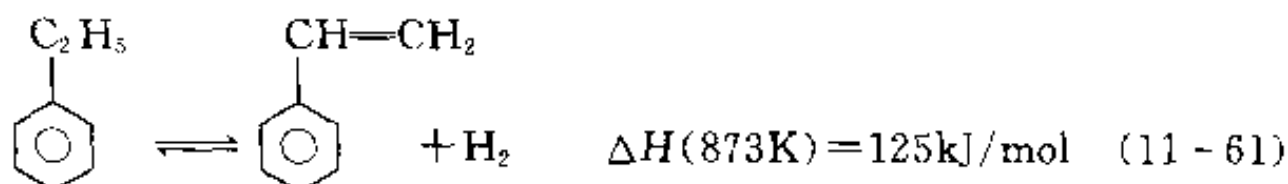
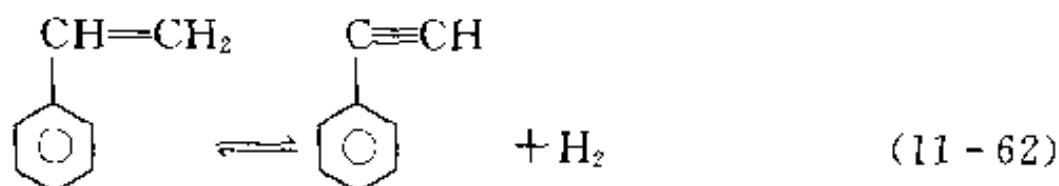


图 11-27 Mobil/Badger 乙苯生产工艺流程

1,2—反应器;3—加热炉;4—预分馏塔;5—尾气洗涤塔;
6—气液分离器;7—苯回收塔;8—乙苯回收塔;9—多乙苯回收塔

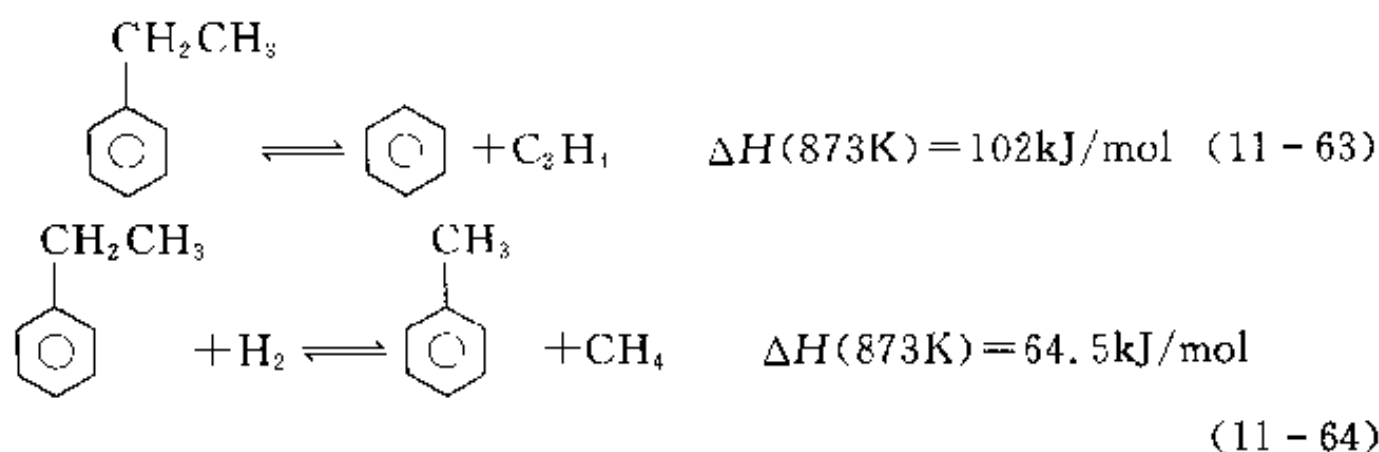


此反应是摩尔数增加的反应,为提高乙苯的转化率,工业上一般采用惰性气体(水蒸气)稀释的方法,以降低反应物中苯乙烯的分压,同时作为一种加热介质,供给反应所需吸收的热量。从反应的热力学分析,反应应在 500°C 以上温度下进行,由于反应是吸热的,反应温度提高,有利于乙苯脱氢转化为苯乙烯。但反应温度高于 700°C 以上,苯乙烯就会脱氢生成苯乙炔:



所以反应温度应控制在 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 范围内。

此外,还有乙苯生成苯和甲苯的两个主要平行副反应:



以上两个副反应的平衡常数大于乙苯脱氢生成苯乙烯的平衡常数,因此,如果只是从热力学分析看,乙苯脱氢生产苯乙烯的可能性确实不大,所以要采用高选择性的催化剂,增加主反应的反应速度,反应是可以实现的。

乙苯脱氢工艺中主要关键技术为:① 脱氢催化剂;② 反应器;③ 苯乙烯精制。

1) 催化剂

催化剂与脱氢过程的经济性有极大关系,常用的催化剂有氧化铁系和氧化锌系,其中以氧化铁系应用较广。为了提高催化剂的转化率和选择性,常采用的方法有:

(1) 选择助催化剂。早期 Shell 公司开发了为世界广泛采用的以钾、铬为助催化剂的铁系催化剂 Shell 105($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3$),可使乙苯转化率达 60%,选择性为 87%,后经通过各种组分的助催化剂进行试验,性能有了明显的改进,至今转化率可达 60%~70%,选择性最高可达 95%。国内使用的也是氧化铁系催化剂,如 GS-01、GS-02,其转化率和选择性已达国际水平。

(2) 改变催化剂的粒度,以提高催化剂的选择性。试验表明,催化剂的粒度影响乙苯脱氢的反应速率,且脱氢反应的选择性随粒度增大而降低。由化学反应机理可知,主反应受内扩散的影响比较严重,而副反应受内扩散的影响较小,所以工业上采用较小颗粒度的催化剂,同时进行高温焙烧,减少催化剂的微孔结构。

(3) 改进催化剂的使用方法。在多段反应器中装填不同的催化剂,例如进口段装填高选择性、低活性催化剂;出口段装填高活性、低选择性催化剂,以提高苯乙烯的收率。

2) 反应器

乙苯脱氢过程主要有绝热过程和等温过程两种类型。绝热过程应用固定床绝热反应器,由乙苯和过热蒸汽混合进入反应器,由过热蒸汽来提供反应热。等温过程应用列管式固定床反应器,由管外循环气体来提供反应热。

当使用绝热反应器时,随着气体通过催化剂床层时,由于反应吸热使气体的温度下降。为了使反应器出口的温度足够高,以达到满意的转化率,进入反应器的气体必须具有较高的温度,一般是用 $520^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 的乙苯和 720°C 的蒸汽以 2.6kg 蒸汽/ kg 乙苯的比例进入反应器,混合物的温度约为 650°C ,离开反应器的气体约为 590°C ,在反应器末层的进口段处,由于高温使相当数量的乙苯裂化为苯和甲苯,它们的生成量分别占 3% 和 5% 左右。转化率为 40% 时,苯乙烯的产率为 $88\%\sim 91\%$ 。为了防止聚合,反应产物应迅速冷却,在温度降低到 100°C 时,首先是焦油状物,然后是苯乙烯和未反应的乙苯依次冷凝。采用新型催化剂,已可使乙苯转化率达到 $60\%\sim 65\%$,苯乙烯的选择性为 90% 以上。

用列管式反应器时,可以沿着反应器床层对温度进行更好的控制,因而可使乙苯裂化减少到最小。在转化率为 40% 时,产率约为 93% 。然而,因列管式反应器比绝热反应器的投资高得多,虽然它的产率高,但这个优点却被投资高的缺点所抵消。因此,最常用的还是绝热反应器。

近年来乙苯脱氢反应器已有很多改进,例如径向式固定床反应器(由中心向圆筒壁流动),多段径向式固定床反应器及双蒸汽两段绝热式固定床反应器(各段进口处均与蒸汽混合)等。

3) 苯乙烯精制

苯乙烯精制中,由于① 苯乙烯与乙苯的沸点接近,分别为 145.2°C 和 136.2°C ;② 在高温下苯乙烯容易聚合,因此分离过程所需的塔板数至少 70 块(苯乙烯与乙苯分离),同时精馏中除需加入阻聚剂特丁基邻苯二酚,以抑制聚合外,还需用减压蒸馏的方法,使塔釜温度低于 100°C 以下,以减少聚合。工业上是采用筛板塔进行分离的,因塔板的压降小,塔釜温度易于达到要求。一般经四塔精馏,可得到 99.8% 的聚合级苯乙烯。

近年来,由于规整填料的出现,各工厂逐渐将原有的筛板塔改为新型的填料塔,如采用 Intalox 填料或 Mellapak 填料,乙苯-苯乙烯蒸馏塔的塔釜温度由原先的 106°C 降为 83°C ,塔釜压力由 41.2kPa 降为 18.3kPa ,所以新型填料塔的处理能力增加,苯乙烯的损失显著减少,聚合物也随之减少。

11.5.2 苯酚

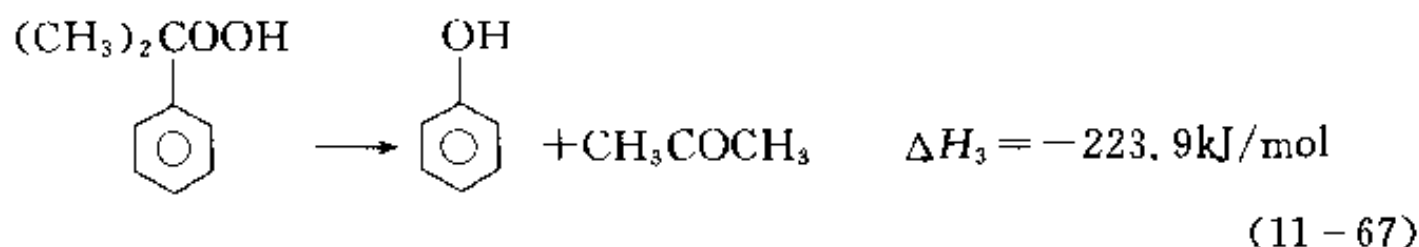
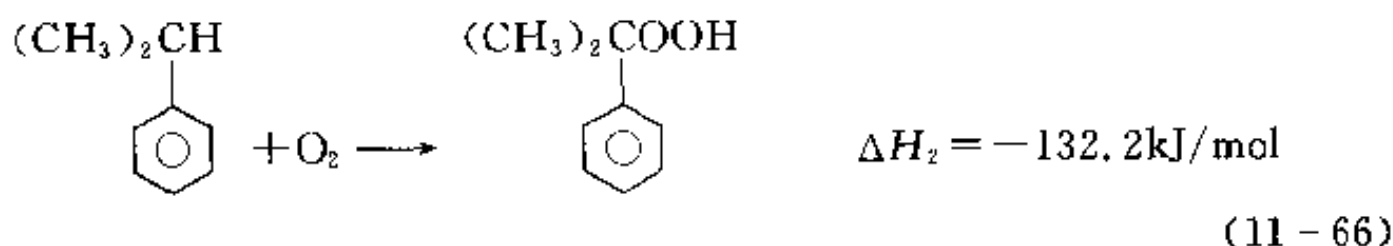
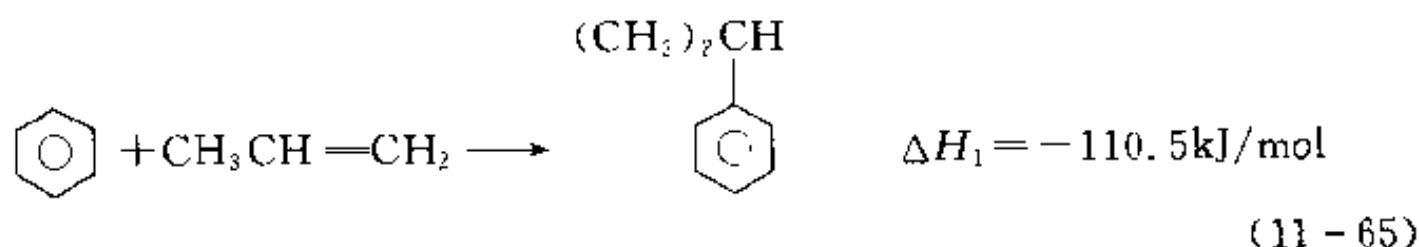
苯酚是重要的有机化工原料,主要用于生产酚醛树脂,环己醇,双酚 A,烷基酚及苯胺等。

苯酚是苯的主要衍生物之一。除由煤焦油、焦炉排出废水、石油裂解厂废水及裂解汽油的减洗液中得到外,主要是由合成法制取的。苯酚的生产方法有磺化法,氯苯水解法等,由于环境污染严重,所以国内外目前主要采用异丙苯法

生产。

11.5.2.1 基本原理

异丙苯法的生产过程为：① 由苯和丙烯烷基化制取异丙苯；② 异丙苯氧化成过氧化氢异丙苯；③ 过氧化氢异丙苯分解为苯酚和丙酮。反应式如下：



由此可见，异丙苯法生产苯酚的特点为：

(1) 从原料至最终产品需经过三步化学反应，因此在生产苯酚的各种方法中，此法的流程最长。

(2) 在一个生产中，可以得到两种用途广泛的基本有机化工原料。

上述两个特点决定了工业装置必须具有相当大的规模才能确保较好的经济效益；目前国外生产装置的规模均在 100kt 以上，甚至 220kt。

(3) 生产过程中过氧化氢异丙苯(CHP)是一种不稳定的过氧化物，遇热、酸、碱，甚至铁锈均能使之分解，并且在分解中还会放出大量热量使系统中温度上升而引起爆炸，因此装置的安全运行就成为衡量异丙苯生产苯酚的技术水平的必要条件之一。

11.5.2.2 工艺过程

异丙苯法生产苯酚过程如图 11-28 所示。

1) 异丙苯的生产

异丙苯是由丙烯和苯的丙基化反应而制取的，反应在液相或气相中进行。

液相法(SD法)是以三氯化铝的络合物为催化剂，在反应温度 80℃~90℃，常压下进行烷基化的。丙烯与苯的摩尔比为 0.3~0.45，由于多烷基苯可转化为异丙苯，所以收率较气相法略高。国内异丙苯生产装置主要采用此技术。

气相法(UOP法)是由固体磷酸为催化剂，在 200℃~250℃、2~3.5MPa 下

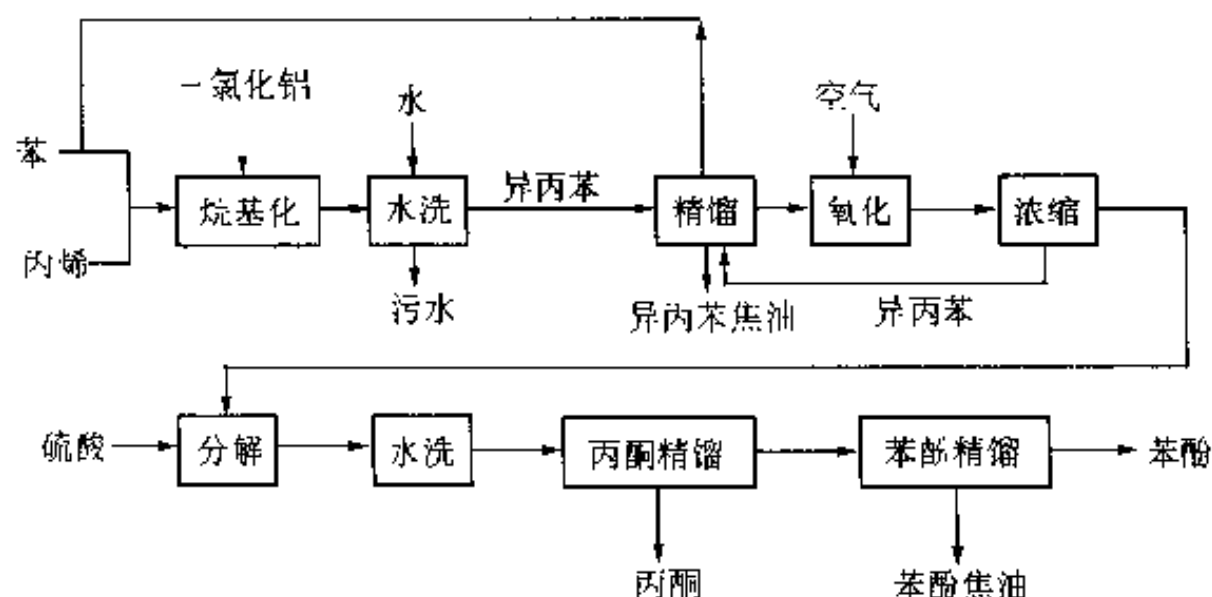


图 11-28 异丙苯法生产苯酚过程示意图

进行烷基化的，苯与丙烯的摩尔比为 8~10，丙烷与丙烯的摩尔比为 1~2。因此采用丙烯-丙烷馏分，丙烷不影响反应。气相法流程简单，基本没有腐蚀和污水，但国内所建装置较少。

目前这两种方法并存，气相法略占优势。

2) 异丙苯的氧化

异丙苯的氧化反应是在 95℃~110℃ 液相中进行的。由于反应是强放热的，因此应及时移去反应热，控制反应温度及生成物浓度。一般转化率控制在 30% 左右，相应的氧化液中过氧化氢异丙苯的浓度为 25%~30%。为了防止在氧化反应阶段过氧化氢异丙苯的分解，在氧化阶段一定要避免酸性物质的存在。因此，在氧化过程中要加入稀的碳酸钠溶液，以中和可能产生的任何酸性副产物，使溶液的 pH 值保持在 8.5~10.5 范围内。

氧化反应常用空气为氧化剂，空气用量一般只需满足氧化反应的需要量，压力为 0.4~0.5MPa。在实际生产时，氧化尾气中氧含量大致保持在 5% 左右。

异丙苯氧化反应中液相停留时间为 3~4h，因此反应是在 3~5 个串联的搅拌反应器或塔式反应器中完成的。用串联的反应器时，第一个反应器的温度为 110℃，最后一个反应器的温度为 90℃，异丙苯的转化率为 85%~95%。

反应的产物中除过氧化氢异丙苯外，还有甲醇、甲醛、苯酚、丙酮等副产物，用减压蒸馏的方法除去异丙苯，将氧化产物浓缩至过氧化氢异丙苯约为 80%~90%。回收的异丙苯再循环返回到反应器中。

3) 过氧化氢异丙苯的分解

过氧化氢异丙苯在 60℃~80℃，用稀硫酸(10%~25%)或磺酸型树脂而分解为苯酚和丙酮，此外还生成二甲基苯甲醇、 α -甲基苯乙烯、苯丙酮及副产物生成的有机酸。分解反应是一个放热很大的快速反应，在反应中用大量的冷反应

产物来稀释过氧化物,它起溶剂和缓和剂作用。苯酚和丙酮的选择性(以异丙苯计)约为91%。每生产1t苯酚可得到0.6t丙酮,因此过程的经济性在很大程度上取决于丙酮的价格。

本过程中氧化和分解都是放热过程,必须注意防止超出正常的工艺条件,否则将引起过氧化氢异丙苯自发的热分解而引起爆炸的危险,因此生产中必须注意安全。

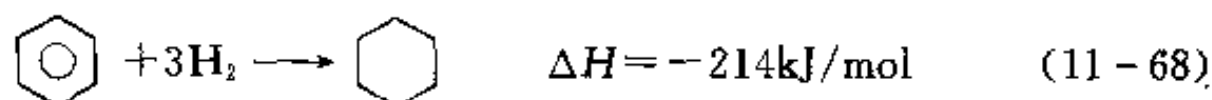
11.5.3 环己烷和己二酸

环己烷主要通过环己酮中间体,用于生产己二酸、己二胺和 ϵ -己丙酰胺,以作为生产聚酰胺的原料。

以苯为原料,生产己二酸的过程包括:①苯加氢;②环己烷的氧化;③环己醇和环己酮“混合油”的氧化。

11.5.3.1 苯加氢

苯加氢制取环己烷是苯的重要用途之一。环己烷存在于石油中,有丰富的来源,但由于在石油馏分中存在一些沸点与环己烷相近或接近的其他烃,如苯、二甲基戊烷、三甲基丁烷等。因此,用精馏方法从粗汽油馏分中精馏分离得到的环己烷纯度只有85%,而要生产高纯度的环己烷,这种分离既困难又贵。因此,工业上除采用甲基环戊烷异构外,大部分的环己烷是由苯加氢制取的,其反应式如下:



对苯加氢过程,低温和高压是有利于提高苯转化为环己烷的平衡转化率。事实上,在200℃左右,就可达到适宜的反应速度,而且在此温度下仅要求中等压力就能达到几乎完全转化。此外,正确地选择催化剂和反应条件,实际上可以得到定量的产率,这样,采用此法生产的环己烷非常纯,这用其他方法是难得的。

加氢关键在于确保苯完全加氢的同时,及时移去反应热,控制反应温度和停留时间,限制环己烷异构成甲基环戊烷。加氢的方法可分为液相和气相两种方法,镍和铂金属都可作为催化剂,一般要求原料苯的含硫量在1 $\mu\text{g/g}$ 以下。加氢过程通常分为二段,第一段转化率为95%,在第二段进行完全加氢,采用这种方法,残留的苯和甲基环戊烷可以降低到100 $\mu\text{g/g}$ 以下。

IFP法是由法国石油研究所开发的悬浮液相加氢法,是建有的环己烷装置最多的生产方法,我国也已引进了此装置。

苯加氢生产环己烷工艺流程如图11-29所示。加氢是在液相中进行的,主反应器内装有催化剂及环己烷的悬浮液,反应热通过热交换器除去。为此,用一台循环泵使催化剂悬浮液迅速通过外部换热器,然后返回反应器,同时这种操作

也使催化剂保持悬浮状态。苯与循环氢、补充氢不经预热直接进入主反应器,在 $180^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$,压力约 3MPa ,使主反应器出口处的氢分压为 0.6MPa 。产品呈气相从反应器分出。为了使从反应器出来的产品气流中苯的含量低,在反应混合物中,苯的浓度一定要低,即反应的转化率一定要高。因为反应对苯是零级的,所以不必用过大的反应器就能达到高的转化率。由于苯很强地被吸附在催化剂上,所以苯的浓度不影响反应速度。

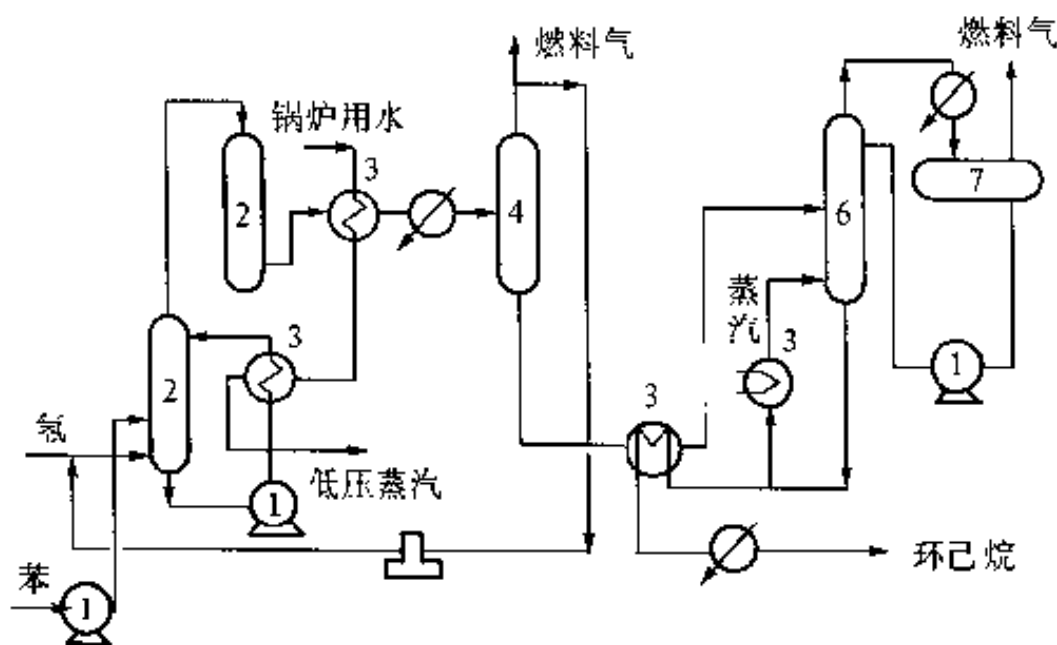


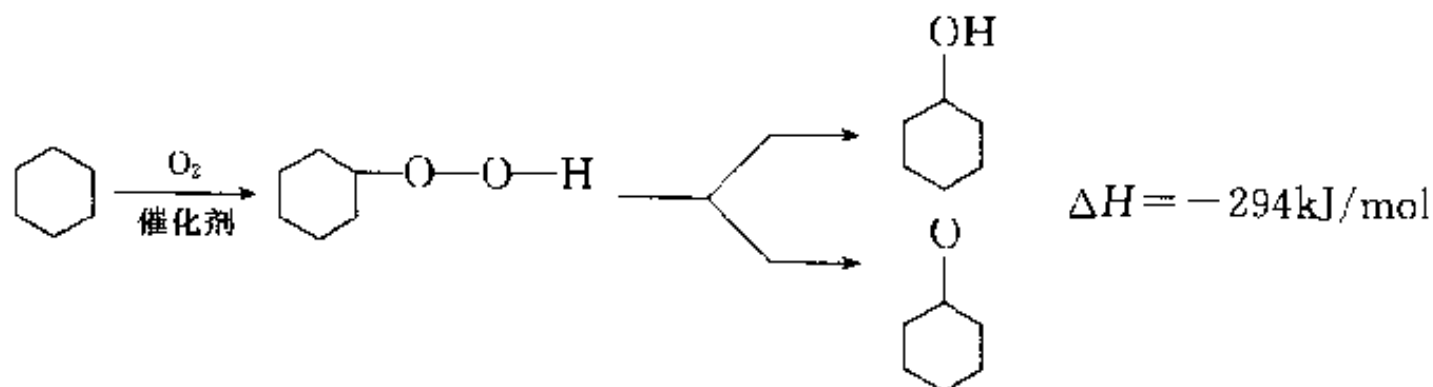
图 11-29 IFP 法苯加氢流程图

1—泵;2—反应器;3—换热器;4—分离塔;5—压缩机;
6—稳定塔;7—气液分离器

来自主反应的气流,仍含有少量的苯(低于 5%),将其通过第二个反应器。第二个反应器为固定床,也用镍催化剂,在 $190^{\circ}\text{C}\sim 210^{\circ}\text{C}$,气相通过镍催化剂床层完成加氢反应。然后将产品通过分离系统,除去氢及与氢一起被带入的低沸物如甲烷等,所得的环己烷纯度约为 99.6% 。

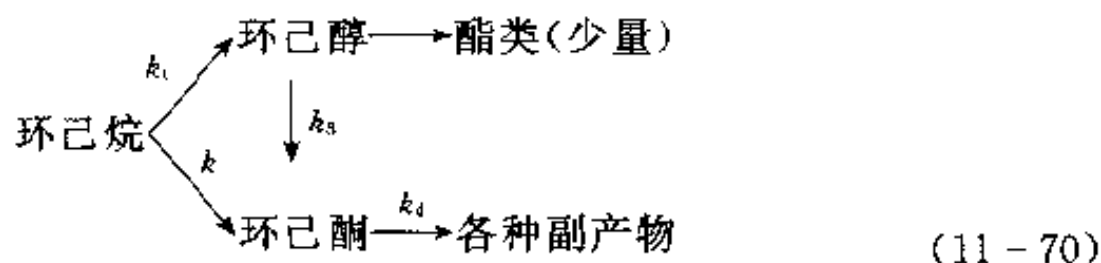
11.5.3.2 环己烷的氧化

环己烷空气氧化属于自由基反应机理,它的反应历程是相当复杂的。反应中形成的环己基过氧化氢借热分解作用生成环己醇和环己酮的混合物,其反应为:



(11-69)

环己烷氧化反应是用空气为氧化剂,锰或钴的环烷酸盐为催化剂,温度为 $125^{\circ}\text{C}\sim 165^{\circ}\text{C}$,压力为 $0.8\sim 1.5\text{MPa}$,在液相中进行的。工业上通常采用三个串联的反应器组来进行氧化反应,其中环己醇还能再氧化成环己酮,并进一步氧化得到酮基过氧化物,然后经一系列的复杂反应生成各种副产物,如生成少量的己二酸、戊二酸、丁二酸,并常以环己酯的形式出现。这些反应的关系可用下式表示:



式中, $k_1/k_2=3.7$; $k_3/k_1=1.4$; $k_4/k_1=24$; $k_1/k_2=66$ 。

由此说明:① 环己烷的氧化速度要比中间产物的氧化速度慢得多;② 大部分环己酮是通过环己醇的阶段形成的;③ 各种副产物主要由环己酮生成。为了达到所希望的环己醇和环己酮的产率,环己烷的转化率控制在 $10\%\sim 12\%$,以使醇、酮的选择性提高到 $80\%\sim 85\%$,并使产物的进一步氧化减少到最小。未反应的环己烷经精馏后返回反应器进行氧化,氧化中产生的酸用碱液除去,同时将酯水解,精馏所得的环己醇和环己酮的比率为 $1:1\sim 2:1$,纯度为 99.5% 。

在硼酸存在下进行氧化,是提高收率的一项改进。过程如图 11-30 所示。在这种情况下得到的氧化产物是硼酸环己酯与一些环己酮及游离的环己醇的混合物。由于反应途径发生变化,硼酸环己酯 $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{B}]$ 不易被氧化,在系统中也不进一步发生反应,所以产率提高了。

反应产物用水处理,使硼酸环己酯水解,从含水物质中分离出有机产物,经蒸馏分出环己醇和环己酮的混合物,从水相中回收硼酸并循环使用。在 10% 转化率的情况下,所获得的产率为 $90\%\sim 95\%$,环己醇与环己酮的比率为 $5:1\sim 10:1$ 。

过程的复杂性在某种程度上抵消了这种方法产率高的优点,所以两种方法都被使用。

11.5.3.3 己二酸

将环己醇与环己酮的混合物进一步氧化,制取己二酸:



氧化反应可采用以下两种方法:

(1) 硝酸法 以偏矾酸铵-硝酸铜为催化剂, 60% 硝酸氧化环己醇与环己酮的混合物,由于催化剂可以抑制进一步氧化生成低级羧酸,选择性可达 96% ,反应温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$, $0.1\sim 0.4\text{MPa}$ 。氧化过程主要副反应是生成戊二酸和丁二酸,生成量分别为己二酸的 6% 和 2% 。硝酸氧化反应是强放热反应,反应器

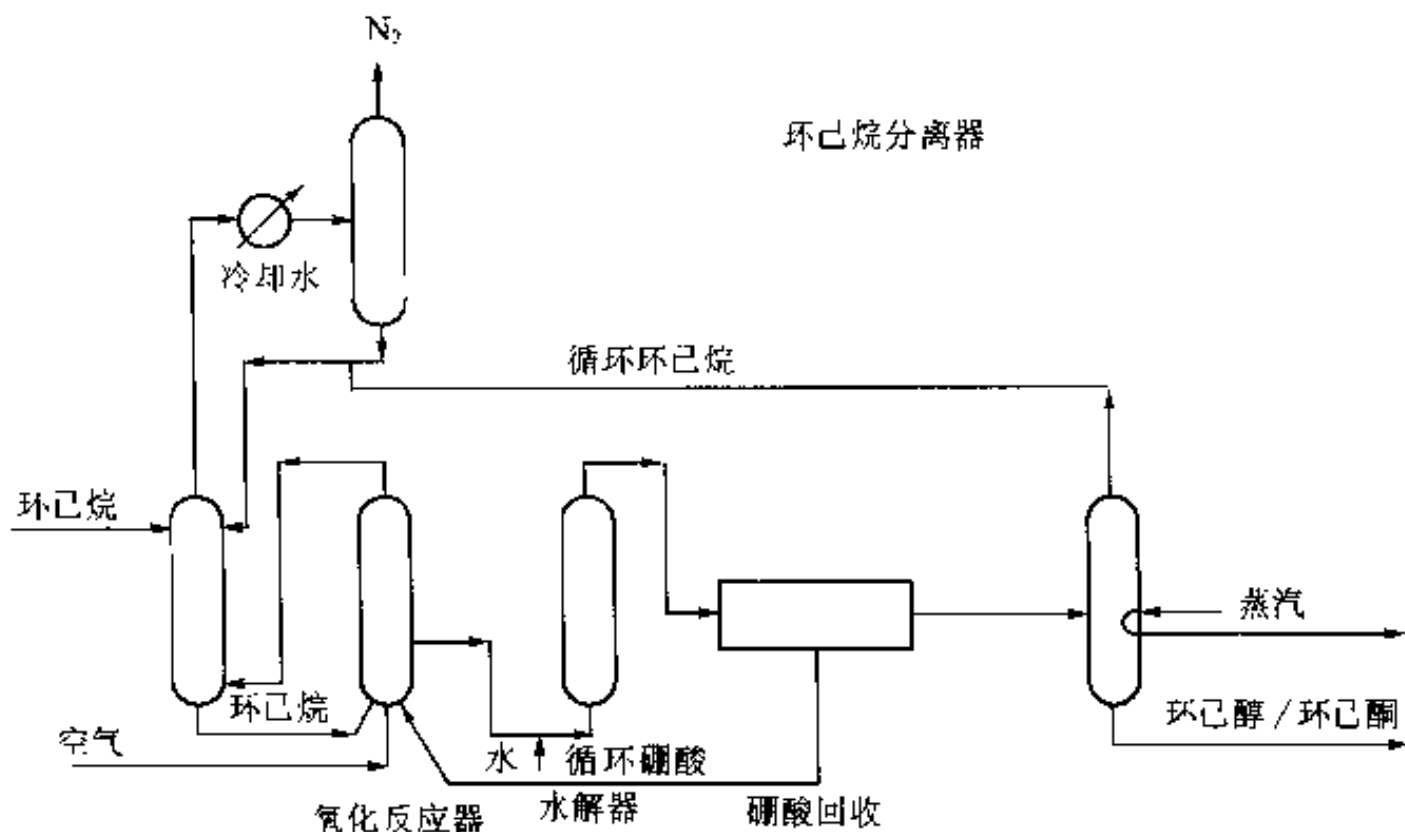


图 11-30 SD 法环己烷氧化生产环己酮和环己醇混合物的工艺流程图

设计中要考虑反应热的移去措施。

反应液中的己二酸在 $30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 结晶回收，母液则减压浓缩后返回氧化反应器，必须分出一部分母液以除去戊二酸和丁二酸，以免在系统中积累。粗己二酸用水进一步重结晶，以达到质量要求。

(2) 催化氧化法 以空气为氧化剂，铜或锰的醋酸盐为催化剂，将富含环己酮的混合物在醛酸溶液中进行液相氧化反应。反应温度 $80^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ ，压力 0.6 MPa 。氧化产物降温后，便得到结晶状的己二酸，粗产品用重结晶法进行精制。这一方法，选择性可达到硝酸法水平，同时没有硝酸的腐蚀性。

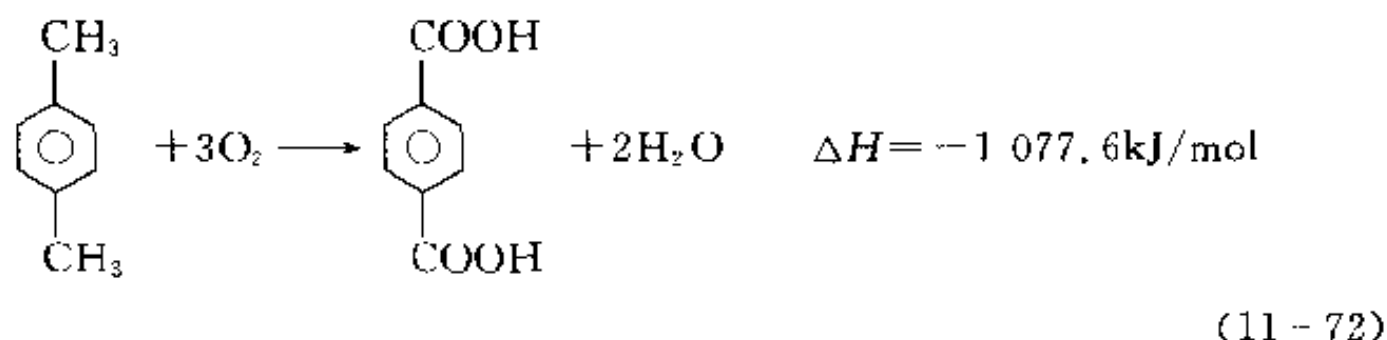
11.5.4 对苯二甲酸

对苯二甲酸，简称 TPA，是白色粉末，实际上几乎不溶于所有溶剂，不能熔融。因此，粗对苯二甲酸的精制十分复杂。对苯二甲酸是生产聚酯的主要原料，但聚酯生产需要高纯度的单体，所以早期开发了对苯二甲酸二甲酯的路线。由于对苯二甲酸二甲酯(DMT)是可结晶的物质，也可精馏，因此容易得到纯品。

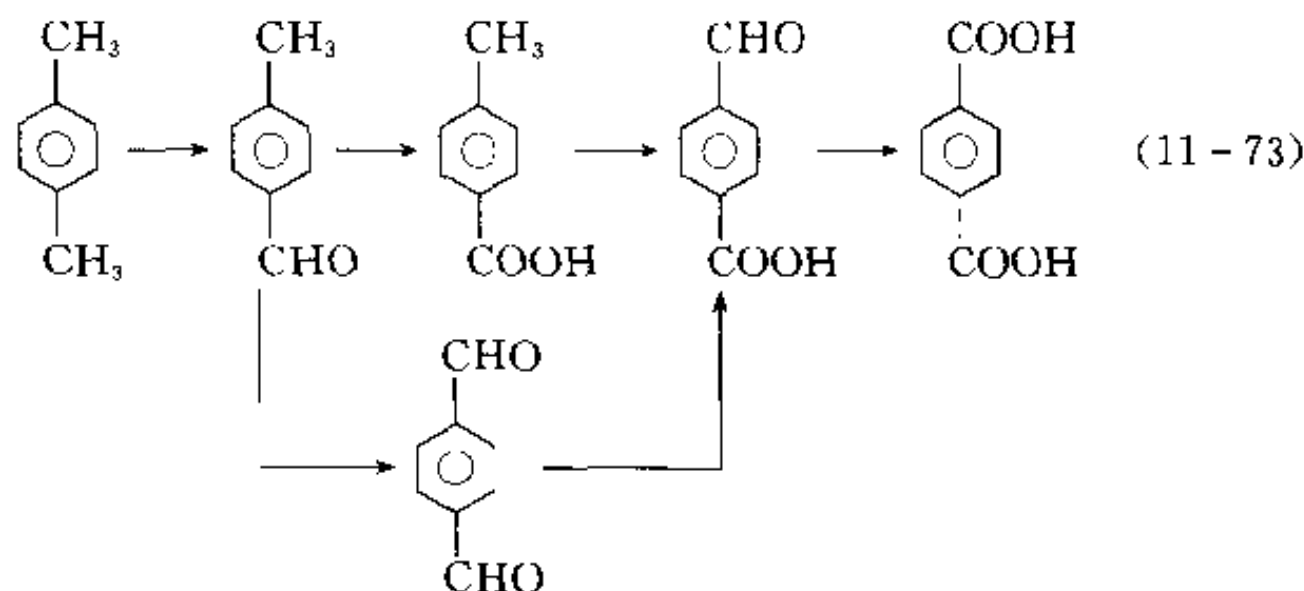
11.5.4.1 生产方法

对苯二甲酸生产中，如能把对二甲苯的两个甲基用氧直接氧化为羧基，则是最简单的方法。由于苯环上的甲基(尤其是第二个甲基)难于氧化，所以开发了以下生产方法：① 高温氧化法；② 低温氧化法；③ 分段氧化酯化法。其中以高温氧化法，如 M-C 法(或称 Amoco 法)应用最广，产量所占比例最大。

以醋酸为溶剂,以钴、锰等金属盐和溴化物为催化剂,将对二甲苯经液相空气氧化生成对苯二甲酸,反应式为



这是一个强放热反应。实际反应的历程是很复杂的,可以认为其途径为



在各步反应中,由对羧基苯甲醛(简称 4-CBA)氧化为对苯二甲酸的反应速度最慢。因此,对羧基苯甲醛是主要的副产物,也是产品质量最有害的杂质,其不仅影响聚酯熔点,也会使产品着色。

11.5.4.2 工艺流程

Amoco 法示意图如图 11-31 所示。实际流程包括配料、氧化、结晶、离心分离、干燥和溶剂回收等部分。以溶剂比(醋酸/对二甲苯)接近 3(质量)将对二甲苯、醋酸和催化剂(Co-Mn-Br)连接加入反应器,氧化温度为 $200^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$, 压力为 $1.5 \sim 3.0 \text{ MPa}$ 。为了减少副产物生成,则应空气过量。反应器为釜式,氧化反应放出的热量利用醋酸气化方法移走,醋酸气体经冷凝器冷凝后返回反应器。一般反应停留时间为 $40 \sim 80 \text{ min}$,收率约为 90% (mol)。

对苯二甲酸在氧化反应器中是以晶态悬浮于反应液中,使晶体长大并尽量减少夹带副产物是保证产品质量的关键之一。因此在结晶器中,温度、压力逐渐下降,同时还要通入氧进行第二次氧化,以提高对苯二甲酸的产率,最后经离心分离得粗对苯二甲酸。

11.5.4.3 粗对苯二甲酸精制

对苯二甲酸在常压下无熔点,固体蒸汽压低,在水及醋酸中溶解度均很小,

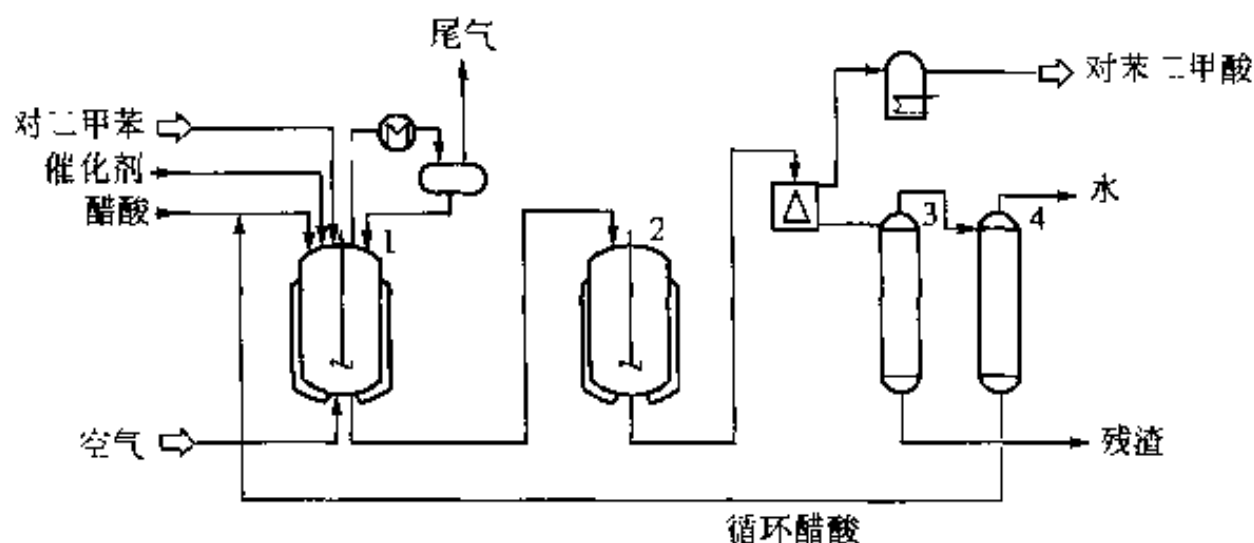


图 11-31 阿莫科法生产对苯二甲酸(TPA)流程

1—氧化反应器;2 贮罐;3—残液精馏塔;4—脱水塔

因此该物质的精制困难。

对苯二甲酸中的主要杂质为对羧基苯甲醛和对甲基苯甲醛,在聚合中都会参与反应而影响聚合速度及分子量。而与乙二醇直接酯化时的对苯二甲酸纯度,称为纤维级纯度,其杂质对甲基苯甲醛小于 $150\mu\text{g/g}$,对羧基苯甲醛小于 $25\mu\text{g/g}$ 。因此采用 Amoco 精制时,首先将粗对苯二甲酸用热水洗涤,以除去微量的催化剂和醋酸。然后将热水浆状物进入加氢反应器中进行加氢反应,使杂质 4-羧基苯甲醛及其他不纯物被还原而除去。加氢反应的温度为 $250^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$,压力为 $4\sim 5\text{MPa}$,催化剂为钯,产品经结晶和干燥,制得了纤维级的对苯二甲酸。

参 考 文 献

- 1 张旭之等. 乙烯衍生物工学. 北京:化学工业出版社,1995
- 2 张旭之等. 丙烯衍生物工学. 北京:化学工业出版社,1995
- 3 张旭之等. 碳四碳五烯烃工学. 北京:化学工业出版社,1998
- 4 赵仁殿等. 芳烃工学. 北京:化学工业出版社,2001
- 5 魏文德. 有机化工原料大全(第1~3卷). 北京:化学工业出版社,1989~1990
- 6 洪仲岑. 化工有机原料深加工. 北京:化学工业出版社,1997
- 7 化工百科全书编辑委员会. 化工百科全书(第一卷). 北京:化学工业出版社,1990
- 8 吴指南. 基本有机化工工艺学. 北京:化学工业出版社,1990
- 9 HG 弗兰克, JW 斯达德霍夫, 许锡恩等译. 工业芳烃化学. 北京:中国石油化工出版社, 1994
- 10 刘冲等. 石油化工手册. 第三分册. 北京:化学工业出版社,1987
- 11 廖巧丽,米镇涛. 化学工艺学. 北京:化学工业出版社,2001

12.1 概 述

12.1.1 精细化学品

精细化工的范畴是指一类具有特定应用功能和专门用途的化工产品。精细化学品通常生产批量小,步骤多,配方决定性能,附加价值高,还要配合一定技术服务。国外一般分为两类,即把产量小、按不同化学结构进行生产和销售化学物质称为精细化学品;把产量小,经过加工配制,具有专门功能或最终使用性能的产品称为专门化学品。国内将这两类产品统称为精细化学品。

精细化工产品包括农药,染料,涂料,试剂和高纯物,信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等),食品和饲料添加剂,粘合剂,催化剂和各种助剂,化学药品和日用化学品,功能高分子材料等 11 大类的产品。因此,精细化学品广泛应用于许多工业部门或人们的日常生活中,它与人民的生活密切有关。

12.1.2 主要精细化工产品概况

A. 染料

染料是指在一定介质中能使纤维或其他物质牢固着色的化合物。它是由苯、萘、蒽等基本有机原料经硝化、还原、磺化、卤化、胺化、氧化、酰化、烷基化等化学反应过程生成中间体,然后将中间体再经重氮化、偶合等反应过程制成原染料,再经染料后处理制成商品染料或有机颜料。

染料按应用性质分为:

(1) 直接染料 该染料与纤维分子之间以范德华力或氢键相结合,分子中含有磺酸基、羧基而溶于水,在水中以阴离子形式存在,可使纤维直接染色。

(2) 酸性染料 在酸性介质中,染料分子内含有磺酸基、羧基与蛋白纤维分子中的氨基以离子键结合,主要用于蛋白纤维(羊毛、蚕丝、皮革)的染色。

(3) 分散染料 该染料水溶性小,染色时借助分散剂呈分散状态而使疏水性纤维(涤纶、锦纶等)染色。

(4) 活性染料 又称反应性染料。染料分子中存在能与纤维分子的羧基,

氨基发生化学反应的基团。通过与纤维成共价键而使纤维着色。主要用于棉麻、合成纤维的染色,也可用于蛋白纤维的着色。

(5) 还原染料 有不溶和可溶于水两种。不溶性染料在碱性溶液中还原成可溶性,染色后再经氧化使其在纤维上恢复其不溶性而使纤维着色。可溶性省去还原一步。该类染料主要用于纤维素纤维的染色和印花。

(6) 阳离子染料 因在水中呈阳离子状态而得名。用于腈纶纤维的染色,常并入碱性染料类。

按化学结构可分为偶氮、酞菁、蒽醌、菁类、靛族、芳甲烷、硝基和亚硝基等染料。

B. 农药

农药是将具有特殊生物活性的某些化合物及其复配物用于影响、控制和调整各种有害生物(包括植物、动物、微生物)的生长、发育的繁殖过程,在保障人类健康和合理的生态平衡前提下,能使有益生物得到有效的保护,有害生物得到抑制的化学药剂。这一定义,与以前将农药用于防治有害生物的不同之处,在于人们对保护环境和生态平衡的重要性有了日益深刻的认识。化学农药是重要的精细化学品,目前全世界农药原药的品种已有一千种以上,制剂则数以万计。

农药大致可分为合成农药和生物农药。最近,农业部发布无公害农产品生产推荐的高效、低毒、低残留的农药品种,大致有:

(1) 杀虫杀螨剂 这类包括:① 生物制剂和天然物质,如苏云金杆菌、棉铃虫核多角体病毒、苦参碱、除虫菊素等;② 合成制剂,如菊酯类,氨基甲酸酯类,有机磷类,昆虫生长调节剂等。

