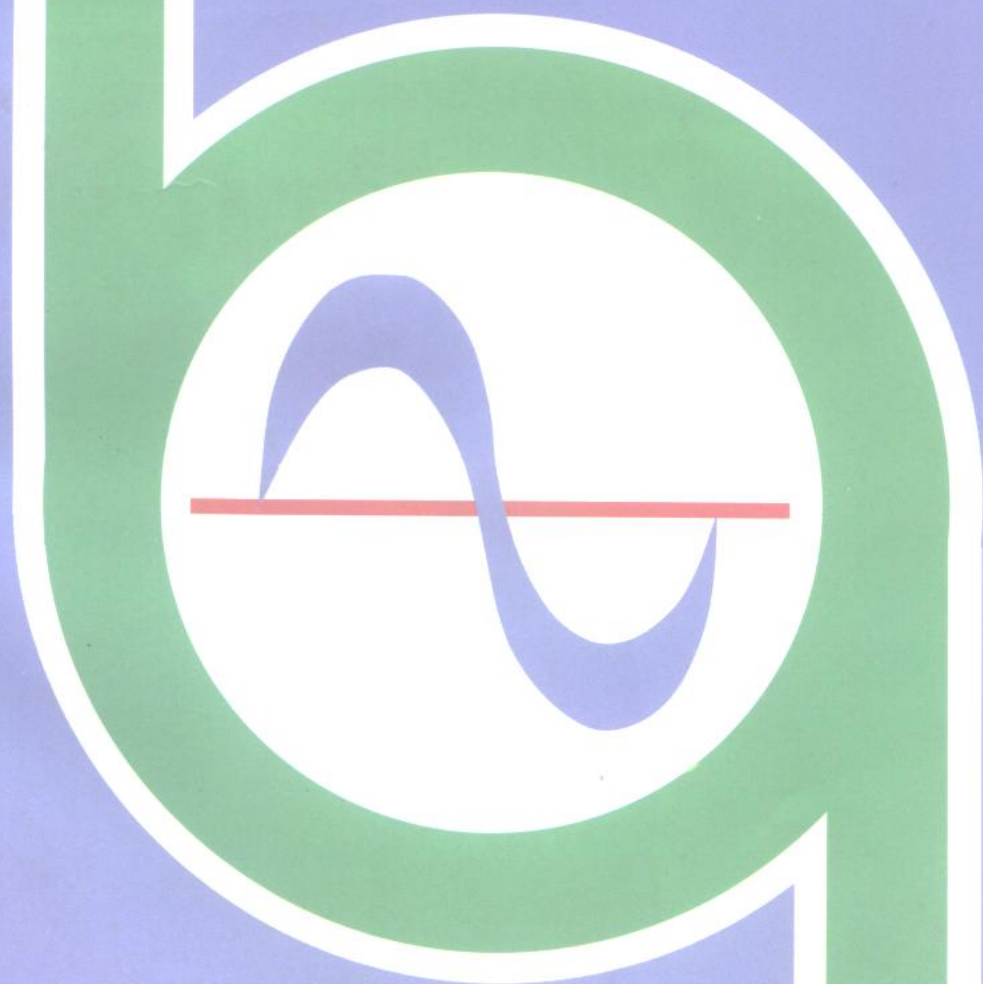


# 化学反应工程

HUAXUE FANYING GONGCHENG

黄恩才 主编 刘国际 副主编



化学工业出版社

化学  
反应  
工程

化学  
工  
程

03  
34

工

# 化 学 反 应 工 程

黄恩才 主 编  
刘国际 副主编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

DU32/2822

化学反应工程/黄恩才主编.-北京:化学工业出版社,  
1996

ISBN 7-5025-1722-7

I. 化… II. 黄… III. 化学反应工程 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 07802 号

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 北京市顺义县板桥印刷厂

装 订: 北京市顺义县板桥印刷厂

版 次: 1996 年 6 月第 1 版

印 次: 1996 年 6 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

印 张: 15<sup>3</sup>/<sub>4</sub>

字 数: 389 千字

印 数: 1—3000

定 价: 25.00 元

# 前 言

化学反应工程是化学工程学科的一个重要分支，是化工类专业学生必修的专业基础技术课。本书是根据对化学反应工程课程教学的基本要求，结合作者多年的教学经验，数易其稿而成的。

本书第一章介绍了化学反应工程的研究内容和任务、研究方法、发展概况及反应器的分类。第二章介绍化学反应动力学并引入一些工程上使用的基本概念。第三章是反应器设计的基础知识和均相反应器的计算，重点讨论了间歇釜式、活塞流、全混流等各种理想反应器的设计、操作条件的优化以及反应器的稳态操作。第四章讨论了反应器的停留时间分布和流动模型。第五、六、七章讨论了气-固催化宏观动力学和在化工生产中广泛使用的气-固催化固定床、流化床反应器的设计。第八章介绍了流-固非催化反应动力学和反应器设计。第九章主要讨论气-液宏观反应历程和气-液反应器的设计。

