

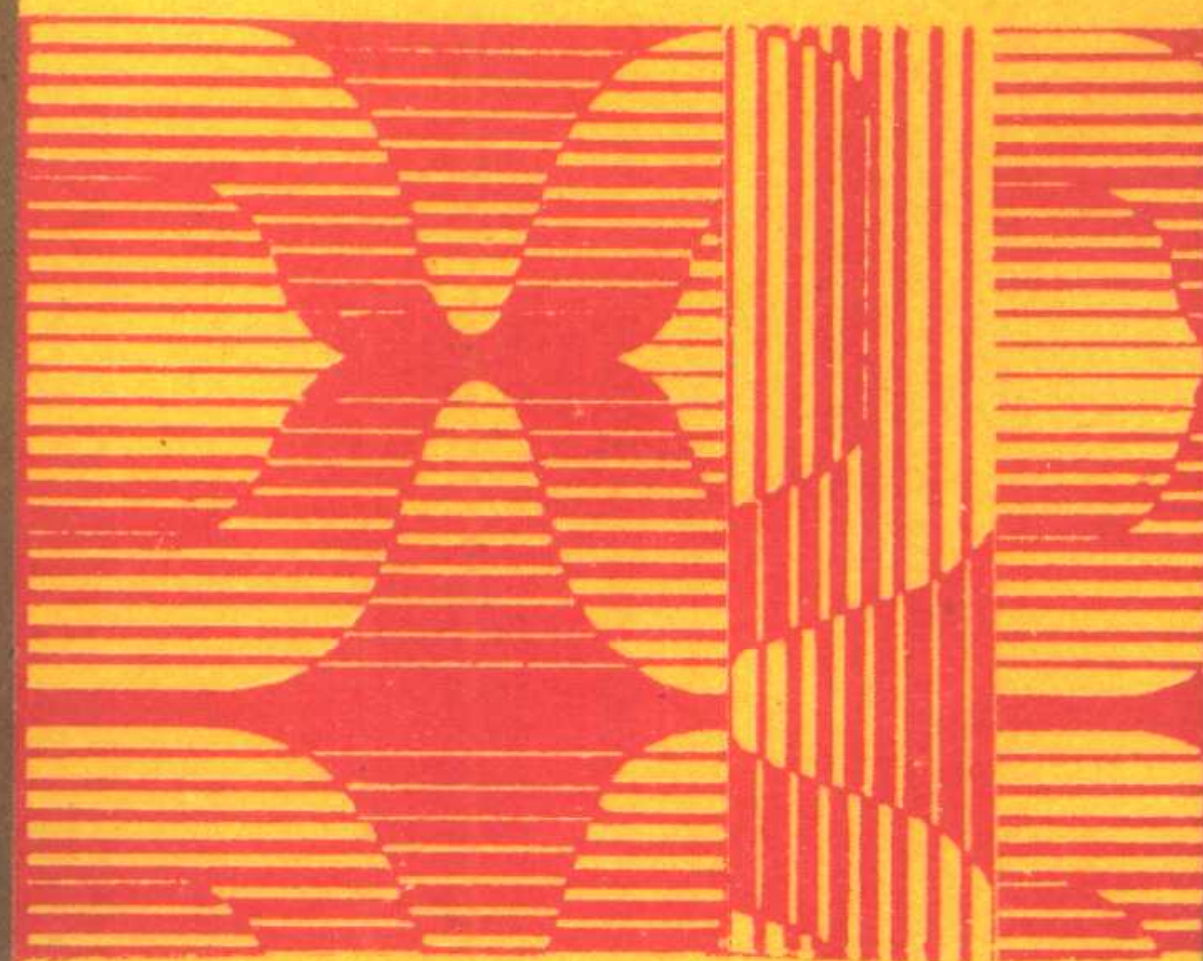


中央广播电视大学教材

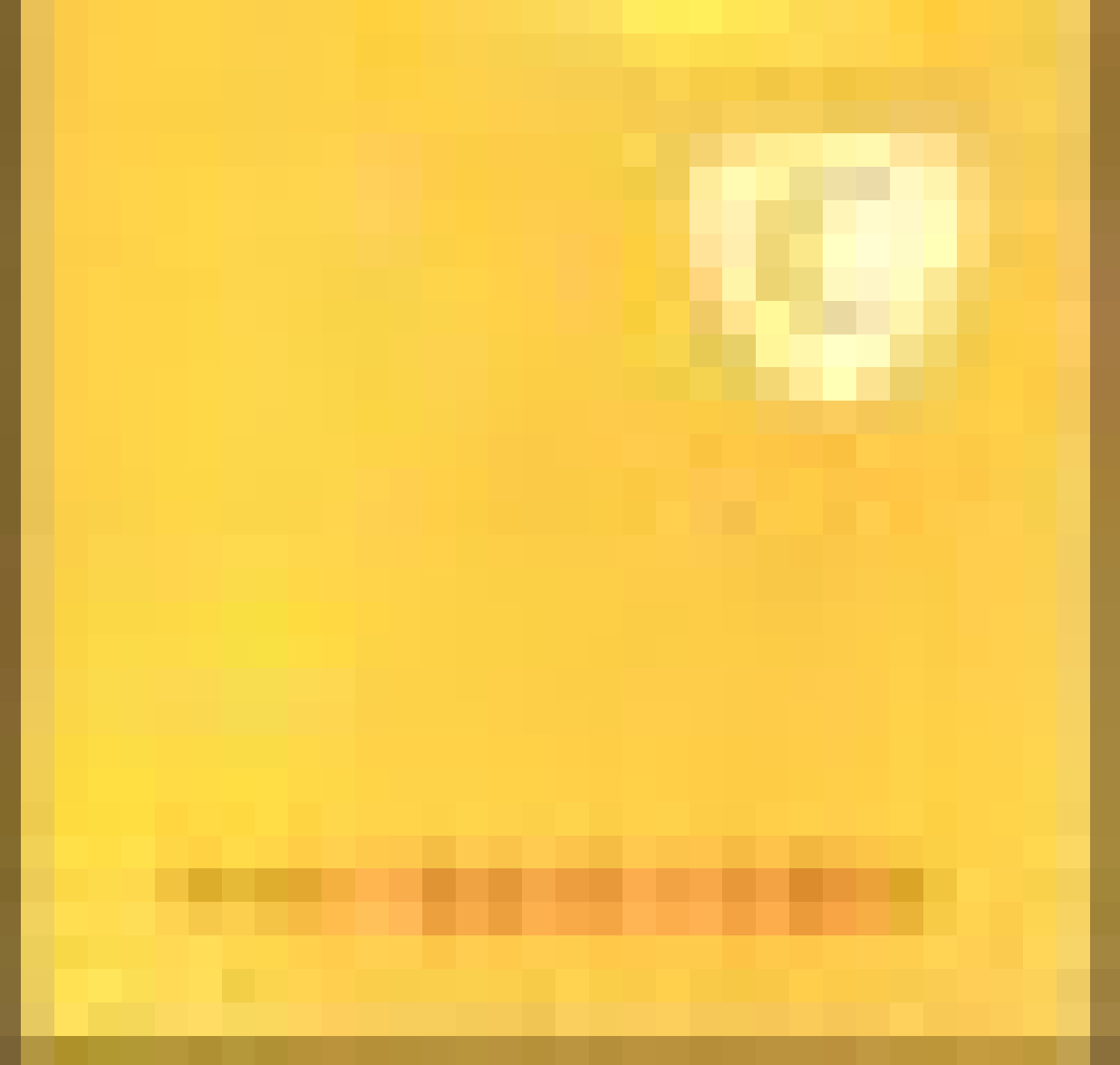
化工工艺过程计算

HUA GONG GONG
YI GUO CHENG JI
SUAN

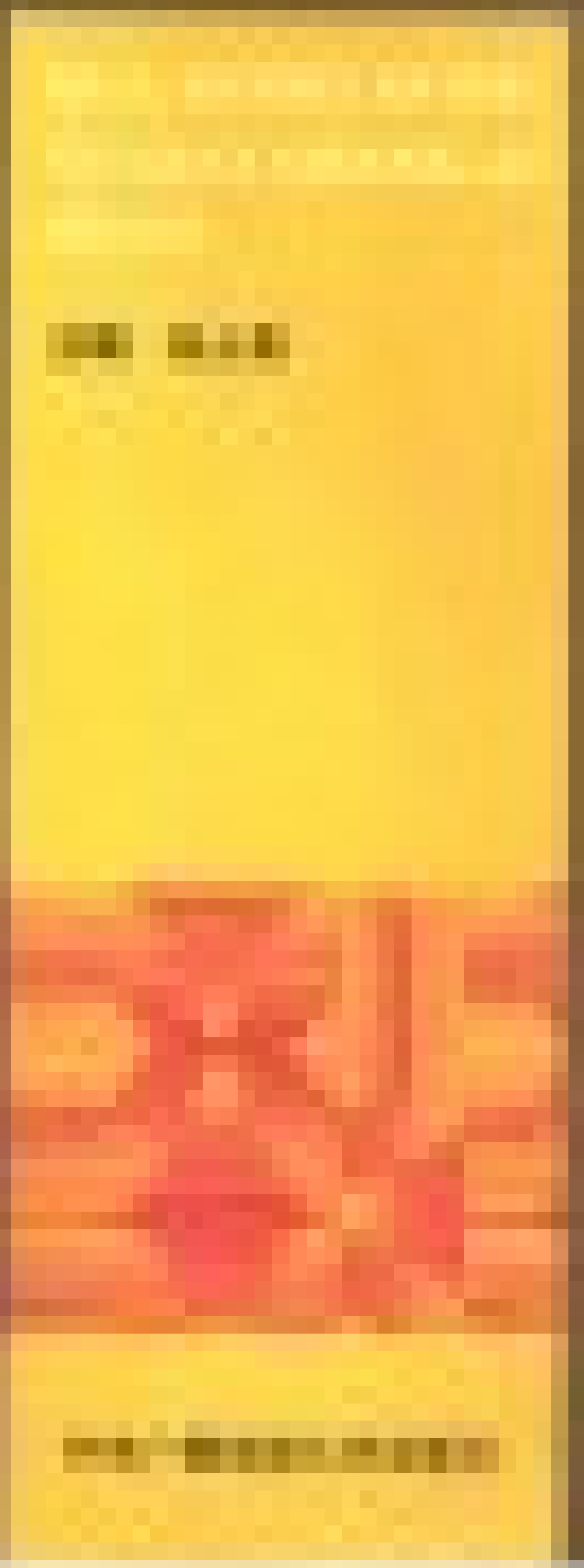
主编 朱士亮



中央广播电视大学出版社



WATER RESISTANT



化工工艺过程计算

朱士亮 主编

中央广播电视大学出版社

(京) 新登字163号

图书在版编目(CIP)数据

化工工艺过程计算/朱士亮主编. —北京: 中央广播电视大学出版社, 1994.7

ISBN 7-304-00990-X

I. 化… II. 朱… III. ①化学工程-计算②化工过程-计算 IV. ①TQ015②TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字 (94) 第10065号

化工工艺过程计算

朱士亮 主编

中央广播电视大学出版社出版

社址: 北京西城区大木仓39号北门 邮编: 100032

北京印刷三厂印刷 新华书店北京发行所发行

开本787×1092 1/16 印张 27 插页 5 千字 630

1994年2月第1版 1994年7月第1次印刷

印数 1—10000

定价 14.95 元

ISBN 7-304-00990-X/TQ·14

前 言

本书是根据一九九一年审定的中央广播电视大学化工工艺过程计算课程教学大纲编写的。本课程是电视大学化轻工类专业的一门必修的专业基础课。

本书重点阐述以物料衡算和能量衡算为主要内容的化工工艺过程计算方法。这是一切从事化轻工过程研究、开发、设计和生产的工艺技术人员所必须熟练掌握的。对这部分内容的处理,一方面尽量与先行课程如物理化学和化工原理等紧密衔接,使学生通过计算实践,熟练运用已有的基本概念去解决工程实际问题并加深对基本概念的理解;同时,加强了对各种类型实例的分析,从中归纳出物料衡算和能量衡算的解题原则、技巧和应注意的问题,它们有一定的通用性。其中,自由度分析是个难点,但它对解题步骤有指导作用,也有方法论上的意义。本书从最简单的物理过程基本单元自由度计算开始,逐步由简到繁,分散难点;对各类过程的自由度计算方法作出具体规定,以使读者在计算时有所依循。

