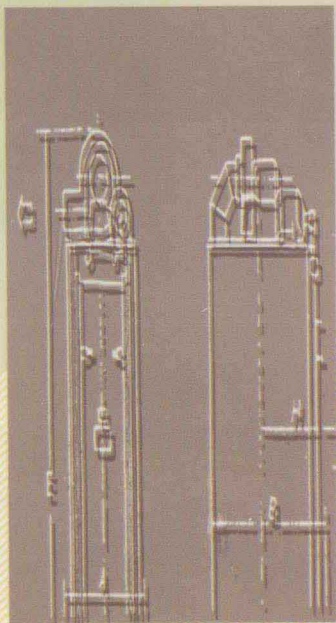


精细化工计算

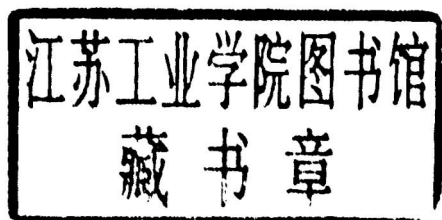
夏为龙 编著



● 云南大学出版社

精细化化工计算

◎ 夏为龙 编著



云南大学出版社

2000年12月·昆明

责任编辑:周永坤

封面设计:张严翔

责任校对:朱光辉

责任印制:张继荣

精细化工计算

夏为龙 编著

云南大学出版社出版发行

(云南大学校内)

昆明银河印刷厂印装

开本:850mm×1168mm 1/32 印张:9 字数:242200字

2000年12月第一版 2000年12月第一次印刷

ISBN 7-81068-216-4/TQ·3

定价:18.00元

前 言

精细化工技术密集，产品附加值高，经济效益好，我国与世界各国一样，不断提高化学工业内部精细化工所占的比例。云南抓住西部大开发的机遇，建设绿色经济强省，把生物化工、医药、磷精细化学品等精细化工作为新兴支柱产业。

为适应精细化工迅速发展的需要，针对精细化工多品种、小批量、间歇操作等主要特点，本书主要讨论精细化工生产和设计中的工艺计算问题。全书分为五章：第一章绪论，论述精细化工的含义、特点及发展前景等；第二章介绍化工工艺计算的基础知识，如与工艺计算有关的热力学数据计算方法、化工生产中的一些技术指标等；第三章、第四章介绍精细化工工艺计算的核心内容——物料衡算及热量衡算，详细讨论了物理过程、化学反应过程、稳态与非稳态过程的衡算步骤和方法；第五章讨论精细化工反应器的工艺计算，介绍了釜式、管式、塔式等八种反应器的工艺计算方法。

工艺计算实用性、技巧性较强，为帮助读者更好地掌握工艺计算的方法，本书除列举大量例题外，还附有内容丰富的习题和资料。

本书在编写出版过程中，得到王亚明教授和李占铭高级工程师的大力支持和帮助，在此谨表诚挚的谢意！

限于作者水平有限和时间仓促，书中缺点、错误在所难免，恳请各位读者批评指正。

编 者
2000 年 3 月

目 录

前 言	(1)
第一章 绪 论	(1)
1.1 精细化工的含义和范畴	(1)
1.2 精细化工的特点	(2)
1.2.1 小批量、多品种	(2)
1.2.2 技术密集	(3)
1.2.3 特定功能和专一性	(4)
1.2.4 大量采用复配技术	(4)
1.2.5 经济效益高	(5)
1.2.6 商品性强	(5)
1.3 精细化工的发展前景	(6)
1.4 本书讨论的内容范围	(8)
第二章 精细化工工艺计算基础	(9)
2.1 概述	(9)
2.1.1 计量单位	(9)
2.1.2 过程参数	(13)
2.2 物性数据	(19)
2.2.1 热容	(19)
2.2.2 汽化热	(27)
2.2.3 熔融热	(28)
2.2.4 溶解热	(28)

