

高等学校理工科规划教材

反应工程

FANYING GONGCHENG

王 军 张守臣 王立秋/编著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科规划教材

反应工程

王 军 张守臣 王立秋 编著

大连理工大学出版社

© 王军,张守臣,王立秋 2004

图书在版编目(CIP)数据

反应工程 / 王军,张守臣,王立秋编著. —大连:大连理工大学出版社,2004.9
ISBN 7-5611-2715-4

I. 反… II. ①王… ②张… ③王… III. 反应工程—高等学校—教材
IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 039852 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

电话:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84707961

E-mail: dulp@dulp.cn URL: http://www.dulp.cn

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:12.75 字数:297千字

印数:1~2000

2004年9月第1版

2004年9月第1次印刷

责任编辑:吴孝东

责任校对:高继巍

封面设计:宋 蕾

定 价:20.00元

前 言

反应工程是化学工程学的重要分支学科,它以反应动力学和传递原理为基础,研究反应器设计和操作分析中出现的基本问题。就其涵盖的内容和研究目的而言,反应工程又是一门重要的工程技术基础科学,其所阐述的基本概念和研究问题的思维方式在各种过程中得以应用,并且日益广泛地渗透于各种过程强化和过程革新的创新活动中。目前国内外各高等院校化工类专业都以《反应工程》为主要的技术基础课程。

我校反应工程教研室长期为化工学院各专业本科生和研究生开设《反应工程》课程,有着丰富的教学经验。

根据 1998 年国家教育部《面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业培养方案》的精神,本教材在编写指导思想上着眼于培养基础深厚、领域知识宽广、识辩能力强和具有创新思维能力并适应未来发展需要的专业人才。教材的主要内容不但适用于各种化工类人才,而且还适用于环境科学与工程、生命与生物科学与工程的专业人才。

全书在阐述动力学理论的基础上,聚焦于反应与传递的相互促进、相互抑制的交互作用的分析上,从而应用反应动力学和传递理论揭示各种反应体系的过程动力学特征,进而强调以数学模拟法进行反应过程的设计和操作条件分析的思路。另外,本教材既着重阐述基本概念,以培养运用基础理论解决实际问题的能力,又力求反映近年来化学工程领域出现的新概念和新技术,适当增加了生化反应工程的内容。在各章内容阐述

上尽量减少复杂的数学推导,强调应用数学模型对反应过程进行分析,以利于进行启发式教学。

本教材可在较短的学时内使学生对《反应工程》的整体思想有清晰的认识,并且掌握对工业反应器进行设计和操作分析的基本技能。

在本书编写过程中得到了教研室全体同志的关心和支持,由刘长厚教授审阅了教材,并提出了宝贵意见,在此一并表示感谢。

由于作者知识水平的限制,书中错误与不妥之处在所难免,真诚希望广大读者提出宝贵的意见和建议。

编著者

2004年9月

目 录

- 第1章 绪 论 /1
 - 1.1 反应工程学 /1
 - 1.2 反应过程的工业放大问题 /2
 - 1.3 化学反应器的操作方式和结构类型 /4
 - 1.4 化学反应过程的转化率、收率和选择性 /7
 - 1.4.1 反应进度 /7
 - 1.4.2 转化率 /7
 - 1.4.3 收率 /8
 - 1.4.4 选择性 /9
 - 1.5 反应器设计的基本方程 /9
- 第2章 反应动力学基础 /11
 - 2.1 均相化学反应动力学 /11
 - 2.1.1 化学反应速率 /11
 - 2.1.2 化学反应速率方程 /13
 - 2.1.3 反应速率中的温度影响 /16
 - 2.1.4 复合反应 /20
 - 2.1.5 恒容与变容反应 /23
 - 2.2 多相催化反应动力学 /29
 - 2.2.1 多相催化作用 /29
 - 2.2.2 吸附作用 /31
 - 2.2.3 多相催化反应动力学 /36
 - 2.3 动力学方程的建立及其参数的确定 /40
 - 2.3.1 建立动力学方程的主要步骤 /40
 - 2.3.2 动力学参数的确定方法 /41
 - 习 题 /42
- 第3章 理想反应器 /45
 - 3.1 间歇釜式反应器(BR) /45
 - 3.1.1 等温间歇釜式反应器 /45
 - 3.1.2 等温间歇反应器在复合反应中的应用 /46
 - 3.2 全混流反应器(CSTR) /48
 - 3.2.1 多段全混流反应器的串联 /49
 - 3.2.2 多段全混流反应器的并联 /53
 - 3.2.3 全混流反应器的热稳定性 /53
 - 3.3 活塞流反应器(PFR) /57
 - 3.3.1 活塞流反应器的基础设计方程 /57
 - 3.3.2 活塞流反应器的串联、并联 /58
 - 3.3.3 活塞流反应器的变温操作 /59
 - 3.3.4 活塞流反应器的绝热操作 /60
 - 3.4 循环反应器 /60
 - 3.5 活塞流反应器和全混流反应器的比较与组合 /61
 - 3.5.1 单一反应在活塞流与全混流反应器中的比较 /61
 - 3.5.2 复合反应 /64
 - 习 题 /68
- 第4章 均相流动反应器中的非理想流动模式 /70
 - 4.1 反应流体在反应器中的停留时间分布 /70
 - 4.1.1 概 述 /70
 - 4.1.2 停留时间分布的定量描述 /70
 - 4.2 停留时间的实验测定 /72
 - 4.2.1 脉冲示踪法 /72
 - 4.2.2 阶跃示踪法 /74
 - 4.3 理想流动反应器的停留时间分布 /75
 - 4.3.1 活塞流模型 /76
 - 4.3.2 全混流模型 /76
 - 4.4 非理想流动现象 /78
 - 4.5 非理想流动模型 /78
 - 4.5.1 高析流假设 /78
 - 4.5.2 多釜串联模型 /81
 - 4.5.3 轴向扩散模型 /84
 - 4.5.4 轴向扩散模型参数的关联和求取 /87
 - 4.5.5 轴向扩散模型的应用 /88
 - 4.6 反应器中的流体混合对反应的影响 /89
 - 习 题 /90

