



高等学校试用教材

化学反应工程

浙江大学 华东化工学院 合编
陈甘棠 主编

化学工业出版社

高等学校试用教材

化学 反 应 工 程

浙江大学 华东化工学院 合编

陈甘棠 主编

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书是在化工热力学及化工传递过程的基础上，并与化工系统工程互相衔接配合的一门化学工程专业课。

本书是根据化学工程专业化学反应工程学教材的大纲编写的。主要叙述化学反应工程的基本概念、原理和方法以及反应器的设计、强化和过程的研究、开发、放大工作。

本书的体系按决定反应本质的反应动力学特性进行大的区分(如均相、两流体相、气固相等)，而按决定传递特性的反应器型式进行进一步区分(如固定床、流化床等)。在全书以及各章节中尽量按简单到复杂的次序叙述，以适应循序渐进的规律，本书中打有“*”标记的章节是供基本教学以外进一步学习用的参考内容。

本书由浙江大学陈甘棠(主编，撰写第1, 5, 6, 7, 9章)、华东化工学院顾其威(撰写第3章第6、7节及第8章)、翁元垣(撰写第2, 4章及第3章1~5节及第8章第2节)三人合写。

本书为高等学校化学工程专业的教材，也可供有关研究、设计和生产单位工程技术人员参考。

高等学校试用教材
化 学 反 应 工 程
浙江大学 华东化工学院 合编
陈甘棠 主编

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

开本787×1092¹/₁₆印张27¹/₄字数688千字印数1—8,150

1981年7月北京第1版1981年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3264(K-250)定价2.80元

符 号 表

<p>A 着眼组份；面积</p> <p>A_1 单位管长的传热面积</p> <p>A_r 反应管（床）截面积</p> <p>a 分子计量数；比相界面；单位体积气液混合物中的相表面积</p> <p>a_r 填料层的比表面积</p> <p>Bo 朋特 (Bond) 数 ($\equiv gD^3\rho_L/\sigma$)</p> <p>C 脉冲响应的停留时间分布函数 ($\equiv C/C_0$)</p> <p>C 浓度</p> <p>C_D 曳力系数</p> <p>C_1, C_M, C_S 分别为向引发剂、单体及溶剂的链转移常数</p> <p>c_p, c_v, c_p 分别为定压热容、定容比热及平均热容</p> <p>D 分子扩散系数</p> <p>D 釜径，塔径</p> <p>D_e, D_i 分别为有效扩散系数及努森 (Kundson) 扩散系数</p> <p>D_G, D_L 分别为气相及液相中的分子扩散系数</p> <p>d 桨径</p> <p>d_b 气泡直径</p> <p>d_c 分布孔直径</p> <p>d_p 固体粒子直径</p> <p>d_s 当量比表面积直径</p> <p>E 停留时间分布密度函数或出口年令分布密度函数</p> <p>E 活化能</p> <p>E_r, E_z 分别为径向及轴向混合扩散系数</p> <p>F 摩尔流量</p> <p>F 跃迁响应的停留时间分布函数 ($\equiv C/C_0$)</p> <p>f 摩擦系数；引发效率</p> <p>f_w 尾涡体积</p> <p>Fr 弗劳特 (Froude) 数，鼓泡弗劳特数 $Fr = u_{00}/\sqrt{gD}$，搅拌弗劳特数 $Fr = n^2d/g$</p> <p>G 质量流速</p> <p>Ga 伽利略 (Galelei) 数 ($\equiv gD^3/\nu_L^2$)</p> <p>Gr 格雷茨 (Greatz) 数 ($\equiv wc_0/\lambda L$)</p> <p>g 重力加速度</p> <p>H 液层高，填料高，亨利 (Henry) 常数</p> <p>ΔH 反应热</p>	<p>H_0 静床高度，静液层高度</p> <p>He 海斯特龙 (Hedström) 数 ($\equiv \tau\rho d^2/\mu^2$)</p> <p>h 给热系数</p> <p>l 器内年令分布函数</p> <p>J_D 传质因子 ($\equiv (k_c\rho/G)(\mu/\rho D_a)^{2/3}$)</p> <p>$J_H$ 传热因子 ($\equiv (h/c_p\mu\rho)(c_p\mu/\lambda)^{2/3}$)</p> <p>K 化学平衡常数；吸附平衡常数；相间交换系数</p> <p>$(K_{bc})_b, (K_{ce})_b,$ $(K_{bc})_b$ 分别为以单位气泡体积为基准的气泡与气泡云之间、气泡云与乳相之间以及总括的从气泡到乳相之间在单位时间内交换的气体体积</p> <p>K_G, K_L 分别为以气相及液相的推动力为基准的总括传质系数</p> <p>k 反应速度常数</p> <p>k_c, k_p 分别为以浓度及压力为基准的反应速度常数</p> <p>k_0 频率因子</p> <p>k_G, k_L 分别为气膜及液膜传质系数</p> <p>L 床高；管长；单位塔截面上液体的衡分子流量</p> <p>L_{mf}, L_f 分别为临界流化床高度及流化床高度</p> <p>l 长度座标</p> <p>M 分子量；单体</p> <p>[M] 单体浓度</p> <p>$\overline{M}_n, \overline{M}_w,$ $\overline{M}_z, \overline{M}_v$ 分别为聚合物的数均、重均、Z均及粘均分子量</p> <p>m, m' 非牛顿流动指数</p> <p>N 釜数</p> <p>N_A 以单位面积为基准的传质或反应速度</p> <p>N_v 以单位体积为基准的传质或反应速度</p> <p>N_p 功率准数 ($\equiv P/\rho n^3 d^5$)</p> <p>N 循环因数</p> <p>Nu 努塞尔特 (Nusselt) 数 ($\equiv hD/\lambda$)</p> <p>n 搅拌桨转速；摩尔数；非牛顿流动指数</p> <p>n_p 搅拌桨叶数</p> <p>n' 单位截面上的物料衡分子流量；非牛顿流动指数</p> <p>P 总压力；搅拌功率；聚合物 (P_i, j 聚</p>
---	--

