



普通高等教育“十二五”规划教材

# 石油化工工艺学

封瑞江 时维振 主编



中国石化出版社

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

普通高等教育“十二五”规划教材

# 石油化工工艺学

封瑞江 时维振 主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书从石油化工的基础原料石油和天然气讲起,重点介绍了由此出发的三烯、三苯、乙炔、合成气等基本有机原料的生产,以及由这些基本有机原料为基础原料生产的一系列化工产品的典型化工过程,并对高分子化工、精细化工、绿色化工作了简单介绍,最后以实例的方式介绍了化工过程的物料与热量计算。其内容力求体现加强基础、面向实际、便于自学,可用作化学工程与工艺专业及相关专业的本科教材和从事化工过程的生产、设计、研究及科技人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

石油化工工艺学 / 封瑞江,时维振主编.  
—北京:中国石化出版社,2011.3  
ISBN 978-7-5114-0833-4

I. ①石… II. ①封… ②时… III. ①石油化工—  
工艺学 IV. ①TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 036232 号

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

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

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

E-mail:press@sinopec.com.cn

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 25.25 印张 622 千字

2011 年 4 月第 1 版 2011 年 4 月第 1 次印刷

定价:58.00 元

# 前 言

随着教学内容与教学方法改革的不断深入，石油化工院校的化学工程与工艺专业教学应从转变传统教育思想出发，体现石油化工特色，在拓宽专业范围的同时，增强专业学习的针对性。因此，现有的《基本有机化工工艺学》、《有机合成工艺学》和《化学工艺学》教材已不太适于新形势下的化学工程与工艺专业。为了构筑以乙烯生产工艺为主线的石油化工生产原理与过程知识体系，培养学生的专业素质与能力，提高学生的适应能力，精选课程内容，编写了化学工程与工艺专业的本科教材《石油化工工艺学》。本书内容力求体现加强基础、面向实际、便于自学、引导思维、启发创新的原则，在使学生获得广博的化工工艺知识的同时，培养学生理论联系实际的能力，为其将来从事化工过程的生产、设计、研究和科学管理打下牢固的化工工艺基础。

本书从石油化工的基础原料石油和天然气讲起，重点介绍了由此出发的三烯、三苯、乙炔、合成气等基本有机原料的生产，特别是乙烯的生产过程以及由这些基本有机原料为基础原料生产的一系列化工产品的典型化工过程，为了拓宽学生的知识面，还加入了高分子化工基础、精细化工概论、绿色化工导论等章节作为学生自学内容，最后以实例的方式对化工过程的物料计算与热量计算进行了介绍。本书做到知识面与深度相结合，注重理论联系实际，强调工艺特点。尤其介绍近年来的新工艺、新技术和新方法，指出这些工艺过程的发展趋势。书中重点放在分析和讨论生产工艺、反应原理、影响因素、确定工艺条件的依据、反应设备的结构特点、流程的组织等内容上。同时，对工艺路线、流程的技术经济指标、能量回收利用、副产物的回收利用及废物处理也做了一定的论述。各章均留有思考题，以便学生自学和总结本课程的主要知识点。鉴于本门课程的教学时数有限，只针对性地选择了有代表性的化工工艺过程，其中的一部分工艺过程来自于现场实际。本书可用作化学工程与工艺专业及相关专业的本科教材和从事化工过程的生产、设计、研究及科技人员的参考书。

本书由辽宁石油化工大学编写，全书共分十二章。其中：第一章绪论、第二章石油化工基础知识、第四章烃类热裂解制烯烃、第八章乙炔及其系列产品、第十二章化工过程的物料与热量计算等由封瑞江编写；第三章石油及其加工、第七章碳一化学、第九章高分子化工基础、第十章精细化工概论、第十一章绿

