

第一章 绪论

化学工业生产过程的三个组成部分: 1) 原料的预处理; 2) 化学反应; 3) 产物的分离

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

2) 化学反应

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份

例如, 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

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

例如, 蒸馏、吸收、萃取、结晶、过滤等等。

化学反应工程研究的内容: 化学反应过程的原理和反应器

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, 还受到物料混合、传质和传热等物理因素的影响。

化学反应工程的研究的两个方面:

一方面: 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: 归纳各种物理因素的变化及其规律对化学反应过程的影响。

1.1 化学反应工程的研究对象和目的

研究对象: 工业规模进行的化学反应过程

目的: 实现工业反应过程的优化

优化: 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。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。

工业反应过程优化的两种类型:

设计优化: 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。

操作优化: 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, 即需进行操作的优化。

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、下游处理能力的限制。也可能为了保证操作安全, 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:

- * 技术上是可行的
- * 经济上合理

* 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

技术的可行性:

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、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。

经济上合理:

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。

为了对工业反应过程进行必要的、简便的优化计算, 有二个基本要求:

* 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。

优化计算和优化讨论中都作如下简化处理:

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。

1.1.3 优化的技术指标

反应过程的主要技术指标:

- * (1) 反应速率;
- * (2) 反应选择率;
- * (3) 能量消耗。

反应速率和反应选择率作为工业反应过程经济性的两个基本技术指标。

反应速率: 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。

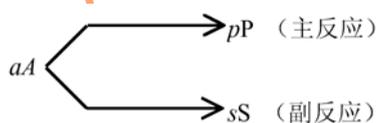
转化程度: 通常采用反应转化率表示。

反应转化率的定义: 反应物中某一组份转化掉的摩尔数与其初始摩尔数的比值。反应转化率常用 x 表示。

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

反应选择率: 已经转化掉的反应物摩尔数中, 转化为目的产物的摩尔分率。

平行反应:



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 , 此时的反应选择率:

$$\bar{\beta} = \frac{(n_p - n_{p0}) / p}{(n_{A0} - n_A) / a}$$

工业上乙苯脱氢制取苯乙烯的反应过程

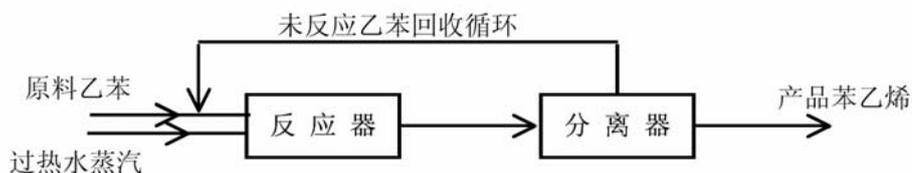


图 1-1 乙苯脱氢制取苯乙烯生产流程示意图

现行的生产成本分析

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	其它	7.7

注：以上分析系按加工 1 吨乙苯为基准

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	其它	29.1

注：按加工 1 吨乙苯为基准

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。

不经过分离回收的工艺流程：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

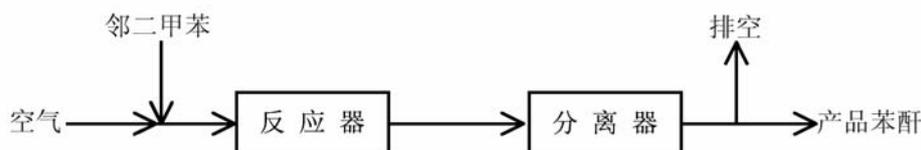


图 1-2 邻二甲苯氧化制苯酚生产流程示意图

原料消耗=主反应+副反应+尚未转化部分

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。

反应收率定义：

得到的产物份数与投入反应系统的原料份数的比值。可以用摩尔数或重量数来表示，分别称为摩尔收率或重量收率。

如以摩尔收率表示，则产物 P 的收率为：

$$\varphi = \frac{(n_p - n_{p0}) / p}{n_{A0} / a}$$

反应转化率、反应选择率和收率之间的关系：

$$\varphi = \bar{\beta} x_A$$

原料单耗：

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，也可以用摩尔分率或重量分率来表示。

例 1-1

工业生产以 C_6H_6 (苯) 在 V_2O_5 作活性组份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，每小时进空气量为 2000L (S.T.P.)，进 C_6H_6 量为 79ml/h，反应器出口气体中 C_6H_6 含量为 $3 \times 10^{-4} (V/V)$ ，CO 和 CO_2 含量为 0.015 (V/V)， $C_4H_2O_3$ 含量为 0.0109 (V/V)，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。

