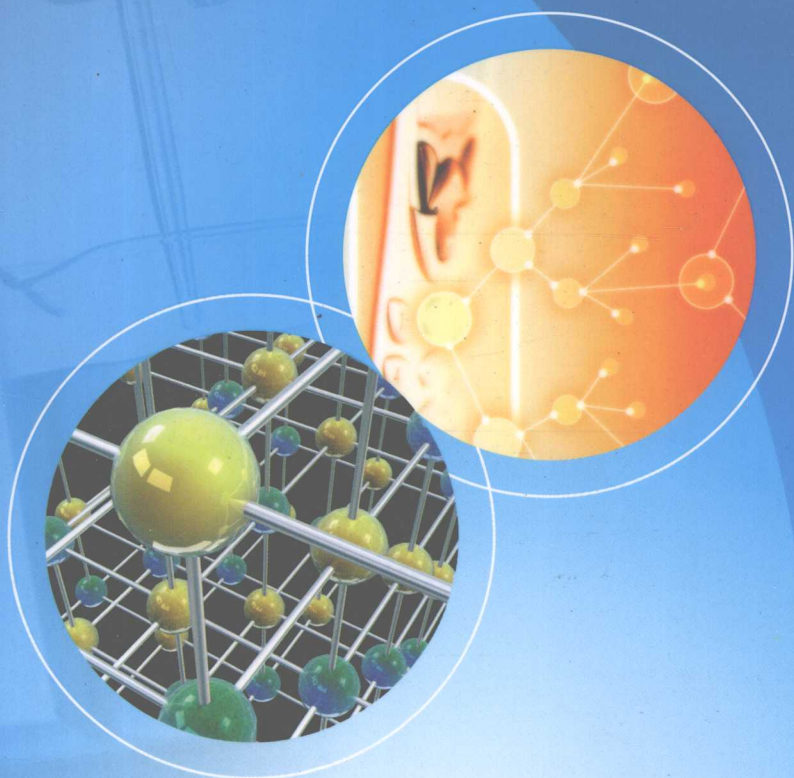


普通高等教育“十一五”国家级规划教材修订版



反应过程与技术

(第二版)

周 波 主编
张荣成 雷振友 副主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

1538689

TQ 03
014

普通高等教育“十一五”国家级规划教材修订版



CS1700562-4

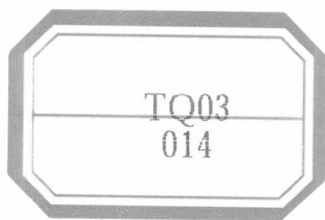
反应过程与技术

Fanying Guocheng yu Jishu

(第二版)

周 波 主编

张荣成 雷振友 副主编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

重庆师图书馆

内容提要

本书以反应过程的技术应用为主线,坚持“实际、实用、实践”的基本原则,突出实用性。内容包括:绪论、均相反应技术、气-固相固定床催化反应技术、流化床反应技术、气-液相反应技术。重点介绍反应器的结构与应用、反应器的生产原理及反应器的生产操作。每章附有知识目标和能力目标、本章小结、复习与思考及习题。本书体例灵活多样,以学生自主学习为核心,注重启发引导,以利于开阔学生视野、提高应用能力。

本书可以作为高等职业教育石油化工、有机化工、精细化工、高分子化工、环境工程、制药化工、无机化工等专业及相关专业的教材,也可以供从事化工专业的科研、生产管理的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

反应过程与技术 / 周波主编. --2 版. --北京:
高等教育出版社, 2012. 6
ISBN 978-7-04-034778-4

I. ①反… II. ①周… III. ①化学反应工程-高等职业
教育-教材 IV. ①TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 081628 号

策划编辑 董淑静
插图绘制 黄建英

责任编辑 董淑静
责任校对 陈旭颖

封面设计 于涛
责任印制 韩刚

版式设计 王艳红

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 廊坊市文峰档案印务有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 12
字 数 290 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
版 次 2006 年 6 月第 1 版
2012 年 6 月第 2 版
印 次 2012 年 6 月第 1 次印刷
定 价 19.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。
版权所有 侵权必究
物 料 号 34778-00

高等职业教育化学化工类专业系列教材 编审委员会

主 任:曹克广 丁志平

副主任:李居参 张方明 李奠础

委 员:(以姓氏笔画为序)

