



第一单元 走进化学工业



三维目标

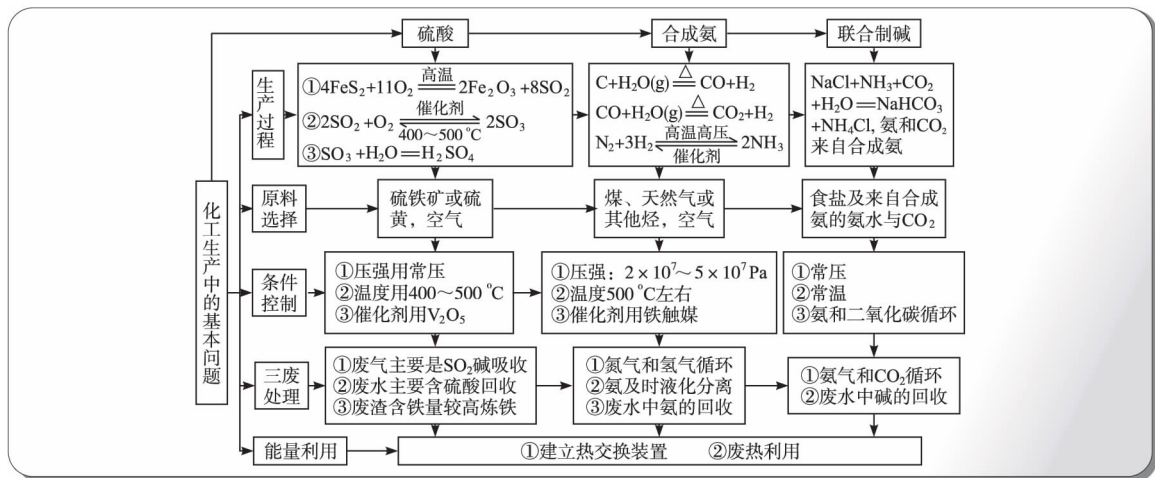
初步了解实验室研究与工业化生产的区别和联系,把握我国化学和化学工业的基本特点,通过了解我国基本化工的生产资源、基本化工产品的主要种类和发展概况,培养科学探究能力和爱国意识。

通过学习硫酸工业、合成氨及纯碱工业等知识,充分体验化学工业生产中存在的基本问题,如生产过程的确定、原料的选择、生产条件的控制、三废处理及环境保护与能量的利用等,养成善于发现问题、分析问题、解决问题的好习惯,培养环境和能源意识的观点。

了解化学与化学工业、科学实验与化学工业生产之间的关系,体验化学是人类进步的关键这一基本规律,增强服务社会、振兴中华的责任感。

了解合成氨及联合制碱的主要原理、原料、重要设备、流程和意义,体验侯德榜等老一辈科学家科学报国的爱国赤诚,增强我们学习化学,为中华民族复兴贡献力量的热诚。

知识网络





课题 1 化工生产过程中的基本问题



知识梳理

1. 化工生产过程中的基本问题

(1) 生产过程: 化工生产以_____为依据, 以_____为基础, 任何生产的完成都要符合_____规律。

如从原料到产品必须遵循元素种类守恒、元素原子个数守恒、氧化还原规律、能量守恒规律、化学_____理论及化学_____理论等。

(2) 原料选择: 综合考虑_____原理、_____选择、原料、能源、工业用水、存贮、运输、预处理、环保等因素。

(3) 条件控制: 根据_____特征(如可逆性、热效应、体积变化等)、_____原理(如能量守恒、质量守恒、化学平衡、化学反应速率)来综合考虑温度、浓度、压强、催化剂的使用及物质的聚集状态等。

(4) 三废处理: 根据生产中的_____、_____及_____的性质决定回收、吸收及无害化处理排放等事宜。

(5) 能量利用: 根据反应的_____、热值、热容决定_____、废热利用方式等。

2. 硫酸的工业生产

(1) 用三句话概括: ① 燃烧硫或硫铁矿制; ② SO_2 在适当的温度和催化剂作用下氧化 SO_3 ; ③ SO_3 与水转成 H_2SO_4 。

(2) 写出三个主要反应:

知识导学

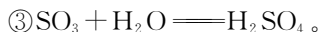
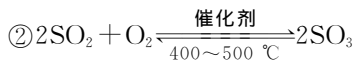
首先要明确化工生产过程中的问题很多, 只有按照系统分析方法将各种问题进行罗列、判断、按主次、先后等关系联系起来, 理出化工生产中真正的基本问题。

其次掌握: (1) 化工生产的依据: 是化学反应原理, 化学反应过程在化工生产中就是生产过程。

(2) 化工生产的龙头要素: 首要即属原料的选择, 收尾则是三废处理, 其中的条件控制是化工生产的主题与关键, 化工生产条件则主要包括温度、压强、催化剂使用、设备(材料与尺寸)。

(3) 能量利用特别是提高能量的利用率, 环境保护作为可持续发展的另一个重要内容也成为化工生产的重点之一。

硫酸的工业生产主要从原料的选择、基本生产原理、反应条件的控制、三废的处理四个方面来掌握。可以总结为八个“三”和一个“五”即“三原料”“三反应”“三设备”“三阶段”、净化“三



(3) 反应分为三个阶段: ① _____; ② 接触氧化; ③ SO_3 吸收。

(4) 三种主要设备: ① _____; ② 接触室; ③ 吸收塔。

(5) 三种主要杂质: ① 矿尘; ② 砷与硒化合物; ③ 水蒸气。

(6) 三种净化方法: ① 除尘; ② 洗涤; ③ 干燥。

(7) 接触氧化的三个适宜条件: ① 压强用 _____ 压; ② 温度用 _____ ~ _____ $^\circ\text{C}$; ③ 催化剂用 V_2O_5 。

(8) 产生的三废: ① 废气主要是 _____; ② 废水主要含 _____; ③ 废渣含铁量较高。

(9) 计算涉及到的三个关系式: ① $\text{FeS}_2 \sim 2\text{SO}_2$; ② $\text{SO}_2 \sim \text{SO}_3$; ③ $\text{SO}_3 \sim \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

疑是难突破

1. 化工生产实际与化学科学实验的关系如何?

