



高等学校规划教材

石油化工工艺学

SHIYOU HUAGONG GONGYIXUE

邹长军 主编



化学工业出版社



高等学校规划教材

石油化工工艺学

SHIYOU HUAGONG GONGYIXUE

邹长军 主编



化学工业出版社

·北京·

本书首先从原油形成、开采和炼制等化工上游加工过程开始进行简要介绍，然后采用产业链方式，按照原料碳数从小到大顺序逐一阐述。突出 C₁~C₆ 及重芳烃典型产品生产工艺。此外，还对石油化工车间管理、绿色化学工艺等内容进行了介绍。

本书突出石油天然气特色，可作为石油化工类高等院校化学工程与工艺专业教材，也可作为化学和相关专业的化学工艺课程教材，并可供从事化工生产、管理和设计的工程技术人员阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

石油化工工艺学/邹长军主编.

出版社, 2010.10

高等学校规划教材

ISBN 978-7-122-09339-4

I. 石… II. 邹… III. 石油化工-工艺学-高等学校-教材 IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 160581 号

责任编辑: 徐雅妮

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 边涛

装帧设计: 史利平

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: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 455 千字 2010 年 10 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: 29.80 元

版权所有 违者必究

前 言

随着石油炼制装置的大型化发展，目前新建和扩建的石化项目几乎都是“炼化—化工一体化”。石油化工产品的应用已经深入到国防、国民经济和人民生活等各个领域。尤其在发展中国家，石油化工产品的需求正在迅速扩大，今后石油化工仍将继续迅速发展。为了满足石油化工行业人才培养的需要，编者收集了大量资料并结合多年教学、科研经验编写了该教材。

本书在阐述各类化工过程时，按照石油原料碳数从小到大的顺序描述，这样不仅使本书内容与现代石油化学工业装置的设计与生产工艺保持一致，还使本书在使用过程中条理更清晰，更有利于读者掌握，以期达到“贴近人才市场”培养模式的目的。考虑到石油化工行业特点和时代发展要求，本书在编写过程中强调低碳节能、清洁安全等内容，增强读者节能减排的绿色化工意识。

本书由西南石油大学邹长军主编，并与田强、吴旭、葛菊、李丹、唐全武和张辉共同编写第3章~第7章，四川民族学院廖文菊编写绪论、第1章和第8章，西南石油大学张辉编写第2章，吉林化工学院谭乃迪编写第9章。王宏达绘制了全书工艺流程图。在编写过程中，中石油四川石油化工有限公司孙然功高级工程师和西南石油大学赵立志教授提出了许多宝贵意见和建议，在此深表谢意。

限于时间和编者水平，疏漏在所难免，恳请读者批评指正。

编 者
于西南石油大学
2010年6月

目 录

绪论	1	3.1 合成气的生产	37
第1章 化学工艺基础	3	3.1.1 由煤制合成气	37
1.1 化工生产工艺流程	3	3.1.2 由天然气制合成气	38
1.1.1 工艺流程	3	3.1.3 渣油部分氧化法制合成气	42
1.1.2 工艺流程的组织原则与评价方法	4	3.1.4 合成气的应用	43
1.2 化工过程的主要效率指标	5	3.2 天然气生产乙炔工艺	43
1.2.1 生产能力和生产强度	5	3.2.1 乙炔的性质	44
1.2.2 转化率、选择性和收率	5	3.2.2 天然气制乙炔的原理及影响 因素	44
1.2.3 平衡转化率和平衡产率	7	3.2.3 天然气制乙炔的生产工艺	45
1.2.4 原子经济性	7	3.2.4 天然气制乙炔的技术发展趋势	47
1.3 反应条件对化学平衡和反应速率的 影响	8	3.2.5 乙炔化工的下游产品	48
1.3.1 温度的影响	9	3.3 甲醇生产工艺	48
1.3.2 浓度的影响	9	3.3.1 甲醇的性质	48
1.3.3 压力的影响	10	3.3.2 合成甲醇的基本原理及影响 因素	49
1.4 石油化工催化剂	10	3.3.3 甲醇的合成工艺	49
1.4.1 催化剂的基本特征	10	3.3.4 天然气制甲醇新技术	52
1.4.2 催化剂的分类	11	3.3.5 甲醇的利用	53
1.4.3 选择催化剂的基本条件	11	3.4 甲醛的生产	53
1.4.4 催化剂的化学组成	11	3.4.1 甲醛的性质	53
1.4.5 催化剂的物理性质	12	3.4.2 甲醛的生产原理及影响因素	53
1.4.6 催化剂的活性与选择性	15	3.4.3 甲醛的生产工艺	54
1.4.7 催化剂中毒与再生	15	3.4.4 甲醛的利用	55
1.4.8 催化剂的使用技术	16	3.5 天然气制氢氰酸	55
1.5 石油化工工艺计算	17	3.5.1 氢氰酸的性质	55
1.5.1 反应过程的物料衡算	17	3.5.2 氢氰酸的工业合成法	55
1.5.2 反应过程的热量衡算	18	3.5.3 氢氰酸的利用	57
思考题与习题	18	3.6 天然气生产乙烯和丙烯	57
第2章 石油天然气的形成与加工	19	3.6.1 概述	57
2.1 石油的形成	19	3.6.2 甲烷氧化偶联法制乙烯	58
2.1.1 石油天然气的组成及分类	19	3.6.3 天然气经合成气制烯烃	58
2.1.2 油气藏形成的基本条件	21	3.6.4 天然气经甲醇或二甲醚制烯烃	58
2.2 石油的开采与储运	26	3.6.5 乙烯与丙烯的利用	59
2.2.1 石油钻井	26	3.7 天然气生产合成油技术	60
2.2.2 石油开采	26	3.7.1 费-托合成工艺	60
2.2.3 油井增产原理	27	3.7.2 天然气合成油加工精制工艺	62
2.2.4 石油天然气储运	28	3.7.3 影响天然气合成油的因素	62
2.3 石油炼制与天然气加工	28	思考题与习题	62
2.3.1 石油炼制	28	第4章 烃类热裂解	64
2.3.2 天然气加工	32	4.1 热裂解过程机理	64
思考题与习题	36	4.1.1 烃类裂解的反应规律	64
第3章 碳一及其化工产品生产	37		