于乃臣	马秉骞	王宝仁	王桂芝	王建梅	王焕梅
牛桂玲	邓素萍	孙伟民	关荐伊	许 宁	刘爱民
刘登辉	刘振河	伍百奇	曲志涛	陆 英	李明顺
时维振	冷士良	吴英绵	初玉霞	张荣成	张正兢
陈 宏	陈长生	林 峰	周 波	赵连俊	胡伟光
侯文顺	徐瑞云	索陇宁	高 琳	郭艳霞	程忠玲
魏培海					

第二版前言

本书是在教育部高等学校高职高专化工技术类专业教学指导委员会具体指导下,依据“高等职业教育化工技术类专业教学基本要求”的基本精神,本着以能力培养为主线、职业活动为导向、学生为主体、教学做一体化,走工学结合的改革之路的需要而编写的。

《反应过程与技术》第一版问世以来,承蒙广大读者的厚爱,在国内高等职业学校及石油化工行业产生了较大的影响。为了进一步适应反应技术快速发展和教学改革的需要,也为了使教材内容更加完善,反应过程更加清晰合理,力求与时俱进,编者对第一版进行了较为全面的修订。在保持第一版教材原有风格和定位的基础上,对一些章节重新进行了编排,删除了一些不适宜的理论知识,如非理想流动、液相反应速率测定等内容,增添了其他几类反应器的介绍,使概念更加准确,内容更加系统,体例更为简洁,以满足高等职业教育深化改革的需要。

本书可作为高等职业教育石油化工、有机化工、精细化工、高分子材料、环境工程、制药化工、无机化工等专业及相关专业的教材,为学生毕业后从事反应器生产操作奠定必要的理论和技术基础。同时也适用于从事各类化工专业的科研、生产管理的科技人员使用,并希望能为相关工厂企业的工程技术人员开展技术工作提供参考。

本书体例上力求灵活多样,以提高学生学习兴趣,发挥学生主体作用,促进学生自主学习,利于开拓学生视野。每章前设有“知识目标”、“能力目标”,章末附有“本章小结”,使学生明确教学目的、本章重点及应达到的职业能力。各院校在教学过程中,可根据专业培养目标、教学要求、本地区石油化工生产反应器岗位典型工作任务、学生状况及实训设备的具体情况,以本教材的内容为载体,进行教学情境设计。

本书修订中,绪论、第一章由辽宁石化职业技术学院周波编写;第二章由连云港职业技术学院张荣成编写;第三章、第四章由辽宁石化职业技术学院雷振友编写。全书由周波统稿,南京化工职业技术学院许宁主审。编写过程中得到了高等教育出版社及东方仿真公司的大力支持,在此表示衷心感谢。本书的编写参阅了相关文献,在此谨向相关作者深表感谢。由于作者水平所限,书中不妥之处在所难免,敬请专家、读者批评指正。

编 者

2012年1月

第一版前言

本书是根据高等职业教育以服务为宗旨、以就业为导向、走产学研结合的改革之路,培养生产、建设、管理、服务一线的高等技术应用型人才的需要而编写的。结合“双证融通”、“职业资格直通车”试点,本书内容与职业培训相互渗透、相互贯通,能较好地满足实际教学的需要。

本书针对职业资格标准及高级工对知识、能力、素质结构的要求,明确了反应过程的教学内容;本着基本原理“够用为度”的原则,强化为应用服务的基础知识和生产操作知识,注意与相关学科的衔接,删除不必要的高深理论;以技术应用能力的培养为主线,坚持“实际、实用、实践”的基本原则,突出理论与动手操作相结合;适当补充了反应过程与技术的新知识、新技术、新发展。

本书由生产实例引出各种型式反应器的应用,再介绍反应器的基本构造,并分析各类反应器的优缺点,进一步讲解所需的基本原理(精简、够用为度)。结合生产实际介绍操作,并附加了反应器的仿真操作内容,侧重学生应用能力的培养。