剖析: 首先, 化工生产以化学反应原理为依据, 以实验室研究为基础, 任何生产的完成都要符合化学反应规律。所以, 化学科学实验是化工生产的基础和依据, 化工生产离不开化学实验, 任何一个化工生产工艺都要在化学科学实验的基础上再进行小型及中等规模试验, 经过论证和试运行后才能投入实际运行。另一方面, 在科学实验中, 为了探索某个问题或实现某反应, 可以不惜代价进行。而化工生产则需多方考虑综合效益, 既要按要求生产出某种化工产品, 又要得到最大的利润, 还必须注意环境保护的问题。不过现在的化学科学实验也正在向关注经济效益的方向发展, 不过它仍然是一种模式和带有研究目的, 并不能单纯以经济效益来衡量一个化学科学实验的优劣, 更不能以经济效益来考核化学科学实验项目。

2. 制 SO_3 是可逆反应, 条件为何是常压, 而不是

步骤”、生产过程“三原理”(即平衡移动原理、热交换原理、逆流原理)、“三公式”(即原料利用率计算公式、化合物中某元素的损失率计算公式、物质的纯度计算公式)、工业上“三废”。一个“五”即五大污染(废水、废气、废渣、废热、噪声)。对于平衡移动的原理, 要结合 SO_2 在适当的温度和催化剂作用下氧化 SO_3 的具体条件来理解。特别是八个“三”中的具体内容应重点掌握。

疑是难导析

关键明确化学科学实验与化工生产实际是相辅相成的关系。一方面化学科学实验除了基础理论研究外, 大部分实验最终都可能转化为化工生产技术。另一方面化工生产水平的提高也依赖于化学科学实验的进步, 特别是在竞争越来越激烈的今天, 更多的化工生产企业为提升自己的核心竞争力, 将更多的资金和人力等资源投入到化学科学实验中, 以获得更丰厚的生产利润, 取得更为有利的竞争地位。这也是“科学技术是第一生产力”的科学论断在化工生产领域中的一个十分真实的写照。

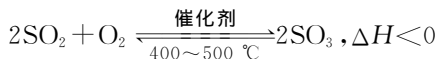
首先单从化学科学实验的角度





高压?

剖析:分析反应



特征有:正反应为体积减小、放热的可逆反应。根据化学反应速率理论看——增大压强可以提高反应速率;再从化学平衡的角度看——高压有利于平衡向右移,即可以增大反应物的转化率,但由于该反应在常压及已有的条件下,转化率已经达到了较高的水平,如果再增大压强,势必要对设备、压力有较高要求,从经济效益看得得不偿失,所以硫酸企业一般都选择常压作为生产条件。

3. 炉气的成分是什么?为什么要净化?如何净化?

剖析:(1)从沸腾炉内出来的气体叫炉气。除 SO_2 、 O_2 、 N_2 外,还含有水蒸气及砷、硒的化合物和矿尘等。

(2)炉气的净化:杂质和矿尘会使催化剂减弱或失去作用,这种现象叫催化剂中毒。因此,炉气在进入接触室之前,必须进行净化。矿尘、水蒸气和氮气除去后,可以节约能源和动力,也有较好的经济效益。

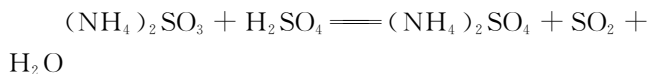
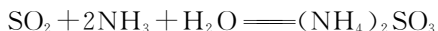
(3)净化分为三步:①除尘,除去矿尘;②洗涤,除去砷、硒化合物;③干燥,除去水蒸气。

4. 化工生产如何兼顾环境保护和综合效益?

剖析:环境保护与企业综合效益并不是对立的,而是可以兼顾的,关键是要综合进行设计和策划,如:

(1)硫酸生产中的废气可用氨气吸收生产的硫酸铵为肥料, SO_2 再送回制硫酸的设备中,作为制硫酸的原料。

原理为:



(2)废液用石灰乳中和,得到的石膏可以用于水泥等工业生产的原料: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(3)废渣用来炼铁或制水泥。

(4)硫酸生产中的每步反应都是放热反应,可用于

看,根据平衡移动的原理,对 SO_2 在适当的温度和催化剂作用下氧化 SO_3 的反应,增大压强既可以增大反应速率,又可以增大反应物转化率,肯定是压强越大越好;其次从化工生产角度考虑还必须权衡增大压强以后它对设备、能源(设备需要使用耐压能力更强的材料,增大加压设备;增大压强需要动力支持)的影响,并比较两套方案的经济效益孰优孰劣,最后才能确定最有利的生产条件作为企业的选择。

关键搞清每个环节有哪些气体参加反应以及可能带进的气体成分。使用硫铁矿作为原料的硫酸厂,其炉气中除未反应彻底的 SO_2 和 O_2 ,还有原料空气带入的大量氮气,原料矿石中带入的杂质如砷、硒的化合物,还可能含有随原料进入的水分蒸发后形成的水蒸气。

从这些气体可能造成的危害和经济效益两个方面考虑要对这些气体进行净化。

从环境保护角度考虑首先是要能够确保化工生产所产生的“三废”能够得到妥善的处理,不会对环境产生不利的影响,从综合利用的角度考虑,变废为宝,做到环境保护和经济效益双丰收,这就是更为有利的选择了。大多数环保工程设计的基本思路一是要确保能够消除污染,在此基础上,再综合考虑原料、能源、“三废”的综合利用,特别是可以做到化害为利,变废为宝的环保工程,则具有更好的社会效益和经济效益,越来越成为环保工程设计的潮流。



