

中等职业学校化工类专业课程改革试验教材

# 有机化工生产工艺

吕晓莉 主编



高等教育出版社  
Higher Education Press

中等职业学校化工类专业课程改革试验教材

# 有机化工生产工艺

吕晓莉 主编

高等教育出版社

## 内容简介

本书根据教育部颁发的中等职业学校现行化工类相关专业教学指导方案,结合中等职业学校化工类专业课程改革,并参照化工行业相关技能鉴定标准编写。

本书主要内容有:有机化工生产过程的基础知识,乙烯、丙烯、丁二烯、芳烃、甲醇及它们的衍生产品的生产技术,实际化工生产中的异常现象及处理方法、安全生产技术、节能措施和环境保护等方面的内容。

本书采用出版物短信防伪系统,用封底下方的防伪码,按照本书最后一页“郑重声明”下方的短信防伪说明进行操作,可查询图书真伪并可赢得大奖。登录 <http://sv.hep.com.cn>,可获得图书相关信息及资源。

本书可作为中等职业学校化工类相关专业教学用书,也可作为化工行业相关从业人员培训用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化工生产工艺/吕晓莉主编. —北京:高等教育出版社,2009.5

ISBN 978-7-04-025791-5

I. 有… II. 吕… III. 有机化工-生产工艺-专业学校-教材 IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 039160 号

策划编辑 李新宇 责任编辑 谭燕 封面设计 张楠 责任绘图 尹莉  
版式设计 张岚 责任校对 姜国萍 责任印制 张泽业

---

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100120	网 址	<a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>
总 机	010-58581000		<a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	<a href="http://www.landaco.com">http://www.landaco.com</a>
印 刷	北京市文林印务有限公司		<a href="http://www.landaco.com.cn">http://www.landaco.com.cn</a>
		畅想教育	<a href="http://www.widedu.com">http://www.widedu.com</a>
开 本	850×1168 1/16	版 次	2009 年 5 月第 1 版
印 张	12.5	印 次	2009 年 5 月第 1 次印刷
字 数	310 000	定 价	22.00 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 25791-00

# 前 言

本书根据教育部颁发的中等职业学校现行化工类相关专业教学指导方案,结合中等职业学校化工类专业课程改革,并参照化工行业相关技能鉴定标准编写。

本教材以就业为导向,以能力为本位,强调工程技术观点,以能力的培养为中心,力争体现职业和职业教育的发展趋势,满足学生未来职业发展的需要,适应社会经济发展的要求。

全书共分为八章,第一章介绍了有机化工生产过程的基础知识,其余各章主要介绍了乙烯、丙烯、丁二烯、芳烃、甲醇及它们的衍生产品的生产,即第二章介绍乙烯工业,第三章介绍乙烯系产品,第四章介绍丙烯系产品,第五章介绍丁二烯、顺丁烯二酸酐,第六章介绍石油芳烃,第七章介绍芳烃系产品,第八章介绍甲醇、甲醛。为体现教材的针对性和实用性,既对产品的性质、用途及工业生产方法,工艺流程的组织,工艺条件的确定,及典型设备进行了介绍,又对实际化工生产中的异常现象及处理方法、安全生产技术、节能措施 and 环境保护等方面的内容进行了介绍,培养学生树立安全、环保、清洁生产的观念。

本书在具体生产工艺的阐述中,改变传统的编写模式,改用“工艺流程—反应设备—工艺条件”顺序编写,并配以生产装置的实景图,有利于学生对生产过程进行系统学习;叙述简明扼要,通俗易懂,通过“想一想”、“忆一忆”、“议一议”、“知识卡片”、“技术前沿”等内容,不仅加强了学科间的联系,拓展学生视野,同时培养学生自主学习的能力。

本书采用出版物短信防伪系统,用封底下方的防伪码,按照本书最后一页“郑重声明”下方的短信防伪说明进行操作,可查询图书真伪并可赢得大奖。登录 <http://sv.hep.com.cn>,可获得图书相关信息及资源。

本书可作为培养中等职业技术应用性人才的教材,也可供从事化工、石化及相关行业的人员参考。

本书的绪论和第二章由济宁技术学院吕晓莉编写,第一章和第六章由山东省邹平职业中专夏胜春编写,第三章和第四章由山东省淄博市工业学校焦桂柱编写,第五章由山东省轻工工程学校李祥新编写,第七章由济宁技术学院陈立文编写,第八章由济宁技术学院王志敏编写,全书由吕晓莉统稿,济宁职业技术学院贾怀锋担任主审。

