

高等学校教材

GAODENG XUEXIAO JIAOCAI

基本有机合成工厂装备

黄通国 屠雨恩 許其佑合 編

化学工业出版社

5

79-2

高等学校教材

基本有机合成工厂装备

黄通国 屠雨恩 許其佑 合編

戴衡 审閱

化学工业出版社

本书系根据化工部教育司于1964年11月修订的“基本有机合成工厂装备教学大纲(草案)”编写的。

全书共分基本有机合成生产中的反应设备,精馏过程及计算与吸收过程及计算等三章。

本书可作为高等学校基本有机合成工学专业的试用教科书,也可作为有关工程技术人员的参考用书。

本书由成都工学院黄通国,天津大学屠雨恩,华东化工学院许其佑三位同志编写,黄通国同志主编。并经“基本有机合成工厂装备”教材编审组讨论,北京石油学院戴衡同志审阅。

高等学校教材
基本有机合成工厂装备
黄通国 屠雨恩 许其佑 合编

化学工业出版社出版(北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第120号

北京市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本:850×1168毫米 1/32 1966年5月北京第1版

印张:4 1/4

1966年5月北京第1版第1次印刷

字数:117,000

印数:1—1,544

定价:(科五)0.65元

书号:K15063·1054

緒 論

解放以來，在黨的正確領導下，我國新興的基本有機合成工業獲得了迅速的建立和發展，並且日益發揮出它在社會主義建設事業中的巨大作用。

基本有機合成工業的生產具有許多特點，這些特點對工廠裝備提出了相應的要求。首先應當指出，基本有機合成工業的原料來源廣，產品品種多，性質也各不相同。因此構成反應過程的類型多而複雜，同時基本有機合成的反應過程絕大部分都是在氣相或液相中進行的催化反應，如脫氫、加氫、水合、脫水、鹵化、氧化和硝化等，反應條件也各有其特點（如高溫、高壓及低溫等）。顯然，這些情況也就決定了反應設備的多样性。其次，基本有機合成工業的原料及反應產物往往是複雜的多組元混合物，有時各組元的物理化學性質還極為近似。因此原料和反應產物的分離和提純是基本有機合成生產過程中極為重要的問題之一。甚至有時成了某些生產方法能否工業化的關鍵。為了解決分離多組元混合物這一任務，必須採用多組元精餾、萃取精餾與恒沸精餾、多組元吸收、冷凝-蒸出或吸收-蒸出，以及其他一系列較複雜的分離方法。此外，基本有機合成生產過程的另一特點是大部分原料及產物均為易燃物質，且與空氣容易形成爆炸性混合物，同時某些原料及產品具有腐蝕性或毒性，因此在設備設計、材料選擇和組織生產中都应该充分加以重視並採取必要的措施以保證安全。

根據上述特點，確定了“基本有機合成工廠裝備”這門專業課程的基本任務是，在學生已經學過“化工過程及裝備”、“基本有機合成理論基礎”、“基本有機合成工藝學”等課程的基礎上，系

統地討論基本有机合成生产中典型反应器的构造、性能与工艺計算以及最主要的分离过程的原理和工艺計算。使学生初步学会分析基本有机合成生产设备的构造和操作性能，能够合理地进行有关设备的选型，掌握这些设备的基本計算方法，主要是建立和应用物料平衡式、热量平衡式、化学反应的动力学方程式、相平衡关系式、传热与传质速率方程式以及有关方程式的联立求解方法，培养学生进行设备的工艺設計能力。应当指出，有关设备計算方法的知識，不仅对設計新的设备是必需的，而且对于有意識地管理和分析正在运轉中的设备，发掘设备的潜力以及保証最有效地使用设备等方面都是很重要的。

我国基本有机合成工业还比較年輕，有关基本有机合成生产的单元过程及设备都有待进一步的研究和发展，才能适应祖国社会主义建設蓬勃发展的需要，这一任务正要求我們共同努力。

