



IAEE

国际工程教育认证系列教材

# 化学反应工程

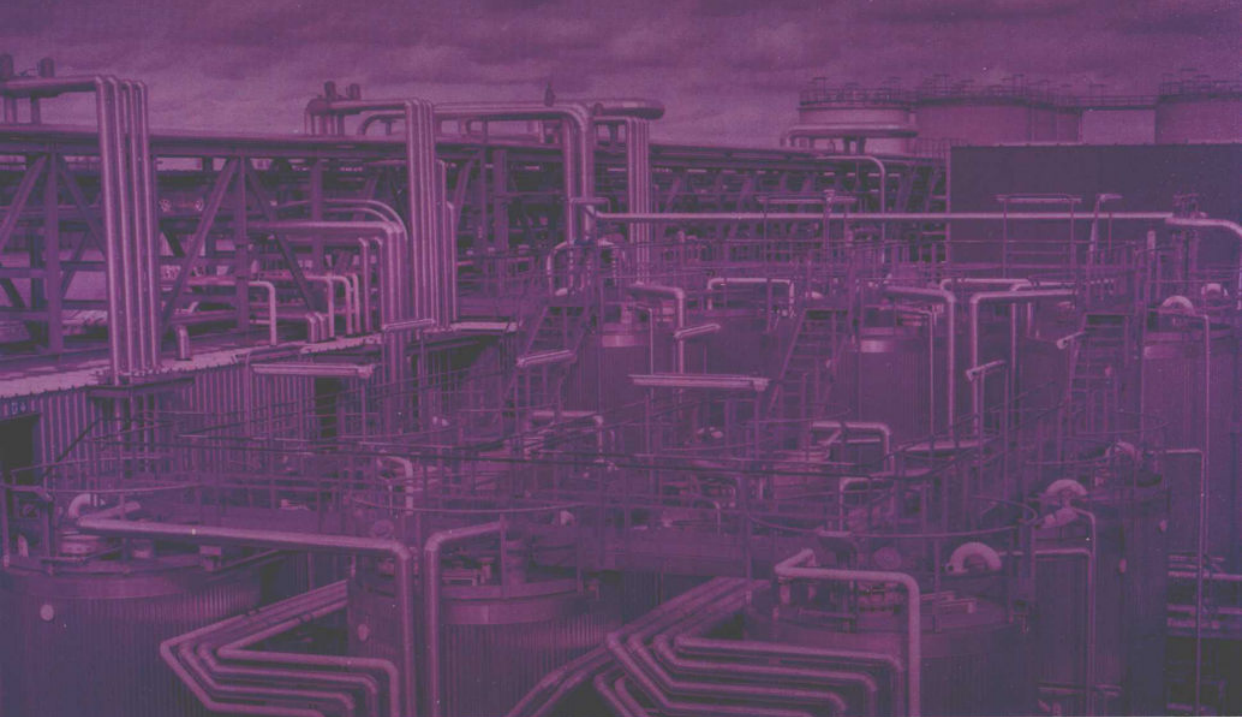
许志美 等编著

张 濂 审阅

HUAXUE FANYING GONGCHENG



化学工业出版社



国际工程教育认证系列教材

# 化学反应工程

本书重点章节配有微课、扩展资源等，可扫码观看或下载

ISBN 978-7-122-33587-6



9 787122 335876 >

销售分类建议：化工类本科教材

定价：49.00 元



IAEE

International Accreditation  
for Engineering Education

国际工程教育认证系列教材

# 化学反应工程

许志美 等编著

张 濂 审阅



· 北 京 ·

《化学反应工程》是国际工程教育认证系列教材之一,介绍了化学反应工程的研究目的和内容,着重从工程分析的观点论述化学反应工程的基本概念、理论及研究方法。本书设置了反应动力学、典型反应与反应器、混合现象、反应过程中的质量传递、热量传递与反应器的热稳定性、化学反应过程开发案例等章节,配置了例题、习题和工程开发案例。本书编写过程中结合工程教育认证通用标准,既注重基本原理的阐述,亦强化复杂工程问题的表达和分析,注重现代软件工具的应用,力求开阔思路,理论联系实际,学以致用。本书重点章节配有微课、动画、趣味扩展与 Matlab 文件,读者可扫码观看或下载。

《化学反应工程》为高等学校化工类专业教材,也可供有关研究人员和工程技术人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应工程/许志美等编著. —北京: 化学工业出版社, 2019. 3

国际工程教育认证系列教材

ISBN 978-7-122-33587-6

I. ①化… II. ①许… III. ①化学反应工程-教材  
IV. ①TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 000139 号

责任编辑: 徐雅妮 杜进祥  
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 任睿婷  
装帧设计: 关 飞

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 刷: 北京京华铭诚工贸有限公司

装 订: 三河市振勇印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 480 千字 2019 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888

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: 49.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

化学反应工程是以工业规模的化学反应过程为研究对象,研究过程速率及其变化规律,宏观动力学因素对化学反应过程的影响,以实现工业反应过程开发、放大、设计和操作的优化,可谓反应工艺开发之斧,反应设备设计之模,反应过程放大之桥。化学反应工程作为化学工程学科的重要分支,它不仅与物理、化学、数学等基础学科密切相关,而且与热力学、化学动力学、传递过程等存在着交叉关系。

