



普通高等教育“十二五”规划教材

化学反应工程

(第二版)

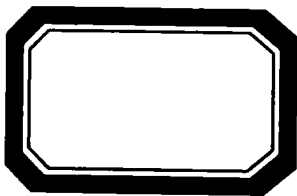


主 编 靳海波
副主编 罗国华 李金莲
王东光 刘峙嵘

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普:



三”规划教材

化学反应工程

(第二版)

主 编 靳海波

副主编 罗国华 李金莲 王东光 刘峙嵘

中国石化出版社

内 容 提 要

本书是化学反应工程的基础教材,主要内容包括了均相反应动力学、理想反应器、非理想流动、催化剂与非均相反应动力学、固定床反应器、气液反应过程与反应器以及流态化反应过程与反应器等。为了能够更加接近化工生产实际过程,本书除了从教学需要出发安排若干基础训练的例题外,在部分章节中还有意安排了一些从设计实例中取材的大型例题,以期使学生通过这些例题的讲解,了解工程设计的特点,掌握解决问题所常用的方法,学以致用。

本书可作为高等院校石油化工、化工与制药类专业教材,也可供化工领域中从事科研、设计和生产的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程 / 靳海波主编. —2 版. —北京:
中国石化出版社, 2012. 3
ISBN 978 - 7 - 5114 - 1422 - 9

I. ①化… II. ①靳… III. ①化学反应工程 - 高等
学校 - 教材 IV. ①TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 030816 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 14.5 印张 355 千字

2012 年 3 月第 2 版 2012 年 3 月第 1 次印刷

定价:36.00 元

前 言

化学反应工程是化学工程与技术学科的重要分支学科，也是化工生产中关键的工业反应过程的技术基础。化学反应工程以工业反应过程为主要研究对象，涉及反应过程工程动力学，反应器的设计和操作，新型反应器，以及反应器的优化和控制等一系列重要课题。反应过程的优化和强化对传统的化工生产节能降耗意义重大，多年来受到国内外学术界和工业界的普遍重视。

化学反应工程采用应用理论推演、结合工程实践的研究方法，给出可用于工程设计及放大的宏观规律与数学模型，是研究化学工业及过程工业中普遍存在的物理-化学现象的工程性基础科学。因此，化学反应工程课程一直努力贯彻“理论基础”与“工程实践”两方面并举，两手都硬的教学思路。

本书是1993年佟泽民教授主编《化学反应工程》的修订版，前一版已经被国内许多高校用于本科教学。全书在介绍学科理论基础时重在阐明基本概念，并对数学推导过程删繁就简，对重要的结论则注意突出其物理意义和工程特点。为了能够更为接近工程实际，在部分章节中还安排若干从设计实例中取材的大型例题，通过对这些例题的研究，让学生了解工程设计特点和掌握工程中解决问题所常用的方法。

全书共分八章：第一章绪论，第二章均相反应动力学，第三章理想流动反应器中的均相反应过程，第四章非理想流动，第五章固体催化剂与非均相反应动力学，第六章固定床催化反应器，以及新增加两章内容，即第七章气液反应过程与反应器和第八章流态化反应过程与反应器。在内容上更充实，系统性更强。

本书由靳海波主编，由罗国华(第三章)、李金莲(第二、四章)、王东光(第七、八章)、刘峙嵘和周利民(第五章)、靳海波(第一、六章)等编著。靳海波负责全书的审校、整理工作。佟泽民教授审阅了本书的全文，并提出了宝贵的意见，在此深表谢意。

