

# 化学反应技术基础

陈甘棠 梁玉衡 编著

科学出版社



# 化学反应技术基础

陈甘棠 梁玉衡 编著



科学出版社

113.811

## 内 容 简 介

本书从反应技术开发的角度着眼,对化学反应的实验室研究、中间试验到工业装置设计的全过程中所贯穿的基本理论和方法加以阐述。以反应(包括均相、非均相、催化和聚合反应)的动力学考察和反应装置(包括釜式、管式、塔式、固定床和沸腾床)的传递特性的考察为两大基础,配合实例叙述如何加以综合利用,以实现它们在设计、放大与实现最优化方面的应用。可供从事化工生产、科研、设计与教学的有关人员阅读、参考。

## 化 学 反 应 技 术 基 础

陈甘棠 梁玉衡 编著

\*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

石家庄地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1981年2月第一版 开本: 787×1092 1/16

1981年2月第一次印刷 印张: 25 1/4

印数: 0001—8,120 字数: 590,000

统一书号: 13031·1478

本社书号: 2030·13-4

定价: 3.85 元

## 序 言

从充满着迷信色彩的古代炼丹术到今日反应装置中的所谓“放大效应”，一直反映出人们对于化学反应过程由于难于捉摸而流露出来的无可奈何的心情。推究所以长期如此的原因，乃是由于化学反应过程是一种高级的物质运动形式，它比一般的物理过程更要复杂得多。反应的结果与装置中物料的流动状况和传热条件等密切相关，是动力学诸因素和动量传递、热量传递和质量传递诸因素交互作用形成的。由于反应的效果如何会对整个生产过程有举足轻重的影响，所以外国专利对这一方面特别讳莫如深。但是随着科学研究的进展，反应过程的规律性正在不断地被揭示出来，人们正在日益深入地加以掌握，其结果就减少了过程开发中的盲目性、缩短了开发周期、提高了放大倍数，使整个反应过程达到优质、高产、低消耗和安全生产的水平。对于老厂挖潜、技术革新，也能起到指导作用。因此抓住要害，有的放矢，发展和普及化学反应工程的理论和方法，实属当务之急，它将对我国化学工业的高速度发展起到促进作用。

正是基于上述的认识，我们乃不顾自己学识的浅薄，在“石油化工”杂志上写了连载讲座，现在又加以补充修改成书出版，作为引玉之砖，暂先填补一下这方面的空白，应一时之需。在撰写时，按决定反应本质的动力学特性来进行大的划分（即分成均相、气-液相、气-固相等），又按决定传递特性的设备型式进行进一步的划分（如釜式、管式、固定床、流化床等），然后以动力学与传递过程结合的方法来处理种种问题，这就是陈甘棠所写的前八章的基本内容，而梁玉衡写的第九章则专门介绍最优化问题，虽然篇幅不多，但也代表了这一个正在迅速发展着的重要方面。

