

袁乃驹 丁富新 编著

化学反应工程基础

清华大学出版社

化学反应工程基础

袁乃驹 丁富新 编著

清华大学出版社

内 容 提 要

本书是袁乃驹教授等为清华大学化工系编写的教材。全书系统总结了化学反应工程的理论、模型和反应器的分类及设计方法，并介绍了化学反应工程的最新进展。所叙述的内容密切联系化工生产实践，也反映了清华大学化工系部分科研成果。

本书内容丰富、选材精炼。在每章的叙述中引用了不少典型的例题和思考题。

与本书配套的《化学反应工程例题和习题》一书亦即将出版。

本书为化学工程专业及其它化工专业大学生的教材，也可作为轻工、环保、生化等专业的教学参考书以及从事化工研究、设计和生产管理的人员的参考书。

化 学 反 应 工 程 基 础

袁乃驹 主编

清华大学出版社出版

北京 清华园

北京市昌平环球科技印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

☆

开本：850×1168 1/32 印张：12 字数：300 千字

1988年6月第1版 1988年6月第1次印刷

印数：0001~6000

定价：2.10元

ISBN 7-302-00197-9/TQ·3(课)

前 言

本书系统地介绍了发展比较成熟的反应工程的理论、模型、反应器的分类和基本设计方法。内容略多于五年制化工专业反应工程课大纲的要求，以便教师可针对不同对象有所取舍，亦可供较优秀的学生自学之用。

因本书另有《化学反应工程例题与习题》作为配套的教学用书，故在本书中除列举一些例题外，不再包括习题。

编写本书时，作了下列一些考虑：

1. 叙述问题尽量精简。重点放在介绍主要概念、分析和推理方法以及结论成立的条件等。对于一些稍加思索便可得出的结论一般不加解释，留给教师讲授或让学生自行证明，这对于发挥学生的学习主观能动性会更有好处。

2. 在其它课程已讲授的内容不在本书中重复。例如一些数学方法可以参考有关数学教材或手册，在本书中只着重阐述如何建立数学模型、所作的假设、边界条件及数模的物理意义。除了一些特殊的求解方法外，有关方程式求解的一般方法都不详细推导。这部分内容留给教师及学生去完成，以培养学生查阅参考书的习惯。

3. 在本书中设置了一些思考问题，学生可根据已讲授的主要原理得出推论与结论，因而不作为内容讲授。目的在于培养学生思考问题的习惯，提高学生的推理能力。

4. 对于一些最近发展较快的内容，本书亦作一些简要介绍，使学生了解当前发展的动态，而且学后感到不足，可以进一步参考其他专著及文献。

因为作了以上的努力，故全书篇幅虽不大，但是内容还是比较丰富的。

由于作者水平有限，缺点和错误之处，热忱欢迎指正。

袁乃驹 丁富新

1986.8于北京

目 录

前言	(1)
----	-----

第一章 绪论	(1)
--------	-----

1-1 化学反应工程研究的对象和任务	(1)
1-2 化学反应工程的研究方法	(3)
1-3 反应过程和反应器的分类	(7)

第二章 均相反应动力学	(11)
-------------	------

2-1 恒温恒容过程	(11)
2-1-1 简单的不可逆反应	(12)
2-1-2 简单的可逆反应	(14)
2-1-3 复杂反应	(16)
2-2 恒温变容过程	(23)
2-3 变温恒容过程	(27)
2-4 动力学的实验和数据处理	(39)
2-4-1 用积分法分析实验数据	(40)
2-4-2 用微分法分析实验数据	(46)
2-4-3 活化能的测定	(49)
2-5 测定均相反应动力学的实验设备和方法	(51)

第三章 均相反应器	(53)
-----------	------

3-1 全混流釜式反应器	(53)
3-1-1 单个全混釜恒温反应的计算方法	(54)
3-1-2 多个全混釜串联的恒温反应	(57)

3-1-3	平均反应时间和停留时间分布	(62)
3-1-4	全混釜变温过程的计算方法	(67)
3-1-5	釜式反应器的搅拌和传热	(69)
3-2	平推流式反应器和分批釜式反应器	(71)
3-3	各种反应器的组合与优化问题	(76)
3-3-1	循环反应器	(76)
3-3-2	自催化反应	(78)
3-3-3	某些简单情况的最优化分析	(80)
3-4	偏离理想流动状态的情况	(90)
3-5	反应器的热稳定性问题	(99)

