
化工过程计算

〔澳〕R.拉曼 编著



化学工业出版社

81.16
327

化工过程计算

〔澳〕 R.拉曼 编著

许锡恩 张福芝 王保国 吴诗华 译

许锡恩 审校

32.12.10

化学工业出版社

内 容 提 要

本书共分七章。第一章简介，第二章介绍气体和液体性质的估算，第三章为传质操作，第四章为管道中流体的流动，第五章传热，第六章化学反应工程，第七章为化工过程模拟。各章的末尾附有相应的程序。

本书以大量例题和程序介绍了化工过程中许多重要操作数学模型的建立方法，和在计算机上对这些模型求解常用的数值方法，内容充实，实用性强。

本书可供化工、石油、石油加工等工业开发、设计单位的科技人员使用，也可作为有关大专院校的教科书或教学参考书。

序 言

数字计算领域的最新进展，使一向为过程工程师们所熟知的计算方式发生了变革。随着复杂的稳态流程模拟软件包的应用，解决设计和模拟问题不再要求掌握程序语言和数值方法的全面知识。然而，在特殊的情况下，如某个程序不符合要求或者问题超出了软件范围时，就需要工程师来开发过程工程应用的特殊软件。这种需要随着微机在各部门和家庭中的普及而不断增长。而且，在用户手册中不可能象教科书那样详细介绍模型和算法。

撰写本书的主要目的是介绍编制算法和计算机程序的基本思想，这些算法和程序可用来求解广泛的过程工程模型方程。希望本书对有志于以应用数值方法和计算机技术来解决工厂操作和过程工程问题的工程师们有所裨益。

每章中模型是以从简到繁的方式进行讨论，并提供了大量的计算机程序，若将它们稍加修改即可适应不同的需要。如果必要的话，还可以很方便地应用于微型计算机。相信通过了解计算步骤，本书将有助于工程师提高其编写算法和程序的能力。

本书还可作为化学工程系本科生的参考书。书中的很多程序可用来解决物料与能量平衡、热力学、分离操作、反应工程和过程设计等问题。

纵观全书，相对于模型的公式化及相关的基本理论，我更注重于制定有效、可靠的算法以及数学模型的计算机解。为了解决实际问题，采用某些业已证明为有效的关联式和方法。全书采用SI单位以便与现行的单位相一致。书中还提供大量的例子以促进对过程计算的领悟和理解。编写程序采用了用途广泛的FORTRAN IV。尽管微机的应用日趋普遍，大型计算机仍是当今世界上许多地区的主要计算工具，而对于这些计算机FORTRAN IV是很适合的。

在写作过程中得到了许多人的大力协助。感谢V. Mohan博士，他作为本书的早期合作者，曾编写了部分子程序。尤其要感谢C. J. D. Fell教授，他提出了有关本书范围的建议并审阅了部分原稿。M. L. Brisk博士、R. Pitblado博士和S. H. Marskall先生也审阅了原稿的有关章节，R. F. Bunton先生在编辑方面经常予以帮助，C. J. T. Bush先生和W. H. Short先生提出了许多有益的意见，最后ICI Australia提供了计算机装置，O. W. O'Sullivan先生给予了全面的帮助以及M. Avakian小姐帮助打印底稿，作者也在此对他们致以衷心的感谢。

RAGHU RAMAN

目 录

序言

第一章 简介	1
1.1 发展史	1
1.2 过程工程师的任务	2
1.3 什么是数学模型	3
1.4 模拟	6
1.5 范围、结构和先决条件	8
1.6 数值方法	10
1.7 关于计算机程序的要求	10
参考文献	11
第二章 气体和液体性质的估算	13
符号	13
2.1 引言	14
2.2 气体的容量性质	15
2.2.1 纯气体	15
2.2.2 气体混合物	24
2.3 液体的容量性质	30
2.3.1 纯液体	30
2.3.2 液体混合物	32
2.4 气体和蒸气的逸度	33
2.4.1 纯气体	33
2.4.2 气体混合物	34
2.5 液体的逸度	37
2.6 焓的估算	39
2.6.1 气体及其混合物	40
2.6.2 纯液体及其混合物	41
2.7 蒸气压关系式	42