由于我们的水平所限，书中一定还存在着不少缺点和错误。我们热忱地期望得到读者们的批评和指正。

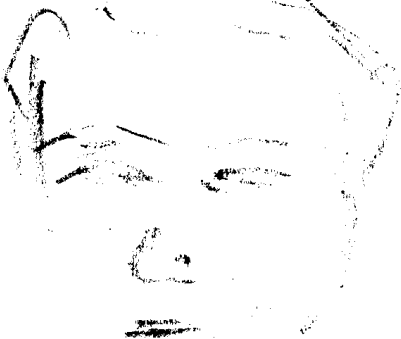
浙江大学化工系

陈甘棠

兰州化学工业公司化工机械研究所

梁玉衡

1978年3月



# 目 录

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第一章 绪论               | 1   |
| 1.1 过程开发与反应技术        | 1   |
| 1.2 反应工程和技术开发        | 6   |
| 1.3 放大方法             | 9   |
| 1.4 反应装置与反应方法概述      | 14  |
| 参考文献                 | 22  |
| 第二章 均相反应过程           | 23  |
| 2.1 引言               | 23  |
| 2.2 动力学方程式的建立        | 25  |
| 2.3 管式和釜式反应器的计算方法    | 35  |
| 2.4 反应器型式和操作方法的评比及选择 | 41  |
| 2.5 等温的变容过程          | 47  |
| 2.6 变温(非等温)过程        | 52  |
| 2.7 举例               | 61  |
| 参考文献                 | 83  |
| 第三章 均相反应器中的传递特性      | 84  |
| 3.1 引言               | 84  |
| 3.2 动量传递             | 84  |
| 3.3 热量传递             | 97  |
| 3.4 非理想流动            | 102 |
| 3.5 举例               | 119 |
| 参考文献                 | 126 |
| 第四章 非均相流体的反应过程       | 127 |
| 4.1 引言               | 127 |
| 4.2 气-液相反应过程的宏观动力学   | 129 |
| 4.3 填料塔              | 137 |
| 4.4 鼓泡塔              | 139 |
| 4.5 搅拌鼓泡釜            | 146 |
| 4.6 液-液相反应过程         | 152 |
| 4.7 举例               | 160 |
| 参考文献                 | 173 |
| 第五章 聚合反应过程           | 175 |
| 5.1 概述               | 175 |
| 5.2 游离基均相聚合          | 181 |
| 5.3 游离基共聚合           | 189 |
| 5.4 离子型溶液聚合          | 195 |
| 5.5 非均相聚合过程          | 204 |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| 5.6 缩聚 .....                | 206        |
| 5.7 聚合设备 .....              | 210        |
| 5.8 举例 .....                | 212        |
| 参考文献 .....                  | 218        |
| <b>第六章 气-固相反应的动力学</b> ..... | <b>219</b> |
| 6.1 固相催化剂概述 .....           | 219        |
| 6.2 动力学的分析和研究 .....         | 224        |
| 6.3 催化剂粒内的传递过程 .....        | 234        |
| 6.4 非催化的气-固反应 .....         | 246        |
| 6.5 举例 .....                | 250        |
| 参考文献 .....                  | 257        |
| <b>第七章 固定床反应技术</b> .....    | <b>259</b> |
| 7.1 概述 .....                | 259        |
| 7.2 固定床中的流体流动 .....         | 266        |
| 7.3 固定床中的传热 .....           | 269        |
| 7.4 固定床中的传质 .....           | 273        |
| 7.5 拟均相一维模型 .....           | 276        |
| 7.6 拟均相二维模型 .....           | 282        |
| 7.7 非均相模型 .....             | 286        |
| 7.8 滴液床反应器 .....            | 287        |
| 7.9 举例 .....                | 290        |
| 参考文献 .....                  | 304        |
| <b>第八章 流化床反应技术</b> .....    | <b>306</b> |
| 8.1 概述 .....                | 306        |
| 8.2 流化床的流体力学基础 .....        | 309        |
| 8.3 流化床的传热 .....            | 319        |
| 8.4 流化床中各部分的动态 .....        | 321        |
| 8.5 流化床反应器的数学模型和放大问题 .....  | 326        |
| 8.6 举例 .....                | 333        |
| 参考文献 .....                  | 341        |
| <b>第九章 反应装置的最优化</b> .....   | <b>343</b> |
| 9.1 反应装置最优化的基本概念 .....      | 343        |
| 9.2 反应装置的最优化模型 .....        | 346        |
| 9.3 最优化方法 .....             | 351        |
| 9.4 举例 .....                | 365        |
| 参考文献 .....                  | 396        |
| 符号表 .....                   | 397        |

# 第一章 绪 论

## 1.1 过程开发与反应技术

### 1.1-1 概 述

当代科学技术发展中, 化学工业的成就和发展速度十分令人注目。从四十年代后期起, 随着原料路线向石油和天然气转移以及对各项产品需求量的增加, 出现了许多新的工艺路线、技术和装备; 产品的种类不断增加, 装置的生产能力亦大为提高。在我国, 化工事业发展很快, 广大工人、干部和工程技术人员坚持独立自主、自力更生方针, 建成了许多大、中、小型的化工企业, 过去一些需要进口的产品已能自己解决。在实验室内, 目前国外所注目的许多产品和技术, 我国也在进行研究, 并且取得了成果, 若干方面还有所创新。我们目前正处于赶超国际先进技术水平的进军途中, 我们一定要在不远的将来, 赶上和超过世界先进水平。

分析一下当代化工技术发展的情况, 虽然各国、各地区由于历史和资源条件的关系, 仍将在相当时期内和一定的规模上依靠非石油的原料, 并且还将有一定的发展, 但在可以预见的近期内, 原料以石油和天然气为主乃是国际上的共同趋势。这是一个既大又新的领域, 原料的成分既复杂, 而有机物的反应又往往伴有较多的副产物, 这样, 一方面固然增加了处理上的复杂性, 但另一方面, 也增加了新产品和新过程开发的可能性。近年出现的新的化工过程大多集中在石油化工方面, 就是一个明证。

一个新过程能否在工业规模上实现、它的开发期限多长以及所达到的水平如何, 当然不仅仅只是一个技术问题。然而就技术方面的因素而言, 决定性的往往是:

- (1) 是否有足够有效的催化剂?
- (2) 放大技术、特别是反应过程的放大技术水平如何?
- (3) 有无能够满足特殊性能要求(如耐高温、高压, 抗腐蚀等等)的材料?
- (4) 能否设计和制造相应的高精度或大容量的机器和设备?
- (5) 计量和自动控制的技术水平如何?

以上各项中第(3)项是冶金方面的问题, 第(4)项是化工机械制造方面的问题, 第(5)项是仪表和自控问题, 在此就不作赘述。催化剂问题既是化学问题, 也有化学工程问题, 在下一节中我们还将再提到它。至于第(2)项则主要是化学工程的问题, 它贯穿于从小试直到完成工业生产的整个过程之中, 包括各级放大的方案和设备设计、具体的试验、试验结果的处理和应用等。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, 在那里, 复杂的物理过程和化学过程错综复杂地交织在一起, 以致还有很大的未知领域摆在我们面前, 因此, 放大时的把握性就不够大, 而不得不依靠逐级放大的方法。这样, 一个过程的开发就要耗费相当的人力、物力和时间。一些出售专利与成套设备的外国厂商所以在这方面滴水不漏地保密的原因也就在此。当然, 随着理论研究的深入和实际经验的积累, 人们对客观世界的认识将日益加深, 过程开发的周期便会逐渐缩短, 而放大的倍数也将大