第四章 非均相反应动力学.....(107)

4-1	概论	(107)
4-2	表面吸附	(109)
4-2-1	Langmuir型等温吸附线	(109)
4-2-2	Freundlich型等温吸附线.....	(111)
4-2-3	Темкин型等温吸附线.....	(112)
4-2-4	BET型等温吸附线	(112)
4-3	气-固相催化反应动力学.....	(113)
4-3-1	表面反应控制	(113)
4-3-2	吸附或脱附控制	(115)
4-3-3	气-固反应动力学数据的测定方法.....	(123)
4-3-4	动力学方程式的判别方法	(128)
4-4	催化剂内部的传质与传热	(135)
4-4-1	催化剂内部的传质	(135)
4-4-2	催化剂内部的传热	(143)
4-5	催化剂的有效系数	(146)
4-5-1	等温催化剂的有效系数.....	(147)
4-5-2	非等温催化剂的有效系数	(156)
4-5-3	η 对动力学研究的影响	(162)
4-5-4	有效系数对反应选择性的影响	(165)
4-6	催化剂失活机理与有效系数	(169)

4-7	催化剂的一些参数的测试方法	(171)
4-7-1	孔隙率和孔径分布的测定	(171)
4-7-2	比表面的测定	(173)
4-7-3	有效扩散系数的测定	(175)
4-8	非催化气-固反应简介	(176)

第五章 固定床反应器.....(182)

5-1	概述	(182)
5-2	流速分布与压降	(187)
5-2-1	流体的压降	(187)
5-2-2	流速的分布	(190)
5-3	床层中的传质	(192)
5-3-1	外扩散过程	(192)
5-3-2	床层中的混合扩散	(196)
5-4	床层中的传热	(200)
5-4-1	主流体与颗粒表面间的传热	(200)
5-4-2	床层中的传热与温度场	(202)
5-4-3	主流体与器壁间的放热系数	(207)
5-5	固定床反应器的计算模型	(212)
5-5-1	概述	(212)
5-5-2	一些判据	(215)
5-6	固定床设计的拟均相模型	(217)
5-7	气-液-固三相反应器	(225)
5-7-1	三相床的流态	(227)
5-7-2	液体的径向分布	(228)
5-7-3	液体滞留量	(229)
5-7-4	滴流床的压降	(231)
5-7-5	催化剂的润湿效率	(233)
5-7-6	反应器的计算模型	(236)
5-7-7	催化剂的有效系数	(242)
5-7-8	混合扩散系数	(249)
5-7-9	传质系数	(250)

5-7-10	壁传热系数和有效导热系数	(252)
5-7-11	滴流床反应器的一些判据	(253)

第六章 流化床反应器.....(255)

6-1	概述	(255)
6-1-1	流态化的基本形式和特性	(256)
6-1-2	流化技术的主要优缺点	(261)
6-1-3	流化床反应器的应用	(263)
6-1-4	流化床反应器的主要部件	(266)
6-2	流化床的流体力学	(268)
6-2-1	流速与压降	(268)
6-2-2	流化床反应器的高度	(275)
6-3	流化床的传热	(279)
6-4	流化床的数学模型	(282)
6-4-1	气泡和它的行为	(282)
6-4-2	数学模型	(285)
6-5	流化床反应器中的固体输送问题	(297)
6-5-1	孔口下料	(297)
6-5-2	垂直管输送	(299)
6-5-3	水平管输送	(300)
6-5-4	流化床反应器中的固体循环	(303)
6-6	展望	(304)

第七章 非均相流体反应器.....(308)

7-1	相界面的传质理论	(310)
7-1-1	双膜理论	(310)
7-1-2	扩散边界层理论	(311)
7-2	反应过程的宏观动力学	(313)
7-2-1	气-液过程的宏观动力学	(313)
7-2-2	液-液过程的宏观动力学	(328)
7-3	反应器设计方法概要	(331)

