

第一章 化学反应体系的工程分析

工业反应过程的开发和反应器的设计、操作及控制均是以正确地把握所研究的特定反应体系的基本特征为基础的。化学工程师应根据反应特征,通过正确选择反应器的型式、结构尺寸、操作条件和控制方案,力求在反应器内形成一种比较适宜的浓度分布和温度分布,使反应器的运行尽可能达到安全、高效、低耗的目标。

一个反应体系的主要特征至少包括以下三个方面:

(1) 化学计量学——研究反应过程中发生的反应情况,是简单反应还是复杂反应,对同时发生多个反应的复杂反应,研究这些反应之间的相互关系是怎样的,是并联的还是串联的,以及每一反应中各组分变化量之间的相互关系。

(2) 化学热力学——研究反应过程中的能量转化和反应体系的平衡性质。反应过程中最常见的能量转化是化学能和热能之间的相互转化,即反应的热效应,反应是放热的还是吸热的,反应热效应的大小对反应器的选型和操作条件的选择都有重要影响。在电化学反应过程中还会遇到化学能和电能之间的相互转化。反应体系的平衡性质包括化学平衡和相平衡,反映了过程所能达到的极限状态,通过合理选择反应器的型式和操作条件使平衡向有利方向移动是反应过程开发中需要考虑的一个重要问题。

(3) 反应动力学——研究反应进行的速率以及温度、浓度等因素对反应速率的影响。反应速率不仅是决定反应器尺寸的主要因素,在存在副反应的过程中,反应的选择性亦由主副反应速率的相对大小决定。在非均相反应过程中,相间传质和传热将会改变反应实际进行场所的浓度和温度,从而影响反应的速率和选择性,也需进行考察。

利用文献和手册中的资料和数据,有时即可对反应体系的化学计量学特征和化学热力学特征进行初步分析。即使在文献和手册中不能查到有关数据,也可用各种基团贡献法进行估算。因此,如需要,在反应过程开发之初就应进行这种分析,以及时把握反应体系的某些重要特征,例如反应是否可逆,反应热效应的大小等。

然而为了把握反应体系的化学动力学特征,通常需进行专门设计的

实验研究。在多数情况下，实验结果将用详简不同的动力学模型表述。

本章将从上述三个方面来探讨化学反应体系的特征以及进行工程分析的方法。

第一节 反应体系的化学计量学分析

在化学反应过程中，反应物系中各组分量的变化必定服从一定的化学计量关系。这不仅是进行反应器物料衡算的基础，而且对确定反应器的进料配比、产物组成，以至工艺流程的安排，也可能具有重要意义。

例如以煤或焦炭为原料制造甲醇时需先用水蒸气和氧气使煤气化，制得合成气。通过化学计量学分析可知，在无剩余反应物和热平衡的条件下，随进料配比的_{不同}，合成气中氢气摩尔分数的变化范围为 31.4% (CO₂ 摩尔分数为零)~60.9% (CO 摩尔分数为零)^[1]。而甲醇合成反应的化学计量学分析^[2]则要求合成气中 H₂ 与 CO 和 CO₂ 摩尔分数之比应满足

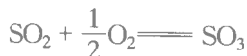
$$\frac{x_{H_2}}{x_{CO} + 1.5x_{CO_2}} = 2 \sim 2.05$$

由上述两个反应过程的化学计量学分析可知，以煤为原料制造甲醇时，气化所得的合成气中 CO、CO₂ 必定是过量的。因此，在这一生产过程中，必须设置脱碳(CO₂)工序。

对只存在单一反应的体系，化学计量学分析可直接应用倍比定律。而对存在多个反应的体系，问题要复杂得多，必须借助下面介绍的以线性代数为基础的方法。

一、化学计量方程

化学计量方程表示化学反应过程中各组分消耗或生成量之间的比例关系。如二氧化硫氧化反应的化学计量方程为



表示转化 1 mol 的 SO₂ 生成 1 mol 的 SO₃ 消耗 0.5 mol 的 O₂。

对一般情况，设在一反应体系中，存在 n 个反应组分 $A_1, A_2, \dots, A_n$ ，它们之间进行一个化学反应，根据质量衡算原理，反应物消失的质量必定等于反应产物生成的质量，其化学计量方程可用如下通式表示。

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_n A_n = 0 \quad (1.1)$$

或

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (1.2)$$

式中 ν_i 为组分 A_i 的化学计量系数, 对反应物 ν_i 取负值 对反应产物 ν_i 取正值。例如, 对二氧化硫氧化反应, 若令 $A_1 = \text{SO}_2$ 、 $A_2 = \text{O}_2$ 、 $A_3 = \text{SO}_3$ 则其化学计量方程可改写为

$$A_3 - A_1 - 0.5 A_2 = 0$$

当反应体系中发生多个反应时, 对每一个反应都可写出其化学计量方程。设在上述包含 n 个组分的反应体系中共存在 m 个化学反应 其化学计量方程可写成:

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ji} A_i = 0 \quad j = 1, 2, \cdots, m \quad (1.3)$$

