

1 化工过程设计体系

1.1 前言

在化工加工过程中，通常原料不能一步转化成需要的产品，而需要把总的转变过程分解为一系列的独立转化步骤，每个转化步骤就是一个中间加工过程。这些转变过程是通过反应、分离、混合、加热、冷却、压力改变和颗粒尺寸的变化等实现的。一旦确定了各个独立转化步骤，就必须把它们相互连接起来以实现总的转变，见图 1.1 (a)。因此化工过程合成包括两大任务：第一，选择每个独立的转化步骤；第二，将这些独立的转化步骤相互连接起来构成一个完整的系统从而实现总的转化目标。流程图以图形的方式表达了这些独立的转化步骤以及它们之间的相互关系。

一旦确定了流程结构，就可以进行过程模拟。模拟就是试图用该过程的数学模型预测它建成以后的行为，见图 1.1 (b)。数学模型建立以后，首先假定进料的流率、组成、温度和压力，然后用模型预测产品的流率、组成、温度和压力。也可以先假定流程中各设备的尺寸，然后用模型预测原料用量和能量消耗量等。这样就能评价设计系统的性能了。

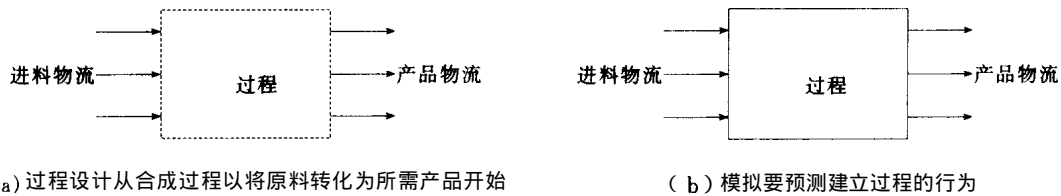


图 1.1 过程合成与过程模拟

对设计系统的性能评价包括许多方面。显然，良好的经济效益是第一个评价标准，但它不是惟一的评价标准。化工过程应该设计成为工业可持续发展的一部分，即保留生态系统维持工业活动和生命两者的能力。换言之，它意味着化工过程应产生最少的废物，而且产生的无用副产品必须对环境无害。可持续发展还要求该过程应从实际出发使用尽可能少的能量，同时也必须达到健康和安全的标准。开车、紧急停车和易于控制都是化工过程应具备的重要因素。柔韧性是一个重要的指标，它是指化工过程在不同的条件下（比如进料组成和产品要求的改变）能够正常操作的能力。适用性是指化工过程每年的操作时间，它也是一个重要的指标。一些因素如经济效益是容易量化的，而另外一些因素如安全是无法量化的。评价不易量化和捉摸不定的因素时要求设计者有良好的判断能力。

一旦完成设计过程的基本评价，就可以通过一系列的变化改进设计过程的性能。换言之，就是优化设计过程。这些变化可能涉及合成不同结构的流程，即所谓的流程结构优化。我们对新的流程进行模拟和评价，如此反复直到找到最佳流程。另外，对于每一个流程，都可以在该流程结构限制范围内，通过改变操作条件进行参数优化。

人们或许认为通过考察能够发现全部的流程结构，至少能够发现所有的重要流程结构。事实是很早以前开发的加工过程仍然在不断地改进，这足以说明要发现全部的流程结构是多么困难。

希望本书能够引导读者全面理解在化工过程设计各个阶段所需要的基本概念。

1.2 总体化工过程设计

考察图 1.2 所示的加工过程^[1]。该过程需要一台反应器将原料转变成产品，如图 1.2 (a) 所示。但是，并不是全部原料都发生化学反应。另外，部分原料发生反应变成了副产品而不是产品。因此，它需要一套分离系统以分离出达到纯度要求的产品。图 1.2 (b) 是一套带有两个蒸馏塔的分离系统。在该系统中未反应的原料循环利用，产品和副产品得到分离。在图 1.2 (b) 所示的流程中，所有的加热和冷凝都由外部公用工程提供（本例中是蒸汽和冷却水）。该流程的能量利用率可能太低，应尝试进行热回收。因此对该系统进行热集成，在需要冷却的流股和需要加热的流股之间进行热交换。图 1.3 给出了两种可能的换热网络设计，当然也有许多其他的热集成结构。

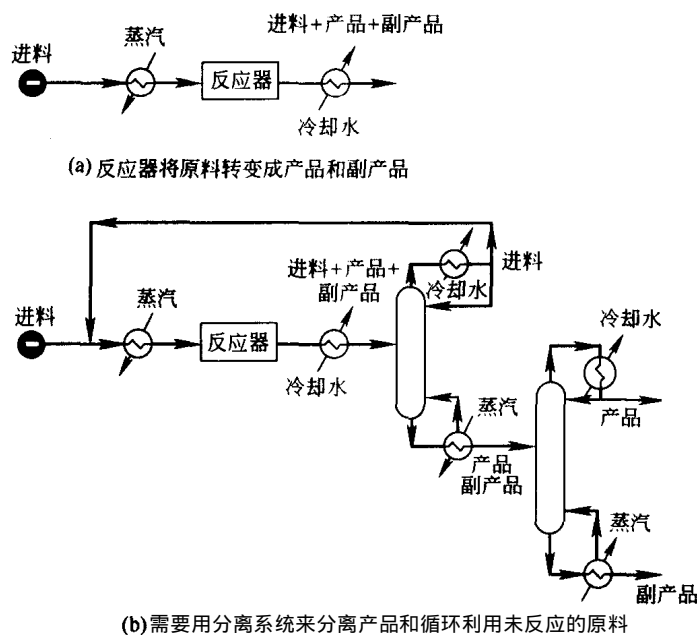


图 1.2 化工过程设计从反应器开始，
它决定了分离和再循环系统的设计

图 1.3 所示流程中的两个反应器设计相同。探讨反应器设计的变化是非常有益的^[1]。例如，增大反应器的体积可以增加反应的原料量，如图 1.4(a) 所示。这样，反应器流出物中不仅含有很少未反应的原料，而且含有较多的产品和副产品。然而，增加的副产品要多于产品。因此，虽然图 1.4 (a) 中反应器的流出物含有和图 1.2 (a) 中反应器的流出物相同的三个组分，但是它却含有较少的原料，较多的产品和非常多的副产品。反应器设计的变化带来了分离系统任务的变化，所以可采用不同于图 1.2 和图 1.3 的分离系统，而图 1.4 (b) 便是其中一例。该系统也使用两个蒸馏塔但其分离顺序不同。

