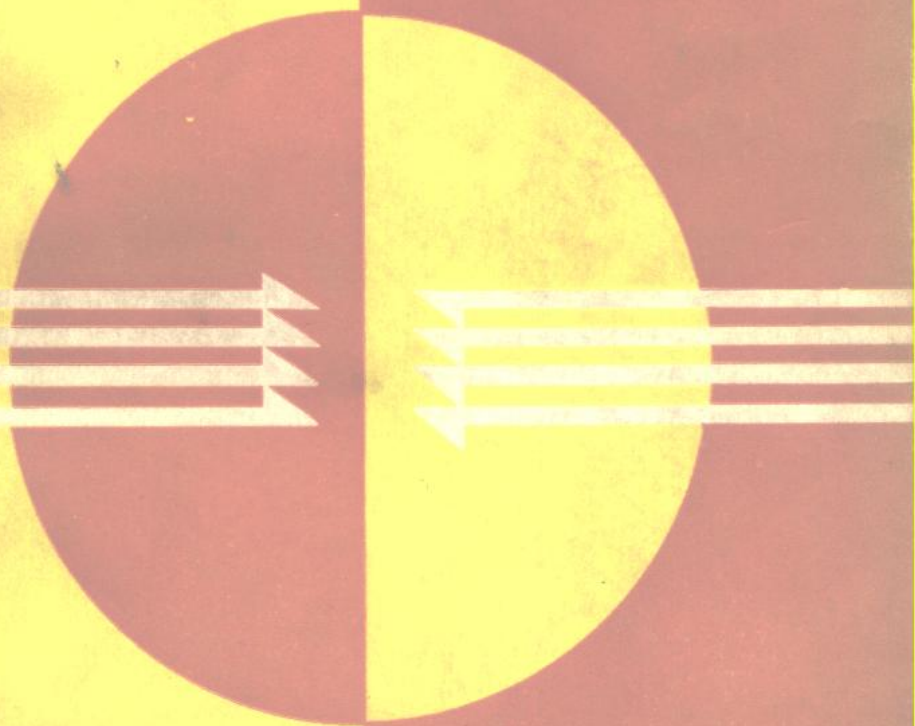


QIYE FANYING HE FANYINGQI

气液反应  
和反应器

张成芳 编



化学工业出版社

54.2843

549

C3

# 气液反应和反应器

张成芳 编

化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书从工程应用出发,全面地阐明了气液反应和反应器(包括常用的气液固三相反应器)这一化学反应工程领域,并汇集了气液反应器的新近进展情况,其中包含大量可应用于工程开发和设计的基本原理和计算方法。

本书第一章至第四章描述气液反应的各个方面,包括气液平衡和扩散系数、单一反应的各种传质模型处理、同时吸收和复杂反应、气液传质的界面特征等方面;第五章叙述各种情况下的气体解吸过程,第六章为反应器概述,第七章至第十二章叙述各别气液反应器的特征。

本书为化学工程类参考书,可供从事气液反应的研究和反应器的开发、设计、试验和生产的工程技术人员参考之用,也可供高等学校化工系研究生和本科大学生参考之用。

### 气液反应和反应器

张成芳 编

责任编辑:施承薇

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850×1168<sup>1/32</sup>印张12<sup>1/2</sup>,字数336千字印数1—4,770

1985年11月北京第1版1985年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3717定价2.50元

