

石油高职高专规划教材

# 石油化工工艺

白术波 主编



石油工业出版社  
Petroleum Industry Press

石油高职高专规划教材

# 石油化工工艺

白术波 主编

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书介绍了通用的石油化工生产工艺过程。详细阐述了合成气的生产、烃类热裂解、芳烃转化、催化加氢、催化脱氢和氧化脱氢、催化氧化、氯化等过程的基本原理。此外，还介绍了化工工艺的基础知识与发展方向、绿色化学化工的基础知识。

本书适用于各类高职高专院校的石油化工工艺专业使用，也可作为化学工程和相关专业的教材，并可供从事化工生产、管理、科研和设计的工程技术人员参阅。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

石油化工工艺/白术波主编.

北京: 石油工业出版社, 2008.9

石油高职高专规划教材

ISBN 978-7-5021-6624-3

I. 石…

II. 白…

III. 石油化工-工艺学-高等学校: 技术学校-教材

IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 128313 号

---

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: [www.petropub.com.cn](http://www.petropub.com.cn)

编辑部: (010) 64523585 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

---

2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 14.25

字数: 360 千字

---

定价: 22.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

# 前 言

本书按照《化工类专业人才培养方案》的要求，从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，以培养学生的知识、素质与能力为目标，重组了课程体系，重点加强对学生实践技能的培养。通过典型产品生产过程的实例，使学生学会将已掌握的化学知识运用到石油化工生产实际中去，解决石油化工产品生产过程的工艺问题。

考虑到职业教育教学的特点，以“突出能力、强化素质、理论够用、实践为重”为基准，从便于自学和实际应用出发，在每章开始提出了“本章学习目标”，列出了需要“熟练掌握”、“理解”和“了解”的内容；并通过思考练习题加强基础理论和工程训练，提高分析、解决石油化工生产实际问题的能力。

本书力求体现加强基础、面向实际、便于自学、引导思维、启发创新的原则，使学生获得广博的石油化工工艺知识，培养理论联系实际的能力，为将来从事石油化工生产操作打下牢固的基础。全书以石油化工生产的反应类型为顺序，以典型产品的实际生产过程为例，注重强调工艺特点，并介绍近年来的新工艺、新技术和新方法，指出工艺过程的发展趋势。

本书由大庆职业学院白术波担任主编，克拉玛依职业技术学院喻朝善、辽河石油职业技术学院李海明担任副主编。其中绪论、第一章、第二章由白术波和大庆华科股份有限公司总工程师王禹共同编写；第三章由喻朝善编写；第四章由李海明编写；第五章、第六章由克拉玛依职业技术学院余新江编写；第七章由天津工程职业技术学院何景连编写；第八章由天津石油职业技术学院刘振河编写；第九章由大庆职业学院王彦伟和大庆化工集团高级工程师杜明刚共同编写；全书由白术波统稿定稿。

本书在编写过程中，得到了相关院校各级领导、大庆华科股份有限公司与大庆化工集团的技术人员的大力支持和协助，在此一并致谢。

限于编者水平和本领域知识发展更新迅速，书中不当之处敬请广大读者批评指正。

编 者  
2008年3月

# 目 录

绪论	1
本章学习目标	1
第一节 石油化工概况	1
第二节 石油化工的特点和发展方向	3
第三节 本教材的主要内容和特点	4
思考练习题	5
第一章 石油化工工艺基础	6
本章学习目标	6
第一节 化工生产过程	6
第二节 化工过程的主要效率指标	7
第三节 催化剂	10
思考练习题	15
第二章 合成气的生产过程	16
本章学习目标	16
第一节 概述	16
第二节 合成气原料气的制备	19
第三节 合成气原料气的净化	34
第四节 合成气的生产工艺	44
思考练习题	59
第三章 石油烃类热裂解	61
本章学习目标	61
第一节 热裂解过程的化学反应	62
第二节 裂解过程的工艺参数和操作指标	64
第三节 管式裂解炉及裂解工艺过程	71
第四节 裂解气的净化与压缩	80
第五节 深冷分离流程	90
第六节 乙烯工业的发展趋势	99
思考练习题	101
第四章 芳烃转化过程	102
本章学习目标	102
第一节 芳烃产品的生产过程	102
第二节 芳烃的转化	111
第三节 $C_8$ 芳烃的分离	124
第四节 芳烃生产新技术	130
思考练习题	132

