



高等院校“十一五”规划教材

精细化工工艺学

乔庆东 李琪 编 著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高等院校“十一五”规划教材

精细化工工艺学

乔庆东 李 琪 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书共分 10 章,包括绪论、精细化工计量学、精细化工反应器、多相催化有机合成、均相配位催化有机合成、相转移催化有机合成、酶催化有机合成、电化学有机合成、光化学有机合成、间歇化工过程的设计与优化等。

本书内容新颖,有一定的实用性。适于作精细化工及相关专业本科生、研究生的教材,对从事精细化工研究和开发的技术人员也有较高的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

精细化工工艺学/乔庆东,李琪编著. —北京:中国石化出版社,2007
ISBN 978 - 7 - 80229 - 453 - 0

I. 精… II. ①乔… ②李… III. 精细化工 - 工艺学
IV. TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 166220 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化(北京)发展有限公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 14.25 印张 358 千字

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷

定价:30.00 元

前 言

本书是按照精细化工专业的课程设置计划，为精细化工及有关专业的本科生、研究生而编写的。

目前，我国的精细化工发展迅速，精细化工率不断增加，为提高经济效益和调整产业结构作出了重要贡献。近年来，国内有关精细化工教材不断增多，但大多是以精细化学品的品种为线索，分别介绍其合成与生产方法。考虑到目前精细化学品的品种繁多，所涉及的合成工艺方法也较多，无法按照单一品种进行讲述，所以本教材主要以精细化工合成的催化方法为主线，介绍了多种催化原理、催化技术和实际应用。包括多相催化、均相催化、相转移催化、酶催化、电化学催化和光化学催化等。同时，由于精细化学品的品种多、产量小、价格高，如何提高收率是非常重要的，所以本书还介绍了精细化工的反应器和物料衡算方法。

本书是在辽宁石油化工有限公司精细化工专业使用的《精细化工工艺学》基础上修改而成的。经过多年的教学实践，提炼了其中的许多内容，还增加了习题和部分答案，供学习时参考。由于编者水平有限，时间仓促，错误在所难免，诚恳希望同行和读者批评指正。

编著者

目 录

第1章 绪论	(1)
§ 1.1 精细化工工艺学研究的内容	(1)
§ 1.2 精细化工的现状和发展	(3)
习 题	(4)
第2章 精细化工计量学	(5)
§ 2.1 精细化工计量学基本概念	(5)
§ 2.2 反应过程中的物料衡算	(8)
习 题	(24)
第3章 精细化工反应器	(26)
§ 3.1 间歇式反应器	(26)
§ 3.2 连续式反应器	(31)
§ 3.3 固定床反应器	(39)
§ 3.4 流化床反应器	(43)
习 题	(47)
第4章 多相催化有机合成	(49)
§ 4.1 催化科学概论	(49)
§ 4.2 多相催化反应历程	(51)
§ 4.3 多相催化反应的催化剂	(52)
§ 4.4 多相催化反应器	(61)
§ 4.5 多相催化反应的应用	(65)
习 题	(67)
第5章 均相配位催化有机合成	(69)
§ 5.1 均相配位催化剂	(69)
§ 5.2 均相配位催化反应中的基元反应	(73)
§ 5.3 均相配位催化剂的催化作用	(77)
§ 5.4 均相配位催化反应的应用	(86)
习 题	(91)
第6章 相转移催化有机合成	(92)
§ 6.1 概论	(92)
§ 6.2 离子对和离子对萃取	(93)
§ 6.3 相转移催化反应机理	(97)
§ 6.4 相转移催化反应的应用	(101)
习 题	(117)

第7章 酶催化有机合成	(119)
§ 7.1 概论	(119)
§ 7.2 酶的基本概念	(120)
§ 7.3 酶催化反应动力学	(130)
§ 7.4 酶的生产 and 提纯	(136)
§ 7.5 酶催化在精细有机合成中的应用	(138)
§ 7.6 酶的固定化	(143)
习 题	(147)
第8章 电化学有机合成	(148)
§ 8.1 概论	(148)
§ 8.2 电化学有机合成基本原理	(149)
§ 8.3 电化学有机合成技术	(158)
§ 8.4 电化学有机合成的反应类型	(163)
§ 8.5 电化学有机合成工业化实例	(168)
习 题	(173)
第9章 光化学有机合成	(175)
§ 9.1 光化学基本概念	(175)
§ 9.2 有机光化学反应类型	(180)
§ 9.3 工业光有机合成	(191)
习 题	(194)
第10章 间歇化工过程的设计与优化	(196)
§ 10.1 间歇化工过程和间歇问题	(196)
§ 10.2 间歇化工过程设计	(202)
§ 10.3 间歇化工过程的时间安排问题	(213)
§ 10.4 间歇过程自动化	(219)
习 题	(221)
参考文献	(222)

