

反应过程工艺条件优化

——连串反应最佳工艺条件确定

刘大壮 徐海升 著

化学工

社

反应过程工艺条件优化 ——连串反应最佳工艺条件确定

刘大壮 徐海升 著

化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

反应过程工艺条件优化
——连串反应最佳工艺条件确定

刘大壮 徐海升 著

责任编辑: 徐 蔓

封面设计: 季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号)

北京通县马驹桥印刷厂印刷

*

开本 $787 \times 1092 \text{mm}^{1/32}$ 印张 7 字数 150 千字

1993 年 2 月第 1 版 1993 年 2 月北京第 1 次印刷

印 数 1—1000

ISBN 7-5025-1125-3/TQ · 655

定 价 10.00 元

内容提要

连串反应是化工生产中常见的一类复杂反应。乙烷裂解脱氢制乙烯、烃类的氯化、芳烃烷基化等都属于连串反应过程。反应物最佳转化率的确定，是这类反应工艺条件优化的基础工作。本书系统地介绍了分离回收效率对最佳点位置的影响，给出了定量计算的数学模型，介绍了动力学参数的实验求取方法，并对重要的连串反应工艺最佳条件进行了讨论，是化工工艺开发、设计和研究人员、化工工艺类教师、研究生、高年级学生处理这类反应工艺时的重要参考书籍。

前 言

在化工生产过程中，经常遇到许多复杂反应，这时，除了生成目的产物之外，还会同时生成不希望副产物。为了尽可能多的得到目的产物，在不少情况下，人们采用把反应物转化率控制在一定限度之内，再把未转化的反应物分离回收再利用的方法。在这种情况下，分离回收系统的效率对反应物的最佳转化率有重要影响，只考虑反应系统本身作出的优化计算，不能给出反应过程的最佳转化率。但是，目前反应工程专著中讨论复杂反应优化时，大都是只考虑反应系统本身，因而给出的结果只适用于未转化的反应物完全不回收利用的工艺过程，对于大量的未反应物回收再利用的系统不能适用。为此，我们以连串反应过程优化为研究对象，探讨包括分离回收系统在内的反应过程优化计算方法。

1985年，我们提出了间歇生产过程连串反应一般化的优化方法，在“化学工程”杂志上发表。1987年，我们又提出了连续生产过程连串反应一般化的计算方法，在美国出版的“Ind.Eng.Chem.Res.”杂志上发表。文章发表后，接连数到来自法国、印度、西班牙等国的来信。美国 Levenspiel 教授来信中，把主要计算式作成了算图，方便使用，并讨论了分离回收的未反应物中有产物时的优化计算方法。我们回信中，把模型再扩大到分离目的物也有一定损失时的优化计算方法，进而又讨论了考虑原料费用、设备费用、操作费用时工程设计中最佳转化率的计算方法。这两封信，同时在1988年出版的

“Ind.Eng.Chem.Res.”杂志上发表。

由于我们提出的模型包括了分离回收系统和反应系统，算得的最佳转化率与工业实际相当接近，比原来只考虑反应系统的优化计算前进了一步。为此，将有关工作整理成书，介绍给化工工艺人员，开发和设计工作者参考使用。在本书撰写过程中，对原来发表过的工作作了补充，第六章、第九章以及其他章节的部分内容，都是首次发表。诚恳欢迎大家提出宝贵意见，进行补充，将连串反应过程优化的研究进一步得到完善和发展。

本书第一章、第五章、第六章、第七章、第八章由刘大壮执笔；第二章、第三章、第四章、第九章、第十章、第十一章由徐海升执笔。在本书撰写过程中，李绍芬教授曾经提出宝贵意见，赵建宏同志在文字整理方面作了大量工作，在此谨表诚挚的谢意。

刘大壮 徐海升

1992、11、郑州

目 录

前 言

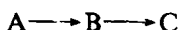
第一章 绪论	1
第一节 工业中常见的几类连串反应	2
第二节 以目的产物 R 浓度最大为优化目标	4
第三节 以目的产物 R 总收率最大为优化目标	6
第四节 以目的产物 R 成本最低为优化目标	7
第二章 连串反应动力学解析	8
第一节 两步一级连串反应	8
第二节 n 步连串一级反应	14
第三节 两步二级连串反应	21
第四节 连串平行反应	26
第五节 内扩散对连串一级反应的影响	28
第三章 两种特殊条件下一级连串反应收率最优化	36
第一节 未反应物不回收利用的一级连串反应	36
第二节 未反应物不回收利用的连串平行反应	45
第三节 温度对连串反应产品分布的影响	51
第四节 未反应物完全回收利用时的连串反应	53
第四章 连串反应收率最优化数学模型	57
第一节 间歇反应过程的最佳工艺条件方程	58
第二节 连续反应过程的最佳工艺条件方程	63
第三节 循环过程与非循环过程最佳点的关系	66
第四节 连串一级反应工艺条件最优化	67