<b>第五章 催化加氢</b> .....	133
本章学习目标.....	133
第一节 概述.....	133
第二节 催化加氢反应的基本原理.....	136
第三节 一氧化碳加氢合成甲醇.....	139
思考练习题.....	147
<b>第六章 催化脱氢和氧化脱氢</b> .....	148
本章学习目标.....	148
第一节 概述.....	148
第二节 催化脱氢反应的基本原理.....	150
第三节 乙苯催化脱氢生产苯乙烯.....	151
第四节 正丁烯氧化脱氢生产丁二烯.....	158
思考练习题.....	163
<b>第七章 催化氧化</b> .....	164
本章学习目标.....	164
第一节 概述.....	164
第二节 均相催化氧化.....	167
第三节 非均相催化氧化.....	177
思考练习题.....	186
<b>第八章 氯化过程</b> .....	187
本章学习目标.....	187
第一节 概述.....	187
第二节 氯代烃的主要生产方法.....	188
第三节 乙烯氧氯化生产氯乙烯.....	191
思考练习题.....	199
<b>第九章 绿色化学化工</b> .....	201
本章学习目标.....	201
第一节 绿色化学的基本概念.....	201
第二节 绿色化学工艺的途径和手段.....	205
第三节 环氧丙烷的绿色生产工艺.....	213
思考练习题.....	219
<b>参考文献</b> .....	220

# 绪 论

## 本章学习目标

- (1) 熟练掌握的内容：化学工业的分类；石油化工概念；石油化工的生产特点。
- (2) 理解的内容：石油化工的发展方向；本门课程的主要内容。
- (3) 了解的内容：石油化工的发展过程；石油化工在国民经济中的作用。

## 第一节 石油化工概况

### 一、化学工业的分类

化学工业是指利用化学反应改变物质结构、成分、形态而生产化学品的制造业。

化学工业按产品的元素构成大体可分为两大类：无机化学工业和有机化学工业，简称无机化工和有机化工。虽然组成有机化合物的元素并不多，但有机化合物的数量却十分庞大。1989年有机化合物已达到1000万种，到2000年就增至2000万种，目前无机化合物只有几十万种。这说明有机化工产品的数量和品种在整个化学工业中占有重要地位。

无机化工是以天然资源和工业副产物为原料生产硫酸、硝酸、磷酸等无机酸、纯碱、烧碱、合成氨、化肥以及无机盐等化工产品的工业。广义上也包括无机非金属材料 and 精细无机化学品的生产。

有机化工涉及的范围较广，如石油炼制工业、石油化学工业（简称石油化工）、有机精细化工、高分子化工、食品化工等。

如果考虑原料的来源和加工特点，有机化工则可分为石油化工、煤化工、天然气化工、生物化工等。

在化学工业各部门之间，由于原料与产品的关系，而存在着相互依存和相互交叉的关系。例如，合成气是燃料化工的产品，又是无机化工（如合成氨）和有机化工（如甲醇）的原料；二氧化钛既是无机盐工业的产品，又是颜料工业的产品；聚丙烯酰胺既是高分子化工的产品，又属于精细化学品，等等。这说明化学工业各部门的划分不是绝对的，它依划分的角度而异，也随着生产的发展阶段和各国情况的不同而有所变化。

### 二、石油化工的概念

有机化学工业中，按石油的加工过程与产品用途划分有两大分支：一是经过炼制生产各种燃料油、润滑油、石蜡、沥青、焦炭等石油产品；二是把经蒸馏得到的馏分油进行热裂解，分离出基本原料，再合成生产各种石油化学制品。前一支是石油炼制工业体系，后一支是石油化学工业体系。通常把以石油、天然气为基础的有机合成工业称为石油化学工业，简称石油化工。

石油化工包括以下三大生产过程：基本有机化工生产过程、有机化工生产过程、高分子化工生产过程。基本有机化工生产过程是以石油和天然气为起始原料，经过炼制加工制得三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）、三苯（苯、甲苯、二甲苯）、乙炔和萘等基本有机原料。有机化工生产过程是在“三烯、三苯、乙炔、萘”的基础上，通过各种合成步骤制得醇、醛、酮、酸、酯、醚、腈类等有机原料。高分子化工生产过程是在有机原料的基础上，经过各种聚合、缩合工艺制得合成纤维、合成塑料、合成橡胶等最终产品。