4.1.2	烃类裂解的反应机理	68	5.7	氯乙烯的生产及化工利用	124
4.1.3	裂解反应的化学热力学和动力学	71	5.7.1	氯乙烯的性质和用途	124
4.2	裂解过程的影响因素	75	5.7.2	氯乙烯的生产概况	125
4.2.1	原料组成	75	5.7.3	平衡氯氧化法生产氯乙烯	125
4.2.2	工艺条件	76	5.8	烃类氧化反应的注意事项	132
4.3	裂解方法及裂解工艺过程	78		思考题与习题	133
4.3.1	管式裂解工艺	79	第6章	碳三及其化工产品生产	135
4.3.2	烃类热裂解的工艺过程	81	6.1	丙烯的聚合工艺	136
4.4	裂解气的分离	83	6.1.1	聚丙烯的性质和用途	136
4.4.1	裂解气的净化工艺	83	6.1.2	聚合机理	136
4.4.2	裂解气的分离工艺	85	6.1.3	生产工艺	136
4.4.3	脱甲烷塔	89	6.2	异丙苯、苯酚和丙酮的生产	139
4.4.4	乙烯塔	92	6.2.1	异丙苯、苯酚和丙酮的性质	139
4.4.5	脱甲烷塔和乙烯塔比较	93	6.2.2	异丙苯的生产	140
	思考题与习题	94	6.2.3	苯酚、丙酮的生产	143
第5章	碳二及其化工产品生产	95	6.2.4	苯酚、丙酮的生产工艺过程	145
5.1	聚乙烯的生产	96	6.3	丙烯氧化生产丙烯酸与化工利用	147
5.1.1	聚乙烯的分类和用途	96	6.3.1	丙烯酸的生产原理	148
5.1.2	聚乙烯的生产技术	96	6.3.2	丙烯酸的生产工艺流程	148
5.1.3	高压聚合生产聚乙烯	97	6.4	丙烯氨氧化生产丙烯腈	149
5.1.4	低压聚合生产聚乙烯	99	6.4.1	丙烯腈的生产原理	150
5.2	环氧乙烷与乙二醇的生产及化工利用	100	6.4.2	丙烯腈的生产工艺条件	152
5.2.1	环氧乙烷与乙二醇的性质和用途	100	6.4.3	丙烯腈的生产工艺流程	154
5.2.2	环氧乙烷与乙二醇的生产概况	100	6.5	丙烯氯化制氯丙烯及环氧氯丙烷	156
5.2.3	乙烯直接氧化法生产环氧乙烷	101	6.5.1	氯丙烯的生产原理	156
5.2.4	环氧乙烷水合法制乙二醇	105	6.5.2	氯丙烯的生产工艺条件	157
5.2.5	新工艺制取乙二醇简介	106	6.5.3	环氧氯丙烷的生产工艺流程	159
5.3	乙醇的生产及化工利用	107	6.6	环氧丙烷和丙二醇的生产	160
5.3.1	乙醇的性质和用途	107	6.6.1	生产原理	161
5.3.2	乙醇的生产方法	108	6.6.2	生产工艺条件	162
5.3.3	乙烯直接水合法制取乙醇	109	6.6.3	生产工艺流程	164
5.3.4	其他工艺制取乙醇	111	6.7	丁、辛醇的生产	165
5.4	乙醛的生产及化工利用	112	6.7.1	丁、辛醇的性质和用途	166
5.4.1	乙醛的性质和用途	112	6.7.2	辛醇的生产原理	166
5.4.2	乙醛的生产方法	112	6.7.3	丁、辛醇生产的影响因素	168
5.4.3	乙烯配合催化氧化生产乙醛	113	6.7.4	丁、辛醇的生产工艺流程	170
5.5	乙醛氧化生产乙酸及化工利用	117		思考题与习题	172
5.5.1	乙酸的性质和用途	117	第7章	碳四、碳五馏分及其化工产品生产	174
5.5.2	乙酸的生产概况	117	7.1	碳四、碳五馏分来源	174
5.5.3	乙醛氧化制取乙酸	117	7.1.1	热裂解制乙烯联产碳四、碳五	174
5.6	乙烯氧化生产醋酸乙烯及化工利用	121	7.1.2	炼厂催化裂化制乙烯联产碳四、碳五	174
5.6.1	醋酸乙烯的性质和用途	121	7.1.3	其他工业来源	175
5.6.2	醋酸乙烯的生产概况	121	7.2	碳四、碳五馏分离	175
5.6.3	乙烯气相法制取醋酸乙烯	122	7.2.1	概述	175
			7.2.2	碳五馏分分离技术	176