式中 ν_{ji} 为第 j 个反应中组分 A_i 的化学计量系数。式 1.3 即相当于:

$$\begin{aligned} \nu_{11} A_1 + \nu_{12} A_2 + \cdots + \nu_{1n} A_n &= 0 \\ \nu_{21} A_1 + \nu_{22} A_2 + \cdots + \nu_{2n} A_n &= 0 \\ \cdots \quad \cdots & \\ \nu_{m1} A_1 + \nu_{m2} A_2 + \cdots + \nu_{mn} A_n &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

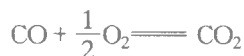
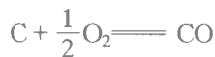
或用矩阵形式表示为

$$\mathbf{v} \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1n} \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_{m1} & \nu_{m2} & \cdots & \nu_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_n \end{pmatrix} = 0 \quad (1.5)$$

式中 $\mathbf{v}$ 称为化学计量系数矩阵, $\mathbf{A}$ 为组分向量。

二、独立反应和独立反应数

在一个存在多个反应的复杂反应体系中, 常常可以发现其中某些反应的化学计量方程可以由其他反应的化学计量方程的线性组合得到, 即这些反应在化学计量学上并不都是独立的。例如, 碳的燃烧过程中会发生以下反应:



显然，第一个反应与第三个反应相加即可得到第二个反应，因此这三个反应并不都是独立的。但若从这三个反应中剔除一个反应，例如第三个反应，则剩下的两个反应中的任一个都不能由另一个反应的线性组合得到，即它们是互相独立的。

在 m 个同时发生的反应中，若每一个反应的计量方程都不能由其他反应的计量方程的线性组合得到，则称这 m 个反应是相互独立的。 m 个同时发生的反应相互独立的一般判别准则可以叙述如下：若不可能找到一组不同时为零的 λ_j 使得

$$\sum_{j=1}^m \lambda_j \nu_{ij} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.6)$$

成立，则这些反应 $\sum \nu_{ji} A_i = 0 (j = 1, 2, \dots, m)$ 被称为是互相独立的。在一个反应体系中，互相独立的反应的最大个数称为该反应体系的独立反应数。

当仅关心反应体系的初始状态（如反应器进口状态）和终了状态（如反应器出口状态），而不关心过程进行的具体历程和速率时，利用独立反应和独立反应数的概念，往往可使反应体系的物料衡算和能量衡算大为简化。但独立反应概念的意义仅限于化学计量学上，未选作独立反应的反应并不是不存在的，当考察反应过程进行的速率时，必须计及所有实际发生的反应，而不仅仅是独立反应。

对碳的燃烧这样比较简单的反应体系，凭直觉即不难知道其独立反应数为 2。但对反应组分和化学反应数目均较多的复杂体系，很难凭直觉确定独立反应数，而必须借助下面介绍的数学方法。

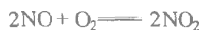
1. 化学计量系数矩阵法

这种方法适用于根据化学知识能够写出各反应组分间可能存在的反应的化学计量式，即化学计量系数矩阵已知情况。若令化学计量系数矩阵中的第 j 个行向量为 $\mathbf{v}_j$ ，式 1.6 即可改写为

$$\sum_{j=1}^m \lambda_j \mathbf{v}_j = 0 \quad (1.7)$$

因此独立反应数也就是化学计量系数矩阵中独立的行向量数。由线性代数知识可知，矩阵中独立行向量（或列向量）数即为矩阵的秩。所以，一反应体系的独立反应数即为它的化学计量系数矩阵的秩。对反应体系的化学计量系数矩阵进行初等变换，确定其秩，即可确定该反应体系的独立反应数，并选择一组独立反应。

例 1-1 氨氧化过程中可发生下列反应；



请用化学计量系数矩阵法确定该反应体系的独立反应数，并写出一组独立反应。

解：写出上述反应体系的化学计量系数矩阵，然后进行初等变换，确定其秩

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccccc} \text{NH}_3 & \text{O}_2 & \text{NO} & \text{H}_2\text{O} & \text{N}_2 & \text{NO}_2 \end{array} \\
 \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ -4 & -3 & 0 & 6 & 2 & 0 \\ -4 & 0 & -6 & 6 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -4 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 5 & -10 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \\
 \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 5 & -10 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \\
 \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

可见，化学计量系数矩阵的秩为 3 即独立反应数为 3，一组独立反应为



2. 原子矩阵法

这种方法可用于反应体系中存在哪些反应以及这些反应的化学计量方程是什么均不清楚，而只知道反应体系中存在哪些组分的场合。原子矩阵法的理论基础是：在反应过程中，虽然各元素的原子可以重新组合，但每一种元素的原子数目在反应前后是不变的。