目 录

緒論

第一章 基本有机合成生产中的反应设备	1
第一节 液相反应器	3
一、液相反应器的构造	4
二、液相反应器的计算	6
三、液相反应器的选择	16
第二节 气液相反应器	17
一、气液相反应器的构造	19
二、气液相反应器的计算	21
第三节 气固相反应器	22
一、气固相反应器的构造与性能	28
1. 絕热式反应器	28
2. 多段絕热式反应器	30
3. 管式反应器 (連續換热式)	32
4. 流化床反应设备	43
二、固定床反应器中的传热过程和总給热系数的计算	49
1. 固定床中的传热过程	49
2. 固定床对壁的总給热系数	50
三、固定床反应器的计算	52
1. 絕热式反应器的计算	53
2. 非等温非絕热反应器的计算	57
3. 按經驗估計法計算反应器	60
第二章 精餾过程及計算	66
第一节 多元精餾	66
一、分离方案的选择	66
二、多元系統的相平衡	68
1. 应用拉烏尔定律和道尔顿分压定律	68

IV

2. 应用相平衡常数	69
3. 应用相对挥发度	70
4. 完全不互溶液体的相平衡	71
三、多元精馏的物料衡算	71
1. 清晰分割的物料衡算	72
2. 不清晰分割的物料衡算	73
四、最小回流比的确定	77
五、多元精馏塔理论板数的计算	77
1. 芬斯克-吉利兰德法	77
2. 路易士-莫提逊逐板法	80
第二节 恒沸精馏和萃取精馏	93
一、恒沸精馏	94
1. 恒沸精馏的流程	95
2. 溶剂的选择	96
3. 恒沸精馏理论板数的计算	98
二、萃取精馏	107
1. 萃取精馏的流程	107
2. 溶剂的选择	108
3. 萃取精馏, 溶剂用量及理论板数的计算	111
第三章 吸收过程及计算	119
第一节 多元系的吸收	119
一、操作线方程式的建立	119
二、多元理想系吸收的相平衡	120
三、多元系吸收的计算——吸收因数法	122
第二节 冷凝-蒸出塔	126
一、冷凝-蒸出塔的构造	126
二、顺流冷凝器的物料衡算	128
三、冷凝-蒸出塔的计算	130
第三节 吸收-蒸出塔	140
一、吸收-蒸出塔的构造	140
二、吸收-蒸出塔的计算	141

第一章 基本有机合成生产中的反应设备

反应过程是基本有机合成生产中的主要阶段，反应设备也往往成为生产中的关键性设备。研究反应过程及其设备，对于生产实践具有特别重要的意义。

在緒論中，曾經指出在基本有机合成生产中反应的类型甚多，反应过程的性质不同，而过程的条件也各有差异。这些差别也就构成了确定反应设备构造的因素。

首先是物料的聚集状态不同。有些反应在气相均相或液相均相中进行，也有些反应是在非均相系统中进行的。物料的聚集状态不同对保证相际间均匀分布的要求就不同，这就决定了反应器的基本形式。例如气相均相系统，对设备提出的要求最简单，在一般情况下，只需要使用最简单的圆筒或其它形式的器室。只有当过程在压力下进行，或者过程要在加热或冷却下进行时才采取蛇管或列管形式。对于气液系统，则要求较复杂的设备结构，一般采用类似扩散过程所用的各种设备。此时使两相得以合理地分散，能够均匀分布以保证充分接触应该看作是这类设备的特征。在气固相催化反应系统中，由于催化剂具有很大的表面积，在这种情况下保证相际间的接触已不是突出的问题，而关键在于如何使反应设备能够提供过程所需要的最适宜的温度条件，这样也就出现了各种类型的固定床和流化床反应器。其他如液-液系统和气-液-固系统也都具有各自的特点，在此就不逐一叙述了。

其次是物料的化学性质不同，物料的化学性质对设备的制造材料及某些部件的构造都有影响。显然，用来制造设备的材料必

須首先滿足耐腐蝕的要求，同時對反應過程沒有不良影響。對於在腐蝕性介質作用下的設備，一般都不應當採用薄壁的蛇管或列管等結構。此外有毒性與爆炸性的物料還要求設備嚴格地密閉，因此應當少開孔，並且密閉周邊應當盡可能短，同時不允許有引起火花危險的傳動機構存在。

第三是實現過程的條件不同，溫度和壓力是推動化學反應進行的重要因素。提高反應溫度常常能促進化學反應的速度增大，而提高壓力則有利於加速體積減小的過程。不僅如此，溫度和傳熱強度還決定了換熱方式的選擇、載熱體或冷卻劑的選擇、傳熱面的大小及其結構形式等。過程的壓力決定着整個設備的結構特徵，尤其是在高壓下操作的設備一般都作成內徑小但很長的圓筒以耐內壓，並且要求選用機械強度很高的材料來製造設備。