(2) 杀菌剂 这类包括有:① 无机杀菌剂;② 合成杀菌剂;③ 生物制剂,如井冈霉素,农用链霉素等。

C. 医药

医药又称药品或药物,是用于治疗、缓解、预防、诊断人或动物的疾病及不正常的健康状况及有关的症状,恢复、改正或改善人和动物器官功能的任何物质或混合物。化学药品—原料药和药物制剂的生产过程称为制药,其主要包括生产植物化学药、化学合成药、抗生素及生物化学药等。

原料药是药剂的有效成分,只有加工成为药物制剂,才能成为可供临床应用的医药。化学合成药分为无机和有机合成药。无机合成药为无机化合物,如用于治疗胃及十二指肠溃疡的氢氧化铝、三硅酸镁等;有机合成药主要是由基本有机化工原料,经一系列有机化学反应而制得的药物,由于其品种、产量及产值在原料药生产中所占的比例最大,因此是化学制药工业的主要支柱。此外还有抗生素及生物化学药品。

D. 涂料

涂料是能涂敷于底材表面并形成坚韧连续涂膜的液体或固体高分子材料,属精细化工产品。涂料主要用来对被涂表面起到装饰与保护作用,此外也可使被涂物体具有防音、阻燃、绝热、电绝缘等特殊效能。

涂料包括成膜物质(即基料)、颜料、填料、涂料助剂、功能组分、有机溶剂和水。基料是粘结颜料形成坚韧连续膜的主要组分,如聚合油脂、天然树脂或合成树脂、无机高分子等。它们的化学结构不同,性能也各不相同。涂料用颜料主要是无机颜料,有机颜料在装饰性较高的涂料中用量逐步增加。颜料在涂膜中除了主要用于产生所需的色彩和遮盖力外,还能增强涂膜的耐久性和耐磨性等。填料是遮盖力很差的白色或稍带色的无机颜料,主要用来增加涂膜的强度和降低成本。涂料助剂用于提高涂料产品和涂膜的性能。功能组分是为使涂料具有特定的功能而加入的,如在涂料中掺入炭黑、石墨或金属粉末,可使其具有导电作用。溶剂是用来溶解基料的可挥发性液体。

E. 颜料

颜料是一种用来着色的粉末状物质。在水、油脂、树脂、有机溶剂等介质中不溶解,但能均匀地在这些介质中分散,并能使介质着色,而又具有一定的遮盖力。有时也能改变介质的某些性能。颜料是制造涂料、油墨、油画色膏、化妆油彩、彩色纸张等的不可缺的原料。

颜料可分为无机颜料、有机颜料和金属颜料。

无机颜料是以天然矿物或无机化合物制成的颜料,主要有白色颜料,如钛白(二氧化钛)、锌钡白、氧化锌等;黑色颜料如炭黑;红色颜料如氧化铁红;黄色颜料如铅铬黄(铬酸铅)、锌铬黄(铬酸锌)、镉黄(硫化镉)、铁黄(水合氧化铁)等。绿色颜料主要有氧化铬绿(三氧化二铬)和铅铬绿(铬黄和铁蓝的混合物)两种。蓝色颜料主要有铁蓝、钴蓝、群青。

有机颜料是指具有颜色和其他一系列颜料特性的、由有机化合物制成的一类颜料。主要有偶氮颜料,色淀,酞菁颜料,喹吖啶颜料。

金属颜料是由金属或合金制得的颜料,主要有铝粉、铜粉和锌粉。

F. 表面活性剂

在物质的分子内同时含有疏水性基和亲水性基,疏水性基大部分为 $C_8 - C_{18}$ 长直链烷基(如 $C_{12}H_{25}-$),或芳香基(如 $C_9H_{19}C_6H_4-$)等,亲水性原子团,如 $-OSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-N(CH_3)_3^+$ 、 $-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2COO^-$ 或 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 等的化合物,溶于水或水溶液时,其分子吸附于界面或在液体内部形成可逆的集合体,能降低水溶液的表面张力或两液相间的界面张力,并改善乳化性、润湿性、分散性、可溶性或渗透力等性质,这种能使界面的物性发生显著变化,具有表面活

性的化合物,称为表面(或界面)活性剂,如图 12-1 所示。

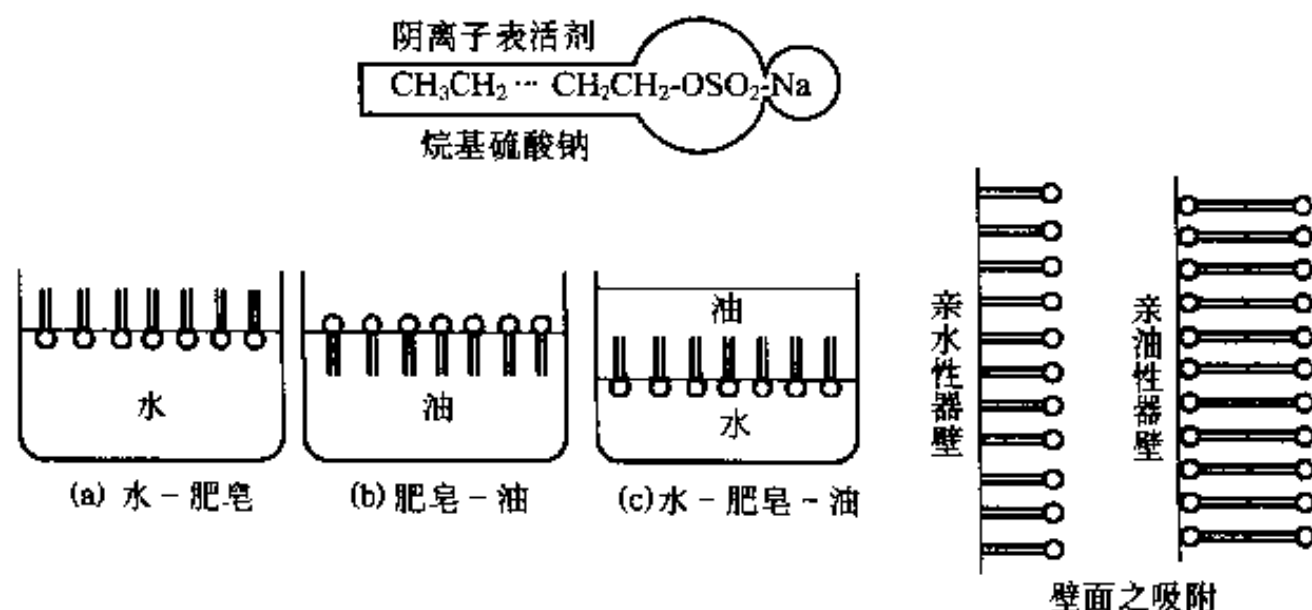


图 12-1 油-水界面之肥皂配向吸附

在精细化学品中,产量最大的表面活性剂是合成洗涤剂。表面活性剂主要用作乳化剂、破乳剂、渗透剂、发泡剂、消泡剂、润湿剂、分散剂、浮选剂、柔软剂、抗静电剂、防水剂等助剂,广泛应用于纺织、食品、医药、农药、化妆品、建筑、采矿等工业领域。

表面活性剂种类繁多,通常按离子类型分类。凡溶于水后电离生成离子的,称离子表面活性剂;凡不电离的,称非离子表面活性剂。离子表面活性剂还可按分子中显示表面活性部分所带电荷的种类,再进一步区分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。

阴离子表面活性剂是表面活性剂中产量最大的一类,其分子溶于水发生电离后,与亲油基相连的亲水基是带阴电荷的。由于它所带的电荷正好与阳离子表面活性剂相反,一般两者不能混合使用,否则会产生沉淀,失去表面活性;但它能和非离子表面活性剂或两性表面活性剂配合使用。工业生产的阴离子表面活性剂品种很多,按阴离子的化学结构可分为羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐等。羧酸盐中典型的代表品种是肥皂,它是一类脂肪酸的金属盐,通式为 RCOOM , 碳原子数以 12~18 为最好。普通洗涤用的肥皂有油酸(十八烯酸)、硬脂酸(十八酸)、软脂酸(十六酸)、肉豆蔻酸(十四酸)、月桂酸(十二酸)的钠盐或钾盐;硫酸盐其分子通式为 $\text{RCH}_2\text{O-SO}_2\text{Na}$, 主要有脂肪醇硫酸盐和硫酸化油,硫酸盐具有良好的润湿、分散、浮化和洗净能力;磺酸盐是产量中最大的一类阴离子表面活性剂。磺酸盐分子的通式为 $\text{R-SO}_3\text{Na}$, 工业上较重要的品种有烷基萘磺酸盐,烷基苯磺酸盐(如十二烷基苯磺酸钠),烷基磺酸盐(烷基的碳原子数为 12~18)。

阳离子表面活性剂的分子溶于水发生电离后,与亲油基相连的亲水基是带

阳电荷的表面活性剂。亲油基一般是长碳链烃基。亲水基绝大多数为含氮原子的阳离子,少数为含硫或磷原子的阳离子。分子中的阴离子不具有表面活性,通常为单个原子或基团,如氯、溴、醋、酸根离子等。阳离子表面活性剂也只能和非离子表面活性剂或两性表面活性剂配合使用。工业生产的品种很多,按阳离子的化学结构分为胺盐型(伯胺、仲胺或叔胺盐型,碳原子数为10~18)和季铵盐型(碳原子数为10~18)。

两性表面活性剂的分子溶于水发生电离后,与亲油基相连的亲水基是同时带有阴阳两种电荷的表面活性剂。亲油基一般是长碳链烃基,亲水基中的阳离子都是由鎇基或季铵基组成的,阴离子可以由羧基、磺酸基或磷酸基组成。两性表面活性剂通常具有良好的洗涤、分散、乳化、杀菌、柔软纤维和抗静电等性能,可用作织物整理助剂、染色助剂、钙皂分散剂、干洗表面活性剂和金属缓蚀剂等。两性表面活性剂有氨基酸型,如十二烷基氨基丙酸($C_{12}H_{25}N^+H_2CH_2CH_2COO^-$),在氢氧化钠介质中转变为十二烷基氨基丙酸钠($C_{12}H_{25}NH-CH_2CH_2COO^-Na^+$),表现为能溶于水的阴离子表面活性剂;在盐酸介质中转变为十二烷基氨基丙酸的盐酸盐 $[(C_{12}H_{25}N^+H_2CH_2CH_2COOH)Cl^-]$,表现为能溶于水的阳离子表面活性剂;甜菜碱型,如烷基二甲基甜菜碱 $[RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-]$,式中烃基R的碳原子数为12~18,分子中的阴离子为羧基,阳离子为季铵基。

非离子表面活性剂的分子溶于水后不发生电离,这是一类重要表面活性剂。这类表面活性剂分子中的亲油基常是碳原子数为8~18的烃链(可以是脂肪族或芳香族),亲水基常是在水中不电离的羟基或聚氧乙烯基。这些亲水基的亲水性较弱,因此,须有足够数量的亲水基才能使整个分子具有水溶性,否则就属于油溶性,在水中呈乳化或分散状态。产品多呈液体或浆状,少数是固体,非离子表面活性剂有聚氧乙烯型和多元醇型两类。

12.1.3 精细化工的特点

1) 品种多,批量小,质量高

精细化学品,如药品和食品添加剂,专用性强,用量少。一般生产流程长,工序多,所以往往采用间歇生产。许多生产厂广泛采用多品种综合生产流程,设计使用用途广、功能多的生产装置,使其能生产多品种产品,以适应精细化工产品生产的特点。精细化工最合理的设计方案是按单元反应来组织反应设备,用若干个单元反应器组合起来生产不同的产品。单元反应器的生产能力可以很大,对一个具体品种来说,通过一批或几批生产即可满足产品的需要。

精细化学的质量要求高,如电子化学品的高纯度,其纯度可在99.99%以

上。精细化学品的质量评价指标,除了产品纯度外,还要考虑性能稳定及产品的功能性,如医药、农药的生物活性,表面活性剂的表面性能,膜材料的离子交换性能等。

2) 技术密集度高

精细化学品是以商品的综合功能出现的,这就需要在化学合成中筛选出不同的化学结构,在剂型生产中充分发挥精细化学品自身功能与其他复配物质的协同作用,从制剂到商业化又有一个复配过程。因此,精细化学品的生产是高技术密集型的。

此外,新产品、新技术开发的成功率低,时间长,费用高是精细化学品生产高技术密集的另一因素。精细化工产品,尤其是医药、农药及染料等产品的开发费用高。例如农药开发从市场调查,筛选不同结构的化学品,新品种的合成研究,用一定数量化学品进行农田试验,最后评价是否可进行商业化运作。因此,一般开发一个医药或农药的新产品需要5~10年,耗资可达2000万~1亿美元。而据报道,美国和德国的医药和农药品种的开发成功率为万分之一,日本为万分之一到三万分之一。随着对药效,生物体安全性要求的严格,新产品开发时间将更长,费用将更大,新品种的数量也将更少。

3) 大量采用复配技术

精细化工产品通常采用不同剂型,成为最终产品。因此经过剂型加工和复配技术所制成的商品数目,往往远远超过由合成而得到的单一产品数目。采用复配技术所推出的产品,具有增效、改性和扩大应用范围等功能,其性能往往超过单一的产品。因此掌握复配技术是使精细化工产品具备市场竞争能力的一个极为重要的方面,应予以重视。

4) 商品性强

精细化学品商品多,并已由通用性向专用性发展。由于产品稳定期短,更新换代快,市场竞争十分激烈,消费者对商品选择性高,所以商业性强。因此各企业应注意应用技术和技术服务是精细化工产品生产中的两个重要环节,各单位应加强应用技术的研究,提出最佳配方和工艺条件,开拓应用领域同时做好技术服务工作。

5) 附加价值高,销售利润高

附加价值是指在产品的产值中扣除原料、税金、设备和厂房的折旧费后剩余部分的价值。例如,1美元石油化工原料经一次加工可产出初级产品2美元,而加工成精细化学品则可增值到106美元。据统计,在1977~1980年全世界100家化工大公司中,利润大于15%的均为精细化工公司,而在1999年发达国家精细化工利润率达55%~65%。

12.1.4 精细化工发展方向

A. 原子经济反应

20世纪90年代后期绿色化学的兴起,在各类化工产品的生产中,以“原子经济反应”的标准衡量。精细化工和功能化学品生产过程反应的原子有效利用率普遍较低,原子经济性差。据统计,在制药工业中平均每生产1吨产品要副产高达25~100吨废料,这相当于生产每吨大宗化工产品排放1~5吨废料的25倍。由于这类化工厂数量多,分布广,使环境污染严重,因此在这些行业开发原子经济反应尤为重要。

目前,研究新的反应途径来提高合成反应过程的原子利用率,或对传统的化学反应过程提高化学反应的选择性,仍是十分重要的手段。为此开展新合成材料、新型催化剂、新的合成方法、新的反应器设计等化学工程方面内容的研究,是有现实意义的。

B. 开发环境友好产品

1) 开发高效低毒农药

为了降低在食品中如蔬菜、水果、茶叶等农产品中农药污染,使农药的残留超标控制在5%以内,除了削减高毒农药的使用量外,今后开发的农药都应是高效低毒的,并且残留量应是低的。

2) 禁用偶氮染料的代用品研究

1994年德国开始禁止使用偶氮染料,涉及22种芳香胺化合物,2002年欧盟也提出了禁用偶氮染料。偶氮染料本身不会对人体产生有害的影响,但含有致癌芳香胺的偶氮染料与人体皮肤长期接触后,会与正常代谢过程释放的物质混合起来发生还原反应,形成致癌的芳香胺化合物,成为人体病变的诱发因素,为此国内已开始致力于禁用偶氮染料的代用品研究。

C. 安全性

精细化工产品,如合成洗涤剂、化妆品等直接与人的皮肤接触的,应考虑产品的安全性。安全性可分为对人体的安全性和对环境的安全性两类。

1) 对人体的安全性

合成洗涤剂必须进行的人体安全性试验如表12-1所示,因此除考虑急性毒性外,还要考虑慢性毒性、致癌性及畸变性等。

表 12-1 洗涤剂安全试验项目

序号	试验项目	序号	试验项目
1	急性毒性试验	8	粘膜刺激性试验
2	亚急性毒性试验	9	致癌性试验
3	慢性毒性试验	10	对头发、发根的毒性试验
4	胚胎毒性试验	11	皮肤粗糙性试验
5	皮肤一次刺激试验	12	吸收、分布、代谢、排泄试验
6	皮肤毒性试验	13	使用试验
7	过敏性、光过敏性试验		

表 12-2 为肥皂及表面活性剂的急性口服毒性。由表可见,表面活性剂的毒性极低。

表 12-2 肥皂及表面活性剂的急性口服毒性(老鼠)

试样	LD ₅₀ /(mg/kg)×10 ³	试样	LD ₅₀ /(mg/kg)×10 ³
肥皂	>10	仲烷基磺酸盐(SAS)	1~3
烷基磺酸盐(AS)	5~15	线性烷基苯磺酸盐(LAS)	0.65~2
醇醚磺酸盐(AES)	1.7~75	烷基酚聚氧乙烯醚(APE)	1~3
烯基磺酸盐(AOS)	2.5~74	脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)	1.6~25

表 12-2 中的 LD₅₀ 称为半数致死量。半数致死量是指能使一群试验动物中毒死亡一半所需的最低剂量,单位为毫克/千克(体重),用以表示急性毒性的一个常用指标。LD₅₀ 值越小,表示某化学品的毒性越大;LD₅₀ 值越大,表示某化学品的毒性越小。

急性毒性的另一个常用指标是 LC₅₀,是指供试动物死亡一半时所需药剂浓度。对动物从空气中吸入或与溶有某化学品的水接触,应用 LC₅₀ 比较方便,常用 mg/m³ 表示。

2) 对环境的安全性

在日常生活中使用的物质,如表面活性剂,其分解的程度对周围环境的影响是十分重要的。由于表面活性剂的分解程度一般以其生物降解性大小来表征,所以表面活性剂的生物降解性已成为检验合成洗涤剂质量的关键指标。例如早期生产的烷基苯磺酸盐(ABS),由于烷基具有支链,不易被细菌分解,因此才开发了易于生物降解的线性烷基苯磺酸盐(LAS)。

又如原先生产的洗涤剂含有三聚磷酸钠,其与 LAS 复配可发挥协同效应,大大提高了 LAS 的洗涤性能。此外,三聚磷酸钠还具有:对油脂有乳化去污性

能;对洗涤液提供碱性缓冲作用;使粉状洗涤剂产品具有良好的流动性、不吸潮、不结块等性能。但是,近年来由于水中含有大量磷类化合物,使水体富营养化,引起大面积的微生物和藻类的大量繁殖,破坏了生态平衡。因此含磷洗涤剂应用受到限制,如1999年1月宣布太湖流域实施禁磷措施。

12.2 化学单元过程

由于精细化工范围广,覆盖面大,更新快等特点,因此若以产品分类分别加以研究讨论,是十分困难的。鉴于精细化工涉及脂肪族、芳香族和杂环化合物等大类,因此日前通常采用讨论各种单元过程的基本原理,例如以有机合成反应为中心,研究磺化、硝化、卤化、还原、氨基化、烷基化、酰化、氧化、水解、酯化和缩合等化学反应,也即研究化学单元过程,对开发精细化工产品具有重要作用。由于篇幅有限,以下仅讨论化学单元过程中的一部分,其余的可参阅有关专著。

12.2.1 磺化

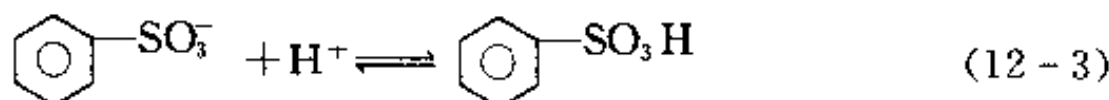
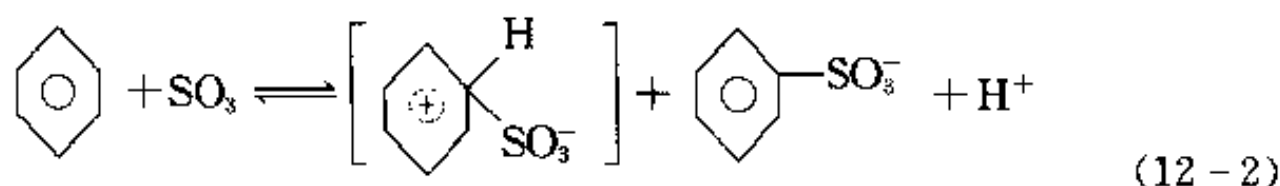
磺化是有机化合物分子中引入磺基($-\text{SO}_3\text{H}$),或它相应的盐或磺酰卤基($-\text{SO}_2\text{Cl}$)的任何化学过程。磺酸盐可作为洗涤剂、乳化剂等,也是染料及医药重要的中间体,并可将其转化为其他基团,以制取如苯酚等的中间体。

12.2.1.1 反应历程

磺化反应所用的磺化剂有 SO_3 、硫酸、发烟硫酸和氯磺酸等。在浓硫酸和发烟硫酸中可能存在 SO_3 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 和 H_3SO_4^+ 等亲电质点,实际上都是 SO_3 的溶剂化形式。芳烃磺化是亲电取代反应,若磺化剂生成亲电试剂如下:



反应历程为:



12.2.1.2 主要影响因素

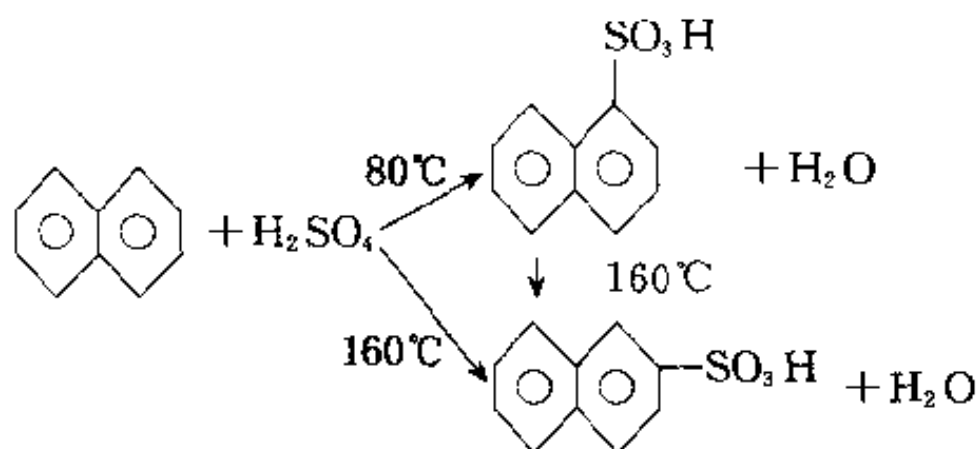
1) 被磺化物的结构影响

磺化反应中,芳环上有供电子基时,反应速度快易于磺化。相反,芳环上有吸电子基时,反应速度慢,较难磺化。例如甲苯,一般认为甲基与苯环相连时,甲基具有供电子性,因此甲苯比苯容易磺化,其与浓硫酸在常温下进行反应生成邻

甲苯磺酸和对甲苯磺酸。而氯苯,由于卤原子是强吸电子取代基,所以卤原子是个钝化基团,反应速度要慢得多。

磺化也是连串反应,磺酸基对芳环有较强的钝化作用,一磺酸比相应的被磺化物难于磺化,而二磺酸又比相应的一磺酸难于磺化。因此苯系或萘系化合物,在选择工艺条件下进行磺化时,可使被磺化物基本上完全一磺化,只副产很少的二磺酸,在二磺化时只副产很少量的三磺酸。例如,在苯的共沸去水一磺化时,磺化液中约含苯磺酸为 88%~91%,而苯二磺酸小于 0.5%。

萘环在亲电取代反应中比苯环活泼,萘的磺化依不同磺化剂和磺化条件下可制取 α -萘磺酸(80℃)或 β -萘磺酸(160℃)。



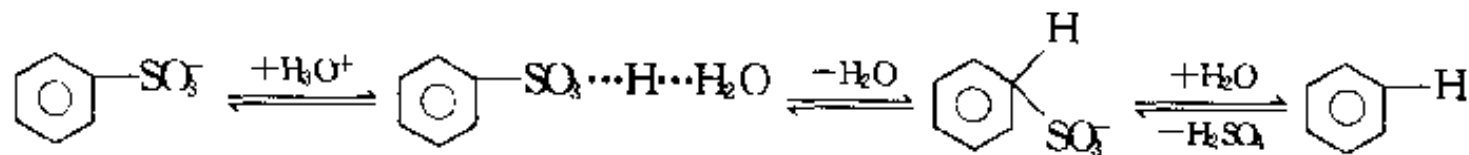
(12-4)

2) 磺酸的异构化和水解

一般认为磺酸的异构化和水解都是可逆的平衡反应。

(1) 芳磺酸的异构化 芳磺酸的异构化主要有:① 在浓硫酸中(有水存在时)的异构化,是通过水解再磺化而完成的,如萘磺化中的 α -萘磺酸和 β -萘磺酸的异构。② 在发烟硫酸中(无水存在时)的异构化,是通过分子内重排而完成的。如在 155℃时 2,6-萘二磺酸转化为 3,6-萘二磺酸。

(2) 芳磺酸的水解 芳磺酸的水解也是亲电取代反应,反应历程为:

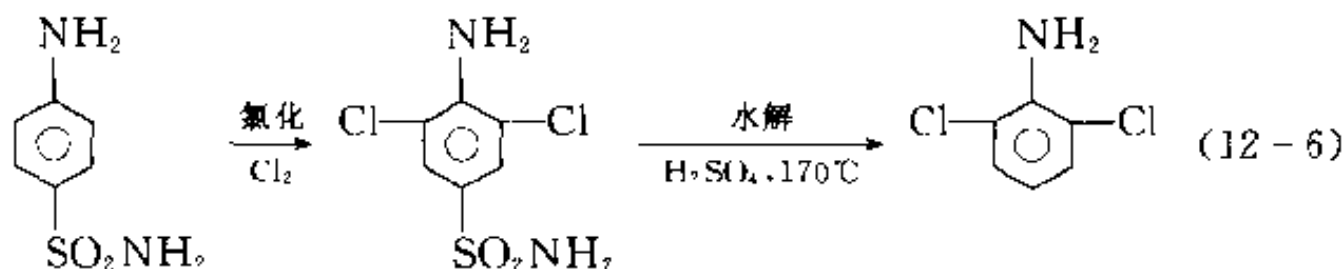


(12-5)

影响水解反应的因素:① 水合质子的浓度。H₃O⁺浓度越高,水解速度越快;② 温度。水解温度越高,水解速度越快,但水解温度不宜超过 150℃~170℃,以免发生副反应。在常压水解时,一般是在硫酸水溶液沸腾温度下进行的。③ 芳烃结构。芳环上有供电基,如甲基时,磺酸水解较易进行;有弱吸电基,如氯基时,水解较难进行;有强吸电基,如硝基时,磺基很难水解。

芳磺酸的水解在工业生产上有重要用途。将芳香族化合物先磺化,接着进

行指定的反应,然后再将磺基水解掉的合成路线可用于制备某些重要的化工产品。例如医药中间体 2,6-二氯苯胺,传统的合成路线是磺胺的氯化,水解脱磺基法,其反应为:



此法以磺胺为原料,工艺简单,产品纯度接近 100%。

12.2.1.3 磺化方法

在工业生产中,常用芳烃的磺化方法主要有以下几种。

1) 液相过量硫酸磺化法

被磺化物在过量的硫酸或发烟硫酸中进行磺化,此方法适用范围广,但硫酸过量多,副产的酸性废液多,生产能力较低。

在间歇操作中,其大致有:① 被磺化物在反应温度下是液态的,一般在磺化锅中先加入被磺化物,然后再慢慢加入磺化剂;② 被磺化物在反应温度下是固态的,则在磺化锅中先加入磺化剂,然后在低温下加入被磺化物,再升温至反应温度;③ 在制备多磺酸时,常采用分段加酸法,使磺基进入所需要的位置。

2) 共沸去水磺化法

此法用于苯的一磺化,是采用过量的过热苯蒸汽通入 $120^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 浓硫酸中,利用共沸原理由未反应的苯带出反应生成的水,使磺化液中的硫酸仍保持磺化能力,因而磺化液中苯磺酸浓度可达 88%~91%(质量)。

共沸去水磺化法只适用于易挥发芳烃如苯和甲苯的磺化。

3) 三氧化硫磺化法

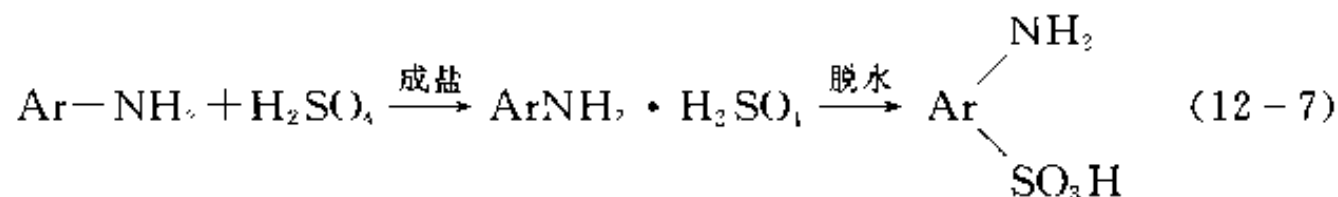
采用三氧化硫磺化时,磺化过程不生成水,也不产生废硫酸,磺化剂的利用率可以高达 90%以上。但是三氧化硫非常活泼,应注意防止或减少发生多磺化、砜的生成、氧化和树脂化等副反应。工业上采用的磺化方法主要有液态三氧化硫磺化法,三氧化硫-溶剂磺化法和三氧化硫-空气混合物磺化法。

(1) 液态三氧化硫磺化法 用液态三氧化硫磺化时反应激烈,只适用于稳定的、不活泼的芳烃采用此法磺化,生成的磺酸在反应温度下必须是液态,而且粘度不大。例如硝基苯采用此法磺化制取间硝基苯磺酸。

(2) 三氧化硫溶剂磺化法 此法采用溶于溶剂的三氧化硫作磺化剂,对固态被磺化物或磺化产物进行磺化,反应过程温和,容易控制。例如萘的低温二磺化制萘-1,5-二磺酸。

(3) 三氧化硫-空气混合物磺化法 以含 SO_3 4%~8% 的混合气进行磺化, 典型的例子为十二烷基苯的磺化, 也可应用于其他阴离子表面活性剂的生产。

4) 烘焙磺化法 芳伯胺的磺化大多可以采用烘焙磺化法, 此法可使硫酸的用量接近理论值。例如



反应脱水最初是在烘焙炉中进行, 所以称为“烘焙磺化法”, 根据在不同的装置中进行烘焙, 所以又有不同的操作方法。

5) 氯磺酸磺化法 氯磺酸的磺化能力强, 可用于制备芳磺酸。此法不副产废硫酸水溶液, 不污染环境, 反应条件温和, 产品收率高。

12.2.2 卤化

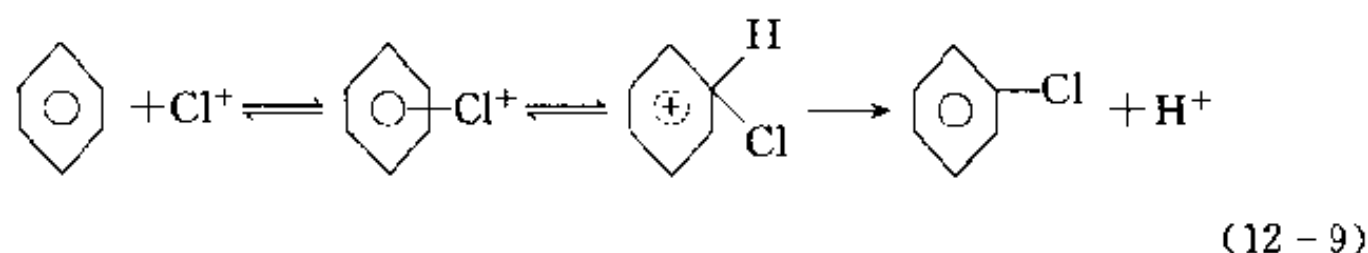
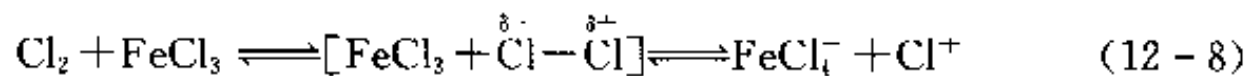
向有机物分子中引入卤素的反应称为卤化。根据引入卤原子的不同, 又可分为氟化、氯化、溴化、碘化, 其中以氯化在工业中应用最广。

卤化主要用于: ① 制取中间体; ② 在精细化工产品中引入卤素, 改进物质的性能, 例如含氟氯嘧啶活性基的活性染料, 具有优异的染色性能; ③ 通过制备卤素衍生物, 来制取含有其他取代基的衍生物, 如羟基、氨基等。

12.2.2.1 反应历程

芳环上的取代卤化是亲电取代反应。以氯化为例, 在没有催化剂时, 苯与氯不发生取代反应。但在路易斯酸存在下, 可发生苯环上氢的亲电子取代氯化。

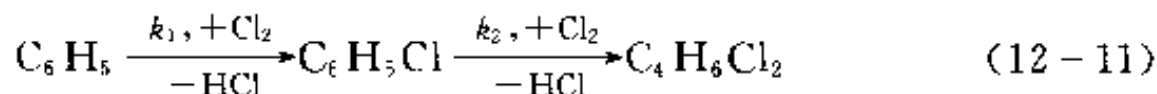
路易斯酸催化剂如 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SbCl_3 、 TiCl_4 、路易斯酸等。无水 FeCl_3 的催化作用可简单表示为:



在氯化过程中, FeCl_3 并不消耗, 因此用量极少。

1) 连串反应

苯环上的取代氯化为一连串反应, 其反应式为:



一氯化及二氯化的反应速率常数为 k_1 和 k_2 , 据研究, 在室温下 k_1 比 k_2 约大 10 倍, 根据理论计算可知氯苯含量最高时的氯化液组成为苯 9.2%, 氯苯 74.5%, 二氯苯 16.3%, 而氯化深度(每摩尔苯所消耗的 Cl_2 的摩尔数)为 1.07。

2) 连串反应的处理方法

大多数卤化反应都是连串反应, 为使反应获得所需产物, 通常工业上采用下列方法。

(1) 控制卤化深度 由于苯氯化反应为一连串反应, 而氯苯的用途比二氯苯大, 因此控制卤化深度具有实际意义。工业上为了降低氯化反应的深度、减少多氯化产物的产率, 常采用苯过量的方法, 反应后经精馏分离回收苯并循环使用。

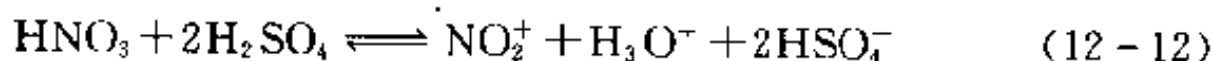
(2) 选择合适的操作 苯的氯化有间歇法和连续法操作, 各种氯化方法产物中的氯苯/二氯苯(质量比)的比值为: 间歇 22~25; 多级槽式连续 14.3; 单级塔式连续 25~30。由此可见, 多级槽式连续生成的氯苯/二氯苯值最小, 根据反应工程原理, 对连串反应, 这是由于返混造成的。因此, 在连续化生产中, 减少返混是提高所希望产物收率最重要的方法, 为此可选择塔式连续氯化。苯与氯气由塔底部进料, 物料以活塞流流动由下向上流动, 从而有效地防止了返混现象。

12.2.3 硝化

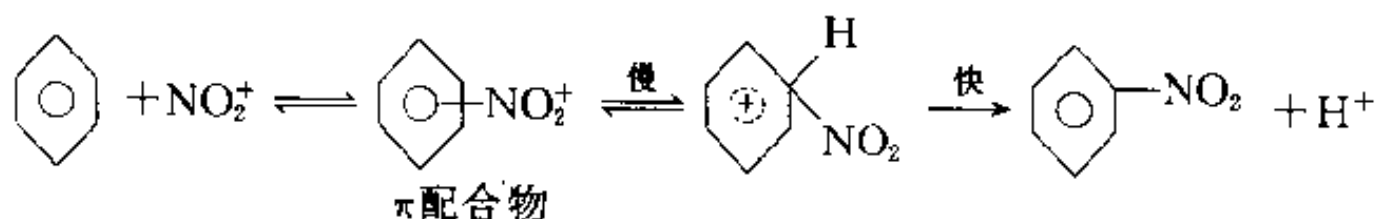
向有机分子的碳原子上引入硝基的反应称为硝化。其中脂肪族的硝化主要制取炸药、火箭燃料等。在芳烃上引入硝基的目的是: ① 作为制备氨基化合物的重要途径; ② 利用硝基的强吸电性使芳烃上的其他取代基活化, 易于发生亲核置换反应; ③ 利用硝基的特性, 加深染料的颜色或制取烈性炸药。

12.2.3.1 反应历程

芳烃上的硝化是亲电取代反应, 常用的硝化剂是硝酸和硫酸的混合物, 由于硫酸的供质子能力比硝酸强, 因此可提高硝酸离解为 NO_2^+ 的程度。



苯的一硝化, 用混酸硝化时, 在活性质点 NO_2^+ 进攻苯环生成 π 配合物, 接着经过激发态转变为 σ 配合物, 然后从苯环上脱去质子得到硝基苯。



(12-13)

近年来, 通过苯、甲苯和氯苯的混酸硝化研究, 将硝化反应分为快速传质型、慢

速传质型和动力学型,反应器体系类型对硝化反应器的设计和放大是重要参数。

12.2.3.2 混酸硝化的影响因素

1) 硝酸比

硝酸比是指硝酸与被硝化物的摩尔比。用混酸进行一硝化时,可使用接近理论的硝酸,硝酸比约为 0.97~1.05。

2) 混酸组成

选择一合适的混酸组成。

3) 温度

硝化是强放热反应,同时还要计及硫酸的稀释热,--般为其摩尔反应热(kJ/mol)的 7.5%~10%。由于硝化反应速度相当快。因此必须及时移出反应热,使反应在工艺条件的硝化温度下进行,否则会使反应温度及反应速度迅速上升,引起多硝化、氧化的副反应,同时会造成硝酸的大量分解,产生大量的氧化氮气体,使反应失控,甚至引发爆炸事故。因此在装置设计中,应使装置能在操作中使温度严格控制在规定的范围内。

4) 搅拌

大多数硝化反应是非均相的,为了保证反应顺利进行以及提高传质和传热速率,通常在硝化反应器内设置搅拌装置。在间歇硝化过程中,反应的开始阶段,如突然停止搅拌或由于搅拌浆脱落导致搅拌失效是非常危险的。因为这时两相很快分层,大量的硝酸在酸相中积累,一旦搅拌再次启动,就会突然发生激烈反应,瞬间放出大量的热而使温度失控,甚至导致爆炸,因此必须十分注意和采取必要的安全措施,以确保生产过程中的安全。

12.2.4 还原

在还原剂作用下,使有机物分子中增加氢的反应或减少氧的反应,或两者兼而有之的反应称为还原反应。还原反应有化学还原、催化氢化和电化学还原三类。其中主要有:

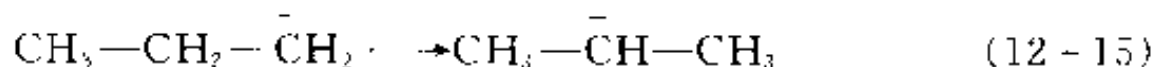
(1) 铁粉还原 以铁粉为还原剂,在芳环上将硝基还原成氨基的方法是工业生产中的典型例子。虽然工艺简单,但由于副产的氧化铁泥中含有芳伯胺,产生了环境污染,因此硝基苯铁粉还原法已经淘汰。

(2) 锌粉还原 此法的还原原理与铁粉相同。由于锌粉还原能力强,应用范围比铁粉广,但因锌粉价格高,所以使用上受到一些限制。

(3) 硫化碱还原 这类还原剂的还原性温和,主要用于芳环上的硝基还原为氨基。常用的硫化碱主要为 Na_2S , Na_2S_2 和 NaHS 等。

(4) 亚硫酸盐还原 这是一种温和的还原剂,还原反应在水介质中进行。

生成的产物中含 30% 的正丙苯和 70% 的异丙苯,这是因为烷基正离子发生重排:



烷基重排的一般规律为伯到仲,伯到叔,仲到叔。当碳链更长的卤烷,如用 1-氯十二烷与苯反应制取十二烷基苯时,烷基化产物的组成为:1 位(苯在十二烷中位置)0.8%,2 位 26.5%,3 位 20.5%,4 位 14.9%,5 位 16.2%,6 位 14.1%,其中以 2 位和 3 位为主。当以 α -烯烃和内烯烃与苯在无水氟化氢催化剂作用下,制得的十二烷基苯中,苯在 5 位和 6 位的异构体含量高。

12.3 典型精细化工产品示例

12.3.1 中间体

中间体,又称染料中间体,是以来自煤化工和石油化工的苯、甲苯、萘和蒽等芳烃为基本原料,通过一系列有机合成单元过程而制得的各种芳烃衍生物。中间体广泛应用于精细化工,合成材料等生产部门。

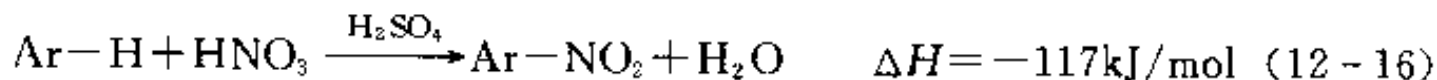
中间体主要有苯系中间体、甲苯系中间体、萘系中间体和蒽醌系中间体四大类,此外还有一些杂环中间体。

以苯为原料,通过磺化、硝化和氯化分别制得苯磺酸、硝基苯、氯苯和硝基氯苯等重要基本有机中间体,由此再经过各种有机合成单元过程,得到苯系中间体,如图 12-2 所示。

A. 硝基苯

1) 传统硝化工艺

硝基苯的传统生产方法是将苯进行硝化,早期主要采用混酸间歇硝化法。间歇法是苯和混酸(即由大约 40%~75% 的 HNO_3 和 95% 的 H_2SO_4 组成)在铸铁硝化器中于 50℃ 进行反应。为了防止两相的生成和热交换的需要,反应过程中进行强烈的搅拌。该法只准把混酸加到苯中。



经过几个小时的反应后,混酸大部分耗尽,将密度较大的硝基苯分离、洗涤(水洗)、中和(用纯碱)和精馏。选择性达 98%~99%,副产物是一定数量的间二硝基苯。

随着硝基需求量的增加,开发了常压冷却连续硝化法和加压绝热连续硝化法。目前我国广泛采用的锅式串联工艺如图 12-3 所示。苯、混酸连续加料至硝化锅 1 中,然后进入硝化锅 2(三个串联反应锅)。硝化锅 1 温度控制在 68℃~70℃,硝化锅 2 温度控制在 65℃~68℃。物料反应后流入分离器 3,使废

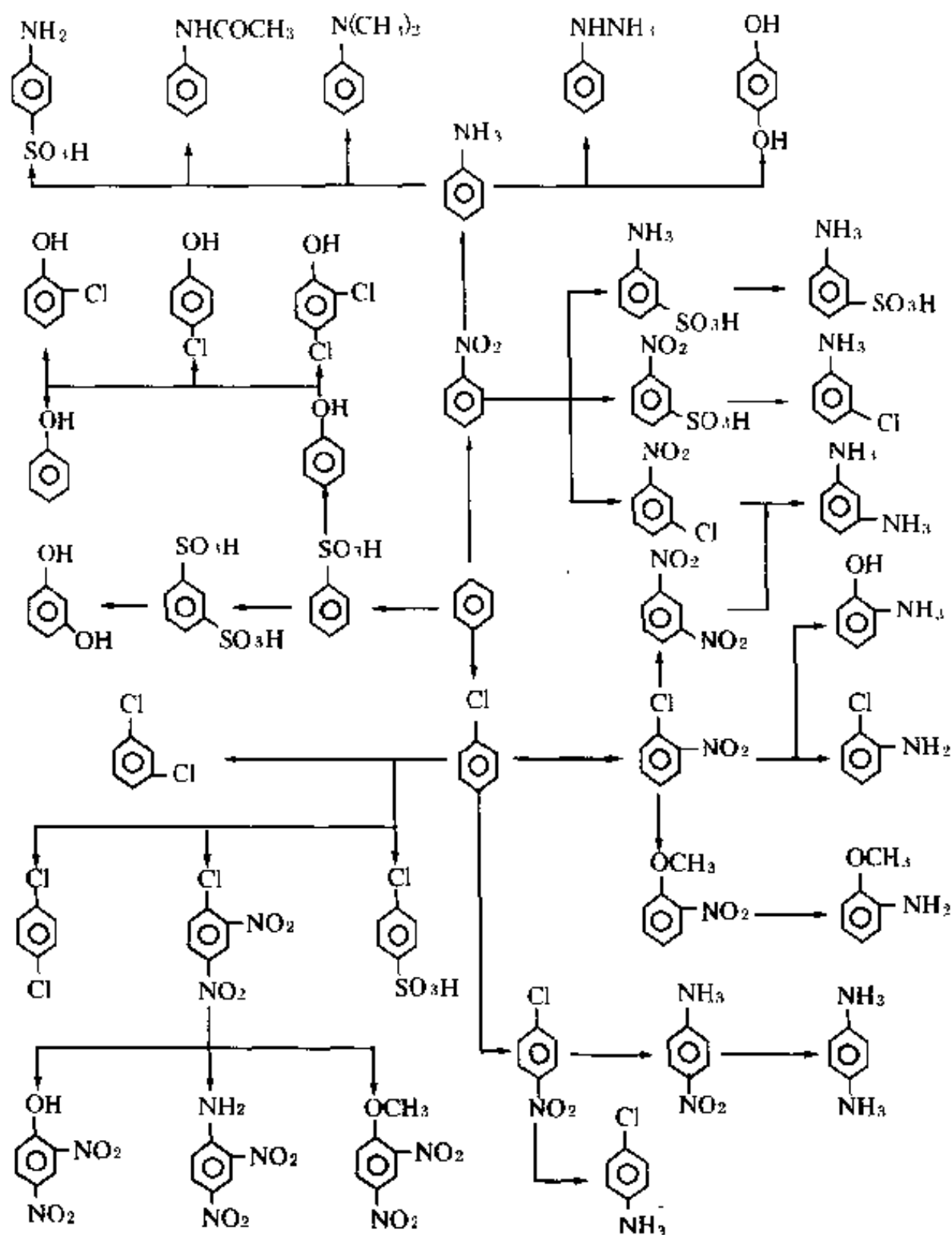


图 12-2 苯系中间体

酸层与硝基苯层分离。废酸进入萃取锅，用工业苯萃取废酸中的硝基苯，经分离器 5 分层，苯层(酸性苯)用泵送至硝化锅 1，废酸送去浓缩，然后配制混酸。硝基苯(酸性)经水洗，分离，碱洗，分离，除去了废酸和副产的硝基酚，得到了中性硝基苯。

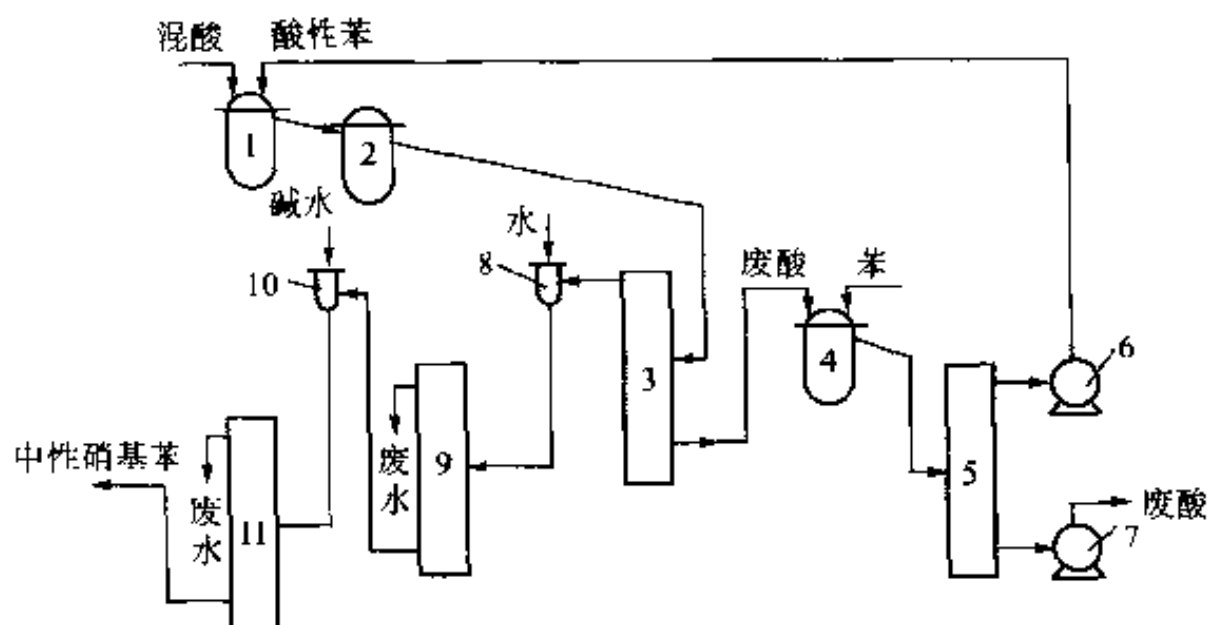


图 12-3 苯连续一硝化流程示意图

1,2—硝化锅;3,5,9,11—分离器;4—萃取锅;6,7—泵;8,10—文丘里管混合器

2) 绝热硝化法

在传统的硝化工艺中,硝化反应是在 $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 温度下进行,要用大量冷却水将反应热移去。而反应产生的废酸却要通过浓缩回收,须消耗大量热能。因此开发了绝热硝化工艺,其工艺流程如图 12-4 所示。

