



高等学校教材

化学反应工程

朱炳辰 主编

化学工业出版社

高等学校教材

化学反应工程

朱炳辰 主编

化学工业出版社

(京)新登字039号

内 容 提 要

本书是高等学校本科化工工艺类专业适用的讲述化学反应工程的教科书。

本书包括绪论,化学动力学,理想流动与非理想流动反应器,气-固相催化反应宏观动力学,气-固相催化反应器,流-固相非催化反应及反应器,气-液反应及反应器,气-液-固三相反应及反应器和实验室反应器,附有例题、习题及参考文献。

本书也可供无机化工,有机化工,煤化工,石油加工和化学工程专业的的设计、研究人员学习参考。

高 等 学 校 教 材 化 学 反 应 工 程

朱炳辰 主编

责任编辑:胡怵强

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版

(北京市朝阳区惠新里5号)

北京通县京华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₁₆,印张19¹/₄,字数482千字

1993年4月第1版 1993年4月北京第1次印刷

印 数 1—10,600

ISBN 7-5025-1046-X/G·283

定 价 8.85 元

序

本书是根据1989年12月化学工业部在天津召开的化工工艺类专业教学指导委员会会议讨论通过的高等学校本科《化学反应工程》(化工工艺类适用)课程教学基本要求编写的。

本书的主要内容是以无机化工、有机化工、煤化工和石油加工生产中的化学加工过程为背景,按化学反应与动量、热量、质量传递交互作用的共性归纳综合为宏观反应过程。化学反应工程属工程科学,用自然科学的原理考察、解释和处理工程实践问题。研究方法是应用理论推演和实验研究工业反应过程的规律而建立的数学模拟方法,结合工程实践的经验应用于工程设计和放大。本书强调工程观点,提倡理论与实际的结合,对学生进行定量计算和设计能力的训练,提高学生分析问题和解决问题的能力。

主要讨论各类反应过程的共性和基本内容,并介绍一些我国学者在化学反应工程方面的成就。本书各章均列有较丰富的参考文献,以便读者进一步学习和研究。

本书由华东化工学院朱炳辰主编。各章编写人为:绪论、化学动力学、气—固相催化反应宏观动力学、气—固相催化反应器、流—固相非催化反应及反应器、气—液—固三相反应及反应器和实验室反应器(部分)——朱炳辰;理想流动与非理想流动反应器——房鼎业;气—液反应及反应器和实验室反应器(部分)——张成芳、姚佩芳、应卫勇、孙启文和杜智美参加了资料整理和部分例题的编写、运算工作。

本书由浙江大学陈甘棠主审,编者对主审提出的许多宝贵的意见和积极的建议,帮助编写人提高了书稿质量,表示衷心的感谢。对于书中存在的问题及缺点,殷切地希望广大读者批评指正。

编者

1991年8月

目 录

绪 论	1
第一章 化学动力学	4
第一节 化学反应速率的表示方式	4
1—1 间歇系统	4
1—2 连续系统	5
第二节 动力学方程	9
1—3 动力学方程的表示方式	9
1—4 反应速率常数	11
1—5 动力学方程的转换	12
1—6 定容间歇反应器中动力学方程的积分式	16
1—7 复合反应网络的集总动力学	18
1—8 最佳温度曲线	18
第三节 气—固相催化反应动力学方程	21
1—9 固体催化剂	21
1—10 吸附等温方程	25
1—11 均匀表面吸附动力学方程	28
1—12 不均匀表面吸附动力学方程	30
参考文献	34
习题	35
第二章 理想流动与非理想流动反应器	37
第一节 流动模型概述	37
2—1 反应器中流体的流动模型	37
2—2 反应器设计的基本方程	40
第二节 理想流动反应器	41
2—3 间歇反应器	41
2—4 活塞流反应器	43
2—5 单级全混流反应器	46
2—6 多级全混流反应器的串联及优化	48
2—7 理想流动反应器的组合与反应体积比较	54
2—8 理想流动反应器中复合反应的选择性	60
2—9 全混流反应器的热稳定性	68
第三节 非理想流动反应器	72
2—10 逗留时间分布	72
2—11 逗留时间分布的实验测定	73

