



普通高等教育“十二五”规划教材

# 多相反应与反应器

刘荣杰 郝红 卫志贤 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十二五”规划教材

# 多相反应与反应器

刘荣杰 郝红 卫志贤 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书共分七章。第一章化学反应体系特征分析,阐述从化学反应体系的计量学、化学热力学、化学动力学等方面分析和认识多相反应过程的特征方法;第二章讨论反应工程中流动模型和混合对反应过程的影响;第三章至第六章讨论分析气液、气固、流固、气液固非均相反应过程的特征和处理方法;第七章简要介绍了化学反应器的热稳定性和参数的灵敏性。

本书旨在为已具备化学反应工程基础知识的化学工程、化学工艺、工业催化及能源化工等专业的硕士生提供一本合适的教材,以扩展他们反应工程的知识面,加深他们对多相反应过程特征的理解,提高其分析、解决工程问题的实际工作能力。可作为化学工程、化学工艺、工业催化和能源化工等专业硕士生的教材,亦可作为从事化工生产、设计和科研开发的工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

多相反应与反应器/刘荣杰,郝红,卫志贤编著. —北京:中国石化出版社, 2011. 2  
普通高等教育“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-5114-0757-3

I. ①多… II. ①刘… ②郝… ③卫… III. ①非均相反应-高等学校-教材 ②非均相反应-反应器-高等学校-教材 IV. ①0643.13 ②TQ052.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第007715号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com](mailto:press@sinopec.com)

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092毫米16开本20印张496千字

2012年1月第1版 2012年1月第1次印刷

定价:48.00元

# 前 言

多年来面对化工工艺、化学工程、催化及能源化工等专业硕士研究生的《化学反应工程》的后续必修课，选用了一些公开出版的教材，但仍感难以满足不同专业的要求。我们在努力寻找合适的内容，进行适当组织，以尽量满足不同专业的需要，并使各专业都得到适当的拓展。在多年教学实践的基础上，编者完成了这本《多相反应与反应器》。

之所以把它作为上述多专业反应工程的后续教材，是因为均相反应动力学和反应器在工程与工艺专业学士课程内，已经详细讲述过，而工业反应过程95%以上都是多相反应，而研究生的课题基本上涉及的都是多相反应。特别是从国家能源战略出发，开展的煤的液化加氢，从提高环境保护标准展开零排放的化工工艺研究和低温催化研究，大大促进了多相反应理论和实践的发展。所以我们选择了《多相反应与反应器》作为硕士研究生的教材。

在课程章节的安排上，把“化学反应体系特征分析”作为首章内容。因为化学工程学科必须抓住“化学反应”与“工程问题”两大方面分别去研究。首先，研究化学反应物各组分量的变化规律、反应的方向和平衡、化学反应的速率，才能掌握化学反应的全部特征；其次是研究工程问题，透彻了解两方面情况之后，才可进行正确有效地综合，以解决化学工程的实际问题。

第二章提出了反应物料的“混合问题”，指出混合分为两大类：宏观混合和微观混合，是讨论反应工程中的流型问题。在混合过程中，宏观混合状态决定了反应器中衡算式的数学形式；微观混合状态决定了反应体系的相态，从而决定反应体系是否考虑传递对反应的影响。因此，本书将流动模型作为第二章讨论的内容。

微观混合可以有无限多的状态。其两种极端状态分别为微观完全混合和完全不混合。微观完全混合就是反应物料是均相体系；微观完全不混合体系，即非均相，即多相体系，是本书所讨论的反应体系。

反应器宏观尺度浓度、温度分布依靠建立反应器内流动模型去解决；反应器内微观尺度的浓度、温度分布则是依靠特定体系内的传递-反应模型去解决。多相反应体系的区别，就在于它们各自的传递特性不同。

气液相反应和气固相催化反应是工业生产中应用最广泛的多相反应。涉及石油化工、石油炼制、有机化工、无机化工、工业催化等诸多工业领域和环保

领域。它们分别为第三章、第四章。

流固相非催化反应是一类非常重要的反应。相当多的国民经济基础工业部门的加工方法是用流固相非催化反应，如矿石的冶炼制取金属(干法和湿法冶金)，用煤、焦制取合成气、碳酸盐分解制金属氧化物、铀酰盐分解制核工业原料铀的氧化物，某些材料的气相淀聚或液相淀聚制取纳米级材料等。这些反应体系中参与反应的是流体与固体反应物，或其产物为新的固体和流体。这些过程均涉及固体在流体中的溶解、扩散或(和)淀聚或析出速度，有相同或相近的传递特性，将其作为第五章进行讨论。