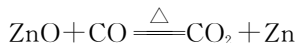
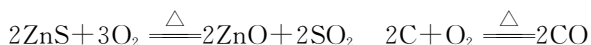
自身生产硫酸中反应物的预热,还可向外界供热,用于发电或锅炉中。

问题探究

问题 1:硫燃烧的主要产物中 SO_2 ,但也有少量的 SO_3 产生,对于后一反应过程,温度的影响大于浓度的影响。若取一定质量的硫在两个容积相同分别装有相同体积的空气和纯氧的密闭容器中完全燃烧,混合气体中 SO_3 的体积分数分别为 a 和 b ,则 a 和 b 的关系如何?

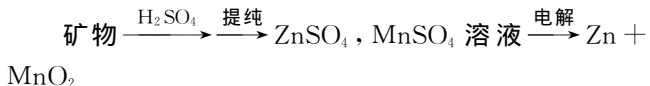
探究:在纯氧燃烧时,因氧气浓度大,反应速率快,单位时间放出热量多,使温度升高,而 SO_2 氧化成 SO_3 的反应是放热反应,平衡向 SO_3 分解的方向移动,使 SO_3 的含量降低,此时温度的影响大于浓度的影响,所以空气中燃烧硫所得的二氧化硫的含量更高一些。综合考虑分析盛有空气的密闭容器的体积分数高一些。

问题 2: MnO_2 和 Zn 是制造干电池的原料。电解法生产 MnO_2 的传统工艺主要流程是:软锰矿(主要成分是 MnO_2)加煤还原焙烧,用硫酸浸出焙烧料,浸出液经净化后电解,在阳极上析出 MnO_2 。热还原法制锌的传统工艺为:闪锌矿(主要成分是 ZnS)高温氧化脱硫再还原得锌。



将所得的粗锌溶于硫酸,再电解硫酸锌溶液可生产纯度为 99.9 的锌。

20 世纪 90 年代生产 MnO_2 和 Zn 的新工艺是通过电解获得 MnO_2 和 Zn 。



试从环境保护和能量消耗的角度,评价 20 世纪 90 年代新工艺与传统工艺相比较有哪些优点。

探究:从本题的信息可知电解 Zn 的传统工艺与 20 世纪 90 年代新工艺主要是反应条件、反应产物不

问题导思

主要根据两个化学反应理论来考虑。化学反应速率理论:增大反应物浓度和升高反应体系温度都有利于加快化学反应速率。

根据化学平衡理论:增大反应物浓度有利于平衡向右移动,而升温平衡则向吸热反应方向移动,在此即为向左移动。

综合温度和反应物浓度对化学反应速率与化学平衡的影响,比较这两个因素温度比浓度的影响程度更大,所以平衡向左移动。

对化工生产工艺进行评价是很复杂的过程,在中学阶段只是从理论上进行一些粗略的分析与讨论,而不触及问题的细节。

首先一个化工生产工艺的优劣可以从以下几个方面进行评价:

(1)科学性:要符合化学反应规律及其他化学规律。

(2)安全性:必须能保证安全生产,易燃易爆等危险品都有相应的安全保证措施。

(3)可行性:设计的化工生产工艺不仅能在实验室顺利完成,也能够在工业生产线上稳定运行。

(4)简约性:化工生产工艺要尽量简约,减少操作步骤和设备,以最小原料消耗和最简的工艺流程完成相同的工艺任务。

其次从环境保护的角度看:传统工艺产生的 SO_2 可污染空气,而高温反应



同,前者的工艺条件是高温,需要消耗大量能源,且有污染环境的 SO_2 产生;新法不需要高温焙烧,节约能源,对环境无热污染,也没有 SO_2 对环境的污染。

典题精讲

【例1】图 1-1 是现今常规的生产发烟硫酸和硫酸的流程简图。试回答:

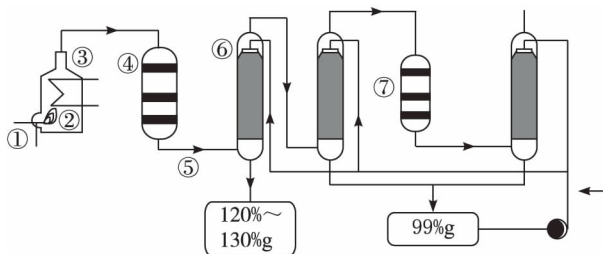


图 1-1

- (1)在①处投入的液态原料是什么?
- (2)在②处发生 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 的不完全燃烧,即先混入少量的干燥空气,然后再在③处于 $700\ ^\circ\text{C}$ 下再发生继续燃烧。为何这种燃烧方式对环境保护是有利的?
- (3)在④处 SO_2 被催化氧化成 SO_3 ,为使 SO_3 的产率高,该处应取等温过程还是绝热过程为宜?
- (4)为何二次催化炉⑦是必需的?
- (5)⑤处的气体混合物主要是 N_2 和 SO_3 ,为什么气体混合物通过吸收塔⑥后不立即通入二次催化炉?