- 第5章 气固催化反应过程 /92**
- 5.1 气固催化反应过程 /92
- 5.1.1 固体颗粒催化剂的结构和性质 /92
- 5.1.2 气固反应过程 /93
- 5.2 相间传递的基本方程 /94
- 5.2.1 传递系数 /94
- 5.2.2 流体与外表面间的浓度分布和温度分布 /95
- 5.2.3 外扩散对气固催化反应的影响 /95
- 5.3 多孔介质中气体的扩散 /98
- 5.3.1 组分在单孔道内的扩散 /98
- 5.3.2 多孔颗粒中的扩散 /99
- 5.4 多孔催化剂颗粒的扩散与反应 /100
- 5.4.1 多孔催化剂内反应组分的浓度分布 /100
- 5.4.2 内扩散有效因子 /102
- 5.4.3 非一级反应的内扩散有效因子 /103
- 5.4.4 内外扩散都有影响时的有效因子 /105
- 5.5 内扩散对复合反应选择性的影响 /106
- 5.5.1 平行反应 /106
- 5.5.2 连串反应 /107
- 5.6 气固催化反应过程中扩散影响的判定 /107
- 5.6.1 外扩散影响的判定 /108
- 5.6.2 内扩散影响的判定 /108
- 5.7 扩散对动力学实验测定的影响 /110
- 5.8 催化剂的失活问题的简单讨论 /112
- 习题 /113
- 第6章 多相催化反应器 /115**
- 6.1 固定床层内的传递问题 /115
- 6.1.1 固定床层内的流体流动 /115
- 6.1.2 固定床层内质量和热量的轴向扩散 /117
- 6.1.3 径向上的传质与传热 /118
- 6.2 固定床反应器的数学模型 /118
- 6.3 绝热固定床反应器 /120
- 6.3.1 绝热反应器的类型 /120
- 6.3.2 固定床绝热反应器的催化剂用量 /122
- 6.3.3 多段绝热固定床反应器 /124
- 6.4 换热式固定床反应器 /125
- 6.4.1 概述 /125
- 6.4.2 单一反应 /126
- 6.4.3 进行复合反应时的分析 /128
- 6.5 自热式固定床反应器 /130
- 6.5.1 物料的流向问题 /130
- 6.5.2 转化率与温度的关系 /130
- 6.6 热点温度 /131
- 习题 /132
- 第7章 其他非均相反应器 /135**
- 7.1 气-液反应宏观动力学分析 /135
- 7.1.1 气-液反应过程分析 /135
- 7.1.2 气-液反应的基本方程 /136
- 7.1.3 宏观气-液反应动力学参数 /139
- 7.1.4 气-液反应动力学实验测定 /142
- 7.2 气-液反应器 /143
- 7.2.1 气-液反应器的主要类型 /143
- 7.2.2 气-液反应器的设计 /143
- 7.3 液-液反应过程 /146
- 7.3.1 液-液反应过程的动力学分析 /147
- 7.3.2 液-液反应器 /149
- 7.4 气-液-固三相反应器 /151
- 习题 /151
- 第8章 生化反应工程基础 /153**
- 8.1 概述 /153
- 8.2 生化反应动力学基础 /155
- 8.2.1 均相酶催化反应及其动力学 /155
- 8.2.2 细胞反应过程动力学 /170
- 8.3 生化反应器的分析与设计 /187
- 8.3.1 生化反应器的分类 /187
- 8.3.2 生物反应器的设计计算 /189
- 习题 /192
- 参考文献 /195