2-12 逗留时间分布的数字特征	76
2-13 几种流型的逗留时间分布函数与分布密度	79
2-14 实际流动反应器的计算	85
参考文献	88
习题	89
第三章 气—固相催化反应宏观动力学	93
第一节 气—固催化反应的宏观过程	93
3-1 气—固催化反应过程中反应组分的浓度分布	93
3-2 内扩散效率因子与宏观动力学方程	94
3-3 催化反应控制阶段的判别	95
第二节 催化剂颗粒内气体的扩散	96
3-4 催化剂中气体扩散的形式	96
3-5 气体中的分子扩散	97
3-6 Knudsen扩散系数	98
3-7 催化剂孔内组分的综合扩散系数	98
3-8 催化剂颗粒内组分的有效扩散系数	99
3-9 曲折因子的实验测定	100
第三节 内扩散效率因子	100
3-10 球形催化剂颗粒内组分浓度分布及温度分布的微分方程	100
3-11 等温催化剂一级反应内扩散效率因子的解析解	102
3-12 等温催化剂非一级反应内扩散效率因子的近似解	107
3-13 内扩散对复合反应选择性的影响	117
3-14 非等温球形催化剂一级不可逆反应的内扩散效率因子	118
3-15 活性组分不均匀分布的催化剂及异形催化剂	119
第四节 气—固相间热、质传递过程对催化反应速率的影响	120
参考文献	123
习题	124
第四章 气—固相催化反应器	125
第一节 概述	125
4-1 气—固相催化反应器的基本类型	125
4-2 基本设计原则	128
4-3 催化反应器的数学模型	129
第二节 固定床传递过程	130
4-4 固定床的径向传递过程	130
4-5 固定床径向有效导热系数和壁给热系数	131
4-6 固定床径向及轴向扩散	132
4-7 流体与颗粒外表面间的给热及传质系数	133
4-8 径向流动反应器中流体的分布	134
第三节 绝热式固定床催化反应器	137

4-9 单段绝热催化反应器	138
4-10 多段换热式催化反应器	141
第四节 连续换热式固定床催化反应器	150
4-11 内冷自热式	150
4-12 外冷列管式	153
4-13 外部供热管式	157
第五节 流化床催化反应器	157
4-14 气—固流化床的流动特性	158
4-15 流化床传热	162
4-16 流化床反应器的数学模型	164
第六节 催化反应器的热稳定性	168
参考文献	171
习 题	172
第五章 流—固相非催化反应及反应器	173
第一节 流—固相非催化反应的模型	173
5-1 收缩未反应芯模型	173
5-2 整体反应模型	174
5-3 有限厚度反应区模型	175
5-4 微粒模型	175
5-5 单孔模型	176
5-6 破裂芯模型	176
第二节 粒径不变时缩芯模型的反应速率	176
5-7 宏观反应速率	176
5-8 气体滞流膜扩散控制	179
5-9 固相产物层内扩散控制	180
5-10 化学反应控制	180
第三节 颗粒缩小时缩芯模型的反应速率	182
5-11 气体滞流膜扩散控制	182
5-12 化学反应控制	183
5-13 宏观反应速率及控制阶段的判别	186
第四节 流—固相非催化反应器及其计算	188
5-14 流—固相非催化反应器	188
5-15 固体颗粒呈活塞流流动	191
5-16 固体颗粒呈全混流流动	192
参考文献	196
习 题	196
第六章 气—液反应及反应器	198
第一节 气—液反应的平衡	198
6-1 气—液相平衡	198

6-2	溶液中气体溶解度的估算	200
6-3	带化学反应的气-液平衡	201
第二节	气-液反应历程	204
6-4	气-液相间物质传递	204
6-5	化学反应在相间传递中的作用	205
第三节	气-液反应动力学特征	208
6-6	伴有化学反应的液相扩散过程	208
6-7	一级不可逆反应	209
6-8	不可逆瞬间反应	211
6-9	二级不可逆反应	213
6-10	可逆反应	215
第四节	气-液反应器概述	218
6-11	工业生产对气-液反应器的要求	218
6-12	气-液反应器的形式和特点	219
第五节	鼓泡反应器	221
6-13	气泡塔的操作状态	222
6-14	鼓泡反应器的流体力学特征	223
6-15	鼓泡反应器的轴向混和	225
6-16	鼓泡反应器的传质、传热特性	226
6-17	鼓泡反应器的简化反应模型	227
第六节	搅拌鼓泡反应器	231
6-18	强制分散式搅拌鼓泡反应器	232
6-19	自吸式搅拌鼓泡反应器	236
6-20	表面充气式搅拌反应器	237
6-21	反应器的热稳定性	239
第七节	填料反应器	240
6-22	填料特性和两相流动特征	241
6-23	填料的润湿表面和传质系数	243
6-24	填料塔的轴向混和	243
6-25	气-液接触有效表面	244
6-26	填料塔有效高度的计算	244
	参考文献	248
	习 题	249
第七章	气-液-固三相反应及反应器	251
第一节	气-液-固三相反应器的类型及宏观反应动力学	251
7-1	气-液-固三相反应器的类型	251
7-2	气-液-固三相反应的宏观动力学	253
第二节	涓流床三相反应器	256
7-3	气、液并流通过固定床的流体力学	256

