

高·等·学·校·教·材

化学反应工程

HUAXUE FANYIGN GONGCHENG

刘军 主编



化学工业出版社

高等学校教材

化学反应工程

刘 军 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

化学反应工程主要研究工业规模化学反应过程的优化设计与控制。它是一门综合性强、要求基础知识面广的专业技术学科，涉及化工、石油、轻工、医药、生化、食品、环境等众多专业。

本书的基本内容包括反应动力学和反应器设计与分析两个方面。

本书在不破坏课程基本框架的前提下，能用图、表说明问题的，尽量减少繁琐的数学推导，着重做到基本概念的解释要准确、基本理论和计算要简明、基本分析解决问题的技能要适用，加强和已学过的课程及工厂实践的联系，注重培养学生的工程观念，理论联系实际，为学生后续的专业课程学习和走上工作岗位打下坚实的理论基础。

本书内容包括绪论、均相反应动力学基础、反应器内的流体流动、均相理想流动反应器、非均相反应动力学、非均相反应器。

本书适用于高等院校化工类专业，也可作为从事化工生产的技术人员的参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应工程/刘军主编. —北京: 化学工业出版社,
2009.7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-05583-5

I. 化… II. 刘… III. 化学反应工程-高等学校-
教材 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 071507 号

责任编辑: 张双进

装帧设计: 王晓宇

责任校对: 宋 玮

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: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 9½ 字数 225 千字 2009 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 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: 20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化学反应工程主要研究工业规模化学反应过程的优化设计与控制。它是一门综合性强、要求基础知识面广的专业技术学科，涉及化工、石油、轻工、医药、生化、食品、环境等众多专业。本课程的基本内容包括反应动力学和反应器设计与分析两个方面。

课程的建设与改革，必须服从人才培养目标。针对高等职业教育培养技术应用型人才教育的要求，本书在不破坏课程基本框架的前提下，能用图、表说明问题的，尽量减少繁琐的数学推导，着重做到基本概念的解释要准确、基本理论和计算要简明、基本分析解决问题的技能要适用，加强和已学过的课程及工厂实践的联系，注重培养学生的工程观念，理论联系实际，为学生后续的专业课程学习和走上工作岗位打下坚实的理论基础。

本教材由太原科技大学刘军主编。第一、第二、第五章由刘军编写，第三章由太原科技大学姚世杰编写，第四章由山西煤炭职业技术学院贺建忠编写，第六章由河北化工医药职业技术学院邸青编写。全书由太原科技大学刘军统稿。

在本书编写过程中，参考了大量的相关专著和资料，谨在此向其作者表示诚挚的感谢，同时还要感谢为本书提供资料的企业和老师，以及在出版过程中给予热情支持和帮助的单位 and 同志。

为了适应高等职业教育的要求和高职学生的特点，本书在编写模式，内容编排的顺序，及一些概念的阐述上做了一些尝试。由于编者水平所限，教学和实践经验不足，加之时间仓促，本书不足之处，恳请读者批评指正。

编者
2009年5月

目 录

1 绪论	1
1.1 化学反应工程的发展、任务和范畴	1
1.1.1 化学反应工程发展简述	1
1.1.2 化学反应工程的范畴和任务	1
1.2 化学反应工程的分类	3
1.2.1 化学反应的类型	3
1.2.2 反应器的形式分类	3
1.2.3 反应器操作方法的分类	4
1.3 化学反应工程的研究方法	5
1.3.1 传统研究方法	5
1.3.2 解析法	5
1.3.3 模型法	5
习题	6
2 均相反应动力学基础	7
2.1 基本概念和术语	7
2.1.1 化学反应式和计量方程	7
2.1.2 单一反应和复杂反应	7
2.1.3 反应的转化率、选择性和收率	8
2.1.4 化学反应速率	10
2.1.5 反应动力学方程	12
2.2 单一反应动力学方程	14
2.2.1 等温恒容过程	14
2.2.2 等温变容过程	18
2.3 复杂反应动力学方程	19
2.3.1 可逆反应	19
2.3.2 平行反应	21
2.3.3 连串反应	22
习题	23
3 反应器内的流体流动	25
3.1 返混	25
3.1.1 返混的定义	25
3.1.2 返混对生产过程的影响	25
3.1.3 降低返混程度的工业措施	25
3.1.4 反应器内的流动状态	27
3.2 流体在反应器内的停留时间分布	27