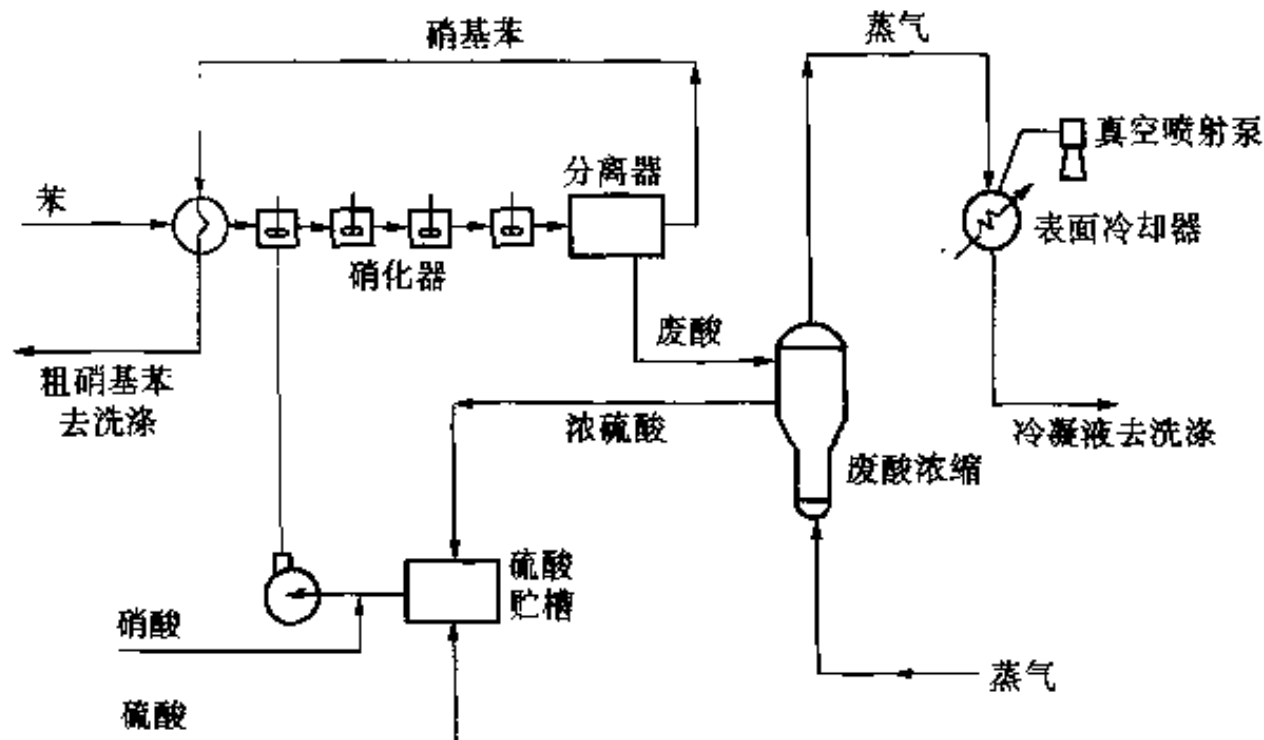


图 12-4 绝热硝化工艺流程示意图

在绝热硝化中,混酸成分为:硝酸 $3\% \sim 7.5\%$;硫酸 $58.5\% \sim 66.5\%$;水 $28\% \sim 37\%$ 。原料苯与产品粗硝基苯换热后进入硝化器,苯过量 10% ,以确保硝酸完全转化。在硝化器中,由于反应的进行,温度可由 90°C 升至 135°C ,由于温度的上升增加了反应速度,所以可以使用浓度较低的酸。粗硝基苯与废酸在

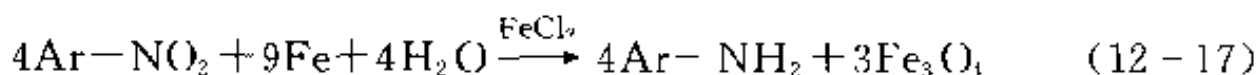
分离器中分离后,经换热、洗涤除去夹带的酸和微量的酚,蒸去未反应的苯即得硝基苯。

绝热硝化技术的特点是反应热得到充分利用,因而节约了能源,但技术要求高,设备材质要求亦高。

B. 苯胺

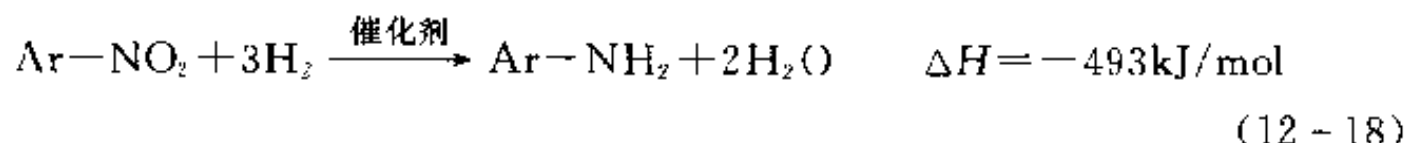
苯胺是一种产量较大的有机合成中间体,用于聚氨基甲酸酯树脂、染料、橡胶制品及药物等生产。苯胺生产主要采用硝基苯还原和苯酚氨解法。

最初,苯胺是以硝基苯为原料采用铁粉还原法生产的,反应式如下:



此法由于工艺落后、铁泥污染等问题,国内外已相继淘汰。

硝基苯加氢是一条生产苯胺的最主要路线:



此反应一般是在气相中进行的,固定床和流化床反应器都可使用。在一般过程中,反应是在流化床反应器中,用载于二氧化硅上的铜催化剂上进行,温度为 $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$,压力为 $400 \sim 1000\text{kPa}$ 下进行。反应采用过量的氢,一般氢与硝基苯的摩尔比约为 $9:1$,产率至少为 98% ,苯胺纯度为 99.5% 以上。

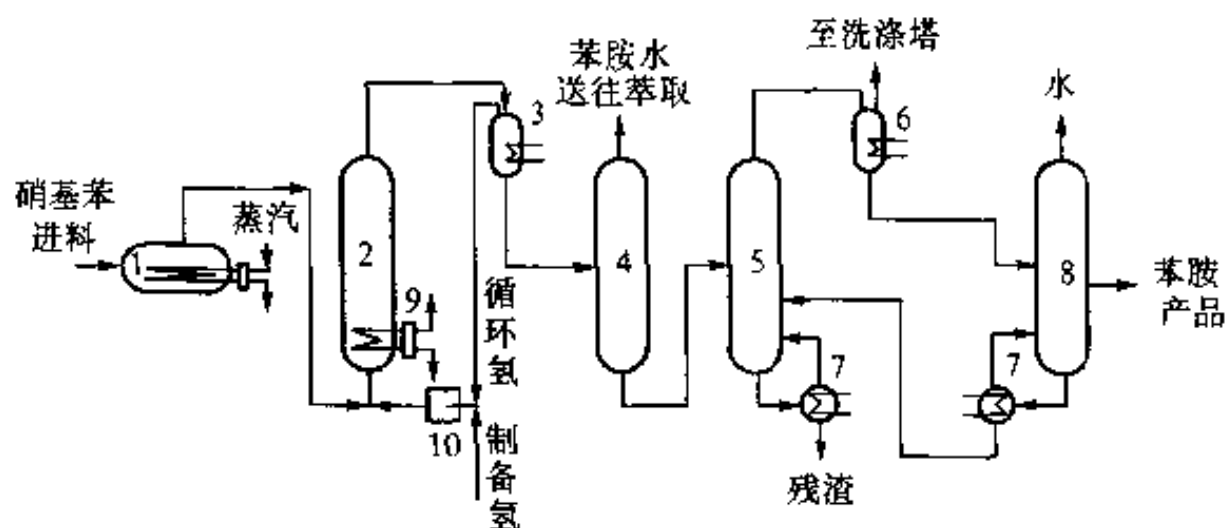


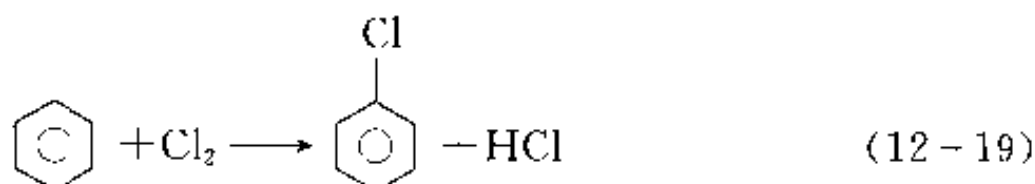
图 12-5 硝基苯连续流化床气相加氢还原流程示意图

1—汽化器;2—反应器;3,6—气液分离器;4—分离器;5—粗馏塔;
7—再沸器;8—精馏塔;9—冷却器;10—压缩机

硝基苯加氢流程如图 12-5 所示。硝基苯进入汽化器,汽化后与理论上 3 倍的氢混合,然后进入流化床反应器,铜-硅酸催化剂含铜量为 $14\% \sim 16\%$,在 270°C 左右物料与催化剂接触后完成反应。反应热由反应器内的冷却器移去,出口气体经冷却分离出氢气后经精制得到产品。

C. 氯苯

在沸腾氯化器中,苯和氯气在温度 $75\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,催化剂三氯化铁作用下连续氯化得氯化液,再经水洗、中和、粗馏、精馏除去过量苯和多氯苯而得成品。



反应放出的氯化氢用水吸收成为副产品盐酸。多氯苯回收为对二氯苯和邻二氯苯。

氯化液质量组成大致为氯苯 $25\%\sim 30\%$,苯 $66\%\sim 74\%$,多氯苯低于 1% 。

苯氯化是典型的卤化反应之一。氯苯生产最重要的设备是沸腾氯化器,为了保证反应进行完全,尾气中不含游离氯,需要有一定的停留时间,因此选用直径小长度高的塔式反应器。塔底装有炉条以支承铁环,塔顶的二层导流板促进气液分离。

在设计氯化器时除了要注意设备的防腐蚀要求处,还必须防止在设备中存在滞留区,以致生成四氯苯与五氯苯造成设备的堵塞;同时也要防止局部温度升高而发生副反应,生成大量氯化氢并放出热量,使过程失去控制,引起自燃的危险性。

12.3.2 农药产品示例——乐果

A. 工艺过程特点

在化工生产中,农药生产工艺过程的特点为:

(1) 农药的合成反应大多数为放热反应,对强放热的过程,如果温度控制不当,容易发生爆炸,为此在合成过程中需采用惰性气体保护,以减少危险;对需降低反应粘度物系,则可采用惰性溶剂。

(2) 合成反应有许多是属于非均相反应,在大规模工业生产中,由于设备的形状不同,流体流动的状态也不同,因此部分反应物可能接触不好,反应迟缓,在放大时应注意这一点。

(3) 在合成反应中,容易发生副反应,过程一般比较复杂,所以在生产中应加强中间分析,如颜色、pH、粘度、电导、沉淀、气体等。

(4) 反应物的腐蚀性的较多,所以设备需选用耐腐蚀的材质。

(5) 农药产品价格较高,水、电、蒸汽耗用量对成本的影响较小,主要关键是重视高产量及产品的高纯度。

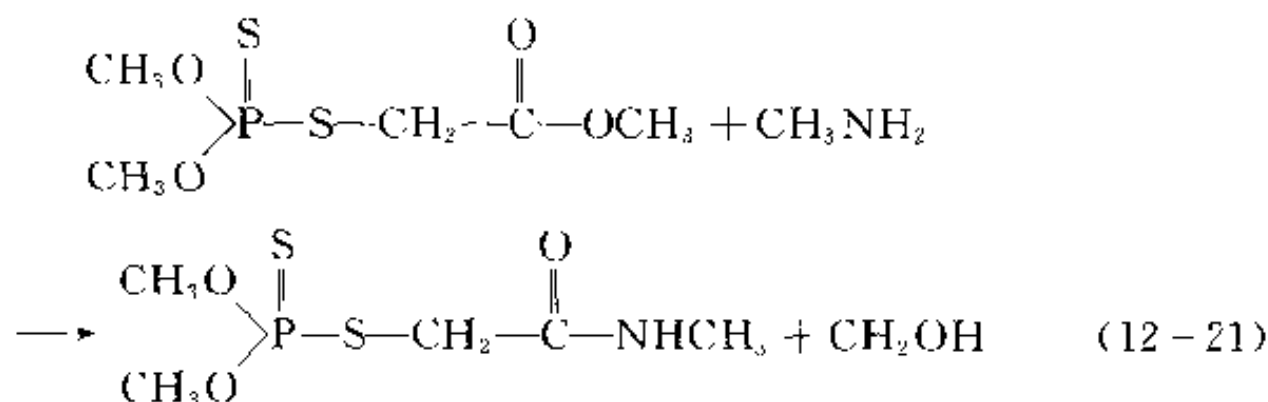
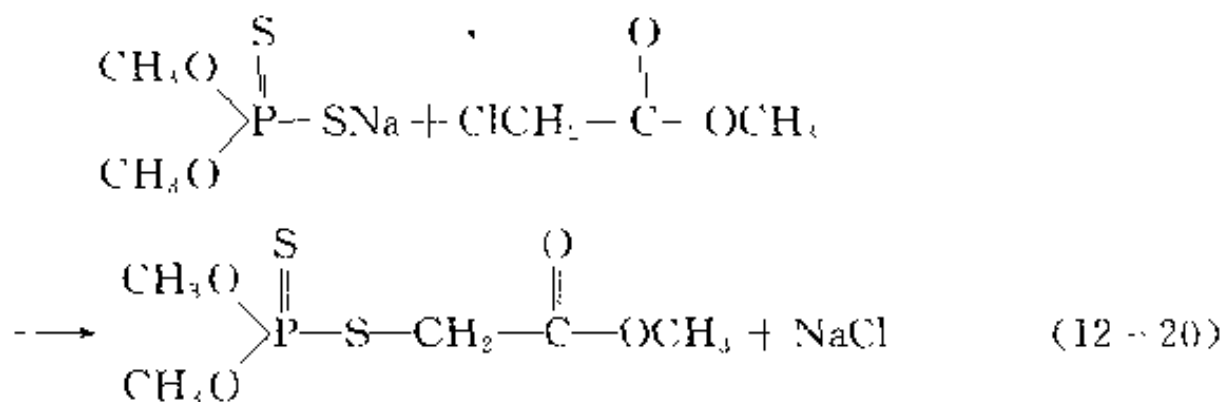
(6) 原料与成品大多具有毒性,生产中一定要注意设备的泄漏与安全措施。

(7) 合成反应的压力、温度一般较低,设备投资费用不高。

(8) 有些产品的需要量较小。

B. 乐果

乐果是有机磷杀虫剂,是低毒品种。乐果是由 O,O-二甲基-S-(甲氧羰基甲基)二硫代磷酸酯(简称硫磷酯)与一甲胺在 0℃左右进行胺解反应而得。反应式为:



工艺流程如图 12-6 所示。

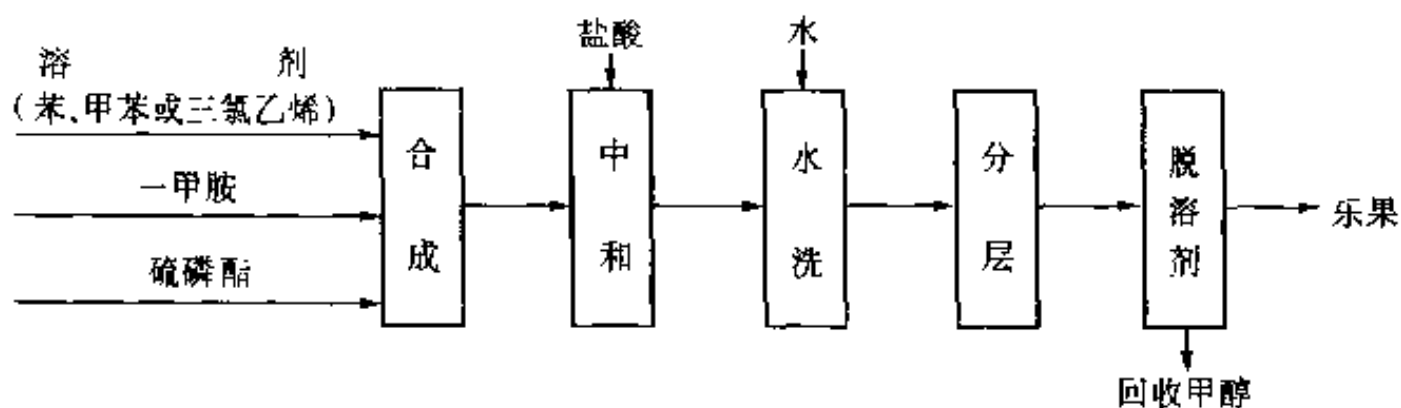


图 12-6 乐果生产工艺流程

硫磷酯与一甲胺反应生成乐果 [O,O-二甲基-S-(甲胺基甲酰甲基)二硫代磷酸酯],这是一个强放热反应。投硫磷酯前,要先检查一下,确保反应锅内没有一甲胺,否则将引起爆炸事故。投硫磷酯后,开冷冻预冷至 $-10^{\circ}\text{C} \sim -15^{\circ}\text{C}$,开始徐徐滴加一甲胺。滴加一甲胺的速度要严格控制,使反应温度不超过 2°C 。以防反应过于剧烈而冲料、爆炸。如胺解温度高,冷冻量不够或加胺过快,必须暂停加一甲胺,待温度降至 0°C 以下再滴加。如保温温度高于 4°C ,应提前 $20 \sim 40\text{min}$ 中和、溶解,以免发生事故。

乐果原油在 120℃ 以上会迅速分解燃料爆炸,在 40℃~45℃ 时会结晶固化。因此,在脱溶剂时要特别小心。当以甲苯为溶剂时,真空度一定要在 87~93kPa 以上,温度控制在 110℃~115℃,不得超过 115℃。同时原油(乐果)受槽温度要控制在 50℃~60℃,不可太低,以免结晶堵塞。

12.3.3 医药产品示例——阿司匹林

1) 生产过程特点

原料药品种繁多,其生产方法各不相同,有全合成法,有发酵法兼用提炼技术,有合成法兼用生物技术,有发酵产品再进行化学加工,也有主要采用分离提纯方法。其生产一般特点:

(1) 生产流程长、工艺复杂;

(2) 每一产品所需的原辅材料种类多,许多原料和生产过程中的中间体易燃、易爆、有毒或腐蚀性很强的物质,对防火、防爆、劳动保护以及工艺和设备等方面有严格的要求;

(3) 产品质量标准高,也即要求纯度高、杂质可允许含量极微,因此对原料和中间体要严格控制其质量;

(4) 物料净收率很低,往往几吨以至上百吨原料才生产出一吨成品,因而副产品多、三废也多;

(5) 药物品种多,更新快,新药开发工作的要求高,难度大,代价高,周期长。

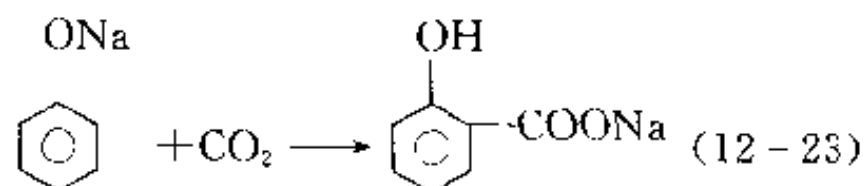
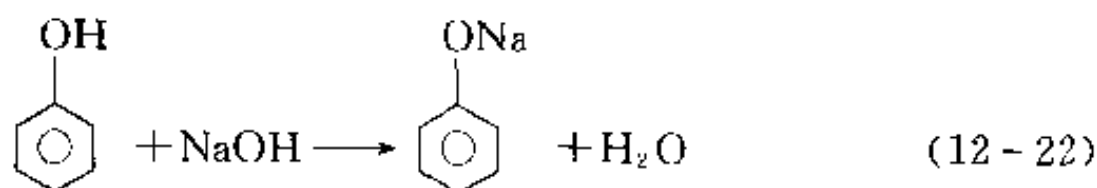
2) 阿司匹林

阿司匹林,化学名称:乙酰水杨酸,分子式 $C_9H_8O_4$,为白色结晶或结晶性粉末,是应用最广的解热镇痛药和抗风湿药。

阿司匹林生产工艺是由异丙苯原料氧化制苯酚,苯酚羧基化制得水杨酸,水杨酸酰化制得乙酰水杨酸。

1) 苯酚 苯酚是精细化工的中间体,异丙苯法生产苯酚工艺路线成熟,产品纯度高,有关制备方法详见(11.5.2)。

2) 水杨酸 以苯酚为原料制取水杨酸的反应如下:



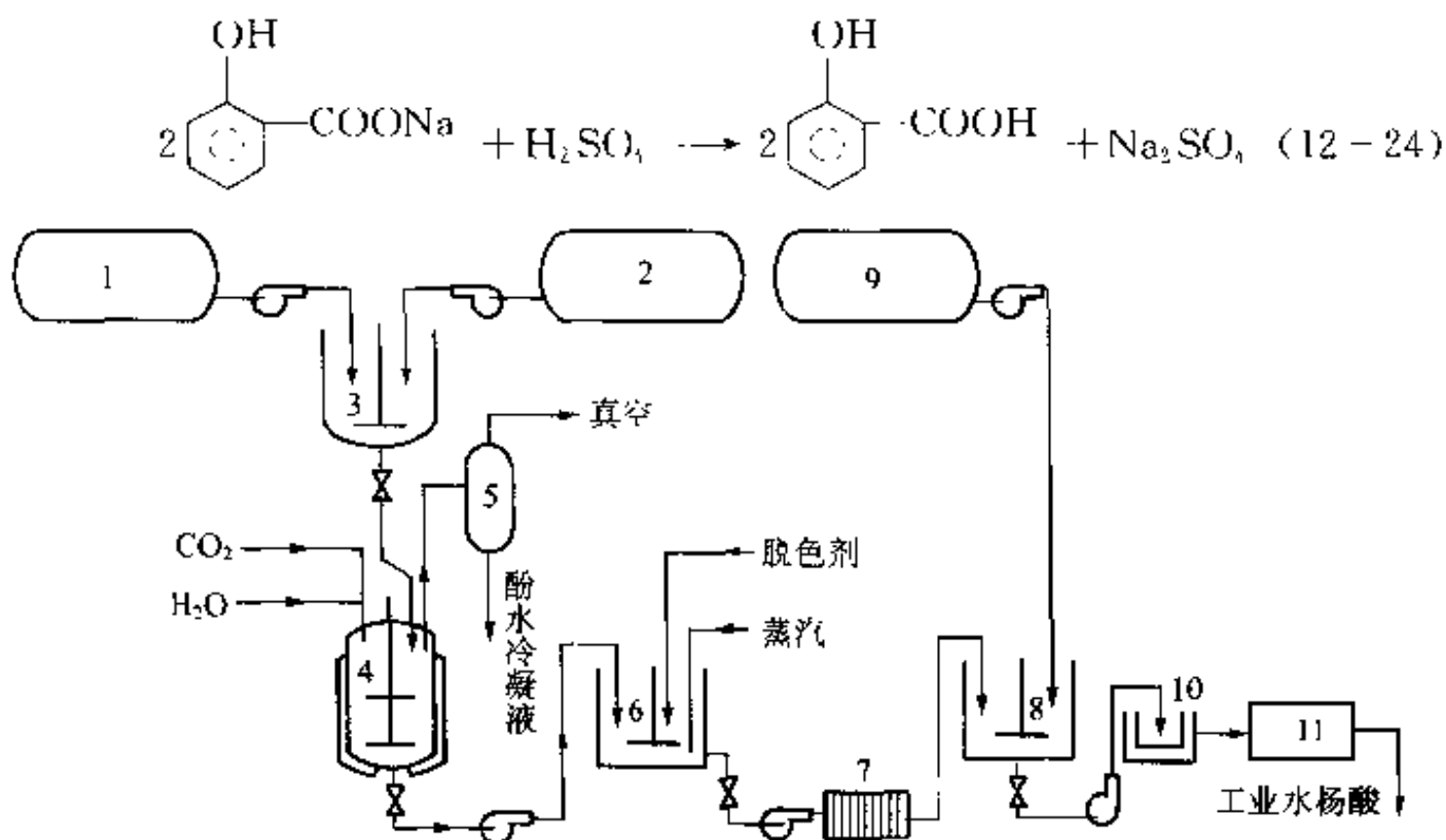


图 12-7 水杨酸的生产工艺流程图

- 1—酚储罐；2—50%苛性钠储罐；3—混合器；4—高压釜；5—冷凝器；6—脱色槽；
7—过滤器；8—沉淀槽；9—35%硫酸储罐；10—离心机；11—干燥器

水杨酸的工艺流程如图 12-7 所示。将苯酚与 50% 氢氧化钠热溶液(过量 1%~2% (摩尔分数))先混合,然后加入具有加热和搅拌的反应器中,在常压 130℃ 下进行反应。然后在真空下蒸发,得到干燥的苯酚钠。此过程有时也可以在能加热的球磨机内进行,得到干燥研细的苯酚钠。干燥后温度降至约 100℃,在搅拌下通入二氧化碳控制压力约 0.6MPa 进行羧化反应,为了避免树脂化和着色,所用的 CO₂ 的含氧量必须小于 0.1%。为了使反应完全,通常通入的 CO₂ 过量,当吸收的 CO₂ 达到要求时,停止通气,将物料在 150℃~170℃ 加热几小时,然后泄压,用真空蒸馏回收苯酚。

高压釜中的水杨酸粗品经冷却,加水溶解以形成 30% 的水杨酸钠水溶液,并放入脱色槽,加入锌粉和活性炭以除去有色杂质。所得溶液进行压滤,清液送至沉淀槽,由硫酸槽加入 30%~60% 的硫酸进行酸化,得到水杨酸沉淀,然后经离心分离、干燥,即得工业水杨酸,收率一般为 90% 左右。

为了制得药用级产品,可将粗水杨酸钠溶液加入晶种进行结晶制得六水水杨酸钠结晶,然后与母液分离,用冷水洗涤除去杂质。经重结晶得到药用级水杨酸钠。将所得的水杨酸钠溶于水,用硫酸酸化,即可析出药用级水杨酸。

(3) 乙酰水杨酸 水杨酸酰化制取乙酰水杨酸的反应式为:

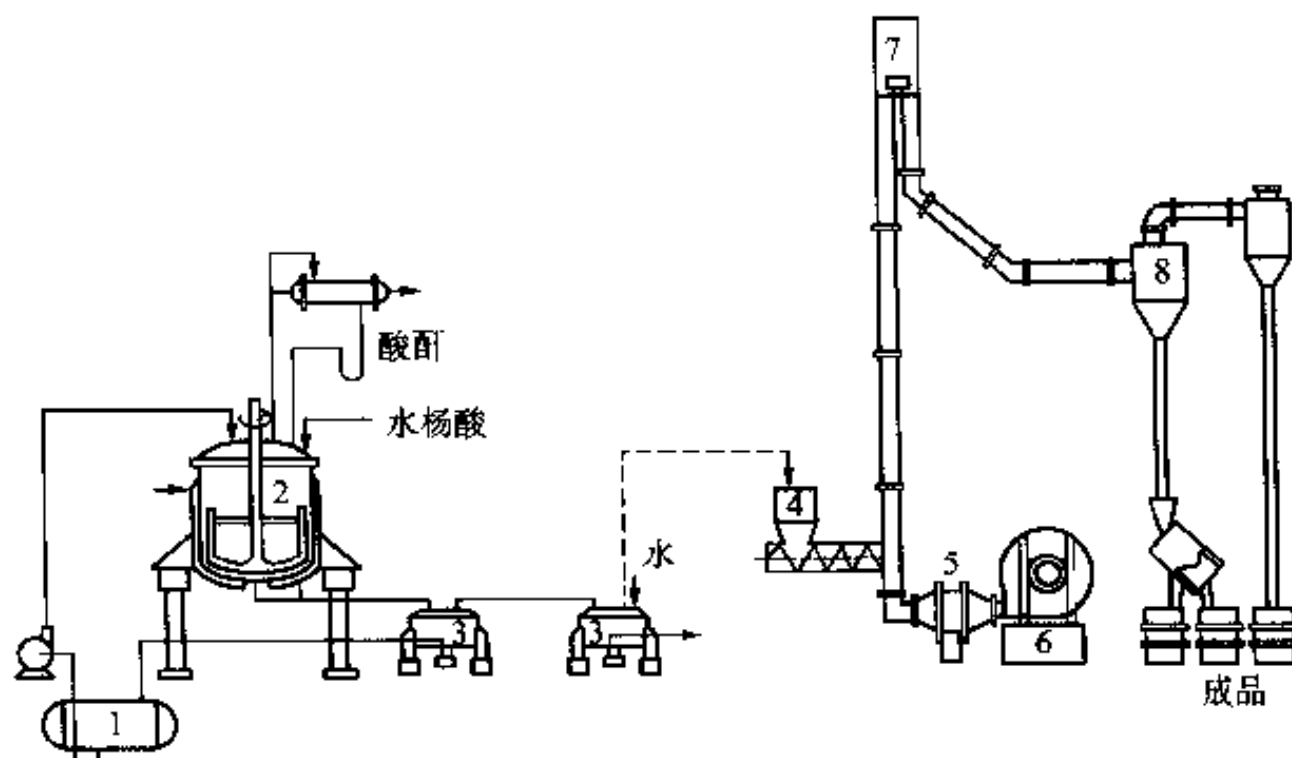
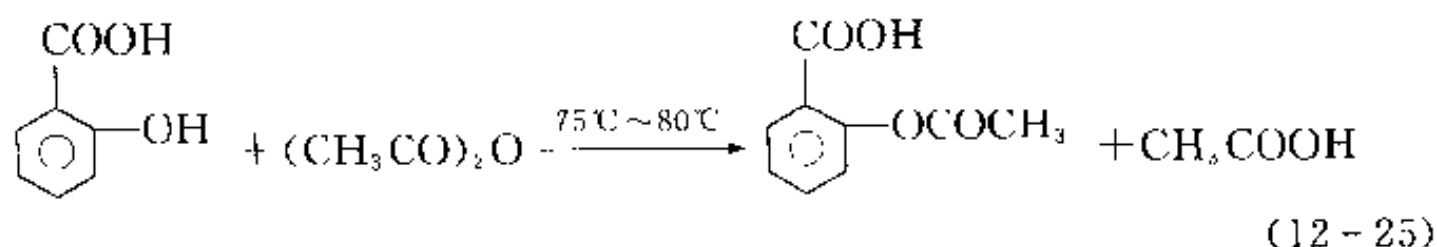


图 12-8 乙酰水杨酸生产工艺流程图

1—母液储罐；2—酰化釜；3—离心机；4—加料器；5—加热器；
6—鼓风机；7—气流干燥器；8—旋风分离器

乙酰水杨酸工艺流程图如图 12-8 所示。在搪瓷反应器中加入母液与醋酐，在搅拌下加入水杨酸进行酰化反应。反应时逐步升温至 $75^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ，保温 5h，反应结束后，缓慢冷却至析出结晶。用离心机分离得乙酰水杨酸结晶，母液循环使用。晶体经洗涤、甩干、并在气流干燥器中干燥，得乙酰水杨酸。

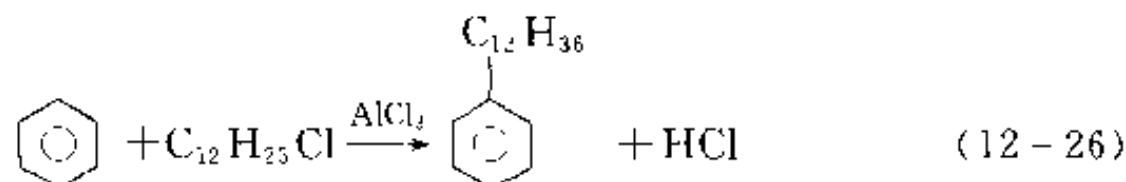
12.3.4 合成洗涤剂

作为洗涤剂，其基本要求是，它的分子应当既含有亲水基又含有亲油基，即这些部分分别对水和油都具有较高的亲合力。以目前合成洗涤剂中最重要的烷基苯磺酸钠为例，磺酸盐基是亲水的，而长的烷基链是亲油的。为达到最好的洗涤性能，烷基链必须在 12~18 个碳原子之间，而以 12 个碳原子的烷基苯磺酸钠具有最好的洗涤性能。

由于具有高度分支的烷基，生物降解的性能很差，因而将导致河流的严重污染。因此，现在的洗涤剂是直链烷基的苯磺酸盐，易于被细菌破坏掉。

1) 十二烷基苯磺酸钠

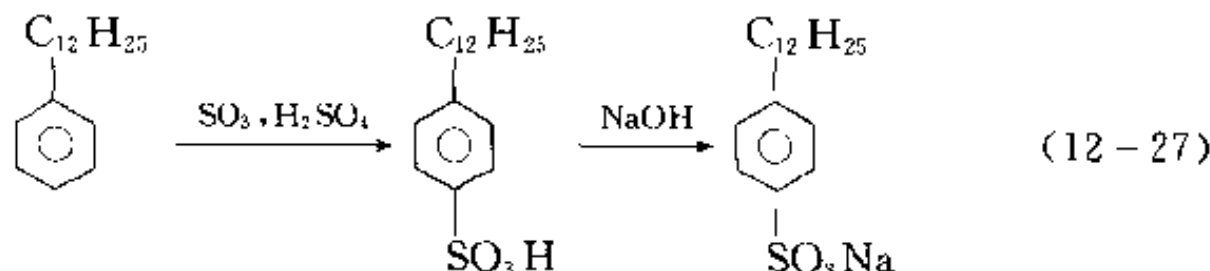
(1) 直链烷基苯 直链烯烃可以由石蜡裂解制得,或从沸点范围适当的石油馏分中分离出来。如果由氯化得到一氯链烷混合物,进行烷基化时,可得直链烷基苯:



所用的催化剂通常是氯化铝,反应温度约 40°C 。使用过量的苯可以防止发生多烷基化,多烷基化会产生不能用于生产洗涤剂物质。

在采用烯烃进行烷基化时,通常用无水氟化氢作催化剂,反应在 $35^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$, $0.4 \sim 0.6\text{MPa}$ 进行,氟化氢含量应在 98.5% 以上,稀烃/苯/HF 的摩尔比约为 $1:(2 \sim 10):(5 \sim 1)$ 。上述非均相反应可选用釜式串联反应器。HF 法生产能力大,但腐蚀性强,技术要求高。

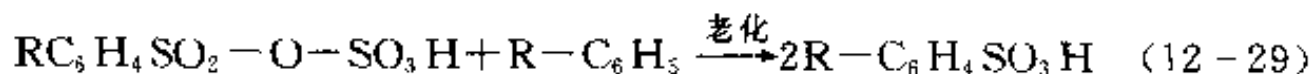
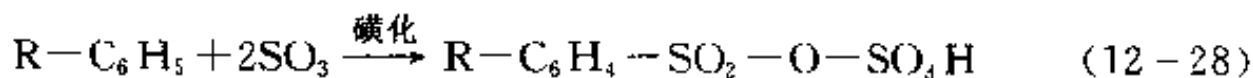
(2) 烷基苯的磺化 烷基苯的磺化可在温度为 $30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 的范围内,用硫酸、发烟硫酸或 SO_3 来进行:



本过程可以是间歇的,也可以是连续的。应该注意,在这里的目的不是生产具有一定纯度的一种单一化合物,而是要得到一种合乎技术要求的产品。重要的是要避免二磺化,因为二磺化物质的洗涤性能差。另外必须避免产生有颜色和有害气体的副反应,如脱烷基化反应。

磺酸是不溶于废酸的,因此可以通过沉降澄清法分离。分离之后,把氢氧化钠加到磺酸中,所生成的烷基苯磺酸钠进行喷雾干燥。

近年来,发展的三氧化硫磺化过程,其反应包括磺化和老化两步反应:



反应式中 R 为十二烷基苯。

磺化反应是强放热反应,反应速度极快,可在几秒钟内完成。老化反应是慢速的放热反应,老化时间约需 30min。因此两步反应在不同的反应器进行。

生产十二烷基苯磺酸的工艺流程如图 12-9。 SO_3 -空气混合物先经过静电除雾器除去所含微量雾状硫酸,然后与十二烷基苯按一定比例从顶部进入多管降膜磺化器。十二烷基苯沿管壁呈膜状向下流动,管中心气相中的 SO_3 在液膜

上发生磺化反应生成焦磺酸。反应热由管外的冷却水移去。从塔底逸出的尾气含有少量磺酸、 SO_2 和 SO_3 ，先经静电除雾器捕集雾状磺酸，再用氢氧化钠溶液洗涤后放空。从塔底流出的磺化液进入老化罐，使焦磺酸完全转为磺酸，再经水解器使残余的焦磺酸水解成磺酸，或再经中和制成十二烷基苯磺酸盐。

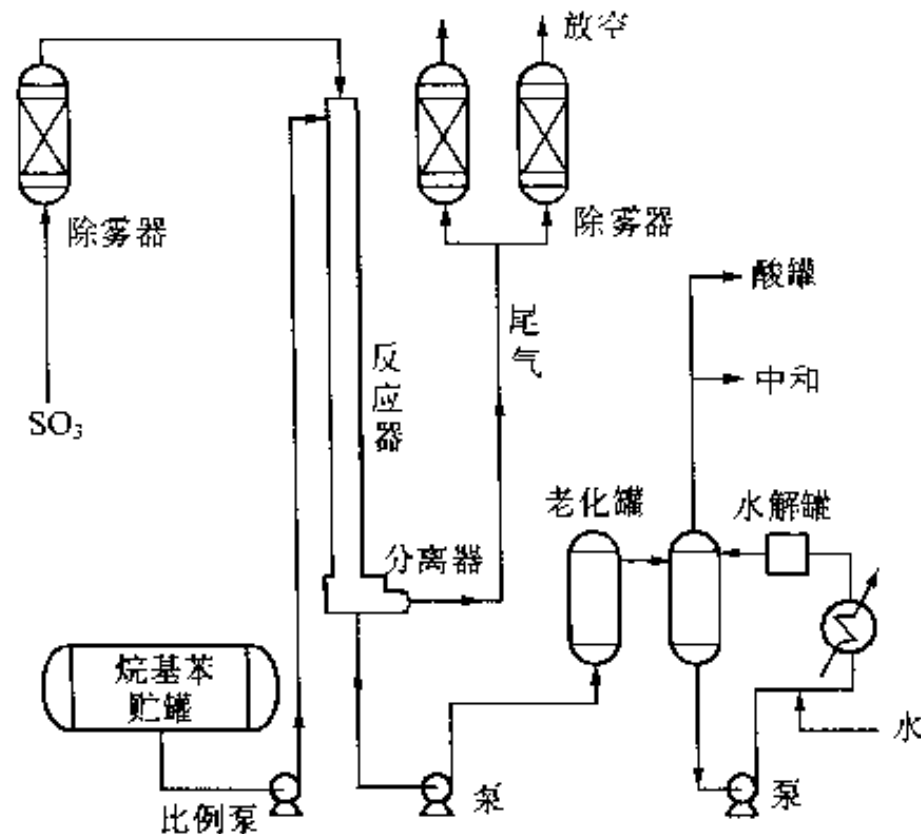


图 12-9 SO_3 膜式磺化流程

2) 合成洗涤剂

直接烷基苯磺酸钠盐是合成洗涤剂的主要活性物，但工业和民用洗涤剂几乎都使用两种或两种以上的活性物，烷基苯磺酸钠盐可与烷基磺酸钠或脂肪醇硫酸钠复配，也有与肥皂或非离子表面活性剂复配的。

此外尚需添加各种助洗剂与辅助剂，而成为合成洗涤剂商品。常用的无机助剂有：三聚磷酸钠，硅酸钠，纯碱，硫酸钠，过硼酸钠；有机助剂有：羧甲基纤维素，烷基醇酰胺，荧光增白剂，香料，色素，酶制剂等。

典型的家用洗涤剂配方一般有十几种化合物，各有其相应的作用，一般配方方法为：

(1) 表面活性剂 合成洗涤剂的主要成分，如烷基苯磺酸盐、月桂醇硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚或其硫酸盐，或者其他芳基化合物的磺酸盐，约占配方中含量的 5%~30%，其作用为降低被洗织物和污垢间的界面张力。

(2) 磷酸盐 洗涤剂的重要组分之一，可作为分散剂，乳化剂，碱性缓冲剂，并保持洗涤剂的 pH 值在 7~9，因此磷酸盐具有重要的多功能效应。但其使用量受到一些限制，尤其是在制备无磷洗涤剂时，需用其他物质代替。

(3) 硫酸钠 也可以是氯化钠或其他无机盐，它的重要作用是提供电解质，

离子含量增加可加快活性物分子增溶基团及润湿基团在表面的定向排列,通常在配方中用量高达 20%。

(4) 过硼酸钠 用作织物漂白及除去污垢斑迹,约占配方 10%。

此外,配方中约含 1%的羧甲基纤维素,其作用是降低污垢的再沉积;5%以下的硅酸钠,以降低金属的腐蚀,对某些洗衣机洗涤时尤为需要;加入香料、荧光增白剂,有时还需加入抗氧化剂,如用脂肪酸复配时,可防止其酸败。

参 考 文 献

- 1 唐培堃. 精细有机合成化学与工艺学. 北京:化学工业出版社,2002
- 2 张铸勇. 精细有机合成单元反应. 上海:华东理工大学出版社,1990
- 3 张先亮,陈新兰. 精细化学品化学. 武汉:武汉大学出版社,1999
- 4 宋启煌. 精细化工工艺学. 北京:化学工业出版社,1995
- 5 廖巧丽,米镇涛. 化学工艺学. 北京:化学工业出版社,2001
- 6 化工百科全书编辑委员会. 化工百科全书(第一卷). 北京:化学工业出版社,1990
- 7 钱国砥. 染料化学. 上海:上海交通大学出版社,1988
- 8 薛本东. 农药. 北京:化学工业出版社,1988
- 9 徐宝财. 洗涤剂概论. 北京:化学工业出版社,2000
- 10 PH Groggins. 石清阳译. 化工单元制造程序. 台湾:大行出版社,1981
- 11 张俊甫. 精细化工概论. 北京:中央广播电视大学出版社,1991
- 12 徐燕莉. 表面活性剂功能. 北京:化学工业出版社,2000
- 13 [日]精细化工辞典编辑委员会. 禹茂章译校. 精细化工辞典. 北京:化学工业出版社,1989
- 14 江体乾. 化工工艺手册. 上海:上海科学技术出版社,1992
- 15 赵仁殿等. 芳烃工学. 北京:化学工业出版社,2001
- 16 李和平,葛虹. 精细化工工艺学. 北京:科学出版社,1997
- 17 沈一丁. 精细化工导论. 北京:中国轻工业出版社,1998

13.1 概 述

高分子材料有天然高分子材料和合成材料两类。天然高分子材料有天然存在的纤维素及天然橡胶。合成材料主要为合成塑料、合成纤维和合成橡胶,通称为三大合成材料,其产量占合成材料总量的90%,其余还有涂料、胶粘剂、离子交换树脂等产品。我国1998年产量,合成树脂及塑料为7.02Mt,合成纤维为5.06Mt,合成橡胶为0.589Mt。

三大合成材料的主要品种如图13-1所示,这是由低分子量的化合物(称为单体),通过聚合或缩合反应合成的高分子聚合物,其形态为粘稠的液体或固体的称为合成树脂,若为弹性体的称为合成橡胶。然后经成型加工制得的材料。



图13-1 三大合成材料的主要品种

高分子材料是材料领域中的新秀,目前已在尖端技术、国防建设和国民经济各领域中应用广泛,与人民日常生活密切相关。高分子材料由于原料丰富,制造方法成熟,因此品种繁多,发展迅速。

随着生产和科学技术的发展,对材料提出了新的要求,高分子材料主要发展趋势如下:

(1) 高性能化 高性能材料的开发和研究是高分子材料近年来发展的一个主要方面,其包括提高材料的机械性能、耐热性、耐久性、耐腐蚀性等性能,以满

足各工业部门的要求。

(2) 高功能化 功能高分子是高分子材料中的新领域,主要包括电磁、光学、物质传输、分离、催化、生物等功能高分子材料。例如能吸收大量水分的吸水性树脂,作为人造血管的医用高分子材料等。

(3) 复合化 复合材料是材料发展的方向,高分子树脂是结构复合材料中最主要的基体材料。许多高性能的增强材料也是由高分子材料所构成,如玻璃纤维增强树脂复合材料。

(4) 精细化 近年来电子信息技术的发展,这就要求所用的原材料及采用的加工工艺技术,进一步向高纯化、超净化、精细化、功能化方向发展。

(5) 智能化 智能材料是使材料本身带有生物所具有的高级功能,例如开发事先能预告疲劳、裂缝和寿命的材料。

13.1.1 基本概念

由一种或几种结构单元主要通过共价键连接起来的分子量很高的化合物称为聚合物,又称高分子化合物。聚合物的分子量一般达 $10^4 \sim 10^6$,而最低分子量如聚丁烯大于 10^3 以上,聚氯乙烯大于 5 000。分子量小于 10^3 的称为低分子化合物。

在合成高分子化合物中,组成大分子的每一基本结构单元称为链节,例如聚氯乙烯中的重复单元分子 $-\text{[CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH]}\text{-}$ 是与氯乙烯单体的分子组成

CH_2CHCl 是相同的。而在聚氯乙烯 $[\text{CH}_2\text{CHCl}]_n$ 结构式中的 n 代表重复结构单元的数目,称为链节数,又称聚合度,是衡量分子量大小的一个指标。

(1) 单体 聚合物的原料称为单体,是形成结构单元分子。单体是由煤、石油、天然气等经过化学方法制取的。

(2) 命名 由一种单体聚合而成的聚合物,常以单体的名前冠以“聚”而成为聚合物的名称。如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯等。重要的杂链聚合物是以该类材料中所共有的特征化学单元进行命名的,如环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚氨基甲酸酯的特征化学单元分别为环氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基。

我国合成纤维以“纶”为后缀,如涤纶、氯纶、腈纶,此为我国规定的商品名,而聚酰胺,我国常称为尼龙,则为习惯名称。

(3) 合成树脂 人工合成的一类高分子量聚合物的总称。合成树脂又称聚合物或高聚物,最重要的应用是制取塑料。

(4) 高分子材料 这是以聚合物为基体的材料。为了使其具有各种实用性能或改善其成型加工性能,一般需要加入各种添加剂,如增塑剂、稳定剂、填充

料、增强剂、颜料、润滑剂、增韧剂等。以塑料为例,以合成树脂为基础材料,加入各种添加剂、增强材料和填充料,在一定温度压力下,加工塑制成型或交联固化成型,得到固体或材料。

13.1.2 聚合物的分类

13.1.2.1 按聚合物分子主链分类

按聚合物分子主链,可分为三类:

(1) 碳链聚合物,主链完全由碳原子构成,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯等。它们在聚合物中占很大比例,是主要的通用聚合物,系塑料工业和橡胶工业的基础。

(2) 杂链聚合物,主链除碳原子外,尚有氧、硫、氮等杂原子,如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚砜,它们主要用作工程塑料和合成纤维。

(3) 元素有机聚合物,主链主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成,侧链一般为有机基团如甲基、乙烯基和苯基等,如有机硅树脂(即聚硅氧烷)。它们主要用作耐油、耐高温和耐燃等特种材料。主链和侧链均由碳以外原子构成的聚合物称为无机聚合物,如聚二硫化硅。

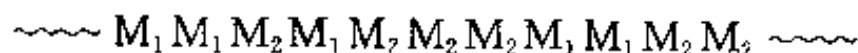
13.1.2.2 按聚合物分子结构分类

按聚合物分子结构,可分为:

(1) 均聚物,只有一种单体聚合所得的聚合物,称为均聚物。

(2) 共聚物,是由两种单体通过加成聚合形成的聚合物。若为两种单体共聚的,称为二元共聚,两种以上单体共聚的,称为多元共聚。采用不同的聚合方法,有以下几种结构:

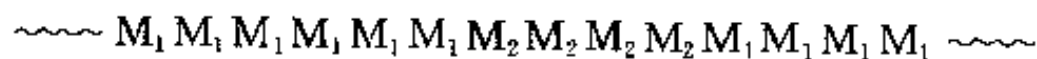
无规共聚物,单体分子以不规则的方式沿着高分子链分布排列,聚合物可为线性聚合物或支化聚合物。其结构形式如下:



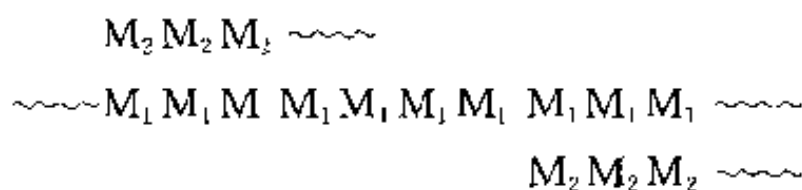
交替共聚物 以规则的方式交替排列。其结构形式如下:



嵌段共聚物 具有一段均聚物连接在另一段均聚物上嵌段结构的共聚物。其结构形式如下:



接枝共聚物 以一种单体单元构成主链,另一种单体单元构成支链,其结构形式如下:



(3) 交联聚合物,交联聚合物是两个或更多的聚合物链在一点或多点上交联在一起,而不是它们的端点相互联接的聚合物,交联成一种网状,因而也称为网状聚合物。

13.1.3 聚合反应机理

由单体合成聚合物的反应过程,早期分为加聚和缩聚反应。加聚反应是指 α -烯烃、共轭双烯和乙烯类单体等通过相互加形成聚合物的反应,所得聚合物称加聚物,该反应过程中并不放出低分子副产物,因而加聚物的化学组成与起始单体相同。缩聚反应通常是指多官能团单体之间发生多次缩合,同时放出水、醇、氨等低分子副产物的反应,所得的聚合物称为缩聚物,因而聚合物中重复单元含有的原子数比所用单体中的原子数要少,如聚对苯二甲酸乙二酯。

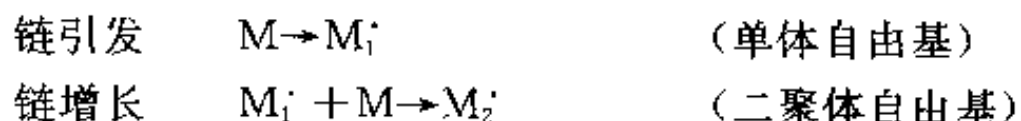
1953年,按反应机理,把聚合反应分为链式聚合和逐步聚合两大类。链式聚合反应一般包括引发、增长和终止等反应步骤。各步反应的速率常数和活化能差别很大,延长聚合时间可提高转化率,而分子量不再变化。 α -烯烃、共轭双烯和乙烯类单体的自由基聚合和正、负离子或配位聚合均属于链式聚合。逐步聚合反应每一步的速度常数和活化能大致相同。反应初期,大部分单体很快消失,聚合成二至四聚体等中间产物;低聚物继续反应,使产物的分子量增大。因此,可认为单体转化率基本上不依赖于聚合时间的延长,但产物的分子量随聚合时间的延长逐步增大,例如带官能团化合物之间的缩聚反应。此外,按照单体和聚合物的结构,又可有定向聚合、开环聚合和环化聚合等类聚合反应。

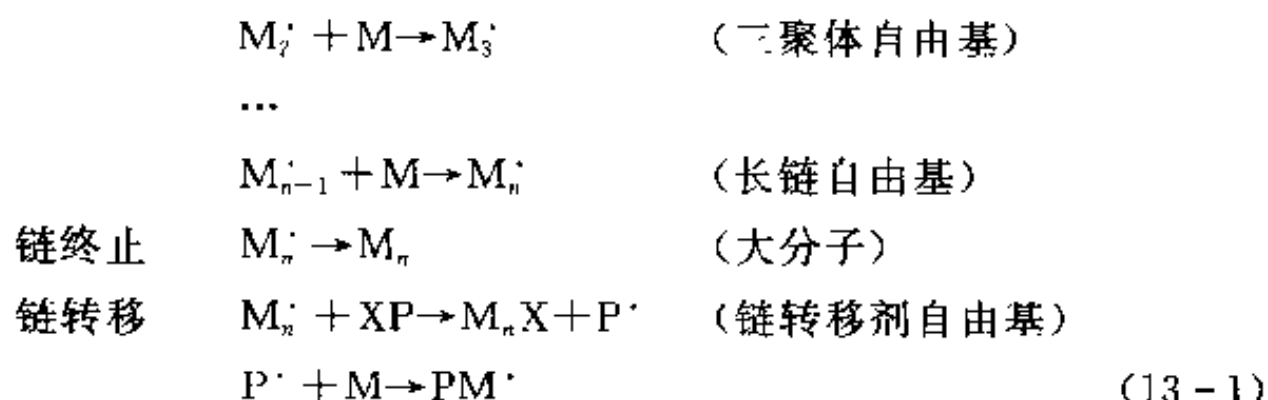
13.1.3.1 链式聚合

1) 自由基聚合

自由基聚合反应在分子合成工业中有极重要的地位。采用自由基聚合的高聚物有高压聚乙烯,聚氯乙烯,聚丙烯腈,聚甲基丙烯酸甲酯,以及氯丁、丁苯、丁腈橡胶等。由于自由基操作和后处理容易,重现性好,所以合成高聚物中采用自由基聚合较多。

自由基聚合反应是在光、热、辐射或引发剂的作用下,使单体分子活化为活化自由基,并按自由基型聚合机理进行的聚合。自由基型聚合反应主要分为链引发,链增长,链终止和链转移等类型的化学反应。

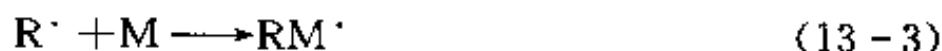




式中 M——单体分子；

XP——单体，引发剂或溶剂分子。

(1) 链引发 链引发是在引发剂等作用下使单体分子活化成单体自由基的过程。引发剂是一种易于分解成自由基的长期物质。通常链引发由引发剂分解为初级自由基及单体自由基两步组成，即

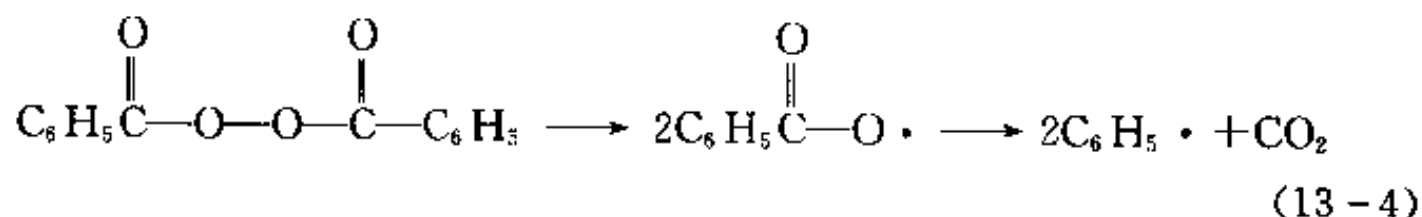


第一步为引发剂(I)分解为初级自由基(R^{\cdot})；第二步为具有很高反应活性的初级自由基与单体(M)发生反应而生成单体自由基(RM^{\cdot})。在上述两步反应中，反应(13-2)是吸热反应，反应速度较小；而反应(13-3)为放热反应，反应速度较大。因此，式(13-2)成为控制聚合反应的主要一步。

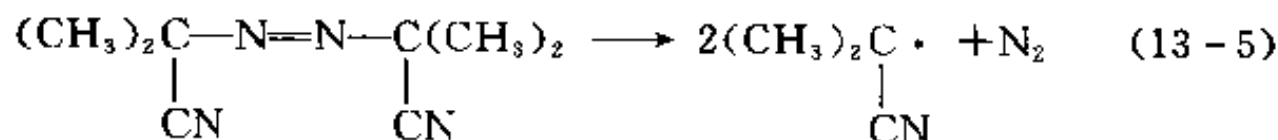
工业上常用的引发剂有：

热引发剂引发体系 这类引发剂在加热时分解为初级自由基。常用的有过氧化物和偶氮双腈类引发剂，如过氧化二苯甲酰、过氧化氢异丙苯、偶氮二异丁腈等。

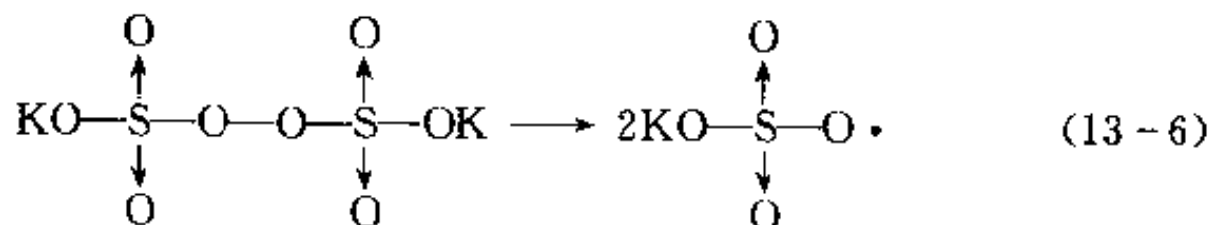
过氧化物，如过氧化二苯甲酰(BPO)



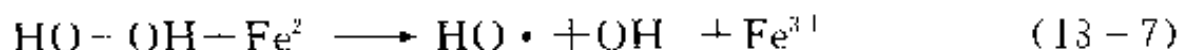
偶氮化物，如偶氮二异丁腈(AIBN)



过硫酸盐



氧化还原引发体系 一般引发剂需在较高温度下才能分解为初级自由基,若在过氧化物引发剂中加入亚铁盐、亚硫酸盐或硫代硫酸盐等还原剂,构成氧化还原引发体系,就能在较低温度下产生初级自由基。还原剂的作用主要降低了引发剂的分解活化能。例如过氧化氢和亚铁盐所构成的氧化还原体系,经电子转移形成氢氧自由基,反应式如下:



因此可使分解活化能由 217.7kJ/mol 降至 39.4kJ/mol。近年来,氧化还原体系已广泛应用于工业生产,使聚合反应能在低温(0℃~5℃)下进行,如丁苯橡胶。低温聚合可以减少链转移反应,提高了高聚物的规整性和结晶度,从而改善了高聚物的性能。

引发剂的选择主要是根据聚合方法,聚合温度,以及引发剂的分解速度常数、分解活化能和半衰期进行的。在本体聚合、悬浮聚合和溶液聚合时,选用油溶性的引发剂,如有机过氧化物及偶氮化合物。乳液聚合选用过硫酸盐一类水溶性引发剂或氧化还原体系。表 13-1 为引发剂使用温度范围。

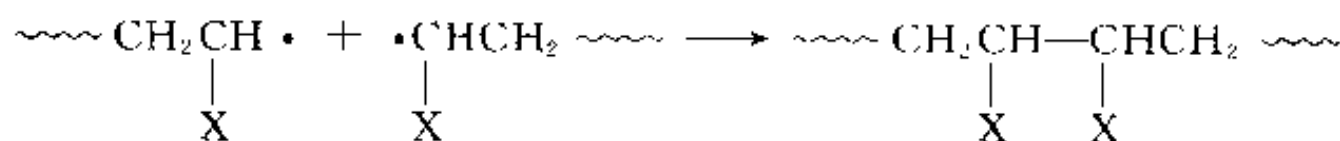
表 13-1 引发剂的使用温度范围

引发剂分类	使用温度范围(℃)	引发剂分解活化能(kJ/mol)	引发剂举例
高温引发剂	>100	138.2~188.4	过氧化氢异丙苯,特丁基过氧化氢,过氧化二异丙苯,过氧化二特丁基
中温引发剂	33~100	108.9~138.2	过氧化二苯甲酰,过氧化十二酰,过硫酸盐,偶氮二异丁腈
低温引发剂	-10~30	62.8--108.9	氧化还原体系:过氧化氢-亚铁盐,过硫酸盐-酸性亚硫酸钠,过氧化氢异丙苯-亚铁盐,过氧化二苯甲酰-二甲苯胺
极低温引发剂	<-10	<62.8	过氧化物(过氧化氢、过氧化氢物)-烷基金属(三乙基铝、三乙基硼、二乙基铅);氧-烷基金属

(2) 链增长 链增长是自由基与单体分子相互作用反复进行的聚合反应,形成长链自由基的过程。链增长是放热反应,且增长速度较快,较链引发速率高 10^6 倍,可以在较短时间内形成长链自由基,如聚氯乙烯,链增长的时间约为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ s。

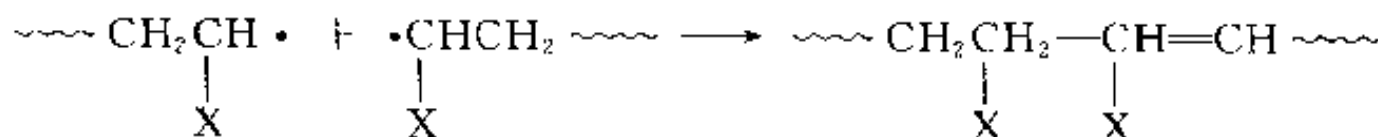
(3) 链终止 链增长过程中形成的长链自由基失去活性,成为稳定的大分子,这一过程称为链终止。链终止的方式主要有:

双基偶合终止 两个长链自由基相互作用,生成稳定大分子,如苯乙烯聚合。



(13-8)

双基歧化终止 两个长链自由基相互作用,通过氢原子的转移,彼此皆失去活性的链终止反应,如氯乙烯聚合。



(13-9)

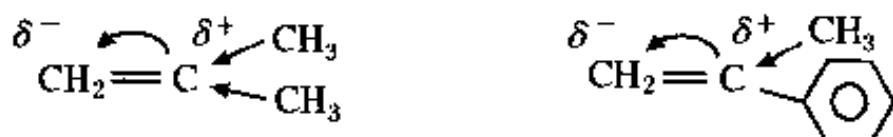
以何种方式终止,与单体种类和聚合反应条件等因素有关。链终止反应活化能很低,所以终止反应速率常数值很大,比链增长反应速率常数要大许多倍。

2) 离子型聚合

根据增长离子的特征可将离子型聚合分为阳离子聚合,阴离子聚合和配位离子聚合三类。

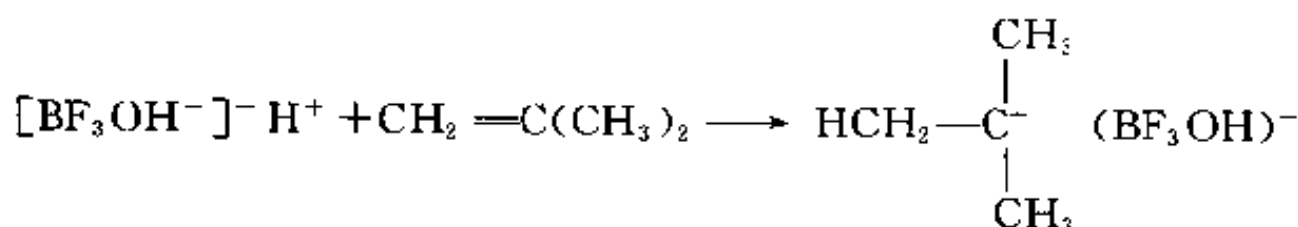
离子型聚合反应是借催化剂的作用,使单体活化为带正电荷或带负电荷的活性离子,然后按离子型反应机理进行的聚合反应。根据活性离子的不同,可分为阳离子型聚合、阴离子型聚合和配位阴离子型聚合反应。

(1) 阳离子型聚合反应 在阳离子聚合的单体中,与双键相连的碳原子都有供电子基,使双键带有一定的负电性,即具有亲核性。例如烯烃类化合物、醛类、环醚及环酰胺等,以异丁烯, α -甲基苯乙烯为例:



所以,当亲电荷催化剂存在时,双键断裂,并形成阳碳离子的活性中心:

以烷基金属(如 LiR)和金属络合物为催化剂时即得此情况。

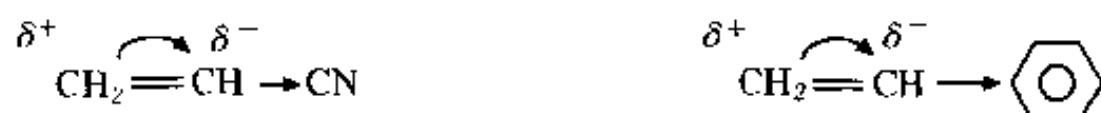


(13-10)

聚合反应所用催化剂为电子接受体——亲电试剂。如①含氢酸,常用的有 H_2SO_4 , HCl , HBr , HClO_4 , H_3PO_4 及 HF 等,其中常用的为硫酸。②路易士酸和金属烷基化合物,通常使用的路易士酸是弗利德尔-克拉夫茨催化剂,如 BF_3 、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 ZnCl_2 、 FeCl_2 等,金属烷基化合物一般用烷基铝。在使用路易士酸时,必须加入少量其他物质(质子给予体),如水、有机酸、醇、醚等。

目前,工业上采用阳离子聚合的如丁基橡胶,这是由异丁烯和异戊二烯的共聚物,以 AlCl_3 为催化剂,氯甲烷为溶剂在 -100°C 左右聚合而得的。

(2) 阴离子型聚合反应 在阴离子型聚合反应中的单体,与双键相连的碳原子上都有吸电子基,使双键带有一定的正电性,即具有亲电性:

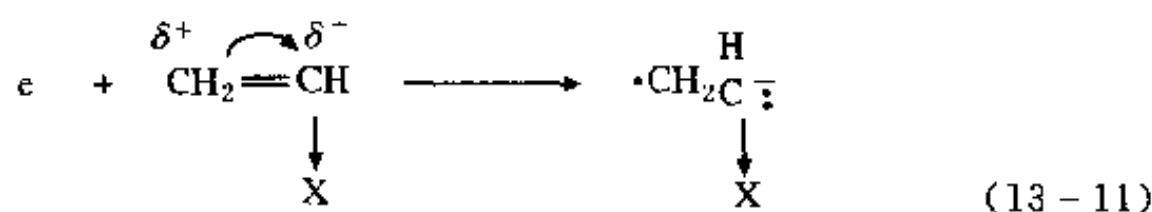


阴离子聚合反应的催化剂可采用亲核试剂(给电子体),如碱金属、金属有机化合物、芳香钠、氢氧化钠等。

对于具有较强的吸电子基的单体,如丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等,可以在弱碱催化剂作用下聚合,但对苯乙烯、丁二烯等具有较弱的吸电子基的单体要求在强碱催化剂的作用下进行聚合反应。

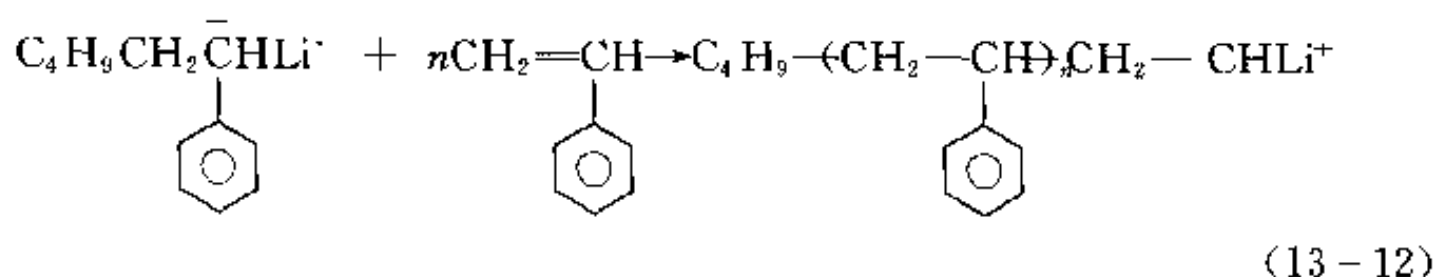
阴离子型离子聚合反应的链引发过程有两种方式,一是催化剂中的负离子如 H_2N^- 、 R^- 与单体反应形成阴碳离子活性中心。

二是碱金属把原子外层电子直接或间接转移给单体,使单体成为自由基阴离子:



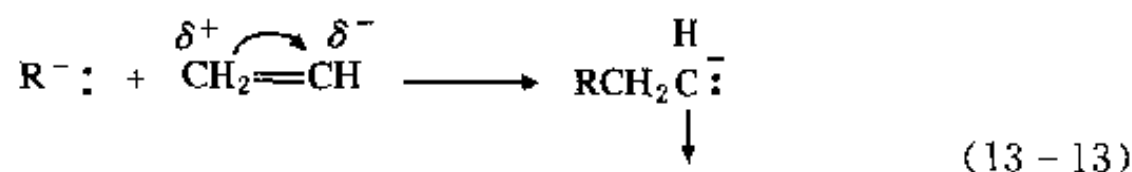
例如在碱金属为催化剂时即为此种情况。

引发阶段形成的活性阴离子继续与单体加成,形成活性增长链



阴离子聚合中的一个重要的特征是在适当的条件下可以不发生链转移或链终止反应。因此,链增长反应中的活性链直至单体完全耗尽仍可保持活性,这种聚合物链阴离子称为“活性聚合物”。当重新加入单体时,又可开始聚合,聚合物分子量继续增加,如甲基丙烯酸甲酯的聚合。

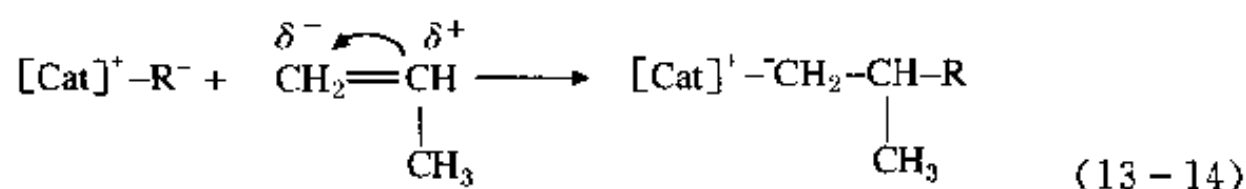
(3) 配位离子聚合:



在离子聚合反应中,采用齐格勒-纳塔催化剂,单体和催化剂进行配位络合,

其中虽有阳离子型聚合,但是最重要的还是具有阴离子型聚合反应的特性,因此称为配位阴离子聚合反应,又称为定向聚合。定向聚合物称为立体规整性聚合物。

齐格勒-纳塔催化剂是一种具有特殊定向效能的催化剂,以丙烯聚合为例:



因此,络合催化剂形成立构规整性聚合物,可认为是由单体与催化剂先发生络合,然后单体插入到活性链与催化剂之间,使活性链增长。一般极性单体配位络合能力较强,配位络合程度较高,容易得到较高的立构规整聚合物。非极性乙烯、丙烯及其他 α -烯烃,配位程度较低,因此要采用立构规整化极强的催化剂,才能获得较高的立构规整聚合物。而当使用均相(可溶性)催化剂时,产物立构规整性极低,甚至有时只得到无规体。对极性介子上者之间的单体,如苯乙烯、1,3-丁二烯,用非均相或均相络合催化剂都可获得立构规整性聚合物。

齐格勒-纳塔催化剂组成为:①主催化剂为过渡金属化合物,常用的过渡金属有Ti、V、Cr及Zr,如 TiCl_3 、 TiCl_4 ;②助催化剂为烷基金属化合物,如Al、Mg及Zn的化合物,常用的为烷基铝;③第三组分为含有给电子体的N、O和S等化合物,以提高络合催化剂的活性。以卤化钛和烷基铝为主构成的齐格勒-纳塔催化剂体系,可以在低压下使 α -烯烃聚合成高聚物,但其催化剂活性低。其后出现了高效催化剂,一般选用 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 为载体,与卤化钛和烷基铝共同调制,研磨制成的催化剂。虽然钛含量仅占催化剂质量的百分之几,但由于增加了有效的催化剂表面,使活性中心的数目剧增。同时过渡金属与载体之间形成了新的化学键,使产生的络合物结构改变,因而导致热稳定性提高,寿命增长,催化剂效率提高。

表 13-2 逐步聚合反应与链式聚合反应的比较

特 性	链式聚合反应	逐步聚合反应
单体转化率与反应时间的关系	单体随时间逐渐消失	单体很快消失,与时间关系不大
聚合物的分子量与反应时间的关系	大分子迅速形成,不随时间变化	大分子逐步形成,分子量随时间增大
基元反应	引发、增长、终止等基元反应,增长反应活化能小,增长速率快	反应机理与链式聚合不同,反应活化能高,形成大分子的速率慢
热效率及反应平衡	反应的热效应大,一般温度下为不可逆反应,平衡主要取决于温度	反应的热效应小,一般温度下为可逆反应,平衡与温度、副产物等有关

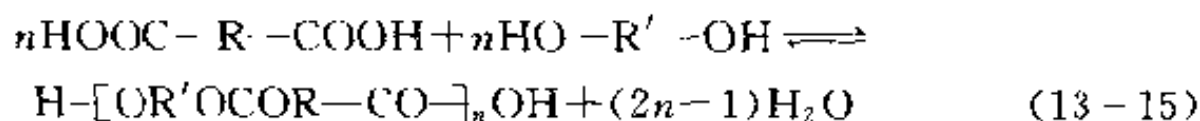
13.1.3.2 逐步聚合

逐步聚合反应包括缩聚反应和逐步加聚反应,其与链式反应之间的区别,如表 13-2 所示。

1) 缩聚反应

缩聚是合成高分子聚合物的方法之一,如酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、氨基树脂、聚酰胺、聚酯等都是通过缩聚合成的。近年来,一些工程塑料及耐热聚合物如聚碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺等也是通过缩聚反应制得的。

缩聚反应是由多次重复的缩合反应形成聚合物,例如二元酸和二元醇在适当条件下缩合脱水,其反应过程可表示如下:



按生成聚合物分子的结构可分为线型缩聚反应和体型缩聚反应两类。

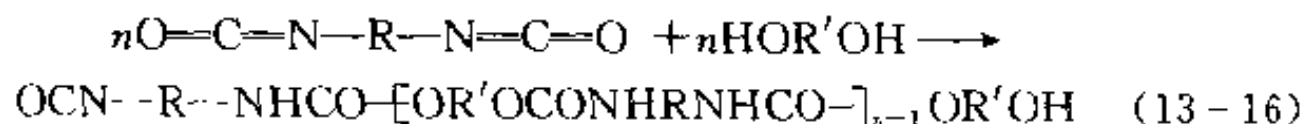
(1) 线型缩聚 缩聚物的性能与分子量有关,因此在缩聚反应中必须对产物分子量,即聚合度作有效的控制,其主要通过原料的配比及加入少量单官能团化合物,进行端基封端等方法来实现。

(2) 体型缩聚 体型缩聚反应是官能团单体能形成支化或交联等非线型结构的缩聚反应,其特点是当反应进行到一定时间后出现凝胶,出现凝胶时的反应程度称为凝胶点。因此,凝胶点是工艺控制中的重要参数。

根据反应程度与凝胶点的关系,热固性聚合物的生成过程可分为甲、乙、丙三个阶段。① 甲阶聚合物:反应程度在凝胶点以前就终止的反应产物;② 乙阶聚合物:当反应程度接近凝胶点而终止反应的产物;③ 丙阶聚合物:反应程度大于凝胶点的产物,如热固性酚醛树脂的合成。

2) 逐步加聚反应

单体分子通过反复加成,使分子间形成共价键而生成聚合物的反应称为逐步加成反应。聚氨酯的合成反应,是典型的加成聚合,例如二异氰酸酯与二元醇合成线性聚氨酯的反应。



13.1.4 聚合方法

聚合方法(自由基聚合)有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合,如表 13-3 所示。

表 13-3 聚合方法比较

		本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
原 料	单体	✓	✓	✓	✓
	介质		溶剂, 水	水✓	水
	引发剂	✓	✓		✓
	催化剂 添加剂	✓	✓	悬浮剂	乳化剂
聚合场所	本体内	溶液内	液滴内	胶束或乳胶粒内	
温度控制	难	较易	易	易	
分子量 难易	难	易	难	易	
调节 宽窄	宽	窄	宽	窄	
反应速率	快	慢	很快	快	
操作情况	体系温度高; 搅拌散热	溶剂为热载体; 溶剂回收; 单体分离; 造粒干燥设备	水为热载体; 洗涤、过滤 及干燥设备	水为热载体; 洗涤、过滤 干燥设备	
产 品	纯度高; 可直接成型	纯度不高; 高聚物溶液 可直接使用	比较纯净; 粒状产物; 利于成型	产品含乳 化剂及助剂	

1) 本体聚合

单体在引发剂或热、光、辐射作用下,不加其他介质而进行的聚合过程。有时也可加少量着色剂、增塑剂、抗氧剂、分子量调节剂等。液态、气态单体都可以进行本体聚合。单体和聚合物处于熔融状态的熔融聚合也属于本体聚合范畴。按照聚合物是否溶于单体,分为均相与非均相本体聚合。工业生产上采用的本体聚合有:聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃),聚苯乙烯,聚氯乙烯,高压聚乙烯,聚丙烯,聚对苯二甲酸乙二酯。

本体聚合的优点是产品纯度高,尤其适用于制板材、型材等透明制品,聚合设备简单。缺点是聚合物体系粘度高,聚合反应热不易导出,温度难以控制,产物的分子量分布宽。为此,工业上常采用两段聚合工艺,先在低温下进行预聚合,转化率控制在10%~30%,然后进行后聚合。

2) 溶液聚合

单体、引发剂(催化剂)溶于适当溶剂中进行聚合的过程。溶剂一般为有机溶剂,也可以是水,视单体、引发剂(或催化剂)和生成聚合物的性质而定。如果形成的聚合物溶于溶剂,则聚合反应为均相反应,这是典型的溶液聚合;如果形成的聚合物不溶于溶剂,则聚合反应为非均相反应,称为沉淀聚合,或称为淤浆聚合。

工业上应用主要有:聚醋酸乙烯酯,丙烯腈共聚物,聚丙烯酰胺,聚丙烯酸酯类,聚丙烯,顺丁橡胶,乙丙橡胶,聚酰胺,聚矾等。

由于在溶剂中聚合对温度和粘度的控制比本体聚合容易,所以在离子及配位聚合中,采用溶液聚合比本体聚合多。除生产粘合剂及涂料等产品外,聚合物一般需脱除溶剂。

溶液聚合不足之处是由于单体被稀释,聚合速度较慢,高聚物分子量较低。此外由于使用溶剂,还需要进行溶剂回收。因此,工业上溶液聚合多用于高聚物直接使用的场合,如涂料、胶粘剂、合成纤维纺丝液等。

3) 悬浮聚合

单体在搅拌和悬浮剂(或分散剂)作用下,分散成单体液滴,悬浮在水中进行的聚合过程。体系一般由水、单体,引发剂及悬浮剂等组成,单体不溶于水或微溶于水,引发剂溶于单体,水和单体的质量比约为1~4。

悬浮聚合体系是热力学不稳定体系,需借搅拌和悬浮剂维持稳定。溶有引发剂的单体分散成小液滴($d_p = 0.1 \sim 1 \text{mm}$),悬浮在水中引发聚合,单体液滴中的聚合过程相当于本体聚合,聚合物极细,而且容易过滤、洗涤加工。为防止聚合物粘连,尚需加悬浮剂,一般采用的悬浮剂有:

(1) 水溶性有机高聚物,如天然的有明胶、淀粉、甲基纤维素、羧甲基纤维素,合成的有聚乙烯醇及其衍生物、聚丙烯酸盐等非离子型表面活性物质,当其溶于水后,部分吸附在液滴表面形成液膜保护层,防止液滴之间的粘连与合并。

(2) 不溶于水的无机盐,如碳酸镁、烯酸钙、硫酸钡、高岭土等,当其分散并悬浮于水中时,能以机械的隔离作用阻止单体液滴的聚集。

工业生产悬浮聚合中水和单体比一般在(1~3):1范围内,主分散剂用量一般为单体的0.1%左右,助分散剂为0.01%~0.03%。

悬浮聚合大量用于自由基烯烃聚合,如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物、AAS树脂等工业生产中。

4) 乳液聚合

在机械剧烈搅拌或超声波振动下借助于乳化剂的作用,使单体分散在水中呈乳状液而进行聚合过程。乳液聚合体系至少由单体、引发剂、乳化剂和水四个组分构成。一般水与单体的配比(质量)为70/30~40/60,乳化剂为单体的0.2%~0.5%,引发剂为单体的0.1%~0.3%。工业配方中尚需加缓冲剂,分子量调节剂和表面张力调节剂,所得的产物为胶乳,可直接作涂料和胶粘剂,也可经处理得聚合物。

乳化剂的作用主要是降低界面张力,在液滴表面形成保护层和单体的增溶作用。乳液聚合主要应用阳离子型乳化剂,非离子型乳化剂一般用作辅助乳化

剂。阳离子乳化剂中最常用的有皂类(脂肪酸钠 RCOONa), 十二烷基硫酸钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, 烷基磺酸钠 RSO_3Na , 烷基芳基磺酸钠, 松香皂等。

乳液聚合方法主要用于生产合成橡胶, 如丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶。也可生产乳液状聚合物如糊状聚氯乙烯树脂。此外也用于聚甲基丙烯酸甲酯, 聚乙酸乙烯酯, 聚四氟乙烯等生产。

13.1.5 高分子化合物的生产过程

以链式聚合为例, 高分子化合物的生产过程大致包括如下部分。

1) 原材料的精制

聚合所用的单体和溶剂要求有很高的纯度, 一般单体纯度要求 99% 以上。杂质的存在将会使聚合物的分子量降低, 有时也影响了聚合物的色泽。为了防止单体在聚合前的自聚, 通常加入阻聚剂。典型的阻聚剂有羟基苯醌和叔丁基邻苯二酚, 使用浓度范围为 0.001% ~ 0.1%。大多数单体为有机化合物, 在贮存时要考虑安全问题。

2) 催化剂(或引发剂)的配制

在自由基聚合反应中使用引发剂, 常用的引发剂有过氧化物、偶氮化合物和过硫酸盐等。在离子聚合反应中用催化剂, 常用的催化剂是烷基金属化合物(如烷基铝), 金属卤化物(如 TiCl_4 , TiCl_3), 以及路易士酸(如 BF_3 , SnCl_4 , FeCl_3)等。

引发剂和催化剂易燃易爆, 使用时要按规定严格操作。

3) 聚合过程

聚合反应是高分子生产过程的关键。高分子的分子结构, 性能, 分子量及其分布, 支链与交联结构等与聚合物系的配方, 工艺操作条件有关。因此要严格控制反应物系的组成, 包括单体、共聚单体、反应介质或溶剂、引发或催化剂体系、分子量调节剂等。同时控制物料的加料方式及速度。

表 13-4 各种单体的聚合热

单 体	聚合热(kJ/mol)	单 体	聚合热(kJ/mol)
乙 烯	107	醋酸乙烯酯	89.2
氯 乙 烯	96.3	丙烯酸	70.1
丙 烯	81.7	甲基丙烯酸甲酯	55.7
丁 二 烯	72.8	偏二氯乙烯	60.3
丙 烯 腈	72.4	乙烯基丁基醚	60.3
苯 乙 烯	69.1	异丁烯	47.7

高分子聚合物分子量大小的控制, 可以采用以下方法进行控制。

(1) 应用分子量调节剂;

- (2) 改变聚合反应的温度或压力;
- (3) 改变稳定剂、防老剂等添加剂的种类。

工业生产中,聚合过程有间歇聚合和连续聚合两种。

聚合反应是放热反应,各种单体的聚合热如表 13-4 所示。

在聚合过程中,为了控制产品的平均分子量,要求反应体系的温度波动不能太大,如氯乙烯在悬浮聚合时要求温度波动范围为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$,因此聚合反应器的首要问题是如何有效地排除聚合反应热,以保持规定的聚合反应温度。

高分子合成反应器类型较多,主要有釜式或管式两大类。为了控制反应温度,设备有升温及冷却装置。为了有利于传热传质,一般有搅拌装置,搅拌还可使物料保持分散状态,避免暴聚或结块。因此对不同物系选择不同的搅拌装置。反应器材质大多为搪瓷或不锈钢等,以不影响聚合反应,不污染聚合物,并避免聚合物的粘壁现象。

4) 分离过程

聚合后的物料中,大多数情况中含有未反应的单体、反应介质,因此需要进行分离,以提纯聚合物。对于有毒的单体,分离尤为重要。

分离方法与聚合反应所得的物料的形态有关。一般,本体聚合和熔融缩聚所得的聚合物不需要进行分离。其他方法所得聚合物可通过闪蒸、热水洗涤、用醇破坏催化剂等方法。

5) 聚合物的后处理

后处理主要脱除分离过程后聚合物中的水分或有机溶剂,一般采用干燥方法,得到干燥的合成树脂或合成橡胶。

对于粉状的综合树脂,由于不能直接用作塑料成型原料,还需要添加填料、填塑剂、稳定剂、润滑剂、着色剂、防静电剂及增强材料等组分,经混炼、造粒制得粒状原料,然后包装出厂。

6) 回收过程

在溶液聚合方法中,应用有机溶剂进行离子聚合或配位聚合反应,因此回收过程主要是将聚合过程中所用的有机溶剂进行回收,以能循环使用。

13.2 合成塑料

塑料是由合成树脂经成型加工而制得的产品。合成树脂可分为热塑性和热固性两类。热塑性树脂是长链的有机聚合物,很少交联或无交联的直链型或支链型,在加热时通常软化,在加压下模压成形,这个过程可以反复进行多次。热固性树脂是交联的长链分子形成的网络,在加热或压力下聚合成坚硬物体,因此

成型后的塑料,不能再次模塑,温度升高后,则发生分解。

热塑性塑料的典型品种有聚乙烯,聚氯乙烯,聚丙烯,聚苯乙烯,ABS树脂,聚酰胺,聚甲醛,聚碳酸酯,聚苯醚,聚砜等。这些塑料具有较好的物理性能与力学性能,但耐热性和刚性较差。而氟塑料,聚酰亚胺,聚苯并咪唑则具有优良的耐腐蚀,耐高温,高绝缘,低摩擦系数等特殊性能。

热固性塑料的典型品种有酚醛、脲醛、环氧、氨基、不饱和聚酯、呋喃、聚硅醚等树脂,以及聚邻苯二甲酸二丙烯树脂制成的塑料制品。其优点是耐热性高,在负荷作用下不易变形等;缺点是机械强度一般不好,但可以通过添加填料提高其强度。

根据塑料使用范围的不同可分为通用塑料和工程塑料两类,如图 13-1。通用塑料是指产量大,价格低,性能多样化,应用面广,主要用于生产日用品或一般工农业用材料。工程塑料是指产量不大,成本较高,具有优良的机械强度及耐热、耐磨、耐化学腐蚀等特性,可用于结构材料。

在塑料中常以多种聚合物并用,以获得更好的综合性能。在塑料中加入增强剂,如玻璃纤维、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维等制得的增强塑料可显著提高强度模量和其他性能。

塑料成型加工的方法主要有注塑、挤压、压延、模塑、吹塑、层压、浇注等。

当前世界塑料总产量为 300Mt,其中热塑性塑料约占 60%,而聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等四种产品占热塑性塑料的 80%以上。

13.2.1 聚乙烯

聚乙烯是聚烯烃中产量最大的一个品种,其是由乙烯聚合而成的聚合物。乙烯的产品有高压低密度聚乙烯(HP-LDPE),线性低密度聚乙烯(LLDPE),高密度聚乙烯(HDPE),极低密度聚乙烯(VLDPE),超低密度聚乙烯(ULDPE),超高分子量聚乙烯(UHMNPE),聚烯烃树脂的化学改性,如氯化聚乙烯等。其中,高压法生产的聚乙烯占聚乙烯生产量的 50%。

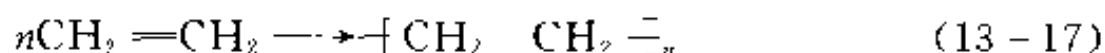
在不同的聚合压力下和用不同的工艺过程都可制造出结构与性能相近的聚乙烯。各种聚乙烯结构不尽相同,主要区别在于聚乙烯支链的数目、类别和分布。高压低密度聚乙烯既有长支链,又有短支链,密度为 $0.91\sim 0.935\text{g/cm}^3$,结晶度为 55%~65%,分子量不超过 50 000;高密度聚乙烯没有长支链,只有很少的短支链,聚乙烯大分子是线性的,密度高,在 $0.940\sim 0.965\text{g/cm}^3$ 之间,结晶度高,为 85%~90%;线性低密度聚乙烯与高密度聚乙烯一样,也没有长支链,但它的短支链比高密度聚乙烯的要多,且较长。

聚乙烯具有优良的耐低温性能,化学稳定性好,耐大多数酸碱,电绝缘性能好,主要用于制造薄膜、容器、管材、板材、电线绝缘、日用品等,根据聚乙烯品种

不同,其用途亦有所不同。高压聚乙烯一半以上用于薄膜制品,其次是管材,注射成型制品,电线包覆层。中低压聚乙烯则以注射成型制品及中空制品为主。超高分子聚乙烯,由于其优异的综合性能,可作为工程塑料使用。

1) 高压聚乙烯

乙烯在高压下,由自由基聚合而制得低密度聚乙烯:



典型的聚合条件是:压力为 100~300MPa,温度范围为 80℃~300℃,采用氧或有机过氧化物为引发剂。一般用氧(O₂)引发时,温度为 230℃;用有机过氧化物引发时,温度为 150℃。由于所采用的反应温度高于乙烯的临界温度,因此聚合时,单体处于气相,这是少有的。为了有利于链的增长反应(与乙烯的浓度有关),并超过终止反应(不受乙烯浓度影响),所以需在高压下进行。乙烯的转化率一般为 15%~25%,最高可达 35%,其余则循环使用。

工业生产的低密度聚乙烯树脂的数均分子量约在 25 000~50 000 范围内,一般平均每 1 000 个碳原子的主链上有 20~30 个支链。

高压聚乙烯是采用气相本体聚合的。本体聚合是单体中加入少量引发剂或不加引发剂而依赖热引发,无其他反应介质存在的聚合方法。由于在聚合时无其他反应介质,因此工艺过程较简单,省去了回收工序。由于聚合反应是一个强放热反应,乙烯聚合 1%将使体系温升 12℃~13℃,如果温度过高,将促使乙烯分解而强烈放热而可能引起爆炸,因此反应中必须有效控制反应温度,避免体系过热。同时,随着反应的进行,混合物变得粘稠,传热变得更加困难,所以聚合物的分子量分布范围比较宽。

乙烯高压聚合生产流程如图 13-2 所示。来自乙烯精制车间的乙烯原料,其压力通常为 3MPa,与低压分离器的循环乙烯及分子量调节剂的混合物混合后,由压缩机压缩至 25MPa,再与高压分离器的循环乙烯混合,然后进行二次压缩至 250~300MPa,一般管式反应器要求最高压力为 300MPa,釜式反应器最高压力为 250MPa。达到压力的乙烯经冷却后进入聚合反应器,引发剂用高压泵送入乙烯进料口或直接注入聚合设备。聚合后的物料经适当冷却后进入高压分离器,减压至 25MPa,未反应的乙烯与聚乙烯分离,经冷却脱去低聚合物后,返回压缩机循环使用。聚乙烯则进入低压分离器,减压至 0.1MPa 以下,使残存的乙烯进一步分离,乙烯循环使用。聚乙烯经后处理,如挤出切粒、干燥、密炼、混合、造粒等。制成粒状。

高压聚乙烯所用的原材料及催化剂有:

(1) 乙烯 一般纯度应大于 99.95%,在循环乙烯中,为了控制惰性杂质的含量,可采用排放一部分气体或重新精制的方法。

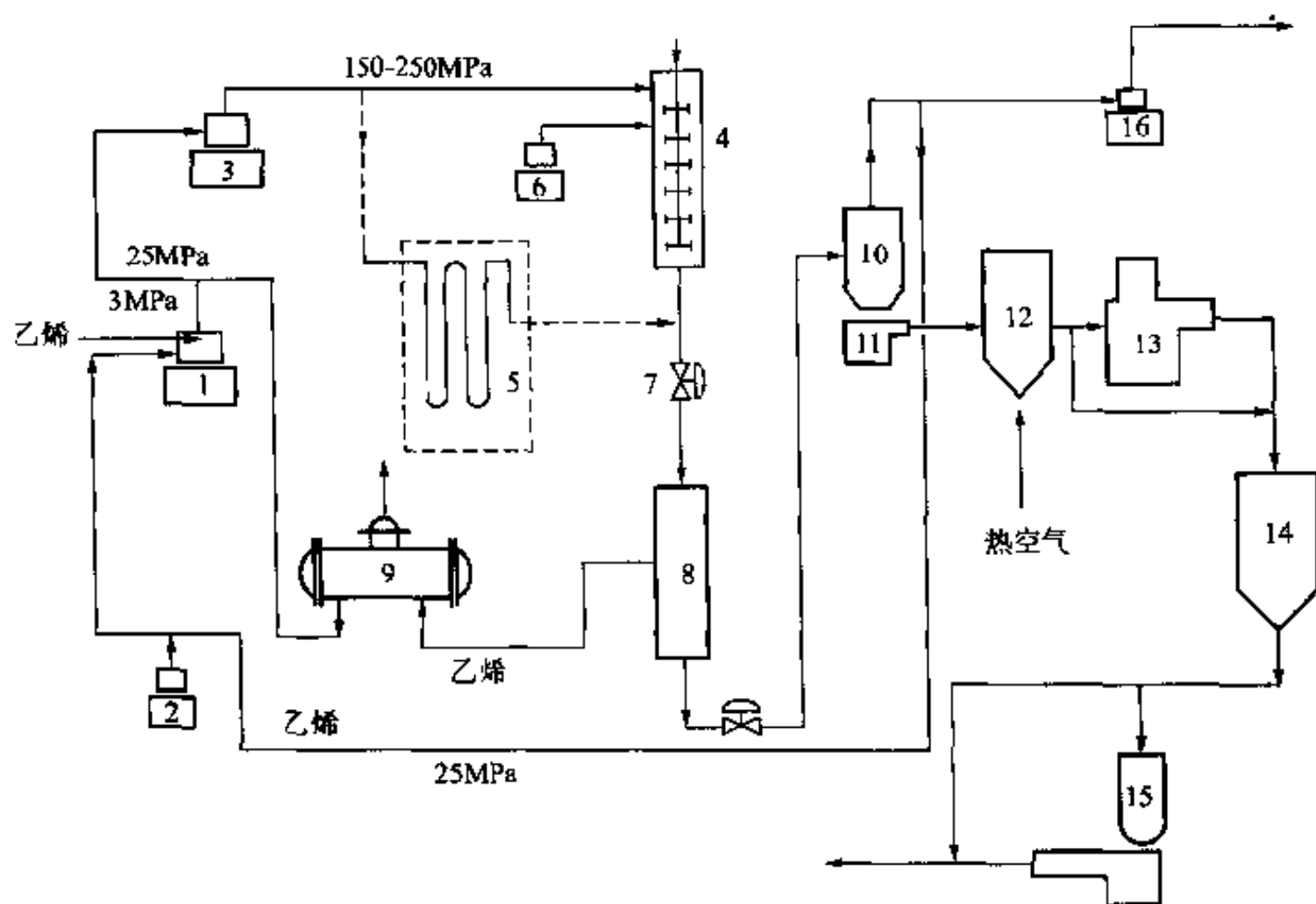


图 13-2 乙烯高压聚合生产流程图

- 1—一次压缩机;2—分子量调节剂泵;3—二次高压压缩机;4—釜式聚合反应器;
5—管式聚合反应器;6—催化剂泵;7—减压阀;8—高压分离器;9—废热锅炉;
10—低压分离器;11—挤出切粒机;12—干燥器;13—密炼机;14—混合机;
15—混合物造粒机;16—压缩机

(2) 共聚单体 在生产乙烯共聚物时,采用醋酸乙烯为共聚单体。

(3) 分子量调节剂 丙烯、丙烷等,一般用量相当于乙烯体积的 1%~6%。

(4) 添加剂 应用于聚乙烯树脂成型中的添加剂为:抗氧化剂有 4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚;硫代二丙酸二月桂酯(抗氧化剂 DLTP)等;防老剂 264;润滑剂有硬酯酸铵、油酸铵、亚麻仁油酸铵的混合物;开口剂有高分散性的硅胶、铝胶;抗静电剂有环氧乙烷与长链脂肪族胺或脂肪醇的聚合物。

(5) 引发剂 氧或过氧化物。过氧化物引发剂有过氧化二苯甲酰,过氧化二特丁基,过氧化十二烷酰,过氧化苯甲酸特丁酯等。通常有机过氧化物将其溶解在液体石蜡(石油)中配制成溶液使用。由于在高温高压下乙烯不稳定,易裂解成碳、甲烷和氢,并放出热量,直至发生爆炸,为此应防止引发剂局部过浓,注意引发剂添加的方式及位置。

工业上所用的聚合反应器有管式反应器和釜式反应器两种。

(1) 管式反应器 管式反应器为内径 2.5~7.5cm、长径比(长度与直径之

经)250~40 000 的细长高压合金钢管,管长可达 2 000m。

管式反应器一般分为二段。第一段为聚合引发段,需加热达到引发聚合的温度;第二段为冷却段,但温度不低于 130℃,以防止聚乙烯凝固。反应器压力为 330MPa,管内压力降较大,约为 7~70MPa,温度差也较大,最高温度可达 330℃,平均停留时间约 6~300s,单程转化率为 10%~24%,单线生产能力为 80kt/a。

(2) 釜式反应器 釜式反应器有细长型和矮胖型两种,其长径比分别为 4~20 及 2~3。通常釜内径为 0.45~0.60m,最大容量为 1 500L。

釜式反应器具有 1 000~2 000r/min 的高速搅拌器,保证釜内物料与引发剂充分混合,不会发生局部过热现象。这-问题是设备安装的关键,目前解决的方法,是将电动机装于釜内顶部。

釜式反应器压力一般为 110~250MPa,温度可严格控制在 130℃~280℃ 范围内,平均停留时间 10~120s,单程转化率为 20%~25%,单线生产能力为 90kt/a。

2) 高密度聚乙烯

高密度聚乙烯(HDPE)有气相本体聚合,中压溶液法,搅拌釜浆液法及环式反应器浆液法。其中乙烯气相流化床法又称气相本体法,这-方法是由美国联合碳化物公司开发,目前世界上许多国家采用这一新工艺。