7-4	涓流床三相反应器中的传递过程	260
7-5	涓流床三相催化反应过程开发的研究	261
第三节	机械搅拌鼓泡悬浮式三相反应器	268
7-6	反应器中固体的悬浮	268
7-7	反应器中气—液相间传质	270
7-8	反应器中液—固相间传质	271
	参考文献	272
	习 题	272
第八章	实验室反应器	273
第一节	气—固相催化反应动力学的实验研究装置	273
8-1	基本要求	273
8-2	活塞流等温积分反应器	273
8-3	活塞流等温直流微分反应器	274
8-4	无梯度反应器	275
第二节	流—固相非催化反应动力学的实验研究装置	277
8-5	搅拌槽式反应器	277
8-6	热天平	278
第三节	气—液反应的研究装置	278
8-7	搅拌反应器	279
8-8	湿壁塔	280
8-9	圆盘塔	281
8-10	鼓泡反应器	282
第四节	气—液—固三相涓流床催化反应动力学的研究装置	283
8-11	搅拌反应釜	283
8-12	涡轮转框反应器	284
8-13	外循环微分涓流床反应器	285
第五节	实验设计与数据处理	285
8-14	作图法	286
8-15	正交实验设计及参数估值	286
8-16	序贯实验设计	292
	参考文献	292
附录		294
一、	加压下混合气体的粘度及导热系数	294
二、	加压下混合气体的定压热容	297

结 论

化学工业生产过程包括进行物理变化和化学反应的过程，化学反应过程是生产的关键。

为了研究反应过程的共同规律，有必要将化学反应按照反应的特性或过程进行的条件来分类。从工程观点看来，主要的有下列分类方式。(1)按反应物系相的类别分类，即均相催化及非均相催化反应，其中包括气相反应及液相反应，多相催化及非催化反应，其中包括液—液相反应，气—液相反应，液—固相反应，气—固相反应，固相反应和气—液—固三相反应。(2)按操作方法分类，即间歇过程，连续过程和半间歇过程。

无机化工、有机化工和煤化工等化工生产过程中的重要化学反应，如煤的气化、焦化和加氢液化，矿物的焙烧和酸解、碱解，烃类的蒸汽转化，一氧化碳和二氧化碳加氢合成甲醇，氨的合成，二氧化硫的催化氧化，芳烃的催化氧化，羰基合成，烃类液相氯化，铜氨液洗涤一氧化碳，氮氧化物制硝酸等均属流动系统多相反应。轻油裂解生产乙烯属流动系统均相反应。进行反应的主要设备类型有固定床、流化床和气流床气—固相反应器，固定床和流化床气—固相催化反应器，填料塔、板式塔和鼓泡塔气—液相反应器，搅拌槽式液相反应器、液—固相反应器和气—液—固三相反应器，管式反应器。在这些反应器中进行的多相反应除了反应分子间的反应速率外，还必须包括相际和相内的质量、热量和动量传递过程。研究反应分子间的反应机理和反应速率的化学反应动力学称为本征动力学；研究工业规模反应器中化学反应过程与质量、热量、动量传递过程同时进行的化学反应与物理变化过程综合的过程动力学称为宏观动力学。以宏观动力学为基础，还要进一步对工业反应装置的结构设计、最佳操作条件的确定及控制、模拟放大等进行研究，以期应用于生产实践，获得良好的技术经济效果。