为了适应学生毕业环节中使用和将来实际工作的需要,本书专辟章节,比较系统地介绍了化工工艺过程开发与设计的基础知识,并且适当增加了有关生产过程查定和能平衡、换热网络分析、焓衡算和焓分析的内容,这方面也与已经出版的化工计算书籍有所不同。

为了便于自学,每章开始都提出学习要求,章末附有主要关键词和习题,这些关键词的定义和内涵是必须掌握的;在必要的地方增加了思考题并指出内容要点;对例题增加了文字说明和分析。在教学安排上,第一章至第六章是重点内容,第七章是选修内容,第八、九、十章大部分属于自学或面授内容。为了保持重点内容的连贯性,我们把有关过程开发和设计的基本知识移至九、十章,但读者在开始学习本课程时,对这两章先浏览一下也是有益的。

在化工计算中必然要用到各种基础数据。除了本书中介绍的估算方法外,解题所需的大部分数据可由物理化学、化工原理和本书的附录中查得。附录中列出了一些常用手册名称可供进一步查阅;还编入有关矩阵基本概念、常用算法及程序以补充有关知识。

本书使用符号较多,主要依据 GB 3100—3102 的规定并尽可能与先行课程教材中的符号一致,书末列出了符号表以便查对。计量单位统一使用我国法定计量单位。根据当前化工工程实际,学生还应熟悉各种单位、特别是压力和能量单位的换算,因此,少量数据保留了过去习用的单位,以训练学生的单位换算能力。

本书由朱士亮主编。参加编写的有:郑州工学院朱士亮(第一、二、三、六、九章),河南广播电视大学王双成(第四、五、七、八、十章),上海交通大学朱宇红参加了附录的编写。本书由成都科技大学石炎福教授主审;清华大学蒋维钧教授、河南化工设计院范兆源教授级高工、郑州工学院方文骥教授、中央广播电视大学出版社温泽润副教授、中央电大陈灏副教授参加了审定。

由于编者水平所限,在内容和安排上又作了些新的尝试,错误不当之处在所难免,敬希指正。

编 者

1994. 2

内 容 简 介

本书系统地阐述了以物料衡算和能量衡算为主要内容的化工工艺过程计算方法。通过各种实例分析说明衡算的基本原理、原则和解题技巧。同时结合介绍有关化工工艺过程开发和设计的基本知识,还介绍了有关生产过程查定、能平衡、换热网络分析、焓衡算和焓分析的基本概念和基本知识。注意培养工程观点,便于自学。因此,本书不仅是电大化轻工类专业的教材,也可供本科及专科化轻工类专业选用,对从事化工工艺过程开发、设计和生产的技术人员也有参考价值。

主持教师：王双成

主 编：朱士亮

编 者：朱士亮 王双成 朱宇红

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 化工工艺过程的构成与分类.....	(1)
1.1.1 化工工艺过程的特征与构成.....	(1)
1.1.2 化工工艺过程的分类.....	(2)
1.1.3 化工工艺过程示例.....	(4)
1.2 化工工艺技术人员任务.....	(6)
1.3 化工工艺过程计算的作用.....	(8)
1.3.1 化工工艺过程计算的内容和理论基础.....	(8)
1.3.2 化工计算的作用.....	(9)
1.3.3 化工企业中的能平衡.....	(10)
1.4 化工计算中的若干基本概念.....	(10)
1.4.1 常用名词及其含义.....	(10)
1.4.2 化工过程中的物流变量.....	(14)
1.4.3 化工过程的工艺指标.....	(19)
本章主要关键词.....	(23)
习题.....	(23)
第二章 物料衡算	(24)
2.1 物料衡算的基本方法.....	(24)
2.1.1 物料衡算的通用关系式.....	(24)
2.1.2 各种物流组成的换算关系.....	(30)
2.1.3 物料衡算的基本步骤.....	(36)
2.1.4 物理过程物料衡算的自由度分析.....	(37)
2.1.5 间歇过程的物料衡算.....	(40)
2.2 简单物理过程的物料衡算.....	(41)
2.2.1 基本单元.....	(41)
2.2.2 不含相平衡关系约束的物料衡算.....	(43)
2.2.3 有相平衡关系约束的物料衡算.....	(49)
2.3 多单元物理过程的物料衡算.....	(59)
2.3.1 多单元过程物料衡算的特点.....	(59)
2.3.2 带循环、排放和旁路过程的物料衡算.....	(63)
2.3.3 多单元物料衡算的一些解题技巧.....	(70)
本章主要关键词.....	(72)
习题.....	(72)