本书从体例上力求灵活与多样化,便于学生自主学习。每章前设有“知识目标”、“能力目标”,使学生明确学习本章的目的、内容、重点及应达到的要求和能力;每章后面附有“本章小结”,利于学生复习并系统掌握、理解本章内容。中间穿插“想一想”、“查一查”、“多观察”、“活动建议”、“小资料”,章末附有复习与思考、习题。体现以学生自主学习为核心,注重启发引导,以利于开阔学生视野、提高应用能力。

本书由辽宁石化职业技术学院周波主编,连云港职业技术学院张荣成副主编。绪论、第一章由周波编写;第二章由张荣成编写;第三章、第四章由辽宁石化职业技术学院雷振友编写。

南京化工职业技术学院许宁教授仔细地审阅了全稿,提出了一些宝贵意见和建议。同时,编写过程中得到了高等教育出版社及各编者所在单位的大力支持。也得到东方仿真公司的友好支持,提供部分插图。在此,我们一并表示衷心感谢。

由于编者的水平有限,难免存在各种问题,敬请使用本书的同仁及读者指正,以使本书日臻完善。

编 者

2006年3月

目 录

绪论	1	技术	55
一、化学反应工程的发展	1	第一节 固定床反应器的特点及结构	56
二、反应过程与技术的研究方法	2	一、固定床反应器的特点及工业应用	56
三、反应装置与反应方法概述	5	二、固定床反应器的结构	57
小资料 现代化学工业的发展趋势	10	第二节 催化剂及其气-固相催化反应	61
本章小结	11	一、催化剂	61
复习与思考	11	二、气-固非均相催化反应过程与控制步骤	67
第一章 均相反应技术	13	三、催化剂表面的吸附作用	68
第一节 均相反应器的特点及结构	13	四、气-固相催化反应动力学	70
一、釜式反应器	13	第三节 固定床催化反应器的生产原理	75
二、管式反应器	19	一、催化剂的装填特性	75
第二节 均相反应器的生产原理	20	二、流体在固定床中的流动特性	78
一、均相反应技术基础	20	三、固定床反应器中的传质与传热	80
二、釜式反应器的生产原理	26	四、固定床反应器的设计计算	86
三、管式反应器的生产原理	30	第四节 固定床反应器的操作指导	89
第三节 反应器的选择与评价	32	一、温度调节	89
一、反应器的组合操作	32	二、压力调节	90
二、反应器型式和操作方式的选择	37	三、氢油比的控制	90
三、非等温过程反应器的生产原理	40	四、空速操作原则	90
第四节 釜式反应器的操作指导	43	五、催化剂器内再生操作	90
一、开车	43	技能训练 固定床反应器的仿真操作	91
二、反应釜系统的操作	44	小资料 生化反应器	97
三、停车	44	本章小结	98
技能训练 釜式反应器的仿真操作	45	复习与思考	99
小资料 聚合反应器	49	习题	99
本章小结	51	本章符号	100
复习与思考	51		
习题	52		
本章符号	53		

第一节 流化床反应器的特点及结构	103	第一节 气-液相反应器的特点及结构	146
一、流化床反应器的特点及工业应用	103	一、气-液相反应器的特点及工业应用	146
二、流化床反应器的结构	104	二、气-液相反应器的结构	146
第二节 流化床反应器的生产原理 ..	113	第二节 气-液相反应器的生产原理 ..	150
一、流态化	113	一、双膜理论	150
二、流化床反应器中的传质	121	二、宏观动力学方程的建立	152
三、流化床反应器中的传热	123	三、反应器型式的选择	156
第三节 流化床反应器的计算	125	第三节 鼓泡塔反应器	157
一、流化床直径的计算	125	一、鼓泡塔流体力学	157
二、流化床高度的确定	125	二、鼓泡塔的传质和传热	161
三、气体分布板的计算	128	三、鼓泡塔的设计计算	162
四、内部构件的选择	129	第四节 气-液相反应器的操作指导 ..	164
五、换热面积的确定	130	一、反应器的结构	165
六、旋风分离器结构尺寸的确定	131	二、工艺流程	165
第四节 流化床反应器的操作指导 ..	132	三、操作参数	166
一、颗粒粒度和组成的控制	132	四、技术经济指标	167
二、压力的测量与控制	133	技能训练 气-液相反应器的仿真	
三、温度的测量与控制	133	操作	167
四、流量控制	133	小资料 气-液-固三相反应器	171
五、开停车及防止事故的发生	133	本章小结	174
技能训练 流化床反应器的仿真		复习与思考	175
操作	134	习题	175
小资料 电化学反应器	141	本章符号	176
本章小结	142		
复习与思考	143	附录 法定计量单位及单位换算	177
习题	143		
本章符号	144	参考文献	180
第四章 气-液相反应技术	145		