体)	u_t 终端 (或带出) 速度, 自由浮升速度
ΔP 压降	V 体积
[P] 聚合物浓度	v 体积流量; 吸附量;
P_G 通气时的搅拌功率	v_m 饱和吸附量
P_V 搅拌强度 ($\equiv P/V$)	W 挡板宽度; 催化剂重量
Pe 毕克萊 (Peclet) 数。空管, $Pe \equiv d_t u / E_z$ 。固定床, 径向, $Pe_r \equiv d_p u_m / E_r$; 轴向, $Pe_z \equiv d_p u_m / E_z$	We 魏勃 (Weber) 数 ($\equiv \rho_L n^2 d^3 / \sigma$)
Pr 普兰特 (Prandtl) 数 ($\equiv c_p \mu / \lambda$)	x 转化率
$\overline{P_a}, \overline{P_w},$ $\overline{P_z}, \overline{P_v}$ 分别为数均、重均、Z 均及粘均聚合度	y 摩尔分率
P 分压; 反应率	z 轴向及扩散方向座标, 层高
p^* 与液相本体浓度相平衡的气相分压	β 增强比数, 循环比, 浓度比
$\overline{P_n}$ 瞬间数均聚合度	γ 膜内转化系数
Q 体积流量	$\gamma_b, \gamma_c,$
Q_g 通气准数 ($\equiv v_g / nd^3$)	γ_g 分别为气泡中、气泡云中及乳相中粒子 与气泡的体积比
Q_v 桨叶吐出流量	γ_d 滴内转化系数
Q_g, Q_r 分别为反应放出热量的速率、散失或移 去热量的速率	δ 膨胀因子; 溶解度参数; 床层气泡体积 分率
R 管 (床) 半径	δ_G, δ_L 分别为气膜及液膜厚度
R 气体常数 ($= 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ε 空隙率
Re 雷诺 (Reynold) 数 ($\equiv du \rho / \mu$), 搅拌雷 诺数 $Re_d = nd^2 \rho / \mu$	$\varepsilon_B, \varepsilon_P$ 分别为床层空隙率及粒子空隙率
r 反应速度; 径向座标; 竞聚率; 官能团 比	ε_d 分散相所占分率
$(-r_A)$ A 组份的消失速度	$\varepsilon_G, \varepsilon_{OG},$
S 反应管截面积; 相界面积, 溶剂; 乳 剂	ε_L 分别为动态气含量 (率)、静态气含量及 液含量 (持液率)
S_p 粒子比表面积	η 容积效率; 催化剂有效系数或反应相内 利用率; 流化效率
S_0, S_p 分别为总选择率和瞬时选择率	θ 无因次时间; 覆盖率
Sc 施米特 (Schmidt) 数 ($\equiv \mu / \rho D$)	θ_v 裸露率
Sh 雪乌特 (Sherwood) 数 ($\equiv k_L d / D$)	λ 导热系数
T 温度 ($^{\circ}K$)	λ_e 有效导热系数
t 时间	μ 粘度
\hat{t} 时间的数学期望值	μ_a 表观粘度
U 总括传热系数	μ_v 宾汉粘度
u 流速	ν 运动粘度 ($\equiv \mu / \rho$)
u_b 气泡上升速度	ρ 密度
u_{br} 单气泡时的上升速度	σ 表面张力; 活性中心
u_m 平均流速	σ^2 方差 (或散度)
u_{mf} 临界 (或最小) 流化速度	τ 平均停留时间, 切变应力; 微孔形状因 子
u_0 空床气速	ϕ, Φ 内扩散模数, 瞬时收率及总收率
u_{0G}, u_{0L} 分别为空塔 (釜) 气速或液速	φ 粒子形状系数
u_s 滑动速度	下标: A, B, ... 不同组份

a 吸附
ad 绝热
av 平均
b 气泡
c 连续相; 气泡云
d 分散相; 解吸
e 平衡态; 出口; 乳相
G 气相
i 进口; 相界面上
L 液相
m 传热介质, 全混流
max 极大值

mf 临界流化态
0 初始态; 进料
opt 最优态
P 粒子, 平推流
r 反应
s 固体; 表面
t 总的
i, d,
P, f_M,
f_s, t_d, t_c 分别表示聚合过程的引发、分解、生长、向单体转移、向溶剂转移、单基终止、歧化终止和偶合终止