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(反应器型式和结构尺寸)；
- (2) 操作方式；
- (3) 工艺条件。

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该反应过程的优化研究、比较并确定最优的型式和方案。

工业生产上使用的反应器型式的分类方法：

- * 按反应器的形状分，
- * 按操作方式分类；
- * 按反应器传热方式分，
- * 按其反应物相态分类。(最常用)

表 1-3 常用工业反应器类型

相 态		反应器型式	工业生产实例	
均相	单相	气相	管式反应器	石脑油裂解、一氧化氮氧化
		液相	管式、釜式、塔式反应器	酯化反应、甲苯硝化
非均相	二相	气固	固定床反应器	合成氨、苯氧化、乙苯脱氢
			流化床反应器	石油催化裂化、丙烯氨氧化
			移动床反应器	二甲苯异构、矿石焙烧
	气液	鼓泡塔	乙醛氧化制醋酸、羰基合成甲醇	
		鼓泡搅拌釜	苯的氯化	
	液固	塔式、釜式反应器	树脂法三聚甲醛	
	三相	气液固	涓流床反应器	炔醛法制丁炔二醇、石油加氢脱硫
			淤浆床反应器	石油加氢、乙烯溶剂聚合、丁炔二醇加氢

反应器的操作方式

按其操作连续性可以分为：间歇操作、连续操作和半连续操作三种操作状态。

加料方式

一次加料、分批加料和分段加料等不同方式。

间歇操作：应用于生产量少、产品品种多变的过程，可以充分发挥它的简便、灵活的特点。但间歇操作时，每批生产之间需要加料、出料、清洗和升温等辅助生产时间，劳动强度也较大，每批产品的质量不易稳定。

连续操作：多数大规模的生产过程都采用连续操作。

半连续操作：介于以上两者之间的操作状态，把一种反应物一次投入反应器内，而另一种反应物连续通过反应器以适应某些反应过程的特殊需要。例如苯的氯化是以氯气连续通过一次投入的苯中进行反应。

选择不同加料方式的目的：

主要是为了控制反应过程的浓度和温度，以利于反应的进行。分批加料用于间歇过程，分段加料则用于连续过程。

反应过程的工艺条件：

主要是指温度、浓度、反应时间、操作线速度和催化剂颗粒大小等因素。

对于温度，要选择合理的进料温度、冷却介质温度和反应温度。对于浓度，相应地要确定适当的进料浓度、各反应物浓度的比例、出口的残余浓度水平等。

对于一个工业反应过程而言，设计者的任务：

选择适宜的反应器型式、结构、操作方式和工艺条件。在满足各项约束条件的前提下确定合理的反应转化率、选择率和相应的反应器尺寸，使工业生产过程的生产成本达到最低值。

反应工程研究者的任务：

提供上述三类决策变量与最优技术指标之间的关系，以使优化设计的任务得以圆满完成。

1.2 化学反应工程的研究内容

1.2.1 化学反应过程

从微观角度来考察化学反应过程：一种以分子为单位而参与的物质变化过程。

从宏观角度统计地加以考察：化学反应过程可以分为两类不同的情况：

1. 容积反应过程

反应过程在一定的容积中发生。

两种典型的容积反应过程：在气相或液相中进行的均相反应过程。

对于某些非均相反应过程，尽管整个反应系统可能包括几个相态，但是只要实际化学反应仅在某一相内发生的话，则就化学反应过程而言仍然是发生在反应相中的容积反应过程。此时，它的化学反应规律与均相容积反应过程并无二致。对于大多数气液非均相反应过程和部分液液非均相反应过程都属此例。

2. 表面反应过程

在某一表面上发生。如在固体催化剂表面上进行的催化反应。

容积反应过程：单位时间内的反应转化量正比于反应容积

表面反应过程：单位时间内的反应转化量正比于反应表面积的大小

浓度和温度的自然分布

随着化学反应的进行，参与反应的物料和反应生成的产物的浓度也随之发生变化。在反应进行的同时还伴有能量变化而产生热效应，反应物料的温度也将发生变化。因此，在反应器内即使只有化学反应发生而没有其它过程的话，反应器内的浓度和温度也会由于反应的进行而随空间和时间发生变化，从而在时间和空间上形成一定的浓度和温度分布。这些分布是由化学反应自身所造成的，所以称浓度和温度的自然分布。

1.2.2 物理过程

工业反应器中的物理过程包括流体流动的均匀性和混合过程、传质过程和传热过程等，这些过程的存在将改变反应器中的浓度和温度分布，最终影响反应结果。

1. 返混和不均匀流动

返混现象：在连续搅拌反应器中，由于搅拌器的搅拌作用，使进入反应器的物料被均匀地分散到反应器内的各个部位。使早先进入的存在于反应器内的物料有机会与刚进入的反应物料相混合，这种混合现象称为返混现象。

不均匀流动：流体在管内流动时呈现的不均匀速度分布。

2. 传质过程

对非均相反应，大多数情况下反应仅在其中某一相中发生，非均相反应过程中的反应物经常是部分或全部由反应相外部提供。

非均相反应过程中由于传质过程的存在，必然伴有浓度差异，从而造成反应场所各部位的新的浓度差异，使反应结果发生变化，影响反应转化率和选择率。

3. 传热过程

化学反应过程总是伴有热效应，因此化学反应过程将伴有热量传递过程，即需要向反应相提供热量或是由反应相导出热量。传热过程同样需要传热推动力并由此而引起反应场所各部位的温度差异。

物理过程的存在不影响化学反应速率的微分表达式，却改变了在反应器中的积分结果。

化学反应是化学过程，其实质是微观的。传递过程是物理过程，则是宏观的。所以对化学反应而言，传递过程往往被称为宏观动力学因素。

化学反应工程的核心：

研究宏观动力学因素对化学反应过程是否有影响；

用什么标准来判别这种影响；

这些影响的程度有多大；
 这些影响是否有利；
 如何消除或加强这些因素等等

化学反应工程的任务：

研究工业化学反应器的基本原理，对反应器中所进行的化学反应过程特征进行分析，结合具体的反应装置，综合研究反应器中的反应过程和传递过程，正确选择反应器的型式和确定最经济的工艺路线和操作条件，对反应器进行最佳设计和最优控制，为过程开发和反应器的放大提供技术依据。

1.3 化学反应工程研究方法

工业反应过程的研究：主要采用数学模型方法。数学模型方法就是用数学模型来分析和研究化学反应工程问题。数学模型就是用数学言语来表达过程各种变量之间的关系。

数学模型方法的基本特征：过程的分解和过程的简化。

过程分解：

将工业反应器中两个不同特征的化学过程和物理过程分别研究其规律。

过程简化：

数学模型方法中对对象的简化，不是数学方程中某些项的增减，而是对研究对象本身的某种简化。

数学模型方法的实质：

将复杂的实际过程按等效性原则作出合理的简化，使之易于数学描述。这种简化的来源在于对过程有深刻的、本质的理解，其合理性需要实验的检验。其中引入的模型参数需要由实验测定。

1.4 化学反应工程在工业反应过程开发中的作用

一个工业反应过程开发就其核心问题而言需要解决三方面的问题：

- * 反应器的合理选型；
- * 反应器操作的优选条件；
- * 反应器的工程放大。

逐级经验放大方法：

通过小试确定反应器型式和优选工艺条件；通过逐级中试考察几何尺寸变化的影响。一方面反映了设备由小型经中型再到大型工业装置的逐级放大的过程，另一方面也表明了开发过程的经验性质，其开发过程是依靠实验探索逐步来实现的。逐级经验放大方法完全依赖于实验所得到的结果，从实验室装置一步一步地扩大规模向工业生产规模过渡。

数学模型方法

通过对实际过程的深入理解，作出合理的分解和简化，然后再进行数学描述和综合求解结果。

反应工程工程思维方法

要求把反应器型式、操作方式及操作条件等对反应结果的影响分解为以下三部分：

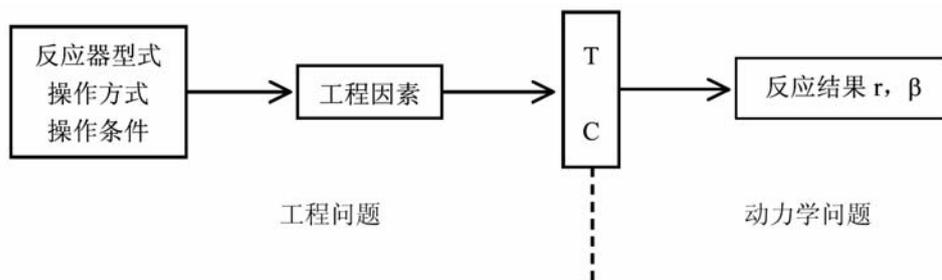


图 1-4 反应工程工程思维方法示意图

惠州学院化学工程系