色化工导论等由时维振编写；第五章烯烃系列产品、第六章芳烃转化及芳烃衍生物等由李文深老师编写；王璐璐老师参加了第三章的部分编写工作。

由于编者水平及资料掌握的局限性，书中错误和缺点不可避免，恳请读者批评指正。

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	( 1 )
第一节 石油化工工艺学的研究范畴 .....	( 1 )
第二节 石油化工的特点和发展方向 .....	( 2 )
<b>第二章 石油化工基础知识</b> .....	( 4 )
第一节 化工生产过程及工艺流程 .....	( 4 )
第二节 化工过程的主要技术指标 .....	( 8 )
第三节 反应条件对化学平衡和反应速率的影响 .....	( 14 )
第四节 催化剂的性能及使用 .....	( 17 )
<b>第三章 石油及其加工</b> .....	( 22 )
第一节 石油及其产品的性质 .....	( 22 )
第二节 燃料的使用要求和规格 .....	( 38 )
第三节 原油分类及原油评价 .....	( 45 )
第四节 石油加工过程 .....	( 49 )
<b>第四章 烃类热裂解制烯烃</b> .....	( 104 )
第一节 概述 .....	( 104 )
第二节 热裂解过程的化学变化与基本原理 .....	( 105 )
第三节 烃类热裂解的工艺参数 .....	( 122 )
第四节 裂解设备与工艺 .....	( 128 )
第五节 裂解气的净化 .....	( 140 )
第六节 裂解气的压缩和制冷系统 .....	( 152 )
第七节 裂解气的精馏分离系统 .....	( 159 )
第八节 乙烯工业的发展方向与技术展望 .....	( 176 )
<b>第五章 烯烃系列产品</b> .....	( 181 )
第一节 环氧乙烷 .....	( 182 )
第二节 乙二醇 .....	( 190 )
第三节 氯乙烯 .....	( 196 )
第四节 乙醛 .....	( 206 )
第五节 乙醇 .....	( 213 )
第六节 丙烯腈 .....	( 216 )
第七节 环氧丙烷 .....	( 225 )
第八节 丙三醇 .....	( 233 )
第九节 丙烯酸 .....	( 234 )

<b>第六章 芳烃转化及芳烃衍生物</b> .....	(237)
第一节 概述 .....	(237)
第二节 芳烃转化 .....	(245)
第三节 芳烃衍生物 .....	(266)
<b>第七章 碳一化学</b> .....	(285)
第一节 煤的化学组成和分子结构 .....	(285)
第二节 洁净煤技术 .....	(286)
第三节 合成气的生产 .....	(287)
第四节 合成气的化工利用 .....	(296)
第五节 煤的直接液化 .....	(307)
<b>第八章 乙炔及其系列产品</b> .....	(312)
第一节 乙炔的性质和用途 .....	(312)
第二节 乙炔的主要生产方法 .....	(314)
第三节 乙炔系列产品生产 .....	(319)
<b>第九章 高分子化工基础</b> .....	(333)
第一节 概述 .....	(333)
第二节 聚合原理 .....	(338)
第三节 聚合反应实施方法 .....	(339)
第四节 高分子合成实例 .....	(340)
第五节 功能高分子材料 .....	(345)
<b>第十章 精细化工概论</b> .....	(348)
第一节 概述 .....	(348)
第二节 精细化工产品 .....	(351)
第三节 其他精细化工产品 .....	(353)
第四节 几种新型精细化工中间体开发与应用 .....	(355)
<b>第十一章 绿色化工导论</b> .....	(357)
第一节 概述 .....	(357)
第二节 绿色化工的应用 .....	(358)
第三节 典型绿色化工生产 .....	(361)
<b>第十二章 化工过程的物料与热量计算</b> .....	(367)
第一节 一般过程的物料衡算 .....	(368)
第二节 具有循环过程的物料衡算 .....	(381)
第三节 热量衡算 .....	(386)
<b>参考文献</b> .....	(393)



# 第一章 绪 论

## 第一节 石油化工工艺学的研究范畴

以石油和天然气为原料，通过一系列物理、化学加工过程最终生产出化工产品的工业称做石油化学工业简称石油化工，它属于化学工业的一部分。石油化工工艺学是研究实现这一过程的生产技术、方法、原理、设备、催化剂、工艺流程、能量利用、三废(废气、废液、废渣)处理，解决单元间的匹配、链接、优化操作条件等的一门学科。它包括实现这种转变的全部的物理和化学变化过程，它是实现技术上先进、经济上合理、生产上安全可靠的化工生产工艺的学科。

在早期，人类进行化工生产仅处于感性认识的水平，随着生产规模的发展，各种经验的积累，特别是许多化学定律的发现和各种科学原理的提出，人们从感性认识提升到理性认识的水平，利用这些定律和原理来研究和指导化工生产，从而产生了石油化工工艺学这门学科。

