

苏联 德·伊·奥罗契柯著

液体燃料綜合过程 理論基礎

上 册

石油工業出版社

苏联 德·伊·奥罗契柯著

液体燃料綜合过程 理論基礎

上册

施 俠譯 楊光華校訂

石油工業出版社

緒 論

使用各系統都以高效率操作的大規模的化學生產，是現代技術發展的特點。已達到的生產率乃是採用催化過程以及使用連續操作法的結果。用以進行所希反應的設備，是最新式工廠中的主要生產手段。新式的反應裝置，包括反應器本身以及附屬器械和設備，用以控制生產過程，即用以維持作業條件，以保證達到規定的選擇度和規定的轉變率。

雖然控制化學過程的理論問題具有特別重要的意義，但是到目前為止，對其研究的學者卻為數不多，且大多是我國（指蘇聯。——譯者）的研究工作者（格·克·鮑拉斯柯夫、阿·恩·普拉諾夫斯基、斯·恩·奧布良德齊可夫、姆·弗·納吉叶夫、勃·克·阿密利克、沃·阿·羅伊荅爾、弗·耳·伏耳柯夫、弗·阿·卡爾然文、阿·普·季諾維耶娃等等），他們對這些問題進行了研究，但在科學文獻中，這些理論問題尚未獲得充分的闡述。對於若干過程的某些局部的研討則屬例外，這些過程是二氧化硫的氧化、氨的合成、氯化苯的連續合成、磺化苯的合成、石油產物的熱裂化、烯烴的加氫、汽相破壞加氫、汽油的催化改質以及由一氧化碳和氫氣合成烴 [1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10, 11, 12 及 13]。

本書的目的是將現有的零星材料加以綜合，對以前未經分析過的問題予以一般性的研論，並闡明人造液體燃料生產中和石油加工中所用的化學合成的基本原理。

作為解決此一問題的基礎的有如下的原則：

1) 從一系列因素（諸如化學因素、動力學因素、水動力學因素、擴散因素、熱工及構造方面的因素）間辯證的統一、相互關係及相互制約的角度來討論化學過程；

2) 闡明主要和必要的關係和因素;

3) 分析各個因素對過程的影響, 然後將主要和必要起作用的諸因素合併考慮。

雖然對每一過程進行全面分析從而將各個結論加以綜合的必要性十分明顯, 但過去尚未從這一觀點來研究工程化學方面的問題。

根據上述的分析方法, 我們對如下幾方面進行討論:

1) 討論典型工藝過程的主要物理-化學特性, 討論進行過程的條件以及用以實現過程的反應設備;

2) 討論工業過程的化學動力學; 討論工廠規模下發生的水動力學、擴散、熱工以及其他方面的複雜問題; 討論化學合成以及其他變化所用的設備的熱工和構造方面的特性;

3) 討論不同種反應設備的操作效率並論證工藝過程的控制原則及其流程的選擇。

在本書的第一章中, 在化學動力學的一般性方程式的討論的基礎上, 在物理特性、熱工特性以及進行反應的各種方法的討論的基礎上, 闡明在工業條件下影響物質變化的各種主要因素, 並列述整個化學過程的工藝分類, 即根據化學反應本身並根據其在工廠規模下實踐的方法來進行分類。

在第二章中討論這些因素對化學過程的影響, 討論其中最重要的幾個因素的同時作用, 並闡述工業條件所表征的相互關係。

在第三章及第四章中部分地闡述原先涉及的反應器的熱工和構造方面的特性, 討論的分量已足供此後決定各種系統和構造的效率時的需要。反應設備操作效率的評價將在第三篇第五章中列述, 本章對影響工業過程動力學的諸主要因素的同時作用問題以及決定各種系統的適用性問題也作了介紹。最後第六章涉及各種化學過程的反應設備的流程和構造的選用問題, 並論及為此目的而需的最少量的實驗數據的取得問題。

