

石油化工大专院校统编教材

化 学 反 应 工 程

佟泽民 主编

中 国 石 化 出 版 社

石油化工大专院校统编教材

化 学 反 应 工 程

佟泽民 主编

中 国 石 化 出 版 社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是由中国石化总公司统一组织编写的大专教材之一。全书共分七章,包括绪论、均相反应动力学、均相反应器设计、非均相反应动力学、固定床反应器及其它反应器。

本书在介绍化学反应工程学主要内容时力求简明扼要,突出重点,突出化学反应工程学在研究方法上的特点,同时尽量减少繁杂的数学推导过程。书中选用了若干例题,特别是一些取材于设计实例的大型例题,对读者了解本学科处理工程问题的方法相信会有帮助。每章之后均附有参考文献与习题,可供读者进一步研究与练习之用。

本教材适用于化工、石油化工类各专业三年制专科教学,也可作为从事工业生产或科学研究的技术人员的参考书使用。

石油化工大专院校统编教材

化 学 反 应 工 程

佟泽民 主编

中国石化出版社出版

(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发行

787×1092毫米32开本10⁵/,印张231千字 印1—4000

1993年4月北京第1版 1993年4月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-261-0/TQ·139 定价:2.80元

序 言

化学反应工程学作为化学工程的一个重要分支学科，已在我国化工高等教育中受到普遍的重视。1980年以来，国内各高校陆续编写了若干教材，对反应工程学的教学和学科发展起到了良好的促进作用。

目前国内高校中各化工类科系均已将化学反应工程列为必修的专业课，教学大纲规定的课堂讲授时间为70学时。根据本书编者在石油化工本、专科各专业多年讲授该课程的经验，现有教科书的内容对本科教学已感偏多，更无法满足专科教学的需要。本教材是中国石油化工总公司人事部教育处组织编写的专科教材之一。本教材在编写时，一方面注意保持化学反应工程学学科的完整性、系统性，另一方面力求突出基本概念、基本方法和基本原理，内容尽量少而精。为适应专科教育培养高等工程技术应用人才的需要，本教材在介绍学科的理论基础时重在讲明基本概念，同时在可能的情况下对数学推导过程删繁就简，对于重要的结论则注意突出其物理意义与工程特点。为了能够较为接近工程实际，本书除从教学需要出发安排了若干基础训练所必须的例题外，在部分章节中还特意安排了少量从设计实例中取材的大型例题，以期使读者通过对这些例题的研究了解工程设计的特点和工程中解决问题所常用的方法。

本书共分为七章，总教学时数68学时左右。其中前六章为基本内容，需56学时；第七章对石油化工生产中广泛使用

的三种反应设备作了简要的介绍，教师可根据需要选讲其中的一节。各章之后均附有习题供读者练习使用。此外，编者在每章之后都列出了参考书目，其中近年出版的新书占有一定的比重以反映学科的最新发展情况，可供读者作进一步研究时的参考。

本书适用于化工与石油化工类各专业三年制专科教学，也可作为从事化工生产与科研的工程技术人员参考使用。

本书由北京石油化工专科学校、上海石油化工专科学校和抚顺石油学院联合编写，参加编写的人员有：佟泽民，第一、二、六章及第七章第1节；宋世平，第三章；张存旺，第四章；顾寿康，第五章及第七章第2节；邱建国，第七章第3节。全书由臧福录主审。冯元鼎审阅了初稿的主要章节并提出了很多有益的建议，在此深表感谢。

鉴于编者学识与教学经验有限，不当之处在所难免，尚希读者批评指正。

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 化学反应工程学的发展过程与研究内容	1
1.2 化学反应工程学的体系与研究方法	4
参考文献	7
第二章 均相反应动力学	8
2.1 均相简单反应的速率方程	8
2.2 复合反应动力学及选择率	18
2.3 非恒容反应系统	28
符号表	32
参考文献	33
习题	33
第三章 理想流动反应器中的均相反应过程	36
3.1 概述	36
3.2 反应器分类与流动状态的理想化	38
3.3 间歇反应器	44
3.4 平推流反应器	47
3.5 全混流反应器	50
3.6 反应器的组合操作	54
3.7 选择反应器型式与操作方法的一般原则	60
3.8 非等温过程反应器的计算	74
3.9 全混釜中进行化学反应时的热稳定性	87
符号表	91
参考文献	92
习题	92
第四章 非理想流动	96