化工工艺具有个别生产的特殊性，即生产不同的化工产品可采用不同的工艺路线，即使生产相同产品时，由于原料路线的不同，也可能要采用不同的化工工艺。尽管如此，石油化工工艺学所涉及的范畴大致是相同的，一般包括原料的选择和预处理，生产方法的选择及方法原理，设备的作用、结构和操作，催化剂的选择和使用，操作条件的影响和确定，流程组织，生产控制，产品和副产物的分离与利用，能量的回收和利用，对不同工艺路线和流程的技术经济评价等问题。

石油化工工艺学与化学工程学都是化学工业的基础学科。前者主要研究以石油和天然气为原料的化工生产工艺，范畴如前所述；后者主要研究化学工业和其他过程工业生产中所进行的化学过程和物理过程的共同规律，它的一个重要任务就是研究有关工程因素对过程和装置的效应，特别是放大中的效应。石油化工工艺学与化学工程相配合，可以解决化工过程开发、装置设计、流程组织、操作原理及方法等方面的问题；此外，解决化工生产实际中的问题也需要这两门学科的理论指导。化学工业的发展促进了这两门学科不断发展和完善，它们反过来能更加促进化学工业迅速发展和提高。

现在化学工业有80%以上都是以石油和天然气为原料，也就是说石油化工工艺学在现在的化学工业中占有举足轻重的地位。掌握了石油化工工艺学的学习方法，在工作实际中，如果遇到其他无机化工工艺，应用此分析方法去学习，也会变得轻松自如。

石油按其加工和用途来划分包括两大分支，一是石油炼制体系，将石油加工成各种燃料油、润滑油、石蜡、沥青等产品；二是石油化工体系，将石油通过分馏、裂解、分离、合成等一系列过程生产各种石油化工产品。

石油化工是一个庞大而复杂的工业部门，其产品举不胜数，要将其描绘清楚，需要一本小百科全书。这里，不妨从石油的加工过程和产品类别这两方面认识一下石油化工概貌，如图1-1所示。



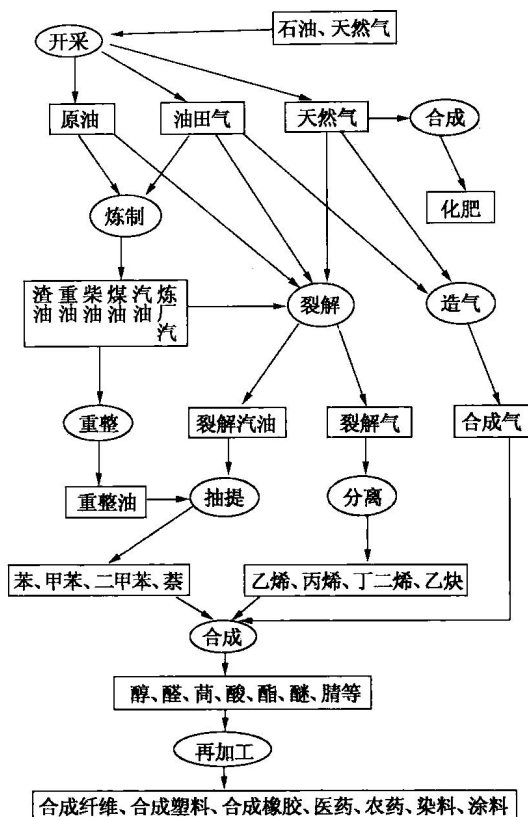


图 1-1 石油化工概貌

石油化工主要包括以下三大生产过程：

(1) 基本有机化工生产过程 以石油和天然气为起始原料，经过炼制、热裂解、分离等步骤制得三烯(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的生产过程。

(2) 有机化工生产过程 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、酚、腈、卤代烃等有机原料的生产过程。

(3) 高分子化工生产过程 在以上基本有机原料和有机原料的基础上，通过各种聚合、缩合步骤制得合成纤维、合成塑料、合成橡胶等最终产品及医药、农药、染料、涂料、香料、胶黏剂等高分子化工产品的生产过程。

石油加工工艺学主要介绍以上三大生产过程，此外，精细石油化工、生物化工、绿色化工等也占有一定比例。

## 第二节 石油化工的特点和发展方向

### 一、石油化工的特点

石油化工具有以下几个特点：

① 原料、生产方法具有灵活性，石油化工的产品具有多样性。

- ② 石油化工向大型化、综合化发展，精细化率也在不断提高。
- ③ 多学科合作、形成生产技术密集的石油化工生产企业。
- ④ 炼油 - 化工一体化(深加工)。
- ⑤ 重视能量合理利用，积极采用节能新工艺和新方法。
- ⑥ 资金密集，投资回收速度快，利润高。
- ⑦ 石油化工生产涉及易燃、易爆、有腐、有毒等问题。