## 前 言

气液反应和反应器被广泛地应用于石油、化工、轻工、医药和环境保护等生产过程中，属于具有重要意义的反应工程领域。

当前，国内外全面叙述这方面知识的书籍仍比较少。附在反应工程著作中的气液反应部分因过于简单，难以满足工程应用的需要；一些关于气液反应的专著，由于叙述深奥，不易为人们所理解，且对反应器方面常缺乏足够的分析；一些气液反应器的书籍中常常只叙述反应器的流体力学、传质和传热，而对于十分重要的反应器的反应模型叙述却较少。本书的编写旨在从工程应用出发，全面地阐明气液反应和反应器这一化学反应工程领域，加强对气液反应物理概念的阐述，注重反应器反应模型的分析，以求更真实的反映气液反应和反应器的实际。在叙述气液反应过程时，以较多的实例，帮助读者理解其物理概念；在叙述气液反应器时，逐一介绍常用反应器的流体力学、传质、传热情况和反应器模型，其中尤以反应器模型的叙述较为详尽。编者还试图在本书中汇集气液反应和反应器的新近进展，并在汇集大量可应用于工程实际的基本原理和设计方法方面，作了些努力。

本书在内容上作了如下安排：第一章至第四章描述气液反应的各个方面，包括气液平衡和扩散系数、单一反应的各种传质模型处理、同时吸收和复杂反应、气液传质的界面特征等方面；第五章叙述各种情况下的气体解吸过程；第六章为反应器概述，介绍各种反应器的特点、轴向返混、模型概要和其稳定操作状态；第七章至第十章描述填料吸收反应器、降膜吸收反应器、板式吸收反应器和气液鼓泡反应器；第十一章至第十二章描述在工业上广泛应用的两种气液固三相反应器；即气液悬浮催化反应器和湍流床反应器。

本书第一、二、三、四、五、六、七章及第十一、十二章由张

成芳编写；第八章由刘时贤编写；第九章由向仰之编写；第十章由  
钦淑均编写，全书由陈敏恒教授审阅。

本书为化学工程类参考书，可供从事气液反应的研究和反应器的  
开发、设计、试验和生产的工程技术人员参考之用，也可供高等  
学校化工系研究生和大学生参考之用。

编者

1982年8月15日

## 符 号 表\*

- a —— 比表面,  $m^{-1}$
- A —— 总表面积,  $m^2$ ; 或公式中常数
- B —— 公式中的指数和常数
- C —— 浓度,  $kmol/m^3$
- d —— 直径, m
- D —— 扩散系数,  $m^2/s$ ; 或反应器直径, m
- e —— 单位质量流体所供给的功率,  $m^2/s^3$
- E —— 轴向分散系数,  $m^2/s$ ; 或亨利系数, atm; 或活化能, kcal/kmol; 或式 (11-60) 中的系数
- f —— 截面积,  $m^2$ ; 或校正系数; 或局部润湿率; 或逸度, atm; 或管摩擦系数
- F —— 动能因子,  $F = u\sqrt{\rho}$ ,  $kg^{0.5}/m^{0.5}$ ; 或公式中的参数; 或截面积
- g —— 重力加速度,  $m/s^2$
- G —— 流体的空塔摩尔或质量流速,  $kmol/(m^2 \cdot s)$  或  $kg/(m^2 \cdot s)$
- GHSV —— 气态给料空速,  $h^{-1}$
- h —— 溶解度降低的系数; 或床层荷液分率,  $m^3/m^3$ ; 或液层高度, m
- H —— 溶解度系数,  $kmol/(m^3 \cdot atm)$ ; 或板间距, m; 或流体的焓, kcal/kmol
- I —— 离子强度,  $kion/m^3$ ; 或液流强度,  $m^3/(m \cdot s)$ ; 或式 (11-48) 中表示积分式
- J —— j 因子
- k —— 传质分系数; 或反应速率常数
- K —— 总传质系数; 或反应平衡常数; 或传热系数; 或模数
- l —— 长度, m
- L —— 反应器有效总长度, m