### 三、石油化工的发展

石油化工的兴起始于美国。西·埃利斯（C. Ellis）于1908年创建了世界上最早的石油化工实验室，经过约10年的刻苦钻研，于1917年用炼厂气中的丙烯制成最早的石油化工产品——异丙醇。1920年Mobil（美孚）石油公司采用西·埃利斯的研究成果进行工业生产，从此开创了石油化工的历史。1940年，该公司又建成第一套用炼厂气为原料生产乙烯的装置。然而这一时期的石油化工只在美国得到了发展。20世纪50年代，德、日、英、意、苏等国相继建立起石油化工企业，使这一工业领域迅速扩大。60年代和70年代是石油化工飞速发展的年代。产品产量成倍增长，不断开辟新的原料来源和增加新的品种，不仅使化学工业的原料构成发生重大变化，而且促进和带动了整个化学工业，特别是有机化学工业的发展。

我国石油化工从20世纪60年代初开始起步，在这以前，合成树脂和塑料、合成纤维和合成橡胶、有机化工原料、精细化学品和合成氨等主要产品几乎全部是用煤和农产品为原料生产的。由于石油化工的兴起，我国化工产品的产量、品种、质量和生产技术水平都有了大幅度的提高。

### 四、石油化工在国民经济中的作用

石油化工是对石油进行充分综合利用的工业，它的产品广泛用于工农业生产、人民生活 and 国防建设等各个方面，在国民经济中有着重要作用。

合成气是制造氨和甲醇的原料。氨可以加工成尿素。尿素含氮46%，是一种高效氮肥，也是一种有机化工原料。氨还可制成硝酸铵，它既可用作肥料，又是生产硝酸铵炸药的主要原料。氨及氨的制品还广泛用于轻工、化工、食品、医药等工业部门。甲醇也是一种用途广泛的基本化工原料。

乙烯和丙烯是生产塑料的原料。乙烯可以制成聚乙烯、聚氯乙烯，丙烯可以制成聚丙烯，这是目前产量最大的三种塑料。低密度聚乙烯用于制作高频电气绝缘材料和各种薄膜，包括农业用薄膜；高密度聚乙烯和聚丙烯可用于制作各种容器和家用器具。它们价格低廉，化学稳定性好，易于加工成形，广泛用作化学工业输送液体的管线和制作包装容器。聚乙烯薄膜和聚丙烯编织袋已在很大程度上取代了麻袋和牛皮纸袋等包装材料，用于化学肥料和其他工业品的包装。硬质聚氯乙烯可以制作耐腐蚀的容器、管道，软质聚氯乙烯薄膜已被广泛用于生产和生活的各个方面，如制作桌布、床单、雨衣和包装材料等，还大量用于制造电线和靴鞋。人造革和高级建筑物内部的贴面材料也是用聚氯乙烯制造的。此外，塑料还用于制作家具、玩具、机械部件、粘结剂和涂料等。

合成纤维是石油化工的另一种重要产品，作为重要的纺织原料，普遍受到重视。合成纤维中最主要的品种是聚酯纤维、聚酰胺纤维和聚丙烯腈纤维，在世界纤维材料消费总量中所



占比例不断提高。

合成橡胶也是石油化工的重要产品。无论是飞机、汽车还是拖拉机、自行车，都离不开轮胎，而轮胎的主要原料就是橡胶。橡胶也用于生产和生活的各个领域，如机械设备的密封垫圈、耐腐蚀衬里、耐酸耐碱用具、胶管、胶鞋、雨靴以及医疗器械。

除了合成树脂（塑料）、合成纤维和合成橡胶这三大合成材料和化肥以外，石油化工产品还扩展到合成洗涤剂、合成纸、石油蛋白、染料、医药、农药、炸药等各个方面，应用范围极其广泛。

## 第二节 石油化工的特点和发展方向

### 一、石油化工的生产特点

#### 1. 原料、生产方法和产品的多样性与复杂性

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

#### 2. 向大型化、综合化、精细化发展

装置规模增大，其单位容积单位时间的产出率随之显著增大。例如，近 50 年来氨合成反应器的规格扩大了 3 倍，其产出率却增大了 9 倍以上。而且设备增大并不需要增加太多的投资，更不需要增加生产人员和管理人员，故单位产品成本明显降低。

生产的综合化可以使资源和能源得到充分、合理的利用，可以就地利用副产物和“废料”，将它们转化成有用产品，做到没有废物排放或排放最少。

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

#### 3. 多学科合作、技术密集

石油化工是高度自动化和机械化的生产，并进一步朝着智能化发展。当今化学工业的持续发展越来越多地依靠采用高新技术迅速将科研成果转化为生产力，如生物与化学工程、微电子与化学、材料与化工等不同学科的相互结合，可创造出更多优良的新物质和新材料；计算机技术的高水平发展，已经使化工生产实现了远程自动化控制，也将给化学品的合成提供强有力的智能化工具；将组合化学、计算化学与计算机相结合，可以准确地进行新分子、新材料的设计与合成，节省大量实验时间和人力。因此石油化工需要高水平、有创造性和开拓能力的多种学科不同专业的技术专家，以及受过良好教育及训练的、熟悉生产技术的操作和管理人员。

