

240-07

学反应工程丛书

化学 反应工程 基本原理

(修订本)

陈敏恒 翁元垣 编著

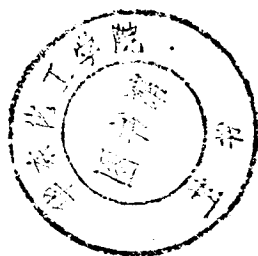
化学工业出版社

化学反应工程丛书

化学反应工程基本原理

(修订本)

陈敏恒 翁元垣 编著



正

645027

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是化学反应工程的基础读物。除了介绍 化学反应工程的研究目的和内容外,把 化学反应工程中最基本的概念、理论及研究方法包括 化学反应动力学、理想 化学反应器、返混、反应过程中的质量传递、热量传递与反应器的热稳定性等向 读者做清楚、确切地阐述,为其进一步深入研究 化学反应工程这门学科打好基础。在编写过程中力求避免使用繁复的数学描述,着重于基本原理定性阐述。因此本书对于广大具有中专或相当于中专水平以上的化工类工程技术人员和科研人员初学 化学反应工程会是一理想的教材或参考书。

化学反应工程丛书
化学反应工程基本原理
(修订本)
陈敏恒 翁元垣 编著

责任编辑:李洪勋
封面设计:许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $6^{1/8}$ 字数167千字印数1-5,470
1986年8月北京第1版1986年8月北京第1次印刷
统一书号15063·3805定价1.55元

符 号 表

英文字母

- A——反应组份。
- A——传热面积, m^2 。
- a——比表面积, m^2/m^3 。
- C——反应物料浓度, mol/l 。
- c_p ——比热, $cal/mol \cdot ^\circ C$ 。
- D——分子扩散系数, m^2/s 。
- D_e ——有效扩散系数。
- D——反应器直径, m。
- d_p ——催化剂颗粒直径, mm。
- E——活化能, cal/mol 。
- F_{A_0} ——组分 A 的摩尔进料流率, mol/s 。
- $F(t)$ ——停留时间分布函数。
- $f(t)$ ——停留时间分布密度函数。
- G——质量流量, $kg/h \cdot m^2$ 。
- h——给热系数, $kcal/m^2 \cdot h \cdot ^\circ C$ 。
- K——化学反应平衡常数。
- k——反应速率常数, 因次视反应级数而定。
- k_0 ——频率因子, 因次视反应级数而定。
- k_g ——气相传质系数, cm/s 。
- L——反应器总长度, m。
- l——反应器任意长度, m。
- N——传质速率, $mol/h \cdot m^2$ 。
- N——多级全混釜串连的釜数。
- n——反应物料摩尔数, mol。
- n——反应级数。
- P——系统的总压, kg/cm^2 或 atm。

- P ——反应物料分压, kg/cm^2 或 atm 。
 Q ——传热速率, kcal/h 。
 R ——循环反应器的循环比。
 R ——气体普适常数。
 R ——表观反应速率, $\text{mol}/\text{l}\cdot\text{s}$ 。
 r ——反应速率, $\text{mol}/\text{l}\cdot\text{s}$ 。
 r ——径向距离, cm 或 m 。
 T ——反应温度, $^{\circ}\text{C}$ 。
 t ——反应时间, h 或 s 。
 \bar{t} ——平均停留时间, h 或 s 。
 S ——对比速率。
 S ——反应器的截面积, cm^2 或 m^2 。
 S_v ——空速, h 或 s^{-1} 。
 U ——总传热系数, $\text{kcal}/\text{m}^2\cdot\text{l}\cdot^{\circ}\text{C}$ 。
 u ——流体线速度, m/s 。
 V ——反应器体积, m^3 或 l 。
 v ——体积流量, m^3/h 或 l/s 。
 W ——示踪物重量, kg 或 g 。
 x ——转化率。
 z ——无因次距离。