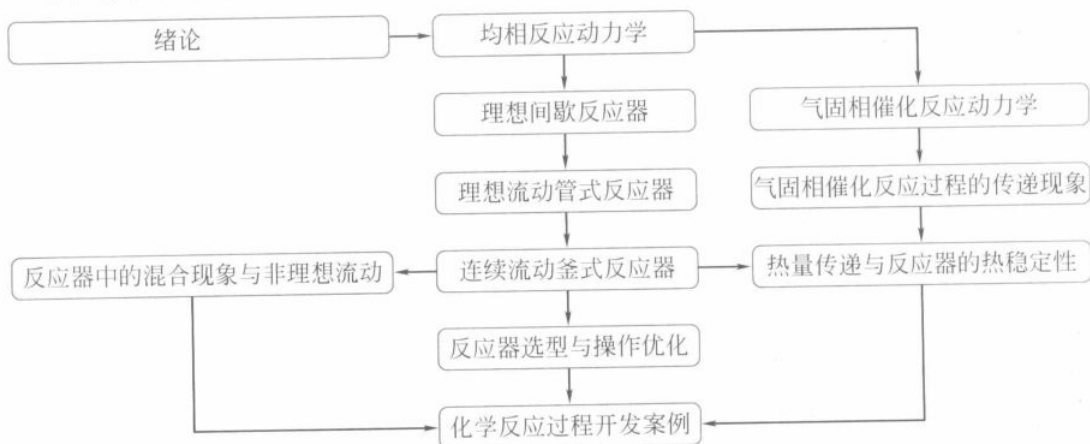
本书作为化学反应工程的基础教材,根据化学反应工程学科进展,结合作者多年教学实践,以张濂等编著的《化学反应工程原理》为基础,延续化学反应工程基本原理的框架体系,参考国内外相关教材与专著进行编写,涵盖了均相反应动力学、典型化学反应器、混合返混、非均相反应过程中的传质与传热、反应器的热稳定性等主要内容,注重反应动力学、物料衡算、热量衡算方程的建立和求解,结合现代软件工具的应用,寻求解决复杂工程问题之道。在编写方法上注重基本概念、基本理论和工程观点的阐述,一方面突出化学反应工程学科的共性问题,即影响反应结果的工程因素,如返混、预混合、质量传递和热量传递等,按共性问题设置章节。另一方面突出反应工程理论思维方法,即工程因素通过影响反应场所温度与浓度而改变反应结果,使读者了解实际反应过程开发中过程的分解与综合、个性与共性之间的关系,从而增强工程分析和解决工程问题的能力。

化学反应工程作为化工类及相关专业的核心课程,配套教材既要满足化工类专业知识体系的基本要求,还需要考虑并体现“学习成果导向”(OBE)的工程教育理念。对照《工程教育认证通用标准》(2015版)中提出的毕业要求,化学反应工程课程目标对毕业要求的支撑主要体现在以下五个方面,即①工程知识:应用数学和相关工程知识解决复杂工程问题的能力;②问题分析:识别、表达并分析复杂工程问题的能力;③设计/开发解决方案:设计复杂工程问题解决方案的能力;④研究:设计实验、分析和处理数据的能力;⑤使用现代工具:使用现代工程工具的能力。因此,我们在教材编写中加强了反应动力学表达,反应器物料衡算、热量衡算方程的建立,反应动力学实验测定方法和数据处理,运用计算机工具求解反应器模型,计算温度分布和浓度分布,解决复杂反应体系的设计计算等内容,培养学生解决复杂工程问题的能力。

本书共11章。第1章论述化学反应工程的研究对象和目的、研究内容与研究方法,以及化学反应工程在工业反应过程开发中的作用。第2章阐述化学反应动力学的基本概念和原理,并就均相反应讨论它们最常见的动力学表达式,为以后各章学习作必要的准备。第3章介绍理想间歇反应器的基本特征和设计方程,并分别讨论五种典型化学反应的基本特征和设计计算。第4、5章主要阐述理想流动管式反应器、连续流动釜式反应器的特征和设计计算。第6章讨论反应器中的混合现象与非理想流动。第7章是在前述各章内容的基础上,综合分析各类典型化学反应的反应器的选型与操作优化。第8、9章阐述气固相催化反应动力学、气固相催化反应过程中的热质传递及其对化学反应结果的影响。第10章讨论放热反应过程的热稳定性和参数灵敏性问题。第11章以若干工业反应过程的开发案例来讨论化学反应工

程基本原理的综合应用，深入剖析反应过程开发方法，了解数学模型方法在过程开发中的应用。

本书各章节之间的关系见下图。



本书为读者提供了化学反应工程的基础知识和基本训练，配有相应的例题、习题和案例，力求概念清晰，理论联系实际，并在例题及附录中列出相关 MATLAB 程序，以示工以利器为助，起举一反三之效。

本书由华东理工大学许志美等编著，许志美（编写第 1、5、10 章）、孙伟振（编写第 4、7 章）、朱贻安（编写第 2、8 章）、刘涛（编写第 6 章）、曹发海（编写第 11 章）、奚桢浩（编写第 3 章）、钱伟鑫（编写第 9 章）等分别负责了各章节的编写，许志美、孙伟振、朱贻安编写了各章首引言及插图。全书由许志美整理、统稿。在编写期间和完稿时，张濂先生提出了很好的修改建议并审阅了全书，华东理工大学的研究生参与了部分例题的编写、插图和编程求解，同时本书也得到了诸多同仁的宝贵建议，不再一一列举，在此一并表示由衷的感谢。