为增加。

石油化工的技术发展,是以原有工业的技术为基础的,它又反过来影响这些工业,改变它们的技术面貌。因此,从一个国家的石油化学工业状况,可以估计出该国的化学工业发展水平;从过程开发周期的长短,可以估计其化工方面的综合技术力量;而从化学反应过程的技术开发情况就可以了解到化学工程的水平了。

所谓“过程”,是指由若干个化工单元操作和单元设备所组成的一个整体,而反应系统则是其中的一个构成部分。譬如我国开发的丁烯氧化脱氢制丁二烯的过程,就包括原料丁烯馏分中丁二烯的分出、丁烯的氧化脱氢和从脱氢产物中分离出丁二烯等三大部分。有时一个部分本身具有独立的技术特性,譬如用乙腈为溶剂的萃取精馏法分离碳四馏分就构成一个过程。过程范围有大有小,本讲座所指的反应技术,就是指以反应器为中心的直接有关部分的技术情况。它主要是指

- (1) 反应器型式的选定;
- (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) 反应装置的最佳化。

任何一个新过程或技术上的成就都是一项创新的举动,但是它内在的科学规律却是客观存在着的,只不过原来还未被人们发掘出来和加以认识而已,这正好象蕴藏于地层之下的油田有待于人们去开发一样,因此“开发”两字的含义包含有发现和发展这两种意思。反应技术作为过程开发中的一个重要组成部分,与其它的部分(特别是分离部分)有着互相联系和互相制约的关系。因此,有时从反应的局部观点来看是最佳的方案,从全过程总的观点来看却未必尽然,这也是应当注意的。

从实验室规模到工业生产的开发过程,一般易于理解为量的扩大而忽略其质的方面。其实要成功地实现量的扩大,必须深刻掌握过程的实质,往往每一级的放大都伴随有技术质量上的差别,大装置上的措施未必与小装置上的一样,甚至一些操作参数也可能要另作调整,因此放大技术是以深刻的科学理论和实践经验为基础的,是质和量相结合的工程科学。国内发表的几篇专题介绍<sup>[1-3]</sup>,其中还列出了许多国外文献,可供参考。

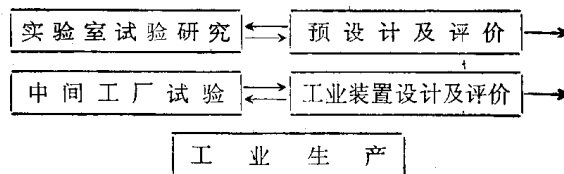


图 1.1-1 过程开发步骤

### 1.1-2 过程开发的步骤

大体上讲,一个过程的开发,要经历如图 1.1-1 的历程。

#### 一、实验室的试验研究

一般在小型装置中进行,故称小试。有时在实验室内用金属装置做规模稍稍放大一点的试验,称为模试。实验室试验的主要任务是:



- (1) 提出和验证选定的方法和基本的工艺条件;
- (2) 测定必要的物理数据、热力学数据和动力学数据;
- (3) 测定传递过程的影响,必要时通过大型冷模进行。

第(1)项中包括原料的选择,反应的方法,催化剂活性、选择性和寿命的检验,原料或产物的分离精制,各种因素变化时的影响情况、最佳试验条件以及物料衡算等内容。

第(2)项中所指的物性数据和热力学数据是指那些从一般手册或资料中找不到的、或者用关联式估算也缺乏根据和把握的,譬如催化剂的比表面积和空隙率数据、气液平衡数据等等,这些只能在实验室中专门测定。至于在放大技术上占有极重要地位的动力学数据,除均相反应(如果文献上已经有的可以照用)外,其余的一般都需专门测定。因为同一组成的催化剂,由于制备方法上的差异或载体性能上的不同,其活性会有很大的出入。因此,应当把动力学试验作为小试中的一项重要任务来安排。

第(3)项在技术开发中是特别重要的,因为所谓的“放大效应”往往都是由此产生出来的。在实验室中建立相应规模的冷模装置,测定其中物料的流动、混合、停留时间分布、滞留量、相界面以及各种内部构件对传递过程的影响等等,就能更有把握地选定和设计较大的装置。有时这些冷模不得不大一些,但无论如何,它比起热模试验来总是经济得多,方便得多,何况有些试验在热模中往往是研究不清楚的。因此搞好动力学试验和冷模的传递过程试验是放大技术中的两项基本工作。

由于实验室中的试验装置一般都比较小,因此它是既经济又方便的。如果实验室的研究进行得足够充分和深入,那么它对以后的过程开发将带来极大的好处,中间试验的层次可以减少,甚至略去;放大的倍数则可以提高。如果需要进行中试,那末规模也可能缩小一些、项目也可以简化一些,甚至只要对个别无把握的部分进行局部的中试就可以了。然而要达到如此地步,在制订小试的方案和任务时,就需要事先对放大设计时究竟需要哪些数据、大致如何应用等问题做到心中有数,可惜目前还不能完全做到。不少可喜的研究成果之迟迟未能工业化,都与此有关。

## 二、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。方法是结合已有的各种资料和经验,较粗地预设计出全过程的流程和设备,粗算出投资、成本和各项技术经济指标,然后加以评价。看看是否有工业化的价值?哪些方面还有待于大力改进?或者还需要重新进行小试?中间工厂是否需要建立?规模以多大为宜?是要全流程的中间厂,还是只要局部的中试就可以了?甚至是否有可能利用现有的某生产装置来进行这种试验等等,都需要在小试完成以后通过预设计再来细致地加以分析和评价。最后再据此进行中间厂的设计。

