

屠雨恩 周为民 许根慧

编 著

有机化工 反应工程

中国石化出版社

有机化工反应工程

屠雨恩 周为民 许根慧 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了有机化工反应工程的基本概念、基本原理和基本方法,论述了反应动力学、反应器的设计和放大,对气-固相催化反应动力学作了较详细地介绍。全书共分八章,包括绪论、均相等温反应器、均相非等温反应器、气-固相催化反应动力学,固定床反应器、流化床反应器、气-液反应器及生化反应器。书中编入较多的例题。

本书可作为高等学校化学反应工程课程的教学参考书,也可供从事化工生产、科研和设计的工程技术人员参考。

有机化工反应工程

屠雨恩 周为民 许根慧 编著

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米 32开本 16印张 356千字 印1—2000

1995年9月北京第1版 1995年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-550-4/TQ·354 定价:16.00元

前 言

有机化工反应工程是结合有机化工反应的特点进行编写的，可使读者了解化学反应工程与有机化工工艺的联系，更有针对性地学习化学反应工程；也便于读者将化学反应工程的知识用于有机化工生产、科研、设计中，解决实际问题。

在编写中力求突出基本概念、基本理论和方法，结合有机化工生产的典型反应，对反应器进行了较详细的分析。此外，还对有机化工常用的反应器如固定床反应器、流化床反应器以及气-液反应器等安排了大型例题，便于初学者对这些反应器的工艺设计和计算有较深入的了解。书中还编入了较多的例题，帮助读者掌握基本原理和计算方法，也有利于提高读者理论联系实际的能力。

全书共分八章。第一、二、三、五、七章由屠雨恩编写。第四章由周为民、许根慧编写、第六章由周为民编写，第八章由许根慧、周为民编写。

陈洪飏教授对初稿进行了审阅，提出了不少宝贵意见，在此表示衷心的感谢。由于我们水平有限，书中缺点、错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1994.6

目 录

第一章 绪论	1
参考文献	10
第二章 均相等温反应器	11
第一节 基本概念	11
一、均相反应动力学	11
二、物料衡算	15
三、转化率	15
第二节 间歇釜式反应器	16
一、间歇釜式反应器体积的计算	17
二、最优反应时间	22
第三节 连续流动搅拌釜式反应器	24
一、全混流反应器	24
二、串联全混流反应器	27
第四节 活塞流反应器	36
一、基础设计方程	36
二、空时和空速	41
第五节 全混流反应器和活塞流反应器反应 体积的比较	43
第六节 半间歇釜式反应器	47
第七节 单一化学反应速率数据分析	48
一、间歇反应器数据采集和分析	49

二、连续流动反应器数据采集和分析·····	58
第八节 反应器中的非理想流动·····	62
一、停留时间分布·····	63
二、非理想流动模型·····	71
第九节 复杂反应·····	79
一、选择性和收率·····	80
二、复杂反应动力学·····	83
三、反应器类型对选择性和收率的影响·····	87
参考文献·····	94
第三章 非等温反应器 ·····	95
第一节 能量衡算·····	96
第二节 间歇反应器和半间歇反应器·····	98
一、间歇釜式反应器·····	98
二、半间歇釜式反应器·····	106
三、搅拌釜式反应器中的传热·····	108
第三节 全混流反应器和活塞流反应器·····	109
一、全混流反应器·····	109
二、管式反应器·····	120
第四节 反应器的热稳定性·····	131
一、全混流反应器的定态基本方程式·····	132
二、多稳定状态·····	135
第五节 最佳反应温度·····	138
一、最佳温度分布·····	138
二、温度对选择性的影响·····	143
参考文献·····	145
第四章 气-固相催化反应动力学 ·····	146
第一节 催化作用和固体催化剂·····	147

一、催化作用的基本特征·····	147
二、固体催化剂的特性·····	147
三、固体催化剂的分类·····	155
第二节 气-固相催化过程和吸附·····	159
一、气-固相催化过程步骤·····	159
二、吸附过程·····	159
三、化学吸附等温线·····	161
第三节 气-固相催化反应速率方程·····	169
一、L-H模型动力学方程·····	170
二、氧化还原模型动力学方程·····	186
三、非均匀表面吸附动力学方程·····	187
第四节 气-固相催化反应速率方程的确定·····	191
一、气-固相催化反应本征动力学实验·····	192
二、动力学数据的初步处理·····	194
三、动力学机理模型筛选和判定·····	194
第五节 气-固相催化反应外部传递过程·····	211
一、气体与催化剂外表面间的传质·····	212
二、气流主体与固体外表面间的传热·····	213
三、气体与催化剂外表面间的温度差和浓度差·····	214
四、外扩散对气-固相催化反应过程的影响·····	217
第六节 多孔催化剂内部传递过程·····	222
一、催化剂颗粒内部的扩散·····	222
二、催化剂内部的浓度分布和温度分布·····	227
三、等温催化剂内扩散有效系数·····	229
四、非等温催化剂的有效系数·····	237
五、内扩散对气-固相催化反应的影响·····	238
第七节 固体催化剂的失活·····	243