绪论

知识目标

- 了解化学反应工程的发展、过程开发与反应技术、反应工程和放大方法；
- 理解常用的反应装置与反应方法；
- 掌握反应器的分类、理想流动反应器的特点。

能力目标

- 能解释理想反应器的流动特点；
- 能写出各种反应器的类型；
- 能应用反应器的放大方法。

一、化学反应工程的发展

化学工业生产过程包括物理变化和化学变化两个过程,而化学反应过程是生产的核心。例如石油加工、有机化工、无机化工、高分子化工、精细化工、医药化工、煤化工、轻工等生产都包含着各种反应过程。为了满足这些反应过程的进行和条件的控制,已经开发并使用了各种型的反应器,同时新的反应技术和新型反应器还在不断地涌现。

(一) 化学反应工程的发展历史



想一想 化学反应过程发展的关键是什么？

科学技术发展史表明,对每一个历史时期的社会经济发展具有深远影响、对生产力的发展起带动作用的主要是当时的能源、材料和制造技术。以过程技术为基础建立的工业部门统称为化学加工工业或化学过程工业(chemical process industry)。

古代的陶瓷制作、酒与醋的酿造、金属的冶炼及炼丹、造纸等,都是化学反应过程。然而人类并没有从变化多端的反应过程中,认清它们的共同规律。因此,只能依靠经验,成为一门手艺,而达不到工程科学的水平。



想一想 反应过程涉及范围广,怎样统一？

从20世纪40年代开始,原子能工业的发展(第二次世界大战后)提出高倍率放大反应器的

问题,推动了对工业化学反应器特性规律的研究。

20 世纪 50 年代以后,随着石油化工(以石油、天然气为主要原料)的迅猛发展,反应器规模不断增大。反应器的放大问题,促进了化学反应特性与传递特性的统一研究。对流体的流动与混合以及流体元在反应器内的停留时间分布函数和宏观动力学研究,奠定了化学反应工程学的基础。遂于 1957 年在第一届欧洲化学反应工程会议上,正式使用“化学反应工程学”的概念。

20 世纪 60 年代以后,数学模型法在反应工程的研究中日益深入。1970 年前后,相继出现全面系统地论述“化学反应工程学”的教科书和专著,标志着化学反应工程学的成熟。

20 世纪 70 年代中期,化学反应工程学向深度和广度两方面发展,出现了“气-液反应器”、“气-液-固三相反应器设计”、“生物化学反应工程”等著作。

生物化学反应工程的发展(基因、克隆技术),标志着化学反应工程学发展的新阶段。

化学工业与化学反应工程技术历经了孕育、诞生、发展直至形成今天庞大产业的过程。它每年为社会提供数以亿吨计的千百万种合成产品,是衣、食、住、行难以离开的基础。

(二) 化学反应工程的发展趋势

化学反应工程的发展趋势主要体现在反应工程与工艺的密切结合以及非传统反应系统的极端操作条件,例如超短接触,等离子体,微波,超临界,光、电、磁能,深冷,高温高压,非稳态操作等完成在常规条件下难以完成的反应过程。现代新的反应工程与技术主要有如下几种。

(1) 超临界反应工程(纵横结合,以洁净油、洁净煤的重要反应为研究对象和模型体系)。

(2) 反应蒸馏(纵横结合,以烷基化等重要反应作为研究对象和模型体系)。

(3) 非定态催化反应技术的科学基础。

(4) 反应/反应耦合技术的科学基础。

(5) 微波、等离子体与光化学反应工程。

(6) 反应-结晶过程(催化剂制备、精细化工产品、纳米材料制备等)固相产物尺寸、形态控制。

(7) 催化剂活性表面吸附和反应行为的理论化学计算与工程控制原理。

(8) 生物反应和生物反应器工程。

由于化工产品品种日新月异,化工能源重点不断转移,所以人们对新产品、新能源和新过程的开发日益重视,随之出现反应过程开发方法的研究,进一步丰富了化学反应工程的研究内容。