由于我们水平有限，难免有错误和不足之处，敬请广大读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 化学反应工程学的发展过程与研究内容	(1)
1.1.1 化学反应工程学的发展	(1)
1.1.2 化学反应工程学的研究内容	(1)
1.2 化学反应工程学的体系与研究方法	(2)
1.2.1 化学反应工程学的体系	(3)
1.2.2 化学反应工程学的研究方法	(3)
1.2.3 反应技术的开发过程	(5)
1.2.4 反应过程的放大程度和开发周期	(5)
1.3 反应装置与反应方法概述	(6)
1.3.1 反应器的分类	(6)
1.3.2 反应器的设计	(8)
第二章 均相反应动力学	(10)
2.1 化学反应计量学	(10)
2.1.1 化学反应计量式	(10)
2.1.2 反应程度	(12)
2.1.3 化学反应的转化率、收率和选择性	(12)
2.2 化学反应速率	(16)
2.2.1 反应物系组成的表示方法	(16)
2.2.2 化学反应速率的表示方法	(18)
2.3 反应速率方程	(19)
2.3.1 均相单一反应的速率方程	(19)
2.3.2 反应速率常数 k	(22)
2.3.3 温度对不同类型单一反应速率的影响	(25)
2.3.4 测定化学反应动力学数据的方法	(27)
2.4 复合反应	(28)
2.4.1 平行反应	(28)
2.4.2 连串反应	(31)
2.4.3 复合反应的收率与选择性	(32)
2.5 非恒容反应系统	(33)
2.5.1 影响反应系统体积的因素	(33)
2.5.2 非恒容系统中组分浓度的表示	(34)
2.5.3 非恒容系统的动力学表达式	(35)
习题	(36)

第三章 理想流动反应器中的均相反应过程	(38)
3.1 概 述	(38)
3.1.1 反应器设计的任务	(38)
3.1.2 反应器设计的模型化方法	(39)
3.1.3 工业反应器的放大	(39)
3.2 反应器的分类与流动状态的理想化	(40)
3.2.1 反应器的基本类型	(40)
3.2.2 理想流动反应器	(41)
3.2.3 流动反应器的空时、空速	(42)
3.3 简单反应器	(43)
3.3.1 间歇反应器	(43)
3.3.2 平推流反应器	(45)
3.3.3 全混流反应器	(47)
3.4 反应器的组合操作	(50)
3.4.1 平推流反应器的串、并联	(50)
3.4.2 全混釜的串、并联	(52)
3.4.3 不同型式反应器的组合	(56)
3.4.4 循环反应器	(57)
3.5 选择反应器型式与操作方法的一般规则	(59)
3.5.1 生产能力的比较	(60)
3.5.2 反应选择性的比较	(62)
3.6 非等温过程反应器的计算	(68)
3.6.1 间歇反应器	(68)
3.6.2 平推流反应器	(69)
3.6.3 全混流反应器	(74)
3.7 全混釜中进行化学反应时的热稳定性	(75)
3.7.1 稳定操作的两个必要条件	(75)
3.7.2 操作条件对稳定性的影响	(76)
习题	(78)
第四章 停留时间分布及反应器流动模型	(81)
4.1 反应器中物料的停留时间分布	(81)
4.1.1 非理想流动的起因	(81)
4.1.2 流体的停留时间分布及其描述	(82)
4.1.3 停留时间分布的实验测定	(83)
4.1.4 平均停留时间与散度	(86)
4.2 理想反应器的停留时间分布	(88)
4.2.1 平推流模型	(88)
4.2.2 全混流模型	(89)
4.3 非理想流动模型	(90)
4.3.1 多级混合模型	(90)
4.3.2 扩散模型	(94)

4.4 非理想流动与反应器设计	(96)
4.4.1 病态流动的判断与改进设计的方向	(97)
4.4.2 非理想流动反应器中转化率的计算	(98)
习题	(100)
第五章 固体催化剂与非均相反应动力学	(102)
5.1 催化剂的特点	(102)
5.2 多相催化与吸附	(103)
5.2.1 多相催化作用	(103)
5.2.2 吸附与脱附	(104)
5.3 催化剂的物理性质	(108)
5.3.1 比表面积	(108)
5.3.2 孔体积和孔径分布	(110)
5.4 催化剂的主要性能及其测定	(112)
5.5 气-固非均相催化过程与控制步骤	(114)
5.6 流体与催化剂颗粒外表面间的传质与传热	(114)
5.6.1 传递系数	(115)
5.6.2 流体与颗粒外表面间的浓度差和温度差	(116)
5.7 气-固相催化反应动力学	(118)
5.7.1 气-固相催化反应速率	(118)
5.7.2 双曲线型反应速率式(L-H-H-W型)	(119)
5.7.3 幂数型反应速率式及其他的经验方法	(123)
5.8 多孔催化剂内的传质——内扩散	(126)
5.8.1 催化剂的内扩散	(126)
5.8.2 等温有效系数	(128)
5.9 非均相反应动力学的研究方法	(135)
5.9.1 本征动力学的研究	(136)
5.9.2 宏观动力学实验	(140)
5.10 催化剂的失活	(140)
习题	(142)
第六章 气固相固定床反应器	(145)
6.1 概述	(145)
6.2 固定床反应器类型	(145)
6.2.1 绝热式反应器	(145)
6.2.2 换热式反应器	(146)
6.3 固定床反应器内的流体流动	(147)
6.3.1 催化剂颗粒直径和形状系数	(147)
6.3.2 床层空隙率	(148)
6.3.3 流体在固定床中的流动特性	(149)