根据教学的基本要求，编写本书的指导思想是，本着少而精的原则，从应用出发，理论联系实际，基本内容以必需、够用为限度，以掌握概念、强化应用为重点，起到举一反三，事半功倍的作用。在本书的编写过程中，力求做到在内容上讲清该学科的基本概念、基本理论和基本运算；在叙述上力求由浅入深，论述严谨、准确、清晰，注意各章节之间的衔接；在编写方法上，每章都编入大量例题，并且多为工业生产实际反应的例子，以便通过例题验证理论，帮助理解概念和阐明方法，提高学生学习的兴趣和理论联系实际的能力；在教学处理上，对较难的复杂推导不拟深究，其他（特别是基本设计方程式）则力求自然过渡，从而使该书具有重点突出、概念清楚、论述严谨、层次分明、语言通俗易懂、便于自学等特点。

书中的物理化学量名称、符号及单位，均采用国际单位制。但由于文献的历史原因，有少数经验关联式和图表，仍用公制单位。

本书由黄恩才教授主编，刘国际副教授（博士）任副主编，并负责审稿和定稿。黄恩才编写第一、三章；王光龙副教授编写第二、八章；徐海升教授编写第四、七章；雒廷亮副教授编写第五、六章；刘国际编写第九章。

在编写本书的过程中，不少同行提出了宝贵的建议，这里特表衷心的感谢。但由于时间仓促和水平有限，书中不当之处在所难免，殷切盼望广大读者批评指正。

编 著

1995年12月

## 内 容 提 要

本书主要讲述了化学反应工程学科的基本概念、基本原理和对反应器进行设计、强化的基本方法。全书共分九章，即绪论、化学反应动力学基础、均相反应器、停留时间分布与反应器流动模型、气-固催化宏观反应动力学、气-固催化固定床反应器、流化床反应器、流-固非催化反应动力学及反应器、气-液反应动力学及反应器。

本书突出重点，理论联系实际，在介绍反应工程原理时，侧重讨论均相反应器及其设计的基本概念；在讨论各类反应器时，先从均相反应器入手，由易到难，逐步深入；每章都有内容摘要和尽可能结合工业生产实际的大量例题，以利于掌握基本原理和内容。

本书可作为化工类专业高等教育自学考试、专科、电大、职大等学生的教材，也可用于化工类专业本科生的教学。本书亦可供从事化工、环保、轻工、冶金等生产、科研、设计的工程技术人员参考。

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 化学反应工程学研究的内容 .....	1
1.2 化学反应工程学的研究方法 .....	2
1.3 化学反应工程学的发展概况 .....	5
1.4 反应器的分类 .....	5
1.4.1 按反应器内反应物料的相态分类 .....	6
1.4.2 按反应器的结构型式分类 .....	7
1.4.3 按反应器的操作方法分类 .....	10
1.4.4 其他分类方法 .....	11
<b>第二章 化学反应动力学基础</b> .....	12
2.1 化学反应速率的工程表示 .....	12
2.1.1 间歇系统 .....	12
2.1.2 连续系统 .....	13
2.2 均相反应动力学 .....	17
2.2.1 等温恒容过程 .....	18
2.2.2 等温变容过程 .....	20
2.2.3 温度对反应速率的影响 .....	23
2.3 气-固催化非均相反应动力学 .....	25
2.3.1 气-固催化反应 .....	25
2.3.2 吸附等温方程 .....	26
2.4 气-固催化非均相反应动力学 .....	34
2.4.1 均匀表面吸附动力学方程 .....	34
2.4.2 非均匀表面吸附动力学方程 .....	40
2.4.3 气-固催化非均相反应动力学方程小结 .....	42
<b>第三章 均相反应器</b> .....	44
3.1 反应器设计的基本内容与方法 .....	44
3.1.1 反应器设计的基本内容 .....	44
3.1.2 反应器设计的基本方法 .....	45
3.2 间歇釜式反应器 .....	47
3.2.1 特点 .....	47
3.2.2 反应时间和反应体积的计算 .....	48
3.2.3 反应器实际体积的计算 .....	50
3.2.4 间歇操作的最优反应时间 .....	52
3.2.5 非等温反应过程的计算 .....	54
3.3 活塞流反应器 .....	55
3.3.1 活塞流模型 .....	55
3.3.2 恒容过程的反应器体积计算 .....	56
3.3.3 变容过程的反应器体积计算 .....	59

3.3.4 非等温活塞流反应器的设计	60
3.3.5 活塞流反应器的组合	64
3.4 全混流反应器	65
3.4.1 全混流模型	65
3.4.2 设计方程式	65
3.4.3 设计方程式的应用	67
3.5 全混流反应器串联	69
3.5.1 概述	69
3.5.2 串联反应釜设计的基本方程式	69
3.5.3 基本方程式的求解	70
3.5.4 全混流反应器串联的最佳反应体积比	74
3.6 反应器型式和操作方法的评选	76
3.6.1 简单反应	76
3.6.2 复杂反应	81
3.7 反应器的热稳定性	98
3.7.1 反应器热稳定性的意义	98
3.7.2 全混流反应器的热平衡	99
3.7.3 全混流反应器的热稳定条件	100
3.7.4 最大允许的温度差	102
3.7.5 操作条件对热稳定性的影响	104
<b>第四章 停留时间分布与反应器流动模型</b>	106
4.1 概述	106
4.2 停留时间分布的定量描述	107
4.2.1 停留时间分布密度函数	107
4.2.2 停留时间分布函数	108
4.2.3 用无因次时间表示停留时间分布函数	108
4.3 停留时间分布的实验测定	109
4.3.1 阶跃响应法	109
4.3.2 脉冲响应法	110
4.4 停留时间分布函数的主要特性	113
4.4.1 平均停留时间	113
4.4.2 停留时间分布的散度(方差)	113
4.5 理想反应器的停留时间分布	116
4.5.1 活塞流模型	116
4.5.2 全混流模型	116
4.6 非理想流动现象	118
4.7 非理想流动模型简介	120
4.7.1 离析流模型	120
4.7.2 多釜串联模型	122
4.7.3 轴向扩散模型	124
<b>第五章 气-固催化宏观反应动力学</b>	128
5.1 气-固催化反应历程及浓度分布	128
5.1.1 气-固催化的反应历程	128
5.1.2 催化剂颗粒内外反应物的浓度分布	128