第八章 生化反应器	(333)
8-1 概论	(333)
8-2 生物和酶反应动力学	(340)
8-2-1 酶反应动力学	(341)
8-2-2 微生物反应动力学	(348)
8-3 酶催化和生物反应器	(351)
8-3-1 反应器分类	(351)
8-3-2 反应器中的扩散问题	(353)
8-3-3 分批釜式反应器的计算方法	(357)
8-3-4 连续操作反应器的计算方法	(359)
8-4 酶的固定化	(367)
符 号	(371)

第一章 绪 论

1-1 化学反应工程研究的对象和任务

化学工业与国民生计关系至大。工业、农业所用的原材料、化肥和农药等绝大多数是通过化学反应过程生产得来。与人民生活关系十分密切的塑料、橡胶、化纤以及大量的轻工产品、药品和食品等也大多是化学工业的产品。最近几年迅速发展起来的以生物酶为催化剂和以微生物进行发酵的生化工程把反应工程推到一个新的领域。以上所列举的生产过程都有一个共同目的，就是把原料按照人们的愿望通过各种化学反应最大限度和最经济地转化为所需的产品。由于工业过程中生产规模非常大，与在实验室中进行化学反应的条件、状况都有很大的不同，存在着大量的工程问题。把化学反应与工程中的问题统一起来进行研究便形成了化学反应工程这一学科。

化学反应工程的对象是研究大规模化学反应的生产过程、设备特性的基本规律和各参数间的相互关系。其中包括：反应动力学，即化学反应速度与各个参数（如浓度、压力、温度和催化剂等）间的定量关系；设备的型式、结构以及在反应器内部和催化剂内部的传质、传热、物料的停留时间分布、压力场和温度场的分布规律以及它们之间的相互关系；反应设备的特性和设计与放大方法等。反应工程的具体任务包括以下几个方面：

（1）利用实验室研究得到的化学反应过程的实验数据进行放大，解决要达到所需的工业规模可能出现的问题；

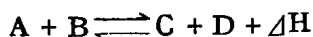
(2) 开发新的技术与设备以代替老的装置；

(3) 改进和强化现有的技术与设备，降低能耗，增大处理量或产品收率，提高经济效益；

(4) 实现反应过程设计和控制最优化；

(5) 把其它领域的科技新成就引进并加以利用，发展反应工程的理论和新方法。

若广义地把所有进行化学反应的设备都归属于化学反应器，则化学反应器不一定是以获得化学产品为它的最终目的，它也可以是物质分离、节能、贮能以及环境保护等方面的重要工具。例如要从 C_3-C_4 的混合烃类气体中分离出聚合级纯度的异丁烯，可以用甲醇通过强酸性催化剂与丁烯合成得到甲基叔丁基醚 (MTBE)，再把 MTBE 分离出来并进行逆反应从而获得纯度很高的异丁烯。又如最近几年对在节能中有重要意义的热泵 (Heat Pump) 进行了大量的研究，其中最主要的一个途径是利用可逆的化学反应，以反应器作为热泵来实现的。对于下述可逆反应：



若使吸热反应在较低温度下进行，以吸收大量反应热，再令逆反应在较高温度下进行并在此温度下放出反应热。虽然在这个循环过程中需要对反应系统做功，但是却使热量在较高的温度下释放，从而提高了热量利用的能力。这是节能的一个有效途径。此外，把电站在低负荷时产生的能量以化学能的形式贮存起来以供高负荷时使用，以及在汽车中使用贮存化学能的装置以代替汽油发动机等等，这些关于能源的研究课题，也都需要利用反应工程的知识。

在美国，催化剂的生产每年要耗资20—30亿美元，其中大约有五分之一用于汽车废气净化器。汽车废气净化器是一个小型反应器，里边装有催化剂，汽车废气通过该装置就可除去有毒的一氧化碳和氧化氮等气体，达到排放标准。污水处理也大量采用反应工程特别是生化反应工程的方法。因此，反应工程对于环境保