3.2.1	停留时间分布的定量描述	27
3.2.2	用对比时间作变量的停留时间分布	28
3.2.3	寻求停留时间分布的实验方法	29
3.3	两种理想流动模型的停留时间分布	33
3.4	非理想流动模型	35
3.4.1	多级混合模型	35
3.4.2	轴向扩散模型	36
	习题	38
4	均相理想流动反应器	40
4.1	间歇反应器	40
4.1.1	生产数据法	40
4.1.2	动力学数据法	42
4.1.3	设备之间的平衡	44
4.1.4	间歇反应器的热量衡算	45
4.2	连续操作釜式反应器	46
4.2.1	单个连续操作釜式反应器	46
4.2.2	多个连续操作釜式反应器的串联	48
4.2.3	连续操作釜式反应器的热稳定性	50
4.2.4	釜式反应器的搅拌器	53
4.3	理想置换反应器	56
4.3.1	等温理想置换反应器的设计方程	56
4.3.2	管式反应器的直径和长度计算	58
4.4	反应器的优化	59
4.4.1	简单反应和反应器	59
4.4.2	复杂反应和反应器	61
	习题	62
5	非均相反应动力学	65
5.1	催化剂基础	65
5.1.1	催化过程及特征	65
5.1.2	固体催化剂的组成	66
5.1.3	催化剂的制造	67
5.1.4	催化剂的使用	68
5.1.5	催化剂的失活和再生	70
5.1.6	催化剂的性能	72
5.2	气固相催化反应本征动力学	73
5.2.1	气固相催化反应模型和控制步骤	73
5.2.2	化学吸附速率和吸附模型	74
5.2.3	表面化学反应	77
5.2.4	反应本征动力学	77
5.3	气固相催化反应宏观动力学	80

5.3.1	催化剂颗粒内的气体扩散	80
5.3.2	等温反应宏观动力学方程	81
5.3.3	内扩散对反应选择性的影响	83
5.3.4	消除内扩散影响的方法	84
5.4	气液相反应宏观动力学简介	84
5.4.1	气液相传质理论	85
5.4.2	气液相反应的类型及其化学增强因子 β	86
5.4.3	气液相宏观动力学方程	88
	习题	89
6	非均相反应器	91
6.1	固定床反应器	91
6.1.1	固定床反应器的特点	91
6.1.2	固定床反应器的类型	92
6.1.3	固定床反应器内的流体流动	95
6.1.4	固定床反应器中的传质与传热	99
6.1.5	固定床反应器的工艺计算	101
6.2	流化床反应器	106
6.2.1	流化床反应器的特点	106
6.2.2	流化床反应器的类型及结构	107
6.2.3	流化床反应器内的流体流动	109
6.2.4	流化床反应器内的传质和传热	114
6.2.5	流化床反应器的构件	116
6.2.6	流化床反应器的工艺计算	121
6.3	气液相反应器	123
6.3.1	汽液相反应器的特点与应用	123
6.3.2	气液相反应器基本类型与结构	123
6.3.3	鼓泡塔反应器的工艺计算	126
6.4	其他非均相反应器简介	132
6.4.1	气液固三相反应器	132
6.4.2	生化反应器	135
6.4.3	电化学反应器	136
6.4.4	聚合反应器	137
	习题	138
	参考文献	141

1 结 论

化学反应工程是解决化学反应过程在化工生产实际中的工程问题。对于在实验室实现的某一化学反应，如何将该反应运用于工业上并制得合格的产品，即选用什么样的反应器，反应器应多大，如何使反应过程实现优质、高产、低消耗则是化学反应工程要解决的问题。

1.1 化学反应工程的发展、任务和范畴

1.1.1 化学反应工程发展简述

自然界存在着物理变化和化学变化两种类型，其中物理变化可以不涉及化学变化，比如液态水结成冰，而化学变化过程总是和物理变化交织在一起，并和物理因素如温度、压力等密切相连。古代的金属冶炼、酒与醋的酿造、造纸等都是典型的化学反应过程，多少个世纪以来，仍然停留在一门技艺的水平上，而达不到工程科学的高度。

1937年以来，丹姆寇来 (Damköhler)、普兰诺夫斯基 (Плановский)、卡明涅茨基 (Камане - укий)、泰勒 (Taylor)、丹克韦茨 (Danckwerts) 等人研究了均相、非均相和催化反应的连续及间歇过程，研究了反应器内的流体力学、传热和传质过程对化学反应过程的影响，还研究了反应设备的最佳设计条件。1947年豪根 (Hougen) 与瓦特森 (Watson) 将化学反应工程有关内容作为章节编入高等院校教科书中，引起化工界的广泛关注。