石油化工是每个国家的最重要的支柱产业之一，石油化工产品遍布各行各业，石油化工的发展同时受到各国政府部门的高度重视。

## 二、石油化工的发展方向

随着人类生活和生产的不断发展，也带来了市场竞争激烈、自然资源和能源减少、环境污染日益加剧等问题，化学工业同样面临着这些问题的挑战，要走可持续发展的道路，必须大力发展石油化工，具体体现在以下几方面：

① 面向市场竞争激烈的形势，积极开发高新技术和新产品，缩短新技术、新产品、新工艺工业化的周期，加快产品更新和升级换代的速度。

② 最充分、最彻底地利用现有资源。除了发展大型的综合性生产企业，使原料、产品和副产品得到综合利用外，提倡设计和开发原子经济性反应。

③ 大力发展绿色化工。主要包括采用无毒、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，节能减排，尽量实现零排放；淘汰污染环境和破坏环境生态平衡的产品，开发和生产环境友好产品等。

④ 化工过程尽量向高效、节能和智能化发展。

⑤ 实施废弃物的再生利用工程。

⑥ 大力开发可再生资源。

⑦ 发展低碳经济，开发低碳产品。

⑧ 大力开发天然气的化工利用。

欲将以上几方面付诸实现，需要所有化学家和化学工程师的艰苦努力，也需要多学科、多部门的精诚合作，更需要依赖科学的不断进步和高新技术的发展。

## 思 考 题

- 1-1 何为石油化工？
- 1-2 石油化工的研究范畴？
- 1-3 了解石油化工的重要性。
- 1-4 现代石油化工的有何特点？
- 1-5 现代石油化工发展的方向是什么？

## 第二章 石油化工基础知识

### 第一节 化工生产过程及工艺流程

#### 一、化工生产过程

一个化工生产过程一般包括原料预处理、化学反应和产品分离及精制等三大部分(有的还包括原料储运)。

##### 1. 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,固体需要破碎、过筛,液体需要加热或汽化,有的需要干燥,有些反应物要预先脱除杂质,或配制成一定浓度的溶液。在多数主产过程中,原料预处理本身就很复杂,要用到许多物理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。

##### 2. 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尺寸和技术水平等各种因素对产品的数量和质量有重要影响,是石油化工工艺学研究的重点内容。

(1) 化学反应类型 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、脱基化、分解、水解、水合、偶合、聚合、缩合、酯化、磺化、硝化、卤化、重氮化等反应;若按反应体系中物料的相态分,可分为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,可分为催化反应和非催化反应。

(2) 反应器种类 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、流化床及沸腾床等)、釜式反应器和塔式反应器等;若按操作方式分,有间歇式、连续式和半连续式反应器;若按换热状况分,有等温反应器、绝热反应器和变温反应器;若按换热方式分,有间接换热和直接换热的反应器。

##### 3. 产品的分离和精制

化工生产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,因此,必须对反应后的混合物进行分离、提浓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。在石油化工生产中产品分离、精制、未反应的反应物回收、副产物利用、三废处理等不论是从设备数量上,还是从投资费用上都占有绝大部分比例,其操作好坏,对经济效益起着至关重要的影响。

分离和精制的方法和技术是多种多样的,通常有冷凝、吸附、吸收、冷冻、萃取、闪

蒸、精馏、渗透膜分离、结晶、过滤和干燥等，到目前为止，应用最多、最广泛的是精馏。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。并将分离出来的副产物和三废加以利用或处理。

## 二、化工生产工艺流程

### 1. 工艺流程和流程图

原料需要经过包括物质和能量转换的一系列加工过程，方能转变成所需产品，实施这些转换需要有相应的功能单元来完成，按物料加工顺序将这些功能单元有机地组合起来，则构筑成工艺流程，用图的形式描绘出来就叫做工艺流程图。将原料转变成化工产品的工艺流程称为化工生产工艺流程。工艺流程(图)可描述为将一个过程的主要设备、机泵、控制仪表、工艺管线等按其内在联系结合起来，实现从原料到产品的过程所构成的图。

化工生产中的工艺流程是多姿多彩的，不同产品的生产工艺流程固然不同，同一产品用不同原料来生产，工艺流程也大不相同；有时即使原料相同，产品也相同，若采用的工艺路线或加工方法不同，在流程上也有区别。