希腊字母

- β ——复杂反应的选择率。
 γ ——重度, kg/m^3 。
 ε ——空隙率。
 η ——非均相反应过程的效率因子。
 θ ——无因次时间。
 λ ——导热系数, $\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ 。
 λ_0 ——有效导热系数, $\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ 。
 μ ——粘度, $\text{kg}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。
 ρ ——密度, $\text{kg}\cdot\text{s}^2/\text{m}^4$ 。
 τ ——空时, h 或 s 。
 φ ——收率。
 Φ ——总收率。

准数

- Pe**——彼格列 (Peclet) 准数 ($=uL/D_0$)。
- Re**——雷诺 (Reynolds) 准数 ($=dup/\mu$)。
- Da**——达姆克勒 (Damköhler) 准数 ($=k_0C_0^{n-1}/kga$)。
- Pr**——普兰德 (Prandtl) 准数 ($=C_p\mu/\lambda$)。
- Sc**——施米特 (Schmidt) 准数 ($=\mu/\rho D$)。
- Sh**——舍伍德 (Sherwood) 准数 ($=kgd_p/D$)。
- Φ** ——西勒 (Thiele) 准数 [$=r_p(kC_0^{n-1}/D_0)^{1/2}$]。

1983.04

目 录

符号表

第一章 绪论	
1-1 化学反应工程的研究目的	
1-2 化学反应工程的研究内容	1
1-3 反应工程的体系和本书的叙述方法	1
1-4 本章小结	11
参考文献	20
第二章 化学反应动力学和理想化学反应器	2
2-1 均相反应动力学	21
2-2 理想化学反应器中的简单反应	31
2-3 理想化学反应器中的均相可逆反应	48
2-4 理想化学反应器中的均相平行反应	56
2-5 理想化学反应器中的均相串连反应	64
2-6 流固相催化反应动力学	69
2-7 流固相反应的均相化处理	72
2-8 本章小结	7
参考文献	7
第三章 连续流动反应器中的返混	76
3-1 连续流动釜式反应器中的均相反应过程	76
3-2 连续釜式反应器中的固相反应	95
3-3 连续反应过程的考察方法	108
3-4 设备因素、操作因素和宏观动力学因素	114
3-5 返混的起因及限制返混的措施	118
3-6 本章小结	126
参考文献	126
第四章 非均相反应过程中的质量传递	128
4-1 非均相反应过程的研究方法	129

4-2	非均相反应过程中的外部质量传递问题	133
4-3	催化剂颗粒内部的质量传递问题	144
4-4	液-液非均相反应过程中的质量传递	159
4-5	气液非均相反应过程中的质量传递	161
4-6	本章小结	163
	参考文献	164
第五章	热量传递与反应器的热稳定性	165
5-1	催化剂颗粒温度的热稳定性	166
5-2	管式固定床反应器内的热稳定性	177
5-3	连续搅拌釜式反应器中的热稳定性	182
5-4	化学反应系统的传热问题	186
5-5	本章小结	188

第一章 绪 论

《化学反应工程》是在五十年代形成的一门工程学科。它在化学工业生产的各个领域，特别是在反应装置的选择、反应器尺寸的设计计算、过程开发、过程优化以及操作的最优控制等方面起着愈来愈大的推动作用，并日益受到广泛的重视。本书作为反应工程的基础读物，将着重阐明有关反应工程的一些最基本的理论和方法，为进一步的深入研究打好基础。本章首先介绍化学反应工程的研究目的和内容，然后就本书的叙述方法作一简单说明。

1-1 化学反应工程的研究目的

化工生产过程与其它生产过程的本质区别是有化学反应发生。但是实际上，化学反应工程的研究和发展却比一般化学工程的发展晚得多。直到一九五七年，在第一届国际反应工程会议上方始定名，形成化学反应工程学科^[1]。

化学反应工程的研究对象是以工业规模进行的化学反应过程。它的目的是要实现工业反应过程的优化。所谓优化，就是要在一定的范围内，选择一组合适的决策变量，使得“系统”对于某个评价标准来说达到最佳的状态。与一般的优化问题相同，工业反应过程的优化也要涉及到优化目标、约束条件和决策变量等问题。

