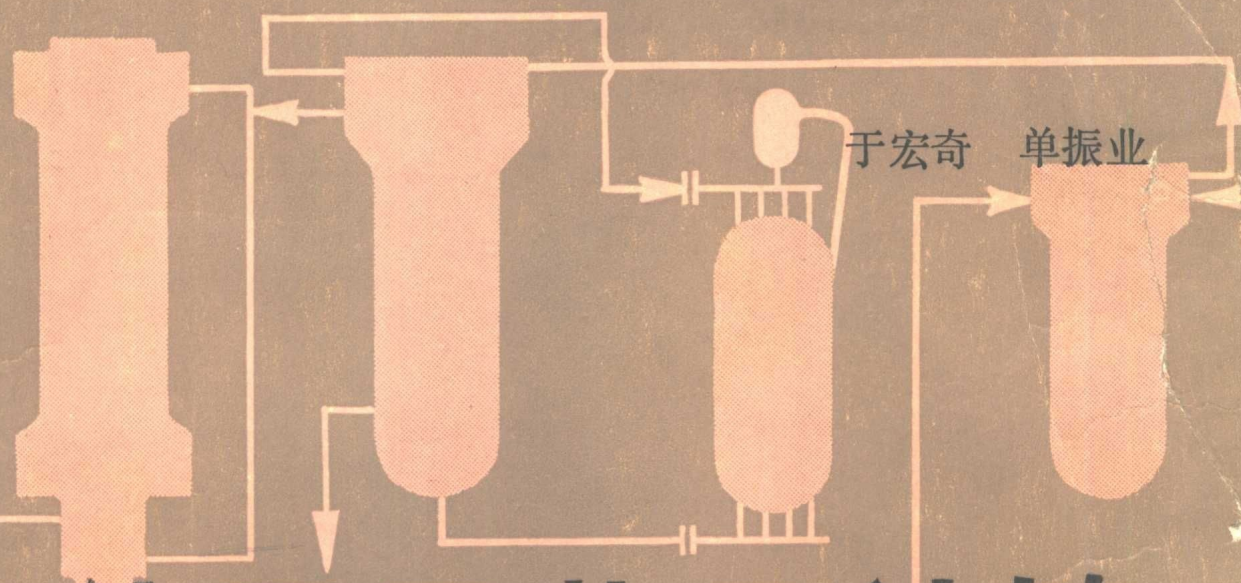
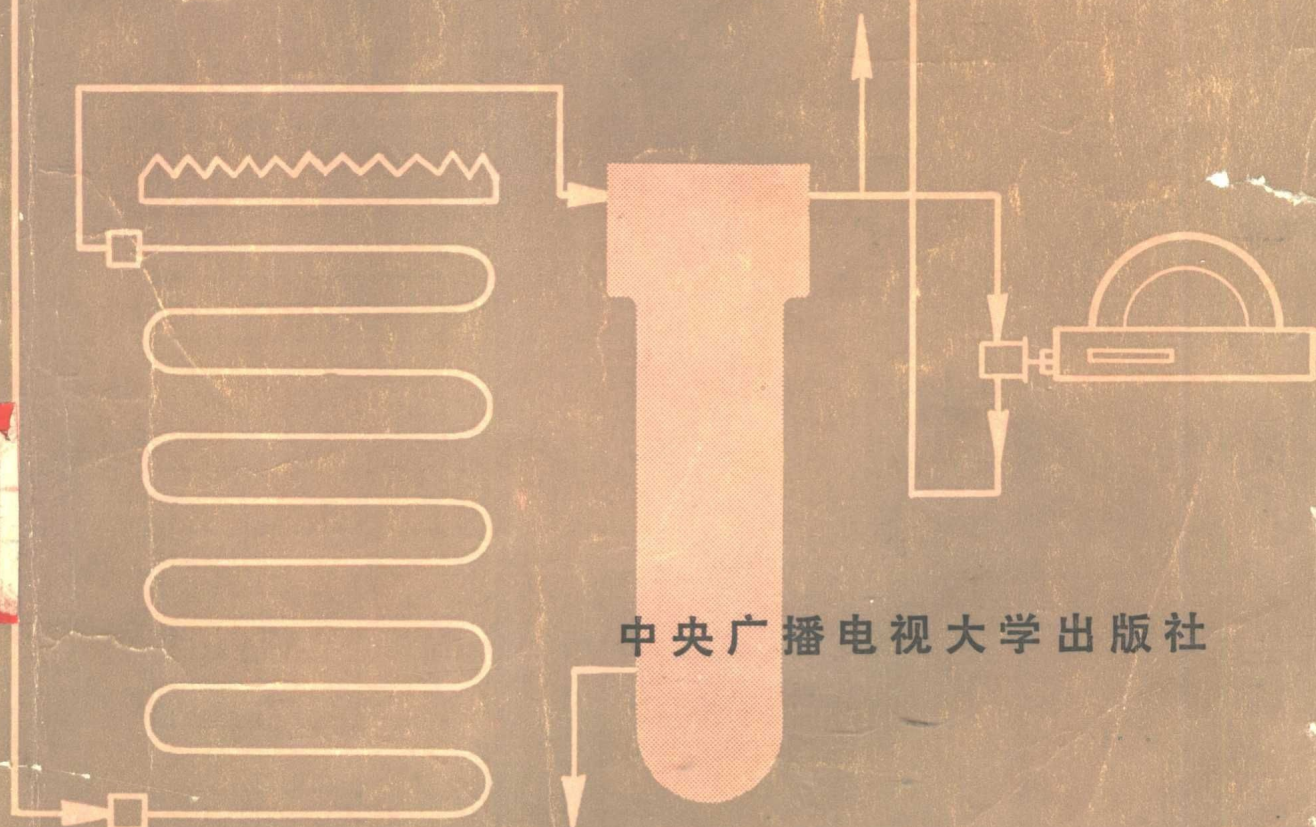