2.8	蒸发焓	44
2.9	相平衡	45
2.9.1	汽-液相平衡	45
2.9.2	二元参数的估算	51
2.9.3	K 值的估算	58
2.9.4	液-液平衡	66
	参考文献	69
	程序 P-2.1—P-2.9	72—95
第三章	传质操作	96
	符号	96
3.1	引言	99
3.2	蒸馏	99
3.2.1	简单的二元计算	99
3.2.2	多组分物系	114
3.2.3	闪蒸计算	115
3.2.4	多组分逐级计算	123
3.3	气体吸收	136
3.3.1	板式塔中的吸收和解吸	137
3.3.2	填料塔中的吸收	143
3.4	液体萃取	151
3.4.1	单级接触	151
3.4.2	多级计算	153
3.4.3	填料塔中的萃取	159
	参考文献	160
	程序 P-3.1—P-3.5	162
第四章	管道中流体的流动	198
	符号	198
4.1	引言	200
4.2	管道中牛顿流体的流动	201
4.2.1	不可压缩流体的流动	201
4.2.2	管径的计算	203
4.3	可压缩流体流动中的压降	206
4.4	管道中非牛顿流体的流动	209

4.4.1 Bingham塑性流体	209
4.4.2 幂定律流体	210
4.4.3 普遍化的雷诺准数	212
4.4.4 非牛顿流动的管径计算	213
4.5 管网计算	215
4.6 两相流系统	220
4.6.1 气-液流动	221
4.6.2 固-液流动	226
4.6.3 气-固流动	229
参考文献	236
程序 P-4.1—P-4.8	238—256
第五章 传热	257
· 符号	257
5.1 引言	260
5.2 无相变的壳管式换热器	263
5.2.1 管方传热系数	266
5.2.2 壳方传热系数	267
5.2.3 壳管式换热器的压降	271
5.3 冷凝器	279
5.3.1 单一的纯蒸气	280
5.3.2 过热蒸气	283
5.3.3 凝液的过冷	284
5.3.4 蒸气混合物	284
5.3.5 部分冷凝器	285
5.3.6 冷凝器的计算	287
5.3.7 沸腾冷剂	290
5.3.8 冷凝器的计算方法	290
5.4 再沸器	298
5.4.1 沸腾传热系数	299
5.4.2 立式热虹吸再沸器	300
5.4.3 立式再沸器的计算方法	303
5.5 用于工业炉	307
5.5.1 气体的发射率和吸收率	307

5.5.2	表面的发射率	309
5.5.3	换热面的计算	311
5.5.4	总能量平衡	318
5.5.5	热通量分布	319
参考文献		324
程序 P-5.1—P-5.4		326—327
第六章 化学反应工程		368
符号		368
6.1	引言	371
6.2	反应度	371
6.3	化学反应平衡	373
6.3.1	独立反应	373
6.3.2	化学平衡计算	376
6.4	速率数据分析	379
6.4.1	积分法	380
6.4.2	微分法	381
6.4.3	非基元反应	386
6.4.4	速率常数与温度的关系	387
6.5	理想反应器模型	387
6.5.1	理想间歇反应器	388
6.5.2	管式反应器	388
6.5.3	连续流动搅拌槽型反应器	389
6.5.4	半间歇反应器	390
6.6	化学反应器的非理想性	395
6.6.1	停留时间分布	395
6.6.2	寿命分布函数	395
6.6.3	RTD函数的实验测定	397
6.6.4	连续搅拌槽型反应器	398
6.6.5	管式反应器	405
6.7	用停留时间分布分析反应器性能	406
6.8	均相反应器中温度的影响	409
6.8.1	理想间歇反应器	410
6.8.2	理想连续搅拌槽型反应器	410

6.8.3 活塞流管式反应器	411
6.9 非均相系统	417
6.9.1 速率数据分析	417
6.9.2 固定床反应器	419
6.9.3 催化剂的失活	423
6.10 流化床反应器	429
6.10.1 两相模型	430
6.10.2 不均匀气泡	435
6.10.3 三相模型	435
参考文献	438
程序 P-6.1—P-6.10	440—469
第七章 化工过程模拟	470
7.1 引言	470
7.2 过程模拟技术	471
7.2.1 序贯模块法	471
7.2.2 联立模块法	473
7.2.3 联立方程法（面向方程法）	474
7.3 分隔和切断	474
7.3.1 大系统的分解	475
7.3.2 切断	477
7.4 流程模拟系统	485
7.4.1 模拟系统的结构	485
7.4.2 物理性质和热力学软件包	488
7.4.3 加速收敛的方法	492
7.5 发展趋势	494
参考文献	496
附录 数值方法	499
A.1 矩阵法	499
A.1.1 矩阵表示法和线性方程组的解	499
A.1.2 线性独立和矩阵的秩	502
A.1.3 一阶线性常微分方程组的应用	503
A.2 方程组的解	504
A.2.1 牛顿-拉夫森法	504