第五节 产品与未反应物不能完全分离的连串反应过程	77
第五章 乙烷裂解制乙烯	84
第一节 石油裂解	84
第二节 乙烷裂解的反应动力学	90
第三节 乙烷裂解的最佳转化深度	98
第四节 m 值应用的推广	101
第五节 最佳点的简化估算	103
第六章 速度常数比值 K 的实验测定	105
第一节 实验设计	106
第二节 苯氯化反应 K 值的求取及其中间试验	114
第七章 连串平衡反应	119
第一节 苯烃基化反应工艺概述	119
第二节 连串平衡反应的热力学分析	121
第三节 在 $AlCl_3$ 存在下的反烃化平衡及反 应动力学	128
第四节 在分子筛催化剂上二乙苯反烃化反应的实验结果	
132 第五节 反应单元流程组织	133
第八章 连串平衡反应优化处理方法	139
第一节 表现连串反应动力学简化法	139
第二节 当三取代物不可忽略时的表现连串反应	145
第三节 自乙醇合成乙苯的表现动力学	148
第四节 连串平衡反应工艺条件优化计算	150
第五节 两步速度和的简化动力学方程式	152
第九章 非等温连串反应过程收率最优化计算	156
第一节 在 ZSM-5 分子筛催化剂上苯与乙醇合成乙 苯的宏观动力学	156
第二节 非等温连串反应过程最优化计算	164

第十章	一级连串反应过程参数灵敏度分析	171
第一节	灵敏度分析的重要意义	173
第二节	灵敏度及灵敏度系数	174
第三节	数学模型为代数方程组的过程系统的灵敏度系数计算	178
第四节	理想管式反应器(PFR)的灵敏度分析.....	181
第五节	理想釜式反应器(CSTR)的灵敏度分析	187
第十一章	工程开发设计中连串反应最佳转化率确定 ...	194
第一节	工程开发设计的最佳转化率确定	194
第二节	一氯氯苄最佳氯化深度计算	195
第三节	氯苯合成最佳转化率计算	200
参考文献		206
符号表		210

第一章 绪 论

连串反应是化学反应中最基本的复杂反应之一，它是反应产物同时可以进一步反应生成其他产物的反应，可以用下面通式表示：



在有些反应中，B 是不稳定的化合物、原子、自由基、离子或络合物，虽不能分离出来独立保存，但在化学反应机理的研究中具有重要意义。

有些反应中，B 是稳定的化合物，可以分离出来，作为产品使用。其中不少还具有重要工业价值，正在大吨位的进行生产。象乙烷裂解脱氢制乙烯，在同样条件下乙烯还可以再脱氢进一步生成乙炔，因而是一组连串反应。还有不少重要的化工产品如氯苯、乙苯等的生产过程，都属于连串反应。因此，连串反应也是化学工业中最重要的复杂反应之一。

以中间产物为目的产物的生产工艺，称为连串反应工艺。使消耗的原料尽可能多的得到中间产物即目的产物，是连串反应工艺优化的基本目标。

本书讨论的中心是连串反应工艺条件最优化。具体的说，就是研究在催化剂、反应温度范围等基本条件确定之后，连串反应工艺条件优化的处理方法。包括建立一般化连串反应工艺条件优化的数学模型，讨论各种常见类型连串反应工艺条件优化的计算方法。至于催化剂的选择，具体工艺路线先进性的比较，不在本书的讨论范围之内。

为了突出连串反应工艺，在本书中，用 $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ 泛指任何连串反应，用 $A \longrightarrow R \longrightarrow S$ 特指化工工艺中的连串反应。在这里，用 R 代替 B ，以突出它是反应的目的产物，用 S 代替 C ，以突出它是不希望的副产物。

有些连串反应生产过程，以最终产物为目的产物，例如柠檬酸三丁酯，由柠檬酸与丁醇酯化制得，虽然要经过一丁酯、二丁酯到三丁酯的连串过程，但是，在适当的原料比下，只要充分延长反应时间，就可以得到满意的三丁酯收率，从生产工艺看，可以作为简单反应处理。

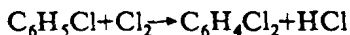
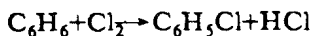
有些反应以中间产物为目的产物，但由于采用高选择性的催化剂，目的产物进一步反应被抑制，过程变为简单反应。例如萘加氢生产四氢萘，后者还可以进一步加氢生成十氢萘。但若采用钨催化剂，四氢萘的单程收率可达 99.2%，十氢萘含量甚微，因此，这个过程就不再是连串反应了。它们的生产工艺，不具有连串反应工艺的特点，不属于本书讨论的范围。

