

陈安民 编著 王经涛 李 昆 审校



# 石油化工过程节能方法和技术

中国石化出版社

# 石油化工过程节能方法和技术

陈安民 编著

王经涛 李 昆 审校

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书是石油化工过程用能分析与节能技术的实用书籍。由节能基本原理、能量平衡和烟平衡方法、用能分析与节能技术三部分组成。第一部分主要介绍热力学基础、各种物流能量和烟的实用计算、单元操作过程及工艺过程的热力学分析；第二部分是按照石油化工用能分析三环节模式，分层次提出用能设备、生产装置、辅助系统及全厂进行能量平衡和烟平衡的计算汇总方法；第三部分主要讨论了设备及装置节能潜力的确定，装置及全厂节能改进的途径，节能措施的技术经济评价和优化，夹点设计法及主要石油化工装置的节能技术等。

本书可作为石油炼制及石油化工等行业从事生产、设计、研究的工程技术人员和能源管理干部的参考书，节能培训和继续工程教育的教材；也可作为高等院校师生的教学参考书。

## 石油化工过程节能方法和技术

陈安民 编著

王经涛 李 昆 审校

\*

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码：100029)

鑫鑫达打印中心排版

中国纺织出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 20. 75 印张 530 千字 印 1—3000

1995 年 12 月北京第 1 版 1995 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-80043-584-9/TK·007 定价：21. 00 元

## 序

石油通过加工可以转化为多种多样的石油产品和化工产品，其中用于产生动力的各种发动机燃料油品占有很大比例。从自然能源到应用能源的转化过程中要消耗一定数量的能量，例如原油深度加工的炼油过程总能耗约为原油自身能量的7%~8%。节约这部分加工能耗就意味着增加油品和化工原料的产率，相应地提高了资源的利用率，因而具有重要的意义。

由于世界石油储量有限而消费不断增长，为此从70年代开始就广泛开展了节能技术的研究与应用，迄今在节能理论和节能技术的各个方面以及石油加工的各个领域都取得了重大成果。我国自从80年代初期在炼油工业和石油化学工业相继开展节能活动以来，在卓有成效的组织领导和推动下，不论在节能技术方面，还是在学术理论方面，都有了长足进步，获得了可观的经济效益。

然而，当前我国石油加工的能耗水平与国外先进水平比较还存在一定差距，要缩小这些差距就需要掌握更为复杂的工艺技术、更为高深的基础理论、更为精确的分析方法和更为恰当的评价指标，以便使节能水平迈上新的台阶。

本书阐述了国内外石油加工过程的用能原理和节能方法，侧重于介绍国内技术开发和理论研究的成果，使理论与应用结合，技术与经济结合，在内容上强调系统性和实用性，在叙述上力求深入浅出，便于工程技术人员理解和掌握。本书的出版无疑将对我国石油化工节能工作产生有力的推动作用！

陈俊武

1994年11月

## 前 言

随着石油化工节能工作的深入，越来越迫切地需要建立一套科学的用能分析评价和改进的方法，以对企业用能状况做出切实评价，找出节能潜力，提出改进措施，降低能量消耗，提高经济效益。而在近几年出版的节能书籍中，用于解决石油化工过程用能分析诊断和节能改进技术的专著还不多。因而，建立一个由浅入深、由表及里的系统用能分析方法，诊断过程用能问题，提出改进措施，就显得极为重要和迫切。

如何进行企业能量平衡工作，如何深入地进行设备、装置的焓平衡分析，并根据能量平衡和焓平衡结果对装置或企业进行用能分析诊断，采取哪些节能技术把装置或企业能耗降下来，这些都是企业节能工作者面临的现实课题。基于此，笔者在本书中对十几年来从事石油化工装置及全厂用能分析和进行节能规划工作的经验、从事节能技术开发的成果、发表在《石油化工》、《石油炼制》、《炼油设计》等刊物上的二十多篇论文以及国内外节能专著和文献等进行了系统的归纳和整理，使之融为一体。从用能设备、生产装置、系统及全厂三个层次进行能量平衡和焓平衡计算，评价企业用能水平，进而追溯到设备、装置及系统寻找节能潜力、提出改进措施。本书不仅提供了能量和焓的计算方法及用能分析方法，而且也提出了如何寻找节能潜力，提出改进措施的途径，从而达到降低能耗的目的；此外，还介绍了节能措施的评价和优化方法，主要节能技术及其应用，装置及大系统优化改进的思路和方法。

本书分为三个部分，第一部分（第一章至第四章）为热力学分析基础，主要解决石油化工过程物流能量和焓的计算方法，单元操作和复杂石油化工过程热力学分析方法。第二部分（第五章至第七章）为能量平衡和焓平衡方法，提出设备、装置、辅助系统及全厂能量平衡的计算汇总和分析评价。第三部分（第八章至第十二章）介绍分析诊断节能潜力，装置和全厂节能改进的途径和方法，节能措施的技术经济评价和优化，夹点节能设计原理和主要节能技术等。本书避繁就简，侧重于实用，便于工程技术人员掌握和应用，是炼油、石油化工、化工、医药等企业节能工程技术人员和能源管理干部的工具书和参考书。

本书初稿曾多次作为中国石化总公司及所属大型企业举办节能技术培训班的教材，为培训石化企业节能技术骨干发挥了作用。

在本书编写过程中，华东化工学院杨东华教授、石油大学徐亦方教授、林世雄教授、洛阳石化工程公司张宝贵副总工程师等认真审阅书稿，提出了许多宝贵意见；华南理工大学华贲教授在本书形成过程中曾给以很多帮助；最后承蒙中科院陈俊武院士审校并为本书作序；此外，中国石化总公司石化节能技术中心的崔爱军、郭文豪、田慧、李文慧、蔡懿华等同志为本书的编写做了大量工作。在此一并向他们表示衷心的感谢。

