

# 化學反應與單元程序

李漢英

在化學工業上，各種產品之製造，一般的情形是，將物料（固態、液態或氣態）先行處理，以提高其品質或改變其形態，然後送入反應裝置，在適當條件下，加溫、加冷、加壓、減壓、通光、加催化劑或加微生物使之發生反應。再用適當方法將產品與未反應物料，副產品或水分等分離精製。未反應物料要再經處理，收回使用。這些製造過程有的是物理變化，有的是化學變化。物料形態之改變、輸送、加溫、加壓及產品之分離等為物理變化，在化學工程學上，稱之為單元操作（Unit Operations）。常見的單元操作有：吸收（Absorption），吸着（Adsorption），乾燥（Drying），流體力學（Fluid mechanics），熱傳達（Heat transfer），蒸發（Evaporation），蒸餾（Distillation），萃取（Extraction），結晶（Crystallization），混合（Mixing<sup>o</sup>），顆粒調整（Size conditioning）及輸送（Conveying）等。物料、產品及未反應物料之精製及物料反應等為化學變化，在化學工程學上，稱之為單元程序（Unit Processes）。常見的單元程序有：烷基化（Alkylation），還元胺化（Amination by reduction），氨解（Ammonolysis），鹵化（Halogenation），加氫（Hydrogenation），水解（Hydrolysis），硝化（Nitration），離子交換（Ion exchange），氧化（Oxidation）及磺酸化（Sulfonation）等。

單元操作因條件簡單，容易分類，有依能量傳達（Energy transfer）及質量傳達（Mass transfer）分成二類者。但有些單元操作包括能量及質量二種傳達，此時要就其主要者劃分。亦有一單元操作可分為數個，或數個可合為一個，至今多不劃一。今就以往所有的單元操作，重新加以整理，將性質相接近的劃歸一組，則比較有系統而容易了解。

## 單 元 操 作

## I 能量傳達

## A 機械能傳達 (Mechanical energy transfer)

1. 顆粒減小 (Size reduction)

## B 熱能傳達 (Heat energy transfer)

2. 熱傳送 (Heat flow)

3. 蒸發 (Evaporation)

## II 質量傳達

## A 物質處置 (Material handling)

4. 流體流動 (Fluid flow)

5. 流體輸送 (Transportation of fluids)

6. 固體處置 (Handling of solids)

## B 物質分離混合 (Material separation and mixing)

7. 顆粒分離 (Size separation)

8. 過濾 (Filtration)

9. 混合 (Mixing)

## C 分子質量傳達 (Molecular mass transfer)

10. 蒸餾 (Distillation)

11. 萃取 (Extraction)

12. 結晶 (Crystallization)

13. 氣體吸收 (Gas absorption)

14. 乾燥 (Drying)

## D 氣相質量傳達 (Gas phase mass transfer)

15. 氣體擴散 (Gas diffusion)

## 16 濕度及氣溫調整 (Humidity and air conditioning)

單元程序因反應多，條件複雜，不易分類，至今非特毫無系統，亦無一定排列次序。對於學習研究，實屬不便。問題的焦點是（1）化學反應是否全屬單元程序？（2）何為？何不為？（3）如何分類？在決定分類之前，應先了解單元程序之意義及其適用範圍。

1. 所謂單元程序者，乃在化學反應中，物質本質或構造有明顯的變化之單一階段。

2. 有些性質類似的單一階段反應，為容易整理起見，可以劃歸於為主的單元程序之內。

3. 完全作用相反而反應條件大致相做的各單元程序，可以劃歸於同一單元程序之內。

4. 各種不同化合物之同一單一階段反應，皆可劃歸同一單元程序。

5. 反應條件不同而化學變化之單一階段相同者，亦皆列入同一單元程序。

6. 在反應過程中之不明顯或不安定階段，皆非單元程序。

7. 冠以人名之反應，均不列為單元程序。

8. 在化學工業上無製造實例者，不列為單元程序。

9. 在單元程序上，不分有機無機。可是有些單元程序只屬於無機，也有些只屬於有機。

一般化學工業製造之程序，不外（1）化學程序（Chemical processes），（2）生物化學程序（Biochemical processes）及（3）電化學程序（Electrochemical processes）三類，關於單元程序之分類，可先分成這三類，再就各類依照上述原則，細分之。