第三章 反应过程的物料衡算	(75)
3.1 反应过程物料衡算的基本方法	(75)
3.1.1 反应过程物料衡算的特点	(82)
3.1.2 反应系统物料衡算自由度	(82)
3.1.3 反应过程物料衡算的基本步骤	(86)
3.2 利用化学计量关系计算物料组成	(88)
3.2.1 已知化学反应平衡常数计算平衡组成	(88)
3.2.2 已知反应进程变量计算物料组成	(90)
3.3 元素衡算及利用联系组分进行衡算	(93)
3.3.1 元素衡算	(94)
3.3.2 利用联系组分进行物料衡算	(101)
3.4 复杂反应系统衡算示例	(101)
3.5 含反应器的多单元过程物料衡算	(112)
3.5.1 含反应和分离单元过程的物料衡算	(113)
3.5.2 有循环与排放过程的反应系统物料衡算	(117)
本章主要关键词	(122)
习题	(122)
第四章 能量衡算	(125)
4.1 能量衡算的基本概念	(125)
4.1.1 能量的存在形式与传递方式	(125)
4.1.2 能量守恒方程	(126)
4.1.3 能量衡算的基本步骤	(130)
4.2 物质热容和焓变的计算	(132)
4.2.1 物质的热容	(132)
4.2.2 物质的焓和焓变的计算	(141)
4.3 物理过程的能量衡算	(156)
4.3.1 物理过程能量衡算基准态的选择	(156)
4.3.2 简单物理过程的能量衡算与热量衡算	(158)
4.3.3 复杂物理过程的热量衡算	(166)
本章主要关键词	(169)
习题	(171)
第五章 化学反应过程的能量衡算	(171)
5.1 化学反应过程中的焓变	(171)
5.1.1 化学反应的热效应	(174)
5.1.2 生成焓与燃烧焓	(186)
5.1.3 不同温度下的反应焓变	(189)
5.2 反应过程的能量衡算	(189)
5.2.1 反应过程热量衡算的基准态	(189)
5.2.2 简单反应系统的热量衡算	(190)

5.2.3 复杂反应系统的热量衡算	(197)
5.2.4 反应器热量衡算示例	(207)
本章主要关键词	(212)
习题	(212)
第六章 物料与能量的联合衡算	(214)
6.1 联合衡算的基本方法	(214)
6.1.1 联合衡算的两种类型	(214)
6.1.2 联合衡算的自由度分析	(216)
6.2 联合衡算示例	(225)
6.2.1 物理过程联合衡算	(225)
6.2.2 反应过程联合衡算	(233)
6.2.3 复杂过程联合衡算示例	(240)
6.3 生产过程查定与能平衡	(249)
6.3.1 生产查定的目的和步骤	(249)
6.3.2 查定过程与能平衡计算示例	(250)
6.3.3 查定过程中的几个问题	(258)
6.4 换热网络挟点分析法简介	(259)
6.4.1 化工过程中的换热网络	(259)
6.4.2 复合流股 t - H 图和挟点	(260)
6.4.3 温区分析法	(263)
6.4.4 阈值温差	(265)
6.4.5 多公用工程问题	(267)
6.4.6 换热网络分析示例	(267)
本章主要关键词	(269)
习题	(269)
第七章 不定常过程的物料衡算与能量衡算	(271)
7.1 不定常过程的衡算特征	(271)
7.1.1 不定常过程的特点及其衡算方法	(271)
7.1.2 不定常过程的物料衡算关系	(272)
7.1.3 不定常过程的能量衡算关系	(273)
7.2 不定常过程衡算示例	(275)
本章主要关键词	(280)
习题	(280)
第八章 化工过程的焓分析	(282)
8.1 概述	(282)
8.1.1 焓分析的意义与作用	(282)
8.1.2 流动系统中的焓和环境状态	(283)
8.2 焓的计算	(286)
8.2.1 几种能量形式的焓	(286)

8.2.2 物料的物理焓	(291)
8.2.3 物料的化学焓	(294)
8.3 焓衡算和过程焓分析简介	(300)
8.3.1 焓衡算	(301)
8.3.2 焓分析的方法步骤	(308)
8.3.3 焓分析法的应用示例	(309)
8.3.4 能量有效利用的途径	(317)
本章主要关键词	(318)
习题	(318)
第九章 化工过程开发与设计	(320)
9.1 化工过程开发	(320)
9.1.1 化工过程开发的目的与内容	(320)
9.1.2 数学模型在过程开发中的作用	(321)
9.2 过程评价	(322)
9.2.1 过程评价的作用	(322)
9.2.2 过程经济评价的基础工作	(323)
9.2.3 常用经济评价指标	(331)
9.2.4 综合评价与方案比较	(332)
9.3 实验室研究与中间试验	(333)
9.3.1 实验室研究的目的与内容	(333)
9.3.2 中间试验的目的与作用	(335)
9.3.3 中试装置设计中的几个问题	(337)
9.3.4 化工过程开发示例	(340)
9.4 化工厂规划与可行性研究	(341)
9.4.1 规划与可行性研究的主要内容	(344)
9.4.2 原料与工艺路线的选择	(346)
9.4.3 厂址与生产规模的选择	(348)
9.4.4 安全与环境保护	(349)
9.5 化工工程设计的内容和阶段	(351)
9.5.1 化工工程设计的基本程序	(351)
9.5.2 初步设计	(352)
9.5.3 施工图设计	(353)
本章主要关键词	(353)
习题	(354)
第十章 化工工艺设计	(354)
10.1 化工工艺设计的基本内容	(354)
10.1.1 化工工艺设计的准备工作	(355)
10.1.2 化工工艺设计的内容和步骤	(356)
10.1.3 工艺设计与非工艺设计的关系	(356)
10.2 工艺流程设计	(357)

10.2.1	工艺流程的确定	(357)
10.2.2	工艺流程图	(359)
10.3	化工设备的工艺设计	(366)
10.3.1	化工设备工艺设计的内容和原则	(366)
10.3.2	设备选用程序示例	(366)
10.4	车间布置设计和管路布置设计	(373)
10.4.1	车间布置设计的基本内容和原则	(373)
10.4.2	车间设备布置图的绘制	(378)
10.4.3	管路布置设计的内容和方法	(380)
10.4.4	管路布置的一般原则	(381)
	本章主要关键词	(384)
	习题	(384)
	本书主要符号表	(385)
	附录	(388)
附录 A	矩阵的基本概念	(388)
附录 B	一些常用算法及程序	(399)
附录 C	常见物质综合物性数据表	(407)
附录 D	纯组分的安托因常数与其闪点、自燃点和爆炸范围	(414)
附录 E	过热水蒸汽表	(414)
	参考文献	(419)

