

2010年度化学反应工程国家精品课程配套教材

高等教育规划教材

化学反应工程

吴元欣 丁一刚 刘生鹏 ● 主编

HUAXUE FANYING GONGCHENG



化学工业出版社

2010 年度化学反应工程国家精品课程配套教材

高等教育规划教材

化学反应工程

吴元欣 丁一刚 刘生鹏 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统阐述了化学反应工程基本原理及其应用,全书共分9章,包括化学反应工程基础理论(均相反应动力学、间歇反应器及理想流动反应器、非理想流动及其反应器设计)、气-固相催化反应器、气-液相反应器、聚合反应器以及生物与制药反应器,并介绍了典型的新型反应器的研究进展。

本书可供高等院校化学工程与工艺、制药工程、生物工程等专业师生使用,也可供相关专业科研、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程/吴元欣,丁一刚,刘生鹏主编. —北京:化学工业出版社,2010.6
高等教育规划教材
ISBN 978-7-122-08326-5

I. 化… II. ①吴…②丁…③刘… 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(2010)第071815号

责任编辑:何丽 徐雅妮
责任校对:蒋宇

文字编辑:丁建华
装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张14½ 字数383千字 2010年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

前 言

化学反应工程是大化工专业的专业核心课程，也是大学本科化工类专业学生的必修课程之一。化学反应器是工业生产的核心设备，被誉为化工厂的“心脏”。

化学工程与工艺专业由最初的无机化工、有机化工、精细化工等发展而来。目前各高等院校根据人才培养方案的不同，大多在化学工程与工艺、制药工程、生物工程等本科专业设有化学反应工程课程。有关化学反应工程的课程在不同的专业方向又设置了“化学反应工程”、“催化反应工程”、“聚合反应工程”、“生化反应工程”和“制药反应工程”等课程。为了适应大化工人才培养的需要，根据不同专业方向的特点，如何将不同专业方向的化学反应工程课程既考虑技术基础教学又突出专业方向是值得探索的。本教材编写的目的在于增强各专业的普适性，以期适应大化工类各专业教学的需要。

化学反应工程主要研究化学反应的工程问题，涉及反应过程动力学和反应器设计与分析两个方面，广泛地应用了化工热力学、化学动力学、流体力学、传热、传质以及过程优化与控制、经济学等方面的知识和经验，是这些知识和经验在工业反应器设计和最优化方面的综合。通过该课程的学习，不仅可掌握化学反应工程的基本理论、概念和研究方法，还可学会改进和加强现有反应技术和设备的方法，解决反应过程开发中的放大问题以及实现反应过程的最优化等。

本书在编写过程中注重教学内容的系统性、条理性和广泛性，重视化学反应器的分析、比较，在阐述基本概念、基本知识以及处理各种问题的思想和方法时，思路清晰，文字精练，通俗易懂，循序渐进。通过理想反应器的学习，让学生打下扎实的基础，学会针对反应工程分析问题和解决问题的方法；通过非均相反应器的学习，让学生掌握扩散、传质过程对反应过程的影响。

本书共9章，其中第1章~第4章为基础部分，第5章~第8章分述气-固相催化反应器、气-液相反应器、聚合反应器以及生物与制药反应器，第9章主要介绍新型反应器的研究进展。第1章、第2章由刘生鹏编写，第3章由丁一刚编写，第4章由杨昌炎编写，第5章由吴元欣、吴广文、金放编写，第6章由杨嘉谟编写，第7章由陈金芳编写，第8章由朱圣东、张珩、张秀兰编写，第9章由杜治平编写。全书整理、校对和编排工作由丁春华完成，吴元欣教授修改和定稿。

本书的完成主要是武汉工程大学化工与制药学院化学工程、化学工艺、生物化工、制药工程学科组教师的共同努力，同时感谢“绿色化工过程省部共建教育部重点实验室”的支持，许多兄弟院校的同行人对本书的部分章节也提出了很多宝贵意见，在此一并致以衷心的感谢。

然而，限于编者的水平，对书中存在的疏漏和不妥之处，恳切希望读者批评指正。

编 者

2010年2月于武汉

目 录

第 1 章 绪论	1	3.3.2 等温连续流动釜式反应器的设计 计算	36
1.1 化学反应工程的发展、研究内容与 方法	1	3.3.3 釜式反应器的组合与设计计算	38
1.1.1 化学反应工程的发展	1	3.3.4 串联釜式反应器体积优化	40
1.1.2 化学反应工程的研究内容和研究 方法	2	3.3.5 釜式反应器的定态操作	42
1.2 化学反应器的工程分类	2	3.4 理想流动下的管式反应器	45
1.2.1 反应装置的类型	3	3.4.1 平推流模型	45
1.2.2 反应器中的相态	5	3.4.2 等温连续流动管式反应器的设计 计算	45
1.2.3 化学反应器的操作方式	5	3.4.3 变温连续流动管式反应器的设计 计算	47
1.3 化学反应工程在工业反应过程开发 中的作用	5	3.5 间歇反应器及理想流动反应器反应 性能指标比较	49
1.4 反应过程的转化率、选择性和收率	7	3.5.1 反应过程浓度水平分析	49
1.4.1 反应进度	7	3.5.2 反应性能指标比较	50
1.4.2 转化率	7	参考文献	56
1.4.3 收率和选择性	8	习题	57
参考文献	9	第 4 章 非理想流动及其反应器设计	59
习题	10	4.1 概述	59
第 2 章 均相反应动力学	11	4.2 停留时间分布及其性质	59
2.1 基本概念和定义	11	4.2.1 停留时间分布的定量描述	59
2.1.1 反应速率	11	4.2.2 停留时间分布函数的统计特征	60
2.1.2 反应动力学方程	11	4.2.3 无量纲时间表示的概率函数	61
2.2 等温恒容过程	13	4.3 停留时间分布的测定	62
2.2.1 单一反应动力学方程的建立	13	4.3.1 脉冲示踪法	62
2.2.2 复合反应	16	4.3.2 阶跃示踪法	62
2.3 等温变容过程	20	4.4 理想流动模型	63
2.3.1 膨胀因子	20	4.4.1 平推流流动模型	63
2.3.2 膨胀率	22	4.4.2 全混流流动模型	63
2.4 温度对反应速率的影响	25	4.5 非理想流动现象	65
2.4.1 温度对化学平衡的影响	25	4.6 非理想流动模型	66
2.4.2 吸热可逆反应	26	4.6.1 轴向扩散模型	67
2.4.3 放热可逆反应——最优温度线	26	4.6.2 多釜串联模型	70
参考文献	28	4.7 非理想反应器的计算	73
习题	29	4.8 流体混合对反应过程的影响	76
第 3 章 间歇反应器及理想流动 反应器	31	4.8.1 流体混合	76
3.1 概述	31	4.8.2 离析流模型	76
3.2 间歇反应器	32	4.8.3 不同混合态对反应过程的影响	78
3.2.1 等温间歇反应器的设计计算	32	参考文献	80
3.2.2 变温间歇反应器的设计计算	34	习题	80
3.3 理想流动下的釜式反应器	36	第 5 章 气-固相催化反应器	82
3.3.1 全混流模型	36	5.1 概述	82