化学反应工程中的优化问题，实际上有以下二种类型：

- (1) 设计优化；
- (2) 操作优化。

从设计的角度讲，要从给定的生产能力出发，确定反应器的型式和适宜的尺寸及其相应的操作条件。但是在反应器投产运转之后，还必须根据各种因素和条件的变化作相应的修正，以使它仍能处于最优的条件下操作，即还需要进行操作的优化。显然，设计优化是工

业反应过程优化问题的基础，因而本章将就设计优化问题作进一步的阐述，以展示本学科所需研究的内容。

1. 优化的经济目标

与其它生产过程相仿，工业反应过程的经济效益是该生产过程得以存在和发展的最基本条件。然而，除了过程的经济效益之外，评价一个过程好坏还需要从其它一些方面进行考察，如产品的质量、生产的安全程度、对环境的污染影响及工人的劳动生产条件等等。对于这样一个多重优化目标的问题，要求在各个优化目标之间进行统筹兼顾和合理按排，这就势必涉及许多非经济的因素和复杂的最优化方法，实已超出了本书的范围。为了对工业反应过程进行必要的、简便的优化计算，对它就有二个基本要求：一是要使多重的优化目标能够合并、转化成单一的目标；二是要求这一目标能够以定量的形式表达出来。对于上述具有多重优化目标的工业反应过程，除了反映过程经济效益的生产成本之外，其余的目标都无法以定量的形式表示，也无法归并在生产成本里。因而在本书的优化计算中都作如下简化处理：即把工业反应过程的经济指标（生产成本或利润等）作为唯一的优化目标，而把生产安全、产品质量、三废排放标准等因素都作为过程的约束条件，然后在规定的条件和范围内寻求最低的生产成本。

工业反应过程的生产成本直接决定于生产费用的大小。生产过程的费用大致由三大部分组成：原料费用、设备费用和操作费用。操作费用主要包括人工费、动力消耗、能量消耗、设备维修和公用事业等方面费用。

2. 优化的技术目标

在建立工业反应过程优化目标的定量关系式，即优化的目标函数式时，需要把过程的经济目标与技术目标联系起来，这样才能进行优化计算以确定最优的设备条件和操作条件。反应过程的主要技术目标可以归纳为以下三个方面：

(1) 反应速率（对一定的反应器体积和物料处理量，反应速率与转化率相当）；

(2) 反应选择率,

(3) 能量消耗。

能量消耗往往是以整个车间甚至整个工厂作为一个系统而加以考虑的, 很难单独就某一反应过程进行讨论, 因此, 本书将着重讨论前两个技术目标。

反应转化率是反应物中某一组份转化掉的摩尔数与其初始摩尔数的比值。它是化学反应进行程度的一种标志。反应转化率常用 x 表示。例如对某反应组份 A, 它的初始摩尔数为 n_{A0} , 反应结束后的摩尔数是 n_A , 则在此反应过程中, A 的转化率为

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1-1)$$

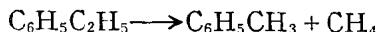
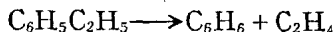
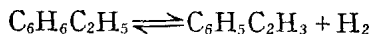
如果是复杂反应过程, 同一反应原料可以生成几种不同的产物; 目的产物和若干副产物。此时, 不同产物之间的分配比例关系是考察反应过程经济效益的一个非常重要的指标。产物之间的这种分配比例可以用反应选择率 β 表示。反应选择率是生成目的产物所消耗反应物的摩尔数与已经转化掉的反应物摩尔数之比值。如果反应过程中反应物 A 生成的目的产物为 P, 它们的化学计量系数分别为 a 和 p, 则此时的反应选择率可表示成:

$$\beta = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{(n_{A0} - n_A)/a} \quad (1-2)$$

