

“十一五”国家重点图书
化学工程与技术丛书

高等反应工程教程

程振民 朱开宏 袁渭康 编著

A Senior Course of
Chemical Reaction Engineering
on the Graduate Level



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

“十一五”国家重点图书
化学工程与技术丛书

高等反应工程教程

A Senior Course of
Chemical Reaction Engineering
on the Graduate Level

图书在版编目(CIP)数据

高等反应工程教程/程振民,朱开宏,袁渭康编著.
—上海:华东理工大学出版社,2010.9
(化学工程与技术丛书)
ISBN 978-7-5628-2880-8

I. ①高... II. ①程... ②朱... ③袁... III. ①化学反
应工程-教材 IV. ①TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 158386 号

“十一五”国家重点图书

化学工程与技术丛书

高等反应工程教程

编 著/程振民 朱开宏 袁渭康

责任编辑/马夫娇

责任校对/李 晔

封面设计/陆丽君

出版发行/华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) 64251137(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷/上海展强印刷有限公司

开 本/787 mm×1092 mm 1/16

印 张/15.75

字 数/483 千字

版 次/2010 年 9 月第 1 版

印 次/2010 年 9 月第 1 次

印 数/1—3 000 册

书 号/ISBN 978-7-5628-2880-8/TQ·154

定 价/39.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

本 丛 书 由
中国工程院院士袁渭康、
中国科学院院士袁权
任主编

序

华东理工大学出版社经过长期调查研究后,决定组织编写并出版一套“化学工程与技术”学科的相关教学用丛书,多位在各自领域学有所长并对研究生培养工作有丰富经验的学者参加编写。

对于华东理工大学出版社的决定,我非常赞同。我本人是研究生毕业,从20世纪70年代末起,一直在指导研究生,包括授课及指导论文,我的主要工作都与研究生培养有关。加上报纸杂志的报道中多认为我国在研究生培养方面尚显不足,我也经常在思考如何提高研究生培养质量的问题。对此常感到有些话想说,只是没有适当的场合去说而已。因此当出版社的编辑们要我为丛书作序时,我便欣然从命,以便借此说上几句。

1. 关于教学用书(简称教材)

教材对研究生教学是重要的,好的教材显然十分有利于学生学习和掌握相关的专业知识,此外还可以作为学生在学完课程后的案头参考书。

也有一些非常优秀的教授在教学过程中不规定使用固定教材,他们在课堂上主要讲授思想和方法,或即使使用教材,讲课时也完全不局限于教材内容,然后要求学生在课后通过自学、做习题、讨论、找材料、做笔记等多种形式掌握知识。这种教学方式对于一部分学习主动、基础较好的学生,可能十分有利,但也许会使另一些学生感到困难,甚至抱怨连连。关键是看这些学生是否有克服困难,通过努力争取学习主动的决心。

2. 关于例题和习题

例题的重要性丝毫不逊于理论知识。正确的方法应是有目的地讲解例题:一个例题解决一类问题,引导多方面的思路,并培养学生举一反三的能力。

我要特别强调的是习题的作用,使学生巩固、掌握知识和运用学到的方法只是起码的要求,习题的功能应被看作是对学生潜在创造力的培养,以及在面对困难时应有的心理准备。这里说的当然不是指我们常见的这些只需稍稍复习就可以依样画瓢式的习题,而是指学生初看不知如何下手的那一类。当学生要做这类习题时他们不得不去认真复习和思考,相互讨论,查找文献,才能解答。他们会认为这些习题很“难”,但也就是这种“难”,可以培养学生的能力。

我们不是经常在说要培养学生的创新能力么?显然,单靠说是不够的。创新应成为一种习惯,它只可能日积月累,潜移默化地养成。做“难”题确实要克服不少困难,但这正好是一种对今后工作中创新能力的磨炼,也必会形成一种能解决困难问题的心理准备。这是一个师生需要共同认识的问题。对教师,有“敢”或“不敢”布置“难”题的问题;对学生,有对“难”题迎难而上还是尽量规避的不同态度。学生遇到“难”题而又千方百计地去解答,这实际上是为将来在工作中解决“难”题做准备。