由于编者水平所限,缺点和错误之处在所难免,敬请使用本书的教师及广大读者批评指正。

编 者

2008年11月

绪论 .....	1	一、裂解气的组成和分离方法 .....	47
一、有机化工在国民经济中的地位 .....	1	二、压缩与制冷 .....	51
二、有机化工生产的特点 .....	1	三、裂解气的净化 .....	54
三、我国有机化工的发展概况 .....	2	四、精馏分离系统 .....	59
四、本书的性质、特点、任务及学习方法 .....	3	五、裂解气分离操作中的异常现象 .....	62
<b>第一章 有机化工生产过程的基础知识</b> .....	6	<b>第四节 乙烯生产过程的节能措施</b> .....	63
<b>第一节 工业催化剂</b> .....	6	一、裂解系统 .....	63
一、催化剂的基本特性及作用 .....	7	二、深冷分离系统 .....	64
二、催化剂的组成及性能 .....	9	<b>巩固与提高</b> .....	68
三、催化剂的使用 .....	12	<b>第三章 乙烯系产品的生产</b> .....	71
四、固体催化剂的制备方法简介 .....	14	<b>第一节 环氧乙烷的生产</b> .....	71
<b>第二节 化工生产过程的常用指标及</b>		一、工艺流程 .....	73
<b>经济评价</b> .....	16	二、反应设备 .....	77
一、转化率、产率、收率 .....	16	三、工艺条件 .....	77
二、空间速率和接触时间 .....	20	<b>第二节 乙醛的生产</b> .....	79
三、生产能力和生产强度 .....	21	一、工艺流程 .....	79
<b>第三节 有机化工原料资源及加工</b>		二、反应设备 .....	82
<b>利用简介</b> .....	22	三、工艺条件 .....	82
一、石油及其加工利用 .....	22	<b>第三节 氯乙烯的生产</b> .....	83
二、天然气及其加工利用 .....	26	一、工艺流程 .....	84
三、煤及其加工利用 .....	27	二、反应设备 .....	89
四、生物质及其加工利用 .....	29	三、工艺条件 .....	91
<b>巩固与提高</b> .....	32	<b>巩固与提高</b> .....	94
<b>第二章 乙烯工业——烃类热裂解</b> .....	34	<b>第四章 丙烯系产品的生产</b> .....	96
<b>第一节 烃类管式炉裂解生产乙烯</b> .....	35	<b>第一节 丙烯腈的生产</b> .....	97
一、管式炉裂解工艺流程 .....	35	一、工艺流程 .....	98
二、烃类热裂解过程中的化学反应 .....	37	二、反应设备 .....	101
<b>第二节 管式裂解炉和烃类裂解的</b>		三、工艺条件 .....	101
<b>操作条件</b> .....	41	<b>第二节 苯酚和丙酮的生产</b> .....	103
一、管式裂解炉 .....	41	一、工艺流程 .....	104
二、裂解气急冷与急冷换热器 .....	43	二、反应设备 .....	107
三、烃类裂解的操作条件 .....	44	三、工艺条件 .....	108
<b>第三节 裂解气的净化与分离技术</b> .....	47	<b>第三节 丁醇和辛醇的生产</b> .....	109

## || 目录

一、工艺流程 .....	110	三、工艺条件 .....	155
二、反应设备 .....	114	四、生产中部分异常现象及处理方法 .....	156
三、工艺条件 .....	115	<b>第二节 苯乙烯的生产</b> .....	157
<b>巩固与提高</b> .....	117	一、工艺流程 .....	158
<b>第五章 丁二烯、顺丁烯二酸酐的生产</b> .....	120	二、反应设备 .....	160
<b>第一节 丁二烯的生产</b> .....	120	三、工艺条件 .....	161
一、碳四馏分抽提丁二烯 .....	121	四、生产中部分异常现象及处理方法 .....	163
二、丁烯氧化脱氢生产丁二烯 .....	128	<b>第三节 邻苯二甲酸酐的生产</b> .....	163
<b>第二节 顺丁烯二酸酐的生产</b> .....	131	一、工艺流程 .....	164
一、工艺流程 .....	131	二、反应设备 .....	165
二、工艺条件 .....	133	三、工艺条件 .....	165
三、安全技术 .....	134	四、安全生产技术 .....	166
<b>巩固与提高</b> .....	135	<b>第四节 苯胺的生产</b> .....	167
<b>第六章 石油芳烃的生产</b> .....	136	一、工艺流程 .....	167
<b>第一节 石油芳烃的生产</b> .....	137	二、反应设备 .....	169
一、催化重整法生产工艺 .....	137	三、催化剂 .....	169
二、裂解汽油加氢法生产工艺 .....	140	四、安全防护与节能措施 .....	169
<b>第二节 芳烃的分离</b> .....	140	<b>巩固与提高</b> .....	171
一、芳烃的抽提过程 .....	140	<b>第八章 甲醇、甲醛的生产</b> .....	173
二、环丁砜溶剂抽提芳烃工艺 .....	141	<b>第一节 合成气生产甲醇</b> .....	173
<b>第三节 对二甲苯的生产</b> .....	142	一、甲醇合成工艺流程 .....	175
一、甲苯歧化生产苯和二甲苯 .....	142	二、甲醇合成反应器 .....	179
二、C <sub>8</sub> 混合芳烃异构化生产工艺 .....	145	三、甲醇合成工艺条件 .....	181
三、C <sub>8</sub> 混合芳烃的分离 .....	146	四、甲醇的毒性与防护 .....	183
<b>巩固与提高</b> .....	149	<b>第二节 甲醇氧化生产甲醛</b> .....	184
<b>第七章 芳烃系产品的生产</b> .....	151	一、银催化法生产工艺 .....	185
<b>第一节 乙苯的生产</b> .....	151	二、铁钨催化法生产工艺 .....	188
一、工艺流程 .....	152	<b>巩固与提高</b> .....	191
二、反应设备 .....	154	<b>参考资料</b> .....	193