綜上所述可以看出，每一具體的因素對設備的構造都有影響，要確定一個反應設備的具體構造必須對過程的實質有全面而深刻的了解，但也必須看到在確定反應器的基本構造形式時，最基本的因素是物料的聚集狀態。這正是我們進行反應器分類的基础。

根據反應物料和催化劑的相態，可以把基本有機合成生產中的反應器主要分為以下幾類，

1. 氣相反應器。
2. 液相反應器。
3. 氣液相反應器。
4. 氣固相反應器。
5. 液固相反應器。
6. 氣-液-固相反應器。

在基本有機合成工業中，最重要與最常用的是第三類與第四類反應器。為了說明流體的返混現象對反應速度和設備操作效率的影響，我們也要適當地討論液相反應器。至於其它類型的反應器，在構造上及計算方法方面都和上述的幾類反應器大致相似，

因此就不再另行討論了。

無論反应器的具体类别如何，为了适应反应过程的需要，一般应滿足下述要求：

1. 具有足够的反应空間，能使物料停留必要的时间以達到所要求的轉化率。

2. 保証反应物料之間及其与催化剂之間的良好接触。

3. 保証最适宜的热量条件，能有效地輸入或引出热量。

4. 足够的机械强度和化学稳定性。

5. 便于管理、操作、安装和检修。

6. 材料易得，价格便宜和易于加工制造。

从这些要求看来，第一点对设备的构造沒有本质上的影响，仅涉及到它的尺寸，这是设备計算的目的。这个問題我們將单独地研究。第四点和第六点已在基本有机合成工艺学和其他課程中提及过了，因此在研究反应设备的构造时，基本上应以保証良好的接触条件和最适宜的热量条件为出发点。此外，第五点所提到的实用要求也是重要的因素，应充分考虑。

第一节 液相反应器

在基本有机合成生产中，有許多反应过程是在液相中进行的。例如氯丁烷和氯戊烷的水解、硫酸法生产乙醇时硫酸乙酯的水解，乙酸乙酯的合成，乙醛的醇醛縮合等。

液相反应大多在溫度不高、反应速度較低的情况下进行。为了保証反应物料間的密切接触和必須的传热与传质条件，所以在液相反应器中，常需要良好的攪拌裝置，因而液相反应器大都使用各种形式的反应釜，往往采用間歇式的操作。

間歇操作一般包括三个主要的阶段，即装料、反应和产品卸出。

間歇过程的特点是生产按一定的周期进行，而且整个反应阶段在同一设备內进行。其状态随時間而变化，因此被加工物料的

各个参数例如温度、压力、浓度、反应速度等均随时间而改变。而物料在设备中的停留时间却都等于计算停留时间。

由于间歇操作的劳动强度高、操作不方便，因此，应用于生产规模不大和反应时间比辅助时间长得多的情况下是令人满意的。

近年来，由于化学反应过程的强化，使得反应所需要的时间缩短了，因而在整个生产过程中，反应时间与辅助操作时间的比例缩小了，同时由于生产规模的扩大，促使液相反应朝着连续操作的方式发展，出现了连续的釜式、塔式和管式反应器。

连续过程的特点是，原料和产品都是连续地加入和引出的，故各个操作阶段在同时进行。在状态稳定时，设备中任何一点的参数，实际上均不随时间而改变。但是在连续过程中，部分物料在设备中的停留时间不等于计算停留时间。

间歇过程与连续过程的这些特点，对于反应器的类型和操作方式的选择以及工艺计算都有重要的影响。

一、液相反应器的构造

釜式反应器是进行液相反应的典型设备之一，如图 1-1 所示。

釜式反应器的基本构造是由筒体及法兰、换热元件、工艺用管、传动装置等部分组成的。

筒体是最主要的组成部分，它构成了釜式反应设备的空间。筒体包括顶盖、器身及底三部分。器身与底通常连成一体，而顶盖则做成可拆卸的，并用法兰来连接。此外，器身一般均作成圆筒形、顶盖和底则有平板、锥形、球形及碟形等数种。其中平板制造最方便，但最不耐压。锥形便于卸料，亦不耐压。球形虽耐压，但制造不方便。而碟形既耐压，制造也方便，故应用最广。