第 1 章 绪 论

1.1 反应工程学

自然界中物质的演化有物理和化学等过程。物理过程不涉及化学反应,但在化学反应过程中,过程的控制因素除了化学反应热力学和动力学问题之外,往往还受动量传递、热量传递和质量传递等物理过程所制约。化学反应工程是化学工程学科的一个分支,其研究内容就是应用化学反应动力学和传递过程的基本理论对工业反应器进行设计和操作分析。

早在远古时代,人类的生产活动就涉及到化学反应问题。例如,陶器的制作、酒和醋的酿造、金属的冶炼、炼丹和造纸等。但是长期以来,人们并没有认识到在这些化学反应过程中所涉及到的反应与传递相伴的问题,在生产中往往是依靠经验进行探索,这只能成为一项技艺,而不是一门工程科学。1937年,G. Damhöhler 在《Der Chemie Ingenieur》的第三卷中用专门的章节讨论了扩散、流动以及传热对化学收率的影响,这为反应工程理论的形成奠定了基础。1947年,фраинк-Каменецкии 在其所著的《化学反应动力学中的扩散与传热》一书中系统地讨论了燃烧反应过程。同年,O. A. Hougen 和 K. M. Watsonzhu 编著了《Chemical Process Principles》一书,书中的第三卷专门论述了反应动力学与催化过程。后来,许多学者从不同的角度论述了化学反应与传递规律之间的关系。特别是第二次世界大战以后,化学工业有了快速的发展,从原料路线到技术装置,以及产品的水平都有了很大的变化和进步。在各种化工过程中,以石油和天然气为主要原料,各种催化反应被广泛应用,这更需要在反应过程的控制和反应器设计方面摆脱过去那种以经验为主的落后状态,形成科学的系统理论势在必行。为此,各国科学工作者进行了大量的研究工作,对同时发生的物理变化和化学反应过程进行了多方面的探索,从均相到多相反应、从低分子反应体系到高分子反应体系、从孤立的反应动力学和传递理论到两者的相互影响、从定常态到非定常态、从实验室研究到计算机模拟放大等方面都获得了巨大发展。各国科学家对化学反应过程所需要研究的基础理论问题逐渐达成共识,1957年,从事这一领域研究的欧洲学者在荷兰的阿姆斯特丹召开的一次学术会议上,首次使用了化学反应工程这一术语,并阐明了这一化学工程分支学科的内容和作用。至此,形成了完整的化学工程的学科体系。目前,国内外出版的关于化学反应工程的专著已有 60 余种,其中国内有 10 余种。另外还有大量的专题性著作和论文,我国还出版了名为“化学反应过程与工艺”的学术期刊。上述情况均说明了化学反应工程这一学科的蓬勃发展。目前反应工程理论的应用领域日益拓展,不但在化工过程中,而且在环境科学、材料科学和生命科学等各个领域中都发挥着重要作用。

一般化工生产过程可分为 3 个阶段:

- ①原料的净化;
- ②化学反应过程;
- ③产品的精制。

其中①、③两个阶段被认为是物理的单元操作过程,其内在的规律是动量传递、能量传递和质量传递。而阶段②即是反应工程研究的对象,是在特定的操作条件下物质转变的过程。其内在规律除了上述所述的“三传”问题之外,还涉及物质的化学反应问题。对于一般化工生产过程,虽然化学反应过程占整个生产规模的比例较小,但它往往是整个生产工艺的核心,对原料的净化和产品的精制提出要求,并直接影响产品的质量和生产能力。

化学反应工程要解决的问题是化学反应器的设计和操作分析。工业上实际化学反应过程是在工业反应器中进行的,其研究的理论基础是化学反应动力学和传递理论。应用化学反应动力学可以解释转化率等问题,而描述过程的动力学(即速率)方程中含有浓度、温度等状态参数,由于这些状态参数在空间和时间上的不均匀性,使得化学反应过程实际上是一个复杂的化学反应与传递规律相伴的过程,因此实际的反应过程须用化学反应动力学和传递现象共同进行解释和分析,从而解决实际中反应器的设计和操作分析问题。

1.2 反应过程的工业放大问题

虽然化工生产历史悠久,但是长期以来,人们对化学反应过程的认识一直处于一种低水平状态。所谓反应器的放大问题,是指一个新的化学产品从实验室研究发展到工业化生产这一规模放大过程所需要解决的问题和解决问题的途径。这是十分重要而且又难以解决的课题。其研究结果至今尚不令人满意。究其原因这是由于化学过程不同于物理过程,其过程不仅仅有量的变化而且有质的变化。一个只发生量变的物理过程,仅仅是比例放大问题,而化学反应过程则不然。