由于作者的水平有限，书中定有不足或遗漏之处，期待读者不吝指正。

编者  
2019 年 3 月

# 目 录

## 第 1 章 绪论

1.1 化学反应工程的研究对象和目的	2	1.3 化学反应工程的研究方法	12
1.1.1 约束条件	2	1.4 化学反应工程在工业反应过程开发中的作用	13
1.1.2 优化的经济指标	3	1.4.1 化学反应工程理论在反应过程开发中的作用	13
1.1.3 优化的技术指标	3	1.4.2 反应过程开发与“放大效应”	14
1.1.4 决策变量	7	本章小结	15
1.2 化学反应工程的研究内容	9	习题	15
1.2.1 化学反应过程	10		
1.2.2 物理过程	10		

## 第 2 章 均相反应动力学

2.1 化学反应速率的工程表达	18	2.3.5 串联反应	29
2.2 均相反应中的动力学	20	2.3.6 更加复杂的情况	30
2.2.1 均相与预混合	20	2.4 反应动力学测定方法	31
2.2.2 反应动力学表达式	21	2.4.1 动力学实验测定方法	32
2.2.3 反应速率的温度效应和反应活化能	23	2.4.2 均相反应的实验反应器	37
2.2.4 反应速率的浓度效应和反应级数	25	2.5 模型的检验和模型参数的估值	38
2.3 典型化学反应的动力学方程	28	2.5.1 经典方法	39
2.3.1 简单反应	28	2.5.2 统计学方法进行模型识别和参数估计	41
2.3.2 自催化反应	28	本章小结	42
2.3.3 可逆反应	28	习题	42
2.3.4 平行反应	29		

## 第 3 章 理想间歇反应器

3.1 反应器设计基本方程	45	3.4.2 可逆反应的反应速率	61
3.1.1 反应器设计的基本内容	45	3.5 理想间歇反应器中的均相平行反应	63
3.1.2 反应器设计基本方程	45	3.5.1 平行反应反应物和产物浓度分布	63
3.2 理想间歇反应器中的简单反应	46	3.5.2 平行反应的选择率和收率	64
3.2.1 理想间歇反应器的特征	46	3.5.3 选择率的温度效应	65
3.2.2 理想间歇反应器性能的数学描述	47	3.5.4 选择率的浓度效应	65
3.2.3 理想间歇反应器中的简单反应	49	3.6 理想间歇反应器中的均相串联反应	66
3.2.4 理想间歇反应器的最优反应时间	56	3.6.1 串联反应反应物和产物浓度分布	66
3.3 理想间歇反应器中的自催化反应	58	3.6.2 串联反应的选择率和收率	67
3.4 理想间歇反应器中的均相可逆反应	60	3.6.3 选择率的温度效应	68
3.4.1 可逆反应的特点	60	3.6.4 选择率的浓度效应与最优转化率	68

本章小结 .....	68	习题 .....	69
------------	----	----------	----

## 第4章 理想流动管式反应器

4.1 理想流动管式反应器的特点 .....	73	4.4.2 膨胀因子法 .....	79
4.2 理想流动管式反应器设计基本方程 .....	73	4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算 .....	81
4.3 空时、空速和停留时间 .....	75	本章小结 .....	85
4.4 反应前后分子数变化的气相反应 .....	78	习题 .....	85
4.4.1 膨胀率法 .....	78		

## 第5章 连续流动釜式反应器

5.1 连续流动釜式反应器设计基本方程 .....	88	5.3.1 连续搅拌釜中的浓度分布特征 .....	95
5.1.1 全混流假定 .....	88	5.3.2 管式循环反应器 .....	96
5.1.2 连续流动釜式反应器中的反应速率 .....	88	5.3.3 连续流动釜式反应器中的返混 .....	98
5.1.3 连续流动釜式反应器的基本方程 .....	89	5.4 返混的原因与限制返混的措施 .....	99
5.2 连续流动釜式反应器中的均相反应 .....	91	5.4.1 返混的原因 .....	99
5.2.1 解析解 .....	91	5.4.2 限制返混的措施 .....	99
5.2.2 图解法 .....	93	5.4.3 多釜串联反应器 .....	100
5.3 连续流动釜式反应器中的浓度分布 与返混 .....	95	本章小结 .....	102
		习题 .....	102

## 第6章 反应器中的混合现象与非理想流动

6.1 混合现象的分类 .....	106	6.3.5 固相加工反应过程的计算 .....	123
6.2 停留时间分布及其性质 .....	107	6.4 微观混合及其对反应结果的影响 .....	124
6.2.1 停留时间分布的表达 .....	107	6.4.1 流体的混合态 .....	124
6.2.2 停留时间分布的实验测定 .....	108	6.4.2 宏观流体反应过程的计算 .....	125
6.2.3 停留时间分布的数字特征 .....	109	6.4.3 微观混合对反应结果的影响 .....	126
6.2.4 平推流反应器和全混流反应器的 停留时间分布 .....	112	6.5 非理想流动模型 .....	128
6.2.5 停留时间分布曲线的应用 .....	115	6.5.1 数学模型方法 .....	128
6.3 连续流动釜式反应器中的固相 反应 .....	116	6.5.2 扩散模型 .....	129
6.3.1 流固相非催化反应动力学 .....	116	6.5.3 多级全混流模型 .....	131
6.3.2 连续流动釜式反应器中固相反应 过程的特殊性 .....	119	6.6 非理想流动反应器的计算 .....	132
6.3.3 连续反应过程的考察方法 .....	120	6.6.1 多级全混流模型反应器的计算 .....	133
6.3.4 停留时间分布对固相加工反应结果的 影响 .....	122	6.6.2 轴向扩散模型反应器的计算 .....	133
		6.6.3 数学模型方法的应用 .....	135
		本章小结 .....	136
		习题 .....	136

