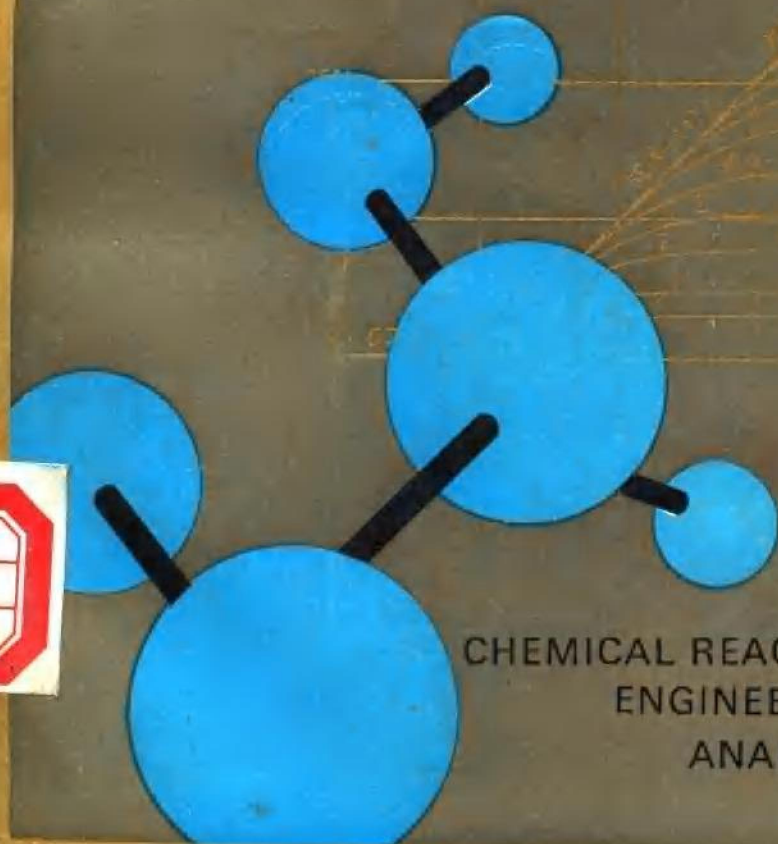


化学反应工程分析

袁渭康 朱开宏 编著

• 华东理工大学出版社

1000



CHEMICAL REACTION
ENGINEERING
ANALYSIS

化学反应工程分析

袁渭康 朱开宏 编著

华东理工大学出版社

(沪)新登字 208 号

化学反应工程分析

袁渭康 朱开宏 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

江苏省句容县排印厂排版

上海新文印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 12.125 字数 323 千字

1995 年 6 月第 1 版 1995 年 11 月第 2 次印刷

印数 1501—3500 册

ISBN 7-5628-0549-0/TQ·50 定价: 22.00 元

内 容 提 要

本书着重从分析的观点论述化学反应工程内容。化学反应工程涉猎广泛,内容丰富。当前常见的书籍多全面叙述反应工程的原理和计算方法,篇幅甚巨,虽有材料罗列,却有难以掌握本质之嫌。如用作教材,必费学时。本书作者试图摆脱传统的叙述方式,着重于对过程物理实质和处理方法进行分析,以便举一反三,学以致用。本书第1章是作为反应工程基础的动力学,第2章和第3章分别为均相和非均相(多相)反应系统分析方法的讨论,从关键无因次数群的统一意义论述其应用。第4章为将基本理论用于分析各类反应器的方法,第5章系关于反应工程研究方法核心的模型法,包括模型的建立、性质和数值分析。对于化学反应工程的基本原理,假定读者已经大体掌握而未予详述。

本书可作为大专院校化工系研究生的教科书,也可供研究人员和工程技术人员参考。

序

始自 1982 年,袁渭康为华东化工学院化学工程专业的硕士生开设研究生的化学反应工程学位课《反应工程分析》。顾名思义,本课程的重点是讨论分析问题的方法,而不是单纯地传授知识。按作者的理解,与任何科学技术领域相类同,化学反应工程的核心也应是分析问题的方法。硕士生应该已具备了这一领域的基本知识,因而在授课中着重于分析,不仅必要,而且可能。

在此后几年的授课中,一般来说,还是获得了相当好的效果,但却苦于没有一本合适的教科书(或教学参考书),给学生自学和复习带来一定困难。当时曾一度采用 Smith 的 Chemical Engineering Kinetics(第三版)为主要参考书,别无他因,只是因为能买到此书。采用此书显然只是权宜之计,因为授课内容与书的内容并不合拍。