3. 关于方法论教学

教师在教学过程中应突出重点、启发式、重概念,等等,大家都已熟知。但如何具体把握教学中涉及的有限知识,上升到方法论的高度,无疑是十分重要的。

方法论者,简而言之,就是在面对一个具体问题时把所具备的知识实施并应用的理念、思想和方法。教材的性质决定了它能给予你的可能是学科的一般原理,但如何根据你所要解决的问题的具体要求,恰如其分地用好你已具备的知识,尚有相当距离。例如,我们能列举对一个过程产生影响的诸多因素,但对某一特定条件,这些因素中可能只有少数是主导的,其余的可能分别在另一些条件下起主导作用。举例来说,一个多相反应系统,如是反应速率很低的慢反应,那时相际传质可并不重要,研究工作可不必拘泥于此;反之,对于快速反应,传质可能成为控制因素,反应本身退居

次要。你首先应弄清对象特点,根据你的知识,作出正确判别。这样的工作方法愈早养成愈好,而课程学习正是培养这种能力的良好机会。

4. 关于知识的交融

人们解决一个问题,常会说“用化学的知识”,或是“用物理的知识”,等等。我认为对一位训练有素的专家而言,他可能在解决问题的时候已说不清使用的是哪方面的知识,因为各种知识在他的头脑中已融为一体,不分彼此了。如果在学习某一课程时能广泛联系和思考已学过的课程和已掌握的知识,对于掌握知识和灵活地运用知识必有好处。如果不说得太远,那么在“化学工程与技术”这一学科领域内的各个分支,应尽可能去做到这种知识的交融。下面我举几方面的例子:

(1) 一个传热过程,热量从热流体经过器壁传热向冷流体。如一侧的传热系数很大,另一侧的很小,在不考虑器壁热阻时要提高总传热系数,必须提高传热系数小一侧流体的传热系数,而进一步提高传热系数大一侧流体的传热系数,效果必不明显。这一例子对于学过“化工原理”的学生几乎是尽人皆知的。

(2) 设计一个由10个部件组成的产品。如在正常使用条件下其中9个部件的使用寿命为2年,一个部件为1年,则在一年后整个产品就不能使用。解决的办法应是,或把这9个2年部件降级为1年部件,或把这个1年部件用更好的工艺和材料制成2年部件,使整个产品的各部件几乎在同时报废。这一机械设计原则已成为一个设计常识。

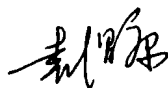
(3) 一个连续生产流程经过一定时间运行后需要停工“检修”,进行设备清理及更换一些零部件,等等,再开始下一周期运行。在一个生产周期内,所有的生产环节必然遵循这一运行周期进行规划,催化剂也应在检修期间更换。在生产过程中催化剂会逐步失活,为弥补活性下降,通常的方法是提高反应器操作温度。然而,温度提高更促进了催化剂失活。如在运行周期内由于催化剂失活而温度提高过快,则活性损失过多,可使正常操作难以进行;如在运行周期内温度提高缓慢,在检修时催化剂虽尚有余力,但也不得不更换,这也是另一种浪费。最好的策略是规划好温度提高的序列,使催化剂能力在运行中充分发挥效能,在检修时达到催化剂的经济使用的极限。这实际上是系统学的基本议题。

上述三者涉及对象虽不同,但都说明了一个观点:系统的观点。这一观点显然在任何场合都是适用的,尽管对象可能会有千差万别。

知识的交融需要教师的引导和学生的主动参与。应提倡对所学的各种知识和方法的细嚼慢咽,反复体会,提倡广泛联想,认真论证。现代科学,无处不体现交叉和联想。在学习中千万不应把所学课程孤立起来,在研究生学习阶段注意这一点,必能终身受益。

研究生课程可能是多数学生一生中最后的系统课程学习(博士生的课程往往很少)。学到一些专业知识,通过了考试,得到几个学分,这只是最起码的教学要求。谁都知道,多数学生的目标远非仅此而已。研究生课程的重要性绝不亚于完成论文,应十分珍惜这段时间的学习。利用课程学习更好地掌握知识,需要师生的共同努力。为此,我谨利用为本书写序的机会,奉上这几句可有可无的话,仅供使用本书的师生们参考,也希望本丛书能为同学们在掌握知识、掌握方法方面有所贡献。

中国工程院院士



前 言

《化学反应工程》最初是华东理工大学化工学院为化工类研究生开设的专业必修课,从2006年起确定为专业平台课并定名为《高等反应工程》,是化学工程与技术一级学科所有研究生必须修读的课程。本课程的宗旨是为在研究生阶段进行深造的学生培养从事学术研究和解决实际问题的能力打下基础。由于本科阶段反应工程教学侧重于均相反应体系和理想反应器,与真实过程相差较大,因此研究生阶段将注重在知识的深度和广度方面加以拓展,并建立较为完整的理论体系。