搅拌器的作用是增进釜中的传热与传质，改善操作状况。根据物料的性质(主要是粘度)，所要求的搅拌混合强度以及能量消

耗等因素选用不同形式的搅拌器。其中最常用的有锚式、桨式、旋桨式及涡轮式等。

在液相反应器中最常用的换热元件有夹套、蛇管等。

夹套一般都做成中空的环境空間，与內壳的間隙一般为30—40毫米。由于环状空隙截面积大，流体在夹套內的流速很小，且有短路现象，因此传热系数很低。夹套的传热面一般不大于 10米^2 ，传热介质的压力不能太高，一般也不超过8—10表压。

蛇管是使用得最广泛的换热元件，蛇管可以直接鑄在反应釜的壁內或焊在壁外，但这两种情况所能提供的传热面都有限。当需要更大的传热面时，一般都将蛇管繞成圆筒形置于釜中（图1-1）。可是当反应液体能够析出污物时，这种蛇管是不适用的，因为清洗非常困难。

在这种情况下，可以采用沿反应器壁排列的可拆卸的蛇管。

应当指出，蛇管不宜太长，因为凝液可能会积聚在蛇管下端的一部分管子中，使这部分传热面降低传热作用。而且从很长的蛇管中排出惰性气体也非常困难。此时宜将蛇管做成几组，并排安装在釜內。此外蛇管的直径亦不应超过75毫米，因为再大时，弯制也有困难。

为了适应工艺需要，设备上必须有各种工艺用管接口，如加料口、出料口及测温孔等。并相应地敷設各种工艺用管。此外为了观察过程的进行情况，必须有视镜。为了清洗、安装或拆修設備内部的部件，还应設置必要的人孔或手孔，以免吊起設備頂

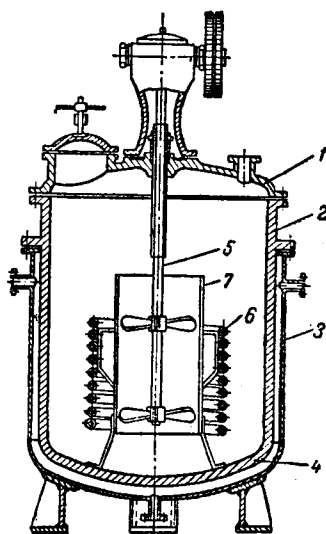


图 1-1 釜式反应器

- 1—頂盖；2—器身；3—夹套；
4—底；5—攪拌器；6—蛇管；
7—导向筒

盖，因为拆卸人孔或手孔总要比拆卸顶盖方便得多。

釜式反应器的主要缺点是笨重，搅拌时需消耗大量电能。这些缺点早就促使人们去制造新型的反应器，如果用一组足够长的管子形成管束，并且在管束外装上夹套，就可以在这些管中简单地实现换热，这样就构成了管式反应器。

妨碍应用这类设备的主要原因是：在液相中反应速度不大，因此为了达到要求的转化率，反应管需很长。例如二氯乙烷水解反应器的管长达一公里，显然，反应管太长将会显著地增加流体流动的能量消耗。

现在在应用管式反应器方面已取得很大成就，这不仅与反应本身的强化有关(使反应时间缩短，因而也减少反应管长度)，同时也与在反应器中应用内部循环的原则有关。这种方法的实质在于：反应混合物以不大的速度进入几段带有夹套的管子或管式换热器(长与直径之比很大)所组成的反应器，这样，反应器的长度不大。为了保证良好的搅拌与反应器中良好的传热条件，采用一循环泵将液体循环，如图 1-2 所示。

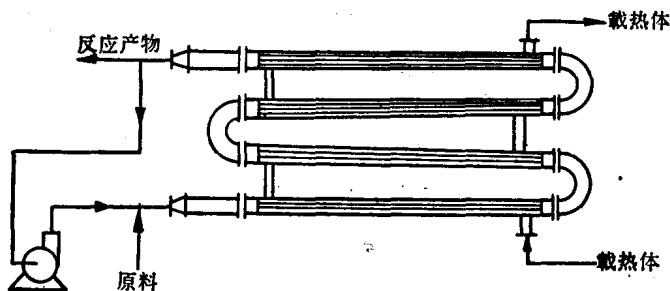


图 1-2 有内部循环的管式反应器简图

二、液相反应器的计算

液相反应器的基本计算任务是确定反应器的个数、反应器的体积，以及所需的传热面。

如前所述，液相反应器的计算方法是与反应器的类型及其操

作方式有关的。

1. 对于间歇的釜式反应器，其基本计算方程式为：

$$V_a = v \tau_m \frac{\delta}{\varphi m} \quad (1-1)$$

式中 V_a ——反应器的体积，米³；

v ——平均单位时间所处理的物料量，米³/小时；

τ_m ——每一生产周期所需的时间，小时；

δ ——后备系数，约为1—1.15；

φ ——装料系数，对于不是同时发生泡沫和沸腾现象者，
取0.7—0.85，否则取用0.4—0.6；

m ——设备的个数。

在上式中，生产任务是给定的，如果知道了每一生产周期所需的时间，则确定反应器的体积或反应器的个数是很容易的。每一生产周期的时间包括达到给定转化率所需的反应时间和辅助操作时间两部分。后者按实践的經驗数据取定，而反应时间除了可以根据实验数据得知以外，也可以应用动力学方程式计算确定。

若反应速度以主组元在单位时间单位反应体积内所转化的分子数表示，则

$$r = -\frac{dn}{V d\tau} \quad (1-2)$$

通常液相反应过程的体积变化很小，可以将其视为常数。则

$$r = \frac{1}{V} \left(-\frac{dn}{d\tau} \right) = -\frac{dc}{d\tau} \quad (1-3)$$

式中 n 为主组元的分子数； c 为其瞬时浓度，即单位体积中的分子数。

设主组元的初始浓度为 C_0 ，转化率为 x 。则

$$C = C_0(1-x)$$

或

$$-dC = C_0 dx$$

将此关系代入(1-3)式并积分，

$$\tau = \int_0^x d\tau = - \int_{c_0}^c \frac{dc}{r} = C_0 \int_0^x \frac{dx}{r} \quad (1-4)$$

若主組元的初始浓度以及反应速度和轉化率（或浓度）的函数关系为已知，据(1-4)式則可确定所需要的反应物浓度（或轉化率）与反应时间的关系。例如，

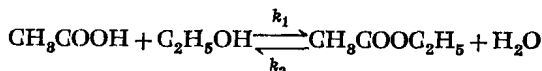
一級反应 $r = kc$

$$\tau = - \int_{c_0}^c \frac{dc}{kc} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} \quad (1-5)$$

简单的二級反应 $r = kc^2$

$$\tau = - \int_{c_0}^c \frac{dc}{kc^2} = \frac{1}{k} \frac{c_0 - c}{c_0 c} = \frac{1}{k} \frac{x}{c_0(1-x)} \quad (1-6)$$

例題 1-1 醋酸与乙醇在水和盐酸（作为催化剂）的存在下合成乙酸乙酯。



已知在 100°C 时，正反应速度 $r_1 = k_1 C_{\text{H}} C_{\text{OH}}$ ，而正反应速度常数为 4.76×10^{-4} 米³/分·公斤分子，逆反应速度 $r_2 = k_2 C_{\text{E}} C_{\text{W}}$ ，而逆反应速度常数为 1.63×10^{-4} 米³/分·公斤分子。反应器內装入 0.3785 米³ 的水溶液，其中含有 90.8 公斤醋酸，181.6 公斤乙醇，假定反应过程中液体的重度不变而且等于 1043 公斤/米³，試确定經 120 分钟的反应之后，醋酸成酯的轉化率为若干？

解：对此可逆反应，成酯的总反应速度为

$$r = k_1 C_{\text{H}} C_{\text{OH}} - k_2 C_{\text{E}} C_{\text{W}}$$

在应用上式之前，宜将各組元的瞬时浓度表示成轉化率的函数。令 $C_{\text{H}0}$ ， $C_{\text{OH}0}$ 及 $C_{\text{W}0}$ 分别表示酸，醇和水的初始浓度。則

$$C_{\text{H}0} = \frac{90.8}{60 \times 0.3785} = 4 \text{ 公斤分子/米}^3$$

$$C_{\text{OH}0} = \frac{181.6}{46 \times 0.3785} = 10.43 \text{ 公斤分子/米}^3$$

$$C_{\text{W}0} = \frac{0.3785 \times 1043 - (90.8 + 181.6)}{18 \times 0.3785} = 18 \text{ 公斤分子/米}^3$$

設 x 为醋酸的轉化率，則各組元的浓度与轉化率的关系为：

$$C_H = 4(1-x)$$

$$C_{OH} = 10.43 - 4x$$

$$C_E = 4x$$

$$C_W = 18 + 4x$$

将上述数据代入反应速度方程式，則得

$$r = k_1 \times 4(1-x)(10.43-4x) - k_2 \times 4x(18+4x)$$

$$\text{或} \quad r = 8 \times 10^{-2}(0.248 - 0.473x + 0.067x^2)$$

$$\therefore \tau = \frac{C_{H0}}{8 \times 10^{-2}} \int \frac{dx}{0.248 - 0.473x + 0.067x^2}$$

$$\text{积分: } \tau = \frac{50}{0.397} \left[\ln \frac{0.134x - 0.473 - 0.397}{0.134x - 0.473 + 0.397} \right]_0^{x_1}$$

$$\tau = \frac{50}{0.397} \ln \frac{0.134x_1 - 0.87}{0.134x_1 - 0.076} \cdot \frac{0.76}{0.87}$$

当 $\tau = 120$ 分钟，由上式得 $x_1 = 0.36$ ，即 36% 的醋酸轉化成酯。

传热面的計算是在热量衡算的基础上应用传热速率方程式进行的。在确定传热强度时应当考虑到反应过程的吸热（或放热）、强度不均匀等特点，因此确定传热面时，宜以整个过程中的最大传热强度为依据。根据設備中已有的换热面（譬如夹套）检查設備是否已滿足此要求，如夹套太小，可以考虑增加攪拌器的轉数，以改善传热条件，或者在設備中添加蛇管以及其他形式的换热面。此外，对放热过程來說，如果可能則可应用以蒸发部分反应混合物来排出热量的原則。

2. 連續式液相反应器的計算 連續式液相反应器 不仅是操作方式与間歇式不同，更重要的是在連續操作的設備中，个别物料的流动状况也不一样。由于物料在流动过程中存在着与流向相反的运动，而且在垂直于流向的截面上流速分布也是不均匀的，因而使得各別物料在連續式設備中的停留時間有长有短，这种停

留時間不同的物料間的混合現象称为返混。显然返混的結果势必降低反应物的浓度。在这种設備中进行反应必然导致反应速度減緩，从而增长所需要的时间才能达到規定的轉化率。

根据物料在反应器內返混的程度不同，可以将流动状况分为三类，即理想置換、理想混合和中間型的。理想置換是完全不混合的极限情况，而理想混合正是完全混合的极限情况，中間型則介乎这两者之間，存在着部分返混現象。实际操作的反应器都属于这种类型。

当物料在設備中沿着流动方向逐层向前移动，沒有軸向混合且径向条件完全均匀时的情况称为理想置換。因此，在按理想置換原則操作的設備中不存在返混現象，而且物料通过設備所停留的时间都是相等的。

当物料在設備中完全混合，各处浓度和溫度都相同，而且等于出料的浓度和溫度时，这种情况称为理想混合。在理想混合設備中各別物料的停留時間是不相同的，某些物料在設備中的停留時間小于計算的时间，而另一些則大于計算時間。显然，在計算時間一定的条件下，在理想混合設備中（也包括中間型）的轉化率應該比在理想置換的設備中的低一些。因为有一部分物料沒有停留到所需要的时间。或者說要达到相同的轉化率，在理想混合設備中的物料需要較长的停留時間。

(1) 連續式单釜操作时的計算 若以 $v_{\text{年}}$ 为每年处理的物料量，米³； $\tau_{\text{年}}$ 为每年实际生产的小时数； τ 为达到規定轉化率所需的反应時間，小时；其余的符号同前。則連續单釜操作的反应器体积可按下式計算：

$$V_a = \frac{v_{\text{年}}}{\tau_{\text{年}}} \tau \frac{\delta}{\varphi m} \quad (1-7)$$

連續式单釜操作遵循理想混合原則时所需的反应時間 τ ，可以从联立求解物料平衡式和动力学方程式确定。

对主組元作物料平衡得：