一、固体催化剂失活类型·····	243
二、催化剂失活动力学·····	245
三、内扩散影响时的催化剂失活·····	248
第八节 催化剂设计·····	252
一、设计基础分析·····	253
二、主催化剂的选择·····	255
三、助催化剂的选择·····	258
四、载体的选择·····	258
五、催化剂组成的选定·····	259
参考文献·····	262
第五章 固定床催化反应器 ·····	264
第一节 固定床的流体流动·····	268
一、催化剂颗粒直径和形状系数·····	268
二、床层空隙率·····	270
三、流体通过固定床的压力降·····	272
第二节 固定床的传热·····	275
一、床层的传热系数·····	275
二、有效导热系数及壁膜传热系数·····	276
第三节 等温反应器和绝热反应器·····	282
一、等温反应器催化剂用量·····	284
二、绝热反应器催化剂用量·····	288
三、多段绝热操作·····	297
第四节 换热式固定床反应器·····	300
一、拟均相一维模型·····	300
二、拟均相二维模型·····	312
参考文献·····	318
第六章 流化床反应器 ·····	319

第一节	流态化现象	320
第二节	气-固流化床的流体力学	325
一、	流化床压降	325
二、	临界流化速度	327
三、	终端速度	330
四、	流态化的操作速度	332
第三节	鼓泡流化床和湍流流化床	333
一、	流化床中的气泡	334
二、	鼓泡床乳化相模型	344
三、	气泡相与乳化相间的气体交换	347
四、	鼓泡流化床向湍动流化床的转化	350
第四节	快速流化床	351
一、	快速流化床的流动模型	353
二、	临界快速流态化速度和最小循环量	358
三、	快速流态化载流点速度	359
第五节	流化床传热	360
一、	影响传热因素	361
二、	床层与器壁间的给热系数	362
三、	床层与床内垂直管间的给热系数	363
四、	床层与水平管之间的给热系数	364
第六节	流化床反应器的结构	368
一、	气体预分布器	368
二、	分布板	369
三、	内部构件	376
四、	换热器	379
五、	颗粒捕集装置	380
第七节	流化床主体尺寸的确定	382

一、直径的确定	382
二、高度的确定	383
第八节 流化床反应器模拟和放大	391
一、两相模型	391
二、鼓泡床模型	397
参考文献	407
第七章 气-液反应器	408
第一节 气-液反应宏观动力学	410
一、飞速不可逆反应	411
二、快速不可逆反应	415
第二节 填料塔	420
一、填料层高度计算式	420
二、填料层高度计算	422
第三节 鼓泡塔反应器	431
一、鼓泡塔反应器的流体力学	432
二、鼓泡塔的传质和传热	437
三、气体分布器的计算	440
四、鼓泡塔反应器的设计	441
第四节 搅拌釜式反应器	447
一、搅拌釜内流体力学和传质特性	447
二、反应体积计算	451
参考文献	455
第八章 生化反应器	456
第一节 生化反应动力学	457
一、微生物反应动力学	458
二、酶反应动力学	461
第二节 固定化生物催化剂	473

一、概述·····	473
二、酶和细胞的固定化方法·····	473
三、固定化生物催化剂的内扩散·····	477
第三节 生化反应器·····	482
一、生化反应器的特点·····	482
二、生化反应器的类型·····	483
三、反应器的计算·····	487
参考文献·····	498

第一章 绪 论

有机化工是化学工业中的一个重要部门。它以石油、煤、天然气以及农副产品为起始原料，经过一系列化学和物理加工，生产出有机化工产品，如脂肪烃、芳香烃、卤代烃、醇、酮、醛、酸、酯、醚以及含氮化合物等。其中一些产品可作溶剂、萃取剂、燃料等；但大量的产品是用于生产塑料、橡胶、化纤以及精细有机化学品等。对国计民生来说有机化工至关重要，例如全世界1991年塑料的产量（按体积计）已超过钢的产量，而且塑料的产量还不断增加，由此可见对有机化工产品的需求量将更为可观。