目 次

符号表

第一章 绪论	1
1.1 化学反应工程学的范畴和任务	1
1.2 化学反应工程内容的分类和编排	4
1.3 化学反应工程中的基本方法	6
第二章 均相反应动力学	10
2.1 概述.....	10
2.2 等温恒容过程	14
2.3 等温变容过程	37
第三章 均相反应装置	43
3.1 概述	43
3.2 简单反应器	44
3.3 组合反应器	54
3.4 非等温过程	67
3.5 反应器型式和操作方法的评选	79
3.6 全混流釜式反应器的热稳定性	96
3.7 搅拌釜中的流动与传热.....	104
第四章 非理想流动	115
4.1 反应器中的返混现象和停留时间分布.....	115
4.2 流动模型.....	121
4.3 流体的混合态及其对反应的影响.....	141
第五章 气-固相反应动力学	147
5.1 催化剂与催化作用.....	147
5.2 固体催化剂的物理特性.....	152
5.3 气-固相催化反应动力学	158
*5.4 非催化气-固相反应动力学.....	196
第六章 固定床反应器	205
6.1 概述.....	205
6.2 固定床中的传递过程.....	211
6.3 拟均相一维模型.....	223
6.4 拟均相二维模型.....	234
*6.5 滴流床反应器	246
第七章 流化床反应器	252
7.1 概述.....	252
7.2 流化床中的气、固运动.....	255

7.3	流化床中的传热和传质	282
7.4	流化床的数学模型	287
第八章	两流体相的反应过程	302
8.1	概述	302
8.2	气-液非均相反应过程的宏观反应动力学	306
8.3	伴有化学吸收过程的填料塔计算	320
8.4	鼓泡塔	325
8.5	搅拌鼓泡釜	339
*8.6	液-液相反应过程	348
*8.7	浆态反应器	353
*第九章	聚合反应过程	362
9.1	聚合反应和聚合方法概述	362
9.2	均相聚合过程	374
9.3	非均相聚合过程	397
9.4	缩聚反应过程	400
9.5	聚合反应器的设计和放大	403
9.6	聚合过程的拟定和调节	415

第一章 绪 论

1.1 化学反应工程学的范畴和任务

1.1-1 化学反应工程发展简述

自然界物质的运动或变化过程有物理的和化学的两类，其中物理过程可以不牵涉到化学反应，但化学过程却总是与物理因素如温度、压力、浓度等有着紧密的联系。所以化学反应过程是物理与化学两类因素的综合体。远溯古代，如陶瓷器的制作、酒与醋的酿造、金属的冶炼以及炼丹、造纸等等，就都是一些众所周知的化学反应过程。然而，直到本世纪五十年代还一直未形成一门独立的学科，其原因是由于人类还没有能够从那么许多五花八门、看起来风马牛不相及而又变化多端的反应过程中，认清它们的共同规律。因此，多少个世纪以来，只能主要依靠经验，成为一门技艺，而达不到工程科学的水平。只是在第二次世界大战以后，一方面由于生产技术及设备的更新和生产规模的大型化，特别是石油化工的发展，对经常成为核心问题的化学反应过程的开发以及反应器的设计提出了越来越急迫的要求；而另一方面也正由于化学动力学、化工单元操作（特别是流体流动、传热和传质）方面的理论和实验的长足进展，使得这类问题的系统解决有了可能。于是水到渠成，终于在1957年举行的第一次欧洲的反应工程会议上确立了这一学科的名称，以后每隔二年，召开一次国际反应工程会议，反映了本学科的蓬勃发展。

从成书来看，1937年G. Damköhler^[1]在*Der Chemie Ingenieur*的第三卷中就写了扩散、流动与传热对化学反应收率影响的专章，堪称是这方面的先驱。1947年，O. A. Hougen与K. M. Watson所写的*Chemical Process Principles*的第三卷^[2]专门讲述动力学与催化过程，算是第一次有了一本可供学校教学用的专书。该书的出版，引起了化工界的广泛重视，并对今后形成化学反应工程这一学科起了历史的推动作用。随着第二次世界大战以后的发展，在原料路线、技术和设备方面都有巨大的变化和进步，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。尤其是在生产规模日益大型化的趋势下，其影响就更大了，因此要求技术上精益求精，直至达到最优化的目标。可是要能够向这样的目标靠近，就必须摆脱过去那种以经验为主的落后状态而过渡到有系统的理论基础的轨道上去。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多方探索，从均相的到非均相的、从低分子体系到高分子体系、从反应动力学到反应器中的传递现象、从定常态到非定常态以及从实验室研究到计算机模拟等等，各方面都取得了巨大进展，终于形成了今日的化学反应工程学体系，并且还在广度和深度两方面继续发展之中。反映这种进程的一种标志，就是这门学科书籍的出版情况。不举一些专门书籍、报告集、或其它只部分牵涉到反应工程的书籍，只就那些全面论述反应工程诸方面的教科书、讲座和专著来说，迄今就已出版了将近40种，如本章的参考文献^[1-38]所示。

1.1-2 化学反应工程的范畴和任务

顾名思义，化学反应工程学是一门研究化学反应的工程问题的科学。既以化学反应作为对象，就必然要掌握这些化学反应的特性；它又以工程问题为其对象，那就必须熟悉装置的特性，并把这两者结合起来形成学科体系。图1-1就是表示化学反应工程学范畴以及它与其它学科关系的一个示意图，下面我们来对它作一简释。