## 第7章 反应器选型与操作优化

7.1 概述 .....	140	7.3 简单反应过程反应器型式的比较 .....	142
7.2 影响反应场所浓度的工程因素 .....	141	7.4 自催化反应过程的优化 .....	147

7.5 可逆反应过程的优化 .....	152	7.7 串联反应过程的优化 .....	166
7.5.1 可逆反应过程的浓度效应 .....	153	7.7.1 串联反应的选择率 .....	166
7.5.2 可逆反应过程的最优反应温度和 最优温度序列 .....	153	7.7.2 串联反应的收率 .....	167
7.5.3 可逆反应过程最优温度条件的 实施 .....	155	7.7.3 反应器选型与操作方式 .....	168
7.6 平行反应过程的优化 .....	157	7.7.4 双组分串联反应中过量浓度的 影响 .....	168
7.6.1 平行反应的选择率和收率 .....	157	7.8 复合反应过程的温度条件 .....	170
7.6.2 选择率的温度效应 .....	158	7.8.1 处理方法 .....	170
7.6.3 选择率的浓度效应 .....	159	7.8.2 选择率与反应速率 .....	171
7.6.4 反应器选型 .....	159	7.9 反应器组合优化实例 .....	171
7.6.5 反应器的操作方式 .....	163	本章小结 .....	173
		习题 .....	174

## 第8章 气固相催化反应动力学

8.1 气固相催化反应本征动力学 .....	180	8.2.1 反应动力学实验前的准备 .....	189
8.1.1 气固相催化反应与热质传递 .....	180	8.2.2 测定非均相反应动力学的实验室反 应器 .....	190
8.1.2 气固相催化反应的基本特征 .....	181	本章小结 .....	192
8.1.3 化学吸附的速率与平衡 .....	182	习题 .....	192
8.1.4 气固相催化反应动力学表达式 .....	185		
8.2 气固相催化反应动力学的测定 方法 .....	189		

## 第9章 气固相催化反应过程的传递现象

9.1 气固相催化反应过程的研究方法 .....	197	9.3.6 影响内部效率因子的因素 .....	217
9.2 等温条件下的催化剂颗粒外部传质 过程 .....	199	9.3.7 颗粒内扩散阻力的判别 .....	218
9.2.1 反应速率和传质速率 .....	199	9.4 等温条件下的总效率因子 .....	220
9.2.2 极限反应速率和极限传质速率 .....	200	9.5 非等温条件下的催化剂颗粒外部 传质过程 .....	221
9.2.3 等温条件下催化剂颗粒的外部效 率因子 .....	202	9.5.1 催化剂颗粒外部传热 .....	221
9.2.4 外扩散对反应选择率的影响 .....	204	9.5.2 非等温颗粒外部效率因子 .....	223
9.2.5 双组分反应系统颗粒外部传质 过程 .....	205	9.6 非等温条件下的催化剂颗粒内部传质 过程 .....	225
9.2.6 流速对颗粒外部传质的影响 .....	207	9.6.1 催化剂颗粒内部的传热 .....	225
9.3 等温条件下的催化剂颗粒内部传质 过程 .....	210	9.6.2 非等温颗粒内部效率因子 .....	226
9.3.1 催化剂颗粒内的浓度分布 .....	210	9.7 固体催化剂的工程设计与 .....	228
9.3.2 等温催化剂颗粒的内部效率因子 .....	213	9.7.1 催化剂颗粒的形状和大小 .....	228
9.3.3 催化剂颗粒内传质的表观动力学 特征 .....	214	9.7.2 催化剂颗粒内的活性组分分布 方式 .....	230
9.3.4 颗粒内部传质对选择率的影响 .....	215	9.7.3 催化剂的孔径分布 .....	232
9.3.5 双组分反应时颗粒内部的传质 过程 .....	215	本章小结 .....	233
		习题 .....	234

## 第 10 章 热量传递与反应器的热稳定性

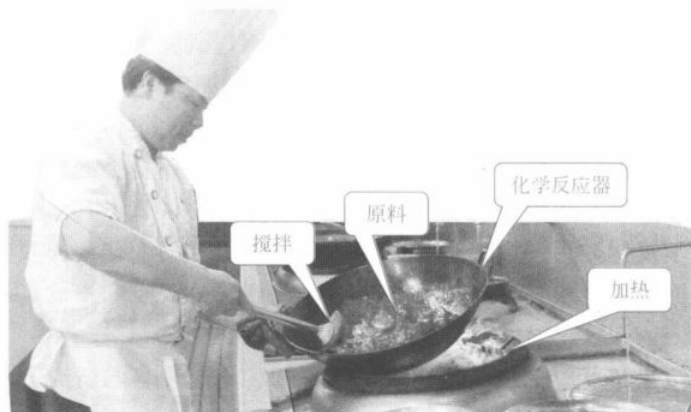
10.1 热稳定性和参数灵敏性的概念 .....	238	10.3.4 最大允许温差 .....	248
10.2 催化剂颗粒温度的热稳定性 .....	240	10.3.5 全混釜的参数灵敏性 .....	249
10.2.1 催化剂颗粒的定态温度 .....	240	10.3.6 全混釜的可控性 .....	249
10.2.2 催化剂颗粒定态温度的稳定 条件 .....	241	10.4 管式固定床反应器的热稳定性 .....	251
10.2.3 临界着火条件与临界熄火条件 .....	242	10.4.1 管式固定床反应器的热稳定 条件 .....	251
10.2.4 在上操作点时的催化剂颗粒 温度 .....	245	10.4.2 最大允许管径和最大允许温差 .....	252
10.3 连续搅拌釜式反应器的热稳定性 .....	246	10.4.3 管式催化反应器的灵敏性 .....	253
10.3.1 全混釜的热平衡条件 .....	246	10.4.4 热反馈与整体稳定性 .....	254
10.3.2 全混釜反应器的热稳定性 .....	247	10.5 化学反应系统的传热问题 .....	254
10.3.3 操作参数对热稳定性的影响 .....	248	本章小结 .....	255
		习题 .....	256