设反应体系中含有 n 个反应组分 $A_1, A_2, \dots, A_n$ 这些组分共包含 l 种元素。令 β_{ki} 为组分 A_i 中第 k 种元素的原子数， N_{i0} 为反应前组分 A_i 的物质的量 则反应前第 k 种元素原子的物质的量 b_{k0} 为

$$b_{k0} = \sum_{i=1}^n \beta_{ki} N_{i0} \quad k=1, 2, \dots, l \quad (1.8)$$

若反应后组分 A_i 的物质的量为 N_i 则反应后第 k 种元素的原子物质的量为：

$$b_k = \sum_{i=1}^n \beta_{ki} N_i \quad k=1, 2, \dots, l \quad (1.9)$$

因为 $b_k = b_{k0}$ ，所以式 (1.8) 减式 (1.9) 可得：

$$\sum_{i=1}^n \beta_{ki} \Delta N_i = 0 \quad k=1, 2, \dots, l \quad (1.10)$$

式 (1.10) 为含 n 个未知量和 l 个方程的线性方程组，可写成如下矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{l1} & \beta_{l2} & \cdots & \beta_{ln} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \\ \vdots \\ \Delta N_n \end{pmatrix} = \boldsymbol{\beta} \Delta \mathbf{N} = 0 \quad (1.11)$$

矩阵 $\boldsymbol{\beta}$ 称为原子矩阵。由线性代数的知识可知，如果原子矩阵的秩等于 R_β 则方程组 (1.10) 中有 R_β 个线性独立的方程，因此方程组 (1.10) 中独立变量的数目为 $n - R_\beta$ 即在该反应体系中只要 $n - R_\beta$ 个组分的反应量 ΔN_i 被确定后 其余 R_β 个组分的反应量可随即确定。方程组 (1.10) 中的独立变量数也就是反应体系的关键组分数。因为每个独立反应均可确定一个关键组分，所以关键组分数和独立反应数相等，均为 $n - R_\beta$ 。因此，通过对原子矩阵进行初等变换确定其秩，即可确定反应体系的独立反应数，并写出一组独立反应。

例 1-2 以甲烷为原料通过变换反应制造合成气时，反应体系中包含下列组分： $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{C}, \text{C}_2\text{H}_6$ 。用原子矩阵法确定该反应体系的独立反应数，

并写出一组独立反应。

解：写出该反应体系的原子矩阵并进行初等变换

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_4 \text{ H}_2\text{O} \text{ C} \text{ H}_2 \text{ CO} \text{ CO}_2 \text{ C}_2\text{H}_6 \\
 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 4 & 2 & 0 & 2 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 2 & -4 & 2 & -4 & -4 & -2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \\
 \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & -2 & -2 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & -2 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & -1 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix} \\
 \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & -2 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 2 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -1 & \frac{3}{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 2 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

因此，原子矩阵的秩为 3 而反应组分数为 7 故独立反应数为 4。

选择 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 为关键组分，则各独立反应的计量系数向量可分别写为

$$\mathbf{v}_1 = (\nu_{11} \ \nu_{21} \ \nu_{31} \ 1 \ 0 \ 0 \ 0)^T$$

$$\mathbf{v}_2 = (\nu_{12} \ \nu_{22} \ \nu_{32} \ 0 \ 1 \ 0 \ 0)^T$$

$$\mathbf{v}_3 = (\nu_{13} \ \nu_{23} \ \nu_{33} \ 0 \ 0 \ 1 \ 0)^T$$

$$\mathbf{v}_4 = (\nu_{14} \ \nu_{24} \ \nu_{34} \ 0 \ 0 \ 0 \ 1)^T$$

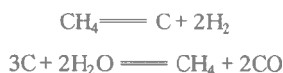
根据原子衡算原理有

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -1 & \frac{3}{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 2 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \nu_{13} & \nu_{14} \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \nu_{23} & \nu_{24} \\ \nu_{31} & \nu_{32} & \nu_{33} & \nu_{34} \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0$$

自上述方程可解得：

$$\begin{array}{lll}
 \nu_{11} = -0.5 & \nu_{21} = 0 & \nu_{31} = 0.5 \\
 \nu_{12} = 0.5 & \nu_{22} = -1 & \nu_{32} = -1.5 \\
 \nu_{13} = 1 & \nu_{23} = -2 & \nu_{33} = -2 \\
 \nu_{14} = -1.5 & \nu_{24} = 0 & \nu_{34} = -0.5
 \end{array}$$

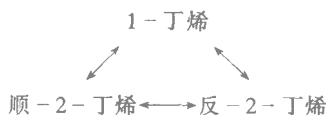
于是，可写出一组独立反应为：





关于原子矩阵法还有两点需加说明。

(1) 在上例中组分数为 7 元素数为 3，独立反应数似乎可由组分数和元素数之差确定。对大多数反应体系，确实可以采用这种简单的方法确定独立反应数，但并不是所有反应体系都可采用这种简单的方法。对异构化反应采用这种简单的方法就会导致错误的结论。例如，丁烯的异构化反应：



组分数为 3 元素数为 2 若用组分数和元素数之差确定独立反应数 就会得出独立反应数为 1 的错误结论；而若写出该反应体系的原子矩阵，很容易看出其秩为 1，因而独立反应数应为 2。所以由组分数和原子矩阵之秩来确定独立反应数，才是普遍适用的方法。

