

教育部高等学校

化学工程与工艺专业

教学指导分委员会推荐教材

HUAXUE
FANYING
GONGCHENG

化学反应工程

王承学 主 编
胡永琪 副主编
郭 锴 主 审



化学工业出版社

教育部高等学校化学工程与工艺专业
教学指导分委员会推荐教材

化 学 反 应 工 程

王承学 主 编
胡永琪 副主编
郭 锴 主 审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书注重了贯穿始终的反应动力学与反应过程和反应器形式的有机结合,详细介绍了各种反应动力学方程的实验测定方法、特征以及在特定反应器中的具体应用。全书共分 10 章,包括绪论、均相反应动力学、理想流动均相反应器设计、非理想流动反应器设计、气-固相催化反应动力学、气-固相催化反应器设计、气-液及气-液-固相反应器设计、聚合反应及反应器设计、生化反应及反应器设计、化学反应工程新进展。在各章开头设有核心内容提示,并于各章后附有重要内容小结,内容清晰,重点突出;书中列有较多实用的例题和习题,便于读者使用。

本书可作为高等学校化学工程与工艺和高分子化工等专业本科教材,还可供各类相关专业技术人员、科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应工程/王承学主编. —北京:化学工业出版社, 2008.10

教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会推荐教材

ISBN 978-7-122-03645-2

I. 化… II. 王… III. 化学反应工程-高等学校-教材 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 136292 号

责任编辑:徐雅妮

文字编辑:丁建华

责任校对:郑捷

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印装:北京市白帆印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{4}$ 字数 408 千字 2009 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

教育部高等学校化学工程与工艺专业 教学指导分委员会推荐教材

编审委员会

主任委员：

王静康 天津大学

副主任委员：

高占先 大连理工大学

张泽廷 北京化工大学

徐南平 南京工业大学

张凤宝 天津大学

委员（按姓氏笔画排序）：

山红红 中国石油大学（华东）

马沛生 天津大学

马晓迅 西北大学

王存文 武汉工程大学

王延吉 河北工业大学

王源升 海军工程大学

冯 磊 江南大学

冯 霄 西安交通大学

朱秀林 苏州大学

朱家骅 四川大学

刘有智 中北大学

刘晓勤 南京工业大学

孙岳明 东南大学

杨亚江 华中科技大学

杨祖荣 北京化工大学

李伯耿 浙江大学

吴元欣 武汉工程大学

旷亚非 湖南大学

宋永吉 北京石油化工学院

张志炳 南京大学

张青山 北京理工大学

陆嘉星 华东师范大学

陈 砺 华南理工大学

胡永琪 河北科技大学

胡仰栋 中国海洋大学

姜兆华 哈尔滨工业大学

姚克俭 浙江工业大学

姚伯元 海南大学

高浩其 宁波工程学院

高维平 吉林化工学院

郭瓦力 沈阳化工学院

唐小真 上海交通大学

崔 鹏 合肥工业大学

傅忠君 山东理工大学

序

在 20 世纪 90 年代以前,我国高等教育是“精英教育”,随着高校的扩招,我国高等教育逐步转变为大众化教育。“十一五”时期,我国高等教育的毛入学率将达到 25%左右,如果大学的人才培养仍然按照“精英教育”模式进行,其结果:一是有些不擅长于逻辑思维的学生学不到感兴趣的知识而造成教育资源浪费;二是培养了远大于社会需要的众多的研究型人才,导致培养出的人才不能满足社会的需要。要解决这一问题,高等教育模式必须进行改革。社会更需要的是应用型教育,经济建设更需要的是应用型人才。因此,应用型本科教育是高等教育由“精英教育”向“大众化教育”转变的必由之路。

应用型本科教育的特点在于应用,在人才培养过程中传授知识的目的是应用而不是知识本身。这就需要应用型本科教育更加注重实际工作能力的培养,使学生的潜能得到极大发挥,满足职业岗位需要。

在 21 世纪,作为关系国民经济发展的重要工程学科之一,化学工程与工艺专业的教育观念也急需根据学科的发展和社会对应用型本科人才的需要进行转变:

1. 从狭窄的专业工程教育观念转向“大工程”教育观念,树立“大工程教育观”(大工程观是指以整合的、系统的、再循环的视角看待大规模复杂系统的思想);
2. 从继承性教育观念转向创新性教育观念,树立“创新性工程教育观”;
3. 从知识传授型教育观念转向素质教育观念,树立“工程素质教育观”;
4. 从注重共性的教育观念转向特色教育观念,树立“多元化工程教育观”;
5. 从本土教育观念转向国际化教育观念,树立“国际化工程教育观”。

教育模式和教育观念的转变和改革,最终都要落实在教学内容的改革上。因此,教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会和化学工业出版社组织编写和出版了这套适合应用型本科教育、突出工程特色的新型教材。希望本套教材的出版能够为培养理论基础扎实、专业口径宽、工程能力强、综合素质高、创新能力强的化工应用型人才提供教学支持。