1957年第一次欧洲化学反应工程会议系统地总结并论述了上述有关宏观动力学及反应过程的工程分析的若干基本问题，确定了“化学反应工程学”的名称。30多年来，化学反应工程学有了很大的发展，成为“化学工程学”的重要学科分支，尤其是60年代电子计算技术的应用，数值计算方法和现代测试技术的发展，能够洞察许多反应相内的物理及化学现象，使得许多表征宏观反应过程的联立代数方程、非线性常微分及偏微分方程能求得数值解，化学反应工程学的基础理论和实际应用都有了很大的飞跃。化学反应工程学广泛地应用了化工热力学、化学动力学、流体力学、传热、传质以及生产工艺、经济学等方面的理论知识和经验，是这些理论知识和经验在工业反应器设计和最佳化方面的综合。图1概括地表述了化学

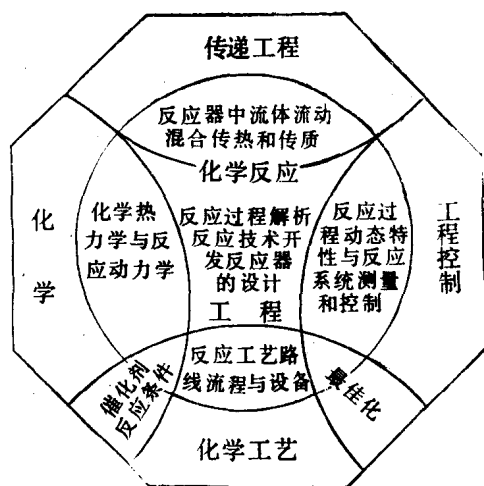


图1 化学反应工程学与有关学科间的关系

图1概括地表述了化学

反应工程学与有关学科间的关系。

早期研究化工单元操作的传统方法是经验归纳法，将实验数据用因次分析和相似方法整理而获得经验的关联式。这种方法在管道内单相流体流动的压力降，对流给热及不带化学反应的气、液两相间的传质等方面都得到了广泛的应用。由于化学反应工程涉及多种影响参数及参数之间的相互作用的复杂关系，例如化学反应与传质、传热过程的相互交织，连续流动反应器中流体流动状况影响到同一截面反应物的转化率的不均匀性，和化学反应速率与温度的非线性关系等，传统的因次分析和相似方法已不能反映化学反应工程的基本规律，而必需用数学方法来描述工业反应器中各参数之间的关系。这种数学表达式称数学模型。有了数学模型，才可能用数学方法来模拟反应过程，这种模拟方法称为数学模拟方法。用数学模拟方法来研究化学反应工程，比传统的经验方法能更好地反映其本质。

数学模拟方法的基础是数学模型，数学模型按照处理问题的性质可以分为：化学动力学模型、流动模型、传递模型及宏观动力学模型。

工业反应器中宏观动力学模型是化学动力学模型、流动模型及传递模型的综合，是本书所要讨论的核心内容。如果气—固相催化反应和流—固相非催化反应着重讨论单颗粒的宏观反应动力学，气—液相反应着重讨论液相内的化学反应，宏观动力学模型是化学动力学模型与传递过程模型的综合。如果讨论的是整个反应器，宏观动力学模型还应将流动模型包括在内。

各种工业反应过程的实际情况是复杂的，尤其是流动反应器内流体和固体的运动状况，和多孔固相催化剂及固相反应物内的宏观反应过程，一方面由于对过程还不能全部地观测和了解，另一方面由于数学知识和计算手段的限制，用数学模型来完整地、定量地反映事物全貌目前还是不现实的。因此，将宏观反应过程的规律加以去粗取精的加工，根据主要的矛盾和矛盾的主要方面提出一定的模型，并在一定的条件下将过程加以合理的简化，是十分必要的。简化是数学模拟方法的重要环节。合理地简化模型要能达到下列四方面的要求：(1) 不失真；(2) 能满足应用的要求；(3) 能适应当前实验条件，以便进行模型鉴别和参数估值；(4) 能适应现有计算机的能力。

数学模型的建立是以来源于实验研究对于客观事物规律性的认识而在一定的条件下加以合理地简化的工作，在不同的条件下其简化内容也是不相同的。各种简化模型是否失真，要通过不同规律的科学实验和生产实践去检验和考核，对原有的模型进行修正，使之更为合理。物理化学中的理想气体定律，化工单元操作中吸收过程的双膜论，都是在一定条件下建立的行之有效的合理的简化模型。