\*注: 除书中注明使用特殊单位制以外, 均使用m、kg、s制。

LHSV——液空速,  $h^{-1}$

$m$ ——气液两相平衡线的斜率; 或表示对于气相反应物 A 的反应级数

$M$ ——化学吸收无因次准数; 分子量; 或第十一章中气相至悬浮催化剂外表面传质速率的总括系数

$n$ ——反应分子数; 或对于液相反应剂 B 的反应级数

$N$ ——搅拌器转速,  $s^{-1}$ ; 或降膜管根数

$P$ ——分压, atm

$P$ ——总压, atm 或  $N/m^2$ ; 或搅拌的功率消耗,  $kgm^2/s^3$ ; 或公式的系数

$q$ ——两组分浓度反应当量比模数; 或式 (6-20) 中单位入料的放热和排热,  $K$ ; 或公式中的指数

$Q$ ——液体流量,  $m^3/s$ ; 或热量, kcal

$r$ ——半径,  $m$ ; 或方程式中的指数

$R$ ——气体常数; 或反应器的反应速率,  $kmol/(m^3 \cdot s)$ ; 或半径,  $m$

$s$ ——距离,  $m$ ; 或外表面积,  $m^2$ ; 或选择性因子

$t$ ——反应时间,  $s$

$T$ ——绝对温度,  $K$

$u$ ——容积速度,  $m/s$

$v$ ——单位传质表面所持有的液量,  $m^3/m^2$

$V$ ——容积,  $m^3$ ; 或容积流量,  $m^3/s$

$w$ ——单位容积悬浮液中催化剂的质量,  $kg/m^3$

$W$ ——摩尔流量,  $kmol/h$ ; 或质量流量,  $kg/h$

$x$ ——液相分率; 或转化率; 或液相至界面的距离

$y$ ——气相组份摩尔分率; 或降膜中沿膜厚方向的距离,  $m$

$Y$ ——得率

$Z$ ——反应器高度,  $m$

### 希腊文

$\alpha$ ——液相容积 (或厚度) 与液膜容积 (或厚度) 之比; 或对壁的给热系数,  $kcal/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$ ; 或公式中的系数和模数

$\beta$ ——化学吸收增大因子; 或床层空隙容积为基准的荷液量,  $m^3/m^3$ ; 或公式中的系数

$\gamma$ ——催化剂润湿参数; 或两组份扩散系数的比模数; 或式 (6-23) 和式 (6-24) 中的模数; 或式 (3-40) 中的热扩散系数,  $m^2/s$ ; 或管轴的倾斜角 $^\circ$

$\Gamma$ ——单位周边降膜管的液流强度,  $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$

$\delta$ ——膜厚度,  $\text{m}$ ; 或单位高度的摩擦损失,  $\text{N}/\text{m}^2$

$\varepsilon$ ——床层空隙率; 或反应器中气、液、固相的容积分率 (以下角标区别不同的相)

$\zeta$ ——阻力系数

$\eta$ ——催化剂的有效系数; 或湍流降膜中的无因次距离; 或板效率

$\theta$ ——润湿角,  $^\circ$ ; 或无因次参数,  $\theta = k_L A \tau / V$ , 表示传质速率与液流率的比值

$\lambda$ ——导热系数,  $(\text{kcal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$ ; 或反应气体浓度消失点位置,  $\text{m}$ ; 或公式中的模数

$\pi$ ——式 (11-48) 中的参数; 或图 (11-12) 和 (11-13) 中的参数

$\mu$ ——粘度,  $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ; 或孔口流出系数

$\nu$ ——反应计量系数; 或运动粘度,  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$

$\xi$ ——式 (12-18) 中的能量参数

$\rho$ ——密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$

$\sigma$ ——表面张力,  $\text{N}/\text{m}$

$\tau$ ——逗留时间,  $\text{S}$ ; 或催化剂毛孔曲直因子; 或表面剪应力,  $\text{N}/\text{m}^2$

$\phi$ ——Thiele模数; 或填料因子; 或回流容积流量分率

$x$ ——缔合因子

$\psi$ ——活度系数; 或图 (12-2) 中的校正系数; 或颗粒的形状系数

$\Omega$ ——化学动力学函数式

### 准数

$Bi$ ——Biot准数,  $Bi = \frac{Kl}{D_0}$ , 表示催化剂外部传质阻力和内部传质之间的比率

$Bo$ ——Bond准数,  $Bo = \frac{gD_0^3\rho_L}{\sigma}$ , 表示重力与表面张力之比, 又可称为Eötvös准数, 以 $Eö$ 表示之