第一章 绪 论

本章学习要求

1. 了解化工工艺过程的构成与分类、化工工艺过程计算的作用。
2. 熟练掌握化工计算中的有关基本概念、物流变量和过程工艺指标的意义与表示方法。

1.1 化工工艺过程的构成与分类

1.1.1 化工工艺过程的特征与构成

按一定程序使原料发生种种变化加工成为客观需要的产品的过程,都可称为工艺过程。

在化工工艺过程中,原料经历一系列化学反应和物理变化,得到结构、组成、性状都和原料完全不同的产品。化学反应通常在各种型式的反应器中进行,它是化工工艺过程的中心环节和基本特征。各种辅助的物理变化过程也是化工工艺过程必不可少的环节。化学反应必须在适当的反应条件下才能迅速、充分、有效地进行,而化工工艺过程的原料通常都含有各种杂质并处于一定的环境状态,因此在反应之前必须进行原料的预处理。例如原料的破碎、分级、溶解、提纯,改变其温度、压力、结构、组成和相态以满足反应要求。反应产物通常是包括产品物质在内的处于反应器出口条件下的混合物,也必须进行后处理。后处理的目的主要有:(1)通过分离精制得到合乎质量规格要求的产品和副产品。(2)处理过程的排放废料使之达到排放标准。(3)分离出部分未反应的原料进行再循环利用。原料预处理和产物后处理都会伴随着各种物理过程,使物料发生必要的物理变化,同时实现能量的充分利用。即使在反应过程中,也必然伴随着不同的物理过程,如搅拌、混合、加热、冷却等等。

由此可见,化工工艺过程通常由原料预处理过程、化学反应过程和产物的后处理过程三个基本部分构成,可画出框图如图 1-1 所示。

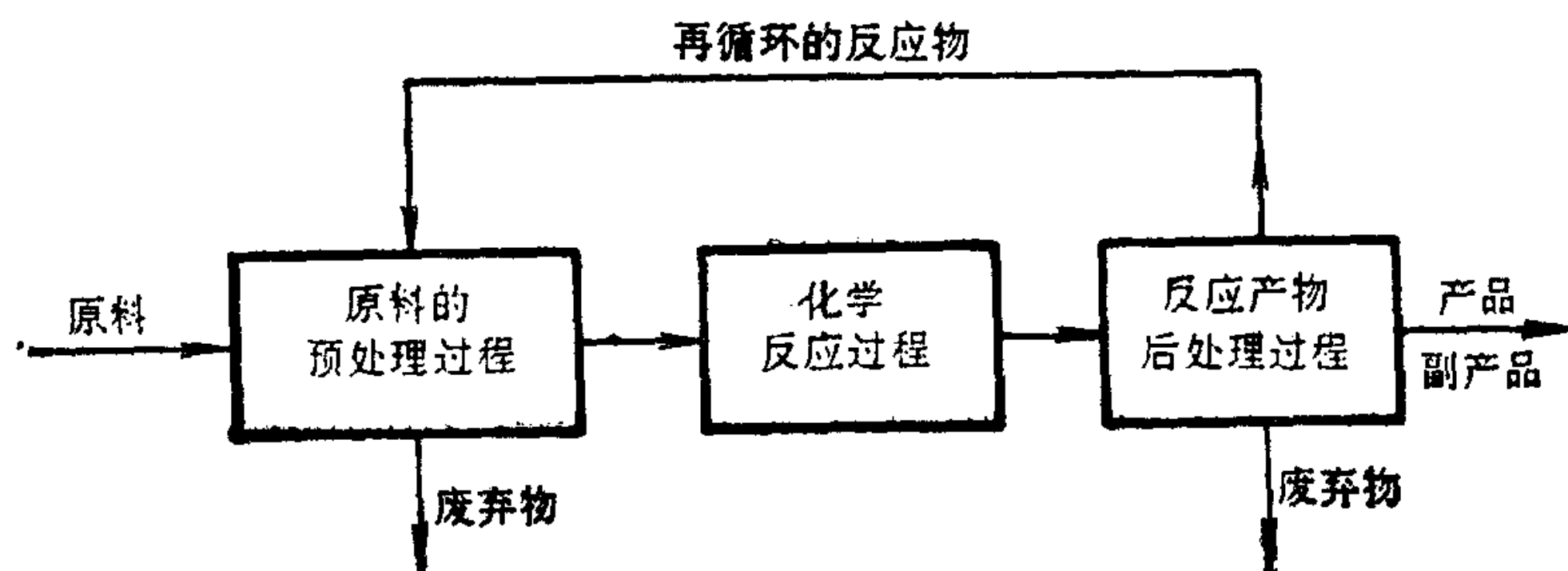
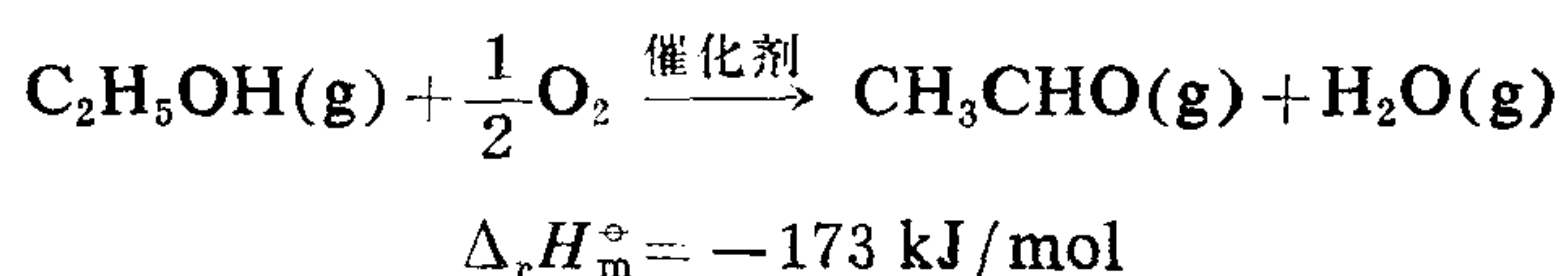