A.2.2	多变量牛顿-拉夫森法	505
A.2.3	Broyden法	506
A.2.4	加速收敛速率	508
A.3	多项式近似	508
A.3.1	最小二乘法	509
A.3.2	正交多项式	510
A.3.3	样条插值函数	512
A.3.4	数值微分	514
A.4	数值积分	514
A.4.1	梯形公式	515
A.4.2	Simpson公式	515
A.5	常微分方程组	516
A.5.1	一阶方程组	516
A.5.2	高阶方程	521
A.6	函数极值	522
A.6.1	一维问题	523
A.6.2	多维问题	526
A.7	计算误差	528
	参考文献	530
	子程序名称索引	531
	主题索引	533

第一章 简 介

1.1 发 展 史

化学工程发展的早期阶段，作为一个学科来说在很大程度上是经验的。在许多过程操作中，过程变量的相互作用以及它们对系统性能的影响是不可能完全弄懂的。因而，所用的方法是对变量在较大的范围内进行大量实验，用统计方法和因次分析来关联数据，这样得到的经验方程式可被用来进行过程系统的设计和分析。

作为化学工程科学发展的另一侧面，近廿年来，过程工程师已大量使用计算机的功能，最初开发的过程工程程序能自动进行使原来用经验关系式的像精馏、传热这样的普通单元操作的典型教科书设计方法发生了改变。但常常希望从机理的观点来对过程系统进行说明，它涉及到复杂的数学分析。为把这些模型变成计算机程序需很好的技艺和许多时间，且曾将它用于需要详细分析的特殊问题中。但对于许多工程师来说，这些程序仍属于“黑箱”形的，且手算一直被保持到六十年代末。早期生产的计算机不能被用来求解一些较大而复杂的问题，这主要是由于有限的贮存和缓慢的速度。在某些情况下，为减少问题的复杂性，不得不提出大量的简化假定，这样会使被说明的系统特性失真。

在七十年代，有了能解决复杂问题的大型高速的数字计算机，许多计算机程序的可用性能和范围明显增大，化学工程作为一门科学的发展进程得到加速。大范围内用试验得到的数学模型，只需要有限量的实验来予以支持。在七十年代初出现了像 PACER, Monsanto公司的FLOWTRAN, Kellogg公司的Flexible Flowsheet和ICI公司的FLOWPACK等全流程模拟程序包，这些程序允许工程师在计算机上对复杂的流程建立模型，并模拟过程的不同阶段许多单元操作之间的相互影响。对一个过程的一连串单元逐个进行设

计的传统概念为新一代计算机辅助设计技术铺平了道路，这时可用流程模拟技术将过程当成整体来进行设计，这种设计方法现在实际上已为所有主要的设计部门所采用，大学也使用它们作为教学环节。

对于大学中工程系的学生和工业上的过程工程师已更多地强调两个方面，即弄清过程的物理-化学原理和过程的建模。但是用流程模拟方法的计算机辅助设计的发展还没有完全取代早期提出的对逐个单元操作进行计算的方法。有实践经验的工程师还注意到，在某种程度上工厂性能的优化和少数工厂的改进设计在很大程度上仍然以操作经验为背景。

在化学工程科学的分析方法和化学工程技艺的经验之间已经需要有巧妙的权衡，且技艺经验是不可忽视的，因为它是以工厂多年的操作为基础的。这已受到工业界的承认，且许多进行过程开发的工程师正起着这种作用。科学和技艺的熟练结合将对过程工业的技术问题得出经济的、定量的和科学解的基本方法。这里，计算机辅助设计，过程的建模和模拟将变成过程工程师的必要工具。

1.2 过程工程师的任务

过程工程师面前的任务是多重的，这取决于它所从事的领域。不管是过程设计、过程研究和开发、系统工程、计划、规划工程或工厂操作和控制，都逐渐要求过程工程师具有建模和模拟的能力。

过程设计的基本步骤是合成、分析和最优化。这第二和第三步不仅对设计是需要的，同样对工厂有效地操作也是需要的。分析包括热量和质量平衡计算，尺寸计算和检验以及经济估算。节能要求的增长对产生高能效的过程和使现有的工厂更经济 and 更节能地操作提出了新的挑战。

系统工程要求将一个系统分解为可被进行分析的子系统。来考察对总目标有贡献的子系统的作用，产生达到这目标的另一些方法以及估计他们的技术经济可行性。计划除了普通的过程工程外还涉及到用运筹学的技术。所有这些都需要运用计算机和需要较深的