护也是非常重要的。

1-2 化学反应工程的研究方法

研究反应工程的一个主要目的是要解决反应器的设计、控制和放大等问题。过去多采用经验的方法，近年来已更多地采用解析的方法或数学模拟的方法。这就必须做到用数学方式定量地表示反应器的空间、时间和与反应过程有关的各个参数之间的关系。着手解决这一问题往往是取反应器或催化剂中一个有代表性的微元体加以研究。所谓有代表性是指应包括反应器或催化剂中可能发生的全部过程和现象。微元体的大小比原子和分子大得多，但最大应以在微元体内各处的参数均匀为限。因此，反应工程需要研究的是微元体内大量的分子反应的行为以及微元体间的物质、能量传递的宏观规律，并不研究个别分子间的反应规律，亦即不研究分子或原子间的微观反应动力学。另外，由于微元体与它的四周有物料和能量的交换，在微元体内部物料的反应速度不仅与化学反应速度有关，而且与四周的传质和传热速度有关。这一点与物理化学中单纯研究化学反应速度是不同的。把微元体各参数间的关系用数学方程加以描述，一般称为建立数学模型。所建立的数学模型通常应包括以下一些内容：

- (1) 化学反应动力学方程；
- (2) 物料衡算式；
- (3) 热量衡算式；
- (4) 动量衡算式；
- (5) 热力学计算式，包括焓、反应热和平衡常数的计算等；
- (6) 参数计算式，即有关的传递参数和物性参数的计算公式等。

化学动力学方程一般是在实验室中用小型装置测出的，这是

计算中最基础的资料之一，应力求准确。

物料衡算和热衡算的基础是物质不灭定律和能量守恒定律，一般可以表示为下述的形式：

$$\text{累积量} = \text{各输入量之和} - \text{各输出量之和} - \text{反应量} \quad (1-1)$$

这是化工计算的基础。在计算中应注意方程中各项应有相同的基准。经常可以选用在反应体系中不发生变化的惰性物料作为计算浓度的基准。作化学反应衡算时还应该利用反应方程式中各项间的计量关系。

对微元体建立数学模型，通常需要作一些合理的假设，以建立能反映出问题实质的物理模型，再利用数学方法写成数学方程。近年来对某些类型的反应器，已经有比较成熟的数学模型，这些将在以后各章中加以介绍，但目前在这方面仍有大量的问题没有解决。

例1-1 一硫酸厂利用空气把 SO_2 氧化为 SO_3 。将反应产物气体除去 SO_3 ，然后进行分析，测得其中含有 SO_2 7%（体积）， N_2 83%（体积）。若空气中含 O_2 20%，其余为 N_2 ，那么每处理100标准立方米(Nm^3)的 SO_2 需空气多少？ SO_2 的转化率是多少？反应器入口处的 SO_2 浓度是多少？

解 设每处理100 Nm^3 的 SO_2 需空气 $x\text{Nm}^3$ ， SO_2 的转化率为 y ，那么根据化学反应方程式：



在反应器入口和出口的 N_2 的体积均为 $0.8x\text{Nm}^3$ ，在出口处 SO_3 的体积为 $100(1 - y)\text{Nm}^3$ 。

在反应器出口作 N_2 的衡算，得到：

$$\frac{0.8x}{100(1 - y) + 0.8x + (0.2x - 50y)} = 0.83$$

$$\text{即} \quad \frac{0.8x}{(100 + x - 150y)} = 0.83 \quad (1)$$

同样作SO₂的衡算得到:

$$\frac{100(1-y)}{(100+x-150y)} = 0.07 \quad (I)$$

联解 (I)、(II) 式得 $x = 364.014 \text{ Nm}^3$, $y = 0.754$ 。故反应器入口处SO₂的浓度是

$$\frac{100}{100 + 364.014} = 21.55\% \text{ (体积)}$$

有了微元体的数学模型只是解决了问题的第一步, 而利用这个数学模型计算出整个反应器才是我们的目的。这往往也是比较困难的工作, 其中有三个较重要的问题:

(1) 确定反应器中传递参数和物性参数。

在数学模型中包括有许多传递参数和物性参数, 如果没有计算这些物理量的比较准确的方法, 即使有很好的数学模型也不可能得出好的计算结果。对于各种传递参数和物性参数, 需要经过大量的实验才可能得到经验关系式, 从而将有关参数关联起来。目前已有的关系式大部分是利用某一类型的反应器在冷态实验下通过改变单个参数而得到的。它们往往受到测试设备的结构、操作条件等的限制, 更重要的是往往没有考虑到各个参数间相互作用的影响。正如许多作者指出的, 在反应条件下与在冷态条件下测出的某些传递参数可能相差几倍。此外在微元体的数学模型中, 所使用的传递参数和物性参数都应该是局部的而不应是平均的。但已有的这类公式, 绝大多数给出的都是它们的平均值。缺乏准确计算各类局部传递参数和物性参数的关系式, 是反应器放大产生误差的一个重要原因。