图 1-1 化工工艺过程的基本构成

在复杂的化工工艺过程中,进入过程的原料常常不止一种,而且往往要经过化学反应得到某些中间产品,这些中间产品再进行反应以得到最终产品;在原料提纯和产物的分离过程中,也常遇到化学反应,这又构成了以化学反应为中心环节的各种子过程。这样,化工工艺过程总体上既具有如图 1-1 所示的基本构成,局部上又包括了若干类似基本构成的子过程。用这个观点去分析化工工艺过程,有助于了解过程中每个部分的作用,也有助于综合地进行流程的构成并设计一个新过程。

化学工业中进行的一系列使物料发生物理变化的基本操作,诸如物料粉碎、输送、加热、混合和分离等,统称为单元操作。因此,化工工艺过程又可看成是以反应器为中心环节配以各种单元操作的有机组合。例如乙醇氧化制乙醛的工艺过程,其主要化学反应式为



式中, $\Delta_r H_m^\circ$ 表示标准摩尔反应焓变。

其工艺过程如图 1-2 所示。

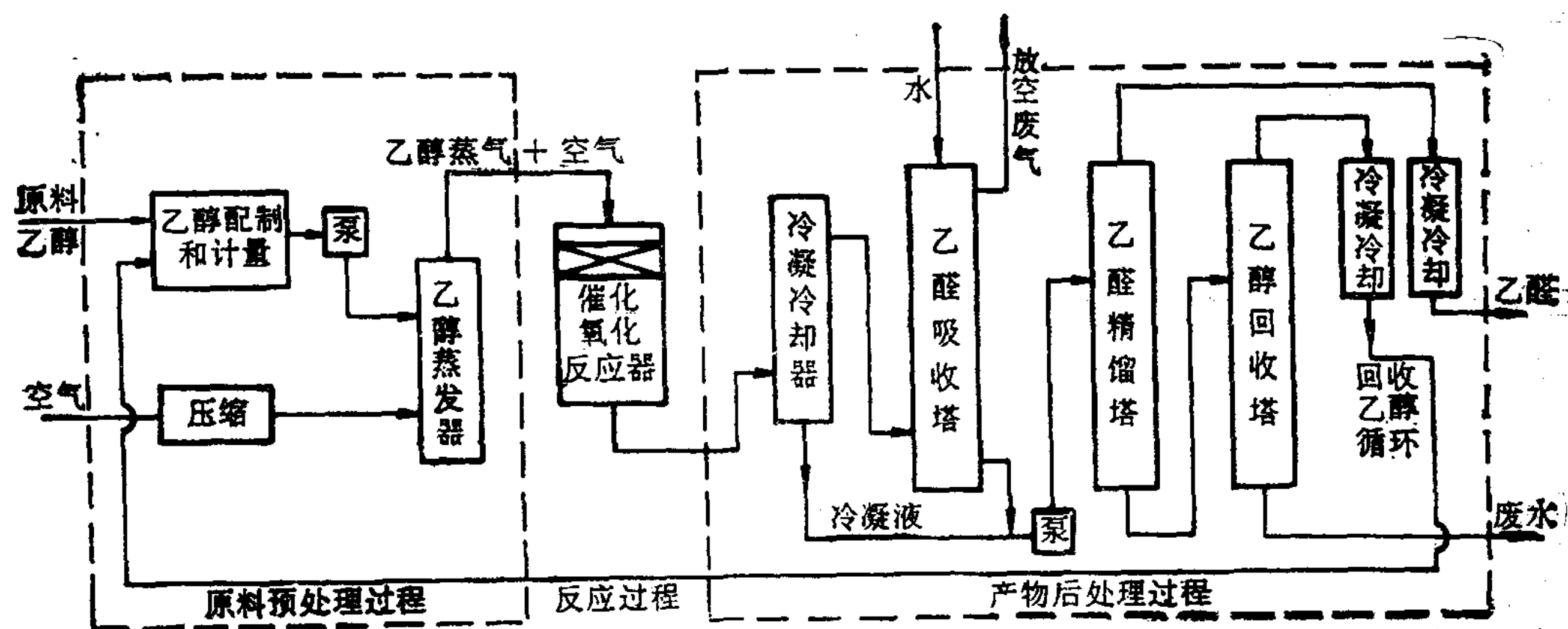


图 1-2 乙醇氧化制乙醛的工艺过程

上图既清楚地显示了基本构成,又说明过程包括流体流动和输送、混合、蒸发、冷凝冷却、吸收、精馏等单元操作,还包括再循环过程:乙醇经过反应器并没有完全转化,在后处理过程中分离回收,再回到原料中去。

化工工艺过程由各种单元组合构成的观点有助于解决过程的计算问题。因为,化工工艺过程的计算也就是组成过程各单元的计算的组合。

1.1.2 化工工艺过程的分类

化工工艺过程可以根据原料或产品的属性来进行分类,不同的化工工艺过程可归结为不同门类的化工生产制造过程。从这个角度研究化工工艺过程是化工工艺学的任务。

化工工艺过程的原料包括天然矿物原料(如煤炭、石油、天然气、各种无机矿物等等)、水和空气、天然动植物原料和其他生物原料,以及经过加工后得到的化工原料。其中,以石油为原料的

石油化工过程和以煤为原料的煤化工过程是当代化工工业的两大支柱。

最常见的是按产品的属性进行分类,包括:

基本有机化工工艺过程——生产各种有机化工原料的过程。如生产乙烯、丙烯和丁二烯等烯烃类,苯、甲苯和二甲苯等芳烃类,甲醇、乙醇、甲酸、乙酸、乙醛、丙酮、苯酚、环氧乙烷等含氧化合物以及氯乙烯、丙烯腈等含氧、含氮化合物等等。

无机化工工艺过程——生产硫酸、硝酸、盐酸等无机酸,纯碱、烧碱、合成氨、化肥以及各种无机盐产品的过程。

高分子化工工艺过程——生产合成塑料如聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯等,合成橡胶如丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶等,合成纤维如聚酯纤维(涤纶)、聚丙烯腈纤维(腈纶)、聚酰胺纤维(耐纶或锦纶)等过程。