(2) 对一个反应体系，独立反应数和关键组分数是确定的，但选择哪些反应作为独立反应，哪些组分作为关键组分则并不是惟一的。需要注意的是，在选择关键组分时应使非关键组分所包含的元素数不少于 R_β 。否则会造成方程组 (1.10) 存在无穷多组解。这是因为原子矩阵的秩为 R_β 表示有 R_β 个独立的原子衡算方程，每个方程均代表一种元素的原子衡算。如果非关键组分中包含的元素个数少于 R_β 个，则独立的原子衡算方程数必小于 R_β ，会导致部分原子衡算方程有无穷多组解，部分原子衡算方程为矛盾方程。例如，对例 1-2 其原子矩阵的秩为 3 可写出 C、H、O 三元素的原子衡算方程为：

$$\Delta N_{\text{CH}_4} + \Delta N_{\text{CO}} + \Delta N_{\text{CO}_2} + \Delta N_{\text{C}} + 2\Delta N_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0 \quad (1)$$

$$4\Delta N_{\text{CH}_4} + 2\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} + 2\Delta N_{\text{H}_2} + 6\Delta N_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0 \quad (2)$$

$$\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta N_{\text{CO}} + 2\Delta N_{\text{CO}_2} = 0 \quad (3)$$

当选择 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 为关键组分时，非关键组分为 CH_4 、 C 、 H_2O 其中包含 C、H、O 三种元素，当关键组分 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 的反应量确定后可由方程 (1)、(2)、(3) 确定非关键组分 CH_4 、 C 、 H_2O 的反应量。但若选 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 为关键组分，非关键组分为 CH_4 、 C 、 C_2H_6 其中只包含 C、H 两种元素，当确定关键组分 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 的反应量后，式 (3) 中三组分的反应量均已确定，可能成为矛盾方程，方程 (1)、(2) 中则有三

个未知量，将有无穷多组解。

三、独立反应数概念的应用

1. 利用较易测定组分的反应量计算难测定组分的反应量

在进行动力学实验研究或由工业反应器收集操作数据时，常会遇到某些组分的反应量较难确定的困难，例如对反应器出口物流中的气相组分就可能因收集困难而难以确定其数量。由上述独立反应的概念可知，在确定了和独立反应数相等的关键组分的反应量后，反应体系中其余组分的反应量均可由化学计量关系确定。因此，可以选择若干种反应量比较容易测定的组分为关键组分，由它们的反应量去计算较难测定组分的反应量。

例 1-3 在研究微生物发酵过程时 由于培养液中含有不溶性固体成分 通常不能直接测定菌体浓度在发酵中的变化。施源等^[3,4] 在研究酵母菌发酵和螺旋霉素发酵时，通过化学计量学分析，提出了一种测定某些比较容易测定的组分浓度的变化速率去估算菌体浓度变化速率的方法。

酵母菌发酵体系中，存在以下组分：① $C_6H_{12}O_6$ ，② O_2 ，③ NH_3 （以上三组分为反应物），④ $C_aH_\beta N_\gamma O_\delta$ （菌体），⑤ C_2H_5OH ，⑥ H_2O ，⑦ CO_2 （以上三组分为产物），其中 $C_aH_\beta N_\gamma O_\delta$ 表示酵母菌的组成分子简式。随着菌体的老化， α 、 β 、 γ 、 δ 的数值将随发酵时间发生变化。通过实验测定，并用最小二乘法回归实验数据得到

$$\alpha = 6.00$$

$$\beta = 9.14 + 4.90 \times 10^{-2} t$$

$$\gamma = 1.05 - 7.74 \times 10^{-3} t$$

$$\delta = 3.34 - 9.92 \times 10^{-4} t$$

请导出以较易测定的组分浓度的变化速率计算菌体浓度变化速率的关系式。

解：上述反应体系的原子矩阵为：

$$\begin{array}{ccccccc} & C_6H_{12}O_6 & O_2 & NH_3 & C_aH_\beta N_\gamma O_\delta & C_2H_5OH & H_2O & CO_2 \\ \begin{array}{l} C \\ H \\ O \\ N \end{array} & \left\{ \begin{array}{ccccccc} 6 & 0 & 0 & \alpha & 2 & 0 & 1 \\ 12 & 0 & 3 & \beta & 6 & 2 & 0 \\ 6 & 2 & 0 & \delta & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma & 0 & 0 & 0 \end{array} \right\} \end{array}$$

通过初等变换可知上述矩阵的秩为 4。因此，该反应体系的独立反应数为 $7 - 4 = 3$ 。所以可选择三个组分为关键组分，通过实验测定它们的变化速率后，其余四个组分（包括菌体）浓度的变化速率皆可利用化学计量关系求得。根据实验测定的方便，选择 $C_6H_{12}O_6$ 、 O_2 和 CO_2 为关键组分，其反应量分别以 ΔN_1 、 ΔN_2 、 ΔN_7 表示，其余组分的反应量为 ΔN_3 、 ΔN_4 、 ΔN_5 、 ΔN_6 。根据原子衡算原理有：

$$\begin{pmatrix} 0 & \alpha & 2 & 0 \\ 3 & \beta & 6 & 2 \\ 0 & \delta & 1 & 1 \\ 1 & \gamma & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta N_3 \\ \Delta N_4 \\ \Delta N_5 \\ \Delta N_6 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 6 & 0 & 1 \\ 12 & 0 & 0 \\ 6 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \\ \Delta N_7 \end{pmatrix}$$