第1章 绪 论

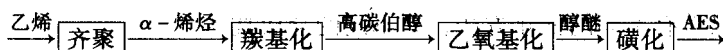
§ 1.1 精细化工工艺学研究的内容

精细化工工艺学主要是研究精细化学品的合成技术和生产方法的课程。它包括以下主要内容：精细化学品的合成路线、工艺路线、合成技术和操作方法。

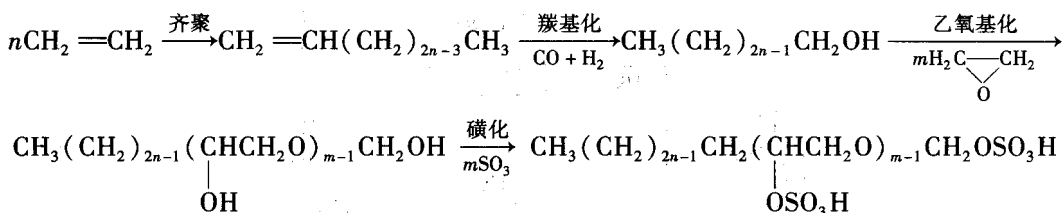
1.1.1 合成路线

合成路线是指选用什么起始原料，经过哪几步单元化学反应来制备目标产品，这是精细化工工艺学中主要研究和设计的内容。在实际生产时，要求合成路线具有简单、高效、原料易得、成本低等特点。合成路线主要由生产前的技术开发来完成。

【例 1-1】 用乙烯生产醇醚硫酸盐(AES)的合成路线



用化学反应式表示，则为：



(1-1)

1.1.2 工艺路线

在生产精细化学品的整个过程中，除了要确定上述的合成路线外，还要将这些路线具体实施，这就涉及合成精细化学品时的工艺技术路线。工艺路线包括：原料的预处理过程、化学反应过程和产物的后处理过程。而预处理过程包括：提纯、粉碎、干燥、熔化、溶解、蒸发、汽化、加热、冷却等；化学反应过程包括各种基元反应，如磺化反应、卤化反应、碳基化反应、氧化反应等；产物的后处理过程包括蒸馏、精馏、吸收、吸附、萃取、结晶、冷凝、过滤、干燥等，这些过程在化工原理上也被称为单元操作，在精细化工中经常遇到。我们将原料的预处理过程、化学反应过程及产物的后处理合称为工艺路线。

【例 1-2】 对氨基苯酚的合成工艺路线，见图 1-1 所示

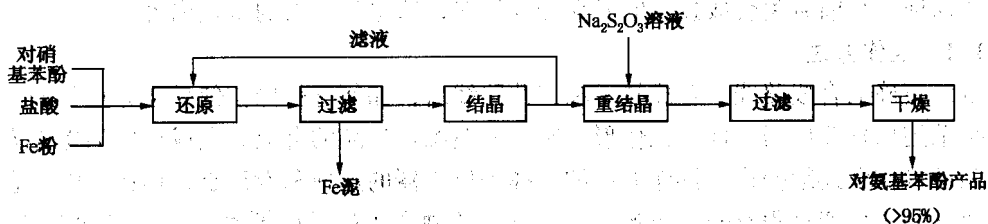
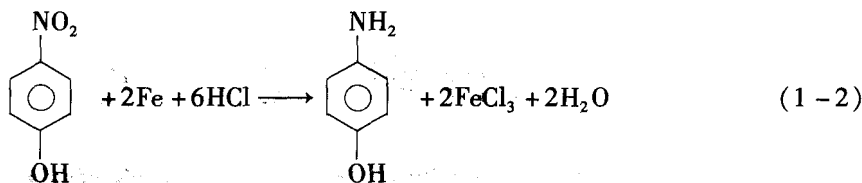


图 1-1 合成对氨基苯酚的工艺路线

其中还原反应的化学反应式为：

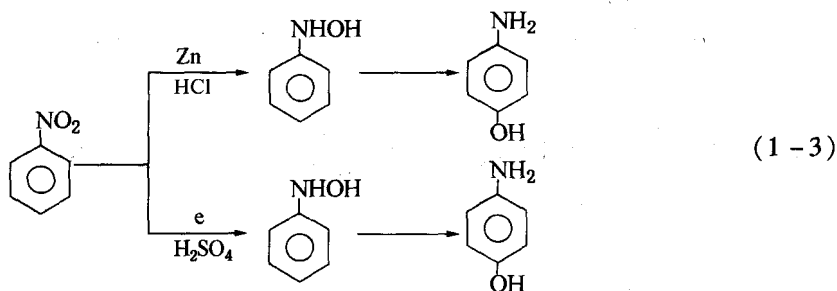


实际上，工艺路线包含了合成路线，是合成路线的具体实施。反应条件是指反应物料的配比、主反应物的要求转化率、产物要求达到的收率、反应物的浓度、反应温度、时间、压力、催化剂和溶剂等。考虑到不同类型反应的反应条件不同，影响机理也不同，所以本书重点讲述了精细化工计量学，特别是计量学基本概念及精细化工过程中的物料衡算。