气液固三相反应包括：(1)液相为反应介质固相为反应组分的气固相反应；(2)固相为催化剂的气液反应；(3)气液固为反应物或(和)反应产物；(4)气相为反应介质或作为搅拌力传递物的液固反应。由于石油的短缺，由煤、水提供C资源、H源的煤的催化加氢制油的研究，使得气液固三相反应研究倍受重视。

多相反应和反应器，不管反应体系特征有多么不同，它们研究方法都是相同的。首先根据体系特征构筑出传递模型；根据传递过程与化学反应的关系，是串联的，互相交织的等不同情况，建立传递和反应交互影响宏观动力学模型。对于传递阻力可以忽略的过程，宏观动力学可适当化简。反应器形式的选择，对于复杂反应，要着眼于主使反应宏观速率尽可能地大，同时要尽可能抑制副反应。对于简单反应，选择反应器形式、结构、使尽可能降低传递过程对反应的影响。

反应器的稳定性和参数敏感性，对反应器的操作和控制是十分重要的，本书最后给予简要叙述。

全书共七章，刘荣杰编写第一、第二、第四、第五、第七章；郝红编写第三章；卫志贤教授编写第六章并主审全书；刘文、张春苗、韦雄雄、梁建国、张娜、刘宝林、蒋孟菲同学参与了本书的插图绘制、校对等工作。中国石化出版社、西北大学研究生院对本书的编写给予了大力的帮助和支持，在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免出现缺点和错误，敬请读者批评指正。

编者

# 目 录

第一章 化学反应体系特征分析 .....	( 1 )
第一节 化学反应体系的计量学 .....	( 1 )
一、化学计量方程 .....	( 1 )
二、复合反应的独立反应数 .....	( 2 )
三、复杂反应体系的物料衡算 .....	( 4 )
四、复杂反应体系化学计量学分析应用举例 .....	( 7 )
第二节 反应体系的化学平衡 .....	( 8 )
一、单一反应体系的化学平衡 .....	( 9 )
二、复杂反应体系的化学平衡 .....	( 10 )
第三节 化学动力学 .....	( 13 )
一、反应速率的定义及定义表达式 .....	( 13 )
二、均相反应动力学 .....	( 14 )
三、气固相催化反应本征动力学 .....	( 15 )
第四节 工程应用反应动力学实验研究 .....	( 19 )
一、实验研究的基本要求 .....	( 19 )
二、实验用反应器 .....	( 20 )
三、实验规划与设计 .....	( 22 )
四、实验数据处理 .....	( 24 )
五、序贯实验设计 .....	( 25 )
第五节 单分子可逆反应网络的动力学分析 .....	( 25 )
一、Wei-Prater 方法 .....	( 25 )
二、单分子可逆反应体系的矩阵描述及几何意义 .....	( 26 )
三、速率常数矩阵的特征方向、特征向量 .....	( 27 )
四、特征根的确定和反应速率常数的计算 .....	( 29 )
第六节 复杂反应体系的集总动力学模型 .....	( 33 )
一、概况 .....	( 33 )
二、催化裂化集总动力学模型 .....	( 33 )
三、集总方法的理论分析 .....	( 37 )
四、实际集总的一般原则 .....	( 41 )
第二章 流动模型 .....	( 45 )
第一节 宏观混合与反应器流型的描述 .....	( 45 )

一、混合与分类 .....	( 45 )
二、物料的停留时间分布与流动模型描述 .....	( 47 )
三、两种理想流动模型 .....	( 47 )
四、停留时间分布函数和分布密度函数 .....	( 48 )
五、理想反应器的停留时间分布 .....	( 48 )
六、非理想反应器流动模型 .....	( 49 )
第二节 返混对反应的影响 .....	( 53 )
一、理想流动反应器比较 .....	( 53 )
二、反应器的组合和操作方法的选择 .....	( 56 )
第三节 微观混合状态及对反应的影响 .....	( 67 )
一、微观混合和微观混合态 .....	( 67 )
二、微观混合状态对简单反应的影响分析 .....	( 68 )
三、不同微观混合态下反应器设计计算 .....	( 68 )
四、混合态对复杂反应选择性的影响 .....	( 71 )
第四节 反应器内的预混合 .....	( 74 )
一、预混合对复杂反应的影响 .....	( 75 )
二、预混合对特殊结构材料的影响 .....	( 77 )
三、预混合对聚合反应的影响 .....	( 78 )
第三章 气液相反应及反应器 .....	( 86 )
第一节 气液反应的传质模型 .....	( 86 )
一、双膜模型 .....	( 86 )
二、溶质渗透模型 .....	( 88 )
三、表面更新模型 .....	( 89 )
第二节 气液反应宏观动力学 .....	( 90 )
一、扩散-反应方程 .....	( 90 )
二、一级不可逆反应的宏观动力学 .....	( 91 )
三、不可逆瞬间反应 .....	( 94 )
四、二级不可逆快反应 .....	( 96 )
五、一级可逆反应 .....	( 99 )
六、瞬间可逆反应 .....	( 102 )
七、平行反应和连串反应 .....	( 103 )
第三节 气-液反应器概述 .....	( 111 )
一、工业生产对气-液反应器的要求 .....	( 111 )
二、气液反应器分类 .....	( 111 )
三、气液反应器的选型 .....	( 112 )
第四节 鼓泡反应器 .....	( 114 )