由于本书作者水平所限，加之时间仓促，错误和不妥之处在所难免，欢迎广大读者提出批评和指正。

# 目 录

|                                  |                                                   |
|----------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>第一章 热力学基础</b> ..... 1         | ..... 66                                          |
| 第一节 基本术语..... 1                  | 参考文献 ..... 76                                     |
| 第二节 能量的形式和基准状态..... 4            |                                                   |
| 第三节 热力学第一定律..... 7               | <b>第五章 设备能量平衡和焓平衡</b> ..... 77                    |
| 第四节 热力学第二定律 ..... 11             | 第一节 装置用能分析测定的内容和<br>要求 ..... 77                   |
| 参考文献 ..... 17                    | 第二节 机泵设备 ..... 78                                 |
| <b>第二章 热物理能量及焓的计算</b> ..... 18   | 第三节 工业炉设备 ..... 84                                |
| 第一节 过程热效应的能量和焓的计<br>算 ..... 18   | 第四节 催化裂化再生器 ..... 94                              |
| 第二节 石油及其馏分能量和焓的<br>计算 ..... 28   | 第五节 工艺用能设备..... 102                               |
| 第三节 轻烃及其混合物能量和焓的<br>计算 ..... 32  | 第六节 能量回收利用设备..... 110                             |
| 第四节 水蒸气、水及空气能量及焓<br>的计算 ..... 36 | 参考文献..... 116                                     |
| 第五节 散热能量及焓的计算 ..... 36           | <b>第六章 石油化工装置的能量平衡和焓<br/>        平衡</b> ..... 117 |
| 参考文献 ..... 39                    | 第一节 装置内系统用能数据的平衡<br>核定..... 117                   |
| <b>第三章 机械能及化学焓的计算</b> ..... 40   | 第二节 装置散热损失的核定和汇总<br>..... 123                     |
| 第一节 真实气体的能量和焓的计算<br>..... 40     | 第三节 汽、电、水的供产用出平衡<br>..... 126                     |
| 第二节 流体流动过程能量的计算<br>..... 45      | 第四节 装置能量平衡和焓平衡计算<br>汇总..... 129                   |
| 第三节 化学焓与燃料焓的计算 ..... 48          | 参考文献..... 138                                     |
| 参考文献 ..... 53                    | <b>第七章 辅助系统及全厂能量平衡</b> ..... 139                  |
| <b>第四章 工艺过程用能热力学分析</b> ..... 54  | 第一节 公用工程系统的能量平衡<br>..... 140                      |
| 第一节 传热过程的热力学分析 ..... 54          | 第二节 辅助系统的能量平衡..... 148                            |
| 第二节 流体流动过程热力学分析 ... 57           | 第三节 全厂能量平衡汇总..... 152                             |
| 第三节 传质过程的热力学分析 ..... 59          | 参考文献..... 159                                     |
| 第四节 化学反应过程的热力学分析<br>..... 62     | <b>第八章 能耗分析及节能改进途径</b> ..... 160                  |
| 第五节 燃烧过程的热力学分析 ..... 64          | 第一节 装置规模和环境温度对能耗<br>的影响..... 160                  |
| 第六节 石油化工过程用能分析方法                 |                                                   |

|                              |                                        |     |                              |                         |     |
|------------------------------|----------------------------------------|-----|------------------------------|-------------------------|-----|
| 第二节                          | 负荷率对装置能耗影响分析和估算.....                   | 163 | 第四节                          | 换热网络夹点设计方法.....         | 247 |
| 第三节                          | 用能水平及节能潜力的评估.....                      | 173 | 第五节                          | 总能系统热机(泵)的合理放置.....     | 252 |
| 第四节                          | 生产装置节能改进的方法和途径.....                    | 179 | 第六节                          | 交叉传热对换热网络面积及能量的影响.....  | 255 |
| 第五节                          | 大系统用能优化方法和改进途径.....                    | 186 | 第七节                          | 夹点技术节能原理.....           | 263 |
| 参考文献                         | .....                                  | 192 | 参考文献                         | .....                   | 268 |
| <b>第九章 节能措施的技术经济评价</b> ..... | 194                                    |     | <b>第十二章 石油化工过程节能技术</b> ..... | 269                     |     |
| 第一节                          | 资金的时间价值.....                           | 194 | 第一节                          | 机泵调速技术.....             | 269 |
| 第二节                          | 静态评价方法.....                            | 197 | 第二节                          | 燃气轮机热电联供.....           | 274 |
| 第三节                          | 动态评价方法.....                            | 201 | 第三节                          | 催化裂化再生烟气一氧化碳器外燃烧技术..... | 278 |
| 第四节                          | 节能措施经济效益估算.....                        | 206 | 第四节                          | 催化裂化干气预提升技术.....        | 281 |
| 第五节                          | 投资估算及技术经济评价.....                       | 211 | 第五节                          | 酮苯脱蜡装置三效蒸发技术.....       | 284 |
| 参考文献                         | .....                                  | 212 | 第六节                          | 重整装置芳烃抽提采用新溶剂.....      | 288 |
| <b>第十章 节能措施的优化方法</b> .....   | 214                                    |     | 第七节                          | 乙苯减压脱氢制苯乙烯新工艺节能.....    | 290 |
| 第一节                          | 过程速率和烟损.....                           | 214 | 第八节                          | 热泵技术及其节能.....           | 291 |
| 第二节                          | 热流体管线经济保温厚度.....                       | 217 | 第九节                          | 溴化锂吸收式热泵.....           | 294 |
| 第三节                          | 流体输送的经济管径及经济保温厚度.....                  | 220 | 第十节                          | 蒸汽喷射泵压缩乏汽技术.....        | 296 |
| 第四节                          | 冷换设备的优化.....                           | 226 | 第十一节                         | 低温热制冷技术.....            | 298 |
| 第五节                          | 加热炉经济热效率.....                          | 231 | 第十二节                         | 液力透平能量回收技术.....         | 302 |
| 参考文献                         | .....                                  | 232 | 第十三节                         | 其它能量回收技术.....           | 305 |
| <b>第十一章 夹点节能技术及其应用</b> ..... | 234                                    |     | 参考文献                         | .....                   | 307 |
| 第一节                          | 夹点的概念及其确定.....                         | 234 |                              |                         |     |
| 第二节                          | 预先估计换热网络的面积和最优 $\Delta T_{\min}$ ..... | 238 | 附录一                          | 单位换算.....               | 309 |
| 第三节                          | 能量目标的确定.....                           | 244 | 附录二                          | 常用数据.....               | 312 |