I. 化學程序所包括之單元程序，最為複雜。就反應方程式，反應條件，構造改變等之不同，可作如下之分類：

## A 代替或加添 (Substitution or Addition)

1. 硝化 (Nitration)
2. 鹵化 (Halogenation)
3. 加鹵氫 (Hydrohalogenation)
4. 磺酸北 (Sulfonation)

## B 氧化及還元 (Oxidation and Reduction)

5. 燃燒 (Combustion)
6. 氧化 (Oxidation)
7. 還元 (Reduction)
8. 氧化還元 (Oxidation-reduction)

## C 加碳 (Carbon increasing)

9. 烷基化 (Alkylation)
10. 醯基化 (Acylation)
11. 加碳氧 (Carboxylation)
12. 重氮化 (Diazotization)

## D 分裂 (Cracking)

13. 分解 (Decomposition)
14. 煨燒 (Calcination)
15. 裂化 (Pyrolysis)
16. 自熱分裂 (Autothermic cracking)

## E 改造 (Reforming)

17. 芳香化 (Aromatization)
18. 異性化 (Isomerization)
19. 離子交換 (Ion-exchange)

## F 縮聚 (Condensing)

20. 稠密 ( Condensation )

21. 聚合 ( Polymerization )

G 高壓程序 ( High pressure processes )

22. 加氫 ( Hydrogenation )

23. 氫裂 ( Hydrogenolysis )

24. 碳氫合成 ( Hydrocarbon synthesis )

25. 醛化 ( Hydroformylation )

H 造鹽或脫水 ( Salt formation or Dehydration )

26. 中和 ( Neutralization )

27. 矽酸鹽 ( Silicate formation )

28. 酯化 ( Esterification )

29. 苛性化 ( Caustization )

30. 水解 ( Hydrolysis )

31. 加水 ( Hydration )

32. 氨解 ( Ammonolysis )

Ⅱ. 生物化學程序一般皆稱之為醱酵，但在醱酵工業之製造，除醱酵反應外，尚附有許多培養、分離、精製等單元程序。醱酵產品及製造條件，也日見增加，應就其單一反應階段之不同，各劃為單元程序。

33. 微生物水解 ( microbial hydrolysis )

34. 微生物氧化 ( microbial oxidation )

35. 微生物胺化 ( Microbial Amination )

36. 醱酵 ( Fermentation )

37. 生物合成 ( Biosynthesis )

Ⅲ 電化學程序一般亦皆以電解稱之。各種電解質通以電，則電離成陰陽二種離子，泳向陽陰兩極而析出。同時如係水溶液，則水亦電離成氧氫而析出。有時

陽極之析出物或溶液中所含之非電解質，被氧所氧化，陰極之析出物或溶液中所含之非電解質，被氫還元。如係融鹽，則析出之物質，有時亦與電極物質起反應。因此電解雖為一電化學程序，應就兩極反應各別考慮之。

38. 電解析出 ( Electrolytic deposition )

39. 電解氧化 ( Electrolytic oxidation )

40. 電解還元 ( Electrolytic reduction )

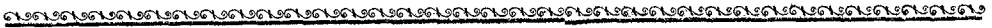
41. 電熱程序 ( Electrothermal process )

前已說過，所有的化學反應，雖非全是單元程序，都是程序無疑。除在化學工業上無利用價值者不計外，茲將主要化學反應，列入各單元程序內，列表以說明之。

### 化 學 反 應 與 單 元 程 序

Unit Processes	Chemical Peactions Involved
<i>Chemical Processes</i>	
A Nitration	Nitration
Halogenation	Substittion halogenation Addition halogenation Photohalogenation, Sandmeyer reaction Dehalogenation, Wurtz reaction Ullmann reaction, Wurtz-Fittig reaction
Hydrohalogenation	Hydrohalogenation Hypohalite addition Dehydro halogenation Carbobenzoxy synthesis
Sulfonation	Sulfonation, Sulfonalkylation