一、流体力学 .....	(115)
二、鼓泡塔的轴向混合 .....	(116)
三、鼓泡反应器的传递特性 .....	(116)
四、鼓泡反应器设计 .....	(117)
第五节 搅拌鼓泡反应器 .....	(122)
一、强制分散式搅拌鼓泡反应器 .....	(122)
二、自吸式搅拌鼓泡反应器 .....	(129)
三、搅拌鼓泡槽式反应器的设计 .....	(130)
第六节 填料反应器 .....	(131)
一、填料特性和填料反应器流体力学特性 .....	(131)
二、填料塔的传质 .....	(139)
三、填料塔中流体的混合 .....	(141)
四、填料塔计算 .....	(142)
五、填料塔新技术—超重力技术 .....	(144)
第四章 气固相反应和反应器 .....	(150)
第一节 概述 .....	(150)
一、非均相反应过程和特征 .....	(150)
二、非均相反应过程的处理方法 .....	(150)
第二节 本征动力学与表观动力学 .....	(151)
第三节 外部传递对气固相催化反应过程的影响 .....	(152)
一、等温外部效率因子 .....	(152)
二、非等温外部效率因子 .....	(154)
三、外部传递对复杂反应选择性的影响 .....	(157)
第四节 内部传递对气固相催化反应过程的影响 .....	(159)
一、概述 .....	(159)
二、等温内扩散效率因子 .....	(160)
三、非等温内扩散效率因子 .....	(170)
第五节 外部传递和内部传递的综合影响 .....	(172)
一、等温条件下的总效率因子 .....	(172)
二、非等温条件下的总效率因子 .....	(174)
三、反应相内外的温度梯度分布 .....	(175)
第六节 固定床反应器 .....	(177)
一、固定床反应器类型简介 .....	(177)
二、固定床反应器的数学模型 .....	(179)
三、绝热式固定床反应器 .....	(184)
四、列管式固定床反应器 .....	(190)



五、固定床催化反应器的设计 .....	(191)
<b>第五章 流固相非催化反应及反应器 .....</b>	<b>(197)</b>
<b>第一节 概述 .....</b>	<b>(197)</b>
一、流固相非催化反应分类 .....	(197)
二、流固相非催化反应模型 .....	(198)
<b>第二节 流固非催化反应的颗粒宏观动力学 .....</b>	<b>(201)</b>
一、缩芯模型颗粒动力学 .....	(201)
二、整体反应模型 .....	(209)
三、非等温颗粒内的反应 .....	(213)
<b>第三节 流固相非催化反应器及其计算 .....</b>	<b>(214)</b>
一、流固相非催化反应器 .....	(214)
二、流固相非催化反应器的计算 .....	(216)
<b>第四节 微波技术在流固相反应工程中的应用 .....</b>	<b>(223)</b>
一、微波与物质作用简介 .....	(223)
二、微波诱导催化反应 .....	(225)
三、微波在多相非催化反应中的作用 .....	(226)
<b>第六章 气-液-固反应及反应器 .....</b>	<b>(233)</b>
<b>第一节 概述 .....</b>	<b>(233)</b>
一、气-液-固反应类型 .....	(233)
二、气-液-固反应器类型 .....	(236)
三、气-液-固反应过程研究所涉及的模型和参数 .....	(239)
<b>第二节 气-液-固反应的宏观动力学 .....</b>	<b>(240)</b>
一、气-液-固催化反应动力学 .....	(240)
二、气-液-固非催化反应动力学 .....	(245)
<b>第三节 滴流床反应器 .....</b>	<b>(251)</b>
一、滴流床的流体力学 .....	(252)
二、滴流床中的传递过程 .....	(254)
三、反应器模型与计算 .....	(256)
<b>第四节 固定床鼓泡反应器 .....</b>	<b>(262)</b>
一、流体力学 .....	(262)
二、固定床鼓泡反应器的传质过程 .....	(263)
三、固定床鼓泡反应器模型 .....	(264)
<b>第五节 气-液-固三相浆式反应器 .....</b>	<b>(266)</b>
一、流体力学 .....	(267)
二、传递过程 .....	(273)
三、反应器模型 .....	(277)