5.1.3 催化剂内扩散效率因子及宏观动力学方程 .....	130
5.2 催化剂颗粒内的气体扩散 .....	131
5.2.1 气体中的分子扩散 .....	131
5.2.2 Knudsen 扩散 .....	132
5.2.3 颗粒微孔中气体组分的综合扩散系数 .....	132
5.2.4 催化剂颗粒内的有效扩散系数 .....	133
5.3 催化剂内扩散效率因子的分析及计算 .....	134
5.3.1 球形催化剂颗粒内 A 组分的物料衡算及热量衡算 .....	134
5.3.2 等温催化剂颗粒上一级反应内扩散效率因子的解析解 .....	137
5.3.3 等温非零级、一级反应的近似解 .....	141
5.3.4 催化剂颗粒粒度、反应温度及转化率对内扩散效率因子的影响 .....	142
5.4 外扩散对催化反应速率的影响 .....	143
<b>第六章 固定床气-固催化反应器</b> .....	<b>145</b>
6.1 固定床催化反应器的传递特性 .....	145
6.1.1 固定床及流体的流动特性 .....	145
6.1.2 固定床中的传热 .....	149
6.2 最佳操作参数确定 .....	150
6.2.1 最佳温度操作曲线 .....	150
6.2.2 其他最佳参数确定 .....	153
6.3 气-固催化固定床反应器的基本类型及数学模型 .....	154
6.3.1 固定床催化反应器的基本类型 .....	154
6.3.2 气-固催化固定床反应器的数学模型 .....	156
6.4 绝热催化反应器的工艺计算 .....	158
6.4.1 单段绝热催化反应器 .....	158
6.4.2 多段换热式催化反应器 .....	164
6.5 连续换热固定床反应器 .....	167
<b>第七章 流化床反应器</b> .....	<b>169</b>
7.1 概述 .....	169
7.2 流化床的结构与流化现象 .....	170
7.2.1 流化床的结构 .....	170
7.2.2 固体流态化现象 .....	171
7.3 流化床直径和高度的确定 .....	174
7.3.1 临界流化速度的计算 .....	174
7.3.2 最大流化速度的计算 .....	176
7.3.3 操作流化速度的确定 .....	176
7.3.4 流化床直径的确定 .....	179
7.3.5 流化床高度的确定 .....	179
7.4 流化床反应器的内部构件 .....	182
7.4.1 挡板与挡网 .....	183
7.4.2 流化床气体分布器 .....	185
7.4.3 气-固分离装置 .....	186
7.5 流化床反应器的传热 .....	187
7.5.1 流化床反应器的传热过程分析 .....	188
7.5.2 床层与器壁或换热器表面的传热 .....	188



7.6 流化床气-固动态及数学模型简介 .....	192
7.6.1 流化床中的气-固动态 .....	192
7.6.2 流化床反应器数学模型简介 .....	195
<b>第八章 流-固相非催化反应动力学及反应器 .....</b>	<b>200</b>
8.1 流-固相非催化反应及反应器 .....	200
8.2 流-固相非催化反应动力学 .....	201
8.2.1 收缩未反应芯模型 .....	201
8.2.2 粒径不变时缩芯模型的流-固相非催化反应动力学 .....	202
8.2.3 颗粒缩小时缩芯模型的流-固相非催化反应动力学 .....	209
8.2.4 缩芯模型控制阶段的判别 .....	210
8.3 流-固相非催化反应器设计 .....	213
8.3.1 气相浓度均一, 固体呈活塞流流动 .....	213
8.3.2 气相浓度均一, 固体呈全混流流动 .....	215
<b>第九章 气-液反应与反应器 .....</b>	<b>218</b>
9.1 气-液反应传质历程 .....	218
9.2 化学反应对气-液传质的影响 .....	219
9.2.1 化学反应可忽略的气-液反应过程 .....	220
9.2.2 液流主体中进行缓慢化学反应的气-液反应过程 .....	221
9.3 化学反应增强因子 .....	222
9.4 气-液反应宏观过程 .....	223
9.4.1 一级不可逆反应 .....	225
9.4.2 飞速不可逆反应 .....	229
9.4.3 二级不可逆反应 .....	230
9.4.4 一级可逆反应和飞速可逆反应 .....	232
9.5 气-液反应器 .....	235
9.5.1 填料塔式反应器 .....	237
9.5.2 鼓泡式反应器 .....	240
<b>参考文献 .....</b>	<b>242</b>