直到第二次世界大战后，随着生产规模的大型化、化学动力学和传递工程研究的深入，终于于1957年在荷兰的阿姆斯特丹举行的第一次反应工程会议上确立了这一学科名称。

在随后的发展中，由于原料路线、技术和设备方面的进步，尤其是生产规模大型化的迫切要求，反应工程必须从过去以经验为主的状态，过渡到有系统理论基础的轨道上来。加上实验手段日臻完善、计算机技术的发展，为化学反应工程的发展奠定了良好的基础。为此人们进行了广泛的研究工作，并取得了重大进展，从均相到非均相、从低分子体系到高分子体系、从反应动力学到传递过程、从定态到非定态以及实验室研究到计算机模拟等，并扩展到生物化学、环境化学及电化学领域。

1.1.2 化学反应工程的范畴和任务

图 1-1 是化学反应工程的范畴以及与其他学科间的关系。化学反应工程是一门和其他学科交叉的工程学科，以化学反应为研究核心，研究在工业设备的尺寸下，传递和流体流动情况对化学反应的相互影响，从而深入了解反应器的特性，帮助人们进行反应器的选型、设计、优化操作和安全生产。

反应动力学是研究反应速率与各项物理因素（浓度、温度、压力及催化剂等）之间的定量关系，是反应工程的一个重要基础，是化工生产的决定性因素，指导人们选择合适的反应

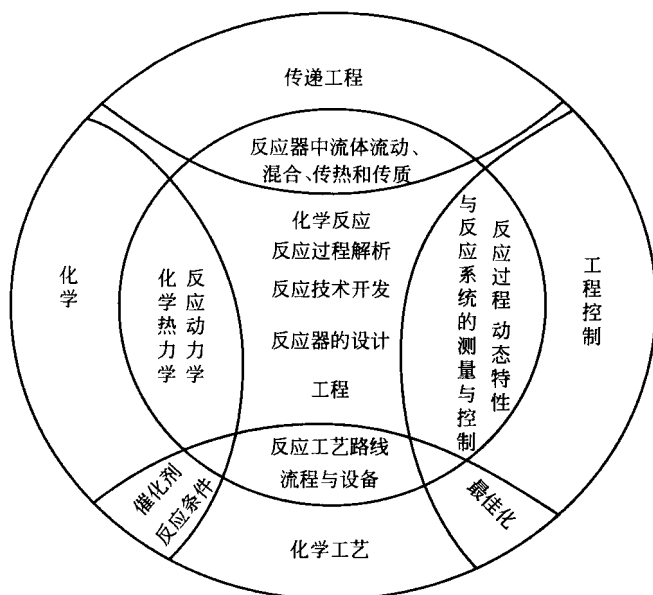


图 1-1 化学反应工程范围示意

条件和合格的反应设备，确定反应器的规格和处理能力等。例如，常压、低温下合成氨在热力学上是可行的，但由于反应速率太慢而不具有工业生产的价值，只有研究出好的催化剂才能保证一定的化学反应速率，为此，德国化学家哈伯（Haber）等人采用了 2500 种配方，经过 6500 次的实验，终于筛选出以铁为活性组分的催化剂，并一直沿用至今。

催化剂的问题一般认为属于化学或工艺的范畴，但实际上牵涉许多工程上的问题。如粒内的传热、微孔中的扩散、催化剂中活性组分的有效分布、催化剂扩大制备时各阶段操作条件对催化剂活性结构的影响、催化剂的活化和再生等。这许多问题的阐明，不仅对过程的掌握有帮助，而且对催化剂的研制和改进也起到重要的指导作用。所谓催化剂的工程设计，就是指的这一方面。

装置中流体流动与混合的情况如何，温度与浓度的分布如何都直接影响到反应的进程，而最终离开装置的物料组成，就完全由组成这一物料的诸质点在装置中的停留时间和所经历的温度及浓度变化所决定。而装置中的这种动量传递、热量传递和质量传递（简称“三传”）过程往往是极复杂的。当规模放大时，“三传”的情况也改变了，因此就出现了所谓的“放大效应”，其实放大效应并不具有科学的必然性，它只不过是于在大装置中未能创造出与小装置中相同的传递条件而出现的差异而已。如果能够做到条件相同，加以适当的匹配（而且事实上也有这种例子），那么就不一定有放大效应。总的看来，传递过程与反应动力学是构成化学反应工程最基本的两个支柱。所谓“三传一反”乃是反应工程学的基础也正是这个意思。