1990年初,袁渭康在美国弗吉尼亚大学化工系讲授研究生课程“化学反应工程”一学期,计 54 学时,采用的是当时刚刚面世的 Froment and Bischoff 的《Chemical Reactor Analysis and Design》第二版。讲课内容与在华东化工学院讲的基本相同,唯习题量大增,授课效果也较好。Froment and Bischoff 的书较之 Smith 的书似乎更适宜于作为研究生的主要教学参考书。但这毕竟还是“他山之石”,尚嫌不够得心应手。然而袁渭康却有机会利用这一段比较空闲的时间,广泛阅读了有关书籍杂志,并细心研究了应有的课程体系。

1990年起,本课程逐步转由朱开宏讲授。朱基本上继承了袁讲课的体系,但增加了复杂反应体系动力学等内容。为了学生听课方便,朱开宏编写了一本讲义作为缺乏教材时的应急措施。然而这只是一项临时措施。我们两人都认为应该编写一本能使用一段时间的参考书。此书不仅应能作为硕士生的主要教学参考书,也应能对工程技术人员和研究人员的的工作有所帮助。这就是编写

本书的初衷。

我们的分工是，由袁渭康拟定主要思路和总体安排，并写“绪论”。全书各章由朱开宏执笔，最后由袁渭康定稿。需予说明的是，本书并不是朱开宏讲义的修改稿，而是重新编写的。

在阅完了全书手稿以后，我们仍有一种言犹未尽之感，某些地方似还有辞不达意之嫌。当时朱开宏即将出国工作，袁渭康也因事务繁忙，没有更多的时间作大幅修改补充，特别是在体系和思想方法上的大动。我们尽可能地排除了手稿中存在的错误和不妥之处，送出版社付印。我们认为这样也好，待听取了读者的宝贵意见以后，在再版(如有可能)时一并修改。不管怎样，本书在体系和论述上均有一些与其他书籍不同之处。我们以此奉献给读者，作为今后探讨的基础。当然错误和缺点不可避免，并且可能相当多，我们恳请广大读者的指正。

在本书付印过程中，承蒙华东理工大学出版社同仁们的热心协助，作者表示由衷的谢意。

袁渭康 朱开宏

1994年7月

绪 论

化学反应工程(简称反应工程)是化学工程一个相对年轻的分支。它的主要内容包括研究伴有流动、传热和传质影响时的化学反应的特征。

化学工程作为一门学科,其形成大约在上世纪末,迟于化学工业。在相当长的一段时间内,人们把对化学工程的理解局限于单元操作。这并不是因为人们没有看到化工过程的核心是反应器,而是由于多方面的限制而对反应器中的复杂过程无能为力。

化学反应工程正式成为化学工程的分支学科,应追溯到50年代,其标志是第一届欧洲化学反应工程讨论会^[1]。在会上宣读的一批有历史价值的论文,确定了学科的几个重要的基本观点。这些论文虽发表已久,但今天读来仍可看到它们在当时所起的开创性作用。这些基本的观点包括返混和停留时间分布,反应相内的传质和传热,反应器的热稳定性,微观混和效应,等等。虽然后来反应工程的应用已扩展到过程工业的各个领域,但这些观点仍不失为是反应工程学科的基石。

回顾反应工程的产生和发展,人们注意到它与传统单元操作的显著差异。后者的基本研究方法是归纳法,即通过大量的实验归纳得到影响过程的无因次数群之间的关系。对于反应过程,归纳类的方法显然不能凑效,因为反应过程体现了反应与流动、传热和传质的偶合和交联,而且具有很强的非线性性质。显然,你不能指望用参数关联之类的传统方法去解决如反应器稳定性这样的问题。从一开始,反应工程的基本方法就只可能是基于演绎的模型法。这也可以解释为什么反应工程的形成被推迟到50年代,那时计算机的应用已在逐步推广,非线性方程数值分析已成为可能。然而,作为反应工程的基本方法的模型方法也极大地推动和丰富了其邻近领域;单元操作研究逐步摆脱了单纯从实验数据归纳过程规律性的传统做法。从广义的角度,反应工程中涌现出的大量非线性