2.2.5	生成热	(28)
2.2.6	燃烧热	(31)
2.3	化学计量学数据	(36)
2.3.1	反应物的摩尔比	(36)
2.3.2	限制反应物和过量反应物	(37)
2.3.3	过量百分数	(37)
2.3.4	转化率 (以 x 表示)	(38)
2.3.5	选择性 (以 s 表示)	(38)
2.3.6	理论收率 (以 y 表示)	(39)
2.3.7	重量收率 (以 $y_{\text{重}}$ 表示)	(40)
2.3.8	原料消耗定额	(40)
2.3.9	单程转化率和总转化率	(41)
习 题		(42)

第三章	物料衡算	(45)
3.1	物料衡算的目的和意义	(45)
3.2	物料衡算的方法步骤	(46)
3.2.1	收集数据	(46)
3.2.2	确定计算范围, 画出流程示意图	(47)
3.2.3	选取计算基准	(47)
3.2.4	建立物料衡算方程式	(49)
3.2.5	物料平衡计算和结果整理	(51)
3.3	无化学反应过程的物料衡算	(52)
3.3.1	无相变无化学反应的稳态过程	(52)
3.3.2	无相变无化学反应的非稳态过程	(54)
3.3.3	无化学反应有相变的过程	(58)
3.4	简单反应过程的物料衡算	(61)
3.4.1	直接求算法	(61)
3.4.2	包括几个反应的物料衡算	(64)

3.4.3 以结点作衡算	(70)
3.4.4 利用联系物作衡算	(72)
3.5 循环反应过程的物料衡算	(78)
3.6 间歇反应过程的物料衡算	(89)
3.7 复杂过程的物料衡算	(100)
习 题	(105)
 第四章 热量衡算	 (117)
4.1 热量衡算方程式	(117)
4.2 热量衡算式中各项的计算	(118)
4.2.1 $Q_{\text{入}}$ 与 $Q_{\text{出}}$ 的计算	(118)
4.2.2 $Q_{\text{耗}}$ 的计算	(119)
4.2.3 $Q_{\text{损}}$ 的计算	(119)
4.2.4 过程热效应 $Q_{\text{效}}$ 的计算	(120)
4.3 标准化学反应热的计算	(121)
4.3.1 由标准生成热 q_f° 计算 q_r°	(121)
4.3.2 由标准燃烧热 q_c° 计算 q_r°	(122)
4.3.3 q_f° 与 q_c° 之间的换算	(123)
4.4 物理过程热效应的计算	(130)
4.4.1 溶解热应用于计算浓度变化热	(130)
4.4.2 用无限稀释热计算浓度变化热	(136)
4.5 热量衡算的步骤和实例	(137)
4.5.1 热量衡算的步骤	(137)
4.5.2 物理变化过程热量衡算实例	(138)
4.5.3 气相连续反应过程热量衡算的实例	(144)
4.4.4 气液相连续反应过程的热量衡算	(148)
4.5.5 间歇过程的热量衡算	(158)
习 题	(166)

第五章 精细化工反应器的工艺计算	(177)
5.1 概述	(177)
5.1.1 精细化工反应特点及其对反应器的要求	(177)
5.1.2 反应器分类及操作方式	(178)
5.1.3 反应器设计计算的几个问题	(183)
5.2 间歇操作搅拌反应锅的工艺计算	(186)
5.2.1 间歇反应器容积和数量求算	(186)
5.2.2 间歇操作反应器的动力学计算法	(191)
5.2.3 多工序反应器间的平衡	(197)
5.2.4 等温间歇操作反应器的放热规律	(200)
5.3 理想混合连续搅拌锅式反应器	(202)
5.3.1 单个连续搅拌反应锅	(203)
5.3.2 多个串联连续搅拌反应锅	(208)
5.4 理想混合半分批操作反应器	(212)
5.5 理想排挤管式反应器	(215)
5.5.1 等温等容管式反应器计算	(216)
5.5.2 非等温管式反应器计算	(220)
5.5.3 气相变容管式反应器	(225)
5.6 塔式反应器	(227)
5.7 鼓泡床反应器	(235)
5.8 列管式反应器	(237)
5.9 流化床反应器	(239)
习 题	(246)
附录一 国际原子量表	(250)
附录二	(253)
附录三 常压下某些单质和化合物的真实摩尔热容	(263)