教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会
2008 年 7 月

前 言

根据教育部面向 21 世纪对化学工程与工艺专业的教学计划要求和新时期对大学生就业宽口径、知识能力化的要求, 长春工业大学、河北科技大学、合肥工业大学、广西工学院、兰州大学、河南大学以及湖南科技大学共同组织编写了该部教材。本教材针对解决我国高校大量扩招后, 省级地方高校本科生数量增加、基础不均, 学习和应用化学反应工程知识存在困难而编写, 是一本内容全面、编写简明的本科教材, 很适合学生自学。在目前专业课学时减少和本科生就业压力增加的背景下, 作为高年级的必修专业课应增加自学的引导, 使主观能动的学习成为原动力, 提高教材的自学性能和利用率, 同时, 还要使学生具有一定的知识面。本书在注重基本概念和基本理论的前提下, 尽量回避较烦琐、且实际应用少的数学公式及推导, 紧密结合应用和例题展开理论内容讲授, 使理论既不空洞又深入实际, 以提高学生自主学习的兴趣。

本书注重将贯穿始终的反应动力学与反应过程和反应器形式有机结合, 详细地介绍了各种反应动力学方程的实验测定方法、特征以及在特定反应器中的具体应用。在各章开头设有核心内容提示, 使学生从一开始学习就带有目标和主线, 在各章后附有重要内容小结, 将本章最精华和最重要的定义及公式归纳起来, 以便记忆和使用。书中编排的例题和习题具有一定的代表性, 先读懂例题后再作习题是一般的学习方法, 并用大量具体的实例和数据进行对比讲解, 使各种反应器的选型和计算更明了。

全书共 10 章, 可讲授 100 学时左右。第 1 章绪论 (2 学时); 第 2 章均相反应动力学 (8 学时); 第 3 章理想流动均相反应器设计 (14 学时); 第 4 章非理想流动反应器设计 (10 学时); 第 5 章气-固相催化反应动力学 (11 学时); 第 6 章气-固相催化反应器设计 (16 学时); 第 7 章气-液及气-液-固相反应器设计 (10 学时); 第 8 章聚合反应及反应器设计 (10 学时); 第 9 章生化反应及反应器设计 (14 学时); 第 10 章化学反应工程新进展 (5 学时)。在讲授时上述学时安排仅供参考, 可由教师灵活应用。本书以作为普通高校本科生教材为主, 同时可作为化学、化工、高分子、生物及相关专业技术人员的自学参考资料。

本书第 1、3 章是由长春工业大学王承学编写; 第 2 章由合肥工业大学徐超编写; 第 4 章由河南大学乔聪震编写; 第 5 章由湖南科技大学仇明华和河北科技大学陈焕章编写; 第 6 章固定床部分由广西工学院谢清若编写, 流化床部分由河北科技大学胡永琪编写; 第 7 章由河北科技大学刘润静编写; 第 8 章由长春工业大学赵文杰编写; 第 9 章由兰州大学严世强编写; 第 10 章由河北科技大学张向京编写。全书由王承学教授和胡永琪教授统稿, 郭锴教授主审。本书是按照全体参编人员和主审在长春工业大学召开的编委会会议上商讨确定的编写思想和指导原则进行编写的, 汇集了各个地区反应工程本科课程的教学思想和教学经验, 相信一定会对其他学校的教学有所帮助。

本书的编写得到了长春工业大学校领导和化工学院领导的大力支持, 并得到了长春工业大学十一五规划教材经费的立项资助, 在此一并表示感谢。

由于编者水平有限, 书中不足之处恳请读者批评指正。

编者

2008 年 4 月

主要符号说明

A	反应器截面积、换热面积	K_q	总传热系数
a	比表面积、相界面积	K_S	饱和常数
c	浓度	K_I	抑制剂解离常数
c_e	平衡浓度	$K_{IS}、K_{SI}$	中间抑制复合物解离常数
C_p	定压摩尔热容	k_{BV}	以单位催化剂床层体积为基准的本征反应速率常数
D	扩散系数、稀释率、分子量分布	$k_L、k_g$	气、液相传质分系数
Da	达姆科勒数	k_0	频率因子或指前因子
D_{AL}	液体轴向扩散系数	k_s	以单位催化剂反应表面为基准的本征反应速率常数
D_e	有效扩散系数	k_T	宏观反应速率常数
D_k	努森扩散系数	k_v	以单位催化剂体积为基准的本征反应速率常数
D_R	鼓泡塔直径	k_w	以单位催化剂重量为基准的本征反应速率常数
D_Z	综合扩散系数	N	物质的量、传质速率、摩尔扩散通量
d	直径、密度	n	反应级数
d_t	反应管床层直径	P	总压、产率、累积聚合度
d_e	颗粒外表面积当量直径	p	瞬时聚合度、分压
d_p	颗粒体积当量直径	p_c	临界压力
d_s	颗粒比表面积当量直径	Pe	贝克来数
E	活化能、密度函数	Q	热量
E_D	扩散活化能	Q_c	传热量
F	摩尔流量、分布函数	q	产物生成或底物消耗比速率、呼吸强度
f	瞬时分布函数	R	球半径距离、气体常数
f_M	修正雷诺数	R_Q	呼吸商
G	气体流量	r	反应速率(径向距离)
g	重力加速度	S_p	催化剂颗粒外表面积
H	溶解度系数(亨利系数)	S_i	单位体积催化床中催化剂的反应表面(内表面)积
ΔH_r	反应热	S_e	单位体积催化剂床层具有的外表面积
j	聚合度	S	总选择性, 固体催化剂表面积
L	液体流量、反应器长度		
l	反应器任意长度		
M	相对分子质量		
$(M)^{0.5}$	八田数(Hatta)		
m	细胞的维持系数、质量、摩尔比		
K_c	用浓度表示的化学平衡常数		
K_i	吸附平衡常数		
K_m	总传质系数或米氏常数		