问题,也丰富了数值分析和数学方法的研究课题。

现有的教科书多已系统地罗列了反应工程的基本内容。反应工程之有别于反应动力学,主要在于考虑到在实际反应器中,必然存在影响宏观结果的各种不均匀性或分布:流速分布、温度分布和浓度分布,以及停留时间分布。这些分布大至反应器(宏观)尺度,小至颗粒、微团(亚微观或微观)尺度。反应工程实质上就是研究这些分布对反应器行为和宏观反应结果影响的学科。

本书章节编排围绕着对这个主题的分析。第1章反应动力学是以后各章的基础,也论述了工程方法在反应动力学的测定,动力学参数估计和动力学简化处理方面的应用。第2章均相反应系统分析讨论对于均相系统(或非均相系统中的连续相)各种分布的效应。第3章非均相反应系统分析则是针对反应相(气固反应系统的催化剂相和气液系统的液相)与非反应器的交叉作用。第4章反应器分析则着重于利用前面两章内容于实际反应器。由于模型方法在反应工程中的重要性,第5章单独从模型的建立和模型方程的数值方法的角度予以论述。至于反应工程的一些其他问题,如返混和停留时间分布,稳定性,微观混和等,则分散穿插在各章之中。然而,本书所涉及的内容毕竟是很有限的。作者的意图也并不是全面叙述反应工程的所有原理。读者应能在掌握了最基本的原理和最基本的方法以后,面对错综复杂的实际问题,从分析的角度作出合理简化,分清敏感的和不敏感的因素,并从中悟出解决的途径。

经过约40年的不断完善,化学反应工程已经发展成为一门系统的学科,有其自身比较完整的理论体系。它已为解决大部分实用中遇到的问题提供了理论基础。但是,提供理论基础与解决实际问题之间尚有很大的距离;能否缩短这一距离既取决于实际问题的复杂性,也取决于工作人员的理论素养、经验和技巧,所具备的实验和计算手段,以及思维的方法和分析能力[2]。

这里所说的实际问题包括两大类型:一类是传统领域(如化学工业、石油化工、能源工业、冶金工业等)的反应器的开发、放大、

设计、改造、降低污染、优化和控制；另一类是从传统领域向新技术领域(如生物技术、新型材料、以及日益受人们重视的环境保护等)拓展过程中产生的特殊问题。这两类问题提供了一大批研究课题。在解决这些课题的过程中，反应工程理论无疑将进一步得到完善和发展。

这里想说明的是，在50年代以前的一段漫长时间内，虽然没有系统的理论，但也照样发展化学工业，似乎反应工程就不那么重要。其实，这是由于化工生产中有很多可调因素所引起的。人们可以通过调节温度、压力、反应物的浓度或流量，甚至通过改变后续的分选装置负荷来适应反应器的实际操作与设计指标之间的差距。操作是维持了，但是反应器的选型、结构、设计和操作不尽合理，效率低下，更谈不上优化。即使是在反应工程理论已经相当完善的今天，我们还不得不承认大量的反应器绝不能认为是在优化的状态下操作。这种不尽合理的现状若怪罪于现有的理论，那显然是不公平的。然而我们也应看到在反应工程的研究方面正在发展的一种趋势，已经注意到现有理论尚存在不足之处。虽然在本书中我们并没有涉及到这个方面，但是我们还应利用这一机会简述几句，并吁请本书读者关心这一问题。

化学工程从本质上是建立在实验基础上的学科，虽然模型方法在近代化学工程中占有无可否认的重要地位。模型的参数，如动力学参数，传递参数等，必须通过实验予以确定，不然，模型就成了无米之炊。但是实验结果的某种不确定性质也是很显然的，引起这种不确定性的包括实验装置的局限性，实验测定过程中的误差，甚至过程的时变性质(如催化剂活性变化)。设想用无梯度反应器测定催化反应动力学，所用的是工业用颗粒状催化剂。为了维持催化剂层等温等浓，所装填的催化剂颗粒数是很有限制的，例如数十粒。即使实验测定完全可靠，你怎能指望这数十粒催化剂就具有这样的代表性，以致在反应器放大过程中采用数吨、甚至数十吨催化剂而不导致任何偏差？我们理应认识到一个放大过程也是一个误差积累和放大的过程，更何况反应过程中的温度和反应速率之

间的非线性关系是如此强烈,其交叉影响必然是显著的。模型的建立是通过对实际过程的简化。由于受到对现象本身认识的限制,数学描述手段的限制,数值分析手段的限制,我们不得不承认,目前所用的多数模型是被不得已地过度简化了的。模型中的一些传递参数,如床层有效导热系数等等,甚至都与催化剂的填装有关,带有相当大的偶然性,又怎样分毫不差地予以估计?再加上诸如催化剂失活,负荷变化之类的因素,你又怎能指望通过动力学测定,通过建立模型,通过传递参数测定,来实现完全可靠的设计和优化?即使今天优化了,明天又如何?