在石油化工工艺学教科书中主要采用工艺流程示意图，它简明地反映出由原料到产品过程中各物料的流向和经历的加工步骤，从中可了解每个操作单元或设备的功能以及相互间的关系，掌握能量的传递和利用、副产物和三废的排放及其处理方法等重要工艺和工程知识。

### 2. 化工生产工艺流程的组织

工艺流程的组织或合成是化工过程的开发和设计中最重要、最复杂的环节，也是变数最多、最难掌握的内容，它贯穿着整个设计过程。组织工艺流程需要有化学、物理的理论基础以及工程知识，还要结合生产实践，借鉴前人的经验，同时，要运用推论分析、功能分析、形态分析等方法论来进行化工工艺流程的设计。要设计好一个工艺流程，难度非常大，设计出的工艺流程没有最好，只有更好。本书仅就化工工艺流程的设计方法做简要的介绍，详细内容可阅读化工设计类有关书籍。

(1) 推论分析法 推论分析法是从目标出发，寻找实现此目标的前提，将具有不同功能的单元进行逻辑组合，形成一个具有整体功能的系统。该方法可用“洋葱”模型来表示，见图 2-1 所示。

通常化工过程设计以反应器为核心开始作为洋葱模型的最内层；由反应器产生的未反应的原料、产品、副产品这一混合物需要进一步分离和循环再利用，反应器的设计



图 2-1 化工工艺流程的洋葱模型

决定了分离与再循环系统所涉及要解决的问题，由此紧接反应器设计的就是产物分离与未反应原料的再循环设计，这就构成了洋葱模型的第二层；反应器的设计和分离与再循环设计决定了全过程的冷、热负荷，因此洋葱模型第三层就是换热网络设计；经过热量回收而不能满足的冷、热负荷决定了外部公用工程(水、电、汽等)的选择与设计，这就出现了洋葱模型的第四层；最外层是仪表控制系统设计(主要由仪表控制专业人员完成)。

推论分析法采用的是洋葱模型逻辑结构，整个过程可由图 2-1 洋葱模型图形象地表示出来，只是通常的工艺流程图或教科书中所看到的工艺流程图不含公用工程与仪表控制，只有内三层主工艺所构成的流程图。

(2) 功能分析法 功能分析法是缜密地研究每个单元的基本功能和基本属性, 然后组成几个方案以供选择参考。因为每个功能单元的实施方法和设备型式通常有许多种可供选择, 因而可组织出具有相同整体功能的多种流程方案。

(3) 形态分析法 形态分析法是对每种可供选择的方案进行精确的分析和评价, 择优汰劣, 选择其中最优方案。评价需要有判据, 而判据是针对具体问题来拟定的, 原则上应包括: ①是否满足所要求的技术指标; ②技术资料的完整性和可信度; ③经济指标的先进性; ④环境、安全等。

### 3. 化工生产工艺流程设计

(1) 化工生产工艺流程设计的任务 化工生产工艺流程设计的主要任务包括两个方面, 一是确定生产流程中各个生产过程的具体内容、顺序和组合方式, 完成由原料制得所需产品的目的; 二是绘制工艺流程图, 要求以图解的形式表示。主要描绘出在生产过程中, 当原料经过各个单元操作过程制得产品时, 物料和能量发生的变化及其流向以及采用了哪些化工过程和设备。

为了使设计出来的工艺流程能够实现优质、高产、低消耗和安全, 化工生产工艺流程中应主要解决以下问题。

① 确定整个流程的组成 工艺流程反映了由原料制得产品的全过程, 应确定采用多少生产过程或工序来构成全过程, 确定每个单元过程的具体任务(即物料通过时要发生什么物理变化、化学变化以及能量变化)以及每个生产过程或工序之间是如何连接的; 同时确定出每个过程或工序的组成, 应采用多少设备和由哪些设备来完成这一生产过程, 以及各种设备之间应如何连接, 并明确每台设备的作用和它的主要工艺参数等。

② 确定操作条件 为了使每个过程、每台设备正确地起到预定作用, 应当确定整个生产工序或每台设备的各个不同部位要达到和保持的操作条件。

③ 控制方案的确定 为了正确保持各生产工序和每台设备本身的操作条件及生产过程之间、各设备之间的正确联系, 需要确定正确控制方案, 选用合适的控制仪表。

④ 合理利用原料及能量 计算出整个装置的技术经济指标, 应当合理地确定各个生产过程的效率, 由此得出全装置的总收率, 同时要合理地做好能量回收与综合利用, 降低能耗。据此确定水、电、蒸汽的消耗, 决定公用工程的配套措施。

