

高等学校“十三五”规划教材

HUAGONG JIENENG  
YUANLI YU JISHU

# 化工节能原理与技术

(第二版)

雷志刚 代成娜 编著



化学工业出版社

非  
外  
借

高等学校“十三五”规划教材

HUAGONG JIENENG  
YUANLI YU JISHU

# 化工节能原理与技术

(第二版)

雷志刚 代成娜 编著

常州大学图书馆  
藏书章



化学工业出版社

·北京·

《化工节能原理与技术》(第二版)重点介绍化工节能的热力学基本原理、新技术(包括夹点技术、热偶精馏、热泵精馏、共沸精馏、萃取精馏、反应精馏及离子液体分离过程强化技术等)、新设备(主要包括新型塔板、新型填料及整体式结构化催化剂技术等)和新理论(各种体系的预测型分子热力学理论)。

本书编写的原则是:从多角度解答例题,加深对基础知识的理解和应用,并以实例的形式介绍 Pro II、Aspen 和 CFD 等化工模拟软件在化工中的应用;对有些陈旧的节能技术尽量少介绍或不介绍;重视对基本概念的理解,避免冗长的数学计算和推导。本书在内容上注重引入化工节能技术方面最新的研究成果,尽量开拓读者视野,期望对读者的科学研究工作有所帮助。

《化工节能原理与技术》(第二版)可作为化工类、环境类专业本科生和研究生教材,也可供化工领域研究人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

化工节能原理与技术/雷志刚,代成娜编著.—2版.—北京:  
化学工业出版社,2019.8  
高等学校“十三五”规划教材  
ISBN 978-7-122-34596-7

I. ①化… II. ①雷…②代… III. ①化学工业-节能-高等  
学校-教材 IV. ①TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 104603 号

---

责任编辑:唐旭华 王淑燕  
责任校对:边涛

装帧设计:张辉

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印装:高教社(天津)印务有限公司  
787mm×1092mm 1/16 印张11¼ 字数300千字 2019年9月北京第2版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

化学工业一直是国民经济的用能大户，能耗大约占全国能源消耗总量的 10%。近年来国家各项战略发展规划积极倡导化学工业向能源资源节约型和环境友好型生产模式转变，以减少对化石资源的依存度和温室气体排放。与此相适应，涌现了一些新型的学科方向，如能源化工、化工过程强化等。因此，在这种背景，设置化工节能原理与技术课程更具有时代特色，从 2013 年起在北京化工大学化学工程与工艺和环境工程专业本科生中开设。

本书主要内容有化工节能的热力学原理和化工节能的新技术、新设备、新理论等，从多角度解答例题，加深对基础知识的理解和应用；第二版的特色是：在内容上注重引入化工节能技术和理论方面最新的研究成果，包括近几年快速发展的离子液体分离新技术和整体式结构化催化剂在化工过程强化过程中的应用实例等，并对预测分子热力学模型进行了前沿追踪，从而启发学生创新思维。同时增加了习题和思考题，便于学生学习。

第 1 章主要介绍了化工过程的特点、节能的意义及途径、分离过程和反应过程中的节能。

第 2 章主要介绍了化工节能的热力学基本原理。首先介绍了化工热力学的一些基本概念及热力学三大定律；引入理想功和热力学效率的概念，并详细介绍了分离过程和反应过程中理想功的计算；介绍了焓的概念，并以具体实例说明了各种情况下焓的计算方法；最后介绍了焓损失和焓衡算方程式。

第 3 章主要介绍了化工节能的新技术。首先介绍了夹点技术，针对化工换热过程中的夹点问题、阈值问题以及实际工程项目中的换热网络合成等进行了详细的说明；随后介绍了多效精馏及中间换热器、热偶精馏、热泵精馏、共沸精馏、萃取精馏、反应精馏和离子液体分离过程强化的原理，并结合具体实例来说明其在化工过程的节能；本章最后以离子液体气体干燥、离子液体捕集可凝性气体新技术以及工业异丙苯合成工艺为例，通过分离剂优化和分离/反应耦合来实现化工过程的节能减排。

第 4 章主要介绍了化工节能过程中的新设备，包括新型的塔板技术、填料技术，并详细介绍了整体式结构化催化剂在化工过程强化中的应用。

第 5 章主要介绍了化工节能的新理论，介绍了应用于小分子溶剂体系、含小分子无机盐体系、含聚合物体系和含离子液体体系的预测型分子热力学模型（包括中国本土学者提出的新理论模型），并结合具体应用实例加以详细说明。

本书由北京化工大学雷志刚和北京工业大学代成娜编著，是在编著者讲授化工节能原理与技术课程的基础上结合自己的科研编写，这次修订，虽然更正了原书第一版存在的一些错误并添加了化工节能最新技术与设备，但由于时间紧迫，书中难免仍有不妥之处，恳请读者批评指正，以利日后再版修改。

