



高职高专“十二五”规划教材

SHIYOU HUAGONG
SHENGCHAN GUOCHENG CAOZUO YU KONGZHI

石油化工 生产过程操作与控制

康明艳 王 蕾 主编

佟妍 副主编
申奕 主 审



化学工业出版社

高职高专“十二五”规划教材

石油化工生产过程操作与控制

康明艳	王 蕾	主 编
	佟 妍	副主编
	申 奕	主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材以石油化工的典型产品乙烯及其系列产品的生产、丙烯及其系列产品的生产为载体,遵循学生的认知规律,以工艺过程的操作顺序展开课程内容,着重培养学生的工艺选择能力、岗位操作能力、质量管理能力和HSE管理能力。教材分为十个项目,项目一介绍石油化工生产过程的组织,项目二为乙烯生产过程操作与控制,项目三~项目五为乙烯的典型下游产品,项目六为丙烯生产过程操作与控制,项目七~项目十为丙烯的典型下游产品。

本教材主要作为高职高专院校石油化工生产技术专业和炼油专业的专业课教学用书,同时也可供有机化工、煤化工、精细化工等相关专业教学使用。

图书在版编目(CIP)数据

石油化工生产过程操作与控制/康明艳,王蕾主编. —北京:化学工业出版社,2012.10
高职高专“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-18540-2

I. ①石… II. ①康…②王… III. ①石油化工-生产过程控制-高等教育-教材 IV. ①TE65

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第231098号

责任编辑:张双进 窦臻

文字编辑:徐雪华

责任校对:边涛

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张13 $\frac{1}{2}$ 字数334千字 2014年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

前 言

教职成[2011]11号文件指出：为了提升专业服务产业发展能力，整体提高高等职业学校办学水平和人才培养质量，提高高等职业教育服务国家经济发展方式转变和现代产业体系建设的能 力，教育部、财政部决定 2011~2012 年实施“支持高等职业学校提升专业服务能 力”项目，重点支持高等职业学校专业建设，提升高等职业教育服务经济社会能 力。石油化工是国家的八大支柱产业之一，天津渤海职业技术学院的石油化工生产技术专业作为国家的特色专业，进行了为期两年的建设工作，本教材为与石油化工生产技术特色专业的专业建设相配套的，关于石油化工工艺操作的教材。

本教材以石油化工的典型产品乙烯及其系列产品的生产、丙烯及其系列产品的生产为载体，遵循学生的认知规律，以工艺过程的操作顺序展开课程内容，着重培养学生的工艺选择、能力、岗位操作能力、质量管理能力和 HSE 管理能力。

教材分为十个项目，项目一介绍石油化工生产过程的组织，重点让学生了解石油化工生产过程的原料、产品、催化剂、工艺流程的组织、产品质量的评价、生产过程 HSE 管理的基本内容，让学生对石油化工生产过程的组织有一个全面了解。项目二为乙烯生产过程操作与控制，分四大部分：乙烯生产的工艺路线选择，让学生了解现有的乙烯生产方法以及各自的优缺点，通过全面评价，学生选择一种最佳的乙烯生产方法；乙烯生产的工艺流程组织，让学生了解一种有代表性的乙烯生产的工艺原理、工艺流程、典型设备和操作条件；乙烯生产过程的操作与控制，让学生学会如何对乙烯生产过程开停车、正常操作和事故处理方法；乙烯生产过程的 HSE 管理，让学生了解乙烯生产的危险源、物质的毒性分析、“三废”处理等。项目三~项目五为乙烯的典型下游产品：氯乙烯、聚氯乙烯和乙二醇的生产过程操作与控制，项目六为丙烯生产过程操作与控制，项目七~项目十为丙烯的典型下游产品：丙烯腈、丁二烯、苯乙烯和苯酚的生产过程操作与控制。项目三~项目十的内容编排与项目二相同。

本教材的每一个项目在内容开始前都提出了知识目标和能力目标，在教材项目主要内容后的知识拓展部分都紧密结合生活实际，让学生能通过项目内容的学习解决和理解实际生活中的问题，增强学生学习的积极性。

本书的项目一、项目三由天津渤海职业技术学院康明艳编写，项目二、项目七、项目八由佟妍和李磊共同编写，项目四由夏君编写，项目五、项目九由王蕾编写，项目六由马永明编写，项目十由魏文静编写，全书由康明艳和王蕾统稿。全书由申奕主审。

在编写本书的过程中，我们参考了大量的文献资料，已列入参考文献中，在此特向文献资料的原作者表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限，在编写的过程中对内容的把握以及取舍还存在不足，不妥之处难免，敬请广大专家和读者不吝指教。