⑤ 制定“三废”的治理方法 除了产品和副产品外, 对全流程中所出现的“三废”要尽量综合利用, 对于那些暂时无法回收利用的, 则须进行妥善处理。

⑥ 制定安全生产措施 应当对设计出来的化工装置在开车、停车、长期运转以及检修过程中, 可能存在哪些不安全因素进行认真分析, 再遵照国家的各项有关规定, 结合以往的经验教训, 制订出切实可行的安全措施, 例如, 设置安全阀、阻火器和事故储槽等。

⑦ 保温、防腐的设计 这是在工艺流程设计中的最后一项工作, 也是施工安装时最后一道工序。流程中应根据介质的温度、特性和状态以及周围环境状况决定管道和设备是否需要保温和防腐。一般具有下列情况之一的场合均应保温:

- a. 凡设备或管道表面温度超过  $50^{\circ}\text{C}$ , 需要保温减少热损失;
- b. 设备内或输送管道内的介质要求不结晶、不凝结, 需要保冷;
- c. 制冷系统的设备和管道中介质输送时要保冷;

- d. 介质的温度低于周围空气露点温度，要保冷；  
e. 季节变化大，有些常温湿气或液体冬季冻结需要保冷，有些介质在夏季易引起蒸发、汽化需要保温。

保温的任务就是选择合适的保温材料，确定一个经济合理的保温厚度，即最佳经济厚度，同时根据所选保温材料确定保温结构。

设备和管道的防腐处理：化工生产中的物料介质大多数都具有或轻或重的腐蚀性，因此所选用的设备和管道应选用能够抵抗介质侵蚀的耐腐蚀材料，除此之外，还要采用衬里和涂层等防腐措施。

(2) 化工生产工艺流程设计方法与实例 一个优秀的化工工艺流程只有在多种流程方案的比较中才能产生。进行流程方案比较时工程上常用的判据有目的产物收率、原材料单耗、能量单耗、产品成本、工程投资等。此外，也要考虑环保、安全、占地面积等因素。进行化工生产工艺流程方案比较的基本前提是保持原始信息不变。这里应强调指出，过程的操作参数如温度、压力、流速、流量等原始信息，设计者是不能变更的。设计者只能采用各种工程手段和方法，保证实现工艺规定的操作参数。

下面用两个工程实例来阐述流程方案比较这一基本设计方法。

**例 2-1** 用混酸硝化氯苯制备混合硝基氯苯。已知混酸的组成(摩尔分数，下同)为： $\text{HNO}_3$ 47%、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 49%、 $\text{H}_2\text{O}$ 4%，氯苯与混酸中  $\text{HNO}_3$  的摩尔配比为 1:1.1，硝化温度  $80^\circ\text{C}$ ，硝化时间 3h，硝化废酸中含硝酸  $<1.6\%$ ，含混合硝基氯苯为获得混合硝基氯苯量的 1%。试用“方案比较”的方法，确定最适宜的硝化及其后处理工艺流程。

**解：**首先选定氯苯和硝酸的单位消耗作为方案比较的判据，其次在保证原始数据不变的前提下，选取最适宜的工艺流程。

第一方案为硝化-分层方案，其流程如图 2-2 所示。

硝化-分层方案，虽然可以保证在原始数据不变的条件下，生产出合格的混合硝基氯苯，但这一方案存在通过废酸层硝酸和硝基氯苯的流失，造成硝酸和氯苯单位消耗提高的问题。为了克服这一缺点，可以采取第二方案。

第二方案的判据还是硝酸和氯苯的单位消耗，硝化的操作参数同第一方案，只是硝化-分层之后，增加一个萃取罐。第二方案的工艺流程如图 2-3 所示。原料氯苯和废酸同时加入萃取罐中，废酸中残留的硝酸与氯苯在萃取罐中进行硝化反应，生成硝基氯苯，回收了废酸中的硝酸，从而降低了硝酸的单耗。氯苯还能萃取废酸中的残留硝基氯苯，从而降低了氯苯和硝酸的单耗。