化工工艺及计算



中央广播电视大学出版社

化 工 工 艺 及 计 算

于宏奇 单振业

中央广播电视大学出版社

化 工 工 艺 及 计 算

于宏奇 单振业

*

中央广播电视大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

国营五二三厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 17.25 千字 400

1986年3月第1版 1986年5月第1次印刷

印数 1-21,000

书号: 15300·41 定价: 2.85元

序 言

本书是根据中央广播电视大学“化工工艺及计算大纲（草案）”编写而成的。

在编写过程中，结合电视大学学生来源广泛，从事专业类型复杂的特点，在选材上注意了“精选基本内容”、“典型工艺举一反三”、“工艺与计算内容比例适当”等原则，并且还注意了“精讲多练”、“加强电算”。因此，对教材内容取舍注意考虑了以下几个方面：

1. 根据我国基本化学工业情况及化工生产过程的典型性，在化工工艺篇（一、二、三章）中，结合化工技术开发、化工工艺生产等的讲解，重点介绍了合成氨、尿素、硫酸、盐酸、氯乙烯、苯乙烯、海水脱盐等生产工艺过程，在介绍方法上是从不同侧面进行讲解，避免了平铺直叙。

2. 化工工艺与化工计算的内容比例大致是三比七。在某种意义上说，化工工艺为化工计算打下一定工艺基础，而实际上化工计算是为化工工艺服务的。

3. 考虑到我国1986年开始广泛采用SI单位制，在内容处理上注意了其他各种单位制对SI单位制的转换。考虑到这种“过渡”，在例题选择上以SI单位制为主，其他单位制并用。

4. 为加强化工计算中电子计算机的应用，对较为典型、复杂的计算例题给出了电算程序。

5. 教材中的某些内容可能偏难，某些内容可能偏易，在教学过程中根据实际情况可再行精选。

由于我们的水平所限，加之编写教材任务时间紧迫，本书肯定会存在不少问题、甚至错误，希望各省、市电大的老师和同学及有关读者提出宝贵意见。

本书由北京化工学院工艺及系统工程教研室于宏奇（一、二、三、七、八、九章）、单振业（四、五、六、十章）负责编写。在编写过程中得到了中央广播电视大学张进平老师各方面协助，在此表示感谢。

全书由刘荣勋副教授审阅，书中例题全部由张进平老师验算校核。

编 者

1985年11月

目 录

第一篇 化工工艺过程

第一章 绪论	1
§ 1-1 概述	1
§ 1-2 化学工业发展简介	3
§ 1-3 化工生产工艺过程	4
第二章 化工厂技术开发与化工厂的规划、设计	9
§ 2-1 化工厂技术开发	9
§ 2-2 化工厂规划	26
§ 2-3 化工设计	29
第三章 化工生产工艺	32
§ 3-1 化工生产过程分类	32
§ 3-2 间歇过程和连续过程	32
§ 3-3 合成氨生产工艺	34
§ 3-4 乙苯脱氢生产苯乙烯	54

第二篇 化工计算

第四章 计量单位与过程参数	59
§ 4-1 计量单位	59
§ 4-2 过程参数	69
习题	74
第五章 物料衡算	76
§ 5-1 稳态过程的物料衡算	77
§ 5-2 非反应过程的物料衡算	86
习题	100
第六章 反应过程的物料衡算	101
§ 6-1 概述	101
§ 6-2 有化学反应过程的物料衡算的一般方法	103
§ 6-3 化学反应平衡转化率的计算	119
§ 6-4 不同类型过程的物料衡算	122

§ 6-5 间歇过程的物料衡算	134
习题	137
第七章 能量平衡	139
§ 7-1 基本概念	139
§ 7-2 能量平衡方程	143
§ 7-3 非反应系统的能量平衡	147
习题	166
第八章 有化学反应过程的能量衡算	169
§ 8-1 化学反应热	169
§ 8-2 有单个化学反应的能量平衡	175
§ 8-3 同时有多个化学反应的能量平衡	178
§ 8-4 具有复杂化学反应的能量平衡	180
§ 8-5 反应过程能量衡算举例	181
§ 8-6 自由度分析	185
习题	187
第九章 物料和能量衡算	191
§ 9-1 物料平衡与能量平衡方程的复习	191
§ 9-2 单个单元过程的物料能量衡算	193
§ 9-3 多个单元过程的物料能量衡算	207
§ 9-4 双层图法确定设计变量	216
习题	219
第十章 非稳态过程的物料能量衡算	222
§ 10-1 非稳态过程物料能量平衡方程的建立	222
§ 10-2 非稳态过程的能量衡算	228
习题	232
附录 I 单变量方程 $f(x) = 0$ 求根方法——几种常用迭代法程序	234
附录 II 几个插值程序	241
附录 III	246
参考书目	270