图 1.4 (b) 所示流程在反应器和分离系统之间不存在热集成。如前所述，该流程的能量利用率可能太低，应探讨热集成的方式。图 1.5 给出了许多带有热集成流程中的两个例子。

不同的完整流程可以通过模拟和成本核算进行评价。以此为标准，图 1.3(b) 所示流

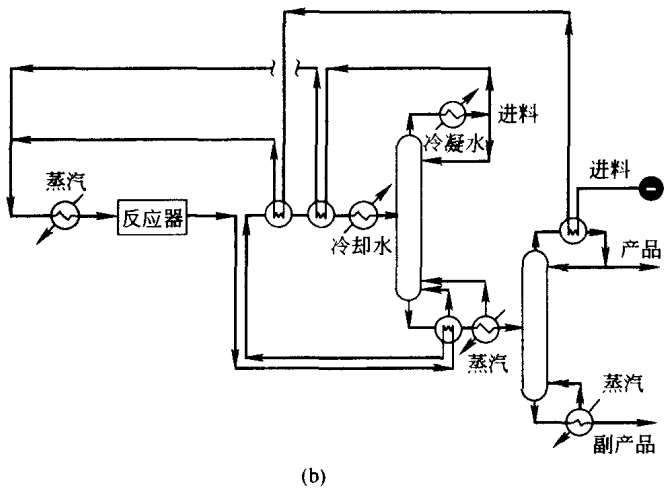
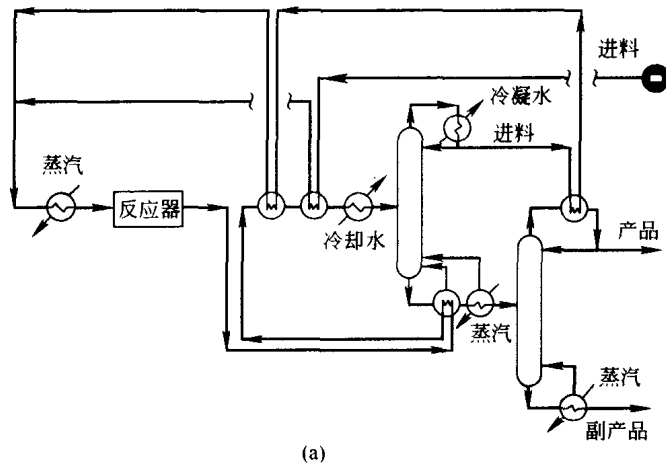
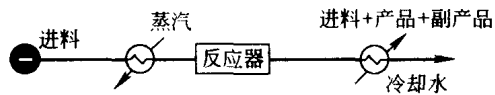


图 1.3 已知反应器和分离器的设计则有许多热集成方式



(a) 改变反应器的设计从而减少未反应的原料，增加产品并且大大增加副产品

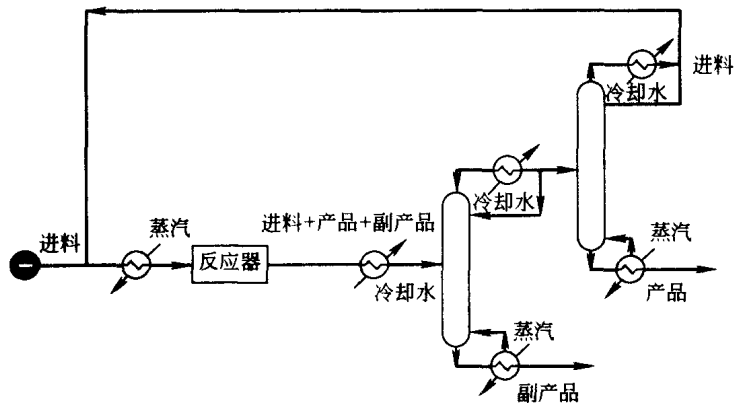


图 1.4 因改变反应器而产生了不同的分离和再循环问题

程可能比图 1.3 (a), 图 1.5 (a) 和图 1.5 (b) 所示的流程更具有吸引力。然而, 不首先优化每个流程的操作条件, 就不能确定是否找到了最佳流程。图 1.5 (b) 所示的流程可能比图 1.3 (b) 流程具有更大的改进余地。

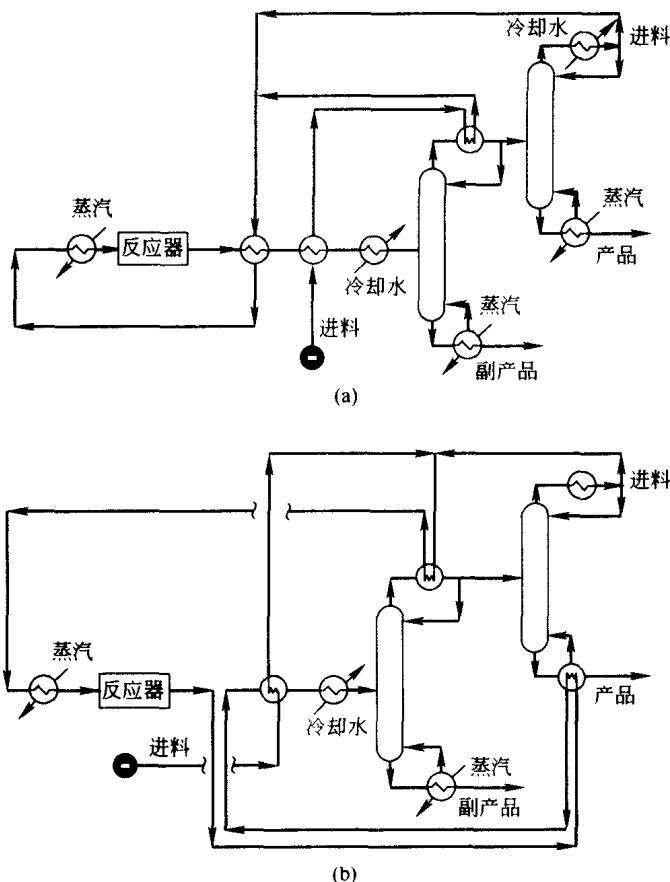


图 1.5 不同的反应器设计不仅产生了不同的分离系统, 而且增加了热集成的可能性

总之, 化工过程合成的复杂性是双重的^[1]。第一, 是否能确定所有的流程结构; 第二, 是否能优化每一个流程并进行合理的比较, 当优化流程结构时, 有许多方法能用来完成每个独立的任务, 也有许多方法能把所有独立的任务相互连接起来。这就意味着必须对大量的流程进行模拟并优化其操作条件。粗看起来这是一个庞大而复杂的问题。