4.1	反应器中物料的停留时间分布	96
4.2	描述返混的基本模型	106
4.3	非理想流动与反应器设计	119
	符号表	126
	参考文献	127
	习题	127
第五章	固体催化剂与非均相反应动力学	130
5.1	催化剂的特点	130
5.2	催化剂表面的吸附作用	132
5.3	催化剂的物理性质	140
5.4	催化剂的主要性能及其测定	147
5.5	气-固非均相催化过程与控制步骤	149
5.6	气-固相催化反应动力学	151
5.7	多孔催化剂内的传质——内扩散	166
5.8	非均相反应动力学的研究方法	184
5.9	催化剂的失活	193
	符号表	197
	参考文献	200
	习题	200
第六章	固定床催化反应器	204
6.1	固定床催化反应器的类型与装填特性	204
6.2	固定床中的热传递	215
6.3	固定床中的传质	223
6.4	气-固催化反应表观速率方程式	228
6.5	固定床催化反应器的设计模型	232
	符号表	261
	参考文献	264
	习题	265
第七章	其它非均相反应设备	267
7.1	流化床反应器	267

7.2	涓流床反应器	285
7.3	气液反应器	301
	符号表	327
	参考文献	328
	习题	329

第一章 绪 论

化学工业的一个显著特点是在对原料进行大规模加工的过程中，不但使其在物理性质与聚集状态上发生变化，而且化学组成与化学性质也发生变化。可以说，化学反应过程是化学工业区别于其它工业的主要标志之一。

化学反应工程学就是研究与化学反应过程有关的工程问题的一门学科。对化工反应动力学及工业化学反应器设计基本原理的研究是化学工程学独有的内容，也是化学工程教育的重要部分。本章对化学反应工程的发展过程及研究内容、研究方法进行简要介绍，以使读者对本学科的概貌有所了解。

1.1 化学反应工程学的发展过程与研究内容

1.1.1 化学反应工程学的发展

化学工程学在发展初期，主要致力于对动量、热量及质量传递过程中具有共同性的基本操作过程——单元操作的研究。对于生产中所常见的一些化学反应类型，例如氧化、卤化、加氢、酯化等反应，则分别进行独立的研究。二十世纪中期以来，对传递过程的研究有了长足的进展；与此同时，原子能工业与石油化工的发展提出了生产规模大型化的要求，化学反应过程的开发与反应器放大设计成为石油化工发展的关键。正是在工业发展的推动下，化学工程师们开始对工业反应器中反应动力学特性和流体传递特性同时起作用时

的反应机制进行深入研究并取得了丰硕的成果，为化学反应工程学的建立奠定了理论基础。1957年在欧洲召开的第一次反应工程国际会议上正式确定了学科名称，标志着化学反应工程学已形成了较为完整的学科体系。

电子计算机的出现及普遍应用，为在化学工程研究中采用数学模型方法提供了有力的手段。六十年代以来，对工业反应器中化学反应及传递过程的数学描述方法不断得到改进，一些小试成果已可以直接通过模型化方法成功地进行工业放大。同时，全面、系统地论述反应工程学基本原理及应用的专著和教科书也相继问世，标志着化学反应工程学已逐步趋于成熟。

近年来，随着石油化学工业的迅速发展及各种工业催化反应的成功开发，化工技术界在改进反应技术与反应器设计诸方面取得了进一步的成功。七十年代以来，化学反应工程的研究领域向纵深发展，出现了聚合反应工程、生物化学反应工程等更加专业化的分支，标志着化学反应工程学科进入了新的发展阶段。

1.1.2 化学反应工程学的研究内容

化学反应工程学是研究如何在工业规模上实现有经济价值的化学反应的一门应用技术科学，其中心任务是通过反应过程本身及所用设备的研究开发达到有效地大规模生产化工产品的目的。

工业反应设备中总是同时存在物理与化学两种过程。虽然化学反应的程度与反应结果本质上由反应动力学规律所支配，但是在工业反应器中由于物理传递过程的影响，使化学反应在不同的动力学条件下进行，因而反应过程还受到传递规律的制约。

化学动力学是研究物质之间进行化学反应的速率与机理的科学。我们把定量表达化学反应速率与反应物温度、浓度之间关系的数学式称为化学反应动力学方程式或速率方程式。描述化学反应本身规律的动力学方程式称为本征动力学方程，而考虑了物理传递因素影响的动力学方程式则称为宏观动力学方程或总速率方程。不同反应体系的本征动力学关系是不同的。到现在为止，还不能准确预测任意化学反应的本征反应速率。尽管如此，根据对化学动力学的研究所积累的知识，化学工程师已经可以有把握地利用可靠的实验数据结合经验数学关系式，以求得预测特定化学反应速率的本征速率方程式。然而，对于化学工程师来说，更有实际意义的是能用于反应器设计的宏观动力学方程式。由于宏观动力学方程中考虑了传递过程的影响，其研究方法与化学动力学也有所区别，一般称之为化工动力学或工程动力学。