#### 4. 重视能量合理利用，积极采用节能工艺和方法

化工生产是由原料物质主要以化学变化转化为产品物质的过程，同时伴随着能量的传递

和转换，必须消耗能量。化工生产部门是耗能大户，因此，合理用能和节能显得极为重要，许多生产过程的先进性体现在采用了低能耗工艺或节能工艺。那些耗能大的生产方法或工艺已经或即将遭到淘汰，如电石法生产乙炔。一些具有提高生产效率和节约能源前景的新方法、新过程的开发和应用受到高度重视，例如膜分离、膜反应、等离子体化学、生物催化、光催化和电化学合成等。

#### 5. 安全与环境保护问题日益突出

石油化工生产过程易燃、易爆、有毒，安全与环境保护问题日益突出。创建清洁生产环境，大力发展绿色化工，采用无毒无害的方法和过程，生产环境友好型产品，这是化学工业赖以可持续发展的关键之一。

## 二、石油化工的发展方向

为了充分利用石油资源，石油化工不断向原料重质化的方向发展。20世纪40年代的石油化工主要是利用炼厂气，50年代使用了乙烷和丙烷，60年代发展了石脑油的裂解，70年代轻柴油裂解技术得到发展，80年代是发展原油和重柴油裂解技术的年代，而90年代后则是大力发展重油裂解技术的年代。

石油化工的加工深度越高，经济效果越显著。根据国内几个行业的统计，如果以用原油作燃料发电的经济收益（利润与税收之和）为100，则炼制为油品的收益为140~220，加工成基本化工原料的收益为380~430，如果再进一步加工成合成材料，则经济收益可以提高到1030~1560。因此，石油的深度化学加工已成为石油化工发展的重要趋势。

石油化工技术的另一重要发展方向是节约原料和能量消耗。采用直接合成工艺，可以降低原料消耗。例如，20世纪50年代用乙烯制乙二醇，需要先制成氯乙醇，再制成环氧乙烷，最后制成乙二醇。60年代改为乙烯直接氧化制环氧乙烷，不再使用氯气作辅助原料。70年代更进一步成功研制出乙烯一步合成乙二醇，使产品收率大大提高。发展催化技术也可以减少能量消耗。例如蒙埃—环球油品公司采用新催化剂，改进丙烯氨氧化法制丙烯腈的生产技术，使总的能量消耗降低30%~40%。

保护环境和控制污染，也是石油化工技术发展中的重要课题，即大力发展绿色化工，包括采用无毒、无害的原料、溶剂和催化剂；应用反应选择性高的工艺和催化剂；将副产物或废物转化为有用的物质；采用原子经济性反应，提高原料中原子的利用率，实现零排放；淘汰污染环境和破坏生态平衡的产品，开发和生产环境友好型产品等。

## 第三节 本教材的主要内容和特点

本教材根据石油化工的结构特点、内在关系和发展趋势，按化学反应过程分类讲述石油化工工艺原理和知识。其内容主要包括石油化工概貌和石油化工工艺有关基本概念的介绍、石油化工典型反应过程的工艺和反应原理、绿色化工概念及其发展途径。

本教材内容丰富，知识面广，注意点面结合，重点内容深入细致地阐述，注意理论与实际的结合，也介绍了近年来石油化工及有关方面的新成就和未来发展趋势。每章均有思考练习题，启发思考，便于自学。学生在学习时，应注意培养分析问题和解决问题的能力。对于典型反应过程，要求理解并掌握工艺原理、选择工艺条件、流程的组织 and 特点、各类反应设

备的结构特点和优缺点等；对典型产品的各种原料来源、不同工艺路线、能量回收利用方法、副产物回收利用和废料处理方法等，应进行分析比较，找出它们的优缺点；思考练习题有助于加深对各章内容的理解和掌握，要独立思考，认真练习。

对化工工艺的研究、开发和实施工业化，需要应用化学和物理等基础科学理论、化学工程原理和方法、相关工程学的知识和技术，通过分析和综合，进行实践，才能获得成功。因此，在石油化工艺课程的学习中，应该注意这些理论和知识的综合运用，特别强调理论与实践相结合，才能培养开拓创新能力。

