

高等学校应用化学专业系列教材

# 化工过程开发与设计

陈声宗 主编

Chemical Industry Press



化学工业出版社  
教材出版中心

高等学校应用化学专业系列教材

# 化工过程开发与设计

陈声宗 主编

胡艾希 李立新 姚志湘 马承银 郭睿 副主编



化学工业出版社  
教材出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化工过程开发与设计/陈声宗主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6

(高等学校应用化学专业系列教材)

ISBN 7-5025-7158-2

I. 化… II. 陈… III. 化工过程-高等学校-教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 060583 号

---

高等学校应用化学专业系列教材

化工过程开发与设计

陈声宗 主编

胡艾希 李立新 姚志湘 马承银 郭睿 副主编

责任编辑: 何 丽

责任校对: 陈 静 宋 玮

封面设计: 潘 峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 22¼ 字数 552 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7158-2

定 价: 38.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 序

为了提高化学学科应用化学专业毕业生对从事化学、化工以及相关研究和工业领域工作的适应能力和创造能力,为了获取更好的教学效果和更高的教学质量,我们组织编写了应用化学专业系列教材,作为应用化学专业、与化学学科相关的各专业,以及化学专业本身的主要教学用书或教学参考书。

应用化学专业系列教材是在教育部高等学校化学及化工学科教学指导委员会化学专业教学指导分委员会的支持和指导下,在化学分委员会应用化学协作组的组织下,由全国七十多所高校的应用化学专业同仁主持、参与和帮助编写的。因此,系列教材具有知识点来源丰富、适用面广泛的特点,写作组连续十多年稳定的教学交流年会更有利于教材的推广和交流,有利于缩短教材的再版周期,体现出与现代科学和技术知识更新、拓展的同步节拍。

化学学科是一门传统的基础学科,是许多相邻学科、专业和新兴学科、专业,如材料、生物、电子、制药、纺织、能源、医学和组织工程等支撑或支持学科,应用化学系列教材将成为本专业知识拓展和相关专业知识引进的知识集成,成为新兴人才培养的知识源泉。化学学科对相关学科、专业的知识输出,显著地促进了这些学科、专业的发展。近年,迅速发展相关学科、专业的知识也开始对化学学科知识体系反馈,同样有效地促进了化学学科的发展,化学对生物输出产生了生物化学专业,而生物学对化学的反馈产生了化学生物学专业,这就是一对很好的例证。化学家编辑的适应多学科知识传授的应用化学系列教材,运用化学的基本原理深入探索相关学科、专业的规律和知识体系,能更好地体现出化学知识体系在有关学科、专业中基础和支撑、支持作用,有利于应用化学专业培养的人才在这些学科、专业中充分发挥其作用,有利于提高化学专业学生接受新学科领域知识的能力。

我们欢迎应用化学专业的同仁们选择本系列教材作为他们的教学用书,也欢迎化学专业、相关专业的教师们选择本系列教材作为他们的教学用书或教学参考书,并衷心希望得到他们的宝贵意见,以在再版时进行增补、修正。

感谢化学教学指导委员会领导、各学校应用化学专业同仁和化学工业出版社编辑们为本系列教材的出版做出的贡献。

俞庆森 唐小真

2005年4月

## 前 言

21 世纪已是知识经济时代，国民经济的发展是以科学技术为首要资源，是依靠知识与技术进行创新和发展。特别是石油化学工业的迅速发展，从 20 世纪 70 年代开始的公司合并与发展规模经济，到 90 年代从生产大宗化学品转向发展精细化学品，使产品结构发生了很大的变化，导致产品和技术的更新速度相当快，技术含量大大提高，其经济增长中科学技术进展所占比例已达到 60% 以上。与大型石油化工产品相比，精细化学品的生产规模比较小（一般年产量 1000 吨以下），附加值高，产品的市场优势不是取决于价格而主要取决于性能与质量，而且产品和技术的更新速度快。因此，精细化学品的生产大多为分批操作，企业的技术工作重点是对产品和技术不断更新升级。另外，随着产品结构的变化，现在的大学毕业生会有更多地从事精细化学品的开发研究和技术管理工作的机遇。这些都对化学和化工类专业的教学提出了新要求，首先在教学内容方面必须深化间歇化工过程和新型分离过程等内容，另一方面要求当代的大学生和研究生除了具备其他方面的素质外，还要具有较强的开发研究和创新能力。因此，国内外在 20 世纪 80 年代开始在高年级学生和研究生中开设化工过程开发与设计方面的课程，并出版了一些教材。

一个化工项目的开发过程包括基础研究、冷模试验、中试等试验研究工作和概念设计、基础设计及技术经济评价等工程研究工作，涉及到的知识相当广泛。我们根据多年的研究开发实践，结合学生的实际和讲课学时数有限的情况，将《概率论与数理统计》、《实验设计与数据处理》、《化工过程模拟与放大》、《化工过程分析与设计》及《化工技术经济》等课程的教学内容科学地整合成新的一门《化工过程开发与设计》课程，形成以数理统计和数值分析为基础，突出近代开发策略、试验设计与数据处理及化工过程放大技术的新课程体系，并融入了数据处理和流程模拟、工程放大方面的计算机应用技术。为了在较少的课时内完成规定的教学任务，采用“突出重点、实用新颖、案例教学”的原则进行教学。

在湖南大学和湖南省教育厅的资助下，由陈声宗主编的“化工过程开发与设计”讲义已在本科生和硕士研究生中使用九届，并在生产企业和研究设计单位的工程技术人员进修班中使用四届。普遍反映通过本课程的学习，可以系统地了解化工过程开发的步骤和方法，掌握试验研究和工程放大的方法和思路，提高科研能力和工程开发能力。但也指出，讲义中化工过程设计、模型试验、化工过程开发中的技术经济评价及计算机在化工过程开发中的应用等方面内容比较浅显，建议单独设章详细进行讲解。2003 年在教育部化学教学指导委员会应用化学专业协作组会议上决定由湖南大学、中南大学、四川大学、陕西科技大学、广西工学院五所院校组成编写班子，对原讲义进行重大的修改补充后，由化学工业出版社出版。

