

化学工程系列丛书

化学反应工程原理 (第二版)

张 濂 许志美 袁向前 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

内容提要

本书是化学反应工程的基础教材,介绍了化学反应工程的研究目的和内容,着重从分析的观点论述了化学反应工程的基本概念、理论及研究方法。本书主要设置化学反应动力学分析、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等章节,配置了例题、习题和工程开发实例。在编写过程中,本书避免使用繁复的数学描述,着重于基本原理的阐述,力求做到开拓读者思路,理论联系实际,学以致用。

本书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

化学反应工程原理/张濂,许志美,袁向前编著. —2版. —上海:华东理工大学出版社, 2007.8

(化学工程系列丛书)

ISBN 978-7-5628-2107-6

I. 化... II. ①张... ②许... ③袁... 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(2007)第 097312 号

化学工程系列丛书

化学反应工程原理(第二版)

编 著 / 张 濂 许志美 袁向前

责任编辑 / 徐知今

责任校对 / 李 晔

出版发行 / 华东理工大学出版社

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部)

传真:(021)64252707

网址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 上海展强印刷厂

开 本 / 787 mm×960 mm 1/16

印 张 / 22.5

字 数 / 413 千字

版 次 / 2000 年 9 月第 1 版

2007 年 8 月第 2 版

印 次 / 2007 年 8 月第 1 次

印 数 / 9081—14130 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2107-6/TQ·118

定 价 / 32.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

前 言

(第二版)

“化学反应工程”课程是大学化工类专业的一门重要专业课程,《化学反应工程原理》一书就是为该课程编写的。2000年本书第一版由华东理工大学出版社出版,现已先后印刷累计1万册。

在我们多年的教学实践中,发现了本书第一版的一些不足之处,同时部分兄弟院校的同行们在应用本书过程中,也提出了有价值的建议。为此,我们对本书进行了修改和补充。其中,将第7章的“反应器选型与操作方式”改为“化学反应过程的优化”,从优化角度分析了反应器的选型、操作条件和操作方式;第8章则在催化剂颗粒尺度传递现象分析后,针对固体催化剂制备过程中的具体应用,增加了固体催化剂的工程设计一节。删除了第一版的第9章,将反应过程的温度效应和反应器的温度分布内容,分别调整到第二版的第7章和第11章。同时,对原来各章的内容进行了补充和修改。

本书由张濂教授主编,许志美和袁向前参加了部分内容的修改工作。由于我们水平有限,缺点和错误在所难免,恳请读者予以指正。

张 濂
2007年8月

前 言

(第一版)

化学工业生产过程包括物理过程和化学反应过程, 化学反应过程是生产的关键。在人类社会经济发展过程中, 远溯古代的陶瓷制作、酿造酒醋、金属冶炼、造纸等等, 都是一些众所周知的化学反应过程。然而, 长期以来人们还没有能够对复杂而变化多端的反应过程认清其规律, 多少世纪以来, 作为一门技艺, 只能主要依靠经验, 而达不到工程科学的水平。只是在第二次世界大战以后, 由于生产技术及设备的更新和生产规模的大型化, 特别是石油化工的发展, 对成为核心问题的化学反应过程开发及反应器设计提出了急迫的要求; 也由于化学动力学、化工传递过程理论和实验的发展, 使这类问题的系统解决有了可能。到 20 世纪 50 年代才确立了化学反应工程这一学科名称。近 50 年来, 人们进行了大量研究工作, 对同时进行着物理变化和化学反应的工业反应过程进行了深入探索, 从均相到非均相、从低分子到高分子体系、从反应动力学到反应器中的传递现象、从定常态到非定态以及从实验研究到计算机模拟等等, 都取得了巨大进展, 形成了当今的化学反应工程学科体系。化学反应工程在工业化学反应过程开发和优化, 特别是在工业反应装置的选型、反应器尺寸的确定及反应器操作的最优控制等方面起着重要作用。

化学反应工程作为化学工程学科的分支, 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, 作者将从化学反应过程理论中抽提出反应工程的基本概念、理论及研究方法, 按反应工程学科的主要内容编排, 设置化学反动力学基础、混合与返混、反应过程中的传质与传热和反应器的热稳定性等主要内容。在编写方法上力求避免繁琐的数学描述, 着重基本概念、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。本书配有相应的例题、习题和反应过程开发实例, 力求概念清晰、理论联系实际, 使之思路开阔、学以致用。

全书共 12 章。第 1 章论述化学反应工程研究对象、目的、内容和方法, 说明

反应工程理论和反应工程思维方法在工业反应过程开发研究中的作用。第 2 章和第 3 章重点讨论化学反应动力学和典型化学反应的基本特征,这是掌握反应规律和反应器设计、操作的基础。本书把动力学问题归结为影响反应速率的温度效应和浓度效应。第 4 章至第 8 章讨论影响反应场所实际浓度的工程因素:间歇和连续、预混合、返混、加料方式、滴际混合及颗粒内外传质等。第 9 章和第 10 章则讨论影响反应场所温度的工程因素:颗粒内外的传热、径向温度分布、轴向温度序列和热稳定性等。反应的温度效应和浓度效应,一方面体现反应的特征,另一方面体现了工程因素和工程措施的影响。反应工程理论思维方法揭示了反应器型式、操作方式、操作条件等实际上是通过工程因素来实现对反应场所温度和浓度的影响。第 11 章介绍反应动力学的实验测定方法和技术。第 12 章则从科研中总结出几个工业反应过程开发实例,阐明应用反应工程理论进行过程开发的思想和方法。本书为读者提供了化学反应工程基础知识,由此不难扩展延伸到没有包括的有关领域。全书各章均列有参考文献,便于读者进一步学习和研究。

本书由华东理工大学张濂主编。其中第 2 章化学反应动力学和第 11 章反应动力学的实验测定由许志美编写,第 8 章气固催化反应过程的传递现象由袁向前编写,其余各章由张濂编写。全书由张濂统稿。谢声礼参加了本书结构和内容编著的讨论,提出了很好的建议。编写过程中,作者根据多年的化学反应工程科研与教学经验,着重于对过程物理本质和处理方法进行分析,以便举一反三,学以致用。本书在体系上和论述上均有一些与其他书籍不同之处,我们以此奉献给读者。对于书中的问题和缺点,恳请广大读者指正。

本书付梓过程中,承蒙华东理工大学出版社同仁的热心帮助,作者谨表示由衷的谢意。

张 濂
2000 年 3 月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 化学反应工程的研究对象和目的	(1)
1.2 化学反应工程的研究内容	(12)
1.3 化学反应工程研究方法	(15)
1.4 化学反应工程在工业反应过程开发中的作用	(17)
1.5 本章小结	(20)
参考文献	(21)
习题	(21)
2 化学反应动力学	(22)
2.1 化学反应速率的工程表示	(22)
2.2 均相反应动力学	(25)
2.3 气固相催化反应本征动力学	(38)
2.4 流固相非催化反应动力学	(50)
2.5 本章小结	(55)
参考文献	(56)
习题	(56)
3 理想间歇反应器与典型化学反应的基本特征	(58)
3.1 反应器设计基本方程	(58)
3.2 理想间歇反应器中的简单反应	(60)
3.3 理想间歇反应器中的均相可逆反应	(77)
3.4 理想间歇反应器中的均相平行反应	(82)
3.5 理想间歇反应器中的均相串联反应	(86)
3.6 本章小结	(89)
参考文献	(89)
习题	(90)
4 理想流动管式反应器	(93)
4.1 理想流动管式反应器的特点	(93)

4.2	理想流动管式反应器基本方程式	(93)
4.3	空时、空速和停留时间	(95)
4.4	反应前后分子数变化的气相反应	(98)
4.5	本章小结	(106)
	参考文献	(106)
	习题	(106)
5	连续流动釜式反应器	(108)
5.1	连续流动釜式反应器的基本设计方程	(108)
5.2	连续流动釜式反应器中的均相反应	(111)
5.3	连续流动釜式反应器中的浓度分布与返混	(115)
5.4	返混的原因与限制返混的措施	(121)
5.5	本章小结	(125)
	参考文献	(126)
	习题	(126)
6	反应过程中的混合现象及其对反应的影响	(128)
6.1	混合现象的分类	(128)
6.2	停留时间分布及其性质	(130)
6.3	连续釜式反应器中的固相反应	(142)
6.4	微观混合及其对反应结果的影响	(149)
6.5	非理想流动模型	(153)
6.6	非理想流动反应器的计算	(159)
6.7	本章小结	(163)
	参考文献	(164)
	习题	(165)
7	化学反应过程的优化	(168)
7.1	概述	(168)
7.2	影响反应场所浓度的工程因素	(170)
7.3	简单反应过程反应器型式的比较	(171)
7.4	自催化反应过程的优化	(176)
7.5	可逆反应过程的优化	(180)
7.6	平行反应过程的优化	(185)
7.7	串联反应过程优化	(195)
7.8	复合反应过程的温度条件	(201)
7.9	本章小结	(203)