<b>第七章 化学反应器的热稳定性和参数灵敏性</b> .....	(286)
<b>第一节 概述</b> .....	(286)
<b>第二节 全混流反应器的热稳定性</b> .....	(286)
一、全混流反应器的多重定态 .....	(286)
二、全混流反应器定态操作的条件 .....	(287)
三、操作条件对稳定性的影响 .....	(288)
四、全混流反应器热稳定性的动态分析 .....	(289)
<b>第三节 固定床反应器的热稳定性</b> .....	(293)
一、固定床反应器的局部热稳定性 .....	(293)
二、固定床反应器的整体热稳定性 .....	(298)
<b>第四节 固定床反应器的参数敏感性</b> .....	(299)
<b>参考文献</b> .....	(303)

# 第一章 化学反应体系特征分析

一个化学反应过程的开发，是以正确把握化学反应体系和反应器基本特征两方面为基础的。而反应器的造型、设计、操作又依赖于化学反应体系的特征。一个反应体系的基本特征的描述应包括三个方面：化学计量学、化学热力学、化学动力学。

本章从以上三个方面探讨如何从工程角度描述反应体系的特征。

## 第一节 化学反应体系的计量学

化学反应计量学描述在化学反应过程中，反应体系中各组分量的相互变化关系。研究化学反应计量学的意义在于：

- (1) 可以确定反应物的合理配比；
- (2) 可以计算达到一定转换率产物的组成，从而完成过程的物料衡算；
- (3) 通过计量学的计算，为合理安排工艺流程进行分析。可以对同一产品生产过程不同原料路线进行分析、比较，选取合适的原料路线。

化学计量学的分析方法有化学计量系数矩阵法、原子矩阵法。

### 一、化学计量方程

表示化学反应过程中各反应组分消耗和产物生成量之间的定量关系的表达式，为该化学反应的化学计量方程或化学反应计量式。

对于单一反应，化学反应计量式表示为：

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (1-1-1)$$

对于复合反应，化学反应计量式表示为：

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ij} A_i = 0 \quad (1-1-2)$$

式中  $A_i$  ——组分  $i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ;

$\nu_i$  —— $i$  组分的化学计量系数，对产物为正值，对反应物为负值；

$\nu_{ij}$  ——第  $j$  个反应  $i$  组分的化学计量系数， $j = 1, 2, \dots, m$ 。

可以将复合反应的化学计量方程写成矩阵的形式：

$$\begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{21} & \cdots & \nu_{n1} \\ \nu_{12} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{n2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_{1m} & \nu_{2m} & & \nu_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_n \end{bmatrix} = \nu A = 0 \quad (1-1-3)$$

其中， $\nu$  为化学反应计量系数矩阵； $A$  为组成向量。

化学反应可以表述的计量式，可能多于为描述系统所需的最少的化学反应计量方程数，这个最少的化学反应计量方程数称为独立反应数。

## 二、复合反应的独立反应数

存在多个反应的复杂反应体系中，常常有某个(或几个)化学反应在化学计量学上可以由其他反应通过线性组合而得到。那么，这些反应在化学计量学上并不都是独立的。只要知道独立反应数，并确定了独立计量方程，知道某些组分的转化量就可以求得其他全部组分的转化量。所以独立反应数可以表述为：能准确表示化学反应体系各组分变化的最少的化学计量方程数，或在化学计量学上都是线性无关的化学计量式的总数。

其判断准则为：对于有  $n$  个组分的  $m$  个反应，其化学反应的计量系数  $\nu_{ij}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $j = 1, 2, m$ ) 的  $m$  维向量组：

$$\begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{21} & \cdots & \nu_{n1} \\ \nu_{12} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{n2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_{1m} & \nu_{2m} & & \nu_{nm} \end{bmatrix}$$

若线性无关，则  $m$  个反应也与线性无关，其独立反应数为  $m$ 。

或者说，若不可能找到一组不同时为 0 的  $\lambda_i$ ，使得

$$\sum_{j=1}^m \lambda_j \nu_{ij} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1-1-4)$$