6.3.4	流体流过固定床层的压力降	(150)
6.4	固定床反应器内的传热	(151)
6.4.1	催化剂颗粒与流体间的传热	(152)
6.4.2	固体催化剂床层中的热传递	(153)
6.5	气固相固定床反应器内的传质	(155)
6.5.1	气-固相催化反应的历程	(155)
6.5.2	流体与催化剂颗粒外表面间的传质	(155)
6.5.3	催化剂颗粒内部的传质	(157)
6.5.4	床层内的混合扩散	(160)
6.6	总反应速度方程式	(161)
6.7	固定床反应器设计	(163)
6.7.1	经验法	(163)
6.7.2	数学模型法	(163)
	习题	(178)
第七章	流态化反应过程与反应器	(180)
7.1	概述	(180)
7.2	流态化基础知识	(181)
7.2.1	流态化基本特征和流化质量	(181)
7.2.2	流化颗粒的分类	(182)
7.3	气固密相流化床的结构	(182)
7.4	流化床工艺计算	(183)
7.4.1	床层压降	(183)
7.4.2	临界流化速度与带出速度	(184)
7.5	流化床中的传热	(186)
7.6	鼓泡流态化	(188)
7.6.1	气泡相	(188)
7.6.2	乳化相	(189)
7.6.3	气泡相与乳化相间的传质	(190)
7.6.4	流化床反应器的两相模型	(191)
7.7	湍动流态化	(193)
	习题	(195)
第八章	气液反应过程与反应器	(196)
8.1	概述	(196)
8.1.1	气液反应历程	(196)
8.1.2	气液相间传质	(197)
8.2	气液反应动力学	(198)
8.2.1	气液反应过程基础方程	(198)
8.2.2	极慢反应与慢反应	(199)

8.2.3 中速反应 (200)

8.2.4 快反应和瞬时反应 (201)

8.2.5 气液反应过程的重要参数 (203)

8.3 气液反应器 (205)

8.3.1 气液反应器分类 (205)

8.3.2 鼓泡塔式反应器 (207)

8.3.3 填料塔式反应器 (210)

8.3.4 超重力旋转床反应器 (212)

习题 (213)

符号说明 (215)

参考文献 (220)

第一章 绪 论

化学工业的一个显著特点是在对原料进行大规模加工的过程中，不但使其在物理性质与聚集状态上发生变化，而且化学组成与化学性质也发生变化。可以说，化学反应过程是化学工业区别于其他工业的主要标志之一。

化学反应工程学就是研究与化学反应过程有关的工程问题的一门学科。对化工反应动力学及工业化学反应器设计基本原理的研究是化学工程学独有的内容，也是化学工程教育的重要部分。本章对化学反应工程的发展过程及研究内容、研究方法进行简要介绍，以使读者对本学科的概貌有所了解。

1.1 化学反应工程学的发展过程与研究内容

1.1.1 化学反应工程学的发展

化学工程学在发展初期，主要致力于对动量、热量及质量传递过程中具有共同性的基本操作过程——单元操作的研究。对于生产中所常见的一些化学反应类型，例如氧化、卤化、加氢、酯化等反应，则分别进行独立的研究。20 世纪中期以来，对传递过程的研究有了长足的进展；与此同时，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并取得了丰硕的成果，为化学反应工程学的建立奠定了理论基础。1957 年在欧洲召开的第一次反应工程国际会议上正式确定了学科名称，标志着化学反应工程学已形成了较为完整的学科体系。

随着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，化工技术界在改进反应技术与反应器设计等诸方面取得了进一步的成功。70 年代以来，化学反应工程的研究领域向纵深发展，出现了聚合反应工程、生物化学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 化学反应工程学的研究内容

化学反应工程学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，其中心任务是通过反应过程本身及所用设备的研究开发达到有效地大规模生产化工产品的目的。