编著者

2019 年 5 月

# 目 录

<b>第 1 章 总论</b> .....	<b>1</b>
1.1 化工过程的特点 .....	1
1.2 化学工业节能的意义与途径 .....	1
1.2.1 节能的意义 .....	1
1.2.2 节能的途径 .....	2
1.3 分离过程 .....	2
1.3.1 分离过程的特点 .....	2
1.3.2 分离过程的发展历史 .....	2
1.3.3 分离过程的发展趋势 .....	3
1.4 反应过程 .....	4
思考题 .....	5
<b>第 2 章 节能的热力学基本原理</b> .....	<b>6</b>
2.1 热力学基本概念 .....	6
2.1.1 系统 (热力系统) .....	6
2.1.2 状态和状态参数 .....	6
2.1.3 强度性质和广度性质 .....	8
2.1.4 平衡态 .....	8
2.1.5 功和热 .....	8
2.2 热力学定律 .....	9
2.2.1 热力学第一定律和能量平衡方程 .....	9
2.2.2 热力学第二定律和熵平衡方程 .....	10
2.2.3 热力学第三定律 .....	12
2.3 理想功 .....	12
2.3.1 分离过程的理想功 (最小功) .....	13
2.3.2 反应过程的理想功 (最大功) .....	14
2.3.3 净功消耗 .....	16
2.3.4 热力学效率 .....	17
2.4 焓及其计算 .....	19
2.4.1 焓的概念 .....	19
2.4.2 环境参考态 .....	20
2.4.3 功的焓 .....	20
2.4.4 热量焓 .....	21
2.4.5 气体的扩散焓 .....	22
2.4.6 物质的化学焓 .....	22

2.5 焓损失和焓衡算方程式 .....	26
2.5.1 焓损失和焓衡算方程式 .....	26
2.5.2 封闭系统的焓衡算方程式 .....	26
2.5.3 稳定流动系统的焓衡算方程式 .....	27
符号说明 .....	29
思考题 .....	30
计算题 .....	30

### 第3章 化工节能的新技术 ..... 33

3.1 夹点技术 .....	33
3.1.1 温焓图与复合曲线 .....	33
3.1.2 夹点及夹点温差 .....	34
3.1.3 问题表法 .....	36
3.1.4 夹点的意义 .....	38
3.1.5 夹点法设计能量最优的换热网络 .....	38
3.1.6 换热网络的调优 .....	40
3.1.7 阈值问题 .....	42
3.1.8 实际工程项目的换热网络合成 .....	44
3.2 多效精馏及中间换热器 .....	45
3.2.1 多效精馏流程 .....	46
3.2.2 多效精馏的节能效果和效数 .....	47
3.2.3 多效精馏应用实例——甲醇-水分离 .....	47
3.2.4 精馏塔中间换热器 .....	49
3.3 热偶精馏 .....	51
3.3.1 热偶精馏流程 .....	52
3.3.2 热偶精馏流程的适用范围 .....	53
3.4 热泵精馏 .....	54
3.4.1 热泵的工作原理 .....	54
3.4.2 热泵精馏流程 .....	54
3.4.3 热泵精馏应用实例——甲醇-水分离 .....	56
3.4.4 热泵技术应用需注意的几个问题 .....	57
3.5 共沸精馏 .....	58
3.5.1 变压共沸精馏 .....	58
3.5.2 二元非均相共沸精馏 .....	59
3.5.3 三组分共沸精馏 .....	59
3.5.4 共沸剂的选择 .....	60
3.6 萃取精馏 .....	61
3.6.1 萃取精馏流程安排 .....	62
3.6.2 加盐萃取精馏 .....	63
3.6.3 络合萃取精馏 .....	66

3.7 反应精馏 .....	68
3.7.1 利用反应促进精馏的反应精馏 .....	68
3.7.2 利用精馏促进反应的反应精馏 .....	69
3.7.3 催化精馏 .....	70
3.7.4 反应精馏过程的特点 .....	71
3.7.5 悬浮床催化精馏 .....	73
3.8 离子液体分离过程强化 .....	73
3.8.1 离子液体萃取精馏 .....	74
3.8.2 离子液体液-液萃取 .....	78
3.8.3 离子液体吸收 .....	81
3.8.4 离子液体气体干燥 .....	87
3.8.5 离子液体捕集可凝性挥发有机物 .....	98
3.9 异丙苯工艺流程节能优化 .....	103
3.9.1 二异丙苯塔的优化 .....	104
3.9.2 泡点反应器合成异丙苯 .....	107
3.9.3 催化精馏合成异丙苯 .....	109
3.9.4 烷基化和烷基转移反应同时进行的固定床催化精馏 .....	111
符号说明 .....	113
思考题 .....	114
计算题 .....	114
<b>第4章 化工节能的新设备 .....</b>	<b>116</b>
4.1 新型塔板技术 .....	116
4.2 新型填料技术 .....	118
4.3 整体式结构化催化剂技术 .....	119
4.3.1 开放错流结构化催化剂 .....	119
4.3.2 蜂窝整体式结构化催化剂 .....	125
4.3.3 蜂窝整体式结构化催化剂应用实例1——选择性催化还原烟气脱硝 .....	126
4.3.4 蜂窝整体式结构化催化剂应用实例2——蒽醌法制备双氧水 .....	136
符号说明 .....	145
思考题 .....	145
<b>第5章 化工节能的新理论 .....</b>	<b>147</b>
5.1 小分子溶剂体系的预测型分子热力学 .....	147
5.1.1 UNIFAC模型 .....	147
5.1.2 改进的UNIFAC模型 .....	148
5.1.3 基于 $\gamma^E$ 的UNIFAC模型 .....	149
5.1.4 应用实例1——无限稀释溶液活度系数计算 .....	149
5.1.5 计算机辅助分子设计(CAMD) .....	149
5.1.6 应用实例2——ACN法萃取精馏分离 $C_4$ 的分子设计 .....	150