将小型实验获得的科研成果应用于工业装置，并综合各方面的有关因素提出最佳化设计和操作方案，这就是“工程放大”和“最佳化”。一般说来，化工产品生产的单元操作设备，如换热设备，由于其影响因素比较少，其放大及最佳化还比较易于收效，而反应设备由于其中所进行的过程涉及化学反应、流动状况、传热及传质等错综复杂，相互关联的多参数，它的工程放大和最佳化的难度比物理过程的单元操作设备要大得多，成为整个生产系统的工程放大和最佳化的关键。

以往要把小型实验的研究成果推广到工业生产中使用，需要经历一系列的中间试验。通过中间试验来考核不同规模的生产装置能否达到小型实验所预期的效果。中间试验不仅耗费相当大量的人力、物力和财力，并且周期相当长，一般要3~5年甚至更长一些，这就会延误大型装置的建设。如果没有掌握反应过程的规律，未能从分析反应器结构和各种参数对反应

过程的影响中找到关键所在，即使小型规模试验成功，而较大规模的生产试验往往会失败。因此，要求尽可能地掌握反应过程的基本规律，掌握各种工业规模设备中有关结构参数和操作参数对反应器操作性能的影响，以求尽可能地减少中试的层次和增大放大的倍数。人们在实践中提出了多种化工生产的工程放大方法，主要有相似放大法、经验放大法和数学模拟放大法。

生产装置以模型装置的某些参数按比例放大，即按相同准数对应的原则放大，称为相似放大法。例如，按设备的几何尺寸比例放大，称为几何相似放大；按照因次分析得出的准数来比拟，如按照表征流体流动的雷诺准数相同，称为准数相似放大。由于工业反应器中化学反应过程与流体流动过程、热量及质量传递过程交织在一起，而它们之间的函数关系又是非线性的，用单一的相似放大方法往往是片面的，会顾此失彼而失败。

某些反应器的反应体积往往采用经验计算或定额计算的方法来放大，也就是根据生产强度（单位反应体积单位时间内获得的产量）或空间速度来放大，称为经验放大法。这种方法往往在某些复杂的过程，特别是多相流动过程，对其流动模型掌握甚少，或者某些复合反应网络，其动力学模型不明，很难奏效。采用经验放大法一般适用于相近似的条件下进行小倍数的工程放大，但是仍然可以用宏观反应过程的观点对反应器进行工程分析，提出改进及强化过程的途径。

经验放大法的局限性很大，只可以在相似的条件上使用，如果希望通过改变反应过程的操作条件和反应器的结构来改进设计，或者进一步确定反应器的最佳设计方案或操作方案，经验放大法是不适用的，应该用数学模拟放大方法。数学模拟放大方法由于掌握了工业反应过程的内在规律，可以增大放大倍数，缩短放大周期，可以用来评比各类反应器的结构及操作参数，寻求反应器的最佳设计。还可以用数学模型来研究反应过程中操作参数改变时反应装置的行为，从而达到操作最佳化。因此数学模拟方法既是进行工程放大和最佳化设计的基础，也是制定最佳操作和控制方案的基础。

本书的主干内容是以无机化工、有机化工、煤化工和石油加工生产中的化学加工过程为背景，按化学反应与动量、热量、质量传递交互作用的共性归纳综合的宏观反应过程，用以考察、解释和处理工程实际问题，按化学动力学、理想流动与非理想流动反应器、气—固相催化反应宏观动力学、气—固相催化反应器、流—固相非催化反应及反应器、气—液反应及反应器、气—液—固三相反应及反应器和实验室反应器来阐述。某些深化的内容或特殊的反应器的分析应在研究生有关反应工程课程或专门著作中讨论。

第一章 化学动力学

鉴于无机化工、有机化工、煤化工、石油加工等化工生产中大多数反应过程是连续过程，气—固相催化反应又是其中的重要反应，本章在《物理化学》课程的基础上重点讨论连续过程中反应速率的有关问题和气—固相催化反应的化学动力学。

第一节 化学反应速率的表示方式

化学反应速率是单位时间内单位反应混合物体积中反应物的反应量或产物的生成量。随着反应持续进行，反应物不断减少，产物不断增多，各组分的浓度或摩尔分率不断地变化，所以反应速率是指某一瞬间（或某一微元空间）状态下的“瞬时反应速率”，其表示方法随着反应是在间歇系统或连续系统中进行而有所不同。