	halogensulfonation, Strecher reaction
	Desulfonation
	Sulfation
B. Combustion	Combustion
Oxidation	Oxidation, Peroxidation
	Dehydrogenation
Reduction	Reduction, Clemmesen reaction
	Amination by reduction
	Deamination
Oxidation-Reaction	Cannizzaro reaction
C. Alkylation	Alkylation, Fridel-Crafts hydrocarbon synthesis
	Grinard Reaction
Acylation	Acylation, Fridel-Crafts ketone synthesis
Carboxylation	Carboxylation, Kolbe reaction
	Decarboxylation
Diazotization	Diazotization
D. Decomposition	Decomposition, Double decomposition
Calcination	Calcination
Pyrolysis	Pyrolysis, Cracking
Autothermic cracking	Autothermic cracking
E. Aromatization	Aromatization
Isomerization	Isomerization, Rerrangement
	Interconversion
Ion-exchange	Ion-exchange
F. Condensation	Condensation, Perkin reaction



	Dien-synthesis, Aldol condensation
	Coupling reaction, Polycondensation
Polymerization	Condensation polymerization
	Addition polymerization
	Depolymerization
G. Hydrogenation	Hydrogenation
	Ammonia synthesis
	Methanol synthesis
Hydrogenolysis	Destructive hydrogenation
	Berguis process
Hydrocarbon synthesis	Fischer-Tropsch process
Hydroformylation	Oxo process
H. Neutralization	Neutralization
Silicate formation	Silicate formation
Esterization	Esterization
Caustization	Caustization
Hydrolysis	Hydrolysis, Alkali fusion
	Alcoholysis
Hydration	Hydration, etherification
	Dehydration, Williamson synthesis
Ammonolysis	Amination
	Bucherer reaction

*Biochemical Processes*

Microbial hydrolysis	Leather tanning
	Retting of flax and hemp



Microbial oxidation	Aerobic dissimilation
Microbial amination	Glutamic acid fermentation
Fermentation	Anerobic assimilation
	Alcoholic fermentation
Biosynthesis	Antibiotics preparation
	Vitamins preparation

### *Electro Chemical Processes*

Electrolytic deposition	Electroplating, Electrorefining
	Electrolysis of salts
Electrolytic oxidation	Anodic oxidation
Electrolytic reduction	Cathodic reduction
Electrothermal process	Carbide formation
	Electrothermal fusion

化學工業製造上所要之程序，本屬於工業化學範圍之內，自化學工程學發達以來，世人全注重物理變化之單元操作而置單元程序於不顧，皆以單元操作代表化學工程學，例如誤稱單元操作為「化工原理」。今雖稍見改善，但除工業界外，學人對於單元程序，仍多不欲深求。其原因不外乎（1）喜新厭舊，（2）畏難而止。在化學工業製造上，單元程序和單元操作同樣重要。今為提倡單元程序和單元操作並重起見，就兩者之分類，作如上之決定，以期有補於研學，並曾在東大化學，化工四年級綜合討論中提出討論，藉以喚起各同學之注意及興趣。遺漏或誤列之處，或所難免，請指正。



---

**CHEMICAL REACTIONS AND UNIT PROCESSES**

Han-Ying Lee

*Professor of Chemical Engineering*

This is an attempt to classify the unit operations under two headings: energy transfer and mass transfer; and to arrange all the principal sixteen unit operations under six subheadings: mechanical energy transfers, heat energy transfer, material handling, material separation and mixing, molecular mass transfer, and gas phase mass transfer.

In classifying and naming the unit processes, all chemical reactions have been taken into consideration and have been classified under three headings: chemical processes, biochemical processes and electrochemical processes. Thirty-two chemical processes are arranged under eight subheadings: substitution or addition, oxidation and reduction, carbon increasing, cracking, reforming, condensing, high pressure process, and salt formation or dehydration. The biochemical processes are arranged under the subheadings of: microbial hydrolysis, microbial oxidation, microbial amination, fermentation and biosynthesis. The electrochemical processes are arranged under the subheadings of: electrolytic deposition, electrolytic oxidation, electrolytic reduction and electrothermal process.

A complete list of all the unit processes proposed and all the chemical reactions involved is given.