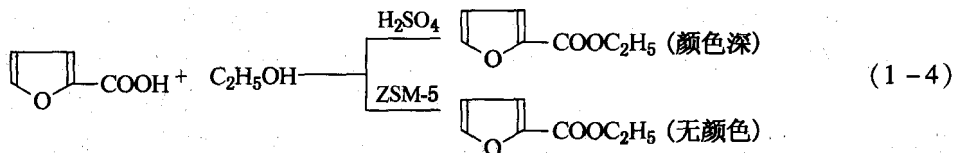
1.1.3 合成技术

为提高工作效率和经济效益，大多数精细化工合成是在某种催化剂作用下完成的。合成技术是指完成反应时采用的催化方法，主要包括多相催化、均相催化、相转移催化、酶催化、电化学催化、光化学催化等。有时用同一种原料合成同一种产品时，可由多种不同的反应类型完成，所以就有不同的催化方法，即不同的合成技术。

【例 1-3】 用硝基苯合成对氨基苯酚



【例 1-4】 用糠酸合成糠酸乙酯(水果型香料)



前者属于均相催化，温度较高，且有大量树脂状副产物，产品颜色深，味不正，还产生大量废酸。后者属于固体酸催化，产品质量好，无环境污染。

可见，合成路线选定之后，采用何种催化技术是十分重要的，是提高经济效益和产品质量的重要保证。目前有关合成技术的研究开发较多，这也是本书的重点内容。

1.1.4 操作方法

选定了正确的合成路线、合成技术和工艺路线后，如何进行操作便是十分重要的。操作方法是指采用何种反应器、何种操作形式来完成精细化学品的合成。完成反应的操作方法有两种：间歇操作和连续操作。操作方法的选择和反应器的选择和设计是密切相关的，它对整个精细化学品的生产过程有较大影响。本课程对几种常用的反应器类型进行了扼要的介绍，例如间歇式反应器、连续式反应器、固定床式反应器和流化床式反应器。由于精细化工的生

产特点, 间隙操作占有绝大多数的比例, 所以本书还介绍了间隙化工生产过程的设计和优化。

§ 1.2 精细化工的现状和发展

1.2.1 精细化工的现状

精细化工是一个高技术密集型的行业, 也是一个高经济效益的新兴工业, 商业竞争十分激烈。世界各国都在积极、高速地发展精细化工。精细化学品由于应用范围广、利润高、更新速度快, 许多国家的大公司都积极开发专用、高档化、多品种、系列化产品。据统计, 世界上前 100 名的大型化工公司中, 就有 26 家生产精细化工产品, 而且利润都在 10% ~ 20% 之间。精细化工的发展, 不但为国家增加巨大的财富, 而且也大大推动了科学技术的发展。我国的精细化工开始于 20 世纪 80 年代初, 经过 20 年的发展, 目前已经形成了系列化的精细化工产品(也称精细化学品), 包括染料、涂料、试剂及高纯品、信息用化学品、食品添加剂、胶黏剂、催化剂、日用化学品、功能高分子、农药、表面活性剂等 12 大类产品。精细化工率已从 1985 年的 23.1% 提高到 1994 年的 29.78%, 2001 年为 37.44%, 2002 年为 39.44%, 2004 年已达 44.08%。以石化工业总产值为 100 计, 其精细化工率为 25.79%, 但与发达国家相比还相差许多。例如德国、日本、美国的精细化工率都大于 50%, 而且系列和品种也比我国多。

精细化工合成技术是目前发展较快的一种技术, 尤其是在高新领域和高新技术方面得到了很大发展。例如固体酸催化、光化学催化、电化学催化和微波催化等新型催化技术的开发, 超导材料、高温半导体、光纤等材料在微电子和信息技术中的应用, 贮氢材料、导电高分子、仿生材料和纳米材料等新型化工材料的合成, 生物工程技术的应用, 这些都为精细化学品的合成提供了全新的高效率的生产方法。分离技术的发展为开发高质量和高纯度的精细化学品提供了保证。新型反应器的应用, 则为精细有机合成和新型催化剂的应用提供了可能的场所。