附录四	常压下某些气体在 25 ~ 1300℃ 之间的平均摩尔 热容	(265)
附录五	某些单质和化合物的物理性质数据	(266)
附录六	常压下某些气体的焓值	(269)
附录七	常压下某些气体的统一基准焓	(270)
附录八	饱和水与饱和水蒸气表 (按温度排列)	(272)
参考文献		(277)

第一章 绪 论

1.1 精细化工的含义和范畴

化工产品种类繁多，通常要进行分类。不同国家或不同部门，分类方法不尽相同。目前国内较为一致的分类法是按产品的性质及加工过程比较相似的特点来进行的。这样，将化肥、硫酸、制碱、无机盐、燃料化工、石油化工及有机原料工业、橡胶、合成纤维、合成树脂和塑料等 9 种划归基础化学工业。其特点是对资源和能源的依赖程度较高，生产规模较大，多数产品可作为其它行业的原材料。因此，基础化学工业属于生产生产资料的重化学工业。另外，将农药、染料、涂料和颜料、医药、感光材料和磁性记录材料、化学试剂和高纯物、食品和饲料添加剂、粘合剂、催化剂和各种助剂、原料药和日用化学品、功能高分子材料等 11 类行业统称为精细化学工业。精细化工产品，一般都是批量小、纯度或质量要求高、品种多、用途专、利润高的产品，通称精细化学品。凡是生产精细化学品的工业都可称为精细化学工业，简称精细化工。

上面所列仅是精细化工中几种大的行业，实际上，精细化学品品种繁浩，且不断更新发展。例如助剂就有不同用途的成百上千种产品：印染助剂（柔软剂、匀染剂、分散剂、抗静电剂、纤维用阻燃剂）、塑料助剂（增塑剂、稳定剂、发泡剂、阻燃剂）、橡胶助剂（促进剂、防老剂、塑解剂、再生胶活化剂）、水处理剂（水质稳定剂、缓蚀剂、软水剂、杀菌灭藻剂、絮凝剂等）、皮革助剂（合成鞣剂、涂饰剂、加脂剂、光亮剂、软皮油）。其它还有用于机械、冶金、油田、混凝土、纸张、高分子聚合等方面的添加剂，以及吸

附剂、表面活性剂等众多产品。也有人按精细化学品的化学组成，将粗细化工又分为精细有机化工和精细无机化工。

1.2 精细化工的特点

与基础化学工业相比，精细化工具有以下几方面鲜明的特点。

1.2.1 小批量、多品种

精细化学品用量一般不大，如药物的个人用量都以毫克计，食品添加剂中的香精、香料用量约为 1mg/kg 。定量分析用的指示剂，在滴定时其浓度仅为千分之几、万分之几甚至更低。一个精细化工产品的年产量可从几十千克到几吨。当然也有个别例外的，如十二烷基苯磺酸钠，作为家用洗涤剂的主要成分，年产量在十万吨以上。

多品种与小批量有关，是为了满足应用对象对性能的多种需要。如染料需要各种颜色，每种染料又有不同的性能以适应不同的工艺。据《染料索引》(Colour Index, 1976 年版)介绍，不同化学结构的染料品种达 5232 个。又如食品添加剂可分为食用色素、食用香料、甜味剂、营养强化剂、防腐抗氧保鲜剂、乳化增稠品质改良剂及发酵制品等 7 大类，约 1000 个品种。

小批量、多品种的特点决定了精细化工产品的生产以间歇式为主，批量生产，少量多次。按反应单元来设计和选择设备，广泛使用搪玻璃或不锈钢反应釜。并逐渐向多功能生产装置发展。出现了所谓柔性生产系统 (FMS)，即在一套装备里，生产同类多个品种的产品。如日本旭工程 (株) 1993 制造出 “AIBOS 8000 型移动釜式多用途间歇生产系统”，一套装备有可能生产近百个品种。很多厂家还发展了一机多能的设备，在一台设备中，可以进行多个单元操作。德国 BASF 公司用 50 套装备，生产 3000 多个品种。

