

石油化学 加工过程 理论基础

〔苏联〕P.3.马加利尔著

石油工业出版社

石油化学加工过程理论基础

〔苏联〕P.3.马加利尔 著

徐亦方等译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统地论述了目前公认的、有较充分理论和实验依据的石油化学加工原理,其中较详细地阐述了石油化学加工过程中热转化、烷基化、异构化、催化裂化、催化重整、加氢精制和加氢裂化的化学原理、热力学、反应机理和过程的操作原理,概述了热力学、动力学和催化的基本原理等。

本书适于石油化工厂、炼油厂和有关的科研设计单位的工程技术人员和科研工作者阅读,也适于有关高等院校的师生阅读。

Теоретические Основы Химических Процессов Переработки Нефти

Р.З. МАГАРИЛ

Издательство «Химия» Москва 1976

*

石油化学加工过程理论基础

〔苏联〕Р.З.马加利尔 著

徐亦方等译

*

石油工业出版社出版
(北京安定门外外馆东后街甲36号)

北京通县印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米32开本 12¹/₈印张 277千字 印1—3,400

1982年6月北京第1版 1982年6月北京第1次印刷

书号: 15037·2323 定价: 1.30元

译者前言

接触石油化工工作的同志往往感到有必要了解石油化学过程的基本原理，为此我们将P. 3. 马加利尔著的《石油化学加工过程理论基础》一书译出，供读者学习参考。

原书取材于重要的化学化工期刊、文献，把目前公认的、有较充分理论和实验依据的石油化学加工原理加以系统扼要的阐述，这种类型的书籍现在还不多见，可以说这是本书的一大特色。原书各章之间有相对的独立性，读者可按实际需要选读有关章节。原书的绪论、第一章和第四章分别概述了热力学、动力学和催化原理，可供不同程度的读者参阅，作为阅读其他各章的准备。

本书是我们在假期中赶译出来的，各章译校者：绪论：齐玉龙译；第一章：马祝宁译，徐亦方校；第二章：陈鲁生译，齐玉龙校；第三、七章：徐亦方译；第四章：齐玉龙、李象琰译；第五、六、八章：霍来健译；第九、十一章：李奉孝译；第十章：陈鲁生译。徐亦方同志最后整理了全书译稿。

在翻译过程中，我们对原书明显的错漏之处作了改正，未另加注释；对原书不妥或很可能是错误之处，则加注作了说明。

由于时间仓促、译者水平有限，译文难免有错误缺点，热诚欢迎读者批评指正。

译者

一九八〇年十一月

目 录

绪 论

第一节 化学反应的热力学及其实实现的可能性	(1)
第二节 化学反应动力学原理	(7)
第三节 化学反应动力学与其机理的关系	(32)
参考文献	(32)

第一篇 热加工过程

(34)

第一章 烃类气相热反应的基本理论

(34)

第一节 分子反应	(34)
第二节 分子热分解为自由基	(39)
第三节 双分子形成自由基	(43)
第四节 自由基的反应	(46)
第五节 自由基反应速度之比	(56)
第六节 自由基的活泼性	(59)
第七节 链反应	(62)
第八节 自由基的非链反应	(73)
参考文献	(74)

第二章 气相中烃类的热转化

(75)

第一节 石蜡烃类	(75)
第二节 环烷烃类	(85)
第三节 烯烃类	(89)
第四节 二烯烃和乙炔	(100)
第五节 芳烃类	(105)
第六节 复杂烃类混合物	(109)
第七节 热解碳的生成	(112)

第八节 热解过程操作原理	(122)
第九节 有氢存在时热解的特点	(137)
参考文献	(144)
第三章 液相中烃类的热转化	(145)
第一节 液相热反应的特点	(145)
第二节 石油焦的生成	(152)
第三节 存在液相时石油原料热加工操作原理	(161)
参考文献	(168)
第二篇 催化过程	(169)
第四章 工业催化剂原理	(169)
第一节 概说	(169)
第二节 固体催化剂存在下的气体反应动力学	(175)
第三节 液相存在时固体催化剂上反应的特点	(197)
第四节 由液体催化剂催化的反应动力学	(199)
第五节 酸催化	(201)
参考文献	(219)
第五章 烯烃与异构烷烃的烷基化过程	(222)
第一节 过程的热力学与机理	(222)
第二节 过程控制原理	(227)
参考文献	(239)
第六章 烯烃聚合法获得汽油组分	(240)
第一节 热力学与过程机理	(240)
第二节 过程的操作原理	(245)
参考文献	(252)
第七章 催化裂化	(253)
第一节 过程的机理	(253)
第二节 催化剂	(266)
第三节 过程的操作原理	(278)
参考文献	(290)

第八章 正构烷烃的异构化	(291)
参考文献	(303)
第九章 催化重整	(304)
第一节 过程的化学原理、热力学和反应机理	(304)
第二节 催化剂	(318)
第三节 过程的操作原理	(321)
参考文献	(327)
第十章 加氢精制	(328)
第一节 过程的化学原理、热力学和动力学	(328)
第二节 催化剂	(335)
第三节 过程的操作原理	(336)
参考文献	(341)
第十一章 加氢裂化	(342)
第一节 加氢裂化的化学原理和动力学	(342)
第二节 过程的操作原理	(370)
第三节 芳烃催化加氢脱烷基化	(376)
参考文献	(380)

绪 论

第一节 化学反应的热力学及其实实现的可能性

如果在一定的条件下, 适用理想气体定律的气相反应:



可以进行到平衡, 则此反应可能达到的深度是可以确定的。平衡时,

$$\frac{P_C^c P_D^d \dots\dots}{P_A^a P_B^b \dots\dots} = K_p$$

式中 P_i ——平衡混合物中起始物质与反应产物的分压,

K_p ——反应平衡常数, 它是温度的函数。

当平衡常数的数值很大时, 反应差不多可以进行到完全。当此数值很小时, 反应一般不进行。当平衡常数一定时, 反应可能达到的深度决定于反应的化学计量方程式、各反应物的初始浓度之比和压力(对分子数有变化的反应)。对于某些类型的反应, 表0-1的数据说明了这一点。

在某些情况下, 由表内数据可见, 在平衡常数的数值很低的情况下, 反应也可以进行到很深的程度。当压力和温度恒定时, 对所考察的 reaction 的自由能的变化 ΔG (等压-等温势能) 可以写成以下方程式:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} - \ln \frac{P_A^a P_B^b \dots\dots}{P_C^c P_D^d \dots\dots} \right)$$

式中 P_i ——平衡混合物中的分压；

p_i ——原始混合物中的分压。

如果在原始混合物中初始和最终反应产物的分压等于0.1兆帕，即处于标准状态下，则有

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{p_A^a p_B^b \dots}{p_C^c p_D^d \dots} = -RT \ln K_p$$

式中 ΔG^0 ——标准自由能的变化。

由此：

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

因为，当 $\Delta G^0 < 0$ 时 $\ln K_p > 0$ ，所以，如果随反应进行自由能减少 (ΔG^0 为负值)，当然，反应产物的产率就显著增加。

反应时标准自由能的变化可以写成下式：

$$\Delta G^0 = c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0 + \dots - (a\Delta G_A^0 + b\Delta G_B^0 + \dots)$$

式中 ΔG_i^0 ——由元素生成该物质的标准自由能数值。

物质的自由能与其焓及熵有以下关系：

$$G_T = H_T - TS_T$$

式中 H_T ——在温度 T 时物质的焓；

S_T ——在温度 T 时物质的熵。

因此，反应时标准自由能的变化可按下式确定：

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

式中 ΔH^0 和 ΔS^0 ——由元素生成反应产物和反应物的相应标准焓和熵的差值。这些差值为：

$$\Delta H^0 = cH_C^0 + dH_D^0 + \dots - (aH_A^0 + bH_B^0 + \dots)$$

表0-1 为使反应进行到生成物质B达50%所必需的平衡常数

反 应	化学计量方程式	初 始 浓 度	压力 兆帕 (公斤力/厘米 ²)	K_p
异构化 炔化及烯烃加氢	$A = B$	$[B]_0 = 0$	任意	1.00
	$A + C = B$	$[A]_0 = [C]_0 = 1, [B]_0 = 0$ $[A]_0 = 1, [C]_0 = 10, [B]_0 = 0$ $[A]_0 = 1, [C]_0 = 10, [B]_0 = 0$	0.1(1) 0.1(1) 1.0(10)	3.00 1.11 0.11
加氢裂化	$A + C = B + D$	$[A]_0 = [C]_0 = 1$	任意	1.00
		$[B]_0 = [D]_0 = 0$		
		$[A]_0 = 1, [C]_0 = 10$	任意	0.05
		$[B]_0 = [D]_0 = 0$		
裂化 裂化 芳烃加氢	$A = B + C$ $A = B + C + D$ $A + 3C = B$	$[A]_0 = 1, [B]_0 = [C]_0 = 0$	0.1(1)	0.33
		$[A]_0 = 1, [B]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0$	0.1(1)	0.06
		$[A]_0 = 1, [C]_0 = 3, [B]_0 = 0$	0.1(1)	4.63
			1.0(10)	4.63×10^{-3}
脱氢环化	$A = B + 4C$	$[A]_0 = 1, [B]_0 = [C]_0 = 0$	10.0(100)	4.63×10^{-6}
			0.1(1)	0.20

$$\Delta S^0 = cS_C^0 + dS_D^0 + \dots - (aS_A^0 + bS_B^0 + \dots)$$

式中 ΔH^0 —— 反应热。

有了298K下 ΔH^0 和 ΔS^0 的数据，有了热容 C 与温度的以下关系：

$$C_A^0 = a + bT + cT^2$$

那么，在任意温度下 ΔG^0 的量可按下式计算：

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right)$$

$$\text{式中 } \Delta C_p^0 = cC_C^0 + dC_D^0 + \dots - (aC_A^0 + bC_B^0 + \dots)$$

当没有手册上的数据时，可以采用各种不同的方法来计算物质的热力学性质。从方程式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可以看出，在下列情况下， ΔG 可能为负值：

当 $\Delta H < 0$ 和 $\Delta S > 0$ ，在任意温度下；

当 $\Delta H < 0$ 和 $\Delta S < 0$ ， $T < \Delta H / \Delta S$ ；

当 $\Delta H > 0$ 和 $\Delta S > 0$ ， $T > \Delta H / \Delta S$ 。

通常随着热量的释放出来 ($\Delta H < 0$)，加成反应伴随着熵的减少而进行。对于当 $T < \Delta H / \Delta S$ 时 $\Delta G < 0$ 的那些反应，随着温度升高， ΔG 增加且平衡常数降低。吸热是分解反应的特点，在这种情况下，当 $T > \Delta H / \Delta S$ 时，熵增加 ($\Delta S > 0$) 且 $\Delta G < 0$ ，随着温度升高， ΔG 减少，而平衡常数增大。

将方程式

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G}{RT}$$

代入 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，可得出：

• 4 •

$$K_p = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}$$

此式表明反应平衡常数与温度的关系决定于反应的热效应，亦即反应的热效应越大，温度的影响就越大。平衡常数随温度变化的程度不仅由反应的热效应所决定，而且也由温度来决定，温度越低，在一定的 ΔH 下，温度的变化对平衡常数的影响就越大。

当理想气体定律不适用时（高压，低温），反应平衡时遵守下列关系：

$$K_f = \frac{f_C^c f_D^d \dots}{f_A^a f_B^b \dots}$$

式中 f_i —— 原始物质和反应产物的逸度；

K_f —— 只决定于温度的常数。

气体的逸度与其压力之比 $\gamma = f/P$ 称为活度系数。不同物质的活度系数 γ 是对比温度和对比压力的函数：

$$\gamma = f\left(\frac{P}{P_{\text{临界}}}, \frac{T}{T_{\text{临界}}}\right)$$

因为 $f = P\gamma$ ，所以

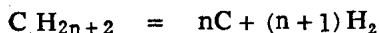
$$\begin{aligned} K_f &= \frac{f_C^c f_D^d \dots}{f_A^a f_B^b \dots} = \frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_A^a P_B^b \dots} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d \dots}{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots} \\ &= K_p K_\gamma \end{aligned}$$

$$\text{式中 } K_\gamma = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d \dots}{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots}$$

为计算高压下的平衡常数，要定出反应 ΔG° 的量，根据它找到在该温度下标准状态时的 K_f ，然后计算活度系数 γ 和 K_γ ，并由方程式 $K_p = K_f/K_\gamma$ 定出在压力 P 时的平衡常数 K_p 。对于液相化学反应也用活度来表示平衡常数。

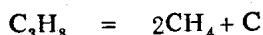
这样，从反应的情况下自由能的变化与平衡常数的关系就可以确定热力学所允许的反应可能达到的深度——热力学上反应实现的可能性。同时必须注意到下列问题。热力学使我们可以确定反应在给定的条件下不能实现(如果 $\Delta G \gg 0$)，但热力学的反应实现可能性还不能表明其是否真可以实现，因为 ΔG 和反应平衡常数与反应速度完全无关。

例如，石蜡烃在 25°C 下分解为元素的反应为：



当 $n \geq 7$ 时，此反应随自由能的减少($\Delta G < 0$)而进行；假如反应会以较快的速度达到平衡，那么在自然界中就不会有庚烷以上的石蜡烃存在了。但是此反应的速度在 25°C 时小得测不出来。

在 800K 时，丙烷的下列反应：



其相应的自由能变化分别为 -127.5 、 -132.1 、 $+18.3$ 和 -27.3 千焦耳/摩尔(-30.45 、 -31.55 、 $+4.36$ 和 -6.51 千卡/摩尔)。前两个反应自由能减少很多，第三个反应自由能增加，且反应可能达到的深度很小：

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 10^{-\frac{4360}{2.303R \times 800}} \approx 0.06$$

最后一个反应的自由能的减少大约比前两个反应小五倍，且平衡常数大约小7个数量级。但在该温度下丙烷热分解时，只有后两个反应进行，不发生析炭的反应。

热力学可能的反应当它以相当的速度进行时才能实现。在一定的温度下，反应速度可以通过引入催化剂而加快。因此，在催化剂(镍)存在下，丙烷分解析出炭的反应在800K下以很大的速度进行。所以，为了实现反应，就要求：

1. 创造保证反应热力学可能性的条件，即处在可以产生反应产物的温度和压力之下；

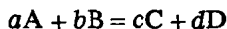
2. 当反应速度很小时，选用催化剂，以保证该反应有必要的速度。

对于任何原始物质，在热力学上有许多不同的反应是可能的。只有在该条件下以最大速度进行的那些反应才能实现。引进加速不同反应的催化剂可以从同样的原始物质得到不同的最终产物。

热反应在大多数情况下乃是仅由于温度的作用而发生的反应，而催化反应常常是由于实现了几个基本步骤的结果，这些步骤综合起来即为反应的机理。原则上讲，使原始物质通过不同的基本步骤转化为最终产物，有许多途径可能实现。实际上，只有那些以最大速度进行的反应机理才能实现。

第二节 化学反应动力学原理

对于任何反应



反应速度与反应的机理无关，而是温度和反应物浓度的某种函数。反应速度通过在单位反应体积中、单位时间内物质数量的变化来度量：

$$\omega = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau}$$

反应速度可以通过任一反应物或反应产物的量的变化来度量,

$$\begin{aligned}\omega &= -\frac{1}{V_a} \cdot \frac{dn_a}{d\tau} = -\frac{1}{V_b} \cdot \frac{dn_b}{d\tau} \\ &= \frac{1}{V_c} \cdot \frac{dn_c}{d\tau} = \frac{1}{V_d} \cdot \frac{dn_d}{d\tau}\end{aligned}$$