为加速我国的精细化工产业发展, 改变现有企业的产业结构, 提高经济和社会效益, 逐步与国际接轨, 中国化学工业又把发展精细化工列为第十个五年计划发展的战略重点之一, 作为一项重点工程来抓。通过优选发展精细化工, 促进化学工业上一个新台阶。在项目上贯彻“统筹规划, 放开发展”的方针, 除选择一些关键项目作为重中之重来安排外, 充分发挥中央和地方的两个积极性; 在横向发展上抓一批各具特色的精细化工发展基地, 第一批 18 个大基地和 15 个中小城市精细化工基地中, 新领域精细化工占很大的比例。这些城市及其发展的特色精细化工产品是: 苏州市(高档染料、合成香料及生物化工)、无锡市(感光材料、电子化学品)、台州市黄岩(医药、染料中间体及专用助剂)、荆沙市(农药、苯酚系列产品及表面活性剂)、抚顺市(表面活性剂及催化剂)、辛集市(精细钡盐及医药中间体)、泸州市(油脂精细化工、纤维素醚类、氟代系列产品)、滨州市(油田化学品)、南通市(高效农药、乙酸衍生产物和功能高分子材料等)、芜湖市(高档涂料)、湘潭市(高档颜料、染料及功能树脂)、德阳市(精细磷酸盐及皮革化学品)、开封市(皮革化学品及化工助剂)、湖州市(生物化工)、中山市(气雾剂)。

总之, 在“十五”期间, 我国积极促进精细化工产品向新领域规模化和产业化方向发展,

通过设立专项并通过专项的实施,在电子化学品、食品添加剂、饲料添加剂、皮革化学品、油田化学品、造纸化学品、胶黏剂、水处理化学品、生物化工等方面形成一批新领域精细化工产业,使农药、染料、颜料、涂料、橡塑助剂、催化剂等传统精细化工产品适应市场的需要,充分发展起来。

1.2.2 精细化工的发展

精细化工的技术创新已提上了日程。精细化工属新技术行业,其技术的创新和产品的创新在今后将被作为“创新工程”得到新的发展。如催化剂是精细化工的一个重要门类,是化工生产中的核心技术,多年来,我国的科研单位和生产企业对催化剂都很重视,已建立了一套研制的程序和创新办法。随着世界和中国高新技术的发展,不少高新技术将和精细化工融合,精细化工为高新技术服务,高新技术又进一步改造精细化工,使精细化工产品的应用领域进一步拓宽,产品进一步实现高档化、精细化、复合化、功能化。

精细化工技术研究和开发,以及产品生产方面与国外的合作和合资的程度将会更高。如在表面活性剂和胶黏剂等方面与德国 Henkel、美国 P&G、意大利 Press、瑞士 Buss、法国罗纳普朗克等公司进行了合作,以定制化学品为主攻方向的精细化工园区将得到迅速发展。

发挥绿色精细化工的特点,将是 21 世纪精细化工发展的一个特点。精细化工将为节能和环保作出贡献,自身将向清洁化和节能化的方向发展,成为绿色高新精细化工。如随着中国有机电化学技术的发展,以硝基苯为原料一步电解法生产对氨基苯酚的新技术,将取代铁粉还原法,其原料成本低、生产过程短、三废污染少、不需贵金属和加压设备,可在常温常压下操作,每吨产品可盈利 1 万元,预计这种绿色化的精细化工生产方法将使不少精细化工中间体的生产能满足市场的需要。利用可再生资源发展我国精细化工,大有前途。利用取之不尽、用之不竭的可再生植物资源发展精细化工是实现可持续发展和循环经济长远战略目标的一大措施,也是绿色高新精细化工行业的主要研究方向。

精细化工正向集中化方向发展。我国每年千吨以下精细化工厂数千个,许多工厂仅仅只有 1~2 个品种,尤其是一些小的乡镇企业,更是如此。这种生产状况不利于提高产品质量,不利于降低成本,更不利于生产中的三废处理,也不具备应变能力。今后应像国外大公司那样建立多功能生产车间,为精细化工集中生产提供条件,如德国巴斯夫公司精细化工产品达 1500 多个,拜耳公司精细化工产品达 1100 多个,竞争力极强。今后中国将按精细化工发展的内在规律,充分利用国内外的资金、人才和技术,组织产学研相结合的技术攻关,科技创新,从根本上进行原始创新,使精细化工行业的整体水平上一个档次,参与国际竞争。

习 题

1. 精细有机合成工艺学研究的内容是什么?
2. 举例说明合成路线和工艺路线的概念。
3. 阐述我国目前的精细化工现状和发展趋势。

第2章 精细化工计量学

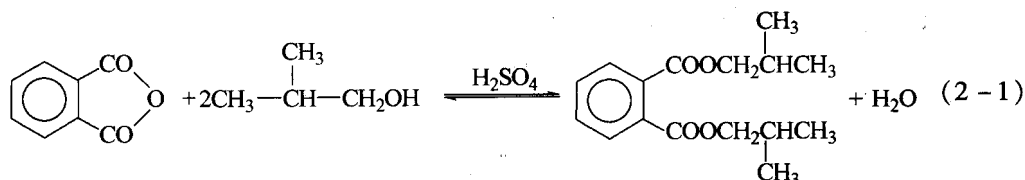
精细化工生产的特点是：多数精细化工为间歇式生产；部分产量大、生命周期长的精细化学品大多已实现了自动化生产；建立了多功能的精细化学品生产车间；分析测试设备较先进。为了对生产过程的各种物料有定量的了解，以便确定最佳反应条件，提高经济效益，有必要了解和掌握精细化工计量学的有关内容。