为保证研究生教学质量,有一本合适的教材是非常必要的。自2003年起,我校采用教育部研究生工作办公室推荐的《化学反应工程分析》作为化学工程专业研究生教学用书(朱开宏、袁渭康编著,2002年12月,高等教育出版社)。该书具有理论性强、知识结构完整的特点,非常适合于研究生水平的教学。随着对研究生教学理念的不断深化理解和对教学中遇到的实际问题的思考,决定对原教材进行较大幅度的修改,并将新教材取名为《高等反应工程教程》。现将修改要点说明如下。

(1)增加了源头性介绍,使知识结构更趋完整。原教材对内外扩散、反应器的介绍都是直接从数学模型开始的,没有对其来源和背景加以介绍,这必然不利于满足读者追根寻源的好奇心和获得感性理解,也不利于培养其兴趣和创造力,创造力往往是由感性认识引起的。为此,新版教材不仅增加了传递过程和流体力学方面的介绍,而且个别章节直接引用了原文。例如,在1.3节反应动力学及其数学描述中,增加了催化发展简史,说明了表面催化反应概念的形成;在固定床反应器一章,直接引用了1931年Colburn的固定床与空管传热数据比较,使读者对固定床的传热能力有了最为直接的认识;在气液反应和反应器一章,直接引用了1924年Lewis关于双膜理论的描述;在流化床反应器一章,分别引用了Levenspiel对两相模型和Smith对三相模型的评述。这相对于平铺直叙更容易引起学生兴趣,从而了解一段历史,树立牢固概念。

(2)有限目标性。作为一本反应工程教材,它的主题应当是明确的,一切拓展都是为这一主题服务的。因此,教材修订中删除了固定床数学模型的数值解法,这是因为近年来MATLAB已成为求解常微分和偏微分方程的工具,而且大多数学生已经熟练运用。但保留了正交配置法,这是因为它不仅是一种构思巧妙的数学方法,还在于它是由化工工作者提出的,带有历史的烙印,而且反应工程的许多结论,如一维模型传热参数与二维模型传热参数的转换关系,就是从正交配置法得出的。在关于反应器的各章介绍中,都增加了流体力学部分,但内容仅限于帮助读者了解反应器数学模型建立的基础,不过分延伸,以免淡化主题。

(3)对全书布局重新调整。考虑到有关章节内容在反应工程学科中所具有的重要性和地位,新编教材将原来分别作为一节内容叙述的内扩散和外扩散,修改并扩充为独立一章。同样,将原来分别作为一节内容叙述的固定床和流化床也分别作为一章介绍。此外,对原来比较薄弱的三相反应器也进行了充实。

本书编写过程中所涉及外文文献资料的整理得到了本课题组全体研究生的大力协助。书稿资料的编辑录入由吴思操、王世栋、王振元、谭靖琳、徐鹏、颜星星、孔祥明、蒋亦文、黄子宾等同学帮助完成。此外,吴思操、黄子宾等同学还帮助完成了部分图表。在此,向他们表示诚挚的感谢。

由于作者水平所限和写作过程中的疏漏,书中不足之处在所难免,恳请各位读者指正。

编 者
2010.5

符 号 表

下面汇集了本书使用的常用符号,某些专门的符号在使用时定义。

A_R	反应器的传热面积	m^2
a	组分浓度	
	组分分率	
	催化剂活性	
	催化剂颗粒的比表面积或单位液相体积的气液界面积	m^{-1}
Bi_m	传质 Biot 数, $\frac{k_g L_P}{D_e}$	
Bi_h	传热 Biot 数, $\frac{h L_P}{\lambda}$	
c_A, c_B, c_i	组分 A、B、 i 的物质的量浓度	mol/m^3
c	浓度向量	mol/m^3
c_p	比定压热容	$J/(kg \cdot K)$
Da_I	第一 Damköhler 数, 定义见第 2 章	
Da_{II}	第二 Damköhler 数, 定义见第 4 章	
D_A, D_B	组分 A、B 的分子扩散系数	m^2/s
D_e	催化剂颗粒内的有效扩散系数	m^2/s
D_{ea}, D_{er}	固定床反应器的轴向有效扩散系数和径向有效扩散系数	m^2/s
d_p	颗粒直径	m
D_t	反应器内径	m
E	活化能	J/mol
	气液反应中的液相增强因子	
$E(t)$	停留时间分布密度函数	s^{-1}
F	单位横截面积的质量流率	$kg/(m^2 \cdot s)$
$F(t)$	停留时间分布函数	
f	组分逸度	
	量纲为一浓度(对比浓度)	
G_m	摩尔吉布斯自由能	J/mol