本书主要作为应用化学和化工类专业本科生和硕士研究生的教材，也可作为相关专业的技术人员入门教材。

本书共七章，第一章由湖南大学陈声宗编写，第二章由华南理工大学胡艾希、湖南大学陈声宗编写，第三章由中南大学马承银、湖南大学陈声宗编写，第四章由四川大学李立新编写，第五章由陕西科技大学郭睿编写，第六章由广西工学院姚志湘编写，第七章由湖南大学陈声宗编写。

在本书编写修改过程中，曾得到湖南大学和湖南省教育厅及教育部化学教学指导委员会应用化学专业协作组的支持和指导，中南大学黄可龙教授、湖南大学徐伟箭教授和湖南师范大学尹笃林教授对本书提出了宝贵意见，湖南大学化学化工学院、长沙大学应用化学与环境科学系的同仁们给予了很大的帮助和鼓励，在此特致谢意！

陈声宗

2005年3月10日于长沙岳麓山

# 目 录

<b>第一章 化工过程开发的程序与内容</b> .....	1	一、正交试验法简介 .....	78
<b>第一节 化工过程开发的程序</b> .....	1	二、正交试验结果的方差分析 .....	81
一、化工过程开发程序 .....	1	三、预报 .....	83
二、工程开发研究 .....	3	四、用计算机进行正交试验设计及统计 分析 .....	84
<b>第二节 基础开发研究</b> .....	5	五、重复试验时的方差分析 .....	86
一、基础开发研究的内容 .....	5	<b>第六节 回归正交试验设计</b> .....	87
二、基础开发研究与传统小试的差别 .....	6	一、一次回归正交试验设计 .....	88
<b>第三节 概念设计与初步评价</b> .....	15	二、快速登高法寻优 .....	95
一、概念设计 .....	15	三、二次回归正交试验设计 .....	100
二、初步评价 .....	16	四、利用回归正交试验设计寻找过程最优 工艺条件 .....	107
<b>第四节 中间试验</b> .....	25	<b>第七节 均匀试验设计</b> .....	112
一、中试的必要性 .....	25	一、概述 .....	113
二、中试的任务 .....	26	二、均匀设计表及其使用表 .....	113
三、建立中试装置的基本原则 .....	26	三、均匀试验方案设计 .....	115
四、基础开发研究与中试的关系 .....	28	四、试验结果的计算与分析 .....	117
<b>第五节 基础设计与最终评价</b> .....	35	<b>第八节 单纯形优化法</b> .....	119
一、基础设计 .....	35	一、单纯形优化法的原理 .....	120
二、最终评价 .....	37	二、初始单纯形的构成 .....	122
<b>参考文献</b> .....	38	三、单纯形推移的收敛准则 .....	124
<b>第二章 试验设计及数据处理</b> .....	39	四、单纯形优化的步骤 .....	124
<b>第一节 试验设计的基本概念</b> .....	39	<b>参考文献</b> .....	127
一、试验设计 .....	39	<b>第三章 开发放大方法</b> .....	128
二、几个名词概念 .....	39	<b>第一节 逐级经验放大法</b> .....	128
三、试验设计的基本原则 .....	40	一、逐级经验放大法的研究方法 .....	128
<b>第二节 试验设计的统计基础</b> .....	41	二、逐级经验放大法的特征 .....	129
一、误差的概念 .....	41	三、中试中测定与放大有关工程数据的 方法 .....	132
二、试验数据与误差的分布特性 .....	45	<b>第二节 数学模拟法</b> .....	136
三、统计假设检验 .....	51	一、数学模型 .....	137
四、试验数据的回归分析 .....	56	二、化工过程数学模拟放大法的研究 方法 .....	137
五、预测与控制 .....	65	<b>第三节 部分解析法</b> .....	160
六、方差分析 .....	68	一、研究方法 .....	161
<b>第三节 单因素试验设计</b> .....	73	二、研究步骤 .....	164
一、均分法 .....	73	<b>第四节 相似放大法</b> .....	168
二、优选法 .....	74	一、相似放大法的基本原理 .....	168
<b>第四节 析因试验设计</b> .....	75		
一、析因试验简介 .....	75		
二、析因试验数据统计分析 .....	77		
<b>第五节 正交试验</b> .....	78		