5.2 含小分子无机盐体系的预测型分子热力学 .....	151
5.2.1 定标粒子理论推导 .....	152
5.2.2 应用实例 3——DMF 法萃取精馏分离 $C_4$ 组分 .....	153
5.3 含聚合物体系的预测型分子热力学 .....	154
5.3.1 GCLF EOS 模型 .....	155
5.3.2 应用实例 4——GCLF EOS 模型预测气体在聚合物中的溶解度 .....	158
5.3.3 应用实例 5——GCLF EOS 模型预测聚合物的结晶度 .....	159
5.3.4 应用实例 6——GCLF EOS 模型预测聚合物的比容 .....	159
5.4 含离子液体体系的预测型分子热力学模型 .....	160
5.4.1 COSMO-RS 模型 .....	160
5.4.2 UNIFAC-Lei 模型 .....	166
5.4.3 应用实例 7 .....	168
符号说明 .....	173
思考题 .....	174
<b>参考文献 .....</b>	<b>175</b>

# 第 1 章 总 论

## 1.1 化工过程的特点

化工过程是以天然物料为原料,经过一系列物理或化学加工制成产品的过程,通常包括三个部分:原料预处理、化学反应和产品的分离。石油与化学工业是我国重要支柱产业,其主要经济指标居全国工业各行业之首。2018年石化产业占工业经济总量的比例再次提升,主营收入由上年度的11.8%提升到12.1%,利润总额由上年度的11.3%提升到12.7%。

同时化学工业也是我国国民经济的用能大户,存在着高能耗、高物耗和高污染等严峻问题。化学工业每年消耗的能源量占全国总能源消耗量的10%,废水排放量居全国工业废水排放总量的首位,占16%,是当前国家“节能减排”的重点行业。在化工产品中,一般产品能源成本占总成本的20%~30%,高能耗产品的能源成本甚至达到产品成本的70%~80%,因此,节能降耗是化学工业提高经济效益、实现可持续发展的优先选择。

## 1.2 化学工业节能的意义与途径

### 1.2.1 节能的意义

能源(energy source)是指可以向自然界、向人类生产和生活提供能量的物质;能量(energy power)是一切生命活动的原动力和驱动力。只有当能源被人类开发并合理利用,才能提供给我们能量,因此所谓的节能是指降低生产过程中的能量消耗,从而减少对能源的开发和消耗。

基于我国化学工业目前存在的高能耗、高物耗和高污染等严峻问题,《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》和“十一五”规划对化学工业提出了“节能和绿色流程、高效清洁生产”和“调整化学工业布局,优先发展基础化工原料,积极发展精细化工”等相关要求,促进我国化学工业向能源资源节约型和环境友好型生产模式转变。

(1) 节能是化工企业可持续发展的需要 随着国民经济和人民生产水平的不断提高,对能源的需求越来越大,而总的能源资源有限,国内能源的供应面临潜在的总量短缺,尤其是石油、天然气供应将面临结构性短缺,我国长期能源供应面临严峻的挑战。石油供应的紧张,对化学工业的危害程度远远高出其他工业部门。因此,做好节能工作,对化学工业来说具有特别重要的意义,是化学工业实现可持续发展的必要前提。

(2) 节能是化工企业提高经济效益的需要 化工产品,尤其是高能耗产品的能源消耗在产品成本中占据很大比例,最高可达80%左右。降低能量消耗,就是降低产品成本,从而可以提高产品的市场竞争力,为企业创造更多的经济效益。

(3) 节能有利于保护环境 节能就意味着减少了能源的开采与消耗,从而减少了烟、尘、硫氧化物等污染物的排放。据报道,直接燃烧1t煤炭,可向大气排放的污染物有粉尘9~11kg、硫氧化物约16kg、氮氧化物约3~9kg,还有大量碳氧化物。这些污染物是酸雨、温室效应、光化学烟雾、大气粉尘增加的主要原因。因此,节能降耗有利于环境保护。