### 思考练习题

1. 化学工业是如何分类的？
2. 石油化工包括哪些生产过程？
3. 简述石油化工的发展过程。
4. 石油化工在国民经济中的作用如何？试举例说明。
5. 石油化工有哪些生产特点？
6. 石油化工的发展方向是什么？

# 第一章 石油化工工艺基础

## 本章学习目标

- (1) 熟练掌握的内容：化工生产过程的步骤；转化率、选择性、收率的定义；催化剂的基本特征；催化剂的化学组成；催化剂的使用方法。
- (2) 理解的内容：转化率、选择性、收率的计算方法；生产能力和生产强度的定义。
- (3) 了解的内容：催化剂的分类；转化率、选择性和收率的关系。

## 第一节 化工生产过程

化工生产过程一般可概括为原料预处理、化学反应和产品分离及精制三大步骤。

### 一、原料预处理

原料预处理的主要目的是使初始原料达到反应所需要的状态和规格。例如固体需破碎、过筛；液体需加热或汽化；有些反应物要预先脱除杂质，或配制成一定的浓度。在多数生产过程中，原料预处理本身就很复杂，要用到许多物理的和化学的方法和技术，有些原料预处理成本占总生产成本的大部分。

### 二、化学反应

通过该步骤完成由原料到产物的转变，是化工生产过程的核心。反应温度、压力、浓度、催化剂（多数反应需要）或其他物料的性质以及反应设备的技术水平等各种因素对产品的数量和质量有重要影响，是化工工艺学研究的重点内容。

化学反应类型繁多，若按反应特性分，有氧化、还原、加氢、脱氢、歧化、异构化、烷基化、羰基化、分解、水解、水合、偶合、聚合、缩合、酯化、磺化、硝化、卤化、重氮化等众多反应；若按反应体系中物料的相态分，有均相反应和非均相反应（多相反应）；若根据是否使用催化剂来分，有催化反应和非催化反应。催化剂与反应物同处于均一相态时称为均相催化反应，催化剂与反应物具有不同相态时，称为非均相催化反应。

实现化学反应过程的设备称为反应器。工业反应器的类型众多，不同反应过程所用的反应器形式不同。反应器若按结构特点分，有管式反应器（可装填催化剂，也可是空管）、床式反应器（装填催化剂，有固定床、移动床、流化床和沸腾床等）、釜式反应器和塔式反应器等；若按操作方式分，有间歇式、连续式和半连续式三种；若按换热状况分，有等温反应器、绝热反应器和变温反应器，换热方式有间接换热式和直接换热式。

### 三、产品的分离和精制

产品分离和精制的目的是获取符合规格的产品，并回收、利用副产物。在多数反应过程

中，由于诸多原因，致使反应后产物是包括目的产物在内的许多物质的混合物，有时目的产物的浓度甚至很低，必须对反应后的混合物进行分离、提纯和精制，才能得到符合规格的产品。同时要回收剩余反应物，以提高原料利用率。

分离和精制的方法和技术是多种多样的，通常有冷凝、吸收、吸附、冷冻、闪蒸、精馏、萃取、渗透（膜分离）、结晶、过滤和干燥等，不同生产过程可以有针对性地采用相应的分离和精制方法。分离出来的副产物和“三废”也应加以利用或处理。

化工过程常常包括多步反应转化过程，除了起始原料和最终产品外，可能有多种中间产物生成，原料和产品也可能是多个。因此，化工过程通常由上述三个步骤交替组成，以化学反应为中心，将反应与分离过程有机地组织起来。

## 第二节 化工过程的主要效率指标

### 一、生产能力和生产强度

#### 1. 生产能力

生产能力指一个设备、一套装置或一个工厂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。其单位为 kg/h, t/d 或 kt/a,  $10^4$ t/a 等。

化工过程有化学反应以及热量、质量和动量传递等过程，在许多设备中可能同时进行上述几种过程，需要分析各种过程各自的影响因素，然后进行综合和优化，找出最佳操作条件，使总过程速率加快，才能有效地提高设备生产能力。设备或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。由于技术水平不同，同类设备或装置的设计能力可能不同，使用设计能力大的设备或装置能够降低投资和成本，提高生产率。

#### 2. 生产强度

生产强度为设备单位特征几何量的生产能力，即设备的单位体积或单位面积的生产能力。其单位为  $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ 、 $\text{t}/(\text{d} \cdot \text{m}^3)$  或  $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 、 $\text{t}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$  等。生产强度指标主要用于比较那些相同反应过程或物理加工过程的设备或装置的优劣。设备中进行的过程速率高，其生产强度就高。