7.3 丁二烯的生产及下游产品加工	177	8.4.2 烷基化反应的影响因素	226
7.3.1 概述	177	8.4.3 苯烷基化生产乙苯	227
7.3.2 丁二烯的抽提生产原理	178	8.5 C ₈ 芳烃异构化	228
7.3.3 丁二烯的抽提生产工艺	179	8.5.1 二甲苯异构化反应	229
7.3.4 丁二烯的生产安全	186	8.5.2 二甲苯异构化催化剂	230
7.3.5 丁二烯下游产品	187	8.5.3 二甲苯异构化的生产工艺	230
7.4 正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐工艺	188	8.6 C ₈ 混合芳烃的分离	231
7.4.1 概述	188	8.6.1 C ₈ 芳烃混合物的分离方法	232
7.4.2 正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐 工艺	189	8.6.2 吸附法分离C ₈ 混合芳烃	233
7.4.3 正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐工艺 改进	192	8.7 苯乙烯的生产	236
7.5 甲基叔丁基醚的生产	194	8.7.1 反应原理	236
7.5.1 概述	194	8.7.2 工艺条件	237
7.5.2 甲基叔丁基醚的生产	194	8.7.3 工艺流程	237
7.5.3 液-固相反应器	200	8.8 环己烷与环己酮的生产	240
7.6 异戊二烯的生产	201	8.8.1 苯加氢生产环己烷	240
7.6.1 概述	201	8.8.2 环己烷氧化生产环己酮	241
7.6.2 异戊烷和异戊烯脱氢法	201	8.9 对二甲苯氧化生产对苯二甲酸	243
7.7 碳五树脂的综合利用	207	8.9.1 对二甲苯高温氧化法工艺流程	243
7.7.1 概述	207	8.9.2 对二甲苯低温氧化法工艺流程	244
7.7.2 碳五树脂的综合利用	210	思考题与习题	245
思考题与习题	211	第9章 车间生产管理与绿色化学工艺	246
第8章 芳烃及其化工产品生产	213	9.1 工艺流程组合原则	246
8.1 苯、甲苯和二甲苯	213	9.1.1 石油化工装置规划与设计的指导 思想	246
8.1.1 苯的性质及化工利用	213	9.1.2 石油化工生产工艺路线的选择	247
8.1.2 甲苯及其化工利用	213	9.1.3 原材料来源与生产规模确定	247
8.2 催化重整生产芳烃	216	9.1.4 能量回收与利用	247
8.2.1 重整化学反应	216	9.1.5 三废处理与综合利用	248
8.2.2 重整催化剂	217	9.2 车间生产管理方法	248
8.2.3 重整过程反应条件	218	9.2.1 生产过程的组织与管理	248
8.2.4 芳烃生产工艺流程	219	9.2.2 产品质量管理	249
8.2.5 石油芳烃抽提	220	9.2.3 成本、物耗与能耗计算和管理	250
8.3 芳烃歧化与烷基转移生产芳烃	222	9.2.4 技术革新、技术改造工作程序	252
8.3.1 反应原理	223	9.3 绿色化学工艺	253
8.3.2 影响因素	223	9.3.1 绿色化学原则	253
8.3.3 工艺流程	224	9.3.2 绿色化学工艺原料	254
8.4 芳烃烷基化生产烷基苯	225	9.3.3 绿色化学过程	255
8.4.1 烷基化过程的基本原理	225	9.3.4 绿色化工产品	263
		参考文献	264

绪论

石油化工又称石油化学工业，指化学工业中以石油为原料生产化学品的领域，广义上也包括天然气化工。随着石油化工的高速发展，使大量化学品的生产从传统的以煤及农林产品为原料，转移到以石油及天然气为原料。石油化工已成为化学工业中的骨干工业，在国民经济中占有极重要的地位。