以相似理论和因次分析为基础的相似放大法常用于物理单元操作,但是对于反应器的放大是无效的。化学反应过程不但有组分量的变化,而且还有组分质的变化。用相似理论获取关联式以满足由两种截然不同的操作机理所组成的过程的放大是不可能的。这是因为机理不同,要求的相似条件也不同。化学相似要求保持反应器的尺度与反应混合物速度之比(空间时间)恒定,而物理相似(流体的流动和扩散相似)则要求反应器的尺度与反应混合物线速度的乘积(扩散系数)为定值。显然,同时满足这两个条件是不可能的,因此在工业反应器放大中相似放大法是不适用的。

目前,反应器放大的方法主要有两种,即逐级经验放大和数学模型放大。

(1) 逐级经验放大

这是长期以来人们习惯沿用的一种经验放大方法,反映了人们对反应开发过程认识的经验性质,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。在过程开发阶段,通常首先进行实验室小型工艺试验(小试),此阶段的目的是有三,即选择反应器的形式、决定优选的工艺条件和确定可能达到的各项技术经济指标。继“小试”之后,通常需要进行规模稍大的中间试验(中试),然后才能放大到工业规模的大型生产设备。在情况比较复杂时,还需要经过多级的中间试验,每级放大倍数很低,这就是逐级经验放大过程。这种逐级经验放大耗时费钱,且因“放大效应”,即放大过程的结果和小试指标之间会出现很难预测的差别,或者可以预测但是却无法控制的差别,常常难以达到人们预期的技术经济指标。

(2) 数学模型放大

这是近些年来广为使用的一种新的开发方法。这种方法是通过深入地研究反应器内的化学反应和传递规律,用数学模型来模拟反应器,预测不同规模反应器的操作工况,优化反应器操作条件。

经验放大和数学模型放大都在一定程度上依赖于经验或实验,为什么不能用准确的数学解析直接进行工厂设计?数学解析和模型放大有怎样的联系呢?

前已述明,化学反应过程涉及物料流动、传热和传质等过程以及化学反应过程的基本规律。对这些规律的基础研究历时多年,已积累了相当充实的理论,似乎应当获得对所研究对象的定量认识。但是,以数学解析的方法描述这些过程至今仍难以奏效,其原因可以分析如下。

①过程的复杂性。不同规模的实验反应器中传递规律往往不同。在操作条件不变的情况下,不同规模的反应器中反应动力学机理是相同的,但是动量传递、热量传递以及质量传递的机理却不尽相同,而且传递现象和反应机制的相互关系也不相同。所以很难建立可用于各种规模反应器的过程动力学模型。另外,化学反应过程常常是在非常复杂的环境中进行的,对于反应与传递现象所共同构成的反应过程很难描述其真实的机理,也就无法刻划其真实的物理图形,所以建立准确的阐述反应过程本质的数学模型是一项很困难的工作。

②真正妨碍数学解析方法成功的原因不但在于过程本身的复杂性,而且还在于过程所处几何边界条件的复杂性。反应过程一般具有时间和空间上的不均匀性,所以建立的数学模型须包含有初始条件和边界条件。而反应系统所构成的几何形状往往难以用数学手段做出描述。例如,固定床气固催化反应器是最常见的反应器之一,流体在其中的流动环境是由乱堆的不规则形状的催化剂颗粒组成,且具有无规则网状结构的复杂通道,其流动边界难以用确切的数学方程描述。

③化工生产中涉及到的是千变万化的物系,各有其热力学物性和传递物性,特别是在化学反应过程中这些物性还会发生变化。没有可靠的物性数据,即使有了方程也无法获得准确的预测结果来。

既然用数学解析方法如实、准确地描述对象已不可能,是否可将原来的对象做出某些简化和假设,使之易于进行数学描述和求解呢?这就是数学模型方法的出发点。随着反应工程理论的发展,人们对反应器内所发生的过程有了更深刻的理解,许多从事开发工作的科技工作者都在探索着新的开发方法,其结果就是数学模型法。如何在做出简化和假设的同时又保持所建立的数学模型在描述反应过程规律时的有效性,是数学模型法要解决的重要问题。