式中 n_{P0} 和 n_P 分别表示反应开始和结束时目的产物 P 的摩尔数。

为了说明以上各项技术指标的经济含义和它们彼此之间在经济指标中的相对重要性, 下面以工业上乙苯脱氢制取苯乙烯的反应过程为例作一具体分析。

乙苯脱氢反应过程中主反应和主要副反应是:



乙苯脱氢反应过程的生产流程示于图1-1, 现行的生产成本分析见表1-1。

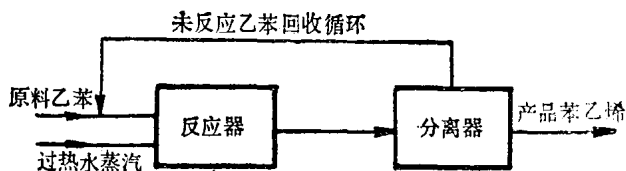


图 1-1 乙苯脱氢制取苯乙烯生产流程图

表 1-1 乙苯脱氢制苯乙烯生产成本分析⁽²⁾

序号	项 目	占总成本百分比
1	原料乙苯中转化成苯乙烯部分	73.7%
2	原料乙苯中消耗于副反应部分	6.6%
3	原料乙苯中消耗于非反应部分	5.1%
4	能量消耗	4.2%
5	催化剂	0.5%
6	精馏分离回收	2.2%
7	其他	7.7%

注：以上分析系按加工1吨乙苯为基准。

从表1-1中可以明显看出原料乙苯的费用在生产成本中占有很大的比重，为总成本的85.4%。这种趋势是现代化工业生产发展的必然结果。随着科学技术的不断发展，生产过程的技术水平日益提高，使得其余各项费用和支出不断降低，原料费用的比例相对就愈来愈大。因而生产成本中原料费用比例大小已成为现代工业生产过程先进性的标志之一。

表1-1中第(1)项是转化为目的产物——苯乙烯的原料乙苯消耗量。这一部分的乙苯耗消是由化学反应计量关系所决定的、必不可少的原料消耗。而表中其余部分则是能够随着生产过程的技术水平提高和操作条件等因素改善而变化的可变成本。表1-2列出了苯乙烯生产成本中的各可变部分相对比重大小，以资比较。

从表1-2中可以看到，由副反应消耗的原料乙苯占有最大的比重，约占可变部分的四分之一。这一结果是很容易理解的。既然原

表 1-2 乙苯脱氢制苯乙烯可变部分成本分析⁽²⁾

序号	项 目	占可变部分百分比
1	消耗于副反应部分的乙苯	25.3%
2	消耗于非反应部分的乙苯	19.5%
3	能量消耗	15.8%
4	催化剂	2.1%
5	精馏分离回收	8.2%
6	其它	29.1%

注：按加工1吨乙苯为基准。

料消耗在生产成本中占有极大的比重，那么副反应消耗掉一定数量的原料当然也会严重影响生产的成本。如上所述，副反应乙苯消耗的数量完全由反应过程的选择率决定。因此，当反应过程中有副反应存在时，反应选择率往往是工业反应过程优化中的首要技术指标。

其次，表1-2中第(2)项是分离过程中的乙苯消耗与第(3)项反应过程和分离过程中的能量消耗，在可变成本中也占有相当的分量，它们的消耗定额自然与生产过程采用的分离技术和反应的工艺条件(蒸汽乙苯比等)有关。一旦确定了分离方法和反应的工艺条件，上述二项消耗指标都直接与反应的转化程度有关。反应转化率愈低，产物中未反应的原料乙苯含量就愈高，乙苯的分离负荷就愈大，分离过程中乙苯的损失量也增大。此外，在相同的蒸汽乙苯比(水油比)下操作，转化率愈低，单位产品消耗的蒸汽量就愈大，它的能耗当然也要相应提高。由此可以看出反应转化率的重要经济含义。