# 第一章 绪 论

**提要：**本章通过总结化工生产过程的共性，指出化学反应是化学工业生产的核心；概述了化学反应工程学是研究化学反应工程问题的科学；在化学反应器内“三传一反”交织在一起，互相影响，必须采用数学模拟法进行研究；讨论了化学反应器按各种不同角度的分类，着重指出了按物料的状态和反应器结构型式分类是反应工程学的编排体系。通过学习绪论，以期对化学反应工程学有一个概括的认识。

## 1.1 化学反应工程学研究的内容

顾名思义，化学反应工程学是一门研究化学反应工程问题的科学。它是化学工程学中的一个重要分支，所要求的基础知识较广，是近 30 年才发展起来的一门新兴学科。

化工生产种类繁多，所用的生产方法千差万别，由于原料及产品不同，因而完成每一具体生产任务的加工步骤也不同。有时单元操作较多，有时较少；在某些生产过程中有些单元操作是必不可少的，而有些单元操作则不需要。但化学反应过程在任何化工生产过程中则是必须要有的，所有化工生产过程可概括为如图 1-1 所示的典型流程。

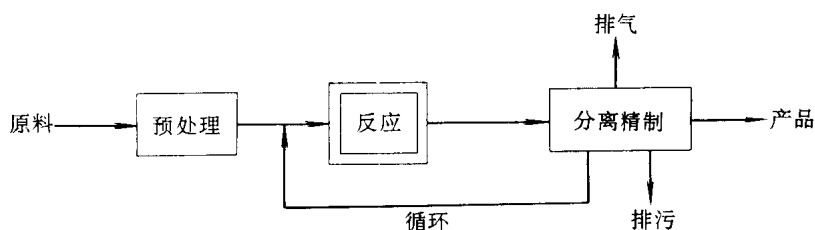


图 1-1 典型化工生产流程

第一步是按照化学反应的要求将原料进行预处理。例如：提纯原料，除去对反应有害的杂质；加热原料，使之达到反应要求的温度；若原料为固体，将其进行破碎以利反应等。这些预处理操作，一般都属于物理过程。经过处理符合反应要求的原料送往下步进行反应。在反应过程中，由于副反应的存在，会生成不希望的产物；又因为反应不完全，或者某些反应物过量，致使所得的反应产物不可能很纯净。这就需要对产物进行分离精制，以获得符合规格的产品。例如精馏、吸收、吸附、萃取、过滤、沉降、蒸发、结晶等。所以，上述生产过程的构成，从反应性质来看，无非是两大过程：一类是物理过程，另一类是化学过程。从设备外形及投资来看，占地多、形体大、投资费用高的往往是各种单元操作设备，相比之下反应器却“貌不惊人”。但是，反应器的操作情况对整个生产过程却起着决定性的作用：它决定着反应进行的进程；决定着工艺过程的繁简；还在相当的程度上决定着新产品、新技术、新工艺能否工业化。所以，人们形象地把化学反应器称为化学工业生产的“心脏”，它确实是化工生产的关键设备，是化工生产装置的核心。化学反应器内发生的过程十分复杂，反应器内流体的流动与混合情况、温度与浓度的分布情况都直接影响到反应的进程。最终离开反应器的物料组成，由构成这一物料的诸质点在反应器中的停留时间和所经历的温度及浓度变化决

定。温度和浓度的变化，又与反应器内发生的动量传递、热量传递和质量传递密切相关。反应器内这种动量传递、热量传递和质量传递过程（简称“三传”）是很复杂的。当装置的规模放大时，“三传”的情况也将变化，并更为复杂。化学反应与传递过程同时进行，并且互相影响，所以，传递过程与反应动力学（简称“三传一反”）是构成化学反应工程最基本的两个方面，两者的有机结合上升为反应，成为反应工程研究中最活跃的部分。因此，化学反应工程学运用化学热力学和化学动力学的知识，结合反应器中流体流动、混合、热量和质量的传递过程，进行反应过程的解析、反应技术的开发、反应器的分析与设计，实现反应过程的最佳化，从而提高化学反应的工程和工艺水平，以期应用于工业生产中，获得显著的经济效果。

化学工程师开发一个新的反应过程，其最初阶段是化学阶段，即发现和认识新的化学反应，然后才进入工程阶段。此时，一个开发工作者首先遇到的问题就是反应器的选型问题，也就是选择什么型式的反应器来实现开发过程的特定反应，这就必须掌握各种反应设备的传递特性，否则就难以正确选择反应器的型式。反应器的选型确定后，接着进入操作条件的选择和反应器的工程设计，这就要定量地掌握传递因素对哪些反应有哪些影响。所以，化学反应工程学着重解决化学因素和物理因素结合所出现的问题。这种化学反应与物理变化过程的综合，称为宏观反应过程。研究宏观反应过程的动力学称为宏观反应动力学。与宏观动力学相应的称为微观动力学，又称本征动力学，简称化学动力学。它是在理想条件下研究化学反应进行的机理和反应速率。两者的不同之处在于：宏观动力学除了研究化学反应本身以外，还要考虑热量、质量和动量传递过程与化学反应的交联作用及相互影响，所有这些都是化学反应工程学要解决的问题。因此，化学反应工程学的研究范畴是对各种反应过程进行工程分析，进行为技术开发所需的各项研究，制定出最合理的方案和操作条件，并进行反应器或反应系统的设计。