H	高度	m
	亨利常数	$\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/\text{mol}$
ΔH	反应热	J/mol
Ha	八田数, 定义见第 8 章	
h	气膜传热系数	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
J_A	气相组分 A 通过液膜的传质通量	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
j_D	传质 j 因子	
j_H	传热 j 因子	
K	化学平衡常数	
K	反应速率常数矩阵, 一级反应	s^{-1}
K_A, K_B	双曲线型动力学模型中组分 A、B 的吸附平衡常数	
K_{bc}	鼓泡流化床中气泡相和气泡云相之间的交换系数	s^{-1}
K_{cc}	鼓泡流化床中气泡云相和乳化相之间的交换系数	s^{-1}
k	反应速率常数, 一级反应	s^{-1}
k_0	Arrhenius 方程中的频率因子, 一级反应	s^{-1}
k_g	从气相到固体颗粒外表面或气液界面的传质系数	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$
k_l	液相传质系数	m/s
k_{l0}	液相物理传质系数	m/s
L	Lewis 数, $\frac{\lambda}{c_p \rho D}$	
L_p	颗粒特征尺寸	m
m_c	催化剂质量	kg
m_R	反应物料质量	kg
\bar{M}_r	平均分子量	g/mol
N	传热数, 定义见第 2 章	
	固定床反应器参数灵敏性判别准数, 定义见第 6 章	
N_A, N_B	组分 A、B 反应的物质的量	mol
Pe	Péclet 数, $\frac{uL}{D_{ca}}$	
Pr	Prandtl 数, $\frac{c_p \mu}{\lambda}$	
p	压力	Pa
\mathcal{P}	床层表观压力	Pa

p_A, p_B	组分 A、B 的分压	Pa
p_t	系统总压	Pa
Q	传热速率	W/m ²
Q_g	反应器放热速率	W
Q_r	反应器移热速率	W
q_n	摩尔流量	mol/s
q_v	体积流量	m ³ /s
R	摩尔气体常数	
	循环比	
Re	Reynolds 数, $\frac{u\rho d}{\mu}$	
r	径向半径	m
r_A	组分 A 的反应速率	mol/(m ³ ·s)
S	固定床反应器参数灵敏性判别准数, $\beta\epsilon$, 定义见第 6 章	
Sc	Schmidt 数, $\frac{\mu}{\rho D}$	
Se	反应选择性	
S_{wh}	重时空速	kg/(kg·h)
T	热力学温度	K
ΔT_{ad}	绝热温升	K
t	时间	s
t_r	特征反应时间	s
t^*	固体颗粒完全转化所需时间	s
U	总传热系数	W/(m ² ·K)
u	线速度	m/s
V_R	反应器体积	m ³
x_A	组分 A 的转化率	
Y_P	产物 P 的产率	
y_A	组分 A 的摩尔分数	
z	轴向坐标	m
希腊字母		
α	液相总体积和液膜体积之比 鼓泡流化床中气泡尾迹体积与气泡体积之比	m ³ /m ³

β	化合物中某元素的原子数 量纲为一绝热温升	
β_{ex}	量纲为一最大外部温升, $\frac{(-\Delta H)c_{Ab}}{\rho c_p T_b} \left(\frac{\lambda}{c_p \rho D} \right)^{-\frac{2}{3}}$	
β_{ex}	量纲为一外部温升, $\beta_{ex} \eta_e Da$	
β_{in}	发热函数, $\frac{D_e(-\Delta H)c_{As}}{\lambda T_s}$	
β_i	量纲为一内部温升, $\beta_{in}(1 - \eta_e Da)$	
β_{in}	量纲为一最大内部温升, $\frac{D_e(-\Delta H)c_{Ab}}{\lambda T_b}$	
γ_b	传质 Biot 数和传热 Biot 数之比	
δ	液膜厚度 流化床中气泡体积和床层体积之比	m
ϵ	量纲为一活化能, $\frac{E}{RT_0}$ 迭代计算的收敛精度 空隙率	
ϵ_l	持液量	m ³ /m ³
ζ	量纲为一反应时间	
η	气固相催化反应中的催化剂效率因子 气液相反应中的液相效率因子	
η_e	催化剂外部效率因子	
η_i	催化剂内部效率因子	
θ	量纲为一温度 对比停留时间	
λ	导热系数	W/(m·K)
λ_{ea}	固定床反应器轴向有效导热系数	W/(m·K)
λ_{er}	固定床反应器径向有效导热系数	W/(m·K)
μ	化学势 动力黏度	kg/(m·s)
ξ	反应进度 对比长度, z/L	
ρ	密度 对比径向距离, $\frac{r}{R_0}$	kg/m ³