1.3 化工过程设计体系与“洋葱”模型

如果对某类问题的结构有一个比较清晰的认识, 那么就有助于建立一套解决该类问题的方法学。如果一个化工过程需要一台反应器, 那么该化工过程的设计就必须从它开始。在化工过程中, 反应器或许是惟一使原料转变成产品的设备。设计的反应器能够产生一种由未反应的原料、产品和副产品组成的混合物。该混合物需要进一步分离, 而未反应的原料要再循环利用。因为反应器设计决定了分离与再循环系统所涉及的问题, 所以紧随反应器设计的是分离与再循环系统的设计。反应器设计和分离与再循环系统设计两者规定了设计过程的冷、热负荷, 因此第三步就是换热网络的设计。经过热量回收而不能满足的冷、热负荷决定了外

部公用工程（蒸汽、冷却水等）的需要量，所以化工过程设计的第四步是公用工程的选择与设计。这种设计体系可以通过图 1.6 所示的“洋葱图”中各个层次象征性地表示出来。

当然，有些过程如石油炼制过程并不需要反应器。这时，过程设计就从分离系统开始，然后向外扩展到换热网络和公用工程。它仍然保持了基本的过程设计体系结构。不同作者运用不同的方式表示了化工过程设计体系的特点，也有人提出了决策体系^[3]和阶梯式过程设计^[4]。

在反应系统和分离系统的设计中，合成正确的流程结构并进行参数优化常常是过程设计非常重要的任务。通常，在设计过程中面临许多选择。除非已经完成了“洋葱”模型的两个外层的设计，

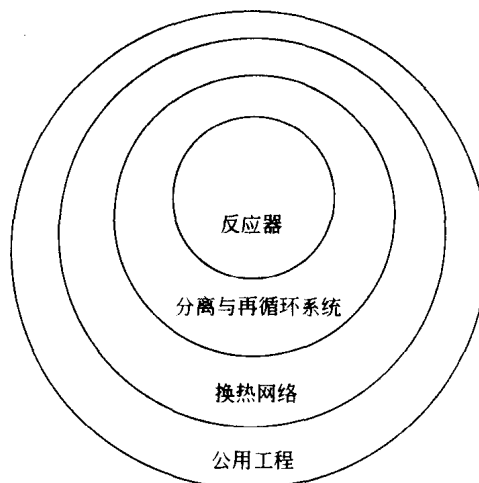


图 1.6 化工过程设计的“洋葱”模型

否则就不可能评价所有的备选流程。例如，不全面评价设计的所有流程结构（包括公用工程等），比如图 1.3 (a) 和图 1.3 (b) 所示的流程及图 1.5 (a) 和图 1.5 (b) 所示的流程等，就不可能判定图 1.2 (b) 和图 1.4 (b) 所示的流程哪一个更好。进行一次这样的全部搜索又因耗费时间太多而无法实现。

本书将在后面介绍一种方法，使用这种方法就可以在外层设计未完成的情况下评价一些早期的决策（与反应器和分离系统有关的决策）^[1]。

1.4 化工过程设计方法

总体而言，化工过程设计方法有两类：

(1) 建立一个不可简化的流程 第一个设计方法采用了“洋葱逻辑结构”，它首先选择反应器，然后通过增加分离与再循环系统而向外扩展，最后是换热网络和公用工程。在每一层，必须根据该设计阶段所适用的信息做出相应的决定。如果能够预测设计完成后系统的性能，那么可能会做出不同的决定。然而，这是根本做不到的。因此，必须根据不完整的信息做出相应的决定。

这种合成方法就是做出一系列局部最佳的决策。只有根据所适用的信息，当然是不完整的信息，判定一台设备在经济上可行时，才能将它加入设计流程。这样设计的流程是不能再简化的了，因为技术上或经济上多余的设备并不存在。

这种方法有两个缺点。

a. 在每个设计阶段可能有不同的设计决定。为了保证做出最佳决定，必须评估与其他决定有关的设计。然而，不完成在相关设计决定下做出的设计并优化其操作条件，就无法正确评估该设计决定。这就意味着为了找到某一设计阶段的最佳设计决定，必须完成并且优化很多设计。

b. 即使完成并且评估了很多设计选择，也不能保证最终能找到最优设计。在流程中，不同设备之间能够产生非常复杂的相互作用。在设计初期，为保持简单的流程和不增加设备所作的努力，可能会错过在复杂流程中，因设备之间的相互作用而带来的好处。

该方法的主要优点是设计者能够控制基本的设计决定，而且能够随设计进展与设计本身

进行交流。通过控制基本的设计决定，设计中捉摸不定的因素就全部包括在决策过程中了。

(2) 建立并优化一个可简化的流程 在这种方法中首先提出一种超结构，而这种超结构包容了所有可行的过程操作和所有可行的、相互影响的最优设计备选流程。在设计初期，该超结构含有多余的设备。以图 1.7 所示的流程结构为例，它是由甲苯与氢气反应生产苯的一种可能的加工过程^[6]。在图 1.7 中，因为原料氢气中含有少量的杂质甲烷，所以它就涉及两种选择：①用膜分离器精制原料氢气后再进料；②原料氢气直接进料。氢气和甲苯混合后预热到反应温度，因为要求的反应温度很高，所以本例可用的加热炉只有一台。随后又面临两