1-1 间歇系统

在间歇生产系统中，反应物一次加入反应器，经历一定的反应时间达到所要求的反应率或转化率后，产物一次卸出，生产是分批进行的，在反应期间，反应器中没有物料进出。如果间歇反应器中的物料由于搅拌而处于均匀状态，则反应物系的组成、温度、压力等参数在每一瞬间都是一致的，但随着反应的进行而变化，故独立变量为时间。

间歇系统中，反应速率表示为单位反应时间内单位反应混合物体积中反应物A的反应量，即

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (1-1)$$

式中 V 为反应混合物体积， n_A 为反应物A的瞬时摩尔量， t 为反应时间，式中的负号表示反应物A的量随反应时间增加而减少。

间歇反应器主要用于液相反应，在此情况下，反应过程中反应混合物体积的变化可以略去，即作恒容处理。因此，经典的化学动力学常以单位时间内反应物或产物的浓度变化来表示反应速率，即

$$r_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (1-2)$$

式中 c_i 为组分 i 的浓度，对于反应物， $\frac{dc_i}{dt}$ 取负号；对于产物，取正号。



式中 ν_A 、 ν_B 、 ν_L 及 ν_M 分别为组分A、B、L及M的化学计量系数。各组分的反应速率与化学计量系数之间存在着下列关系。

$$\begin{aligned} r_A : r_B : r_L : r_M &= \nu_A : \nu_B : \nu_L : \nu_M \\ \text{或} \quad -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} &= -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_L} \frac{dc_L}{dt} = \frac{1}{\nu_M} \frac{dc_M}{dt} \end{aligned} \quad (1-4)$$

在多相系统中，反应物要从一个相传递到另一个相，或者在相界面上进行反应。对于两相流体系统采用单位相界面面积来表示反应速率，对于流—固系统采用单位固体表面积或催化剂内表面积 S 表示，即

$$r_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-5)$$

在流—固系统中，也可根据单位质量固体或催化剂 W 表示，即

$$r_i = \pm \frac{1}{W} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-6)$$

1-2 连续系统

化工生产中的许多反应过程的反应物和产物都处于连续流动的状态，系统达到定态后，物料在反应器中没有积累，系统中的浓度、温度等参数在一定位置处是定值，即不随时间而变化，但在反应器中的不同位置处是不同的。

一、连续系统中反应速率的表示方式

连续系统中反应速率可表示为单位反应体积中(或单位反应表面积上、或单位质量固体、或催化剂上)某一反应物或产物的摩尔流率的变化，即

$$r_i = \pm \frac{dN_i}{dV_R} \quad \text{或} \quad r_i = \pm \frac{dN_i}{dS} \quad \text{或} \quad r_i = \pm \frac{dN_i}{dW} \quad (1-7)$$

式中 N_i 为组分 i 的摩尔流率， V_R 为反应体积。对于均相反应，反应体积是反应混合物在反应器中所占据的体积；对于气—固相催化反应，反应体积是反应器中催化剂床层的体积，它包括催化剂颗粒的体积和颗粒之间的空隙体积。

1. 空间速度 空间速度(简称空速)是单位反应体积所能处理的反应混合物的体积流率，当反应混合物进入及离开反应器的组成不变时，空间速度愈大，表明反应器的生产强度愈大。对于不同性质的反应混合物，体积流率的表示方式不同，例如，反应混合物以液体状态进入反应器，常以25℃下液体的体积流率表示空速，称为液空速。如果气体混合物有水蒸汽，称为湿空速；不计水蒸汽时，称干空速。

反应过程中，气体混合物体积流率随操作状态(压力、温度)而变化，某些反应的总摩尔数也有变化。因此，采用不含产物的反应混合物初始组成和标准状况来计算初始体积流率，以 V_{s0} 表示。对于循环过程，如氨合成，初始体积流率即将混合气体中全部氨分解为氢及氮的状态，称为“氨分解基”体积流率，它在连续系统反应器中不同位置处不随操作压力、温度和反应进行程度而变。