以石油及天然气生产的化学品品种极多、范围极广。石油化工原料主要为来自石油炼制过程产生的各种石油馏分和炼厂气，以及油田气、天然气等。石油馏分（主要是轻质油）通过烃类裂解、裂解气分离可制取乙烯、丙烯、丁二烯等烯烃和苯、甲苯、二甲苯等芳烃，芳烃亦可来自石油轻馏分的催化重整。石油轻馏分和天然气经蒸汽转化、重油经部分氧化可制取合成气，进而生产合成氨、合成甲醇等。从烯烃出发，可生产各种醇、酮、醛、酸类及环氧化合物等。随着科学技术的发展，上述烯烃、芳烃经加工可生产合成树脂、合成橡胶、合成纤维等高分子产品及一系列制品，如表面活性剂等精细化学品，因此石油化工的范畴已扩大到高分子化工和精细化工的大部分领域。

石油化工的发展与石油炼制工业、以煤为基本原料生产化工产品和三大合成材料的发展有关。1920年实现由丙烯生产异丙醇，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，裂解工艺的发展为石油化工提供了大量原料。石油化工高速发展的主要原因是有可靠的、先进的生产技术和广阔的应用。原料、技术、应用三个因素的综合，实现了石油化工的快速发展，完成了化学工业发展史上的一次飞跃。随着低碳技术的进步，目前石油化工向着采用新技术、节能、优化生产操作、综合利用原料、向下游产品延伸等方向发展。

石油化工是近代发达国家的重要骨干工业。由石油和天然气出发，生产出一系列中间体、塑料、合成纤维、合成橡胶、合成洗涤剂、溶剂、涂料、农药、染料、医药等与国计民生密切相关的重要产品。

金属、无机非金属材料和高分子合成材料，被称为三大材料。除合成材料外，石油化工还提供了绝大多数的有机化工原料，在化工范畴内，除化学矿物提供的化工产品外，石油化工生产的原料，在各个部门大显身手。

农业是我国国民经济的基础产业。石化工业提供的氮肥占化肥总量的80%，农用塑料薄膜的推广使用、农药的合理使用以及大量农业机械所需各类燃料，形成了石化工业支援农业的主力军。

在国民经济持续快速发展的良好宏观环境和国际石油化工规模化发展的推动下，近10年来，我国石油化学工业呈现持续快速增长。主要化工产品市场活跃，产销两旺，装置高负荷运行，技术创新成果不断涌现，发展模式日渐国际化，逐步形成了自己的发展特点。

① 总体实力明显增强，主要产品能力产量跃居世界前列。快速发展的国民经济，带动了作为国家支柱产业之一的石油和化学工业的快速发展，主要产品产量的年增长率超过

GDP 的增长率, 使我国一跃而成为世界石油和化工生产大国, 居世界第二位, 仅次于美国。

② 市场需求旺盛, 进口增幅减缓, 但仍产不足需。由于我国宏观经济处于新一轮景气周期上升期, 石油和化工产品旺销, 产量增长远满足不了消费需求增长, 主要石油石化装置都长期处于高负荷运行。以石化的标志性产品乙烯为例, 国内生产满足率不足 50%。

③ 增长方式由速度型向集约型推进。进入 21 世纪, 我国石油和化工行业的经济增长方式正在发生着质的转变, 由片面追求速度规模的加快增大, 逐步注意到投资效益的最佳化、资源利用的最优化、结构与布局的合理化, 以达到提高竞争能力的目标。根据石油和化学工业的特点, 结合世界石化工业发展的模式, 园区建设已成为我国石油化工发展的主要模式, 全国已建成一批极具发展潜力的化工工业园。其中, 最为成功的是上海化工园区。它吸引了大批跨国石油石化公司前来投资, 不仅规模大, 技术先进, 而且在一体化建设经营管理的理念指导下, 有效降低了化工建设投资, 采用循环经济组织生产, 优化了资源利用, 降低了生产成本。目前, 江苏南京、山东淄博、福建泉港、浙江宁波、镇海、广东茂名、南海等一批化学工业园区将成为我国石油和化工发展的重要基地。2010 年, 全国将形成燕山石化、上海石化、扬子石化、茂名石化、独山子石化、镇海石化、天津石化以及辽宁抚顺石化 8 个年产量百万吨级乙烯基地, 全国乙烯生产能力可达 1700 万~1800 万吨/年, 并都以石油炼制与化工一体化方式建设。炼油产业将形成 20 多个具有较强市场竞争力的年加工原油千万吨级加工基地, 2010 年原油加工能力达 4 亿吨/年, 平均规模达到 570 万吨/年。近年来, 集约式的发展将促进我国从石油化工生产大国逐步向强国迈进。