5.1.1	固体催化剂的组成与结构	82	7.2.4	离子型聚合	152
5.1.2	气-固相催化过程	82	7.2.5	配位络合聚合	154
5.2	气-固非均相催化反应本征动力学	83	7.3	聚合体系的传递现象	154
5.2.1	催化剂表面上的吸附与脱附	83	7.3.1	流体的流动特性	154
5.2.2	速率控制步骤	85	7.3.2	聚合釜中的传质与传热	155
5.2.3	双曲线型的反应速率式 (Langmuir-Hinshelwood 方程)	85	7.4	聚合反应器的设计	159
5.3	气-固非均相催化体系的宏观动力学	88	7.4.1	聚合反应器的设计计算	159
5.3.1	气体在多孔介质中的内扩散	88	7.4.2	聚合釜的搅拌	161
5.3.2	气-固相催化宏观动力学	89	7.4.3	搅拌釜的放大	165
5.3.3	扩散控制的判定	91	参考文献	166	
5.3.4	催化剂的失活与降活动力学	91	习题	166	
5.4	气-固非均相催化反应器的设计	92	第 8 章 生物与制药反应器	168	
5.4.1	气-固非均相催化反应器类型	93	8.1	概述	168
5.4.2	气-固非均相催化反应器设计 原则	93	8.2	酶催化反应动力学	168
5.4.3	固定床反应器的数学模型及 设计	94	8.3	微生物发酵动力学	172
5.4.4	催化剂降活时的固定床反应器 数学模型及设计	102	8.3.1	微生物菌体生长动力学	172
5.4.5	流化床反应器的数学模型及 设计	113	8.3.2	微生物发酵基质消耗动力学	173
参考文献	123	8.3.3	微生物发酵产物生成动力学	174	
习题	123	8.4	生化与制药反应器的设计	174	
第 6 章 气-液相反应器	125	8.4.1	生化与制药反应器的数学模型	174	
6.1	气-液反应平衡	125	8.4.2	发酵罐的设计计算	175
6.1.1	气-液相平衡	125	8.4.3	搅拌功率的计算	186
6.1.2	亨利定律	126	8.4.4	发酵罐的放大	192
6.1.3	化学反应对气-液相平衡的 影响	126	参考文献	196	
6.2	气-液相反应的宏观动力学	127	习题	196	
6.2.1	反应与传质过程	127	第 9 章 新型反应器	198	
6.2.2	化学反应在相间传递中的作用	129	9.1	概述	198
6.2.3	化学吸收的增强因子	130	9.2	撞击流反应器	198
6.3	气-液反应动力学特征	130	9.2.1	撞击流反应器的原理、特性与 分类	198
6.3.1	伴有化学反应的液相扩散过程	130	9.2.2	撞击流反应器的应用	207
6.3.2	几个重要参数的讨论	138	9.3	旋转填充床反应器	209
6.4	气-液相反应器的设计计算	139	9.3.1	旋转填充床反应器的结构与 原理	209
6.4.1	气-液相反应器的类型的选择	139	9.3.2	旋转填充床反应器的应用	211
6.4.2	气-液相反应器的设计模型	142	9.4	超临界反应器	213
参考文献	147	9.4.1	超临界流体的性质	213	
习题	147	9.4.2	超临界反应器的应用	214	
第 7 章 聚合反应器	149	9.5	微波反应器	215	
7.1	概述	149	9.5.1	微波反应器的基本原理	216
7.2	聚合反应动力学	149	9.5.2	微波反应器的应用	217
7.2.1	逐步缩合聚合	149	9.6	磁流化床反应器	218
7.2.2	均相游离基链式加成聚合	151	9.6.1	磁流化床的结构和特点	218
7.2.3	均相游离基共聚合	151	9.6.2	磁流化床反应器的应用	219
			参考文献	220	
			符号说明	222	

第 1 章 绪 论

化学工业是利用化学反应改变物质结构、成分、形态等，从而将原料加工成具有新性质的化学产品的过程工业。其包括以化石能源等基础原材料为加工对象的延伸化工、煤化工、盐化工、生物化工及精细化工等领域。在对原料进行大规模加工的过程中，都可概括为三个组成部分：①原料的预处理；②进行化学反应；③反应产物的分离与提纯。原料的预处理和产物的分离这两步是化学反应的要求和结果。显然，化学反应过程是化工生产的核心，它是化学反应工程学研究的主要内容。本章将主要介绍化学反应工程学科的发展过程、研究内容、研究方法和基本概念，以使读者对本课程的概貌有所了解。

1.1 化学反应工程的发展、研究内容与方法

1.1.1 化学反应工程的发展

从开始认识火和利用火，有了第一个化学发现以来，人类与化学便建立起了紧密的联系，不断利用化学知识来认识自然和改造自然，并应用化学反应来造福人类。例如，陶器的制作、金属的冶炼、炼丹、火药的使用和造纸等。17 世纪前的古代化学时期，人类的化学知识来自于生产和生活实践，这时的化学具有实用和经验的特点，人类积累的化学知识是经验性的和零散的，没有形成完整的理论体系，更没有将其与工程问题结合起来加以认识。