工业装置上采用的反应条件，不一定与小试或中试的一致。譬如在实验室的小装置内，反应器的直径很小，床层也薄，一般又常以气体通过床层的空间速度 $[\text{m}^3 \text{气}/(\text{m}^3 \text{催化剂} \cdot \text{h})]$ ，简称空速] 作为反应条件的一种标志，但在放大后，床层的高/径比往往就不一样了，如要保持相同的空间速度，线速度就要改变，而线速度的大小又影响到压降、流体的混合和传热等情况，从而导致反应的结果不能再与小试时相同。又如在装置中进行某些放热反应

时，温度容易控制，甚至为了补偿器壁的散热，还要外加热源，但在大装置中，传热和控温往往成为头等难题，甚至根本不可能达到与小装置相同的温度条件。所有这些都是出现所谓“放大效应”的原因。因此工业装置的反应条件必须结合工程上的考虑才能最合理地确定。

至于反应器的形式，乍一看来，不外乎管式、釜式、塔式、固定床或流化床等，操作方式亦不外乎分批式、连续式或半连续式几种而已。但反应不同，规模不同，合适的反应器形式和操作方式也会不同，而且结果也不相同。譬如对液相的一级反应，在实验室中用分批法操作时，达到规定转化率和生产能力所需要的时间，比用连续流通的搅拌釜进行大规模生产时所需的停留时间要小得多。转化率越高，差别亦越大。如果有副反应存在，还将对产品的质量产生重大差异；又如对一个气-固相催化反应，由于设想未来的大装置将是高/径比很大，并且内加许多水平挡板的流化床，因而在小试或中试时也使用这样的反应器，但在放大时，因不可能用同样的结构尺寸（如床高、挡板的尺寸、板间距等），因此床内的流体流动、混合和传热等情况都发生了变化，不得不重新调整各种参数。诸如此类的问题都说明反应器的形式和操作方式以及工业生产的操作条件等都应当是结合了工艺和工程两方面的考虑后才得以确定的。

对于工艺流程，更是工艺与工程密切结合、综合考虑的结果。譬如为了实现某一反应，可以有多种的技术方案，包括热量传递、温度控制、物料是否循环等，何种方案最为经济合理，流程也就据此来进行调整。

化学反应工程的任务应包括下述几个方面：对现有设备的改进和强化，达到安全、高产、低耗；新设备、新技术的开发；解决反应器的开发和放大问题；反应过程的最优化等。

1.2 化学反应工程的分类

1.2.1 化学反应的类型

化学反应可以按反应的条件（温度、压力、操作方式）、反应的特性（机理、可逆性、分子数、级数、热效应）、反应物系的相类特征（均相、非均相）等不同的标准分类。表1-1即为按相态进行的分类情况。

表 1-1 化学反应的相态分类

相 态		举 例	特 性
均相	气或液	燃烧, 裂解, 中和, 酯化, 水解	无相界面, 反应速率只与温度或浓度有关
非均相	气-液相	氧化, 氯化, 加氢, 化学吸收等	有相界面, 实际反应速率与相界面大小及相间扩散速率有关
	液-液相	磺化, 硝化, 烷基化等	
	气-固相	燃烧, 还原, 各种固相催化	
	液-固相	还原, 离子交换等	
	固-固相	电石, 水泥制造等	
	气-液-固相	加氢裂解, 加氢脱硫等	