则这些反应  $\sum_{i=1}^m \nu_{ij} A_i = 0$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) 是互相独立的，其  $m$  为独立反应数。

其判断方法有化学计量系数法和原子矩阵法。

### 1. 化学计量系数矩阵法

该法应用于可根据化学知识写出化学反应组分间可能存在的化学反应计量式的情况下。

由可能给的所有化学计量式写出化学计量系数矩阵：

$$\nu = \begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{21} & \cdots & \nu_{n1} \\ \nu_{12} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{n2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_{1m} & \nu_{2m} & & \nu_{nm} \end{bmatrix}$$

按独立反应数的概念， $\nu$  中线性无关的行数就是独立反应数。由线性代数知，矩阵的线性无关的行数，即矩阵的秩。求反应体系的独立反应数，即为求矩阵  $\nu$  的秩  $R_\nu$ 。

### 2. 原子矩阵法

原子矩阵法应用于不明确系统中有哪些反应，只知道存在哪些组分的反应体系。用原子矩阵法求独立反应数(及系统物料衡算)的基本原理是：化学反应只是各元素的原子之间重新组合，而各元素的原子总量守恒。

现应用上述原理，建立原子矩阵以求独立反应数。

设反应组分共  $n$  个，即  $A_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )。这几个组分中有  $l$  个元素， $A_i$  组分中  $k$  元素的原子个数为  $\beta_{ki}$ 。设反应进料中  $A_j$  组分的摩尔数为  $N_{j0}$ ， $k$  元素总的原子摩尔数为  $b_{k0}$ 。则反应  $k$  元素总摩尔数为：

$$\sum_{i=1}^n \beta_{ki} N_{i0} = b_{k0}, \quad (k = 1, 2, \dots, l) \quad (1-1-5)$$
$$(i = 1, 2, \dots, n)$$

反应后  $i$  组分的摩尔数为  $N_i$ , 反应后  $k$  元素总摩尔数表示为:

$$\sum_{i=1}^n \beta_{ki} N_i = b_k \quad (1-1-6)$$

由于反应前后元素守恒, 则  $b_{k0} = b_k$ , 式(1-1-5)与式(1-1-6)相减得到

$$\sum_{i=1}^n \beta_{ki} \Delta N_i = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, l; i = 1, 2, \dots, n) \quad (1-1-7)$$

写成矩阵的形式为:

$$\begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{l1} & \beta_{l2} & \cdots & \beta_{ln} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \\ \vdots \\ \Delta N_n \end{bmatrix} = \beta \Delta N = 0 \quad (1-1-8)$$

式中,  $\beta$  为  $i$  组分的  $l$  元素的原子个数矩阵, 简称原子矩阵;  $\Delta N$  为组成变化向量。

根据线性代数知识, 可以求得原子矩阵  $\beta$  的秩  $R_\beta$ 。它表明原子守恒方程有  $R_\beta$  个线性独立的方程。方程的总变量(即反应系统的组分数)为  $i = n$  个。则方程所限定的独立变量数(亦即独立组分数)应该是  $(n - R_\beta)$  个组成的变化  $\Delta N_i (i = 1, 2, \dots, n - R_\beta)$ , 则可求得其余组分变化。这  $(n - R_\beta)$  个组分为关键组分。每个独立反应只需知一个关键组分, 其他组分可以求得, 所以独立反应数也是  $(n - R_\beta)$ 。

按照上述原理, 求独立反应数的步骤可叙述如下:

- (1) 按反应组分(包括反应物及生成物)及各自包含的元素, 写出原子矩阵。
- (2) 求原子矩阵的秩  $R_\beta$ 。按  $(n - R_\beta)$  求得关键组分数, 此亦是独立反应数。
- (3) 选定关键组分, 每一个关键组分包含在一个独立反应中。写出包含关键组分的独立反应的计量系数向量。
- (4) 根据原子衡算原理, 按式(1-1-8)求出化学反应计量系数。
- (5) 写出一组独立反应方程。

需要指出:

① 式(1-1-8)中各组分的变化量  $\Delta N_i$  正比于该组分的化学计量系数。因此在计算  $\nu_i$  时, 将衡算式(1-1-8)用下式代替

$$\begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1n-R_\beta} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2n-R_\beta} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{l1} & \beta_{l2} & \cdots & \beta_{ln-R_\beta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \vdots \\ \nu_{n-R_\beta} \end{bmatrix} = 0 \quad (1-1-9)$$