直到第二次世界大战前，化工生产中的单元操作理论有了长足的进展，主要致力于对动量、热量及质量传递过程中具有共性的基本操作过程——单元操作的研究。人们对化学反应过程提出了氧化、氯化、磺化、硝化等单元操作过程。这种分类实质上是从化学的角度来认识化学反应过程的。但一个真实的化学反应过程，总是既包括化学过程，也包括物理过程的。要完整地反映真实情况，必须把化学过程与物理过程结合起来加以研究。1937 年，德国科学家达姆科勒 (Damköhler) 在“Der Chemie Ingenieur”第三卷中才谈到了扩散、流动与传递对化学反应收率的影响问题，该书成为化学反应工程的先导。1947 年，前苏联学者弗兰克-卡明涅斯基在所著的《化学动力学中的扩散和传热》一书中就流动、扩散和热现象对化学反应的影响作了重要的论述。同年，霍根 (Hougen) 与华森 (Watson) 将化学反应工程有关内容作为专门章节编入高等院校教科书中，引起了化工界的广泛重视，为化学反应工程学科的建立奠定了理论基础。20 世纪 50 年代后，原子能工业与石油化工的发展提出了生产规模大型化的要求，化学反应过程的开发与反应器放大设计成为石油化工发展的关键。正是在工业发展的推动下，化学工程师们开始对工业反应器中反应动力学特性和流体传递特性同时起作用时的反应机制进行深入研究。1957 年，在荷兰阿姆斯特丹举行的第一次欧洲反应工程会议上确认了“化学反应工程”这一学科名称，标志着化学反应工程成为化学工程的一个重要分支学科。会上提出的返混与停留时间分布、反应体系相内和相间的传质传热、反应器的稳定性、微观混合效应等观点标志着化学反应工程已形成了较为完整的学科体系。

电子计算机的出现及普遍应用，为在化学工程研究中采用数学模型方法提供了有力的手段。20 世纪 60 年代以来，对工业反应器中化学反应及传递过程的数学描述方法不断得到改进，一些小试成果已可以直接通过模型化方法成功地进行工业放大。同时，全面、系统地论述反应工程学基本原理及应用的专著和教科书也相继问世，标志着化学反应工程学已逐步趋

于成熟。

近年来,随着石油化学工业的迅速发展及各种工业催化反应的成功开发,以及高新技术的发展和应用(如微电子器件、光导纤维、新材料及生物技术的应用等),扩大了化学反应工程学的研究领域,使化学反应工程的研究领域向纵深发展,出现了催化反应工程、聚合反应工程、生化反应工程、制药反应工程等更加专业化的分支,标志着化学反应工程学科进入了新的发展阶段。

1.1.2 化学反应工程的研究内容和研究方法

化学反应工程作为化工类本科教育的一门专业课程,是研究如何在工业规模上实现有经济价值的化学反应的一门应用技术科学,其主要内容包括:反应动力学,反应过程中的传质与传热,各类反应器的放大、设计、优化与控制等。

反应动力学是反应工程学的基础理论之一,主要研究化学反应过程的速率及其影响因素。反应过程动力学主要包括两个方面的内容,即本征动力学和宏观动力学。把定量表达化学反应速率与反应温度、浓度之间关系的数学式称为化学反应动力学方程式或速率方程式。描述化学反应本身规律的动力学方程式称为本征动力学方程式,而考虑了物理传递因素影响的动力学方程式则称为宏观动力学方程式或总速率方程式。不同反应体系的本征动力学关系式是不同的。到现在为止,还不能准确预测任意化学反应的本征速率。尽管如此,根据对化学动力学的研究所积累的知识,化学工程师已经可以有把握地利用可靠的经验数据结合经验数学关系式,以求得特定化学反应速率的本征速率方程式。然而,对于化学工程师来说,更有实际意义的是能用于反应器设计的宏观动力学方程式。由于宏观动力学方程中考虑了传递过程的影响,其研究方法与化学动力学也有所区别,一般称为化工动力学或工程动力学。

工业反应设备中总是同时存在物理与化学两种过程。虽然化学反应的程度与反应结果本质上由反应动力学规律所支配,但是在工业反应器中由于物理传递过程的影响,使化学反应在不同的动力学条件下进行可能会产生较大的差异,因而反应过程还受到传递规律的制约。

工程动力学与化学动力学在研究方法上的另一个重要区别在于工程动力学首要考虑的是实用性,因而更多地依靠经验与实验数据。对于工程动力学的研究是反应工程的一项重要内容。化学反应是在特定的工业反应器中进行的,反应的进行除了受到动力学因素影响外,还与反应器中热量与质量的传递有关;传递过程则受到反应器规模、结构、几何形状等因素的影响。研究不同类型的反应器中传递过程规律是反应工程的另一项重要内容。

反应工程所要解决的实际问题包括反应技术开发、反应器设计与反应过程操作解析。这三方面的工作也是反应工程的重要研究内容。

化学工程中传统的研究方法是以相似论和量纲分析法为基础的经验归纳法,这种研究问题的方法已经不能满足现代工程研究的需要,因此近年来模型化的研究方法得到了广泛应用。

工业化学过程是一个既包括化学反应过程又包括物理传递过程,且二者相互影响的复杂过程。对于这种多变量的复杂系统,只有采用模型化方法才能有效地解决问题。化学反应工程中使用得最多的是物理-数学模型法,即首先根据系统本身特点和变化规律归纳出能反映系统中各物理量之间相互联系的物理模型,对物理模型进行适当简化并进行定量的数学描述,进而利用数学模型预测过程发展趋势的一种模型化方法。