# 第一章 热力学基础

石油化工过程是通过物理和化学变化把石油原料加工成为产品的过程，能量是推动过程进行的源泉和动力。完成从原料到产品的一系列过程无一不在消耗能量。能量的转换、过程使用以及从使用后的能量回收利用，构成了石油化工过程用能的特点和规律。研究这些规律，剖析用能过程，提出改进措施是我们节能工作者的一个现实课题。

用热力学方法，对过程中的能量转换和传递、使用和损失、回收和排弃的情况进行计算和分析，揭示出能量消耗的大小、原因和部位，为改进过程，提高能量利用率指出方向，并运用技术经济的优化方法作出剖析和筛选，从而提出改进措施。这就是石油化工过程的热力学分析方法。目前在石油、化工、热工、冶金等领域已逐步形成一套系统的有效能分析方法，即焓分析法，它在节能的分析诊断中起到了应有的作用。

所谓焓分析法，是依靠热力学第一定律和第二定律，把能量数量和能量质量结合起来对过程和系统用能进行计算、分析、诊断和改进的方法。热力学第一定律所指出的能量转换和守恒定律已广泛用于工业过程中，在工业企业的设备、装置乃至企业的能量的数量平衡中显示出极大的优越性，是用能分析的基础。然而只有能量数量上的平衡是不够的，尚需引入能量质量的概念，才能使能量分析，更切中实质。否则，将得不出正确的结论。如，按照第一定律，进出工艺过程设备的能量是守恒的。数量不变，因而没有“消耗”，而为之服务的能量转换和能量回收两环节都表现出能量数量上的消耗（排烟，散热，冷却，排弃等），掩盖了工艺过程用能的实质。

本章在介绍热力学基本概念的基础上，简要地介绍热力学第一定律和热力学第二定律。

## 第一节 基本术语

### 1. 体系与环境

在能源利用过程中，为了明确研究对象的范围，通常用分界面把研究对象从周围物体中分割出来，这种被人为地单独划分出来的作为研究分析的对象称为体系。体系具有一定的空间和明确的边界。体系的选取，是依据我们分析研究的方便和需要而确定的，小至一台设备甚至一台设备中的某一部件，大至装置、工厂、企业、一个地区，都可选作我们的分析对象，作为我们用能分析的体系。

对于用能分析体系，若构成体系的物质是由大量质点组成的，且这些质点的无规则运动所表现出来的宏观热现象，决定着体系的性质和状况，通常称为热力学体系。

石油化工过程中所涉及到的加工介质大多是流体，其热力学性质（ $T$ 、 $p$ 、 $V$ ）同加工过程本身及用能状况都有极为密切的关系，因此，均可视为热力学体系。

体系一旦确定，则体系以外的一切空间及物体均称为“外界”。人类生活和生产的地球表面（低层大气、地表、浅层水面）——环境，是外界的一个重要组成部分。环境具有无限大的容量，其成分以及温度、压强这类“强度性质”是均匀的，各部之间相对静止，都不会因体系投入或从中吸取能量而发生改变。

由于石油化工过程体系处于环境的包围之中，因此我们用能分析研究的重点是体系与环境的关系。

一般情况下，体系与环境之间可能有物质和能量交换。与环境没有物质交换的体系，称为封闭体系。体系与环境有物质交换的，则称为开口体系，亦称流动体系。体系与环境无热量交换的体系又称为绝热体系。如果一个体系与环境既无能量交换，也无物质交换，则称为孤立体系。石油化工过程的间歇操作，如密闭式的反应釜、简单蒸馏等均属封闭体系。而大多数连续稳定的加工工艺过程，则属于流动体系。

封闭体系具有恒定的质量，体系的变化是时间的函数。

流动体系具有相对恒定的空间范围或边界，体系内加工物料的变化是空间位置的函数，而不是时间的函数，而且大多数石油化工过程，均属于流动体系。

## 2. 状态和状态参数<sup>[2]</sup>

体系的所有性质，确定了体系的状态，体系的性质很多，例如质量、压强、温度、体积、折光系数、密度、热容、组成等。

在一定的环境条件下，如果体系的这些性质均不随时间而改变，则体系处于热力学平衡状态。热力学平衡态，则指在热、力、化学组成三方面达到动态平衡。体系的各个部分温度相等达到了热平衡；当体系由一种以上物质组成，存在化学反应的平衡态，体系组成不随时间而变则达到了化学平衡；体系部分与环境间不发生相对位移，则达到了力平衡或机械平衡。

体系的状态一经确定，它的所有性质也就确定。由于体系的性质彼此间相互关联，所以在确定体系的状态时，只要指定其中的几个性质，其余的性质也就随之而定。当体系的性质改变时，体系的状态也就发生了变化。可见，体系的性质与其状态间有依从关系，为此常把体系的性质称为体系的状态参数。

状态参数具有与过程无关，与体系的始、终态有关的特性。它是热力学用以研究体系性质、变化及相互作用的工具，热力学体系的种种客观变化规律均通过状态参数间的关联方程式来表达。