编者

2013 年 6 月

目 录

项目一 石油化工生产过程的组织	1	任务二 乙烯生产的工艺流程组织	26
任务一 认识石油化工生产过程的原料和 产品	1	一、石油烃热裂解生产乙烯的工艺原理 ...	26
一、化学工业的原料和产品	1	二、石油烃热裂解生产乙烯的工艺流程 ...	29
二、石油化工生产过程的原料和产品	2	三、石油烃裂解生产乙烯的典型设备	42
三、石油化工生产的基本概念	2	四、石油烃热裂解生产乙烯的操作条件 ...	46
任务二 石油化工生产过程的工艺流程 组织	3	任务三 乙烯生产过程的操作与控制	50
一、石油化工生产过程的构成	3	一、乙烯生产过程的开车操作	50
二、工艺流程的组织原则与评价方法	4	二、乙烯生产过程的计划停车操作	50
任务三 石油化工生产过程的催化剂选择	5	三、乙烯生产过程的紧急停车操作	52
一、催化剂的基本特征	5	任务四 乙烯生产过程的 HSE 管理	52
二、催化剂的分类	6	一、物质毒性分析	52
三、对催化剂的要求	6	二、装置安全危险性分析	53
四、催化剂的化学组成	6	三、三废的来源及处理方法	53
五、催化剂的物理性质	7	知识拓展	54
六、催化剂的活性与选择性	9	项目三 氯乙烯生产过程操作与控制	56
七、催化剂中毒与再生	10	任务一 氯乙烯生产的工艺路线选择	56
八、催化剂的使用技术	11	一、氯乙烯的性质与应用	56
任务四 石油化工生产过程的开停车操作 ...	12	二、氯乙烯的主要生产方法	57
一、开车前安全检查及准备工作	12	三、氯乙烯生产技术的发展	57
二、泵的通用规则	13	四、氯乙烯生产技术的工艺路线 选择	58
三、事故处理通用规则	13	任务二 乙烯氧氯化法生产氯乙烯的工艺 流程组织	58
四、润滑通用规则	14	一、氯乙烯生产的工艺原理	58
任务五 石油化工生产过程的工艺评价	14	二、氯乙烯生产的工艺流程	60
任务六 石油化工生产过程中的 HSE 管理	15	三、氯乙烯生产的典型设备	65
一、HSE 管理的基本概念	15	四、氯乙烯生产的操作条件	67
二、健康防护	16	任务三 乙烯氧氯化生成氯乙烯的操作 与控制	68
三、安全卫生防护措施	17	一、乙烯氧氯化生成氯乙烯的开车 操作	68
四、环境保护	19	二、乙烯氧氯化生成氯乙烯的正常停车 操作	69
知识拓展	20	三、乙烯氧氯化生成氯乙烯的紧急停车 操作	69
项目二 乙烯生产过程操作与控制	23	任务四 乙烯氧氯化生成氯乙烯的 HSE 管理	69
任务一 乙烯生产的工艺路线选择	23	知识拓展	70
一、乙烯的性质与应用	23		
二、乙烯的主要生产方法	24		
三、乙烯生产技术的发展	25		
四、乙烯生产的工艺路线选择	25		

项目四 聚氯乙烯生产过程操作与控制		
控制	71	
任务一 聚氯乙烯生产的工艺路线选择	71	
一、聚氯乙烯的性质与应用	71	
二、聚氯乙烯的生产方法	72	
三、聚氯乙烯生产技术的发展	74	
四、聚氯乙烯生产的工艺路线选择	76	
任务二 聚氯乙烯生产的工艺流程组织	77	
一、氯乙烯悬浮聚合生产聚氯乙烯的工艺原理	77	
二、氯乙烯悬浮聚合生产聚氯乙烯的工艺流程	79	
三、氯乙烯悬浮聚合生产聚氯乙烯的典型设备	84	
四、氯乙烯悬浮聚合生产聚氯乙烯的操作条件	85	
任务三 聚氯乙烯生产开停车过程控制	88	
一、聚氯乙烯生产正常开车操作	88	
二、聚氯乙烯生产正常停车操作	89	
三、聚氯乙烯生产紧急停车操作	89	
任务四 聚氯乙烯生产的 HSE 管理	90	
一、危险因素分析	90	
二、聚氯乙烯生产过程中的“三废”	91	
知识拓展	91	
项目五 乙二醇生产过程操作与控制	94	
任务一 乙二醇生产的工艺路线选择	94	
一、乙二醇的性质与应用	94	
二、乙二醇的主要生产方法	95	
三、乙二醇工艺的发展趋势	97	
四、乙二醇生产的工艺路线选择	97	
任务二 乙二醇生产的工艺流程组织	97	
一、直接水合法生产乙二醇的工艺原理	97	
二、直接水合法生产乙二醇的工艺流程	98	
三、直接水合法生产乙二醇的典型设备	98	
四、直接水合法生产乙二醇的操作条件	101	
任务三 乙二醇生产的操作控制	102	
一、乙二醇生产的开车操作	102	
二、乙二醇生产的正常停车操作	107	
三、乙二醇生产的紧急停车操作	107	
任务四 乙二醇生产过程的 HSE 管理	108	
一、危险因素分析	108	
二、劳动保护及安全规定	109	
三、“三废”	110	
知识拓展	111	
项目六 丙烯生产过程操作与控制	112	
任务一 丙烯生产的工艺路线选择	112	
一、丙烯的性质与应用	112	
二、丙烯的主要生产方法	113	
三、丙烯生产技术的发展	116	
四、丙烯生产的工艺路线选择	117	
任务二 丙烯生产的工艺流程组织	117	
一、丙烷脱氢制丙烯的工艺原理	117	
二、丙烷脱氢制丙烯的工艺流程	118	
三、丙烷脱氢制丙烯的典型设备	124	
四、丙烷脱氢制丙烯的操作条件	124	
任务三 丙烷脱氢制丙烯生产过程的操作与控制	126	
一、丙烷脱氢制丙烯开车操作	126	
二、丙烷脱氢制丙烯正常停车操作	127	
三、丙烷脱氢制丙烯的紧急停车操作	127	
任务四 丙烷脱氢制丙烯生产过程的 HSE 管理	128	
一、危险因素分析	128	
二、丙烷脱氢制丙烯生产过程中的安全生产防护	128	
知识拓展	129	
项目七 丙烯腈生产过程操作与控制	132	
任务一 丙烯腈生产的工艺路线选择	132	
一、丙烯腈的性质与应用	132	
二、丙烯腈的主要生产方法	133	
三、丙烯腈生产技术的发展	134	
四、丙烯腈生产的工艺路线选择	135	
任务二 丙烯腈生产的工艺流程组织	136	
一、丙烯腈生产的工艺原理	136	
二、氨氧化法生产丙烯腈的工艺流程	137	
三、氨氧化法制备丙烯腈的典型设备	141	
四、氨氧化法生产丙烯腈的操作条件	142	
任务三 氨氧化法生产丙烯腈的操作控制	145	
一、氨氧化法生产丙烯腈的开工操作	145	
二、氨氧化法生产丙烯腈的正常停工操作	145	
三、氨氧化法生产丙烯腈的紧急停工操作	145	
任务四 丙烯腈生产过程的 HSE 管理	146	
一、装置易引起中毒的危险介质分析	146	
二、生产工艺过程安全防护措施	147	
三、正常生产操作中的安全环保规定	148	