s	瞬时选择性、空速	γ	反应温度敏感参数
T	反应温度	ρ	密度
T_s	催化剂外表面温度	ρ_p	催化剂密度
T_w	换热介质温度	ρ_B	催化剂床层堆积密度
t	反应时间	σ	表面张力、单位质量所含的碳原子数
u_0	空塔(床)速度	τ	空时
u	实际流速	ϕ	西勒模数、装填系数
V	反应体积	ϕ_s	球形系数
V_R	反应器体积	ξ	反应进度、阻力系数
v_0	体积流量	ζ	有效电子数的分数
V_p	催化剂的孔容(孔体积)	上标	
V_{Rd}	催化剂死体积	*	平衡态
ΔV	体积变化	下标	
W	催化剂质量、质量流量	A	限定组分
x	转化率、自变量	a	平均
Y	收率或得率系数	i	内部
Z	反应器高	i	i 组分
希腊字母		e	外部
α	传热系数、润湿面积	g	气相
β	化学吸收增强因子	l	液相
δ	膜厚度、膨胀因子、孔曲折因子	m	单体
ϵ_B	床层空隙率	mf	临界流化
ϵ_f	流化床空隙率	o	空塔或初始
ϵ_i	相含率、膨胀率	p	颗粒、聚合物
ϵ_p	催化剂孔隙率	R	反应器、产物
η	内扩散有效因子、液相反应利用率	r	径向
θ	催化剂表面覆盖度	s	外表面
λ	绝热温升、热导率	S	底物
λ_e	有效热导率	t	带出
μ	黏度、细胞生长比速率	x	细胞
ν	化学计量系数	z	轴向
ν	单位传质表面的液体体积		

目 录

第 1 章 绪论	1	3.2.2 简单反应单个全混釜设计	35
1.1 化学反应工程研究的对象和任务	1	3.2.3 复杂反应单个全混釜设计	36
1.1.1 研究对象	1	3.2.4 简单反应多釜串联	38
1.1.2 任务	2	3.2.5 复杂反应多釜串联	41
1.2 化学反应工程的影响因素和研究方法	2	3.2.6 全混流反应器的热量计算	43
1.2.1 影响因素	2	3.3 平推流管式反应器	44
1.2.2 研究方法	3	3.3.1 一般设计计算方程	44
1.3 化学反应及反应器分类	4	3.3.2 简单反应等温恒容过程	45
1.3.1 化学反应分类	4	3.3.3 简单反应等温变容过程	46
1.3.2 反应器分类	4	3.3.4 复杂反应等温恒容过程	48
第 2 章 均相反应动力学	8	3.3.5 复杂反应的变容过程	51
2.1 化学计量学	8	3.3.6 变温过程	52
2.1.1 反应进度、转化率及膨胀因子	8	3.4 反应器类型、操作方式及过程优化	54
2.1.2 复杂反应的选择性和收率	10	3.4.1 反应器类型及操作方式比较	54
2.2 化学反应速率	11	3.4.2 组合反应器的特点	55
2.2.1 反应速率定义及表示方式	11	3.4.3 复杂反应过程的优化	58
2.2.2 机理速率方程的确定	12	本章重要内容小结	59
2.2.3 经验速率方程的确定	13	习题	61
2.3 恒温反应过程速率方程的确定	14	第 4 章 非理想流动反应器设计	64
2.3.1 动力学方程的微分和积分形式	14	4.1 流体停留时间分布函数和分布密度	
2.3.2 用积分法求动力学方程参数	19	函数	64
2.3.3 用微分法求动力学方程参数	20	4.1.1 停留时间分布的定量描述	64
2.3.4 最小二乘法	23	4.1.2 RTD 的实验测定	65
2.3.5 孤立法 (过量浓度法)	24	4.2 RTD 数字特征及无量纲化	68
2.4 反应速率与反应温度的关系	25	4.2.1 平均停留时间与方差	68
2.4.1 反应速率与反应温度的函数		4.2.2 以对比时间为自变量的停留时间	
关系	25	分布	69
2.4.2 实验测定活化能、频率因子		4.2.3 两种停留时间分布规律之间的	
的方法	26	相互关系	69
本章重要内容小结	27	4.3 理想流动模型	69
习题	28	4.3.1 平推流模型	69
第 3 章 理想流动均相反应器设计	30	4.3.2 全混流模型	70
3.1 间歇釜式反应器	30	4.4 非理想流动模型	72
3.1.1 间歇釜的一般设计方程	31	4.4.1 多釜串联模型	72
3.1.2 等温等容过程	32	4.4.2 轴向扩散模型	74
3.1.3 间歇釜的热量衡算	33	4.5 非理想流动反应器设计	76
3.2 稳态全混流反应器	34	4.5.1 直接用 RTD 数据计算一级反应	
3.2.1 全混釜的一般设计方程	34	转化率	76