1.2 化学反应器的工程分类

反应器是化工生产过程的核心设备,被誉为化工厂的“心脏”。工业生产上使用的反应

器类型多种多样,分类方法也有多种。可以按反应器的形状分类,也可以按操作方式分类;可以按反应器传热方式分,也可按其反应物相态分类。

1.2.1 反应装置的类型

在工业上涉及化学反应过程的门类繁多,每一产品都有各自的反应过程及其反应设备。反应装置的结构型式大致可分为管式、塔式、釜式、固定床、移动床和流化床等各种类型,每一类型之中又有不同的具体结构。表 1-1 和图 1-1 中列举了一般反应器的型式与特性,以及它们的优缺点和若干应用实例。选择并确定工业反应器的类型和操作方式,一方面要掌握

表 1-1 反应器的类型与特性

反应器类型	示意图 (图 1-1)	反应物相态	特点	举例	
釜式反应器	(a)	液相,液-液相,液-固相,气-液相	温度、浓度容易控制,产品质量可调	苯的硝化,氯乙烯聚合、顺丁橡胶聚合,苯的氯化	
管式反应器	(b)	气相、液相	返混小,所需反应器容积较小,比传热面积大,但对慢速反应,管径很长,压降大	石脑油裂解,管式法生产聚丙烯、聚丙烯,环氧乙烷水合生产乙二醇	
塔式反应器	空塔或搅拌塔	(c)	液相,液-液相	结构简单,返混程度与高径比及搅拌有关,轴向温差大	苯乙烯的本体聚合,己内酰胺缩合,醋酸乙烯溶液聚合等
	鼓泡塔	(d)	气-液相,气-液-固(催化剂)相	气相返混小,但液相返混大,温度较易调节,气体压降大,流速有限制,有挡板可减少返混	苯的烷基化,乙烯基乙炔的合成,二甲苯氧化等
	填料塔	(e)	液相,气-液相	结构简单,返混小,压降小,有温差,填料装卸麻烦	化学吸收
	板式塔	(f)	气-液相	逆流接触,气-液返混均小,流速有限制,如需传热,常在板间另加传热面	苯连续磺化,异丙苯氧化
	喷雾塔	(g)	气-液相快速反应	结构简单,液体表面积大,停留时间受塔高限制,气流速度有限制	氯乙醇制丙烯腈,高级醇的连续硝化
固定床反应器	(h) (i)	气-固(催化或非催化)相,液-固(催化剂)相	可连续操作,返混小,高转化率时催化剂用量少,催化剂不易磨损,传热控温不易,催化剂装卸麻烦;底物利用率高和固定化生物催化剂不易磨损	甲醇氧化制甲醛,合成氨,乙烯法制醋酸乙烯,细胞培养、酶的催化反应等	
流化床反应器	(j)	气-固(催化或非催化)相,气-液-固(催化剂)相	固体返混小,固气比可变性大,粒子传送较易,床内温差大,调节困难;催化剂带出少,分离易,气-液分布要求均匀,温度调节较困难	石油催化裂化,矿物的焙烧或冶炼,焦油加氢精制和加氢裂解,丁炔二醇加氢等	
移动床反应器	(k)	气-固(催化或非催化)相	流体与固体(催化剂)颗粒呈逆流流动	催化剂的再生,煤的气化	
滴流床反应器	(l)	气-液-固(催化剂)相	反应气体与液体呈并流(或逆流)经过催化剂床层,传热好,温度均匀,易控制	石油馏分加氢脱硫	
浆态床反应器	(m)	气-液-固	反应气体与液体、固相并流接触,传热好,温度均匀,易控制	半水煤气一步法浆态床合成二甲醚	
撞击流反应器	(n)	液-液(固)相	可强化传质、传热,微观混合效果好	液-液相反应	
气升式生化反应器	(o)	气-液相	可强化传质、传热和混合	细胞培养、酶的催化反应	
液体喷射循环型生化反应器	(p)	气-液相	气-液间接接触面积大,混合均匀,传质、传热效果好	细胞培养、酶的催化反应	
膜反应器	(q)	气-液相	小分子产物可以透过膜与底物分离,防止产物对酶的抑制作用	微生物细胞增殖、酶的催化反应	