四、“三废”处理	149	四、乙苯催化脱氢生产苯乙烯的操作	
知识拓展	151	条件	182
项目八 丁二烯生产过程操作与控制 ...	153	任务三 乙苯催化脱氢生成苯乙烯生产过程的	
任务一 丁二烯生产的工艺路线选择	153	操作与控制	183
一、丁二烯的性质与应用	153	一、乙苯催化脱氢生成苯乙烯的开车	
二、丁二烯的主要生产方法	154	操作	183
三、丁二烯生产技术的进展	157	二、乙苯催化脱氢生成苯乙烯的正常	
四、丁二烯工艺路线的选择	157	停车操作	184
任务二 丁二烯生产的工艺流程组织	158	三、乙苯催化脱氢生成苯乙烯的紧急	
一、丁二烯生产的工艺原理	158	停车操作	184
二、丁二烯生产的工艺流程	159	任务四 乙苯催化脱氢生成苯乙烯生产	
三、丁二烯生产的典型设备	162	过程的 HSE 管理	185
四、丁二烯生产的操作条件	162	一、苯乙烯的安全性	185
任务三 丁二烯生产过程的操作与控制	163	二、苯乙烯对环境的影响	185
一、丁二烯生产过程的开车操作	163	三、苯乙烯应急情况处置方法	185
二、丁二烯生产过程的正常停车操作	164	知识拓展	186
三、丁二烯生产过程的紧急停车操作	164	项目十 苯酚生产过程操作与控制	189
任务四 丁二烯生产过程的 HSE 管理	164	任务一 苯酚生产的工艺路线选择	189
一、丁二烯抽提装置化学品对人体的		一、苯酚和丙酮的性质与应用	189
危害	164	二、苯酚的生产方法	190
二、化学品安全规定	165	三、苯酚生产的工艺技术发展	192
三、丁二烯生产装置泄露处理	165	四、苯酚生产的工艺路线选择	194
四、人身安全与急救及其他物品的特殊		任务二 异丙苯法制备苯酚的工艺流程	
要求	165	组织	194
五、主要设备安全规定	166	一、异丙苯法制备苯酚的工艺原理	194
知识拓展	167	二、异丙苯法制备苯酚的工艺流程	196
项目九 苯乙烯生产过程操作与控制 ...	169	三、异丙苯法制备苯酚的典型设备	199
任务一 苯乙烯生产的工艺路线选择	169	四、异丙苯法制备苯酚的操作条件	200
一、苯乙烯的性质与应用	169	任务三 异丙苯法生产苯酚的操作与	
二、苯乙烯的主要生产方法	170	控制	202
三、苯乙烯生产技术的进展	172	一、异丙苯法生产苯酚的开车操作	202
四、苯乙烯工艺路线的选择	174	二、异丙苯法生产苯酚的正常停车	
任务二 乙苯催化脱氢生产苯乙烯的工艺流程		操作	202
组织	174	三、异丙苯法生产苯酚的紧急停车	
一、乙苯催化脱氢生产苯乙烯的工艺		操作	203
原理	174	任务四 异丙苯法生产过程的 HSE 管理 ...	203
二、乙苯催化脱氢生产苯乙烯的工艺		一、苯酚对环境和人体的危害	203
流程	176	二、苯酚应急处理处置方法	204
三、乙苯催化脱氢生产苯乙烯的典型		知识拓展	205
设备	180	参考文献	209

项目一 石油化工生产过程的组织



知识目标 ▶▶▶

1. 了解石油化工生产过程的原料和产品及其特点。
2. 了解石油化工生产过程的基本概念。
3. 掌握石油化工生产过程进行评价的关键指标的计算方法。
4. 了解石油化工工艺流程的组成、工艺流程中各部分的作用。
5. 了解石油化工工艺所用催化剂的结构、组成、性能评价及使用。
6. 了解石油化工生产过程中开停车操作的基本要求。
7. 了解石油化工生产过程中 HSE 管理的基本内容。



能力目标 ▶▶▶

1. 根据特定的石油化工工艺过程的特点选择适合该工艺的催化剂类型，会对给定的催化剂进行性能评价。
2. 根据石油化工工艺过程中原料、产品以及生产过程的特点，为石油化工工艺过程选择预处理的方法、进行反应过程的影响因素分析、为石油化工工艺选择后处理方案。
3. 根据石油化工生产开停车操作的原则判断某生产车间的开停车操作是否符合操作规范，并对其做出开停车操作方案的修订意见。
4. 能对石油化工生产车间的 HSE 管理进行简单评价。

任务一 认识石油化工生产过程的原料和产品

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工业。

广义的化学加工工业包括加工过程，主要表现为化学反应过程的所有生产部门。由于生产的发展，有的生产过程虽然表现为化学反应过程，但却已独立成为单独的工业部门，如冶金工业、建筑材料工业、造纸工业、制革工业、陶瓷工业和食品工业等。在中国，一种工业往往被狭义理解为某个工业部门所管辖的那部分行业和企业的整体。狭义的化学工业则是指“化学工业部”所管辖的那部分行业和企业的整体。随着行政管理体制的变更，化学工业部所管辖的范围时大时小，那么这样划分是不科学的。一般认为化学工业应介于上述广义和狭义的定义之间。

一、化学工业的原料和产品

如果考虑原料的来源和加工特点，化学工业则可分为石油化工、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，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；乙烯、丙烯等大量石油化学品，都是有机化工原料，也分别是聚乙烯、聚丙烯等聚合物的单体；二氧化钛既是无机盐工业的产品，又是颜料工业的产品；硝酸铵既可用作化肥，也可用作炸药；聚丙烯酰胺既是高分子化工的产品，又是一种油田化学品、水处理剂，后者属于精细化学品等，不胜枚举。这说明化学工业所属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、石油化工生产过程的原料和产品