状态参数包括三类：①强度量，如温度、压力、化学位等；②容积量（广延量），如体积、电量、质量等；③能位量，如焓、自由能、自由焓等。

能位量（能位函数）指直接反映体系在过程中同环境的能量关系，并同所有基本的强度量和容积量都有规律性联系的参数具有加和性。但在下列几点与容积量不同：

①都具有能量的因次；②它们相互之间有包容的关系（如  $H=U+pV$ ， $U=F+TS\cdots$ ）；③可以表示为强度量和广延量的函数，具有全微分的性质；④与广延量和强度量不同，它们只有相对的差值，而无绝对数值。

## 3. 寂态和基准状态

寂态，亦称死态，是指体系在变化过程中，最终达到的一种特定状态。即体系达到与周围环境成热力学平衡态，这时体系与环境二者强度量参数相同。

由于体系在不同区域周围环境不同，甚至差别很大，如我国的南北方，冬夏季节均有不同。但为用能分析方便，使石油化工企业用能分析建立在同一基础上，人为规定了统一的寂态——基准状态。作为能量平衡和焓平衡计算的基准。基准状态确定原则为：尽可能接近寂态和工程上实用方便。如环境的  $\text{CO}_2$  浓度为 0.03%。如以寂态规定此浓度，显然，体系中此物质浓度至寂态间能量和焓是无法利用的，反而给实用计算带来了困难。

## 4. 能量

能量是指体系向环境给出或从环境接受功和热的能力。

功和热是过程量，永远同具体的能量传递和转换过程相联系。一个体系的能量，与该体系在某一过程的起始和终了状态有关。用能过程的终态是寂态。工程上多计算至规定的基准状态。

当体系与环境二者状态不同时，就会在体系和环境之间发生能量的转移，功和热是能量转移的基本形式。

当体系与环境之间的变化是由于温差引起时，体系和环境将发生能量的转移。这种仅仅由于温度的不同而从体系向环境或从环境向体系所传递的能量叫做热量。热是过程量，并规定吸热为正，放热为负。

当体系与环境之间的变化是由于除温度差以外的其它势的推动下，引起的能量变化，统称为功。但由于推动势的不同存在着各种不同形式的功，比如以机械势为推动力的功，叫做机械功；以化学势为推动力的叫化学功等。功原则上可以完全地连续转化为另一种形式的功。任何形式的功都可以完全转化为热。而热则不能完全转化为功，转化的程度受到热力学第二定律的限制，并规定体系对外做功为正，得到功为负。

#### 5. 可逆过程和不可逆过程

体系从一个状态转变到另一状态，我们就说体系经历了某个过程。过程有三个要素：始态、终态和路径。始终态之间可以有不同的路径，因而组成了不同的过程。如：恒温过程、恒压过程、恒容过程、绝热过程。

如果体系从某个状态出发，经历了一系列变化之后，又重新回到了这个状态，这样始态与终态相同的过程称为循环过程。

可逆过程是热力学中的一种理想过程，它要求在机械运动时没有摩擦阻力，传热时没有温差，在体系变化的每一瞬间介质或工质随时都处于热力平衡，体系的改变由一系列的强度量差无限小的平衡过程贯穿起来，且在外界不留下任何变化的条件下能恢复到始态的过程。而现实的过程中，强度量差是变化的推动力，温差推动传热，压差造成膨胀、压缩和流动，浓度差造成传质等。对于封闭体系，无限小的强度量差，过程表现为无限慢；对于流动体系，无限小的强度差表现为需要无限大的空间。如，可逆流体输送过程，要无限大的管径，可逆传热要求无限大的传热面积等。因而也是一个不现实的过程。

过程可逆的关键在于两个条件，一是无摩擦（能量耗散），二是属于“准静态过程”。体系变化由推动力无限小的一系列平衡过程组成。

真正的可逆过程并不存在，自然界的任何过程都不是可逆过程。但是在一定条件下，某些过程接近可逆过程，如纯液体在其沸点下的蒸发。研究可逆过程的意义在于：一是以可逆过程作为标准与实际过程进行比较，衡量实际过程的效率；二是对体系状态一定的变化过程来说，某些状态函数的改变只有当假想这一状态变化为可逆过程时便于计算。由于状态函数仅取决于始终的状态，尽管实际过程不可逆，并不影响体系状态变化在假想通过可逆过程实现的基础上所得的计算结果。

实际的石油化工过程中，为在单位时间内完成既定的生产任务，就必须使用较大的过程推动力（强度量差），是远离推动力无限小的准平衡过程，因而，都为不可逆过程，但研究可逆过程仍具有很重要的意义，首先在于它作为过程改进的方向，最小用能的极限和实际过程比较，提出实际过程和可逆过程比较结果——效率。其次，对于取决于始、终态的热力学函数，可以通过设计可逆过程来确定函数的变化值。

## 6. 用能过程、用能过程热力学

热力学作为一门基本学科，在不同领域中具有不同的涵义。

热工领域，工程热力学侧重研究热机过程工质的膨胀、压缩，目的在于从工质的内能中得到机械功，没有确定的始态和终态。

化学热力学，侧重研究发生的化学和物理变化（相平衡、化学组成等），目的在于弄清过程的方向和限度，并寻找适宜的操作条件，始终态也无确定性。

石油化工用能过程着重研究能量使用的合理尺度。过程千差万别，更无同一的始终态，为寻找能源资源的利用效率，进行用能分析，要求人们取同一的基准状态，计算过程放出或吸收的能量。

能源是自然界中存在的各种能够在人类所生活的自然环境中产生自发的变化，并在变化过程中以功和热的形式放出能量的物质或体系。这种自发变化之所以能够发生，是因为这些体系或物质与环境之间存在着强度量差。这些强度差，形成了过程变化的动力，具有了“能源”的性质。我们把能源物质或体系的能量释放和使用的过程，叫用能过程，用能过程的终态是寂态。