## 三、中间厂试验

中间工厂阶段是在建成大厂以前耗费最大的一个阶段,也是过渡到工业化去的关键阶段,因此它的建设和运用要力求经济和高效。中间工厂的任务是:

- (1) 检验和确定系统的连续运转条件和它的可靠性;
- (2) 提供更全面和准确的必要数据,以供放大之用;

- (3) 考察设备和材料的性能;
- (4) 考察杂质等微量组分的影响;
- (5) 提供足够数量的产品或副产物,以供加工和应用等方面的研究;
- (6) 研究解决“三废”的处理问题。

能够较长时间地连续稳定运转是中间厂的一项基本任务,因为只有这样,需要考察的那些问题才能充分暴露出来,譬如腐蚀问题和微量杂质的积累对过程带来的影响往往不是在小试中所能考察清楚的,因此常常成为中试的重要内容。如果在这一方面发生问题,就会影响到工业化的实施。譬如美国 Amoco Oil Co. 在战时曾建过几个以三氯化铝为催化剂,使丁烷、戊烷或己烷液相异构化的工厂,但因腐蚀问题造成很大困难,所以一旦战事结束,航空汽油的需求量减少时,就只好关闭了。又如第一台中间厂的流化催化裂化装置本来是用碳钢制成的,目的是为了模拟工业装置,但不料经过几个月的运转后,催化剂由于从器壁来的铁含量的积累而中毒了。经过研讨,估计到在大型的工业化装置中,器壁表面积与反应器容积(或催化剂容积)之比要比中试时小得多,这个问题将不会发生,因此就将中间厂的反应器改建成为不锈钢的,从而使其更接近于大装置的实际情况,结果获得成功。不过这一经验,未必能够通用。譬如第一台超重整 (ultraforming) 装置是用低合金钢制成的,不料原料中的硫化氢很快与器壁作用,生成硫化铁而造成设备的堵塞,而在原来中间厂所用的不锈钢制的装置中却不曾遇到过这种麻烦,就是一个实例。

根据所开发过程的复杂性和难易程度以及未来大生产的预定规模,中间试验也可以不止一级而需几级,半工业化试验的规模比一般中间厂为大,它一般只是在预定的大生产装置规模很大(如炼油业),而且这种大型装置的工业设计还没有充分把握、新产品的性能和用途也还有待进一步考验和推广时才建设的。这种半工业化装置的作用与中间厂是一样的。

#### 四、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,并再一次对整个过程作一次技术的和经济的的评价。如果发现还有哪些问题仍需查清、哪些数据仍需补充时,还可以提交中间厂解决。

#### 五、工业化生产与大型化

从工业化装置中可以最切实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,根据实际运转的成绩,可以进一步比较出本过程与其它同类过程之间的优劣,以便作为研究和改进的方向。至于是否需要进一步向大型化迈进,譬如乙烯装置从 10 万吨/年发展到 30 万吨/年,甚至还向 50 万吨/年以上的水平发展,这不仅需要根据工业化装置实际生产的情况来考虑,而且要结合国内情况从长远的全面的观点出发,才能作出正确的决断。

### 1.1-3 放大的程度和开发的周期

由于中间厂的建设耗费人力、物力和时间,因此减少放大层次、增加放大倍数和缩短开发周期乃是共同的目标。不过对于具体的情况须作具体的分析。不同的社会政治、经

济和技术条件,会有不同的做法。在这里我们将只对那些已被确定需加开发的过程,从技术的方面来加以阐述。

要不要中间厂?它的规模宜多大?放大的倍数能达到多少?这是与经验和理论两方面的水平紧密相关的。对该过程的理论掌握得越深透、研究的数据越充分、或者甚至还有同类生产厂的经验可资借鉴,那末实现高倍数的放大便是可能的,有的甚至取消了中间试验。譬如国外报道的甲苯歧化<sup>[4]</sup>为6,000倍、丙烯二聚<sup>[5]</sup>为17,000倍,提升管催化裂化<sup>[6]</sup>为80,000倍等等。不过这样的例子究竟还是少数,一般来说,中间试验仍是必要的,问题是如何尽可能地把规模搞得小一些,还要能稳定运转,这样就算是过程开发的捷径了。近代出现的所谓“微型中间工厂”就是这样的一种产物,其规模之小,可以完全把它放在一张实验台上。一般的设备容量约5~5,000毫升,处理量为40~5,000毫升/小时,依靠精密的测量和控制技术进行连续运转,提供出必要的的数据,有的甚至还将它直接与电子计算机相连,以实现自动化的数据处理和操作,这样当然使开发周期更为缩短了。然而事物总是一分为二的,这种微型中间厂固然有成本少、建设快、灵活性大和实验速度快等优点,但正由于其规模太小,有些因素如微量杂质的影响等也难于充分考察出来,至于计量和控制,则由于精确度要求很高,也往往成为困难,再加微型装置中的流况和传递过程都与真实装置不同,如何用这样的数据来放大,理论上还有许多没有解决的,因此,目前还不能用它来普遍代替常规的中间工厂。我们在看到这种新动向并积极准备加以发展的同时,仍须把常规的中间工厂作为我们当前工作的主要立足点。

