

化學反應工程講義

第一回

503480-1



社團
法人
考試
證照
考試
升學
考試
檢定
考試

考友社

出版
發行
考試
證照
考試
升學
考試
檢定
考試

第一講 概 說

◎ 命 題 重 點 ◎

一、化學反應工程

(一)化學反應工程 (Chemical Reaction Engineering) 是化學工程的一重要分支，主要探討如何合理而經濟地決定反應程序，確立操作條件並選擇適宜的化學反應器 (Chemical Reactor) 型式，以達成反應裝置之最適化設計及操作的一門工程學。

(二)化學反應工程與化工動力學 (Chemical Engineering Kinetics) 有關，偏重於探討化學反應速率及化學反應器之設計與操作。

(三)化學反應工程的目的如下：

1. 建立化學反應機構。
2. 收集反應速率的數據。
3. 以數學式校正反應速率數據。
4. 設計合適反應器。
5. 決定操作條件、控制方法、及輔助設備。
6. 決定最適程序。

二、與化學反應工程有關之其他學科

化學反應工程主要討論化學反應速率及反應器之設計與操作。而反應器的設計及操作，需利用已知的資料、知識及經驗，經由熱力學、化學動力學、流體力學、熱傳送、質量傳送、及經濟學等學科的組合。此外，在決定更有利的設計之前，應對於化學反應器的結構材料、腐蝕、所需設備，以及保養等成本加以分析。茲扼要說明化學反應工程與這些學科的關係：

(一)熱力學 (Thermodynamics)：

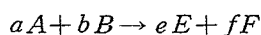
1. 在化學反應器的設計上，熱力學提供二項重要的資料：

(1) 在化學反應期間所放出或吸收之熱量。

(2) 化學反應所能達到的最大可能反應度 (maximum possible extent of reaction)。

關於第一項資料可由反應熱提供，關於第二項資料可由平衡常數提供。

2. 設化學反應式為 (式 1-1)：



則反應熱 ΔH_{rxn} 定義為生成物之焓 H_P 的總和減反應物之焓 H_R 的總和，即（式 1-2）：

$$\begin{aligned}\Delta H_{rxn} &= \sum H_P - \sum H_R \\ &= (eH_E + fH_F) - (aH_A + bH_B)\end{aligned}$$

當 $\Delta H_{rxn} > 0$ 為吸熱反應，當 $\Delta H_{rxn} < 0$ 為放熱反應。化學反應之反應熱可由實驗利用熱卡計來測出，或由熱化學的數據求出。故化學反應器的設計，由反應熱可知道反應期間熱效應的大小，而估計出反應可能達到的溫度，以選擇合適的材料。

3.對於式 1-1 之化學反應式，在某定溫 T 達到平衡時，由標準反應自由能 (standard free energy of reaction) ΔG_T° 可求出其平衡常數 K_a (式 1-3)：

$$\begin{aligned}\Delta G_T^\circ &= (eG_E^\circ + fG_F^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) \\ &= -RT \ln \frac{a_E^e a_F^f}{a_A^a a_B^b} \\ \therefore \Delta G_T^\circ &= -RT \ln K_a\end{aligned}$$

若 K_a 值越大，則表示反應轉變為生成物之量越大；反之，若 K_a 值越小，則表示反應轉變為生成物之量越小。故由化學平衡常數可用來估計最大可能反應度，以決定化學反應器之大小及型式。

(二)化學動力學 (Chemical Kinetics)：

化學動力學研究化學反應的速率 (rate) 及機構 (mechanism)。反應速率為單位時內反應物減少之量或生成物增加之量，反應機構為反應進行可能的詳細步驟，用來解釋所觀察到的化學反應實驗結果之假設理論。由反應機構可推導化學反應的速率式 (rate equation)，而化學反應器的設計需要可靠的速率式。故設計反應器時，瞭解並利用已發展成功的化學動力學理論是非常重要的。

(三)流體力學 (Fluid Mechanics)：

各種化學反應器內，其反應物及生成物的進出，大多利用管線來輸送。化學反應由於反應熱及反應時莫耳數的變化，會造成管線內流體之溫度、壓力、體積、黏度、及物理狀態 (相) 產生變化，故需針對不同條件的流體力學加以考慮，才能設計出理想的化學反應器。