由以上两个方案的比较可以看出，第二个方案优于第一方案。

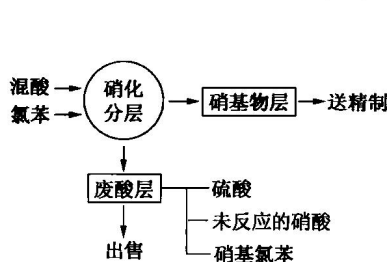


图 2-2 硝化-分层方案

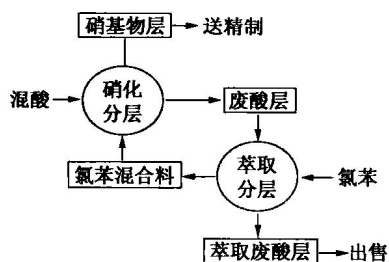


图 2-3 硝化-分层-萃取方案

工业生产中，一个过程往往可以有多种方案来实现，例如液固混合物的分离，可以用离心、沉降、压缩和真空过滤等方法；含湿固体的干燥，可以用气流、滚筒、沸腾等干燥方法，这些也都需要进行方案比较，因地制宜地选择一种最佳工程方案。

### 例 2-2 合成氨工艺中原料气脱硫系统的工艺流程设计。

设计出的工艺流程如图 2-4 所示。半水煤气自气柜用罗茨鼓风机 1 从底部鼓入脱硫塔 2 底部，稀氨水自氨水罐 3 用氨水泵 4-1 从脱硫塔顶部打入，用来吸收半水煤气中的硫化氢。由脱硫塔 2 底部出来的废氨水，经废氨水泵 4-2 打入再生塔 6 的顶部，用鼓风机 5 由再生塔下部向塔内吹进空气使废氨水解吸。解吸出来的硫化氢随空气经塔顶排入大气。由再生塔底部出来的再生氨水由氨水泵 4-1 送往脱硫塔循环使用。脱硫后的半水煤气经除尘塔 7 除尘后，去往下一个压缩工段进行压缩。

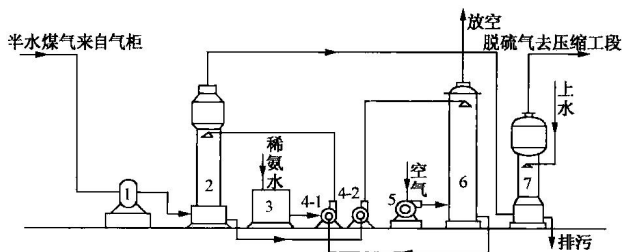


图 2-4 半水煤气脱硫系统工艺流程图

1—罗茨鼓风机；2—脱硫塔；3—氨水罐；4-1、4-2—氨水泵；  
5—空气鼓风机；6—再生塔；7—除尘塔

## 第二节 化工过程的主要技术指标

### 一、生产能力、生产强度和开工因子

#### 1. 生产能力

生产能力是指一个设备、一套装置或一个工厂在单位时间内生产的产品量，或在单位时间内所处理的原料量。其单位为： $\text{kg/h}$  或  $\text{t/d}$  或  $\text{kt/a}$  等。如  $10\text{Mt/a}$  的炼油厂， $1\text{Mt/a}$  的乙烯化工厂，其中  $10\text{Mt}$  指该厂每年的原油加工能力，指原料；而  $1\text{Mt}$  指该厂每年的乙烯生产能力，指产物，这些均指该厂的生产能力。

化工生产过程包括化学反应和能量、质量、动量的传递过程，在许多设备中可能同时进行上述几个过程，需要分析每个过程的影响，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，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。一般装置的实际生产能力低于设计能力。由于技术水平所限，同类设备或装置的设计能力一般不同，使用设计能力大的设备或装置能够降低投资和成本，提高设备的生产率。

#### 2. 生产强度

生产程度是指设备在单位特征几何量上生产能力。即设备单位体积的生产能力，或单位面积的生产能力。其单位为： $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$  或  $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$  等。生产强度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上所获得的产品量，亦即催化剂的生产强度，有时也称为时空收率或空时得率。单位为： $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \text{催化剂})$ 或 $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{kg} \text{催化剂})$ 。

### 3. 有效生产周期

工厂的有效生产周期经常用开工因子来表示，开工因子通常在 0.9 左右，开工因子大意味着停工检修时间短，设备先进可靠，催化剂寿命较长，一般效益好。开工因子可表示为式(2-1)。

$$\text{开工因子} = \text{全年开工生产天数}/365 \quad (2-1)$$

## 二、化学反应的效率指标

### 1. 原子经济性

原子经济性的概念是由美国 Stanford 大学的 B. M. Trost 教授提出的，曾获 1998 年美国“总统绿色化学挑战奖”的学术奖，见式(2-2)。

$$\text{原子经济性 } AE = \frac{\sum_{i=1}^n (P_i M_i)}{\sum_{j=1}^m (F_j M_j)} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中  $P_i$ ——目的产物分子中各类原子数；