任何生产过程，都要使用能量。使用能量的过程，就是能源物质释放能量并被利用的过程。用热力学方法研究用能过程及能源使用合理性方法称为用能过程热力学，用能过程热力学的目的在于以尽可能小的代价，使过程获得最高效率和最大的经济效益。不仅仅是取得功，而是投入较少的能源，最大限度获得过程需要的各种形式的能量（热、功等）。

## 第二节 能量的形式和基准状态

### 一、能量的形式

能量是物质运动变化和相互作用的量度，由于物质的运动有许多形式，如机械运动、电磁运动、热运动、化学变化以及核裂变或核聚变等。因而，也就有与运动形式相应的能量形式，如：机械能、电能、磁能、热能、化学能以及核能等。正如运动是物质的基本属性一样，能量也为一切物质所拥有，是推动物质运动和相互作用的动力。

物质的能量可分为二类，一类是一物体相对于另一物体的能量，包括位能和动能，另一类是物体内部所含有的能量，称为内能，它包括了除位能和动能以外一切形式的能量，内能的层次很多，内动能、内位能、化学能、核能等均属内能，通常所说的内能系指没有化学变化和核变化情况下，物质内部所含有的能量。内能是重要的热力学函数，其绝对值难以确定，一般常选用不同的基准，加以确定。

能量的形式尽管千差万别，种类繁多，但根据物质运动的特性——有序和无序运动，可将能量划分为功和热。相应地焓也可划分为功焓和热焓。化学能则是由于分子结构内电子有序的运动，因而属于功的范畴。但是化合物一经燃烧，就由有序转化为无序，产生了热。

石油化工过程是使用能源的过程，但过程使用能量的最直接形式是功和热。在目前的技术经济条件下，能源首先转化为热能，再根据需要发电产功，或直接供热于工艺系统。对于无自备电厂的中小型石化企业，电往往是从企业外部购来，因此使用石化能源多数用于供热（包括供汽），当然也有用于产生动力的透平等。功和热是能量使用的最基本形式，确定石油化工过程各种物流在不同情况下功和热的计算方法，是开展用能分析的基础。一般说来，石油化工过程使用的能量主要有以下几种形式：物流热能（显热、相变热、化学反应热等）、流

动能（功）和燃料的化学能，也存在相应的焓的形式。

## 二、基准状态的确定

物流的能量和焓都是相对于体系的寂态而言的。根据不同体系的寂态，我们可以确定一个用于计算能量和焓的基准状态。只有确定的基准状态，才有确定的能量和焓的数值。基准状态是体系性质与周围环境中的热力学性质呈平衡的状态，是体系变化的终点和极限。

但是，环境的强度量参数如何确定，则是现实使用的一个问题，因为体系所处的地域不同，环境内容也不一样，大气温度随季节、昼夜、纬度和地形而在一定程度上变化，取什么温度为基准，再如各种元素在地壳表面最稳定的化合物究竟是什么？其浓度是多少？都是基准状态确定的问题。这就使基准状态的确定成为一门复杂的问题。

物理能（焓）的基准态关键在于确定  $T_0$ 、 $p_0$ ；化学能（焓）（包括扩散焓）基准态在于确定各种元素或化合物在地壳表面最稳定的化学组成和浓度。但是无论是物理基准态，还是化学基准态，目前尚未形成一个统一的为大家普遍接受的意见。一般地，基准态确定应遵循两条原则。

（1）我们研究的对象是体系，体系变化的终态是体系所处的周围的环境。因此，我们确定寂态（基准状态）要以所研究体系周围的环境状态为依据确定基准状态。

（2）我们进行的过程用能分析是工程上的用能分析，因此，不必苛求理论概念的高度统一，而应从实用方便的角度，对环境状态加以简化。为使不同体系的用能分析具有可比性，甚至可以取一个平均的、统一的在工程应用中为大家所能接受的基准环境状态。

### （一）物理基准态

#### 1. 基准温度

基准温度确定以尽可能接近体系所处的环境温度为原则。在工程中为便于相互比较，结合我国不同地区、季节的年平均气温，炼油行业一般取  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $288\text{K}$ )，而在热工、化工领域多取  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $298\text{K}$ )。究竟取何值，应当根据所在地区的特定条件确定或选定。

但目前化工手册中的物性数据多是  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  的物性，选用  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  作为基准比较方便，易为大家所接受。对能量平衡来说，虽然选用不同的  $T_0$ ，能量值稍差一些，但是在稳定条件下由于进出体系的物流质量是相同的，因此，在能量平衡中亦将消除误差。但在某些计算第一定律效率的场合，选取不同的基准温度将影响其数值。

但对焓的计算则不同，热焓的数值是与环境温度成正比， $EX = (1 - T_0/T) E$ 。体系温度  $T$  越高， $T_0$  的影响就越小，但当物流温度较低，接近  $T_0$  时 ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下)，影响就较大。因此，对一般工艺过程焓分析中温位较高，且多是进出物流焓差， $T_0$  影响不大，可取统一的基准。而对低温过程，尤其制冷过程，体系温度接近  $T_0$ ， $T_0$  的大小对计算结果影响极大。应以体系所处环境的实际大气温度为基准，不可盲目统一。

#### 2. 基准压力

基准压力  $p_0$  一般取为  $1\text{atm}$  ( $0.1\text{MPa}$ )。我国不同地区大气压虽有微小差别，但通常可以忽略。 $p_0$  对焓分析计算影响不大，这是由于我们的研究体系中，压力远离基准压力很多。但对特殊研究体系，亦应作具体处理。

#### 3. 基准相态

基准相态也是物理基准态的一个重要内容。基准相态的确定是以体系物流在基准温度和基准压力下所呈现的相态。例如水的基准相态为液态（沸点  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）， $\text{CH}_4$  的基准相态为气态（常压沸点  $-161.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。其确定原则是，物流的常压沸点，高于基准温度的为气相，常压沸点