目 錄

緒論

第一篇 基本原理

第一章 反应裝置的类型及其操作条件	1
§ 1. 化学反应的工藝学分类	1
1. 化学反应的机理	1
2. 热反应及催化反应	6
3. 反应之物理特性	8
4. 反应之热量特点	9
§ 2. 反应条件之分类	10
1. 分类的热力学特征	11
2. 分类的連續性特征	13
3. 反应物之流向	13
4. 水力学特征	14
5. 構造特征及热工特征	16
§ 3. 化学反应及其進行方法之組合分类法	17
§ 4. 在馬达燃料生產的一般过程中反应裝置之佈置流程	27
1. 概述	27
2. 各过程中反应裝置佈置的原理流程	28
3. 發动机燃料生產过程的一般特性	33
§ 5. 控制化学过程的主要因素	37
第二章 工業过程化学动力学之基本原理	38
§ 1. 流动式反应裝置之操作特点	38
1. 流动体系均相反应之基本关系式	38
2. 流动体系非均相催化过程动力学关系式	51
3. 某些工業过程动力学的一般数据	57
§ 2. 表示动力学关系式的簡化方法	70
1. 反应速度的因次, 經驗方程式及动力学圖綫	70
2. 温度对过程速度的影响	83
§ 3. 流动过程進行时的热量条件	106
1. 等温条件	106
2. 作業之絕热条件	107
3. 分次换热式及連續换热式多变操作	115

§ 4. 反应区之溫度条件	121
1. 絕热条件下之溫度分佈	122
2. 关于反应平均速度之当量溫度	128
3. 階式换热多变装置之溫度条件	130
4. 連續换热多变反应装置內之溫度分佈	133
§ 5. 反应设备中之擴散及水动力学問題	146
1. 水动力学对化学过程动力学之影响	146
2. 催化剂粒度对反应速度之影响	153
3. 多相过程之特征	156
4. 反应物之攪混对連續式过程速度之影响	157
5. 攪混式反应区內之溫度分佈	170
6. 粉末催化剂之操作特点	177
7. 反应器內物料之运动方向問題	192
8. 反应设备之水力學阻力	194
§ 6. 反应设备中反应物間之流向問題	197
1. 概說	197
2. 反应物間之逆流	197
3. 分段逆流法	202
4. 反应物分次加入	205
§ 7. 复雜过程進行之特点	208
1. 平行反应	209
2. 順次反应	212
3. 复雜过程中攪混之影响	217
§ 8. 切换-循环过程	222
1. 歷史資料	222
2. 切换-循环式反应设备的基本特征	223
3. 固定式及移动式催化剂过程的特点	229
4. 催化剂上焦炭之沉積	246
5. 催化剂之再生条件	254
6. 关于反应器及再生器操作的相互关系	265
§ 9. 進行过程最適宜的条件	265
1. 概說	265
2. 簡單不可逆过程的最適宜的溫度条件	267
3. 可逆反应最適宜的溫度	268
4. 進行复雜过程最適宜的条件	276
§ 10. 制定不同化学过程工藝流程之条件	277

第一篇 基本原理

第一章 反应装置的类型及其操作条件

將化学变化及操作方法進行分类，是一个十分困难的課題，因为欲進行分类，必須对各种化学工藝領域內的很多过程加以研究，然后才能分別將它們隸屬於某一屬类。

但是我們可以一方面根据过程的性質，另一方面根据其進行的条件，而將其粗略地作一簡單的分类。

若干研究工作者曾不止一次地研究了分类問題[3, 9, 10, 14, 15, 16, 16a, 17 及 18]，但並未獲得全面的闡述。

鑑於同一类的反应可在相差懸殊的条件下進行，因此，在列述操作方法分类的总系統时，不能局限於熟知过程的化学特点。这兒首先必須考慮到热力学的，水力学的以及某些構造方面与热工方面的特征。再者，这些特征的不同的組合当然也是可能的，因而問題的分析便复雜化了。