有机化工生产从化学生产过程分析，可概括由原料的预处理、反应过程、分离和精制、三废处理四个部分组成。

原料预处理是将原料进行加工，将原料中的杂质除去，使之达到反应的要求。如果进行的是液相反应，若原料为固体，常常将其溶解后再进行反应。原料预处理多为物理过程，分离和精制是将反应后的物料进行分离、提纯，以达到产品规格的要求，其方法多为物理过程，如精馏、吸收、萃取、吸附、结晶、干燥以及蒸发等。三废指废水、废气和废渣，处理方法有物理处理法、化学处理法以及生物处理法，三废经处理达排放标准后排放（有时还回收一些有用的物料）。反应过程是整个生产的核心，是将原料转化为产品，这一步与原料的预处理、分离和精制、三废处理都有密切的关系。如果对原料的要求很高，势必增加预处理的费用；若

反应转化率低或副产物多，则增加精制的费用，而且还浪费原料。当有大量的三废需要处理时，可使生产过程复杂化。例如，以三氯化铝为催化剂，由乙烯和苯合成乙苯，苯中常带有少量的水，在反应前需要将水除去，通常采用精馏法；反应产物中含有苯、乙苯、二乙苯、多乙苯以及催化剂等，通常先进行沉降分离，除去大部分催化剂，再用水洗、碱洗，将催化剂全部除去，最后用精馏将苯、二乙苯和多乙苯分出得到乙苯；水洗和碱洗得到的污水经处理后才能排放。

综上所述，有机化工生产过程是由物理过程和化学过程所组成，物理过程属于化工单元操作的范畴，化学过程则是化学反应工程学研究的对象。

一、化学工程学的任务与研究方法

化学工程学的概念是近三十年来逐渐形成的。三十年代丹克莱尔 (Damköhler) 首次提出流动因素和边界层现象对化学反应结果的影响，为化学反应工程学的形成奠定了基础。自此以后，人们对流体流动、混合、传质和传热以及反应物质物理上细微的结构的影响等方面给予了极大的注意。四十年代末期，豪根 (Hougen) 和华生 (Watson) 的著作“化工过程原理”第三卷对反应动力学和催化反应过程作了重要的论述，同时，弗兰克-卡明涅斯基 (Франк-Каменецкий) 的著作“化学动力学中的扩散与传热”就流动、扩散和热现象对化学反应的影响作了较系统的论述。这些对化学反应工程学科的形成起了一定的作用。1957年在荷兰阿姆斯特丹举行欧洲化学反应工程学术会议上，正式提出了化学反应工程学这一名称。此后，化学反应工程这门学科不断发展完善，成为指导生产的有力工具。

化学反应工程是化学工程学的一个重要分支，它以工业

反应过程为主要研究对象，以反应技术的开发、反应过程的优化和反应器设计为主要目的。其中包括反应动力学，即化学反应速率及其影响因素，如各组分的浓度、温度、压力和催化剂等参数与反应速率间的关系；反应设备的形式和结构、流体流动、混合、传热和传质以及反应热效应对反应速率的影响；催化剂内部传热、传质、活性及失活的规律，反应设备的特性和稳定性，反应器的设计和放大等。化学反应工程的任务有以下几个方面。

- (1) 指导和解决反应过程开发中的放大问题。
- (2) 改进、强化现有的技术和设备，提高生产能力、增加收率、降低能耗和提高经济效益。
- (3) 开发新技术和新设备。
- (4) 改善工作环境，降低劳动强度，减少或避免事故发生。
- (5) 实现反应过程的最优化。
- (6) 发展化学反应工程的理论和方法。

反应器的设计和放大过去主要采用经验法。这种方法首先是在实验室规模的装置上试验，然后在稍大的装置上试验，并逐步放大，最后在工业装置上进行工艺过程的试验。这种由小试放大到工业规模的反应器，往往要做多次试验。它虽然安全可靠，但却非常费事、费时和费钱。近年来发展起来的数学模型法，即用数学表达式来表示反应器的空间、时间与反应参数间的关系，简称数学模型。其方法是首先在实验室规模装置上进行试验，收集合成产品所必须的化学和物理数据、催化剂开发、反应动力学和传递方面的数据，然后建立数学模型并用电子计算机计算；当与中间装置运转性能比较时，如果在中间装置上所得的新数据没有确切地验证数

学模型，则模型必须加以修正，使之与新数据吻合，对模型进行修正需反复多次，直到模型能确切表示这个过程为止。用数学模型法进行反应器的放大，放大的倍数比经验法大为增加。