② 选择关键组分时, 应使非关键组分所包含的元素不少于  $R_\beta$  个, 否则会造成原子衡算方程(1-1-9)式解的不确定性。

**【例 1.1】** 甲烷与水蒸气反应生成合成气时, 存在七个组分:  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 。确定独立反应式。

**解:** 该体系只知反应组分, 所以用原子矩阵的方法求原子矩阵的秩  $R_\beta$ , 则独立反应数为  $n - R_\beta = 7 - R_\beta$ 。再按式(1-1-9)求得  $(7 - R_\beta)$  个独立反应的化学反应计量系数矩阵  $\nu_{ij}$ 。

(1) 列出原子矩阵:

反应组分	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{C}$	$\text{C}_2\text{H}_6$
$i$	1	2	3	4	5	6	7

$$\begin{array}{l} \text{元素 C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 2 \\ 4 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(2) 求矩阵  $\beta$  的秩, 进行线性变换得秩  $R_{\beta} = 3$ ;

(3) 关键组分数, 亦独立反应数为  $n - R_{\beta} = 7 - 3 = 4$ ;

(4) 选取关键组分为  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ , ( $i = 4, 5, 6, 7$ )。其四个独立反应的计量系数  $\nu_j$  为:

$$\begin{array}{l} \text{CH}_4 \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{C} \quad \text{H}_2 \quad \text{CO} \quad \text{CO}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_6 \\ \nu_1 = (\nu_{11} \quad \nu_{12} \quad \nu_{13} \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad 0)^T \\ \nu_2 = (\nu_{21} \quad \nu_{22} \quad \nu_{23} \quad 0 \quad 1 \quad 0 \quad 0)^T \\ \nu_3 = (\nu_{31} \quad \nu_{32} \quad \nu_{33} \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad 0)^T \\ \nu_4 = (\nu_{41} \quad \nu_{42} \quad \nu_{43} \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 1)^T \end{array}$$

(5) 写出原子衡算方程, 并求解得  $\nu_{ji}$ :

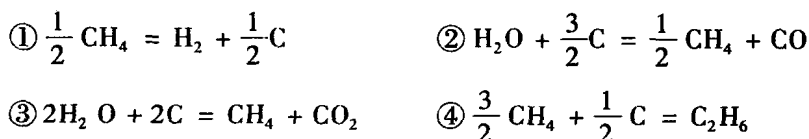
$$\begin{array}{l} \text{组分号} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \\ \text{组分名} \quad \text{CH}_4 \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{C} \quad \text{H}_2 \quad \text{CO} \quad \text{CO}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_6 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 4 & 2 & 0 & 2 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{21} & \nu_{31} & \nu_{41} \\ \nu_{12} & \nu_{22} & \nu_{32} & \nu_{42} \\ \nu_{13} & \nu_{23} & \nu_{33} & \nu_{43} \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = 0$$

求解得:

$$\begin{array}{l} \nu_{11} = -\frac{1}{2}, \quad \nu_{12} = 0, \quad \nu_{13} = \frac{1}{2}, \quad \nu_{14} = 1; \\ \nu_{21} = \frac{1}{2}, \quad \nu_{22} = -1, \quad \nu_{23} = -\frac{3}{2}, \quad \nu_{25} = 1; \\ \nu_{31} = 1, \quad \nu_{32} = -2, \quad \nu_{33} = -2, \quad \nu_{36} = 1; \\ \nu_{41} = -\frac{3}{2}, \quad \nu_{42} = 0, \quad \nu_{43} = -\frac{1}{2}, \quad \nu_{47} = 1; \end{array}$$

(6) 写出化学反应的计量方程:



### 三、复杂反应体系的物料衡算

利用关键组分和独立反应数的概念, 可以使复杂反应体系物料衡算大为简化。

#### 1. 原子衡算法

【例 1.2】在  $600^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{MPa}$  压力下, 甲烷与水蒸气生产合成气时存在七个组分:

CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、C、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>。测得 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的转化量分别为:  $\Delta N_{H_2} = 3.3 \text{ kmol}$ ,  $\Delta N_{CO} = 0.8 \text{ kmol}$ ,  $\Delta N_{CO_2} = 0.2 \text{ kmol}$ ,  $\Delta N_{C_2H_6} = 10^{-7} \text{ kmol}$ 。求其余组分的变化量。

解: 按【例 1.1】, 写出原子矩阵, 求得原子矩阵的秩  $R_\beta = 3$ , 则独立反应和关键组分为 4。选定已测出变化量的组分为关键组分。按式(1-1-8)写出原子衡算式。