综上所述，化学反应工程学的任务可概括为如下几个方面：

- (a) 改进和强化现有反应技术和设备，挖掘潜力，降低消耗，提高效能；
- (b) 开发新的反应技术和设备；
- (c) 指导和解决反应过程开发中的放大问题；
- (d) 实现反应过程的最优化；
- (e) 不断发展反应工程学的理论和方法。

## 1.2 化学反应工程学的研究方法

工业反应器内进行的实际反应过程既有化学过程又有物理过程，因此，比一般的化学工程问题更为复杂。

一个新的化学产品从实验室研究成功到工业规模生产，一般要经历几个阶段，即需要经过进行若干次不同规模的试验。显然，随着试验规模的增加，反应器也要相应地增大，但到底要增到多大才能达到所预期的效果，这就是工业反应器的放大问题，或叫“工程放大”和“最佳化”问题。这是一个十分重要而又困难的化学工程问题。化学加工过程不同于物理加工过程，前者放大规模的变化不仅是量变，同时还产生质变；而后者规模的改变，往往只发生量变。对于只发生量变的过程，按比例放大在技术上不会发生什么太大的困难，一般只不过是数量上的重复。

以相似理论和因次分析为基础的相似放大法，在许多行业的应用是卓有成效的，如造船、飞机制造和水坝建筑等。再如在化学工程中，这种方法在管道内流体流动的压力降、换热器

的传热系数,以及不发生化学反应的气-液两相间的传质等方面都得到了广泛的应用,这就是通常所说的研究化工单元操作系统的经验归纳法。但是,这种方法不能用于反应器的放大。对于反应设备,由于其中所进行的过程涉及“三传一反”的互相关联,即化学反应过程与传热、传质过程的相互交织,连续过程反应器中的流体流动状况影响到同一截面反应物系反应程度的不均匀性,以及化学反应速率与温度的非线性关系等,上述诸多因素对化学反应过程的影响错综复杂;而化学反应速率的大小,对“三传”的进行同样起着制约的作用。使传统的相似论和因次分析法在要保证反应器内发生的过程同时做到流体力学相似、扩散相似、热相似和化学相似是不可能的。也就是说即使做了许多试验,也无法将实验数据用相似论和因次分析方法整理成普遍适用的经验关联式,进行试验的结果,只能还原应用于实验条件本身。小试的结果,不能用于大型装置,这就失去了实验工作的意义。所以,长期以来,反应器放大采取的是逐级经验放大法。

所谓逐级放大,就是由小型实验获得的结果通过小型反应器进行工艺试验,优选出操作条件和反应器型式,确定所能达到的技术经济指标。据此再设计和制造规模稍大一些的装置,进行所谓模型试验。根据模型试验的结果,再将模型增大,进行中间试验,由中间试验的结果,放大到工业规模的生产装置。如果放大倍数太大而无把握时,往往还要进行多次不同规模的中间试验,然后才能放大到所要求的工业规模,这样通过一系列的逐级放大试验来考核不同规模的生产装置能否达到小型实验所预期的效果。由此可见,这种逐级放大的中间试验不仅耗费相当大量的人力、物力和财力,并且需要很长时间,一般要3~5年,甚至更长一些,这就会延误大型生产装置的建设。这种放大方法的主要依据是实验,是各种规模的宏观实验结果,而没有深入到事物的内部,没有掌握反应过程的基本规律,未能从反应器结构和各种参数对反应过程的影响中找到关键所在,只能知其然而不能知其所以然,因此,即使小规模试验成功,而较大装置的生产试验往往也会失败。所以它是经验性的,难以做到高倍数的放大。

60年代发展起来的数学模型法是一种比较满意的反应器放大方法。所谓数学模型法,就是将复杂的研究对象合理地简化成某个模型,这个简化了的模型,应当是与原型(或原过程)近似等效的。对化学反应工程来说,就是用数学方法来描述工业反应器中各个参数之间的关系,这种数学表达式称为数学模型。用这种方法来研究化学反应工程,比传统的经验法能更好地反映其本质。

由于工业反应器内发生的过程十分复杂,另一方面由于数学知识和计算手段的限制,用数学模型完整地、定量地反映反应器内所发生的全貌目前还是不可能的。因此,建立数学模型必须把宏观反应过程的规律加以去粗取精地加工,抓住主要的影响因素,在一定条件下进行合理的简化。所以,数学模型方法的核心在于根据主要矛盾对复杂现象进行简化。对简化的要求是:

- (a) 不失真;
- (b) 能满足应用;
- (c) 适合现有的实验条件,以便进行模型鉴别和参数估值;
- (d) 适应计算机的运算能力。

数学模型按由来由可以分为机理模型和经验模型两种。前者是从过程的机理导出的模型,应用范围广阔,但是,建立机理模型必须在对过程的实质了解的基础上才能做到;后者是从经验数据归纳而得的模型,对过程的实质并不清楚,应用范围受限制。

数学模型按所处理问题的性质可以分为：

(a) 微观(化学)动力学模型：即排除了物理过程影响的反应速率模型。

(b) 流动模型：连续操作过程中流体流经反应器时各质点的流动状况模型。

(c) 传递模型：指动量、质量、热量传递的三种模型。

(d) 宏观动力学模型：是工业反应器中化学动力学模型、流动模型及传递模型的结合，是反应工程学要讨论的核心内容。

采用数学模型法对反应器进行放大，其实质是通过数学模型来设计反应器，预测不同规模的反应器工况，优化反应器的操作条件。所建立的数学模型是否适用，取决于对反应过程实质的认识，而认识又来源于实践，因此，实验仍然是数学模型法的主要依据。但是，这与逐级经验放大实验无论是在方法上还是在目的上都迥然不同。