工程动力学与化学动力学在研究方法上的另一个重要区别在于工程动力学首要的考虑是实用性，因而更多地依靠经验关系。对工程动力学的研究是化学反应工程的一项重要内容。

化学反应是在特定的工业反应器中进行的，反应的进行除了受到动力学因素影响外，还与反应器中热量与质量传递有关；传递过程则受到反应器规模、几何形状等因素的影响。研究不同类型反应器中传递过程规律是化学反应工程的另一项重要内容。

化学反应工程学所要解决的实际问题包括反应技术开发、反应器设计与反应过程操作解析。这三方面的工作也是反应工程学的重要研究内容。

图1-1示出了化学反应工程学的研究内容以及与化学反

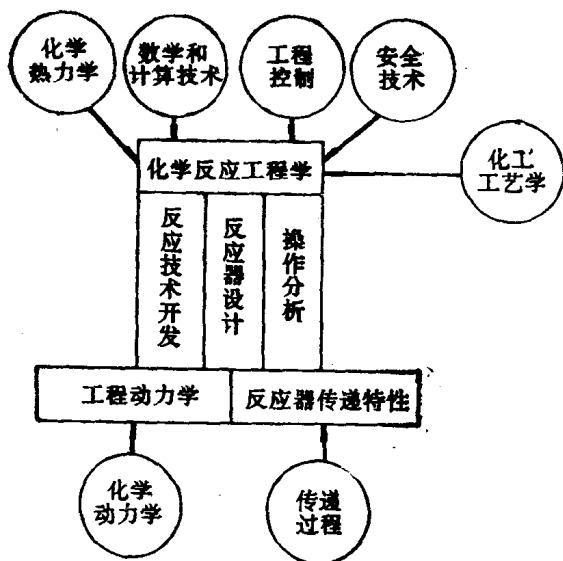


图 1-1 化学反应工程学的研究内容与相关学科

应工程学相关的学科。

1.2 化学反应工程学的体系与研究方法

1.2.1 化学反应工程学的体系

如前所述，工业反应设备中进行的化学反应过程既受动力学规律支配，又受传递规律制约，因此在化学反应工程的学科体系中，要同时考虑二者的作用并合理地处理其相互关系。

动力学规律是对化学反应过程起支配作用的，由于不同相态的反应过程具有不同的动力学规律，在反应工程学中一般以相态作为体系的第一级划分，其实质是按相同动力学规律归于一类进行划分的。例如均相反应的共同规律和特性是

无相界面,反应速度只与反应物的温度和浓度有关;在进行反应器设计时可以直接使用本征动力学方程。非均相反应的共同规律和特性是反应在处于不同相态的反应物之间进行,反应速度不仅与反应物的温度和浓度有关,而且还与单位反应体系中相界面的大小和相间扩散速度有关。非均相反应中又有气固相反应、气液相反应、气液固三相反应等不同相态间反应的区别。以石油化工中最常见到的气固相催化反应为例,不论在何种条件下进行反应都存在着气体反应物向固体催化剂表面上扩散和在固体表面上吸附并进行反应的过程发生,这类反应具有相同的动力学特征,可以归于一类。在设计非均相反应器时必须使用宏观动力学方程。

在工业反应器中由于设备结构的不同以及流体流动及混合状况的不同,物料在各种反应器中的传递特性往往有很大差异,从而影响化学反应过程的进行;即使具有同一动力学规律的化学反应在不同类型的反应器中进行,也会有不同的反应结果,因此在反应工程中,一般以反应器型式作为体系的第二级划分,其实质是按反应器中物料的传递特性进行分类。例如均相反应在管式反应器和釜式反应器中进行,其流动状况与传热特性都不相同,从而引起反应结果的差异。

1.2.2 化学反应工程学的研究方法

化学工程中传统的研究方法是以相似论和因次论为基础的经验归纳法,这种研究问题的方法已经不能满足现代工程研究的需要,因此近年来模型化的研究方法得到广泛应用。

工业化学过程是一个既包括化学反应过程又包括物理传递过程,且二者相互影响的复杂系统。对于这种多变量的复杂系统,只有采用模型化方法才能有效地解决问题。化学反应工程中使用得最多的是物理-数学模型法,即首先根据系统