建立数学模型主要有以下内容。

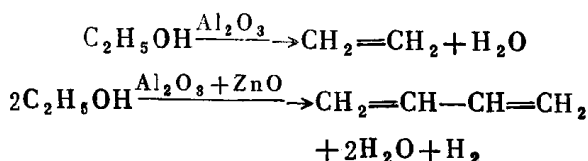
- (1) 动力学方程；
- (2) 物料衡算式；
- (3) 能量衡算式；
- (4) 动量衡算式；
- (5) 参数计算式。

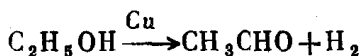
动力学研究通常在实验室的小型装置中进行，传递过程的数据若用大型冷模装置，更能提供比较可靠的数据。物料衡算式、能量衡算式和动量衡算式的依据是质量守恒定律、能量守恒定律和动量守恒定律。在反应器设计中常用到一些参数，如物性数据（如导热系数，扩散系数等）可从查阅手册或用关联式计算得到。

二、有机化工生产中反应的特点

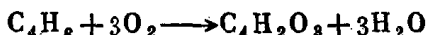
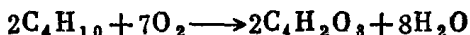
反应过程是有机化工生产中的核心阶段，有机化工中的反应有以下的特点：

- (1) 大多数的反应是在催化剂存在下进行的，例如乙烯氧化为环氧乙烷的反应是在银催化剂下进行。
- (2) 相同的起始物料，采用不同的催化剂可进行不同的反应，例如



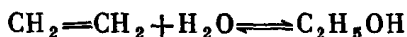


(3) 生产某种产品可以用不同的起始原料，例如由正丁烷、正丁烯或苯氧化都可以生产顺丁烯二酸酐。



(4) 反应物料和催化剂相同，反应条件不同，所得产物也不同，例如乙醇以三氧化二铝为催化剂，反应温度小于 300℃，主要生成乙醚，温度高于 380℃，主要生成乙烯。

(5) 同一反应（可逆反应），因生产目的不同可应用不同的方向，例如



工业上用乙烯水合生产乙醇，当乙烯来源困难时，又可用乙醇脱水制得乙烯。

(6) 反应物料配比不同时，得到不同产物。例如，甲烷氯化时，当氯和甲烷的摩尔比小于 1 时，主要得到一氯甲烷，若摩尔比为 4 时，主要产物为四氯化碳。

(7) 同一原料生产同一产物，可采取不同的反应途径。例如，丁烯制丁二烯，可用丁烯脱氢制丁二烯，也可用丁烯氧化脱氢制取丁二烯。

(8) 同一反应可在不同相态下进行。例如，以 AlCl_3 为催化剂，乙烯和苯合成乙苯为气-液相反应。如果用磷酸为催化剂，乙烯和苯合成乙苯则为气-固相催化反应。

(9) 在相同相态下进行同一反应，可用不同类型的反应器，例如丙烯氨氧化合成丙烯腈常采用流化床反应器，也有用固定床反应器的。

综上所述，由于在有机化工生产中，反应的复杂性和反应条件的各异，结果造成反应器的形式和结构不同。

三、化学反应器的分类

有机化工反应类型很多，如加氢、氧化、氯化和水合等反应，其反应条件差别很大，有的为高温、高压，有的为常温、常压、甚至为减压。物料的相态分气相、液相或固相，操作方法分间歇、半间歇（半连续）和连续。此外，还可根据换热状况，催化剂运动状态以及反应器形状进行分类。

（一）按物料相态分类

按相态可分为均相反应器和非均相反应器两类。均相反应器又有气相和液相两类，非均相反应器又分为气-液、气-固、液-液、液-固、气-液-固等反应器。在有机化工生产中，以气-固相反应器和气-液反应器应用最多。气-固相反应，多为在固体催化剂存在下进行的气相反应。

（二）按操作方法分类

按操作方法可分为间歇、连续和半间歇三种。

1. 间歇操作 间歇操作的反应器称间歇式反应器。间歇式反应器的操作步骤是将全部物料加到反应器中，经过一定反应时间达到要求的转化率时停止反应将物料全部卸出。间歇操作的反应特征是在反应期间反应物的浓度随时间改变，是一个非稳态过程，而且每批生产都需加料、反应、卸料、清洗等操作，化费劳动多，且不易自动控制，产品质量不稳定。间歇操作的特点是在生产一批产品后，下一批可改为生产另一种产品，因此可根据市场的需要变更产品，具有极大的灵活性和适应性。间歇操作另一个优点是当产量小时，间歇操作所用设备的费用比连续操作的设备费用低，所以小批量的生产常选用间歇式反应器。