思路解析:先思考一下,在①处投入原料是什么?由于它是一种液态的原料,不可能是硫铁矿,生产硫酸还可以以硫为原料,硫的熔点不是很高,可在加热时形成液体。液态硫的温度较高,与空气混合后反应生成 SO_2 ,如在靠近进口处有大量的空气,会产生大量的 SO_2 ,逸散到空气中,对空气造成污染。 SO_2 的催化氧化过程是一个气体体积减小、放热的可逆反应,升温不利于提高 SO_3 的产率,因此

也不可避免地对周围环境造成热污染。

从能量消耗来看:新工艺不需高温焙烧,同时,一次电解得到两种产物,其综合效益并不是简单的加和关系。

典题导考

绿色通道:了解化工生产的原理,用理论知识解释化工生产的操作过程,同时将环境保护与工业生产问题相联系。

任何复杂的问题解题时总有一个知识基础,离开基本内容去提高只能是建立空中楼阁,因此我们对课本上生产硫酸的流程要熟悉。由于题目所给的原料、设备以及生产过程与课本上介绍的都有很大的不同,必须具备一定的知识迁移能力。

【典题变式1】观察图 1-2,回答以下问题:

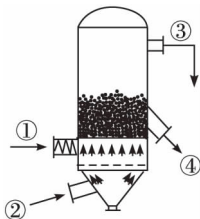


图 1-1-2

- (1)设备的名称是 _____,反应的化学方程式是 _____。
- (2)图中标号处通入或放出的物质是:① _____; ② _____; ③ _____; ④ _____。
- (3)在该设备里,矿石燃烧前要粉



在④处可采用等温过程。可逆反应的特点是转化率不可能达到 100%，二次催化炉⑦是必需的，可将未反应的 SO_2 继续反应氧化，使原料的利用率提高。在吸收塔⑥处中 SO_3 被浓硫酸吸收，由于 SO_3 的浓度大，主要得到 120%~130% 发烟硫酸。一部分未被吸收的 SO_3 进入下一个吸收塔，得到 99% 的硫酸。通过两次吸收后， SO_3 几乎被完全吸收。

答案：(1) 硫磺。(2) 如在靠近进口处有大量的空气，会产生大量的 SO_2 ，逸散到空气中，对空气造成污染。(3) 采用等温过程。(4) 可使原料的利用率提高。(5) 通过两次吸收后， SO_3 几乎被完全吸收。

【例2】接触法制硫酸是先把 SO_2 催化氧化为 SO_3 ，然后用水和浓硫酸吸收得到 SO_3 。某工厂接触室出口气体中含 N_2 、 O_2 、少量 SO_2 和 10% (体积分数) 的 SO_3 。把出口气体送进吸收塔，使 SO_3 转化成 98% (质量分数) 的 H_2SO_4 和发烟 H_2SO_4 [H_2SO_4 和 SO_3 混合物，其中含 20% (质量分数) 的 SO_3]。

(1) 设上述工厂只生产发烟 H_2SO_4 ：

- ① 算出 1 000 m^3 出口气体所需要的水的质量；
- ② 算出每 1 000 m^3 出口气体生产的发烟硫酸的质量。

(2) 设上述工厂只生产 98% 的 H_2SO_4 ：

- ① 算出每 1 000 m^3 出口气体所需要的水的质量；
- ② 算出同时生产的 98% H_2SO_4 的质量。

注：上述气体体积均转化为标准状况下的体积。

(3) 若该工厂同时生产发烟硫酸和 98% 硫酸 (两种产物的质量比 $x = m_1/m_2$, m_1 和 m_2 分别是发烟硫酸和 98% 硫酸的质量)。

导出数学表达式，用来描述每 1 000 m^3 出口气体中所消耗水的质量同上述 x 间的关系。

说明问题(1)和问题(2)中得到的有关数据是否符合你导出的数学表达式。

思路解析：由题目所给数据可先求出 1 000 m^3 出口气体中 SO_3 的物质的量。发烟硫酸可表示为 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$ ，即 $(1+x)\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，已知 SO_3 的

碎成细小矿粒的原因是 _____。

(4) 从设备里放出的气体必须经过 _____、_____ 处理后，才能进入下一个设备，其原因是 _____。

绿色通道：首先弄清发烟硫酸是将 SO_3 溶于浓硫酸中所得的一种化学工业品，它可以视为是浓硫酸与 SO_3 的混合物，它的组成根据浓硫酸与 SO_3 的比例不同也存在着较大的差异。

围绕发烟硫酸这一概念，突出了化工生产和化学知识的应用，在计算中首先把发烟以 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$ ，即 $(1+x)\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 通式表示，熟练掌握计算物质的量的有关计算的基本计算技能和有关守恒法用于化学计算中基本技能的应用即可求解此题。

【典题变式 2】

1. 将三氧化硫溶解在浓硫酸中所得到的混合物称为“发烟硫酸”，通常以三氧化硫的质量分数表示其组成。今将 0.118 5 g 发烟硫酸试样溶于水，用 0.125 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定。用此标准溶液 20 mL 恰好中和，则试样中 SO_3 的质量分数为 ()
A. 15% B. 17%
C. 34% D. 60%

答案：A

2. H_2SO_4 是 SO_3 的水合物，设某种 (90%) 浓硫酸只存在三种水合物形





质量分数是 20%，求出 x ，进而得出结论。第二问与第一问采取的解题步骤相似。第三问可利用第一问和第二问的数据，而且可用前面所得的数据验证关系式是否正确。

解：(1) $1\ 000\ \text{m}^3$ 中含 $n(\text{SO}_3) = \frac{1000 \times 10^3 \times 10\%}{22.4} \approx 4\ 464\ \text{mol}$ ，设此发烟硫酸为

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$ ，其中含 20% 的 SO_3 ，列式计算：

$$\frac{80x}{98+80x} \times 100 = 20\% \quad x = 0.306$$

相应的化学方程式： $1.306\ \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.306\text{SO}_3$

设需用水 M_1 ，生成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.306\text{SO}_3$ M_2

$$\text{由 } \text{SO}_3 \sim \frac{1}{1.306}\text{H}_2\text{O} \sim \frac{1}{1.306}\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.306\text{SO}_3$$

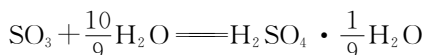
$$4\ 464\ \text{mol} \quad \frac{1}{1.306} \times 4\ 464\ \text{mol} \quad \frac{1}{1.306} \times 4\ 464\ \text{mol}$$

$$M_1 = \frac{1}{1.306} \times 4\ 464\ \text{mol} \times 18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.15 \times 10^4\ \text{g}$$

$$M_2 = \frac{1}{1.306} \times 4\ 464\ \text{mol} \times (98 + 0.306 \times 80)\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.19 \times 10^5\ \text{g}$$

(2) 98% 的 H_2SO_4 中的 H_2SO_4 与 H_2O 的物质的量之比为 $\frac{98\%}{98} : \frac{2\%}{18} = 1 : \frac{1}{9}$ ，因而 98% H_2SO_4

可写成： $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{9}\text{H}_2\text{O}$



设 $1\ 000\ \text{m}^3$ 出口气体需水 m_1 ，生成 98% 的 H_2SO_4 m_2 ，则

$$m_1 = 4\ 464\ \text{mol} \times \frac{10}{9} \times 18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.93 \times 10^4\ \text{g}$$

$$m_2 = 4\ 464 \times (98 + \frac{1}{9} \times 18)\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.46 \times 10^5\ \text{g}$$

$$(3) 6.15 \times 10^4 \times \frac{m_1}{m_1 + m_2}\ \text{g} + 8.93 \times 10^4 \times$$

$$\frac{m_2}{m_1 + m_2}\ \text{g} = 6.15 \times 10^4 \times \frac{x}{x+1}\ \text{g} + 8.93 \times 10^4 \times$$

$$\frac{x}{x+1}\ \text{g}$$

式 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7(2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ，若 $\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量占一半，则 H_2SO_4 和 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 物质的量之比约为 ()

- A. 1 : 1 B. 98 : 168
C. 163 : 191 D. 168 : 191

答案：A

3. 将 SO_3 溶解在浓硫酸中所形成的溶液，由于挥发出的 SO_3 与空气中的水蒸气形成小液滴而发烟，故称为发烟硫酸。通常以 100% 硫酸中含游离 SO_3 的量表示不同浓度的发烟硫酸，发烟硫酸的组成可表示成 $x\text{SO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $(x+y)\text{SO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，现有 1 L 含 SO_3 为 30% (质量分数) 的发烟硫酸 (密度为 $1.95\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 要把它稀释成浓度为 95% 的浓硫酸，加水约多少克？

4. 为方便某些计算，有人将 98% 的浓硫酸表示成下列形式，其中合理的是 ()

- A. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{9}\text{H}_2\text{O}$
B. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
C. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$
D. $\text{SO}_3 \cdot \frac{10}{9}\text{H}_2\text{O}$

答案：AD

5. 固体 A 和 B 都是由两种相同元素组成，在 A、B 中两种原子的个数之比分别为 1 : 1 和 1 : 2。将 A 和 B 在高温下煅烧，产物都是固体 C 和气体 D，由 D 最终可制得酸 E。E 的稀溶液和 A 反应时，生成气体 G 和 F 溶液，G 通入 D 的溶液中有浅黄色的沉淀产生，该沉淀加热时又可转化为 D。根据以上事实回答下列问题。



若全部生成发烟硫酸, $x \rightarrow \infty$, 上式 = 6.15×10^4 g;
 若全部生成 98% 的硫酸, $x = 0$, 上式 = 8.93×10^4 g。

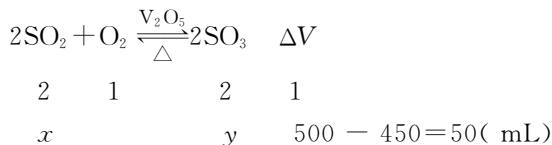
答案: (1) 6.15×10^4 g, 4.19×10^5 g。

(2) 8.93×10^4 g, 4.46×10^5 g。(3) 符合。

【例3】在标准状况下, SO_2 和 O_2 混合气体 500 mL, 通过灼热 V_2O_5 层后, 体积变为 450 mL (恢复到原状况), 将此 450 mL 气体通过 NaOH 溶液后, 溶液增重 0.985 g, 问原混合气体中有 SO_2 多少克?

思路解析: SO_2 与 O_2 的反应是可逆的, 其中 SO_2 的转化率不可能达到 100%。因此, 溶液增重的质量是生成的 SO_3 和剩余的 SO_2 的总质量。从 0.985 g 中减去参加反应的 O_2 的质量, 即混合气体中 SO_2 的质量。

解: 设有 x mL SO_2 参加了反应, 生成了 y mL SO_3



解得: $x = 100$ mL $y = 100$ mL

原混合气体中的 SO_2 总质量为

$$\begin{aligned}
 & 0.985 - \left(\frac{100 \text{ mL}}{1000 \times 22.4 \text{ mL}} \times 80 \text{ g} - \right. \\
 & \left. \frac{100 \text{ mL}}{1000 \times 22.4 \text{ mL}} \times 64 \text{ g} \right) = 0.914 \text{ g}。
 \end{aligned}$$

(1) A 的化学式是 _____; B 的化学式是 _____。

(2) 写出下列反应的化学方程式:

① B 煅烧生成 C 和 D: _____

② G 通入 D 的溶液中: _____

③ 在 F 中滴入溴水: _____

④ A 和 E 反应: _____

答案: (1) FeS FeS_2 (2) ① $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{\quad} 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ② $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \xrightarrow{\quad} 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ ③ $6\text{FeSO}_4 + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{\quad} 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{FeBr}_3$ ④ $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\quad} \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$

绿色通道:关于化学平衡的计算的基本方法是列出“始、转、平”三个量, 然后用“变化量”与化学计量数建立比例关系进行计算。

【典题变式3】硫酸厂为保证正常生产, 每小时需检验一次炉气中 SO_2 的体积分数。方法是使炉气通过含淀粉的 10 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘溶液, 使溶液的蓝色恰好消失, 这时没有发生变化的剩余气体在标准状况下为 101 mL。

(1) 写出反应的化学方程式: _____

(2) 炉气中 SO_2 的体积分数为 _____



即,原混合气体中 SO_2 的质量为 0.914 g。

答:0.914 g。

典题变式答案

【典题变式 1】(1)沸腾炉,方程略 (2)①硫铁矿 ②空气 ③炉气(N_2 、 SO_2 、 O_2 、水蒸气、杂质、如砷硒的化合物和矿尘) ④矿渣 (3)增大矿石与 O_2 的接触面积燃烧充分。
(4)净化、干燥。除去水和有害杂质防止催化剂中毒

【典题变式 2】1. A 2. A 3. 240 g 4. AD

【典题变式 3】(1) $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ (2)10%



我夯基 我达标

- 在硫铁矿煅烧生成二氧化硫的反应中,被氧化的元素是 ()
A. 只有硫元素 B. 只有铁元素
C. 硫元素和铁元素 D. 氧元素
- 下列化工生产与其对应的化工设备不符合的是 ()
A. 制硝酸——接触室 B. 制硫酸——沸腾炉
C. 炼铁——高炉 D. 炼钢——氧气顶吹转炉
- 在用接触法制硫酸的过程中,若将接触室内混和气体突然冷却到 15°C ,有白色晶体析出,此晶体是 ()
A. 硫酸酐 B. 固态氮
C. 亚硫酸酐 D. 硫黄
- 煅烧硫铁矿产生 SO_2 ,为了提高生成 SO_2 的速率,下列措施可行的是 ()
A. 加入催化剂 B. 把块状矿石碾成粉末
C. 向炉内喷入过量空气 D. 降低温度并减少压强
- 在接触法制硫酸工业中,接触室中装有热交换器。采用热交换器的好处是 ()
①充分利用热量,降低能耗 ②促使平衡向正反应方向移动,提高产率 ③减少热量及环境污染 ④提高最终产品的纯度
A. ① B. ①②
C. ①②③ D. ①②③④
- 接触法制硫酸中,进入接触室的气体组成(体积分数)为 SO_2 7%、 O_2 11%、 N_2 82%。在一定



(2) 硫铁矿中硫的质量分数。

我创新 我超越

- 10 硫酸是许多化学工业的原料,其消费量可作为一个国家工业发展水平的一个标志。硫酸工厂厂址的选择是一个复杂的问题,图 1-5 是影响化工厂选址的部分因素。又已知硫酸是一种腐蚀性的液体,不便较多储存,需随产随销。另外,硫酸的运输价格也比较贵,据估算,1 t H_2SO_4 的运价约为同质量硫铁矿的三倍。



图 1-5

据以上信息,分析下列条件:

条件(1)

- ① A 城市郊区有丰富的硫铁矿资源,水源、能源充足,交通方便。
- ② A 城市需要使用硫酸的工业不多,而离它远的 B 城市却是一个消耗硫酸甚多的工业城市。
- ③ A 城市是一个风光秀丽的城市,对环境保护的要求甚高,而且土地价格较贵,土地供应紧张。

条件(2)

- ① C 地是重要的农业区,需消耗大量肥料。
- ② C 地有丰富的磷灰石矿藏,水源、能源充足,土地价格较低,土地供应充足,交通方便。
- ③ 磷肥是由磷灰石[有效成分是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]与 H_2SO_4 作用制得的,制造磷肥需消耗大量硫酸。
- ④ C 地无磷肥厂和硫酸厂,在相邻的 D 在有丰富的硫铁矿资源。

从不同的角度考虑在 A、B、C、D 四城市中,你认为应该建设硫酸厂的城市是哪一个?应该建造磷肥厂的城市是哪一个?为什么?



合作共赢

请你和同学一起组织一次参观活动。

活动主题:参观硫酸厂

目的:了解硫酸厂的设备、生产过程及厂址的选择等。

步骤:

- (1)联系附近的生产厂家。
- (2)说明参观的注意点。
- (3)组织参观。

①听取关于硫酸生产的工业流程、生产发展(包括“三废”治理的革新)及经济、社会效益的报告。

②用参观——提问——讨论的程序,重点了解硫酸生产现场的知识。例如在转化工段,在转化器和热交换器前,请工程师介绍净化工段的炉气(SO_2 、 O_2)经外热交换器预热后进入热交换器,是为了适应铁触媒的起燃温度,保证有较高的转化反应速率,也为了在转化器中进行温度渐低的分段转化,以提高 SO_2 的转化率,并使转化气(SO_3 等)在吸收制酸之前被冷却,保证吸收时有很高的吸收率($\geq 99.9\%$)。

- (4)写出总结报告。

交流讨论:

- (1)该厂的厂址选择与什么有关?
- (2)原料的选择要考虑哪些因素?
- (3)为提高经济效益采取了哪些措施?
- (4)该厂硫酸生产中废气、废液、废渣的来源和治理方法是什么?
- (5)在参观中学到哪些课本上没有学到的知识?

见仁见智

生产硫酸通常可以选择多种原料多种方案。下面是几位同学就制硫酸的方法发表不同的看法,请你查阅相关的资料比较以下说法的优缺点发表将来我国硫酸工业发展趋势的看法。

小强说:硝化法生产硫酸是借助于氮的氧化物使二氧化硫氧化制硫酸,可以在气相中也可以在液相中进行。这为我们条件的选择可以提供多条途径。

小丽说:目前的接触法制硫酸成品酸的浓度高、质量纯,是一种最好的方法。

小明说:生产硫酸最古老的方法是煅烧绿矾,比较简便易行,仍然可用。虽说接触法有它的



优点,但炉气的净化和精制比较复杂。

我的观点: _____。

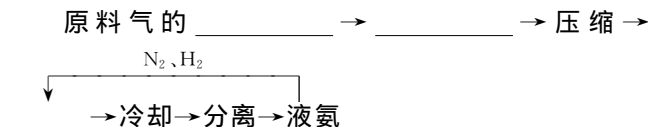
课题2 人工固氮技术——合成氨



知识梳理

1. 合成氨工业简介

(1) 合成氨工业流程



① 原料气的制取

N_2 : 先将空气 _____、_____ 分离出 _____, 或者将空气中的 _____ 与碳作用生成 _____, 除去 _____ 后得 N_2 。

H_2 : 用水和燃料(煤、焦油、石油、天然气等)在高温下制取。用煤和水制 H_2 的主要反应为: _____。

② 制得的 N_2, H_2 需净化, 除杂质, 需用压缩机压缩至高压。

③ 氨的合成: 在适宜条件下, 在合成塔中进行。

④ 氨的分离: 经 _____ 使氨液化, 将 _____ 分离出来, 提高原料的转化率, 并将没有反应完全的 _____ 和 _____ 循环送入合成塔, 使其充分被利用。

(2) 氨的合成

① 主要设备: _____。

② 反应原理: _____。

_____。

知识导学

首先合成氨工业流程根据化学原理, 综合考虑原料的储量、来源、运输、仓储、设备、环境保护、生产成本等诸多要素, 并将多个方案进行系统分析, 方可确定一个成功的生产工艺流程。

其次合成氨工业流程包括从原料的获取开始、原料气净化、压缩、合成、产物分离包括氮气和氢气的循环才是一个完整的工业流程。

注意氮气和氢气合成氨是一个可逆反应, 所以, 如何提高反应物的转化率, 是一个非常重要的问题。一方面根据化学平衡移动的原理, 采用增大氮气浓度, 提高氢气转化率的方法及增大压强、及时分离氨的方法都是为了达到这同一个目的。另一方面反应速率是提高工业生产效率的基本依据, 所以提高反应速率——原料气净化、浓缩、使用催化剂并控制温度使催化剂活性最大, 都可以达到这一目的。



2. 合成氨的适宜条件的选择

选择适宜条件的目的是_____和_____。

因此可依据外界条件对_____和_____规律,选择适宜的反应条件。

(1) 选择适宜条件的依据

合成氨的反应原理:

$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}), \Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这一反应的特点是_____、_____热的_____反应。

(2) 合成氨的适宜条件

①增大_____、_____浓度,及时将生成的_____分离出来。

②温度为_____℃左右。

③压强为_____~_____ Pa。

④_____作催化剂。



1. 怎样理解绿色化学的涵义?

剖析:绿色化学是人类和自然界的动物和谐相处的化学,是对环境更友善的化学。它的目标是研究和寻找能充分利用的无毒害原料,最大限度节约能源,在化工生产各环节都实现净化和无污染的反应途径等。这种绿色意识是人类追求自然完美的一种高级表现。它不把人看成是自然的主宰者,而是看作自然界中的普遍一员,追求的是人对自然的尊重以及人与自然和谐的关系。它和通常讲的“环保意识”不同。通常讲的环保意识带有明显的被动状态。

2. 如何根据化学原理选择化工生产的适宜条件?

剖析:化工生产以化学反应原理为依据,以实验室研究为基础,任何生产的完成都要符合化学反应规律。所以化工生产条件的选择仍然要在化学原理的基础上,结合生产实际及其他相关因素来进行选择。

工业上合成氨,首先从化学原理上讲,既要使反应进行得快,又要使平衡尽可能地向正反应方向移动,以

最终确定一个较好合适的条件需要综合考虑。主要从以下四个方面考虑:温度:500℃左右。从化学速率分析,温度越高越好;从反应平衡分析,温度越低越好。综合考虑以500℃左右为宜,而且此温度下催化剂活性最大。

压强: $2 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7$ Pa。无论从速率还是平衡考虑,压强越大越有利于合成氨。但压强越大,对设备的制造和材料的强度要求越高,以 $2 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7$ Pa为宜。

催化剂:加快反应速率但不影响平衡,提高单位时间氨的产量,目前工业上以铁触媒为催化剂。

浓度:从速率及平衡角度分析,应增大氢气和氮气浓度,降低氨的浓度。



充分认识“绿色化学”的本质是和谐相处,对环境友善,把“绿色化学”和“环保意识”结合起来理解。“绿色化学”是在“环保”的基础上发展起来的意义更为全面的一个新的化学工业理念,它表达了人类主动与自然界友好相处的一个理想,也成了现代化学工业追求的一个目标。

首先明确化工生产根据哪一个化学原理,它是化工生产的基础和依据,所以化工生产条件必须要符合化学反应原理;其次化学规律是众多化学反应都遵循的基本原理,也是我们选择化工生产条件的重要依据,如化学反应速率理论、化学平衡理论等;最后化工生产设备、热力学理



提高氨的产量,其次,不能忽视生产中的动力、材料、设备等因素,只有符合原理又充分考虑生产因素的方案才能取得最佳效益。

3. 工业上如何选择合成氨生产的合适温度?

剖析:根据 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的特点,从化学速率分析,温度越高越好;从反应平衡分析:温度越低越好;催化剂的活性在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时最大。

所以,在合成氨工业中反应温度选择的是 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,选择这一温度并不是为了提高合成氨的产量,因为生成氨的反应是一个放热反应,升温不利于反应向生成氨的方向进行。在这一温度下,合成氨反应的催化剂的活性最大,催化效果最好,因此选择 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件,主要是从提高化学反应速率的角度考虑的,因为这样可以大大提高合成氨的生产效率。

问题探究

问题 1: 工业上如何制取合成氨的原料气?