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，因而反应过程还受到传递规律的制约。化学动力学是研究物质之间进行化学反应的速率与机理的科学。我们将定量表达化学反应速率与反应物温度、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，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或总速率方程。不同反应体系的本征动力学关系是不同的。到现在为止，还不能准确预测任意化学反应的本征反应速率。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实验数据结合经验数学关系式，以求得预测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，一般称之为化工动力学或工程动力学。

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的考虑是实用性，因而更多地依靠经验关系。对工程动力学的研究是化学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传递有关；传递过程则受到反应器规模、几何形状等因素的影响。研究不同类型反应器中传递过程规律是化学反应工程的另一项重要内容。

化学反应工程学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学的重要研究内容。

图 1-1 给出了化学反应工程学的研究内容以及与化学反应工程学相关的学科。

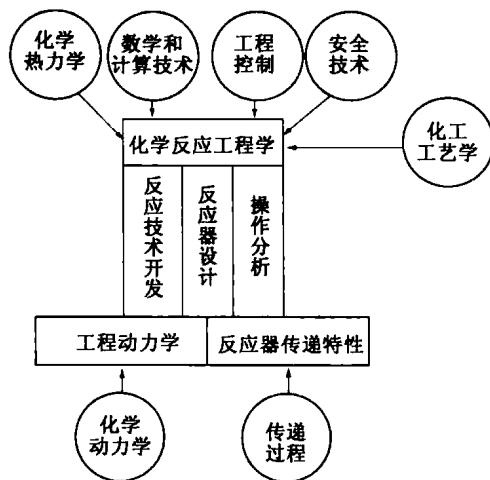


图 1-1 化学反应工程学的研究内容与相关学科

1.2 化学反应工程学的体系与研究方法

1.2.1 化学反应工程学的体系

如前所述,工业反应设备中进行的化学反应过程既受动力学规律支配,又受传递规律制约,因此在化学反应工程的学科体系中,要同时考虑二者的作用并合理地处理其相互关系。

动力学规律是对化学反应过程起支配作用的,由于不同相态的反应过程具有不同的动力学规律,在反应工程学中常以相态作为体系的第一级划分,其实质是按相同动力学规律归于一类进行划分的。例如均相反应的共同规律和特征是无相界面,反应速度只与反应物的温度和浓度有关;在进行反应器设计时可以直接使用本征动力学方程。非均相反应的共同规律和特性是反应在处于不同相态的反应物之间进行,反应速度不仅与反应物的温度和浓度有关,而且还与单位反应体系中相界面的大小和相间扩散速度有关。非均相反应中又有气固相反应、气液相反应、气液固三相反应等不同相态间反应的区别。以石油化工中最常见的气固相催化反应为例,不论在何种条件下进行反应都存在着气体反应物向固体催化剂表面上扩散和在固体表面上吸附并进行反应的过程发生,这类反应具有相同的动力学特征,可以归为一类。在设计非均相反应器时必须使用宏观动力学方程。

在工业反应器中由于设备结构的不同以及流体流动与混合状况的不同,物料在各种反应器中的传递特性往往有很大差异,从而影响化学反应过程的进行。即使具有同一动力学规律的化学反应在不同类型的反应器中进行,也会有不同的反应结果,因此在反应工程中,一般以反应器型式作为体系的第二级划分,其实质是按反应器中物料的传递特性进行分类。例如均相反应在管式反应器和釜式反应器中进行,其流动状况与传热特性都不相同,从而引起反应结果的差异。

1.2.2 化学反应工程学的研究方法

化学工程中传统的研究方法是以相似论和因次论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系统。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。

反应过程的主要放大方法如表 1-1 所示。

表 1-1 反应过程的放大方法

放大方法	内 容	特 点
经验法	依靠对已有的操作经验而建立起来的以认识为主实行放大的方法	比较原始,不够精确,不够经济,但有一定的价值。尤其对于某些目前难于进行理论解析的问题,如高黏度的聚合体系等,往往更需要依靠经验来解决,因此不能轻易否定