将上式展开为如下代数方程：

$$\begin{aligned} \alpha \Delta N_4 + 2 \Delta N_5 &= -6 \Delta N_1 - \Delta N_7 \\ 3 \Delta N_3 + \beta \Delta N_4 + 6 \Delta N_5 + 2 \Delta N_6 &= -12 \Delta N_1 \\ \delta \Delta N_4 + \Delta N_5 + \Delta N_6 &= -6 \Delta N_1 - 2 \Delta N_2 - 2 \Delta N_7 \\ \Delta N_3 + \gamma \Delta N_4 &= 0 \end{aligned}$$

分别表示 C、H、O、N 元素的衡算。用高斯消去法求解上述代数方程可得：

$$\Delta N_4 = \frac{4(3\Delta N_1 + \Delta N_2 + 1.5\Delta N_7)}{\beta - 2\alpha - 3\gamma - 2\delta}$$

将 α 、 β 、 γ 、 δ 随时间变化的关联式代入上式得

$$\Delta N_4 = - \frac{4(3\Delta N_1 + \Delta N_2 + 1.5\Delta N_7)}{12.69 - 0.074t}$$

将上式两边除以 Δt ，并用微分形式表示则有

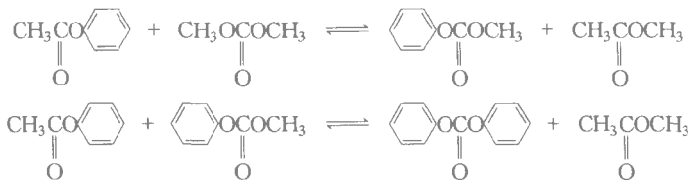
$$\frac{dN_4}{dt} = - \frac{4}{12.69 - 0.074t} \left(3 \frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} + 1.5 \frac{dN_7}{dt} \right)$$

即菌体浓度变化速率可由葡萄糖消耗速率 $\frac{dN_1}{dt}$ 、氧消耗速率 $\frac{dN_2}{dt}$ 和二氧化碳释放速率 $\frac{dN_7}{dt}$ 计算。

2. 反应器实测数据的一致化处理

前述可由较易测定组分的反应量计算难测定组分的反应量并不意味着在可能条件下测定所有组分的反应量是多余的。从数理统计的角度看，测量数据适当的冗余度是有助于减轻测量误差的影响的。但由于任何测量都不可避免的带有误差，因此当测定反应量的组分数大于独立反应数时，往往会发生测得的各组分的反应量不满足化学计量关系的情况，即测得的数据可能是相互矛盾，不满足物料衡算和能量衡算的。所谓数据的一致化处理，即将实测数据改造为一组满足物料衡算和能量衡算，又与实测数据最接近的数据。在数学上，数据的一致化处理通常为一满足等式约束的最优化问题。

例 1-4 由醋酸苯酯 (PA) 和碳酸二甲酯 (DMC) 合成碳酸二苯酯 (DPC) 的反应体系包括两个独立反应



该反应体系共有五种组分，分别为醋酸苯酯 (PA)，碳酸二甲酯 (DMC)，碳酸苯甲酯 (PMC) 醋酸甲酯 (MeAc) 碳酸二苯酯 (DPC) 现在 160 下由实验测得该反应体系各组分在不同时刻的摩尔分数以及 DMC 的转化率 X 和 DPC 的选择性 S 如下表：
物料初始配比 $x_{PA}:x_{DMC}=2:1$

t/min	$x_{PA}/\%$	$x_{DMC}/\%$	$x_{PMC}/\%$	$x_{MeAc}/\%$	$x_{DPC}/\%$	$X_{DMC}/\%$	$S_{DPC}/\%$
10	62.66	33.36	1.77	2.21	0.00	-0.09	0.00
20	60.51	28.22	4.86	6.18	0.23	15.33	4.48
30	58.35	24.22	7.60	9.17	0.67	27.36	7.33
45	54.17	19.94	10.88	13.39	1.62	40.19	12.12
60	49.74	16.32	13.15	18.04	2.75	51.04	16.14
75	46.44	13.82	14.71	21.18	3.86	58.55	19.77
90	44.35	11.39	15.96	23.39	4.93	65.84	22.46
120	40.89	9.05	17.21	26.57	6.29	72.85	25.89
150	38.88	8.06	17.58	28.72	6.76	75.82	26.76
180	38.60	7.51	18.04	28.76	7.09	77.46	27.45

由于存在取样和分析等因素的干扰，上表中的数据存在不同程度的误差（如 10min 时计算出 DMC 的转化率出现负值，显然不合理），试用拉格朗日乘子法将上表数据进行一致化处理。