第一篇 化工工艺过程

第一章 绪 论

§ 1-1 概 述

一、化学工业分类

化学工业是国民经济中一个非常重要的组成部分。它包含的内容极其广泛，各分支也错综复杂，其分类也因时、因地而异。化学工业按原料资源可分为煤炭化学工业、石油化学工业、农副产品化学工业等；按产品吨位可分基本化学工业、精细化学工业等；按产品用途又可较详细地分为肥料、染料、医药、爆炸物、农药、涂料、肥皂与合成洗涤剂、香料、化妆品、食品、感光材料、粘结剂、鞣革剂、试剂、助剂、人造丝、合成纤维、橡胶制品、塑料等等。

就目前习惯性分类而言，一般将化学工业分为无机化学工业和有机化学工业。

1. 无机化学工业

- (1) 基本无机化学工业——酸、碱、盐、氨及化学肥料的生产；
- (2) 精细无机化学工业——各种试剂、药剂以及稀有元素的生产；
- (3) 电化学工业——烧碱、氯、氢和氧的电解法生产、金属的湿法电冶金生产、电石、氰氨化钙和磷的电热法生产；
- (4) 硅酸盐工业——玻璃、陶瓷、水泥、粘合材料和耐火材料的生产；
- (5) 矿物涂料及颜料工业等。

2. 有机化学工业

- (1) 基本有机合成工业——甲烷、一氧化碳、氢、乙烯和乙炔等加工制造有机工业的基本原料以及醇、酸、醚和酯类物质的生产；
- (2) 精细有机合成工业——试剂、药剂、粘合剂、有机杀虫剂、香料等的生产；
- (3) 中间体及染料工业；
- (4) 高分子化合物工业——塑料、合成橡胶、人造及合成纤维、成膜材料的生产等；
- (5) 燃料化学加工工业——石油、煤、木材、泥炭、油母页岩、天然气的化学加工

等；

(6) 食品工业——糖、油脂、蛋白质、饮料、生物化学产品的生产等；

(7) 其他有机化学工业——造纸、制革、橡胶加工等。

尽管上述产品属于不同类型的化工产品，但在国民经济的管理上为了方便起见，将有些产品的生产归入化学工业范围以外的工业部门。如钢铁工业归入冶金部门；造纸、玻璃、食品等归入轻工部门；合成纤维的生产归入纺织部门等。

二、化学工业在国民经济中的作用

化学工业在国民经济中居于非常重要的地位。它是一个多行业、多品种、广泛为各方面服务的工业部门。

例如，合成氨及化学肥料对农业生产起着决定性作用。农药在粮食作物生产中已必不可少；硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱及氯气等广泛应用于金属冶炼、纺织、染料、玻璃、造纸等工业；大量有机中间体用于制造染料、医药、农药、炸药以及合成材料等；用于原子能工业及人造卫星的放射性物质及火箭燃料等也都是化工产品；还有人民的保健医疗事业所需要的药剂和化工器材等。

因此，化学工业的产品既有生产资料，也有生活资料；既为农业服务，也为轻工业、重工业和国防建设服务。近年来，世界各国化学工业的发展水平已成为衡量其科学现代化的重要标志之一。

三、化学工业的特点

一般的现代化学工业各部门生产的特点为：

1. 投资较高。这是由于化学工业的发展，在很大程度上要依靠科研和新技术开发 的成果，而用于科研、开发工作的经费很高。在引进关键技术或专利权时需大量投资；化工厂设备专业性强、复杂，常需特殊材料制造；化工厂基建投资高、安装要求高；化工过程消耗能量较高等。

2. 高度机械化、自动化的连续性生产。由于这个特点，一般投入的体力劳动人员较少。许多现代化化工生产中，操作工人人数甚至少于管理人员及专业人员人数，但一般操作工人要求技术水平较高。

3. 利润较高。某些精细化工工业利润可高出成本许多倍，短期内可收回投资，一般大型化工企业三~五年也可收回投资。资本增殖快，大大促进了化学工业的高速发展。

4. 综合性强。许多化学工业生产表现出各种生产的纵向联合。例如，炼焦工业生产出的副产焦油可进一步加工生产其他化工产品。还表现在各种生产的横向联合。同样的生产线、同样的设备可以轮换用不同的原料生产不同的产品。例如，染料厂、制药厂等。

5. 企业大型化。许多化工过程的设备费并不与设备尺寸或其生产能力成正比。如反应器、精馏塔等设备的费用约与其生产能力呈 $2/3$ 次方比例关系。即生产能力翻一番，设备投资增加不到一倍。所以装置规模扩大，可降低产品成本。