## 第 11 章 化学反应过程开发案例

11.1 过程开发方法概述 .....	258	11.3.4 单管研究 .....	273
11.1.1 逐级经验放大方法 .....	258	11.3.5 反应器操作分析 .....	274
11.1.2 数学模型方法 .....	259	11.4 绝热式固定床反应器开发案例 .....	275
11.1.3 两种开发方法的对比 .....	260	11.4.1 绝热式固定床反应器操作 分析 .....	275
11.1.4 开发方法的基本原则 .....	261	11.4.2 丙烯腈尾气处理过程特征 .....	276
11.2 丁二烯氯化制二氯丁烯过程的开发 案例 .....	264	11.4.3 绝热反应器设计 .....	277
11.2.1 反应过程特性研究 .....	264	11.4.4 反应器设计参数 .....	278
11.2.2 反应器结构与操作条件 .....	265	11.5 甲醇合成催化反应器的数学模拟 案例 .....	278
11.2.3 中试研究和预混合措施 .....	266	11.5.1 反应器数学模型的确定 .....	279
11.3 列管式固定床反应器开发案例 .....	267	11.5.2 物料衡算 .....	280
11.3.1 过程分析 .....	267	11.5.3 管壳型甲醇合成反应器数学 模拟 .....	282
11.3.2 换热式反应器的径向换热和径 向温度分布 .....	269	本章小结 .....	286
11.3.3 反应器的轴向温度序列和实施 方法 .....	271		
符号表 .....	287	非理想流动模型 .....	128
习题答案 .....	289	非理想流动反应器计算 .....	132
参考文献 .....	293	串联反应过程的优化 .....	166
微课视频 .....		内扩散严重时的表观动力学 .....	214
空时与停留时间 .....	75	催化剂的工程设计 .....	228
管式循环反应器 .....	96	催化剂颗粒热稳定性 .....	241
返混特性 .....	99	临界着火和临界熄火 .....	242
连续流动反应器中的返混测定 .....	109	甲醇反应器介绍 3D 视频 .....	278

# 第1章

## 绪 论



上海市高校十大菜品之一——华理红烧肉

生活中，人们普遍有这样的感受：家里的小锅菜比食堂的大锅菜好吃。确实，锅的大小真能影响饭菜的口味。那么，这一现象的背后隐藏着哪些科学原理呢？学习化学反应工程，大家将会对这一过程有深刻的理解。

食材烹饪的过程，是一定配比的原材料，在锅中经历化学反应由生变熟，同时还经历因翻炒、入味、加热等引起的质量传递、动量传递及热量传递，并最终得到美味菜肴的一系列过程。小锅换成大锅，不变的是反应过程，改变的是传递过程，需要解决“放大效应”问题。而反应器内的化学反应、质量传递、动量传递及热量传递（简称“三传一反”），则是化学反应工程的研究内容。在工业反应器中重现或优化实验室反应器的结果，正是化学反应工程的研究任务。

- 1.1 化学反应工程的研究对象和目的
- 1.2 化学反应工程的研究内容
- 1.3 化学反应工程的研究方法
- 1.4 化学反应工程在工业反应过程开发中的作用

化学反应过程存在于自然界的方方面面，是自然界中非常重要的物质转化过程。工业反应过程主要用于化学转化、化学脱除和获得能量，其中最主要的是化学转化。任何化学产品的生产，从原料到产品都可以概括为下列三个组成部分：①原料的预处理，按化学反应的要求，将原料进行处理。例如，提纯原料，除去对反应有害的杂质；加热原料使其达到反应要求温度；几种原料的配料混合，以适应反应浓度要求，等等。这些预处理操作一般都属于物理过程。②化学反应，是将一种或几种物质转化为所需的物质；或从一组混合物中脱除某一组分。如汽车尾气中脱除烃和氮的氧化物，使气体净化达到排放标准，等等。这些属于化学过程。③产物的分离。由于副反应的存在，生成不希望得到的产物；又因反应不完全或某些反应物过量，致使反应产物需要进行分离，以获得符合规格的纯净产物。这一步主要也是物理过程，例如蒸馏、吸收、萃取、结晶、过滤等。原料预处理和产物分离两步，是化学反应的要求和结果。显然，物理过程的原理和设备是化工原理研究的内容，而化学反应过程的原理和反应器设备则是化学反应工程研究的内容，也是整个生产过程的核心。

化学反应过程往往是化工生产流程中一项重要的甚至起决定作用的因素。任何化学反应过程的进行和结果除了由该反应本身的特征及规律控制外，还会受到物料混合、传质和传热等物理因素的影响。因此，化学反应工程的研究，一方面要认识、判断各种类型化学反应的化学热力学和动力学规律，另一方面也要归纳各种物理因素的变化规律及其对化学反应过程的影响。从这两方面的结合中，总结出一些具有普遍意义的观点和概念，以在理论上指导工业反应过程的开发。