1.2.2 反应器的形式分类

反应装置的形式大致可以分为管式、釜式、塔式、固定床、流化床和移动床等各种形

式。各种形式反应器的特点见表 1-2。

表 1-2 常见反应器

形式	适用的反应	优缺点	生产举例
釜式	液相,液-液相,液-固相	适用性大,操作弹性大,连续操作时温度、浓度容易控制,产品质量均一,但高转化率时,所需反应器容积大	苯的硝化,氯乙烯聚合,釜式法高压聚乙烯,顺丁橡胶聚合法
管式	气相,液相	返混小,所需反应器容积小,比传热面积大,但对慢速反应,管要很长,压降大	石脑油裂解,甲基丁炔醇合成,管式法高压聚乙烯
空塔或搅拌塔	液相,液-液相	结构简单,返混程度与高/径比及搅拌有关,轴向温差大	苯乙烯的本体聚合,己内酰胺缩合,醋酸乙烯溶液聚合等
鼓泡塔或挡板鼓泡塔	气-液相,气-液-固相	气相返混小,但液相返混大,温度较易调节,气体压降大,流速有限制,有挡板可减少返混	苯的烷基化,乙烯基乙炔的合成,二甲苯氧化等
填料塔	液相,气-液相	结构简单,返混小,压降小,有温差,填料装卸麻烦	化学吸收
板式塔	气-液相	逆流接触,气液返混均小,流速有限制,如需传热,常在板间另加传热	苯连续磺化,异丙苯氧化
喷雾塔	气-液相快速反应	结构简单,液体表面积大,停留时间受塔高限制,气流速度有限制	从氯乙醇制丙烯腈,高级醇的连续磺化
湿壁塔	气-液相	结构简单,液体返混小,温度及停留时间容易调节,处理量小	苯的氯化
固定床	气-固相	返混小,高转化率时催化剂用量小,催化剂不易磨损,传热控温不易,催化剂装卸麻烦	乙苯脱氢,乙炔法制氯乙烯,合成氨;乙炔法制醋酸乙烯等
流化床	气-固相,特别是催化剂失活很快的反应	传热好,温度均匀,容易控制,催化剂有效系数大,粒子输送容易,但磨损大,床内返混大,对高转化率不利,操作条件限制较大	萘氧化制苯酐,石油催化裂化,乙烯氧氯化制二氯乙烷,丙烯胺氧化制丙烯腈等
移动床	气-固相,催化剂失活很快的反应	固体返混小,固气比可变性大,粒子传送容易,床内温差大,调节困难	石油催化裂化,矿物的焙烧或冶炼
滴流床	气-液-固相	催化剂带出少,容易分离,气液分布要求均匀,温度调节比较困难	焦油加氢精制和加氢裂解,丁炔二醇加氢等
蓄热床	气相,以固相为热载体	结构简单,材质容易解决,调节范围较广,但切换频繁,温度波动大,收率较低	石油裂解,天然气裂解

1.2.3 反应器操作方法的分类

(1) 间歇式操作 它通常为实验室及产量较小的一些情况下所采用。在分批操作时,物料浓度及反应速率都是在不断改变着的。分批操作在反应器的生产能力、反应的选择性以及解决像合成高分子化合物中的分子量分布等重要问题方面都有其一定的优点。

(2) 连续式操作 原料连续不断地加入,产品连续取出。它一般用于产品品种比较单一而产量较大的场合。连续操作也有它自己的特性,因此也必然要反映到转化率和选择性上来,这在以后要详加分析。

(3) 半连续式操作 这是指反应器中的物料有一些是分批地加入或取出的,而另一些则是连续地通过的。譬如某一液相氧化反应,液体的原料及生成物在反应釜中可以是分批地加入和取出的,但氧化用的空气则是连续地通过的。尽管这种半分批式操作的反应转化过程比较复杂,但它同样有自己的特点而在一定情况中得到应用。

1.3 化学反应工程的研究方法

1.3.1 传统研究方法

工业反应器开发中,要解决反应器的合理选型、反应器优化操作条件、反应器的工程放大。传统的方法是通过小试确定反应器的形式和工艺条件,然后逐级中试来考察几何尺寸的影响。

逐级放大法效果差、效率低,对放大中出现的问题无法解释,只好认定为放大效应。该法着眼于外部联系,不研究内部本质规律;着眼于综合研究,不试图进行过程分解,分不清影响因素的主次。虽然逐级放大有这些不足,但对于一些复杂的反应,在难以用其他办法解决问题时,不失为一可用的办法。

1.3.2 解析法

解析法是在对过程有了深刻的理解,能够整理出各种参数之间的关联方程,同时用数学方法求解结果。该法是解决工程问题最好最科学的方法。但因为实际过程极其复杂,难以用精确的定量关系来描述,至今还没有一个反应过程能用解析法求得其结果的。

1.3.3 模型法

模型法是人们对于某一复杂的,难以用解析法求解的过程人为地做出某些假定,一般是忽略次要的因素,设想出一个可以用数学描述的,且接近于实际过程的数学模型。在化学反应工程中,数学模型主要包括下列一些内容。