ρ_m	摩尔密度	mol/m ³
ν	化学计量系数	
σ^2	方差	
τ	反应器平均停留时间	
Φ	修正 Thiele 模数, 对一级反应, $L_p \sqrt{\frac{k}{D_c}}$	
ϕ	Thiele 模数, 对一级反应, $R_0 \sqrt{\frac{k}{D_c}}$	

下标

A、B	组分 A、B
a	轴向
B	床层
b	主体, 流化床中气泡云相
c	固体未反应核, 流化床中气泡云相
e	化学平衡, 外部, 流化床中乳化相
g	气体
i	界面, 内部
i	组分编号
j	反应编号, 组分编号
l	液相
mf	临界流化状态
obs	表观
r	径向
s	定态, 固体表面
t	极限流化状态
0	初始或进口状态

上标

\ominus	标准态符号
k	迭代次数

目 录

第 1 章 复杂化学反应体系的定量表征	1
1.1 反应体系的化学计量学分析	1
1.1.1 化学计量方程	2
1.1.2 独立反应和独立反应数	2
1.2 反应体系的化学平衡分析	6
1.2.1 化学平衡分析的意义	7
1.2.2 单一反应体系的化学平衡分析	7
1.2.3 复杂反应体系的化学平衡计算	11
1.3 反应动力学及其数学描述	14
1.3.1 表面催化反应概念的形成	14
1.3.2 表面催化反应动力学方程	16
1.3.3 两类反应动力学方程的评价	18
1.4 反应动力学的实验研究方法	19
1.4.1 反应动力学实验研究的决策	20
1.4.2 反应动力学实验研究结果的表达方式	21
1.4.3 实验反应器	22
1.4.4 实验的规划和设计	25
1.4.5 实验数据处理	26
1.4.6 序贯实验设计	31
参考文献	32
习题	33
第 2 章 理想均相反应器分析	35
2.1 理想间歇反应器	35
2.1.1 间歇反应器的物料衡算和能量衡算方程	35
2.1.2 末期动力学和配料比的影响	38
2.1.3 间歇反应器的最优反应时间	41
2.2 理想连续流动反应器	43
2.2.1 活塞流反应器	43
2.2.2 全混流反应器	49
2.3 全混流反应器的热稳定性	52
2.3.1 热稳定性的基本概念	52
2.3.2 全混流反应器热稳定性的定态分析	53
2.3.3 全混流反应器热稳定性的动态分析	56
2.3.4 全混流反应器的开车	63
参考文献	64
习题	64

第3章 化学反应器中的混合现象	68
3.1 宏观混合与微观混合	68
3.2 返混及其对反应的影响	69
3.2.1 理想流动反应器的比较	70
3.2.2 理想反应器的组合和操作方式的选择	72
3.3 非理想连续流动反应器	76
3.3.1 轴向扩散模型	76
3.3.2 轴向扩散系数的实验测量	78
3.3.3 多级全混釜串联模型	79
3.4 物系聚集状态对化学反应的影响	80
3.4.1 反应物系的混合状态	80
3.4.2 聚集状态对简单反应转化率的影响	82
3.4.3 聚集状态对串联反应选择性的影响	85
3.5 化学反应器的预混合问题	86
3.5.1 预混合对反应结果的影响	86
3.5.2 反应过程开发中混合方式的选择	86
3.6 混合对聚合反应器选型的影响	88
3.6.1 聚合反应的特点	88
3.6.2 返混对聚合物分子量分布的影响	89
3.6.3 微观混合对聚合物分子量分布的影响	90
参考文献	93
习题	93
第4章 外部传递过程对非均相催化反应的影响	96
4.1 非均相催化反应动力学的表达方式	96
4.2 外部传递过程的模型化	97
4.3 外部传递对反应结果的影响表征	98
4.3.1 等温外部效率因子	98
4.3.2 非等温外部效率因子	103
4.3.3 外部传递对复杂反应选择性的影响	105
4.3.4 外部传递引起的催化剂颗粒的多重定态	109
参考文献	110
习题	110
第5章 内部传递对气固相催化反应过程的影响	112
5.1 流体在多孔介质内的有效扩散系数	112
5.1.1 圆柱孔内的扩散系数	112
5.1.2 多孔催化剂中的气体有效扩散系数	115
5.2 内部传递对气固相催化反应过程的影响	116
5.2.1 等温条件下的内部效率因子	116
5.2.2 非等温条件下的内部效率因子	122
5.2.3 内部传递对复杂反应选择性的影响	125
5.2.4 催化剂的工程设计	127