一般中间厂的规模约为生产厂的1/10~1/50。如有计算机之助,可作近似的计算,则对于预计有放大效应的装置可选1/20~1/50。如为了建设半工业化性质的装置,当腐蚀情况及物性常数都明确时,中间厂的规模可小到1/100~1/200。当然,如对中试的产品有一定的数量要求时,应当满足这种要求。

组成一个过程的许多化工单元过程和设备,由于它们的经验和基础研究水平不同,能够有把握地放大的倍数也不一样。譬如对于通用的流体输送机械,如泵及压缩机等,因是定型产品,不存在这个问题;对于一般的换热设备,只要物性数据明确,可以放大二、三百倍而误差不超过10%。对于蒸馏、吸收等塔设备,如有正确的平衡数据,也可比较容易地放大100~200倍。只有化学反应装置,由于其中进行着多种的物理与化学过程,而且互相影响,情况十分错综复杂,理论解析往往感到困难,甚至实验数据也不易归纳成有把握的规律性的形式,于是“放大效应”就特别令人困扰了。其实“放大效应”这个词并不是最科学的,它只是在人们还未能弄清放大过程中这些物理的和化学的因素之间的规律之前,为了表达规模变化而造成某些指标(如转化率、选择性等)不能重现的一种笼统的提法而已。一旦这些事物内在的规律被掌握,我们就能比较自如地进行放大设计,而“放大效应”这一恼人的迷雾自然也就消失了。

随着技术水平的提高,过程开发的周期也相应地缩短了。如果不计算从实验室中提出某一方法到决心加以开发的这段酝酿期,那末从实际开发的期限来看,大致在近半世纪内,国际上已从8年以上缩短到3年左右。为了进一步加快我国技术开发的进程,必须加强党的领导,大搞群众运动,充分发挥工人和工程技术人员的创造性,把研究、生产与设计紧密结合起来;另一方面,需要大力普及化学工程和放大技术方面的知识,减少试验工作中的盲目性和提高设计工作的水平,加强科学研究,不断为技术开发提供依据。

## 1.2 反应工程和技术开发

在过程开发中,往往以化学反应的部分最感棘手。在人们长期的实践中,早已积累了许多有待深入认识和解决的问题,在第二次世界大战以后,世界进入了一个新的发展时期,对各项化学产品在品种、数量和质量上越来越大和越来越高的社会需求,成为推动包括基础研究在内的各项活动的巨大动力。在化学的和设备的大量研究和经验积累的基础上,终于在五十年代,逐渐形成了化学反应工程这门新学科。二十几年来,它以迅速的步伐前进,为许多一向令人困惑的问题提供了解释、方法和理论,这些理论和方法在实践中又得到了进一步的完善和发展,成为指导生产实践的有力工具。举例来讲,数学模型的建立就是人们通过长期实践,对于对象已形成了相当明确的物理概念,并且对各项影响因素都有了清楚的了解以后,用数学的形式把它们定量地表达出来的结果。这样的模型,在初期可能与实际还不能完全吻合,因此需要与中间厂或已有的生产厂的数据进行比较,然后加以修改,使之成为真正实用的数学模型。有了这样的模型,各项因素改变后可能产生的影响,包括放大或缩小等问题,都能借此进行定量的分析,得出重要的结论,有的就直接获得了解决。因此,近代科学界普遍致力于数学模型的研究。数学模型决不是任何脱离实际、可以胡思乱想的东西;也不是什么玄妙深奥、不可捉摸的东西;相反,它恰恰是从实践中来又回到实践中去的东西,是人们对客观事物的认识深化过程中的一个必然产物。事实上,人们对任何客观事物的认识,都存在着一个或粗或细的轮廓,这就是模型,只不过没有用数学式把它表达出来罢了。因此,不应当把有些数学模型由于还未达到十分符合实际的程度而斥为没有价值;也不应当把数学模型当作万应灵丹,把它看成是解决所有问题的唯一手段。这两种倾向形式虽异,实质相同,都是对数学模型的理解不够正确所致。

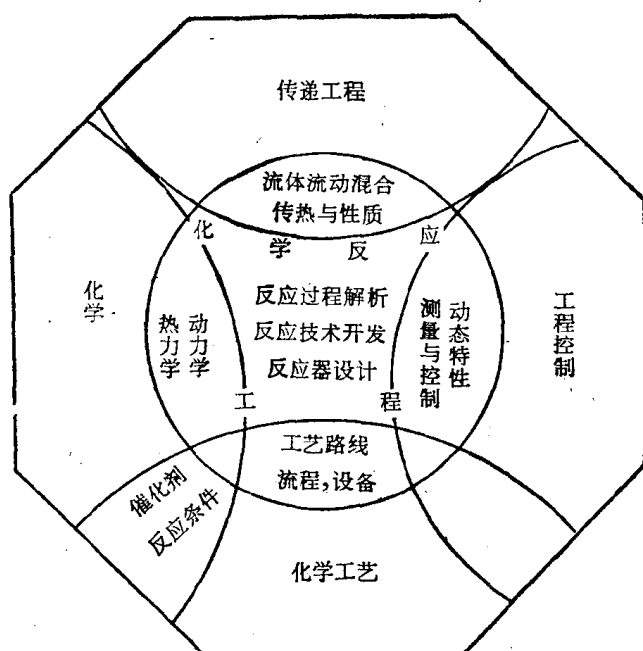


图 1.2-1

从实践中提出了种种问题, 经过研究, 明确了它们之间的关系, 结果形成了反应工程学的范畴和体系. 就目前阶段而论, 这个范畴大致可如图 1.2-1 所示. 图中的圆圈代表各知识领域的范围线. 由图可以看出化学反应工程与化学、工艺、传递工程及工程控制这四个方面各有其交错重合的部分, 它是把这四方面的有关知识统一起来作为一门新的学科而成长起来的. 下面我们就对这一范畴的情况作一些粗略的说明.