仍以流体通过乱堆的催化剂颗粒床层为例,流体在绕过各催化剂颗粒时不断发生分流和汇合,且这种分流和汇合是随机的现象,其结果是造成一定程度的轴向混合(或返混),它将影响反应的效果。很明显,对这样一个在复杂的边界中进行的随机过程做出如实的描述是极其困难的。人们设法将这一过程做了有效的假设,将流体在颗粒间的分流和汇合用一个等效的在轴向上的反向扩散来替代。这样可将流体通过乱堆的催化剂颗粒层的流动过程看作是在流体平移运动基础上再叠加一个反向的轴向扩散,这个等效的轴向扩散过程用费克定律来描述时出现了一个系数,即有效扩散系数。和分子扩散系数明确地、单一地反映了流体分子的特性有所不同,有效扩散系数综合地反映了乱堆颗粒床层的结构、流动特性和流体的物性对反向的轴向扩散的影响。这一模拟模型被称为轴向扩散模型,其中有效扩散系数是重要的模型参数。通过实验可以获得有效扩散系数,进而得到的轴向扩散模型具有和实际结果的等效性,使这样一个复杂过程可用相对简单的数学模型来描述。

上面的例子是针对非均相反应系统的,对于均相反应体系,数学模型法处理的思路也是类似的。在许多均相反应体系中,返混是种常见的现象,而且机理又极其复杂,很难用准确的物理概念进行阐述。但是返混确实对反应结果有着重要的影响。此时在描述返混对于反应的影响时,除了可以采用上面提到的轴向扩散模型之外,还可以采用多级理想混合反应器串

联的概念来模拟实际反应器中返混对于反应结果的影响。每一级反应器中的反应流体都是处于理想混合状态,而这种理想混合对于反应的影响是易于用数学方法进行描述的。将实际反应器中返混对于反应的影响结果等效于多个串联理想混合反应器的结果,就是多级理想混合反应器串联模拟模型,模型参数是串联个数,可以通过改变模型参数使模型具有和实际结果的等效性。当然,模型参数还反映了实际反应器中反应流体的返混程度。另外,还可以将实际反应器划分成若干个理想流动(活塞流、全混流)区域,以理想流动反应器串联、并联等组合方式来获得和实际反应器的等效性。同时,还可以将进出口流体分为短路流、循环流来建立模拟模型。这种组合模型和上面所提到的轴向扩散模型以及多级串联模型所不同的是,前者一般为多参数模型,而后两者为单参数模型。当然,多参数模型和单参数模型相比等效性更为明显,但使用起来也比较困难。

由此可见,数学模型法的实质是将复杂的实际过程按等效性的原则做出合理的简化和假设,使之易于用数学的方法进行描述。数学模型法应用最为成功的例子是上个世纪60年代美国的丙烯二聚生成异戊二烯的管式反应器,未经中试直接由小试的结果放大17000倍,完成了工厂设计并取得了成功。

1.3 化学反应器的操作方式和结构类型

1. 化学反应器的操作方式

与其他单元操作装置一样,化学反应器的操作方式分为间歇操作、连续操作和半连续操作。

(1) 间歇操作

间歇操作的特点是反应开始时反应原料一次填入反应器内,在反应达到预定的转化率后将反应产物和未反应的原料一次性卸出反应器,然后清洗反应器再进行下一反应操作。这种间歇反应过程是一个非稳态操作过程。在反应过程中,组分浓度随时间变化。反应物的浓度从其起始浓度逐渐降低。若反应速率和生成物的浓度无关且反应物的反应级数大于零,随着反应的进行,反应速率降低;当反应速率降低到一定程度时再进行反应已经没有实际意义,此时应该停止反应。另外,对于可逆反应应该考虑实际浓度与平衡浓度的差异(即反应推动力)。对于多个反应同时进行的复合反应,确定反应最佳时间时应考虑目的产物的最大浓度。

间歇反应器在反应过程中既没有反应原料的输入,也没有物料的输出,所以是非流动反应器。一般实际生产中所用的间歇反应器多是釜式反应器。对于反应速率较慢,原料处理量较少或反应产品较贵的情况下,可考虑采用间歇反应器操作。另外,在反应过程开发阶段,为了获取有关的动力学信息,一般也多采用这种间歇反应器操作。

(2) 连续操作

连续操作的特点是在反应过程中,反应原料连续进入反应器,反应产物也连续流出反应器。因而这类反应器又称为连续流动反应器。这是稳态操作过程,任何操作参数(温度、浓度以及压力等等)都不随时间变化。根据反应器的几何结构,连续流动反应器中的操作参数可能随空间位置而变化(如管式反应器),也可能不随空间位置而变化(如连续搅拌釜式反应器)。