4.5.2 用轴向扩散模型计算反应器	77	6.4.2 流态化特征参数	132
4.5.3 用多釜串联模型计算反应器	77	6.4.3 流化床的优缺点	135
4.6 混合质量对反应的影响	82	6.4.4 流化床反应器的分类	136
4.6.1 微观混合与宏观混合	82	6.4.5 流化床反应器的工业应用	138
4.6.2 微观混合和宏观混合对化学反应的影响	83	本章重要内容小结	140
本章重要内容小结	85	习题	141
习题	86	第7章 气-液及气-液-固相反应器设计	144
第5章 气-固相催化反应动力学	89	7.1 气-液反应器的类型	144
5.1 气-固相催化反应	89	7.2 气-液反应的特点	146
5.1.1 气-固相催化反应概述	89	7.3 化学反应对气-液传质的影响	148
5.1.2 固体催化剂的表面积、外表面积和内表面积	89	7.4 气-液反应宏观动力学	149
5.1.3 气-固相催化反应过程	91	7.4.1 一级不可逆反应	150
5.2 气-固相催化反应本征动力学	91	7.4.2 不可逆瞬间反应	152
5.2.1 本征动力学过程速率方程	91	7.4.3 二级不可逆反应	153
5.2.2 吸附等温方程	92	7.5 气-液反应器选型和设计	154
5.2.3 不同控制过程的本征动力学方程	95	7.5.1 气-液反应器的选型原则	154
5.3 气-固相催化反应宏观动力学	97	7.5.2 气-液反应器设计	155
5.3.1 气体在固体催化剂颗粒内的扩散及其浓度与温度分布	97	7.6 气-液-固三相反应器的型式和特点	162
5.3.2 内扩散有效因子与宏观反应速率	102	7.6.1 气-液-固三相催化反应器的型式	162
5.3.3 外扩散有效因子与达姆科勒数	104	7.6.2 三相催化反应宏观动力学	164
5.3.4 内扩散有效因子解析解与西勒模数	105	7.6.3 三相反应器设计	165
5.3.5 非等温球形催化剂一级不可逆反应的内扩散有效因子	109	本章重要内容小结	168
5.3.6 内扩散有效因子对复杂反应选择性的影响	111	习题	169
本章重要内容小结	111	第8章 聚合反应及反应器设计	171
习题	112	8.1 聚合反应工程概述	171
第6章 气-固相催化反应器设计	114	8.1.1 聚合反应特点	171
6.1 固定床反应器的类型	114	8.1.2 聚合反应器的特点	172
6.1.1 绝热式固定床催化反应器	115	8.1.3 聚合反应器的选择原则	173
6.1.2 连续换热式固定床催化反应器	115	8.2 聚合物的评价指标	174
6.2 催化剂颗粒特性和固定床流动特性	119	8.2.1 聚合物的平均分子量	174
6.2.1 催化剂颗粒直径与形状系数	119	8.2.2 聚合物的平均聚合度	175
6.2.2 床层空隙率及压力降	120	8.2.3 分子量(聚合度)分布	177
6.3 固定床反应器设计	123	8.3 聚合反应过程的动力学分析	180
6.3.1 经验或半经验方法	123	8.3.1 聚合反应分类	180
6.3.2 数学模型法	127	8.3.2 自由基均聚反应过程动力学分析	180
6.4 气固流化床反应器	131	8.3.3 缩聚反应过程动力学分析	187
6.4.1 流态化现象	131	8.4 聚合反应器的设计	191
		8.4.1 设计数据	191
		8.4.2 聚合釜体积计算	191
		8.4.3 搅拌聚合釜的传热分析与计算	194
		本章重要内容小结	195
		习题	197

第 9 章 生化反应及反应器设计	199	9.4.2 全混流反应器	229
9.1 生物化学工程概述	199	9.5 生化反应器工程简介	233
9.1.1 生化反应过程的特点	199	本章重要内容小结	233
9.1.2 生化反应器的类型	200	习题	234
9.1.3 生化工程研究的内容	207	第 10 章 化学反应工程新进展	236
9.2 酶催化反应动力学	207	10.1 新型反应器	236
9.2.1 酶催化反应的基本特征	207	10.1.1 微反应器	236
9.2.2 单底物酶催化反应动力学	208	10.1.2 整体式反应器	238
9.2.3 有抑制作用的酶催化反应动力学	211	10.1.3 超重力(旋转床)反应器	239
9.2.4 影响酶催化反应的其他因素	217	10.2 新型反应介质	240
9.3 微生物反应动力学	218	10.2.1 超临界流体	241
9.3.1 微生物反应过程计量学	218	10.2.2 离子液体	242
9.3.2 细胞生长动力学	222	10.3 反应过程的集成	243
9.3.3 底物消耗动力学	224	10.3.1 反应和分离的过程耦合	243
9.3.4 产物生成动力学	225	10.3.2 反应和反应的过程耦合	245
9.3.5 氧的消耗速率	226	10.3.3 反应器的强制周期操作	246
9.4 生化反应器设计方法	226	参考文献	249
9.4.1 间歇操作的反应器	227		

第 1 章

绪 论

本章核心内容：介绍化学反应工程学的研究对象和主要任务，讨论影响化学反应放大过程的主要因素和研究方法，并介绍了化学反应的一般分类方法，结合工厂实物介绍了工业上常用反应器的分类方法及一般特征，从而对工业反应器开发过程有一个一般认识。