## 1.2.2 节能的途径

近年来出现的与化工节能减排相关的术语有化工过程强化、清洁工艺、绿色化学与化工, 以及低碳经济, 它们的定义如下。

① 化工过程强化是指在实现既定生产目标前提下, 大幅度减小生产设备尺寸、简化工艺流程、减少装置数目, 使工厂布局更加紧凑合理, 单位能耗、废料、副产品显著减少的技术。

② 清洁工艺也称少废无废技术, 即生产工艺和防治污染有机地结合起来, 将污染物减少或消灭在工艺过程中, 从根本上解决工业污染问题。其本质是合理利用资源, 降低能耗, 减少甚至消除废料的产生。

③ 绿色化学与化工是指为实现资源高效率的利用、减少与消除有害物质对人类健康与环境的威胁所作出的化学过程与产品的设计、开发和生产。

④ 低碳经济是指在可持续发展理念指导下, 通过技术创新、制度创新、产业转型、新能源开发等多种手段, 尽可能地减少煤炭石油等高碳能源消耗, 减少温室气体排放, 达到经济社会发展与生态环境保护双赢的一种经济发展形态。

对于化学工业过程而言, 可采用不同手段和技术对分离过程或化学反应进行强化, 从而实现过程的节能降耗。化学工艺过程中改变分离方法是一个很重要的方向性的问题, 这是因为化学工业过程中能耗的大部分是用于分离过程的。

## 1.3 分离过程

### 1.3.1 分离过程的特点

分离工程是一门研究分离过程与设备的技术科学。分离过程是化工生产过程的重要组成部分, 包括各种混合物的分离, 原料的净化, 产品的精制、提纯, 物料的浓缩等。化学工程中精馏、吸收、萃取、吸附、结晶等单元操作都属于分离过程。

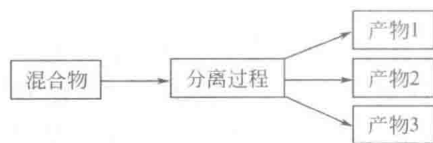


图 1-1 广义的分离过程

广义的分离过程是指将一个混合物分离成两个以上组成彼此不同产品的生产过程, 见图 1-1。

自然界物质的混合是一个自发过程。因此, 为了把混合物分离成单独的产品, 就不可能自发地进行, 而必须具备一定的条件, 如下所述。

(1) 分离的基础 被分离组分具有某种物理或化学性质的差别——分离过程的推动力。

(2) 加入能量 必须向分离过程中加入分离剂, 它可以是能量或质量分离剂。

(3) 分离的实施 分离过程必须在分离设备中进行, 达到传质、传热、反应条件, 分离过程才能实现。

除了以上三要素以外, 有时为了使分离过程容易进行, 还要添加质量或能量分离剂, 以增大其推动力, 但添加组分必须能回收循环使用。分离过程的构成如图 1-2 所示。

### 1.3.2 分离过程的发展历史

分离过程具有悠久的历史, 早在几百年前就有文献记载了我国古代在酿酒、制糖等生产中已采用了蒸馏、结晶等最原始的分离手段。

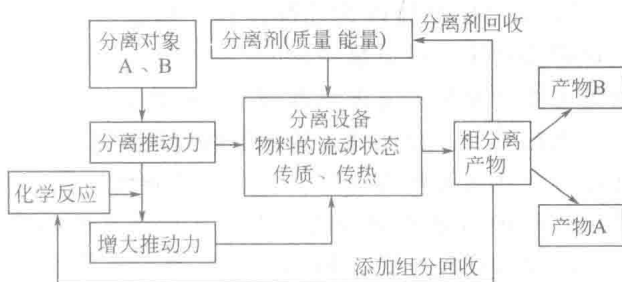


图 1-2 分离过程的构成

分离过程的发展大致经历了以下三个阶段。

(1) 手工作坊阶段 18 世纪之前，分离过程只是一些批量小、间歇操作的生产过程，如简单蒸馏、过滤等类似于化学实验室的操作过程。这些基本上处于经验的、手工工艺的阶段。

(2) 单元操作阶段 19 世纪中叶，由于炼油和化工生产的迅速发展，生产规模日益扩大，蒸馏、吸收等分离技术逐步成为化工生产中重要的单元操作，并已实现了连续化生产，在理论上有了传质过程的概念，以及采用相似论、准数方程等半理论半经验的方法。但是，仍停留在孤立地进行单个单元操作的研究阶段。

(3) 分离科学阶段 20 世纪 70 年代以来，由于材料科学、精细化工、生物技术等新型学科的发展，对分离过程提出了新的和更高的要求，从而促使新的分离技术迅速发展。同时，原有的单元操作的应用面越来越广，它已不仅限于石油化工等少数几个部门，还逐步渗透到轻工、冶金等各个领域，这就需要系统地研究各种分离技术的共同规律、特点，进行评价、比较和选择。电子计算机和分析技术的发展，为分离过程在理论上逐步完善，建立数学模型和提供先进的实验技术创造了条件，因而促使分离过程逐渐发展成一门独立的学科——分离科学。目前已有大量关于分离过程的专门著作、期刊和手册面世。