$Da$ ——Damköhler准数,  $Da = \frac{k_1'\eta_T\rho_F(1-\varepsilon)}{u}$ , 表示化学反应速率与液体

流率之比



$E\sigma$ ——Eötvös准数,  $E\sigma = \frac{\rho_g g d_p^2}{\sigma}$ , 表示重力与表面张力之比, 又称Bond准数, 以Bo表示之

Fr——Froude准数,  $Fr = \frac{\rho_G u_G^2}{(\rho_L - \rho_G)gd}$ , 表示动能与位能的比率

Ga——Galileo准数,  $Ga_L = \frac{d_p^2 g \rho_L^2}{\mu_L^2}$  或  $Ga_L = \frac{\delta^3 g \rho_L^2}{\mu_L^2}$ , 表示重力与粘力之比

$Ga^*$ ——修正Galileo准数,  $Ga_L^* = \frac{d_p^2 \rho_L \left[ \rho_L g + \left( \frac{\Delta P}{\Delta z} \right)_{Lg} \right]}{\mu_L^2}$

Ma——Marangoni准数,  $Ma = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{\mu k_L}$ , 表面界面不稳定性的准数

Nu——Nusselt准数,  $Nu = \frac{ad}{\lambda}$ , 表示给热系数的准数

Pe——Peclet准数,  $Pe = \frac{u l}{E}$ , 表示总体流动与轴向返混的比率

Pr——Prandtl准数,  $Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda}$ , 表示流体物性对给热影响的准数

Re——Reynolds准数,  $Re = \frac{du \rho}{\mu}$ , 表示惯性力与粘滞力之比

Sc——Schmidt准数,  $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$ , 表示流体物性对传质影响的准数

Sh——Sherwood准数,  $Sh = \frac{kd}{D}$ , 表示传质系数的准数

St——Stanton准数,  $st = \frac{\beta ka L}{u}$ , 表示传质的量与流动的量之比

We——Weber准数,  $We = \frac{\rho du^2}{\sigma}$ , 表示动能与表面能之比

### 下角标

0——表示进口, 或起始状态, 或空塔基准, 或表示小孔

1——表示一级, 或入口状态

2——表示二级, 或表示出口状态

I、II——表示不同编号

a——表示充气的, 或表示表观的

- A——表示气相反应组份；或表示空气
- B——表示液相反应剂；或表示惰性气体；或表示气泡
- C——表示生成物；或表示临界值
- CSTR——表示连续加料搅拌反应器
  - d——表示动态的；或表示干的；或表示以直径表达的
  - D——表示扩散控制
  - e——表示有效；或表示毛孔；或表示当量
  - ex——表示外表面
  - E——表示外部的
  - f——表示给料；或表示液膜；或表示泛速的
  - F——表示给料
  - G——表示气相
  - H——表示均相
    - i——表示界面；或表示任一组份
    - I——表示搅拌器；或表示内部
  - L——表示液相；或表示液体；或表示液层的
  - m——表示m级反应；或表示修正；或表示最小；或表示M组份
  - M——表示平均
- max——表示最大
- min——表示最小
- n——表示n级；或N组份
- O——表示流出的
- P——表示颗粒；或表示活塞流的；或表示产物组份；或表示某点的；或表示总压的
- Q——表示Q组份
- R——表示反应器；或表示反应控制的
- S——表示固相；或表示总计；或表示静的；或表示近于平衡态的；或表示滑动的
- SBR——表示半间歇搅拌反应器
- Sus——表示悬浮液的
  - t——表示该时间的；或表示总的；或表示最终的
  - T——表示总的
  - v——表示蒸汽