1.1 化学反应工程研究的对象和任务

1.1.1 研究对象

在化学反应的工业化过程中会遇到很多问题，如工业反应装置如何设计，如何安排操作与工艺过程，反应所需的原料如何处理，反应的产物如何分离提纯，反应过程中如何加热和冷却，物料和产品如何输送等。将这些问题归纳起来不外乎有三大过程：一个是物料的化学性质发生了改变，此过程称为反应过程；另一个是升降温、混合与分离、流动与输送的物理过程；此外，还有生产过程的测量与控制。

在生产中使用的设备多数是分离设备，包括精馏塔、净化吸收塔、离心分离机等；其次是各种储罐和输送流体的机泵；另外是传热用的换热器，反应器很少，体积也不大。对于一般化学工业生产过程，要完成一个完整的反应过程，首先是原料预处理以达到反应过程要求的纯度及物化指标，然后进入反应装置中进行化学反应。获得的产物中往往含有未反应的物料、生成的目的产物、生成的副产物和原料带来的杂质等。这些物质的混合物需要经过粗分离、细分离，最后得到合格产品。归纳起来，一个化工过程包含图 1-1 所示的过程和步骤。



图 1-1 化工生产的一般过程

从图 1-1 可以看出，在整个工艺过程中，反应过程是核心。反应过程的情况直接影响反应前后的工艺流程与设备的投入。反应过程对原料的要求越严格，前处理的费用就越高，工艺越复杂。若反应过程比较彻底，反应后的混合物中副产物少，原料的转化完全，对后续分离要求就低，所需要的分离设备就少，投资也少；否则分离成本高，分离工艺也复杂。完成反应过程的设备称为反应器。反应器设计和运行的优劣是化工生产工艺过程开发的关键，关系到整个生产过程的技术经济指标。化学反应工程学就是研究化学反应器原理的学科。

化学反应动力学是研究化学反应速率的一门学科。在物理化学中已经讨论了化学反应的速率问题，建立了反应速率与温度和浓度之间的关系，即化学反应本征动力学。但是在实际化工生产过程中，由于反应装置很大，即使有强烈的搅拌，也很难使反应器中物料的浓度和

温度均一，反应器内存在物质和热量的传递过程，各处的反应速率不一样；对于有固体催化剂参与的化学反应，催化剂内也存在浓度和温度分布，伴随着物质和热量的传递，各处的化学反应速率也是不一样的。这些都给工业反应器的设计和计算带来难度。受这些物理传递过程影响的化学反应速率称为宏观反应速率。宏观反应动力学就是研究宏观反应速率方程的建立过程，它是工业反应器设计和放大的基础。

1.1.2 任务

化学反应工程研究的主要任务是针对一定的生产条件，开发和设计出体积小、操作简单、反应效果好、主产物收率高、投资少的反应装置。具体说有五项主要工作任务：①改进和强化现有的反应器设备，革新挖潜，降低消耗，提高效能；②开发新的反应技术和设备；③指导反应过程开发中反应器的放大；④选择最佳操作条件，实现最佳操作控制；⑤研究和完善反应工程理论。改进和强化就是使已有的或使用中的反应器得到充分利用，对不适合新产品生产或进一步提高产品质量的反应设备进行改进。开发新技术设备就是对一个新的生产工艺过程的反应装置进行选型、设计与计算，围绕反应定技术，围绕工艺定设备。反应器的放大就是从实验室小的实验装置上获得足够多的试验数据来设计较大的实验装置，或者从中间实验装置上获取足够多的初始数据进行大工厂反应器装置的设计。随着计算机的普遍使用和测控手段的提高，对最佳选择的反应器操作条件实现自动控制，以减少人力和物力，方便管理，提高产品质量。

随着科学技术的不断进步，人们对事物的认识不断加深和完善，使认识的空间更加广泛。从宇宙现象和环境的处理到分子和原子级别，普遍存在着反应速率问题，从纳米级直到宏观尺度领域还存在着许多有待解决的实际课题。也相应地出现了各种新式反应器和多功能反应器，如膜反应器、分子反应器、生物反应器、催化反应与分离耦合的反应器等。在逐渐向着精细化、微型化、信息化、绿色化、极限化发展的化学工程领域中，有很多尚未解决的化学反应工程学的实际问题，有待于发展和完善。

1.2 化学反应工程的影响因素和研究方法

1.2.1 影响因素

反应物的浓度和反应温度是影响化学反应速率的两大主要因素，也是直接因素。对于一个化学反应来说，如果没有其他因素，只需控制反应温度和反应物的浓度，那就使反应工程问题十分简单。而实际情况不然，在工业生产的大反应器中，除了上述两大因素外，由于连续性生产必须进行流动，流动的同时带有体系中物质的扩散和混合问题。反应过程中都需要一定的反应温度并伴有热量的产生与交换：对于吸热反应，热量主要是从外界向反应器内给热；对于放热反应，要连续不断地向反应器外给出热量，以维持反应体系在最佳温度范围内操作；对于任何化学反应，不论是放热还是吸热，需要的反应温度是不同的，对大多数反应在反应前都需要对装置和物料加热。由于工业化生产装置要比实验室的大得多，这样大量热量的传入和传出，即使是很好的搅拌和混合也很难使体系各个部位的浓度和温度均一。另外，连续生产时物料在反应器中的反应时间也不完全均一。这种浓度差、温度差和时间差造成的结果就导致了某些物质从高浓度向低浓度区域扩散，产生的热量从高温向低温传递。在连续生产的流动过程中，为了克服管道和系统的摩擦阻力，就产生了压力降，同时，也产生