1.2.2 技术密集

精细化学品市场竞争激烈，产品更新换代快，市场寿命短，技术专利性强。因此，研究和开发的投资较高。一般精细化学品的研究开发费用为销售额的 6% ~ 7%，医药的开发费用可达销售额的 14%，研究开发的周期也较长。目前，开发一种新药约需 5 ~ 10 年。精细化学品的开发成功率很低。如染料的专利开发中，通常成功率仅为 0.1% ~ 0.2%。精细化工产品从确定目标到成熟产品，涉及到各种化学的、物理的、生物的、工程的、管理的各方面的问题。一个定型产品往往从几十个甚至上百个配方中筛选出来，而且绝大多数是通过复配而得到的。一个产品的开发要经过大量的文献检索、小试对比、中试放大、结构表征与性能检测，不断的工艺调整、环保监控等工作才得以成功。

技术密集还表现在生产过程长、单元反应多、原料复杂、中间过程控制要求严格等各个方面。例如感光材料中的成色剂，合成单元反应多达十几步。总收率有时会低于 20%。由于反应步骤多，对反应产物的分离提纯也常会成为精细化学品生产中的关键。为此，常使用各种近代仪器测试，如薄层色谱（TLC）、气相色谱（GC）以及高压液相色谱（HPLC）等。生产控制中广泛使用电子计算机。

技术密集的又一表现是情报密集、信息快。精细化工产品附加值高，有很强的保密性。一种产品在生产中应用并取得很好的效果后，立即会受到各方面的重视，很快会占领市场，同时也会引起激烈的竞争。各种相同或相似的及改性的产品不久也会出现。用户对精细化工产品的要求不同，必须进行结构调整或更新配方，产品不断更新换代，不断寻找新的用途。一个产品的老化通常只有几年的时间。为此，各国不得不重视各种精细化工产品的研究开发工作，特别是利用新型计算机信息处理技术实现分子设计和配方筛选，并对各种信息加以储存、分类和分析。

1.2.3 特定功能和专一性

专用化学品应用的范围是狭窄的，功能是特定的。例如加脂剂就是为了给皮革加入各种油脂，使革身柔软，手感油润；施胶剂就是使纸张获得抗拒流体（主要指水）的性质。因此，其特定的功能完全取决于应用要求。随着生产水平和生活水平的提高，这些要求也在发生改变。

专一性则是指应用于专门目的。例如，吗叮啉是一种胃动力药，地奥心血康专门治疗心血管疾病；只有食用香料才能用于食品赋香，其它香精则禁用于食品。

特定功能和专一性也是相对而言的，在专门性质得到保证的前提下，可以通过改性赋予精细化工产品多功能性。

1.2.4 大量采用复配技术

为了满足专门用途的需要，许多由化学合成的产品，除了要求加工成多种剂型（粉剂、粒剂、可湿剂、乳剂、液剂等）以外，常常必须加入多种其它试剂进行复配。由于应用对象的特殊性，很难采用单一的化合物来满足要求，于是配方的研究便成为决定性的因素。例如，在合成纤维纺织用的油剂中，除润滑油以外，还必须加入表面活性剂、抗静电剂等多种其它助剂，而且还要根据高速纺或低速纺等不同的应用要求，采取不同的配方。有时配方会涉及 10 多种组分。又如化妆品，常用的脂肪醇不过很少的几种，而由其复配衍生出来的商品则五花八门，难以作确切的统计。

因此，经过剂型加工和复配技术所制成的商品数目，往往远远超过由合成得到的单一产品数目。采用复配技术所推出的商品，具有增效、改性和扩大应用范围等功能，其性能往往超过单一结构的产品。所以，掌握复配技术是使精细化工产品具备市场竞争能力的一个极为重要的方面。但这也是目前我国精细化工发展的一个薄弱环节，必须给予足够的重视。