低于基准温度的则为液相。

## (二) 化学基准态

化学能量(焓)是由于系统的组成物质及成分与环境不同而引起的,为计算化合物的化学能(焓),必须首先确定化学基准状态。

确定化学基准态,实际上就是确定化学反应的基准物,其内容包括基准化合物组成及相态,环境区域(大气、海水、地壳表层)及浓度。而基准物的选取,是很复杂的,存在着不同的学派和内容。

所谓基准物,是在环境状态下处于平衡的、最稳定的物质,即在环境温度和压力下,再也不能通过化学反应和浓度变化释放出能量的物质。

### 1. 构成环境基准物的特点

(1) 每种元素都有其相应的基准物。基准物体系应包括研究体系中所有元素的基准物。

(2) 各种基准物都应该是环境(大气、海洋、地表)中能存在的物质,而且可以在不消耗有用功的条件下,由环境不断供应。

(3) 基准物之间不可能发生任何自发的化学变化。

(4) 各种基准物都应该是相应元素的最稳定物质,其能量(焓)值为0。

### 2. 基准物体系

不同学者提出的基准物体系不相同,都有一定的人为因素或实际考虑。

石油化工过程用能分析对化学能量和焓的计算,要求并不苛刻,而且做了一定程度的简化,很多情况下可以避开化学焓的计算,表1-1列出了工艺过程有关主要元素的化学焓基准态<sup>[3]</sup>,可供参考。

表 1-1 主要元素的化学焓基准态<sup>①</sup>

| 元素 | 基准物相态 | 基准物                              | 环境领域 | 基准浓度 <sup>②</sup>      | 元素的化学焓(kJ/kmol) |
|----|-------|----------------------------------|------|------------------------|-----------------|
| Al | 固     | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> | 地壳   | $2 \times 10^{-3}$     | 887.890         |
| C  | 气     | CO <sub>2</sub>                  | 大气   | 0.00003                | 410.530         |
| Ca | 离子    | Ca <sup>++</sup>                 | 海水   | $4 \times 10^{-4}$     | 717.400         |
| Cl | 离子    | Cl <sup>-</sup>                  | 海水   | $19 \times 10^{-3}$    | 117.520         |
| Fe | 固     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 地壳   | $2.7 \times 10^{-4}$   | 377.740         |
| H  | 液     | H <sub>2</sub>                   | 海水   | ~1                     | 235.049         |
| N  | 气     | N <sub>2</sub>                   | 大气   | 0.07583                | 720             |
| Na | 离子    | Na                               | 海水   | $10.56 \times 10^{-3}$ | 343.830         |
| O  | 气     | O <sub>2</sub>                   | 大气   | 0.02040                | 3.970           |
| P  | 离子    | HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>   | 海水   | $5 \times 10^{-3}$     | 859.600         |
| S  | 离子    | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>    | 海水   | $8.84 \times 10^{-4}$  | 598.850         |
| Si | 固     | SiO <sub>2</sub>                 | 地壳   | $4.72 \times 10^{-1}$  | 803.510         |

①本表数据除H<sub>2</sub>外均采用Szargut的数据。

②基准浓度地壳中为摩尔分数,海水中为质量分数,大气中为分压(MPa)。

### 第三节 热力学第一定律

热力学第一定律是关于能量转换和守恒定律在热力学上的应用。热力学研究范围内的一切热力过程都应遵守热力学第一定律。

#### 一、热力学第一定律的一般表述

任何物质都有一定的能量；能量具有不同的形式，在一定的条件下一种形式的能量可以转化为另一种形式的能量；在孤立体系中各种形式的能量总和保持不变。

如前所述，能量可以划分为两大类：热和功。由于温差引起的能量传递是热，除温度差外，由其它势差引起的能量传递统称为功。

对于外界无质量交换的封闭体系，第一定律表达式为：

$$\Delta U = Q - W \quad (1-1)$$

表明在封闭体系的任一变化过程中，体系内能的减少，等于体系对外做功和放热的代数和。

上式中  $\Delta U$  为状态参数，当确定了体系的始终态之后， $\Delta U$  就随之确定，但有无数种路径和过程，每个过程的做功和放热量都不相同，但二者之和是恒定的，且等于内能变化值  $\Delta U$ 。

能量的转换性和守恒性构成了热力学第一定律的基本内容，凡是违背热力学第一定律的热机，被称为第一类永动机、是不能实现的。

#### 二、稳定流动体系的能量平衡方程<sup>[5]</sup>

把上述封闭体系的第一定律表达式应用于稳定流动体系，就得到流动体系相应表达式。

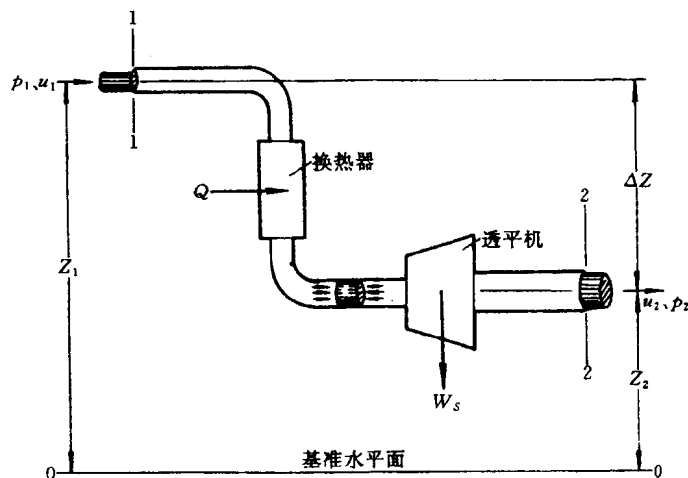


图 1-1 稳定流动过程

设有如图 1-1 所示的稳定流动体系，其中包含有粗细不同的输送流体的管路，流体在管内连续稳定地从左端流至右端。管路中装有一个换热器向流体供给热量，流体通过管路中的透平机时推动透平转动而向外做功。我们以管壁和进、出口截面 1-1 与 2-2 为边界研究体系的能量变化情况。