§ 1-2 化学工业发展简介

数千年前，人们就创造并发展了陶瓷、冶金、酿造、染色等古老的化学工艺过程。当时规模较小、技术落后，只能算是手工工艺。十八世纪下半叶，近代化学工业才开始形成。如纺织工业的兴起，纺织物漂白与染色技术不断改进，需要硫酸、纯碱、氯等无机产品；农业中对化学肥料的需求；采矿业需要大量炸药等都促进了基本无机化工的发展。

十八世纪中叶，英国第一个用铅室法从硫磺和硝石制造硫酸，这种方法几乎沿用了一百多年。二十世纪初期，用接触法制硫酸又实现了工业化生产，沿用至今。

1783年法国人路布兰提出了以氯化钠、硫酸、煤等为原料的制碱法。此法综合利用原料，除了生产碱，还生产芒硝、硫代硫酸钠、苛性钠、盐酸、漂白粉等，形成了综合生产过程。所用的气体洗涤、固体煅烧、结晶、过滤、干燥等化工单元过程的设计原理沿用至今。路布兰法也有其自身的缺点，如固相反应、高温操作、间歇生产、煤耗量大等。1865年比利时人苏尔维实现了氨碱法制碱的工业化，使制碱生产连续化，食盐利用率高。我国制碱专家侯德榜先生对氨碱法作了重大改革，于1942年研究成功侯氏制碱法。其特点是制碱与合成氨工业联合，可同时生产纯碱和氯化铵，食盐利用率进一步提高。1890年开始用电解法制取氯和烧碱。

为了适应农业的发展，1841年开始了磷肥的生产，1870~1880年兴起了制钾工业。

1913年实现高压下将氮、氢催化合成为氨的方法。1916年实现了氨氧化制取硝酸的过程。合成氨工业的成就，标志着世界化学工业发展史上一个新的阶段，它不仅生产了廉价的氨和硝酸，而且为有机合成工业发展提供了有利的技术条件。

十九世纪初期，炼铁工业的发展、城市煤气及工业燃料的需求，促进了炼焦工业及煤气工业的发展。随之，人们从炼焦副产物——炼焦油中分离出苯、萘、苯酚等芳香族化合物。这些物质是有机合成，特别是染料合成的重要原料。十九世纪下半叶形成了以炼焦油化学为主体的有机合成工业。焦炭、炼焦油的利用逐步形成了煤化学的工业体系。

农药的使用很早。二十世纪出现化学合成农药。农药工业兴起，首先生产的是有机氯农药，如滴滴涕、六六六等。其后结合化学毒剂的研制，发展了有机磷农药，如滴滴畏、对硫磷等。五十年代又有氨基甲酸酯类农药如西维因等。这些农药毒性较大、环境污染严重，现在人们着手研究新的高效、低毒、不污染环境的有机杀虫剂。

随着现代化学工业和石油工业的发展，本世纪初兴起了以石油、天然气为原料的石油化学工业。五十年代，许多煤化工产品，包括烯烃、芳烃、乙炔、各种单体以及合成氨等都相继转为利用石油、天然气生产。目前已有约90%以上的有机化工产品来源于石油、天然气。合成氨也以天然气、石油为原料的比重逐年上升。石油化学工业已形成非常重要的基础工业部门。

本世纪三十年代，建立起了高分子化学体系，合成高分子材料的高分子化学工业得到迅速发展。一个重要的突破是耐纶-66的合成，于1938年实现了工业化生产。四十年代后期至五十年代又实现了腈纶、涤纶纤维的生产，后者是目前合成纤维中发展最快、产量最大的品种。三十年代，在美国实现了氯丁橡胶的生产，不久又生产出丁苯橡胶和丁腈橡胶。与此同时聚氯乙烯、聚苯乙烯、高压聚乙烯、聚四氟乙烯相继实现了工业化生产，塑料工业得到了迅速发展。五十年代以后，高分子化学工业又发展到一个新的阶段，近来高分子化工向大型化发展，并开始制备精细高分子化合物。

今后，化学工业将会更多更好地采用新工艺、新技术，进一步综合利用资源，强化生产过程，加强生产管理、降低生产成本，获得更大的发展。

§ 1-3 化工生产工艺过程

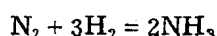
一个完整的化工生产过程，从原料到产品需要经过各个阶段。然而，不论何种类型的化工生产过程，除有不同的化学反应过程外，它们都有着原材料的供应、产品的加工、产品的储存和输送以及公用工程等方面的共同特点。组成化工生产过程的各单元设备也都具备相似的特性。在介绍各种类型的化工生产工艺过程之前，我们首先了解一下这些共性。