本身特点和变化规律归纳出能反映系统中各物理量之间相互联系的物理模型，对物理模型进行适当简化并进行定量的数学描述，进而利用数学模型预测过程发展趋势的一种模型化方法。

在建立描述反应过程的物理模型时，对系统进行全面的考察是十分必要的。然而，物理模型并非越复杂越好，如果将影响过程进行的因素不分重点地全部包括进来，其结果不是难于进行数学求解就是限于目前的实验手段难于测定模型参数；而且，这样的模型对于解决实际问题一般也并不必要。相反，在建立模型时选择一个或几个最关键的影响因素加以考虑，忽略次要因素的影响，往往可以使问题大大简化，同时又能满意地反映过程变化的规律。因此，对物理模型进行适当简化常是模型化方法能否成功的关键。

建立模型的一般程序可以概括如下：

①确定反应体系，根据所要完成的任务决定使用何种反应设备及其结构、规模；

②考察反应体系中诸影响因素在不同条件下的作用，通过对反应系统的分析选取关键影响因素，建立描述系统中各相关因素间关系的简化物理模型；

③用数学关系式定量表达物理模型中各参数之间的关系，确定数学方程式的初始条件与边界条件；

④对数学模型进行运算求解，利用计算结果对所研究的系统进行讨论并与实验数据进行比较，以验证模型的适用性及可靠性。

在实际工作中，有时需要反复进行上述四个步骤，对模型多次修改才能得到满意的结果。

除了上述从机理出发的模型以外，也常使用统计模型、

等价性模型或经验模型。与机理模型相比，这些模型由于不能反映系统中各参数之间内在的联系，因而只能适用于特定的范围，需要做外推时容易出现显著的误差。

参 考 文 献

- 〔1〕 陈甘棠，《化学反应工程》，化学工业出版社，北京，1981。
- 〔2〕 邹仁鋆，《基本有机化工反应工程》，化学工业出版社，北京，1981。
- 〔3〕 姜信真，《化学反应工程学简明教程》，西北大学出版社，西安，1986。

第二章 均相反应动力学

化学反应动力学是研究化学反应本身的速率规律和反应机理的一门科学。通过研究化学反应速率与反应物浓度、温度和催化剂等因素之间关系而建立的定量描述这一关系的数学方程式称为本征动力学方程。

在均一相中进行的化学反应称为均相反应，其特点是在反应物系中不存在相界面。尽管在反应体系的不同空间位置上物料浓度可能有相当大的差异，但就其中的任意一个微分体积来说，反应物、反应产物、溶剂与催化剂都可以认为是均匀分布的。均相反应体系的动力学规律具有一定的通性，可以作为一类来进行研究。

均相反应动力学是解决工业均相反应器的选型、操作与设计计算所需要的重要理论基础。

石油化工中很多反应是在均相条件下进行的，例如烃类高温裂解制取乙烯就是一个重要的气相均相反应，而酸碱中和、酯化、皂化等反应则是典型的液相均相反应。

2.1 均相简单反应的速率方程

2.1.1 化学反应速率的表示方法

一、化学反应计量式

表示化学反应过程中反应物与产物之间定量关系的方程式称为化学反应计量式。例如甲烷水蒸气转化反应的化学反应计量式为：



式2-1表示1mol CH₄与1mol H₂O完全反应可生成1mol CO和3mol H₂。在计量方程式中常使用不同的符号将反应物和产物关联起来。如果只是简单地涉及方程式的配平问题，则使用等号，如式2-1。要是想指明反应在单方向上进行，则使用一个全箭头，如式2-1B。



如果要指明是可逆反应，则使用两个全箭头，如式2-1C。



如果我们认为反应是基元反应，则用单个满箭头，如式2-1D。



化学反应计量式的通式为：

$$-\nu_A A - \nu_B B - \dots = \nu_R R + \nu_S S + \dots \quad (2-2)$$

式中， ν 为各物质的化学反应计量系数，对于反应物其值为负，对于产物其值为正。为便于进行数学处理，式2-2也可写成：

$$O = \nu_A A + \nu_B B + \nu_R R + \nu_S S + \dots$$

简记作：

$$O = \sum_B \nu_B B \quad (2-3)$$

现以甲烷水蒸气转化反应为例，若令 $A = \text{CH}_4$ ， $B = \text{H}_2\text{O}$ ， $R = \text{CO}$ ， $S = \text{H}_2$ ，则写成通式的形式为：

$$O = -A - B + R + 3S$$

化学反应计量式是进行反应工程各种计算的基础。

二、反应速率的定义

对某一化学反应，若反应开始即反应时间 $t=0$ 时体系中