了物料停留时间不一致的停留时间分布问题。浓度差、温度差、压力差和时间差是化学反应工业化过程中产生和遇到的不可避免的关键问题。这四个差别除反应体系自身的原因外，还与反应器的类型及结构、操作条件、反应状态有关，并且与影响化学反应的本征因素反应物浓度和温度交织在一起，相互影响，相互作用，使工业上的化学反应更加复杂，这也是化学反应工程重点要解决的核心问题。

1.2.2 研究方法

对上述复杂反应过程，以前的研究方法是借助于相似论和量纲分析，通过实验建立相似特征数的经验关联式来解决这些问题。对于有化学反应参加的化工过程是很难用这种方法来设计和放大反应器的。初期反应器的设计和放大的方法纯靠实验经验，从实验小装置到扩大实验，再经过中间工厂试验到最后设计放大到工厂需要的反应装置。这种放大方法周期较长，研究投资过大。20世纪60年代初出现了数学模型法，所谓数学模型法就是对某一个研究对象进行合理地简化，给出一个具体清晰的物理意义的构型，然后对此构型进行数学描述获得一个数学关系式。随着先进的测控和计算机手段的出现，使大量的计算成为可能，大大推广了数学模型法，也使化学反应工程研究得以迅速发展。在数学模型的建立过程中要利用：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。在建模过程中，无论什么样反应过程只要有反应发生都必须用到表示物质量变化的物料衡算式和动力学方程式。当有温度变化和热量传递时必须应用热量衡算式。对有较大压力变化的流动就要用动量衡算式。而这些关系式是相互关联的，需要联立求解。

数学模型能否准确地解决反应工程中放大的问题，取决于模型的建立是否等效。这就要求模型在简化过程中既要找到主要问题，又要忽略次要问题。关键的影响因素绝不能去掉，影响小的次要因素和条件尽量忽略，以使建立的模型更加简单、模型的求解与计算更加容易。考虑太多的次要因素不但使模型复杂化，增加设计求解难度，也不会带来太高的准确性。主要因素没考虑进去会使模型失真，计算结果不正确。数学模型是否与原模型等效要通过实验来检验，要用实验结果来验证和修正模型，确定模型参数。

上述数学模型中用到的动力学方程，主要是面对生产实际，与生产条件相适应的宏观动力学方程，它可通过在实验室中的宏观动力学实验获得，并结合生产条件加以修正。数学模型中涉及的传递参数应通过大型冷模实验获取。将宏观动力学方程与热力学关系式、传质和传热计算式，以及催化剂和床层等体系的关系式结合起来，可写出物料衡算式和热量衡算式。衡算的基准要取性质相同的部分或微元容积。在压力变化大时再列出动量衡算方程。对于质量、热量和动量，在衡算单元内，单位时间内的输入量、消耗量、输出量及累积量关系为：

$$(\text{输入量}) = (\text{输出量}) + (\text{消耗量}) + (\text{累积量})$$

总之，在化学反应工程中，处理问题的思路是实验研究与理论分析并举。在开发新反应过程时，可先通过实验建立动力学方程和传递方程，然后，将其关联综合成全过程的初始数学模型。根据数学模型所做出的估计来制订实验方案，特别是中试阶段的实验方案，用实验结果来验证与修正模型，通过计算机模拟计算可进一步明确各因素影响的程度，进而进行生产装置的设计。其步骤如图1-2所示。

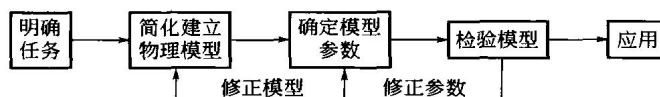


图 1-2 数学模型法的建立过程

1.3 化学反应及反应器分类

1.3.1 化学反应分类

在化学反应工程研究中，往往针对于具体的化学反应。反应性质不同势必影响反应器的设计与放大，而化学反应的复杂程度直接影响到其反应动力学规律，也影响数学模型的复杂程度与应用。根据反应的特性可进行不同的分类：若按相态来分，可分为均相反应和非均相反应。在均相反应中，有气相均相和液相均相。在非均相反应中有气固相、气液相、液固相和气液固相反应；若按是否有催化作用来分，可分为催化反应和非催化反应。具体来说，气体的燃烧和气体的高温裂解均属于气相均相非催化反应；酯化反应、硝化反应和磺化反应属于液相非催化均相反应；酸催化反应、酶催化反应和微生物反应属均相催化反应；煤的燃烧和矿石高温煅烧属气固非催化反应；在固体催化剂上的乙烯加氢、甲烷氧化、氨合成等反应都属于气固相催化反应。

若按反应的途径可分为简单反应和复杂反应；若按反应的机理可分为基元反应和非基元反应。另外，按反应过程是否处于稳态可分为稳态和非稳态反应；按反应是否吸放热又可分为吸热反应和放热反应；按体系容积是否改变可分为恒容过程和变容过程等。