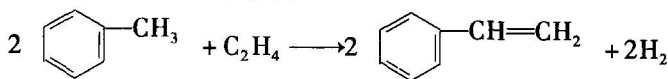
$F_j$ ——反应原料中各类原子数；

$M$ ——相应各类原子的相对质量。

**例 2-3** 制取苯乙烯的方法有甲苯为原料合成苯乙烯和苯直接合成苯乙烯等，试比较以下两种方法的原子经济性。

解：

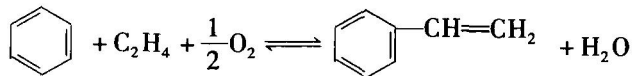
(1) 甲苯为原料合成苯乙烯反应式为：



其原子经济性  $AE_1$  为：

$$\frac{2M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_2}}{2M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} + M_{\text{C}_2\text{H}_4}} \times 100\% = \frac{104 \times 2}{92 \times 2 + 28} \times 100\% = 98\%$$

(2) 苯直接合成苯乙烯反应式为：



其原子经济性  $AE_2$  为：

$$\frac{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_2}}{M_{\text{C}_6\text{H}_6} + \frac{1}{2}M_{\text{O}_2} + M_{\text{C}_2\text{H}_4}} \times 100\% = \frac{104}{78 + 16 + 28} \times 100\% = 85\%$$

由以上计算可以看出，甲苯为原料合成苯乙烯这种合成方法的原子经济性更高一些。

### 2. 环境因子 E

环境因子  $E$  由荷兰化学家 Sheldon 提出，可由式(2-3)表示。

$$E = \text{废物质量} / \text{目标产物质量} \quad (2-3)$$

原子经济性  $AE$  和环境因子  $E$  从本质上反映了其合成工艺是否最大限度地利用了资源, 避免了废物的产生和由此带来的环境污染。

### 三、转化率、选择性和收率

化工总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

转化率是指某一反应物参加反应而转化的数量占该反应物起始量的百分率, 其定义式为:

$$\text{转化率} = (\text{转化掉的原料量} / \text{投入反应器的总原料量}) \times 100\% \quad (2-4)$$

转化率表征原料的转化程度, 反映了反应进度。对于同一反应, 若反应物不只有一个, 可以计算某个反应物组分的转化率, 也可计算原料的总转化率, 不同反应组分的转化率在数值上可能是不同的。对于下面的反应:



反应物  $A$  的转化率

$$= (\text{转化掉 } A \text{ 原料的量} / \text{投入反应器 } A \text{ 的总原料量}) \times 100\% \quad (2-5)$$

反应物  $B$  的转化率

$$= (\text{转化掉 } B \text{ 原料的量} / \text{投入反应器 } B \text{ 的总原料量}) \times 100\% \quad (2-6)$$

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或说希望都反应掉的那个组分, 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。

计算转化率时, 反应物起始量的确定很重要。对于间歇过程, 以反应开始时装入反应器的某反应物量为起始量; 对于连续过程, 一般以反应器进口物料中某反应物的量为起始量。在计算过程中要注意计算公式中分子、分母单位一致, 因为转化率是无量纲的。

在实际生产中, 由于受到平衡转化率或副反应等的影响, 好多反应物都不能一次性全部反应, 都要将其分离再循环反应, 如图 2-5 所示。

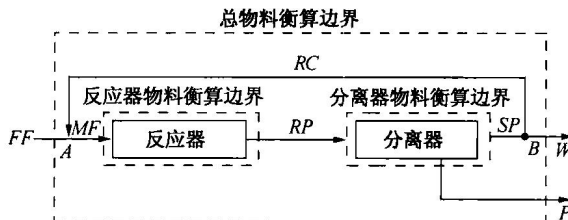


图 2-5 具有循环过程的流程示意图

图中  $FF$  指新鲜进料,  $RC$  指循环进料,  $MF$  指混合进料,  $P$  指产物,  $W$  指排放物,  $RP$  指中间物料,  $A$ 、 $B$  为结点。在稳定状态下, 循环物料总是以不变的组成和数量在反应系统中循环。根据质量守恒定律, 各物料流的关系如下:

$$MF = FF + RC$$