### 1.3.3 分离过程的发展趋势

近年来，国外在分离过程的研究方面发展很快。原有的单元操作如精馏、吸收、萃取等日趋成熟，已有一整套的数学模型和设计方法，可供计算机进行过程合成与设计。各种新的分离技术的研究十分活跃，正逐步由实验室研究转向工业应用。总结分离过程的发展，具有以下几个特点。

① 分离的要求愈来愈高，分离技术正朝着高效、节能的方向发展，以满足当前许多难分离物料分离和降低能耗的要求。例如，在废水、废气的减排过程中，对产品的分离要求非常苛刻，通常达到  $10^{-6}$  级。

② 分离技术的种类越来越多，所依据的原理和基础越来越广。例如，作为分离技术的基础性质，除了原有的挥发度、溶解度等物理性质之外，还包括外力场（电、磁、激光）和可逆化学反应等物理和化学作用，以及它们之间的相互结合。

③ 从单一过程向组合过程发展。由于单个的分离操作已不能完全满足要求，因而需要采用某些单元操作的相互组合、集成以达到分离要求，如反应蒸馏、萃取—共沸精馏联合流程等。

④ 在操作条件上由常温常压逐步向低温高压发展。由于生物技术和精细化工中高沸点、热敏物质的分离越来越多，在低温高压等特殊条件下进行分离的重要性越来越突出。如低温甲醇、离子液体吸收二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ）等。

⑤ 操作方式不断改进,从间歇操作改为连续操作,从稳定操作发展到不稳定的周期循环操作,如变压吸附、模拟移动床、参量泵等。

分离过程学科当前的主要任务是:完善原有的单元操作;开拓新的分离技术;总结分离过程的基本原理,针对分离的对象,合理地选择合适的分离技术;尤其要加强目前生产中十分落后而国内研究工作很少开展的某些薄弱环节,如机械分离过程。

在分离过程中,精馏是一种最重要的分离技术。其分离基础为沸点差(挥发度不同),操作简单、方便,适于连续化大规模生产。精馏技术发源于古代酿酒和随后的炼油,19世纪中叶由于石油化工的发展而成为化工生产中最重要单元操作。20世纪以来国内外精馏技术发展有三个阶段:①50年代:由于生产规模扩大,以浮阀塔板为代表,展开精馏设备的研究;②60年代:由于计算机的出现,提出了汽液平衡严格计算,促进了精馏过程的模型化;③70年代:适应精细化工与材料分离与纯化的要求,出现了许多新型特殊的精馏方法,如精密精馏、热泵精馏、多效精馏等。近年来,精馏过程的研究重点是特殊精馏分离剂筛选、塔内设备的计算流体力学优化以及与其他反应和分离过程的耦合强化等。我国对精馏技术的研发一直很重视,每年都召开全国精馏技术与塔件设备优化新技术、新工艺研讨会,基础研究和产业化成果在许多方面已接近国际先进水平。精馏技术虽然在工业上应用十分广泛,但对其的研究从未停止。围绕着“低碳经济”和“节能减排”的要求,还应加大对精馏技术的基础研究投入力度。

## 1.4 反应过程

化学反应是化学工程的核心,大约90%的化工生产过程与反应有关。现代化学反应工程的发展主要是围绕开发新材料、新技术和新设备展开,以实现节能减排的目的。

在新材料方面,主要是研发新型的高效催化剂,因为催化剂是化学反应的关键物质。现有的化学工艺中约有80%采用催化剂。特别地,近年来具有低压降、高传递性能的整体式结构化催化剂发展迅速,并在2001年、2005年、2009年、2013年及2016年召开了五届“结构化催化剂与反应器国际会议”。另外,在化学反应的介质方面,优先选择绿色溶剂。常见的绿色溶剂有高压(超临界)二氧化碳、水、离子液体等。这些绿色溶剂在化学反应过程中既可充当分离剂,又可充当催化剂,且易于循环利用。当作为分离剂时(如温室气体二氧化碳络合反应吸收、合成 $\gamma$ -丁内酯等),利用反应分离耦合作用,提高目的产物的转化率和选择性,打破化学平衡限制,降低单位产品的能耗。当作为催化剂时(如Friedel-Crafts烷基化、酰基化、催化加氢、酯化或酯交换反应等),通过调整活性中心的酸性和结构,降低活化能,节省能耗,提高目的产物的转化率和选择性。

在新技术方面,主要体现在过程集成,例如反应/分离(包括精馏、萃取和闪蒸)、反应/结晶、反应(强吸热)/反应(强放热)、变压吸附反应、流向变换非定常态反应和膜反应器等过程的耦合,以及外场强化(如光场、电场、磁场、超声波场等作用)。