(四)熱傳送 (Heat Transfer)：

由於化學反應所伴生的熱效應，影響化學反應器的熱傳送，故設計化學反應器時需考慮反應流體及反應器材質的熱傳送問題。

(五)質量傳送 (Mass Transfer)：

由於化學反應器內化學反應之進行，可能涉及相之變化與流體混合及輸送問題，故需考慮到反應物及生成物 (甚至觸媒) 之質量傳送因素。

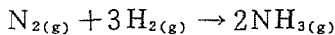
(六)經濟學 (Economics)：

在尋求最佳設計時，並非只求最低成本之反應器。因為某一設計也許可降低反應器的成本，但由此反應器所得到的產物，可能需要更高的處理成本以得到所期望的產品品質。因此反應器之設計，不僅要考慮到其成本問題，亦需要考慮到整個化學程序（chemical process）的經濟問題。故化學工程師的任務是以合理的成本獲得最大利潤的經濟價值為目標。

(七)除上述之學科外，數學（包含微積分及微分方程）、程序控制、計算機程式等學科，亦和化學反應工程有密切關係。

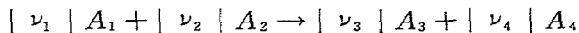
三、化學反應方程式及係數平衡

化學反應方程式是依據化學實驗的結果，以化學式表示反應物生成產物的方程式。化學反應方程式的係數平衡，係根據化學反應前後物質不滅之原理，由反應前後各原子數不變而求出。例如由氮與氫合成氨的反應，其化學反應平衡方程式為（式 1-4）：



其係數平衡為一莫耳氮與三莫耳氫化合，生成二莫耳氨。

若用一般化學反應式表示可寫成（式 1-5）：



式中， ν_i 為 i 成分的化學計量係數（chemical stoichiometric coefficients），而 A_i 代表化學式。 ν_i 本身稱為化學計量數（chemical stoichiometric numbers），依照規定，對於反應物 ν_i 為負值，對於生成物 ν_i 為正值。故依式 1-4 的反應式，其化學計量數分別為：

$$\nu_{\text{N}_2} = -1, \quad \nu_{\text{H}_2} = -3, \quad \nu_{\text{NH}_3} = 2$$

在反應式中，成分 i 莫耳數的變化與化學計量數 ν_i 成正比。例如對於式 1-4 的反應式而言，若消耗 0.5 mol N_2 ，則必消耗 1.5 mol H_2 ，並生成 1.0 mol NH_3 。由式 1-5，依微分量的反應，可寫成（式 1-6）：

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

以 $d\varepsilon$ 代表微分的反應量，則式 1-6 可寫成用單一變數 $d\varepsilon$ 表示（式 1-7）：

$$d\varepsilon = \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

因此，成分 i 之莫耳數微分變化 dn_i 與 $d\varepsilon$ 之一般關係式為（式 1-8）：

$$dn_i = \nu_i d\varepsilon$$

式中之變數 ε 稱為反應座標（reaction coordinate）或反應度（degree of reaction），表示一反應發生的程度。在反應之初態， $\varepsilon = 0$ ，由式 1-8，將初態積分至某一反應度 ε 可得（式 1-9）：

$$\int_{n_{i_0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^\varepsilon d\varepsilon$$

$$\therefore n_i = n_{i_0} + \nu_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

對於所有成分之總和可得 (式 1-10) :

$$n = \sum n_i = \sum n_{i_0} + \varepsilon \sum \nu_i$$

$$\therefore n = n_0 + \nu \varepsilon \quad (\text{式 1-11})$$

因而成分 i 的莫耳分率 y_i 與 ε 之關係式為 (式 1-12) :

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i_0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon}$$

四、化學反應速率之定義

(一)化學反應速率通常指單位時間內，每單位體積 (或面積) 反應物，或產物之莫耳數 (或質量) 的變化量。依所選取的基準不同，而有下列不同型式的定義。設以反應系的成分 i 而言，由於反應所造成的莫耳數 N_i 之變化速率為 $\frac{dN_i}{dt}$ ，則：

1. 以反應流體的單位體積為基準，反應速率 r_i 定義為 (式 1-13) :

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{流體體積})(\text{時間})}$$

2. 以流體-固體系統中，單位質量的固體為基準，反應速率 r'_i 定義為 (式 1-14) :

$$r'_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{固體質量})(\text{時間})}$$

3. 以二流體系統中，單位界面面積或以固體-氣體系統中，固體之單位表面積為基準，反應速率 r''_i 定義為 (式 1-15) :

$$r''_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{表面積})(\text{時間})}$$

4. 以固體-氣體系統中，固體之單位體積為基準，則反應速率 r'''_i 定義為 (式 1-16) :

$$r'''_i = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{固體體積})(\text{時間})}$$