大规模生产装置的反应器一般是连续操作反应器,这种操作形式的反应器具有出口产品质量稳定,效率高,劳动强度低以及易于实现机械化和自动化操作等优点。但是连续化操

作反应器往往只适用于具体的原料和产品。如果改变原料或产品则是很困难的。相比较,间歇操作反应器在这方面具有一定的优点。

(3) 半连续操作

半连续操作又分为两种情况:一种是原料(或其中某一组分)连续地输入到反应器中,到一定的反应时间后产品一次性卸出。另一种是原料一次性装入反应器中,而在反应过程中产品连续地从反应器中流出。半连续操作反应器兼具有连续操作和间歇操作的某些特点,所以这种操作类型反应器的操作参数既随时间变化,也随反应器内的位置而变化。

2. 化学反应器的结构类型

工业反应器的类型和分类方法较多。如果从反应器的结构特点来分类,可分为以下几种类型:

(1) 釜式反应器

釜式反应器是应用十分广泛的一类反应器,多用于液相均相反应,也可以用于如气液反应、液液反应、液固反应以及气液固等非均相反应。通常这种类型反应器的高度与直径相当或略高,反应釜内常设有搅拌装置或挡板以提高反应物料的混合程度。根据反应热效应的大小,釜式反应器内可以不设置换热器,也可以设置换热器或在釜外安装夹套进行换热。釜式反应器的操作可以是间歇、半连续或连续的,分别如图 1-1、1-2、1-3 所示。对于连续流动釜式反应器还可以根据工艺需要采用多级串联操作的方式,如图 1-4 所示。

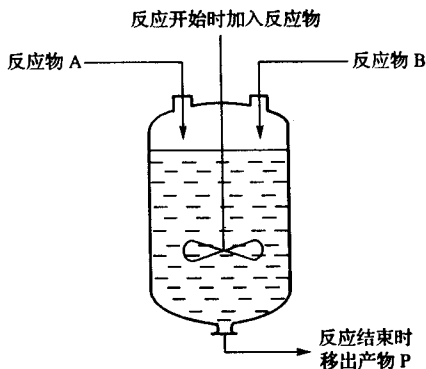


图 1-1 间歇操作釜式反应器

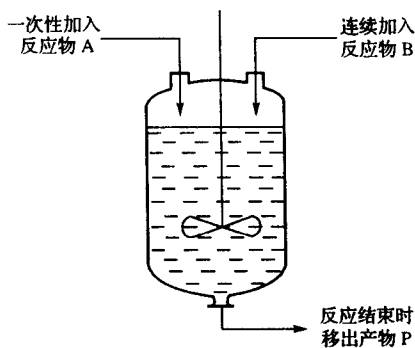


图 1-2 半间歇操作釜式反应器

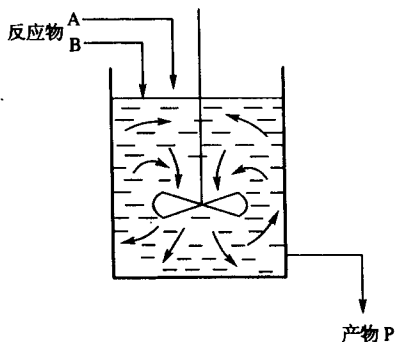


图 1-3 连续操作釜式反应器

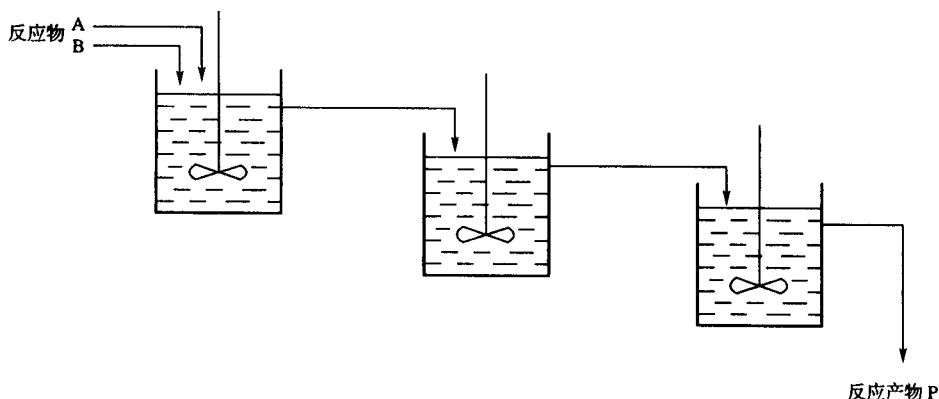


图 1-4 多级釜式反应器串联操作

(2)管式反应器

这种反应器可以进行均相和非均相反应，一般采用连续操作方式。与连续釜式反应器相比较，这种管式反应器可以得到更高的转化率。其结构特征是反应管的长度远大于其直径（图 1-5 所示），使管内的物料流动模式接近于活塞流。在石油化工中，如乙烯裂解炉等多采用这种管式反应器。