### 一、化学热力学

反应工程在这方面的主要内容是确定物系的各种物性常数(如热容、反应热、压缩因子等等)和分析反应的可能性、反应条件和可能达到的反应程度等. 计算反应的平衡常数和平衡转化率不仅有助于寻求合适的反应条件, 而且也是反应器设计所需要的. 相对来说, 反应工程中要对付的热力学方面的新问题不是很多的.

### 二、反应动力学

动力学是反应过程的一项内因, 是专门阐明化学反应速度(包括主反应及副反应)与各项物理因素(如浓度、温度、压力及催化剂等)之间的定量关系的. 有在热力学认为可行的, 但由于动力学的原因而实际上不可行. 譬如常压低温合成氨, 由于速度太慢, 人的生命是等不及的, 只有研究出好的催化剂, 在适当的温度和压力下才能以显著速度进行, 这就是动力学的问题了. 也有一些情况, 在热力学上认为是不可行的, 但由于动力学的原因, 却是可行的. 譬如甲烷裂解制乙炔, 在  $1500^{\circ}\text{C}$  左右的高温下, 乙炔是一种极不稳定的产物, 最终只能得到碳和氢; 但如果使在极短的时间(如 0.001 秒)内反应并立刻骤冷到低温, 那末就能获得乙炔, 工业生产就因此而得到实现. 所以对于有实际意义的反应过程, 决定性的因素是动力学. 要实现某一反应, 选定合适的条件和反应器结构型式, 确定反应器的尺寸和它的处理能力等都紧紧依赖于反应的动力学特性. 因此, 切实掌握动力学乃是反应技术开发中的一大关键. 没有它而去从事反应过程的开发, 总不免带有或多或少的盲目性, 或者多走弯路而未能达到最合适的结果, 甚至有的经过反复的中间试验仍未能突破, 不得不回过头来, 重新补做动力学的研究. 当然, 这样就不上算了.

动力学的研究结果, 一般应当用方程式的形式表达出来, 才便于在各项设计计算中方便地使用. 由于实验比较困难, 再加上经过数据处理, 其误差常达到 10% 左右. 因此, 提高实验的精度和改进数据的处理方法都是动力学研究中的努力目标.

### 三、催化剂

催化剂问题一般属于化学或工艺的范畴. 对于准备放大的过程, 催化剂应当是已经确定了的. 但是固体催化剂的制备本身也包含着工程技术上的放大问题, 只是目前还没有注意到这一方面的工程理论研究, 只能完全凭经验解决, 这样, 催化剂制备的保密性就变得突出了. 另一方面, 对于已经制好的催化剂, 也有反应工程问题, 如微孔内的传热和扩散情况都影响着催化剂的实际效能, 如选择性等. 应用动力学对催化剂进行的这些研究, 又反过来对催化剂的研制起到了重要的作用.

再如乙烯氧氯化法制二氯乙烷的过程, 由于热能平衡方面的需要, 宁愿不要低温高活性的催化剂而另发展一种需要较高反应温度的催化剂, 这也是一个有趣的例子.

#### 四、反应的流程、设备和条件

工业装置上所用的反应条件，不一定都符合小试或中试的情况。譬如在实验室的小装置内，反应器直径很小，床层也低，一般常以气体通过床层的空间速度(米<sup>3</sup>气/米<sup>3</sup>催化剂·小时)作为反应条件的一种标志。但一旦放大时，床层的高/径比究应怎样，往往就成了问题。即使定了下来，但要保持相同的空间速度，线速度就往往不一样了。而线速度的大小又影响压降、流体的混合和传热等情况，从而使反应的结果不再能与小试时相同。又如在小装置中进行某些放热反应时，温度很易控制，甚至为了补偿器壁的散热，还要外加热源，但在大装置中，传热和控温，往往成为头等难题，甚至根本不可能达到与小装置相同的温度条件，于是就出现了放大效应。从事反应技术开发的人往往都有这样的经验，即在放大以后的装置上，需要适当地改变一部分条件，包括温度、压力或投料量(或平均停留时间)等，才能达到与小试相同的某些主要指标(如转化率或生产能力)。因此，与其说反应条件是由化学或工艺上的考虑而确定的，不如说是由化学和工艺方面提出、经工程上的修定而确定的更为妥切。