当远离平衡, 可以不考虑逆反应时, 反应速度通常可以写成下列方程式:

$$\omega = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

式中 $[A]$ 和 $[B]$ —— 物质 A 和 B 的浓度,

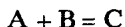
α —— 对物质 A 的反应级数,

β —— 对物质 B 的反应级数,

$(\alpha + \beta)$ —— 反应的总级数,

k —— 反应速度常数, 等于各反应物浓度为 1 时的反应速度, 它是温度的函数。

对于基元反应, 即一步完成的反应, 表示反应速度与反应浓度关系的方程式由反应的化学计量方程式所决定, 因为反应的级数等于其分子数^①。因此, 对基元反应



动力学方程式可写成:

$$\omega = k[A][B]$$

$$\omega = k[A]$$

基元反应可以是一级、二级的, 但三级的非常少见。因为

①这在压力不很低的情况下才是对的——作者注。

一次有三个以上的粒子相碰撞的机会非常少，所以高于三级的基元反应是没有的。对于经过一系列基元反应而进行的复杂反应，反应速度与反应物浓度的关系，根据反应机理的不同，可以用简单的形式表示，也可以表示为复杂的方程式，这与化学计量方程式完全无关。在这种情况下，反应的总级数没有物理意义，可以是各种数值，包括非整数在内。

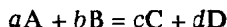
恒容条件下的反应动力学(封闭系统)

当反应体积一定时

$$\omega = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} = \frac{dn/V}{d\tau} = \frac{dC}{d\tau}$$

式中 C ——反应物之一的浓度。

在下列反应中：



设 $[A]_0$, $[B]_0$ 为反应开始时初始物质的浓度, $[A]$, $[B]$ 为反应进行时间 τ 以后, 初始物质的浓度; 则有

$$\frac{[A]_0 - [A]}{a} = \frac{[B]_0 - [B]}{b} = x$$

x 表征反应的深度。

如果产物的初始浓度等于 0, 则

$$\frac{[C]}{c} = \frac{[D]}{d} = x$$

用 x 来表示当时的浓度, 可得

$$[A] = [A]_0 - ax \text{ ①}$$

$$[B] = [B]_0 - bx \text{ ②}$$

①原文误为 $[A] = [A]_0 - x$ ——译者注。

②原文误为 $[B] = [B]_0 - x$ ——译者注。

$$[C] = cx$$

$$[D] = dx$$

如反应速度以下式表示

$$v = k[A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

则代入浓度值后, 可以得到微分方程式:

$$\frac{dx}{d\tau} = k ([A]_0 - ax)^{\alpha} ([B]_0 - bx)^{\beta}$$

其解给出反应物浓度与反应进行时间的关系。在大多数情况下
 $a = b = 1$,

$$\frac{dx}{d\tau} = k ([A]_0 - x)^{\alpha} ([B]_0 - x)^{\beta}$$

若反应物的初始浓度相等, 则

$$\frac{dx}{d\tau} = k ([A]_0 - x)^{(\alpha + \beta)} = k ([A]_0 - x)^n$$

动力学方程式的积分形式由反应级数 n 来定, 当 $n = 0$ (零级反应) 时, $dx/d\tau = k$ 。反应以恒定的速度进行到完全耗尽反应物。当 $\tau = 0$ 时, $x = 0$, 因此 $x = k\tau$ 。

反应深度——对零级反应而言, 反应物消耗掉的份数:

$$y = \frac{x}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} k\tau$$

在其它条件相等时, 提高初始浓度使反应深度降低。当 $n = 1$ 时 (一级反应), 起始条件为 当 $\tau = 0$ 时, $x = 0$, 积分得到下式:

$$x = [A]_0 (1 - e^{-k\tau})$$

$$k\tau = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = -\ln(1 - y)$$