上述稳定流动过程是指：①进出体系的物料质量相等；②流体通过的管路与设备内任何一点的物料状态不随时间而变化。

取体系中  $m\text{kg}$  的流体作为计算基准。设其流入 1-1 界面时，单位质量内能、比容分别为

$U_1$ 、 $V_1$ ，压力为  $p_1$ ，位高为  $Z_1$ ，流速为  $u_1$ 。流出 2-2 界面时，相应地变为  $U_2$ 、 $V_2$ 、 $p_2$ 、 $Z_2$  及  $u_2$ 。显然，在流动过程中，流体发生的能量变化、换热器供给流体的热量、透平机对外输出的轴功，应当服从热力学第一定律的基本关系，即：

$$E_1 + Q = E_2 + W_s \quad (1-2)$$

式中  $E_1$ 、 $E_2$  ——  $m\text{kg}$  流体在 1-2 和 2-2 截面处所具有的总能量；

$Q$  ——  $m\text{kg}$  流体流过换热器时得到的总热量；

$W_s$  ——  $m\text{kg}$  流体流过透平机时对外输出的总的轴功。

流体流入和流出体系时，其总能量包含以下各项：

(1) 内能 反映分子内部微观粒子运动的能量称为内能，它是区别于因物质整体的位置改变或运动所具有宏观势能与宏观动能而言。包括分子运动的动能，分子在各种力场中相互作用的势能，以及原子、电子运动的能量等等。体系获得热与功均可使物质的内能增加。

虽然现在还不能测定物质内能的绝对值，但在体系与环境之间发生热与功的传递时，内能发生相应的改变，热力学分析只需计算其变化值。

因  $U$  代表单位质量物料的内能，则进出口单位质量物料的内能相应为  $U_1$  与  $U_2$ ，而总内能为  $mU_1$  与  $mU_2$ 。

(2) 势能 物料受重力场的作用，在不同的高度位置，具有不同的重力势能，等于物料自某选定的基准面举高到此高度时所需的功。图 1-1 中以 0-0 平面作计算高度的基准面（水平面）。管路或设备中的任何一点的高度，以该点至基准面的垂直距离用  $Z$  表示。基准面以上的  $Z$  值为正，以下为负。质量  $m\text{kg}$  的物料在高度为  $Z\text{m}$  时所具有的势能为  $mgZ$ 。 $g$  为重力加速度，它的单位是  $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ，势能的单位为  $\text{J}$ 。物料进出口的势能分别为  $E_{p1} = mgZ_1$  与  $E_{p2} = mgZ_2$ 。

(3) 动能 物料流动通过管路或设备的某一截面的流速以  $u$  表示，它的单位是  $\text{m/s}$ ，故输入与输出的动能分别为  $(1/2)mu_1^2$  及  $(1/2)mu_2^2$ 。

(4) 流动功 在连续流动过程中，流体内部相互推动所交换的功是流动功。一定量的流体之所以能挤进界面 1-1，是由于受到后面流体的推动，因而接受了流动功。同样，一定量流体流出界面 2-2，必须推动前面的流体，对前面的流体作流动功。已知进口界面 1-1 处流体的比容为  $V_1$ ，单位为  $\text{m}^3/\text{kg}$ ；该处管道截面积为  $A_1$ ，单位为  $\text{m}^2$ ；则  $m\text{kg}$  流体挤进界面 1-1 所流过的距离  $l = (mV_1/A_1)\text{m}$ ；推动力为  $p_1A_1$ 。故输入的流动功为： $(p_1A_1)(mV_1/A_1) = mp_1V_1$ ，同理， $m\text{kg}$  流体离开体系时，输出的流动功为  $m_2p_2V_2$ 。

(5) 轴功 流体流动过程中通过机械设备的旋转轴在体系和环境之间交换的功称为轴功，以  $W_s$  表示之。

(6) 热即通过换热设备供给体系的热量  $Q$ 。

由上所述，体系在进、出口界面处的总能量分别为

$$E_1 = mU_1 + mgZ_1 + (1/2)mu_1^2 + mp_1V_1$$

$$E_2 = mU_2 + mgZ_2 + mu_2^2/2 + mp_2V_2$$

代入到第一定律基本关系式 (1-2)，得到

$$mU_1 + mgZ_1 + (1/2)mu_1^2 + mp_1V_1 + Q = mU_2 + mgZ_2 + (1/2)mu_2^2 + mp_2V_2 + W_s \quad (1-3)$$

式 (1-3) 即是稳定流动体系的总能量平衡式。对于单位质量流体  $m=1$ ，总能量平衡式为

$$U_1 + gZ_1 + (1/2)u_1^2 + p_1V_1 + q = U_2 + gZ_2 + (1/2)u_2^2 + p_2V_2 + w_s \quad (1-4)$$

式中： $q=Q/m$ ， $w_s=W_s/m$ 。

式 (1-4) 也可写成如下形式:

$$\Delta U + g\Delta Z + (1/2)\Delta u^2 + \Delta(pV) = q - w_s \quad (1-5)$$

根据焓的定义:  $H=U+pV$

故  $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$ , 则 (1-5) 式可写成

$$\Delta H + g\Delta Z - (1/2)\Delta u^2 = q - w_s \quad (1-6)$$

对于微小的热力学变化过程, 则为

$$dH + g dZ + u du = \delta q - \delta w_s \quad (1-7)$$

从式 (1-4) 到式 (1-7) 都是稳定流动体系热力学第一定律的数学表达式。式中的每一项都代表单位质量流体的能量, 按照 SI 单位制, 每一项的单位都是  $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  即 J/kg, 这是一个物理方程式, 所以并不限于采用上述单位, 在工程单位制中, 热的单位为 kcal, 功的单位为 kgf·m, 在计算时要注意通过功的热当量  $A = (1/427) \text{kcal} \cdot \text{kgf}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  这一换算因数, 把方程式中各项单位换算成一致。