2. 标准接触时间 空间速度的倒数定义为接触时间。标准接触时间 τ_0 即为反应体积 V_R 与标准状况初始体积流率 V_{s0} 之比，这时的空间速度以 V_{sp} 表示，即

$$\tau_0 = \frac{1}{V_{sp}} = \frac{V_R}{V_{s0}} \quad (1-8)$$

二、转化率

对于连续系统，反应物 A 的转化率 x_A 定义如下

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (1-9)$$

式中 N_{A0} 为初始组成反应物 A 的摩尔流率， N_A 为反应物 A 的瞬时摩尔流率，由式(1-9)可

知, $N_A = N_{A0}(1 - x_A)$, 而 $dN_A = -N_{A0}dx_A$, 以此代入连续系统反应物 A 的反应速率表达式 $r_A = -\frac{dN_A}{dV_R}$, 可得以转化率为变量的反应速率表示式如下

$$r_A = N_{A0} \frac{dx_A}{dV_R} \quad (1-10)$$

由于 $dV_R = V_{s0}d\tau_0$, 而标准状况下反应物 A 的初始浓度 C_{A0}^0 即 $\frac{N_{A0}}{V_{s0}}$, 则式 (1-10) 可写成

$$r_A = C_{A0}^0 \frac{dx_A}{d\tau_0} \quad (1-11)$$

对于间歇系统, 将式 (1-9) 中的摩尔流率改为摩尔, 即可表示转化率。

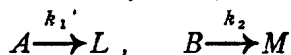
工业反应过程的原料中各反应组分之间往往不符合化学计量系数关系, 通常选择不过量的反应物计算转化率。这样的组分称为关键组分, 通常关键组分是反应物中价值最高的组分, 或者是目的产物。

三、复合反应的收率及选择性

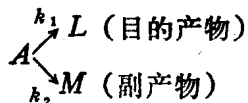
对于单一反应, 反应物的转化率即产物的生成率, 对于复合反应则不然。

复合反应按其中各个反应间的相互关系, 主要可分为同时反应、平行反应、连串反应和连串—平行反应。一般将形成所需要的主要产物的反应, 或某一产物的反应速率较快而产量也较多的反应称主反应, 其它的反应称为副反应。

反应系统中同时进行二个或二个以上的反应物与产物都不相同的反应称为同时反应, 如

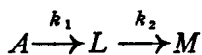


一种反应同时形成多种产物, 称为平行反应, 如



氮与氧反应可能生成一氧化氮、氧化亚氮和氮, 属于平行反应, 选择合适的催化剂, 并在一定的条件下反应, 可使制造硝酸所需的生成一氧化氮的主反应的转化率达 0.97~0.98。

如果反应先形成某种中间产物, 中间产物又继续反应形成最终产物, 则称为连串反应, 如



一氧化碳加氢生成甲醇时, 生成的甲醇还可形成二甲醚, 这是连串反应。

苯氧化制顺酐过程中, 苯氧化生成顺酐, 生成的顺酐和苯都可以深度氧化成一氧化碳、二氧化碳及水, 这是平行—连串反应。

对于复合反应, 除了反应物的转化率的概念外, 还必需有目的产物的收率的概念, 收率以 Y 表示, 其定义如下

$$Y = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分摩尔数}}{\text{进入反应系统的关键组分摩尔数}} \quad (1-12)$$

如 ν_A 和 ν_L 分别表示关键反应物 A 及目的产物 L 的化学计量系数, 则收率又可表示为

$$Y = \frac{v_A}{v_L} \cdot \frac{\text{目的产物生成的摩尔数}}{\text{进入反应系统关键组分的摩尔数}} \quad (1-13)$$

为了表达已反应的关键组分有多少生成目的产物,常用选择性的概念,选择性用 S 表示,其定义如下

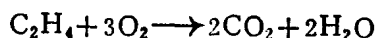
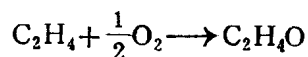
$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分摩尔数}}{\text{已转化的关键组分摩尔数}} \quad (1-14)$$

结合式(1-9)、(1-12)及(1-14),可得

$$Y = Sx \quad (1-15)$$

例 1-1 银催化剂上乙烯氧化生成环氧乙烷,进入反应器的气体组成: C_2H_4 15%, O_2 0.7%, CO_2 10%, Ar 12%, 其余为 N_2 ; 出反应器气体中含 C_2H_4 13.1%, O_2 4.8%。试计算乙烷的转化率,环氧乙烷的收率及选择性。

〔解〕 银催化剂上乙烯氧化的反应式为



以100mol进料为基准, α 及 β 分别表示环氧乙烷及二氧化碳的生成量, mol, 则

	C_2H_4	O_2	C_2H_4O	CO_2	H_2O	Ar	N_2	合计
反应器进口	15	0.7	0	10	0	12	56	100
反应器出口	$15 - \alpha - \frac{\beta}{2}$	$0.7 - \frac{\alpha}{2} - \frac{3}{2}\beta$	α	$10 + \beta$	β	12	56	$100 - \frac{\alpha}{2}$