下面对下述問題作一簡單考察：1) 各类化学变化的特点及 2) 与現有反应的物理-化学特性無关之操作方法。

§ 1. 化学反应的工藝学分类

1. 化学反应的机理

所有單獨進行以及在某种催化剂存在下進行的一切均相化学反应和多相化学反应，按其机理可分为：a) 可逆反应(双向反应)，б) 实际不可逆反应(單向反应)，в) 复雜反应(平行反应，順次反应及平行-順次反应)以及г) 在較少工業系統中(对

於均相反应而言)的自动催化反应或鏈式反应。

德·阿·艾普什頓建議了有如图 1 所示的工藝学分类法 [14, 15, 16a], 他將所有的可逆反应又分为两个屬类: a) 高轉变率双向反应, 在此种反应中, 由於热力学的条件有利, 因之可獲得目的產品單程高額產率, 6) 低轉变率可逆过程, 由於其热力学的条件較为不利, 因而限制了轉变深度, 結果乃必須將原料中未参与反应的部分再次处理。

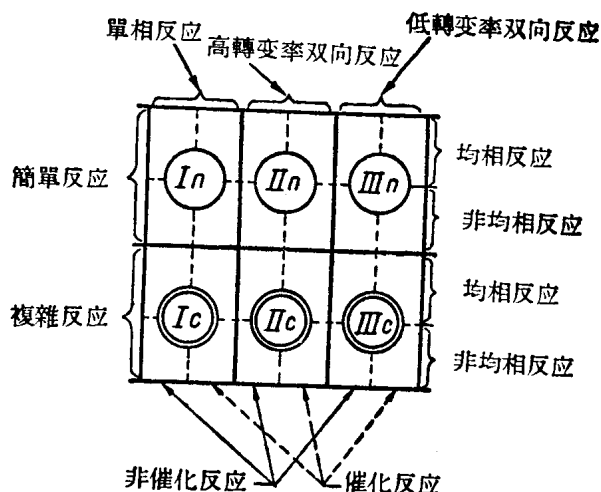


圖 1 德·阿·艾普什頓工業反应的工藝分类

大多数無机合成, 例如 SO_2 的氧化, 氨的合成以及其他合成, 屬於可逆过程。

根据德·阿·艾普什頓的分类, SO_2 的氧化乃是簡單高轉变率双向反应(II_n)之实例, 而 NH_3 的合成則是簡單低轉变率可逆过程(III_n)的实例。

在燃料工業中应用的大多数有机合成, 乃是簡單的單向反应或复雜的單向反应。

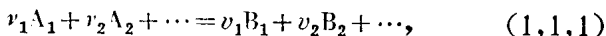
催化裂化, 深度热裂化, 各种烯类混合物之催化叠合, 臨

氫改質，破壞加氫以及其他過程，是複雜反應的實例。

單體環烷烴之脫氫，異辛烯及其他烯族烴之加氫，烯族烴之選擇性催化疊合，各種餾分之選擇性加氫以及其他過程^①，是簡單的实际不可逆過程的代表。

烯族烴熱疊合的各種類型，其中包括多烯烴之合成，可作為鏈式反應之實例。

按下列通式進行的实际不可逆反應的機理最為簡單：



式中 $A_1, A_2, \dots$ 表示原始物質； $B_1, B_2, \dots$ 表示反應產物；

$v_1, v_2, \dots, v_1, v_2, \dots$ 為相應的化學當量係數。

單向反應之速度可用下式表示

$$w = -\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = \frac{n'_1 dy}{d\tau} = (n'_1 - n'_1 y)^q \left(n'_2 - \frac{v_2}{v_1} n'_1 y \right)^{q_2} \dots$$

$$F \left[\exp \left(-\frac{A'}{RT} \right) \right] = f_1(y) \varphi_1(T), \quad (1,1,2)$$