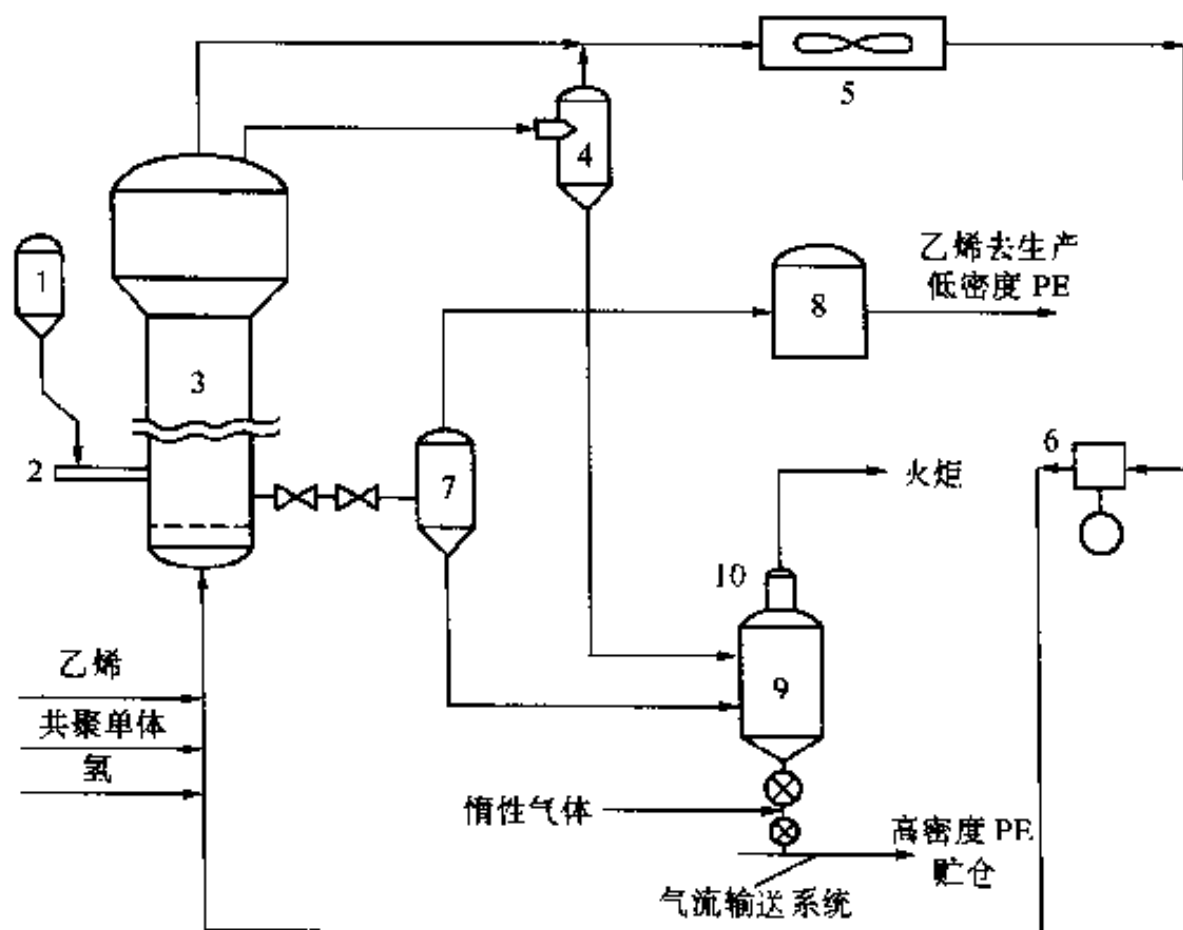


图 13-3 美国 U. C. C. 高密度聚乙烯的气相聚合流程

- 1—催化剂转移器;2—催化剂加料器;3—流化床反应器;4—多级旋风分离器;
5—空气冷却器;6—压缩机;7—产品排出器;8—出口缓冲罐;9—产品净化器;10—过滤器

(1) UCC 工艺 高密度聚乙烯气相聚合工艺流程如图 13-3 所示。经纯化并压缩到要求压力的乙烯、氢气和干燥的催化剂加到流化床反应器中,聚合反应在 2.1MPa、95℃~105℃下进行,聚合时间 3~5h,进入大量的冷气体使反应器底部固体反应物料流态化,反应热作为气流显热被带走。未反应的乙烯经反应器上部扩大段后,气体中夹带的粒子减少。此气体离开反应器顶部,通过多级旋风分离器除净聚乙烯粉末,经空气冷却,压缩后返回反应器。

聚乙烯经阀门取出,在产品排出器中分离掉乙烯,聚乙烯粉末用气流输送到产品净化器,用惰性气体除去夹带的乙烯(含 1% 乙烯),然后送至贮仓,经造粒或直接包装得产品。

UCC 工艺不仅能生产 HDPE,也可生产 LLDPE,生产的聚乙烯密度范围为 0.915~0.965g/cm³。该工艺所用的催化剂为齐格勒-纳塔催化剂或铬基催化剂。UCC 工艺优点为:灵活性大并且简单,可以生产各种范围的产品,还可以调节生产能力,且投资少、操作稳定。

(2) 环式反应器游浆工艺 环式反应器生产颗粒状 PE 的游浆工艺,是由 Phillips 石油公司开发的,生产的 PE 密度范围为 0.920~0.970g/cm³,并且分子量可以从很高到很低。在美国 HDPE 的 49% 及世界 HDPE 的 34% 均由该工艺生产。

环式反应器工艺如图 13-4 所示。原料为乙烯和 1-己烯共聚单体,烃载体是异丁烷,用氢控制分子量。催化剂有两种,其一是铬催化剂,另一为有机金属。环管式反应器,用轴流泵循环组分。由于聚合反应是放热反应,采用冷却水夹带移去热量,并控制反应器的温度。

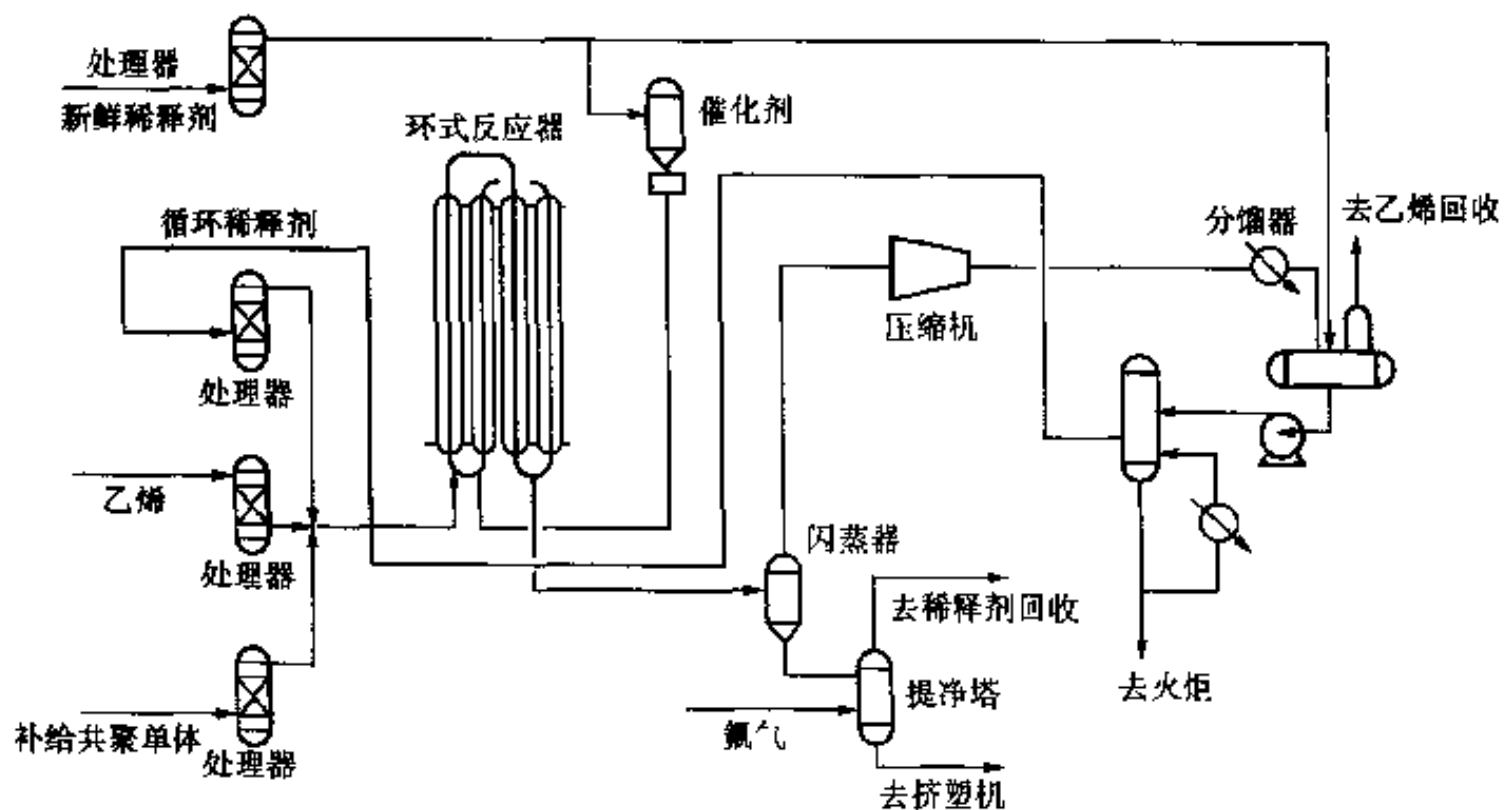


图 13-4 Phillips 公司制取 PE 的环式反应器工艺

在反应器中生成的 PE 颗粒悬浮于载体中。从反应器出来的浆液物料进入闪蒸器,在此把组分分离开,气体和轻烃挥发并从顶部排走。PE 粉末从底部出来。气相物料经过滤脱掉夹带的 PE,然后用压缩机使之通过分馏塔回收并循环异丁烷。来自分馏塔的气体经一个缓冲罐,送至乙烯装置,回收乙烯或送至锅炉烧掉。

PE 粉末经过清洗塔,用氮气清洗以减少残余的烃类。然后把粉末送至挤出机,掺入添加剂,进行熔融混合和造粒。

3) 线性低密度聚乙烯

线性低密度聚乙烯(LLDPE)的生产方法与 HDPE 的大体类似。其生产方法有低压气相法,溶液法,浆液法(环管式或釜式)及高压法等工艺。其中低压气相法工艺简单,技术成熟,经济效益突出,适宜大规模工业生产。

13.2.2 聚丙烯

聚丙烯是由丙烯单体聚合而成,分子量一般为 10~50 万。当前聚丙烯已成为发展最快的塑料品种,其产量仅次于聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯而居第四位。

聚丙烯具有抗张强度较高,耐化学腐蚀,抗挠曲,电绝缘性能好等优良性能,广泛用于注射制品、薄膜、管材及板材、中空制品以及纤维与无纺布等。

13.2.2.1 立体结构

聚丙烯是重要的热塑性树脂。由于丙烯的分子中有一个甲基,因此在聚合时,可以形成三种结构中的任一种:

(1) 等规立构结构,在此结构中甲基与连着的碳链处在同一平面上;

(2) 间规立构结构,在此结构中甲基交错分布在同一平面上;

(3) 无规立构结构,在此结构中甲基随意分布,无一定规律可循,如图 13-5 所示。

由于聚丙烯结构不同,其性能有很大差别。等规立构和间规立构能形成结晶性高聚物,其结

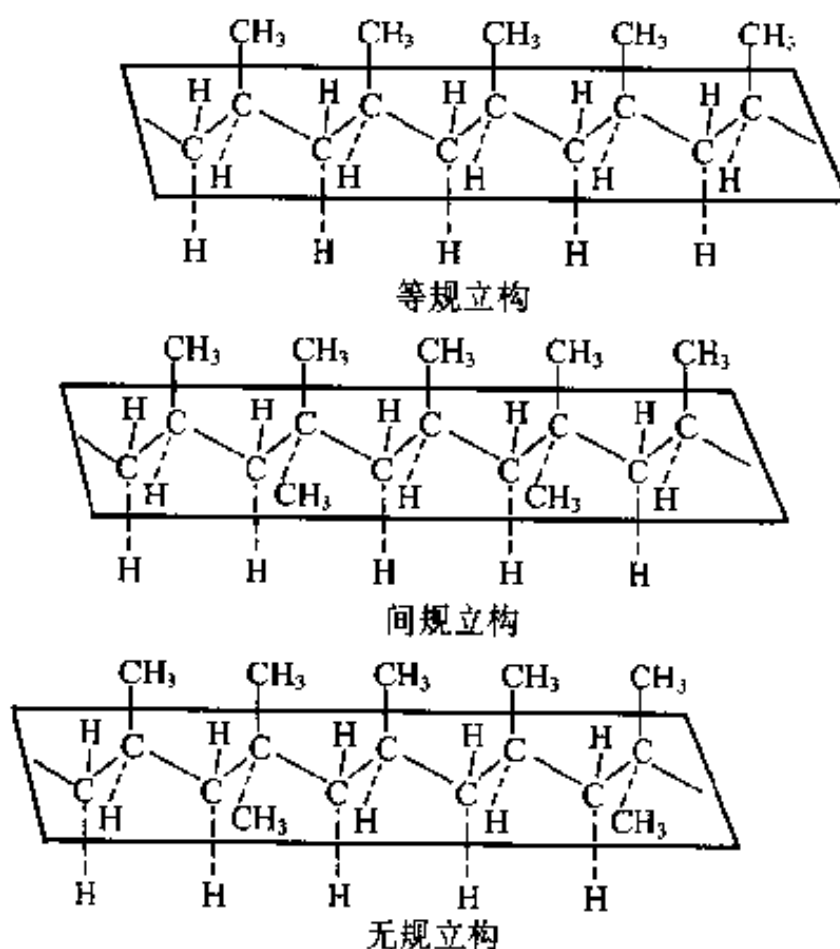


图 13-5 聚丙烯的立体结构

晶度高,而无规立构聚丙烯因不含结晶,为无定形聚合物。等规立构聚丙烯性能好,可作为塑料和纤维使用。

为了获得性能较好的聚丙烯,关键在于研制生产主要是等规立构结构聚合物的催化剂。第一代催化剂是由氯化钛-烷基铝或加入其他化合物(第三组分)所组成的,最常用的是 $\text{TiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 络合催化剂,第二代聚丙烯催化剂为络合型催化剂(TiCl_3),与齐格勒-纳塔催化剂相比,其催化效率提高 5~6 倍。第三代高效载体催化剂,如 1984 年开发成功 $\text{MgCl}_2 - \text{TiCl}_4 - \text{EB}$ (苯甲酸乙酯)型固体催化剂及三乙基铝和 EB 组成的催化剂体系,这种催化剂的催化效率是第一代的 250~750 倍,等规立构可达 98%。由于以 MgCl_2 作为载体,增大了活性中心的数目,以达到提高活性的目的,同时在产品中钛含量少,无规物的生成量也少。

13.2.2.2 聚合方法

聚丙烯的生产工艺按聚合方法可分为溶剂法,本体法,气相法和本体-气相法。

1) 浆液聚合法

在 20 世纪 70 年代前,大部分采用浆液聚合法生产聚丙烯,其采用的过程与低压聚乙烯生产方法相类似,这是国内主要生产方法。淤浆聚合法主要缺点是工艺流程长,溶剂回收费用高。

2) 液相本体聚合法

丙烯液相本体聚合法实际上是以液态丙烯为稀释剂的浆液聚合法。聚合后,只需要闪蒸未聚合的丙烯即可得到产品。该工艺特点是流程短,设备少,经济效益显著,且基本消除了三废。

3) 气相本体聚合

此法是将生成的一小部分聚丙烯作为催化剂的载体,在反应器内使丙烯气流形成流化床,从而提高催化剂效率。由于流化床反应温度均匀,调节进气的速度的压力,可以控制聚合反应速度和温度,所以反应快,设备的生产能力高。

13.2.2.3 丙烯聚合工艺过程

1) 浆液法聚丙烯工艺

丙烯聚合工艺过程包括原料精制、催化剂配制、聚合、分离及溶剂回收等工艺过程。改进的浆液法工艺采用第二代催化剂,用以生产均聚、无规共聚和抗冲共聚产品。新鲜的丙烯与回收丙烯混合,与催化剂浆液(TiCl_3 -异戊醚- $\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$)、溶剂(正己烷或庚烷)、调节剂氢进入串联的釜式反应器中,在 60°C 、1.2MPa 条件下进行聚合。出口浆液中聚合物浓度为 35%,丙烯转化率 60%,聚合物等规度 95%~96%。催化剂效率 70 000g 聚丙烯/g 钛。

浆液经闪蒸脱溶剂,离心分离得滤饼,然后干燥,掺混,挤压,造粒,包装即得聚丙烯产品。

2) 丙烯液相本体法

图 13-6 为三井油化本体法聚丙烯工艺流程图。该工艺采用最新的高效催化剂(HIY—HS—II 催化剂),将溶剂法丙烯聚合工艺与气相法聚合工艺融为一体,构成一种不脱灰,不脱无规物,能生产多种牌号的聚丙烯工艺。其包括催化剂进料系统,反应器系统,单体闪蒸,循环,聚合物脱气和后处理等。

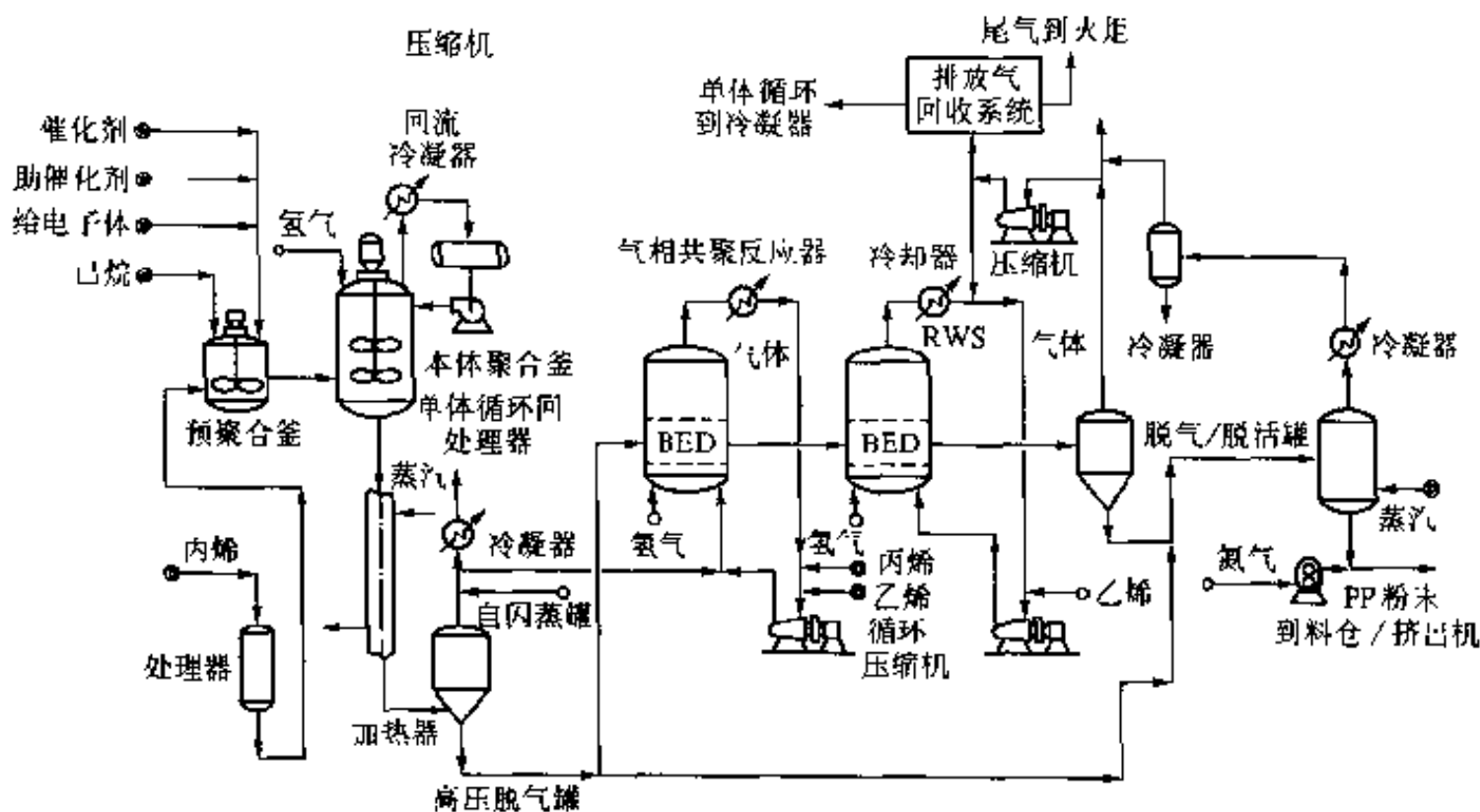


图 13-6 三井油化本体法聚丙烯工艺

13.2.3 聚氯乙烯

13.2.3.1 概况

聚氯乙烯是氯乙烯的均聚物,是仅次于聚乙烯的第二位大吨位塑料品种。

聚氯乙烯以无规立构为主,所以基本上是无定型结构。单体分子以头—尾方式连接,但用过氧化二苯甲酰为引发剂时,大分子上有相当数量的头—头、尾—尾结构。数均分子量约为 5~12 万。聚氯乙烯塑料主要用于制作薄膜、人造革、管材、板材、门窗、棒材、电线电缆绝缘层、化工容器以及地板、家具等。

目前工业上采用的氯乙烯聚合方法有四种。

(1) 悬浮聚合 悬浮聚合成本法、产品质量好、用途广、适于大规模生产,是目前各国生产聚氯乙烯的最主要的方法,在我国占 90% 以上。

(2) 本体聚合 氯乙烯聚合成聚氯乙烯后,因不溶于单体而呈粉末状析出。因此本体聚合为非均相体系,本体聚合工艺有一段法及两段法,目前主要采用两

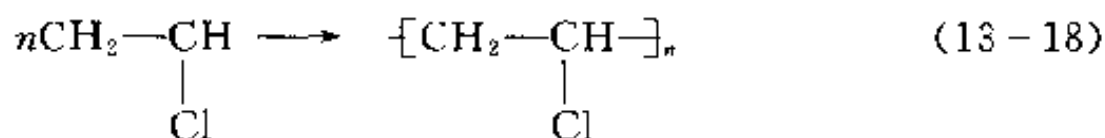
段法。在第一段,液相的单体在引发剂作用下聚合形成种子,转化率为8%~12%,作为第二段聚合时聚合物沉淀的核心。然后在第二段单体、种子、引发剂进一步聚合,当转化率达70%~80%后,得到粉状产品。

(3) 乳液聚合 乳液聚合适用于生产人造革,各种乳胶涂料和糊状树脂等。

(4) 溶液聚合 溶液聚合仅用作涂料等特种用途,产量不大。

13.2.3.2 悬浮聚合

氯乙烯在引发剂和悬浮剂存在下,其聚合反应为:



氯乙烯悬浮聚合的典型配方(质量)如下:

水(去离子水)	100
氯乙烯	50~70
悬浮剂(如聚乙烯醇)(%)	0.05~0.5
引发剂(过氧化二碳酸二异丙酯)(%)	0.02~0.3
缓冲剂(磷酸氢二钠)(%)	0.001~0.002
消泡剂(%)	0~0.002

为了使氯乙烯保持液态,聚合温度一般在40℃~70℃之间,与此温度相应的氯乙烯饱和蒸汽压力为0.6~1.2MPa,所以聚合时的操作压力为1.8MPa左右,反应转化率约为88%。

聚合用的氯乙烯纯度要求为99.9%,各种杂质如氯乙烷、HCl、乙炔、乙烯等约在1μg/g以下。聚合所用的引发剂为有机过氧化物或偶氮化合物,如过氧化十二酰(低效)、偶氮二异庚腈(中效)和过氧化二碳酸二异丙酯(高效),其既可单独使用,也可并用。并用时可缩短聚合时间,并获得较高转化率。为了使单体保持分散状态,除了搅拌外,尚需加入一定量的悬浮剂,如明胶和聚乙烯醇,这样即使聚合物变得粘稠,也不会粘结在一起。

悬浮聚合常用的介质是水,水与单体之比称为水油比,采用较高的水油比,聚合反应的温度比较容易控制,也容易保持单体的分散状态;采用较低的水油比,则可提高设备的生产能力,但不利于传热,工业上一般采用1.1:1~2:1。

聚氯乙烯的工艺流程,如图13-7所示。将计量的软水加入反应釜中,启动搅拌,加入分散剂、引发剂和助剂,使之溶解和分散均匀,然后停止搅拌,并将釜内空气用N₂进行置换,然后将氯乙烯加入釜中,在0.66~0.86MPa下加热至47℃~58℃,同时进行搅拌及聚合反应。聚合反应温度允许波动范围为±0.2℃~0.5℃,因此采用向釜夹套通入冷却水移出反应热,或釜顶冷凝器进行回流冷凝排除反应热。经12~14h的聚合,转化率达85%~95%时,将压力降至0.46

~0.56MPa,即可准备出料。

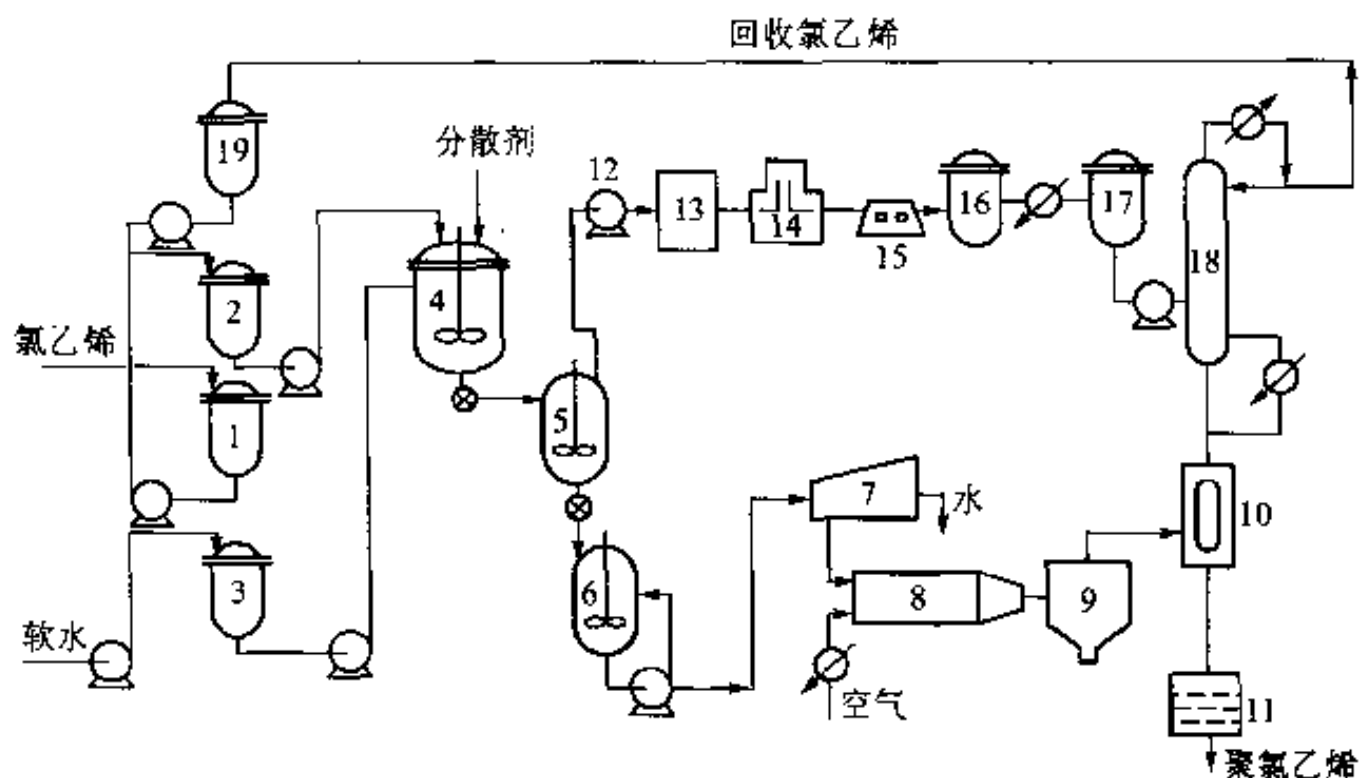


图 13-7 氯乙烯悬浮聚合工艺流程

- 1—氯乙烯贮槽;2—氯乙烯计量槽;3—软水计量槽;4—反应釜;5—单体回收槽;
6—混合槽;7—离心分离机;8—转鼓干燥器;9—旋风分离器;10—袋式过滤器;
11—转动筛;12—泵;13—水分离槽;14—气柜;15—压缩机;16—氯乙烯中间槽;
17—粗氯乙烯槽;18—氯乙烯精馏塔;19—回收氯乙烯槽

聚合结束后利用聚合釜内余压将聚合物悬浮液压入沉析槽,让未反应单体返回气柜。聚氯乙烯则在沉析槽中进行碱处理,以破坏低分子聚合物,中和其中的酸性物质,并水解其中的引发剂等。然后进行脱水洗涤和干燥,即得聚氯乙烯合格产品。

聚氯乙烯悬浮聚合的主要设备是聚合釜。

常用的聚合反应釜的容积在 $14\sim 80\text{m}^3$ 的范围内,目前已有容积为 200m^3 的反应釜。由于反应釜的传热面积与容积比值较小,所以需要更好的冷却和搅拌系统,这一问题可以在反应器顶部安装一个回流冷凝器来解决。

13.2.3.3 聚氯乙烯的新品种

采用悬浮聚合,通过改进聚合工艺、共聚及其他改性技术,可以生产的新品种有:① 高聚合度 PVC(聚合度 1600);② 超低聚合度 PVC(聚合度 600 以下);③ 耐油耐寒 PVC;④ 耐热 PVC(变形温度为 $87^{\circ}\text{C}\sim 92^{\circ}\text{C}$);⑤ 高表观密度大口径管材用 PVC;⑥ 氯乙烯-丙烯腈共聚物纺丝料等,因此增大了 PVC 的应用场合。

13.2.4 聚苯乙烯

13.2.4.1 概况

聚苯乙烯是由苯乙烯单体聚合而成,在热塑性树脂中居第三位。由于聚苯乙烯具有透明、刚性大、电绝缘性好、印刷性能好等优点,广泛应用于工业装饰、电绝缘材料、光学仪器零件及玩具、日用品等。此外聚苯乙烯泡沫塑料也是重要的绝热和包装材料。

为了克服聚苯乙烯脆性大,耐热性低的缺点,开发了改性聚苯乙烯如 ABS, MBS, AAS, ACS, AS, EPSAN 等。

(1) ABS 这是由丙烯腈(A)、丁二烯(B)、苯乙烯(S)三种单体组成的重要工程塑料,采用接枝共聚或接枝混炼法制备。

(2) AAS 这是由丙烯腈、丙烯酸酯(A)和苯乙烯三种单体组成的热塑性塑料,它是将聚丙烯酸酯橡胶的微粒分散于丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)中的接枝共聚物。其性能与 ABS 相近,但耐候性比 ABS 高。

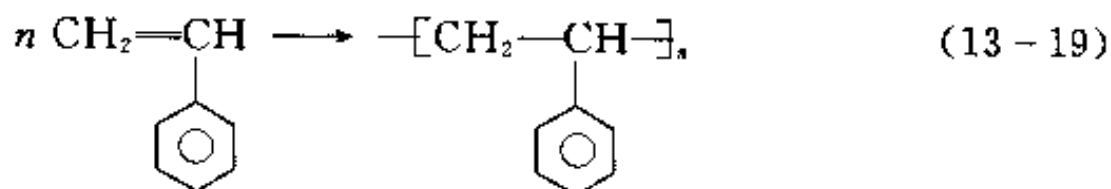
(3) ACS 这是丙烯腈、氯化聚乙烯(C)和苯乙烯组成的热塑性塑料,是将氯化聚乙烯与丙烯腈、苯乙烯一起进行悬浮聚合而得。ACS 的性能、加工及应用与 AAS 相近。

(4) EPSAN 这是在乙烯-丙烯-二烯烃(简称 EPDM)橡胶上,用苯乙烯-丙烯腈接枝的共聚物。二烯烃可用乙叉降冰片烯,双环戊二烯,1,4-己二烯等。其性能与 ABS 相仿,但透明性较 ABS 好。

(5) MBS 这是由甲基丙烯酸甲酯(M)、丁二烯和苯乙烯组成的热塑性塑料。

(6) AS 这是丙烯腈与苯乙烯的共聚物,亦称为 SAN;BS 是丁二烯与苯乙烯的共聚物,亦称 BDS。

苯乙烯的聚合反应为:



13.2.4.2 悬浮聚合

聚苯乙烯可用本体聚合法,悬浮聚合法及乳液聚合法制得。工业上生产通用型聚苯乙烯主要采用本体法和悬浮法,而生产高抗冲聚苯乙烯(HIPS),主要采用本体法及本体-悬浮法制取。

苯乙烯悬浮聚合工艺有:① 低温聚合(85℃);② 高温聚合(150℃~155℃)。高温聚合是在高温下自行聚合,不用引发剂,反应速度快,生产效率高。

高温聚合水油比一般为(1.4~1.6):1,分散剂为16% Na₂CO₃和16% MgSO₄合成的MgCO₃及SM-Na盐等组成,抗氧化剂为2,6-二叔丁基甲酚。将软水、Na₂CO₃水溶液加入聚合釜,搅拌升温至75℃~80℃,加入MgSO₄使之生成MgCO₃,再加入SM-Na,使釜内pH为8~9,升温至95℃~100℃煮沸脱氧。然后将加有抗氧化剂的苯乙烯加入釜内,充氮气保护,升温至150℃,在压力0.61~0.71MPa下进行聚合反应。然后降温熟化,熟化后降压至常压出料。聚合后的聚苯乙烯用硫酸处理,以除去分散剂MgCO₃,然后离心、水洗、干燥、过筛、冷却、包装制得产品。

13.2.5 工程塑料

工程塑料的综合性能优异,其发展迅速。目前主要的工程塑料有聚酰胺,聚碳酸酯,聚甲醛,聚苯醚,聚酯,聚砜,聚苯硫醚,ABS等,总产量约占塑料量的18%。

(1) 聚酰胺(PA) 俗称尼龙,是开发最早的工程塑料,产量居首位,约占工程塑料总产量的1/3。尼龙是结晶性聚合物,具有良好的力学性能,可作为代替金属的材料,尼龙的使用温度为-40℃~100℃。尼龙还具有良好的阻燃性,较好的电绝缘性,耐油、耐溶剂性能良好,但吸水性较大。广泛用于制造各种机械、电器部件,如轴承、齿轮、风扇叶片等。

芳香族尼龙是一种耐高温、耐辐射、耐腐蚀的新品种,目前主要有聚间苯二酰间苯二胺及对苯酰胺。

(2) 聚碳酸酯(PC) 这是分子主链中含有 $\text{-(ORO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{)}$ 基团的线型聚合物,其中R基,主要是双酚A型的芳香族聚碳酸酯。其合成方法有光气法和酯交换法,在工程塑料中产量居第二位。

聚碳酸酯刚硬而韧,具有良好的尺寸稳定性,耐热性和电绝缘性,最高使用温度为135℃。

(3) 聚甲醛(POM) 是分子链中含 $\text{(CH}_2\text{O)}$ 基团的聚合物。聚甲醛是一种高熔点,高结晶热塑性工程塑料,有共聚甲醛和均聚甲醛之分。共聚甲醛是三聚甲醛和少量二氧五环的共聚物。由于共聚甲醛合成工艺简单,易于成型加工,所以共聚甲醛的生产占优势,在工程塑料中产量居第三位。

聚甲醛具有优良的力学性能,是塑料中力学性能最接近金属材料的品种之一,可在100℃下长期使用。聚甲醛可代替有色金属和合金在汽车、机床、化工、电气、仪表中应用,如轴承、齿轮,尤其可在无润滑油情况下使用。

13.2.6 热固性塑料

热固性塑料的基本组分是体型结构的聚合物,主要品种有酚醛塑料,氨基塑料,环氧塑料,不饱和聚酯塑料及有机硅塑料等。

1) 酚醛塑料

以酚类化合物与醛类化合物缩聚而得的树脂称为酚醛树脂,其中主要是苯酚与甲醛的缩聚物(PF)。酚醛树脂世界总产量占合成聚合物的4%~6%,居第六位。

最常用的酚醛树脂单体是苯酚和甲醛,其次是甲酚、二甲酚等。在酸性催化剂作用下,酚与醛的比例大于1(6/5或7/6),即酚过量时,生成热塑性树脂。在碱性催化剂下,酚与醛的比例小于1(6/7),即醛过量时生成热固性树脂。生成的热塑性酚醛树脂用甲醛处理,可转化为热固性树脂。因此热塑性酚醛树脂,一般以六亚甲基四胺为固化剂进行固化。

热固性酚醛树脂,根据缩聚反应情况可分为三个阶段:

(1) 甲阶树脂,能溶于乙醇、丙酮及碱的水溶液中,加热后来可转变成乙阶和丙阶树脂;

(2) 乙阶树脂,不溶于碱液,但可全部或部分地溶于乙醇及丙酮中,加热后转变成丙阶;

(3) 丙阶树脂为不溶不熔的体型聚合物。

酚醛塑料以酚醛树脂为基本组分,加入填料、润滑剂、着色剂和固化剂等添加剂制成塑料,填料用量可达50%以上。酚醛塑料主要用作电绝缘材料。

2) 氨基塑料

氨基塑料是以氨基树脂为基本组分的塑料。氨基树脂一种具有氨基官能团原料与醛类经缩聚反应制取的聚合物,主要包括:① 脲-甲醛树脂(UF);② 三聚氰胺-甲醛树脂(MF);③ 苯胺-甲醛树脂(AF)。

氨基树脂加入添加剂,经成型固化后得氨基塑料制品。主要用作日用品、装饰品及电器设备。

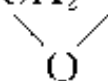
3) 呋喃塑料

呋喃塑料是以呋喃树脂为基本组分的塑料。呋喃树脂包括糠醛自缩聚而成的糠醇树脂,糠醛与丙酮缩聚而成的糠醋-丙酮树脂以及糠醛、甲醛、丙酮共缩聚而成的糠醛-丙酮-甲醛树脂。

呋喃树脂主要特点是能耐强酸、强碱和耐热性好,可达180℃~200℃,可用于制备耐腐蚀化工设备、容器和管件等。

4) 环氧树脂

环氧树脂(EP)是分子中含有环氧基团($\text{CH}_2-\text{CH}-$)的聚合物。目前已开



发多种品种,产量最大的是双酚 A 和环氧氯丙烷缩聚而成的环氧树脂。

环氧塑料有增强塑料、泡沫塑料、浇铸塑料三类。增强塑料主要用玻璃纤维增强,称环氧玻璃钢,是一种性能优异的工程材料。环氧泡沫塑料用于绝热、防震、吸音等方面。环氧浇铸塑料主要用于电气。环氧树脂除用于塑料外,还可用作粘合剂,环氧树脂粘合剂有“万能胶”之称。

5) 不饱和聚酯塑料

不饱和聚酯塑料是以不饱和聚酯树脂为基础的塑料。不饱和聚酯树脂亦称聚酯树脂,是经玻璃纤维增强后的塑料,俗称玻璃钢。

不饱和聚酯通常是由不饱和二元酸,混以一定量的饱和的二元酸和二元醇缩聚获得线型初聚物,再在引发剂作用下固化交联即形成体型结构。不饱和二元酸主要有顺丁烯二酸酐及反丁烯二酸。饱和二元酸主要是邻苯二甲酸或邻苯二甲酸酐。二元醇有丙二醇和丁二醇,但一般用丙二醇。此外,还要加入交联单体如苯乙烯及各种助剂,主要有:① 引发剂,引发交联反应;② 促进剂,常用的有胺类和钴皂类两类;③ 阻聚剂,如对苯二酚,取代对苯醌;④ 触变剂,如 PVC 粉、二氧化硅粉等,用量 1%~3%。

13.3 合成纤维

合成纤维是以石油、煤、天然气等作为原料,经过化学合成与机械加工制得的纤维。纤维一般分为天然纤维和化学纤维。化学纤维除合成纤维外,还有以自然界的纤维(如木材、棉短绒)或蛋白质(大豆、花生等)为原料,经化学处理与机械加工而制得的人造纤维,如纤维素纤维(粘胶纤维、铜氨纤维、醋酸纤维及再生蛋白质纤维)。

合成纤维品种甚多,主要有:聚酰胺纤维(锦纶)、聚酯纤维(涤纶)和聚丙烯腈纤维(腈纶)三大类,其产量约占合成纤维总量的 90%。此外还有聚乙烯醇纤维,如聚乙烯醇缩甲醛纤维(维尼纶);含氯纤维,如聚氯乙烯纤维,过氯乙烯纤维(氯纶);聚烯烃纤维,如聚乙烯纤维和聚丙烯纤维;具有特种性能的纤维,如聚氨酯弹性纤维,耐高温的碳纤维等。

合成纤维一般由下列工序组成:

(1) 单体,由基本有机化工原料制取。

(2) 聚合,聚酯、聚酰胺是采用缩聚反应合成的,聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚氯乙烯及聚丙烯是采用聚合得到的。

(3) 纺丝, 聚合得到的线性高分子通过机械加工制得纤维的过程。

(4) 后处理, 将纤维加工成长纤维或短纤维的过程。

合成纤维具有优良的物理、机械性能和化学性能, 如强度高、弹性高、耐磨性好、吸水性低、保暖性好、耐酸碱性好、不会发霉和虫蛀, 因此除用作纺制各种衣料外, 还可用作轮胎帘子线、运输带、鱼网、绳索、滤布和工作服等。高性能特种纤维可用于国防和航空航天等领域。

13.3.1 聚酰胺纤维

在分子的主链上含有重复的酰胺基 $\left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$ 的称为聚酰胺, 商品名为锦

纶, 亦称尼龙。根据其聚合所用原料分为:

(1) 由二元酸和二元胺聚合而成, 一般称为聚酰胺 mn , 其中 m 为二元胺的碳原子数, n 为二元酸的碳原子数。例如聚酰胺 66, 系由己二胺和己二酸所构成; 聚酰胺 610, 系由己二胺和癸二酸所构成。此外, 尚有聚酰胺 612, 聚酰胺 1010 等。

(2) 由 ω -氨基酸缩聚或由内酰胺开环聚合而成, 一般称为聚酰胺 n , 用以表示氨基酸的碳原子数。例如聚酰胺 6 是由己内酰胺构成的。

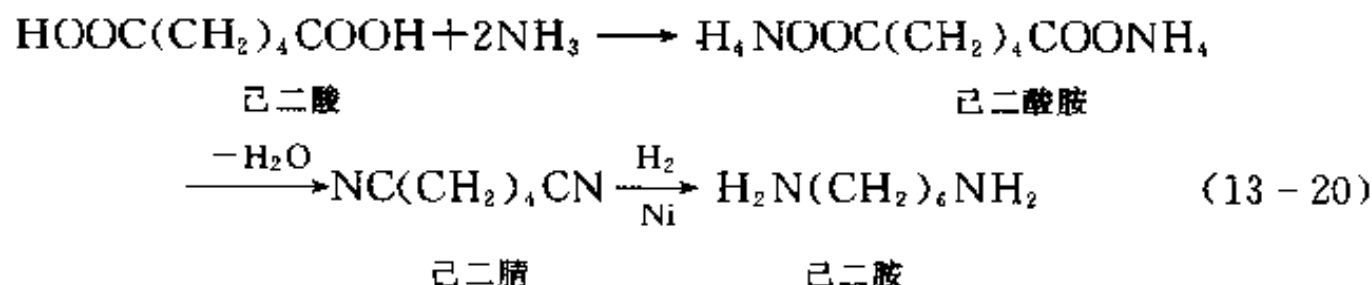
聚酰胺纤维具有耐磨性好, 耐疲劳强度和断裂强度高, 抗冲击负荷性能优异, 以及与橡胶的附着力好等突出优点。因此, 聚酰胺纤维广泛用作衣料和轮胎帘子线。其中最重要的产品为聚酰胺 66 和聚酰胺 6。

1) 聚酰胺 66

聚酰胺 66 是 1938 年由美国杜邦公司发明的, 其产量约占聚酰胺纤维产量的 70%, 是当前最重要的合成纤维品种之一。

(1) 单体合成 生产聚酰胺 66 的单体是己二酸和己二胺, 工业上生产的路线较多, 目前主要采用的是环己烷及苯酚路线。由环己烷二步氧化制取己二酸, 如第 11 章所述, 而苯酚路线, 是由苯酚加氢成环己醇, 用硝酸氧化为环己酮, 最后得到己二酸。

己二胺是由己二酸制造的, 其反应为:



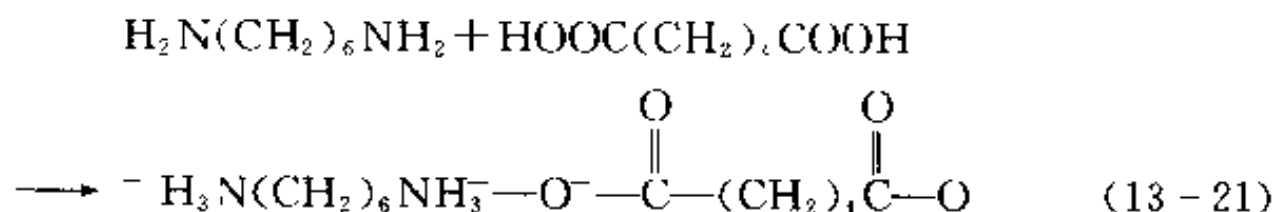
所制取的己二酸和己二胺, 其纯度分别为 99.8% 和 99.7% 以上。

(2) 缩聚 聚酰胺生产方式有:由己二胺和己二酸进行熔融缩聚,由己二胺和己二酸反应得 66 盐后,再熔融缩聚。

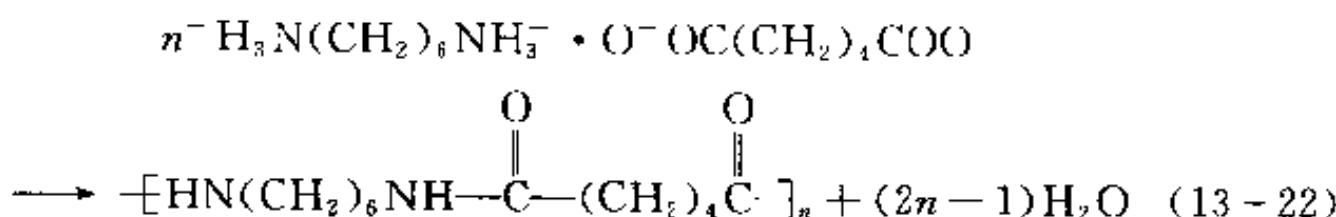
由己二胺和己二酸进行熔融缩聚的方法要求原料的纯度高,配料比控制严格。由己二胺和己二酸反应得 66 盐的方法是先生成 66 盐,经过精制,然后进行缩聚,这一方法能保证官能团的平衡,所以工业上一般采用这一方法。其制造过程如下:

将己二酸与己二胺分别溶于乙醇中,并在 60℃ 下搅拌,将己二胺醇溶液滴加在己二酸醇溶液中(两者的摩尔数必须相等)使其中和成盐,再从溶液中析出,经离心过滤即得 66 盐,用醇洗、干燥后配制成 60% 的水溶液供缩聚用。

己二胺和己二酸的成盐反应:



聚酰胺 66 树脂是由 66 盐缩聚而成,缩聚反应为:



66 盐的缩聚反应需在较高的温度下进行。在反应初期,为防止己二胺挥发损失,影响原料的配比,须在密闭的加压条件下先合成低分子聚合物。当己二胺被稳定后再根据缩聚反应的可逆特点,不断地把反应生成的水排除,使缩聚反应向生成高聚物的方向进行。

工业上合成聚酰胺 66 树脂有间歇法和连续法。间歇法比较成熟,而连续法适用于大规模生产。

间歇法 先用高纯度的氮气排除反应系统中的空气,然后在 60% 的 66 盐水溶液中加入 0.2%~0.3% (按 66 盐计) 的醋酸或 0.9%~0.95% 的己二酸作为分子量调节剂,混合均匀后再将混合物加入高压聚合釜中,2h 内将温度升至 220℃ 左右,釜内压力升到 1.8MPa,保持 2h 的初步缩聚。然后逐步排气,使压力在 2~4h 内从 1.8MPa 下降到 50kPa (绝),温度则逐步升至 270℃~275℃,接着用真空泵减压,为避免引起泡沫带出反应物,真空度应逐渐提高。当真空度达到 6.6~1.3kPa (700~750mmHg) 时,保持 45min,使温度升至 277℃,以除去最后的少量水分、完成缩聚反应。缩聚反应结束后用 CO₂ 气将熔融高聚物压出,经冷却、铸带、切粒、干燥得到分子量约为 13 000 的聚酰胺 66 树脂。