由反应器出口乙烯和氧的摩尔数, 可得以下方程

$$\left(15 - \alpha - \frac{\beta}{2}\right) / \left(100 - \frac{\alpha}{2}\right) = 0.131$$

$$\left(0.7 - \frac{\alpha}{2} - 1.5\beta\right) / \left(100 - \frac{\alpha}{2}\right) = 0.048$$

解之得 $\alpha = 1.504 \text{ mol}$, $\beta = 0.989 \text{ mol}$

乙烯的反应量为 $1.504 + 0.989/2 = 1.9985 \text{ mol}$

乙烯的转化率 x 为 $1.9985/15 = 0.13323$

环氧乙烷的收率 $Y = 1.504/15 = 0.10026$

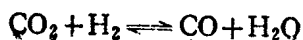
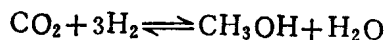
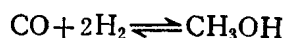
选择性 $S = 1.504/1.9985 = 0.7526$

或 $Y = Sx = 0.7526 \times 0.13323 = 0.10026$

四、复合反应系统中独立反应数的确定

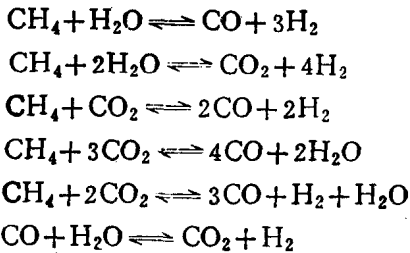
单一反应可以通过参数转化率将反应过程中任何两个组分关联, 但复合反应体系需要多个参数才能进行关联。参数的数目应等于独立反应数。

例如, CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_3OH 和 H_2O 五个反应组分可以写出三个反应方程, 即



不难看出，第一式与第三式相加即为第二式，成为线性相关反应，上述系统中明显地只存在着二个独立反应，即只存在着二个关键组分。根据二个关键组分和二个独立反应便可以进行反应系统的物料衡算和化学平衡计算，至于选取哪二个组分作关键组分往往要根据组分在反应物系中的作用和组成的分析方便和精确性而定。但是上述反应过程究竟根据哪二个独立反应来进行，即反应模式如何，要根据反应动力学的研究来确定，如使用同位素标记物，或根据动力学数据进行筛选。

如果可能存在的反应数相当多，如含有 CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 及 H_2 的反应物系中，下列反应都可能存在



可以采用原子矩阵法来确定独立反应数^[1]。

原子矩阵法的基本根据是封闭物系中各个元素的原子数目守恒。设反应物系中含有 n 个反应组分 A_1 、 A_2 …… A_n ，它们之中共包含 l 种元素。若 β_{ji} 为组分 A_i 的分子式中元素 j 的系数， N_i 为组成 A_i 的摩尔数，则反应物系中元素 j 的原子数 b_j 为

$$\sum_{i=1}^n \beta_{ji} N_i = b_j, \quad j=1, 2, \dots, l \quad (1-16)$$

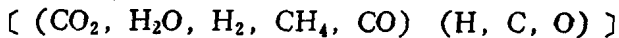
写成 $l \times n$ 阶的系数矩阵 $[\beta_{ji}]$ ，即

$$[\beta_{ji}] = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{l1} & \beta_{l2} & \dots & \beta_{ln} \end{pmatrix} \quad (1-17)$$

系数矩阵 $[\beta_{ji}]$ 又称原子矩阵。如果原子矩阵的秩等于 R_β ，则由线性代数的定理可知，方程组的自由未知量应为 $n - R_\beta$ ，也就是关键组分数或独立反应数应等于 $n - R_\beta$ 。

例 1-2 反应物系中包含下列反应组分： CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O 及 CH_4 ，试求独立反应数及可能的反应方程式。

〔解〕 将这个物系写成



前面的小括号表示反应组分，后面的小括号表示所含的元素。

写出原子矩阵

$$[\beta_{ji}] = \begin{pmatrix} \text{CO}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{H}_2 & \text{CH}_4 & \text{CO} \\ 0 & 2 & 2 & 4 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{matrix}$$