- ① 动力学方程式。
- ② 物料衡算式。
- ③ 热量衡算式。
- ④ 动量衡算式。
- ⑤ 参数计算式。

它们之间的关系如图 1-2 所示。

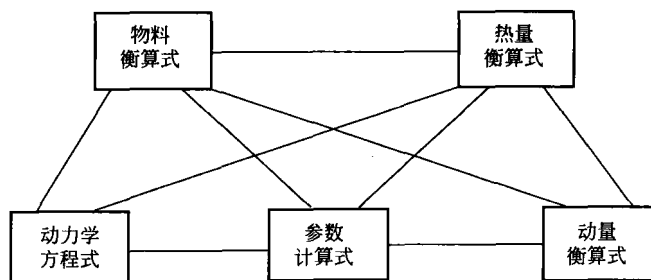


图 1-2 反应器的数学模型结构示意图

对于一个新过程的开发,需要对于这些模型的大概轮廓和要求先胸中有数,才能做到准确地确定实验研究的目标和步骤,规划中间试验的范围、任务和方案,归纳整理各种试验结果,并对各种出现的情况进行分析解释,最后通过必要的修正而得出最适合的数学模型。

在建立这些方程式时,有些是需要经过实验才能解决的,特别是动力学方程式的建立和

装置中传递现象规律的阐明（包括有关参数的测定和关联）。它们是建立数学模型的关键，往往是决定性的。在目前电子计算技术已能解决各种复杂方程的计算时，建立数学模型问题就成为关键步骤了。

动力学研究一般均在实验室的小装置中进行。由于提供的是最基础性的资料，所以要在确切的条件下，并尽量做得准确一些。但反应工程中对动力学的认识和要求与经典的化学动力学有所不同。因为要处理的是具有生产实际意义的对象，因而也是比较复杂的系统。它们常常是不能在较短期限内达到微观程度而解决的，而只能用数学模拟的方法，通过一定的简化或近似来求得可供实用的动力学模型。

装置中的传递过程模型一般也需要依靠实验求取，特别是大型冷模装置能够提供比较可靠的数据。如果有生产装置的数据可用，那当然更好了。

如果有了上述的这些基础资料，就不难写出物料衡算、热量衡算和动量衡算式了。它们的写法在原则上是一致的，即取反应器中一个代表的单元体积，列出单位时间内物料或热量、动量的输入量、输出量及累积量，其一般形式如下：

$$\text{累积量} = \text{输入量} - \text{输出量}$$

这一总的表达式看似简单，实际上却变化无穷，它是分析和解决问题的基础，这个方法将贯穿在全书之中。

综上所述，可见目前化学反应工程处理问题的方法是实验研究和理论分析并举。在解决新过程的开发问题时，可先建立动力学和传递过程模型，然后再综合成整个过程的初步的数学模型，根据数学模型所作的估计来制定试验，特别是中间试验方案，然后用试验结果来修正和验证模型。利用数学模型可以在计算机上对过程进行模拟研究，以代替做更多的实验，通过模拟计算，可进一步明确各因素的影响程度，并进行生产装置的设计。

习 题

1. 什么是“三传一反”？
2. 反应器的操作方式有哪些？
3. 化学反应工程与其他学科之间的关系是什么？
4. 数学模型的主要内容有哪些？
5. 查阅目前国内外有关化学反应工程发展的新趋势，并提交 1500 字左右的论文。

2 均相反应动力学基础

均相反应是指在均一的液相或气相中进行的反应，分液相均相反应如烃类的高温裂解，以及气相均相反应如酸碱中和、酯化、皂化反应等。

由于参与化学反应的各组分均匀地处于同一相内，研究均相动力学时不需要考虑过程物理因素（传质、传热）的影响，仅仅研究化学反应本身的反应速率规律，即研究物料的温度、浓度以及催化剂等因素对反应速率的影响，为工业反应装置的选型、设计计算和反应器的操作分析提供理论依据和基础数据。

2.1 基本概念和术语

2.1.1 化学反应式和计量方程

反应物经过化学反应生成产物的过程用定量关系表示时，该定量关系式称为化学反应式：



式中，A、B…为反应物；R、S…为生成物； a 、 b …、 r 、 s …为参与反应的各组分的分子数，恒大于零，称计量系数。

式(2-1)表示 a mol的A组分和 b mol的B组分等经过反应后生成 r mol的R组分和 s mol的S组分等。该式明确的表示在等式的左侧为反应物，右侧为生成物，不允许等式一侧的项移到另一侧去。

只表示化学反应中反应物、生成物在化学反应过程中量的变化关系的式子称化学计量方程，例如将式(2-1)的反应写成计量方程则为

$$(-a)A + (-b)B + \cdots + rR + sS + \cdots = 0$$

写成通式为

$$\alpha_A A + \alpha_B B + \cdots + \alpha_R R + \alpha_S S + \cdots = \sum \alpha_i I = 0 \quad (2-2)$$