④ 技术创新和重大装备自制供应能力大幅度提高, 形势喜人。近年来, 石油石化生产领域的技术创新成果不断涌现, 装备自制供应能力大大提高。石化技术及装备在经历 20 世纪 60~80 年代成套引进, 90 年代部分引进, 进一步到 21 世纪初自主研发成果大量在工程中应用, 改扩工程主要依靠自主力量建设的喜人局面。

⑤ 重视节能、安全、环保, 实现可持续发展。近年来能源安全日益成为我国经济实现可持续发展关注的重点。为此, 国家制定了一系列有关能源安全的法律法规, 节约能源消耗和降污减排已列为宏观调控指标。石油和化工行业是高耗能和容易产生污染的行业, 是节能减排的重点行业。为此, 节能减排已成为近年来石油和化工行业发展中的重要内容。

以石油和天然气原料为基础的石油化学工业, 产品应用已深入国防、国民经济和人民生活各领域, 市场需要尤其在发展中国家, 正在迅速扩大, 所以今后石油化工仍将得到继续发展。为了适应近年原料价格波动, 石油化工企业正在采取多种措施。例如, 生产乙烯的原料多样化, 使烃类裂解装置具有适应多种原料的灵活性; 石油化工和炼油的整体化结合更为密切, 以便于利用各种原料; 工艺技术的改进和新催化剂的采用, 提高产品收率, 降低生产过程的能耗及原料消耗; 调整产品结构, 发展精细化工, 开发具有特殊性能、技术密集型新产品和新材料, 以提高经济效益, 并对石油化工生产环境污染进行防治等。

第1章 化学工艺基础

化学工艺又称化工技术或化学生产技术，指将原料经过化学反应转变为产品的方法和过程。化学生产技术通常是针对一定的产品或原料提出的，例如乙烯的生产、甲醇的合成、煤气化等。因此，对产品而言具有特殊性，但就单元操作所涉及的内容一般有：原料和生产方法的选择，流程组织，所用设备（反应器、分离器、热交换器等）的作用、结构和操作，催化剂及其他物料的影响，操作条件的确定，生产控制，产品规格及副产品的分离和利用，以及安全技术和技术经济等共性问题。现代化学生产技术的发展趋势是：基础化学工业生产的大型化，原料和副产物的充分利用，新原料路线和新催化剂（包括新反应）的采用，能源消耗的降低，环境污染的防治，生产控制自动化，生产的最优化等。其目的在于低排放、少耗能、高效生产的环境友好化学工艺，也称绿色化学工艺或低碳化工技术。

1.1 化工生产工艺流程

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。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。

1.1.1 工艺流程

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。按一般化工产品生产过程的划分和它们在流程中所起的作用，可概括为以下几个过程。

① 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净化、提浓、混合、乳化或粉碎（对固体原料）等多种不同的预处理。

② 催化剂准备过程——催化剂工序 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。

③ 反应过程——反应工序 指化学反应进行的场所，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。

④ 分离过程——分离工序 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。

⑤ 回收过程——回收工序 对反应过程生成的副产物，或一些少量的未反应原料、溶剂，以及催化剂等物料均应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。

⑥ 后加工过程——后处理工序 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。

⑦ 辅助过程 除了上述六个主要生产过程外，在流程中还包括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，但化工工程师还是以化学反应为中心，将反应与分离有机地组织起来。

1.1.2 工艺流程的组织原则与评价方法

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。

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。如尽可能采用交叉换热、逆流换热，注意安排好换热顺序，提高传热效率等。

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、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，工艺条件也要作相应的严格规定，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

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。

1.2 化工过程的主要效率指标

1.2.1 生产能力和生产强度

(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处理的原料量，单位为千克/时 (kg/h)、吨/天 (t/d)、万吨/年 (10kt/a)。生产能力一般有两种表示方法，一种是以产品产量表示，即在单位时间 (年、日、小时、分等) 内生产的产品数量。如年产 80 万吨乙烯装置表示该装置生产能力为每年可生产乙烯 80 万吨。另一种是以原料处理量表示，此种表示方法也称为“加工能力”。如一个处理原油规模为每年 1000 万吨的炼油，也就是该厂生产能力为每年可处理原油 1000 万吨，将它炼制为各种品牌的油品。

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，才能有效提高设备生产能力。设备和装置在最佳条件下可达到的最大生产能力，称为设计能力。由于技术水平不同，同类设备和装置的设计生产能力可能不同，使用设计生产能力大的设备或装置能够降低投资和成本，提高生产效率。

(2) 生产强度

生产强度即设备的单位体积 (或面积) 的生产能力，单位为 $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ 、 $\text{t}/(\text{d} \cdot \text{m}^3)$ 或 $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 、 $\text{t}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ 等，主要用于比较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、时空收率，单位为 $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \text{cat})$ 或 $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{kgcat})$ 。