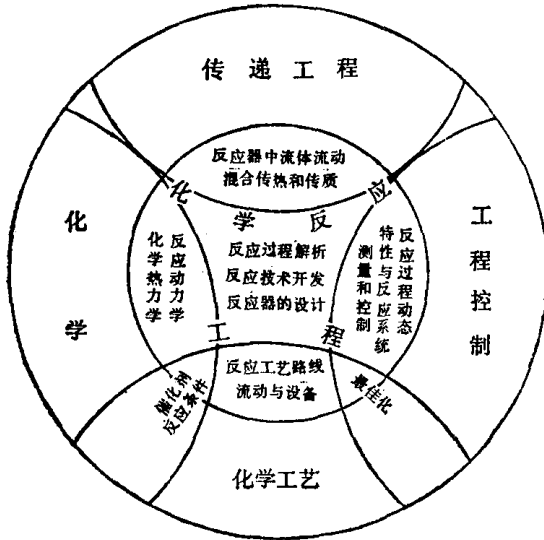


图 1-1 化学反应工程范围示意图

化学热力学

反应工程对这方面的要求不多，主要是确定物系的各种物性常数（如热容、反应热、压缩因子等等）。分析反应的可能性和可能达到的程度等，如计算反应的平衡常数和平衡转化率等。

反应动力学

动力学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。有些在热力学认为可行的，如常压、低温合成氨由于速度太慢而实际上不可行，只有研究出好的催化剂才能在适当的温度和压力下以显著速度进行反应，这就是动力学的问题了；也有一些情况，从热力学分析认为是不当的，如甲

烷裂解制乙炔，在1500℃左右的高温下，乙炔极不稳定，最终似乎只能得到碳和氢。但如果使它在极短时间（如0.001秒）内反应并立刻淬冷到低温，那末就能获得乙炔，工业上也就是这样来实施的。所以在实际应用上决定性的往往是动力学因素。为了实现某一反应，要选定合格的条件及反应器结构型式、确定反应器的尺寸和它的处理能力等等，这些都紧紧依赖于对反应动力学特性的认识。因此，动力学乃是反应工程的一个重要基础。不了解动力学而从事反应过程的开发和进行反应器设计，总不免要带有或多或少的盲目性，甚至多走弯路而未能达到预期的目标。

催化剂

催化剂的问题一般属于化学或工艺的范畴。但也牵涉到许多工程上的问题。如粒内的传热、微孔中的扩散、催化剂扩大制备时各阶段操作条件对催化剂活性结构的影响、催化剂的活化和再生等等。这些问题的阐明，不仅对过程的掌握有帮助，而且也会对催化剂的研制和改进起到指导作用。

设备型式、操作方式和流程

工业装置上采用的反应条件，不一定与小试或中试的一致。譬如在实验室的小装置内，反应器的直径很小，床层也薄，一般又常以气体通过床层的空间速度（米³气/米³催化剂·小时）作为反应条件的一种标志。但在放大后，床层的高/径比往往就不能一样了。如要保持相同的空间速度，线速度就改变，而线速度的大小又影响到压降、流体的混合和传热等情况。从而导致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，温度容易控制，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。所有这些就是出现“放大效应”的原因。因此工业装置的反应条件必须结合工程上的考虑才能最合理地确定。

至于反应器的型式，乍一看来，不外乎管式、釜式、塔式、固定床或流化床等；操作方式亦不外乎分批式、连续式或半连续式几种而已。但反应不同，规模不同，合适的反应器型式和操作方式也会不同，而且结果也不相同。譬如对液相的一级反应，在实验室中用分批法操作时，达到规定转化率和生产能力所需要的时间，比用连续流通的搅拌釜进行大规模生产时所需的停留时间要小得多。转化率越高，差别亦愈大。如果有副反应存在，还将对产品的质量产生重大差异；又如对一个气-固相催化反应，由于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使用这样的反应器，但在放大时，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发生了变化，不得不重新调整各种参数。诸如此类的问题都说明反应器型式和操作方式的选择以及工业生产的操作条件都结合了工艺和工程两方面的考虑才确定的。

至于工艺流程问题更是工艺与工程密切结合、综合考虑的结果，譬如为了实现某一反应，可以有多种的技术方案，包括热量传递、温度控制、物料是否循环等等，何种方案最为经济合理，那末流程也就据此拟订。

传递工程

装置中流体流动与混合的情况如何，温度与浓度的分布如何都直接影响到反应的进程，而最终离开装置的物料组成，就完全由构成这一物料的诸质点在装置中的停留时间和所经历的温度及浓度变化所决定。而装置中的这种动量传递、热量传递和质量传递（简称“三传”）过程往往是极复杂的。当规模放大时，“三传”的情况也改变了，因此就出现了所谓的“放大效应”，其实放大效应并不具有科学的必然性，它只不过是由于在大装置中未能创造出与小装置中相同的传递条件而出现的差异而已。如果能够做到这方面相同（而且事实上也有这种例子）那末就不一定有放大效应。总的看来，传递过程与反应动力学是构成化学反应工程最基本的两方面，所谓“三传一反”乃是反应工程的基础也正是这个意思。

工程控制

一项反应技术的实施有赖于适当的操作控制。为此需要了解关于反应过程的动态特性和有关的最优化问题，不过应当注意的是对于反应装置而言是最优化的条件，未必与整个生产系统最优化所要求的条件相一致，在这种情况下，装置就只能服从系统的安排了。由于这方面的问题另有化工系统工程的专门课程讲授，本书中就加以简略了。