组分号	1	2	3	4	5	6	7		
组分名	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	C		
元素 C	$\beta =$	[	0	1	1	2	1	0	1
元素 H			2	0	0	6	4	2	0
元素 O			0	1	2	0	0	1	0

原子衡算式

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 2 & 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 & 6 & 4 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3.3 \\ 0.8 \\ 0.2 \\ 10^{-7} \\ \Delta N_5 \\ \Delta N_6 \\ \Delta N_7 \end{bmatrix} = 0$$

解上式求得:  $\Delta N_5 = -1.05 \text{ kmol}$ ;  $\Delta N_6 = -1.20 \text{ kmol}$  (“-”号表示减少量);  $\Delta N_7 = 0.05 \text{ kmol}$ 。

## 2. 化学反应系数矩阵法

单一反应的反应程度定义为  $\xi = \frac{N_i - N_{i0}}{\nu_i}$ 。复杂反应第  $j$  个反应, 对  $i$  组分的反应程度

表示为:  $\xi_j = \frac{\delta N_{ij}}{\nu_{ij}}$ , 或  $\delta N_{ij} = \nu_{ij} \xi_j$

式中  $\delta N_{ij}$  ——因第  $j$  个反应引起的  $i$  组分的变化量;

$\xi_j$  ——第  $j$  个反应的反应程度;

$\nu_{ij}$  ——第  $j$  个反应  $i$  组分的计量系数。

组分  $i$  的总变化量  $\Delta N_i$ , 是由全部  $m$  个反应对  $i$  组分变化贡献的总和, 即

$$\Delta N_i = \sum_{j=1}^m \delta N_{ij} = \sum_{j=1}^m \nu_{ij} \xi_j \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1-1-10)$$

写成矩阵的形式

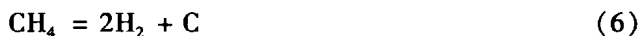
$$\begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1m} \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_{n1} & \nu_{n2} & \cdots & \nu_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \xi_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \\ \vdots \\ \Delta N_n \end{bmatrix} \quad (1-1-11)$$

注意该式中的化学计量系数矩阵  $\nu_{ij}$  是式(1-1-4)中  $\nu_{ij}$  转置矩阵。用式(1-1-11)前, 先将化学反应计量系数矩阵经过线性变换, 求得独立反应数  $R_r$ 。上述衡算式应改写为:

$$\begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1R_r} \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{2R_r} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_{n1} & \nu_{n2} & \cdots & \nu_{nR_r} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \xi_{R_r} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \\ \vdots \\ \Delta N_{R_r} \end{bmatrix} \quad (1-1-12)$$

若已知  $\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_{R_r}$  个关键组分的变化, 通过式(1-1-12)可以求得  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{R_r}$  值, 而求得其余  $(n - R_r)$  个组分量的变化。

【例 1.3】 甲烷与水蒸气反应制合成气, 可能的反应有:



已知组分的变化量  $\Delta N_{\text{H}_2} = 3.3 \text{ kmol}$ ,  $\Delta N_{\text{CO}} = 8.8 \text{ kmol}$ ,  $\Delta N_{\text{CO}_2} = 0.2 \text{ kmol}$ ,  $\Delta N_{\text{C}_2\text{H}_6} = 10^{-7} \text{ kmol}$ , 求其他组分的转化量。

解: (1) 写出上述诸反应的化学反应计量系数矩阵  $\nu_{ij}$ , 并求矩阵  $\nu$  的秩  $R_r$ , 得  $R_r = 4$ 。则关键组分为 4, 独立反应数为 4。

(2) 选取独立反应如题给的前 4 个反应(1)~(4), 关键组分为已知变化量组分:  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 。并按式(1-1-1)列出衡算式:

$$\begin{array}{c} i \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{CO} \\ \text{CO}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_6 \end{array} \begin{array}{c} j = 1, 2, 3, 4, \xi_i \\ \left[ \begin{array}{cccc} 3 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \end{bmatrix} \end{array} = \begin{array}{c} \Delta N_i \\ \left[ \begin{array}{c} 3.3 \\ 0.8 \\ 0.2 \\ 10^{-7} \end{array} \right] \end{array} \quad (7)$$

将式(7)进行高氏变换, 变为三角矩阵, 如式(8)

$$\begin{bmatrix} 3 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -4 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.3 \\ -0.9 \\ -0.1 \\ 10^{-7} \end{bmatrix} \quad (8)$$