放大方法	内 容	特 点
相似模拟法	相似模拟法与倍加法都是相似放大法的一种	相似模拟法被广泛应用于各种物理过程中,但是对于有化学反应的过程,因为要同时保持几何相似、流体力学相似、传热相似和反应相似往往是行不通的。难以解决化学反应的问题,只在某些特殊的情况下才有可能应用
部分解析法	半理论、半经验的方法	对于许多目前还难于全面进行理论解析的过程,通过部分计算、部分经验决定的方法来进行反应技术的开发与放大仍是切合实际的办法
数学模拟放大法	对一切实际对象用数学方程的形式加以描述,再用计算机进行研究、设计和放大	目前比较先进、科学的方法

在建立描述反应过程的物理模型时,对系统全面的考察是十分必要的。然而,物理模型并非越复杂越好,如果将影响过程进行的因素不分重点地全部包括进来,其结果不是难于进行数学求解就是限于目前的实验手段难于测定模型参数;而且,这样的模型对于解决实际问题一般也并不必要。相反,在建立模型时选择一个或几个关键的影响因素加以考虑,忽略次要因素的影响,往往可以使问题大大简化,同时又能满意地反映过程变化的规律。因此,对物理模型进行适当简化是模型化方法能否成功的关键。

建立模型的一般程序可以概括如下:

- ① 确定反应体系。根据所要完成的任务决定使用何种反应设备及其结构、规模;
- ② 考察反应体系中各影响因素在不同条件下的作用,通过对反应系统的分析选取关键影响因素,建立描述系统中各相关因素间关系的简化物理模型;
- ③ 用数学关系式定量表达物理模型中各参数之间的关系,确定数学方程式的初始条件与边界条件;
- ④ 对数学模型进行运算求解,利用计算结果对所研究的系统进行讨论并与实验数据进行比较,以验证模型的适用性及可靠性。

在实际工作中,有时需要反复进行上述四个步骤,对模型多次修改才能得到满意的结果。

除了上述从机理出发的模型以外,也常使用统计模型、等价性模型或经验模型。与机理模型相比,这些模型由于不能反映系统中各参数之间内在的联系,因而只能适用于特定的范围,需要做外推时容易出现显著的误差。

综上所述,目前化学反应工程处理问题的方法是实验研究和理论分析并举。

- ① 依靠经验进行放大,只能知其然而不知其所以然。
- ② 相似放大的方法,则只对物理过程有效,对于同时兼有物理作用和化学作用的反应过程来说,既保持物理相似,又保持化学相似一般是做不到的。
- ③ 半经验、半理论的部分解析法主要是人们的认识还有不足,还不能理想地做出过程的模型,只能搞一些局部的或较粗的模型,并辅之以比较适当的经验成分来解决问题。
- ④ 数学模拟放大的方法是目前认为比较科学的方法,它把生产技术建立在较高的技术水平之上。

1.2.3 反应技术的开发过程

化学反应工程是人们从形形色色的化学反应工艺过程中抽出其共性问题形成的学科内容，而反应技术是指以反应器为中心的直接有关部分的技术情况，它主要包括：①反应器型式的选择；②反应条件的确定和保证这些条件的技术措施；③反应器工艺尺寸及结构的确定；④反应装置的最优化。

一个新过程能否在工业规模上实现，它的开发期限有多长以及所达到的水平如何，就技术方面来说，起决定作用的因素如下：

- ① 是否有足够有效的催化剂(化学问题，也是化学工程问题)？
- ② 放大技术特别是反应过程的放大技术水平如何(主要是化学工程问题)？
- ③ 有无能够满足特殊性能要求的材料？如耐高温、高压、抗腐蚀等(冶金方面的问题)。
- ④ 能否设计和制造相应的高精度或大容量的机器和设备(化工机械制造方面的问题)？
- ⑤ 计量和自动控制的技术水平如何(仪表和自控问题)？

第②项贯穿于从小试直到完成工业生产的整个过程之中，这是一项复杂和细致的任务，尤其是化学反应过程的开发，不得不依靠逐级放大的方法，需耗费相当的人力、物力和时间。

反应技术开发步骤如表 1-2 所示。

表 1-2 反应技术开发步骤

开发步骤	内 容
实验室的试验研究	一般在小型装置中进行，故称小试。有时在实验室内用金属装置做规模稍稍放大一点的试验，称模试
预设计及评价	根据实验室试验的结果可以预期今后工业化的前景，较粗地预设计出全过程的流程和设备，粗算出投资、成本和各项技术指标，然后加以评价
中间厂试验	中间工厂阶段是在建成大厂之前耗费最大的一个阶段，也是过渡到工业化的关键阶段
工业装置的设计及评价	根据中试结果进行工业化装置的设计，并再一次对整个装置作一次技术和经济评价
工业化生产与大型化	从工业化装置中可以最确切地确定出整个系统及个别装置的各种技术性能以及原料和公用工程的各项消耗定额，为设计相同的工厂提供更可靠的资料。另外，根据实际运转过程，进一步比较出与其他同类过程的优劣，作为研究和改进的方向