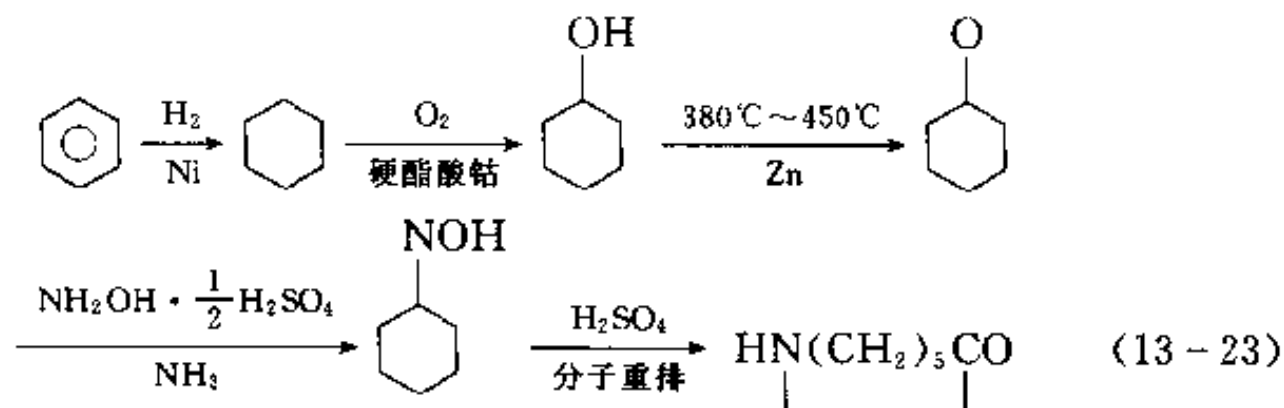
连续法 为了迅速除去水蒸气和产生压力梯度,可以采用两相流动聚合法。

把等摩尔比的己二胺、己二酸水溶液制成的 45%~50% 的 66 盐水溶液,通过列管薄膜蒸发器(115℃ 停留 20min)蒸发到固体占 60%~75% 的水溶液,再用泵以薄膜态送入高压反应器(235℃, 1.8MPa),停留时间 2 小时,使反应生成聚合度为 10~20 的低聚物,同时不断放出生成的水。将低聚物送入减压内蒸釜迅速降至常压,使水分蒸发,同时加热至 260℃~290℃,以补偿闪蒸吸热的损失。最后用泵送入后缩聚段,外温保持 260℃~290℃ 至反应进行完全为止(聚合度 100~120,分子量 25 000~30 000),停留时间约 5~10min,依据需聚合度而定。聚合物最后挤出、铸带、切粒、烘干。

2) 聚酰胺 6

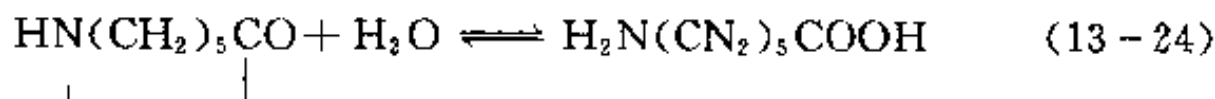
聚酰胺 6 又称为尼龙 6,一般是由己内酰胺开环聚合制取的,这是因为己内酰胺比 ω -氨基酸单体容易制得。

己内酰胺可以由苯、苯酚、甲苯等原料,采用环己烷氧化法、苯酚法、环己烷光亚硝化法及甲苯法生产。环己烷氧化法是目前工业上应用最多的方法,它以苯为原料,经苯加氢、环己烷氧化、环己醇与环己酮分离、环己醇脱氢、环己酮肟化、环己酮肟转位中和制得己内酰胺,其反应为:

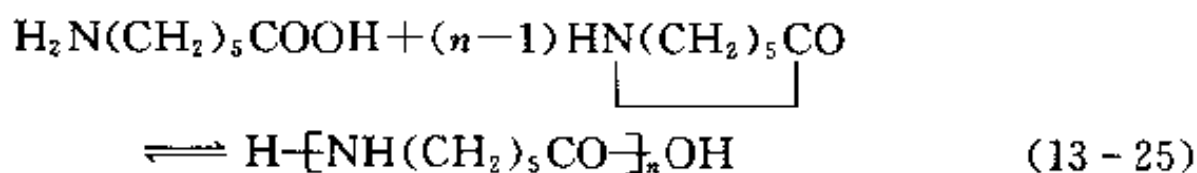


己内酰胺在高温及有水、醇、胺、有机酸或碱金属存在下开环聚合,例如用水作引发剂进行聚合,实际上是己内酰胺与水作用生成氨基己酸起引发作用的,其聚合过程为:

(1) 高温水解,环被打开,



(2) 缩聚反应和加成反应同时进行,



己内酰胺的聚合反应是一个可逆反应,聚合转化率一般为 85%~90%,未聚合的单体混在高聚物中,在高聚物成粒后可用水萃取除去,也可以在熔点以下的温度放置一段时间,以进行固相聚合,使之完全转化成高聚物。

工业上生产聚酰胺 6 通常用水作催化剂进行连续聚合的。根据产品要求,可采用常压法、高压法、常减压并用及固相聚合。常压连续聚合工艺是生产纤维级聚酰胺 6 切片的主要方法,高压法是生产帘子线用、工程级聚酰胺 6 的方法。聚合中,引发剂用量为己内酰胺的 0.5%~5% 左右。为了控制产品分子量,加入分子量调节剂乙酸(0.07%~0.14%)或己二酸(0.2%~0.3%),使分子量控制在 15 000~23 000 范围内。

图 13-8 为常压法聚合工艺流程,其中 I 和 II 分别表示采用直形管与 U 形管。

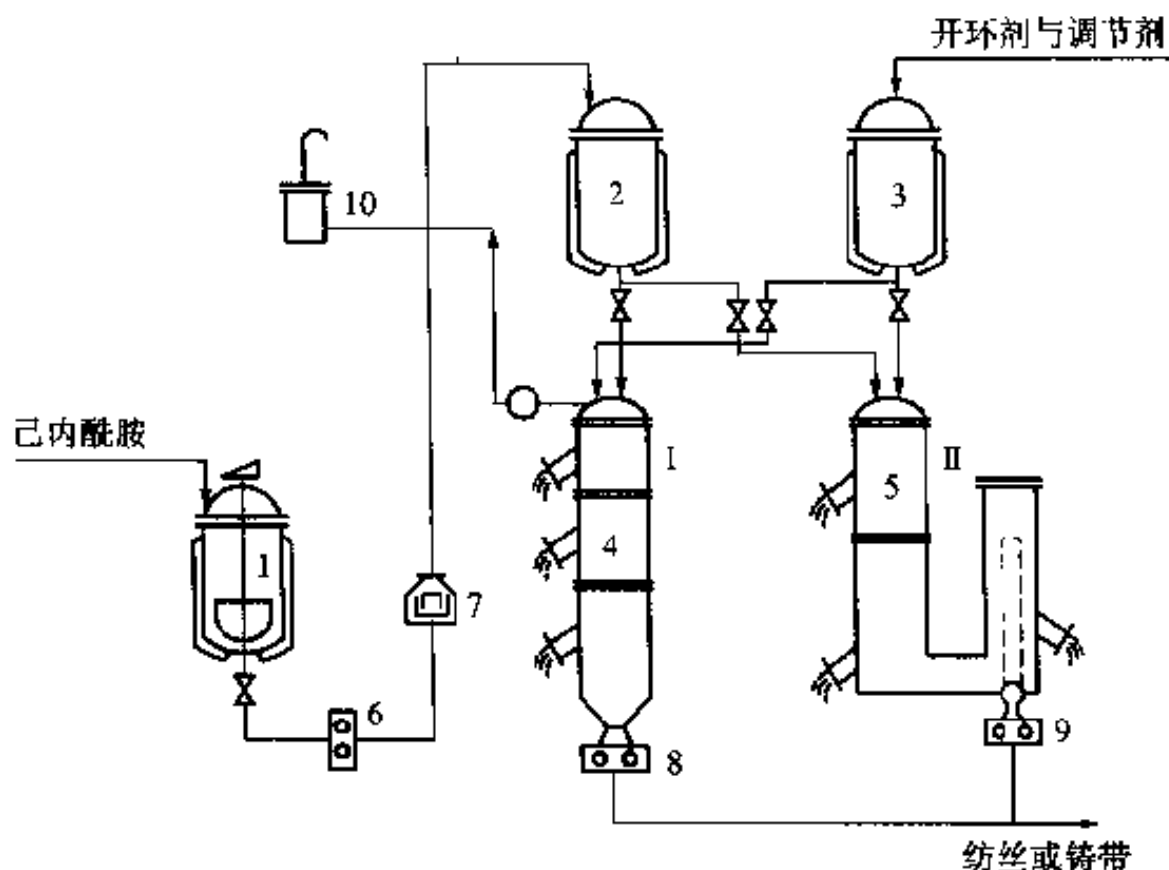


图 13-8 常压连续生产聚酰胺 6 的工艺流程

- 1—己内酰胺熔融釜;2—己内酰胺熔体贮罐;3—助剂计量槽;4—直形 VK 管;
5—U 型 VK 管;6、8、9—齿轮泵;7—烛筒形过滤器;10—水封管

直形连续聚合管(称 VK 管)高约 9m,用联苯-联苯醚为热载体分别加热。第一段加热至 $230^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$;第二段为 $265^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$;第三段为 $240^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。投料前先用氮气排除聚合管内的空气,再将熔融($90^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$)的己内酰胺经过滤后,用计量泵送入直形管反应器顶端,同时加入引发剂和分子量调节剂,物料由上而下在管内多孔档板间曲折流下。在第一段,己内酰胺引发开环并初步聚合,经过第二、第三段时,完成聚合反应。反应过程中的水分不断从反应器的顶部排出,物料在管内平均停留时间约 20~24h,熔融高聚物可直接纺丝。

近年来,我国已引进一批聚酰胺 6 的生产装置,如德国 KF 公司的直型 VK 管连续聚合装置。

13.3.2 聚酯纤维

聚酯树脂是由二元酸和二元醇经缩聚后制得的,其大分子主链含有酯基(—C—O—)。聚酯纤维的品种很多,但目前主要品种是聚对苯二甲酸乙二

酯,是由对苯二甲酸和乙二醇缩聚制得的纤维,商品名称为“涤纶”,俗称“的确良”。聚酯纤维自 1953 年工业化后,产量居第一位,1998 年我国聚酯纤维产量为 3Mt。

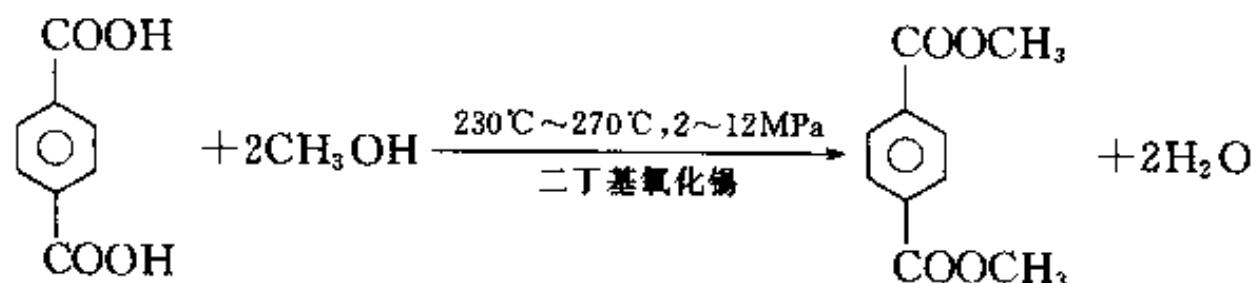
由于聚酯纤维弹性好,织物易洗易干,保形性好,是理想的纺织纤维,可纯纺或与其他纤维混纺制作各种服装及针织品,同时在工业上也可作轮胎帘子线、运输带等。

13.3.2.1 生产方法

涤纶树脂是以对苯二甲酸和乙二醇为原料,经缩聚反应得到的。由于对苯二甲酸的熔点高,原料的提纯比较困难,因此对苯二甲酸的纯度不高,所以早期的涤纶树脂主要采用酯交换法。随着工业技术的发展,1963 年开始制得了高纯度的对苯二甲酸(纤维级),因而可以采用对苯二甲酸与乙二醇直接缩聚而得涤纶树脂,这一方法常称直缩法,但生产上还存在着一些困难。由于涤纶树脂中的乙二醇系由环氧乙烷水合制得的,1970 年又开发了应用环氧乙烷与对苯二甲酸反应生成对苯二甲酸双羟乙酯(BHET),BHET 易于提纯,提纯后进行缩聚即得涤纶,这一方法是很有发展前途的。

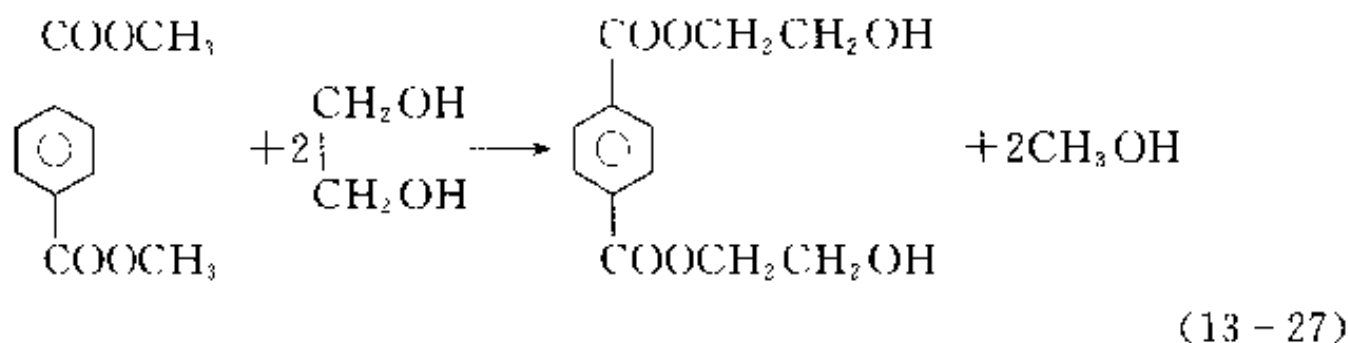
(1) 酯交换法 酯交换法发展较易,工艺成熟,是目前合成涤纶的主要方法。酯交换法的单体为对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇,在醋酸锌、醋酸锰或醋酸钨催化剂作用下,DMT 与乙二醇摩尔比为 1:2.5,进行酯交换,生成对苯二甲酸双羟乙酯,过程反应如下:

首先由对苯二甲酸与甲醇酯化制得对苯二甲酸二甲酯

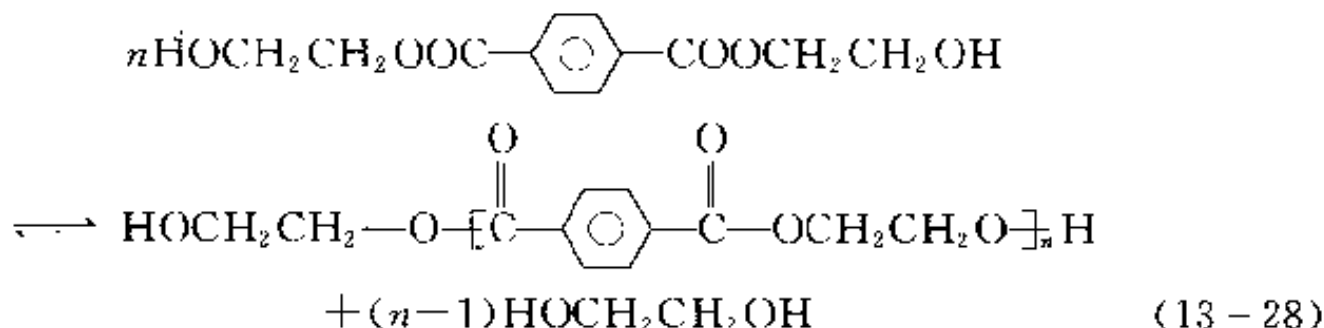


(13-26)

再是将 DMT 与乙二醇进行酯交换,得 BHET:

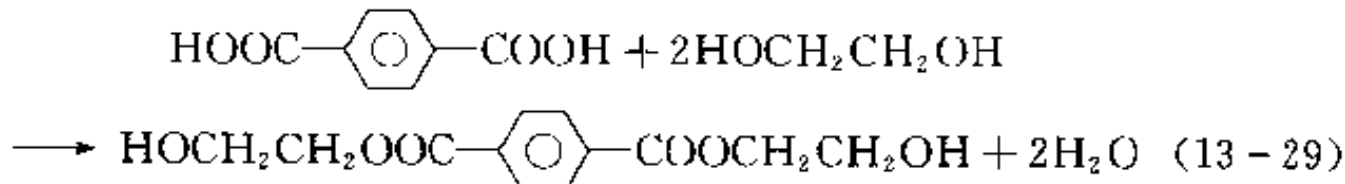


最后将 BHET 进行缩聚



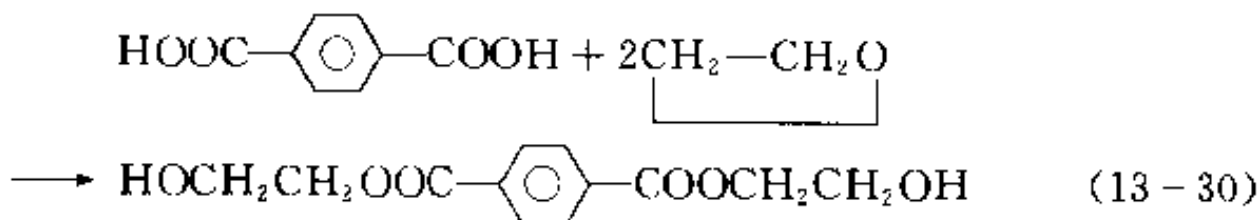
缩聚反应是可逆的,为了使缩聚反应完全,应移去反应生成的乙二醇。因此,缩聚反应是在真空及强烈搅拌下进行,缩聚釜内的余压不大于 267Pa,才能制成高分子聚酯,用于制造纤维、薄膜的分子量约为 25 000。

(2) 直缩法 先将对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)酯化生成对苯二甲酸双羟乙酯,然后缩聚即得线性聚酯。



此法对原料对苯二甲酸和乙二醇的纯度要求较高,因其反应副产物不是甲醇而是水,省掉了蒸馏工序,而且操作安全,无爆炸危险。

(3) 环氧乙烷直接法 环氧乙烷对苯二甲酸直接反应,生成 BHET。



此法省掉了乙二醇合成工序,成本低,设备利用率高。

目前我国涤纶树脂的生产主要采用酯交换方法,在世界上采用此法的约占 70%。

13.3.2.2 生产过程

近年来由于聚酯生产的发展,出现了连续化生产聚酯的方法,其既适用于酯交换法,也适用于乙二醇直接法。

1) 酯交换法

酯交换法连续化生产聚酯树脂工艺流程如图 13-9 所示。

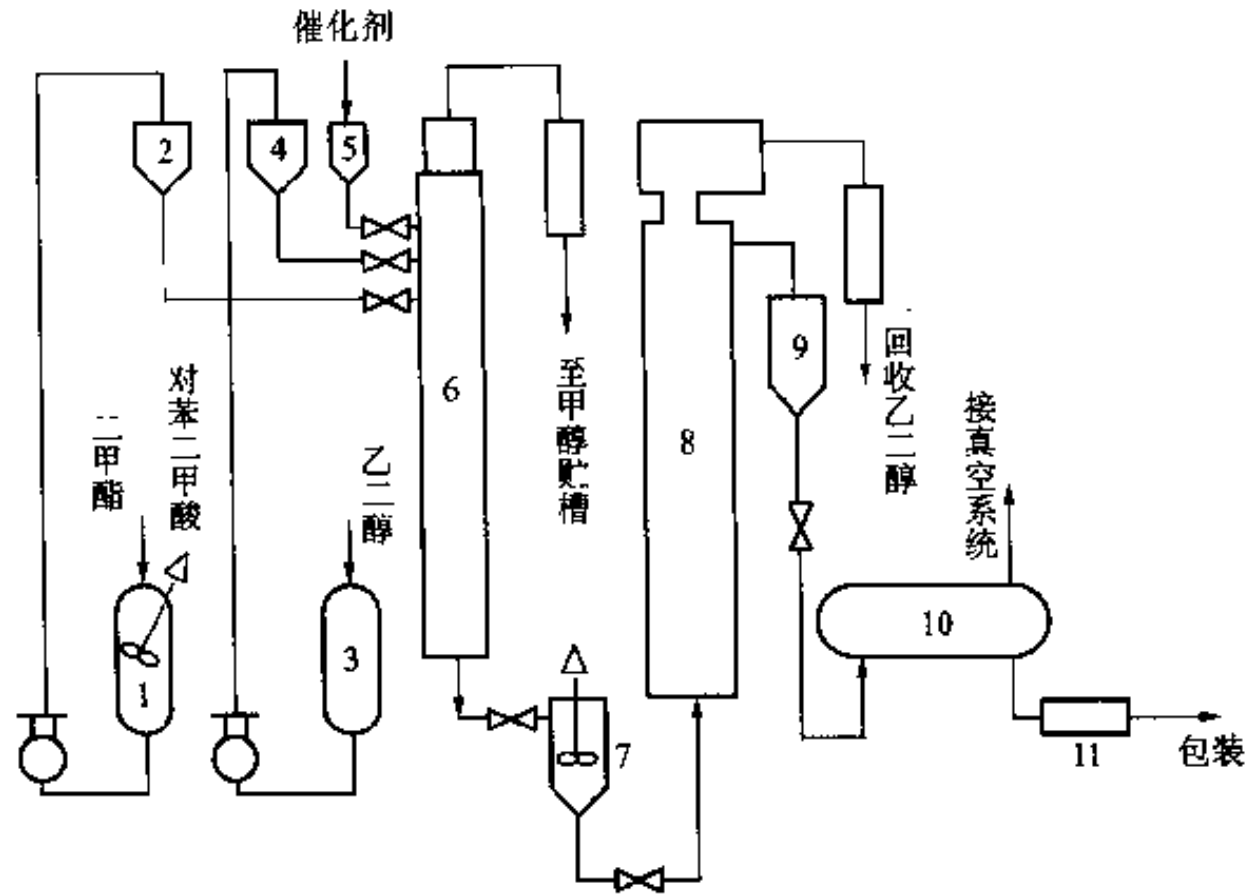


图 13-9 涤纶树脂酯交换法连续生产工艺流程

1—熔水器；2,4,5—高位槽；3—预热器；6—酯交换塔；7—混合器；
8—预缩聚塔；9—预聚合物中间贮槽；10—卧式连续缩聚釜；11—切粒机

先是酯交换。将原料对苯二甲酸二甲酯连续投入熔水器中于 $160^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下加热熔化，然后用齿轮泵打入高位槽中。另将乙二醇连续加入到乙二醇预热器中预热至 $150^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 后由离心泵打到高位槽中。上述两种原料按 1:2 的摩尔比分别由计量泵连续定量地送往连续酯交换塔的上部。催化剂醋酸锌与三氧化二锑的用量分别为二甲酯的 0.02%，用过量的 0.4 摩尔乙二醇配成液体加到催化剂高位槽，同时连续定量地送入酯交换塔的上部。

连续酯化交换塔是一个塔顶有回流乙二醇的填充精馏柱的立式泡罩塔。酯交换反应温度为 $190^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ ，常压。反应过程中所生成的甲醇蒸汽通过塔内各层板上的齿缝上升。进行气-液交换后，甲醇蒸汽经塔顶精馏柱进入列管式冷凝器成液体甲醇，并流入甲醇贮槽中。

原料由塔顶加入后经 16 个分段反应室流到最后一块塔板，完成酯交换反应。酯交换的生成物经由塔底再沸器加热后流入混合器中。

随后是预缩聚。混合器中的单体经过滤器过滤后，由计量泵先经单体预热器再输送到预缩聚塔的底部，反应温度为 $265^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。预缩聚塔一般由 16 块塔板构成。单体由塔底导入后沿各塔板的升液管逐层上升，在上升的过程中进行缩聚反应。反应所生成的乙二醇蒸汽起到搅拌作用，加快了反应速率。最后

预聚物由塔顶的物料出口流出,进入预聚物中间贮槽中。

再后为缩聚。预聚物由计量泵连续定量地输送到卧式连续真空缩聚釜,如图 13-10 所示。卧式缩聚釜为圆筒形,中心轴上装设有 49 枚圆盘轮构成的搅拌装置,并在底部安装隔板形成多段反应室。每室中有一圆盘轮搅拌器。缩聚釜内的温度,用含锌催化剂时不超过 270°C ,加入稳定剂后可控制在 $275^{\circ}\text{C}\sim 278^{\circ}\text{C}$,压力应小于 133Pa 。在搅拌器的作用下,物料由一端按一定速度向缩聚釜的另一端移动,同时进行缩聚反应。当物料到达另一端时,树脂特性粘度逐渐增高。一般料液面不超过釜内中心线的高度。达到预定粘度的缩聚聚物即可进行连续纺丝、拉膜或造粒。

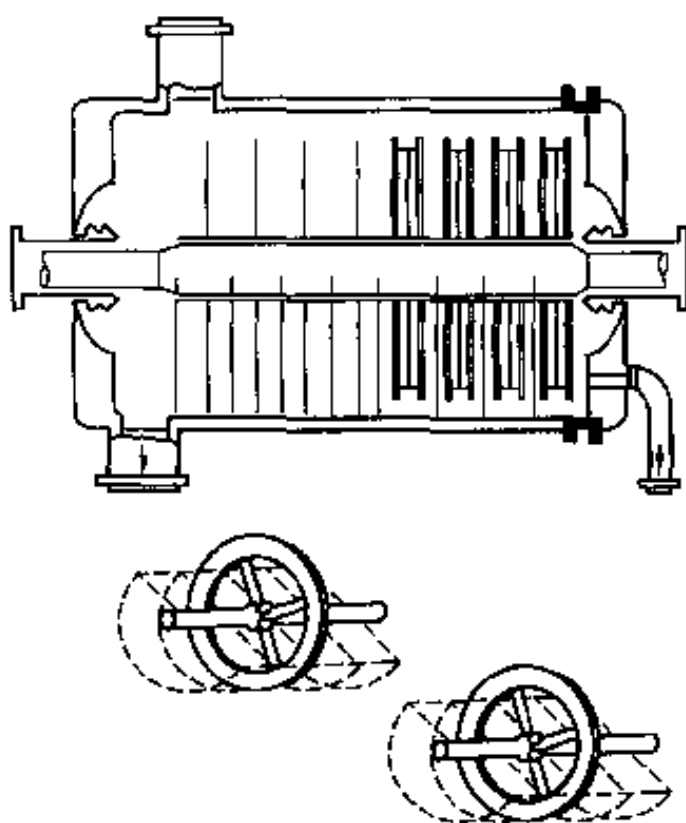


图 13-10 卧式连续真空缩聚釜

2) 直缩法

精对苯二甲酸直接酯化缩聚法,简称直缩法。其中吉玛连续直缩工艺是目前树脂最先进的工艺,如图 13-11 所示。

EG/PTA 按摩尔比 1.138 加入打浆罐 D-13,并同时计量加入催化剂 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ 及酯化和缩聚过程回收精制后的 EG。配制好的浆液以螺杆泵连续计量送入第一酯化釜 R-21,在压力 0.11MPa 、温度 257°C 和搅拌下进行酯化,酯化率达 93%。以压差送入第二酯化釜 R-22,在压力 $0.1\sim 0.105\text{MPa}$ 、温度 265°C 和搅拌下继续进行酯化,可达酯化率 97% 左右。然后酯化产物以压差送入预缩聚釜 R-31,在压力 25kPa 、温度 273°C 下进行预缩聚;预缩聚物再送入缩聚釜 R-32,在压力 10kPa 、温度 278°C 和搅拌下继续缩聚。缩聚产物经齿轮泵送入卧式终缩聚釜 R-33,在压力 100Pa 、温度 285°C ,搅拌进行到缩聚终点(通常聚合度 100 左右)。PET 熔体可直接纺丝或铸条冷却切粒。

预缩聚采用水环泵抽真空,缩聚和终缩聚采用 EG 蒸汽喷射泵抽真空。为了防止排气系统被低聚物堵塞,各段 EG 喷淋中均采用自动刮板式冷凝器。

13.3.3 聚丙烯腈

聚丙烯腈是合成纤维的主要品种之一,其基本原料是丙烯腈。由于纯丙烯腈单体的聚合物性能较差,不能用作纤维,所以一般是由丙烯腈与其他单体共

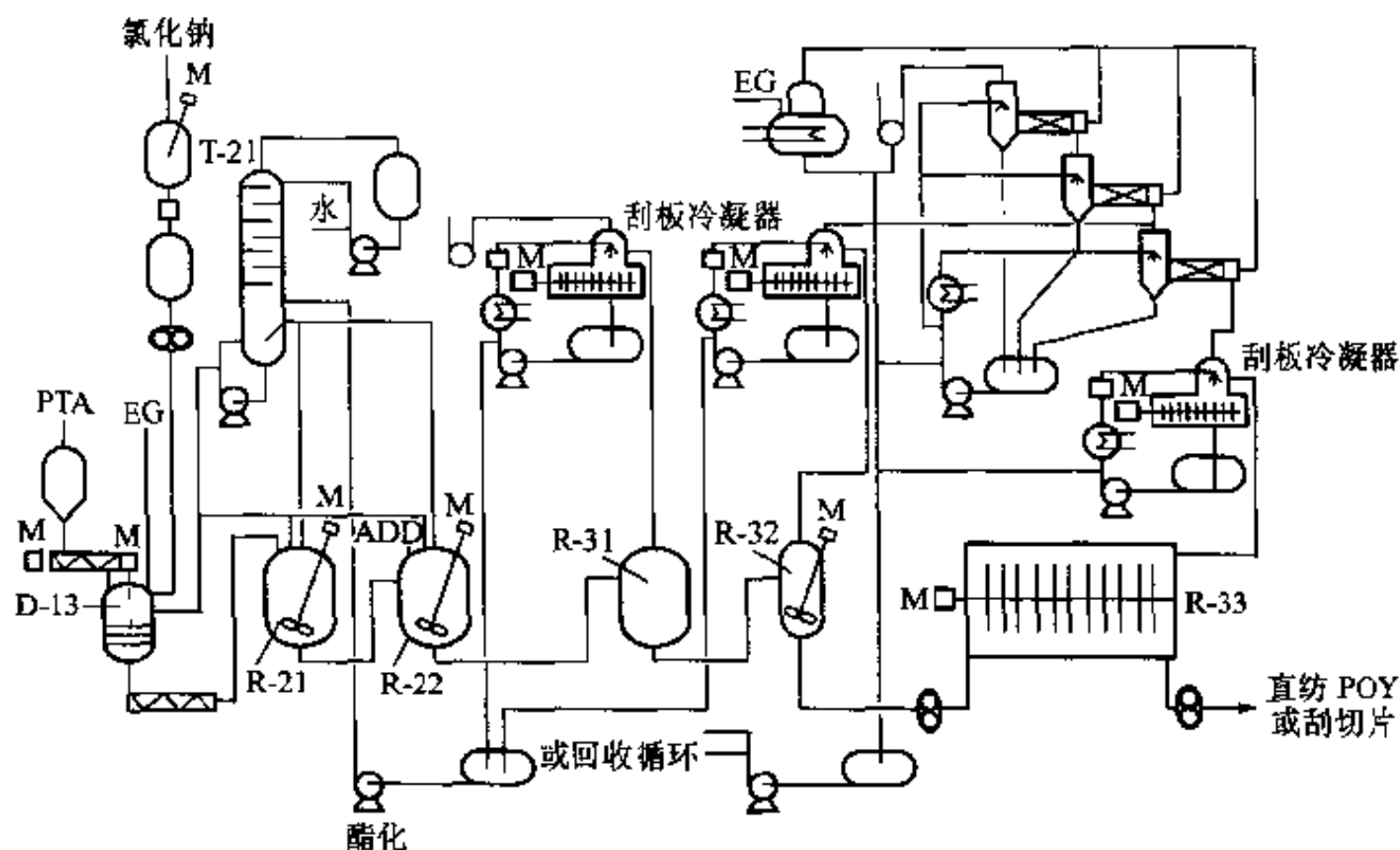


图 13-11 吉玛工艺流程

D-13—浆料制备器；R-21, R-22—酯化反应器；R-31, R-32—预缩聚反应器；
R-33—圆盘反应器；T-21—EG(乙二醇)回收塔

聚，以改善其性能，当聚合物中丙烯腈含量大于 85%，其余单体含量小于 15% 的共聚物，因其性能与聚丙烯腈相近，仍称为聚丙烯腈，而共聚物中丙烯腈含量在 35%~85% 之间的称为改性聚丙烯腈。聚丙烯腈，国内的商品名为腈纶。其纤维的性能优良，作用广泛，为世界三大合成纤维之一。

聚丙烯腈通常为丙烯腈的三元共聚物，第一单体为丙烯腈(含量 88%~95%)，第二单体为丙烯酸甲酯(含量 4%~10%)，第三单体(含量 0.3%~2%)，常用：① 含磺酸基团或羧酸基团的单体，如甲基丙烯磺酸钠、甲叉丁二酸等；② 含碱性基团的单体，以提高对染料的亲和力。丙烯腈聚合一般采用自由基聚合方法。

聚丙烯腈的工业生产方法有：

- (1) 溶液聚合法，又称一步法；
- (2) 水相沉淀聚合法，又称二步法。

溶液聚合法是单体溶于某一溶剂中进行聚合，而生成的聚合物也溶于该溶剂中的聚合方法。该法反应温度易于控制，并可进行连续聚合。

聚合结束后，聚合液可直接纺丝，所以又称为一步法。水相沉淀法是用水作为介质，采用水溶性引发剂引发聚合，所得聚合物不溶于水相而沉淀出来，由于

在纺丝前还要进行聚合物的溶解工序,所以称为二步法。

1) 溶液聚合法

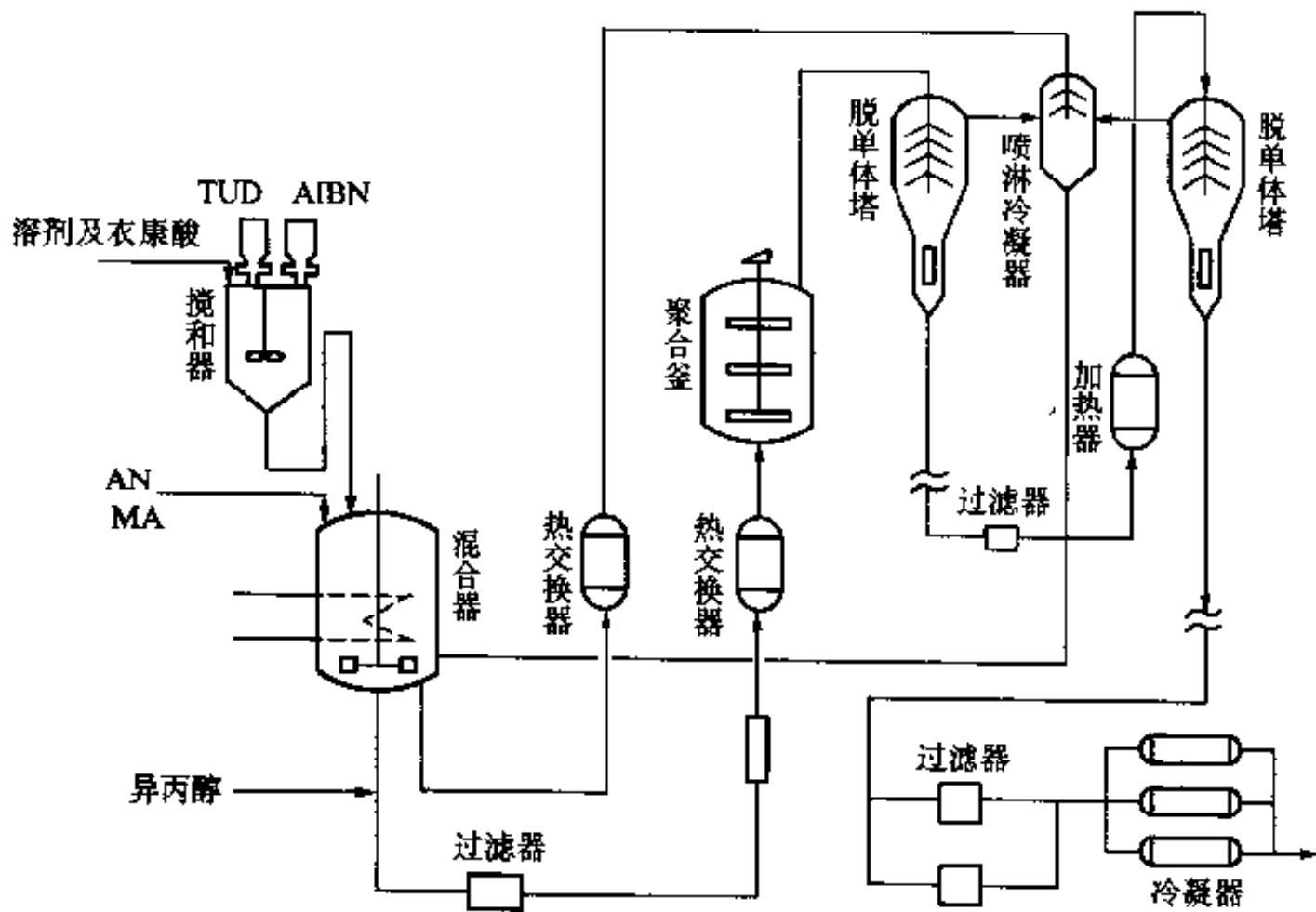


图 13-12 聚丙烯腈生产流程图

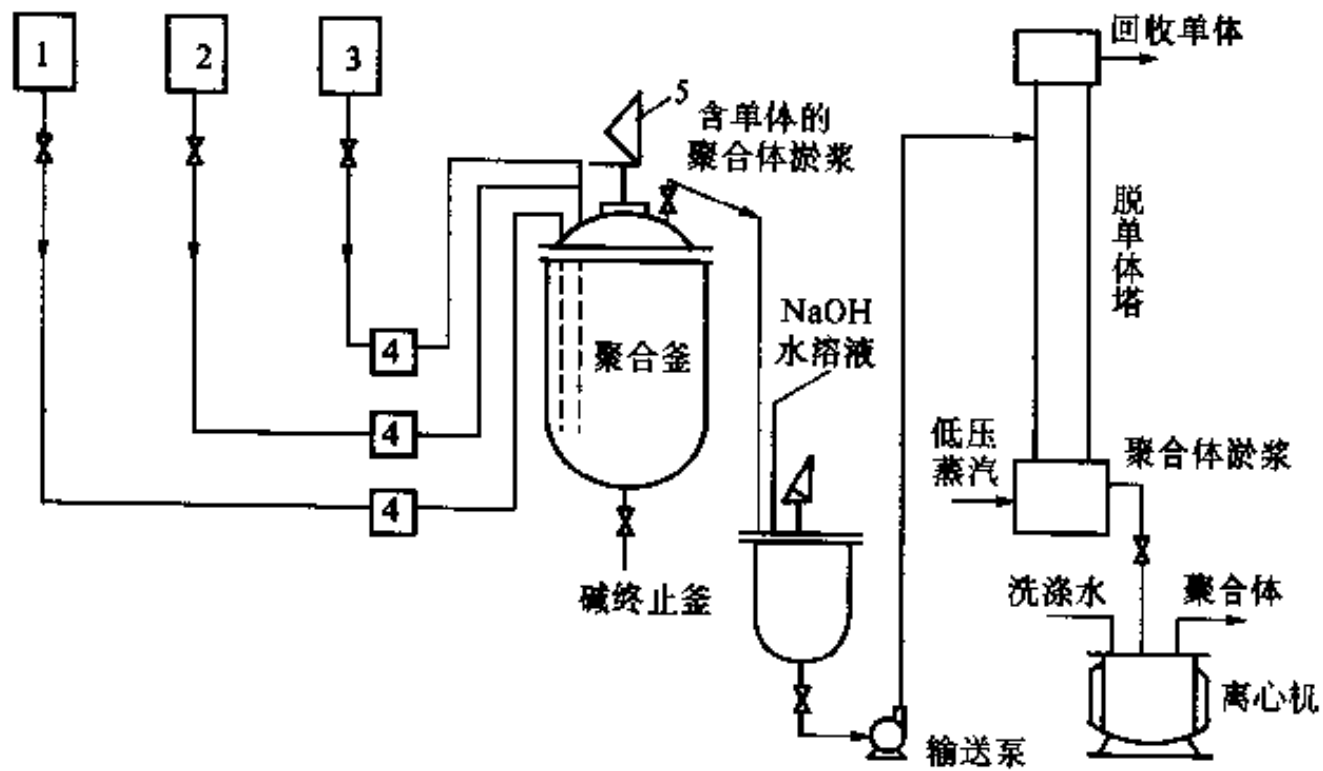


图 13-13 连续式水相沉淀聚合工艺流程示意图

1—AN 计量槽; 2—反应混合液贮槽; 3—计量槽; 4—计量泵; 5 搅拌器

溶液聚合生产流程如图 13-12 所示。丙烯腈(AN)、丙烯酸甲酯(MA)、衣康酸(甲叉丁二酸,第三单体)的共聚,是以硫氰酸钠水溶液为溶剂,同时加入调节剂(异丙醇),浅色剂(二氧化硫脲,TUD),在引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)作用下进行聚合的。

通常先将衣康酸与 22%NaOH 配成 13.5%的衣康酸钠盐溶液此溶液在搅拌器内与硫氰酸钠、偶氮二异丁腈和二氧化硫脲混合,将 pH 调至 4~5。然后在混合器中与 AN、MA 混合,经预热后进入聚合釜,在反应温度 75℃~80℃,经 1.5h 聚合,转化率为 70%~75%。聚合后的浆液进入脱单体塔,在真空度 90.6kPa 下脱除单体,单体在喷淋冷凝器中,用冷却至 9℃的混合液喷淋冷却后返回混合器,聚合液经二次脱单体,冷却后直接送去纺丝。

2) 水相沉淀聚合法

水相沉淀聚合法以丙烯腈为主要原料,甲基丙烯酸甲酯为第二单体,采用氧化还原体系,如 $\text{NaClO}_3\text{-NaHSO}_3$ 作引发剂,进行二元水相悬浮聚合的。由于采用水溶性氧化还原体系,聚合温度低,聚合物质量较好,反应热容易控制,分子量分布较窄,转化率也较高,其工艺流程如图 13-13 所示。将反应混合物(水、引发剂、乳化剂等),单体(单体与水比为 15%~40%)经计量后加入到聚合釜。在 pH 值为 2~5,温度为 30℃~60℃,聚合 1.5~3h 后,聚合转化率为 80%~85%。从聚合釜出来的含单体的高聚物淤浆流到碱终止釜,在釜内加 NaOH 水溶液以改变高聚物淤浆的 pH 值使反应终止。再将高聚物淤浆送到脱单体塔,用低压蒸汽在减压下除去未反应的单体,单体回收后可循环使用。脱去单体的高聚物淤浆经离心脱水、洗涤、干燥即得丙烯腈共聚物。国内已建 50t/d 的聚丙烯腈反应釜装置。

13.4 合成橡胶

13.4.1 概述

天然橡胶是由异戊二烯构成的一类线性柔性天然高分子化合物,具有一系列优良的物理机械性能,如良好的弹性、较高的机械强度、良好的耐屈挠疲劳性能等,是一种用途广泛的通用橡胶。由于资源有限,此后相继开发了合成橡胶,如丁苯、顺丁、丁腈、丁基、乙丙、氯丁等橡胶。以代替天然橡胶作轮胎,胶管,胶带,胶鞋以及各种橡胶配件。

1998 年合成橡胶世界总生产能力约为 14.096Mt/a,合成橡胶主要品种所占的比例为:丁苯 34.7%,羧基丁苯胶乳 11.0%,顺丁 19.3%,异戊 9.8%,乙丙

7.3%, 丁基 5.8%, 丁腈 4.3%, 氯丁 3.2%。

合成橡胶的主要品种如下。

1) 丁苯橡胶

这是由丁二烯和苯乙烯单体共聚而得的高分子弹性体,其产量居第一位。丁苯橡胶的耐磨性、耐热性、耐油性和耐老化性较好。与天然橡胶混溶性好,因此与天然橡胶混用,以改善其性能。丁苯橡胶是目前应用最大的通用橡胶,主要用于制备各种轮胎及工业橡胶制品。

2) 顺丁橡胶

这是由 1,3 丁二烯单体聚合而得的高分子弹性体。顺式聚丁二烯橡胶简称顺丁橡胶。根据顺式含量不同,可分为:① 用钴或镍化合物构成的齐格勒—纳塔催化剂体系制得高顺式(含顺 1,4 结构为 96%~98%);② 以钛化物制得的中顺式(含顺 1,4 结构为 90%~94%);③ 用烷基锂催化剂制得的低顺式(顺 1,4 结构 34%~36%,反 1,4 结构 54%~56%)。其中以溶液聚合制得的高顺式聚丁二烯橡胶具有弹性高、耐低温性能好、其玻璃化温度为 -105°C ,是通用橡胶中耐低温性能最好的一种。

3) 聚异戊二烯橡胶

以异戊二烯单体在催化剂作用下,经溶液聚合而成的顺式聚 1,4 异戊二烯,简称异戊橡胶。这是一种综合性能最好的通用橡胶。

4) 氯乙橡胶

这是由 2-氯 1,3-丁二烯经乳液聚合而成的高分子弹性体。氯丁橡胶有通用型和专用型。通用型主要用于制备橡胶制品,专用型氯丁橡胶主要用作粘合剂及特殊用途。

5) 丁基橡胶

这是异丁烯和少量异戊二烯的共聚物,是气密性最好的橡胶,耐热性好,最高使用温度可达 200°C 。丁基橡胶主要用于气密性制品,如汽车内胎,也广泛应用于蒸汽软管,化工设备衬里,各种耐热、耐水、密封垫片。

6) 乙丙橡胶

这是以乙烯、丙烯或乙烯、丙烯及少量非共轭双烯为单体,在立体有规催化剂作用下制得的无规共聚物,是一种介于通用橡胶和特种橡胶之间的合成橡胶。三元乙丙橡胶第三单体为双环戊二烯,乙叉降冰片烯和 1,4-己二烯。乙丙橡胶基本上是一种饱和橡胶,具有独特性能,其耐老性能是通用橡胶中最好的一种。

7) 丁腈橡胶

这是以丁二烯和丙烯腈单体经乳液共聚而制得的高分子弹性体。丁腈橡胶中丙烯腈含量一般在 15%~50%,根据其含量的不同,有不同品种的丁腈橡胶。

丁腈橡胶主要特性为耐油性。

8) 其他

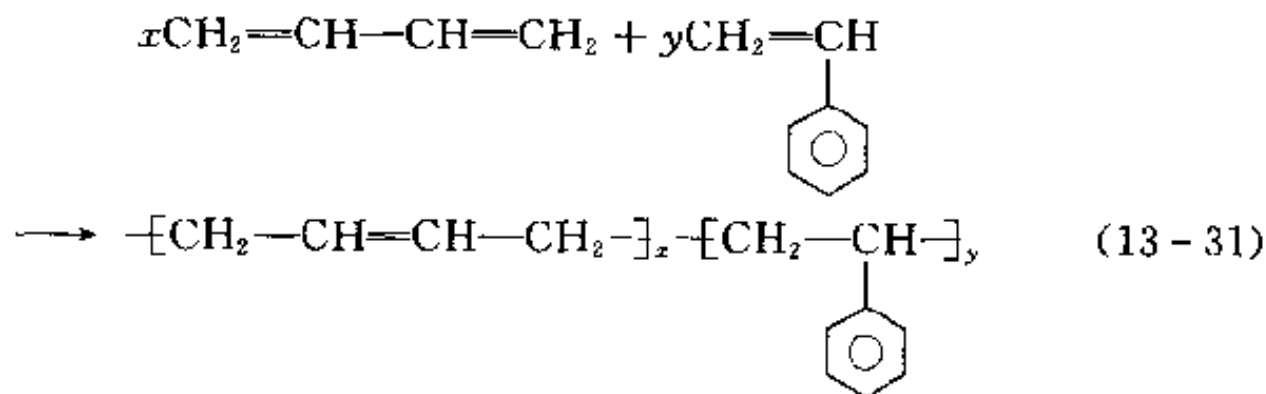
特种橡胶包括有:① 氟橡胶,用于各种耐高温、耐特种介质腐蚀的制品;② 丙烯酸酯橡胶,具有较高的耐热性、耐油性,用于汽车的各种密封配件;③ 聚硫橡胶,具有良好的耐油性,主要用于油箱密封材料及油灰腻子;④ 硅橡胶,用于制造耐高温、低温制品;⑤ 聚氨基甲酸酯橡胶,简称聚氨酯橡胶;⑥ 氯醚橡胶,又称氯醇橡胶。

13.4.2 丁苯橡胶

丁苯橡胶有乳液丁苯橡胶和溶液丁苯橡胶。乳液丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯单体进行乳液聚合制得的通用型丁苯橡胶。溶液丁苯橡胶是单体在引发剂丁基锂、溶剂环己烷以及无规剂四氢呋喃存在下进行溶液聚合制备的。溶液丁苯橡胶具有适合于轮胎用途的各种优异性能。

通用型丁苯橡胶的苯乙烯含量为 23%~25%,工业生产要求为 $23.5 \pm 1\%$ 。国内都是采用乳液聚合方法进行生产的,主要有丁苯块胶、丁苯充油块胶和丁苯胶乳三种类型。而以前两种为主。丁苯充油块胶是用烃类油增塑的丁苯橡胶,充油的目的是改善丁苯橡胶的加工性能,降低成本而不影响其他机械性能。标准的充油量为每百份橡胶充油 27.5 份,工业上一般控制在 25%~30%。