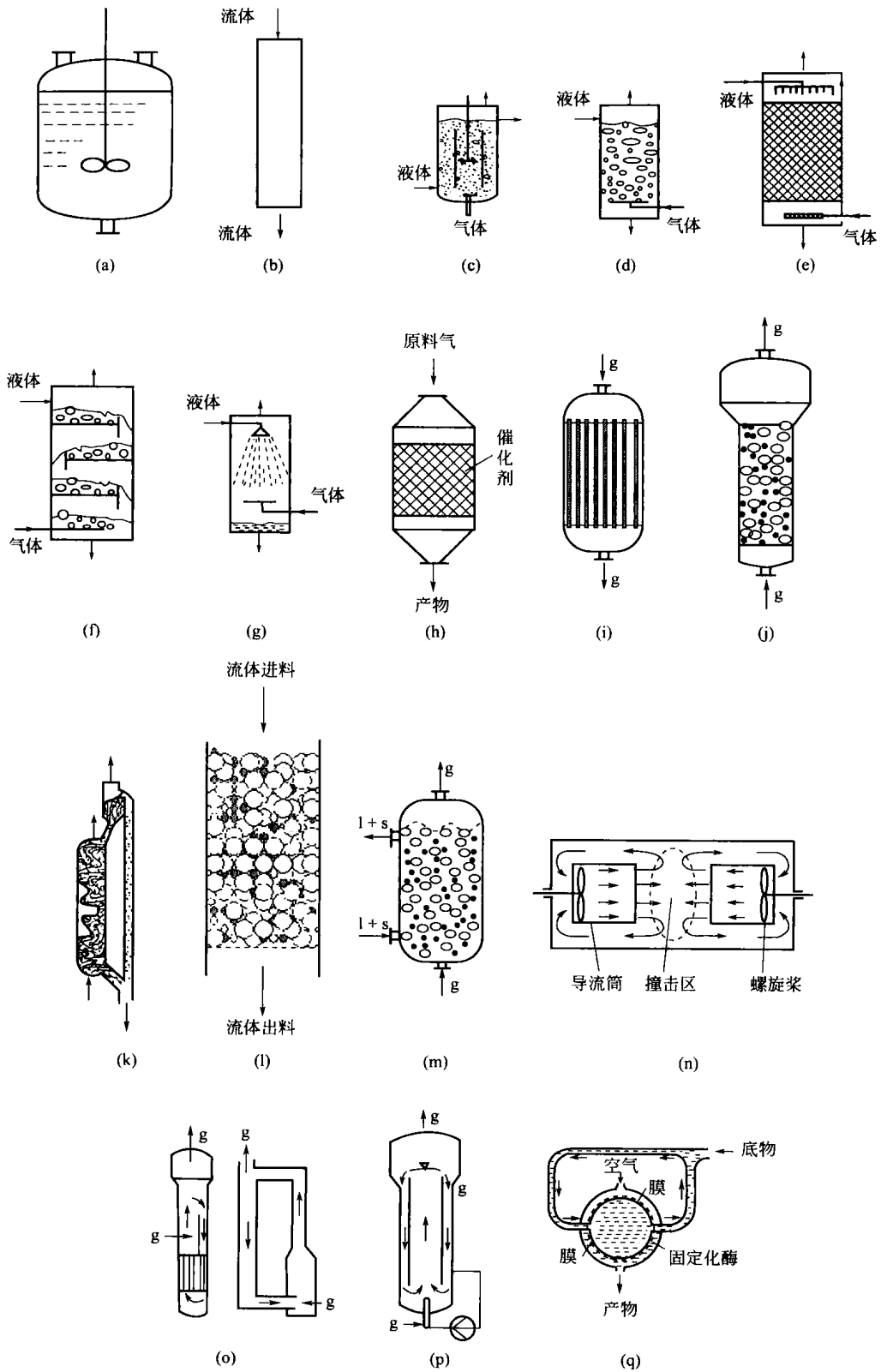


图 1-1 反应器的类型和特点

工业反应过程的基本特征及其反应要求，充分应用反应工程的原理作为选择的依据，对该过程作出合理的反应器类型选择；另一方面，要熟悉和掌握各种反应器的类型及其基本特征，如它的基本流型、反应器内的混合状态、传热和传质的特征等基本传递特性。

1.2.2 反应器中的相态

对于工业上的反应装置也可按反应物的相态来分类（见表1-2）。考虑到化学反应本身是反应过程的主体，而装置则是实现这种反应的客观环境。反应本身的特性是第一位的，而反应动力学就是描述这种特性的，因此动力学是代表过程的本质性因素，而装置的结构、类型和尺寸则是在物料的流动、混合、传热和传质等方面的条件上发挥其影响。反应如在不同条件下进行，将有不同的表现，因此反应装置中上述这些传递特性也是左右反应结果的一个重要方面。

表 1-2 反应器中的相态与类型

相 态		反 应 器 类 型	
均相	单相	气相	管式反应器
		液相	管式、釜式、塔式反应器
非均相	二相	气-固	固定床反应器
			流化床反应器
			移动床反应器
	气-液	鼓泡塔	
		鼓泡搅拌釜	
	液相	釜式、塔式反应器	
三相	气-液-固	滴流床反应器	
		浆态床反应器	

1.2.3 化学反应器的操作方式

反应器的操作方式按其操作的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。按加料方式可以有一次加料、分批加料和分段加料等不同方式。

对大多数的制药、染料、精细化工产品 and 聚合反应过程，工业生产上广泛采用间歇操作方式。间歇操作是指一批物料投入反应器后，经过一定时间的反应，然后再取出的操作方式。间歇操作应用于生产量少、产品品种多变的过程，可以发挥它的简便、灵活的特点。但间歇操作时，每批生产之间需要加料、卸料、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。相反，多数大规模的生产过程都采用反应物料连续地通过反应器的连续操作方式。

工业生产上还有一类介于以上两者之间的操作状态，即半连续操作。它通常是把一种或几种反应物一次投入反应器内，而另一些反应物则连续投入反应器以适应某些反应过程的特殊需要。例如，工业上生产氯苯是以氯气连续通过一次性投入的苯中进行反应而得到的。

选择不同的加料方式的目的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。

1.3 化学反应工程在工业反应过程开发中的作用

任何一个工业反应过程的成功开发，无非是从实验室发现了某一个新的化学反应，或是

合成了某种新的化学产品，或是发现一种新的催化剂，以及采用新的原料开发出一条新的工艺路线。同时解决了过程开发过程中的反应工程问题。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：

- ① 反应器的选型；
- ② 反应器操作条件的优化；
- ③ 反应器的工程放大。

早期，化工生产过程中的开发工作是以逐级经验放大为基本方法。这反映了人们对反应开发过程认识的经验性，这种开发方法是依靠实验探索逐步来实现反应过程的放大。逐级经验放大方法的基本步骤是通过小试确定反应器类型和优选工艺条件；通过逐级中试考察反应器几何尺寸变化的影响。显然逐级经验放大的方法完全依赖于实验所得的结果，从实验室装置一步一步地扩大规模向工业生产规模过渡。它的特点是既不对过程的机理深入考察，又不对过程进行化学过程和物理过程的分解与研究。其放大过程经常无法预测某些经济指标下降的趋势和程度，又无法提出对这种指标变化加以控制或改进的措施。

显然，逐级经验放大方法是一种立足于经验的、费时费钱的方法，且因“放大效应”，即放大后的指标与小试指标之间会出现很难预测的差别，或者可以预测但却无法控制的差别，常常难以达到人们预期的技术经济指标。因此，长期以来阻碍着工业开发工作的进展和质量提高。

然而到了 20 世纪 50 年代末期，随着反应工程作为一门独立的工程学科的建立，对诸如微观反应动力学和宏观反应动力学；对流动过程中的返混现象；对微观混合和宏观混合等一系列重大理论问题得到了圆满的解释；对化学反应过程本身及与之有关的流体流动、传质、传热等过程的基础研究已经较为深入。在此基础上逐渐形成了数学模型方法。数学模型就是用数学式来表达各参数间的关系。在反应工程中，数学模型主要包括：动力学方程式、物料衡算式、热量衡算式、动量衡算式和参数计算式。当前，电子计算机技术及计算数学方法的研究成果加速了数学模型方法的发展。