在上列方程式中， w ——反應速度，以單位時間內單位體積中參與反應的克分子數表示； $n'_1, n'_2, \dots$ 是單位體積中物質 $A_1, A_2, \dots$ 之原有克分子數； c_{A_1} ——組分 A_1 之濃度； y ——物質 A_1 之轉變率，以單位分率表示之； $v_1, v_2, \dots$ ——物質 A_1 之化學當量係數； $q_1, q_2, \dots$ ——決定反應視級數的指數； τ ——反應時間，以秒計； A' ——視活化能，以卡¹克分子⁻¹表示； R ——氣體常數，等於1.9869卡¹克分子⁻¹度⁻¹； T ——溫度^{°K}。

在所列方程式中，乘數 $F \left[\exp \left(-\frac{A'}{RT} \right) \right] = \varphi_1(T)$ 決定溫度條件對過程進行速度之影響。

① 所述諸過程僅人為地視為簡單反應，而事實上它們是某些順次變化的特殊情形。

具有指数的乘数

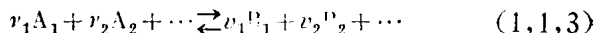
$$f_1(y) = (n'_1 - n'_1 y)^{q_1} \left(n'_2 - \frac{r_2}{r_1} n'_1 y \right)^{q_2} \dots$$

表示在 $T = \text{常数}$ 时, 过程速度与其深度間之函数关系, 該乘数通常以动力学方程式表示。

例如, 對於零級反应而言, 方程式 (1,1,2) 中 $q_1, q_2, \dots = 0$, $F \left[\exp \left(-\frac{A'}{RT'} \right) \right] = K_0$.

對於單分子反应过程而言, $r_1 = 1, q_1 = 1, q_2 = 0$, $F \left[\exp \left(-\frac{A'}{RT'} \right) \right] = K_1$ 。与此相似, 對於二級反应, $q_1 = 2, q_2 = 0$ 或 $q_1 = 1, q_2 = 1$, 其余以此类推。

可逆反应的公式較复雜



这些过程進行的速度用下式表示:

$$w = -\frac{dc_{A_1}}{dt} = \frac{n'_1 dy}{dt} = (n'_1 - n'_1 y)^{q_1} \left(n'_2 - \frac{r_2}{r_1} n'_1 y \right)^{q_2} \dots$$

$$F_1 \left[\exp \left(-\frac{A'}{RT'} \right) \right] - \left(m'_1 + \frac{v_1}{r_1} n'_1 y \right)^{p_1} \left(m'_2 + \frac{v_2}{r_1} n'_1 y \right)^{p_2} \dots$$

$$F_2 \left[\exp \left(-\frac{A''}{RT'} \right) \right] = f_1(y) f_1(T') - f_2(y) f_2(T'), \quad (1,1,4)$$

式中 $n'_1, n'_2, \dots, m'_1, m'_2, \dots$ 代表在單位体積中物質 $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$ 的原有克分子数; y ——物質 A_1 之轉变率, 以單位分率表示之; $r_1, r_2, \dots, v_1, v_2, \dots$ ——与前同, 为相应的化学当量系数; $q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots$ ——决定正反应及逆反应視反应級数的指数; 乘数 $q_1(T') = F_1 \left[\exp \left(-\frac{A'}{RT'} \right) \right]$ 表示正反应与溫度間之关系; $q_2(T') = F_2 \left[\exp \left(-\frac{A''}{RT'} \right) \right]$ 表示逆反应与溫度間之关系; A' ——正反应之視活化能; A'' ——逆反应之

視活化能；其余符号与前相同。

上列關於單向过程及可逆过程的方程式的比較表明：方程式(1,1,4)与(1,1,2)有所不同，其区别在於方程式(1,1,4)的等号右侧有一个第二多乘項，它表示逆反应的速度。

若將方程式(1,1,4)視為化学反应的一般性公式^①，則在实际不可逆过程中以及当高轉变率双向反应和低轉变率双向反应之反应深度不大时，逆反应速度之数值比正反应之速度值小得不可比拟。

复雜的順次及平行-順次可逆过程及其單向过程，已不能用类似上列的(1,1,2)及(1,1,4)基本动力学方程式來表示。在此种場合下，各式各样的綜合都是可能的，过程的速度並不能由一个总的方程式來决定，而由一組微分方程式來决定。