数学模型法一般包括下列步骤：

(a) 实验室规模试验。这一步骤包括新产品的合成，新催化剂的开发和反应动力学的研究等。

(b) 小型试验。仍属于实验室规模，但要比第一步实验来得大，且反应器的结构大体上与将来工业装置要使用的相接近。例如，采用列管式固定床反应器时，可以采用单管试验。这一阶段的目的在于考察物理过程对化学反应的影响，工业原料的影响等。

(c) 大型冷模试验。其目的是探索传递过程的规律。前已指出，化学反应过程总是受到各种传递过程的影响，而传递过程的影响往往又是随着设备规模的大小改变的。

(d) 中间试验。这一阶段的试验不仅规模增大，而且在流程及设备型式上都与工业生产十分接近。其目的一方面是对数学模型的检验与修正，提供设计大厂的有用信息；另一方面要对催化剂的寿命、使用过程中的活性变化进行考察，研究设备材料在使用过程中的腐蚀情况等需要经过长时间考察的项目。

(e) 计算机模拟试验。该步贯穿在各步之中，对每步的试验结果进行综合与寻优，检验和修正数学模型，预测下一阶段的反应器性能，最终导致能够预测大型反应器工况的数学模型的建立，从而完成工业反应器的设计。

上述几个实验阶段，系一般反应器的研究放大试验程序，对于某些具体反应也许不需做这么多次试验。有过不经中试而由小试结果实现高倍数放大的报道，丙烯二聚制异戊二烯的反应器就是其中一例，放大倍数高达 17000 倍。但这毕竟是个别情况，而更普遍存在的是由于反应过程的极其错综复杂，即使采用数学模型法放大也还会存在这样或那样的问题，甚至会有失败的可能。当然，这不能归罪于数学模型法，因为这个方法本身是建立在可靠的科学基础上的。

还应强调的是工业反应器的设计应以经济效益和社会效益最大为前提。应对反应器进行投入产出分析，对投资、投资的回收、原料成本、操作费用、产品成本及利润等进行核算。对于化学品的生产，首要的社会效益问题是生产过程中产生的有害物质和噪声对环境的污染。设计过程中应采取有效的措施使排放的有害物质浓度完全符合卫生标准，所产生的噪声降低到允许的程度。此外，反应器的安全操作也是一个十分重要的问题，设计者需要妥善选择安全的操作条件，考虑各种防火和防爆措施。总之，实际反应器的设计所要考虑的问题是多种多样的，本书只侧重对技术方面的讨论。

### 1.3 化学反应工程学的发展概况

化学反应工程学的概念，是1957年第一次欧洲化学反应工程会议上首先提出的。

在本世纪30年代以前，由于化学科学工作者对在工业规模上实现化学变化的规律缺乏认识，化工厂的工程技术被看作异业各殊，彼此之间很少有共同之处。1923年华尔克(Walker)和路易斯(Lewis)等人只是根据各类基本操作的物理共性，归纳出了单元操作(Unit Operation)的概念，称为化学工程学(Chemical Engineering)。在单元操作中，着重研究和解决化工生产中的物理过程，而回避了生产中的化学过程和化学反应器。随着化工生产的发展，化学反应过程和化学反应器不可避免的重要性愈来愈为人们所重视。1937年，丹克莱尔(Damköhler)在当时实验数据十分贫乏的情况下，较系统地论述了扩散、流体流动和传热对反应器产率的影响，为化学反应工程奠定了基础。与此同时，梯尔(Thiele)和史尔多维奇(Зельдович)对扩散反应问题作了开拓性的工作。40年代末期，霍根(Hougen)和华盛顿(Waston)的著作——《化学过程原理》及法兰克-卡明涅斯基(Франк-Каменецкий)的著作——《化学动力学中的扩散与传热》相继问世，总结了化学反应与传递现象的相互关系，探讨了反应器设计问题，对化学反应工程学科的形成起到了一定的作用。特别是第二次世界大战结束前后，随着石油化学工业的飞速发展，新产品、新材料、新技术、新工艺不断出现，以石油和天然气为主要原料的化学工业各种催化反应被广泛应用，这就要求在反应技术和反应器设计方面作出重大努力，摆脱那种过去的经验为主的落后状态。为此进行了大量的研究工作，对同时进行着物理变化和化学变化的反应过程进行各方面的探索，从均相到非均相，从低分子体系到高分子体系，从化学反应动力学到反应器中的传递现象，从定常态到非定常态，从实验室研究到计算机模拟等等，各方面都取得了重大的进展，使人们对化学反应工程的规律有了较多的认识。1957年在荷兰首都召开了第一次欧洲化学反应工程讨论会，在这次会议上系统地总结并论述了化学反应工程的几个基本问题，其中有化学反应宏观动力学，连续流动反应器内物料的返混作用与停留时间分布，化学反应器的热稳定性和反应过程的最佳化等，还正式确认了“化学反应工程学”(Chemical Reaction Engineering)这个科学的名称。以后每隔四年，举行一次欧洲化学反应工程学术讨论会。1970年在美国华盛顿召开了第一次国际化学反应工程学术讨论会，讨论了化学反应工程在化学工业生产中的作用、地位和发展方向，发表了许多有价值的论文，从而有力地推动了这门学科的迅速发展。从60年代开始，欧美先进的资本主义国家在化学工程系的课程设置中，已将反应工程学作为一门独立的课程，在本科四年级或研究生中开设。