§ 2.1 精细化工计量学基本概念

2.1.1 反应物的摩尔比

反应物的摩尔比是指加入反应器中的几种反应物之间的摩尔数之比。它可以和化学反应式的摩尔之比相同，即相当于化学计量比。但是大多数精细化工反应中，各种反应物的投料摩尔比并不等于化学计量比。

【例 2-1】 在生产邻苯二甲酸二异丁酯(增塑剂 DIBP)的反应中



反应时，反应物的摩尔比为苯酐:异丁醇 = 1:1.38，与化学计量比(1:2)不同，以保证异丁醇的完全转化。

2.1.2 限制反应物和过量反应物

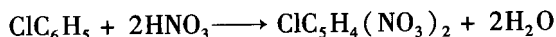
在化学反应中，当反应物不按化学计量比投料时，其中以最小化学计量数存在的反应物称为“限制反应物”。而当某种反应物的量超过与限制反应物完全反应的所需理论量时，则称该反应物为“过量反应物”。例如上例中的异丁醇称为限制反应物，而苯酐即为过量反应物。

2.1.3 过量百分数

过量反应物超过限制反应物所需的理论量部分，与所需理论量之比称为过量百分比。若以 N_e 表示过量反应物的物质的量， N_l 表示过量反应物与限制反应物完全反应所消耗的物质的量，则过量百分数为：

$$\text{过量 \%} = \frac{N_e - N_l}{N_l} \times 100\% \quad (2-2)$$

【例 2-2】 在氯苯的二硝化反应中



化学计量比(系数)	1	2
投料物质的量	5.00	10.70
投料摩尔比	1	2.14

求：限制反应物和过量反应物的物质的量及过量百分数。

解：从上式可知，氯苯是限制反应物，硝酸是过量反应物， $N_i = 2 \times 5.00 = 10.00 \text{ mol}$ ， $N_e = 10.70 \text{ mol}$ ，所以硝酸的过量百分数为：

$$\text{硝酸过量 \%} = \frac{10.70 - 10.00}{10.00} \times 100\% = 7\%$$

应该指出的是，对于苯的一硝化或一氯化等反应，常常使用不足量的硝酸或氯气等反应物，以防止二硝化或二氯化反应，但这时仍以主要反应物苯做为配料的基准。例如 1 mol 苯进行一硝化时，用 0.98 mol 硝酸，即苯与硝酸的摩尔比为 1:0.98，硝酸用量是理论量的 98%。但上述表示方法不利于计算转化率。

2.1.4 转化率 (Conversion ratio)

某一反应物 R 反应掉的量 $N_{R,r}$ 占其向反应器中输入量 $N_{R,in}$ 的百分数，称为反应物 R 的转化率，即：

$$x_R = \frac{N_{R,r}}{N_{R,in}} = \frac{N_{R,in} - N_{R,out}}{N_{R,in}} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中， $N_{R,out}$ 表示反应物 R 从反应器中输出的量，均以物质的量 (mol) 表示。

2.1.5 选择性 (Selectivity)

选择性是指某一反应物转化为目标产物时，理论上消耗的物质的量占该反应物在反应中实际消耗掉的总物质的量的百分比。设反应为：



则该反应的选择性 s 为：

$$s = \frac{\frac{r}{p} N_p}{N_{R,in} - N_{R,out}} \times 100\% \quad (2-4)$$

导致选择性小于 100% 的原因主要是由于副反应的存在。在实际反应过程中，选择性往往是不断变化的，和转化率有关联。

2.1.6 理论收率 (Theoretical yield)

理论收率是指生成目标产物的物质的量占输入的反应物物质的量的百分比，简称收率，对于上述反应，则理论收率可表示为：

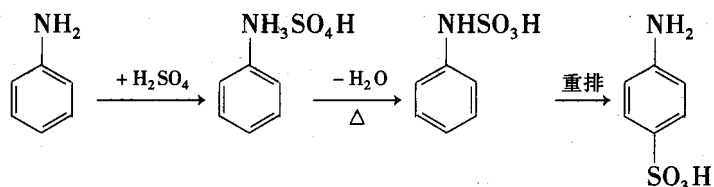
$$y = \frac{\frac{r}{p} N_p}{N_{R,in}} \times 100\% \quad (2-5)$$

转化率、选择性和理论收率三者之间的关系为：

$$y = s \cdot x \quad (2-6)$$

【例 2-3】 100 mol 苯胺在用浓硫酸进行烘焙磺化时，产物中含有 87 mol 对氨基苯磺酸，2 mol 未反应的苯胺以及一定量的焦油。求苯胺的转化率，以及生成对氨基苯磺酸的选择性和理论收率。