本章将主要介绍化学反应工程的研究对象和目的、研究内容与研究方法，以及化学反应工程在工业反应过程开发中的作用。

## 1.1 化学反应工程的研究对象和目的

化学反应工程作为一门工程学科，它的研究对象是以工业规模进行的化学反应过程，其目的是实现工业反应过程的优化。所谓优化，就是在一定的范围内（约束条件），选择一组优惠的决策变量，使“系统”对于确定的评价标准（优化目标）达到最佳的状态。显然，工业反应过程的优化涉及优化目标、约束条件和决策变量等问题。

工业反应过程的优化，实际上有两种类型：设计优化和操作优化，即需要解决设计型问题或操作型问题。

从设计角度讲，由给定的生产能力出发，确定反应器的型式和适宜的尺寸及其相应的操作条件。然而在反应器投产运转以后，还必须根据各种因素和条件的变化作出相应的修正，以使其仍能在最优的条件下操作，即还需进行操作的优化。显然，设计优化是工业反应过程优化的基础。

### 1.1.1 约束条件

工业反应过程的优化往往受到各种因素的约束。其约束条件可能受到工艺流程上、下游处理能力的限制。也可能为了保证操作安全而受到限制，如某些易燃易爆反应物料的组成受到爆炸极限的约束，总是把易燃易爆的物料浓度控制在爆炸极限以外；又如反应器材料的耐热性能成为石脑油裂解管温度的约束条件。总之，优化过程是有约束的过程优化。

## 1.1.2 优化的经济指标

任何一个化学反应过程要实现工业化生产，首先必须在技术上是可行的。所谓技术的可行性包括反应过程有合适的催化剂，反应能以一定的速率和选择率进行；对反应产物有可能进行分离提纯以取得合格产品；有适宜的反应温度和压力等条件；反应过程中产生的废料有合适的处理技术，以免污染环境等等。

但是，一个工业反应过程得以存在和发展的前提除了技术上可行外，重要的是经济上合理，一旦生产过程的技术问题解决之后，过程的经济性就成为最主要的追求目标。工业反应过程的经济指标是指生产某一产品所需的成本或是产品的利润大小。生产某一定量产品所需的生产费用，包括一次性的投资费用（主要是设备和机器费用）及经常性的原料和操作费用。操作费用主要包括人工费、动力消耗、能量消耗、设备维修和公用工程等方面的开支。

然而，除了过程的经济效益之外，评价一个过程好坏还需要考察一些内容，如生产的安全程度、对环境的污染影响及生产过程的劳动生产条件等等。因此，工业反应过程的评价是一个多目标的优化问题。对于这样一个多重优化目标问题，要求在各个优化目标间进行统筹兼顾和合理安排，势必涉及许多非经济的因素和复杂的最优化方法，实已超出了本书的范围。为了对工业反应过程进行必要的、简便的优化计算，对它就有两个基本要求：一是要使多重的优化目标归并、转换成单一目标；二是要要求这个单一目标能够以定量的形式表达出来。对于上述具有多重优化目标的工业反应过程，除了反映过程经济效益的生产成本之外，其余的目标都无法以定量的形式表示，也难以归并在生产成本里。因而本书的优化计算和优化讨论中都作如下简化处理：即把工业反应过程的经济指标作为唯一的优化目标，而把生产安全、环境污染及劳动生产条件等因素作为优化过程的约束条件，然后在规定的条件和范围内寻求最佳的经济目标。

工业反应过程的经济目标直接取决于生产费用的多少。生产费用主要由原料费用、设备费用和操作费用三部分组成。显然，工业反应过程的这些经济目标与该过程的技术指标密切相关。

## 1.1.3 优化的技术指标

在建立工业反应过程优化目标的定量关系式，即优化目标的函数式时，需要把过程的经济目标与技术指标联系起来，然后才能进行优化计算以确定最优的设备条件和操作条件。反应过程的主要技术指标有以下三个：①反应速率；②反应选择率；③能量消耗。

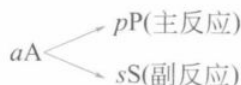
生产过程的能量消耗也是衡量过程经济性的一个重要指标。然而，由于化工生产过程的复杂性，使能耗问题难以就整个生产过程中的某一反应步骤或分离步骤单独进行核算及评价，它往往是以整个流程、车间，甚至整个工厂作为一个系统加以全面考虑。因此，将反应速率和反应选择率作为工业反应过程经济效益的两个基本技术指标。

反应速率是反应系统中某一物质在单位时间、单位反应区内的反应量。对一定大小的反应设备和物料处理量，反应速率的大小实际上反映了反应物料的转化程度。转化程度通常采用反应转化率表示。反应转化率的定义为反应物中某一组分转化的物质的量与其初始物质的量的比值，反应转化率常用  $x$  表示。例如对某反应组分  $A$ ，它的初始物质的量为  $n_{A0}$ ，反应结束后的物质的量为  $n_A$ ，则反应组分  $A$  的转化率  $x_A$  为

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

对于处理能力确定的生产过程，反应速率的大小实际上决定了反应器的大小或催化剂用量的多少，因而也标志着反应设备费用的多少。

对于复杂反应过程，同一反应原料可以生成几种不同的产物，即需要的目的产物和无用的副产物。此时，不同产物之间的分配比例对该反应过程的经济效益是一个非常重要的指标。产物之间的这种分配比例可以用反应选择率 $\bar{\beta}$ 表示。反应选择率的定义为已经转化的反应物的物质的量中，转化为目的产物的摩尔分数。以平行反应为例