另外，表中列出的催化剂费用仅占可变成本的2%左右。催化剂费用的多少不仅表示所用催化剂量多少，而且也表示装填催化剂所需的反应设备的体积大小，因而也是反应设备费用多少的标志。从上表的结果说明在一般的反应过程中，催化剂和反应设备费用占有极少的份额，经常是一个可忽略的因素。当然，在某些特殊的反应中还是需加考虑的。例如，在高压反应或腐蚀性极强的反应

中，对反应器的制造和材质的要求就提高了，它们的费用也要相应提高。此外，如果催化剂主要成份由贵金属组成，则它的成本也将明显增加。

从乙苯脱氢制苯乙烯反应过程这一实例，可以明显看出反应速率、反应选择率这些技术指标的经济含义和它们之间的相对重要性。当然，在不同的具体情况下它们的相对重要性可能会有所变化。但是，一般而言，当反应过程中伴有副反应发生时，反应选择率往往是最重要的决定因素。

上述乙苯脱氢反应过程采用的是把未反应的原料乙苯经过分离回收后循环使用的工艺流程。但在某些生产过程中，或是由于转化率很高不必加以回收，或是因为分离困难，无法加以回收。这种不经过分离回收的工艺流程，它的经济指标和技术指标之间的关系就与上述流程不同。例如，工业反应过程中苯氧化制顺丁烯二酸酐的生产就是一种典型的不经分离回收的工艺。其生产流程图示于图1-2。

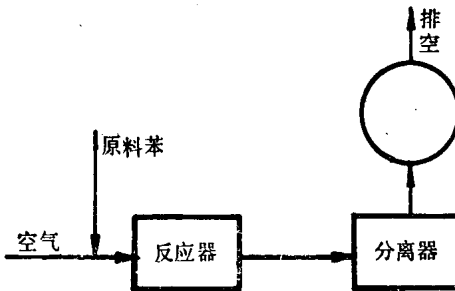


图 1-2 苯氧化制顺丁烯二酸酐生产流程图

这个流程中，原料气中苯的含量受各种因素的限制需维持在1%左右。经反应后分离出产物顺丁烯二酸酐，尾气中尚含有少量原料苯和气体产物一氧化碳等。此时就不加以回收，直接经尾气燃烧室转化成二氧化碳后排空。在乙苯脱氢流程中除了主反应之外，构成原料消耗的主要部分是副反应的消耗，因而原料消耗定额主要

取决于反应选择率这一技术指标。在苯氧化流程中，原料消耗除了主反应和副反应之外，还包括反应过程中尚未转化的那一部分。因此，在这种工艺流程中原料的消耗定额除了与反应选择率有关外，还取决于反应的转化程度。对于这种情况，在工业生产上往往把这两个技术指标合并为一个反应收率。它的定义为，得到的产物份数与投入反应系统的原料份数的比值。它们可以用摩尔数或重量数来表示。如以摩尔收率表示，则A的收率 φ 为

$$\varphi = \frac{(n_P - n_{P0})/P}{n_{A0}/a} \quad (1-3)$$

从以上反应转化率、反应选择率和收率的定义，很容易得到它们之间的关系

$$\varphi = \beta x \quad (1-4)$$

对于象乙苯脱氢的回收循环流程，反应物每经过一次反应器就有一定的转化率和选择率，由式(1-4)即可算得通过反应器后的收率。这个收率称为单程收率。因为未反应的原料经过分离回收后都要重新加入反应器进行反应，因而就反应器和分离设备作为一个系统来说，如果不计原料在分离过程中的损耗，则它的反应总转化率为100%，此时的收率称为总收率，记作 Φ 。显然，这时有

$$\Phi = \beta \quad (1-5)$$

产品的原料消耗若以每份产品所需要的反应原料份数来表示的话，就称为原料单耗。与反应收率相同，它可以用摩尔分率或重量分率来表示，并与收率成倒数关系。

例1-1 乙苯脱氢反应在一绝热式固定床反应器中进行。生产流程采用如图1-1所示的原料分离回收循环操作。现在某工厂生产中测得如下数据：原料乙苯的进料量为100kg/h，而反应器出口物料经分析得知其中乙苯的流量为46kg/h，产品苯乙烯的流量为48kg/h。假设分离回收中无损失，试计算此反应过程中的转化率、选择率、单程摩尔收率和重量收率、总摩尔收率和重量收率以及单耗等指标。