例如，在最簡單的場合下，若單分子平行-順次反应按下式進行



則

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dy}{d\tau} = K\varphi(y) \\ \frac{dx}{d\tau} = K_1\varphi(y) - K_2f(x) \end{array} \right\} \quad (1,1,6)$$

式中 A_1 ——原始物質；B——初次变化產物；C——反应最終產物； x ——生成中間產物之数量，以單位体積中之克分子量表示； y ——物質 A_1 之总轉变率，單位与上同；最終產物量 C 由 y 及 x 之差值决定； K —— A_1 之总变化速度的常数： $K = K_0 \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)$ ； K_1 ——物質 B 之生成速度常数： $K_1 = K'_0$ 。

① 關於一般动力学方程式方面的更为詳尽的研討可参考弗·耳·伏耳柯夫的著作[19]。

$\exp\left(-\frac{A'}{RT}\right)$; K_2 ——B 之分解速度常数: $K_2 = K_0'' \exp\left(-\frac{A''}{RT}\right)$;

A—— A_1 总分解之視活化能; A' ——生成 B 物質之視活化能;

A'' ——B 分解之視活化能。

与簡單的可逆和不可逆过程不同, 順次反应 以及 平行-順次反应具有下述特点: 在許多場合下, 变化的中間產物为目的產物^①, 其產量在反应初期增加, 此后(随过程之加深)在某一段时间內基本上維持不变, 然后开始下降[20]。

在阿·維·拉科夫斯基[21, 21a]及恩·納·賽苗諾夫[22]的著作中, 有着各种复雜反应的詳尽分析, 而在斯·亞·普歇席茨基和尔·恩·魯賓石登的著作中則給出了一般性的解法[23]。这些复雜反应的某些性質和在个别場合下的特点則在其他許多研究者的著作中有所闡述[7, 21a, 24, 25, 26 及 27], 故此处不拟引論。

自动催化过程和連鎖过程在热工实践及爆炸物操作中十分普遍。

燃料燃燒的各种类型以及特种物質的爆炸皆为其实例[28]。

許多工業过程也可能具有自动催化机理[29], 但表現極為明顯的連鎖过程較為少見; 低級烷烴之硝化, 在 1000 或超过 1000 表压下乙炔之疊合以及其他过程为其实例。關於它們的机理尚研究不足。这些过程需要單獨地進行研討, 故在本書中不拟分析。

2. 热反应及催化反应

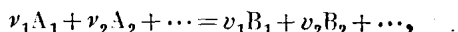
上述各类反应可在均相中進行, 也可在能使反应加速的某

① 例如在催化裂化或其他类型的裂化中。

些非均相催化剂之存在下進行。自动催化过程及連鎖过程之進行通常不需外加剂之作用。

在个别場合下，多相催化反应的進程，形式上可用原为均相过程而導得的(1,1,2)，(1,1,4)及(1,1,6)等类型的基本方程式描述。

多相催化反应动力学的一般性关系式則較為复雜，例如以(1,1,1)式表示的簡單單向反应。



从吸附的觀念[30]出發，在均匀表面上所進行的多相催化过程的速度，可以下式表示：

$$w = \frac{\partial^2 x}{\partial \tau \partial S} = K \theta_1 \theta_2 \dots$$

$$= \frac{K a_1 P_1 a_2 P_2 \dots}{(1 + a_1 P_1 + a_2 P_2 + \dots + a'_{(n-1)} P'_{(n-1)} + a'_n P'_n)^m}, \quad (1,1,7)$$

式中 x ——参与反应物質的分子数； τ ——時間，以秒計； S ——催化剂之活性表面； $\theta_1, \theta_2, \dots$ ——催化剂表面上为物質 $A_1, A_2, \dots$ 所遮盖的程度； K ——与温度有关之常数， $K = K_0 \exp\left(-\frac{A'}{RT}\right)$ ； $a_1, a_2, \dots, a'_{(n-1)}, a'_n$ ——物質 $A_1, A_2, \dots, B_{(n-1)}, B_n$ 之吸附常数，亦与温度有关； $P_1, P_2, \dots, P'_{(n-1)}, P'_n$ ——物質 $A_1, A_2, \dots, B_{(n-1)}, B_n$ 之分压； m ——表示反应視級数的指数。