二、反应过程与技术的研究方法

(一) 化学反应工程与其他学科的关系

化学反应工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学科。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。既以化学反应作为对象,掌握这些化学反应的特性,又以工程问题为对象,熟悉装置的特性,并把这两者结合起来形成学科体系。化学反应技术的范畴及其与其他学科的关系如表 0-1 所示。

例如,有些反应在热力学上认为是可行的,例如常压、低温合成氨,但由于速率太慢而实际上不可行。只有研究出好的催化剂才能在适当的温度和压力下以显著速率进行反应,这就是动力学问题。也有一种情况,从热力学上分析认为是不当的,例如甲烷裂解制乙炔,在 1 500℃左右的

高温下,乙炔极不稳定,最终似乎只能得到碳和氢。但如果使它在极短的时间(例如 0.001 s)内反应并立即淬冷到低温,那么就能获得乙炔。实际应用上起决定性作用的往往是动力学因素。这些都依赖于对反应动力学特性的认识。

表 0-1 化学反应技术的范畴及其与其他学科的关系

学 科	研 究 内 容	与反应技术的关系
化学热力学	主要是确定物系的各种物性常数(例如热容、反应热、压缩因子等)	分析反应的可能性、反应条件和可能达到的反应程度等,例如计算反应的平衡常数和平衡转化率
反应动力学	专门阐明化学反应速率(包括主反应和副反应)与各项物理因素(例如浓度、温度、压力及催化剂等)之间的定量关系	为了实现某一反应,要选定适宜的操作条件及反应器结构型式,确定反应器尺寸等
催化剂	一般属于化学或工艺的范畴,但也涉及许多工程上的问题,例如颗粒内的传热、微孔中的扩散、催化剂扩大制备时各阶段操作条件对催化剂活性结构的影响、催化剂的活化和再生、催化剂的选择性等	对催化剂的研制和改进起到指导作用。改变反应速率,实现反应过程的工业化
传递工程	装置中的动量传递、热量传递、质量传递	流体流动与混合、温度与浓度的分布,直接影响到反应进程
工程控制	操作条件的实施与控制,例如温度、压力、进料配比、流量等	反应条件应当选择在稳定的操作点上,并力求实现最优化。一项反应技术的实施有赖于适当的操作控制
化工工艺	化工生产设备、流程、操作条件分析与确定	必须在“三传一反”的基础上进行

(二) 反应技术的开发过程

1. 反应技术

化学反应工程是人们对形形色色的化学反应工艺过程中抽出其共性问题所形成的学科内容,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,它主要包括以下几方面。

- (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。

一个新过程能否实现产业规模,它的开发期限有多长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?例如耐高温、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,这是一项很复杂和细致的任务,

尤其是化学反应过程的开发,不得不依靠逐级放大的方法。需要耗费相当多的人力、物力和时间。

2. 反应技术开发步骤

反应技术开发步骤如表 0-2 所示。

表 0-2 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,故称为小试。有时在实验室内用金属装置做规模稍大一点的试验,称为模试
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。粗略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

3. 反应过程的放大方法

反应过程的主要放大方法如表 0-3 所示。

表 0-3 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以进行理论解析的课题,例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
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	对于许多目前还难以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	是目前比较先进、科学的方法

综上所述,可见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。

(三) 放大程度和开发周期

由于建设中间厂会消耗人力、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? 这些与经验和理论水平紧密相关。对于通用的流体输送设备,例如泵、压缩机等,因为是定型产品,所以不存在这个问题。对于一般的换热设备,只要物理性质数据明确,就可以放大 200 ~ 300 倍而误差不超过 10%。对于蒸馏、吸收等塔设备,如果有正确的平衡数据,那么也可比较容易地放大 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,所以“放大效应”就特别令人困扰了。随着技术水平的提高,过程开发的周期也相应地缩短了。据国外报道,甲苯歧化为 6 000 倍、丙烯二聚为 17 000 倍、提升管催化裂化为 80 000 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,中间实验仍是很必要的。