1.2.4 反应过程的放大程度和开发周期

由于建设中间厂消耗人力、物力和时间，因此减少放大层次、增加放大倍数和开发周期是最终目标。是否需要中间厂？规模多大？放大倍数能达到多少？这些问题与经验和理论水平紧密相关，对于通用的流体输送设备，如泵、压缩机等，因是定型产品，不存在这个问题；对于一般的换热设备，只要物性数据明确，可放大 200 ~300 倍而误差不超过 10%；对于蒸馏、吸收等塔设备，如有正确的平衡数据，也可较容易地放大 100 ~200 倍。只有化学反应装置，由于进行多种物理与化学过程，而且相互影响、错综复杂，理论解析往往比较困

难，甚至实验数据也不易归纳成有规律的形式，于是“放大效应”就特别令人困扰了。随着水平的提高，过程开发的周期也相应地缩短了。据国外报道：甲苯歧化为 6000 倍、丙烯二聚为 17000 倍、提升管催化裂化为 80000 倍等。近半个世纪以来，国际上过程开发的周期已从 8 年以上缩短到 3 年左右。但这样的例子毕竟是少数，一般来说，中间实验仍是很重要的。

1.3 反应装置与反应方法概述

1.3.1 反应器的分类

一般常见反应器的分类如表 1-3 所示。工业反应器分类如下。

1. 按操作状况分类

根据反应物料加入反应器的方式，可将反应器分为间歇反应器、半间歇或半连续反应器和连续反应器。

(1) 间歇反应器：反应物料一次加入，在搅拌的存在下，经过一定时间达到反应要求后，反应产物一次卸出，生产为间歇地分批进行。特征是反应过程中反应体系的各种参数（如浓度、温度等）随着反应时间逐步变化，但不随反应器内空间位置而变化。物料经历的反应时间都相同。

(2) 连续反应器：稳定操作时，反应物和反应产物连续稳定地流入和引出反应器，反应器内的物系参数不随时间发生变化，但可随位置而变。反应物料在反应器内停留时间可能不同。

(3) 半连续反应器/半间歇反应器：一种或几种反应物先一次加入反应器，而另外一种反应物或催化剂则连续注入反应器，这是一种介于连续和间歇之间的操作方式，反应器内物料参数随时间发生变化。

2. 按反应器的形状分类

根据几何形状可归纳为管式、釜式和塔式三类反应器。

管式反应器长（高）径比很大，物料混合作用很小，一般用于连续操作过程。

釜式反应器的高径比较小，一般接近于 1。通常釜内装搅拌器，器内混合比较均匀。此类反应器既可用于连续操作，也可用于间歇操作。

塔式反应器高径比在以上两者之间（一般地讲，高径比还是较大的），采用连续操作方式。

3. 按反应混合物的相态分类

可分为均相反应器和非均相反应器。均相反应器又分为气相和液相反应器，非均相反应器分为气-液、气-固、液-液、液-固、气-液-固等反应器。

生产中的反应器有多种特性，通常是将以上的分类加以综合。工业反应器型式各异，进行的反应更是多种多样，本书主要讨论恒温的均相反应器的特点、设计、优化及选型等问题，对工业中常用的非均相反应器——气固相、气液相等反应器的结构、特征及选择进行简要介绍。