至于反应器的型式，乍一看来，不外乎管式、釜式、塔式、固定床、流化床等若干种而已；而且有的在小试时就是仿照设想中的大装置型式的，好象问题不大，其实大为不然，反应不同，合适的反应器型式也会不同；在小规模时合适的型式，在大型时未必合适。譬如均相的一级反应，在连续流通的管式反应器内进行，如要达到规定的转化率和生产能力，它所需要的容积将比用连续流通的搅拌釜反应器小得多。转化率愈高，差别亦愈大。如果有副反应存在，还将对产品质量产生重大差异；又如对一个气-固相催化反应，设想未来的大装置将是高/径比很大、并且内加许多水平挡板的流化床，因而在小试或中试时也用这样的反应器，但将来放大时，因不可能用同样的结构尺寸(如床高、挡板的尺寸、板间距等)，因此床内的流体流动、混合和传热等情况都将发生变化，不得不重新调整各种参数。有时，为了迅速实现放大，宁愿稍稍损失一点工艺上的期望而采用较有把握的简单结构形式。诸如此类的问题都说明反应器型式的选择是必须结合工艺和工程两方面的考虑才能确定的。

至于流程问题，化学工程与工艺亦很难区分其作用的大小，尤其反应部分常在整个过程中具有举足轻重之势，双方都对流程的决定作出贡献。譬如要解决某一液相反应的传热问题，究竟以采用在器内加换热面的方式为好？还是器外循环冷却为宜？采用哪一类冷剂最为经济合理？这都牵涉到流程上的问题。又如合成氨，是一项历史比较悠久的生产，但随着反应技术的进步，流程上也有所变化。譬如改用多段冷激的绝热层方式可使同样容积的反应器比自己换热式反应器生产出更多的合成氨。又如为了解决进口处的传热困难，同时又可充分利用逐渐失活的催化剂，把乙炔法生产氯乙烯的多台列管式反应器串联起来，把催化剂活性较低的反应器放在前面，进行循环切换。诸如此类，工艺与工程密切结合，流程也便据此而定。

#### 五、传递工程

大装置内流体的流动与混合情况与小装置中往往大不相同，这就使得各流体分子流经反应区的浓度变化史与小装置中不同了；另外，传热条件也有差异，温度状况也不相同

了,而浓度与温度正是直接影响化学反应的主要因素。“放大效应”这个东西的隐蔽所往往就是在传递过程之中。然而反应器内的传递现象常是非常复杂的,尤其是气-固相和气-液相等多相体系以及象高分子物质等非理想的高粘度体系,目前许多问题还没有搞清楚,因此解决反应装置中的传递问题,实为反应技术开发中的另一个关键所在。

## 六、工程控制

一套完整的反应技术应当包括测量和控制的方案在内。在这里要着重指出的是反应系统的动态特性和最佳化设计问题。反应条件应当选择在稳定的操作点上,并力求实现最佳化。不过由于最佳化判据的不同,对于反应系统是最佳化的情况,不一定就是实用的情况,有关最佳化问题,将另作介绍。

综上所述,可见反应动力学和传递过程是反应工程的两大支柱。前者属内因,后者属外因。反应的最终结果,就是这两者相互作用构成的,掌握这种相互作用的规律就成为反应工程的核心任务,它的每一成就,都使反应过程的分析和反应技术的开发得以提高一步。贯穿于本书的中心思想也在这里。我们满怀信心地认为,在任务已经指明、方法已经提出的情况下,只要努力实践,积聚更多的经验和理论知识,反应技术的开发是一定能做到多、快、好、省的。

### 1.3 放大方法

如何将小试验的成绩发展到较大规模上去的放大技术是有生产实践以来就存在的,但只是到了近几十年内才逐渐成为有系统的学问。根据目前的状况,放大方法大致可分为:

- (1) 经验放大法;
- (2) 相似模拟法;
- (3) 部分解析法;
- (4) 数学模拟法。

#### 一、经验法

这是依靠对已有装置的操作经验而建立起来的以认识为主实行放大的方法。这些认识多半是定性的,也有一部分粗的定量概念,由于对事理掌握得不够完整和系统化,因此,为了不冒失败的危险,放大的比例常是比较小的,甚至再有意加大一些安全系数。这种方法比较原始,不够精确,不够经济,但还是有一定的价值。只要能集中多方面的经验,并进行一定的分析,往往能够抓住要害,撇开假象,而使放大获得成功。事实上不少生产就是基本上靠经验来放大的,尤其对于某些目前还难于进行理论解析的课题,如高粘度的聚合体系等,更往往依靠经验来解决,因此对于经验放大的方法,不可轻易否定。

#### 二、相似模拟法<sup>[7]</sup>

倍加法也可以认为是一种相似放大法。譬如从催化反应的单管试验放大成为具有几千根同样的单管所组成的列管式反应器,以及象石脑油裂解那样,从只有一组炉管的所谓

“原型炉”放大成为具有多组相同炉管的大型炉都是这种例子。这种方法是常见的有效方法。一般认为只要在单管中试验好了，就可以有把握地转用到列管反应器中去，为此，有的生产厂自己就设有这种试验装置，以供改进催化剂，改进操作条件或验证数学模型之用，这种方法之所以比较有把握，是因为起化学反应的管内状况与大装置内的情况相似，但是也必须充分考虑到管外条件对管内所起的影响。譬如在有几千根管子的反应器中，管间传热的情况是否与单管时相同？在多组炉管的大型炉中，各管的供热强度是否与“原型炉”中相同等等，这些都是设计和放大时所应注意到的，必要时，还得在大装置上再作检验。不过，由于把难于掌握的反应部分放在管内而没有加以变动、把没有反应的部分放在管外、或者说把反应部分与非反应部分隔开，放大的只是非反应的部分而已，这样，就比较简单和有把握得多了。由于这种方法放大快，因此常被采用，不过在设备材料的选择、加工以及检修方面往往比较费事些。