如果上述反应过程中反应物 A 生成的目的产物为 P，它们的化学计量系数分别为 a 和 p，则此时的反应过程平均选择率 $\bar{\beta}$ 可以表示为

$$\bar{\beta} = \frac{(n_P - n_{P_0})/p}{(n_{A_0} - n_A)/a} \quad (1-2)$$

式中， $n_{P_0}$  和  $n_P$  分别表示反应开始和结束时目的产物 P 的物质的量，mol。

对于大多数的化学工业而言，原料费用在生产成本中占有极大的比重，随着生产过程技术水平的日益提高，使得除原料费用外的各项支出不断降低，因而原料费用的比例愈来愈大。原料费用在生产成本中的比例大小已成为现代工业生产过程先进性的标志之一。既然它在生产成本中占有极大比重，那么由副反应消耗掉一定数量的原料就会严重影响生产成本。

如果反应转化率很低，则需要使用很大的反应设备来达到一定的生产能力，从而增加了设备投资。此外，未转化部分的原料增多，使成本相应增加，或是使分离回收这部分未转化原料的设备、能耗等费用大幅度上升。

为了说明以上各项技术指标的经济含义和它们彼此之间在经济指标中的相对重要性，下面以工业上乙苯脱氢制取苯乙烯的反应过程为例进行具体分析。

乙苯脱氢反应过程中主反应和主要副反应是



乙苯脱氢制取苯乙烯生产流程如图 1-1 所示，生产成本分析见表 1-1。

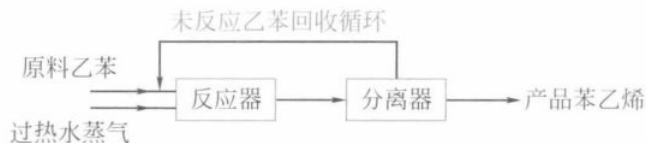


图 1-1 乙苯脱氢制取苯乙烯生产流程示意图

表 1-1 乙苯脱氢制取苯乙烯生产成本分析

序号	项目	占总成本百分比/%	序号	项目	占总成本百分比/%
1	原料乙苯中转化成苯乙烯部分	73.7	5	催化剂	0.5
2	原料乙苯中消耗于副反应部分	6.6	6	精馏分离回收	2.2
3	原料乙苯中消耗于非反应部分	5.1	7	其他	7.7
4	能量消耗	4.2			

注：以上分析以加工 1t 乙苯为基准。

从表 1-1 中可以明显看出原料乙苯的费用在生产成本中占有很大的比重, 为总成本的 85.4%。这种趋势是现代工业生产发展的必然结果。随着科学技术的不断发展, 生产过程技术水平的日益提高, 使其余各项费用和支出不断降低, 原料费用的比例相对增大。

表 1-1 中第 1 项是转化为目的产物——苯乙烯的原料乙苯消耗量。这一部分的乙苯消耗是由化学反应计量关系所决定的、必不可少的原料消耗。表中其余部分则是能够随着生产过程技术水平提高和操作条件等因素改善而变化的可变成本。表 1-2 列出了苯乙烯生产成本中各项可变部分相对比重大小, 以方便比较。

表 1-2 乙苯脱氢制取苯乙烯可变成本分析

序号	项 目	占可变成本 百分比/%	序号	项 目	占可变成本 百分比/%
1	消耗于副反应部分的乙苯	25.3	4	催化剂	2.1
2	消耗于非反应部分的乙苯	19.5	5	精馏分离回收	8.2
3	能量消耗	15.8	6	其他	29.1

注: 以加工 1t 乙苯为基准。

从表 1-2 中可以看到, 由副反应消耗的原料乙苯占有较大的比重, 约占可变成本的 1/4。既然原料消耗在生产成本中占有极大的比重, 那么副反应消耗的原料当然也会严重影响生产的成本。如上所述, 副反应消耗的乙苯量完全由反应过程的选择率决定。因此, 反应过程中有副反应存在时, 反应选择率往往是工业反应过程优化中的首要技术指标。

表 1-2 中第 2 项是分离过程中的乙苯消耗, 第 3 项为反应过程和分离过程中的能量消耗, 在可变成本中也占有相当的比重, 它们的消耗量自然与生产过程采用的分离技术和反应工艺条件(蒸汽与乙苯比等)有关。上述两项消耗指标都直接与反应的转化程度有关, 反应转化率愈低, 产物中未反应的原料乙苯含量就愈高, 乙苯的分离负荷就愈大, 分离过程中乙苯的损失量也增大。此外, 在相同的蒸汽与乙苯比下操作, 转化率愈低, 单位产品消耗的蒸汽量就愈大, 它的能耗也相应提高。由此可见, 反应转化率也是影响反应过程经济指标的重要因素。

另外, 表 1-2 中列出的催化剂费用仅占可变成本的 2% 左右。催化剂费用的多少不仅表示催化剂用量多少, 也表示装填催化剂所需反应器体积的大小, 因而也是反应设备投资多少的标志。上表的结果说明在一般的反应过程中, 催化剂和反应器设备费用占有极少的份额。当然, 在高压反应或腐蚀性极强的反应过程中, 对反应器的制造和材质有较高的要求, 它们的费用也会相应提高。此外, 如果催化剂主要成分由贵金属组成, 则它的成本也将明显提高。

从乙苯脱氢制取苯乙烯反应过程实例, 可以明显看出反应速率、反应选择率这些技术指标的经济含义和它们之间的相对重要性。一般而言, 当反应过程中伴有副反应发生时, 反应选择率往往是最重要的技术指标。