5. 以反應器的單位體積為基準，則反應速率 r''''_i 定義為 (式 1-17) :

$$r''''_i = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{反應器體積})(\text{時間})}$$

(二)在均勻系統中，流體之體積與反應器之體積相同，則 V 與 V_r 相同，故式 1-13 與式 1-17 變成相同。在不均勻系統中，上述五種反應速率的定義均會遇到，則以較方

精選試題

一、何謂化學反應工程？其目的為何？

【答】(一)化學反應工程是化學工程的一重要分支，主要探討如何合理而經濟地決定反應程序，確立操作條件並選擇適宜的化學反應器 (Chemical Reactor) 型式，以達成反應裝置之最適化設計及操作的一門工程學。化學反應工程與化工動力學 (Chemical Engineering Kinetics) 有關，偏重於探討化學反應速率及化學反應器之設計與操作。

(二)化學反應工程的目的如下：

1. 建立化學反應機構。
2. 收集反應速率的數據。
3. 以數學式校正反應速率數據。
4. 設計合適反應器。
5. 決定操作條件、控制方法、及輔助設備。
6. 決定最適程序。

二、化學反應速率之定義有那些？

【答】化學反應速率通常指單位時間內，每單位體積 (或面積) 反應物，或產物之莫耳數 (或質量) 的變化量。依所選取的基準不同，而有下列不同型式的定義。設以反應系的成分 i 而言，由於反應所造成的莫耳數 N_i 之變化速率為 $\frac{dN_i}{dt}$ ，則：

(一)以反應流體的單位體積為基準，反應速率 r_i 定義為：

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{流體體積})(\text{時間})}$$

(二)以流體-固體系統中，單位質量的固體為基準，反應速率 r_i' 定義為：

$$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{固體質量})(\text{時間})}$$

(三)以二流體系統中，單位界面面積或以固體-氣體系統中，固體之單位表面積為基準，反應速率 r_i'' 定義為：

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{表面積})(\text{時間})}$$

(四)以固體-氣體系統中，固體之單位體積為基準，則反應速率 r_i''' 定義為：

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{固體體積})(\text{時間})}$$

(五)以反應器的單位體積為基準，則反應速率 r_i''' 定義為：

$$r_i''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{成分 } i \text{ 生成之莫耳數}}{(\text{反應器體積})(\text{時間})}$$

三、試述理想化學反應器之種類及其應用範圍。

【答】理想化學反應器主要有下列三種型態：

(一)批式反應器 (Batch Reactor)：

1. 批式反應器最初是將反應物加入反應器中，混合均勻後令其反應一段時間，在此期間中不再加入任何反應物。最後將反應後之混合物，由反應器倒出，再進行下一次的分批操作。在批式反應器內的組成隨時間而改變，是一種不穩定操作 (unsteady-state operation)，但其瞬間組成在整個反應器中可視為均勻的。
2. 批式反應器由於結構簡單，只需要少數附屬設備，故對於有關反應動力學的小規模實驗的研究上最為適合。在工業上對於小量進料，或產品種類繁多時，亦適合使用批式反應器 (又稱分批反應器)。

(二)塞狀流動反應器 (Plug Flow Reactor)：

1. 有二種理想的穩態流動反應器 (steady-state flow reactor)，其中一種即塞狀流動反應器，另一種為混合流動反應器。塞狀流動反應器又稱理想管式流動反應器 (ideal tubular flow reactor)，其特性是流體在反應器中流動是有秩序地，一流體元素 (element of fluid) 不會和其前或後的流體元素混合，即在流動路徑上不會發生流體擴散或混合現象。在塞狀流動反應器內，流體之組成隨流體在反應器內之流動位置而不同。但所有流體元素在反應器內之停留時間 (residence time) 均相同。
2. 塞狀流動反應器適於處理大量進料且反應速率甚快的工業用途。雖然其所需的附屬設備成本較貴，但它可獲得最佳品質控制的產物。石油工業即廣泛使用穩態流動反應器。

(三)混合流動反應器 (Mixed Flow Reactor)：

混合流動反應器又稱混合反應器 (mixed reactor)、理想攪拌槽反應器 (ideal stirred-tank reactor)、或定流攪拌槽反應器 (constant flow stirred-tank reactor) 簡稱 CFSTR。此類反應器的特性是反應器內之物質完全均勻混合，其出口組成與反應器內組成相同。此類反應器的優點是構造簡單且容易控制，適於反應速率相當低的有機化學品工業。