我们在这里指出这一问题,并不是试图否定现有的理论的价值,也并不是在低估模型的重要性。我们只是想利用本书的绪论,提请读者注意到这一事实,并对现状有一个清醒的、现实的认识。我们庆幸我们具有前面说到的化工操作中的种种可调因素,为我们实现反应器的优化提供了可能。认识到上面所说的种种不确定性性质,我们利用实验研究和模型研究的结果,尽可能获得反应器的适宜选型和优化操作状态。然而,实际状况是,这种优化操作状态并不是真正的优化操作状态,其原因就是前面所说的种种。近代反应工程一个重要的研究方向是,在建成了一套设备后,利用状态估计法估计反应器内的实际状态,然后进行定态的或动态的优化^[3]。以壁冷固定床反应器为例,对于催化剂活性虽有变化,但尚比较缓慢的过程,定期进行定态的优化是一种可行的途径。可以通过少数(例如三个)实测的轴向温度和一个出口浓度,利用一台离线的个人计算机即可进行状态估计,并作出优化策略的决策。这时模型和实验数据的一定偏差却是允许的。对于催化剂活性迅速变化,或是操作条件时变,则需进行动态的优化这时在线的计算机就是必要的,在技术上也更为复杂。利用一些现代的技术,可以做到系统的自我学习,在运转中逐步地探索优化条件。概括起来,就是基于状态估计的动态(或非定态)优化方法。基于状态估计的动态优化方法,其基础仍是模型。因此,我们在这里绝不是否定模型方法的作用,而只是简单地指出模型方法的现存问题及一种

新的发展方向。

参考文献:

- [1] Rietema K., Chemical Reaction Engineering, Pergamana, 1957
- [2] 陈敏恒、袁渭康。工业反应过程的开发方法,化工出版社,1985
- [3] 霍文军。壁冷式固定床反应器的动态状态估计和定态调优,华东理工大学博士学位论文,1994

符 号 表

下面汇集了本书使用的常见符号，某些专门的符号在使用时定义。

A	Arrhenius 方程中的频率因子, 一级反应	1/s
A_r	反应器的传热面积	m^2
a	组分活度 催化剂颗粒的比表面积或单位液相体积的气液界面面积	m^2/m^3
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 的摩尔浓度	$kmol/m^3$
c_0	进口浓度或初始浓度	$kmol/m^3$
c	浓度向量	$kmol/m^3$
c_p	比热容	$kJ/(kg \cdot K)$
Da	Damköhler 准数, 定义见 2.1.2 节、3.1.1 节	
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_{ea}	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 气液反应中的液相增强因子	$kJ/kmol$
$E(t)$	停留时间分布密度函数	1/s
F	单位面积的质量流率	$kg/m^2 \cdot s$

$F(t)$	停留时间分布函数	
f	无因次浓度(对比浓度)	
G	体积流率	m^3/s
G_m	摩尔流率	kmol/s
H	亨利常数	$\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/\text{kmol}$
$-\Delta H$	反应热	kJ/kmol
Ha	八田数, 定义见 3.3.1 节	
h	传热膜系数	$\text{kJ}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
J	Jacobian 矩阵	
J_A	气相组分 A 通过液膜的传质通量	$\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
j_D	传质 j 因子	
j_H	传热 j 因子	
K	化学平衡常数	
\vec{K}	反应速率常数矩阵, 一级反应	$1/\text{s}$
k	反应速率常数, 一级反应	$1/\text{s}$
k_g	从气相到固体颗粒外表面或气液界面 的传质系数	$\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$
k_l	液相传质系数	m/s
k_{l0}	液相物理传质系数	m/s
L	反应器轴向长度	m
Le	Lewis 数, $\frac{\lambda}{c_p \rho D}$	
L_p	颗粒特征尺寸	m
\bar{M}	平均分子量	kg/kmol
N	传热准数, 定义见 2.1.2 节 固定床反应器参数灵敏性判别准数, 定义 见 4.2.3 节	
N_A, N_B	组分 A、B 反应的摩尔数	kmol
n	反应级数	