解：苯胺的烘焙磺化反应式为：



苯胺转化率为：

$$x = \frac{N_{R,r}}{N_{R,in}} \times 100\% = \frac{N_{R,in} - N_{R,out}}{N_{R,in}} \times 100\% = \frac{100 - 2}{100} \times 100\% = 98\%$$

生成对氨基苯磺酸的选择性为：

$$s = \frac{\frac{r}{p} N_p}{N_{R,in} - N_{R,out}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{1} \times 87}{100 - 2} \times 100\% = 88.78\%$$

生成对氨基苯磺酸的理论收率为：

$$y = \frac{\frac{r}{p} N_p}{N_{R,in}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{1} \times 87}{100} \times 100\% = 87\%$$

或

$$y = s \cdot x = 98\% \times 88.78\% = 87\%$$

2.1.7 质量收率 (Mass yield)

理论收率一般用于计算某一反应步骤的收率，但在实际生产中，为了计算反应物经过预处理、化学反应和后处理之后，所得目标产物的总收率，常常采用质量收率。质量收率是指目标产物的质量占某一输入反应物质量的百分比，常用 y_m 表示。

【例2-4】100kg 苯胺(纯度为99%，相对分子质量93)经磺化和精制后制得217 kg 对氨基苯磺酸钠(纯度为97%，相对分子质量213.2)，求以苯胺计的对氨基苯磺酸钠的理论收率和质量收率。

解：对氨基苯磺酸钠的理论收率为：

$$y = \frac{\frac{217 \times 97\%}{213.2}}{\frac{100 \times 99\%}{93}} \times 100\% = 85.6\%$$

而对氨基苯磺酸钠的质量收率为：

$$y_m = \frac{217}{100} \times 100\% = 217\%$$

这里 $y_m > 100\%$ ，主要是由于目标产物的相对分子质量(213.2)大于反应物的相对分子质量(93)。

2.1.8 原料消耗定额

原料消耗定额是指生产1t产品需要消耗各种原料的质量(以t或kg为单位)。对于主要反应物来说，它实际上就是质量收率的倒数。

在【例2-4】中，每生产1t对氨基苯磺酸钠，苯胺的消耗定额是

$$\frac{100}{217} = 0.461\text{t} = 461\text{kg}$$

2.1.9 单程转化率和总转化率

有些生产过程,主要反应物每次经过反应器后的转化率并不太高,有时甚至很低,但是未反应的主要反应物大部分可经过分离回收,并可循环使用。这时要将转化率分为单程转化率和总转化率。单程转化率(One pass conversion)是指反应物一次经过反应器所消耗的物质占输入反应物物质的量的百分比,而总转化率(Overall conversion)则是指反应物经过全过程后消耗的物质占输入反应物的物质的量的百分比。

【例 2-5】在苯—氯化制氯苯时,为了减少副产物二氯苯的生成量,使氯为限制反应物。每 100mol 苯用 40mol 氯进行反应。产物中含氯苯 38mol,二氯苯 1mol,还有未反应的苯 61mol,经分离可回收苯 60mol,损失苯 1mol。如图 2-1 所示。

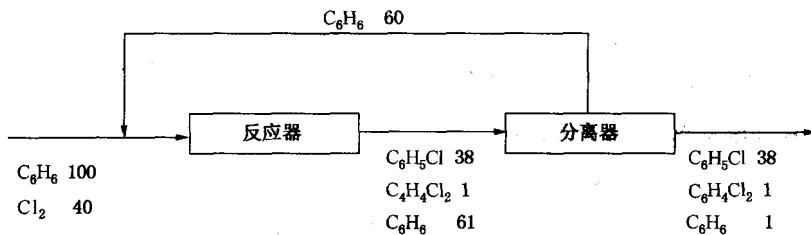


图 2-1 苯—氯化流程图(单位为 mol)

求:苯的单程转化率、总转化率,氯苯的选择性、总收率。

解:苯一次经过反应器时的单程转化率为:

$$x = \frac{100 - 61}{100} \times 100\% = 39\%$$

苯的总转化率为:

$$x = \frac{100 - 61}{100 - 60} \times 100\% = 97.5\%$$

生成氯苯的选择性为:

$$s = \frac{38}{100 - 61} \times 100\% = 97.44\%$$

生成氯苯的总收率为:

$$y = \frac{38}{100 - 60} \times 100\% = 95\%$$

或

$$y = 97.50\% \times 97.44\% = 95\%$$

由上例可知,对于某些反应,主反应物的单程转化率可以很低,但总转化率和总收率可以很高。

§ 2.2 反应过程中的物料衡算

通过物料衡算,可深入分析生产过程,对生产全过程有定量的了解。主要目的有:①确定原料消耗定额,揭示物料利用情况;②了解收率是否达到最佳数值,设备生产能力还有多

大潜力；③各设备生产能力是否平衡等，以便采取措施，改进生产工艺，提高产品的收率和产量；④物料衡算也是设计工作中一个十分重要的环节，只有在物料衡算的基础上才能确定设备的大小和个数等。