另一类就是通常所谓的相似模拟放大法。它的步骤如下：

(1) 根据对过程的了解，确定出哪些是有影响的因素（譬如温度、压力、反应物浓度、流速等等）；

(2) 用因次分析的方法得出相似准数；或者先列出描述过程的方程式，再经过相似转换而得出相似准数（参见附录），这些准数都是无因次的，以便于应用（如流体力学中的  $Re$  数： $Re = d u \rho / \mu$ ；传热中的  $Nu$  数： $Nu = h d / k$ ）；

(3) 通过实验，定出准数之间的关系式和各系数，如圆管内湍流传热的给热系数式为

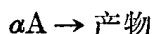
$$Nu = 0.023 Re^{0.8} pr^{0.4}$$

即为一例；

(4) 应用准数方程式进行放大的设计计算。

上述的这种相似模拟法被广泛而成功地用于各种物理过程中，并已为大家所熟知。但是对于有化学反应的过程，情况如何就大不相同了。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。

兹以在圆筒内连续流动的均相一级反应为例：



式中  $\alpha$  为反应的分子计量数。

通过相似变换，可以得出表 1.3-1 中一些主要的相似准数。

表 1.3-1

| 类别     | 准数   | 代表的物理意义   |
|--------|--|---|
| 几何因子   | $L/d$ (或 $L/R$ )   | 长度/直径 (或长度/半径)                                    |
| 流体力学准数 | $Re = \frac{d u \rho}{\mu}$                                  | $\frac{\text{惯性力}}{\text{摩擦力}}$                   |
| 化学反应准数 | $Da_I = \frac{\alpha r l}{Cu}$                               | $\frac{\text{因反应而使分子数的改变}}{\text{因流动而使分子数的改变}}$   |
|        | $Da_{II} = \frac{\alpha r R^2}{DC}$                          | $\frac{\text{因反应而使分子数的改变}}{\text{因分子扩散而使分子数的改变}}$ |
|        | $Da_{III} = \frac{\alpha (\Delta H) r l}{c_p \rho u \Theta}$ | $\frac{\text{反应放出之热}}{\text{流动带走之热}}$             |
|        | $Da_{IV} = \frac{\alpha (\Delta H) r R^2}{\lambda \Theta}$   | $\frac{\text{反应放出之热}}{\text{传导带走之热}}$             |



对于同一物系(即  $\alpha$  及各物性常数不变), 今要从一小的模型(以下标 1 表示)放大到一大装置(以下标 2 表示)上去, 其处理能力为小装置的  $n$  倍, 并且保持相同的浓度(即  $C$  相同), 则有

$$u_2 d_2^2 = n u_1 d_1^2 \quad (1.3-1)$$

或

$$\frac{u_2 d_2^2}{u_1 d_1^2} = n \quad (1.3-2)$$

如果流体力学状况相似, 则  $Re_1 = Re_2$ , 或

$$u_2 d_2 = u_1 d_1 \quad (1.3-3)$$

代入前式, 得

$$\frac{d_2}{d_1} = n \quad (1.3-4)$$

如几何相似, 则

$$\frac{l_2}{d_2} = \frac{l_1}{d_1} \quad \text{及} \quad \frac{l_2}{R_2} = \frac{l_1}{R_1}$$

或

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{d_2}{d_1} = n \quad (1.3-5)$$

如反应相似, 则

$$\left. \begin{aligned} (Da_I)_1 &= (Da_I)_2 \\ (Da_{II})_1 &= (Da_{II})_2 \end{aligned} \right\}$$

或

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{R_1^2}{R_2^2} = \frac{1}{n^2} \quad (1.3-6)$$

$$\left. \begin{aligned} (Da_{III})_1 &= (Da_{III})_2 \\ (Da_{IV})_1 &= (Da_{IV})_2 \end{aligned} \right\}$$

或

$$\frac{\Theta_2}{\Theta_1} = 1$$

又, 从流体力学相似的(1.3-3)式, 可知

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{1}{n} \quad (1.3-7)$$

这样, 如果大、小两装置要完全相似, 则反应器的长度和直径都要增加  $n$  倍; 流速要减为  $\frac{1}{n}$  倍; 而反应速度则需减少为  $\frac{1}{n^2}$  (即温度要大为降低), 而反应器的体积  $(= \frac{\pi}{4} d^2 l)$  则需增大达  $n^3$  倍之多。显然, 这是完全不合理的方案。如果要保持相同的反应速度和合理的反应器容积, 则只能放弃几何相似和流体力学相似的条件, 而流动状态的改变又影响到传热和混合等情况, 从而进一步影响到反应速度, 因此用相似理论的方法是难以解决化学反应的问题的, 只有在某些特殊的情况下才有可能应用。譬如纯粹是扩散控制的过程(即化学反应速度本身足够快, 总的速度完全取决于物质的扩散速度), 那就不必考虑反应的相似问题, 只需象对待物理过程一样, 保持流体力学和传热的相似就可以了。又如扩散速度足够快, 总的速度完全取决于化学反应速度时, 则只需保持反应准数相似, 而流体流动状况的不相似就无关紧要了。这种所谓的“局部相似模拟”法未能解决大多数的实际问题, 何况在理论上已经明确了相似方法的局限性, 因此, 在化学反应的领域中, 相似模拟法已很少受人重视了。