到了80年代，随着高技术的发展与应用，如微电子器件的加工、光导纤维的生产、新材料以及生物技术的开发等，向化学反应工程工作者提出了新的研究课题，使化学反应工程的研究进入了一个新的阶段。目前国内外出版的化学反应工程方面的专著已不下六十余种，其中国内约有近十种。

### 1.4 反应器的分类

工业反应器是化学反应工程学的主要研究对象，因此，反应器如何分类，决定着本课程的体系安排。

由于化学产品种类繁多，反应类型各不相同，物料的相态不一，反应条件差别很大，操作方法各有不同，因此，在工业生产中使用着不同型式的反应器。这样，要对反应器进

行严格的分类是困难的，必须根据其特性和共性加以分类。

生产一种化学产品，其反应动力学表征反应本身的特性（反应转化过程的内因）；而设备的结构型式和尺寸大小则是实现反应的环境（外因）。物料从进入反应器开始到离开反应器为止的全过程，就是具有一定动力学特性的反应物料与在具有一定传递特性的反应器中进行演变的过程，或者说整个反应就是内外因素不断相互作用而促使矛盾不断转化的过程。因此，从反应动力学特性和设备特性两个方面着手，就抓住了对反应器进行分类的关键。反应动力学特性依反应物系相态而异；设备特性是指传递过程的特性，与设备的结构型式和尺寸大小有关。所以，按物料的相态和反应器的结构型式进行分类的方法较为普遍。为便于研究讨论，这里介绍几种常用的分类方法，见表 1-1。

表 1-1 化学反应器的分类

聚集状态	结构型式	操作方法	传热情况
均相：气相 液相	釜(槽)式：单个 多个串联	间歇式	等温式
非均相： 气-液相 气-固相 液-液相 液-固相 气-液-固相 固-固相	管式 塔式：填料塔 板式塔 鼓泡塔 喷雾塔  固定床 流化床 移动床 滴流床	连续式 半连续式	变温式： 绝热式 外热式 自热式

#### 1.4.1 按反应器内反应物料的相态分类

按化学反应的相态（物料的聚集状态）来分，可以把反应器分为均相和非均相反应器两大类，前者又可分为气相反应器和液相反应器；后者则分为气-液、气-固、液-液、液-固、固-固、气-液-固等六种反应器。其各自的反应特性、反应类型及适用设备的结构型式见表 1-2。

表 1-2 按物料相态分类的反应器种类

反应器种类		反应特性	反应类型举例	适用设备的结构型式
均相	气相 液相	无相界面，反应速率只与温度或浓度有关	燃烧，裂解，中和，酯化，水解等	管式 釜(槽)式
非均相	气-液相 液-液相 气-固相 液-固相 固-固相 气-液-固相	有相界面，实际反应速率与相界面大小及相间扩散速率有关	氧化，氯化，加氢等 磺化，硝化，烷基化等 燃烧，还原，固相催化等 还原，离子交换等 电石，水泥制造等 加氢裂解，加氢脱氢等	釜(槽)式，塔式 釜(槽)式，塔式 固定床，流化床，移动床 釜(槽)式，塔式 回转筒式 固定床，流化床，釜(槽)式

按反应物料相态分类，其实质是按宏观动力学特性分类，突出反应器的相间传递特性对反应器性能的影响。同样聚集状态的反应有着相同的动力学规律，如均相反应的共同规律和特性是无相界面，反应速率只与温度和浓度等有关；而非均相反应的共同规律和特性是有相界面，反应速率不仅与温度和浓度有关，而且还与相界面大小和相间扩散速率有关。对于气-固催化反应，不论在什么环境中进行，气相组分都必须扩散到固体催化剂表面上，然后在表面上进行反应。对于气-液相反应，不论在什么环境中进行，都有气-液相界面的问题和气-液相间传递的问题。故以聚集状态分类可以阐明各种相态反应过程的动力学规律。

#### 1.4.2 按反应器的结构型式分类

按反应器结构型的特征，可以分为釜式（或称槽形）、管式、塔式、固定床和流化床等反应器。按反应器结构型式分类，其实质是按传递过程的特性分类。同类结构反应器，其内部物料往往具有相同的流动、混合、传热和传质等特性，它们对反应结果的影响，可以用同类的传递过程数学模型加以描述。表 1-3 列出一些主要反应器的结构型式、适用的相态和生产中的应用举例。

表 1-3 按反应器的结构型式分类

结构型式	适用的相态	应用举例
反应釜（包括多釜串联）	液相，气-液相，液-液相，液-固相	甲苯的硝化，氯乙烯聚合，釜式法高压聚乙烯，顺丁橡胶聚合等
管式	气相，液相	轻油裂解，甲基丁炔醇合成，管式法高压聚乙烯等
塔式	气-液相，气-液-固（催化剂）相	变换气的碳化，苯的烷基化，二甲苯氧化，乙烯基乙炔合成等
固定床	气-固（催化或非催化）相	二氧化硫氧化，氨合成，乙炔法制氯乙烯，乙苯脱氢，半水煤气生产等
流化床	气-固（催化或非催化）相，特别是催化剂很快失活的反应	硫铁矿焙烧，萘氧化制苯酐，石油催化裂化，乙烯氯化制二氯乙烯，丙烯氨氧化制丙烯腈
移动床	气-固相，特别是催化剂易于失活的反应	石油催化裂化，矿石焙烧，冶炼等
滴流床	气-液-固（催化或非催化）相	焦油加氢，丁炔二醇加氢等