石油化工是指以石油天然气为原料，生产基本有机化工原料，并进一步合成多种化工产品的工业。其原料来源主要有天然气、炼厂气、液体石油产品或原油。石油产品又称油品，主要包括各种燃料油（汽油、煤油、柴油等）和润滑油以及液化石油气、石油焦炭、石蜡、沥青等。生产这些产品的加工过程常被称为石油炼制，简称炼油。

石油化工产品以炼油过程提供的原料油进一步化学加工获得。生产石油化工产品的第一步是对原料油和气（如丙烷、汽油、柴油等）进行裂解，裂解反应是强烈的吸热反应，因此原料在管式炉（或蓄热炉）中经过 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 甚至 1000°C 以上的高温加热，所得裂解产物通常称为石油化工一级产品，通常称为三烯、三苯、一炔、一萘（乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔和萘）。石油化工的一级产品再经过一系列加工则可得二级产品，如乙醇、丙酮、苯酚等二三十种重要有机原料。生产石油化工产品的第二步是以基本化工原料生产多种有机化工原料（约 200 种）及合成材料（塑料、合成纤维、合成橡胶）。

1920 年开始以丙烯生产异丙醇，这被认为是第一个石油化工产品。20 世纪 50 年代，在裂化技术基础上开发了以制取乙烯为主要目的的烃类水蒸气高温裂解（简称裂解）技术，裂解工艺的发展为发展石油化工提供了大量原料。同时，一些原来以煤为基本原料（通过电石、煤焦油）生产的产品陆续改由石油为基本原料，如氯乙烯等。在 20 世纪 30 年代，高分子合成材料大量问世。按工业生产时间排序为：1931 年为氯丁橡胶和聚氯乙烯，1933 年为高压法聚乙烯，1935 年为丁腈橡胶和聚苯乙烯，1937 年为丁苯橡胶，1939 年为尼龙 66。第二次世界大战后石油化工技术继续快速发展，1950 年开发了腈纶，1953 年开发了涤纶，1957 年开发了聚丙烯。

石油化工生产过程是从石油自然资源出发，经过石油化工过程得到的以碳氢化合物及其衍生物为主的基本有机化工原料，如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇等产品，以这些基本有机化工原料为原料经过各种化学合成过程可以生产出种类繁多、品种各异、用途广泛的有机化工产品，如由乙烯为原料进一步合成生产氯乙烯、环氧乙烷，由丙烯为原料生产丙烯腈等产品。

三、石油化工生产的基本概念

石油化工生产过程是从石油自然资源出发，经过石油化工过程得到的以碳氢化合物及其衍生物为主的基本有机化工原料，然后由这些基本有机化工原料合成为复杂的下游产品的过程。石油化工生产过程是一个复杂的过程，包含多个工艺过程，多个工艺过程相互联系，为了更好地理解石油化工生产过程，首先应该了解石油化工生产的基本概念。

1. 装置或车间

把多种设备、机器和仪表适当组合起来的加工过程称为生产装置。例如，石油烃热裂解装置是由原料油储罐、原料油预热器、裂解炉、急冷换热器、汽包、急冷器、油洗塔、燃料油汽提塔、裂解轻柴油汽提塔、水洗塔、油水分离器等设备，鼓风机、离心泵等机器，热电

偶、孔板流量计、压力计等仪表和自控器适当组合起来的。

2. 工艺流程

原料经化学加工制取产品的过程,是由单元过程和单元操作组合而成的。工艺流程就是按物料加工的先后顺序将这些单元表达出来。如果以方框来表达各单元,则称为流程框图;如果以设备外形或简图表达的流程图则称为工艺(原理)流程图。一般书中主要以这两种图形表达,以简明反映化工产品生产过程中的主要加工步骤,了解各单元设备的作用、物流方向及能量供给情况。而工厂生产装置的流程图需标明物料流动量、副产物及三废排放量、需供给或移出的能量、工艺操作条件、测量及控制仪表、自动控制方法等。

任务二 石油化工生产过程的工艺流程组织

一、石油化工生产过程的构成

1. 石油化工生产过程

石油化工工艺即石油化工技术或石油化学生产技术,指将原料物主要经过化学反应转变为产品的方法和过程,包括实现这一转变的全部措施。

石油化工生产过程一般可概括为三个主要步骤:原料预处理、化学反应和产品分离精制过程。图 1-1 给出了石油化工生产过程的构成。

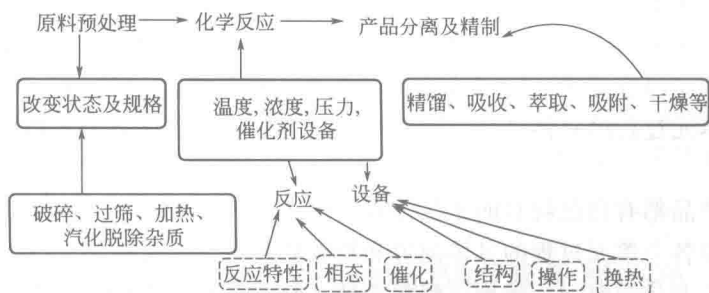


图 1-1 石油化工生产过程的构成

2. 原料预处理

原料预处理过程即为生产准备过程(原料工序),包括反应所需的主要原料、氧化剂、还原剂、溶剂、水等各种辅助原料的储存、净化、干燥以及配制等。为了使原料符合进行化学反应所要求的状态和规格,根据具体情况,不同的原料需要进行破碎、过筛、加热、汽化或脱出杂质等多种不同的预处理。