在新设备方面,优化反应器结构,强化流体流动。例如,长期以来合成氨反应器一直采用传统的轴向塔,流动阻力很大,现提出具有低压降的径向塔,使塔压降大大降低,从而减少了流体输送机械的轴功率。另外,对于常规高黏度物系的缩聚反应,长期以来采用传统的径向塔。虽然降低了流动压降,但反应性能差。现提出具有高效降膜结构的轴向塔,大大提高了产品转化率和选择性,从而也达到了降低单位产品总能耗的目的。近年来开发的新型反应设备有:超重力反应器、微通道反应器和膜膜反应器等。对传统的搅拌釜式反应器,针对不同黏度的物系,提出了各种各样的浆型,以促进混合,实现传递与反应的有效匹配,提高

总反应速率。

本书重点介绍化工节能的热力学原理(第2章),化工节能的新技术(第3章)、新设备(第4章)和新理论(第5章),在内容上注重引入化工节能技术方面最新的研究成果,尽量开拓读者视野,期望对读者的科学研究工作有所帮助。

## 思考题

1. 我国化学工业具有哪些特点?
2. 化工企业为什么要节能?
3. 化工节能有哪些途径?试举出几个具体的例子。
4. 除了课本所提及的清洁工艺、化工过程强化等与节能减排有关的术语外,相关的术语你还能举出哪些?
5. 什么是化工分离过程?
6. 你能举出哪些与化工分离有关的单元操作?
7. 化工分离过程所需的推动力是指什么?
8. 化工分离常用的能量分离剂和质量分离剂有哪些?
9. 进行化工分离需要具备哪些条件?
10. 化工分离过程经过了哪几个阶段?
11. 分离作用是由什么引起的?分离过程是什么过程的逆过程?
12. 试说明分离过程的主要任务。
13. 谈谈你对精馏技术中研究重点的看法。
14. 现代化学反应工程怎么实现绿色生产的需要?谈谈你的见解。
15. 有哪些现代化学反应工程的新技术?试举例说明。

# 第2章 节能的热力学基本原理

石油化工中分离过程的能耗约占全厂总能耗的20%~50%。能耗常常是评价分离过程的主要指标，它决定了分离过程的成本。热力学第一定律阐明了能量“量”的属性，即在转换过程中能量在数量上是守恒的；热力学第二定律指出了能量“质”的属性，即在能量转换过程中，热和功等能量形式的转化是有方向性的。各种不同的分离过程所需要的能量也不同。因此，如何来计算分离过程所需能量和热力学效率显得很重要。

本章首先推导对给定的分离过程所需的最小功，然后引出有效能（即焓）的概念，计算分离过程的净功消耗，得到热力学效率；对各种情况下焓值的计算进行了说明，并得到焓损失和焓平衡方程。

## 2.1 热力学基本概念

### 2.1.1 系统（热力系统）

热力学把相互联系的物质区分为系统与环境两部分。我们所要研究的对象（物质或空间）称为系统（热力系统）。在多数情况下，系统与“物系”“体系”等具有相同的意义。环境即系统的环境，是系统以外与之相联系的那部分物质。环境又称为外界。系统与环境之间的联系包括两者之间的物质交换和能量交换（热或功）。根据系统与外界相互作用的情况，可把系统分成以下四种。

- (1) 封闭系统（closed system） 与外界之间只有能量交换而无物质交换的系统。
- (2) 孤立系统（isolated system） 与外界之间既无物质交换也无能量交换的系统。
- (3) 敞开系统（open system） 与外界之间既有物质交换又有能量交换的系统，敞开系统也称为开放系统。
- (4) 绝热系统（adiabatic system） 与外界之间无能量交换的系统。

### 2.1.2 状态和状态参数

状态指的是静止的系统内部的状态，即其热力学状态。描述系统宏观状态的物理量称为状态参数。系统的状态是它所有性质的总体表现。状态确定后，系统的所有性质均有各自的确定值，换言之，系统的状态参数是状态的单值函数，具有点函数的性质，即其变化只取决于初态、终态，而与其间的路径无关。系统的基本状态函数为温度、压力和比容，其他的还有内能、焓和熵等。

#### 2.1.2.1 温度

温度（temperature）是表示物体冷热程度的物理量。衡量温度的标尺称为温标。常用的温标有热力学温度  $T$ 、摄氏温度  $t$  和华氏温度  $T_F$ ，其换算关系为：

$$t = T - 273.15 \quad (2-1)$$

$$T_F = 1.8t + 32 \quad (2-2)$$

式中，热力学温度  $T$  的单位为 K，摄氏温度  $t$  的单位为  $^{\circ}\text{C}$ ，华氏温度  $T_F$  的单位为  $^{\circ}\text{F}$ ，热力学温度和摄氏温度两者每度间隔相同。

### 2.1.2.2 比容和密度

比容 (specific volume) 是单位质量物质所占有的容积。若以  $m$  表示质量,  $V$  表示所占容积, 则比容为:

$$v = \frac{V}{m} \quad (2-3)$$

比容的倒数称为密度 (density), 即单位容积所含物质的质量, 定义为:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad (2-4)$$

比容的单位是  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , 密度的单位是  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