2.2.1 物料衡算的理论基础

物料衡算的理论基础是质量守恒定律。根据此定律可以得到反应过程的物料衡算关系式：

加入反应器的物料量 = 流出反应器的物料量 + 在反应器中的转化量 + 反应器中的积累量

在反应过程中，物质的转化服从化学反应规律，可以根据化学反应式（主反应和副反应）求出物质转化的定量关系。进行物料衡算时，必须选择一定的基准为计算的基础，通常采用的基准有以下三种：

- ① 以每批操作为基础。适用于间隙操作设备，标准或定型设备的物料衡算。
- ② 以单位时间为基准。适用于连续操作设备的物料衡算。
- ③ 以每吨产品为基准。适用于确定原料的消耗定额。

2.2.2 物料衡算的有关数据及步骤

1. 收集数据

为了进行物料衡算，应根据工厂的操作数据或中试工厂的试验数据，收集下列各项数据：①反应物料的配比；②各种物料（原料、半成品、成品、副产品）的浓度、纯度和组成；③阶段收率和车间总收率；④转化率和选择性等。

2. 计量和衡算

一般采用下列步骤：①收集和整理所必需的基本数据；②列出化学反应式，包括主反应和副反应；③选择物料衡算的基准；④进行物料衡算；⑤列出物料衡算表。

2.2.3 物料衡算举例

实际生产操作过程包括物理过程、化学过程（间隙操作和连续操作）、化学平衡过程等。下面分别举例说明。

1. 物理过程的物料衡算

在物理过程中，化学转化量为零。该过程包括物料的混合、萃取、蒸馏、过滤等物理过程，该过程的物料衡算可根据质量守恒定律进行。

【例 2-6】 硝化混酸配制过程的物料衡算。已知混酸的组成为： $H_2SO_4:HNO_3:H_2O = 46:46:8$ ，配制混酸用的原料为工业硫酸（98%）、硝酸（97%）、含 H_2SO_4 为 69% 的硝化废酸。求配制 1000kg 混酸时各原料的用量。设混酸配制过程中无机械损失，产率为 100%，并假设原料中除水外其他杂质可忽略。

解：设 G_N = 硝酸（97%）的用量（kg）， G_S = 硫酸（93%）的用量（kg）， $G_{废}$ = 废酸（69%）的用量（kg），则有：

- (1) HNO_3 的物料平衡 $0.97G_N = 1000 \times 46\%$
- (2) H_2SO_4 的物料平衡 $0.93G_S + 0.69G_{废} = 1000 \times 46\%$
- (3) H_2O 的物料平衡 $0.07G_S + 0.03G_N + 0.31G_{废} = 1000 \times 8\%$

联立解出上述各式，得 $G_N = 474\text{kg}$ ， $G_S = 404\text{kg}$ ， $G_{废} = 122\text{kg}$

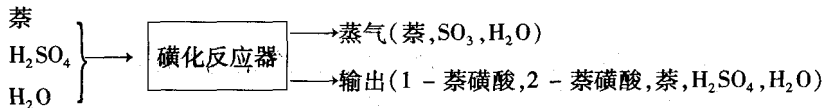
即需要 97% 硝酸 474 kg，93% 硫酸 404 kg，69% 废酸 122 kg。

2. 化学过程(间隙操作)的物料衡算

在化学反应中有物质的变化,所以在质量守恒定律中要考虑物质的变化量,一般可由化学反应式求出。

【例 2-7】 萘磺化制备 2-萘磺酸的反应中,萘磺化为间隙操作。已知每批操作的投料量为:精萘 1600L(纯度 98.4%,密度 $963\text{kg}/\text{m}^3$),浓硫酸 690L(纯度 98%,密度 $1840\text{kg}/\text{m}^3$)。磺化产物组成为:1-萘磺酸 8%,2-萘磺酸 71%,游离硫酸 7%,游离萘 5.5%。在磺化过程中有 1.8%(质量)的物料转化为蒸气排出。要求对此全过程进行物料衡算。

解:物料衡算基准选择为一批操作。输入及输出过程为:



(1) 进料衡算(假定原料中除水外无其他杂质)

加入精萘质量(kg)

$$1600 \times \frac{963}{1000} = 1540\text{kg}$$

其中,萘: $1540 \times 98.4\% = 1515\text{kg}$, 水: $1540 \times (1 - 98.4\%) = 25\text{kg}$

加入浓硫酸质量(kg)

$$690 \times \frac{1840}{1000} = 1270\text{kg}$$

其中 H_2SO_4 为 $1270 \times 98\% = 1245\text{kg}$, H_2O 为 $1270 \times (1 - 98\%) = 25\text{kg}$