上述乙苯脱氢反应过程采用的是把未反应的原料乙苯经过分离回收后循环使用的工艺流程。在某些生产过程中, 或是由于转化率很高不必加以回收, 或是因为分离困难, 无法回收原料, 这种不经过分离回收的工艺流程, 它的经济指标和技术指标间的关系与上述流程不同。例如, 工业反应过程中邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐(苯酐)的生产是一种典型的不经分离回收的工艺。其生产流程如图 1-2 所示。

在苯酐生产过程中, 原料气中邻二甲苯的含量受各种因素的限制需维持在 1% (摩尔分



图 1-2 邻二甲苯氧化制苯酐生产流程示意图

数)左右。反应转化率在 99% 以上,经反应后分离出产物苯酐,尾气中含有极少量的原料邻二甲苯和气体产物碳的氧化物等,此时原料就不加以回收,尾气经燃烧室转化为二氧化碳后排放。

在这一流程中,原料消耗除了主反应和副反应之外,还包括反应过程中尚未转化的那一部分。因此,在这种工艺流程中原料的消耗除了与反应选择率有关外,还取决于反应的转化程度。对于这种情况,在工业生产上往往把选择率和转化率这两个技术指标合并为一个——反应收率,其定义为得到的产物份数与投入反应系统的原料份数的比值。它们可以用物质的量或质量来表示,分别称为摩尔收率和质量收率。如以摩尔收率表示,则产物 P 的收率  $\varphi$  为

$$\varphi = \frac{(n_P - n_{P_0})/p}{n_{A_0}/a} \quad (1-3)$$

从以上反应转化率、反应选择率和收率的定义,很容易得到它们之间的关系为

$$\varphi = \bar{\beta} x_A \quad (1-4)$$

对于像乙苯脱氢的回收循环流程,反应物每经过一次反应器就有一定的转化率和选择率,由式(1-4)即可计算得到通过反应器后的收率,这个收率称为单程收率。因为未反应的原料经过分离回收后都要重新加入反应器进行反应,因而将反应器和分离设备作为一个系统,如果不计原料在分离过程中的损耗,则它的反应总转化率为 100%,此时的收率称为总收率,记作  $\Phi$ 。显然,这时有

$$\Phi = \bar{\beta} \quad (1-5)$$

产品的原料消耗若以每份产品所需的反应原料份数来表示,就称为原料单耗,它也可以用摩尔分数或质量分数来表示。原料单耗与收率互成倒数关系。



**【例 1-1】** 乙苯脱氢反应在一绝热式固定床反应器中进行。生产流程采用原料分离回收循环操作。某工厂生产中测得如下数据:原料乙苯的进料量为 100kg/h,而反应器出口物料经分析得知其中乙苯的流量为 46kg/h,产品苯乙烯的流量为 48kg/h。假设分离回收中无损失,试计算反应过程中转化率、选择率、单程摩尔收率和单程质量收率、总摩尔收率和总质量收率及原料单耗等指标。

解:主反应式  $C_6H_5C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5C_2H_3 + H_2$

分子量            106                    104            2

各组分的物质的量 = 质量/分子量

乙苯转化率为

$$x_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{100 - 46}{100} = 0.54$$

产物选择率为

$$\bar{\beta} = \frac{n_P}{n_{A_0} - n_A} = \frac{48/104}{(100 - 46)/106} = 0.906$$

单程摩尔收率

$$\varphi = \bar{\beta} x_A = 0.54 \times 0.906 = 0.489$$

单程质量收率 = 48/100 = 0.48 kg/kg 乙苯

因为分离回收中无损失，系统总转化率为 100%

则总摩尔收率  $\Phi = \bar{\beta} = 0.906$

总质量收率 = 48/(100-46) = 0.889 kg/kg 乙苯

原料单耗 = 1/0.889 = 1.125 kg/kg 苯乙烯

### 1.1.4 决策变量

工业反应过程优化的决策变量主要有三个：①结构变量；②操作方式；③工艺条件。

结构变量就是反应器型式和结构尺寸。选择和设计反应器是工业反应过程开发的主要环节，要做到反应器的最优设计和操作，在进行优化计算前，首先需要对各种类型反应器进行反应过程的优化研究，比较并确定最优的型式和方案。

选择并确定工业反应器的型式和方案，一方面要掌握工业反应过程的基本特征及其反应要求，充分应用反应工程的理论作为选择的依据，对该过程作出合理的反应器类型选择。另一方面，要熟悉和掌握各种反应器的类型及其基本特征，如基本流型、反应器内的混合状态、传热和传质的特征等。

工业生产上使用的反应器型式多种多样，分类方法也有多种。可以按反应器的形状分类，也可以按操作方式分类；可以按反应器传热方式分类，也可按反应物相态分类。最常用的是按相态进行分类。工业生产上应用最广泛的几种反应器型式列于表 1-3 和图 1-3 中，以供选择参考。

表 1-3 常用工业反应器型式

相态		反应器型式	工业生产实例
均相	单相	气相	管式反应器
		液相	管式、釜式、塔式反应器
非均相	二相	气固	固定床反应器
			流化床反应器
			移动床反应器
	气液	鼓泡反应器	
		鼓泡搅拌釜	
	液固	塔式、釜式反应器	
	三相	气液固	涓流床反应器
			淤浆床反应器

均相管式反应器是工业生产中常用的反应器型式之一。它大多采用长径比很大的圆形空管构成，因而得名“管式反应器”。它多数用于连续气相反应场合，亦能用于液相反应。均相管式反应器中的物料在轴向的混合很小，其流型趋近于平推流。它的管径一般都不太大，