探究:要生产合成氨,首先要制造含有氮、氢混合气的原料气。用于制造原料气的原料可分为固体原料、液体原料和气体原料三种。

固体原料主要有煤和焦炭。将煤或焦炭放入半水煤气发生炉里,交替通入空气和水蒸气,就可以得到半水煤气。半水煤气的有效成分是 N_2 和 H_2 ,还含有 CO 、 CO_2 和 H_2S 等杂质。半水煤气经净化后,可作合成氨的原料气。

液体原料主要有原油、轻油、重油等。它们可用分子式 C_mH_n 表示。用水蒸气和氧气的混合气体来气化重油,可得到 H_2 和 CO 。

利用重油汽化法制取合成氨原料气,是近代合成氨工业中的一个重要发展。

常用的气体原料有天然气、油田气、炼厂气和焦炉气等四种。在这些气体原料中,天然气用量最大。我国四川省有以天然气为原料的大型合成氨厂。用天然气制合成氨原料气的方法很多,概括起来可分为四大

论、动力学理论及其他的相关因素也都不可忽视,只有将诸多因素进行系统分析,才能最好得出结论。

合成氨反应是一个放热、体积减小的气体可逆反应,这是我们选择合成氨生产温度的基础,低温有利于增大反应物的转化率,但不利于反应速率的提高,而且应该考虑催化剂的活性温度,选择一个催化剂活性温度最高的温度作为生产的条件,否则就需要改变催化剂。

问题导思

首先搞清合成氨的原料气是氮气和氢气,所以合成氨需要提供大量纯净而又价廉的氮气和氢气。

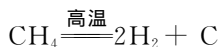
制备氮气主要从空气中。无论从经济观点看,还是从资源分配看,氮气的最大来源肯定是空气,空气的主要成分是氮气和氧气,只要设法将氧气除掉即可,而可以消耗氧气的物质很多,但不可用成本高的物质,最好是其他工生产的废料;而将空气液化后然后利用氮气与氧气的沸点不同也可以得到氮气,而且副产的氧气也可以带来不菲的经济效益。

制备氢气的方法很多,它当然不能指望与氮气一样直接从自资源中获得,所以氢气都需要从其他化工原料中加工才能制得。根据氢气所含的元素我们可以推断制氢气的原料肯定需

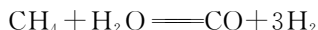


类,即热解法、水蒸气转化法、部分氧化法和综合法。

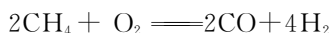
热解法是在没有触媒的情况下,用高温使天然气中的甲烷受热分解而制得氢气的方法:



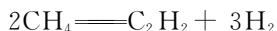
水蒸气转化法是在 700~900 °C 的温度下,使水蒸气和甲烷通过镍触媒而起反应:



部分氧化法是在 950 °C 左右和镍触媒的作用下,使甲烷进行不完全氧化:



综合法是在制取乙炔的同时,副产合成氨原料气。将天然气和氧气同时通入转化炉中,高温下使部分甲烷进行燃烧,放出的热使剩余的天然气受热后分解而生成乙炔和氢气,分离后可得到氢气。



问题 2:如何防止催化剂的中毒?

探究:催化剂的催化能力一般称为催化活性。有人认为,由于催化剂在反应前后的化学性质和质量不变,一旦制成一批催化剂之后,便可以永远使用下去。实际上许多催化剂在使用过程中,其活性从小到大,逐渐达到正常水平,这就是催化剂的成熟期。接着,催化剂活性在一段时间里保持稳定,然后再下降,一直到衰老而不能再使用。活性保持稳定的时间即为催化剂的寿命,其长短因催化剂的制备方法和使用条件而异。

催化剂在稳定活性期间,往往因接触少量的杂质而使活性明显下降甚至被破坏,这种现象称为催化剂的中毒。一般认为是由于催化剂表面的活性中心被杂质占据而引起中毒。中毒分为暂时性中毒和永久性中毒两种。例如,对于合成氨反应中的铁催化剂, O_2 、 CO 、 CO_2 和水蒸气等都能使催化剂中毒。但利用纯净的氢、氮混合气体通过中毒的催化剂时,催化剂的活性又能恢复,因此这种中毒是暂时性中毒。相反,含 P、S、As 的化合物则可使铁催化剂永久性中毒。催化剂中毒后,往往完全失去活性,这时即使再用纯净的氢、氮混合气体处理,活性也很难恢复。催化剂中毒会严重影响生产的正常进行。

工业上为了防止催化剂中毒,一方面要把反应物

要是含氢丰富的物质,水及烃类物质是制氢的首选原料。

氢气则可以从水煤气得到,也可以通过天然气及其他烃分解得到,这要看企业所在地的能源分布情况来定,如果是产煤基地,即用水煤气法;如果是天然气丰富的地区,则以天然气分解或与水蒸气转化得到;如果由其他烃等资源,则还可以有其他方法来得到氢气。

首先从理解催化剂的概念入手来理解催化剂中毒。催化剂是可以加快化学反应速率,而自身的质量不会发生变化的物质,它其实也参加了化学反应,只不过最后又重新还原为原来的物质而已。所以同学千万不要以为催化剂类似于惰性杂质一样没有参加反应。催化剂的主要功能是加快化学反应速率,当它不能使化学反应加速,就是催化剂中毒了。

其次了解催化剂中毒的原因通常是接触了杂质而活性下降或被破坏,或不具备催化剂发挥作用时的条件而影响到催化效率的发挥等诸多情况。

最后针对催化剂中毒的原因,讨论催化剂中毒问题需要对症下药,将杂质除掉或对原料进行净化或提供能发挥催化剂最大效率的条件。

如果能合成原料不能毒化的催化剂,则会使化工生产流程缩短,工艺简化,提高经济效益。