反应过程的分析、反应技术的开发和反应器设计

作为反应工程本身的专门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，制定出最合理的技术方案和操作条件和进行反应器或反应系统的设计。为了达到这些目标，就需综合运用图1-1中所示的各种知识，要进行实验的和理论的工作，要进行放大和模拟的工作等等。本书的目的也正是为这些提供基本的理论、概念和方法。

根据前述，化学反应工程学的任务应包括以下一些方面：

- (1) 改进和强化现有的反应技术和设备，挖掘潜力，降低消耗，提高效能。
- (2) 开发新的技术和设备。
- (3) 指导和解决反应过程开发中的放大问题。
- (4) 实现反应过程的最优化。

(5) 不断发展反应工程学的理论和方法。

在以上这些任务中，尽管有些问题只需依靠定性的概念即能获得一定程度的解决，但要“心中有数”，做到“知其然，知其所以然”，还需提高到定量的高度。从定性到定量是一个质的飞跃，没有这一飞跃，就不能真正解决设计和放大问题，也谈不上实现最优化。

此外，对于那些牵涉到多相体系、多组份物料和同时并存着多个反应的化学反应过程，由于情况特别复杂，许多问题目前还不很清楚，因此，发展新的实验技术，逐渐深入到亚微观的程度来阐明现象的本质，建立新的理论、概念和方法，乃是今后需要继续努力的。

1.2 化学反应工程内容的分类和编排

1.2-1 化学反应的操作方式

1. 分批（或称间歇）式操作 这是指一批反应物料投入反应器内后，让它经过一定时间的反应，然后再取出的操作方法。通常为实验室及产量较小的一些情况下所采用。本法还能用一个反应器来生产多个品种或牌号的产品。由于分批操作时，物料浓度及反应速度都是在不断改变着的，因此它是一种非定常态的过程，在过程分析上复杂一些，但分批操作也有其特色，即在反应器的生产能力、反应的选择性以及像合成高分子化合物中的分子量分布等重要问题方面都有其一定的优点，这在以后各章中将要加以阐明。

2. 连续式操作 即反应物料是连续地通过反应器的操作方式，它一般是用于产品品种比较单一而产量较大的场合。连续操作也有它自己的特性，因此亦必然反映到转化率和选择性等问题上去，这些也是我们以后要详加分析的。

3. 半分批（或称半连续）式操作 这是指反应器中的物料有一些是分批地加入或取出的，而另一些则是连续地通过的。譬如某一液相氧化反应，液体的原料及生成物在反应釜中是分批地加入和取出的，但氧化用的空气则是连续地通过的；又如两种液体反应时，一种液体先放入反应器内，而另一种液体则连续滴加，这也是半分批式操作；再如液相反应物是分批加入的，但反应生成物却是气体，它从系统中连续地排出，这也属于半分批操作，尽管这种半分批式操作的反应转化过程比较复杂，但它同样有自己的特点而在一定情况中得到应用。

1.2-2 反应装置的型式

反应装置的结构型式大致可分为管式、塔式、釜式、固定床、移动床和流化床等各种类型，每一类型之中又有种种不同的具体结构。表1-2-1中列举了一般反应器的型式与特性，还有它们的优缺点和若干生产实例。应当指出，反应器型式的正确选择，并不是一件容易的事，不能光靠这样一张表来解决，因为不同的反应体系，都有它自身的特点，只有对反应及装置两方面的特性都充分了解、并能把它们统一起来进行分析，才能作出最合理的选择。但是要求达到这一点，就得先掌握反应过程的基本原理，因此当学完了本书以后，再来看这一张表时，相信一定会有更深一层的体会。