一、原料、材料及设备材料

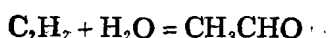
1. 原料

化工厂的原料是指生产化工产品所用的起始物料。其特点是该原料中原子（或部分原子）转化到产品中去。

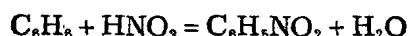
(1) 原料分子的全部原子进入产品分子中，如，用氢和氮合成氨：



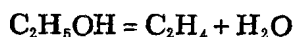
又如，乙炔水合生产乙醛：



(2) 原料分子中一部分原子经化学变化，变成产品分子中的一部分原子。如，用苯、硝酸生产硝基苯：



(3) 原料分子发生分解反应，则其一部分变成产品分子。如，乙醇脱水生产乙烯：



对于某些产品需由两种以上原料制造时，提供产品分子结构主体的是主要原料，如硝基苯加氢生成苯胺，硝基苯是主要原料。有时两种原料难分主次，如氮与氢合成氨等。针对不同情况，原料与产品的地位可以互换。如乙烯水合生产乙醇，则乙烯为原料，乙醇为产品。乙醇脱水生产乙烯，则乙醇为原料、乙烯为产品。某一生产过程的产品也可能是后一生产过程的原料。如一个尿素工厂，氨可以作为产品出售，它又是加工尿素产品的原料。

2. 材料

化工厂除原料外，还消耗各种材料，与原料一起统称为原材料。材料一般不进入产品中。如催化反应需用催化剂，从乙烯经氯乙醇生产环氧乙烷的过程中消耗氯等。

3. 化工设备用材料

化工装置由多种机械、设备组成。这些机械、设备均需各种材料制成。如黑色金属及其合金；有色金属及其合金；非金属材料中的玻璃、陶瓷、塑料等。

二、动力及公用工程

化工厂中生产装置及辅助设备，直接消耗的动力主要是热能和机械能。如蒸发器、精馏塔、干燥器等均需外界加热，消耗热能。如泵、运输机、压缩机、搅拌机、破碎机等各种运动机械需消耗机械能。电化学过程（如电解过程）则直接消耗大量电能。提供热能和机械能的主要是燃料、水蒸汽和电力。因此，燃料、水蒸汽和电力，在化工厂动力供应中，处于重要地位。

公用工程是指化工厂中各车间都需要的设施，包括水、盐水、电、汽、空气、氮气等的供应。保证全厂的加热、冷却、动力、采暖、通风等。

三、产品、副产品、半成品

1. 产品

一般认为，化工厂中从原料生成的最终目的产物，以一定形式包装、出售或提供给需用单位的物品，即为本化工厂的产品。

产品的质量通常以纯度或浓度来表示，并应符合其他各项指标（如外观、颜色、粒度、晶形、粘度等）。产品根据其质量好坏可分为不同等级，不同等级的产品都有一定的规格和指标。

某一套生产装置可以生产两种以上的主要产品，则互为联产品，如以苯、丙烯为原料，用异丙苯氧化法，在一套装置上生产苯酚和丙酮。

2. 副产品

在生产主要产品的同时，也生产次要的但有一定价值的产品，称为副产品。如裂解柴油馏分生产乙烯的过程中，也生产氢、裂解汽油等副产品。副产品应综合利用。计算主产品成本时，应考虑副产品的价格。

3. 半成品

在生产目的产物过程中，有时先得到某种阶段产物，也可作为某车间的产品或可称为半成品。半成品若不出售，继续加工，则得到最终产品。如一个尿素工厂，合成氨车间的产品为液氨，若液氨出售则也为产品，若将液氨全部加工为尿素，则液氨为该厂的半成品。

四、化工生产工艺过程

由过程单元组合成为化工生产过程。图 1-1 表示了高浓度硫化氢气体（含 H_2S 85~90%）生产硫酸的流程。

硫化氢与空气的混合物在燃烧炉 3 中燃烧，产生达 1000°C 左右的含二氧化硫炉气，进

入废热锅炉 4，利用余热发生蒸汽。炉气被冷却至 440~450℃ 进入四段转化器 5，燃烧炉所需空气和冷激空气由鼓风机 2 供给。

从转化器出来的含有三氧化硫和水蒸汽的气体，在 430~450℃ 的温度下，进入冷凝塔 6，塔内填充瓷环，并用 90~94% 浓硫酸淋洒。一部分来不及在塔内填料表面上冷凝的硫酸蒸汽（约占 30~35%）便在空间冷凝而生成酸雾为气流带出。这些酸雾的绝大部分，在电除雾器 7 中被捕集下来，尾气放空。产酸浓度决定于燃烧气体中硫化氢与水蒸汽的比例，通常使用高浓度硫化氢气体时，产酸浓度在 90% 以上，并含有 0.3~0.5% 的氮氧化物。

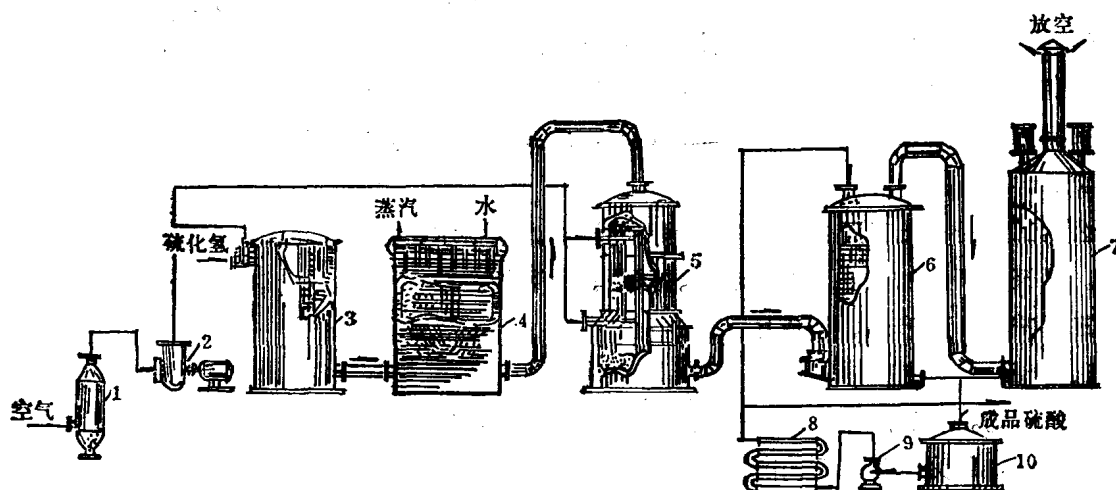
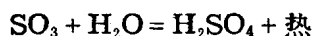
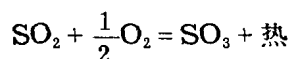
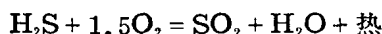


图 1-1 用高浓度硫化氢制造硫酸的流程图

1-过滤器；2-鼓风机；3-燃烧炉；4-废热锅炉；5-转化器；
6-冷凝塔；7-电除雾器；8-冷却器；9-酸泵；10-循环槽

其生产过程的主要反应为：



上述生产过程是大多数生产过程之一例。

由上述硫酸生产过程中，可以原则上分为原料输送（空气与硫化氢的输送），原料加工和精制（燃烧炉、转化器、冷凝塔的各种反应过程等），产品贮存及运输（循环槽、酸泵等）等几个阶段。若进一步分析，它又是由若干过程单元组合而成。过程单元是一个设备或某个化工过程的一部分，当物料通过其中时完成某种物理变化或化学变化，或同时完成这两类变化。大多数过程单元包括几项单元操作。而一般的单元操作包括流体的流动与输送、沉降、过滤、搅拌、传热、冷却、冷凝、结晶、干燥、蒸发、精馏、吸收、吸附、萃取、冷冻、粉碎、筛析以及各类化学反应等。如图 1-2（图中：1、3、5、7 分别为 1、2、3、4 层触媒；2、4、6 为中间换热器）为 SO_2 四段转化、器内换热式转化器示意图。该反应器是一个典型的过程单元。

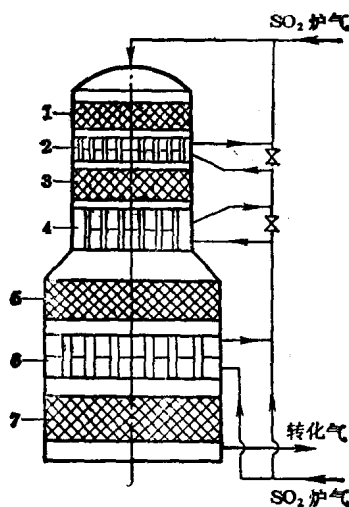


图 1-2 四段转化、器内换热式转化器
1、3、5、7 分别为1、2、3、4 层触媒；2、4、6 为中间换热器

转化器壳体 1 由钢板焊接制成，内衬耐火砖 2，催化剂 4 分段堆放在各层钢制的篦子板 6 上，在催化剂与篦子板之间放一层卵石 5，以免催化剂漏下。催化剂段数由上往下顺序为第一、第二、第三、第四段。在第一二段与第二三段间均设有列管换热器 3，炉气在列管间穿行，转化气流经管内。为了使气体均匀地分布在器内整个截面上，炉气进入转化器后首先经过一个气体分布器 9。另外，转化器内还设置测温热电偶等。此反应器将传热、流体流动及化学反应三种单元操作组合在一起。

任何化工产品的制造过程，无论如何复杂，均由若干过程单元组合而成。若干设备以一定方式组合成一套生产装置，构成一个工段或车间，使物料沿一定路线，经过这些单元设备完成各种变化，最后得到目的产物，这就是化工工艺流程。

我们还可以举一化工生产例子，说明工艺生产流程的组合情况。

图 1-3 所示为用冷水喷淋吸收器生产合成盐酸的流程。

由电解槽出来的 H_2 及 Cl_2 气经过分析后，保证 Cl_2 的含量在 95% 以上、 H_2 的含量在 98% 以上的纯度，都不含有氧或含微量氧，以保证安全。氯气经干燥后，送入 Cl_2 气贮罐，用浓硫酸封口。而 H_2 气则送入 H_2 气贮罐，用水封。将 Cl_2 与 H_2 通过流量计后通入由两个同心管组成的石英合成炉，使 H_2 与 Cl_2 完全燃烧合成 HCl 。操作时先将洁净的空气导入石英合成塔 2 中，再送入 H_2 气点火后，然后送入 Cl_2 。 H_2 与 Cl_2 合成 HCl 放出大量热，温度可达 $1400^\circ C$ 以上。出口 HCl 进入多节 S 形石英管组成的冷却管 3，冷却后进入吸收管 4，在吸收管 4 顶上通入蒸馏水作