在分析对比催化反应器的生产强度时，通常要看在单位时间内，单位体积催化剂或单位质量催化剂所获得的产品量，亦即催化剂的生产强度，有时也称为时空收率。

### 二、转化率、选择性和收率

化工过程的核心是化学反应，提高反应的转化率、选择性和产率是提高化工过程效率的关键。

#### 1. 转化率

转化率表示参加反应的原料数量占通入反应器原料数量的百分比，它说明原料的转化程度。转化率越大，参加反应的原料越多。

参加反应的原料量 = 通入反应器的原料量 - 未反应的原料量

$$\text{转化率} = \frac{\text{参加反应的原料量}}{\text{通入反应器的原料量}} \times 100\%$$

当通入反应器的原料是新鲜原料时，则计算得到的转化率称为单程转化率。对于有循环和旁路的生产过程，用以衡量过程状况的转化率常常是用总转化率。

人们常常对关键反应物的转化率感兴趣，所谓关键反应物指的是反应物中价值最高的组分，为使其尽可能转化，常使其他反应组分过量。对于不可逆反应，关键组分的转化率最大为100%；对于可逆反应，关键组分的转化率最大为其平衡转化率。

## 2. 选择性

对于复杂反应体系，同时存在着生成目的产物的主反应和生成副产物的许多副反应，只用转化率来衡量是不够的。因为，尽管有的反应体系原料转化率很高，但大多数转变成副产物，目的产物很少，意味着许多原料浪费了。所以需要选择性这个指标来评价反应过程的效率。选择性系指体系中转化成目的产物的某反应物量与参加反应而转化的该反应物总量之比。

$$\text{选择性} = \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料量}}{\text{参加反应所转化掉的原料量}} \times 100\%$$

选择性也可按下式计算

$$\text{选择性} = \frac{\text{实际所得目的产物量}}{\text{按反应掉原料计算应得目的产物理论量}} \times 100\%$$

为增加目的产物的产量及减少原料的消耗定额，选择性越高越好。通常，实际所得目的产物的数量总是达不到理论产量，所以其数值总是小于1的。

**例 1-1** 原料乙烷进料量为 1000kg/h，反应掉乙烷的量为 600kg/h，制得乙烯 340kg/h，求反应的转化率及选择性。

**解** 按反应  $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

$$\text{转化率} = \frac{600}{1000} \times 100\% = 60\%$$

$$\text{目的产物物质的量} = \frac{340}{28} = 12.14 \text{ kmol/h}$$

$$\text{反应掉原料物质的量} = \frac{600}{30} = 20 \text{ kmol/h}$$

$$\text{选择性} = \frac{12.14}{20} \times 100\% = 60.7\%$$

## 3. 收率

收率表示实际所得的产物量与按通入反应器原料计算应得产物理论量的百分比。其值越高，说明反应器生产能力相应越大，能减少未反应原料回收任务，并可减少水、电、汽的消耗。因为实际所得产物量总是达不到理论产量的，所以其数值也总是小于1的。

$$\begin{aligned} \text{收率} &= \frac{\text{实际所得目的产物量}}{\text{按通入反应器反应物计算应得目的产物理论产量}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料量}}{\text{通入反应器的原料量}} \times 100\% \end{aligned}$$

一些反应过程所采用的原料往往是一种复杂的混合物，其中各种物料都有转化成目的产物的可能，而各种物料在反应中转化成目的产品的情况又很难确定。在这种情况下，为了表明反应的效果，常以原料质量为基准来计算收率，称为质量收率。质量收率表示实际获得产品的量占通入反应器原料量的百分比。

$$\text{质量收率} = \frac{\text{实际所得目的产物质量}}{\text{通入反应器的原料质量}} \times 100\%$$

**例 1-2** 计算例 1-1 已知条件的收率和质量收率。

**解** 按反应  $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

$$\text{目的产物物质的量} = \frac{340}{28} = 12.14 \text{ kmol/h}$$

$$\text{收率} = \frac{12.14 \times 30}{1000} \times 100\% = 36.42\%$$

$$\text{质量收率} = \frac{340}{1000} \times 100\% = 34\%$$

当有循环物料时，收率和质量收率又往往以总收率和总质量收率来表示。

$$\text{总收率} = \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料量}}{\text{新鲜原料量}} \times 100\%$$