1.2-3 化学反应工程学的课程体系

对于化学反应工程学课程的体系安排，可以有种种不同的方式。例如可以按反应器的型式来分，如管式、釜式、塔式、固定床、流化床等等；也可以按化学反应的相态来分，如气

表 1-2-1 反应器的型式与特性

型 式	适用的反应	优 缺 点	生 产 举 例
搅拌槽, 一级或多级 串联	液相, 液-液相, 液-固 相	适用性大, 操作弹性大, 连续操作 时温度、浓度容易控制, 产品质量均 一, 但高转化率时, 反应容积大	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	返混小, 所需反应器容积较小, 比传热面大, 但对慢速反应, 管要 很长, 压降大	石脑油裂解, 甲基丁炔醇合成, 管 式法高压聚乙烯
空塔或搅拌塔	液相, 液-液相	结构简单, 返混程度与高/径比及 搅拌有关, 轴向温差大	苯乙烯的本体聚合, 己内酰胺缩 合, 醋酸乙烯溶液聚合等
鼓泡塔或挡板鼓泡塔	气-液相, 气-液-固 (催化剂)相	气相返混小, 但液相返混大, 温 度较易调节, 气体压降大, 流速有 限制, 有挡板可减少返混	苯的烷基化, 乙烯基乙炔的合成, 二甲苯氧化等
填料塔	液相, 气-液相	结构简单, 返混小, 压降小, 有温 差, 填料装卸麻烦	化学吸收, 丙烯连续聚合
板式塔	气-液相	逆流接触, 气液返混均小, 流速 有限制, 如需传热, 常在板间另加 传热面	苯连续磺化, 异丙苯氧化
喷雾塔	气-液相快速反应	结构简单, 液体表面积大, 停留 时间受塔高限制, 气流速度有限制	氯乙醇制丙烯腈, 高级醇的连续磺 化
湿壁塔	气-液相	结构简单, 液体返混小, 温度及 停留时间易调节, 处理量小	苯的氯化
固定床	气-固(催化或非催 化)相	返混小, 高转化率时催化剂用量 少, 催化剂不易磨损, 传热控温不 易, 催化剂装卸麻烦	乙苯脱氢, 乙炔法制氯乙烯, 合成 氨, 乙烯法制醋酸乙烯等
流化床	气-固(催化或非催 化)相, 特别是催化剂 失活很快的反应	传热好, 温度均匀, 易控制, 催 化剂有效系数大, 粒子输送容易, 但磨损大, 床内返混大, 对高转化 率不利, 操作条件限制较大	苯氧化制苯酐, 石油催化裂化, 乙烯 氧化制二氯乙烷, 丙烯氨氧化制丙 烯腈等
移动床	气-固(催化非催化) 相, 催化剂失活很快的 反应	固体返混小, 固气比可变性大, 粒子传送较易, 床内温差大, 调节 困难	石油催化裂化, 矿物的焙烧或冶炼
滴流床	气-液-固(催化剂) 相	催化剂带出少, 分离易, 气液分 布要求均匀, 温度调节较困难	焦油加氢精制和加氢裂解, 丁炔二 醇加氢等
蓄热床	气相, 以固相为热载 体	结构简单, 材质容易解决, 调节 范围较广, 但切换频繁, 温度波动 大, 收率较低	石油裂解, 天然气裂解
回转筒式	气-固相, 固-固相高 粘度液相, 液-固相	粒子返混小, 相接触界面小, 传 热效能低, 设备容积较大	苯酐转位成对二甲酸, 十二烷基苯 的磺化
载流管	气-固(催化或非催 化)相	结构简单, 处理量大, 瞬间传热 好, 固体传送方便, 停留时间有限 制	石油催化裂化
喷嘴式	气相, 高速反应的液 相	传热和传质速度快, 流体混合 好, 反应物急冷易, 但操作条件限 制较严	天然气裂解制乙炔, 氯化氢的合 成
螺旋挤压机式	高粘度液相	停留时间均一, 传热较困难, 能 连续处理高粘度物料	聚乙烯醇的醇解, 聚甲醛及氯化聚 醚的生产

相、液相的均相过程, 气-固相、气-液相、液-液相等的非均相过程等,(如表 1-2-2)。前者的分法是以装置的特性作为出发点, 而后者分法则是以反应的特性作为出发点的。

我们知道, 化学反应本身是反应过程的主体, 而装置则是实现这种反应的客观环境。反

表 1-2-2 化学反应的相态

相 态		举 例	特 性	主要的装 置形式
均相	气相 液相	燃烧、裂解等, 中和, 酯化、水解等	无相界面, 反应速度只与温度或浓度有关	管 式 槽 (釜) 式, 管式
	气-液相 液-液相 气-固相 液-固相 固-固相 气-液-固相	氧化, 氯化, 加氢, 化学吸收等 磺化, 硝化, 烷基化等 燃烧, 还原, 各种固相催化 还原, 离子交换等 电石, 水泥制造等 加氢裂解, 加氢脱硫等	有相界面, 实际反应速度与相界面大小及相间扩散速度有关	槽 (釜) 式, 塔式 槽 (釜) 式, 塔式 固定床, 流化床, 移动床 槽 (釜) 式, 塔式 回转窑式 滴流床, 槽 (釜) 式

应本身的特性是第一性的, 而反应动力学就是描述这种特性的, 因此动力学是代表过程的本质性的因素, 而装置的结构、型式和尺寸则在物料的流动、混合、传热和传质等方面的条件上发挥其影响。反应如在不同条件下进行, 将有不同的表现, 因此反应装置中上述这些传递特性也是左右反应结果的一个重要方面。物料从进入反应器到离开为止的全过程就是具有一定动力学特性的反应物系在具有一定传递特性的装置中进行演变的过程。如果要把各种反应在各种装置中的变化规律系统化起来, 形成一个完整的体系, 那末就需把这两方面的内容加以综合编排。对于作为反应工程基础的本课程, 看来较合适的方案是先按化学反应的不同特性作大的区分, 再按装置的不同特性来作为进一步的区分。譬如对于均相反应来说, 它有着一整套共同的动力学规律; 对于气-固相催化反应来说, 气相组份都必须扩散到固相表面上去, 然后在那里进行反应, 这种动力学规律性也是具有普遍性的。因此, 按相态来分, 实质上体现了按最基本的化学特性的类别来区分的用意; 不仅如此, 它同时也反映了传递过程上的基本差别。譬如气-液相反应都有一个相界面和相间传递的基本问题, 至于相界面的大小和相间传质速度等则根据不同的装置型式 (如填料塔, 板式塔、鼓泡塔……等等) 及操作条件而可有种种的不同。在均相反应中情况也是如此, 同一反应物系在管式和釜式的不同反应器中, 由于流动、传热等条件变了, 结果就有了差异。所以在本书中就以相态作为第一级的区分, 首先阐明其动力学的共同规律, 然后再以不同的装置型式作为第二级的区分, 阐明其不同的传递特性, 最后把它与动力学的规律结合起来以解决各式各样的问题。