解：一致化处理即求取既满足物料平衡又尽量接近原始数据的各组分的摩尔分数。将 PA、DMC、PMC、MeAc、DPC 五组分分别用 1、2、3、4、5 代表，一致化处理的目标函数为：

$$\min \sum_{i=1}^5 \left(\frac{x_i^* - x_i}{x_i} \right)^2$$

式中 x_i 表示第 i 种组分在反应后某时刻的摩尔分数的实验测定值， x_i^* 表示一致化后第 i 种组分在反应后某时刻的摩尔分数。

又根据反应计量方程可知 PA 消耗的量等于 MeAc 生成的量，DMC 消耗的量等于 PMC 和 DPC 生成的量，可列出如下三个等式约束条件：

醋酸根衡算 $x_{10} = x_1^* + x_4^*$
碳酸根衡算 $x_{20} = x_2^* + x_3^* + x_5^*$
苯环衡算 $x_{10} = x_1^* + x_3^* + 2x_5^*$

x_{10} 和 x_{20} 分别为 PA 和 DMC 的初始摩尔分数。当用拉格朗日乘子法求解上述带等

式约束的最优化问题时，可写出拉格朗日函数为：

$$F(x_i^*, \lambda) = \sum_{i=1}^5 \left(\frac{x_i^* - x_i}{x_i} \right)^2 + \lambda_1 (x_{10} - x_1^* - x_4^*) + \lambda_2 (x_{20} - x_2^* - x_3^* - x_5^*) \\ + \lambda_3 (x_{10} - x_1^* - x_3^* - 2x_5^*)$$

将拉格朗日函数 F 分别对 x_i^* 和 λ_1 , λ_2 和 λ_3 求导 并令

$$\frac{\partial F}{\partial x_i^*} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, 5)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_1} = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_2} = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_3} = 0$$

可得如下方程组：

$$\frac{2}{x_1} \left(\frac{x_1^*}{x_1} - 1 \right) - \lambda_1 - \lambda_3 = 0$$

$$\frac{2}{x_2} \left(\frac{x_2^*}{x_2} - 1 \right) - \lambda_2 = 0$$

$$\frac{2}{x_3} \left(\frac{x_3^*}{x_3} - 1 \right) - \lambda_2 - \lambda_3 = 0$$

$$\frac{2}{x_4} \left(\frac{x_4^*}{x_4} - 1 \right) - \lambda_1 = 0$$

$$\frac{2}{x_5} \left(\frac{x_5^*}{x_5} - 1 \right) - \lambda_2 - 2\lambda_3 = 0$$

$$x_{10} = x_1^* + x_4^*$$

$$x_{20} = x_2^* + x_3^* + x_5^*$$

$$x_{10} = x_1^* + x_3^* + 2x_5^*$$

可用矩阵法解此七元一次方程组，一致化后的数据如下表所列。

t / min	$x_{\text{PA}} / \%$	$x_{\text{DMC}} / \%$	$x_{\text{PMC}} / \%$	$x_{\text{MeAc}} / \%$	$x_{\text{DPC}} / \%$	λ_1	λ_2	λ_3	$X_{\text{DMC}} / \%$	$S_{\text{DPC}} / \%$
10	64.73	31.40	1.94	1.94	0.00	-11.204	-0.3533	11.3093	5.80	0.00
20	61.02	27.92	5.18	5.64	0.23	-2.8015	-0.0764	2.8295	16.24	4.25
30	57.60	24.94	7.73	9.06	0.67	-0.2527	0.2466	0.2087	25.18	7.98
45	52.69	20.97	10.74	13.98	1.62	0.6605	0.5220	-0.7616	37.09	13.10
60	47.89	17.31	13.27	18.77	2.75	0.4495	0.7430	-0.5991	48.07	17.16
75	44.14	14.67	14.80	22.52	3.86	0.6013	0.8964	-0.8145	55.99	20.68
90	40.70	12.30	16.09	25.97	4.94	0.9456	1.4195	-1.3167	63.10	23.49
120	36.71	9.69	17.34	29.95	6.31	0.9590	1.5516	-1.4586	70.93	26.69
150	35.05	8.54	17.97	31.62	6.82	0.7016	1.4658	-1.2081	74.38	27.51
180	34.18	7.97	18.25	32.48	7.12	0.8999	1.6203	-1.4929	76.09	28.07

3. 复杂反应体系物料衡算和能量衡算的简化

简化复杂反应体系的物料衡算和能量衡算原为提出独立反应概念的初衷。例如,对例 1-2 中的反应体系,共有 7 个组分,当在固定床反应器中进行此反应过程时,若不利用独立反应概念,对反应器进行数学模拟,需对每个组分都写出物料衡算微分方程,才能描述反应过程中物系组成的变化。而通过化学计量学分析知道,该反应体系的独立反应数为 4 因此只需选择 4 个组分为关键组分,写出它们的物料衡算微分方程,通过求解这些微分方程得到关键组分的反应量后,即可由化学计量关系确定非关键组分的反应量。由于利用独立反应的概念后,物料衡算微分方程的维数可大大降低,因此在用数值方法求解时,能大大节约计算机内存和计算时间。

利用独立反应概念,对复杂反应体系进行物料衡算和能量衡算的一般步骤为:

- (1) 对反应体系进行化学计量学分析,确定体系的独立反应数(即关键组分数);
- (2) 选定一组适当的关键组分和独立反应;
- (3) 写出关键组分的物料衡算方程,需注意的是:在利用反应动力学方程计算某关键组分的反应量时,必须计及该关键组分参与的每一个反应,而不仅仅是独立反应;
- (4) 利用独立反应的化学计量方程或原子矩阵,由关键组分的反应量计算非关键组分的反应量;
- (5) 确定各独立反应中关键组分的反应量,计算反应的热效应,并进行反应器的热量衡算。

四、复杂反应体系的化学计量学分析

在反应过程中物系的变化和反应产物的分布是受化学计量学关系约束的。因此,即使还没有反应体系的热力学和动力学知识,也没有进行反应器的设计计算或实际运行,仅仅通过化学计量学分析,也可获得反应体系的可行操作域和产物分布的重要信息。现以煤气化过程为例说明复杂反应体系的化学计量学分析在确定产物分布方面的应用^[1,5]。

为了简便,假定煤气化系统的进料仅仅由固定碳、水蒸气和氧组成,当甲烷的生成量可忽略时,体系中进行的反应主要有:





上述方程中的反应热是温度为 650 K 时的数据。这些反应的化学计量系数可用六维空间中的向量形式表示，组分排列顺序为 C、O₂、H₂O、CO、CO₂、H₂：

$$\mathbf{v}_1 = \left(-1, -\frac{1}{2}, 0, 1, 0, 0 \right)$$

$$\mathbf{v}_2 = (-1, -1, 0, 0, 1, 0)$$

$$\mathbf{v}_3 = (-1, 0, -1, 1, 0, 1)$$

$$\mathbf{v}_4 = (-1, 0, 0, 2, -1, 0)$$

$$\mathbf{v}_5 = \left(0, -\frac{1}{2}, 1, 0, 0, -1 \right)$$

$$\mathbf{v}_6 = \left(0, -\frac{1}{2}, 0, -1, 1, 0 \right)$$

$$\mathbf{v}_7 = (0, 0, -1, -1, 1, 1)$$

上述七个向量中，只有三个是线性无关的，即此反应体系的独立反应数为 3 选择反应 (1)、(2)、(3) 为独立反应，则其余反应均可表示为这三个反应的线性组合。

因为进料是仅仅由 C—O₂—H₂O 组成的，所以体系的总变化必然是 C—O₂—H₂O 的消失和 CO—CO₂—H₂ 的生成，如以向量形式表示，则总变化向量必然具有如下形式 (- . - . - . + . + .) 或必属于如下子空间 R

$$V_i \leq 0 \quad i = 1, 2, 3$$

$$V_i \geq 0 \quad i = 4, 5, 6$$

反应 r_1, r_2, r_3 都属于 R 子空间。属于 R 子空间的反应称为非负基本反应，为了将反应的总结果表示成非负基本反应的非负组合，再引入一属于 R 子空间的反应 r_8



不难看出 r_8 为 r_1 、 r_2 、 r_3 的线性组合

$$r_8 = r_2 + 2r_3 - r_1$$

煤气化过程中发生的任何变化都可由反应 r_1 、 r_2 、 r_3 和 r_8 这四个非负基本反应的非负线性组合表示。

四个非负基本反应在反应物消耗相图上的位置被表示在图 1.1 中。图中的四边形 $r_1-r_3-r_8-r_2$ 为无过剩反应组分时的可行域。四边形以上的区域表示 C 过量，四边形以下的区域则表示 O_2-H_2O 过量。为充分利用反应物（碳）和提高热效率，工业气化炉总在接近无过剩反应组分的条件下运行。

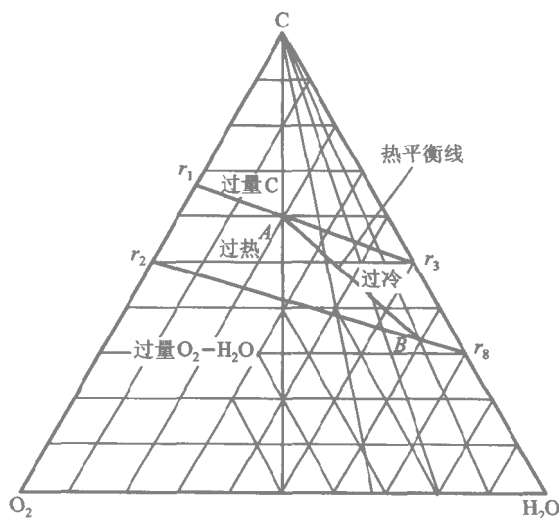


图 1.1 煤气化过程的非负基本反应和热平衡线

类似地，反应产物分布可表示在如图 1.2 所示的以 $CO-CO_2-H_2$ 为顶点的三角形相图中，图中点 r'_1 表示纯 CO，它对应于图 1.1 中的点 r_1 。与此相似，点 r'_2 、 r'_3 、 r'_8 对应于图 1.1 中的点 r_2 、 r_3 、 r_8 。四边形 $r'_1-r'_3-r'_8-r'_2$ 则表示无过剩反应组分时产物分布的可行域。

当反应器绝热操作，且反应物进口温度和产物出口温度相等时，放热反应放出的热量必然和吸热反应吸收的热量互相平衡。例如由反应 r_1 反应掉 1 mol C 产生 110.3 kJ 热量可平衡反应 r_3 反应掉 0.818 mol C 吸收的热量，相当于图 1.1 中的点 A。在图 1.1 中两个放热反应 r_1 和 r_2 放出的热量用于平衡两个吸热反应 r_3 和 r_8 吸收的热量，AB 为热平衡