表 1-3 常见工业反应器

反应器类型	图示	适用场合	工业举例
间歇操作搅拌釜——带有搅拌器的槽式反应器		操作弹性大，产品质量均一，用于小批量、多品种的液相反应系统	制药、染料等精细化工生产过程
连续操作搅拌釜——有物料的连接进出		常用于均相、非均相的液相系统	合成橡胶等聚合反应过程
连续操作管式反应器		返混小，所需反应器体积小，传热面大，仅适于连续操作大规模的流体参加的反应过程，停留时间受管长限制	石脑油裂解 管式法高压聚乙烯 管式法环氧乙烷水合制乙二醇
固定床反应器——反应器内填充固体催化剂颗粒或固体反应物，在流体通过时静止不动		返混小，催化剂不易磨损，传热性能差，催化剂不易再生	合成氨生产 乙苯脱氢制苯乙烯，乙醇氧化制醋酸，石油重整等
流化床反应器——固相介质做成较小的颗粒，当流体通过床层时，固相介质形成悬浮状态，如沸腾的流体		用于要求有较好的传热和传质效率的气固相催化反应 返混大，传质、传热好，催化剂有效系数大，但磨损大	石油的催化裂化、丙烯氨氧化等非催化反应过程
鼓泡床反应器——塔式结构的气-液反应器		气相返混小，液相返混大，气相压力降大，温度易于调节。流速有限制，在充满液体的床层中，气体鼓泡通过，气液两相进行反应	乙醛氧化制醋酸 苯的烷基化、乙烯基乙炔合成、二甲苯氧化等

化学反应工程是研究工业规模的化学反应的规律，即伴有物理过程的化学反应。为了研究其共性规律，有必要将化学反应过程加以分类。通常可按化学反应的特性、反应物料的相态和反应进行的条件进行分类。化学反应的特性包括反应的机理、反应的可逆性、反应分子数、反应级数和反应热效应等；反应物料的相态包括均相和非均相反应；而反应进行的条件则包括温度、压力、操作方式及换热方式等。

在化学反应工程领域内，一般按反应物料的相态进行分类，但从工程角度出发，往往也非常注重操作方式，因为它与反应器的型式、操作条件以及设计方法的确定都密切相关。表1-4列出了化学反应过程的基本分类。

表 1-4 化学反应过程的基本分类

分类特征	反 应 过 程
反应特征	简单反应，复杂反应(平行反应、连串反应等)
热力学分类	可逆反应，不可逆反应
相态	均相反应(气、液)，非均相反应(气-液、气-固、液-液、液-固、气-液-固)
时间特征	定态反应，非定态反应
控制步骤	化学反应控制，外部扩散控制，内部扩散控制，吸附或脱附控制

至于流程问题更是工艺与工程密切结合、综合考虑的结果。

1.3.2 反应器的设计

到目前为止，还不能准确预测任意化学反应的本征反应速率，因而有时更多地利用经验数据进行反应器设计。

1. 反应器设计的内容

反应器设计一般包含三项内容：

- ① 反应器选型。工业反应器类型很多，在不同类型的反应器中，能量与物质的传递特性有很大差异，因此需要根据给定反应体系的动力学特性，选择具有适宜传递特性的反应设备。
- ② 反应器结构设计及结构参数的确定。按照生产任务和选定的反应器型式确定反应器的总体布置及单个反应器的内部结构。如确定反应器的个数、组合方式、反应器体积、高径比、搅拌方式及强度、换热方式及换热面积等。
- ③ 反应器工艺参数的确定。正确选择操作条件，使反应系统处于最佳操作状态并达到最大经济效益。

2. 反应器设计的模型方法

由于工业化学反应器本身的复杂性，使反应器的设计有多种方法。

- ① 经验法。通过实验逐级放大的经验方法。
- ② 数学模型法。经验法不但费时费力，而且局限性很大，只能在很窄的工艺条件范围内和相同结构类型的生产装置上进行。随着化学反应工程学的发展以及计算机的普及，数学模型法得到了广泛应用，从而使反应器的设计更加科学化。使用数学模型法进行反应器设计一般有三个步骤：首先简化反应过程，建立反映该过程特性的物理模型；其次对物理模型进行数学描述，并建立数学模型；最后对数学模型求解，分析并选择最佳设计方案。

3. 反应器设计的方程

在反应器设计中，要建立具体模型的相关方程。

- ① 物料衡算方程(浓度或转化率随时间或位置变化的定量关系)。依据质量守恒定律，列出任意一个组分的物料衡算式。单位时间、单位体积内某组分的物料衡算方程如下：
$$\text{进入反应器速率} - \text{排出反应器速率} - \text{反应消耗速率} = \text{反应器内积累速率}$$
- ② 热量衡算方程(温度随时间或位置变化的定量关系)。依据能量守恒定律，列出任意