# 绪 论

有机化工是有机化学工业的简称,又称有机合成工业。它是利用石油、天然气、煤及生物质等资源,通过各种化学加工的方法,生产有机化工产品的工业。从总体来说,有机化工的很大一部分或主要部分也是通常所说的石油化工。

## 一、有机化工在国民经济中的地位

有机化工与工业、农业、轻纺、交通运输业等国民经济许多部门的发展,以及国防、航空技术和人民生活都有着密切的关系,是一门重要的基础化学工业。

### 1. 有机化工产品生产其他化工产品的基础

有机化工产品的用途可概括为三个主要方面:① 生产合成橡胶、合成纤维、塑料和其他高分子化工产品的原料,即聚合反应的单体;② 其他有机化学工业,包括精细化工产品的原料;③ 按产品所具性质用于某些直接消费,例如用作溶剂、冷冻剂、防冻剂、载热体、气体吸收剂,以及直接用于医药的麻醉剂、消毒剂等。由上可以看出有机化工的重要性,它是发展各种有机化学品生产的基础,是现代工业结构中的主要组成部分。

### 2. 为农业现代化提供了物质条件

有机化工的许多产品不仅为农业现代化提供橡胶和塑料等合成材料,而且还为农业的高产丰收提供农用薄膜、化肥、杀虫剂、除草剂和植物生长调节剂等支农产品。同时又可代替农业为国民经济各部门提供原料,如以合成酒精代替粮食发酵法制酒精,可大量节约粮食;又如以合成纤维作为衣着使用,可大量节约天然纤维原料——棉花,从而可使更多的耕地用于粮食和其他经济作物。

### 3. 为微电子、生物工程、航天技术等高新产业提供新型化工材料和产品

随着高新技术产业部门的开发与发展,某些有机化工产品,已成为一些高新技术产业部门的特种溶剂、高能燃料和具有特殊性能的合成材料和原材料等。我国自行研制成功的长征二号捆绑运载火箭和卫星,需化工配套的有化学推进剂、特种胶片、橡胶制品、涂料及高性能复合材料等。

### 4. 为人们提供大量的生活用品

有机化工产品直接为人们日常的吃、穿、用、住提供许多物品,化工发展可以使人们的生活变得更加丰富多彩。



## 查一查

查资料了解有机化工的发展概况。

## 二、有机化工生产的特点

### 1. 生产规模大

有机化工产品的生产装置具有流程长、设备大的特点,大型化能量利用较合理。如国内最大的

乙烯装置是年产 100 万 t 的装置。据统计,100 万 t/年乙烯生产装置与 50 万 t/年乙烯生产装置相比较,吨成本可降低约 25%。建设大型化装置,发展规模经济,是国内外乙烯工业实现低成本战略的有效途径。

## 2. 原料来源丰富,生产路线多

当前世界基本有机化工的原料结构是多元化的,在不同条件下,以石油、煤或生物质等为基础原料的情况同时并存,在未来较长时期中也将继续如此。随着石油资源日趋匮乏,煤和生物质利用的科技进步,将成为促进以煤和生物质代替石油的关键因素之一。

有机化工生产路线多,可以用不同的原料以不同的生产方法获得同一产品。乙醛可以由乙炔水合生产,也可以由乙烯氧化生产。又如丁二烯的生产,可以用六种原料(乙醇、乙烯、丙烯、丁烷、丁烯和石油裂解气)采用九种不同的生产方法制得。

同一原料生产同一产品,可以有不同生产路线,且由多步骤简化为直接合成。如乙烯氯化 and 氧氯化都可以生产二氯乙烷。又如乙烯次氯化、皂化生产环氧乙烷,也可简化为乙烯直接环氧化。