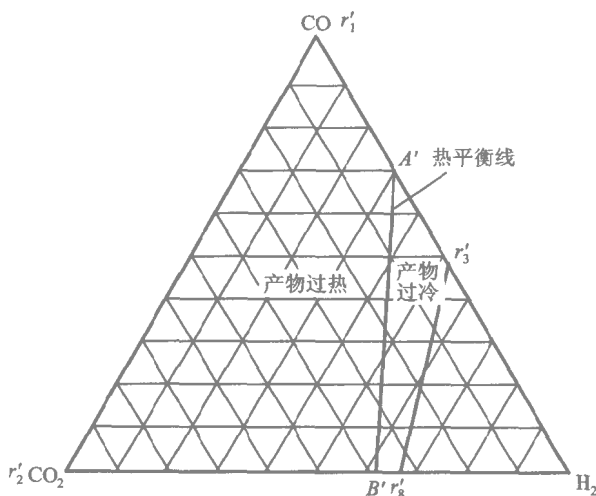


图 1.2 煤气化过程的产物组成分布

线。在 AB 线右边，吸热反应吸收的热量大于放热反应放出的热量，产物温度低于进料温度；而在 AB 线左边，放热反应放出的热量大于吸热反应吸收的热量，产物温度高于进料温度。

与 AB 线相对应，在产物组成相图上，热平衡线为 $A'B'$ 。确定点 A' 、 B' 的坐标后，可利用两点式直线方程导出热平衡线方程为 $x_{H_2} = 0.45 x_{CO} + 1.56 x_{CO_2}$ ，或 $\frac{x_{H_2}}{x_{CO}} = 0.45 + 1.56 \left[\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \right]$ 。所以， $\frac{x_{H_2}}{x_{CO}}$ 必然大于 0.45。如果 H_2 、 CO 、 CO_2 摩尔分数之和为 100% 则可得 $x_{H_2} = 0.609 - 0.43 x_{CO} = 0.314 + 0.754 x_{CO_2}$ 。所以， H_2 的摩尔分数最高为 60.9% (x_{CO} 为零) 最低为 31.4% (x_{CO_2} 为零)。

工业上的煤气化装置和上面讨论的理想情况主要有两方面的差别：

煤是由固定碳和挥发物质组成的，挥发物质在气化过程中会产生焦油、水和气体；②煤气化过程不是绝热的，可能有热损失或热量加入，且通常产物温度比进料高得多。

但是，无论在移动床气化装置还是流化床气化装置中，气体产物的绝大部分是由固定碳产生的，而且一台效率较高的煤气化器不可能在远离热平衡线的条件下操作。当将文献上搜集到的各种煤气化装置的产物组成标绘在 $CO-CO_2-H_2$ 三元相图上 (图 1.3) 时，和理论分析结果的接近是令人吃惊的。几乎所有气化装置的气体产物组成都落在热平衡线略为

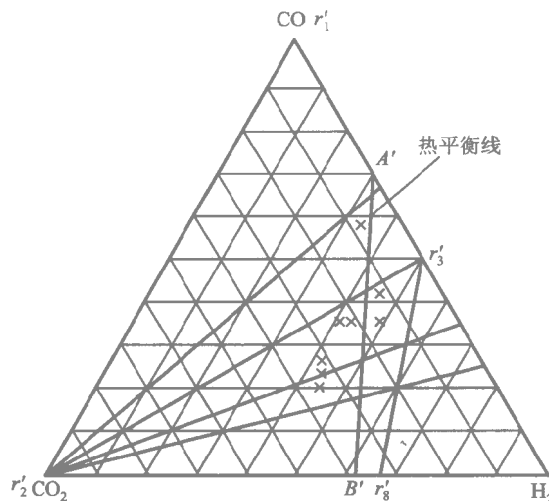


图 1.3 工业煤气化装置产物组成和理论分析结果的比较

偏左的区域内。 CO 摩尔分数最高的气化装置的产物组成和热平衡线非常接近。随着 $\frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}}}$ 比的增加, CO_2 摩尔分数逐渐增加, 产物组成和热平衡线的偏离也逐渐增加, 这表明燃烧反应增加, 出口气流温度过高或热损失太大。图中两个产物组成在热平衡线右边的例外是因为沥青的燃烧是在另一个反应器中进行的, 如果把燃烧生成的 CO 和 CO_2 加入反应系统的出料, 产物组成仍将位于热平衡线的左边。

第二节 反应体系的化学平衡分析

化学反应体系的热力学分析主要包括两方面： 化学反应过程中的能量转换, 最常遇到的为化学能和热能的相互转换, 即反应的热效应; 化学平衡分析。化学反应常伴有释放或吸收一定的热量, 这对反应器的选型和设计往往具有重要影响。对放热反应体系, 在反应器设计中, 除了考虑热平衡的要求外, 还要考虑反应器的热稳定性和参数灵敏性等问题; 这些问题的分析不仅与反应热效应的大小有关, 还与反应速率随温度变化的程度 (即反应活化能的大小) 和反应器的传热条件有关。所以, 关于反应热效应对反应器选型和设计的影响, 将在后续章节中深入讨论。