共加料质量(kg)

$$1540 + 1270 = 2810\text{kg}$$

其中,萘: 1515kg , H_2SO_4 : 1245kg , H_2O : $25 + 25 = 50\text{kg}$

(2) 出料衡算(产物)

排出的蒸气物料量为 $2810 \times 1.8\% = 50\text{kg}$ (组成待下面进行计算)

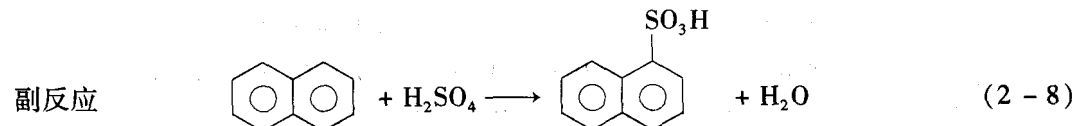
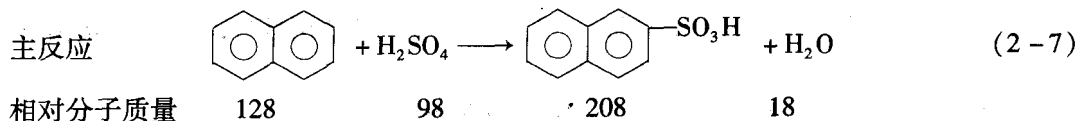
液相磺化产物总质量: $2810 - 50 = 2760\text{kg}$, 由于其中各物质的含量已知, 所以:

$$1\text{-萘磺酸}: 2760 \times 8\% = 221\text{kg}, 2\text{-萘磺酸}: 2760 \times 71\% = 1960\text{kg}$$

$$\text{萘}: 2760 \times 5.5\% = 152\text{kg}, \text{H}_2\text{SO}_4: 2760 \times 7\% = 193\text{kg}$$

$$\text{H}_2\text{O}: 2760 \times (1 - 71\% - 8\% - 7\% - 5.5\%) = 2760 \times 8.5\% = 234\text{kg}$$

(3) 反应消耗量(化学过程)



因为反应过程中生成的 1 和 2-萘磺酸量为 $1960 + 221 = 2181\text{kg}$, 所以反应过程消耗的

萘量为 $2181 \times \frac{128}{208} = 1342\text{kg}$, 消耗的 H_2SO_4 量为 $2181 \times \frac{98}{208} = 1028\text{kg}$, 生成 H_2O 的量为 $2181 \times \frac{18}{208} = 189\text{kg}$ 。

(4) 蒸气物料的组成

令蒸气物料中含萘 x/kg , SO_3 y/kg , H_2O z/kg , 则

$$x + y + z = 2810 \times 1.8\% = 50\text{kg}$$

因为萘的加入量为 1515kg , 反应消耗量为 1342kg , 磺化反应带出量为 152kg , 所以

$$x = 1515 - 1342 - 152 = 21\text{kg}$$

SO_3 量: 加入硫酸 1254kg , 反应消耗硫酸 1028kg , 磺化产物带出硫酸 193kg , 所以 SO_3 的含量为:

$$y = (1245 - 1082 - 193) \times \frac{80}{98} = 19.6\text{kg}$$

H_2O 量: 由蒸气的总量, 知 $z = 50 - x - y = 50 - 21 - 19.6 = 9.4\text{kg}$

所以, 气体排出物中各组分的百分比为:

$$\text{萘: } \frac{21}{50} \times 100\% = 42\% \quad \text{SO}_3: \frac{19.6}{50} \times 100\% = 39\% \quad \text{H}_2\text{O: } \frac{9.4}{50} \times 100\% = 19\%$$

计算结果列于表 2-1 中。

表 2-1 物料衡算结果

	物料名称	工业品量/kg	纯度/%	纯品量/kg	密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	体积/L
输入	精 萘	1540	98.4	萘 1515 水 25	963	1600
	浓硫酸	1270	98	硫酸 1245 水 25	1840	690
	合 计	2810				2290
输出	磺化液	2760	1-萘磺酸	8	221	
			2-萘磺酸	71	1960	
			硫酸	7	193	
			萘	5.5	152	
			水	8.5	234	
	气 体	50		萘 42 SO ₃ 39 水 19	21 19.6 9.4	
合 计	2810					

3. 化学过程(连续操作)的物料衡算

该过程的物料衡算以时间为基准, 是物料衡算中的难点。

【例 2-8】 苯与混酸生成硝基苯的连续过程, 是在 2 个串联的硝化锅中进行的。硝化混合物从分离器中分离后, 将含有少量废酸的硝基物送去水洗、中和, 即得到硝基苯。废酸中的一部分循环, 进入第一硝化锅, 另一部分进入萃取锅。用精苯萃取废酸中的硝基苯, 同时苯与废酸中的硝酸反应生成硝基苯, 含有硝基苯的酸性苯再入第一硝化锅, 硝化过程如图