(2) 把微元体的数学模型扩广到整个反应器。

对于这个问题, 从原理上讲是不困难的。各微元体的总和就是整个反应器。但实际上要解决这个问题是不容易的。微元体的数模一般可以表示为微分方程或差分方程的形式, 要利用微元体的数模计算整个反应器, 就要将描述微元体的微分方程组或差分

方程组求解。在绝大多数情况下这些方程都没有解析解。在计算机出现之前，基本上没有解决的办法，只有在计算机技术已经广泛应用的今天，才能够利用数模分析进行反应器放大。但要进行这项工作，必须知道各参数在反应器的几何空间中的分布关系，例如在反应器截面上的分布关系，而要知道这种分布关系是困难的。

(3) 确定真实的边界条件和起始条件。

各种设备的边界条件往往是很复杂的。把描述微元体行为的微分方程组或差分方程组求解，即使用大型计算机进行计算，也是相当费时的。因此，作一些合理的简化使数模的方程组变得容易求解，而且又能保证计算结果具有合理的精度是反应工程中的一个重要研究课题。

在反应工程的发展历史中，对反应器放大曾采用过经验放大法和相似模拟法。经验放大法是依照小型反应器的结构和运行参数逐级放大，然后在实践中对反应参数作适当的调整以取得较好的结果。直至目前，逐级放大的方法还在采用，有时也与数模放大的方法结合，称为部分解析法。这种两者相结合的方法可以增加放大倍数，减少放大次数。目前，直接采用数模分析的方法把小型实验装置一次放大为大型工业装置的成功例子还很少，在绝大多数情形下还是用数模分析与逐级放大相结合的方法进行。过去还采用过相似模拟法，即利用相似论的方法得出一些相似准数作为放大的计算准则。但目前已证明采用相似模拟法进行反应器放大是不可行的，但对一些简单的物理过程，如流体流动、对流传热、物质扩散等，利用相似准数进行关联还是可行的。因此在计算压降、传质和传热的一些传递参数时，可以采用为数很多的准数关系式。

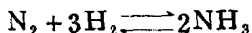
思考问题1-1 文献中所提出的计算各种传递参数和物性的关系式，有些是在有反应的条件测出的，有些是在无反应的条件

件下测得的，因而它们是有差别的。若要测定在局部条件下的传递参数，则可能有两个途径：一是尽可能保持在测试设备内各个参数沿径向都是均匀的，并尽量使局部参数接近于整个设备的平均参数。这里应该考虑如何消除壁效应和插入探头引起的扰动的影响；另一途径是利用数学模型把由实验测得的平均参数转换为局部参数，再整理出局部条件下传递参数的关系式。试考虑上述这两种方法的优缺点并提出实施办法。

思考问题1-2 在化学反应工程中较常使用的相似准数有：Reynold数 $Re = du\rho/\mu$ ；Nusselt数 $Nu = \alpha L/\lambda$ ；Peclet数 $Pe = Lu/D_{eff}$ ；Stanton数 $St = h/c_p u\rho$ ；Prandtl数 $Pr = c_p \mu/\lambda$ ；Arrhenius数 $r = E/R_g T$ 等。各符号的物理意义见符号表。请考虑这些相似准数是哪些物理量之比，在研究什么问题时遇到过它们。

1-3 反应过程和反应器的分类

根据反应过程和反应器的不同特征，可以有不同的分类方法，见表1-1和1-2。对于某一个反应过程或反应器，常常可以同时用几个特征加以命名。例如用Fe催化剂的合成氨反应：



这是一个简单的、可逆的非均相反应。目前合成氨工业所采用的反应器大部分是连续的固定床中间换热式合成塔，在稳态下运行。

在反应器设计中，温度的控制、流体停留时间的分布和其运动状态等与催化剂和流体的相对运动关系很大，这是在描述反应器的数模中首先应考虑。工业反应器常常是根据这些特征进行分类。本书将着重介绍以下五大类型的反应器：

1. 分批釜式反应器；
2. 连续搅拌釜式反应器；