3. 化学反应

化学反应即反应过程,为全流程的核心。经过预处理的原料,在一定的温度、压力等条件下进行反应,以达到所要求的反应转化率和收率。反应类型是多样的,可以是氧化、还原、复分解、磺化、异构化、聚合等。通过化学反应来获得目的产物或其混合物。以反应过程为主,还要附设必要的加热、冷却、反应产物输送以及反应控制等。影响反应效果的主要为反应特性、相态、催化剂以及反应设备的结构、操作与换热。因此,化学反应过程涉及催化剂的准备过程,包括反应使用的催化剂和各种助剂的制备、溶解、储存、调制等。

4. 产品精制过程

产品精制过程包括产物的分离、未反应物料的回收,以及目的产物的后加工过程。

分离过程不仅指将反应生成的产物从反应系统分离出来,进行精制、提纯,得到目的产品的过程。还包括将未反应的原料、溶剂以及随反应物带出的催化剂、副反应产物等分离出来的过程。尽可能实现原料、溶剂等物料的循环使用。分离精制的方法很多,常用的有冷凝、吸收、吸附、冷冻、蒸馏、精馏、萃取、膜分离、结晶、过滤和干燥等。对于不同生产过程,可采用不同的分离精制方法。

回收过程是对反应过程生成的副产物,或一些少量的未反应原料、溶剂,以及催化剂等物料都应设有必要的精制处理以回收使用,因此要设置一系列分离、提纯操作,如精馏、吸收等。

后加工过程的目的是将分离过程获得的目的产物按成品质量要求进行必要的加工制作,以及储存和包装出厂的过程。

在石油化工生产过程中,为回收能量而设的过程(如废热利用)、为稳定生产而设的过程(如缓冲、稳压、中间储存)、为治理“三废”而设的过程(如废气焚烧)以及产品储运过程等。这些虽然属于辅助过程,但也不可忽视。

化工过程通常包括多步反应转化过程,因此除了起始原料和最终产品外,尚有多种中间产物生成,原料和产品也可能是多个。因此化工过程虽然是上述步骤相互交替,但是以化学反应为中心,将反应与分离有机地组织起来。

二、工艺流程的组织原则与评价方法

1. 石油化工生产的工艺流程

石油化工生产工艺流程指由若干个单元过程(反应过程和分离过程、动量和热量的传递过程等)按一定顺序组合起来,完成从原料变成为目的产品的生产过程。石油化工工艺流程的组织是确定各单元过程的具体内容、顺序和组合方式,并以工艺流程图解的形式表示出整个生产过程。

每一个化工产品都有自己特有的工艺流程。即便是同一种产品,由于选定的工艺路线不同,则工艺流程中各个单元过程的具体内容和相关联的方式也可能不同。此外,工艺流程的组成也与其实施工业化的时间、地点、资源条件、技术条件等有密切关系。但是,如果对一般化工产品的工艺流程进行分析、比较之后,发现组成整个流程的各个单元过程或工序所起的作用有共同之处,即组成流程的各个单元的基本功能具有一定的规律性。

2. 石油化工工艺流程评价的目的

对化工工艺流程进行评价的目的是根据工艺流程的组织原则来衡量被考察的化工生产过程是否达到最佳效果。对新设计的工艺流程,可以通过评价,不断改进,不断完善,使之成为一个优化组合的流程;对于既有的化工产品工艺流程,通过评价可以清楚该工艺流程有哪些特点,存在哪些不合理或可以改进的地方,与国内外相似工艺过程相比,又有哪些技术值得借鉴等,由此确立改进工艺流程的措施和方案,使其得到不断优化。

3. 石油化工生产的工艺流程评价的原则

在化工生产中评价工艺流程的标准不仅是技术上先进、经济上合理、安全上可靠,而且还应是符合国情、切实可行的。因此,评价和组织工艺流程时应遵循以下原则。

(1) 物料及能量的充分利用原则

① 尽量提高原料的转化率和主反应的选择性。为了达到此目的,应采用先进的技术、合理的单元操作、安全可靠的设备,选用最适宜的工艺条件和高效催化剂。

② 充分利用原料。对未转化的原料应采用分离、回收等措施循环使用以提高总转化率。

副反应物也应当加工成副产品。对采用的溶剂、助剂等也应建立回收系统,减少废物的产生和排放。对废气、废液(包括废水)、废渣等应考虑综合利用,以免造成环境污染。

③ 认真研究换热流程及换热方案,最大限度地回收热量。尽可能采用交叉换热、逆流换热等优化的换热方案,注意安排好换热顺序,提高传热效率。

④ 注意设备位置的相对高低,充分利用位能输送物料。如高压设备的物料可自动进入低压设备,减压设备可以靠负压自动抽进物料,高位槽与加压设备的顶部设置平衡管可有利于进料等。

(2) 工艺流程的连续化和自动化原则 对大批量生产的产品,工艺流程宜采用连续操作,且设备大型化和仪表自动化控制,以提高产品产量,降低生产成本和计算机控制;对精细化工产品以及小批量、多品种产品的生产,工艺流程应有一定的灵活性、多功能性,以便于改变产量和更换产品的品种。

(3) 对易燃易爆因素采取安全措施原则 对一些因原料组成或反应特性等因素而存在的易燃、易爆等危险性,在组织流程时要采取必要的安全措施。可在设备结构上或适当的管路上考虑安装防爆装置,增设阻火器、保安氮气等。另外,工艺条件也要做相应的严格规定,安装自动报警系统及联锁装置以确保安全生产。

(4) 合理的单元操作及设备布置原则 要正确选择合适的单元操作。确定每一个单元操作中的流程方案及所需设备的形式,合理安排各单元操作与设备的先后顺序。要考虑全流程的操作弹性和各个设备的利用率,并通过调查研究和生产实践来确定弹性的适宜幅度,尽可能使各台设备的生产能力相匹配,以免造成浪费。

根据上述工艺流程的组织原则,就可以对某一工艺流程进行综合评价。主要内容是根据实际情况讨论该流程有哪些地方采用了先进的技术并确认其合理性;论证流程中有哪些物料和热量充分利用的措施及其可行性;工艺上确保安全生产的条件等流程具有的特点。此外,也可同时说明因条件所限还存在有待改进的问题。