### 三、总能量平衡方程式在不同条件下的形式

上面得到的稳定流动体系总能量平衡式中, 包括的能量项目比较多, 但并不是在任何情况下所有项目都要考虑, 多数情况下都可把这种或那种能量略去不计而使方程式大为简化。下面我们结合石油化工生产中所遇到的各种具体情况来讨论这个能量平衡式的特殊形式。

(1) 静止体系 当式 (1-4) 用于静止体系时, 因物料没有流动, 位高又不变, 所以 (1/2)  $\Delta u^2=0$ ;  $g\Delta Z=0$ 。则该式变为:

$$\Delta U + \Delta(pV) = q - w_s$$

因为我们现在讨论的是一个静止体系, 对于这种可逆非流动过程, 它的功指的就是体积功

(膨胀功或压缩功), 即  $\int_{v_1}^{v_2} p dV = w_s + \Delta(pV)$

$$\text{故} \quad \Delta U = q - \int_{v_1}^{v_2} p dV \quad (1-8)$$

这就是静止体系热力学第一定律的公式。该式适用于可逆非流动过程, 如用于实际的膨胀或压缩过程时, 式中的压力系指体系所对抗的外压, 这一点要注意。

(2) 流体流过管道、阀门、换热器、吸收塔、混合器、反应器等设备时, 是不作轴功的, 而且流体在这些设备流动时往往宏观势能和动能变化不大, 可忽略不计, 即:  $w_s=0$ ,  $g\Delta Z=0$ , (1/2)  $\Delta u^2=0$ ; 于是方程式 (1-6) 即可简化为:

$$\Delta H = q \quad (1-9)$$

此式表明体系的焓变等于体系与环境所交换的热量, 这是对稳流体系作热量衡算的基本关系式。

(3) 一般情况下, 气体的密度很小, 而管道的位高变化不大, 因此气体的宏观势能变化是极小的, 可略而不计。如在流动过程中, 气体不作轴功, 而且与外界没有热量的交换, 则方程式 (1-6) 可写成

$$(1/2)\Delta u^2 = -\Delta H \text{ 或 } u du = -dH \quad (1-10)$$

由此可见, 工作流体在绝热不做轴功的流动过程中, 动能的增加等于流体焓值的减少。式 (1-10) 称为绝热稳定流动过程方程式。

(4) 当体系与外界既无轴功又无热的交换时, 例如在绝热情况下, 通过混合器, 反应器 (假设保温良好), 或高压流体通过节流阀, 则:  $g\Delta Z=0$ , (1/2)  $\Delta u^2=0$ ,  $w_s=0$ ,  $q=0$ ; 由此得

$$\Delta H = 0 \text{ 或 } H_1 = H_2 \quad (1-11)$$

即进入设备时,流体的焓值等于离开设备时流体的焓值。根据这一关系,就可方便地求得上述过程中体系温度的变化。

(5) 当体系与外界在绝热情况下进行轴功交换时,例如流体通过散热很慢的压缩机、鼓风机、泵等设备时,  $q=0$ , 由此可得

$$\Delta H = -w_s \quad (1-12)$$

即体系的焓变等于体系与外界所交换的轴功。利用这一关系,只要知道工作流体通过设备时进出口状态下的焓值,即可求得该设备的轴功。

(6) 机械能平衡式 由总能量方程式进一步可以推导出机械能平衡式。总能量平衡方程式的微分形式是

$$dU + p dV + V dp + g dZ + u du = \delta q - \delta w_s \quad (1-13)$$

得

$$\delta q = dU + \delta w_s$$

对于可逆过程,上式中  $\delta w_s = p dV$  代入式 (1-13)

得

$$V dp + g dZ + u du = -\delta w_s$$

当摩擦损失不能忽略不计时,上式左端尚应加入摩擦损失,如以  $\delta F$  代表摩擦损失,则得稳流体系机械能平衡式。

$$V dp + g dZ + u du + \delta F + \delta w_s = 0 \quad (1-14)$$

如稳流体系无轴功的输入和输出,摩擦损失略而不计,且流体是不可压缩的,即

$$\int_{p_1}^{p_2} V dp = V(p_2 - p_1) = (1/\rho)\Delta p$$

式中  $\rho$ ——流体密度。

则机械能平衡的积分形式为

$$(\Delta p/\rho) + g\Delta Z + (1/2)\Delta u^2 = 0 \quad (1-15)$$

这就是著名的柏努利方程式。

(7) 如果不考虑宏观势能和宏观动能变化时,  $mg\Delta Z=0$ ;

$(1/2)m\Delta u^2=0$ , 则稳流体系热力学第一定律成为

$$\Delta H = q - w_s \quad (1-16)$$

在焓平衡的计算中,这是一个很重要的公式。

#### 四、第一定律在石油化工过程中的应用

第一定律要应用于石油化工过程,尚须作一定的变换,这是因为:

(1) 对于在连续稳定的流动条件下运行的工艺过程体系,往往进出体系的都不只一股物流;体系同外界的功和热的交换也不是一个。

(2) 体系物料进出,是体现从原料到产品的变化。而能量的进出,则往往体现为实现物料变化的工艺目的而对能量进行转化和利用。所以功和热和物流的能量(焓差)常常都不表示为体系同外界关系的总结果,而是把其作为入方和出方分别加以表示。

(3) 工艺过程中对能量的使用,由于工程和经济上的因素,一般是不能“到底”的。换句话说,离开体系的物流或热量大多在高于环境温度压力的状态下携出能量的。

因此,对于一般工艺过程体系的能量平衡模式为: