

■ 杨志才 主编

化 工 生 产 中 的 间 歇 过 程

——原理、工艺及设备



化学工业出版社
精细化工出版中心

化工生产中的间歇过程

——原理、工艺及设备

杨志才 主编

化学工业出版社
精细化工出版中心
北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化工生产中的间歇过程——原理、工艺及设备/ 杨志才
主编. —北京: 化学工业出版社, 2001.6
ISBN 7-5025-3222-6

I.化… II.杨… III.精细化工-化工过程-间
歇生产 IV.TQ064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 23799 号

化工生产中的间歇过程
——原理、工艺及设备

杨志才 主编

责任编辑: 陈 丽 刘俊之

责任校对: 凌亚男

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 18 字数 487 千字

2001 年 6 月第 1 版 2001 年 6 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-3222-6/TQ · 1364

定价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

随着精细化工的发展，间歇过程在化学工业中的地位日益重要，因而深入研究间歇过程的动态特性，以充分发挥间歇过程操作灵活、设备适应性强等优点为现代化工生产服务，具有深远意义。作者总结了近四十年来科学研究成果并结合在生产实际中的亲身体会写成此书实属难得，值得一读。

余国琮

前 言

在人类生产过程中，间歇过程是最原始的生产方式，它遍及化工及化工以外的各个生产领域。由于间歇过程设备简单，操作方便而被人们广为采用。但是随着化工生产装置的大型化发展，间歇过程在基础化工中逐步被淘汰，而低能耗、大吨位、高质量的稳定化生产成为基础化工的主要生产方式。然而，近些年来精细化工的发展又重新焕发了间歇过程的活力，小批量、多品种、技术密集、日新月异变化的精细化工的生产工艺迫使人们重新操起了间歇生产这种形式。在工业发达的国家，出现了间歇生产装置群构成的大型间歇工厂，并且正在迅速扩展着。间歇生产过程远比连续生产过程复杂，相关书籍亦较少，所以撰写一本关于间歇生产过程的书籍是十分必要的。

全书共分四篇，第一篇介绍间歇生产过程的地位；第二篇介绍间歇反应过程；第三篇是本书的重点篇章，主要介绍以间歇精馏为代表的间歇分离过程；第四篇介绍间歇过程系统优化。

本书第二篇由天津大学崔现宝讲师编写，第四篇由天津大学袁希钢教授编写，天津大学杨志才教授编写第一、三篇并负责全书审核工作。

作者水平有限，书中难免存在一些不当之处，希望批评指正。

作者

2001 年 1 月

目 录

第一篇 间歇生产过程的特殊地位

第一章 精细化工是化学工业向纵深发展的必然结果	1
第一节 化学工业发展的两个阶段	1
第二节 精细化工发展的历程	4
第三节 精细化工的广阔领域	7
一、精细化工的定义	7
二、精细化工产品的分类	7
第四节 精细化工的技术特点	8
第二章 间歇生产过程在现代化学工业中的作用	13
第一节 间歇生产过程的发展及现状	13
第二节 间歇生产过程的分类与协调	14
第三节 间歇生产过程的前景	17
第四节 间歇过程与连续过程的异同	19

第二篇 间歇反应过程及设备

第一章 结 论	21
第二章 间歇反应器的设计基础	24
第一节 反应动力学基础	24
一、化学反应速率	24
二、反应组分的转化速率和生成速率	26
三、反应速率方程	27
四、温度对反应速率的影响	31
第二节 物料衡算	32
一、物料衡算的基础及步骤	32

二、计算举例	34
第三节 热量衡算	37
一、设备的热量平衡	37
二、化学反应热的计算	41
三、浓度变化热的计算	45
四、间歇过程热量计算举例	48
第三章 间歇釜式反应过程	52
第一节 搅拌釜式反应器的特点及其结构	52
第二节 釜式反应器体积和数量的计算	53
第三节 间歇釜式反应器的物料衡算	58
第四节 等温恒容间歇反应	59
一、单一反应	59
二、复合反应	63
第五节 变温釜式反应器	70
第六节 间歇反应的优化操作和控制策略	79
一、间歇操作时间的优化	79
二、反应温度的优化	83
第七节 间歇操作设备间的平衡	90
第四章 半间歇操作反应	93
第一节 均相半间歇釜式反应	94
第二节 气液相半间歇反应	98
一、气液非均相反应过程的宏观反应动力学	99
二、半间歇操作的气液相反应器	110
第五章 间歇搅拌釜式反应器的搅拌和传热	125
第一节 搅拌的目的和要求	125
第二节 搅拌装置	126
一、搅拌器的形式	127
二、“标准”搅拌装置	129
第三节 搅拌液体的流动特性	130
一、搅拌液体的流型	130

二、搅拌釜内液体的循环流量和压头	132
第四节 混合时间及搅拌转速	133
一、均相液体的搅拌	133
二、不互溶液体的搅拌	134
三、固液相的搅拌	134
四、气液相的搅拌	135
第五节 搅 拌 功 率	136
第六节 搅拌器的放大	142
一、搅拌器的放大基础	142
二、搅拌放大的方法	144
第七节 间歇搅拌釜式反应器的传热方式	147
一、传热方式	148
二、反应器的传热装置	149
第八节 搅拌釜式反应器系统的对流传热系数关联式	151
一、反应器内壁的对流传热系数	152
二、蛇管外壁的对流传热系数	154
第九节 搅拌釜式反应器传热面积的计算	155
符号说明	158
参考文献	161

第三篇 化工生产中的间歇分离过程

第一章 非均相物料的分离过程与设备	166
第一节 沉降分离过程与设备	166
一、重力沉降的基本原理与计算	166
二、离心沉降过程	172
三、应用沉降分离技术应注意的问题	175
四、沉降过程的深入研究	176
第二节 过滤分离过程与设备	180
一、过滤过程与设备	181
二、过滤过程的基本计算	182

第三节 干燥分离过程与设备	190
一、干燥的目的与方法	190
二、间歇干燥设备	191
三、水的蒸气压与湿度	193
四、物质的平衡含水量	198
五、干燥速率曲线	200
符号说明	205
第二章 均相-非均相物料分离过程(溶液结晶)	207
第一节 结晶过程的分类与溶液结晶过程的机理	207
一、结晶过程的分类	207
二、溶液结晶过程的机理	208
第二节 溶液结晶的方法	211
一、冷却法	211
二、蒸发法	212
三、真空冷却法	212
四、盐析法	212
第三节 溶液结晶过程的计算	213
一、物料衡算	213
二、热量衡算	214
第四节 溶液结晶设备	215
一、冷却结晶设备	215
二、蒸发结晶设备	217
三、直接冷却结晶设备	222
第五节 溶液结晶器设计	223
一、溶液结晶器设计的特点	223
二、晶体的粒数衡算模型	225
三、晶体粒度分布	228
四、结晶器的设计计算	229
第六节 结晶器的主要设计步骤	231
符号说明	232

第三章 均相物料的间歇分离过程(吸附)	233
第一节 吸附分离过程的工业应用	233
第二节 工业吸附分离过程和设备	236
一、搅拌槽吸附	236
二、恒温下固定床吸附	237
三、脱湿干燥	240
四、溶剂回收	247
五、脱臭	249
第三节 吸附剂的再生	251
一、再生流体的流动方向的影响	251
二、吸附剂的再生和劣化度	252
第四节 变压吸附	255
一、变压吸附的应用和发展	255
二、操作原理	259
三、变压吸附循环	263
四、工业四床层变压吸附	264
符号说明	266
第四章 间歇蒸馏过程的基本模式	267
第一节 概述	267
第二节 简单蒸馏(无回流蒸馏)	273
一、液体为均相的简单蒸馏	273
二、非均相液体的简单蒸馏	276
第三节 全回流间歇精馏过程	277
一、基本计算	277
二、设备结构	280
三、全回流间歇精馏的应用特点	281
第四节 部分回流间歇精馏	281
一、恒定回流比操作	282
二、恒塔顶浓度操作	287
三、塔内持液对分批蒸馏过程的影响	288

第五节 关于多元精馏塔内夹紧区的研究	290
一、精馏式间歇精馏塔内的夹紧区	291
二、提馏式间歇精馏塔的夹紧区	304
三、三元物系间歇精馏塔的夹紧区解析计算	304
第六节 间歇精馏的优化操作	308
一、概述	308
二、二元间歇精馏过程的优化回流比(无持液计算)	311
三、多组元间歇精馏的优化(有持液计算)	325
第七节 间歇精馏过程的数学模拟与计算	339
一、间歇精馏过程的数学模型	340
二、间歇精馏过程恒体积持液模型(II)的数值解法	346
三、间歇精馏过程数学模型的无量纲化	352
四、间歇精馏过程的模拟计算方法(恒回流比操作)	355
五、计算实例	359
第八节 间歇精馏过程的设计计算	361
一、间歇精馏过程设计计算的基本思路	362
二、间歇精馏过程的无持液简捷设计计算方法	367
三、确定间歇精馏塔的理论板数的另一种方法	373
符号说明	377
第五章 间歇精馏过程的其他模式	380
第一节 间歇精馏过程的扩展	380
一、操作方法的扩展	380
二、间歇精馏塔的新结构形式	387
三、间歇精馏应用范围的扩展	389
第二节 复合式间歇精馏塔	405
一、概述	405
二、复合式间歇精馏塔的设计计算简介	410
三、复合式间歇精馏塔蒸馏顺序的估计	412
四、复合式间歇精馏塔的数学模型	422
五、复合式间歇精馏塔蒸馏全过程的模拟计算	431

六、复合式间歇精馏塔模拟过程计算举例	435
第三节 热敏物料的间歇精馏	437
一、热敏物料受热的稳定性	438
二、分离设备的研究	440
三、热敏物料重复蒸馏方法	446
第四节 高凝固点物系的间歇精馏	451
一、高凝固点物系间歇蒸馏设备的特点	451
二、苯酐间歇精馏塔的设计及应用效果	453
三、异丙基萘间歇蒸馏装置	458
符号说明	461
参考文献	463

第四篇 间歇过程系统的优化

第一章 总论	467
第一节 引言	467
一、间歇过程的基本概念	468
二、间歇过程的分类	468
三、重要的术语	470
第二节 间歇过程最优化问题的分类	475
第三节 间歇过程系统优化的方法	476
第二章 间歇过程设计及最优化	477
第一节 问题定义	477
第二节 基本的手算设计方法	478
一、过程的合成	478
二、设备尺寸的计算	478
三、安全因子和标准尺寸	480
四、瓶颈问题的处理	480
第三节 间歇过程的最优化设计	481
一、生产路线的定义	482
二、期限的产生	483

三、模型的推导	486
四、计算举例	491
附录	501
第三章 间歇过程的生产计划和调度	503
第一节 问题定义	503
第二节 简单问题的启发算法	503
第三节 多产品厂的生产排序	506
一、中间贮罐对生产排序的影响	506
二、UIS 问题的最优排序模型	509
三、ZW 问题的最优排序模型	511
四、算例分析	516
第四节 顺序型多目的厂的排序	520
一、顺序型多目的厂排序的特点	522
二、顺序型多目的厂的排序模型	523
三、模型验证	525
四、周期性排序	529
第四章 间歇过程常用的最优化方法	533
第一节 引言	533
第二节 经验规则法	535
第三节 智能型随机算法——改进的模拟退火算法	536
一、模拟退火算法的原理	536
二、模拟退火算法的结构	537
三、改进的模拟退火算法	541
四、算法的应用	546
第四节 分解策略及结合型算法	547
一、问题的分解	547
二、结合型算法	548
三、SA/LP 算法及其在间歇过程最优化设计中的应用	548
符号说明	554
参考文献	556

第一篇 间歇生产过程的特殊地位

第一章 精细化工是化学工业 向纵深发展的必然结果

第一节 化学工业发展的两个阶段

化学工业是人类利用自然资源通过化学反应生产人类所需产品的工业，其初始阶段主要是通过化学反应，生产人类所需的原材料，如各种化工原料、化工中间体等，这种化学工业具有规模大、产量高、质量稳定的特点，属于材料工业，俗称大化工，或基础化学工业。但是，随着人类利用自然资源逐步深入和人们生活需求的提高，化学工业将由初级加工向深度加工发展，由一般化工向精细化工发展，由主要生产大批量、通用的基础材料逐步向既生产基础材料又生产小批量多品种的专业产品发展，从而逐步形成了精细化学工业。可以说，化学工业属于材料工业，而精细化工则既是材料工业，又是制品工业，它既为国民经济各部门提供原材料，又为人民生活提供直接消费品。起初，并没有精细化工这个名称。随着工业技术的发展，对作为原材料的化工产品的要求越来越高，如高纯度、多品种、多规格、功能化，于是人们就把化工产品分为一般规格产品和特种规格产品两类。一般规格产品指的是适合于多种用途的通用材料，相对而言，这类材料的品种不算太多，对它的要求是能大量而廉价地连续生产和供应，并且便于加工，在质量上只要符合一般的通用规格即可，并不强调具有特殊功能。特种规格产品则指的是适合于专门用途的专用材料，对这类材料要求的品种越来越多，但对每一品种的需求量并不很大，在质量上则要求必须具有特定的功能，而且有的可在化工厂中就地加工成终端产品(直接

消费品)。如果说一般规格产品或通用产品是以产量大和设备大型化为特点的话,那么特种规格产品或专用产品就是以产品精细化和功能化为主。由于要求质量和性能特殊,需要进行深入细致的加工,于是后来日本就把这些以功能为主的化工产品称之为精细化学品,而欧美则称之为专用化学品。我国则参照日本的说法,也称之为精细化工产品。

综上所述,当人们利用煤和农副产品实现了一些基本化工原料的大批量稳定生产之后,就必然会根据国计民生的需求,着手发展一些可能发展的精细化工。尤其是随着石油化工的发展,大部分基本化工原料都可以廉价地由石油取得,于是精细化工的原料来源就逐渐转向了石油化工。但随着石油资源的耗尽,预计 21 世纪以后,精细化工的原料来源将转向一碳化工。精细化工与基础化工的关系,概括起来有以下三个方面。

(1) 基础化工提供通用的基础原料,精细化工提供功能材料和高档的末端产品。可以说前者是基础,后者是上层建筑,二者是相辅相成的。没有基础化工,也就没有精细化工。例如,18 世纪工业革命初期英国发明了用焦炭炼铁以后,炼焦工业骤然兴起,而副产的煤焦油一时不容易处理,于是德国就利用焦油成分开发出染料,发展成为新兴的染料工业;又如欧美在 20 世纪 20 年代利用石油化工发展了溶剂,30 至 40 年代发展了高分子材料、合成洗涤剂与合成材料助剂,50 年代发展了石油芳烃、聚烯烃和高碳醇,60 年代发展了长链烯烃、工程塑料和齐聚技术等。由于石油化工的一系列发展,解决了一些主要原料和中间体的优质廉价供应问题,从而促进了许多与高分子以及表面活性剂有关的精细化工产品的发展。由此可见基础化工每前进一步,都会给精细化工带来蓬勃发展的有利条件。但应说明,精细化工所需要的原料非常广泛,不可能全靠一种基础化工来供应。例如,目前一般的有机原料虽然来自石油化工,但重芳烃还要来自煤化工等。而一些天然香料还要来自农林化工。金属和无机原料还要来自冶金工业和无机化工。所以基础化工越雄厚,越有利于发展精细化工,而且也越要求发展精细化

工。对于缺少资源的国家来说,要发展精细化工,就必须创造强有力的技术优势和经营管理优势,才能弥补其原料劣势。

(2) 精细化工为基础化工提供了多种有效的助剂,促进了基础化工的发展。例如,在石油炼制与石油化工的生产中离不开下列 15 类精细化工产品:试剂、水处理剂、溶剂、表面活性剂、塑料添加剂、橡胶添加剂、高分子絮凝剂、燃料油添加剂、功能高分子、纤维用化学品、油田用化学品,润滑剂及其添加剂、合成沸石(分子筛)、催化剂、酶等,而在石油化工的建设中,混凝土外加剂、稀有气体、稀有金属、涂料、胶粘剂、金属表面处理剂等 6 类精细化工产品也是不可缺少的,况且其中有的用量很大。所以基础化工又是精细化工产品的主要用户之一,精细化工对基础化工的发展也起着很大的促进作用。

(3) 精细化工是基础化工向纵深发展的必然归宿。因为基础原材料和燃料无论采取农林产品、煤或石油等哪种资源路线来生产,迟早都会达到饱和的程度,到那时候,产量的发展就不再是主要问题,而质量的提高与品种的开发,即如何充分有效地利用这些原材料和燃料,生产出高质量、高功能、多品种、系列化的精细化工产品,来满足生产和生活高档化的需要,就成为主要矛盾了。由于社会对质量和功能的要求是没有止境的,所以精细化工也将会无止境地向前发展。但这并不是说只有等到基础原材料饱和以后,精细化工才能发展。从历史上看,精细化工与基础化工是交叉发展的。精细化工的发展一般取决于三个因素,即社会需求、原材料、技术与精细管理。只要具备了这三个因素,它就会应运而生,所以各类精细化工的发展历史长短不一。精细化工产品一般都不是由基础原料直接制成,而是经过多次加工才能制成的。对所用的中间体只问质量与价格,不问来自何种资源,所以精细化工一般不按原料来源分类,而是按产品功能和应用领域来分类。日本有人称精细化工为第二代的石油化工,这只是就日本情况而言,其实,精细化工也是第二代的煤化工,或农林化工,所以可以说精细化工是第二代的基础化工。目前在精细化工领域中,有机与无机、石油与农林、化工与

生物等已经相互交叉渗透，相互结合，其间的界限越来越分不清了。

第二节 精细化工发展的历程

精细化工的产生和发展是与人们的生活和生产活动紧密联系在一起。19 世纪前，伴随人们生活与生产活动的发展，生产精细化学品的原料，尽管主要取之于天然，而在品种上确已有了很大发展，像药物、油漆、肥皂、酿造、农药等等。20 世纪初，由于石油化学工业的兴起，使精细化学品的发展产生了第一次大的飞跃。这个飞跃的特征是：以合成化学品为原料的精细化学工业，在数量上和品种上均逐渐居于主体(特别是精细有机化学品)。20 世纪中叶，高分子化学的发展和高分子材料的出现，对工农业生产和人们的日常生活，都产生了极其深刻的影响，同时也为精细化学品带来了第二次大的飞跃。这次飞跃的特点是：①部分老行业更新换代，有了新发展，如肥皂发展了合成洗涤剂、油漆扩展为涂料等；②新生行业崛起，如胶粘剂、信息用化学品、功能高分子等。

化学工业的发展过程是由一般加工逐步向精细加工发展，由主要生产大批量通用的基础材料逐步向既生产基础材料又生产小批量多品种的专用产品发展的过程。就这种意义来讲，应该说精细化工是化学工业发展到一定程度以后的必然产物。当人们尚处于直接利用自然资源或只能对自然资源进行简单加工的时代，不可能出现精细化工。只有当化学工业发展到能对自然资源进行精细加工，并能用合成或复配的方法制得可以代替甚至超过天然物质的功能性产品时，精细化工才开始出现。例如，在人们只会利用除虫菊粉末和烟叶水来防治农业病虫害的时代，并不能说有机农药工业已经开始，只有到 20 世纪 40 年代初人们合成了滴滴涕，并证实它能用于杀灭卫生害虫和农业害虫时，有机农药工业才算成立。又如，很早以前人们就直接利用茜草、蓼蓝叶和黄土等来染布，但只有到 19 世纪中叶合成了品红和苯胺紫以后，合成染料才宣告诞生。再如，自古以来，在很长时期内人们主要是利用压榨、萃取、水蒸气蒸馏