任务三 石油化工生产过程的催化剂选择

现代石油化工生产已广泛使用催化剂,在石油化工过程中,催化过程占94%以上,这一比例还在不断增长。采用催化方法生产,可以大幅度降低生产成本,提高产品质量,同时还能合成用其他方法不能制得的产品。石油化工许多重要产品的技术突破都与催化技术的发展有关。没有现代催化科学的发展和催化剂的广泛应用,就没有现代的石油化工。

一、催化剂的基本特征

催化剂是加入到反应中使化学反应速率明显加快,但在反应前后数量和化学性质不变的物质。催化剂的作用在于它与反应物生成不稳定中间化合物,改变了反应途径,活化能得以降低,从而加快反应速率。一般将能明显降低反应速率的物质称为负催化剂或阻化剂,而工业上用得最多的是加快反应速率的催化剂。催化剂有以下三个基本特征。

① 催化剂参与了反应,但在反应终了时,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(即加速作用),但不能改变平衡。即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。因此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

率同时提高正、逆反应速率的，能加速正反应速率的催化剂，必然也能加速逆反应速率。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石油化工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。对于副反应在热力学上占优势的复杂体系，可选用只加速主反应的催化剂，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。

二、催化剂的分类

按催化反应体系的物相均一性可将催化剂分为均相催化剂和非均相催化剂。

均相催化剂是指催化剂与其催化的反应物处于同一种物态（固态、液态或者气态）。例如，反应物是气体，催化剂也是一种气体。四氧化二氮是一种惰性气体，被用来作为麻醉剂。然而，当它与氯气和日光发生反应时，就会分解成氮气和氧气。这时，氯气就是一种均相催化剂，它把本来很稳定的四氧化二氮分解成了组成元素。

多相催化剂是指催化剂与其所催化的反应物处于不同的状态。例如，生产人造黄油时，通过固态镍催化剂，能够把不饱和的植物油和氢气两种物料转变成饱和的脂肪。固态镍是一种多相催化剂，被它催化的反应物则是液态（植物油）和气态（氢气）。

按反应机理可将催化剂分为氧化还原型催化剂、酸碱催化剂等。

按使用条件下的物态可将催化剂分为金属催化剂、金属氧化物催化剂、硫化催化剂、酸催化剂、碱催化剂、配合物催化剂和生物催化剂等。

催化剂有的是单一化合物，有的是配合物或混合物，在石油化工中应用较为广泛的是多相固体催化剂。

三、对催化剂的要求

为了在生产中能更多地得到目的产物、减少副产物、提高产品质量，并具有合适的工艺操作条件，要求催化剂必须具备以下特性。

- ① 具有良好的活性，特别是在低温下的活性；
- ② 对反应过程，具有良好的选择性，尽量减少或不发生不需要的副反应；
- ③ 具有良好的耐热性和抗毒性；
- ④ 具有一定的使用寿命；
- ⑤ 具有较高的机械强度，能够经受开停车和检修时物料的冲击；
- ⑥ 制造催化剂所需要的原材料价格便宜，并容易获得。

催化剂要达到上述要求，首先取决于催化剂的化学和物理性能，制备过程中，也必须采用合适的工艺条件和操作方法。

四、催化剂的化学组成

催化剂一般都由活性组分、助催化剂与载体等三部分组成。金属、金属氧化物、硫化物、羰基化物、氯化物、硼化物以及盐类，都可用作催化剂原料。适用的催化剂常常包括一种以上金属或者盐类。

1. 活性组分（主催化组分）

活性组分指的是对一定化学反应具有催化活性的主要物质，一般称为该催化剂的活性组分或活性物质。例如，加氢用的镍催化剂，其中镍为活性组分。

2. 助催化剂

助催化剂是催化剂中的少量物质,这种物质本身没有催化性能,但能提高活性组分的活性、选择性、稳定性和抗毒能力,一般称为助催化剂(又称添加剂)。例如,脱氢催化剂,其中的 CaO 、 MgO 或 ZnO 就是助催化剂。

在镍催化剂中加入 Al_2O_3 和 MgO 可以提高加氢活性。但当加入钡、钙、铁的氧化物时,则对苯加氢的活性下降。单独的铜对甲醇的合成无活性,但当它与氧化锌、氧化铬组合时,就成为合成甲醇的良好助催化剂。在催化裂化中,单独使用 SiO_2 或 Al_2O_3 催化剂时,汽油的生成率较低,如果两者混合作催化剂时,则汽油的生成率可提高。

3. 载体

载体是把催化剂活性组分和其他物质载于其上的物质。载体是催化剂的支架,又叫催化活性物质的分散剂。它是催化剂组分中含量最多,也是催化剂不可缺少的组成部分。载体能提高催化剂的机械强度和热传导性,增大催化剂的活性、稳定性和选择性,降低催化剂成本。特别是对于贵金属催化剂,对降低成本作用更为显著。

石油化工所用的催化剂,多数属于固体载体催化剂。最常用的载体有 Al_2O_3 、 SiO_2 、分子筛、硅藻土以及各种黏土等。载体有的是微粒子,是比表面积大的细孔物质;有的是粗粒子,是比表面积小的物质。根据构成粒子的状况,可大致分为微粒载体、粗载体和支持物三种。在工业生产中由于反应器形式不同,所以载体具有各种形状和大小。

五、催化剂的物理性质

催化剂的物理性质,如机械强度、形状、直径、密度、比表面、孔容积、孔隙率等都是十分重要的。它不仅影响催化剂的使用寿命,而且还与催化剂的催化活性密切相关,所以一个好的催化剂,也应该同时具有良好的物理性质。

1. 催化剂的机械强度

催化剂的机械强度是催化剂的一个重要性质。随着石油化工工艺过程的发展,对催化剂的机械强度提出了更高的要求。如果在使用过程中,催化剂的机械强度不好,催化剂将破碎或粉化,结果导致催化剂床层压降增加,催化效能也会随之下降。