Pe	Peclet 数, $\frac{uL}{D_{ea}}$	
Pr	Prandtl 数, $\frac{c_p\mu}{\lambda}$	
p_A, p_B	组分 A、B 的分压	Pa
p_t	总压	Pa
Q	传热速率	$\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
Q_g	反应器放热速率	kJ/s
Q_r	反应器移热速率	kJ/s
R	通用气体常数	
Re	Reynolds 数	
r	径向位置	m
r_A	组分 A 的反应速率	$\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
S	固定床反应器参数灵敏性判别准数, $\beta\epsilon$	
Sc	Schmidt 数, $\frac{\mu}{\rho D}$	
S_e	反应选择性	
S_{wh}	重时空速	$\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{h})$
T	温度	K
ΔT_{ad}	绝热温升	K
t	反应时间	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	$\text{kJ}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
u	线速度	m/s
V_R	反应器体积	m^3
W	催化剂质量	kg
x_A	组分 A 的转化率	
Y_P	产物 P 的产率	
y_A	组分 A 的摩尔分率	

z	轴向坐标	m
α	液相总体积和液膜体积之比	
β	无因次绝热温升	
β_{ex}	无因次最大外部温升, $\frac{(-\Delta H)c_{Ab}}{\rho c_p T_b} \left(\frac{\lambda}{c_p \rho D} \right)^{-2/3}$	
$\bar{\beta}_{ex}$	无因次外部温升, $\beta_{ex} \eta_e Da$	
β_{in}	发热函数, $\frac{D_e(-\Delta H)c_{As}}{\lambda T_s}$	
$\bar{\beta}_i$	无因次内部温升, $\beta_{in}(1 - \eta_e Da)$	
$\bar{\beta}_{in}$	无因次最大内部温升, $\frac{D_e(-\Delta H)c_{Ab}}{\lambda T_b}$	
r_b	传质 Biot 数和传热 Biot 数之比	
δ	液膜厚度	m
e	无因次活化能, $\frac{E}{RT_0}$	
	迭代计算的收敛精度	
ϵ_l	持液量	m^3/m^3
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有效利用率	
η_e	催化剂外部效率因子	
η_i	催化剂内部效率因子	
θ	无因次温度	
	对比停留时间	
λ	热导率	$kW/(mK)$
λ_{ea}	固定床反应器轴向有效导热系数	$kW/(mK)$
λ_{er}	固定床反应器径向有效导热系数	$kW/(mK)$
μ	动力粘度	$kg/(m \cdot s)$
ξ	反应进度; 对比长度 z/L	
ρ	密度	kg/m^3
	对比径向距离, r/R_0	
σ^2	方差	

τ 反应器平均停留时间

φ 催化剂活性因子

Thiele模数,对一级反应, $R_0 \sqrt{\frac{k}{D_e}}$

Φ Thiele 模数,对一级反应, $L_p \sqrt{\frac{k}{D_e}}$

下标

A、B... 对组分 A、B...

a 轴向

B 床层

b 主体

e 化学平衡,外部

g 气体

i 界面、内部

l 液相

obs 表观

r 径向

s 定态、固体表面

0 初始或进口状态

目 录

符号表

1 化学反应体系的工程分析	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 独立反应数	3
1.1.2.1 化学计量系数矩阵法	4
1.1.2.2 原子矩阵法	6
1.1.3 复杂反应体系的物料衡算和能量衡算	8
1.1.4 复杂反应体系的化学计量学分析	11
1.2 反应体系的化学平衡分析	15
1.2.1 化学平衡分析的意义	15
1.2.2 单一反应体系的化学平衡分析	17
1.2.3 复杂反应体系的化学平衡计算	21
1.3 工程反应动力学及其数学描述	25
1.3.1 反应速率的定义	25
1.3.2 反应动力学模型分类	26
1.3.2.1 机理的动力学模型	26
1.3.2.2 半机理的动力学模型	27
1.3.2.3 经验的动力学模型	28
1.3.3 均相反应动力学	29
1.3.3.1 温度对反应速率的影响	29
1.3.3.2 浓度对反应速率的影响	32
1.3.4 非均相反应动力学	33
1.3.5 两类反应动力学方程的评价	37
1.4 工程反应动力学的实验研究方法	39
1.4.1 实验反应器	39
1.4.1.1 积分反应器	40
1.4.1.2 微分反应器	41