计算技术知识。

关于计算机在化学工程中应用的文献是大量的，近年来已出现许多介绍建立数学模型概念的书籍^[1-6]，除了少数以外几乎所有的这些书籍都强调构成数学模型，而计算方面的问题则很少引起注意。涉及过程计算的工作只限制在像分离过程和化学反应工程^[3,7-9]等这样的专门的分支中。过程工程师常发现他们处于查找数学公式的困难处境中。另外的困难是对给定的问题识别最适宜的算法和选一个还没有的方法来开发计算模块。

近年来，对许多特定的单元操作已开发了许多程序，Chen和Evans^[10]以及Petersen等^[11]已汇集了大量的图书资料。此外还有完成工厂物料和能量衡算的流程模拟程序包^[12]。尽管有了所有这些计算机的帮助，但仍然存在某些困难。即工作在某些较小部门中的工程师不能很容易的使用许多程序包，程序包中不含有对特定情况需要的专用程序。此外随系统程序的能力和作用的增强，出现了文件化和训练使用者问题。软件包太一般和多种多样（尽管是模块化的），致使对一个相当简单的问题，都需要大量的输入数据。但这些困难不是不可克服的。

过程工程师的最重要的要求之一是不仅能使用程序库，而且能开发他们自己的程序，这种程序可以独立运用，也可以补充已有的程序库并利用库中的某些程序。换句话说，工程师需要知道如何开发工作模块，这也要求他们懂得并对在使用库程序中出现的错误信息有所反应。

本书部分满足上述的要求，所有的设计和性能计算的基础是根据完整的数学模型确立适当的算法，对简单的问题用袖珍的计算器求解，而对复杂的问题用计算机求解。一个普通的模型适当地使用有关的经验信息，而一个好的模型包含了被模型化的子系统的可工作理论。

1.3 什么是数学模型

数学模型是一组方程式，它说明了被研究系统或子系统的某一

方面性能。最常用的方程是质量、能量和动量守恒关系。这方程可以是一组简单的代数方程，或是一个微分方程组。在更复杂的模型中，可能涉及偏微分方程组。模型还包含参数，在不同的情况下研究系统的性能时，这些参数可能是变化的。

我们已经使用了子系统、数学模型、变量和参数这些术语，但并没有解释它们的含意。现用以下的例子来说明这些术语的概念。

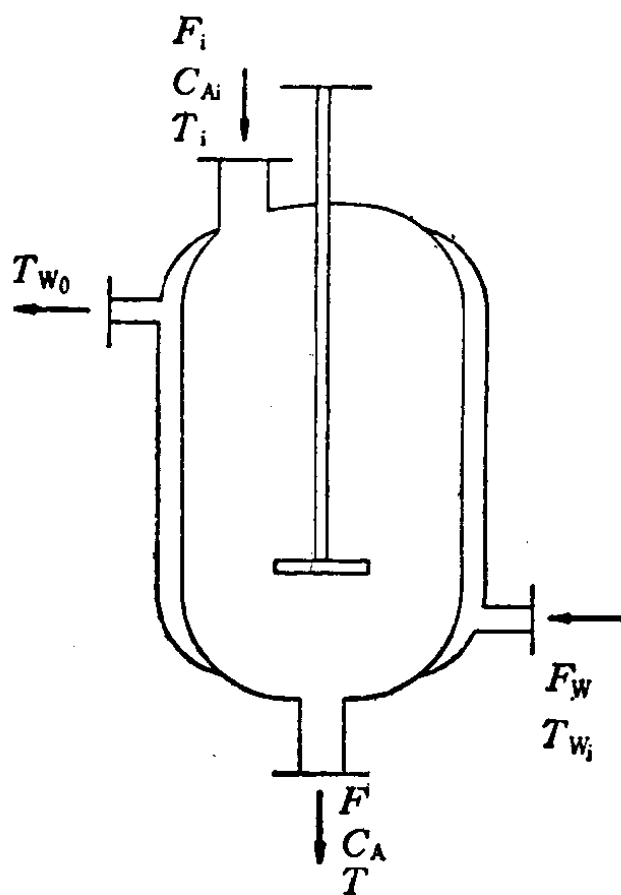
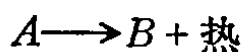


图 1.1 连续搅拌槽反应器

图1.1是一个连续搅拌槽反应器的示意图。反应物A在温度 T_i ，浓度 C_{Ai} 下以体积流率 F_i 进入反应器，被反应物所占的反应器体积是 V 。反应是放热的。