二、相似放大法的步骤 .....	171	四、用两种力的比例求相似特征数 .....	241
三、特征 .....	174	五、用积分类比法求相似特征数 .....	241
参考文献 .....	175	六、因次分析法求相似特征数 .....	243
<b>第四章 化工过程设计</b> .....	176	<b>第三节 相似模型设计</b> .....	245
<b>第一节 化学反应过程分析</b> .....	177	一、模拟的基本原则 .....	245
一、化学反应过程的研究内容 .....	177	二、选择试验模型的比例和试验介质 .....	246
二、化学反应过程的分类 .....	178	三、自模拟 .....	247
三、化学反应过程设计的评价指标 .....	178	<b>第四节 化工过程模型试验实例</b> .....	248
四、化学反应路径的选择 .....	179	一、单一流体的流动 .....	248
五、反应的工艺参数确定 .....	180	二、两股气体射流交叉 .....	249
六、化学反应过程与设备的优化 .....	183	三、水力模化 .....	249
七、反应器的类型与选择 .....	189	四、冷模拟实验实例 .....	249
<b>第二节 分离过程分析</b> .....	193	参考文献 .....	255
一、分离方法 .....	193	<b>第六章 计算机在化工过程开发中的</b>	
二、选用分离方法的原则 .....	194	<b>应用</b> .....	256
三、分离序列综合的基本概念 .....	194	<b>第一节 数据处理和数学建模</b> .....	257
四、分离序列的综合方法与设计优化 .....	196	一、Matlab 简介 .....	257
<b>第三节 能量换热过程分析</b> .....	202	二、使用 Matlab 进行实验数据处理 .....	258
一、换热网络的表示方法 .....	202	三、使用 Simulink 进行过程仿真 .....	265
二、换热网络合成——夹点技术方法 .....	202	<b>第二节 化工过程系统模拟软件在化工过程</b>	
三、换热网络设计与优化 .....	207	<b>开发中的应用</b> .....	266
<b>第四节 化工工艺过程分析与整合</b> .....	216	一、过程模拟软件的构成 .....	266
一、化工工艺过程的特征与设计 .....	216	二、过程模拟软件的发展 .....	267
二、原料路线和工艺技术路线的选择 .....	216	三、过程模拟软件面向的问题 .....	268
三、连续与间歇工艺过程的特点及流程		四、Aspen Plus 简介 .....	268
设计 .....	218	五、Hysys 简介 .....	269
四、物料的输入、输出和循环 .....	221	六、Pro/II 简介 .....	271
五、物料搭配和最佳操作时间 .....	222	七、ChemCAD 简介 .....	271
六、满足工艺参数的流程设计 .....	224	八、项目设计案例 .....	274
七、化工工艺过程的整合 .....	225	九、过程模拟计算应注意的问题 .....	284
参考文献 .....	229	参考文献及辅助学习网址 .....	286
<b>第五章 模型试验</b> .....	230	<b>第七章 化工过程开发中的技术经济</b>	
<b>第一节 相似的基本概念</b> .....	230	<b>评价</b> .....	287
一、几何相似 .....	230	<b>第一节 评价的基本内容和方法</b> .....	287
二、时间相似 .....	231	一、技术评价 .....	287
三、运动相似 .....	231	二、经济评价 .....	288
四、动力相似 .....	232	三、社会评价 .....	290
五、温度相似 .....	232	四、环境评价 .....	291
六、相似定理 .....	232	五、开发研究项目的综合评分法 .....	291
七、异类相似 .....	236	<b>第二节 技术经济分析的基本要素</b> .....	292
<b>第二节 相似特征数的导出</b> .....	236	一、经济效益 .....	292
一、相似常数转换法 .....	237	二、投资 .....	294
二、相似单位测量转化法 .....	239	三、成本 .....	298
三、根据特征量的意义求相似特征数 .....	239	四、销售收入与产值 .....	300



五、税金 .....	301
六、利润 .....	301
七、资金的时间价值和等效值计算 .....	302
第三节 化工开发项目的财务评价 .....	302
一、静态评价法 .....	303
二、动态评价法 .....	304
第四节 敏感性分析与风险决策 .....	306
一、敏感性分析 .....	307
二、风险决策 .....	309
三、不确定性的产生及其避免 .....	312
第五节 综合案例——4万吨/年电石项目	
技术经济评价 .....	313

参考文献 .....	332
附录 .....	333
附录 I 随机数表 .....	333
附录 II $F$ 检验的临界值表 $\alpha=0.05$ .....	334
附录 II $F$ 检验的临界值表 $\alpha=0.01$ .....	334
附录 III $t$ 分布表 .....	335
附录 IV 相关系数 $R$ 表 .....	336
附录 V 常用正交表 .....	337
附录 VI 常用均匀设计表 .....	341

# 第一章 化工过程开发的程序与内容

化工过程开发是一种新产品或新技术从立项开始，经过研究、设计、建设到投产的整个过程。它涉及到化学工艺、化学工程、机械设备、自控仪表、材料及腐蚀与防护、技术经济等多个学科领域，是一门综合性工程技术。整个过程中包括科研、设计、制造、基建、试生产等多个环节。

化工过程开发的核心包括“放大”和“优化”两大内容。本课程着重介绍研究阶段的内容，包括实验室研究、放大和模型试验，以及化工过程设计、工程和工艺方案的技术经济评价等。

## 第一节 化工过程开发的程序

长期以来，很多工程技术人员习惯采用逐步经验放大的方法进行化工过程开发（传统的开发工作程序见图 1-1），即先在实验室进行小试研究，小试结果经鉴定后转入中试，中试经鉴定，交由设计院进行工程设计，然后由企业进行基建、试生产。按照传统的化工过程开发程序，中试是测定放大数据和生产批量样品的场所。小试中的缺陷只有在中试中才会暴露出来，小试返工多，失败率高，成功率低，这是造成科研成果产业化率低的重要原因之一。

按照传统的化工过程开发模式，研发人员的开发成果是以中试运转结果的形式表达，只要中试产品合格，工艺条件合



图 1-1 传统开发工作程序

理，能够长期运转，就认为中试是成功的。研发人员并不对放大后的结果负责，放大和工程设计则是设计人员的事了。结果导致研究与设计脱节，互相扯皮，使研究成果长期无法投入生产。这也是科研成果产业化率低的另一个重要原因。

所有这些缺陷，都是由于开发技术的局限性引起的，是开发过程中工艺与工程脱节、研究与设计脱节、技术与经济分离的结果。因此，传统的化工过程开发程序已经陈旧落后，不能满足科学技术发展的要求，必须借鉴国外经验，探索适合中国国情的化工过程开发程序。为此，20 世纪 80 年代，国内研发人员对化工过程开发程序和策略进行探索，并通过实践取得了初步成果。下面将详细介绍具有代表性的化工过程开发程序（图 1-2）。

### 一、化工过程开发程序

按照新的化工过程开发程序，基础研究只是化工过程开发的基础，过程研究才是化工过程开发的主体，而工程研究是化工过程开发的核心和灵魂。这样，化工过程开发的每一步都把工业化作为主要目标，突出了工程研究和工程放大，使化工过程开发重点突出，目标明确。而且新的化工过程开发程序，把研究与设计、工艺与工程通过各阶段的工作内容紧密结合在一起，围绕一个目标开展工作，既加快了研究开发速度，又提高了开发质量。

#### 1. 基础开发研究阶段

基础开发研究阶段的工作内容包括基础研究、概念设计和初步评价。首先，根据技术经济情报提出开发课题，先在实验室进行探索性试验，寻找反应规律，得出系统的试验数据。

基础研究完成后，再进行假想性的概念设计，并进行初步的技术经济评价。发现基础研究中存在的问题，得出是否继续进行开发研究的结论。

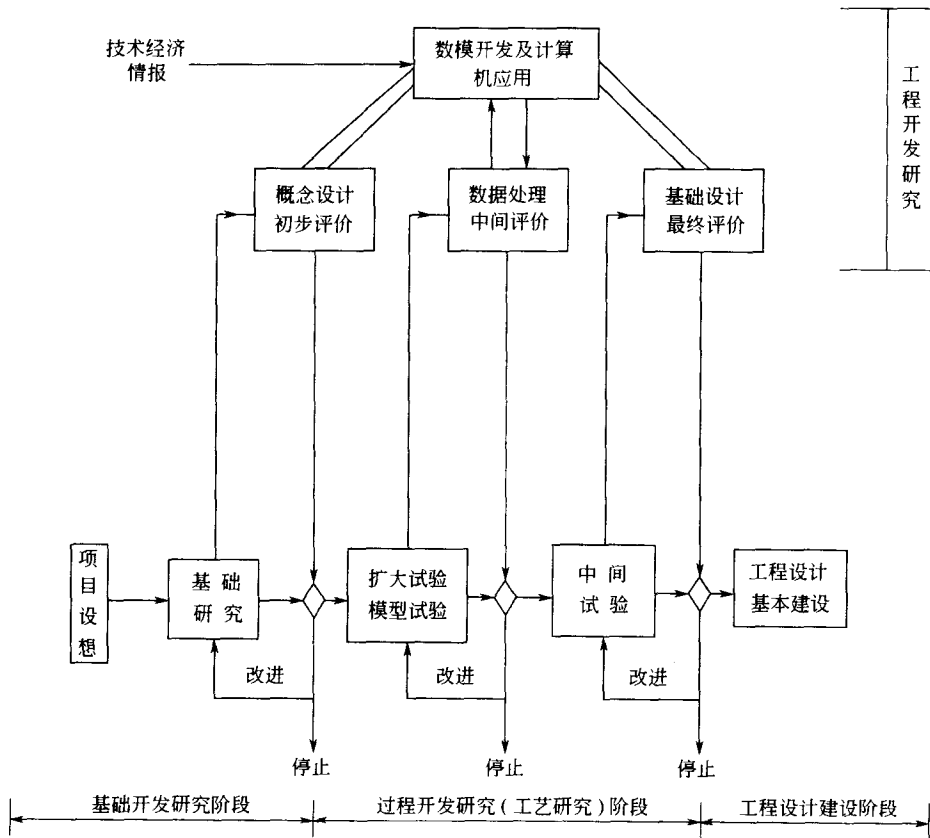


图 1-2 现代化工过程开发程序

## 2. 过程开发研究阶段

过程开发研究阶段的工作内容包括下述几步。在概念设计指导下进行扩大试验或冷模拟试验，获得最佳工艺条件、必要的物性数据和工程数据。然后将数据进行处理，并进行技术经济评价，得出是否继续进行开发的结论。在扩大试验和模型试验基础上进行中试，验证概念设计中的一些设想和结果（包括数学模型），并提供一定数量的产品，供应用试验用。中试后进行基础设计，并做出较详细的技术经济评价。

过程开发研究是借助试验装置进行科学试验，为过程开发提供放大的信息和依据。

## 3. 工程设计与基建阶段

工程设计与基建阶段的工作内容是指设计单位按照基础设计、结合企业的具体情况进行工程设计；企业依照工程设计进行基建施工，试车投产。工程设计内容在《化工设计》课程中详细介绍了，不再重复。

从现代化工过程开发程序可看出，新的化工过程开发程序把研究与设计、工艺与工程，通过各阶段的工作内容紧密结合在一起，围绕一个目标开展工作，既加快了研究开发速度，又提高了开发质量，是比较科学的开发工作程序。该开发程序适用于一般化工过程的开发，而对某一个具体化工过程来说，由于实际情况的差异，开发工作内容可有增减。

## 二、工程开发研究

从图 1-2 中可以看出, 工程开发研究包括概念设计、基础设计、可行性研究、技术经济评价等。从化工过程开发实践中发现, 开发工作的质量、进度及开发成本, 在很大程度上取决于工程开发研究的水平。采用传统的方法进行化工过程开发时, 不太重视工程研究, 对工程放大均采用经验方法, 而且实验室研究与后面的工程放大往往脱节, 致使成功率低, 返工率高, 开发成本高, 开发质量较低。在新的化工过程开发程序中, 不但把工程开发研究放在非常重要的位置, 而且使其贯彻在整个开发过程中, 这样, 既保证了开发质量, 又可避免返工, 加快了开发进度。

工程开发研究的内容是侧重于探索工程因素对过程的影响, 并且获得放大判据或者放大设计数据。与实验研究不同, 工程开发研究依赖于研究者和设计者的思维, 运用他们的知识和经验, 为化工过程开发做出决策。

下面以百菌清生产过程开发为例, 说明工程开发研究的重要性。

### 例 1-1 百菌清的工程开发研究

百菌清化学名为四氯间苯二腈, 工业产品为白色或灰白色粉末。百菌清具有杀菌谱广、高效、低毒、无抗药性、无药害, 并可与多种农药复配等特点, 对各种农作物的真菌病害具有防治作用。中国从 20 世纪 80 年代初开始开发, 直至 80 年代末在云南建成生产线, 经历了一个曲折的过程。特别是间苯二甲腈的氯化, 在按传统方法进行中试时没有取得预期的结果。

#### 1. 小试阶段

在实验室内进行了氯化反应器选型、催化剂筛选及反应条件优化试验, 获得了最优工艺条件:

- ① 催化剂 14~20 目无定形活性炭浸渍  $\text{FeCl}_3$ ;
- ② 反应温度  $(300 \pm 20)^\circ\text{C}$ ;
- ③ 原料配比 间苯二腈 :  $\text{Cl}_2$  :  $\text{N}_2 = 1 : 12 : 12$ ;
- ④ 空速  $400\text{h}^{-1}$ 。

在此优化工艺条件下, 间苯二腈转化率为 98%, 四氯二腈选择性达到 95%。

开发者通过实验室研究, 确定间苯二腈的氯化反应有如下特征:

① 间苯二腈氯化是连串反应, 其动力学特征为零级反应, 且反应速率常数  $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$ , 反应速率常数之间相差极大;

② 为了保证产品纯度, 反应产物中的四氯间苯二腈含量不能低于 90%, 低氯间苯二腈含量不能高于 10%;

③ 间苯二腈和氯代间苯二腈均不稳定, 在高温下极易聚合, 使催化剂失活, 催化剂寿命缩短。

通过理论分析, 可知:

① 氯化速率只与温度有关;

② 为保证氯化完全, 必须使一、二、三氯化反应快速进行, 不可避免地在催化剂床层中产生热点, 造成催化剂失活。

为了保证氯化反应完全, 又要避免催化剂床层中出现局部过热现象, 开发者在小试中采取下述措施。

① 进料中的氯气大大过量, 并用大量氮气稀释反应物。利用过量的氯气和大量稀释氮气将反应热带走。

② 采用低空速, 以保证反应物在催化剂床层中停留足够长的时间。

③ 催化剂层用惰性填料稀释, 并在催化剂层前装一段失活催化剂。以此将反应带拉长, 增加单位体积催化剂的传热面积, 便于及时传出反应热量。

采用这些措施后, 小试的催化剂寿命达到 1000~2000h, 但催化剂层有效使用率低于 30%。

#### 2. 模型试验及中试阶段

为了获得列管式反应器的设计数据,进行了单管试验,并根据小试流程设计了100t/a四氯间苯二腈中试装置。其工艺流程如图1-3。

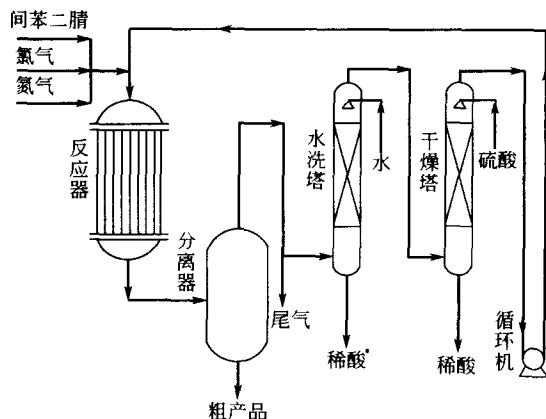


图 1-3 四氯间苯二腈中试工艺流程

按照传统方法进行中试,发现中试结果与小试差别很大,按经验方法改进后仍然达不到预期目标。主要问题是:

- ① 四氯间苯二腈的收率和产品纯度均不高于90%;
- ② 反应管内催化剂的轴间温差(上、下)大,达到40~100℃;
- ③ 催化剂寿命短,仅160h左右;
- ④ 氯气大量过量,且用大量氮气稀释,造成放空尾气量大,环境污染严重,劳动条件差。

### 3. 工程开发研究

针对中试出现的问题,从反应工程角度进行分析,找到中试失败的原因。

#### (1) 催化剂寿命短

由于原来用的催化剂是粒径为14~20目无定形活性炭载 $\text{FeCl}_3$ ,平均孔径 $20 \times 10^{-10} \text{m}$ ,而四氯间苯二腈的分子直径为 $11 \times 10^{-10} \text{m}$ ,故产物很难从催化剂内孔中扩散出来,容易滞留在孔内导致分解、聚合及焦化,造成催化剂失活。因此,应该重新筛选适合于工业固定床用的催化剂。建议采用大孔柱形活性炭载 $\text{FeCl}_3$ 作催化剂。

#### (2) 催化剂床层局部过热

原来是用氯大量过量 and 用大量氮气稀释反应物,并且将催化剂床层用惰性填料稀释办法解决转化率与局部过热的矛盾。然而,这样的流程复杂,循环气体量大,仍然没有从根本上解决过热问题。

根据反应工程理论,开发者提出了下述新看法。

① 氯化反应是连串反应,动力学特征为零级。零级反应速率只与温度有关,只要能控制催化剂层内的温度就可以控制反应速率,不会造成局部过热,避免催化剂失活。建议采用两段或多段反应器,根据需要分段控制反应温度。

② 第一段反应器用低氯比(4:1)和低反应温度(280℃),控制反应放热量,避免热点温度。第二段反应器采用高氯比(8:1)和高反应温度(300℃),提高间苯二腈氯化反应转化率,保证四氯间苯二腈收率。这样,既可以延长催化剂寿命,又可以保证产品质量和收率。

③ 从经济角度出发,建议用反应中生成的氯化氢代替氮气稀释反应物料,并进行不同排放方案的两种流程比较。结果证明,其流程可以实现。由于降低了氯气配比,节省了氯气和氮气,产品成本又可降低6%。

④ 根据氯化反应动力学和催化剂失活动力学研究结果,氯化反应放热量大(426.8~443.5kJ/mol),前期反应速率很快,催化剂寿命短。建议第I反应器采用流化床,第II反应器采用固定床。流化床传热效率高,催化剂更换方便,可使间苯二腈氯化率达60%~70%;固定床的容积效率高,使间苯二腈的氯化率达到95%以上。扩大试验证明,当流化床出口氯化率在37.77%~97.84%的范围内波动时,只要调节固定床的温度和空速,间苯二腈的转化率可保证大于99.4%。由此证明了流化床-固定床组合的复合床操作弹性好,复合床催化剂的寿命可达3500h。

采用以上技术措施后,不但中试取得了成功,而且千吨级工业装置均运行正常,产品质量和收率均达到或超过了小试水平。

以上实例证明,工程开发研究确是化工过程开发的灵魂。化工过程的质量、进度和成本,在很大程度上取决于工程开发研究的水平。

## 第二节 基础开发研究

基础开发研究是化工过程开发的基础，这里讲的基础开发研究不同于基础理论研究。化工过程开发中的基础开发研究主要是探索新的方法、新的技术、新反应和新化合物，并弄清其基本科学原理。

### 一、基础开发研究的内容

#### 1. 提出并试验验证选定的生产方法和工艺条件

(1) 初定生产方法 同一种化工产品可以采用不同原料，经过不同生产路线生产。即使采用同一原料也可采用不同生产路线；同一生产路线中又可以采用不同的生产工艺流程。不同的生产路线，其产品质量、生产成本及装置投资各不相同。化工过程开发的首要任务是初定生产方法。初定的生产方法应使装置投资少、经济效益好、技术先进可靠。

在初定生产方法时，主要研究的内容有：

- ① 原料的选择；
- ② 催化剂的筛选及制备研究；
- ③ 确定反应方法及反应器型式和材质；
- ④ 确定原料和产物的分离、精制方案；
- ⑤ 确定分析方法。

总之，应尽量采用定量或半定量方式，对各种生产方法的装置投资、产品成本和返本期进行估算，从而选择出技术先进可靠、经济合理的生产方法。估算投资和成本时，应尽量采用流程模拟软件进行方案比较，提高估算的精度和速度。

(2) 初定较优工艺条件 在初定生产方法后，应对整个工艺流程中的每个单元操作的工艺条件进行初步优化，重点要对反应过程等关键单元操作的工艺条件进行详细研究和优化，特别要明确反应的控制步骤，并找出影响各单元操作的“关键”因素，为工程放大提供依据。要对催化剂中毒失活、催化剂再生和寿命等问题做详细研究，为工业生产提供依据。

工艺条件优化试验应尽量采用科学的试验设计与数据处理方法，以获得大范围内的可靠优化结果。

#### 2. 物性数据和热力学、动力学数据的测定

在化工过程开发中，完整、正确地获得所需的大量数据资料，也是一项十分重要的工作。这些数据资料主要有物性数据、热力学数据和反应动力学数据。一般通过下面介绍的三个途径获得这些数据。

(1) 文献资料 ASPEN、Pro/II 及 ChemCAD 等许多流程模拟软件均带有大型数据库，可用于一般的化工过程计算。除此之外，还可从手册中查到数据。比较重要的手册有下述两种。

① Chemical Engineers Handbook, R. H. Perry, McGraw-Hill, 5<sup>th</sup> ed., 1973. 该手册收录了化工方面各种实例、图表、方法和数据，供设计技术和设备选型用。

② CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide; CRC Press; 74<sup>th</sup> ed.; 1993. 该手册逐年改版，内容不断更新。提供有机化合物的物理常数、元素和无机化合物性质、热力学、电化学及动力学数据、流体性质等大量数据。卷首有详细目次表，卷末有辅助索引，辅助索引类似主题索引，一般不以化学物质的名称作索引标题。

(2) 采用关联式估算 ASPEN、Pro/II 及 ChemCAD 等许多流程模拟软件均带有物性数据估算子程序,估算各种化合物的物性。当然也可以根据有关文献介绍的方法自行估算。但是,必须对估算方法的偏差有所限制,为此可将已知物性的同系化合物作标本,对估算方法的偏差进行预测,以保证估算物性数据的可靠性。

(3) 实验测定 从文献、手册查不到,采用关联式估算又缺乏根据和没有把握的数据时,通常可通过基础研究来测定其物性数据和热力学、动力学数据。例如催化剂的比表面和空隙率、汽液平衡数据及动力学试验数据等,一般均须通过实验来测定。化工过程中的动力学测定应着重测定宏观动力学数据,为反应器数学模型提供初步依据。另外,关键设备的材料腐蚀数据也应通过实验来测定。

### 3. 测定传递过程的影响,必要时进行大型冷模拟试验

传递过程会影响反应器中的温度和浓度分布,这是反应器放大中产生放大效应的主要原因。在基础开发研究中,一般都要通过模型试验测定传递过程的影响。

科学试验中的模型是指用于实现现象相似的相似模型。用相似模型进行试验时,能再现原来现象的本质。即用一种比较简便、迅速的方法,相似地再现实物在实际过程中发生的现象。

模型试验是对单一过程进行模拟,并在模型设备中进行试验研究。其目的是深入认识过程的特征,考察影响过程的因素以及测定过程放大的判据或数据。模型试验有“冷模试验”和“热模试验”两种,冷模试验是用物理性质与实际物料相近的物料进行试验,单纯考察过程的物理规律。而“热模试验”是用实际物料介质,在实际工艺条件下进行模拟工艺试验研究。冷模试验是测定传递过程影响的一种常用的基础研究方法,通过冷模试验可以测定设备内部物料的流动和混合情况,停留时间分布、滞留量、相界面及各种设备的内部构件对传递过程的影响。有关模型试验内容详见本书第五章模型试验。

## 二、基础开发研究与传统小试的差别

### 1. 研究任务

- ① 传统小试的任务是探索工艺条件。
- ② 基础开发研究的任务是探索反应的特征和规律,并结合工程知识预测放大效应。

### 2. 研究方法

① 传统小试与工程开发研究脱节,往往存在研究结果前后矛盾甚至完全相反的问题,从而造成返工率高,研究周期长,失败率高。

② 基础开发研究与工程开发研究紧密结合,考虑了工程因素的影响,并根据工程开发研究的结果改进基础研究,其开发周期短,成功率高。

### 例 1-2 甲基叔丁基醚 (MTBE) 法分离碳四 ( $C_4$ ) 过程的开发

在石油裂解制乙烯和石油炼制的催化裂化过程中副产一定数量的碳四馏分, $C_4$  的主要成分为:丁烷( $C_4^+$ )、丁烯( $1-C_4^-$ ,  $2-C_4^-$ )和异丁烯( $i-C_4^-$ )。要求从  $C_4$  中分出  $1-C_4^-$  和  $2-C_4^-$  去催化脱氢制丁二烯或合成烷基化产品,将异丁烯醚化生成 MTBE,后者作汽油添加剂或合成其他精细化工产品。

$C_4$  中的  $1-C_4^-$  和  $i-C_4^-$  相对挥发度仅相差 0.02,无法用精馏方法分离。传统的方法是采用硫酸萃取法,加氢异构化法,分子筛吸附法,或水合叔丁醇法等除去碳四中的异丁烯。

#### 1. 生产方法选择

国外 MTBE 生产方法比较有代表性的为意大利 SNAM 工艺,法国 IFP 工艺和美国 Chem. Research & Licensing 公司的催化精馏工艺及美国 UOP 公司的联合工艺。

① 意大利 SNAM 工艺 该工艺用聚苯乙烯-二乙烯基苯磺酸型离子交换树脂作催化剂, 采用单段或两段串联的列管式固定床反应器, 反应温度  $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ , 异丁烯转化率  $97\%\sim 98\%$ , MTBE 纯度大于  $99\%$ 。该工艺的特点是能耗低, 收率高, 三废少, 操作弹性大, 设备投资小。

② 法国石油研究院 IFP 工艺 该工艺的主反应器为上流式膨胀床, 与列管式固定床相比, 该反应器结构简单, 投资少, 催化剂装卸方便; 采用上流式操作可防止催化剂堆集结块, 并且床层压力降小, 催化剂寿命长, 副反应少。

碳四和甲醇先在主反应器中进行醚化反应, 然后经第二反应器反应完全后, 反应产物在脱碳四塔中脱去未反应的碳四, 再用水萃取其中未反应的甲醇, 萃取液再在分离塔中将水和甲醇分离, 甲醇回收套用, 脱碳四塔底获得产品 MTBE。

③ 美国 Chem. Research & Licensing 公司的催化蒸馏工艺 催化蒸馏工艺是把筒式固定床反应器与蒸馏塔结合在一起, 反应放出的热量用于产物的分离, 具有明显的节能效果。又由于反应的同时连续蒸出产物, 可使平衡向生成产物的方向进行, 从而减少副产品生成。

④ 美国 UOP 公司的联合工艺 该工艺是以油田气或炼厂气中的丁烷为原料, 异构化反应转化为异丁烷, 然后脱氢生成异丁烯, 异丁烯与甲醇进行醚化反应生成 MTBE。联合工艺扩大了生产的原料来源, 而且单程转化率高, 生产成本较低, 设备投资较少, 可靠性好。

经过分析比较, 根据国外的发展趋势, 决定采用技术成熟, 开发难度较小的意大利 SNAM 的二段法工艺合成 MTBE。该法具有以下优点。

- ① 工艺简单, 操作条件温和。
- ② 无腐蚀、无污染、对设备无特殊要求。
- ③ 催化剂便宜, 寿命长。
- ④ 对原料适应性强 ( $\text{C}_4$  中  $i\text{-C}_4^-$  含量  $10\%\sim 55\%$  均可)。
- ⑤ 产品纯度高 (可得到聚合级  $1\text{-C}_4^-$ ,  $i\text{-C}_4^- < 0.5\%$ )。

## 2. 工艺流程

### (1) 反应部分

醚化反应部分的工艺流程根据反应器形式和反应器个数不同, 提出三个流程方案。

① 一段一般转化工艺 采用一个反应器, 异丁烯转化率为  $90\%\sim 94\%$ , 反应后剩余的碳四再进行烷基化生产烷基化油, 后者与 MTBE 都是高辛烷值组分, 作为汽油的添加剂。该工艺流程比较简单, 适合于生产高辛烷值汽油的炼厂采用。

② 一段深度转化工艺 采用较低的反应温度 ( $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ )、较高的醇烯比 ( $1.3\sim 2.0$ ) 和较低的空速, 异丁烯的转化率可达  $96\%\sim 98\%$ , 反应后碳四中异丁烯小于  $0.5\%$ 。该工艺流程适合于异丁烯浓度较低的情况, 其流程比较简单, 操作费用较低, 但催化剂用量大。