式中， α_A 、 α_B …、 α_R 、 α_S …分别为反应物和生成物的计量系数，计量方程中的各项是可以任意移项的。

化学反应式和计量方程的系数的关系是：对于生成物系数相等，均为正；而对于反应物，化学反应式的计量系数为正，计量方程的计量系数为负。

2.1.2 单一反应和复杂反应

如果反应器内只进行一个不可逆的反应：



则把该反应叫单一反应或简单反应。

如果在反应系统中发生两个或两个以上的化学反应，则称为复杂反应，可大致分为下述几类。

(1) 可逆反应



(2) 平行反应



(3) 连串反应



(4) 自催化反应



对于复杂反应，考虑实际生产过程经常有主、副反应之分。例如平行反应，如果生产上是为制取 B 产品，则把 $A \longrightarrow B$ 叫主反应，而 $A \longrightarrow C$ 就是副反应，同时把 B 称主产物、C 称为副产物。

2.1.3 反应的转化率、选择性和收率

当反应器内的物料经过一段时间反应后，经常用转化率来表示某一反应组分进行的深度，对于复杂反应由于有副反应，还必须用选择性和收率来表示。

(1) 转化率 x_A 转化率一般用关键组分来表示。所谓关键组分必须是反应物，生产上选择的关键组分一般是反应物料中的主要组分，即价值较高且不应是过量的，因此转化率的高低，在一定程度上反映过程的经济效果，对反应过程的评价提供直观的信息。

以反应式(2-3)为例：



如果 A 为关键组分，若反应器内起始加入 A 组分物质的量为 n_{A0} ，反应到某一时刻后剩余 n_A ，则转化率由下式计算：

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (2-10)$$

转化率的计算要注意起始状态的选择问题，即 n_{A0} 的选择。

对间歇操作的反应器，一般是反应开始状态时的 n_{A0} ，对大多数间歇操作，A 组分在反应器中的时间越长，转化成的产品就越多，直到反应达到平衡或反应物被耗尽。因此，间歇系统中转化率是时间的函数，由式(2-10)可得：

$$n_A = n_{A0}(1 - x_A)$$

特别地，恒容下有

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A)$$

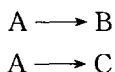
正常情况下，转化率随反应物在反应器中的停留时间的增加而增大。对于连续操作系统，这个时间通常随反应器的体积增大而增大，因此，对于连续操作系统，转化率一般是体积的函数，由于物料是连续流入反应器，因而，一般用摩尔流率 F_{A0} 来代替 n_{A0} ，对单个连续操作的反应器一般选择进口状态的 F_{A0} 。如果是几个反应器串联操作往往以进入第一台反应器的 F_{A0} 为基准，此时式(2-10)变为

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A)$$

生产上还经常遇到循环反应器，如合成氨或合成甲醇的合成塔等，由于化学平衡或其他

原因的限制,原料一次通过反应器后,转化率一般很低,需要把出口的反应混合物加以分离,并把没有反应的原料再一次循环回反应器内,进一步反应。对于这种系统,存在两种不同的转化率,一种是原料通过反应系统一次所达到的转化率,叫单程转化率,是以反应器进口状态为基准计算的转化率;另一种是以新鲜原料进入反应系统到离开时的转化率,称全程转化率。显然全程转化率要大于单程转化率。

(2) 选择率(性) S 对于复杂反应只用转化率来反映过程的经济性是不够的,因为对于复杂反应,尽管转化率很大,但如果大量转化为副产品,反而经济性会更低,副产物多,一方面增加了原料的消耗,另一方面产品中副产物多也增加了分离过程的费用,所以必须用选择性 S (或收率 Y) 来表示。对于选择率一般有平均选择率和瞬时选择率之分,以平行反应式(2-5)、式(2-6)为例,



两种选择率的定义为

$$\text{平均选择率} \quad \bar{S}_P = \frac{\text{生成目的产物所消耗的 A 物质的量 (mol)}}{\text{已转化的 A 物质的量 (mol)}} \quad (2-11)$$

$$\text{瞬时选择率} \quad S_P = \frac{\text{生成目的产物所消耗 A 的速率}}{\text{A 的消耗速率}}$$

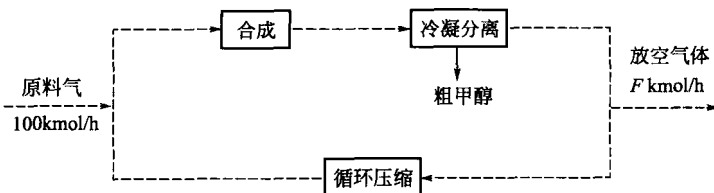
(3) 收率 Y 收率的定义为

$$Y = \frac{\text{生成目的产物所消耗的 A 物质的量 (mol)}}{\text{A 的起始物质的量 (mol)}} \quad (2-12)$$