图 1-2 是各种结构型式反应器的示意图。

##### (1) 管式反应器

管式反应器的基本几何特征是长径比很大，内部中空，不设置任何构件，如图 1-2 (a) 所示。它多用于均相反应；由于管子通常能承受较高的压力，用于加压下的反应尤为适合。例如，油脂或脂肪酸加氢生产高碳醇、甲基丁炔醇合成、轻油裂解生产乙烯、管式法高压聚乙烯等便属此类。

##### (2) 釜（槽）式反应器

又称反应釜或搅拌槽反应器。其高度与直径之比最小，一般在 1~3 之间，如图 1-2 (b) 所示。反应器由壳体、搅拌器和换热装置等组成。搅拌器的作用在于使物料均匀混合，强化



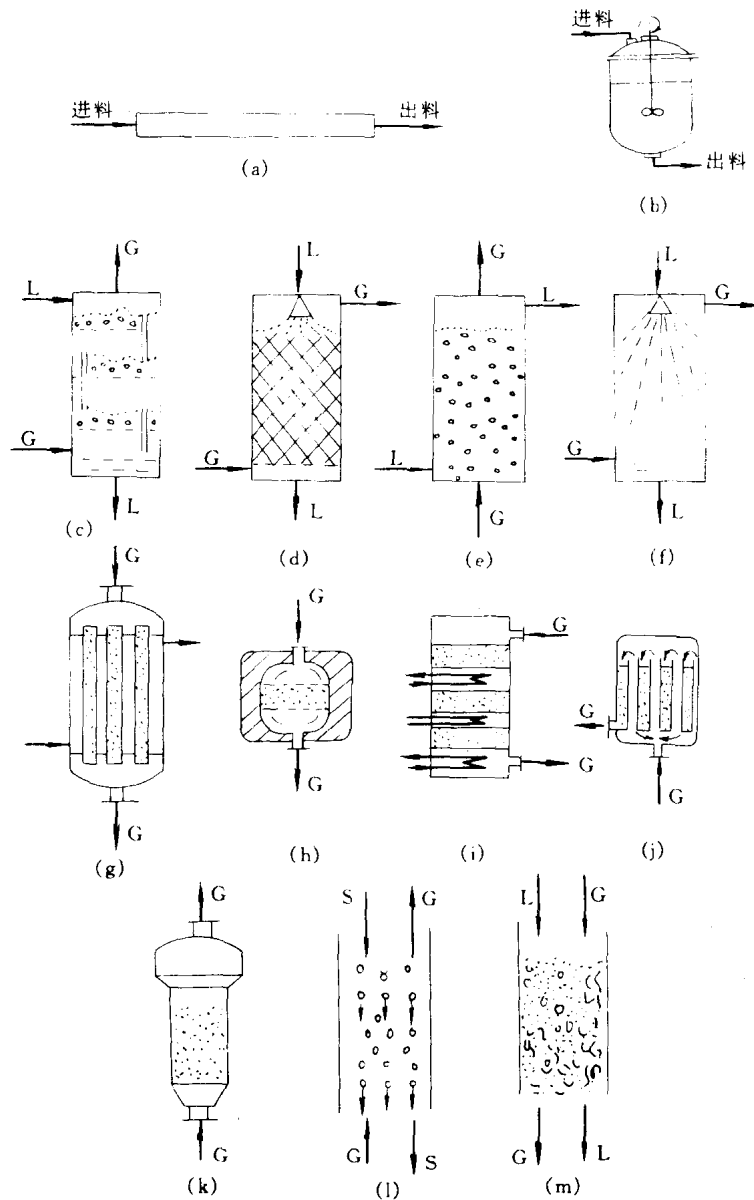


图 1-2 不同类型的反应器示意图

(a) 管式反应器；(b) 釜式反应器；(c) 板式塔；(d) 填料塔；(e) 鼓泡塔；(f) 喷雾塔；  
 (g) 外热式固定床反应器；(h) 单段绝热式固定床反应器；(i) 多段绝热式固定床反应器；  
 (j) 自热式固定床反应器；(k) 流化床反应器；(l) 移动床反应器；(m) 滴流床反应器

G—气体；L—液体；S—固体

传热传质，使换热装置保持反应所要求的适宜温度。可为夹套式、蛇管或列管式，也可以是外热循环式等。如果反应的热效应不大，可以不装换热装置。釜式反应器是应用十分广泛的一类反应器，可用于进行均相反应（绝大多数情况是液相均相反应），也可用于进行非均相反应，如气-液反应、液-液反应、液-固反应及气-液-固反应。许多酯化反应、硝化反应、氯化反应以及磺化反应等，用的都是釜式反应器。在精细化学产品的生产中，釜式反应器的应用也很普遍。釜式反应器可是间歇操作，也可是连续操作。