在方程式(1,1,7)中並未包括化学当量系数 $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_1, \nu_2, \dots$ ，因在决定反应各組分之分压时，它們已被計算在內了。

① 当催化剂活性表面並不均匀，而由二种或几种不同性質的活性区域所組成，这些活性区域選擇性地活化某一組分，此时方程式(1,1,7)便相应地复雜化了(參見[31])。

在很多場合下，按其化学机理而言屬於同一类的过程可为热过程^①，也可为催化过程。烯烴之叠合反应，裂化，烴化以及其他反应即为其实例。

热反应及催化反应進行之条件，彼此之間有若干差異。在將原料預热至最適宜的温度的过程中，对第一类变化而言，反应即已开始[7,32,33,34,35]，且当离开反应裝置后，在管綫中此反应尚在繼續。而在作用於固定床或移动床催化剂上的多相过程中，反应只在充以催化剂的反应器中激烈進行，当反应物离开反应器后，反应基本上已停止。

控制热过程及催化过程的特点，將在以后分析反应裝置之操作效率問題时加以討論。

3. 反应之物理特性

根据反应組分性質以及温度条件之不同，化学反应可在固相中，液相中及气相中進行，在很多場合下化学反应進行时数相並存。

气相过程，蒸汽相过程以及液相过程在工業上应用最廣。多相过程較不普遍，而固态物質間的反应甚屬罕見。

一切熟知的合成：氨的合成，硫酸酐的合成，甲醇的合成以及其他合成，皆为气体-蒸汽相过程的实例，此外，狹馏分之裂化及其加氢，臨氢改質等等亦屬之。在溶液中進行的許多种反应以及在較低温度条件下(在該温度条件下反应物尚未开始沸騰^②)之高压与中压过程，屬於液相过程。

煤糊、各种焦油及石油殘油之破坏加氢，寬馏分在中压下之热裂化，石臘之催化氧化，硫酸法烴化，以烯烴为原料之硫

① 所謂热过程系指受高温(达一定温度)作用下進行之过程，反应时並無催化剂之存在。

② 例如在重質石油基原料的所謂“減粘过程”中，即可見此現象。

酸法合成，和許多在溶液中進行的反應(溶液中有固態物存在，以及類似過程有氣體泡吹而過)等等為多相過程的實例。

在發動機燃料工業中，除了固態物質間的反應之外，所有上列場合實際上都會遇到。

液相過程最為簡單，在此過程中反應物之體積並不變化。氣相及蒸汽相反應雖也相當簡單，但在大多數場合下，反應時體積有顯著的變化。

多相反應十分獨特。它們可分為若干屬類，其中反應物可由：a)固態物及液體組成；b)由液體及氣體組成；c)三種(或更多)固態、液態及氣態物質組成^①。

在所有這些場合下，反應進行時需要應用攪拌工具。對於不含氣態組分之系統常採用機械攪拌器。若有氣體參與反應，則氣體通常同時作為攪拌劑^②。在較少的場合下，氣-蒸汽-液相過程在渦流下，亦即在反應管中進行^③。

與多相反應有別，對於純液相、純氣相及純蒸汽相過程，通常採用不具攪拌裝置之反應器，因此它們進行的條件是不同的，因為在純相下，當反應器內部有激烈之攪拌時，最終反應產物對新原料之稀釋影響十分顯著，而在不用攪拌裝置時，此種影響就顯著的減弱。