催化剂的机械强度大小与组成催化剂的物质性质、制备催化剂的方法、催化剂的机械强度、催化剂使用时的升温快慢、还原和操作条件以及气流组成等因素有关。

2. 催化剂的比表面积

当以 1g 催化剂为标准,计算其表面积时,称为催化剂的比表面积,以符号 S_0 表示,单位为 m^2/g 。催化剂的比表面积可用下式计算。

$$S_0 = \frac{V_m N_A \sigma}{22.4 \times 1000 W}$$

式中 V_m ——单分子层覆盖所需气体的体积(单分子层饱和吸附量), mL;

N_A ——阿伏伽德罗常数, 6.023×10^{23} ;

W ——催化剂的样品质量, g;

σ ——吸附分子的截面积, m^2 。

不同的催化剂具有不同的比表面积,用不同的制备方法制备同一种催化剂,其比表面积也相差很大。催化剂比表面积的大小与催化剂的活性有关,通常是比表面积越大活性越高,但不成正比例关系,因此催化剂的比表面积只是作为表示各种处理对催化剂总表面积改变程度的一个参数。

3. 催化剂的孔容积

为了比较催化剂的孔容积,用单位质量催化剂所具有的孔体积来表示。通常以每克催化剂中颗粒内部微孔所占据的体积作为孔容积,以符号 V_s 表示,单位为 mL/g 。

催化剂的孔容积实际上是催化剂内部许多微孔容积的总和。各种催化剂均具有不同的孔容积。测定催化剂的孔容积,是为了帮助人们选定合适的孔结构,以便提高催化反应速率。

4. 催化剂的形状和粒度

在石油化工生产中,所用的固体催化剂有各种不同的形状,常用的有环状、球状、条状、片状、粒状、柱状和不规则形状等。催化剂的形状取决于催化剂的操作条件和反应器类型。例如,烃类蒸汽转化反应是将催化剂装在直径为 10cm 左右、高 9m 左右的管式反应器中,为了减少床层的阻力降,将催化剂制成环状有利。当反应为内扩散控制的气-固相催化反应时,一般将催化剂制成小圆柱状或小球状。

催化剂粒度大小的选择,一般由催化反应的特征与反应器的结构以及催化剂的原料来决定。例如,固定床反应器常用柱状或球状等直径在 4mm 以上的颗粒,流化床反应器常用 $3\sim 4\text{mm}$ 或更大粒径的球状催化剂,沸腾床常用直径为 $20\sim 150\mu\text{m}$ 或更大的微球颗粒催化剂,悬浮床常用直径为 $1\sim 2\text{mm}$ 的球形颗粒。总之,选择何种粒度的催化剂,既要考虑反应的特征,又要从工业生产实际出发。

5. 催化剂的密度

表示催化剂密度的方式有三种,即堆积密度、假密度与真密度。

(1) 堆积密度 堆积密度指单位堆积体积内催化剂的质量,用符号 ρ_0 表示,计算公式为 $\rho_0 = m/V_{\text{堆}}$,单位为 kg/L 。堆积体积是指催化剂本身的颗粒体积(包括颗粒内的气孔)以及颗粒间的空隙。催化剂的堆积密度通常都是指催化剂活化还原前的堆积密度。催化剂堆积密度的大小与催化剂的颗粒形状、大小、粒度分布和装填方式有关。

工业生产中常用的测定方法是用一定容器按自由落体方式,放入 1L 催化剂,然后称量催化剂质量,经计算即得其堆积密度。

(2) 假密度 取 1L 催化剂,将对催化剂不浸润的液体(如汞)注入催化剂颗粒间的空隙,由注入的不浸润液体的体积,即可算出催化剂空隙的体积。 1L 催化剂的质量除以催化剂空隙的体积,则为该催化剂的假密度,用符号 ρ_ϕ 表示。

$$\rho_\phi = \frac{m}{V_{\text{堆}} - V_{\text{隙}}}$$

测定催化剂假密度的目的是计算催化剂的孔容积和孔隙率。

(3) 真实密度 将催化剂(1L)颗粒之间的空隙及颗粒内部的微孔,用某种气体(如氮)或液体(如苯)充满,用 1L 减去所充满的气体或液体的体积,即为催化剂的真实体积。以此体积除以质量,即为真密度,以符号 ρ_t 表示,单位为 kg/L 。

$$\rho_t = \frac{m}{V_{\text{真}}}$$

6. 催化剂的孔隙率

催化剂的孔隙率是指在催化剂颗粒之间没有空隙,一定体积催化剂内所有孔体积的百分数,以符号 θ 表示。

$$\theta = \frac{\frac{1}{\rho_\phi} - \frac{1}{\rho_t}}{\frac{1}{\rho_\phi}}$$

7. 催化剂的寿命

催化剂从开始使用到经过再生也不能恢复其活性的时间，即为催化剂寿命。每种催化剂都有其随时间而变化的活性曲线（生命曲线），通常分成熟期、不变活性期、衰退期等三个阶段，如图 1-2 所示。

（1）成熟期（诱导期） 一般情况下，催化剂开始使用时，其活性都会有所升高，这种现象可以看成是活性过程的延续。到一定时间即可达到稳定的活性，即催化剂成熟了，这一时期一般并不太长，如图 1-2 中线段 I 所示。

（2）不变活性期（稳定期） 只要遵循最合适的操作条件，催化剂活性在一段时间内基本上稳定，即催化反应将按着基本不变的速率进行。催化剂的不变活性期是比较长的，催化剂的寿命就是指这一时期，如图 1-2 中线段 II 所示。催化剂不变活性期的长短与使用催化剂的种类有关，可以从很短的几分钟到几年，催化剂的不变活性期越长越好。催化剂的寿命既决定于催化剂本身的特性（抗毒性、耐热性等），又取决于操作条件，要求在运转操作中选择最适宜的操作条件。