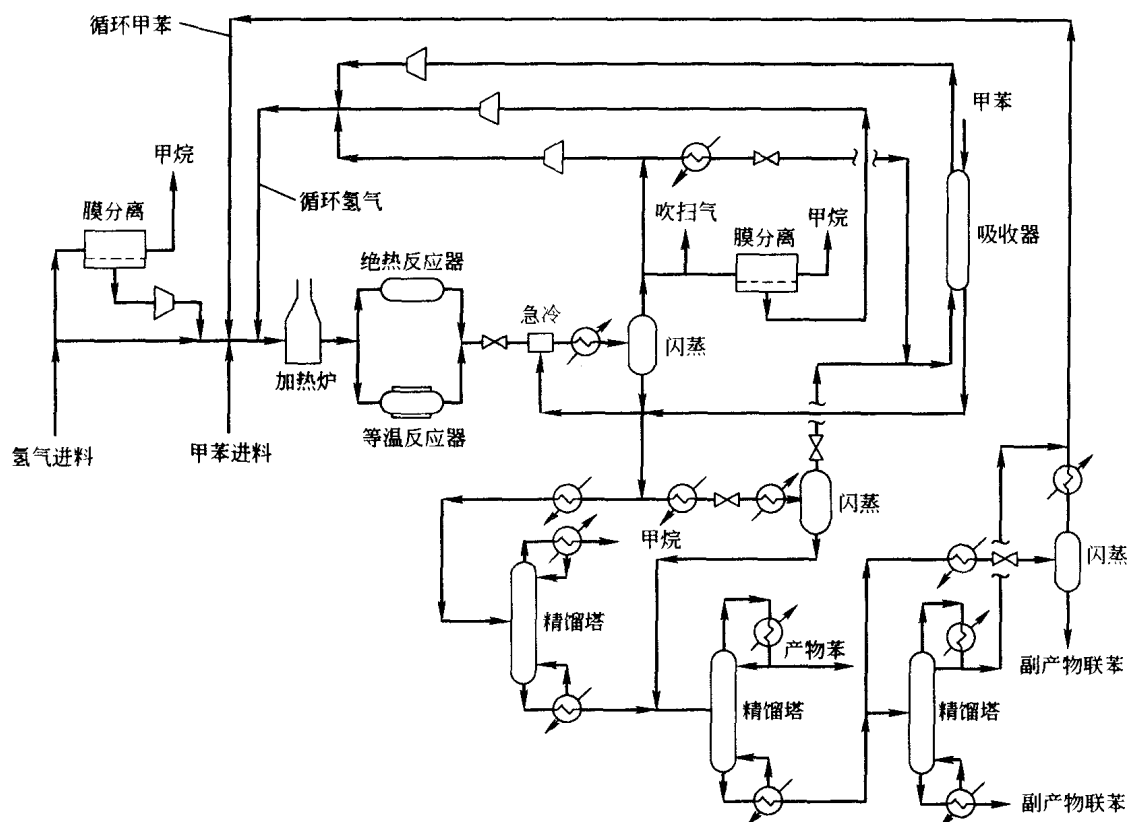


图 1.7 由甲苯和氢气制备苯的初始流程（含有一些多余的结构）

种反应器的选择：等温反应器；绝热反应器。显然，这就涉及许多选择。超结构包含一些多余的设备，是为了保证将那些可能会成为最优设计一部分的设备都考虑在内。

下一步是用设计方程和设计变量将设计问题转变为数学问题。设计方程是流程中加工单元的模型方程及其约束条件。设计变量有两种。第一种设计变量描述了每个加工单元的操作（流率、组成、温度和压力），尺寸（体积和传热面积等）及其相关的成本或效益。由于设计方程对这些设计变量的依赖性是以连续方式表示的，所以这些变量被称为连续变量。第二种设计变量与确定流程结构有密切关系，它们被称为整数变量。这些整数变量描述流程中某个特殊单元或连接的存在与否。如果流程中存在某个单元或连接，那么整数变量取值为 1，否则取值为 0。

设计问题转变成数学问题后，下一步就是运用优化算法求解。在结构和参数优化过程中，目标函数是经济效益最大或成本最低（见附录 A）。如果优化后一个整数变量的值为 0，

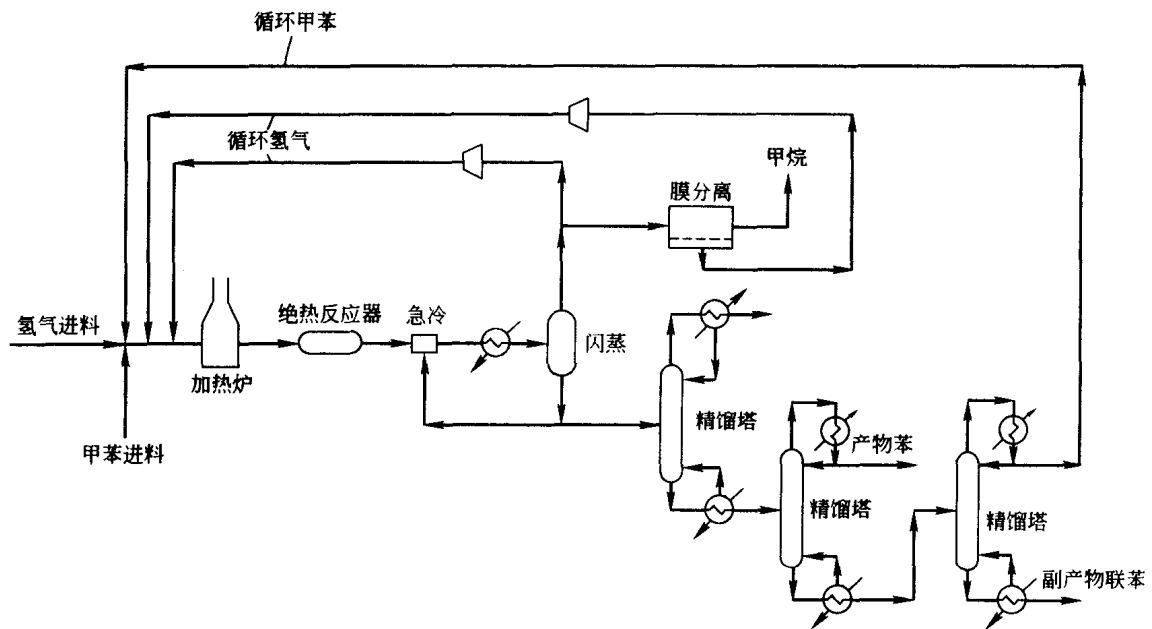


图 1.8 去掉多余结构后的一种优化结构

那么就从流程中去掉相应的设备，从而简化了流程。实际上，过程设计中的离散决策过程被离散/连续优化过程所代替。因此，图 1.7 所示的初始流程结构经过优化最终简化为图 1.8 所示的最佳流程。在该流程中，经过结构优化去掉了图 1.7 中包括的用于精制原料氢气的膜分离器，同样还去掉了等温反应器和许多其他设备。

使用这种设计方法会遇到下列一些困难。

a. 如果初始超结构不包括最佳流程结构，那么这种方法就不能找到最佳流程。初始超结构包括的选择越多，就越有可能含有最佳流程。

b. 如果准确表示流程中所有独立的单元操作，那么得到的需要进行优化的经济效益分布曲线（见附录 A）既非常庞大又不规则。经济效益分布曲线就像环抱着众多山峰的群山。山中的每一个山峰对应于经济效益分布曲线中的一个局部最优值，而最高的山峰对应于经济效益分布曲线中的最大经济效益值，它被称为全局最优值。优化过程相当于在浓雾笼罩的群山中，在没有地图的帮助下，仅仅凭借指南针和高度仪辨明方向和高度而找到最高山峰的过程。在达到任何一个山峰时，由于雾的存在根本无法确定是否它就是最高峰。为了找到最高峰，必须搜索完所有的山峰。群山中还有一旦掉入就无法爬上来的峡谷。通过改变模型，使它的求解空间变得比较规则及优化过程变得比较简单，就能克服上述问题。这常常意味着要简化表示单元操作的方程，并且尽量使它们线性化。

c. 这种设计方法最大的缺点，是在决策过程中排除了设计工程师的作用。因此，设计过程中很多捉摸不定的因素（如安全和布局等，因为难于包括在数学模型中而不能令人满意地考虑进去。

另一方面，这种设计方法又有很多优点。它能够同时考虑许多不同的设计方案。另外，它能够全部设计步骤编写成计算机程序，从而快速、高效地获得设计方案。

总之，上述讨论建立的一个不可简化流程和建立并优化一个可简化流程这两种通用的化工过程设计方法，都有优点和缺点。然而，在实践中不论使用哪一种设计方法，都不能代替

对设计过程本身的理解。

本书侧重于引导读者全面理解在化工过程设计各个阶段所需要的基本概念。不论遵循哪一种设计方法，这种全面理解都是化工过程设计的重要组成部分。

1.5 化工过程设计体系——小结

在进行化工过程设计时，需要考虑两类基本问题：

- 是否能确定所有的流程结构？
- 是否能优化每一个流程并进行合理的比较？

化工过程设计从反应器设计开始。这是因为反应器或许是在化工过程中惟一能使原料转变成产品的设备。反应器设计决定了分离与再循环系统所涉及的问题。反应器设计和分离与再循环系统的设计，又决定了换热网络的冷、热负荷。经过热量回收而不能满足的冷、热负荷决定了外部公用工程。这种设计体系可以通过图 1.6 所示的“洋葱图”的各个层次表示出来。

通用的化工过程设计方法有两种：

- 建立一个不可简化的流程；
- 建立并优化一个可简化的流程。

这两种方法都有优点和缺点。

1.6 参考文献

- 1 Smith, R., and Linnhoff, B., "The Design of Separators in the Context of Overall Processes," *Trans. IChemE, ChERD*, 66:195, 1988
- 2 Linnhoff, B., Townsend, D. W., Boland, D., et al., *A Users Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*. IChemE, Rugby, U. K., 1982
- 3 Douglas, J. M., "A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis," *AIChE J.* 31:353, 1985
- 4 Lott, D. H., *Simulation Software as an Aid to Process Synthesis*, IChemE Symposium Series No. 109, IChemE, 1988
- 5 Grossmann, I. E., "Mixed Integer Programming Approach for the Synthesis of Integrated Process Flowsheets," *Comp. Chem. Eng.*, 9:463, 1985
- 6 Kocis, G. R., and Grossmann, I. E., "A Modeling/Decomposition Strategy for MINLP Optimization of Process Flowsheets," paper no. 76a, AIChE Meeting, Washington, D. C., 1988

2 反应器选择

过程设计从反应器开始，因此，反应器的选择是整个设计的首要问题。性能优良的反应器不仅对设计方案的经济性至关重要，而且也是影响环境的基本因素。反应器不仅生产出所需要的产品，而且还产生一些没有价值的副产品，这些副产品必然会引起环境问题。在第 10 章中将会谈及，解决环境问题的最好方法不是废物处理，而是在过程开始时就不产生废物。

大多数化工过程都是催化反应过程，且所用的各种催化剂都已知。对反应过程应该选择适宜的催化剂、理想的反应器性能和最优的操作条件。即选择反应器就是选择反应器的

- 类型
- 浓度
- 温度
- 压力
- 相态
- 催化剂

使得实际反应器接近于理想的最优反应器。但是反应器的最终设计方案在这个阶段还不能确定，这是因为反应器还与流程的其他部分紧密相关。在这里着重讨论反应器的选择，而不是详细的反应器设计，后者超出本书范围，读者可参见有关文献^[1~3]。

2.1 反应路径

要生产一种产品，通常有多种路径可供选择。理想的反应路径是利用最便宜的原料并产生最少量的副产品。考虑到环境问题，尤其不能选择会产生大量副产品的反应路径。

此外，还必须考虑其他因素。如经济上应考虑原料和副产品未来价格变动，技术上应考虑操作安全性和能耗。

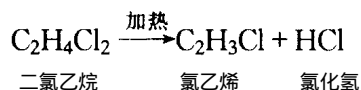
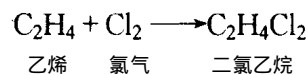
影响新反应路径开发的最主要的原因是缺少合适的催化剂。在初步设计阶段，很难预料到不同反应路径的最终结果，但很多因素的影响却是显而易见的。考察如下的例子。

例 2.1 要生产氯乙烯，至少有三种反应路径可供选择：

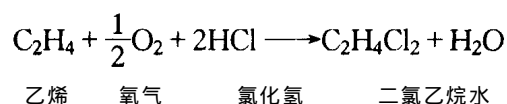
路径 1:



路径 2:



路径 3:



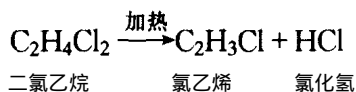


表 2.1 例 2.1 中物质的相对分子质量及价值

物质	相对分子质量	价值(\$·kg ⁻¹)
乙炔	26	0.94
氯气	71	0.21
乙烯	28	0.53
氯化氢	36	0.35
氯乙烯	62	0.42

各种物料的市场价格和相对分子质量如表 2.1 所示。假设有丰富的氧气，请选择一种最经济的反应路径。

解：以过程的经济效益作为选择判据（见附录 A）。定义该过程的经济效益 EP 为：

$$\text{EP} = \text{产品价值} - \text{原料价值}$$

路径 1:

$$\begin{aligned} \text{EP} &= (62 \times 0.42) - (26 \times 0.94 + 36 \times 0.35) \\ &= -11.0 \text{ US } \$ \cdot \text{kmol}^{-1} \text{ 氯乙烯产品} \end{aligned}$$

路径 2:

假设副产品 HCl 可以出售

$$\begin{aligned} \text{EP} &= (62 \times 0.42 + 36 \times 0.35) - (28 \times 0.53 + 71 \times 0.21) \\ &= 8.89 \text{ } \$ \cdot \text{kmol}^{-1} \text{ 氯乙烯产品} \end{aligned}$$

假设副产品 HCl 不能出售，则

$$\begin{aligned} \text{EP} &= (62 \times 0.42) - (28 \times 0.53 + 71 \times 0.21) \\ &= -3.71 \text{ } \$ \cdot \text{kmol}^{-1} \text{ 氯乙烯产品} \end{aligned}$$

路径 3:

$$\begin{aligned} \text{EP} &= (62 \times 0.42) - (28 \times 0.53 + 36 \times 0.35) \\ &= -1.40 \text{ } \$ \cdot \text{kmol}^{-1} \text{ 氯乙烯产品} \end{aligned}$$

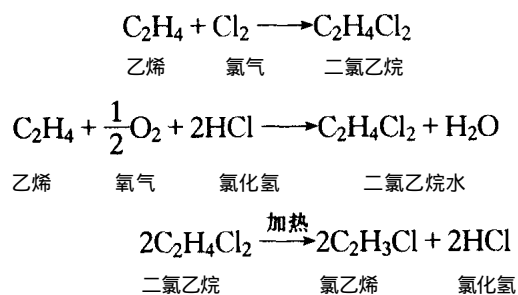
显然，路径 1 和路径 3 是不可行的，只有路径 2 当副产品 HCl 可出售时，才有一定的经济效益。而实际上，HCl 市场很有限，不可能售出大量 HCl。

对原料而言，与高价的乙炔相比，应选择乙烯作原料；同理，应选择氯气代替高价的 HCl。利用电解法可经济方便地生产出原料氯气。此外，也不希望有副产品。

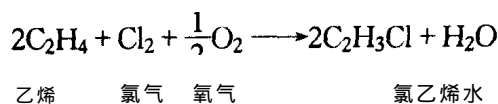
例 2.2 从例 2.1 三个反应路径设计出一个反应过程，使之用乙烯和氯气作原料，并且没有水以外的其他副产品生成。

解：从分析三个反应路径的化学计量关系可知，路径 2 与路径 3 结合可得到路径 4。

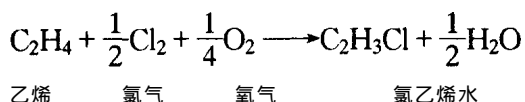
路径 2 与路径 3:



二者相加即得到路径 4:



或



路径 4 的经济效益为：

$$\begin{aligned} \text{EP} &= (62 \times 0.42) - (28 \times 0.53 + \frac{1}{2} \times 71 \times 0.21) \\ &= 3.75 \text{ \$} \cdot \text{kmol}^{-1} \text{氯乙烯产品} \end{aligned}$$

总之，如果有较大的 HCl 市场 则例 2.1 中路径 2 最好。实际上，很难售出大量作为这种过程副产品的 HCl 只有路径 4 在工业上是可行的氯乙烯生产路径。

2.2 反应系统类型

选择反应路径之后，应确定反应器类型和反应操作条件。因而需要对选择的反应路径进行分析，看其适合什么性能的反应器。

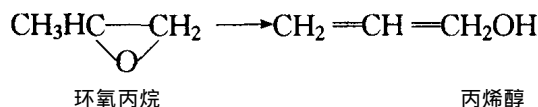
在进行反应器选择和操作条件确定以前，对常遇到的反应系统类型进行分类，一般可分为五类。

2.2.1 单一反应

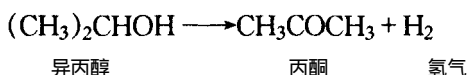
大多数反应系统包括多个反应，而实际上，有时副反应可忽略，只考虑一个主反应，下面几种均属于单一反应。



由环氧丙烷生产丙烯醇就是这样一种没有副产物的简单反应：

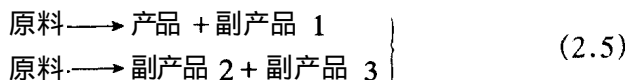


由异丙醇生产丙酮的简单反应中就有一种副产物氢气：

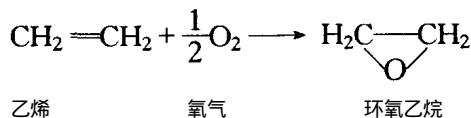


2.2.2 生成副产物的反应与主反应为平行反应

系统中包括多个反应，生成副产物的反应与主反应为平行反应，包含以下几种类型：



环氧乙烷生产系统即包含这样的平行反应：



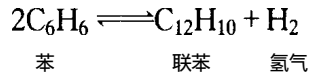


表 2.2 给出了反应器进料流股和出料流股的组成，试计算原料甲苯和氢气的转化率、选择性和反应器收率。

表 2.2 例 2.3 反应器进料和出料流股的组成

组分	进口流率 /(kmol·h ⁻¹)	出口流率 /(kmol·h ⁻¹)	组分	进口流率 /(kmol·h ⁻¹)	出口流率 /(kmol·h ⁻¹)
H ₂	1858	1583	C ₆ H ₅ CH ₃	372	93
CH ₄	804	1083	C ₁₂ H ₁₀	0	4
C ₆ H ₆	13	282			

解：

$$(a) \text{ 甲苯转化率} = \frac{(\text{反应器消耗的甲苯的量})}{(\text{甲苯进料量})}$$

$$= \frac{372 - 93}{372}$$

$$= 0.75$$

化学计量因子 = 生成每摩尔苯所需要的甲苯的摩尔数 =

$$\text{苯对甲苯的选择性} = \frac{(\text{反应生成苯的量})}{(\text{反应消耗的甲苯})} \times \text{化学计量因子}$$

$$= \frac{282 - 13}{372 - 93} \times 1$$

$$= 0.96$$

$$\text{由甲苯计算苯的收率} = \frac{(\text{反应生成苯的量})}{(\text{甲苯进料量})} \times \text{化学计量因子}$$

$$= \frac{282 - 13}{372} \times 1$$

$$= 0.72$$

$$(b) \text{ 氢气的转化率} = \frac{(\text{反应器消耗的氢气的量})}{(\text{反应器氢气进料量})}$$

$$= \frac{1858 - 1583}{1858}$$

$$= 0.15$$

化学计量因子 = 生成每摩尔苯所需要的氢气的摩尔数 = 1

$$\text{按氢气计算苯的选择性} = \frac{(\text{反应生成苯的量})}{(\text{反应器消耗的氢气的量})} \times \text{化学计量因子}$$

$$= \frac{282 - 13}{1858 - 1583} \times 1$$

$$= 0.98$$

$$\text{按氢气计算苯的收率} = \frac{(\text{反应生成苯的量})}{(\text{反应器氢气进料量})} \times \text{化学计量因子}$$

$$= \frac{282 - 13}{1858} \times 1$$

$$= 0.14$$

由于该过程有两种进料，反应器性能可根据两种进料分别计算。然而，因为甲苯比氢气

价格昂贵，所以主要关心的是与甲苯相关的反应器性能。

如果反应是可逆的，则存在一个最大转化率，即平衡转化率，该值小于 1。当反应物的摩尔比、温度和压力一定时，反应的平衡转化率也一定^[1,3]。

在描述反应器性能时，选择性比收率更有意义。收率以进料中的反应物为基础，而反应选择性是以消耗掉的反应物为基础。显然，反应物中可能有一部分再循环物料而不是新鲜进料。因此，反应收率并没有考虑未反应物料的分离及其再循环。只有当由于某种原因，未反应的物料不再循环回反应器入口时，反应收率才有意义。与此相反，正如下文所述，当描述整个工厂时，整个过程的收率才是一个十分重要的参数。

当设计进行到此阶段时，就可以定义选择反应器的目标了。由于未转化的物料一般要分离和再循环，所以在选择反应器时还不能确定反应的转化率，反应的最终转化率要由以后的设计过程来确定。下面我们将会看到，反应的转化率对其他过程有很重要的影响。尽管如此，为了使设计进行下去，必须对反应转化率做出某些假设，当然这样选择的反应转化率很可能要经过多次修改。

没用的副产物通常不能转化成有用的产品和原料，生成无用副产物的反应不仅增加原料消耗而且增加环保费用。所以对选定的反应转化率，反应应具有最大的选择性。该阶段的设计目标可概括为如下几种。

2.3.1 单一反应

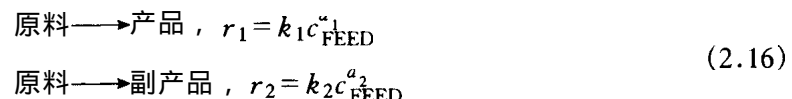
在式(2.2)的反应中只有一个副产物，对产品与副产物的相对量没有影响。因此，对于式(2.1)和式(2.3)所表示的单一反应，其设计目标就是对于所选定的反应转化率，要使反应器的设备投资最小，即反应器的体积最小。要增加反应转化率，就要增加反应器体积，从而增加反应器的成本，但这样可减少流程中其他部分的费用。因此，对单一不可逆反应，反应转化率应先选择在 95% 左右；对单一可逆反应，转化率则为平衡转化率的 95% 左右^[8]。

对间歇反应器，还应考虑达到指定转化率所需的反应时间。关于间歇反应循环时间，我们将在后面讨论。

2.3.2 平行反应

通常，原料价格对过程的经济性起着决定性作用。因此，对复杂反应，不管是平行、串联还是混合反应，设计目标是对于所选定的转化率，要使副产物的生成最少，即反应具有最大的选择性。在选择反应条件时，应区分主副反应在动力学和反应平衡等方面的特征，使反应有利于产品的生成，而副产物生成最少，即增加反应的选择性。由于对这类反应，影响反应转化率的因素对反应选择性也有影响，所以确定反应的转化率是较困难的。

对式(2.4)所示的平行反应系统，假设其反应动力学方程如下所示^[1~3]。



式中 r_1, r_2 —— 主、副反应的反应速率；

k_1, k_2 —— 主、副反应的反应速率常数；

c_{FEED} —— 反应器中原料的摩尔浓度；

a_1, a_2 —— 主、副反应的反应级数。

主、副反应的反应速率之比为^[1~3]。

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2}{k_1} c_{\text{FEED}}^{a_2 - a_1} \quad (2.17)$$

从式(2.17)可以看出, r_2/r_1 之值最小时, 反应的选择性最大。若想增加反应的转化率, 则需要减少原料浓度。因此

- 如果 $a_2 > a_1$, 则反应选择性随着转化率的增加而增加。
- 如果 $a_2 < a_1$, 则反应选择性随着转化率的增加而降低。

如果选择性随着转化率的增加而增加, 则反应转化率应初步设定为 95% 左右。对可逆反应, 转化率选择在平衡转化率的 95% 左右。如果选择性随着反应的转化率增加而减少, 则很难做出选择。对不可逆反应, 选择转化率为 50% 左右, 对可逆反应, 选择转化率为平衡转化率的 50% 左右常常是比较合理的。然而, 这只是初步选择, 反应的转化率要待对过程进一步认识之后进行更改。

2.3.3 串联反应

如式(2.7)所示的串联反应系统:



式中 r_1, r_2 —— 主、副反应的反应速率;

k_1, k_2 —— 主、副反应的反应速率常数;

c_{FEED} —— 反应器中原料的摩尔浓度;

c_{PRODUCT} —— 产品的摩尔浓度;

a_1, a_2 —— 主、副反应的反应级数。

对式(2.7)~式(2.9)所示的串联反应系统, 反应的选择性随着副反应反应物浓度的降低而增加。在上例中, 这就意味着反应器在低产品浓度即低转化率时操作。对串联反应系统, 随着转化率的增加, 反应的选择性很可能大大降低。

可见, 这又是一种难以确定反应转化率的反应系统。因此, 在该初步阶段, 对不可逆反应, 选择反应转化率在 50% 左右, 对可逆反应, 选择反应转化率为平衡转化率的 50% 左右较为适宜。

当原料中含有杂质时, 有时也有副反应发生, 应尽量避免。通常是通过提纯原料而不是改变反应条件来限制这种副反应。

在初步确定了反应的转化率, 以及在此转化率下得到最大的选择性之后, 下一步就要进行反应器的初步设计。首要考虑的是反应器类型。

2.4 理想反应器模型

在设计反应器时, 常用三种理想反应器模型。第一种如图 2.1 (a) 所示的理想间歇模型, 反应物加入后即开始操作。反应器内物质处于全混状态, 反应一段时间后, 采出产品。反应器内浓度随时间变化, 物料全混以保证反应器内的浓度和温度是完全均匀的。

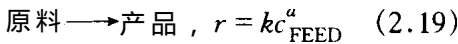
第二种模型如图 2.1 (b) 所示, 为连续全混流模型, 原料流及产品流均为连续的, 并假定反应器内物料为完全混合。在这种模型中, 反应器内的浓度和温度也都是均匀的。由于物料为完全混合, 一个流体单元可能在进入反应器的瞬间流出反应器, 也可能在反应器中停留一段时间, 所以反应器中不同流体单元的停留时间大不相同。

第三种模型如图 2.1(c) 所示, 为活塞流模型, 反应物流均匀流动, 在物流方向上无任何混合。与理想间歇模型相似, 活塞流反应器中的所有流体单元具有相同的停留时间。活塞流反应器可看成是许多连续全混反应器的串联组合, 如图 2.1(d) 所示。串联组合中, 反应器的数目越多, 越接近活塞流反应器。

下面讨论对 2.2 节中的五种反应系统分别适宜于哪种理想反应器。

2.4.1 单一反应

考虑方程 (2.1) 所示的单一反应:



式中 r —— 反应速率;

k —— 反应速率常数;

c_{FEED} —— 反应物的摩尔浓度;

a —— 反应级数。

显然, 反应物的浓度 (c_{FEED} $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) 越高, 反应速率越高。在连续全混流反应器中, 反应物进入反应器后立即被生成的产品稀释, 反应物的浓度较低, 等于反应器出口浓度, 所以反应速率比理想间歇反应器和活塞流反应器低。可见, 对单一反应系统, 如采用连续全混反应器, 则反应器体积较大。因此, 单一反应系统宜采用理想间歇反应器或活塞流反应器。

2.4.2 平行反应

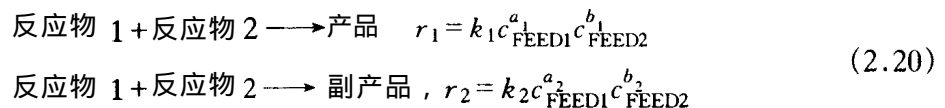
再考虑式 (2.16) 和式 (2.17) 所示的反应系统。与连续全混流反应器相比, 间歇或活塞流反应器中反应物的平均浓度较高。如果 $a_1 > a_2$, 则反应物浓度越高, 对主反应越有利; 如果 $a_1 < a_2$, 则反应物的浓度越低, 对主反应越有利。因此

■ 如果 $a_1 > a_2$, 用间歇或活塞流反应器。

■ 如果 $a_1 < a_2$, 用连续全混流反应器。

一般而言, 如果主反应的反应级数高, 宜用间歇或活塞流反应器; 如果副反应的反应级数高, 则宜用连续全混流反应器。

如果反应中有多个反应物, 则情况更复杂。考虑方程 (2.6) 所示的反应系统及其速率方程:



式中 $c_{\text{FEED1}}, c_{\text{FEED2}}$ —— 反应物 1 和反应物 2 的摩尔浓度;

a_1, b_1 —— 主反应的反应级数;

a_2, b_2 —— 副反应的反应级数。

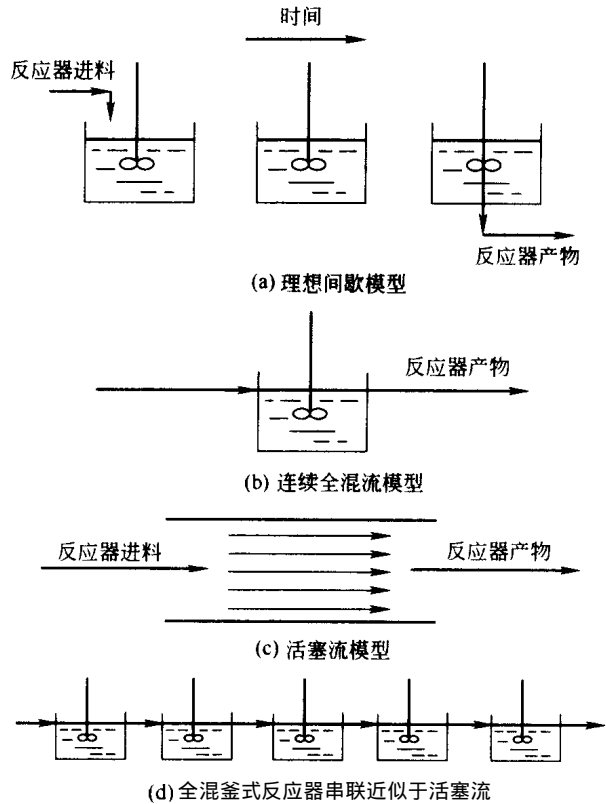


图 2.1 反应器设计理想模型