同一原料可以制取不同产品。如由乙炔可以生产氯乙烯、乙酸乙烯等。

## 3. 有副产品产生,综合利用率高

生产过程中对于各种原料、中间产物、主要产物、副产物等,可尽量做到物尽其用,以提高经济效益。例如,在烃类热裂解制取乙烯的同时,还可以回收大量的有用副产品丙烯、丁二烯和芳烃等,并可以进行全面的综合利用。又如,把天然气经过催化转化可制成合成气,或用部分燃烧法制取乙炔时,可以综合利用副产气来生产合成氨等。

## 4. 技术水平高,广泛采用先进技术

生产过程中为了加快反应速率和提高反应的选择性,广泛采用高效催化剂;为了快速而准确地测定复杂物料的组成,广泛采用现代化分析方法;为了提高生产效率、降低成本、改进产品质量,采用了集散控制系统、智能仪表、自动化技术、高压高温或深冷技术。

## 5. 处理物料危险性大,安全技术要求高

有机化工生产过程中所用的原料和得到的产品、副产品,绝大多数易燃、易爆、有毒、有腐蚀性。特别是一些气态原料和产品能与空气混合,形成爆炸混合物。可燃气体或蒸气的浓度处于爆炸极限内时,遇到明火、电火花、撞击等外界因素,就会发生爆炸,造成重大事故。随着压力和温度增加,爆炸极限也将扩大。如甲烷在 4 MPa 时,爆炸极限扩大为 5%~28%(常压时为 5.8%~14.9%,体积分数)。

生产、贮存、运输和使用有燃烧和爆炸危险的物质时,要测定该物质的浓度是否处于爆炸极限之内,遵守安全技术规程,确保安全生产。

## 三、我国有机化工的发展概况

有机化工是一个技术密集型工业。技术创新是 21 世纪化学工业国际竞争力的一个新的决定性因素。目前,我国化工行业新产品、新技术不足,仍然是制约我国化工行业发展的最大瓶颈,因此应大力促进自主创新高科技产业化,为传统化工产业提供技术支持。今后化工高新前沿技术的发展重点是以下几个方面。

### 1. 新催化技术

有机化工生产过程中,催化技术始终是最重要的共性关键技术之一,60%以上的化学品、90%的化学合成工艺均与催化有着密切联系,具有优势的催化技术已成为当代有机化工发展的强劲推



动力。随着我国化学工业的发展,催化技术将面临新的挑战,特别是对于深加工过程,因传统催化技术的制约,诸多生产工艺落后、生产效率低、污染严重以及新化合物的合成与新产业的发展等一系列问题,都必须依靠新催化技术来实现。近期重点开发和推广精细化工催化技术、碳一化工催化技术、高分子聚合物催化技术、环保催化技术、化肥催化技术、生物酶催化技术及催化新材料的研制和应用技术。

## 2. 新分离技术

分离是化工生产过程中的重要关键技术,是获得高质量、高纯度化工产品的重要手段。随着高新技术的发展、新兴产业的崛起以及环境保护的需要,必须在改造传统分离方法、提高分离效率和质量的同时,实现分离技术的自主创新。近期重点发展的是膜分离技术、超临界流体萃取技术、分子蒸馏技术、高效结晶技术和变压吸附分离技术等。

## 3. 新材料技术

通过物理、化学改性等加工手段,使化工材料具有各种预期性能,符合不同用途的要求,是实现化工材料品种多样化、系列化、差别化、功能化和高性能化的重要途径。近期重点发展新型共混技术、接枝共聚技术、聚合物合金化技术、交联互穿网络技术、纳米材料改性技术、无机-有机纳米复合材料的加工技术等。

## 4. 新型节能和环保技术

化学工业发展迅速,在繁荣经济、提高人民生活水平的同时,也给环境带来了污染,并造成资源的削减。随着资源和能源的大量消耗,环境污染日益严重。节能、环保与节约资源是化工行业持续、快速、健康发展的重要内容和前提条件。近期在大力开发和推广清洁生产工艺的同时,重点发展用于废水处理的膜处理技术、生化技术、吸附技术、萃取技术;烟气脱 S、脱 NO<sub>2</sub> 及挥发性有机化合物(VOCs)处理新工艺。在节能方面重点开发和推广高效燃烧技术、冷凝水回收技术、高效蒸发和喷雾干燥技术、热管技术、热泵技术等。

## 5. 绿色化学技术

用物理和化学的方法和技术去设计、研制对人类健康、社会安全、生态环境无害的化学品和生产工艺,其目的是不再使用有毒、有害物质,不再产生废物,从源头阻止化学污染,从而确保化工清洁生产。