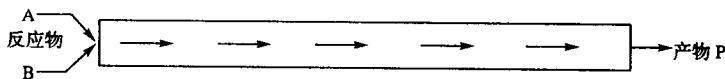


图 1-5 管式反应器

(3)塔式反应器

这类反应器一般为直立设备。反应器的高度为直径的数倍乃至十余倍。由于塔式反应器主要用于两相流体反应体系，所以反应塔内常设有可提供两相接触的部件，如填料、塔板等。根据内部两相接触情况塔式反应器可分为板式塔、填料塔、鼓泡塔和喷雾塔等。板式塔中两相于塔板上进行接触反应，可用于气液反应和液液反应。填料塔内装有填料，两相在填料表面进行接触反应。鼓泡塔用于气液反应体系，塔内不设有任何部件，气体以气泡的形式通过液体层，同时进行反应。喷雾塔也是用于气液反应体系的，气液两相一般呈逆流流动，液体成雾滴状喷淋下来，气体从塔底向上流动，液体分散于气体中进行接触反应。当然上述塔式反应器可以根据具体工艺情况，两相流体可以是逆流，也可以是并流。

(4)固定床反应器

这是一种应用广泛的多相反应器，其结构形状也多种多样。反应器内填充有固体颗粒，这些固体颗粒可以是催化剂（如气固催化反应），也可以是固体反应物（如燃烧反应）。图 1-6 表示用于乙炔合成氯乙烯反应的列管式固定床反应器，气体原料从上而下通过管内催化剂床层发生反应，壳程通入换热介质。也有在绝热条件下进行反应的固定床反应器。

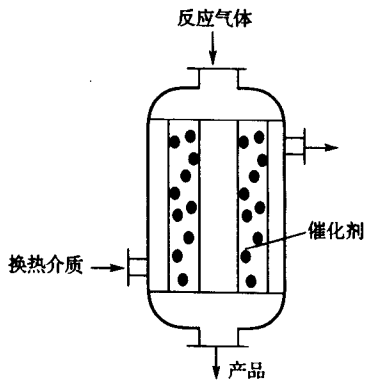


图 1-6 乙炔合成氯乙烯列管式固定床反应器

除了上述反应器外,还有像颗粒在流体中处于运动状态的流化床反应器、颗粒在反应器中从进口一端向出口一端做定向运动(如用于石油二次加工的催化裂化提升管式反应器)以及有固体催化剂存在的气液反应的涓流床反应器。

近些年来,出现了很多新型反应器,各自具有自己的结构和操作特点,此处不一一赘述。

1.4 化学反应过程的转化率、收率和选择性

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_R 及 ν_S 分别为反应组分A、B、R和S的化学计量系数,其中, ν_A 、 ν_B 取负值, ν_R 、 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_{R0} mol R和 n_{S0} mol S,经任意反应时间后,即反应时间为 t 时(终态)物系中分别含有 n_A mol A, n_B mol B, n_R mol R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

$$(n_A - n_{A0}) : (n_B - n_{B0}) : (n_R - n_{R0}) : (n_S - n_{S0}) = \nu_A : \nu_B : \nu_R : \nu_S$$

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 $n_R - n_{R0} > 0$, $n_S - n_{S0} > 0$,说明反应产物的量在反应过程中增加。

上式也可写成

$$\frac{n_A - n_{A0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{n_R - n_{R0}}{\nu_R} = \frac{n_S - n_{S0}}{\nu_S} = \xi \quad (1-2)$$

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 ξ , ξ 称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,通常称之为消耗量;对反应产物则为正值,称之为生成量。

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中组分 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

转化率常用于表示一个反应进行的程度。转化率总是针对反应物系中某一反应物而言

的,转化率的定义为

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

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。对于多个组分参与的反应,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式,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,将这个组分称为限制反应组分(或限制反应物)。限制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 3 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计算的基准。

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回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 1-7 所示。

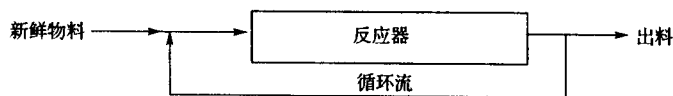


图 1-7 带有循环流的反应器

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

转化率总是针对反应物而言的,而针对生成物则可以用收率的概念表示反应过程中组分量的变化。生成物 R 收率的定义为,反应在某一时刻 t 时生成反应产物 R 所消耗限制组分量占反应起始时限制组分量的比例,即

$$y = \frac{\text{生成反应产物所消耗的限制组分量}}{\text{限制组分的起始量}} \quad (1-6)$$

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。

工业上常有不以摩尔作为质量计算单位的情况,而是采用如 g, kg 等重量为计算单位,此时的收率称为重量收率。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。

1.4.4 选择性

在复合反应过程中,限制组分的消耗用于生成目的产物和非目的产物。选择性可以用来阐明限制组分转化成目的产物的份额,其定义是生成目的产物所消耗的限制组分量占已转化的限制组分量的份额,即

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的限制组分量}}{\text{已转化的限制组分量}} \quad (1-7)$$

反应的选择性实际上说明了一个复合反应中限制组分的利用程度。复合反应的选择性必然小于1,而单一反应的选择性为1。

转化率、收率和选择性三者之间的关系可以表示如下:

$$Y = SX \quad (1-8)$$

1.5 反应器设计的基本方程

反应器设计的基本内容有3方面:

- ① 选择合适的反应器型式;
- ② 操作条件的优化;
- ③ 计算完成规定的生产任务所需要的反应器的大小。

在反应的操作条件和反应器的型式已经确定的情况下,计算反应体积(即反应空间)是反应器设计的主要内容,只有在反应体积确定的情况下才能进一步确定反应器的其他结构尺寸,如釜式反应器的高度和直径等。反应器的体积取决于反应的转化速率(对于单一反应为反应速率)。因而反应器设计的第一类基本方程是反应转化速率方程。根据反应体系的特点,反应转化速率有不同的表示形式,但是在一般的情况下用转化率作为控制变量便于计算。对于一般化学反应,转化速率为反应体系的组成、反应温度和反应压力(气相反应)的函数,这3个物理量又和反应器内位置及时间有关,常常是变化的,因此在确定的时间范围内和确定的空间体积上描述这些物理量之间的相互关系需要以下3种方程,动量衡算式、物料衡算式(连续性方程)和能量衡算式(能量方程)。建立这3种方程的理论根据是动量、质量和能量守恒定律。

建立上述3个衡算式之前,首先应在时间和空间上划定衡算的范围,在空间上划定衡算范围就是确定控制体积,其次是确定各种相关的控制变量和被控制变量。

在需要考虑反应体系的压力降时,必须进行动量衡算,其通式可以表示为

$$(\text{动量输入速率}) = (\text{动量输出速率}) + (\text{动量消耗速率}) + (\text{动量积累速率}) \quad (1-9)$$

如果反应体系的压力降不大,动量衡算可以不考虑。对于一些常压反应器可以做这样的处理。

物料衡算式如果是针对限制组分建立的,其通式可以表示为

$$\left(\begin{array}{c} \text{限制组分} \\ \text{输入速率} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{限制组分} \\ \text{输出速率} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{限制组分} \\ \text{转化速率} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{限制组分} \\ \text{积累速率} \end{array} \right) \quad (1-10)$$

其他非限制组分的物料衡算式和上式类似。可以看出,建立物料衡算式必须确定转化速率(或反应速率)。如果物料衡算式是针对反应产物而言,则上式中的转化速率一项应为产物的

生成速率,前面的正号应改为负号。对于多个反应同时进行的反应系统,需要建立多个物料衡算式。另外对于多相反应系统,而且各相的组分差别又不可忽略,应对每一相做物料衡算。

能量衡算式中应该包括势能、动能、做功和热量 4 方面的内容,但是对于大多数反应器,前 3 项是可以忽略的,而只考虑热量衡算,所以对于反应过程能量衡算式又可称为热量衡算式,其通式可以表示如下:

$$(\text{热量输入速率}) = (\text{热量输出速率}) + (\text{反应吸热速率}) + (\text{热量积累速率}) \quad (1-11)$$

应该注意的是,物料衡算式是针对各个反应组分而言的,而热量衡算式则是对整个反应体系的,所以无论同时进行的反应数目多少,热量衡算式只有一个。但是对于多相反应,可能各相的温度不同,此时需要对各相分别作热量衡算,并且要考虑相与相之间的热量传递。上式中反应热效应一项在吸热时为正,放热时为负。

以上 4 个方程就是反应器设计的基本方程。同样,在进行反应器的操作分析时也需要这 4 个方程。当然,并不是在任何情况下这 4 个方程都同时必要。比如,在许多情况下,可以不考虑动量衡算问题;对于无热效应的等温反应器,可以不考虑热量衡算问题。此时,由反应速率方程和物料衡算式就可以建立反应器的设计方程,控制反应过程的变量只有反应转化率(即反应转化率控制反应时间或反应体积)。若是非等温反应过程,则需要将反应速率方程、物料衡算式以及热量衡算式联立起来解决反应器的计算问题,此时,控制反应过程的变量不但有反应转化率,还有反应物系的温度(即反应转化率和反应物系温度共同控制反应时间或反应体积)。