1.3 化学反应工程中的基本方法

不论是设计、放大或控制, 都需要对研究对象作出定量的描述, 这就是要用数学式来表达各参数间的关系, 简称数学模型。根据问题复杂程度的不同和对所描述的范围以及要求精度的不同, 人们按已有的认识程度所能写出的数学模型的型式繁简程度也是不同的。在化学反应工程中, 数学模型主要包括下列一些内容:

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

它们之间关系大致如图1-3-1所示。

对于一项新过程的开发, 需要对于这些模型的大概轮廓和要求先胸中有数, 才能做到准确地确定实验研究的目标和步骤, 规划中间试验的范围、任务和方案, 归纳整理各种试验结果, 并对各种出现的情况进行分析解释, 最后通过必要的修正而得出最适合的数学模型。

在建立这些方程式时，有些是需要经过实验才能解决的，特别是动力学方程式的建立和装置中传递现象规律的阐明（包括有关参数的测定和关联），往往是决定性的。它们是建立数学模型的关键。在目前电子计算机已能解决各种复杂方程的计算时，建立数学模型问题就成为整个过程开发中的控制步骤了。

动力学的研究一般均在实验室的小装置中完成，由于提供的是最基础性的资料，所以要尽量做得准确一些。至于如何进行这些试验，以及如何从试验结果得出动力学方程式等，以后会要介绍的。这里只是先提一下，反应工程中对动力学的认识和要求与经典的化学动力学是有所不同的。因为我们要处理的是具有生产实际意义的对象，因而也是比较复杂的系统，

它们常常不是能在较短期限内达到微观程度的解决的，而是只能用数学模型学的观点，通过一定的简化或近似来求得可供实用的动力学模型。

装置中的传递过程模型一般也需要依靠实验求取，特别是大型冷模装置能够提供比较可靠的数据。如果有生产装置的数据可用，那当然更好了。

如何进行这些实验和如何处理这些数据往往由于装置结构和操作条件的多种多样而成为十分复杂的问题。目前在建立数学模型的工作中常遇到的重大困难，往往就产生在这一方面。

如果我们有了上述的这些基础资料，就不难写出物料衡算、热量衡算和动量衡算式了。它们的写法在原则上是一致的，即取反应器中一个代表的单元体积，列出单位时间内物料或热量、动量的输入量、输出量及累积量，其形式如下：

$$\text{累积量} = \text{输入量} - \text{输出量}$$

这是一个总的表示式，看来简单，实际上却变化无穷，它是我们分析和解决问题的基础，这个方法将贯穿在全书之中。

在设计反应器时，当流体通过反应器前后的压差不太大时，动量衡算式可以不列。对于等温过程，则只凭物料衡算就可算出反应器的大小。不过对于许多化学反应过程，热效应常是不可忽略的，是非等温的，这时就需要物料衡算式与热量衡算式联立求解，结果就给出了反应装置的温度分布和浓度分布，从而回答了反应器设计中的基本问题。

在模型中所用的许多参数，有些不一定都需要实测，如某些物性数据及传递属性（如导热系数、扩散系数等）可从文献资料中查取，或用关联式加以计算。但也有一些重要参数，如相界面积及相间传递系数等等，则常常由于缺乏可靠的计算方法而不得不通过实验来加以解决。

综上所述，可见目前化学反应工程处理问题的方法是实验研究和理论分析并举。在解决新过程的开发问题时，可先建立动力学和传递过程模型，然后再综合成整个过程的初步的数学模型，根据数学模型所作的估计来制定试验，特别是中间试验方案，然后用试验结果来修正和验证模型。利用数学模型可以在计算机上对过程进行模拟研究，以代替作更多的实验。通过模拟计算，可进一步明确各因素的影响程度，并进行生产装置的设计。图1-3-2即为数学模拟放大法的示意。

实行数学模拟放大的关键在于数学模型，而建立数学模型的要诀，并不在于无所不包地

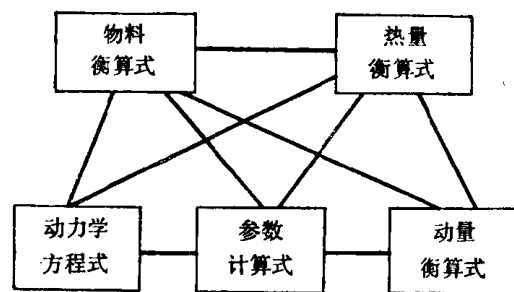


图 1-3-1

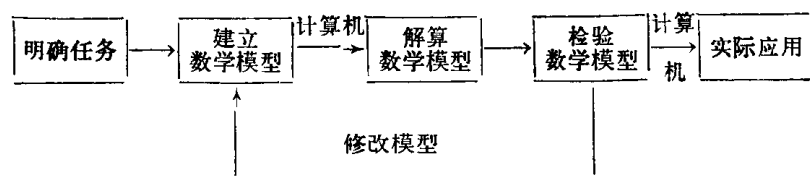


图 1-3-2 数学模拟放大法示意

把各种因素都考虑和罗列进去，这不仅使问题复杂而得不到解决，而且也是不必要的。恰恰相反，应当努力作出尽可能合理的简化，使之易于求解而又符合实际。当然要能正确作出这种简化，非对过程实质有深切的认识不可。