假定这是一个非线性不可逆反应，单位体积反应器中A的消失速率可用下式表示

$$-r_A = kC_A^n \quad (1.1)$$

式中 k 为反应速度常数， n 是反应级数，速度常数与温度的关系可用阿雷尼乌斯 (Arrhenioas) 方程表示

$$k = A_0 \exp(-E/RT) \quad (1.2)$$

此反应器是完全混合的，产品流在反应温度 T 浓度 C_A 下以体积流率 F 离开反应器，假定密度(ρ)和热容(C_p)恒定。用通过反应器夹套的循环冷却水除去反应热($-\Delta H_r$)，冷却水体积流率为 F_w ，进、出口温度分别为 T_{wi} 和 T_{wo} ，夹套体积是 V_j ，传热面积是 A_h ，总传热系数是 U 。

具有进料和产品流的反应器以及冷却系统构成一个子系统。进

料的预处理和产品的提纯作为一个较大系统的另外两个子系统。

若写出进料与产品流的所有性质之间的关系和通过夹套的传热方程式，则可导出此子系统的数学模型。给定进料条件，反应器大小、冷却系统的性质和反应动力学，则可完全地确定产品流随时间的变化。这守恒方程是
反应器总质量衡算式

$$\frac{dV}{dt} = F_i - F \quad (1.3)$$

组分 A 的质量衡算式

$$\frac{d}{dt} (VC_A) = F_i C_{Ai} - FC_A - VA_o \exp(-E/RT) C_A^n \quad (1.4)$$

反应器能量衡算式

$$\rho C_p \frac{d}{dt} (VT) = \rho C_p (F_i T_i - FT) + VA_o \exp(-E/RT) C_A^n (-\Delta H_r) \quad (1.5)$$

夹套的能量衡算式

$$\rho_w C_{pw} V_J \frac{dT_J}{dt} = \rho_w C_{pw} (T_{wi} - T_{wo}) + UA_h (T - T_J) \quad (1.6)$$

式中 T_J 为瞬时平均夹套温度。这一阶常微分方程组，式 (1.3) — (1.6) 构成了反应器子系统的数学模型。若反应器在稳态下操作，时间导数项为零，则数学模型简化为一个代数方程组。

在反应器的非稳态模型中时间 t 称为独立变量。而因变量是反应器体积 V 、反应器内浓度 C_A 、反应温度 T 和夹套温度 T_J 。出口产品流率 F 是另外的一个未知量。

为了解此数学模型，数学方程式的数目与未知量的数目应相等。在上述例中，共有五个未知量 (V , C_A , T , T_J 和 F)，但仅有四个方程式。若反应器有控制器来控制体积，则可对控制器写出另一个方程。若没有控制器，反应器体积可当成常数处理，则未知量减少为四个。

所有不是变量的量称为模型的参数。通常，参数是像密度、蒸汽压、热容或反应速度常数这样的物理常数。上述模型中的参数是 $n, A_o, E, R, \rho, C_p, (-\Delta H_r), U, A_h, F_w, C_{pw}, V_j, \rho_w$ 和 T_{wi} 。在解此模型之前，参数必须已知。

构成数学模型的基本步骤是：

(1) 系统要有一个尽可能好的物理和机理的描述。若系统较大，则将它分解为几个具有适当联接的子系统；

(2) 规定所需的复杂程度。这取决于数据的有效性，所需的准确性，是否有适当的库程序可用以及像计算设备，编程序的人力这样的限制条件等；

(3) 写出系统的自变量和因变量；

(4) 写出与自变量和因变量有关的守恒方程；

(5) 写出系统对变量和参数的约束。

现在已有了系统的数学模型。为了解此模型，必须规定自变量的初值条件和边界条件，以及模型参数值。

上面只对一个很简单的子系统选择了模型，但足以用它说明了概念。在许多情况下，模型可变得非常复杂，故有时需要用简化假定。

1.4 模 拟

模拟可定义为用数学模型去产生对系统状态的描述。模拟的主要优点是它可对真实系统的特性提供很好的考察，而这种考察是很难只通过经验和直觉得到的，特别是对若干变量相互作用的复杂系统。因为数学模型反映了参数变化或调整时真实过程的变化情况，故模拟可在不对正在操作的过程工厂进行实际实验的情况下提供对真实过程理解的方便、便宜和安全的方法。某些参数，像反应速度常数等，它们不能在真实过程中进行测定，则可通过模拟来计算。Franks^[1]和Stephenson^[13]对模拟进行了很好的介绍。

模拟计算的方法稍微与设计方法不同。设计是对一定的任务来说，包括确定像换热器、精馏塔这些设备的尺寸，可能有许多种设