1.2.5 经济效益高

精细化学品一般产量都较小，装置规模也较小。与连续化大生产装置相比，具有投资小、见效快的特点。也就是说，其投资效率高。投资效率（%）=（附加价值/固定资产）×100%。其中，附加价值是指在产品的产值中扣去原材料费、税金、设备和厂房的折旧费后，剩余部分的价值。这部分价值是指当产品从原材料开始，经过加工成产品的过程中实际增加的价值。它包括利润、工人劳动、动力消耗以及技术开发等费用。附加价值不等于利润。附加价值高可以反映出产品加工中所需的劳动、技术利用情况以及利润高低等。精细化工产品的附加价值在化学工业中是最高的，而精细化工的各行业中，医药的附加价值又最高。由于附加价值高和固定资产投资小，所以精细化工的投资效率相当高。精细化工产品的生产设备仅为石油化工平均指数的 0.3~0.5，为化肥工业的 0.2~0.5。一般投产 5 年即可收回全部投资。

如果单纯从利润的观点看，精细化工产品的利润是较高的。国际上评价利润率高低的标准为：销售利润率低于 15% 的为低利润率，15%~20% 为中利润率，高于 20% 为高利润率。根据世界 100 家大型化工公司 1977 年~1980 年的统计资料，销售利润在 15% 以上的有 60 家，它们均生产精细化工产品。当然，利润高的原因在很大程度上来自技术垄断，而产品质量能否达到要求也十分重要。

1.2.6 商品性强

作为直接应用的精细化工产品，其商品特点也十分显著。主要表现在技术保密性强、专利垄断性强、适应市场需求变化能力强和配套的应用技术服务等方面。

由于精细化工产品技术性强，开发费用高，更新换代快，又广泛采用复配技术，为保护生产者长远利益，延长产品的市场寿命，就必须对生产技术和配方绝对保密，并采取专利垄断。

为了适应激烈的市场竞争，精细化工产品的生产必须不断更新换代以满足市场的需求。例如，金属清洗剂清洗机械加工零件上的油污时，为提高劳动生产率，由浸洗改为自动快速（数秒）喷洗。这就要求金属清洗剂除油快、低泡（以免溢出池外），促使厂家改进配方；以后用户又要求降低操作温度（由 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 降到 $\sim 40^{\circ}\text{C}$ ），以改善夏季劳动条件和便于下步磷化常温操作，因而厂家必须再研究改进配方；以后用户又再进一步提出要求除油时同时除锈，厂家为此又继续研究更新配方。因为除油常在碱性条件下进行，而除锈则在酸性条件下进行。当然，用户还可能提出除油除锈磷化一次完成的要求。

精细化学品的生产厂家和用户关系更加密切。厂家需要按用户的要求进行应用服务，教会用户使用方法，除用量、配伍之外，还可能有加料顺序和 safety 注意事项等。良好的售后服务，将大大提高产品的市场竞争能力。

1.3 精细化工的发展前景

精细化工的产生和发展与人类的生活和生产活动密切相关。早在 19 世纪初，就已出现医药、染料、香料、油漆等精细化学品。19 世纪 60 年代，日本首先在化学工业中把精细化工另立门类。70 年代，由于能源危机的冲击，市场需求及精细化学品附加价值带来的高经济效益，发展精细化工已成为多数工业发达国家的战略目标。近十几年来，随着生产和科技的迅速发展，以及人们物质文化水平的不断提高，加速发展精细化工已成为世界各国共同的趋势。据报道，1985 年日本精细化工产值占化学工业总产值的 58%，德国占 53%，美国占 55%。预计到本世纪末，这些发达国家的化学工业精细化率（精细化率 $\% = \text{精细化工总产值} / \text{化工总产值} \times 100\%$ ）将可能超过 60%。