由于新过程的开发，往往是技术问题比较集中和比较复杂的工作，而放大技术又是整个开发工作中的重要环节，所以化学反应工程在这方面的应用是一个重要的方面。依靠经验进行放大，只能知其然而不能知其所以然，而相似放大的方法，则只对物理过程有效，对于同时兼有物理作用和化学作用的反应过程来说，要既保持物理相似，又保持化学相似一般是做不到的。因此数学模拟放大的方法是目前认为最科学的方法，它可以免除许多由于认识上的盲目性而造成的差错和浪费，能够节约人力、物力和时间，并把生产技术建立在较高的技术水平之上。但是这样的境界，目前还不是轻易可以达到的，这主要是由于人们的认识还有不足，还不能够那么理想地作出过程的模型来。在这种情况下，只能搞一些局部的或较粗的模型，并辅之以比较适当的经验成分来解决问题。这也就是所谓半经验、半理论的部份解析法，它虽不及完全的数学模拟那样引人入胜，但比起一般的经验方法来终究好得多了，因此也是现实地解决许多问题的有效方法。

参 考 文 献

- [1] G. Damköhler, Der Chemie-Ingenieur (A. Eucken, M. Jakob主编), Band III/I, Akad. Verlagsges., Leipzig. (1937).
- [2]* O. A. Hougen, K. M. Watson, "Chemical Process Principles" Vol. 3. Kinetics and Catalysis, Wiley (1947).
- [3] Франк-Камеенецкий, Диффузия и Теплопередача В химической кинетике, Изд. АН СССР, (1947).
- [4] 大竹伝雄, "反应装置的设计" 第一版 (1955), 第二版 (1957), 科技社.
- [5] W. Brötz, "Grundriss der chemischen Reaktionstechnik", Verlag Chemie GmbH, (1958).
- [6]* J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 第1版 (1956), 第二版 (1970) McGraw-Hill.
- [7] S. M. Walas, "Reaction Kinetics for Chemical Engineers", McGraw-Hill, (1959).
- [8] 渡会正三, "工业反应装置", 日刊工业新闻社 (1960).
- [9] R. Aris, "The Optimal Design of Chemical Reactor", Academic Press (1961).
- [10] 进藤, 久保田, 明富, "化学反应操作设计" 横书店 (1962).
- [11]* O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", Wiley第1版 (1962), 第2版 (1972).
- [12] 藤田重文, 东畑平一郎, "化学工学Ⅱ", 东京化学同人 (1963).
- [13]* H. Kramers, K. R. Westerterp, "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Academic Press (1963).
- [14] И. И. Иоффе, Л. Н. Письман, Инженерная химия гетерогенного Катализа, Химия, 第一版 (1965), 第2版 (1972).
- [15] R. Aris, "An Introduction to the Analysis of Chemical Reactors", Prentice-Hall (1965).
- [16] K. G. Denbigh, "Chemical Reactor theory", Cambridge university Press (1963) 第1版, (1970) 第2版.
- [17] E. E. Peterson, "Chemical Reactor Analysis", Prentice-Hall (1965).
- [18] H. W. Cremer, S. B. Watkins (ed.) "Chemical Engineering Practice Vol. 8", Butterworths (1965).

- [19] 小林晴夫编, “触媒装置すよひ” 设计, 地人书馆 (1965).
- [20] 坂井, 楠, 中盐, “反应操作设计” 朝仓书店 (1966).
- [21]* 李绍芬, 朱炳辰, “无机物工业反应过程动力学”, 化工出版社, (1966).
- [22] 井本, 大竹, 高松编, “反应工学, 化学增刊36”, 化学同人 (1968).
- [23] 久保田, 解说反应操作, 化学工场 (1968) №12起连载, (1971) №6又连载续集.
- [24] R. Mihail, C. Cerloganu, “Reactoare in Industria Chimica”, 俄译本, “Реакторы в химической Промышленности”, ХИМИЯ (1968).
- [25] R. Aris, “Elementary Chemical Reactor Analysis” Prentice-Hall, (1969).
- [26] 森田德义监修, “解说反应工学”, 横书店 (1969).
- [27]* A. R. Cooper, G. V. Jeffereys, “Chemical Kinetics and Reactor Design”, Oliver and Boyd, Edinburgh (1971).
- [28] В. В. Кафаров, Методы кибернетики в Химии и химической технологии, Химия, (1971).
- [29] 久保田, 关泽, “反应工学概论”, 日刊工业新闻社, (1972).
- [30] 鞭岩, 森山昭, “冶金反应工学”, 养贤堂 (1972).
- [31]* H. S. Fogler, “The Elements of Chemical Kinetics and Reactor Calculations”, Prentice-Hall, (1974).
- [32]* 唐有祺, “化学动力学和反应器原理”, 科学出版社, (1974).
- [33] H. Hoffmann. Reaktionstechnik, Chem-Ing-Tech, 1975年起连载.
- [34] 陈甘棠, 梁玉衡, “化学反应技术开发的理论和应用”, “石油化工”, 1975年起连载.
- [35]* J. J. Carberry, “Chemical and Catalytic Reaction Engineering”, McGraw-Hill. (1976).
- [36] C. G. Hill, jr., “An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design”, Wiley (1977).
- [37] H. F. Rase, “Chemical Reactor Design for process Plants” Vol 1., 2, Wiley (1977).
- [38] 森田德义, “反应工业要论”, 横书店 (1977).

* 学校用教材