精细化工工艺过程——生产批量小、纯度高、价格较昂贵,具有特殊功能或专门用途的无机或有机化学品的生产过程。包括医药、农药、染料、涂料、颜料、感光材料和磁记录材料、化学试剂和高纯物质、食品添加剂、催化剂、胶粘剂、助剂、表面活性剂、香料等等。

广义地说,石油炼制过程,硅酸盐材料(如水泥、玻璃和陶瓷)的生产,黑色金属和有色金属的生产,造纸、制糖等轻工业制造过程以及炸药等生产过程也都属于化工工艺过程的范畴。但在我国,习惯上均分属于各独立工业部门。

按照过程的进行方式,又可将化工工艺过程分为间歇过程、连续过程和半连续过程三类。

间歇过程的特点是操作的周期性。原料投入设备后,过程的各个环节常在设备内的同一位置上在不同时间进行,设备各处的物理-化学条件随时间而不断变化,过程结束后卸出物料清理设备,又开始新的操作周期。

连续过程的特点是操作的连续性。原料连续进入设备而产品连续排出,过程的各个环节常在不同设备中同时进行。正常情况下,各种操作条件宏观地不随时间变化。

半连续过程的操作特性介于两者之间。过程某些环节是连续操作,而另外一些环节则是间歇操作。例如过程中采用了若干个间歇式反应器,每一个反应器的投料和出料是周期性的,而反应器出口产物的分离则采用了连续式的吸收塔和精馏塔。

间歇过程的流程和设备都比较简单,投资少,操作简便灵活。但由于周期性操作,物料和能量消耗较高,设备利用率较低,劳动强度较大,这些都会提高操作成本,同时产品质量的控制也比较困难。因此常用于小批量、多品种、高产值产品的生产以及需要经常根据市场变化改变产品规格和品种的场所。

与间歇过程相反,连续过程要在不同的设备中进行不同的操作,故设备较多,基建投资较大,但是,节省了加料、出料、清理等辅助生产时间,提高了设备的利用率,降低了各种消耗,便于实现自动控制和优化操作。同时稳定的操作条件保证了产品质量的稳定和高的产品收率。连续过程适用于大规模生产,因为生产量越大,降低产品成本就成为更重要的问题。

按照过程进行的时间特征,又可将化工工艺过程分为定常(稳定)过程与不定常(不稳定)过程两类。定常过程是指过程中各部分的操作变量不随时间而变。在不定常过程中,操作变量则

随时间不断地变化。间歇过程、连续过程的开停工阶段以及操作条件发生明显变化时的过渡阶段都属于不定常过程。

应当了解,在实际工业生产中,操作条件的波动是经常的,不变只是相对的。因此,这里所说的不随时间而变只是一个宏观的、平均的概念,是指各部分的操作条件的时间平均值不变。这样就可以认为,定常过程各部分不发生物料和能量的积累(否则操作条件就会随时间而变化),使过程的物料和能量衡算具有比较简单的形式。以后几章主要讨论定常过程,不定常过程则在第七章作简单的介绍。

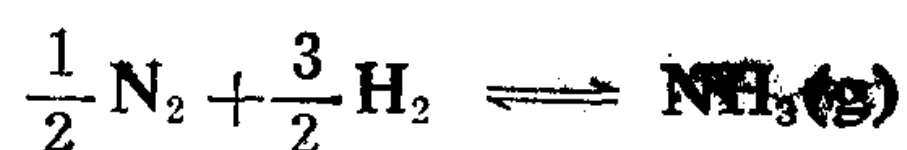
思考题

[1] 什么是连续过程的基本特征? 连续过程是否一定是定常过程?

[2] 定常过程的基本特征是什么? 既然实际生产操作条件总是要随时间发生波动,为什么又可作为定常过程来处理?

1.1.3 化工工艺过程示例

合成氨工艺过程的基本化学反应是:

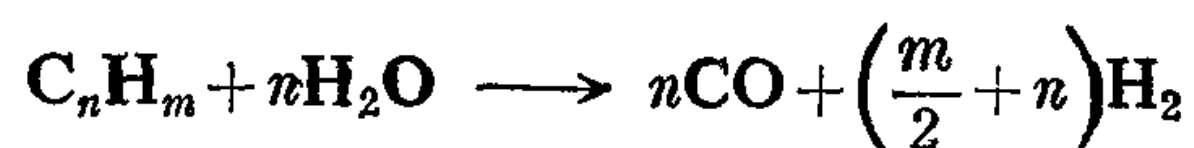


$$\Delta_r H_m^\ominus = -46.11 \text{ kJ/mol}$$

这是一个放热可逆反应,反应后摩尔数减少。因此高压有利于反应的进行。温度下降,平衡氨含量增加,但化学反应速度降低。为了保证足够的反应速度和一定氨收率,工业上氨的合成一般使用铁系催化剂,在 15~30 MPa, 400~520°C 下进行,反应物中 H_2 与 N_2 的摩尔比从平衡观点以 3:1 为最佳,但从提高合成反应速度考虑,实际生产中氢氮比为 2.8~2.9 左右。由此可见:

1. 合成氨过程的原料预处理系统应能保证提供氮氢比合乎规定的合成氨原料气(合成气),为了避免催化剂中毒或其他副反应的发生,合成气中应清除各种有害物质如 H_2S 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 等等。

2. 原料气中氮的来源是空气,而氢可从煤、石油或天然气经过一系列转化和净化过程制得。图 1-3 表示不同原料制造合成氨原料气的原则流程。以煤为原料时,常用无烟煤、焦炭和褐煤。以石油为原始原料时,常采用其分馏加工得到的重质油(又称渣油)和轻油(俗称石脑油)作为原料。这些原料都是以含 C、H 为主,但 C/H 比各不相同的复杂物质,原则上就是利用高温下它们与水蒸汽的转化反应