我国精细化工在化学工业中所占的比重也在不断增长。1980

年为 26% ~ 27%；1985 年已上升到 30% ~ 31%。近年来，我国的医药、农药、染料、涂料、表面活性剂、功能高分子材料、各类助剂、粘合剂等行业都相应制订了发展规划。从事精细化学品的研究、生产和应用的单位日益增多。初步预计，到 2000 年，全国化工总产值中，精细化工的比重将超过 40%，接近工业发达国家 80 年代的水平。

精细化工是当代高科技领域中不可缺少的重要组成部分。精细化工与有关的新科技领域，包括各类新材料、新能源、电子信息技术、生物技术、航空航天技术和海洋开发技术等密切相关。例如，生物技术正使化工领域逐渐进行战略转移。用丙烯腈水合酶生产丙烯酰胺可在常温常压下进行，转化率达 100%，节省了投资和能耗。有人估计，由于生物法选择性高，反应条件温和，效益好，到本世纪末，将有 30% 的化工产品由生物技术的方法来生产。对信息技术来讲，可以说精细化工是微电子技术的基础。制造集成电路块时，为了达到亚微米级精度，要运用各种化学化工技术：制板、晶体生长、晶体取向附生、扩散、蚀刻等，同时还要为之提供超纯试剂、超纯气体、光刻胶等精细化学品。光刻胶的世界年销量预计 2000 年将达到 5.3 亿美元。宇航工业制造的运载火箭、人造卫星、航天飞机等大量采用蜂窝结构、泡沫塑料、玻璃钢、高强高模的复合材料和密封材料，这些材料的制备和连接，需要精细化工提供适应超高温、超低温的特殊粘合剂。新材料技术的开发更离不开精细化学品。其中主要包括高分子功能材料、复合材料、精细陶瓷、化合物半导体、非晶体材料、超导材料、超微细粒子、记忆合金和贮氢合金等。

总之，精细化工的发展前景是无限广阔的。在高新科技迅猛发展的时代，在即将到来的 21 世纪，精细化工应该而且必须站到高新技术的前沿。由于技术上的创新与产品的不断更新在精细化工产品开发中起着关键作用，发展精细化工的一个重要前提是加强专业技术人材的培养。应该强调的是，在当今世界高新技术革命浪潮

中，跨行业、跨学科的精细化工产品将会越来越多，其商品性将会越来越强。对一个从事精细化工的技术工作者来说，不仅要求在技术上具有较宽（指跨学科）的开发范围，同时在上应用上也必需具有跨行业的产品知识。精细化工专业技术人员应具有的特点是：

1. 专业基础理论扎实，专业知识面宽，善于生产实践和科研实验——理论联系实际的能力强。

2. 勇于探索，不断提高——创新能力强。

3. 思维敏捷，适应变化——随机应变能力强。

精细化工是个高技术产业，对科技人员需求量很大。美国化学工业中的专家比例很高，在所有加工工业中，仅次于仪器仪表和电子电力工业，占第三位。据美国劳动统计局估计，1982年～1995年间化学工程师的人数将增长43%。

精细化工前景广阔，任务艰巨。一切立志献身于我国精细化工建设事业的专业技术人员，必将大有用武之地。

1.4 本书讨论的内容范围

精细化工工艺计算与一般化工计算有许多共同之处。其计算内容都包括有关物料的物化数据计算，设备、工段或整套装置的物料平衡及热量衡算，主要设备的工艺计算等。但由于精细化工多品种、小批量的特点，决定了它的生产方式以间歇操作为主，与连续化大生产相比，其工艺计算又有不同的特点。例如，在进行物料衡算时，连续生产以单位时间为基准，而间歇生产则以批次为基准。并且，在每批物料量相同的情况下，还要在设备台数和单台设备的生产能力之间加以综合考虑，以确定最佳操作方案。

本书讨论的范围，除在物料衡算、热量衡算等一般化工工艺计算的基础上突出精细化工的特点外，增加了精细化工反应器工艺计算的内容。这将有助于从事精细化工生产、科研、设计和教学的人员全面掌握精细化工工艺计算的内容和方法。