参考文献.....	(204)
习题.....	(204)
8 气固催化反应过程的传递现象	(209)
8.1 气固催化反应过程的研究方法	(210)
8.2 等温条件下的催化剂颗粒外部传质过程	(213)
8.3 等温条件下的催化剂颗粒内部传质过程	(227)
8.4 等温条件下的总效率因子 η	(241)
8.5 非等温条件下的催化剂颗粒外部传质过程	(242)
8.6 非等温条件下的催化剂颗粒内部传质过程	(248)
8.7 固体催化剂的工程设计	(252)
8.8 本章小结	(259)
参考文献.....	(261)
习题.....	(262)
9 热量传递与反应器的热稳定性	(265)
9.1 热稳定性和参数灵敏性的概念	(266)
9.2 催化剂颗粒温度的热稳定性	(268)
9.3 连续搅拌釜式反应器的热稳定性	(276)
9.4 管式固定床反应器的热稳定性	(282)
9.5 化学反应系统的传热问题	(286)
9.6 本章小结	(287)
参考文献.....	(288)
习题.....	(288)
10 反应动力学的实验测定	(290)
10.1 反应动力学的实验测定方法.....	(291)
10.2 测定反应动力学的实验室反应器.....	(301)
10.3 动力学测试的精度.....	(306)
10.4 模型的检验和模型参数的估值.....	(308)
10.5 反应动力学测定的必要性.....	(311)
10.6 本章小结.....	(311)
参考文献.....	(312)
习题.....	(312)
11 反应过程研究实例分析	(315)
11.1 过程开发方法概述.....	(315)
11.2 丁二烯氯化制二氯丁烯过程的开发实例.....	(323)

11.3 列管式固定床反应器开发实例.....	(327)
11.4 绝热式固定床反应器开发实例.....	(339)
11.5 本章小结.....	(344)
参考文献.....	(344)
符号表.....	(345)

1

绪 论

化学工业生产过程,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,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,化学过程是化工生产过程的核心。物理过程的原理和设备是化工原理研究的内容。化学反应过程的原理和反应器则是化学反应工程研究的内容^[1]。

化学反应过程往往是一项化工生产流程中重要的甚至是决定的因素。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,总结出一些普遍意义的观点和概念,以便在理论上指导工业反应过程的开发。

本书将阐述化学反应工程中最基本的概念和理论,提供反应过程的基本研究方法,讨论反应过程的设计和优化,以使从事工业化学反应过程开发研究、设计或生产的技术人员掌握必需的化学反应工程知识。本章将主要介绍化学反应工程的研究目的、内容和方法。

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,选择一组优惠的决策变量,使“系统”对于确定的评价标准达到最佳的状态。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。

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,以使它仍能处于最优的条件下操作,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

任何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游及下游处理能力的限制。也可能为了保证操作安全,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则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,首先必须在技术上应是可行的。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,以免对环境污染等等。

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,更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(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的问题,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,这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；二是要求这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了如下简化处理：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决定于生产费用的大小。生产过程的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，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。

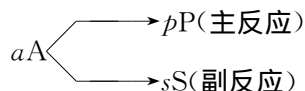
生产过程的能量消耗也是衡量过程经济性的一个重要指标。然而，由于化工生产过程的复杂性，使能耗问题难以就整个生产过程中的某一反应步骤或分离步骤单独进行核算及评价，它往往是以整个流程、车间，甚至整个工厂作为一个系统加以全面考虑。因此，本书将从反应速率和反应选择率作为工业反应过程经济效益的两个基本技术指标。

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掉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

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

反应速率的大小，对于确定处理能力的生产过程，实际上决定了反应器的大小或催化剂量多少，因而也是反应设备费用多少的标志。

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掉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

$$\bar{\beta} = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{(n_{A0} - n_A)/a} \quad (1-2)$$

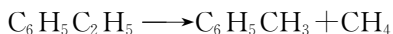
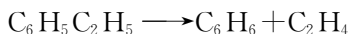
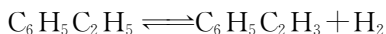
式中 n_{P0} 和 n_P 分别表示反应开始和结束时目的产物 P 的物质的量。

对于大多数的化学工业生产而言,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比例大小已成为现代工业生产先进性的标志之一。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。

此外,如果反应转化速率很低,则一方面要求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;另一方面,未转化部分的原料增多,使成本相应增加,并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^[2]。

乙苯脱氢反应过程中主反应和主要副反应为



乙苯脱氢反应过程的生产流程示于图 1-1,现行的生产成本分析如表 1-1 所示。

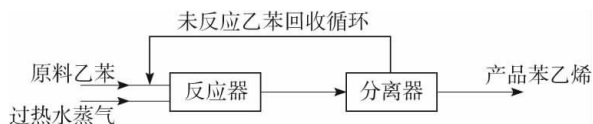


图 1-1 乙苯脱氢制取苯乙烯生产流程示意图

表 1-1 乙苯脱氢制苯乙烯生产成本分析^[2]

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
2	原料乙苯中消耗于副反应部分	6.6
3	原料乙苯中消耗于非反应部分	5.1
4	能量消耗	4.2
5	催化剂	0.5
6	精馏分离回收	2.2
7	其他	7.7

注:以上分析系按加工 1 吨乙苯为基准。

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不断降低,原料费用的比例相对愈来愈大。生产成本中原料费用比例大小已成为现代工业生产过程先进性的重要标志。

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可变部分相对比重大小,以资比较。

表 1-2 乙苯脱氢制苯乙烯可变部分成本分析

序 号	项 目	占可变部分百分比(%)
1	消耗于副反应部分的乙苯	25.3
2	消耗于非反应部分的乙苯	19.5
3	能量消耗	15.8
4	催化剂	2.1
5	精馏分离回收	8.2
6	其他	29.1

注:按加工 1 吨乙苯为基准。

从表 1-2 中可以看到,由副反应消耗的原料乙苯占有最大的比重,约占可变部分的四分之一。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,副反应乙苯的消耗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 项是分离过程中乙苯消耗与第 3 项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分量,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愈大。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所用的催化剂量多少,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。从表 1-2 的结果可看出,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中,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。

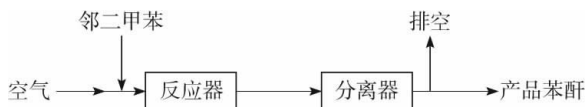


图 1-2 邻二甲苯氧化制苯酐生产流程示意图

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,此时尾气中原料就不加以回收,而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量与投入反应系统的原料量的比值。它们可以用物质的量或质量分数来表示,分别称为摩尔收率或质量收率。如以摩尔收率表示,则产物 P 的收率 φ 为

$$\varphi = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{n_{A0}/a} \quad (1-3)$$

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,因而就反应器和分离设备作为一个系统而言,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百分之百,此时的收率称为总收率,记作 Φ 。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,它也可以用摩尔分率或质量分率来表示。单耗与收率互成倒数关系。

【例 1-1】 工业生产以 C_6H_6 (苯) 在 V_2O_5 作为活性组分的催化剂上进行催化氧化制 $C_4H_2O_3$ (顺丁烯二酸酐)。为进行开发研究,在单管固定床反应器中进行试验,进空气量为 2 000 L/h(S. T. P.), 进 C_6H_6 量为 79 ml/h, 反应器出口气体中 C_6H_6 含量为 3×10^{-4} (体积分数), CO 和 CO_2 含量为 0.015 (体积分数), $C_4H_2O_3$ 含量为 0.010 9 (体积分数), 其余为空气。求进料混合气中 C_6H_6 的浓度,以摩尔分率表示; C_6H_6 的转化率; $C_4H_2O_3$ 的收率和平均选择率。

解: C_6H_6 在混合气体中浓度

$$c_{A0} = \frac{79 \times 0.88}{78} \times 22.4 / 2\,000 = 9.98 \times 10^{-3} \text{ (体积分数)}$$

式中 0.88—— C_6H_6 的相对密度；

78—— C_6H_6 的相对分子质量。

C_6H_6 在反应器出口气体中浓度为 3×10^{-4} (体积分数)。所以 C_6H_6 转化率 x_A 可用下式求得

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{9.98 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.97$$

空气中 $C_4H_2O_3$ 量为 0.010 9, 因生成 1 mol 的 $C_4H_2O_3$ 应消耗 $2/3$ mol 的 C_6H_6 , 所以反应混合气中的 $C_4H_2O_3$ 含量为 0.010 9 时, 相当于消耗的苯量为

$$0.010 9 \times \frac{2}{3} = 7.266 \times 10^{-3}$$

$C_4H_2O_3$ 的平均选择率为

$$\bar{\beta} = \frac{7.266 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}} = 0.750 6$$

$C_4H_2O_3$ 的收率为

$$\Phi = \frac{7.266 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.728$$

另外, 根据题意 C_6H_6 转化率还可由混合气中 CO 和 CO_2 含量所消耗的 C_6H_6 及 $C_4H_2O_3$ 所消耗的 C_6H_6 量求得

$$\frac{0.015}{6} = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$x_A = \frac{7.266 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.979$$

由计算结果表明, 该实验过程分析数据中物料的碳损失率为

$$1 - 0.979 = 0.021$$

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, 这就是:

- (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