(3) 由计算式(8), 求得:

$$\xi_1 = 1.05, \xi_2 = 0.02, \xi_3 = -0.05, \xi_4 = 10^{-7} \text{ kmol}$$

(4) 已知  $\xi_j$ , 按衡算式  $\Delta N_i = \sum_{j=1}^4 \nu_{ij} \xi_j$ , 求其他组分变化量。

$$i = \begin{array}{c} 5(\text{CH}_4) \\ 6(\text{H}_2\text{O}) \\ 7(\text{C}) \end{array} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & -2 \\ -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1.05 \\ 0.20 \\ -0.05 \\ 10^{-7} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta N_{\text{CH}_4} \\ \Delta N_{\text{H}_2\text{O}} \\ \Delta N_{\text{C}} \end{bmatrix} \quad (9)$$



解式(9)得  $\Delta N_{\text{CH}_4} = -1.05$ ,  $\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} = -1.20$ ,  $\Delta N_{\text{C}} = 0.05$ , 单位均为 kmol。

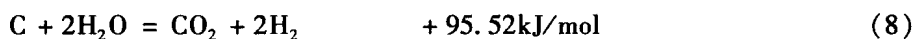
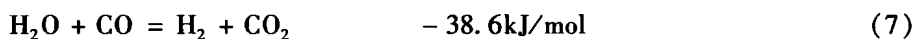
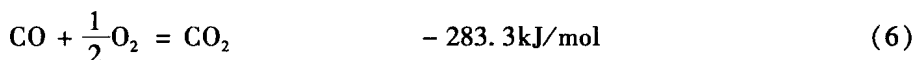
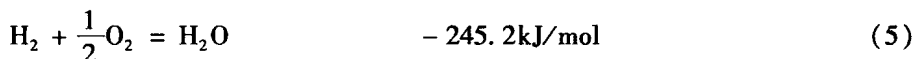
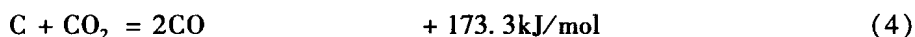
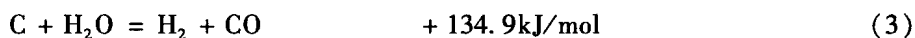
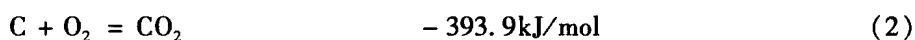
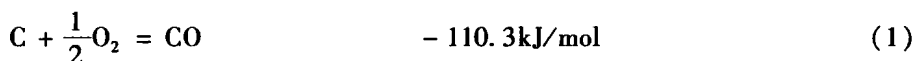
从【例 1.3】可见, 复杂反应体系物料衡算的基本步骤如下:

(1) 对所讨论问题进行化学计量学分析, 分析的方法根据不同情况可以用化学计量系数矩阵法或原子矩阵法, 分别求得矩阵的秩  $R_r$  或  $R_p$ 。从而可以确定独立反应数(及关键组分数)为  $R_r$  或  $(n - R_p)$ 。

(2) 选定关键组分, 关于测定关键组分反应量  $\Delta N_i (i = 1, 2, \dots, R_r)$  或  $i = 1, 2, \dots, (n - R_p)$ 。用(1-1-12)衡算式, 求  $R_r$  个反应程度  $\xi_j (j = 1, 2, \dots, R_r)$ , 对其余组分再用式(1-1-12), 求其转化量。或用原子衡算式(1-1-8)求得其他组分转化量。

#### 四、复杂反应体系化学计量学分析应用举例

复杂反应体系化学计量学分析可以帮助工程及工艺过程分析。现设想以固定碳、水蒸气、氧为原料, 且生成甲烷可以忽略, 反应物可以充分利用, 在 650K 下反应和反应自身热平衡条件下, 得到  $\text{H}_2/(\text{CO} + 1.5\text{CO}_2)$  能否满足合成甲醇的气体比例为 2 ~ 2.05 的要求。已知反应:



写出化学计量系数矩阵  $\nu$ :

反应号 $j$	组分 $i$					
	C	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
1	-1	$-\frac{1}{2}$	0	1	0	0
2	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0	1	0
3	-1	0	-1	1	0	1
4	-1	0	0	2	-1	0
5	0	$-\frac{1}{2}$	1	0	0	-1
6	0	$-\frac{1}{2}$	0	-1	1	0
7	0	0	-1	-1	1	1

$= \nu$

对矩阵  $\nu$  进行线性变换, 求得该矩阵的秩  $R_r = 3$ 。即独立反应数为 3。选反应式  $j = 1, 2, 3$  为独立反应。将反应(3)与反应(7)相加, 得到反应(8), 为一个辅助的物-热衡算方