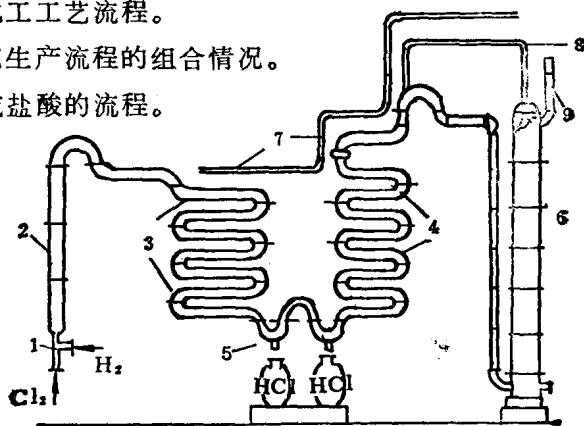


图 1-3 用冷水喷淋吸收器生产合成盐酸
1-燃烧器 2-合成塔 3-冷却管 4-吸收管 5-盐酸出口
6-废气吸收塔 7-冷却水管 8-蒸馏水 9-废气出口

为吸收之用。生成的盐酸作为产品由 5 导出进入贮罐。未被吸收的气体进入废气吸收塔 6 用水吸收由塔底流出。

由上两例可以看出，每种化工生产过程都是由不同过程单元的排列组合。欲想使较少的原料生产更多更好的产品，就需要设计一个最佳工艺过程——设计一系列的单元操作；组合最佳过程单元；选择最佳工艺条件，评比出最佳工艺方案。这就是一个化工过程开发的必要步骤，它是下一章介绍的主要内容。

第二章 化工厂技术开发与化工厂的规划、设计

§ 2-1 化工厂技术开发

化工过程开发是指从实验室研究过渡到第一套工业化装置的全过程。化工过程开发的主要环节包括化学反应研究、化学工程研究、工艺过程与装置、机械设备材料、调节控制以及技术经济评价等。

一般来说实验室研究的结果，只能说明该过程方法的可能性，但还不足以用来设计一个生产装置。实验室研究的结果，一方面是为过程开发提供必要的数据和资料，一方面为过程开发提出一种“设想”。过程开发则要对这种“设想”通过模型装置或中试装置在技术上和经济上的可能性和合理性进行考查，从而进一步对大型化生产进行设计。

应当指出的是，当第一套生产装置设计、投产之后，并不意味着过程开发的结束。在建立第一套装置以后，还必须根据工业化装置上获得的数据，核对设计模型并修改原设计，进一步考虑生产装置的最优化问题（尽管在设计时已考虑了最优化问题）。这样才能使今后建立的装置达到最优设计和最优控制。

近年来电子计算机的广泛应用，为过程开发提供了广阔的前景，运用可靠的数学模型，进行模拟放大，可以实现高倍数放大。这就大大减少了从实验室到工业生产装置间的中间试验级数。

化工过程开发，主要包括下列几个内容或环节：

1. 从实验室研究中获得必要的数据和资料，并用工程观点收集和整理与过程有关的技术情报资料；

2. 提出初始方案；

3. 对方案进行技术及经济评价；

4. 进行模型试验或中间试验；

5. 对试验结果进行分析，整理；

6. 进行初步设计。

上述几个方面在执行时实际上是穿插进行的，对某些化工过程还要增加一些环节。总之，对化工过程的开发，并没有一个完全一样的模式。下面举例说明几个化工产品从化学反应的研究到工业生产开发的情况。

一、尿素生产过程开发

1. 简介

1773年茹勒 (Rouelle) 从一种动物的尿中分离出一种白色结晶物质, 他命名为尿素 (Urea)。数年后, 尿素的化学结构式被确定为 $(\text{NH}_2\text{CONH}_2)$, 它是碳酸的二酰胺。但它长期未受到应有的重视。1828年德国化学家伍勒 (Wöhler) 从一种无机物质——氰酸铵制得尿素, 反应式如下:



这个事实打破了“生命力”学说, 冲破无机物质与有机物质的界限。这是人们首次从无机物质制得所谓有“生命力”的有机物质成为有机化合物的开端。1986年巴萨洛夫 (Basarov) 开始研究从氨和二氧化碳合成尿素, 他认为通过这种途径, 可能大规模生产尿素。反应式如下:



直到1920年德国法本工业公司开发了尿素的工业生产过程。到三十年代美国杜邦公司首次在西费吉尼亚州建厂生产尿素。在第二次世界大战后, 尿素的应用获得了较大的发展。到七十年代美国尿素年产量达300万吨以上。近年来我国的尿素生产也已达750万吨以上。尿素生产的发展是由于它的广泛的用途: 可作为优良的氮肥、牲畜饲料以及制造塑料的原料等。