解：设反应原料乙苯(A)的加料

流量为

$$G_{A0} = 100 \text{ kg/h}$$

反应器出口流量等于

$$G_A = 46 \text{ kg/h}$$

产品苯乙烯 (P) 的出口流量为

$$G_P = 48 \text{ kg/h}$$

则由定义, 其转化率等于

$$x_A = \frac{G_{A0} - G_A}{G_{A0}} = \frac{100 - 46}{100} = 0.54$$

反应选择率为

$$\beta = \frac{\frac{G_P}{M_P}}{\frac{G_{A0} - G_A}{M_A}} = \frac{G_P}{G_{A0} - G_A} \cdot \frac{M_A}{M_P} = \frac{48}{100 - 46} \cdot \frac{106}{104} = 0.906$$

式中 M_A 和 M_P 分别为乙苯和苯乙烯的分子量。

反应的单程收率记作 φ

$$\varphi = \beta \cdot x_A = \frac{G_P}{G_{A0}} \cdot \frac{M_A}{M_P} = \frac{48}{100} \cdot \frac{106}{104} = 0.489$$

重量收率以 φ' 表示, 则

$$\varphi' = \frac{G_P}{G_{A0}} = 0.48$$

对整个反应系统来说, 它的总收率为

$$\Phi = \beta = 0.906$$

总的重量收率

$$\Phi' = \frac{G_P}{G_{A0} - G_A} = \frac{48}{100 - 46} = 0.889$$

原料的单耗设为 Q

$$Q = \frac{1}{\Phi} = 1.10 \text{ (mol乙苯/mol苯乙烯)}$$

或

$$Q = \frac{1}{\phi'} = 1.12 \text{ (kg 乙苯/kg 苯乙烯)}$$

3. 决策变量

前面已经说明，工业反应过程的优化就是要在规定的约束范围内寻找一组决策变量，使反应过程的优化目标函数达到极值。对于设计优化问题，有三类有关的决策变量，这就是：

- (1) 结构变量；
- (2) 操作方式；
- (3) 工艺条件。

结构变量就是反应器型式和结构尺寸的合理选择。工业生产上使用的反应器型式多种多样，分类的方法也有多种。可按反应器的形状分，也可按操作方式分类；可按反应器的传热方式分，也可按其相态分类。最常用的是按相态进行分类。工业生产上应用最广泛的几种反应器型式列于表1-3和图1-3中，供选择参考。

均相管式反应器是工业生产中常用的反应器型式之一。它大多采用长径比很大的圆形空管构成，因而得名“管式反应器”。它多数用于连续气相反应的场合，亦能用于液相反应。

釜式搅拌反应器是另一类广泛应用的反应器。其形状特征是高径比要比管式反应器小得多，因而成“釜”状或“锅”状。釜内都装有一定型式的搅拌器以使釜内物料混和均匀。釜式搅拌反应器可采用间歇和连续二种操作方式，它大多用于液相反应的场合。

固定床反应器是用来进行气固非均相催化反应的典型设备之一。从反应器形式来讲，它与管式反应器类似。只是在固定床反应器内还装有固体催化剂颗粒。固定床反应器可以有多种不同的形式。当采用成百上千根细管径的管子并联，构成如管壳式换热器那样的反应设备时，就称它为列管式固定床反应器。

气液二相或部分互溶的液液二相在固体催化剂作用下发生的反应属于气液固三相反应过程。当二股流体以并流或逆流方式通过催化剂颗粒的固定床层时，就称它为涓流床反应器。它实际上是固定