第一节 工业中常见的几类连串反应

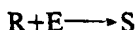
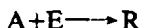
反应动力学是连串反应工艺条件优化的基础，故此本书中将首先讨论 $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ 型连串反应动力学及其优化的一般方法。但是，在化工生产中，完全符合 A 、 R 、 S 型的简单连串反应并不多见，常常是有其他反应物，其他副反应的更为复杂的连串反应，它们的反应动力学，需要按其类型的特点，进行适当的简化处理。它们动力学简化的处理方法，将在有关章节中依次介绍。常见的反应类型有：

1. 连串平行反应：

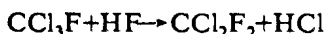
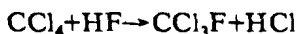
合成氯苯的反应方程式是：



对于苯、氯苯、二氯苯来说，是一组连串反应，但对氯来说，则是一组平行反应。因此，一般称为连串平行反应。连串平行反应的通式可以写为：



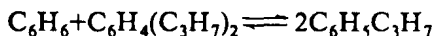
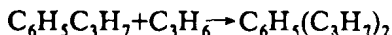
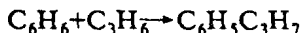
属于这种模式的生产工艺很多，例如甲烷氯化制二氯甲烷和三氯甲烷；甲醇气相胺化制甲胺、二甲胺、三甲胺。液相催化法制氟里昂-11和氟里昂-12，是在五氯化锑为催化剂的作用下进行的：



显然也符合这种反应模式。

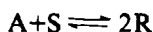
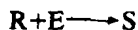
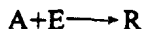
2. 连串平衡反应

AlCl_3 法合成异丙苯，情况更为复杂，除了同一模式的连串平行反应之外，还有一反烃化平衡反应同时存在：



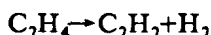
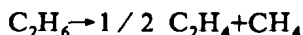
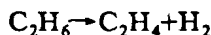
烃化、再烃化、反烃化平衡三组反应，同时影响反应的产品分布。这种类型的反应，还在乙烯烷基化制乙苯时遇到。

这类反应的模式可以写为：



3、伴有一个平行反应的连串反应

乙烷气相裂解制乙烯时，乙烯还可以进一步脱氢生产乙炔，因此，也是连串反应。但是乙烷生成乙烯是通过两个平行过程进行的：



这是又一种复杂的连串反应。

这些不同类型的连串反应，虽然在动力学处理方法上有所不同，但它们在工艺上有相同的特点，有相同的工艺条件优化规律。把它们集中起来，对工艺条件优化的最基本原理和研究方法进行专门的讨论和分析，是本书研究的主题。

第二节 以目的产物 R 浓度最大为优化目标

从动力学上看，最常遇到的是两步都是一级的连串反应，这时：

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

1866 年，W. Esson 首先积分了这组微分方程。若 $k_1 = 0.1 \text{min}^{-1}$ ， $k_2 = 0.05 \text{min}^{-1}$ ，按其积分式作图，得到各组分浓度随时间变化的关系如图 1.2-1 所示。这组曲线的一个重要特点是：R 的浓度存在着极大值。在极大值以前，R 的生成速度大于它的消失速度，随着反应时间的延长，R 的浓度增加。在极大值之后，R 的生成速度小于它的消失速度，随着

反应时间延长，R 的浓度越来越低，S 的浓度越来越大。在一般情况下，两步速度常数有各不相同的数值，两步反应也不一定都是一级，但是，中间物的极大值都同样存在。对于 R 极大值的数学表达式，有关的动力学书上已有详细讨论。本书也将作专题介绍。

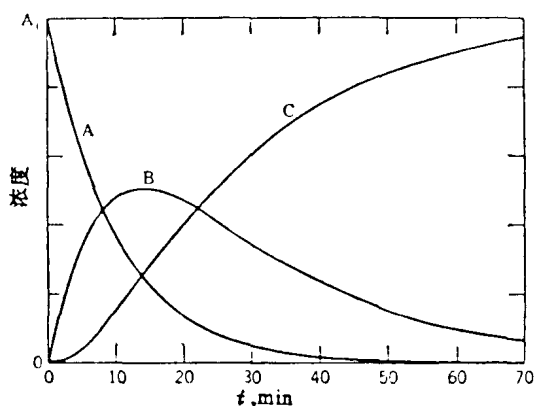


图 1.2-1 连串一级反应中物质 A、R 和 S 的浓度-时间曲线

在一般的反应工程专著中，把 R 的浓度极大点作为连串反应工艺中的最佳点。对应的反应时间称为最佳反应时间，对应 A 的转化深度，称为最佳转化深度。由此算得的收率称为最大收率。对管式反应器，全混反应器中最佳点位置的计算，作了详细的讨论。