### 查一查

查资料了解世界有机化工的发展趋势,并与我国现状进行比较。

## 四、本书的性质、特点、任务及学习方法

“有机化工生产工艺”是中等职业学校化工类相关专业的专业主要课程之一,这门课着重讲述有机化工生产过程的基础知识,乙烯、丙烯、丁二烯、芳烃、甲醇及其衍生产品的生产技术。既对产品的性能和应用、工业生产方法、工艺流程组织、典型设备的作用与结构、工艺条件选择等进行简明阐述,又结合生产实际对化工生产中实用操作技术、安全技术、节能技术和环境保护进行了综合分析和介绍。为了便于学习,启发思考,每章内容均有学习要求和巩固与提高,并通过“想一想”、“忆

一忆”、“议一议”、“知识卡片”、“技术前沿”等内容,加强了学科间的联系,拓展学生视野。

本门课程强调工程技术观点,以能力培养为中心。培养学生将所学基础课和专业基础课中的理论知识与本课程的各种知识贯通起来的综合应用能力;培养学生自主学习以获得知识的能力;培养学生化工过程技术经济和清洁生产的观念;培养学生分析和解决实际化工过程问题的能力。

学习本书的任务是使学生掌握有机化工主要产品生产的工艺流程,探讨工艺参数的影响,确定最佳工艺条件,了解化工生产中的设备材质、安全生产、节能、环保等问题。

根据有机化工生产技术特点,建议在学习中注意基础化学理论、化学工程原理和方法,以及相关学科的知识和技术的应用,特别强调理论与实践的结合。教学方式除课堂教学以外,还应结合观看生产工艺教学片、专题讲座、教学讨论、现场参观、实习与实训、多媒体技术和化工仿真技术等多种方式,以提高教学效果。



## 知识在线

### 有机化工行业清洁生产方案

废物源	废物类型	清洁生产方案
物料装卸、贮运管理	化学品泄漏 腐蚀 爆炸 不合格原料	在每排贮料桶之间留有适当的空间,以便直观检查其腐蚀和泄漏情况 包装袋和容器的堆积应尽量避免翻倒、撕裂、戳破和破裂 将料桶抬离地面,防止由于泄漏或混凝土“出汗”引起的腐蚀 不同化学物料贮存应保持适当的间隔,以防止交叉污染或万一泄漏时发生化学反应 除转移物料外,应保持容器处于密闭状态 保证贮料区的适当照明 对使用各种运输工具(铲车、拖车、运输机械等)的操作工人进行培训
反应、精馏、火炬等	烃类有机废气	采购优质原料或进行原料净化,减少副产物生成 优化工艺操作条件,减少副反应发生 选择高效催化剂,提高选择性和产品收率,减少副产物生成 增加分离回收装置或燃烧回收热能
泵、阀门、贮槽等泄漏及开停车	短期气体排放物 火炬排放气	使用密闭贮存和转运系统 定期进行预防性维修保养,消除泄漏 精心操作,减少事故和装置不正常停车排放 安装溢流报警装置,使用浮顶式贮槽,控制挥发性有机物排放
产品分离、精制等	工艺废水	改革工艺,采用无废低废工艺和高效设备,削减废水量 优化工艺条件,实现生产自动控制,减少废水产生,清污分流,废水处理 后闭路循环回用

续表

废物源	废物类型	清洁生产方案
冷却	间接冷却水	改进换热设备,提高热效率,节省用水量 增加制冷设备,提高制冷能力,加强调度,节省冷却水 进行冷却水稳定处理,循环利用冷却水
设备清洗	清洗废水	合理安排生产,改进清洗程序,减少设备清洗次数 使用耗水少、效率高的清洗喷头 工艺洗涤水套用和回收利用 加强管理,消除“跑冒滴漏”,节约用水
精馏	精馏塔残液 母液	改进精馏塔设计,增加精馏塔板数,提高分离效率 原料净化,减少反应副产物生成 优化工艺条件,实行自动控制,减少废物生成 使用高效催化剂,提高反应器效率,减少副反应发生 增加分离回收设备,回收有用成分
化学反应	废催化剂	改进催化剂性能,延长使用寿命,减少其使用量 再生利用,回收其中有价金属

# 第一章 有机化工生产过程的基础知识

## 本章学习要求

理解催化剂的基本特性;掌握固体催化剂的组成;了解催化剂的性能;掌握催化剂的活化、使用和再生;了解固体催化剂的制备方法;掌握化工生产中的常用指标;了解有机化工原料资源。

有机化工生产是非常复杂的过程。一方面是由于原料来源的不同,使生产工艺多样化;另一方面是在原料一定的情况下,达到生产目的、提高经济效益的技术渠道多样化。一旦选定具体的生产原料路线,为了得到目的产品往往要使用合适的催化剂,并严格控制反应条件,以提高反应物的转化率和目的产物的产率,同时提高反应速率,增加单位时间内的产量,以实现工业化。

有机化工生产离不开催化剂。了解催化剂的知识,对于从事化工生产的技术人员和产业技术工人是必不可少的。

有机化工生产,离不开技术评价指标(如转化率、产率、收率等)的指导,也离不开经济评价指标(如消耗定额等)的指导。学习这些知识,可以应用于有机化工生产实践,也会给将来工作中进行技术改造、技术创新奠定评价性基础。

有机化工生产离不开基本的原料资源。如何有效地综合利用有限的基本原料资源,是摆在我们面前的现实问题。本章简单作一下介绍。

## 第一节 工业催化剂



### 想一想

1. 有机化学反应有哪些特点?
2. 加快化学反应的方法有哪些?

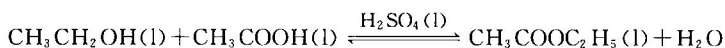
大家知道,有机化合物大多不耐高温,且有机化学反应的突出特点是反应速率慢,副反应较多。要使有机合成实现工业化,就必须设法提高单位时间内目的产物的产量。单纯采用增加反应物浓

度和提高反应温度的方法,很难达到工业生产的要求。因此,使用催化剂,有选择性地加快主反应速率,是行之有效的办法。有机合成反应中,绝大多数需要采用催化剂。

催化剂是一种参与到化学反应体系中,能改变化学反应速率,而其本身的化学性质和数量都不发生变化的物质。按对化学反应速率的影响,催化剂可分为正催化剂和负催化剂。加快化学反应速率的催化剂,称为正催化剂。减慢化学反应速率的催化剂,称为负催化剂。化工生产中所说的催化剂,一般是指正催化剂。

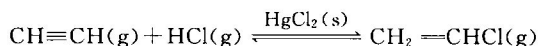
催化剂对化学反应速率的影响称为催化作用。有催化剂参与的反应叫催化反应。催化剂种类繁多,但就催化剂和反应物系所处的状态而言,催化反应可分为均相催化反应和非均相催化反应两种。

例如乙醇和乙酸在硫酸催化剂作用下生成乙酸乙酯的反应,反应物和催化剂均为液相,且互相溶解。



这种反应物和催化剂在同一相中的反应,叫均相催化反应。

反应物和催化剂属于不同相的反应,叫非均相催化反应。非均相催化反应包括:气-液相催化反应、液 a-液 b 相催化反应(液 a、液 b 互不相溶)、气-固相催化反应和气-液-固相催化反应。其中气-固相催化反应最为常见。如在氯化汞催化剂催化下,乙炔加氯化氢生产氯乙烯。



这种在反应条件下,反应物和产物为气态而催化剂为固态的催化反应,称为气-固相催化反应。

在非均相催化反应中,气-固相、气-液相、液 a-液 b 相之间存在着传质过程,传质过程的阻力对化学反应速率影响较大。因此,在设计催化反应器及催化剂时必须加以考虑。

催化反应按化学反应的类型进行分类,可分为催化烷基化、催化脱氢、催化加氢、催化氧化、催化水合、催化卤化、催化羰基化、催化异构化、催化裂化、催化聚合等。



## 忆一忆

1. 什么是催化剂?
2. 举例说明什么是均相催化反应和非均相催化反应。

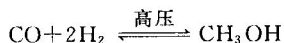
### 一、催化剂的基本特性及作用

#### 1. 催化剂的基本特性

(1) 催化剂能显著加快化学反应速率:催化剂参与到反应体系中能降低反应的活化能,增加活化分子的百分比,从而加快反应速率。

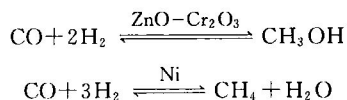
(2) 催化剂不会改变化学平衡:化学平衡常数只与反应的始态和终态有关,催化剂只能改变催化反应过程的途径,但不会改变反应的始态和终态,故不会改变化学平衡。

以此推论,催化剂对正向反应和逆向反应的速率的影响是相同的。所以在选择催化剂的工作中,能催化正向反应的催化剂,也能作为催化逆向反应的催化剂。这一点对催化剂的选择工作很重要。例如,高压下一氧化碳与氢气反应合成甲醇:

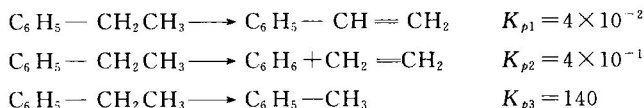


直接研究高压反应是困难的,我们可以对甲醇的分解进行催化剂的选择研究,从而寻找到合成甲醇的催化剂—— $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  二元催化剂。

(3) 催化剂具有特殊的选择性:特殊的选择性表现在两个方面:一是不同类型的反应,需要选择不同性质的催化剂;二是同一反应物选择不同的催化剂时,可获得不同产品。例如:



催化剂特殊的选择性,对于有机合成的工业生产具有重要意义。特别是对于热力学上主反应处于劣势的反应系统,使用合适的催化剂能有选择性地加快主反应的速率,从而达到抑制副反应的目的。例如,乙苯脱氢生产苯乙烯时,主要存在以下三个反应,500℃时,平衡常数分别为:



从热力学看,主反应处于劣势,我们可以利用催化剂的选择性,使生成苯乙烯的主反应相对于另两个副反应大大加速,就可以以主反应动力学优势克服副反应热力学优势从而达到生产苯乙烯的目的。

## 2. 催化剂的作用

- (1) 加快化学反应速率,提高生产能力。
- (2) 使反应定向进行,抑制副反应,提高目的产物的产率。
- (3) 扩大原料的用途,综合利用资源。这是因为同一反应物使用不同催化剂时,可得到不同的产物。
- (4) 缓和反应条件,使反应对设备的要求降低。
- (5) 简化步骤,降低产品成本。新型催化剂的使用可以扩大原料来源,简化工艺流程,降低生产成本。

有机化工生产中,催化剂的选择和研究是进行技术创新的重要途径。对于化工行业的从业者,应引起足够的重视。



### 议一议

1. 催化剂有哪些特性?它对催化剂的选择具有什么指导意义?
2. 催化剂有哪些作用?

## 二、催化剂的组成及性能

### (一) 固体催化剂的组成

固体催化剂是指在反应条件下不发生液化和气化的催化剂。固体催化剂按组成,可分为单组元固体催化剂(如单纯由氧化铝构成的催化剂)和多组元固体催化剂(如  $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  二元催化剂)两种类型。通常若不加说明的固体催化剂,就是指多组元固体催化剂。

固体催化剂一般由以下三部分组成:

#### 1. 活性组分

催化剂组成成分中对一定化学反应具有催化活性的主要物质称为活性组分,也叫主催化剂。例如氯化汞、氯化钡被吸附在活性炭上形成的催化剂,氯化汞对乙炔和氯化氢的反应起催化作用,它是活性组分。

#### 2. 助催化剂

单独存在时无催化作用,将其少量加入催化剂中时,明显提高催化剂性能的物质,称为助催化剂。

助催化剂有以下三个作用:

(1) 提高催化剂的活性。例如合成气低压法合成甲醇的铜基催化剂,纯铜基本没有催化作用,加入助催化剂  $\text{ZnO}$  后具有很好的催化活性。

(2) 提高催化剂的选择性。丙烯氨氧化生产丙烯腈的催化剂,在  $\text{MoO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$  的基础上,添加  $\text{K}_2\text{O}$  助催化剂后提高了丙烯腈的产率。

(3) 提高催化剂的稳定性。例如乙烯氯化生产二氯乙烷的氯化铜熔融盐催化剂中加入少量  $\text{KCl}$ ,可以防止  $\text{CuCl}_2$  的挥发,提高催化剂的稳定性。

需要说明的是,一种助催化剂可以具有一种作用,也可以具有多种作用。也就是说一种催化剂可以添加一种或多种助催化剂。

#### 3. 载体

负载活性组分、助催化剂的物质称为催化剂的载体。催化剂的载体一般是机械强度高、多孔性的物质。载体是催化剂中含量最大的组分。

催化剂的载体一般有以下作用:

(1) 提高催化剂的机械强度。

(2) 提高催化剂的稳定性和导热性。

(3) 提高催化剂的活性和选择性。因为增大了催化剂的活性表面积。

(4) 降低催化剂的成本,因为节省了活性组分的用量。特别是对贵金属活性组分意义更大。

催化剂的载体按表面积的大小可以分为低表面积载体和高表面积载体两种。低表面积载体一般是指平均孔径  $>10\text{ nm}$  的多孔(粗孔,如浮石、硅藻土等)或无孔(如碳化硅、刚玉等)载体。高表面积载体一般是指平均孔径  $<10\text{ nm}$  的多孔(细孔)性物质,如硅胶、活性炭、氧化铝、氧化镁、分子筛等。

注意:多组元固体催化剂组成成分的作用并不是一成不变、截然分开的。例如催化重整的铂催化剂( $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ),其中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  既是载体也有一定的催化作用。多组元固体催化剂除上述三类组成成分外,有的还加入黏合剂、导热剂等。



## 忆一忆

1. 固体催化剂按组成可以分为哪几类?
2. 固体催化剂由哪些组成成分? 各组成成分有什么作用?

## (二) 催化剂的性能

## 1. 催化剂的技术性能

(1) 催化剂的活性: 通常用转化率、空时收率和比活性来表示。

① 转化率: 工业上常用转化率的大小来表示催化剂活性的高低。在一定的接触时间和反应条件下, 转化率越高, 催化剂的活性越高。

② 空时收率: 生产和科研部门常用空时收率的大小来表示催化剂活性的高低。催化剂生产能力的大小常用空时收率来表示, 在下一节中详细讲述。

③ 比活性: 科研部门常用比活性的大小来表示催化剂活性的高低。

所谓比活性, 是指催化剂单位活性表面上进行反应的反应速率常数。用  $\alpha$  来表示, 单位:  $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。

$$\alpha = \frac{k}{S} \quad (1-1)$$

式中:  $k$  —— 反应速率常数,  $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ;

$S$  —— 催化剂活性表面积,  $\text{m}^2$ 。

比活性  $\alpha$  越大, 催化剂的活性越高。用比活性来表示催化剂的活性, 是比较严格的方法。

(2) 催化剂的选择性: 催化剂使化学反应向要求的方向进行, 而得到目的产物的能力称为催化剂的选择性。催化剂的选择性一般用目的产物(主产物)的产率来表示。即:

$$\text{选择性} = \text{主产物的产率} = \frac{\text{目的产物的实际产量}}{\text{按参加反应的反应物计的目的产物的理论产量}} \quad (1-2)$$

## 2. 催化剂的物理性能

催化剂的物理性能决定了催化剂的使用性能。催化剂的物理性能主要包括比表面积、堆密度、颗粒密度、真密度、空隙率、孔率、孔容积、粒度和机械强度等。

(1) 比表面积: 单位质量的催化剂所具有的表面积, 称为比表面积。用  $S_g$  表示, 其单位是  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

$$\text{比表面积 } S_g = \frac{\text{催化剂的总表面积 } S}{\text{催化剂的质量 } m} \quad (1-3)$$

催化剂的总表面积指催化剂颗粒外表面积与内部孔表面积的总和, 单位  $\text{m}^2$ 。催化剂质量的单位用  $\text{g}$ 。

(2) 密度:

$$\text{① 堆密度 } \rho_B = \frac{\text{催化剂的质量 } m}{\text{堆体积 } V_B} \quad (1-4)$$



催化剂堆积时所占有的体积称为堆体积,又称为填充体积。

$$\textcircled{2} \quad \text{颗粒密度 } \rho_p = \frac{\text{催化剂的质量 } m}{\text{颗粒体积 } V_p} \quad (1-5)$$

颗粒体积是指除去催化剂颗粒之间空隙后的体积,又称假体积。

$$\textcircled{3} \quad \text{真密度 } \rho_s = \frac{\text{催化剂的质量 } m}{\text{真实体积 } V_s} \quad (1-6)$$

真实体积是指除去催化剂颗粒之间空隙和颗粒内孔容积后的体积,又称为骨架体积。

(3) 空隙率、孔率、孔容积:

① 催化剂床层中颗粒之间的空隙体积与整个催化剂床层体积之比,称为空隙率。用符号  $\epsilon$  来表示。粒状催化剂的空隙率一般为 0.26~0.57。

空隙率与堆密度和颗粒密度的关系如下:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_p} \quad (1-7)$$

② 催化剂颗粒内部孔隙的体积与颗粒体积之比称为孔率。常用  $\theta$  表示:

$$\theta = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (1-8)$$

③ 单位质量催化剂颗粒内部孔隙所占有的体积称为孔容积,单位 mL/g。

(4) 粒度:是指催化剂颗粒的大小,常用筛目来表示。所谓筛目是指 1 英寸(25.4 mm)筛的孔边长度内具有的筛孔数,又称为筛号。

(5) 机械强度:催化剂的机械强度包括耐压强度、耐冲击强度和耐磨损强度。

① 耐压强度分两种情况,柱状催化剂有正压强度(垂直耐压力)和侧压强度(径向耐压力)之分:

$$\text{垂直耐压力} = \frac{\text{破碎的最小压力}}{\text{催化剂颗粒截面积}} \quad (1-9)$$

$$\text{径向耐压力} = \frac{\text{破碎的最小压力}}{\text{催化剂颗粒的长度}} \quad (1-10)$$

测定粒状催化剂时,一般选 7 粒完整颗粒分别测量,去掉最高和最低值后取平均值。

② 耐冲击强度:用催化剂从一定高度(一般 3~4 m)自由坠落时的破碎率来表示。有时也可以用破碎时的坠落高度表示。

③ 耐磨强度:耐磨强度常用磨损率来表示。耐磨强度的测定是在模拟操作条件下使催化剂颗粒间、催化剂颗粒与设备壁面间相互摩擦,经过一段时间后,过筛称量留下的催化剂颗粒,计算出磨损率。

$$\text{磨损率} = \frac{\text{磨损后催化剂颗粒的质量}}{\text{催化剂颗粒的加入质量}} \times 100\% \quad (1-11)$$