(3) 有效生产周期 (开工因子)

$$\text{开工因子} = \text{全年开工生产天数} / 365$$

开工因子通常在 0.9 左右，开工因子大意味着停工检修带来的损失小，即设备先进可靠，催化剂寿命长。

1.2.2 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。

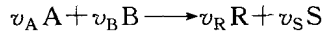
(1) 转化率

转化率 (conversion) 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分率或百分率, 用符号 X 表示。其定义式为:

$$X = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \times 100\%$$

转化率数值的大小说明该种原料在反应过程中转化的程度, 转化率愈大, 则说明该种原料参加反应的量就愈多。一般情况下, 通入反应系统中的每一种原料都难以全部参加化学反应, 所以转化率通常是小于 100% 的。

对于同一反应, 若反应物不仅只有一个, 那么, 不同反应组分的转化率在数值上可能不同。对于反应:



反应物 A 和 B 的转化率分别是:

$$X_A = (n_{A,0} - n_A) / n_{A,0} \times 100\%$$

$$X_B = (n_{B,0} - n_B) / n_{B,0} \times 100\%$$

式中 X_A, X_B ——分别为组分 A 和组分 B 的转化率;

$n_{A,0}, n_{B,0}$ ——分别为组分 A 和组分 B 的起始量, mol;

n_A, n_B ——分别为组分 A 和组分 B 的剩余量, mol;

v_A, v_B, v_R, v_S ——化学计量系数。

对于有多种反应物参加的反应, 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。

计算转化率时, 反应物的起始量确定很重要。对于间歇过程, 以反应开始时装入反应器的某反应物物料量为起始量; 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。但对于采用循环流程, 则有单程转化率和全程转化率之分。

单程转化率指原料每次通过反应器的转化率, 例如原料中组分 A 的单程转化率为:

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{\text{组分 A 在反应器中的转化量}}{\text{反应器进口中组分 A 的量}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{组分 A 在反应器中的转化量}}{\text{新鲜原料中组分 A 的量} + \text{循环物料中组分 A 的量}} \times 100\% \end{aligned}$$

全程转化率 (总转化率) 指新鲜原料进入反应系统到离开该系统所达到的转化率, 例如原料中组分 A 的全程转化率为:

$$X_A = \frac{\text{组分 A 在反应器中的转化量}}{\text{新鲜原料中组分 A 的量}} \times 100\%$$

(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多个副反应, 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。所以还需要结合选择性这一指标来评价反应过程的效率。选择性 (selectivity) 是指体系中转化成目的产物的某反应物的量与参加所有反应而转化的该反应物的总量之比, 用符号 S 表示。其定义式为:

$$\begin{aligned} S &= \frac{\text{转化为目的产物的某反应物的量}}{\text{该反应物的转化总量}} \\ S &= \frac{\text{实际所得目的产物量}}{\text{按某反应物的转化总量计算应得到的产物理论量}} \end{aligned}$$

在复杂反应体系中, 选择性是个很重要的指标, 它表达了主、副反应进行程度的相对大

小，能确切反映原料的利用是否合理。

(3) 收率

收率（产率，yield）是指从产物角度来描述反应过程的效率，符号为 Y 。其定义式为：

$$Y = \frac{\text{转化为目的产物的某反应物的量}}{\text{该反应物的起始量}} \times 100\%$$

根据转化率、选择性和收率的定义可知，相对于同一反应物而言，三者有以下关系：

$$Y = SX$$

对于无副反应的体系， $S=1$ ，故收率在数值上等于转化率，转化率越高则收率越高；有副反应的体系， $S<1$ ，希望在选择性高的前提下转化率尽可能高。但是，通常使转化率提高的反应条件往往会使选择性降低，所以不能单纯追求高转化率或高选择性，要兼顾两者，使目的产物的收率最高。

(4) 质量收率

质量收率（mass yield）指投入单位质量的某原料所能生产的目的产物的质量，即

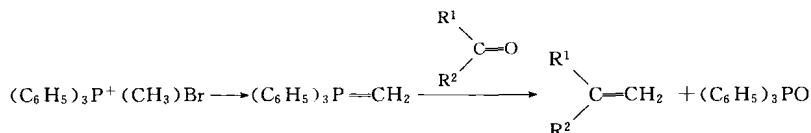
$$Y_m = \frac{\text{目的产物的质量}}{\text{某原料的起始质量}} \times 100\%$$

1.2.3 平衡转化率和平衡产率

可逆反应达到平衡时的转化率称为平衡转化率，此时所得产物的产率为平衡产率。平衡转化率和平衡产率是可逆反应所能达到的极限值（最大值），但是，反应达平衡往往需要相当长的时间。随着反应的进行，正反应速率降低，逆反应速率升高，所以净反应速率不断下降直到零。在实际生产中应保持较高的净反应速率，不能等待反应达到平衡，所以实际转化率和产率比平衡值低。若平衡产率高，则可获得较高的实际产率。工艺学的任务之一是通过热力学分析，寻找提高平衡产率的有利条件，并计算出平衡产率。