作为一种比较理想的反应器放大方法，数学模型方法包括以下步骤：

- ① 实验室规模试验；
- ② 小型试验；
- ③ 大型试验；
- ④ 中间试验；
- ⑤ 计算机实验（注：这个步骤贯穿于其他四个步骤中）。

具体过程模型如图 1-2 所示。

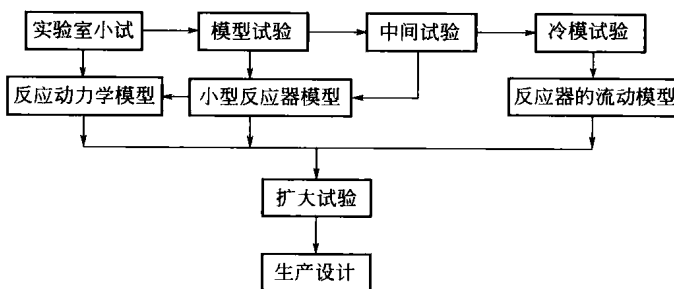


图 1-2 工业过程开发的数学模型

目前反应工程处理问题的方法是实验研究和理论分析并举。在解决新过程开发的问题时，可先建立动力学和传递过程的模型，然后再合成整个过程的初步的数学模型，根据数

学模型所作的估计来制定试验方案，特别是中间试验的方案，然后再用试验结果来修正和验证模型。利用数学模型可以在计算机上对过程进行模拟研究，以代替做更多的实验。通过模拟计算，可进一步明确各因素的影响程度，并进行生产装置的设计。

1.4 反应过程的转化率、选择性和收率

1.4.1 反应进度

反应物系中，反应物的消耗量和反应产物的生成量之间存在着定量关系，即所谓反应的化学计量关系。例如，化学反应



式中， ν_A 、 ν_B 、 ν_P 及 ν_S 分别为反应组分 A、B、R、S 的化学计量系数，其中， ν_A 、 ν_B 取负值， ν_P 、 ν_S 取正值。

设开始时（即时间定为 0 时的初始态）反应物系中含有 n_{A0} mol A， n_{B0} mol B， n_{P0} mol P 和 n_{S0} mol S，经反应时间 t 后，（终态）物系中分别含有 n_A mol A， n_B mol B， n_P mol P 和 n_S mol S，因此以终态减去初态即为各组分的反应变化量，且有

$$(n_A - n_{A0}) : (n_B - n_{B0}) : (n_P - n_{P0}) : (n_S - n_{S0}) = \nu_A : \nu_B : \nu_P : \nu_S$$

显然 $n_A - n_{A0} < 0$ ， $n_B - n_{B0} < 0$ 说明反应物的量在反应过程中减少，而 $n_P - n_{P0} > 0$ ， $n_S - n_{S0} > 0$ 说明反应产物的量在反应过程中增加。上式也可写成：

$$\frac{n_A - n_{A0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{n_P - n_{P0}}{\nu_P} = \frac{n_S - n_{S0}}{\nu_S} = \xi \quad (1-2)$$

即任何反应组分的反应变化量与其化学计量系数之比恒为定值，将其定义为反应进度，且总是正值。将上式推广到任一反应，可表示成

$$n_i - n_{i0} = \nu_i \xi \quad (1-3)$$

由此可见，应用反应进度 ξ 便可描述一个化学反应的进行程度。已知 ξ 便能计算出各反应组分的反应变化量。按上式计算出的反应变化量，对反应物为负值，通常称为消耗量；对反应产物则为正值，称为生成量。

如果反应物系中同时进行 M 个反应，每个反应都有自己的反应进度并设为 ξ_j ，则反应前后任一反应组分 i 的总变化量应等于其所参与的所有反应组分 i 反应变化量的代数和，即

$$n_i - n_{i0} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j \quad (1-4)$$

式中， ν_{ij} 为第 j 个反应中组分 i 的化学计量系数； M 为组分 i 所参与的化学反应个数。

需要注意的是，反应进度还有其他形式的定义，但本质却是一样的，都是反映同一客观事实，即化学反应进行的程度。

1.4.2 转化率

通常，使用转化率来表示一个化学反应进行的程度。所谓转化率是指某一反应物转化的百分率或分率，其定义为：

$$X_i = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \quad (1-5)$$

原则上对任何反应物都可用计算其转化率来表示反应进行的程度，但是根据不同的反应组分计算的转化率的数值是不一样的。对于多个反应物参与的反应，往往有一个反应物是工艺上最为关心的，而根据化学反应计量关系，该组分在反应物系中是不过量的，所以选择这种反应物计算转化率更能表现出反应进行的程度，将这个组分称为关键组分或目标组分。关键组分的最大转化率可以达到 100%，而其他过量组分的转化率总是小于 1。如果原料中各

个反应组分配比符合化学反应计量关系，则各组分的转化率相同。

由于转化率的计算式中的分母项是反应物的起始量，所以必须考虑反应的起始状态的选择问题。不同的操作方式有不同的起始状态选择，考虑如下三种情况：

- ① 间歇操作反应器，一般以反应开始时的状态为起始状态；
- ② 单个连续操作反应器，一般以反应器进口处原料的状态作为起始状态；
- ③ 数个反应器串联操作，以进入第一级反应器的原料组成作为起始状态。

只要知道了关键组分的转化率，其他反应组分的反应量可根据原料组成和化学计量关系一一算出。转化率与反应进度的关系，可以把式(1-3)和式(1-5)两式合并而得。

$$X_i = -\frac{\nu_i \xi}{n_{i0}} \quad (1-6)$$

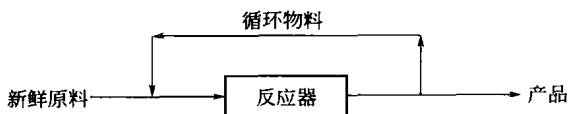


图 1-3 带循环流的反应器示意图

某些化学反应由于受化学平衡或其他原因的影响，原料一次通过反应器的转化率比较低。为提高原料的利用率，往往将反应器出口物料进行分流，一部分反应物料再循环到反应器进口和新鲜物料汇合后

再进入反应器进行反应。这样的反应器称为带有循环流的反应器，如图 1-3 所示。

此时所考虑的转化率有两种形式：

- ① 单程转化率——以进口物料为基准所计算的转化率；
- ② 全程转化率——以新鲜原料为基准所计算的转化率。

因为循环提高了反应物料的转化率，所以全程转化率大于单程转化率。

1.4.3 收率和选择性

在学习收率和选择性之前有必要弄清以下的概念：转化率是对反应物而言的，收率是对产物而言的，而只有在复合反应中才要考虑到选择性。

对于反应式(1-1)产物 P 的收率定义为

$$Y_P = \frac{\text{生成目的产物 P 所消耗的关键组分(A)物质的量(mol)}}{\text{关键组分(A)的起始物质的量(mol)}} \\ = \mu_{PA} \frac{\text{生成的目的产物 P 物质的量(mol)}}{\text{关键组分(A)的起始物质的量(mol)}} \quad (1-7)$$

$$\text{其中 } \mu_{PA} = \left| \frac{\nu_A}{\nu_P} \right| = \frac{\text{生成目的产物 P 所消耗的关键组分(A)物质的量(mol)}}{\text{生成目的产物 P 物质的量(mol)}} \quad (1-8)$$

收率和转化率之间的关系分为以下两种情况：

- ① 单一反应的转化率和收率在数值上相等；
- ② 同时进行多个反应的转化率大于收率。

工业上经常不以摩尔作为常用的计算单位，而是采用如 g、kg 等质量为计算单位，此时的收率称为质量收率。另外对于有物料循环的反应系统，和转化率一样分为单程收率和全程收率。

在复合反应过程中，关键组分的消耗用于生成了目的产物和非目的产物。选择性可以用来阐明关键组分在整个反应过程中转化成目的产物的份额，其定义为

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量(mol)}}{\text{已转化的关键组分量(mol)}} \quad (1-9)$$

由于复合反应中副反应的存在，转化了的反应物不可能全部变成目的产物，因此复合反应的选择性必然小于 1，而单一反应的选择性为 1。

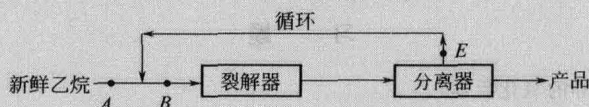
结合式(1-5)、式(1-7)和式(1-9)三式可得转化率、收率和选择性三者的关系:

$$Y = SX \quad (1-10)$$

【例 1-1】 每 100kg 乙烷 (纯度 100%) 在裂解器中裂解, 产生 45.8kg 乙烯, 乙烷的单程转化率为 59%, 裂解气经分离后, 所得到的产物气体中含有 4.1kg 乙烷, 其余未反应的乙烷 (纯度 100%) 返回裂解器。求乙烯的选择性、收率、总收率和乙烷的总转化率。

解 以 B 点的混合气体为计算基准进行计算即得到单程转化率和单程收率, 而以对 A 点的新鲜气体为计算基准进行计算得到全程转化率和全程收率。

现对 B 点进行计算, 设 B 点进入裂解器的乙烷为 100kg。



由于乙烷的单程转化率为 59%, 则在裂解器中反应掉的原料乙烷量为

$$H = 100 \times 0.59 = 59 \text{ kg}$$

E 点乙烷的循环量

$$Q = 100 - H - 4.1 = 100 - 59 - 4.1 = 36.9 \text{ kg}$$

A 点补充的新鲜乙烷量为

$$F = 100 - Q = 100 - 36.9 = 63.1 \text{ kg}$$

乙烯的选择性为

$$S = \frac{45.8/28}{H/30} \times 100\% = \frac{45.8/28}{59/30} \times 100\% = 83.17\%$$

乙烯的单程收率

$$Y_1 = \frac{45.8/28}{100/30} \times 100\% = 49.07\%$$

乙烯的总收率 (摩尔收率)

$$Y = \frac{45.8/28}{F/30} \times 100\% = \frac{45.8/28}{63.1/30} \times 100\% = 77.77\%$$

乙烯的总质量收率

$$Y' = \frac{45.8}{F} \times 100\% = \frac{45.8}{63.1} \times 100\% = 72.58\%$$

乙烷的总转化率

$$X = \frac{H}{F} \times 100\% = \frac{59}{63.1} \times 100\% = 93.50\%$$

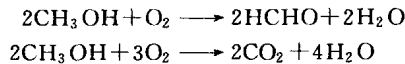
参 考 文 献

- [1] Hill C G. Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, an Introduction. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- [2] Smith J M. Chemical Engineering Kinetics. 2nd ed. Now York: McGraw-Hill, 1970.
- [3] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. 2nd ed. Now York: John Wiley & Sons, 1972.
- [4] Denbigh K C, Turner J G R. Chemical Reactor Theory, an Introduction. Cambridge: Cambridge University Press, 1971.
- [5] Rase H F. Chemical Reactor Design for Process Plants. Vol. 1. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- [6] Weterterp K R, Van Swaaij W P M, Beenackers A A C M. Chemical Reactor Design and Operation. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [7] 陈甘棠. 化学反应工程. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [8] 张濂, 许志美, 袁向前. 化学反应工程基本原理. 第 2 版. 上海: 华东理工大学出版社, 2001.

- [9] 李绍芬. 反应工程. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [10] 朱炳辰. 化学反应工程. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [11] 伍沅. 化学反应工程. 大连: 大连海运学院出版社, 1992.
- [12] Levenspiel O. 化学反应工程(影印版). 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [13] 吴元欣, 朱圣东, 陈启明. 新型反应器与反应器工程中的新技术. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [14] 吴元欣. 滴流床与填充鼓泡床的性能比较研究. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2001.
- [15] Yuan Wu. Impinging streams—fundamentals, properties and applications. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [16] 许志美, 张谦, 袁向前. 化学反应工程原理例题与习题. 第2版. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.
- [17] 廖晖, 辛峰, 王富民. 化学反应工程习题精解. 北京: 科学出版社, 2003.
- [18] 王军, 张守臣, 王立秋. 反应工程. 大连: 大连理工大学出版社, 2004.
- [19] 罗康碧, 罗明河, 李沪萍. 反应工程原理. 北京: 科学出版社, 2005.