$$\text{总质量收率} = \frac{\text{实际所得目的产物质量}}{\text{新鲜原料质量}} \times 100\%$$

**例 1-3** 100kg 纯度 100% 的乙烷裂解，单程转化率为 60%，乙烯产量为 46.4kg，分离后将未反应的乙烷全部返回裂解，求乙烯收率、总收率和总质量收率。

**解** 乙烷循环量 = 100 - 60 = 40kg

新鲜原料补充量 = 100 - 40 = 60kg

按反应  $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

$$\text{乙烯收率} = \frac{46.4 \times \frac{30}{28}}{100} \times 100\% = 49.5\%$$

$$\text{乙烯总收率} = \frac{46.4 \times \frac{30}{28}}{60} \times 100\% = 82.8\%$$

$$\text{乙烯总质量收率} = \frac{46.4}{60} \times 100\% = 77.3\%$$

#### 4. 转化率、选择性和收率的关系

转化率、选择性和收率这三个指标中实际只有两个是独立的，因为它们有一个互相依赖的关系，当它们都用摩尔作单位时，则有：

$$\text{收率} = \text{转化率} \times \text{选择性}$$

如例 1-1 求得的转化率为 60%，选择性为 60.7%，则

$$\text{收率} = 60\% \times 60.7\% = 36.42\%$$

与例 1-2 求得的结果完全一致。

转化率、选择性和收率都是反映一个反应系统效果的指标。衡量一个反应系统时不能单就其中一个指标的高低来说明其反应效果的好坏，而应将它们的数值进行综合的考虑。

原料转化率高，说明参加反应的原料数量较多，但说明不了得到产品的多少，也就反映不出反应效果的好坏。如果此时选择性低，大量原料都反应生成了副产物，而实际得到的目的产物并不多，所以反应效果不好。

若选择性越大，说明副反应越少，反应的实际效果越接近理论值，但这并不意味着生产过程就一定经济合理，这时还需要考虑转化率。如果转化率太低，尽管过程的副反应少，但

因参加反应的原料很少，实际所得的目的产品数量也不会太多，此时由于大批未反应原料的循环造成能量消耗和生产费用增加，影响到产品的成本，所以也是不合理的。

对于收率与转化率、选择性的关系，同样不能一味追求收率高，而忽视了转化率和选择性的高低。因为三者有一个互相依赖的关系，其中只有两个指标是独立的。所以，在衡量一个反应系统的效果时只需将其中任意两个指标进行考虑就行了。

## 第三节 催 化 剂

### 一、催化剂的作用

石油化工生产中的反应大多是错综复杂的有机化学反应，其类型多种多样。一些反应在热力学上可行，但反应速度较慢或主副反应竞争激烈，在工业上又具有价值，要使它们成为现实的生产过程，并取得经济效益，工业生产中经常采取的有效办法，就是使用催化剂。选择合理的催化剂，不但能改进工艺流程，降低对设备的要求，缓和操作条件，增加生产能力，而且还可以综合利用资源，回收利用副产物，降低生产成本及改善环境保护等。

所谓催化剂，就是在化学反应中，能改变反应速率而本身在反应前后的量和化学性质均不发生变化的一种物质。该物质的这种作用称为催化作用。凡催化作用是加快反应速率的，称为正催化作用；降低反应速度的，称为负催化作用（或阻化作用）。

催化剂按其物理状态可分为气体催化剂、液体催化剂、固体催化剂。目前，在工业上最广泛利用并取得巨大经济效益的是反应物为气相、催化剂为固相的气—固非均相催化反应过程。据统计，当今 90% 的化学反应中均包含有催化过程，催化剂在化工工艺中占有相当重要的地位，其作用主要体现在以下几方面。

(1) 提高反应速率和选择性。对于反应速率太慢或选择性太低的反应，不具有实用价值，一旦使用催化剂，则可实现工业化，为人类生产出重要的化工产品。例如，近代化学工业的起点——合成氨工业，就是以催化作用为基础建立起来的。近年来合成氨催化剂性能得到不断改善，提高了氨产率，有些催化剂还可以在不降低产率的前提下，将操作压力降低，使吨氨能耗大为降低。

许多有机反应之所以得到化学工业的应用，在很大程度上依赖于开发和采用了具有优良选择性的催化剂。例如乙烯与氧反应，如果不用催化剂，乙烯会完全氧化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，毫无应用价值，当采用了银催化剂后，则促使乙烯选择性地氧化生成环氧乙烷 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )，它可用于制造乙二醇、合成纤维等许多实用产品。