在反应器的设计放大中最常使用的，也最能反映出反应特征和动力学规律的划分是简单反应和复杂反应。凡是由一个动力学方程式能表达的反应都可称为简单反应，不管它是否代表了它的反应机理，其中包括自催化反应和均相催化反应。在复杂反应中有两个及以上的动力学方程来表达，也无论它是否为基元反应和非基元反应，只是在宏观上给出简单可用的动力学方程、能用于反应器的设计与放大即可。在复杂反应中，又可分为平行反应： $A \rightarrow R$ ， $A \rightarrow S$ ；连串反应： $A \rightarrow R \rightarrow S$ ；平行连串反应： $A + B \rightarrow R$ ， $A + R \rightarrow S$ ；可逆反应： $A \rightleftharpoons R$ 共四种基本类型。而其他形式更为复杂的反应都是上述基本复杂反应的组合，其动力学规律可用上述方程综合来表述。

为了清晰表达反应过程特征，也常将上述单一的分类合起来，如变容平行的气固相催化反应过程等。

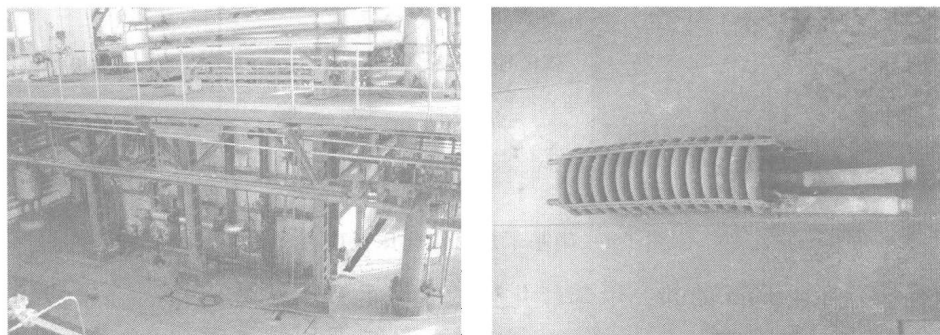
1.3.2 反应器分类

工业反应器是化学反应工程研究的主要对象，按照生产实际需要来设计的反应器种类繁多，用途各异。例如，醋酸气体在 $700 \sim 710^\circ\text{C}$ 裂解生产乙烯酮的工业反应装置，如图 1-3 所示，其中 (a) 所示为工厂中整体裂解炉外形，反应器在炉内，外围是加热保温炉体和辅助装置；(b) 所示为用于气相分解的反应管（裂解管），为了增加管长减小炉体体积，制造成螺旋状。在裂解炉的外体加热和保温装置内，装有一个长 20m、直径 0.1m 的不锈钢裂解反应管。被加热汽化的醋酸气体以高速通过反应管，裂解生成的乙烯酮和水流出反应器后立即进入冷却器，完成气相均相反应。又如，ABS 塑料生产用的聚合反应釜，该装置是由两个 50m^3 的连续搅拌碳钢釜串联组成，在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 下连续进料，完成液相拟均相聚合反应过程。