习 题

- 1-1 在银催化剂上进行甲醇的氧化反应:



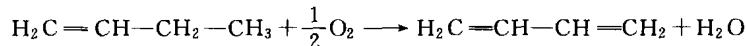
进入反应器的原料气中, 甲醇: 空气: 水蒸气 = 2: 4: 1.3 (摩尔比), 反应后甲醇的转化率达 72%。甲醇的收率为 69.2%。试计算 (1) 反应的选择性; (2) 反应器出口气体的组成。

- 1-2 合成聚氯乙烯所用的单体氯乙烯, 多是由乙炔和氯化氢以氯化汞为催化剂合成得到, 反应为:



由于乙炔价格高于氯化氢, 通常使用的原料混合气中氯化氢是过量的, 设其过量 10%。若反应器出口气体中氯乙烯含量为 90% (摩尔分数), 试分别计算乙炔的转化率和氯化氢的转化率。

- 1-3 在银催化剂上进行乙烯氧化反应以生产环氧乙烷, 进入催化反应器的气体组成 (摩尔分数) 为 C_2H_4 , 15%; O_2 , 7%; CO_2 , 10%; Ar, 12%; 其余为 N_2 。反应器出口气体中含 (摩尔分数) 为 C_2H_4 , 13.1%; O_2 , 4.8%。试计算乙烯的转化率、环氧乙烷收率和反应选择性。
- 1-4 进入二氧化硫氧化反应器的气体 (摩尔分数) 为 SO_2 , 3.07%; SO_3 , 4.6%; O_2 , 8.44%; N_2 , 83.89%, 离开反应器的气体中 SO_2 的含量为 1.5% (摩尔分数), 试计算二氧化硫的转化率。
- 1-5 丁二烯是制造合成橡胶的重要原料。制取丁二烯的工业方法之一是将正丁烯和空气及水蒸气的混合气体在磷钨铋催化剂上进行氧化脱氢, 其主要反应为



此外还有许多副反应, 如生成酮、醛及有机酸的反应。反应温度 350℃, 在压强为 0.2026MPa 下进行。根据分析, 得到反应前后的物料组成 (摩尔分数) 如下。

组 成	反应前/%	反应后/%	组 成	反应前/%	反应后/%
正丁烷	0.63	0.61	氮	27.0	26.10
正丁烯	7.05	1.70	水蒸气	57.44	62.07
丁二烯	0.06	4.45	一氧化碳	—	1.20
异丁烷	0.50	0.48	二氧化碳	—	1.80
异丁烯	0.13	0	有机酸	—	0.20
正戊烷	0.02	0.02	酮、醛	—	0.10
氧	7.17	0.64			

根据表中的数据计算正丁烯的转化率、丁二烯的收率以及反应的选择性。

- 1-6 甲醛和乙炔在催化剂作用下生成丁炔二醇 ($2\text{HCHO} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$)。在滴流床反应器中进行, 原料分离回收循环操作。某工厂生产中测得如下数据: 反应器的甲醛含量为 10% (质量分数), 出反应器的甲醛含量为 1.6%, 丁炔二醇的初浓度为 0, 出口含量为 7.65%。假设分离回收中无损失, 试计算此反应过程中的转化率、选择性、单程收率和总收率。

第 2 章 均相反应动力学

反应工程的主要研究对象是工业反应器，即如何使反应过程在工业上更加有效地付诸于生产实际。反应动力学是研究反应速率的基本规律，反应动力学的基本知识是反应器分析、设计和操作控制的最基本要素。

均相反应是指在均一物相中进行的反应，这一类反应包含很广泛的范围。如烃类的高温裂解反应为气相均相反应，而酸碱中和、酯化，皂化等反应，则为典型的液相均相反应。

研究均相反应过程，首先要掌握均相反应的动力学。它是不计过程物理因素的影响，仅研究化学反应本身的反应速率规律，也就是研究物料的浓度、温度以及催化剂等因素对化学反应速率的影响。而工业反应器内进行的过程，是化学过程和物理过程的结合。因此，均相反应动力学是解决工业均相反应器的选型、操作与设计计算所需要的重要理论基础。

2.1 基本概念和定义

2.1.1 反应速率

反应速率，是以在单位空间（体积）、单位时间内物料（反应物或产物）数量的变化来表达的，用数学形式表示即为：

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \times \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{反应物(或产物)减少(或增加)的量}}{\text{体积} \times \text{时间}} \quad (2-1)$$

式中，反应速率 r 的下标 i 指某一组分（反应物或产物）。当 i 为反应物时，由于 $dn_i < 0$ ，而反应速率 $r_i > 0$ ，所以前面需要加上负号；当 i 为产物时，由于 $dn_i > 0$ ，而反应速率 $r_i > 0$ ，前面为正号。

通常，以某一关键组分 A 的反应速率定义为该反应的反应速率，则为

$$r_A = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt} \quad (2-2)$$

当反应过程中反应物系的容积为恒定或变化较小时，反应速率可简化为：

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (2-3)$$

必须强调指出，反应速率定义的数学形式是与反应的操作形式密切相关，式(2-2)和式(2-3)仅适用于定义间歇操作的反应速率，而不适用于连续操作，因为此时的 $\frac{dn_A}{dt} = 0$ 。对于连续体系中反应速率的相关概念将在第 3 章阐述。

2.1.2 反应动力学方程

反应速率方程也称反应动力学方程。根据实验研究知道，均相反应的速率取决于物料的浓度和温度，这种关系的定量表达式就是动力学方程。通常用于均相反应的速率方程有两类：双曲函数型和幂函数型。双曲函数型速率式通常是由所设定的反应机理推导而得到的，有关双曲函数型速率方程与反应机理的关系将在第 5 章加以讨论。

幂函数型速率方程则是直接由质量作用定律出发的。对于不可逆反应： $\nu_A A + \nu_B B \longrightarrow \nu_P P + \nu_S S$ ，其动力学方程一般都可用下式表达：