(2) 改进操作条件。采用或改进催化剂可以改变反应温度和操作压力、提高化学加工过程的效率。例如，乙烯聚合反应若以有机过氧化物为引发剂，要在  $200\sim 300^\circ\text{C}$  及  $100\sim 300\text{MPa}$  下进行，采用烷基铝四氯化钛配位化合物催化剂后，反应只需在  $85\sim 100^\circ\text{C}$  及  $2\text{MPa}$  下进行，条件十分温和。

(3) 催化剂有助于开发新的反应过程，发展新的化工技术。工业上一个成功的例子是甲醇羰基合成乙酸的过程。工业乙酸原先是由乙醛氧化法生产，原料价贵，生产成本低。在 20 世纪 60 年代，德国 BASF 公司借助钴配位化合物催化剂，开发出以甲醇和  $\text{CO}$  羰基化合成乙酸的新反应过程和工艺；美国 Monsanto (孟山都) 公司于 20 世纪 70 年代又开发出铑配位催化剂，使该反应的条件更温和，乙酸收率高达 99%，成为当今乙酸的先进工艺。



近年来钛硅分子筛 (TS-1) 的研制成功, 在烃类选择性氧化领域中实现了许多新的环境友好型反应过程。如在 TS-1 催化下环己酮过氧化氢氨氧化直接合成环己酮肟, 简化了己内酰胺合成工艺, 消除了固体废物硫酸铵的生成。又如该催化剂实现了丙烯过氧化氢氧化环氧丙烷的工艺过程, 它没有任何污染物生成, 是一个典型的清洁工艺。

(4) 催化剂在能源开发和消除污染中可发挥重要作用。借助催化剂可从石油、天然气、煤这些自然资源出发生产数量更多、质量更好的二次能源; 一些新能源的开发也需要催化剂, 例如光分解水获取氢能源, 其关键是催化剂; 燃料电池的电极也是由具有催化作用的镍、银等金属细粉附着在多孔陶瓷上做成的。

高选择性催化剂的研制及应用, 从根本上减少了废物的生成量, 是从源头上减少污染的重要措施。对于现有污染物的治理方面, 催化剂也具有举足轻重的地位。例如, 汽车尾气的催化净化, 工业含硫尾气的克劳斯催化法回收硫, 有机废气的催化燃烧, 废水的生物催化净化和光催化分解等。

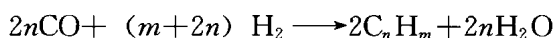
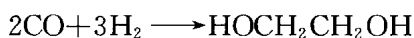
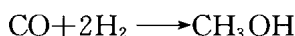
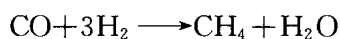
## 二、催化剂的基本特征

催化剂有以下三个基本特征:

(1) 催化剂参与反应, 但反应終了时, 催化剂本身未发生化学性质和数量的变化。因此催化剂在生产过程中可以在较长时间内使用。

(2) 催化剂只能缩短达到化学平衡的时间 (加速作用), 但不能改变平衡。也就是说, 当反应体系的始末状态相同时, 无论有无催化剂存在, 该反应的自由能变化、热效应、平衡常数和平衡转化率均相同。由此特征可知: 催化剂不能使热力学上不可能进行的反应发生; 催化剂是以同样的倍率提高正、逆反应速率的, 能加快正反应速率的催化剂, 也必然能加快逆反应速率。因此, 对于那些受平衡限制的反应体系, 必须在有利于平衡向产物方向移动的条件下来选择和使用催化剂。

(3) 催化剂具有明显的选择性, 特定的催化剂只能催化特定的反应。催化剂的这一特性在有机化学反应领域中起了非常重要的作用, 因为有机反应体系往往同时存在许多反应, 选用合适的催化剂, 可使反应向需要的方向进行。例如 CO 与 H<sub>2</sub> 可能发生以下一些反应:



选用不同的催化剂, 可有选择地使其中某个反应加速, 从而生成不同的目的产物, 当选用镍催化剂时主要生成 CH<sub>4</sub>, 用铜锌催化剂则主要生成 CH<sub>3</sub>OH, 用铈配位化合物催化剂则主要生成 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (乙二醇), 用氧化铁催化剂则主要生成烃类混合物 C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>。

对于副反应在热力学上占优势的复杂体系, 可以选用只加速主反应的催化剂, 则导致主反应在动力学竞争上占优势, 达到抑制副反应的目的。

## 三、催化剂的分类

按催化反应体系的物相均一性分类有均相催化剂和非均相催化剂。

按反应类别分类有氧化、加氢、脱氢、裂化、异构化、烷基化、羰基化、芳构化、水合、聚合、卤化等众多催化剂。