5.3 外部传递和内部传递的综合影响	129
5.3.1 等温条件下的总效率因子	130
5.3.2 非等温条件下的总效率因子	131
5.3.3 反应相内外的温度梯度分布	132
5.4 流固相非催化反应过程	134
5.4.1 基本特征	135
5.4.2 一般模型	136
5.4.3 缩核模型	139
参考文献	145
习题	145
第6章 固定床反应器	148
6.1 固定床中的传递过程	148
6.1.1 床层空隙率分布与径向速度分布	148
6.1.2 固定床的压降	149
6.1.3 固定床反应器中的质量传递过程	150
6.1.4 固定床反应器中的热量传递过程	151
6.2 固定床反应器的数学模型	153
6.2.1 拟均相基本模型(A-I)	154
6.2.2 拟均相轴向分散模型(A-II)	155
6.2.3 拟均相二维模型(A-III)	155
6.2.4 考虑颗粒界面梯度的活塞流非均相模型(B-I)	157
6.2.5 考虑颗粒界面梯度和颗粒内梯度的活塞流非均相模型(B-II)	157
6.2.6 非均相二维模型(B-III)	158
6.3 拟均相一维模型的求解	159
6.3.1 常微分方程模型的求解	159
6.3.2 常微分方程初值问题	159
6.3.3 常微分方程两点边值问题	160
6.4 固定床反应器的热特性	163
6.4.1 绝热固定床反应器的多重定态和热稳定性	163
6.4.2 列管式固定床反应器的热稳定性	165
6.4.3 固定床反应器的整体稳定性	168
6.4.4 列管式固定床反应器的参数敏感性	168
6.4.5 自热式固定床反应器	169
参考文献	172
习题	173
第7章 流化床反应器	175
7.1 气固流态化现象	175
7.1.1 最小流化速度	176
7.1.2 颗粒的流化特性	178
7.2 流化床中的气泡模型	179
7.2.1 单气泡结构模型	179

7.2.2 气泡聚并与气泡群上升速度模型	182
7.3 流化床反应器的模型化	183
7.3.1 两相模型	183
7.3.2 三相模型	184
参考文献	191
习题	191
第8章 气液反应和反应器	193
8.1 气液吸收过程的物理模型	193
8.1.1 双膜理论的提出	193
8.1.2 双膜理论的数学描述	193
8.2 液膜内的气液反应过程模型	195
8.2.1 气液反应过程的基本方程	195
8.2.2 拟一级不可逆反应及反应增强因子	197
8.2.3 不可逆飞速反应	199
8.2.4 二级不可逆反应	201
8.3 气液相反应器的分类和选型	204
8.3.1 气液相反应器的分类	204
8.3.2 气液反应器的选型	206
8.4 气液相反应器的设计计算	208
8.4.1 填料塔的设计计算	208
8.4.2 鼓泡塔的设计计算	209
参考文献	214
习题	215
第9章 气液固三相反应器	217
9.1 气液固三相反应器的分类和选型	217
9.1.1 涓流床反应器	218
9.1.2 淤浆反应器	219
9.1.3 三相反应器的选型	219
9.2 气液固三相反应动力学	220
9.3 淤浆反应器模型化	221
9.4 涓流床反应器的模型化	225
9.5 涓流床反应器的设计与放大	227
9.5.1 液固接触效率	228
9.5.2 床层持液量	228
9.5.3 轴向扩散对床层高度的影响	229
参考文献	230
习题	230

第1章 复杂化学反应体系的定量表征

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,也需对其进行考察。

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。

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。

1.1 反应体系的化学计量学分析

在化学反应过程中,反应物系中各组份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汽化,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 CO_2 摩尔分数为零)~60.9%(CO摩尔分数为零)。而甲醇合成反应的化学计量学分析则要求合成气中 H_2 与 CO 和 CO_2 摩尔分数之比应满足

$$\frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} + 1.5x_{\text{CO}_2}} = 2 \sim 2.05$$

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,汽化所得的合成气中 CO 、 CO_2 必定是过量的。因此,在这一生产过程中,必须设置脱碳(CO_2)工序。