2. 生产流程的初步设想

作为一个新产品、新工艺的开发, 须先拟定一个简单的以框图表示的生产流程, 以便明确工艺生产各阶段的目的。图2-1表示了尿素生产工艺初步设想框图。

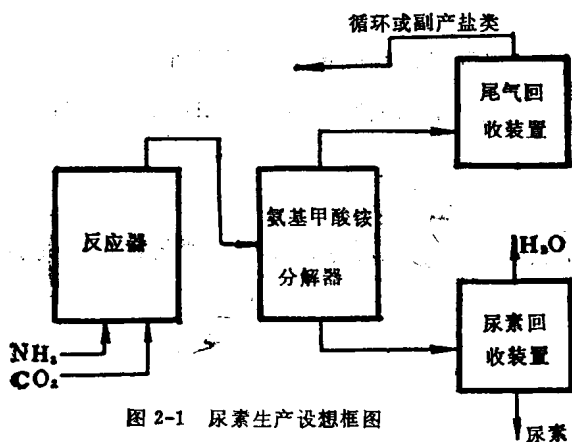


图 2-1 尿素生产设想框图

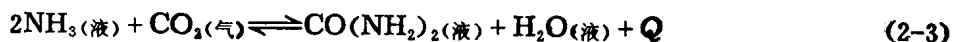
氨和二氧化碳经压缩, 连续流入反应器, 反应器中维持高温、高压, 反应后生成氨基甲酸铵、尿素, 并与未反应的氨、二氧化碳及水形成熔融物。从反应器连续流出的熔融物经减压阀进入氨基甲酸铵分解器。在分解器中氨基甲酸铵分离为液相及气相物料。液相物料是水和尿素, 内含一定量的未分解的氨基甲酸铵和氨。气相物料是氨、二氧化碳及少量水。气相

物料可循环回收反应器或用于制造尿素-氨溶液, 或经蒸发后生产固体尿素。

3. 尿素生产的理论基础

(1) 尿素合成的反应机理

由液氨及二氧化碳直接合成尿素的总反应式是:



这是一个可逆放热反应。关于生成尿素的反应机理有多种说法, 但一般仍认为反应是在

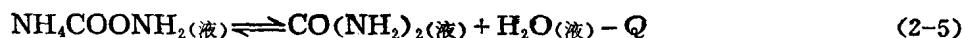
液相中分两步进行的。

第一步：液氨与气体二氧化碳作用生成液体氨基甲酸铵（以下简称甲铵）。



这是个放热反应，反应速度快，容易达到平衡，而且平衡条件下二氧化碳转化为甲铵的程度很高。

第二步：甲铵脱水生成尿素



这是个吸热反应，反应速度较慢，要很长时间达到平衡。即使达到化学平衡也不能使全部甲铵都脱水转化为尿素。它是合成尿素过程中的控制反应。

下面将分别讨论这两步反应的条件，以便确定出最终生产方案。

(2) 氨基甲酸铵的生成

干燥的氨和二氧化碳，不管其配料比如何，只能生成氨基甲酸铵，如反应式（2-6）所示。



而在有水存在的条件下，它会形成铵的各种碳酸盐。

上述反应是可逆的。我们希望操作条件有利于正反应的进行。

① 压力的影响

系统反应的压力应高于操作温度下氨基甲酸铵的蒸气压。因为氨基甲酸铵的蒸气分解速度很快，所以氨基甲酸铵的蒸气压就是分解压。分解压是指一定温度条件下，固体或液体氨基甲酸铵表面上的氨和二氧化碳气相混合物的平衡压力。

纯态固体氨基甲酸铵分解时，气相中的氨和二氧化碳的分子比为2:1，即气相组成是固定的。所以氨基甲酸铵的分解压力仅与温度有关。它们的关系可用近似经验式表示：

$$\log P = \frac{-2748}{T} + 8.2753 \quad (2-7)$$

式中：P——温度T时固体氨基甲酸铵的分解压力，单位是大气压；

T——绝对温度(K)。

实验测得，固体氨基甲酸铵在不同温度下的分解压力如表2-1表示。

180℃、200℃下括弧内的数值为计算值，高于实测值，此时氨基甲酸铵为液态，液态氨基甲酸铵蒸气压无法测得，因为氨基甲酸铵一旦熔化，就有部分转化成尿素和水，测量时就不会准确。此时测得的蒸气压比上述经验公式算得的为低，这是因为氨基甲酸铵处于熔融状态时所转化成的尿素在一定温度下也能分解生成缩二脲及氨，这种分解反应生成的气体物质的摩尔数，低于分解为氨和二氧化碳时生成气体物质的摩尔数。

氨基甲酸铵的熔化温度一般认为是154℃。这个熔化温度难以测量，原因是加热固体氨基甲酸铵速度不同，所转化成的尿素和水的含量不同，对测量结果带来影响。如氨基甲酸铵中含10%的尿素时，其熔化温度为142℃；若含水量为20%时，其熔化温度为120℃。