丁苯橡胶的聚合反应如下:



根据聚合温度、配方及其制备条件的不同,丁苯橡胶主要有两种类型。如表 13-4 所示。以过硫酸钾为引发剂,在大约 50℃ 下聚合而成的,称为热丁苯橡胶;采用氧化还原的引发剂体系,在低温 5℃ 下进行聚合的称为冷丁苯橡胶。由于冷丁苯橡胶性能优良,目前国内丁苯橡胶全部采用冷法生产。

表 13-5 丁苯乳液聚合典型配方及反应条件

原料及辅助材料			冷 法	热 法	
单 体	丁二烯(质量)		72	75	
	苯乙烯(质量)		28	25	
分子量调节剂	叔十二碳硫醇		0.16	0.50	
反应介质	水		200	180	
除氧剂	保险粉		0.025~0.04	—	
乳化剂	脂肪酸钠		—	5.5	
	歧化松香酸钾		4.62	—	
扩散剂	亚甲基双萘磺酸钠		0.15	—	
引 发 剂 体 系	过氧化物		$K_2S_2O_8$	—	0.3
			过氧化氢对苯烷		0.06~0.12
	活 化 剂	还原剂	硫酸亚铁	0.01	—
			雕白粉	0.04~0.10	—
	活 化 剂	络合物	EDTA	0.01~0.025	—
			电解质		K_3PO_4
终 止 剂	二硫代氨基甲酸钠		0.10	—	
	$NaNO_2$		0.02~0.04	—	
	Na_2S_x		0.02~0.05	—	
	其他		多乙烯胺 0.02	氢醌 0.1	
反 应 条 件	聚合温度, $^{\circ}C$		5	50	
	转化率, %		60	72	
	聚合时间(h)		7~10	12	

聚合中所用的原材料主要有:

(1) 单体 丁苯橡胶的单体为丁二烯和苯乙烯,纯度均大于 99%。聚合时以液体状态使用,为防止贮存中丁二烯及苯乙烯的自聚,应加入阻聚剂对叔丁基邻苯二酚(TBC),并防止与空气接触。

(2) 反应介质 为防止水中钙、镁离子与乳化剂作用生成不溶性的盐,一般用去离子水。

(3) 引发剂体系 丁苯橡胶聚合是采用氧化还原引发剂体系,进行自由基聚合的。氧化剂为过氧化物,还原剂 Fe^{2+} 采用络合物的形式,从而控制游离 Fe^{2+} 的浓度,以达到控制反应的目的。

(4) 终止剂 包括二硫代氨基甲酸钠, $NaNO_2$, Na_2S_x , 多乙烯胺。

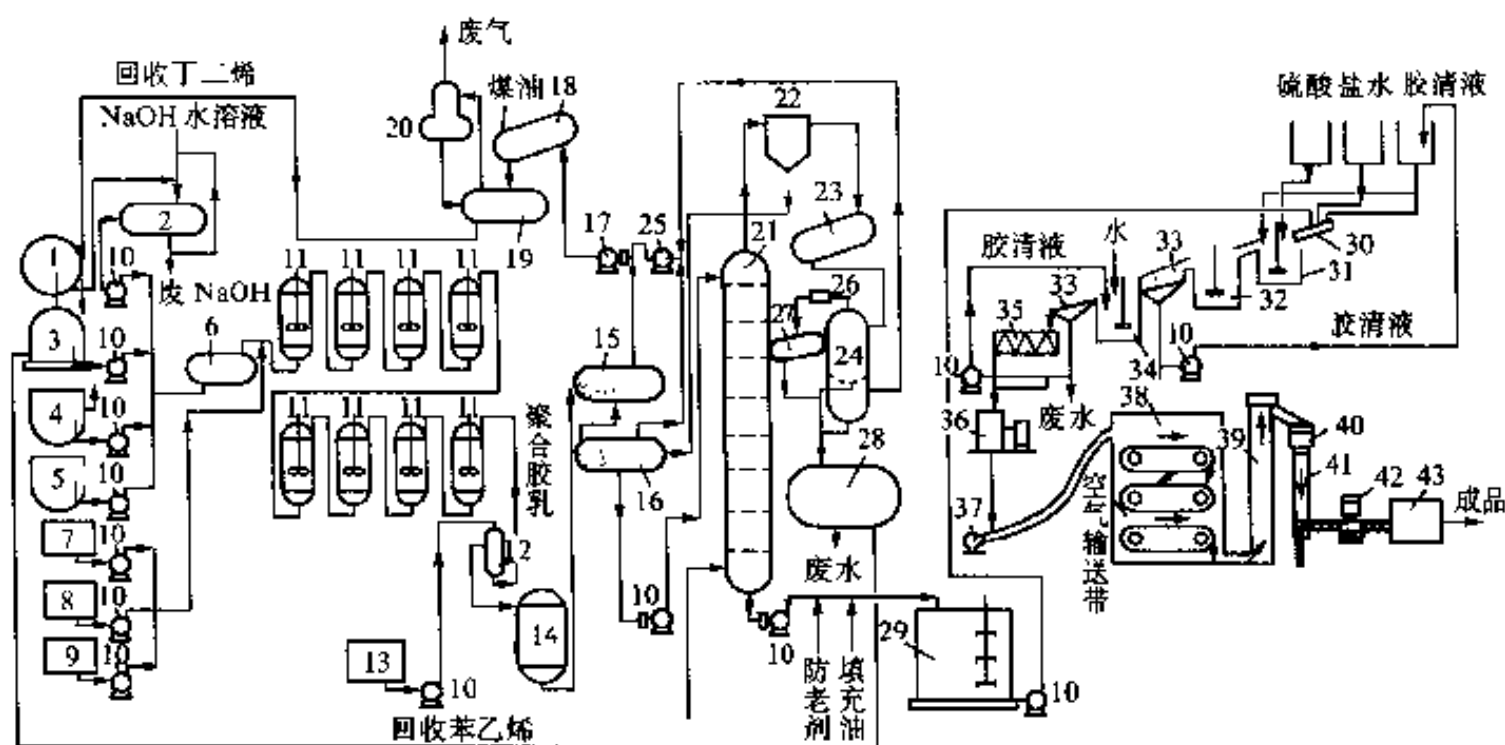


图 13-14 乳聚丁苯橡胶冷法连续聚合工艺流程

- 1—丁二烯原料贮槽；2—阻聚剂(TBC)除去槽；3—苯乙烯原料贮槽；4—皂液贮槽；5—水槽；
6—冷却器；7—过氧化物计量罐；8—活化活剂计量罐；9—调节剂计量罐；10—泵；11—聚合釜；
12—转化率调节器；13—终止剂计量罐；14—泄料罐；15—第一闪蒸槽；16—第二闪蒸槽；
17—压缩机；18—冷凝器；19—丁二烯贮槽；20—洗气罐；21—苯乙烯脱气塔；22—气体分离器；
23—冷凝器；24—升压分离器；25—真空泵；26—喷射泵；27—冷凝器；28—苯乙烯倾析槽；
29—混合槽；30—凝聚槽；31—胶粒皂化槽；32—停置槽；33—振动筛；34—胶粒洗涤槽；
35—挤压脱水机；36—粉碎机；37—鼓风机；38—干燥箱；39—输送机；40—自动计量器；
41—压胶机；42—金属检测器；43—包装机

丁苯橡胶生产工艺流程如图 13-14 所示。由图可见，冷丁苯橡胶工艺过程包括：油相及水相的配制；助剂（引发剂、活化剂、调节剂、终止剂、防老剂溶液）的配制；共聚合；脱气（回收单体）；胶乳的凝聚及后处理。

精制后的苯乙烯与丁二烯（用 10%~15% 浓度的 NaOH 水溶液进行淋洗，以除去所含的阻聚剂）分别按比例在油相混合槽中均匀混合。乳化剂混合液（水相）是按规定量将软水、乳化剂、电解质（磷酸钠）、除氧剂（保险粉）混合而成。然后将油相、水相经过滤并用盐水冷却，再在乳化槽充分混合均匀进行乳化后，送入第一聚合釜中。在送入管线中加入引发剂溶液（5%~10% 引发剂的歧化松香皂液），同时第一聚合釜中还要加入活化剂溶液（还原剂、螯合剂、NaOH 络合液）、调节剂。聚合装置一般由 8~12 个不锈钢聚合釜串联而成，用盐水或液氨蒸发冷却，每釜停留 1h。反应物料聚合达到规定转化率后，加入终止剂（二巯代氨基甲酸钠）以使聚合反应停止进行。为此，在聚合釜后面装有小型终止釜数个串联，可以根据测定的转化率数值在不同位置添加终止剂溶液。

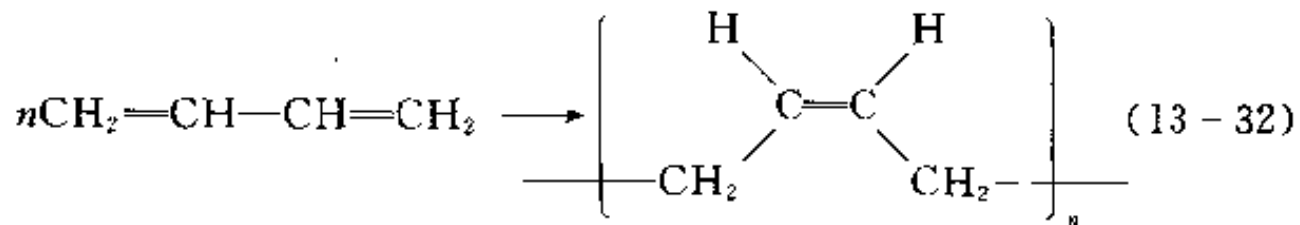
从终止釜流出的胶乳被卸入胶乳缓冲罐，然后经过两个不同真空度的闪蒸

器回收未反应的丁二烯。回收的丁二烯压缩液化,再经冷凝除去惰性气体后循环使用。脱除了丁二烯的胶乳进入脱苯乙烯的汽提塔,然后胶乳进入混合槽,与防老剂乳液(也可在脱气前加入)及其他添加剂搅拌混合均匀,达到要求浓度后送往后处理工序。

混合均匀的胶乳,送到凝聚槽加入 24~26% 食盐水和 0.5% 稀硫酸进行凝聚,使橡胶完全凝聚成小胶粒,再经胶粒皂化槽、洗涤槽、振动筛、真空过滤器,经粉碎、干燥、压块后包装成成品。

13.4.3 顺丁橡胶

单体原料 1,3-丁二烯,纯度大于 99.5%,在齐格勒-纳塔型催化剂或有机锂催化剂作用下,在溶液中定向聚合,即可制得顺 1,4-聚丁二烯。聚合反应如下:



生产工艺流程如图 13-15 所示。

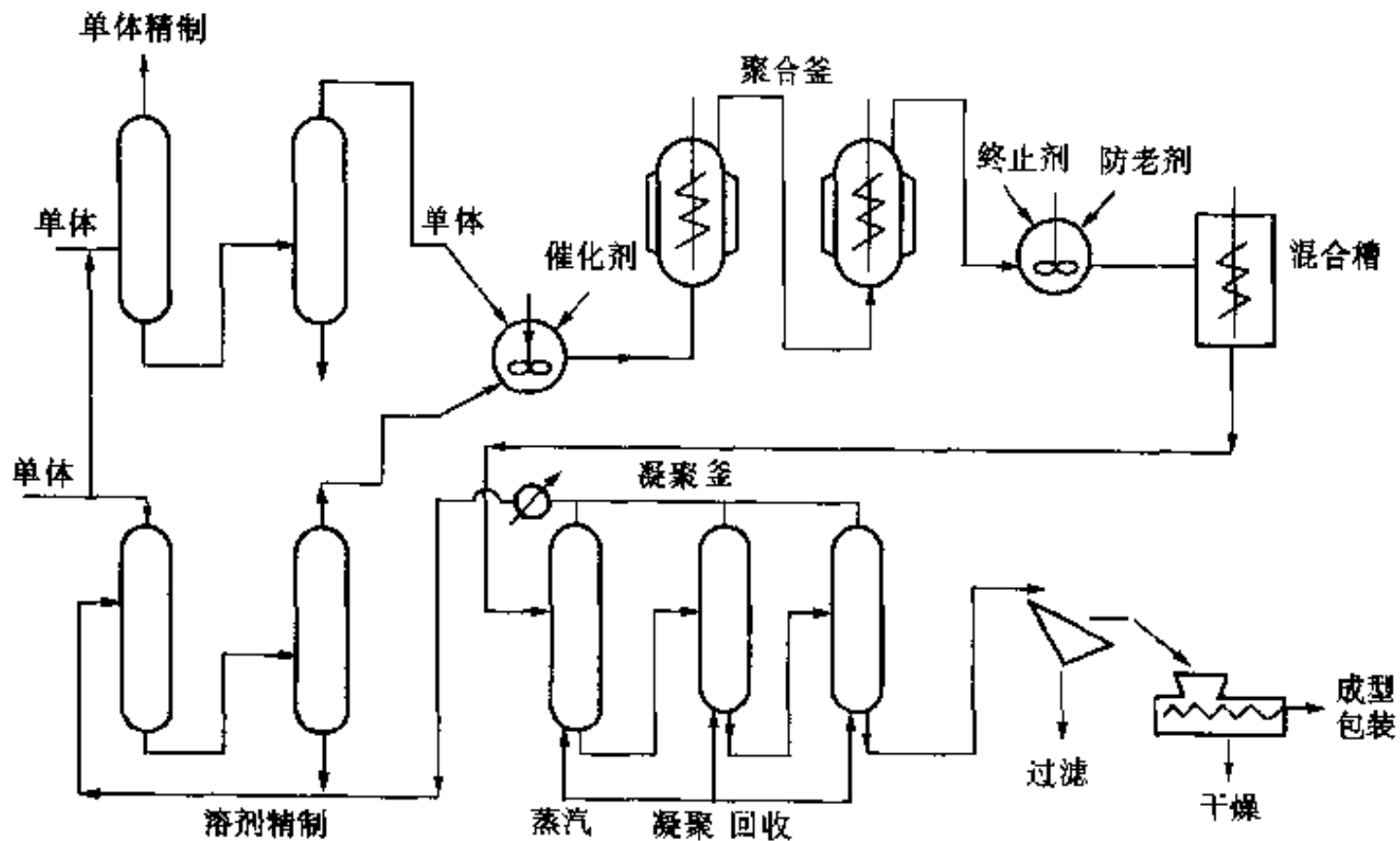


图 13-15 聚丁二烯橡胶生产工艺流程

单体和溶剂经精制、脱水后,以一定比例与催化剂混合后连续加至聚合釜。

聚合系统在聚合前须先经充分脱氧、脱水。聚合釜为装有搅拌和冷却夹套的压力釜,通常由2~5台串联使用。反应温度若用钴、钛催化剂体系时为0℃~50℃,而用镍系催化剂时为50℃~80℃,压力为反应温度下单体与溶剂的蒸汽压,约0.1~0.3MPa,反应时间为3~5h,聚合液中橡胶浓度常在10%~15%之间。得到的聚合液溶液,加入终止剂和防老剂后送入混合槽混合,然后将聚合液喷入由蒸汽加热的热水中,在蒸出溶剂的同时,聚合物凝聚成小颗粒。经几个凝聚釜充分除净溶剂后的聚合物淤浆,送入后处理,经过滤除水后所得湿聚合物(橡胶)用挤压膨胀干燥机干燥后,成型包装得产品。因此总工序是由原料精制,催化剂配制,聚合,分离回收,后处理等步骤所组成。

聚合所用的溶剂有苯,甲苯,己烷等。一般采用钴系催化剂时用苯、甲苯为溶剂,而采用镍系催化剂时芳烃和烷烃均可使用。国内一般采用环烷酸镍、三氟化硼乙醚络合物和三异丁基铝组成的三元体系为催化剂。

在聚合中,由于聚合物浓度增加而粘度增加很快,为了控制聚合物的粘度,一般丁二烯的浓度采用10%~15%,这样不会引起聚合过程中给搅拌与传热带来困难。此外,聚合时在设备内表面会沉积一层结实的胶膜,这种现象常称为挂胶,为了减少挂胶,聚合设备应采用搪瓷反应器或不锈钢。

聚合反应结束后,常用醇类及胺类等可溶于有机溶剂的极性物质作为终止剂,如甲醇、乙醇、异丙醇和氨等。然后采用水析凝聚干燥法,将胶液注入热水,用水蒸气汽提,脱除溶剂及未反应的单体,使聚合物凝聚成小颗粒。

参 考 文 献

- 1 李克友等. 高分子合成原理及工艺学. 北京:科学出版社,1999
- 2 张留成等. 高分子材料基础. 北京:化学工业出版社,2002
- 3 高俊刚,李源勋. 高分子材料. 北京:化学工业出版社,2002
- 4 金国珍. 工程塑料. 北京:化学工业出版社,2001
- 5 赵德仁. 高聚物合成工艺学. 北京:化学工业出版社,1981
- 6 潘祖仁. 高分子化学. 北京:化学工业出版社,1986
- 7 许健南. 塑料材料. 北京:中国轻工业出版社,1999
- 8 廖巧丽,米镇涛. 化学工艺学. 北京:化学工业出版社,2001
- 9 郭国铭等. 高分子材料加工工艺学. 北京:中国纺织出版社,2000
- 10 龚云表,石安富等. 合成树脂与塑料手册. 上海:上海科学技术出版社,1993
- 11 杨清芝. 现代橡胶工艺学. 北京:中国石化出版社,1997

14.1 概 述

近年来,生物技术发展迅速,已成为 21 世纪世界经济发展的关键技术之一。生物技术是以生命科学为基础,利用生物体系和工程技术原理的一门综合性科学技术。与生物技术相关的学科很多,主要是生物学、化学和工程学。其中尤以生物技术与化学工程相结合的学科,称为生物化学工程,这是将生物技术转变为生产力的不可缺少的重要组成部分。

生物技术正在向着产业方向发展,已深刻影响到人类的生活及工农业生产、医药卫生、食品、能源、环保等各个领域,给人类带来大量有价和无价的效益。

人类最早掌握的有酿酒、制醋、面团发酵等生化技术,至 20 世纪 30 年代,已能生产不少发酵产品,如乳酸、面包酵母、乙醇、甘油、丙酮、正丁醇、柠檬酸等,这些都是属于第一代的生物化工产品。第二次世界大战期间发展的抗生素工业,如青霉素、链霉素的生产及其后的氨基酸、酶制剂生产,都是属于第二代的生物化工产品。1974 年后,生物学出现了以重组 DNA 技术和细胞融合技术为代表的一系列新的成就,从而出现了第三代的生物化工产品,如用 DNA(脱氧核糖核酸)重组体菌种生产的胰岛素、干扰素、疫苗等。

至今,在化工产品方面,在国外生物技术的开发已转向大宗化学品,如用生物资源制甲醇、乙酸、丙酮、丁醇等。应用微生物生产丙烯酰胺、脂肪酸、己二酸、癸二酸等产品,也已达到一定的工业规模。我国应用生物技术也有了很大发展,例如采用发酵法生产柠檬酸、乳酸、L-苹果酸、衣康酸等有机酸已在食品、医药、塑料等精细化工领域中得到应用。

现代生物技术是目前生物科学研究和开发的主流,一般认为,现代生物技术主要包括基因工程,细胞工程,酶工程和发酵工程,如图 14-1 所示。这些生物工程技术是相互渗透和相互交融的。

(1) 基因工程 此为生物技术之一。生物的遗传性状都是由基因决定的,而基因的物质基础是 DNA(脱氧核糖核酸)。通过 DNA 的复制,将遗传信息传递给子代细胞,再通过蛋白质的生物合成,将生物的遗传性状表达出来。基因工程是采用类似工程设计的方法,通过基因的组合、转移,定向改变生物的性状和

功能。因此利用基因工程可以生产出传统技术无法得到的许多产品,如制取人胰岛素、人生长激素、干扰素、乙肝疫苗等。基因工程中最引人注目的是克隆技术(指一种人工诱导的无性繁殖方式),所以基因工程也称分子克隆技术。

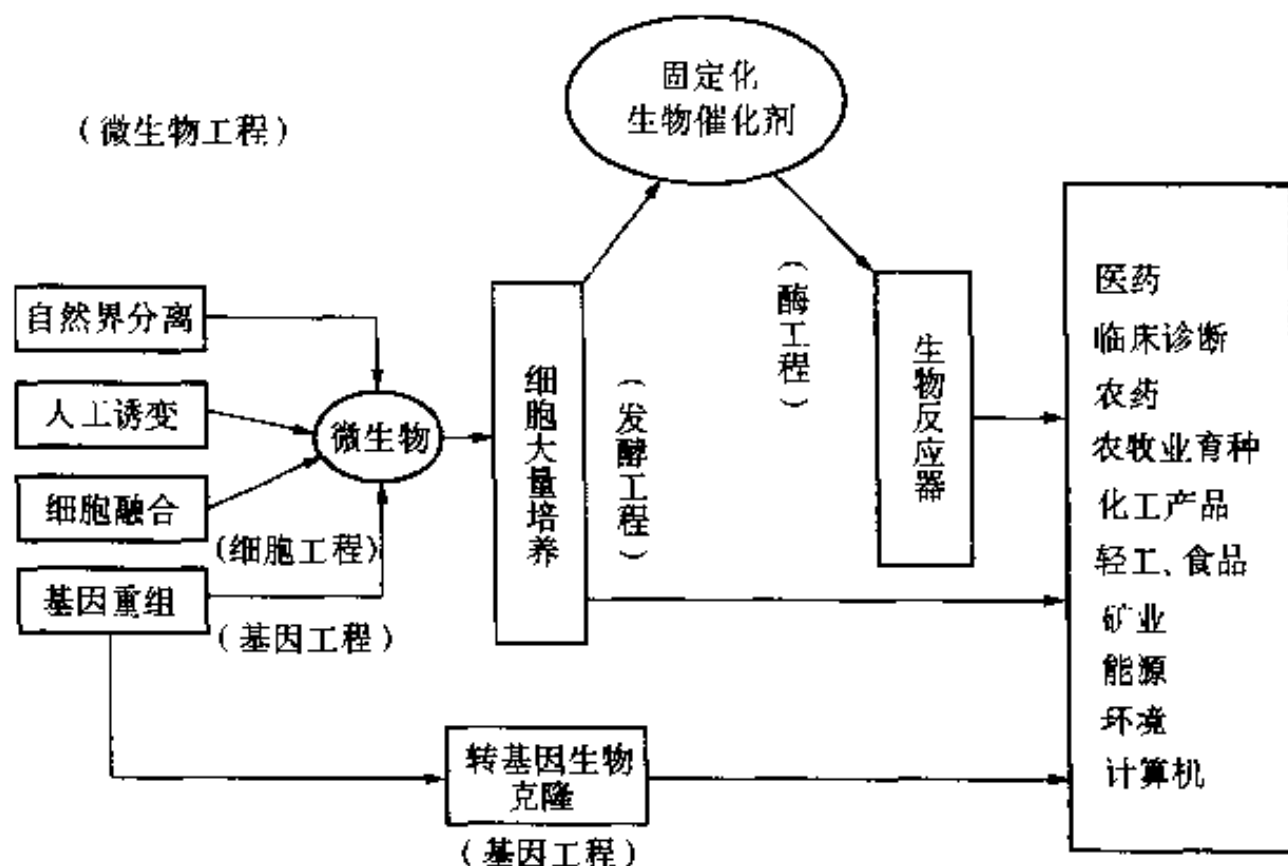


图 14-1 生物技术与各产业部分的关系

(2) 酶工程 亦为生物技术之一。它是应用酶的催化功能,并通过工程化为人类生产有用的产品及提供有益服务的技术。

酶是由生物体产生的具有特异催化功能的蛋白质,它是生物体内新陈代谢、物质合成、能量转换以及降解等各种反应中不可缺少的催化剂。

酶有很高的催化效率,在温和条件下(室温、常压、中性)极为有效,其催化效率为一般非生物催化剂的 $10^9 \sim 10^{12}$ 倍。酶催化剂选择性极高,即一种酶通常只能催化一种或一类反应,而且只能催化一种或一类反应物(又称为基质)的转化,包括立体化学构造上的选择性。例如麦芽糖酶(α -葡萄糖苷酶)能促进麦芽糖的水解,但对蔗糖则无作用,虽然两者皆为 α -葡萄糖苷。

将酶从生物体内提取出来制成酶制剂,可广泛应用于医药工业、食品工业及化学工业中。

(3) 细胞融合 这是通过人工方法使两种不同细胞的原生质体(去壁后的细胞)发生融合,并进而发生基因重组以产生同时带有双亲性状的遗传性稳定的杂种细胞的过程。这一技术成为新的育种技术。例如,采用此技术培养特殊的优良菌株,将一种产量高生长慢与另一种生长快但产量不够高的菌种细胞融合后,得到的新菌种,在发酵中使氨基酸的产量提高了几十倍。

14.2 工业微生物

14.2.1 微生物

微生物是一切微小生物的总称。它们大多是单细胞,少数是多细胞或无细胞结构的大分子生物,具有生命活动能力。在固体培养基上,单个微生物细胞经过一定时间的生长繁殖后,许多个体在培养基表面堆积起来,形成肉眼可以看见的菌落。

14.2.1.1 工业微生物

工业上常用的微生物和经常遇到的杂菌主要有细菌、放线菌、酵母、霉菌和病毒。

1) 细菌

细菌为单细胞生物,分裂繁殖,体积很小,约 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$,具有杆状、球状、螺旋状等基本形态,如图 14-2 所示。细菌的细胞主要由细胞壁、细胞膜、细胞质、细胞核及内含物等构成。

发酵工业中常用的细菌主要是杆菌,如枯草芽孢杆菌(生产蛋白酶、淀粉酶)、乳酸杆菌(生产乳酸)、丙酮-丁醇梭状芽孢杆菌(生产丙酮-丁醇)等。

2) 放线菌

放线菌因在培养基的表面的菌落呈放射状而得名。放线菌的菌丝分基内菌丝和气生菌丝两部分。基内菌丝匍匐生长于培养基表面或深入培养基里摄取养料。气生菌丝为基内菌丝发育到一定阶段后向空间长出的菌丝体。在气生菌丝上,长有孢子丝,孢子丝分化为孢子,孢子再落入培养基,就可繁殖新的菌体。所以放线菌的繁殖

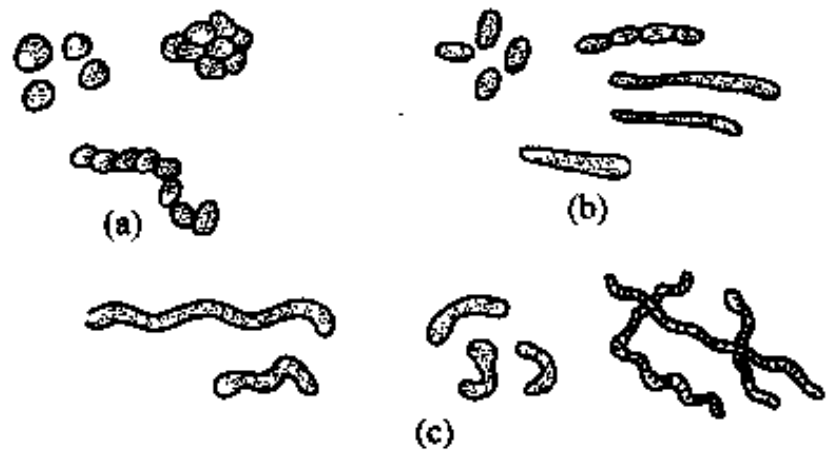


图 14-2 三类细菌的形态
(a) 球菌;(b) 杆菌;(c) 螺旋菌

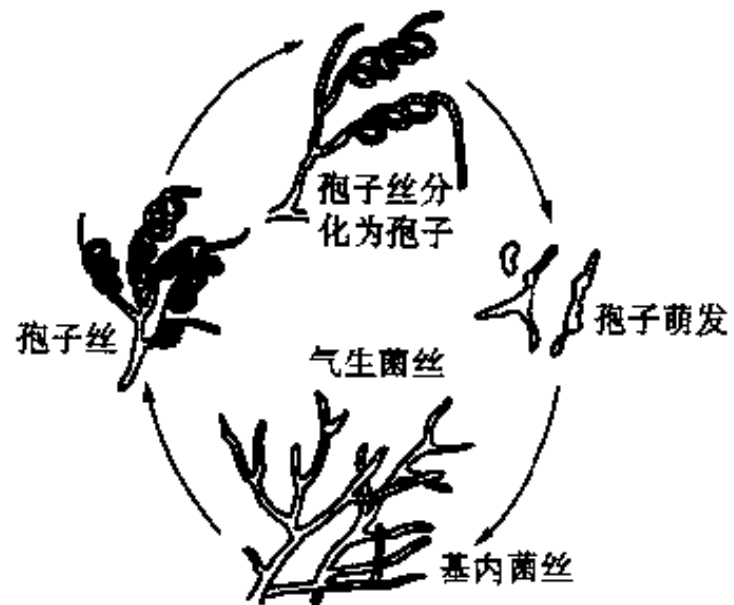


图 14-3 放线菌形态图

是靠菌丝或孢子的断裂进行的,如图14-3所示。

放线菌能产生抑制其他微生物生长的抗生素,用于人和动植物疾病的治疗。如链霉素、庆大霉素、金霉素、春雷霉素、灭瘟素等。

3) 酵母菌

酵母菌是单细胞真核微生物,其形状多种多样,主要以卵形为主,其次有球形、椭圆形、腊肠形及荷藕形等,如图14-4所示。

酵母菌繁殖方式有无性有性繁殖两种,但以无性繁殖为主。酵母细胞长到一定程度后能反复出芽繁殖后代。酵母菌的有性繁殖是指两个相邻的细胞相结合,形成子囊孢子,子囊破裂后孢子散出。在适宜条件下,孢子萌发形成新菌体。

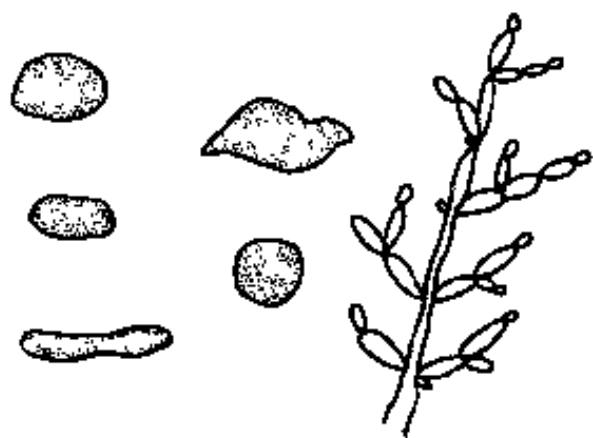


图14-4 酵母菌形态

酵母对发酵工业有着特殊地位。醇酒酵母菌用于酒精、啤酒、白酒、葡萄酒等生产。假丝酵母菌因含有丰富的蛋白质和维生素B,故可用于生产供人畜食用的蛋白质。

4) 霉菌

霉菌亦称为丝状真菌,凡生长在营养基质上形成绒毛状、蜘蛛网状或絮状菌丝体的真菌,都称为霉菌。霉菌的菌丝有两类。一类菌丝中无横隔,整个菌丝体就是一个单细胞,含有多个细胞核,例如毛霉、根霉等。另一类菌丝由多细胞构成,内有横隔,每段就是一个细胞。图14-5为青霉菌和曲霉菌。

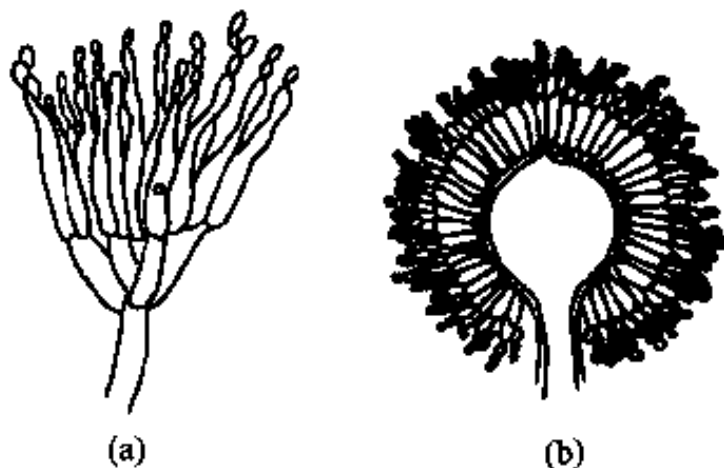


图14-5 青霉菌与曲霉菌

(a) 青霉; (b) 曲霉

霉菌的繁殖主要依靠孢子进行。

形成孢子的方式有无性和有性两类,以无性为主。在发酵工业中,霉菌用于制造有机酸、抗生素、维生素、激素、酶制剂等。

霉菌也是造成食品发霉变质的主要微生物,尤其在大豆、花生等农产品上产生的黄曲霉素,则是一种致癌物质。

14.2.1.2 微生物的特性

微生物除与其他生物一样,具有新陈代谢、长生繁殖、衰老死亡以及遗传变异的共同特点外,微生物本身的特点有:

(1) 种类多,分布广。在土壤、空气、河水以及一切腐败物上面均能找到,其中以土壤内的微生物数量最大,种类最多。据估计,一克土壤中含有几十万甚至几百亿的微生物。微生物种类目前已发现 10 万种以上。

(2) 微生物的繁殖速度快。如酵母 2~3h 繁殖一代,丙酮-丁醇菌 20min 繁殖一代(即细胞分裂一次),这是微生物广泛应用的极有利条件。因此,工业生产中用一支试管菌种扩大至 20 只大曲瓶,经过 5 天培养,就能将 8~9 吨山芋粉转化为 4~5 吨柠檬酸。

(3) 微生物便于培养和容易发生变异。微生物对环境条件具有极强的适应力。例如某些细菌能耐 100℃ 以上的高温,大多数细菌能耐 0℃ ~ -196℃ 的任何低温。许多微生物可在干燥条件下保藏几十年,甚至几百年之久。

微生物一般都是单细胞,容易使其发生变异,从而改变微生物的代谢途径,产生新菌种。例如青霉素生产菌,最初每毫升发酵液吸有几十个单位的青霉素,经菌种诱变处理已可提高到几万单位。

14.2.1.3 微生物的应用

(1) 利用微生物的菌体 微生物菌体含有丰富的蛋白质、脂肪、核酸、维生素等物质。因此以微生物菌体为产品,如酵母、单细胞蛋白质的生产。

(2) 利用微生物的酶 酶是一种蛋白质,它是由活细胞产生的。工业上利用微生物生产酶,再制成粉剂即酶制剂供生产用。

(3) 利用微生物的代谢产物 微生物在一定条件下进行其生命活动,生成的代谢产物是人类需要的产品,如氨基酸、有机酸、抗生素、溶剂、疫苗以及各种生理性物质的生产。

(4) 特定的转化反应过程 微生物细胞能将一种化合物转化成化学结构相似,但更有价值的化合物,如用微生物将乙醇转化为乙酸(即乙酸的生产过程)。

(5) 除去某些物质 活性污泥法是去除工业废水中有机污染物最经济有效的处理方法。

14.2.2 菌种的选育

在发酵工业中,选育菌种是十分重要的,主要包括:① 菌种筛选;② 菌种改良;③ 菌种的保藏等。

14.2.2.1 菌种筛选

工业发酵的有用菌种是由来源于自然界大量的微生物,经分离并筛选出有用的菌种。因此,菌种筛选的主要步骤为:

(1) 取样,例如从土壤中寻找所需菌种;

(2) 增殖培养,当某一种所需微生物较少,以致很难分离得到时,采用增殖

培养方法；

(3) 纯种分离和培养。

微生物到处都有,如果从混杂的天然微生物群中分离出特定的微生物,在人工环境下培养和繁殖,这种只有一种微生物被培养的称为纯种培养。在实验室中,微生物通常是在试管、瓶子、培养皿中进行培养,为了防止其他微生物的侵犯,培养中应严格做到无菌操作。

对大多数细菌、酵母菌以及许多真菌和单细胞藻类等微生物,由于能够在固体培养基上形成孤立的菌落,所以纯种培养是采用适宜的平板分离法得到的。这种方法包含将单个生物分离和固定在固体培养基表面或里面。固体培养基是用琼脂或其他凝胶物质固化而成的。每一个孤立的活的微生物体生长、繁殖、形成菌落后,然后进行移植。其中最常用的为划线平板法,即用一根灭过菌的接种针蘸取微生物悬浮液,在凝固的琼脂平板上划许多互不交叉的平行线;随着划线前后,接种物顺序稀释、生长、繁殖起来,前几行可能形成汇合生长体,后几行可能形成孤立的菌落,此法适用于细菌及真菌。稀释法是最简单的液态培养分离纯化法,适用于许多只能在液态培养基中生长的原生动物和藻类。接种物在液态培养基中进行顺序稀释,这种操作的目的是得到高度稀释的接种效果。对于平板法和稀释法都不适用的情况下,只能采用显微分离法从混杂群中分离单个细胞或单个个体,称为单细胞分离法,一般较大的微生物如藻类或原生动物,单细胞分离法较易,而细菌则较难。

14.2.2.2 菌种改良

选种和育种是紧密相联的,从自然界或大生产中分离筛选菌种是一个主要途径,但效率低,达不到工业生产的要求。

菌种选育的目的是改良已知菌种或生产菌株的特性,使其符合工业生产的要求。根据菌种自然变异而进行的自然选育,以及根据遗传学的基本理论和技术,用人工方法引起菌种变异或形成新的杂种,再按照工业微生物学的要求进行筛选来获得新的变株或杂种,这是当前菌种选育的主要工作。

在抗生素生产中,菌种的选育尤为重要,通过菌种的选育,①提高了发酵单位,例如1943年青霉素的发酵单位仅为20单位/mL,而1977年提高到45000单位/mL;②改进了产品的质量,其中突出的例子是解决了青霉素质量;③去掉多余的代谢产物,合成新的抗生素。

菌种选育有自然选育,诱变育种和杂交育种等。

1) 自然选育

自然选育是利用菌种自然突变而进行菌种筛选的过程,它可以纯化菌种,防止菌种衰退,稳定生产,提高产量的目的。虽然自然育种效率低、进展慢,但在抗

生素的生产中也是一个不可缺少的环节。

自然选育的一般程度为,把菌种制备成单孢子悬浮液,经过适当的稀释后,在固体平板上进行分离,然后挑选单个菌落进行测定,从中选出优良菌落。

2) 诱变育种

应用物理和化学方法,将微生物体内的基团 DNA(脱氧核糖核酸)进行处理,从而使微生物或细菌发生变异的称为诱变。目前,抗生素工业的发展,主要是采用诱变育种技术来提高产量,改进质量和生理特性。例如,青霉素的原始生产菌种产生黄色色素,使成品带有黄色,经过诱变处理后,产生的菌不再分泌黄色色素,成品变成白色。

诱变育种大致有以下几步(如柠檬酸生产):

菌株→细胞悬浮体→诱变剂处理→培养→突变株筛选→扩大培养

诱变育种的诱变因子主要有紫外线,钴-60,乙烯亚胺类等物理或化学诱变剂。

14.2.2.3 菌种保藏

微生物具有生命活动能力,选育的菌种要保持其优良性能,不衰退,不染杂菌,不死亡,尤其是由于微生物具有容易变异的特性,在生产过程或贮藏过程中仍会不断发生变异,所以菌种保藏是微生物在科研和生产中的重要问题。保藏的原则就是使微生物的代谢作用相对地处于不活泼状态,也即在低温、干燥和缺氧条件下,使菌种处于休眠状态。

14.2.3 培养基

14.2.3.1 微生物的营养物质

微生物与其他生物体一样,在其生长繁殖及生命活动过程中,都需要同周围环境进行物质交换。微生物从环境获得它们合成细胞以及产生能量和形成代谢产物所需的营养物质的全过程称为微生物的营养。

根据微生物所需的营养,尤其是碳素营养来源的不同,将微生物分为自养微生物和异养微生物。自养微生物合成能力较强,能在完全无机物的环境中生长繁殖。它具有完备的酶系统,能利用 CO_2 或碳酸盐作为碳源,以氨或硝酸盐作为氮源,用以合成细胞的有机物质。异养微生物的合成能力较差,至少需要一种有机物存在才能生长。主要以有机含碳化合物作为碳源,氮源可以是无机物或有机物,其能源除少数来源于光能外,大多来自有机物分解产生的化学能。

由于各种微生物的生理机能差别较大,因此各自的营养需要也不一致。但从细胞的化学成分分析,细胞含水 80%~90%,除此之外,还含有碳、氮、磷、硫及微量金属元素。因此需提供以下元素。

1) 碳源

碳是构成菌体的主要元素,是产生各种代谢产物和细胞内碳架结构的重要来源,提供碳源的有机物分解产生的化学能是供给微生物的能量。

碳源主要是碳水化合物,常用的有葡萄糖、乳糖、蔗糖、糖蜜、淀粉等。葡萄糖是单糖,微生物可以直接吸收,多用于菌种和种子的培养。糖蜜是糖厂的副产品,含糖量可达50%~75%,在酵母、丙酮、抗生素等生物化工生产中常用作碳源。在发酵中常用淀粉作为碳源。

2) 氮源

氮源包括无机氮源和有机氮源。无机氮源包括氨、铵盐及硝酸盐。有机氮源包括氨基酸、蛋白质及尿素。此外,一些有机氮源如黄豆饼粉、花生饼粉、玉米浆、酵母粉等常被选用。

根据上述微生物生长的营养要求,合理配制培养基是十分重要的。培养基是以组合矿物质为基底,含有培养对象所需的所有无机态养料及补充所需的碳源、氮源、能源、生长素,供给微生物生长繁殖或积累代谢产物所用的营养基质。

14.2.3.2 培养基

人工配制的适于微生物生长繁殖的营养基质称为培养基。培养基的组成中除了水分外,碳源和氮源的含量为最大。碳源含量一般不超过10%,氮源的含量较低,一般碳氮比应为3:1~4:1。培养基中矿物质的主要成分为Mg、P、K、S、Ca、Cl,此还需少量的Co、Cu、Fe、Mn、Mo及Zn等元素。

14.2.4 灭菌

在微生物培养中,必须做到无菌操作,也即除特定所需的微生物外,对其他的微生物均应排除,这种方法通称灭菌。灭菌可以采用物理或化学方法,在特定情况下液体也可采用过滤法灭菌。

1) 加热灭菌

加热灭菌是应用最广泛的方法,其中干热灭菌,即采用火焰或空气(一般为160℃,2h),适用于器皿的灭菌。而湿热灭菌,即采用饱和水蒸气(一般为120℃,30min)提供的湿热环境中进行灭菌,适用于培养基及发酵设备的灭菌。湿热灭菌通常在加压灭菌锅中进行。

2) 化学灭菌

由于制备培养基用的许多成分是热敏性物质,不能采用湿热灭菌法,为此可采用化学灭菌法。化学灭菌剂既是有毒物质,且又是挥发性的,因而在灭菌处理之后便能消除。例如采用甲醛,环氧乙烷,过氧乙酸等对局部空间及器皿进行灭菌;采用高锰酸钾,石炭酸,漂白粉,新洁而灭等对器械、皮肤、污染物等进行消

毒。

3) 过滤灭菌

对于含有不耐热成分的水溶液的灭菌方法主要是过滤。在过滤中,由于滤器孔隙的微细及过滤途中孔隙壁的吸附作用,使微生物被过滤掉。由于病素较小,过滤有可能挡不住病毒而达不到灭菌要求。

14.3 发酵工程

发酵是利用生物的生命活动产生的酶,对无机或有机原料进行酶加工(生物化学反应过程)而获得产品的过程。如酒的酿造,发酵食品(啤酒),酒精,乳酸,抗生素,氨基酸,酶制剂等。

14.3.1 发酵工艺

发酵工业由于各种不同产品,在生产上有一些差异,但大体包括以下过程:
菌种→孢子制备→种子制备→发酵→发酵液预处理→提聚及精制→成品

14.3.1.1 菌种扩大培养

1) 菌种

从自然界土壤等来源中获得的微生物,经过分离、纯化及选育出有用的菌种。一般菌种用砂土或冷冻干燥法保存,以供生产和研究使用。在砂土内保存的使用期为1~2年。

菌种是发酵工业的基础,就具有产量高、发酵周期短、性能稳定和容易培养等特点。

2) 孢子制备

孢子制备是发酵工序的开端,是一个重要的环节。因为成品的产量和质量同菌种性能及孢子与种子制备的情况有密切关系。

制备孢子时,一般是将保藏的处于休眠状态的孢子,通过严格的无菌手续将其接种到灭过菌的固体斜面培养基上,在25℃(或更高的温度)下培养5~7d(或更长的时间)。这样,培养出来的孢子数量还是有限的,为了获得数量更多的孢子以供生产需要,可进一步继续采用有较大表面积的固体培养基(如小米或麸皮)进行扩大培养。

3) 种子制备

种子制备过程的目的是使孢子发芽、繁殖或获得足够数量的菌丝,以便接种到发酵罐中去。种子制备有的从摇瓶培养开始,再接入种子罐进行逐级扩大培养。

图 14-6 为种子扩大培养流程图。步骤 1~6 为实验室种子制备阶段,包括琼脂斜面,固体培养基扩大培养及摇瓶,液体培养;步骤 7~9 为生产车间种子制备阶段。

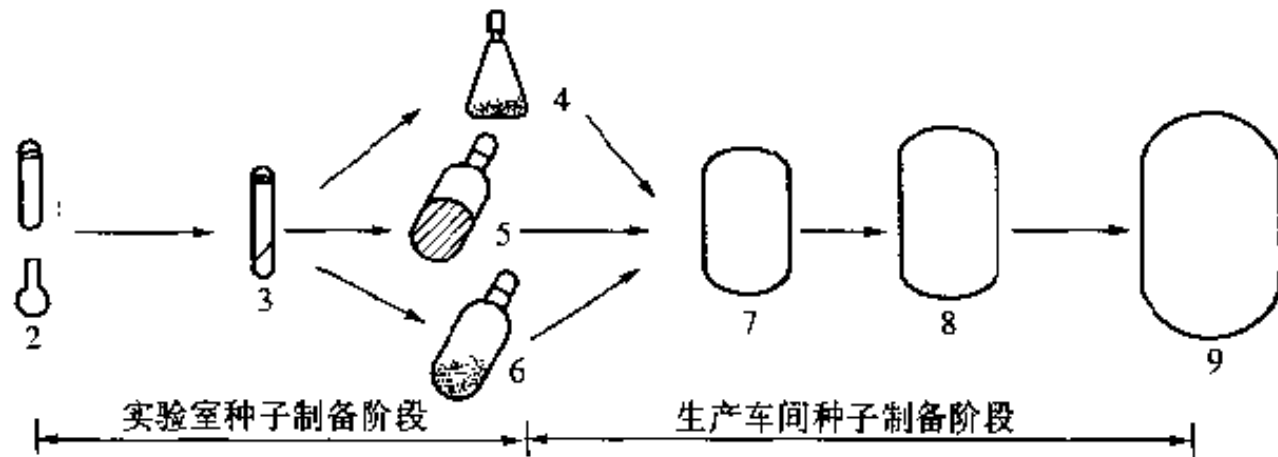


图 14-6 种子扩大培养流程图

1—砂土孢子;2—冷冻干燥孢子;3—斜面孢子;4—摇瓶液体培养(菌丝体);
5—茄子瓶斜面培养;6—固体培养基培养;7,8—种子罐培养;9—发酵罐

根据种子的生长特性,孢子发芽及菌体繁殖速度以及发酵罐的容积,决定种子逐级扩大培养的级数,也即种子罐级数。对生长快的细菌,种子用量少,种子罐数相应也少。如谷氨酸生产中种子接入种子罐后于 32℃ 培养 7~10h,菌浓度达 $10^8 \sim 10^9$ 个/mL,即可接入发酵罐作为种子,这称为一级种子罐扩大培养,也称二级发酵。生长慢的菌种,如青霉素的生产,种子接入一级种子罐于 27℃ 培养 40h 后,再移入装有新鲜培养基的第二级种子罐,于 27℃ 培养 10~24h 移至发酵罐作为种子,这称为二级种子罐扩大培养,也称三级发酵。

14.3.1.2 发酵

发酵过程的目的是为了为了使微生物分泌出所需的产物。发酵开始时,有关设备和培养基必须先经灭菌,后接入种子。接种量一般为 5%~20%,发酵周期一般为 4~5d,或长达二周以上的。在整个过程中,需要不断通气和搅拌,控制糖、氮、pH、菌体浓度的合理变化,使菌丝增长快,长得好。中后期主要根据代谢变化及产品的增长速度进行调节。发酵时间、温度、通气量等根据不同产品而不同。

与其他化学工业不同,发酵操作的特殊性如下。

1) 供氧

根据微生物对氧的要求可分为:① 好气性菌;② 厌气性菌;③ 兼性厌气菌。因此,发酵也可分为好气性发酵和厌气性发酵。对于好气性菌需供给氧气,以满足生长时能量的需要。但厌气性菌是由发酵反应获得能量的,所以不需要供给氧气,否则将杀死或抑制微生物的生长。对于兼性微生物,既能在有氧条件下生