（3）衰退期 催化剂随着使用时间的增长，催化剂的活性将逐渐下降，即开始衰老。当催化剂的活性降低到不能再使用时，必须再生使其活化。如果再生无效，就要更换新的催化剂，如图 1-2 中线段 III 所示。

不同的催化剂，对于这三个时期，无论其性质和时间长短都是各不相同的。催化剂的寿命愈长，生产运转周期愈长，它的使用价值就愈大。但是，对催化剂寿命的要求不是绝对的，如长直链烷烃脱氢的铂催化剂，在活性极高状态下，寿命只有 40 天。对容易再生或回收的催化剂，与其长时期在低活性下操作，不如在短时间内高活性下操作，这样从经济角度来衡量是合理的。

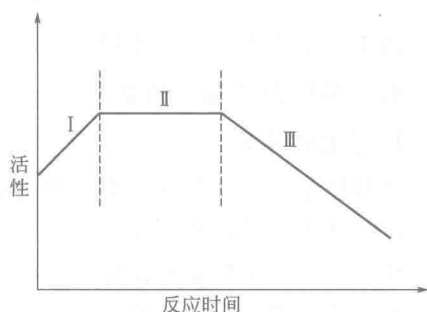


图 1-2 催化剂的活性曲线

I—成熟期；II—不变活性期；III—衰退期

六、催化剂的活性与选择性

1. 活性

催化剂的活性是衡量催化剂催化效能的标准，根据使用的目的不同，催化剂活性的表示方法也不一样。活性的表示方法可一般分为两类：一类是在工业上衡量催化剂生产能力的大小；另一类是供实验室筛选催化活性物质或进行理论研究。

工业催化剂的活性，通常是以单位质量催化剂在一定条件下，在单位时间内所得的生成物质量来表示，其单位为 $\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 。工业催化剂的活性，也可用在一定条件下（温度、压力、反应物浓度、空速等）反应物转化的百分数（转化率）表示活性的高低。转化率越高，表示催化剂的活性越大。

$$\text{转化率} = \frac{\text{转化了的反应物的物质的量}}{\text{通过催化剂床层反应物的物质的量}} \times 100\%$$

2. 选择性

当化学反应在理论上可能有几个反应方向（如平行反应）时，通常催化剂在一定条件下，只对某一个反应方向起加速作用，这种性能称为催化剂的选择性。

催化剂的选择性通常以转化为目的产物的原料对参加反应原料的摩尔分数（S）表示，

如下式所示。

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料物质的量}}{\text{通过催化剂层转化的物质的量}} \times 100\%$$

由于在工业生产过程中除主反应外，常伴有副反应，因此选择性总是小于100%。

七、催化剂中毒与再生

1. 催化剂中毒

在使用过程中，催化剂的活性与选择性可能由于外来微量物质（如硫化物）的存在而下降，这种现象叫做催化剂中毒，外来的微量物质叫做催化剂毒物。催化剂毒物主要来自原料及气体介质，毒物可能在催化剂制备过程中混入，也可能来自其他方面的污染。

催化剂中毒可分为可逆中毒和不可逆中毒两类。当毒物在催化剂活性表面上以弱作用力吸附时，可用简单的方法使催化活性恢复，这类中毒叫做可逆中毒，或叫暂时中毒。当毒物与表面结合很强、不能用一般方法将毒物除去时，这类中毒叫做不可逆中毒，或叫永久中毒。

在工业生产中，预防催化剂中毒和使已中毒的催化剂恢复活性是人们十分关注的问题。

在一个新型催化剂投入工业生产以前，需给出毒物的种类和允许的最高浓度。对于可逆中毒的催化剂，通常可以用氢气、空气或水蒸气再生。当反应产物在催化剂表面沉淀时，可造成催化剂活性下降，这对于催化剂的活性表面来说只是一种简单的物理覆盖，并不破坏活性表面的结构，因此只要将沉淀物烧掉，就可以使催化剂活性再生。

2. 催化剂再生

催化剂再生是指催化剂在生产运行中，暂时中毒而失去大部分活性时，可采用适当的方法（如燃烧或分解）和工艺操作条件进行处理，使催化剂恢复或接近原来的活性。工业上常用的再生方法有如下几种。

（1）蒸汽处理 如镍基催化剂处理积炭时，用蒸汽吹洗催化剂床层，可使所有的积炭全部转化为氢和二氧化碳。因此，工业上常用加大原料中的蒸汽含量，对清除积炭、脱除硫化物等均可收到较好的效果。

（2）空气处理 当炭或烃类化合物吸附在催化剂表面，并将催化剂的微孔结构堵塞时，可通入空气进行燃烧，使催化剂表面上的炭及其焦油状化合物与氧反应。例如，原油加氢脱硫，当铁铜催化制表面吸附一定量的炭或焦油状物时，活性显著下降。采用通入空气的办法，可将吸附物烧尽，恢复催化剂活性。

（3）氢或不含毒物的还原性气体处理 当原料气体中含氧或氧化物浓度过高时，催化剂受到毒害，通入氢气、氮气，催化剂即可获得再生。用加氢办法，也是除去催化剂中含焦油状物质的一个有效途径。

（4）酸或碱溶液处理 加氢用的骨架镍催化剂中毒后，通常采用酸或碱溶液恢复活性。

催化剂的再生操作可以在固定床、流化床或移动床内进行，再生操作取决于许多因素。

当催化剂的活性下降比较慢，例如能允许数月或一年后再生时，可采用固定床再生。对于反应周期短、需要进行频繁再生的催化剂，最好采用移动床或流化床连续再生，如石油馏分流化床催化裂化催化剂的再生。移动床或流化床再生需要两个反应器，设备投资较高，操作也较复杂，然而这种方法能使催化剂始终保持着新鲜的表面，为催化剂充分发挥催化效能提供了条件。