### 2.1.2.3 压力 (压强)

单位面积上所受的垂直作用力称为压力 (压强) (pressure), 用  $p$  表示。在化学工程中压力与压强的概念不分。在国际单位制 (SI) 中, 压力的单位是帕斯卡 (简称帕, Pa)。 $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

其他的压力单位也很多, 如物理大气压 (atm)、工程大气压 ( $\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ )、毫米汞柱 (mmHg)、米水柱 ( $\text{mH}_2\text{O}$ )、巴 (bar) 等。它们之间的换算关系为:

$$1\text{atm} = 1.033\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2} = 760\text{mmHg} = 10.33\text{mH}_2\text{O} = 1.0133\text{Bar} = 1.0133 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$1 \text{ 工程大气压} = 1\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2} = 735.6\text{mmHg} = 10\text{mH}_2\text{O} = 0.9807\text{bar} = 9.807 \times 10^4 \text{Pa}$$

测量压力的仪器是压力表或真空表, 如图 2-1 所示。测量压力通常是被测流体的绝对压力与当地大气压之间的差值, 称为表压力, 即

$$\text{表压力}(p_g) = \text{绝对压力}(p) - \text{大气压力}(p_0) \quad (2-5)$$

当被测流体的压力小于外界大气压时, 使用真空表进行测量, 低出大气压的部分称为真空度, 即

$$\text{真空度}(p_v) = \text{大气压}(p_0) - \text{绝对压力}(p) = -\text{表压力}(p_g) \quad (2-6)$$

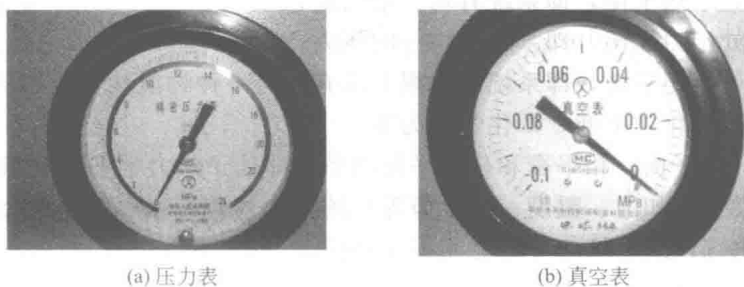


图 2-1 压力表和真空表

真空度是表压力的相反数。在真空表的表盘中 [如图 2-1(b) 所示], 表压力为负值。真空度越高, 表盘指针越向左靠近  $-0.1\text{MPa}$ , 此时表示绝对压力越低。在化工计算中, 一般应采用绝对压力。绝对压力、大气压力和表压 (或真空度) 之间的关系如图 2-2 所示。

**【例 2-1】** 一台操作中的离心泵, 进口真空表的读数分别为  $-0.075\text{MPa}$  和  $0.175\text{MPa}$ 。试求:

- (1) 泵进口与出口的绝对压力 (kPa);
- (2) 二者之间的压力差。设当地的大气压

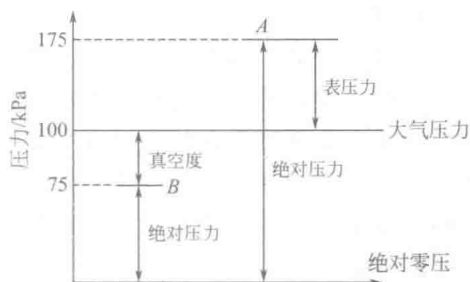


图 2-2 绝对压力、大气压力和表压 (或真空度) 之间的关系

为 100kPa。

**解** (1) 真空度是表压力的相反数, 则泵进口的真空度为 0.075MPa, 相应的绝对压力为:

$$p_1 = 100 - 75 = 25 \text{ kPa}$$

出口绝对压力为:

$$p_2 = 100 + 175 = 275 \text{ kPa}$$

(2) 泵出口与进口的压力差为:

$$p_2 - p_1 = 275 - 25 = 250 \text{ kPa}$$

或直接用表压计算:

$$p_2 - p_1 = 175 - (-75) = 250 \text{ kPa}$$

### 2.1.3 强度性质和广度性质

按性质的量值是否与物质的数量有关, 描述系统的物理量可区分为强度性质 (强度量) 和广度性质 (或广延性质, 广延量, 容量性质) 两类。系统分割成若干部分时, 凡具有加和关系的性质称为广度性质, 如容积  $V$ 、内能  $U$ 、焓  $H$ 、熵  $S$  等; 不具有加和关系的性质称为强度性质, 如密度  $\rho$ 、压力  $p$ 、温度  $T$  等。但是, 广度性质除以质量 (或摩尔数) 就转变为强度性质, 如摩尔体积  $V_m$ 、比容  $v$ 、比内能  $u$ 、比焓  $h$ 、比熵  $s$  等, 因为其已与系统实际存在的物质的量无关。

### 2.1.4 平衡态

平衡态是指在一定条件下, 系统中各个相的宏观性质不随时间变化, 且将系统与环境隔离, 系统的性质仍不改变的状态。仅当系统处于平衡态时, 每个相的各种性质才有确定不变的值。系统若处于平衡态, 一般应满足如下的条件。