来制取氢气。制氢反应是吸热反应,所需热量可由下法获得:(1)部分氧化法。即另行送入空气、富氧空气或氧气,使原料部分氧化(燃烧)产生热量。此时由制氢反应和部分燃烧反应得到的气体中除 H_2 、 CO 外,还会有 N_2 和 CO_2 等。(2)外部加热法。适用于以轻质油和天然气为原料的情况。一般分为两段,先在催化剂存在下,原料与水蒸汽在管内进行一段转化,管外用燃料燃烧加热。一段转化后的气体中仍会有未转化的甲烷等气体,在二段转化炉中加入空气与 CH_4 反

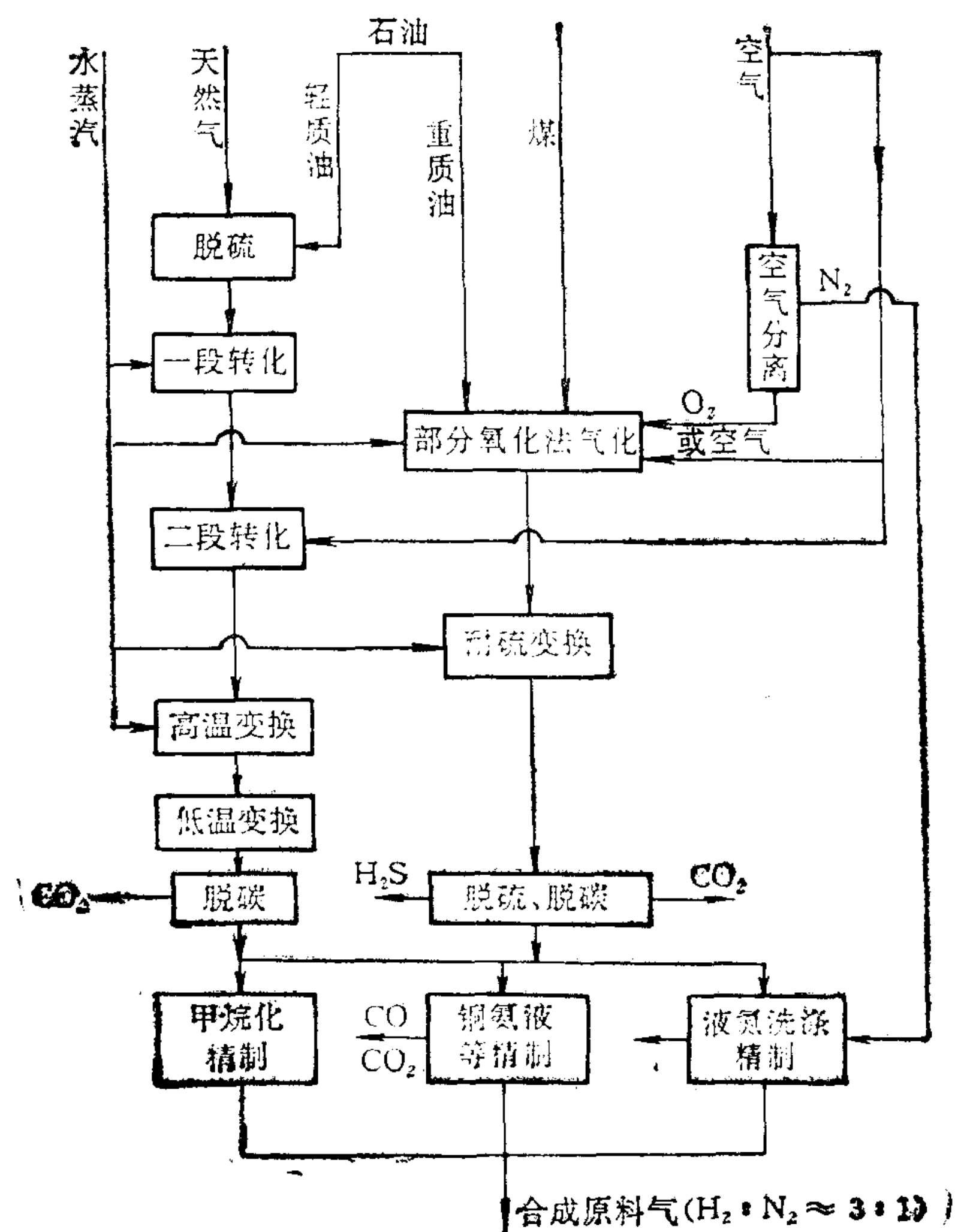


图 1-3 合成氨原料气的制备过程

应,最后也得到含 H_2 、 CO 、 CO_2 和 N_2 的混合气。这一步统称制气。为了充分利用制气工序得到的气体,需要通过变换工序使其中的 CO 在催化剂存在下与水蒸汽进行变换反应



以获得更多的氢。根据原料中的含硫量以及催化剂的耐硫性能,一般都要在流程中安排一个脱硫工序。经过变换反应的气体中含有大量 CO_2 ,应在脱碳工序中利用物理吸收或化学吸收法除去。脱硫、变换和脱碳工序有时合称为原料气净化。脱硫、脱碳以后,气体中还会含有微量的 CO 、 CO_2 等,必须使它们的总含量降到 $10\sim 20\text{ ppm}$ 以下,以避免合成氨催化剂中毒。可以采用醋酸铜氨液化学吸收、液氮物理吸收或在催化剂存在下甲烷化等方法脱除。这一步通称为原料气的精制。经过精制以后就得到合乎合成氨反应要求的合成气。

3. 由于反应的可逆性,离开反应器的气体主要是氨和未反应的氮氢气的混合物(氨含量约 $10\sim 20\%$),需要加以分离,经过冷凝得到液氨产品,并回收氮氢气加以循环利用。产品氨又可去进一步制造碳铵、硫铵、硝铵或尿素等等。这是产物后处理系统的基本任务。此外,反应在较高温度下进行,而冷凝分离则需要低温,如何充分利用热量(或冷量)以节省能耗,也是需要解决的问题。