很显然三个经济指标有如下关系

$$x_A = \frac{Y}{\bar{S}_P} \quad (2-13)$$

【例 2-1】 由于化学平衡的限制,反应过程中一氧化碳不可能全部转化成甲醇,为了提高原料的利用率,生产上采用循环操作,即将反应后的气体冷却,可凝组分变为液体即为粗甲醇。不凝组分如氢气及一氧化碳等部分放空,大部分经循环压缩机后与原料气混合返回合成塔中,生产流程示意图如下。



原料气和冷凝分离后的气体的摩尔分数如下:

组分	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂
原料气/%	26.82	68.25	1.46	0.55	2.92
放空气/%	15.49	69.78	0.82	3.62	10.29

在操作压力及温度下,忽略气体在甲醇中的溶解,若循环气体与原料气之比为 7.2 (摩尔比),试计算一氧化碳的单程转化率和全程转化率。

解 设放空气体摩尔流量为 F (kmol/h),以 100kmol 新鲜原料气为计算基准,对整个系统物料衡算求得 F 。氮气为惰性气体,反应前后量不变,列 N₂ 平衡方程如下:

$$2.92 = F \times 10.29\%$$

解得 $F=28.38\text{kmol/h}$

因为循环气和新鲜原料气之比为 7.2, 故进合成塔的循环气为 720kmol/h , 出分离器的总气量为 $720+28.38=748.38$ (kmol/h)

根据单程转化率的定义求得

$$x_{\text{单}} = \frac{(26.82+720 \times 15.49\%) - 748.38 \times 15.49\%}{26.82+720 \times 15.49\%} = 16.2\%$$

全程转化率为

$$x_{\text{全}} = \frac{26.82 - 28.38 \times 15.49\%}{26.82} = 83.6\%$$

【例 2-2】 丁二烯是制造合成橡胶的重要原料, 制造丁二烯的工业方法之一是将正丁烯及空气和水蒸气的混合气体在磷钼铋催化剂上进行氧化脱氢。除生成丁二烯的主反应之外, 还有生成酮、醛、有机酸等副反应。反应在温度 350°C , 压力 0.2026MPa 下进行, 得到反应组分的组成如表 2-1 所示。试计算正丁烯的转化率, 丁二烯的收率和反应的选择性。

表 2-1 例 2-2 反应各组分的组成

组分	反应前/%	反应后/%	组分	反应前/%	反应后/%
正丁烷	0.63	0.61	氧气	7.17	0.64
正丁烯	7.05	1.70	氮气	27.0	26.10
丁二烯	0.06	4.45	水蒸气	57.44	62.07
异丁烷	0.50	0.48	其他	—	1.83
异丁烯	0.13	0	CO_2	—	1.80
正戊烷	0.02	0.02	有机酸	—	0.20
			醛、酮	—	0.10

解 正丁烯为关键组分, 目的产物为丁二烯, 主反应正丁烯脱氢生成丁二烯的方程式为



由方程知实际转化的物质的量为 $7.05 - 1.7 = 5.35$ (mol)

实际生成丁二烯的物质的量为 $4.45 - 0.06 = 3.99$ (mol)

则相应转化为丁二烯的正丁烯的物质的量也为 3.99mol

所以正丁烯的转化率为

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{7.05 - 1.70}{7.05} = 75.89\%$$

选择性为

$$\bar{S}_p = \frac{\text{生成目的产物所消耗的 A 物质的量 (mol)}}{\text{已转化的 A 物质的量 (mol)}} = \frac{3.99}{5.35} = 74.58\%$$

收率为

$$Y = \frac{\text{生成目的产物所消耗的 A 物质的量 (mol)}}{\text{A 的起始物质的量 (mol)}} = \frac{3.99}{7.05} = 56.6\%$$

2.1.4 化学反应速率

化学反应速率是指单位空间 (体积或表面积)、单位时间内某一组分 A (反应物或产物) 的数量变化量, 定义式如下: