



有机合成工艺 设计及反应装置

陈 松 茂 编

上海交通大学出版社

有机合成工艺设计及反应装置

陈松茂 编

上海交通大学出版社

有机合成工艺设计及反应装置

上海交大出版社出版
(淮海中路1984弄19号)

新华书店上海发行所发行

常熟文化印刷厂排版印装

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 12.125 字数 271,270

1988年10月第1版 1988年10月第1次印刷

印数 1—2,600

ISBN 7-313-00297-1/O 62

科技书目: 180—247

定价: 2.00 元

前 言

本书是为精细有机合成专业开设的一门专业 课 试 用 教 材。

主要介绍有机合成车间的工艺设计、搅拌装置、常见的各种反应器及有关基本理论。本书可供化工类专科学校和职工大学的师生教学使用，也可供精细有机合成专业的工程技术人员作参考用书。由于本人水平有限，书中一定存在不少缺点和错误，热忱期望得到读者的批评和指正。

本书编写过程中得到华东化工学院江体乾先生指导，特此表示感谢。

编者 一九八七年七月三十日

目 录

第一章 物料衡算	1
1-1 反应过程的物料衡算	1
1-2 物料衡算举例	4
1-3 物料衡算的数学模拟法	16
1-4 车间物料衡算程序	24
第二章 热量衡算	31
2-1 设备的热量平衡	32
2-2 化学反应热	37
2-3 浓度变化热	52
2-4 图算法	59
2-5 热量衡算举例	63
第三章 间隙操作液相搅拌反应器	66
3-1 概述	66
3-2 反应设备举例	67
3-3 反应釜的工艺计算	70
3-4 釜式反应器间的平衡	78
3-5 搅拌反应釜的传热	79
3-6 搅拌釜式反应器传热面积的计算	85
3-7 高温热源选择	86
第四章 液相反应釜搅拌装置	89
4-1 常见搅拌器型式及搅拌液体流型	89
4-2 常见搅拌器型式及性能	91

4-3	搅拌附件	94
4-4	搅拌器选型	95
4-5	搅拌功率计算	97
4-6	搅拌功率计算举例	109
第五章	连续反应器	110
5-1	反应器类型	110
5-2	化学反应速度	112
5-3	管式反应器工艺计算	117
5-4	连续操作液相搅拌反应釜工艺计算	137
第六章	连续反应器基本理论	148
6-1	各种反应器生产效率比较	148
6-2	逆向返混以及对产品分配的影响	151
6-3	物料流型对反应选择性的影响	157
6-4	反应温度对复杂反应选择性的影响	162
6-5	反应器的容积效率	164
6-6	理想搅拌反应釜的热稳定性	176
6-7	搅拌釜的最优化计算	179
6-8	停留时间分布与流动模型	183
6-9	搅拌釜式反应器及管式反应器的选择	213
第七章	固定床反应器	217
7-1	概述	217
7-2	固定床反应器类型	222
7-3	固定床反应器内流体流动	226
7-4	固定床反应器内的传质	232
7-5	固定床反应器内的传热	238
7-6	固定床反应器的热量衡算、平衡温度曲线与最佳温度曲线	245

7-7	固定床反应器的热稳定性	253
7-8	固定床反应器的工艺计算	256
第八章	流化床反应器	268
8-1	概述	268
8-2	流化床反应器的工艺计算	276
8-3	流化床反应器的型式及主要部件	287
8-4	流化床反应器与固定床反应器的比较	299
第九章	反应工程基本概念讨论题	303
第十章	化工工艺设计基础知识	324
10-1	概述	324
10-2	基本建设程序	325
10-3	设计任务书	327
10-4	初步设计	329
	习题	352
	参考文献	381

第一章 物料衡算

1-1 反应过程的物料衡算

通过物料衡算,可深入分析生产过程,对生产全过程有定量了解;可以知道原料消耗定额,揭示物料利用情况;了解产品产率是否达到最佳数值,设备生产能力还有多大潜力;各设备的生产能力是否平衡等。以便采取有效措施,改进生产工艺以提高产品的产率和产量。在设计工作中物料衡算也是一个重要环节,因为在物料衡算的基础上才能确定设备的大小和个数等。

一、反应过程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,根据这个定律可得到物料衡算的基本关系式为

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。

在化学反应系统中,物质的转化服从化学反应规律,可以根据化学反应方程式求出物质转化的定量关系。

二、确定物料衡算的计算基准及每年设备操作时间

1. 物料衡算的基准

为了进行物料衡算,必须选择一定的基准做为计算的基础。通常采用的基准有下列三种:

(1) 以每批操作为基准,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,以确定原料的消耗定额。

2. 每年设备操作时间

车间设备每年正常开工生产的天数,一般用 330 天计算,其中余下的 36 天为车间检修时间。对于工艺技术尚未成熟的车间一般采用 300 天计算,连续操作设备也有按每年 8000~7000 小时作为设计计算的基准。如果设备腐蚀严重或在催化反应中催化剂活化时间较长,寿命较短,所需停工时间较多的,则应根据具体情况决定每年设备工作时间。

三、收集有关计算数据及物料衡算步骤

1. 收集有关计算数据

为了进行物料衡算,应根据工厂操作数据或中间工厂试验数据收集下列各项数据:

反应物料的配料比,原料、半成品、成品及副产品的浓度、纯度或组成,车间总产率、阶段产率、转化率、选择性。

2. 转化率

对某一组分来说,反应所消耗掉的物料量与投入反应物量之比简称该组分的转化率。一般以分率表示。若用符号 α_A 表示 A 组分的转化率,则得:

$$\alpha_A = \frac{\text{反应消耗 A 组分的量}}{\text{投入反应 A 组分的量}} \times 100\%$$

3. 产率(收率)

某主要产物实际收得的量与投入原料计算的理论产量之

比值用分率或百分率表示。若用符号 η 表示, 则得:

$$\eta = \frac{\text{产物实际得量}}{\text{按原料计算的理论产量}} \times 100\%,$$

或
$$\eta = \frac{\text{产物收得量折算成原料量}}{\text{原料投料量}} \times 100\%。$$

4. 选择性

各种主、副产物中, 主产物所占分率或百分率可用符号 ϕ 表示, 则得

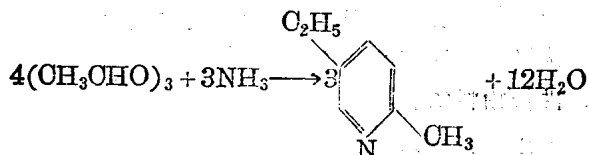
$$\phi = \frac{\text{主产物生成量折算为原料量}}{\text{反应掉原料量}} \times 100\%。$$

转化率、产率与选择性之间的关系如下:

$$\eta = x \cdot \phi。$$

例 1 菸酸生产中的缩合工序, 测得投料三聚乙醛 3030 kg, 生成 2-甲基-5-乙基吡啶 833.33 kg, 未反应的三聚乙醛 1606 kg, 试求三聚乙醛转化率、2-甲基-5-乙基吡啶产率和选择性。

解 化学反应式为



$$\begin{array}{ccccccc} \text{分子量} & 132 & 17 & & 121 & & 18 \end{array}$$

$$x = \frac{3030 - 1606}{3030} = 47\%;$$

$$\eta = \frac{833.3 \times 132}{3030 \times 121} = 30\%;$$

$$\phi = \frac{833.3 \times 132}{(3030 - 1606) \times 121} = 63.8\%。$$

实际测得的转化率、产率、选择性等数据就作为设计工业

反应器的依据。这些数据是作为评价这套生产装置效果好坏的重要指标。

四、车间总收率

车间是由各物理及化学反应工序组成。各工序都有一定的产率,车间总产率与工序产率关系为

$$\eta = \eta_1 \times \eta_2 \times \eta_3 \cdots$$

例 2 氧化乐果生产中,各工序产率为:二甲酯工序 $\eta_1 = 90\%$, 铵盐工序 $\eta_2 = 95\%$, 硫磷酯工序 $\eta_3 = 78.5\%$, 合成工序 $\eta_4 = 67\%$, 求车间总产率。

解 车间总产率为

$$\begin{aligned}\eta &= \eta_1 \times \eta_2 \times \eta_3 \times \eta_4 \\ &= 90\% \times 95\% \times 78.5\% \times 67\% = 45\%\end{aligned}$$

五、物料计算大致可按照以下几个步骤来进行

1. 收集计算所必需的基本数据;
2. 列出化学反应方程式,包括主反应和副反应;
3. 选择物料计算的基准;
4. 进行物料衡算;
5. 列出物料平衡表。

1-2 物料衡算举例

一、物理过程的物料衡算

例 3 硝化混酸配制过程的物料衡算

已知混酸组成为 H_2SO_4 46%, HNO_3 46%, H_2O 8%。

配制混酸用的原料为 93% 的工业硫酸, 97% 的硝酸及含

H_2SO_4 69% 的硝化废酸。试求配制 1000 kg 混酸时各原料的用量。设混酸配制过程无机械损失，产率为 100%。为了简化计算，设原料中除水外其他杂质可忽略不计。

解 设

G_{HNO_3} ——为 97% 的硝酸用量 kg；

$G_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ——为 93% 的工业硫酸用量 kg；

$G_{\text{废}}$ ——为 69% H_2SO_4 的废水用量 kg。

(1) HNO_3 物料平衡

加入 HNO_3 量为 $0.97 G_{\text{HNO}_3}$ kg；

混酸中 HNO_3 量为 $0.46 \times 1000 = 460$ kg；

$$\therefore 0.97 G_{\text{HNO}_3} = 460,$$

$$G_{\text{HNO}_3} = 460 / 0.97 = 474 \text{ kg} \quad (1)$$

(2) H_2SO_4 物料平衡

从工业硫酸带入的 H_2SO_4 量为 $0.93 G_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ kg；

从硝化废酸带入的 H_2SO_4 量为 $0.69 G_{\text{废}}$ kg；

混酸中 H_2SO_4 量为 $0.46 \times 1000 = 460$ kg；

$$\therefore 0.93 G_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 0.69 G_{\text{废}} = 460 \text{ kg} \quad (2)$$

(3) H_2O 物料平衡

从工业硫酸带入 H_2O 量为 $0.07 G_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ kg；

从硝酸带入 H_2O 量为 $0.03 G_{\text{HNO}_3}$ kg；

从废酸中带入 H_2O 量为 $0.31 G_{\text{废}}$ kg；

$$\therefore 0.07 G_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 0.03 G_{\text{HNO}_3} + 0.31 G_{\text{废}} = 80 \text{ kg} \quad (3)$$

按(1)式 $G_{\text{HNO}_3} = 474$ kg 代入(3)式

$$\begin{aligned} 0.07 G_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 0.31 G_{\text{废}} &= 80 - 0.03 \times 474 \\ &= 80 - 14 = 66. \end{aligned} \quad (4)$$

联解(2)与(4)式

$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 404$ kg 其中 H_2O 28 kg, H_2SO_4 376 kg；

$G_{\text{总}} = 122 \text{ kg}$ 其中 H_2O 37.9 kg, H_2SO_4 84.1 kg;
 $G_{\text{HNO}_3} = 474 \text{ kg}$ 。

二、化学过程的物料衡算

例 4 进行萘磺化制造 2-萘磺酸过程的物料计算, 萘磺化过程为间隙操作。已知每批操作的投料量: 精萘 1600 l, 浓硫酸 690 l, 精萘纯度为 98.4%, 密度为 963 kg/m^3 , 浓硫酸纯度为 98%, 密度为 1840 kg/m^3 。磺化产物的组成为: 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) 的物料转变为蒸气排出。

解 选择基准为一批磺化操作。

(1) 进料

假定原料中除纯品外都是 H_2O ;

加入精萘

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

其中萘为 $1540 \times 0.984 = 1515 \text{ kg}$;

水为 $1540 - 1515 = 25 \text{ kg}$;

加入浓硫酸为

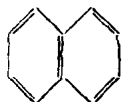
$$690 \times \frac{1840}{1000} = 1270 \text{ kg},$$

其中 H_2SO_4 $1270 \times 0.98 = 1245 \text{ kg}$;

H_2O $1270 - 1245 = 25 \text{ kg}$ 。

则共加料 $1540 + 1270 = 2810 \text{ kg}$,

其中



1515 kg; H_2SO_4 1245 kg; H_2O

$25 + 25 = 50 \text{ kg}$ 。

(2) 出料

转变为蒸气而排出的物料量为 $2810 \times 0.018 = 50 \text{ kg}$;

磺化产物为 $2810 - 50 = 2760 \text{ kg}$,

其中 2-萘磺酸 $2760 \times 0.71 = 1960 \text{ kg}$;

1-萘磺酸 $2760 \times 0.08 = 221 \text{ kg}$;

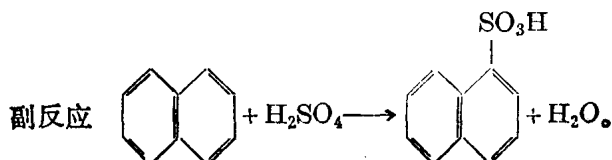
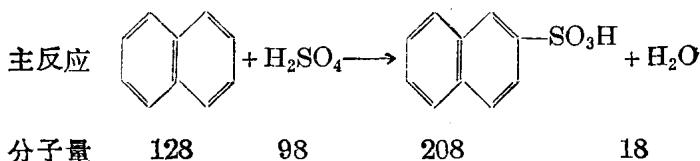
H_2SO_4 $2760 \times 0.07 = 193 \text{ kg}$;



$2760 \times 0.055 = 152 \text{ kg}$;

H_2O $2760 - (1960 + 221 + 193 + 152) = 234 \text{ kg}$ 。

(3) 反应消耗原料量



反应消耗 量为

$$(1960 + 221) \times \frac{128}{208} = 1342 \text{ kg},$$

反应消耗的 H_2SO_4 量为

$$(1960 + 221) \times \frac{98}{208} = 1028 \text{ kg},$$

反应生成 H_2O 量为

$$(1960 + 221) \times \frac{18}{208} = 189 \text{ kg.}$$

(4) 气体排出物的组成

令气体排出物中含  x kg, SO_3 y kg, H_2O z kg

对萘进行衡算：加入萘 $1540 \times 0.984 = 1515$ kg。反应萘 1342 kg 磺化物料带出萘 152 kg。

$$\therefore x = 1515 - (1342 + 152) = 21 \text{ kg}$$

对 H_2SO_4 进行衡算：加入 H_2SO_4 1245 kg，反应 H_2SO_4 1028 kg，磺化物料带出 H_2SO_4 193 kg。

$$\therefore y = [1245 - (1028 + 193)] \times \frac{80}{98} = 19.6 \text{ kg.}$$

对 H_2O 进行衡算：

精萘带入 H_2O 25 kg，浓硫酸带入 H_2O 25 kg，反应生成 H_2O 189 kg， H_2SO_4 分解为 SO_3 所生成的 H_2O 为

$$[1245 - (1028 + 193)] \times \frac{18}{98} = 4.4 \text{ kg.}$$

磺化物料所带出 H_2O 为 234 kg。

$$\therefore z = (25 + 25 + 189 + 4.4) - 234 = 9.4 \text{ kg}$$

总量为 $x + y + z = 21 + 19.6 + 9.4 = 50 \text{ kg}$

排出气体物料中含

$$\text{萘} \quad \frac{21}{50} \times 100\% = 42\%,$$

$$\text{SO}_3 \quad \frac{19.6}{50} \times 100\% = 39\%,$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{9.4}{50} \times 100\% = 19\%.$$

计算结果列于表 1-1。

表 1-1

	物料名称	工业品量 (kg)	纯度 (%)	纯品量 (k/g)	密度 (kgm³)	体积(l)
输入	精 萘	1540	98.4	 1515 H ₂ O 25	963	1600
	浓硫酸	1270	98	H ₂ SO ₄ 1245 H ₂ O 25	1840	690
	总 计	2810				2290
输出	碘化液	2760	2-萘磺酸 71 1-萘磺酸 8 H ₂ SO ₄ 7	1960 221 193		
			 5.5 H ₂ O 8.5	152 234		
	气 体	50	 42 SO ₃ 39 H ₂ O 19	21 19.6 9.4		
	总 计	2810				

三、连续操作过程的物料衡算

例 5 苯与混酸生成硝基苯的连续过程，是在两个串联的硝化锅中进行的。硝化混合物从分离器分离后，含有少量废酸的硝基物送到水洗、中和，即得到硝基苯。废酸一部分循环，进入第一硝化锅，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发生反应生成硝基苯，含有硝基苯的酸性苯再进入第一硝化锅，硝化过程如图 1-1 所示。

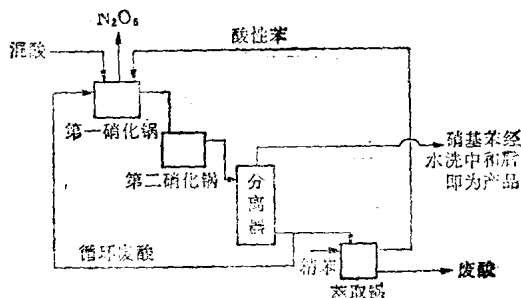


图 1-1 硝基苯生产工艺流程图

已知数据：进入萃取锅的精苯流量为 990 kg/h，苯的转化率：在萃取锅中为 3%，在第一硝化锅中为 91%，在第二硝化锅中为 4.5%。由萃取锅出来的酸性苯中含 94% 的纯苯及 6% 的硝基苯，酸性苯密度为 894 kg/m³，硝化混酸组成为 HNO₃ 46%，H₂SO₄ 46%，H₂O 8%。HNO₃ 与纯苯的分子比为 1.05:1，循环废酸的体积为加入第一硝化锅中的酸性苯体积的二倍。废酸密度 1610 kg/m³，在硝化过程中有 4% 的 HNO₃ 分解（假定硝酸全在第一硝化锅内进行，分离后有机物