- ① 系统内部处于热平衡, 即系统有均一的温度;
- ② 系统内部处于力平衡, 即系统有均一的压力;
- ③ 系统内部处于相平衡, 即系统内宏观上没有任何一种物质从一个相转移到另一相;
- ④ 系统内部处于化学平衡, 即化学势为零。

满足热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡的系统即处于热力学平衡状态。将驱使系统发生状态变化的驱动力 (如力、温度、化学势等) 统称为“势”, 系统处于热力学平衡的充分必要条件即系统内部以及系统与外界之间不存在任何“势”差。

### 2.1.5 功和热

系统与外界之间交换的能量有两种形式, 即功和热。

#### 2.1.5.1 功

功的符号为  $W$ , 单位为 J。规定  $W > 0$  时, 系统得到环境所做的功;  $W < 0$  时, 环境得到系统所做的功, 即系统对环境做功。

功是通过系统边界在传递过程中的一种能量形式, 不是状态参数, 而是过程量, 因此, 不能说系统的某一状态有多少功, 只有当系统进行一过程时才能说过程的功等于多少。对于系统同一始末态, 若途径不同, 则过程的功值不同。

#### 2.1.5.2 热

由于系统与外界之间温度的不同, 导致两者之间交换的能量称为热, 热的符号为  $Q$ , 单位为 J。当系统吸热时,  $Q > 0$ ; 系统放热时,  $Q < 0$ 。

热是过程中系统与环境交换的热量，和功一样，热也不是状态参数，不能说系统含有多少热。因此，只知系统始末态，而不知过程的具体途径，无法计算过程的热，也不能任意假设途径求算过程的实际热。

## 2.2 热力学定律

### 2.2.1 热力学第一定律和能量平衡方程

热力学第一定律是能量转换与守恒定律，即孤立系统无论经历何种变化，其能量守恒，既不能被创造，也不能被消灭。对于任何能量转换系统，可建立能量衡算式：

$$\text{输入系统的能量} - \text{输出系统的能量} = \text{系统能量的变化} \quad (2-7)$$

式中，系统的能量包括内能  $mu$ 、动能  $mc^2/2$  及位能  $mgz$ ， $u$  表示单位质量的物流所具有的内能，即比内能； $c$  表示物流的平均速度， $z$  表示距离参考平面的高度， $g$  表示重力加速度。系统的内能是热力状态参数，而动能和位能则取决于系统的状态。

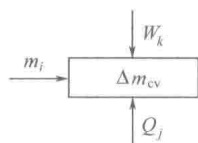


图 2-3 流动系统控制体积

#### 2.2.1.1 能量平衡方程一般式

如图 2-3 所示的流动系统，每一股物流  $i$  所传输的能量除  $m_i(u + c^2/2 + gz)$  外，还要得到将物流推入系统时的推动功  $m_i pV$ ，根据热力学第一定律可得系统控制体积中的能量累积项为：

$$\Delta(mu)_{cv} = \sum_i \left[ m_i \left( u + pV + \frac{1}{2}c^2 + zg \right) \right]_{fs} + \sum_j Q_j + \sum_k W_k \quad (2-8)$$

式中，下标  $fs$  代表物流，凡进入控制体积的物流  $m_i$  取正，凡流出控制体积的物流  $m_i$  取负；系统吸热时， $Q_j > 0$ ，系统放热时， $Q_j < 0$ ；环境对系统做功时， $W_k > 0$ ，系统对环境做功时， $W_k < 0$ 。

规定比焓  $h = u + pV$ ，比焓是状态参数，具有能量的单位。因此，可得能量平衡方程一般式为：

$$\Delta(mu)_{cv} = \sum_i \left[ m_i \left( h + \frac{1}{2}c^2 + zg \right) \right]_{fs} + \sum_j Q_j + \sum_k W_k \quad (2-9)$$

#### 2.2.1.2 封闭系统的能量平衡方程

对于封闭体系，环境和系统之间没有物质交换，则式(2-9)中  $m_i = 0$ ，则封闭系统的能量平衡方程为：

$$\Delta u = \sum_j Q_j + \sum_k W_k \quad (2-10)$$

#### 2.2.1.3 稳定流动体系的能量平衡方程

稳定流动体系系统的累积项为零，且控制体积中的物性不随时间改变，入口及出口处的物性也保持不变，则式(2-9)变为：

$$\sum_i \left[ m_i \left( h + \frac{1}{2}c^2 + zg \right) \right]_{fs} + \sum_j Q_j + \sum_k W_k = 0 \quad (2-11)$$

一个特例是控制体积只有一个入口及一个出口的情形，对于稳定流动体系则入口和出口物流流量相同，都为  $m$ ，则能量平衡方程可写为：

$$\sum_j Q_j + \sum_k W_k = m \left( \Delta h + \frac{1}{2}\Delta c^2 + g\Delta z \right) \quad (2-12)$$