三、反应装置与反应方法概述

(一) 反应器的分类

一般常见反应器的分类如表 0-4 所示。

表 0-4 反应器的分类

分类方法	分类内容
按照反应类型分	均相反应、非均相反应
按照反应器型式分	管式反应器、釜式反应器、塔式反应器、固定床、流化床等
按照操作方式分	间歇式(分批)操作,非定常操作;连续式操作,定常操作;半连续式(半间歇)操作,非定常操作
按照反应温度的变化分	等温反应过程、绝热反应过程、非绝热变温反应过程
按照反应体积的变化分	等容反应过程、变容反应过程

反应不同、规模不同,合适的反应器型式和操作方式也会不同,而且结果也不同。例如对液相的一级反应,在实验室中用分批法操作时,达到规定转化率和生产能力时所需要的停留时间,比用连续流动的搅拌式进行大规模生产所需要的停留时间要少得多。转化率越大,差别亦越大。

如果有副反应存在,那么还将对产品的质量产生重大影响。这些都说明反应器型式和操作方式的选择以及工业生产的操作条件是结合了工艺和工程两个方面的考虑才确定的。各种型式反应器的特点与应用实例如表 0-5 所示。

表 0-5 各种型式反应器的特点与应用实例

反应器型式	适用的反应	特 点	生 产 实 例
釜式反应器(间歇或单釜、多釜连续操作)	液相、液-液相、液-固相	操作弹性大,适用性强,产品质量均一。但单釜连续操作返混大	氯乙烯聚合,顺丁橡胶的合成,甲苯硝化等
管式反应器	气相、液相	返混小,所需反应器体积小,比传热面大,仅适于连续操作,停留时间受管长限制	石脑油裂解,管式法高压聚乙烯等
鼓泡塔	气-液相、气-液-固(催化剂)相	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	苯的烷基化,乙烯基乙炔的合成,二甲苯氧化等
固定床	气-固(催化或非催化)相	返混小,催化剂不易磨损,传热性能差,催化剂不易再生	乙苯脱氢制苯乙烯,乙醇氧化制醋酸,石油重整等
流化床	气-固(催化或非催化)相	返混大,传质、传热好,催化剂有效系数大,但磨损大	石油催化裂化,萘氧化制苯酐,丙烯氨氧化制丙烯腈
填料塔	气-液相、液相	结构简单,返混小,压降小,有温差,填料装卸麻烦	化学吸收等
板式塔	气-液相	逆流接触,气-液返混小,流速受限制,可在板间加传热面	苯连续磺化,异丙苯氧化等
喷雾塔	气-液相快速反应	结构简单,液体表面积大,气流速度有限制,停留时间受塔高限制	氯乙醇制丙烯腈,高级醇的连续磺化等
滴流床	气-液-固(催化剂)相	催化剂易分离、带出少,气-液分布要求均匀,温度调节较难	焦油加氢精制和加氢裂解,丁炔二醇加氢等
移动床	气-固(催化或非催化)相	固体返混小,粒子传送容易,固-气比可变性大,床内温差大,调节困难	石油催化裂化,矿物冶炼等

化学反应工程是研究工业规模的化学反应的规律,亦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。通常可以按照化学反应的特性、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,一般大多按照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0-6列出了化学反应过程的基本分类。

表 0-6 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。

(二) 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以下三项内容。

(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。例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的经济效益。

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,所以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。最后对数学模型进行求解,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,列出任一个组分物料衡算式。微元时间、微元体积内,某组分(或关键组分 A):

进入反应器速率-排出反应器速率-反应消耗速率=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,列出任一个组分物料衡算式。微元时间、微元体积内,某组分(或关键组分 A):

进入反应器热量速率-排出反应器热量速率-化学反应吸收热量速率-
向环境散失热量速率=反应器内热量积累速率

(3) 动力学方程 (反应速率与温度、浓度间的定量关系) 定量描述反应速率与影响反应速率之间的关系式称为化学动力学方程。影响反应速率的因素有反应温度、组成、压力、溶剂的性质、催化剂的性质等。详见第一章内容。

(三) 理想流动与非理想流动

1. 理想流动模型

物料在反应器中的流动与混合是比较复杂的,很多因素影响流体流动状况和混合程度。受流体流动状况的影响,物料微元在反应器内往往有不同的停留时间,从而形成各微元在反应程度上的差异,增加了建立数学模型的困难。为了简化问题,根据对工业中常用的釜式反应器和管式反应器中的流体流动状况进行研究,提出了两种极端化的流动模型,即平推流模型与全混流模型。