1.2.4 原子经济性

传统的化学过程中，评价化学反应的一个重要指标是目的产物的选择性（或目的产物的收率）。但在多数情况下，尽管一个化学反应的选择性很高甚至达到 100%，这个反应仍可能产生大量废物。例如，曾获诺贝尔化学奖的 Wittig 反应：



在 Wittig 反应中溴甲基三苯基磷分子中仅有一个亚甲基被利用，因此无论这个反应的选择性有多高，总有大量的氧化三苯磷和溴盐废物。可见单纯的选择性指标不能评价一个化学反应是否产生废物以及废物的量是多少。

为了科学衡量在一个化学反应中，生成一定量目的产物所伴生的废物量，美国斯坦福大学 Trost 于 1991 年提出了“原子经济性”的概念，并为此获得 1998 年美国“总统绿色化学挑战奖”的学术奖。原子经济性（atom economy）是指反应物中的原子有多少进入了产物。用数学式表示为：

$$AE = \frac{\sum_i P_i M_i}{\sum_j F_j M_j} \times 100\%$$

式中 P ——目的产物分子中原子的数目；

F ——原料分子中原子的数目；

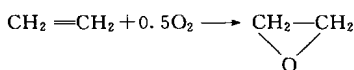
M ——各原子的相对原子质量。

原子利用率的概念与原子经济性概念相同，用于衡量化学反应的原子利用程度，其定义式为：

$$\text{原子利用率} = \frac{\text{目的产物的量}}{\text{各反应物的量之和}} \times 100\%$$

一个反应的原子经济性高，则反应可能的废物量少；如果一个反应具有 100% 的原子经济性，就意味着原料和产物分子含有相同的原子，原料中的原子 100% 转化为产物，有可能实现废物的“零排放”。但应指出的是，原子经济性反应不一定是高选择性反应，原子经济性需与选择性配合才能表达一个化学反应的合成效率即主、副产物的比例，因为对于原子经济性为 100% 的反应，原料是否完全转化为产物与反应的选择性有关。原子经济性计算实例如下。

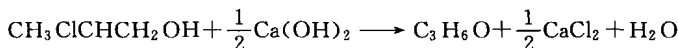
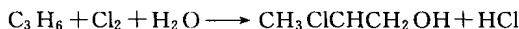
【例 1-1】 环氧乙烷的生产方法是在银催化剂上乙烯直接氧化而成，试计算该反应的原子经济性。



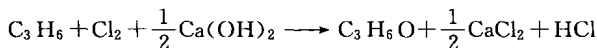
$$AE = \frac{2 \times 12 + 4 \times 1 + 1 \times 16}{2 \times 12 + 4 \times 1 + 0.5 \times 2 \times 16} = 100\%$$

【例 1-2】 环氧丙烷的传统生产方法是氯醇法和哈康法，均经两步反应生产环氧丙烷。假设每一步的转化率和选择性均为 100%，试计算这两条合成路线的原子利用率。

解：(1) 氯醇法



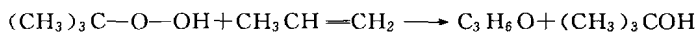
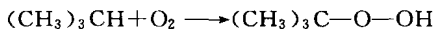
总反应为



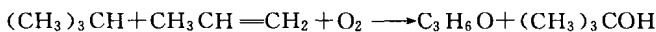
物质量/(g/mol)	42	71	37	58	55.5	36.5
目的产物/g				58		
废物量/g					55.5	36.5

$$\text{原子利用率} = \frac{58}{42 + 37 + 71} = 38.7\%$$

(2) 哈康法(异丁烷法)



总反应为



物质量/(g/mol)	58	42	32	58	74
目的产物/g				58	
废物量/g					74

$$\text{原子利用率} = \frac{58}{42 + 32 + 58} = 43.9\%$$

1.3 反应条件对化学平衡和反应速率的影响

反应温度、压力、浓度、反应时间、原料纯度和配比等众多条件是影响反应速率和平衡

的重要因素，关系到生产过程效率。

1.3.1 温度的影响

(1) 温度对化学平衡的影响

对于不可逆反应不需考虑化学平衡，而对于可逆反应，其平衡常数与温度的关系为：

$$\lg K = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.303RT} + C$$

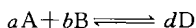
式中， K 为平衡常数； ΔH^\ominus 为标准反应焓差； R 为气体常数； T 为反应温度； C 为积分常数。

对于吸热反应， $\Delta H^\ominus > 0$ ， K 值随着温度升高而增大，有利于反应，产物的平衡产率增加；对于放热反应， $\Delta H^\ominus < 0$ ， K 值随着温度升高而减小，平衡产率降低。故对于放热反应只有降低温度才能使平衡产率增高。