对比工业生产实际，发现这样算得的最佳点，与工业实际控制的最佳操作点几乎都不相符。以在最佳点处的 A 浓度为

工 艺	k_2/k_1	C_A 计算	C_A (工业)
氯苯合成	1/8	9.3%	79.2%
异丙苯合成	0.6	27.9%	65.0%

研究对比发现，当未反应的 A 完全不回收利用时，R 浓度最大点就是 R 收率的最大点。实际生产中，如果 A 的价格很低，未反应的 A 分离回收费用又很高时，这样处理是适宜的。但是大多数生产过程与此正好相反，未反应的 A 总是要分离回收再利用，这时，R 的浓度最大点，就不再是 R 总收率的最大点了。优化目标如何选定，还应进一步研究。

第三节 以目的产物 R 总收率最大 为优化目标

现在，我们以氯苯工艺开发过程的研究，对优化目标的选定作进一步的讨论。

早在 1920 年，法国工程师 F.Bourion 就研究了氯苯合成的连串反应动力学。1948 年，MacMullin 提出了详细的连续氯化反应工艺的报告。为了使消耗的苯尽可能多的转化为氯苯，1957 年，贝尔克曼(苏联)详细地查定并计算了生产过程中苯的损失情况，他把反应中生成二氯苯造成的损失称为化学损失，把未反应的苯在分离回收过程中的损失称为物理损失。要使消耗的苯尽可能多的转化为氯苯，反应过程应当在化学损失和物理损失总和最小的条件下进行。从这些分析，他指出了提高和改善工艺操作的途径。MacMullin 和贝尔克曼在工艺开发中的研究说明，反应动力学的研究，是工艺条件优化的基础，但不能解决全部优化问题。全面优化必须把工艺流程中分离回收系统的效率也考虑在内，进行总体优化。生产中，最佳

工艺条件与氯苯浓度最大的工艺条件有这样大的差别，原因就在于没有研究物理损失如何减少的问题。浓度最大作为优化目标时，完全不考虑未反应苯的回收，相应于在物理损失最大的条件下操作。

贝尔克曼的分析具有代表性。在工业生产实际中，反应器之后总有一个配套的分离回收系统。而且，在这个系统中，未反应的 A 不可能无损失的全部回收。如果反应时 A 的转化深度太低，在工艺系统中循环的 A 量太大，因分离而损失的 A 量太多，即物理损失太大；如果 A 的转化深度太高，因 R 转化为 S 量太大，即化学损失太大，R 的收率也不可能很高。所以，存在着一个 R 总收率最大的最佳点。这个最佳点，是物理损失和化学损失两项总损失最小的最佳点。这是工艺上 R 总收率最大的操作点。这样计算得的最佳点位置，与工业实际相当接近。

以 R 浓度最大为优化目标的最佳点，在物理化学上讨论的很详细，因此，称化学上的最佳点。以 R 总收率最大为优化目标的最佳点，称为工艺上的最佳点。这个最佳点，在目前的反应工程书中还未有介绍，是本书讨论的重点。

第四节 以目的产物 R 成本最低为优化目标

在设计过程中发现，当未反应的 A 在系统中循环量增大时，分离设备体积增大，设备折旧费增加。由于循环 A 量增大，相应地能耗量也要增加。因此，R 收率最大的最佳点还不是 R 成本最低的最佳点。以 R 成本最低为优化目标的最佳点，还要在工艺最佳点的基础上再作进一步计算，在本书中也将对此进行讨论。为了区别，以 R 成本最低为优化目标的最佳点，称为设计中的最佳点。

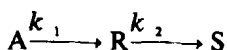
第二章 连串反应动力学解析

研究化学反应速度的规律，建立化学反应速度和反应条件(反应物浓度、温度、压力等)之间的关系，给出定量的数学表达即动力学模型，是化学动力学研究的主要任务之一，也是化学反应器设计、反应过程优化的基础。因此，为了建立连串反应过程最优化数学模型，就必须对各类连串反应动力学规律进行数学解析。

本章首先讨论均相反应过程中两步一级的连串反应动力学规律，再扩展到 n 步一级连串反应，然后讨论较复杂的两步二级反应和连串平行反应，最后讨论气固催化反应过程中，内扩散对一级连串反应收率的影响。

第一节 两步一级连串反应

最简单的连串反应是两步都遵循一级反应的动力学规律。形如：



1. 动力学特征

设反应开始时($t=0$) $C_A = C_{A0}$, $C_R = C_{R0}$, $C_S = C_{S0}$, 则各组分反应速度表示如下：

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (2.1-1)$$