(1) 平推流模型 平推流模型亦称为活塞流或理想置换(plug-flow reactor, PFR 或 plug-flow model, PFM)。它假设进入反应器的物料齐头并进,向前运动,无返混。其特点是沿流动方向上,温度、浓度、反应速率等参数随位置而变;与流动方向垂直的某一截面上,温度、浓度、反应速率等参数不随时间而变。所有物料粒子在反应器中的停留时间都相同,属于稳定流动过程。

对于长径比较大的管式反应器,管内流体完全湍流时,可以近似为平推流。

(2) 全混流模型 全混流模型亦称为理想混合(complete mixing flow model 或 complete series tank reactor, CSTR)。它假定进入反应器物料瞬间混合均匀。其特点是反应器内的温度、浓度、反应速率等参数处处均匀一致,且反应器内的温度、浓度等于物料出口处的温度、浓度。注意,在间歇反应器中物料粒子的停留时间相同;在连续反应器中物料粒子的停留时间可能不同,即存在返混(又称为逆向混合)。

具有搅拌良好的釜式反应器接近于全混流。

理想流动是对流体实际流动情况的理想化,是一种简化问题的方法。流体在实际反应器中的流动状况是介于平推流和全混流之间的非理想流动。但是工业生产中许多实际装置近似于上述两种理想流动模型,因此可以在工程计算中作为理想状况进行处理。其计算方法比较简单,同

时也是非理想流动的计算基础。

2. 非理想流动模型

在理想流动模型中,平推流反应器的物料之间无任何混合;全混流釜式反应器的物料之间完全混合。实际反应装置与两种理想流动均有偏差(流体流动与混合受多种因素影响,一般在放大过程中易出现)。例如以下几方面:

- (1) 间歇釜 各流体微元停留时间相同,其混合并非逆向混合。
- (2) 平推流 不存在轴向混合,也就不存在逆向混合。
- (3) 全混流 逆向混合程度最大。

工业反应器的流动形态介于两种理想流动形态之间。属于非理想流动反应器。

产生原因

(1) 不均匀速率分布:死角、沟流、短路、管中层流(与反应过程、工艺要求有关。因此,要探索变化规律,建立定量描述方法,采用最佳设计和操作形式)。

(2) 不良设计造成结构缺陷,引起与物料流动方向相反的流动。

影响因素

设备型式,操作条件(温度、压力、进料流量、组成等),流体性质(黏度、密度、扩散系数等)。

非理想流动的影响及改善措施

在实际反应器中,物料流动存在一定程度的返混,则降低了反应物浓度,使反应推动力下降,同时降低了反应速率,使反应器容积增大、转化率下降,影响反应质量。

反应类型不同,对流动型式的要求不同。

例如,在基本有机化工中的石油烃类裂解、有机化合物氧化等反应中,若连串反应:



R 为主产物,S 为副产物。由于返混,导致物料停留时间增加,副产物 S 的量增加使反应选择性下降,主产物 R 收率降低,增加了分离负荷。

注:返混对反应级数 $n > 0$ 的反应是不利的,但对 $n < 0$ 的自动催化反应却有利。

改善返混的措施主要有以下几种。

- (1) 增大流体在设备内的湍流程度,消除径向和轴向扩散,造成停留时间分布均匀;增大反应管长直径比(通常 $L/D > 50$)。
 - (2) 反应器内装设充填物,改变设备内的速率分布和浓度分布。注意合理充填,避免沟流、短路。
 - (3) 增加设备级数或在设备内增设挡板。
 - (4) 利用适当的气体分布装置或调节各组反应管的阻力,使其均匀一致。
- 另外,还可以从反应器型式、操作方式、流体性质等诸方面进行考虑。

例如,某化学反应希望采取平推流(理想置换)流型。为了改善停留时间分布,减少返混,使之接近于理想置换流型。若选釜式反应器(实际上,连续搅拌釜与理想混合有偏差。当混合速率大于化学反应速率时才达到理想混合),则可以选择适宜的搅拌器和搅拌功率,改善反应釜结构,避免出现死区,加速物料混合,从而使反应釜内的物料接近于理想混合流型。