(2) 温度对反应速率的影响

反应速率是指单位时间、单位体积某反应物组分的消耗量，或某产物的生成量。反应速率方程通常可用浓度的幂函数来表示。

例如对于反应：



其反应速率方程为

$$r = \bar{k} C_A^a C_B^b - \bar{k} C_D^d$$

式中， \bar{k} 、 \bar{k} 分别为正、逆反应速率常数，又称比反应速率。

反应速率常数与温度的关系见阿伦尼乌斯方程，即

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

式中， k 为反应速率常数； A 为指前因子或频率因子； E 为活化能； R 为气体常数； T 为反应温度。

由上式可知， k 总是随温度的升高而增加。

对于不可逆反应，逆反应速率忽略不计，故产物生成速率随温度的升高而加快。

对于可逆反应，正、逆反应速率之差即为产物生成的净速率。温度升高时，正、逆反应速率常数均增大，所以正、逆反应速率都提高，那么净速率是否增加呢？

经过对速率方程的分析可知：对于吸热的可逆反应，净速率 r 随温度的升高而增高；对于放热的可逆反应，净速率随温度的变化有三种可能性，即

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_c > 0, \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_c = 0, \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_c < 0$$

当温度较低时，净反应速率随温度的升高而增加；当温度超过某一值后，净反应速率开始随温度的升高而下降。净速率有一个最大值，此最大值对应的温度称为最佳反应温度 (T_{OP})。理论上讲，放热可逆反应在最佳反应温度下进行净反应速率最大。对于不同的转化率 X ， T_{OP} 值是不同的，随转化率的升高， T_{OP} 下降。活化能不同， T_{OP} 也不同。

1.3.2 浓度的影响

根据反应平衡移动原理，反应物浓度越高，越有利于平衡向产物方向移动。当有多种反应物参加反应时，往往是廉价易得的反应物过量，使价高或难得的反应物更多地转化为产物，从而提高其利用率。

反应物浓度愈高，反应速率愈快。一般在反应初期，反应物浓度高，反应速率大，随着反应的进行，反应物逐渐消耗，反应速率逐渐下降。

提高溶液浓度的方法有：对于液相反应，应采用能提高反应物溶解度的溶剂，或者在反

应中蒸发或冷冻部分溶剂等；对于气相反应，可适当压缩或降低惰性物的含量等。

对于可逆反应，反应物浓度与其平衡浓度之差是反应推动力，此推动力越大则反应速率越高。所以，在反应过程中不断从反应区域中取出生成物，使反应远离平衡，既保持了高速率，又使平衡不断向产物方向移动，这对于受平衡限制的反应，是提高产率的有效方法之一。

1.3.3 压力的影响

一般来说，压力对液相和固相反应的平衡影响较小。气体的体积受压力影响较大，故压力对气相物质参加的反应平衡影响较大，其规律为：分子数增加的反应，降低压力可以提高平衡产率；分子数减少的反应，提高压力可以提高平衡产率；分子数不变的反应，在一定的压力范围内，加压可减小气体反应体积，提高设备处理能力，且对加快反应速率也有一定好处，但压力过高，能耗增大，设备投资高，反而不经济。

惰性气体的存在，可降低反应物的分压，对反应速率不利，但有利于提高分子数，增加反应的平衡产率。

1.4 石油化工催化剂

催化技术是现代化学工业、石油化学工业、石油炼制工业、环境保护工业的核心技术之一。催化技术包括催化剂（由催化材料开发出来的）和催化工艺，其核心是催化剂。现代石油化工生产已广泛使用催化剂，在石油化工过程中，催化过程约占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。因此，可以这样说，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。

18世纪中期，铅室法制造硫酸首次使用了工业催化剂。差不多过了近一个世纪，才出现了“催化”这个概念。20世纪初期，以煤炭为原料（转化成水煤气）的工业催化过程的成功，如氨的工业合成、甲醇及其高级同系物的高压合成，揭开了催化发展的新纪元。到20世纪30年代中期，石油的大量开采和利用，使人们发现石油是比煤炭更好的化工原料。利用炼厂气丙烯催化水合制异丙醇，开创了石油化工催化工艺的历史。

每当发现一个新的催化剂，常常可以使某一产品的生产条件大大趋向缓和，同时生产成本大幅度降低，或者得到具有新性能的产物。催化剂的开发和应用，可促进技术革新和生产发展，并能改造老装置的面貌。例如，催化裂化采用结晶分子筛催化剂后，使催化裂化进入了一个新阶段，改变了裂化产物的分布，实现了“分子形状选择性”的催化作用，提高了催化效率，取得了良好的经济效果。

1.4.1 催化剂的基本特征

催化剂又叫触媒。在一个反应中因加入了某种物质而使化学反应速率明显加快，但该物质在反应前后的数量和化学性质不变，这种物质称为催化剂。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。由阿伦尼乌斯方程可知，活化能降低可使反应速率常数 k 增大，从而加速反应。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 催化剂是参与了反应的，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