图 1-4 所示为硝基苯加氢流化床反应器，汽化的硝基苯和氢气混合后一起在反应器底部进入，经下端流化床反应后催化加氢生成苯胺，经上端的三级旋风分离后，气体从出口排

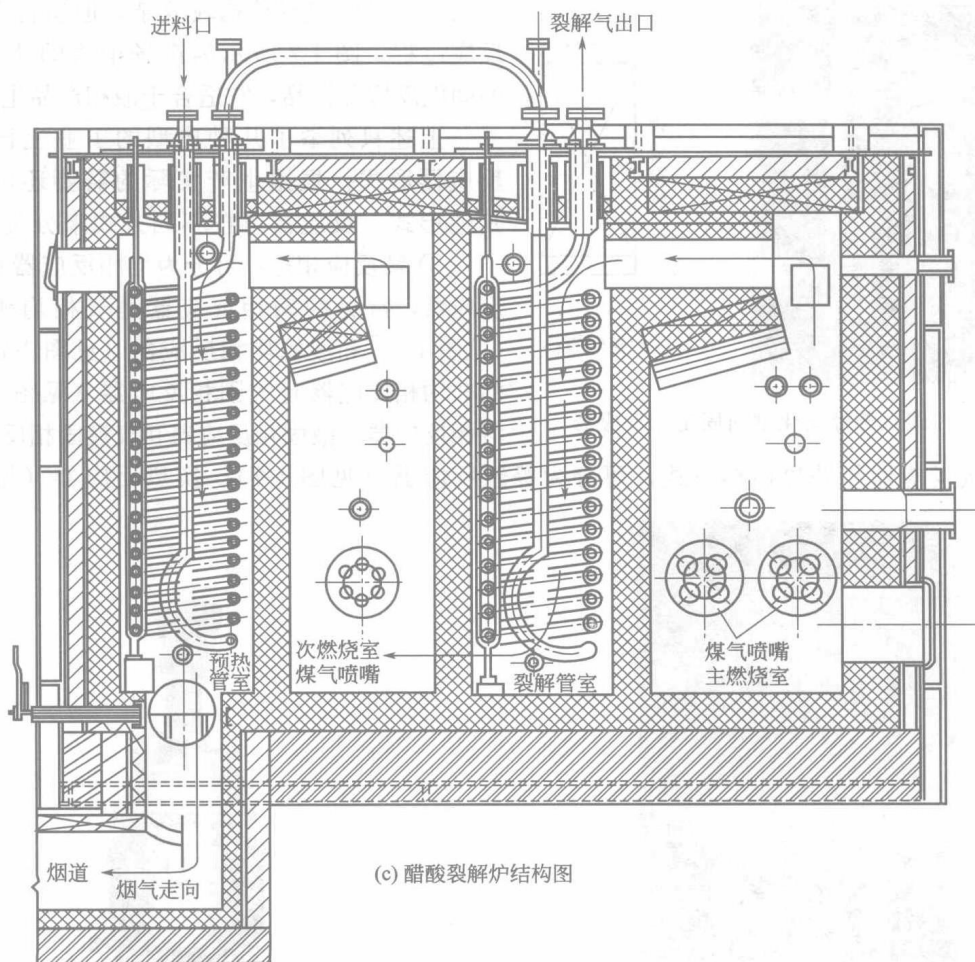
出，带起的固体催化剂经分离后返回下部床层。

图 1-5 所示为碳八芳烃歧化轴向固定床反应器工厂装置，内装固体催化剂，在 230~250℃下原料以气体状态通过反应器的固体催化剂床层，原料碳八芳烃气体从反应器底部进入，在轴向通过催化剂床层，从反应器顶部流出，完成气固两相催化反应过程。这种反应器结构简单，设计相对成熟，一般反应器外有保温，也有夹套换热的。采用绝热操作较多，由原料和热介质带入反应器热量，如图 1-5 所示。



(a) 裂解炉

(b) 裂解管



(c) 醋酸裂解炉结构图

图 1-3 醋酸裂解生产乙烯酮裂解炉和裂解管

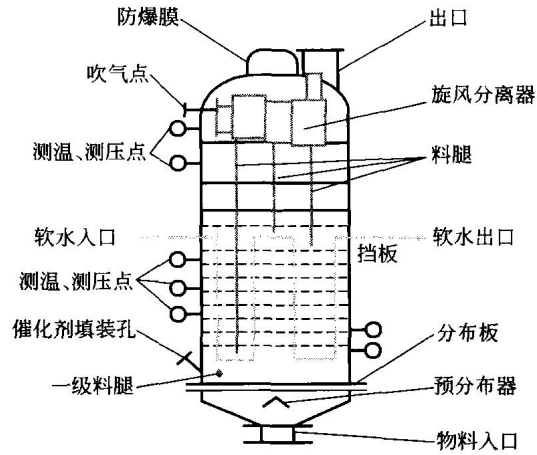


图 1-4 硝基苯加氢流化床反应器

图 1-6 所示为直径 10m 的邻二甲苯氧化生成苯酐的列管式气固相固定床催化反应器的横截面。它是强放热反应，内装上万根三角形平行排列的反应管，尺寸为 3cm 左右，冷却介质在壳层。该类反应器结构较复杂，但适合于强放热反应过程。图 1-7 所示为市场销售的体积 0.5m³ 的间歇反应釜样品，它适合于液相产品生产。

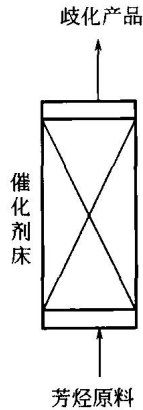
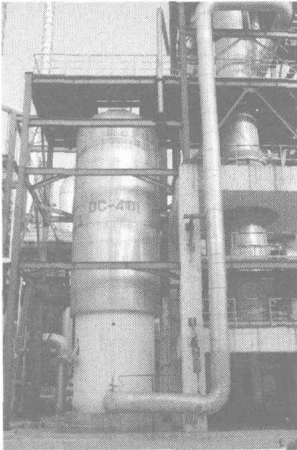


图 1-5 碳八芳烃歧化轴向固定床反应器

上述只列举了几种典型的工业上已应用的反应器形式，根据生产实际的需要还可设计出其他形式。反应器可按不同方式来分类。

① 按反应相态，可分为均相反应器和非均相反应器，常见的均相反应器是气相均相反应器（见图 1-3）和液相均相反应器（见图 1-7）；常见的非均相反应器有气固相反应器（见图 1-5）、气液相反应器、液固相反应器和气液固相反应器。

② 按反应器与外界换热方式，可分为等温反应器（见图 1-7）、换热反应器（见图 1-3）

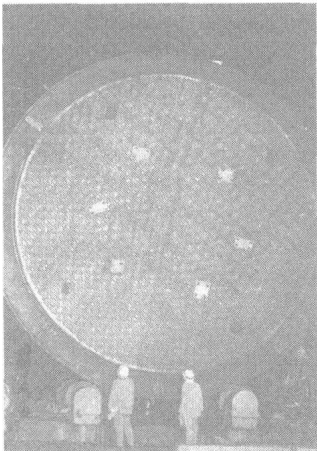


图 1-6 列管式气固相固定床催化反应器横截面

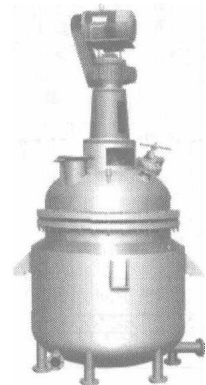


图 1-7 间歇反应釜