③ 二段深度转化工艺 采用两台串联反应器, 一段反应温度为  $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ , 二段反应温度为  $45\sim 70^{\circ}\text{C}$ ; 一段醇烯比为  $1.0\sim 1.1$ , 二段醇烯比为  $1.5\sim 2.5$ ; 采用较高的空速。异丁烯的转化率可达  $99.5\%\sim 99.8\%$ , 反应后碳四中异丁烯小于  $0.5\%$ 。

根据工艺要求, 决定采用二段深度转化工艺。

### (2) 分离部分

反应物的分离包括产品的分离、提纯和未反应原料的回收。反应物中含有产品 MTBE, 未反应的甲醇、异丁烯和其他碳四组分, 以及叔丁醇、二甲醚和二异丁烯等少量副产物。由于工艺要求不同 (例如产品 MTBE 的纯度及剩余碳四中异丁烯含量的要求), 以及工艺条件的差异 (如醇烯比不同), 都会有不同的分离提纯方案, 加上甲醇与产品 MTBE、未反应的碳四之间可形成共沸物, 使分离提纯流程更加多样化。下面介绍国外比较典型的三种分离提纯流程。

① 先水洗后蒸馏流程 利用甲醇易溶于水的特性, 先用水萃取除去反应物料中未反应的甲醇, 再用蒸馏方法将产品 MTBE 和未反应的碳四分离, 在甲醇塔中将甲醇与水分离, 甲醇回收套用。

该流程简单, 但水洗时会溶解少量产品 MTBE, 且蒸馏获得的 MTBE 中含有少量水分, 需要进行干燥



处理。

② 甲醇与未反应的碳四先共沸蒸馏后水洗流程 未反应的甲醇与碳四的共沸物在共沸塔中与产品 MTBE 分离，共沸物在水洗塔中洗去甲醇，塔顶得到碳四，塔底的甲醇水溶液进入甲醇塔分离出甲醇，循环使用。

该流程的甲醇脱除率高，但当碳四量少于与甲醇形成共沸物的量时，会使产品 MTBE 的纯度降低。

③ 甲醇与碳四及 MTBE 先后共沸蒸馏流程 在共沸塔中，甲醇与碳四的共沸物从塔顶蒸出，经水洗、蒸馏，分出甲醇和碳四；甲醇与 MTBE 共沸物从塔底出来，在加压下进行共沸蒸馏，获得较纯的 MTBE。

该流程在回收甲醇中含有一定量的 MTBE。

### (3) 确定工艺流程

采用电子计算机对各种流程方案进行模拟计算，要求醇烯比合理，反应速率快，异丁烯转化率高，碳四中异丁烯含量低作为优化目标。模拟结果表明，采用二段醚化工艺（即在一段醚化反应到一定程度后将 MTBE 分离出来；然后，在二段反应器中，为使醚化反应比较完全，再分离出 MTBE 的方案）较为经济合理。其工艺流程见图 1-4。

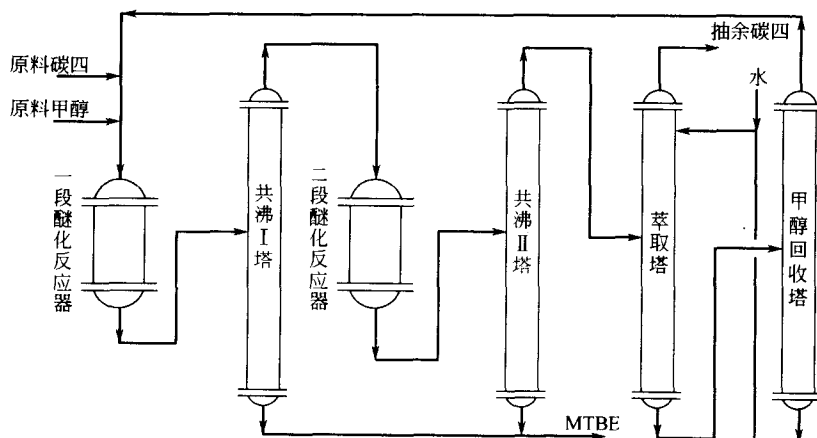


图 1-4 MTBE 的生产工艺流程

## 3. 催化剂确定

### (1) 催化剂筛选

据国外文献报道，合成 MTBE 的催化剂有大孔强酸性阳离子交换树脂、硫酸、阳离子交换的 X 型和 Y 型沸石，铜离子交换的高岭石和硅钨酸，含 Si、P 或 B 的杂多钨酸或杂多钼酸及它们的酸式盐。其中主要用大孔网状结构的苯乙烯-二乙烯苯聚合物磺酸树脂，主要牌号为 Amberlyst-15 (A-15) 及 Dowex-50 树脂。它们具有活性高，选择性好，耐温性能好，寿命长，不腐蚀设备等优点。

国产 S 型和 D 型强酸性阳离子交换树脂性能与国外树脂相近，也具有较好的活性、选择性和热稳定性。对多种国产强酸性阳离子交换树脂的催化性能进行详细研究，在反应温度 70℃、反应压力 1.5MPa、体积空速 5.0h<sup>-1</sup>、醇烯比（摩尔比）1.05 的条件下进行试验，其结果列于表 1-1。

表 1-1 国产树脂性能比较

树脂牌号	堆积密度 /g·mL <sup>-1</sup>	交换容量 /mol·g <sup>-1</sup>	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	异丁烯转化率 /%	MTBE 选择性 /%
S1	0.50	4.00	35.9	97.79	99.01
S2	0.57	4.20	—	95.71	99.05
S3	0.47	4.08	35.0	77.37	99.53
S4	0.47	4.37	—	96.18	99.69
S5	0.53	4.25	45.6	96.16	99.76