4. 反應之熱量特點

按照化學過程之熱量特點，可將其分為二類：a)放熱過程，過程進行時釋出熱量，b)吸熱過程，反應時吸收熱量。各種原料選擇性加氫及破壞加氫，烯烴之疊合，異烴烴與芳香烴

① 由兩種或兩種以上不相混液體所組成之系統亦屬可能，除此之外，固態物質與氣體之接觸反應也可能。

② 例如煤液相加氫時，以空氣氧化融熔之石臘時以及其他。

③ 寬體分在 40—50 表壓以下之熱裂化可作為此處的實例。

之烴化过程以及一氧化碳之轉化等过程为放热过程之实例。吸热反应的代表如下：各种裂化过程，汽油及里格罗因之臨氫改質，烴之催化芳構化，丁烴及其他气体之脫氫以及甲烷轉化等反应。只有在少数場合下，反应的热效应不大或接近於零（例如烴之異構化）。在特殊条件下，也可能在同一裝置中同时進行热效应相反的兩個反应，而其总的热效应接近於零或改变其符号^①。

最近开始廣泛採用依次切换循环的复雜过程（例如催化裂化，气体之脫氫等等），各切换阶段可具有不同符号之热效应。

这些过程十分独特，故要單獨加以研究，在以后姑將称之为切换-循环过程。

放热合成与吸热合成之控制方法及其反应裝置之構成，顯然互不相同，因此在今后的叙述中，將討論每一种上述各种过程的反应器的操作特点。

§ 2. 反应条件之分类

除了反应時間之外，尚有一系列外加的条件，能对轉变率及目的產物的產率起着巨大的影响。

進行反应的温度条件，反应進行的間歇性或連續性起着特别重要的作用，其次，反应物之供給方法（当二級反应或高級反应时）以及反应区有否攪拌作用亦有影响，最后，反应系統的某些構造以及热工的特点也起着作用。

与此相应，乃出現了操作方法分类的下列特征：a) 热力学特征，б) 連續性特征，в) 反应物的流向特征，г) 水力学特征，д) 構造-热工学特征。顯然，其中每种特征自应分別研討。

^① 甲烷之氧化轉化[36]，在有氧气存在下气体之脫氫，氧化裂化[37]等可作为其实例。

1. 分类的热力学特征

每个反应系统的热量状况可由下列简式表示:

$$\sum_i N_i c_{Op} \frac{dT}{d\tau} = q O_p \frac{n'_1 dy}{d\tau} \pm \Psi(F, T, x), \quad (1, 2, 1)$$

列出此式时曾作下列假设: $\frac{dc}{dT} = 0$; $\frac{dq}{dy} = 0$; $\frac{dq}{dT} \cong 0$; $\sum_i N_i c$

$\cong$ 常数, 此处 $\sum_i N_i$ 为单位体积中反应物之总克分子数; y ——

组分 A_1 之转变率, 以单位分率表示; c ——反应混合物之分子比热; q ——反应之热效应, 以一克分子转化的反应物 A_1 作基准; O_p 及 F ——反应器之容积及其换热面; x ——总传热系数; T ——反应温度 $^{\circ}\text{K}$; τ ——时间, 以秒计。

公式(1, 2, 1)右边之第二项, 即 $\Psi(F, T, x)$, 乃是反应区对外之热交换。将关系式(1, 2, 1)与前述的(1, 1, 2)、(1, 1, 4)或其他任一动力学方程式联立而解时, 可测出温度及反应速度在各个时间内的变化(或沿反应物运动途径的变化), 之外亦可借以测定过程之平均速度。

a) 在极端情况下, 若对外热交换与过程中释出之热量或与过程中吸收之热量相等, 则

$$q O_p \frac{n'_1 dy}{d\tau} = \Psi(F, T, x) \quad (1, 2, 2)$$

从而 $\frac{dT}{d\tau} = 0$, 此即过程在等温的条件下进行。

若以最简单的方程式(1, 1, 2)为例, 则可发现, 在此情况下, 该式具有下列形式:

$$w_{H_2} = \frac{n'_1 dy}{d\tau} = B(n'_1 - n'_1 y)^{q_1} \left(n'_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1} n'_1 y \right)^{q_2} \dots, \quad (1, 2, 3)$$