长,又能在无氧条件下生活。如酵母在有氧条件下迅速生长繁殖,产生大量菌体;在无氧条件下则进行发酵,产生大量酒精。

供氧对于需氧微生物是必不可少的,各种微生物对培养液中溶氧浓度有一个最低要求,这一溶氧浓度称为临界氧浓度。一般好氧微生物的临界氧浓度为 $0.003\sim 0.05\text{mmol/L}$ 。因此,在发酵时保证氧的供给,以满足生产菌对氧的要求,是稳定和提高生产、降低成本的关键之一。

2) 严格灭菌

为了避免在培养中染菌,干扰正常发酵,甚至发生倒罐,通常在发酵过程中要求设备、空气、培养基均要严格灭菌。

(1) 空气除菌 发酵过程所需的空气量大、要求高,因此主要利用过滤除菌的方法。过滤所用的充填材料一般为棉花、玻璃纤维、超细玻璃纤维、石棉滤板和其他烧结材料等。当微生物通过纤维层时,被截留在纤维上,然后进行定期灭菌。

(2) 培养基及发酵设备灭菌 在工业生产中,培养基及设备通常采用加热灭菌,如高压水蒸气进行的湿热灭菌的方法。

3) 温度控制

发酵过程中温度控制是一个重要指标,因为发酵过程多为放热反应,为使体系保持一定温度,需冷却。发酵热由于发酵种类不同而有差异,一般为 $20\sim 80\text{MJ}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。因此需要设置一定的传热面积,以满足过程换热的需要。

4) 无菌操作

为使发酵过程在无菌条件下操作,必须与外界隔绝,因此发酵罐中的搅拌轴、测量仪表和配管接头都必须密封。但即使如此,如操作不当,仍不可避免杂菌的混入。

14.3.1.3 提取和精制

发酵结束后,发酵液即送去提取和精制,利用物理化学方法将产品提纯为合格的产品。由于发酵产物存在形式不同,用途各异,对产品质量要求不一,因此提取与精制的方法可以有不同的组合,但大多数产品的后处理过程,如图 14-7 所示。

1) 发酵液的预处理与固液分离

发酵液一般采用过滤的方法获得产品的澄清液,常用的设备为板框过滤机,真空鼓式过滤机及离心机。对某些过程,如抗生素生产中,为了提高过滤速度,一般采用调节 pH 值,添加沉淀剂和助滤剂,使发酵液中蛋白质和某些杂质沉淀,然后进行过滤。因此,在发酵液的预处理中,为了保证发酵产品质量和卫生指标,提高过滤速度和分离效果,常采用加助滤剂或絮凝剂的方法,使溶液容易

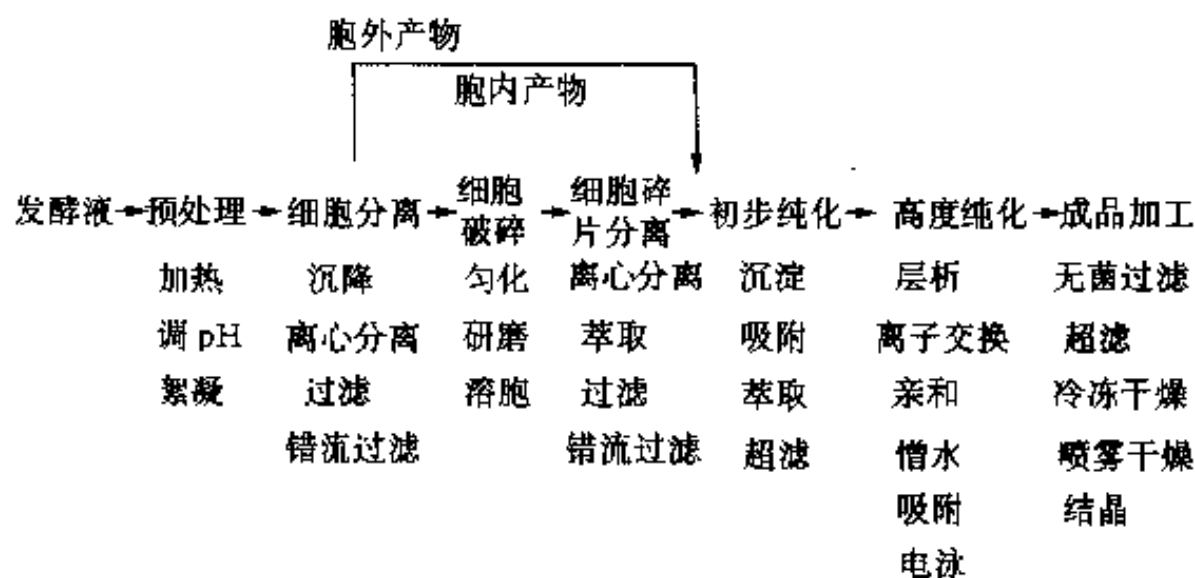


图 14-7 发酵产品后处理流程图

过滤；为便于发酵产物的处理，通常调节 pH 值使其转入处理相（一般为液相）中；此外还应除去重金属、色素、热原质、毒性物质等有机杂质，如用吸附法进行脱色等。

在生产酶制剂、干扰素、胰岛素、生长激素时，需首先收集菌体，进行细胞破碎，使代谢产物转入液相中，然后再进行细胞碎片的分离。

2) 初步纯化(精制)

从发酵液中分离出产品的方法，常应用化学工程中的分离方法，如萃取、离子交换、吸附、精馏等方法。例如，从发酵的熟醪中用蒸馏方法提取乙醇、丙酮、正丁醇；用萃取方法从发酵液中提聚柠檬酸、抗生素等。

3) 高度纯化

用于除去有类似化学功能和物理性质的不纯物。典型的方法有层析，电泳等。这类过程技术对产品有高度的选择性。

4) 成品加工

经提取后的产品，由于纯度不够，往往需进一步精制，尤其对抗生素和食品的生产。精制方法除可采用上述的提取方法外，还可采用结晶、重结晶、浓缩、蒸发、干燥等化工单元操作的方法。

14.3.2 发酵培养方法

好气发酵有液体表面培养，在多孔或颗粒状固体培养基表面上培养和通气深层培养几种方法。厌氧发酵采用不通气的深层培养，因此，无论好气或厌氧发酵都可以通过深层培养来实现，也即在发酵罐内完成。

14.3.2.1. 发酵方法

根据发酵方法的操作，可分为：

(1) 分批发酵法 这是采用单罐深层培养法,在每一分批发酵过程中都经历接种、生长繁殖、菌种衰老而结束发酵,最终提取产物。此法可用于少量多品种的发醇生产。

(2) 补料分批发酵法 补料分批发酵又称半连续发酵,是指在分批培养过程中,间歇或连续地补加新鲜培养基的培养方法。此法应用于抗生素、氨基酸、酶蛋白、核苷酸、有机酸和高聚物等的生产。

(3) 连续发酵法 连续发酵是当微生物培养到对数生长期(细菌生长过程中的第二个阶段,细菌的对数值随时间增长而较快增加)时,在发酵罐中一方面以一定速度连续不断地流加新鲜液体培养基,另一方面又以同样速度不断将发酵液排出,并控制发酵工艺条件,使菌体维持在恒定生长速率下进行连续生长和发酵。

14.3.2.2 发酵罐

1) 密闭厌氧发酵罐

密封不通风分批发酵罐多用于厌气性发酵,如酒精、啤酒、丙酮、丁醇等。发酵罐要求是密闭的,能承受一定压力,有冷却设备和便于清洗灭菌。常规发酵罐,如酒精发酵罐,高径比为(2~2.5):1,装液系数为0.85~0.90。中小型罐采用表面冷却,大型罐采用表面及罐内双重冷却方法。

2) 通气发酵罐

通气发酵罐是好气性深层通风发酵装置。通风是供给微生物氧,搅拌是促进氧的溶解和使发酵液成为均匀的悬浮液。发酵罐应能承受一定压力,并尽量减少死角,有利于灭菌。通气发酵罐有机械搅拌通风发酵罐和通风搅拌发酵罐两类。并有多种形式。

14.4 生物化工产品

以发酵方法生产的化工产品,按性质可分为:

- (1) 大宗化工产品:甲醇,乙醇,丙酮,正丁醇,乙酸;
- (2) 精细化工产品:有机酸——乳酸、苹果酸、衣康酸、醋酸、葡萄糖酸;各种氨基酸;丙烯酰胺;
- (3) 医药产品:各种抗生素,维生素。

14.4.1 酒精(乙醇)

酒精除用合成法生产外,对饮料、溶剂用酒精国内仍采用发酵法制取,发酵的原料可分为下列三类:

(1) 淀粉质原料 米、麦、玉米等谷物及马铃薯、山芋等淀粉质农产品,均以麦芽、酶或硫酸转化为糖类后再以酵母发酵。

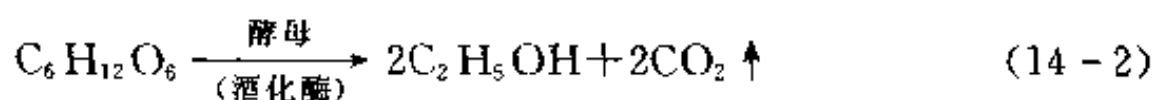
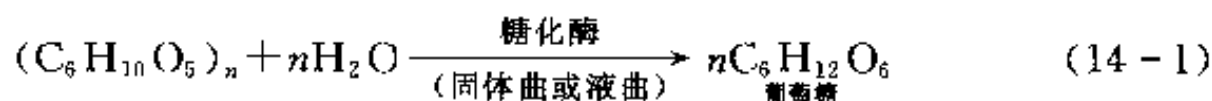
(2) 纤维素原料 木材、木屑等原料,以盐酸或硫酸水解为葡萄糖后再以酵母发酵。

(3) 糖分原料 糖蜜、果汁及亚硫酸纸浆废液,可直接以酵母发酵。

国内主要以农产品作为发酵原料。

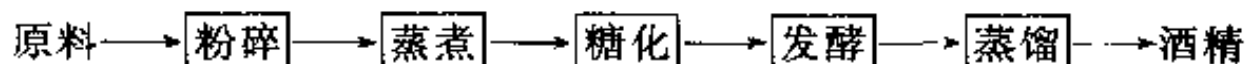
14.4.1.1 原理

以淀粉质为原料,利用霉菌(一般为黑曲霉)和酵母菌这两种微生物在新陈代谢中产生的酶,把淀粉转化为糖,再转化为酒精,其反应如下:



14.4.1.2 工艺流程

酒精生产的工艺流程如下:



1) 原料预处理

原料降杂后粉碎至 1.5mm,使之易于糊化、水解。粉碎后的原料加水搅拌,温度控制在 73℃~75℃,使淀粉发生膨化,然后将其送入蒸煮锅蒸煮。在高温高压下,植物组织和细胞壁破裂,淀粉完全溶解出来,最后得到糊化醪(蒸煮醪)。蒸煮时,加水比例控制在 1:(2.8~3.2)。90℃ 预热 60min,升温至 120℃~150℃,蒸煮 70~75min。然后在蒸煮醪中加入一定数量的糖化剂(麸曲、液曲、酶制剂),利用糖化剂中的淀粉酶,使溶解状态的淀粉转化为葡萄糖。一般糖化时间为 10~20min,pH 值范围为 4.5~5.5,温度低于 60℃。

目前我国酒精厂的糖化工艺大部分为固体曲和液体曲,所用的菌种固体曲主要有乌沙米曲霉、黑曲霉,液体曲使用的是黑曲霉。一般固体曲的用量为原料的 5%~7%,液体曲用量则为糖化醪量的 5%~20%。

2) 酒母发酵

糖化后,一般要升温灭菌,以杀死从糖化剂带来的杂菌。灭菌温度为 80℃~85℃,时间 1h。接种是采用大酒母连续分割法接种酒母,即开工时第一个酒母的种子来源于卡氏罐(接种量 1%,培养时间 14h)。培养成熟后,分割一部分给第二个酒母,剩下的下罐发酵;第二个酒母成熟后,分割一部分给第三个酒母,如此循环,一致二周换种一次。分割时的接种量为 6%~8%,培养时间均为 8h,整个操作中要严格执行无菌操作规程。

总发酵时间与糖化醪的浓度有关,糖浓度在 $13\sim 16^{\circ}\text{Bx}$,约为 $60\sim 70\text{h}$;浓度 $17\sim 20^{\circ}\text{Bx}$,需 $70\sim 80\text{h}$ 。发酵的最适温度为 $30\text{C}\sim 32\text{C}$,pH 为 $3.5\sim 4.0$ 。

酒母酶是厌氧菌,因此应在缺氧的条件下进行发酵,这时糖酵解产生酒精和二氧化碳。如果在通气的环境下发酵,则葡萄糖被彻底分解成水和二氧化碳,生成的酒精量很少。发酵中供给的营养物质,酵母的主要碳源是葡萄糖和麦芽糖,氮源是有机氮和无机氮,而氨基酸和磷酸盐对酵母的繁殖有利。

3) 蒸馏

由发酵槽流出的熟醪仅含有 $6\%\sim 10\%$ (体积比)的酒精,可应用蒸馏法分出。熟醪流经换热器后,泵入粗馏塔。塔底流出酒糟,主要含有蛋白质,少量糖类及维生素,可作为饲料和肥料。塔顶馏出的是酒精,少量水分和醛类(主要为乙醛)的混合物。将此混合物导入脱醛塔,低沸点的醛由塔顶馏出,酒精液进入分馏塔,从靠近塔顶处得到 $95\%\sim 95.6\%$ 的酒精,而塔底得到高沸点的杂醇油。

14.4.1.3 酒精生产新技术

我国酒精生产以发酵为主,年产酒精 3.5Mt ,居世界第 4 位。随着装置的引进及农作物结构的变化,以谷物为原料生产酒精获得了迅速发展。传统的酒精生产中各单元操作大多为间歇过程,现在逐步改为连续操作,如蒸煮、糖化、发酵等。同时采用了一些新技术,如大罐连续发酵技术,螺旋板式换热器罐外冷却技术,全干燥法制取全价干酒糟(将酒糟液制成高蛋白饲料添加剂,即 DDGS)技术,多效蒸馏技术等。

酒精大罐连续发酵技术是各国普遍采用的技术,如美国密西西比河酒精有限公司年产 120kt 酒精,共有 13 个发酵罐,每个容积为 1500m^3 ,我国引进装置如吉林天河酒精饲料有限公司年产 30kt 酒精的工厂,共有 6 个发酵罐,每个容积为 700m^3 。

14.4.2 丙酮、丁醇

丙酮、丁醇是重要的有机溶剂和化工原料。1956 年,我国首先以玉米、薯干为原料,采用发酵法生产丙酮、丁醇。溶剂生成比例为丙酮:丁醇:乙醇 = $3:6:1$, $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 60/40$ (体积比)。由于原料丰富,发酵法具有一定竞争力,随着石油化工的发展,虽然发酵法技术成熟,但与石油生产的丙酮、丁醇竞争,关键在于经济效益。以淀粉质、糖质和纤维质为培养基,采用丙丁梭菌为生产用菌种,进行厌气发酵。大规模工业生产采用连续发酵。

(1) 菌种培养 丙酮、丁醇发酵所用的菌种是醋酸盐梭状芽孢杆菌,俗称丙酮丁醇菌。在生产中,将合格的丙丁菌种试管斜面接入 6L 种子瓶,于 $38\text{C}\pm 1\text{C}$,培养 $18\sim 22\text{h}$;然后接入种子罐,于 $40\text{C}\sim 41\text{C}$ 培养 24h ,镜检合格后输入

活化罐,于 40℃~41℃培养 4h,然后从活化罐上部不断进入蒸煮醪(经灭菌和冷却后的料液),经活化的种子液不断地从活化罐底部流向发酵罐,

(2) 发酵原料配制 以玉米为例,发酵原料的配制过程如下:玉米除杂,粉碎,筛选脱除胚芽,然后磨碎至粒度 1.2~1.5mm,送去配料。破碎的玉米、水及废醪一起进入混合槽,配成一定浓度后送至糊化锅在 85℃~90℃下蒸煮,再将其送至蒸煮器加热至 136℃~142℃,停留 5~10min 后,送至后熟器,经气液分离得浓度为 7%~8%的无菌蒸煮醪,冷却后送至发酵工段。

(3) 发酵 丙酮丁醇发酵过程复杂,但可用下列方程式表示。

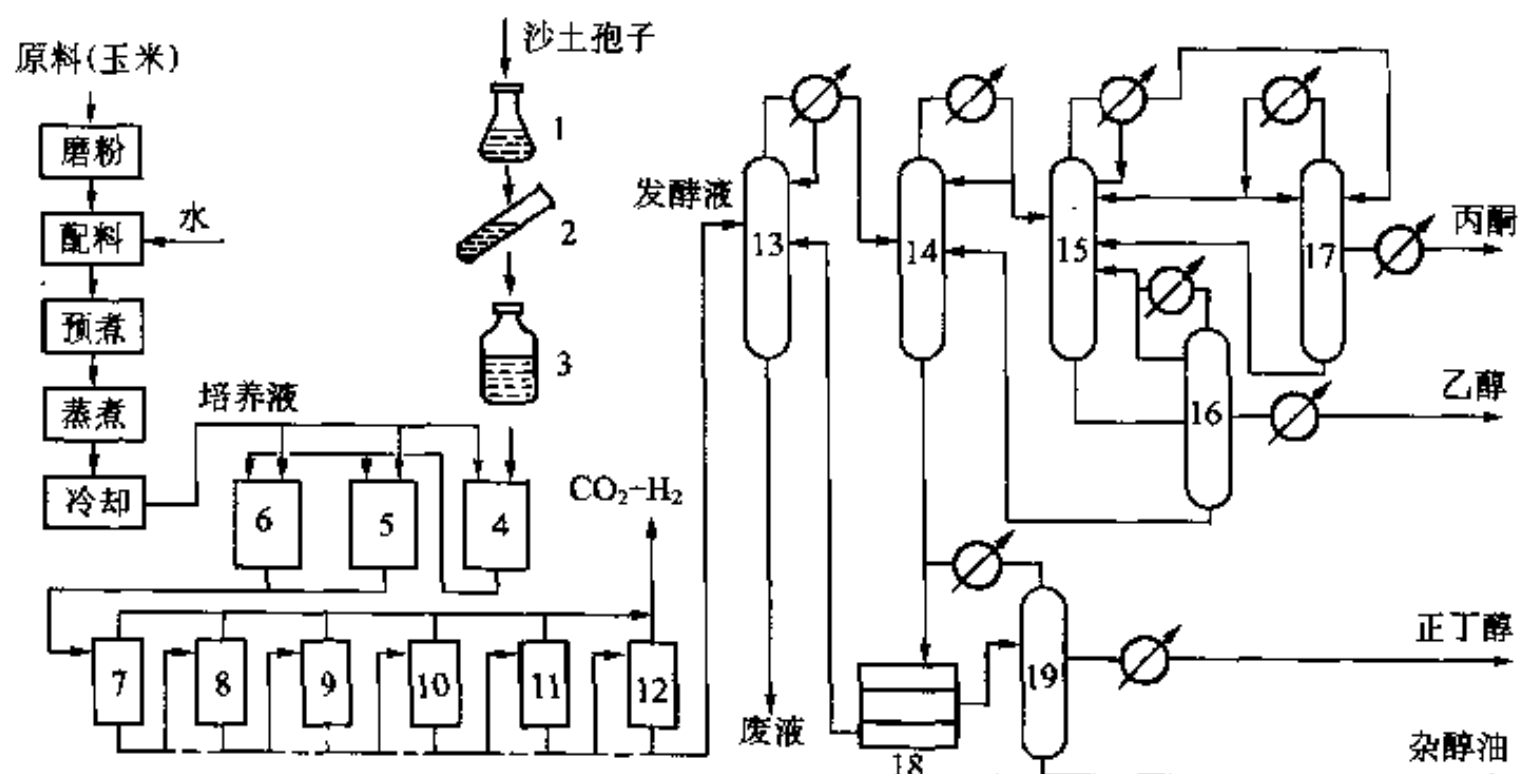
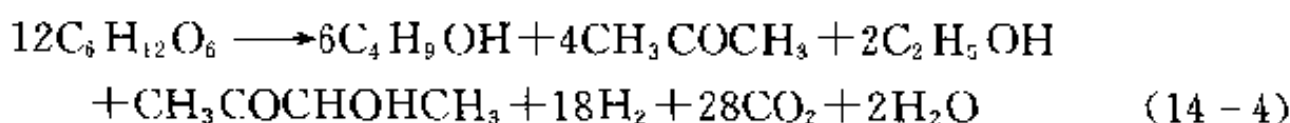
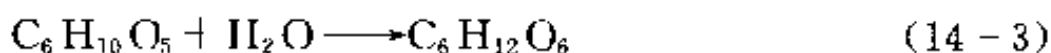


图 14-8 连续式丙-丁发酵工艺流程示意

- 1—内丁菌孢子液;2—试管斜面;3—种子培养瓶;4—种子罐;5、6—活化罐;
7、8、9、10、11、12—发酵罐;13—醪塔;14—乙丙塔;15—丙酮塔;16—乙醇塔;
17—脱醛塔;18—分层器;19—丁醇塔

如图 14-8 所示,发酵工段由种母培养、发酵和尾气处理及回收三部分组成。发酵是在发酵罐中进行,在连续发酵时,采用 6~9 个罐串联型式。蒸煮醪和种子醪进入活化罐,上进下出依次通过各发酵罐,每罐装醪 85%~90%。每罐间保持一定压差,使物料流经各罐。发酵温度为 30℃~40℃,pH 值控制在 5~6,发酵时间 20~24h。在发酵中产生大量的发酵废气,主要成分是二氧化碳和氢气,将各罐产生的废气汇集起来送至尾气处理塔,采用水喷淋吸收方法回收其中产品(主要为丙酮)。吸

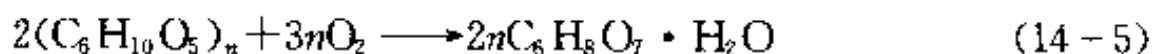
收了产品的水送至贮罐(发酵醪罐),尾气进入回收装置回收 H_2 及 CO_2 。

(4) 产品分离 发酵醪是一个多元混合物,组成复杂,除产品外还含有其他有机化合物以及淀粉等固体物质。发酵醪进入醪塔,将丙酮、乙醇、丁醇从塔顶蒸出,而废醪由塔釜排出。然后含水产物经多塔蒸馏可得丙酮、丁醇、乙醇和杂醇油。每 100kg 淀粉经发酵后可得丙酮 11kg,丁醇 22kg,乙醇(包括杂醇)2.7kg。二氧化碳 $36m^3$,氢气 $24m^3$ 。

14.4.3 柠檬酸

柠檬酸,化学名为 3-羟基,3-羧基戊二酸,为无色透明结晶或白色粉末,熔点 $100^\circ C \sim 133^\circ C$ 。柠檬酸是目前世界上用量最大的酸味剂,占酸味剂总量的 $2/3$,年总产量为 450kt 以上。

柠檬酸主要以发酵法制取,工业上以淀粉类物质如玉米、红薯及糖蜜等农副产品为原料,经黑曲霉菌 N-558 发酵生产柠檬酸。化学反应式为:



红薯干深层发酵法制柠檬酸生产工艺流程如图 14-9 所示。主要工艺条件如下。

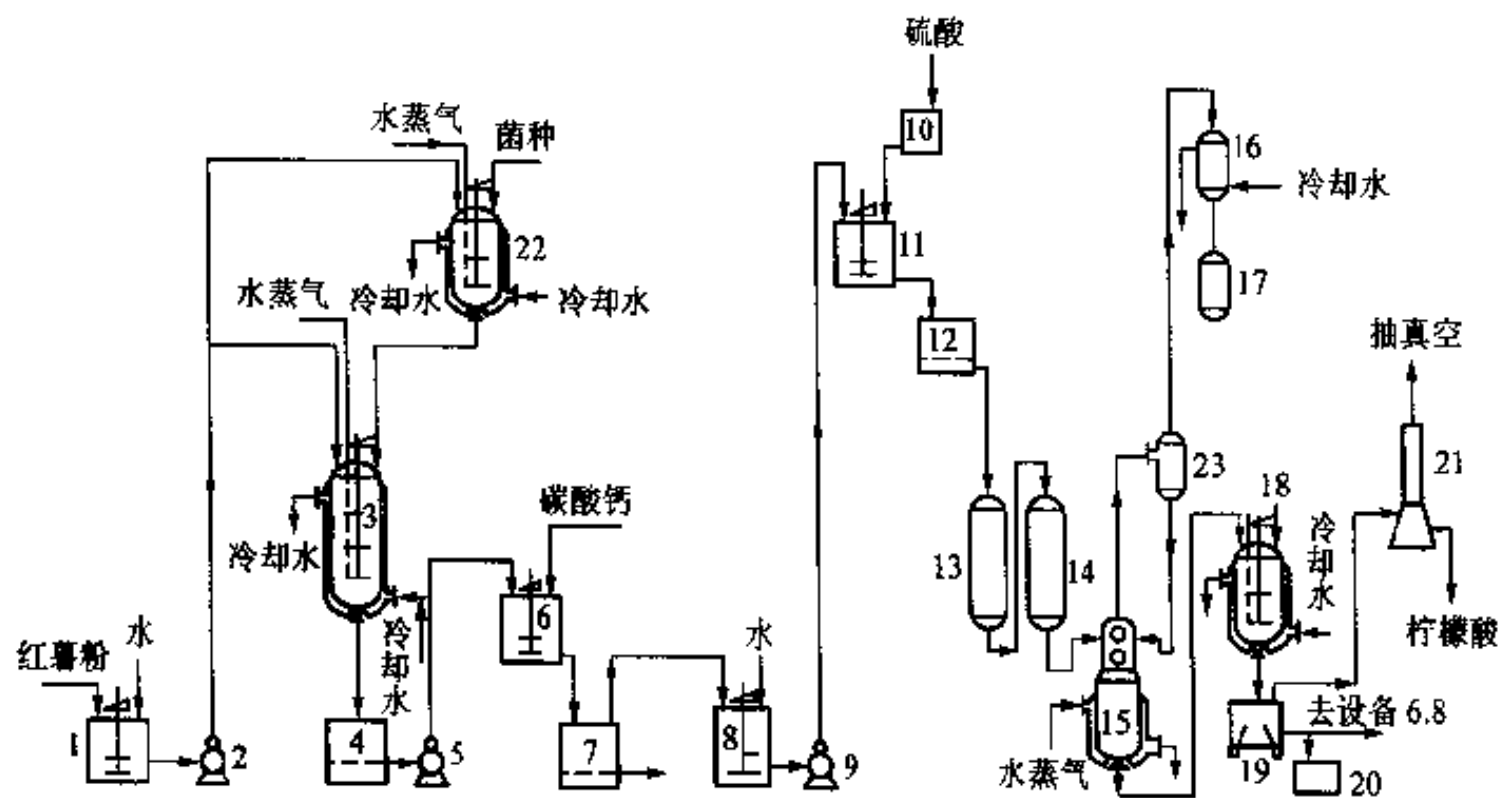


图 14-9 柠檬酸生产工艺流程

- 1—拌和桶;2,5,9—泵;3—发酵罐;4,7,12—过滤桶;6—中和桶;8—稀释桶;
10—硫酸计量槽;11—酸解桶;13—脱色柱;14—离子交换柱;15—真空浓缩锅;16—冷凝器;
17—缓冲器;18—结晶锅;19—离心机;20—母液槽;21—烘房;22—种母罐;23—气液分离器

14.4.3.1 发酵

将粉碎和过筛的红薯干粉投入搅拌桶中,加水搅拌使其成为12%~14%浓度的浆料,然后泵入发酵罐中,通入压力为98kPa(表压)的蒸汽(约125℃)蒸煮糊化15~20min,冷却至33℃,按8%~10%的接种比从种母罐接入菌种。控制发酵温度为30℃~34℃,pH值为2~3,发酵周期6~7天。产酸浓度12%~15%。

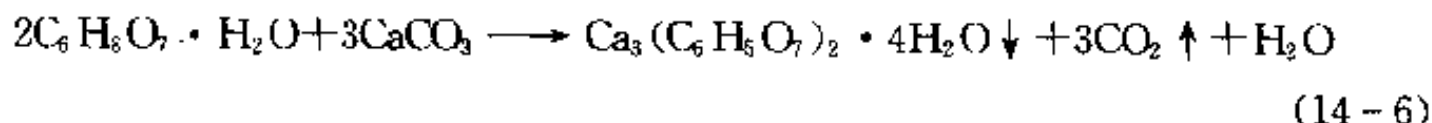
发酵是柠檬酸生产关键性的步骤,通常用深层发酵法(指用带有通气与搅拌的发酵罐使菌体在液体内培养的发酵工艺)。因为是好气性菌,所以发酵中必须给予大量的空气以维持微生物的正常吸收和代谢。为了达到空气的无菌效果,设置一套净化空气的装置,应用过滤方法除菌。

发酵罐与带有搅拌的釜式反应器相似,所不同的仅是:①设置通气装置;②密闭,防止染菌。通风与搅拌使发酵液中的溶解氧增加,同时使气液固更好地接触。例如在25~30m³的发酵罐中,以薯干发酵时搅拌速度为120r/min,每分钟每立方米发酵罐中通入无菌空气量为0.1~0.2m³。

14.4.3.2 提取工艺

从发酵液中提取柠檬酸的过程是一个分离过程。在柠檬酸发酵液中,除主要产物外,还含有许多代谢产物及其他物质,如草酸、葡萄糖酸、菌体、蛋白质、胶体物质、固体物等,因此需要经一系列分离步骤。

将发酵液加热到100℃,然后过滤,并将滤液用碳酸钙中和,过滤得柠檬酸钙固体,并用90℃热水洗涤,以除去杂质。



将柠檬酸钙加水搅拌成40%~50%的浆液,在酸解反应器中用硫酸进行连续酸解。反应温度70℃~80℃,酸解残留酸≤0.1%,酸解液中含柠檬酸20%左右。酸解反应为



酸解液过滤除去硫酸钙沉淀。然后对柠檬酸进行精制。酸解过滤后清液通过活性炭脱色柱脱色,再通过装有强酸性阳离子交换树脂的交换柱除去钙、铁等阳离子杂质。经上述处理后的稀柠檬酸溶液再经蒸发浓缩、结晶、离心过滤、真空干燥,即得含1个结晶水的成品柠檬酸。

14.4.4 青霉素

14.4.4.1 概况

青霉素是天然的β内酰胺抗生素,是临床上最重要的化学治疗剂,这类抗生素几乎没有毒性,有较广的抗菌谱,并有良好的药理性质。

青霉素是环族抗生素,主体部分是 6-氨基青霉烷酸(6APA),它有一不太稳定的 β 内酰胺环及噻嗪环。如图 14-10。

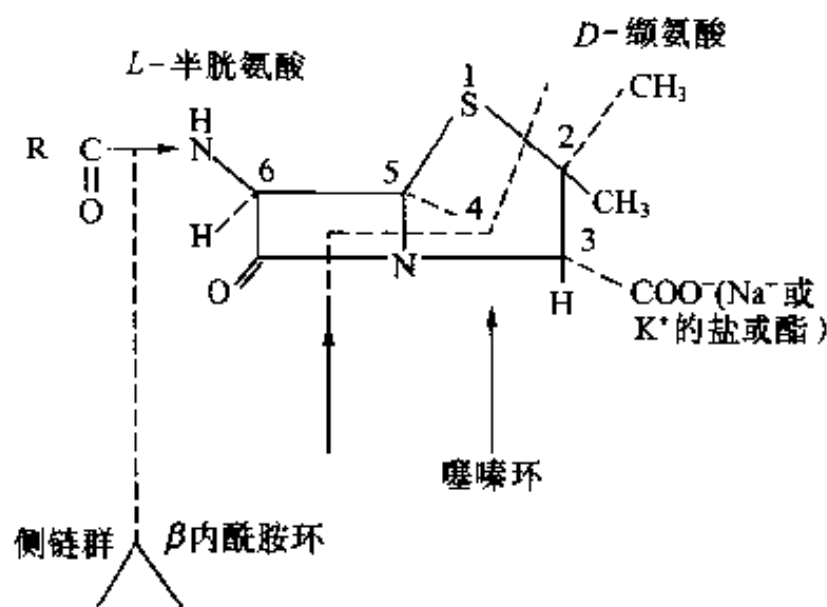


图 14-10 6-氨基青霉素酸

用酶学方法或化学方法裂解青霉素的酰基侧链,就可获得 6APA。6APA 是生产各种半合成青霉素的重要原料。在青霉素生物合成过程中,加入适当的前体,就能生产出新的合成青霉素。如加入苯乙酸,生成苯基青霉素即青霉素 G。

14.4.4.2 生产工艺

青霉素的生产工艺如下。

(1) 工艺流程 图 14-11 为典型的青霉素生产工艺流程图。

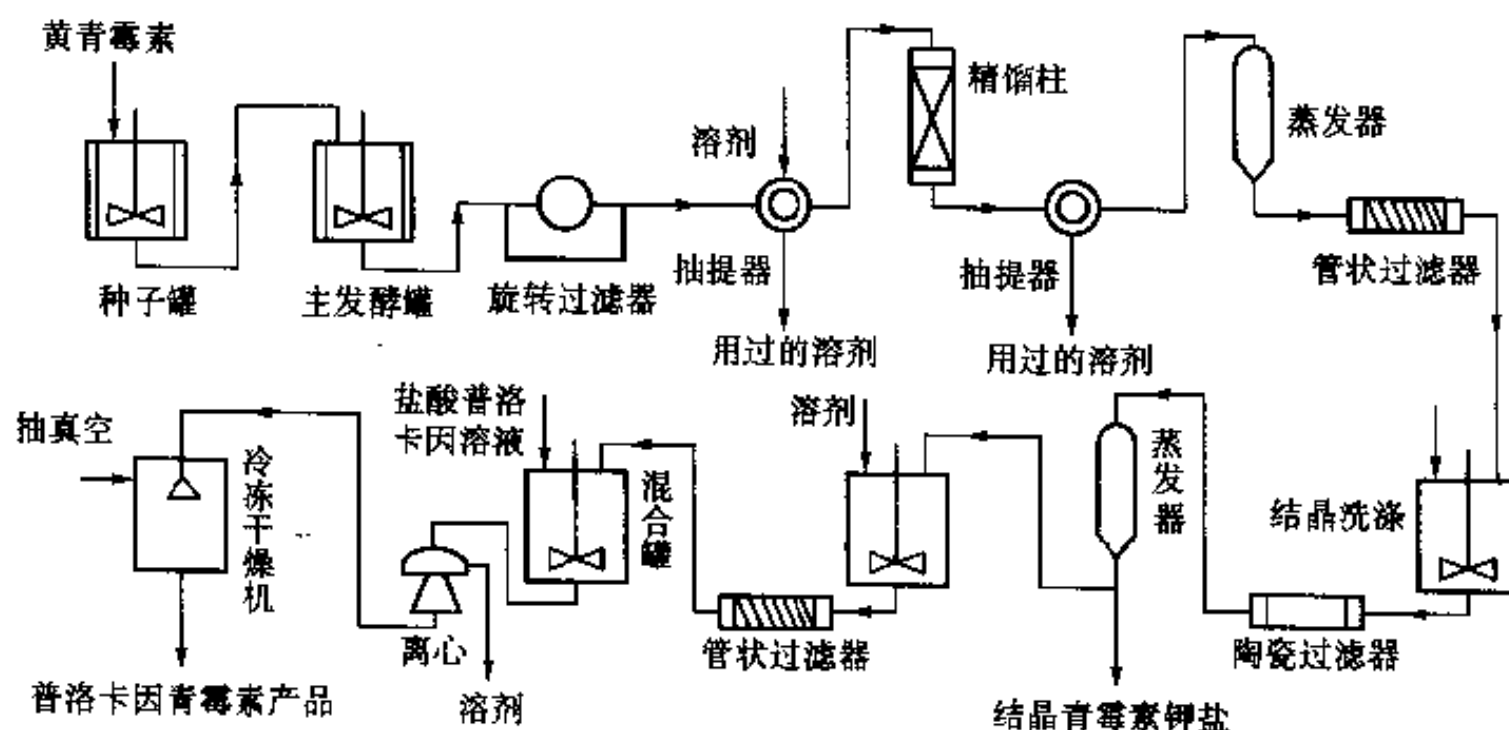


图 14-11 青霉素生产工艺流程图

(2) 菌种 常用菌种为黄青霉素,按其在深层培养中菌丝的形态,可分为球状菌

和丝状菌。

(3) 培养基 青霉素能利用多种碳源,工业上普遍采用淀粉经酶水解的葡萄糖糖化液进行流加,可选用玉米浆、花生饼、棉子饼、麸质粉、尿素等为氮源。无机盐包括 S、P、Ca、Mg、K 等盐类。铁离子对青霉素有毒害作用,应严格控制发酵液中铁离子含量在 $30\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下。苯乙酸或苯乙酰胺可以作为青霉素发酵的前体。

(4) 发酵培养控制 pH 值一般控制在 $6.4\sim 6.6$,可用添加葡萄糖或酸碱控制。发酵前期一般控制温度在 $25\text{℃}\sim 26\text{℃}$,后期为 23℃ ,以减少后期发酵液中青霉素降解破坏。发酵过程中需要不断通气搅拌,一般要求发酵液中溶解氧量不低于饱和情况下溶解氧的 30%。发酵过程中会产生大量泡沫,消泡剂一般使用高级醇,特别是十八碳醇、硅油和动物油及植物油。

发酵时间一般为 $72\sim 150\text{h}$ 之间,发酵罐的大小为 $100\sim 200\text{t}$,发酵过程中需不断搅拌,一般要求发酵液中溶氧量不低于饱和情况下溶解氧的 30%。

(5) 分离与纯化 发酵液经鼓式真空示滤器过滤,将滤液酸化至 $\text{pH}=1.8\sim 2.2$,加相当于滤液体积 $1/3$ 的乙酸丁酯,将青霉素从滤液萃取到乙酸丁酯中,然后用 NaHCO_3 调节 $\text{pH}=6.8\sim 7.2$ 时,再将青霉素反萃取到水相中,整个分离操作在 10℃ 以下进行。经反复萃取后浓缩至 10% 可达到结晶要求。

在萃取液中加入醋酸钾、醋酸钠或丙二酸钙即会析出青霉素结晶。

以丁醇共沸结晶法所得产品质量优良,国际上采用此法生产注射用品。生产流程:将乙酸丁酯萃取液以 NaOH 液萃取,调 pH 值至 $6.4\sim 6.8$,得青霉素钠盐水浓缩液,加 3~4 倍体积的丁醇,在 $16\text{℃}\sim 26\text{℃}$, $0.67\sim 1.33\text{kPa}$ ($5\sim 10\text{mmHg}$) 下真空蒸馏,将水和丁醇共沸蒸出而得青霉素钠盐结晶。过滤洗涤晶体,在 60℃ , 2.67kPa (20mmHg) 烘干 16h,即得最终产品。

参 考 文 献

- 1 李再资. 生物化学工程基础. 北京:化学工业出版社,1999
- 2 杨颐康. 微生物学. 北京:高等教育出版社,1986
- 3 董海宝. 生物化工. 北京:化学工业出版社,2001
- 4 李艳等. 发酵工业概论. 北京:中国轻工业出版社,1999
- 5 范巴陵. 实用酒精工艺基础. 杭州:浙江科学技术出版社,1982
- 6 郭行彦等. 抗生素生产工艺学. 北京:化学工业出版社,1985
- 7 江体乾等. 化工工艺手册. 上海:上海科学技术出版社,1992
- 8 邝生鲁. 化学工程师技术全书. 上册. 北京:化学工业出版社,2002
- 9 谢林,吕西军. 玉米酒精生产新技术. 北京:中国轻工业出版社,2000
- 10 崔英德. 实用化工艺. 中册. 北京:化学工业出版社,2002
- 11 梅乐和,姚善泾,林东强. 生化生产工艺学. 北京:科技出版社,1999

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 工业化学 (第二版)

作者 =

页数 = 373

SS号 = 11279780

出版日期 =

目录

- 1 绪论
 - 1.1 化学工业
 - 1.1.1 无机化学工业
 - 1.1.2 有机化学工业
 - 1.2 化学工业的发展史
 - 1.3 化工原料及产品
 - 1.3.1 原料
 - 1.3.2 产品
 - 1.4 化工过程分析
 - 1.4.1 工艺过程的选择与确定
 - 1.4.2 工艺流程图
 - 1.4.3 生产过程的主要指标
 - 1.5 现代化学工业的特点和发展方向
 - 1.5.1 现代化学工业的特点
 - 1.5.2 化学工业的发展方向
- 参考文献
- 2 能源资源与煤化工
 - 2.1 能源的需求与来源
 - 2.1.1 能源的需求
 - 2.1.2 能源的来源
 - 2.1.3 新能源
 - 2.1.4 能源与环境
 - 2.2 煤化工
 - 2.2.1 洁净煤技术
 - 2.2.2 煤的液化
 - 2.2.3 煤的干馏
- 参考文献
- 3 合成气
 - 3.1 合成气的生产
 - 3.1.1 煤气化
 - 3.1.2 蒸汽转化
 - 3.1.3 部分氧化法
 - 3.2 合成气的净化
 - 3.2.1 脱硫
 - 3.2.2 一氧化碳变换
 - 3.2.3 脱碳
 - 3.2.4 少量一氧化碳和二氧化碳的脱除
 - 3.3 合成甲醇
 - 3.3.1 甲醇合成原理
 - 3.3.2 工艺过程
 - 3.3.3 联醇法生产甲醇
- 参考文献
- 4 合成氨
 - 4.1 概述
 - 4.2 合成氨生产的基本过程

- 4.3 氨合成的机理
 - 4.3.1 氨合成反应的化学平衡
 - 4.3.2 氨合成的化学反应速度及反应机理
 - 4.3.3 催化剂
- 4.4 氨合成的工艺与设备
 - 4.4.1 氨合成工艺流程
 - 4.4.2 氨合成塔
 - 4.4.3 合成工艺操作条件

参考文献

5 化肥工业

- 5.1 概述
- 5.2 氮肥
 - 5.2.1 尿素
 - 5.2.2 其他氮肥
- 5.3 磷肥
 - 5.3.1 过磷酸钙
 - 5.3.2 高浓度磷肥（磷铵）
- 5.4 钾肥
 - 5.4.1 氯化钾
 - 5.4.2 硫酸钾
- 5.5 复混肥料
 - 5.5.1 复混肥料的组成配伍
 - 5.5.2 生产方法

参考文献

6 硫酸

- 6.1 概述
- 6.2 生产原理
 - 6.2.1 接触法
 - 6.2.2 原料
 - 6.2.3 工艺流程
- 6.3 传统的制酸工艺
 - 6.3.1 焙烧过程
 - 6.3.2 炉气净化
 - 6.3.3 二氧化硫转化
 - 6.3.4 吸收
- 6.4 非稳态SO₂转化技术
 - 6.4.1 概述
 - 6.4.2 工作原理
 - 6.4.3 转化器
 - 6.4.4 非稳态SO₂转化工艺
- 6.5 硫酸厂尾气处理
 - 6.5.1 基本原理
 - 6.5.2 硫铵法

参考文献

7 纯碱

- 7.1 纯碱的生产方法
 - 7.1.1 索尔维法
 - 7.1.2 联合制碱法
 - 7.1.3 天然碱加工法
- 7.2 联碱法生产原理
 - 7.2.1 工艺流程

- 7.2.2 工艺操作条件
- 7.2.3 氯化铵结晶原理
- 7.3 联碱法制碱过程
 - 7.3.1 盐的精制
 - 7.3.2 母液吸氨
 - 7.3.3 氨母液 碳酸化
 - 7.3.4 重碱过滤
 - 7.3.5 重碱煅烧
- 7.4 碳酸化反应
 - 7.4.1 概况
 - 7.4.2 工艺流程
- 参考文献
- 8 无机化学矿物加工
 - 8.1 概述
 - 8.2 湿法冶金
 - 8.2.1 矿石的精选
 - 8.2.2 热化学加工
 - 8.2.3 主要分离方法
 - 8.2.4 硫酸法钛白生产
 - 8.3 电化学方法
 - 8.3.1 基本原理
 - 8.3.2 食盐电解制取烧碱
 - 8.4 膜分离技术
 - 8.4.1 电渗析
 - 8.4.2 海水淡化
- 参考文献
- 9 石油炼制
 - 9.1 概述
 - 9.1.1 石油及其组成
 - 9.1.2 原油的性质
 - 9.1.3 石油的馏分组成
 - 9.1.4 石油产品及加工方法
 - 9.1.5 炼油厂类型
 - 9.2 常减压蒸馏
 - 9.2.1 工艺流程
 - 9.2.2 工艺过程特点
 - 9.2.3 常减压塔工艺操作条件
 - 9.2.4 常减压蒸馏设备
 - 9.3 催化裂化
 - 9.3.1 催化裂化反应
 - 9.3.2 催化剂
 - 9.3.3 工艺过程
 - 9.3.4 装置型式
 - 9.4 催化加氢
 - 9.4.1 加氢裂化
 - 9.4.2 催化剂
 - 9.4.3 工艺流程
 - 9.5 催化重整
 - 9.5.1 催化重整的化学反应
 - 9.5.2 催化剂
 - 9.5.3 过程条件

9.5.4 工艺流程

9.6 轻质油精制

参考文献

1.0 石油化工

1.0.1 烃类裂解

1.0.1.1 烃类裂解过程的化学反应

1.0.1.2 裂解过程的工艺参数

1.0.1.3 裂解原料和产品分布

1.0.1.4 管式裂解炉

1.0.2 裂解气的分离和精制

1.0.2.1 概述

1.0.2.2 深冷分离法

1.0.2.3 精馏塔

1.0.3 C4 馏分

1.0.3.1 概述

1.0.3.2 甲基叔丁基醚

1.0.3.3 丁二烯

1.0.4 芳烃

1.0.4.1 概述

1.0.4.2 芳烃抽提

1.0.4.3 芳烃脱烷基化

1.0.4.4 芳烃歧化

1.0.5 绿色化学与化工技术

1.0.5.1 绿色技术

1.0.5.2 绿色产品

1.0.5.3 清洁生产

1.0.5.4 环境友好产品

1.0.5.5 化工反应过程的合理评价指标

参考文献

1.1 基本有机化工

1.1.1 甲烷系产品

1.1.1.1 甲醛

1.1.1.2 甲烷氯化物

1.1.2 乙烯系产品

1.1.2.1 氯乙烯

1.1.2.2 环氧乙烷与乙二醇

1.1.2.3 乙醇

1.1.2.4 乙醛

1.1.2.5 乙酸

1.1.3 丙烯系产品

1.1.3.1 丙烯腈

1.1.3.2 环氧丙烷

1.1.3.3 丙酮

1.1.3.4 丙烯酸

1.1.4 C4 系产品

1.1.4.1 仲丁醇

1.1.4.2 顺丁烯二酸酐

1.1.4.3 甲基丙烯酸甲酯

1.1.5 芳烃系产品

1.1.5.1 苯乙烯

1.1.5.2 苯酚

1 1 . 5 . 3 环己烷和己二酸

1 1 . 5 . 4 对苯二甲酸

参考文献

1 2 精细化工

1 2 . 1 概述

1 2 . 1 . 1 精细化学品

1 2 . 1 . 2 主要精细化工产品概况

1 2 . 1 . 3 精细化工的特点

1 2 . 1 . 4 精细化工发展方向

1 2 . 2 化学单元过程

1 2 . 2 . 1 磺化

1 2 . 2 . 2 卤化

1 2 . 2 . 3 硝化

1 2 . 2 . 4 还原

1 2 . 2 . 5 烷基化

1 2 . 3 典型精细化工产品示例

1 2 . 3 . 1 中间体

1 2 . 3 . 2 农药产品示例——乐果

1 2 . 3 . 3 医药产品示例——阿司匹林

1 2 . 3 . 4 合成洗涤剂

参考文献

1 3 高分子化工

1 3 . 1 概述

1 3 . 1 . 1 基本概念

1 3 . 1 . 2 聚合物的分类

1 3 . 1 . 3 聚合反应机理

1 3 . 1 . 4 聚合方法

1 3 . 1 . 5 高分子化合物的生产过程

1 3 . 2 合成塑料

1 3 . 2 . 1 聚乙烯

1 3 . 2 . 2 聚丙烯

1 3 . 2 . 3 聚氯乙烯

1 3 . 2 . 4 聚苯乙烯

1 3 . 2 . 5 工程塑料

1 3 . 2 . 6 热固性塑料

1 3 . 3 合成纤维

1 3 . 3 . 1 聚酰胺纤维

1 3 . 3 . 2 聚酯纤维

1 3 . 3 . 3 聚丙烯腈

1 3 . 4 合成橡胶

1 3 . 4 . 1 概述

1 3 . 4 . 2 丁苯橡胶

1 3 . 4 . 3 顺丁橡胶

参考文献

1 4 生物化工

1 4 . 1 概述

1 4 . 2 工业微生物

1 4 . 2 . 1 微生物

1 4 . 2 . 2 菌种的选育

1 4 . 2 . 3 培养基

1 4 . 2 . 4 灭菌

- 1 4 . 3 发酵工程
 - 1 4 . 3 . 1 发酵工艺
 - 1 4 . 3 . 2 发酵培养方法
- 1 4 . 4 生物化工产品
 - 1 4 . 4 . 1 酒精(乙醇)
 - 1 4 . 4 . 2 丙酮、丁醇
 - 1 4 . 4 . 3 柠檬酸
 - 1 4 . 4 . 4 青霉素
- 参考文献