VS——表示等体积表面比的

W——表示水的；或表示器壁的；或表示润湿的；或表示溢流堰的

Z——表示高度的

$\gamma$ ——表示以活度表示的

$\lambda$ ——表示液膜中的反应面上的

### 上标

•——表示平衡状态的；或表示修正的

———表示平均的；或表示无因次化变量；或表示溶液的偏摩尔变量的

/——表示不相同基准的量，例如G'表示以惰性气为基准的摩尔流速，a'表示单位容器积液为基准的比表面

o——表示溶剂，或表示起始，或表示总量

# 目 录

前言

符号表

<b>第一章 气液平衡和扩散系数</b> .....	1
1-1 气液相平衡和亨利定律 .....	1
1-2 溶液中气体溶解度系数的估算 .....	6
1-3 相平衡与化学平衡的关联 .....	8
1-4 扩散系数的估算 .....	13
<b>第二章 双膜论的气液反应速率</b> .....	19
2-1 双膜论的物质传递 .....	19
2-2 化学反应在吸收中的作用 .....	20
2-3 反应吸收和增大因子 .....	23
2-4 伴有化学反应的扩散过程 .....	25
2-5 一级不可逆反应 .....	27
2-6 不可逆瞬间反应 .....	33
2-7 二级不可逆反应 .....	36
2-8 $m$ 、 $n$ 级不可逆反应 .....	40
2-9 有限速率进行的可逆反应 .....	41
2-10 瞬间可逆反应 .....	44
2-11 反应吸收的实例 .....	46
<b>第三章 气液反应的传质模型及界面特征</b> .....	59
3-1 几种不同的传质模型 .....	59
3-2 不同传质模型的反应速率 .....	62
3-3 界面的温度升高 .....	70
3-4 界面传质阻力 .....	73
3-5 界面的稳定性 .....	74
<b>第四章 同时吸收和复杂反应</b> .....	78

4-1 多种反应剂对一种气体的吸收 .....	78
4-2 多种气体在同一反应剂中的同时吸收 .....	82
4-3 两种气体在吸收剂中进行反应的同时吸收 .....	91
4-4 与反应剂 B 进行的连串反应过程 .....	96
4-5 与气相组份 A 进行的连串反应过程 .....	98
4-6 连串进行可逆反应的过程 .....	104
4-7 自催化反应过程 .....	107
<b>第五章 气体的解吸</b> .....	111
5-1 物理解吸 .....	111
5-2 液相伴有化学反应的解吸 .....	117
5-3 高分子缩聚反应中的气体解吸 .....	122
5-4 气液反应产物和中间产物的解吸 .....	125
5-5 挥发性反应剂的解吸 .....	130
<b>第六章 气液反应器概述</b> .....	134
6-1 气液反应器的形式 .....	134
6-2 工业生产对气液反应器的要求 .....	135
6-3 常见气液反应器的特点 .....	137
6-4 反应器的轴向返混 .....	140
6-5 气液反应器的模型概要 .....	145
6-6 气液反应器的稳定状态 .....	148
<b>第七章 填料吸收反应器</b> .....	154
7-1 填料的特性 .....	154
7-2 气液两相的流动特征 .....	158
7-3 填料的润湿表面和传质系数 .....	163
7-4 填料塔气液相的轴向混和 .....	165
7-5 填料吸收反应器的塔高和有效表面 .....	168
7-6 附属装置 .....	178
<b>第八章 降膜吸收反应器</b> .....	184
8-1 降膜吸收反应器的结构 .....	184
8-2 降膜流动特性 .....	188
8-3 降膜过程的成膜 .....	198
8-4 降膜管的压降与液泛 .....	205
8-5 降膜管的传热 .....	211

8-6 降膜管的传质 .....	213
8-7 降膜吸收的反应过程 .....	217
<b>第九章 板式反应器 .....</b>	<b>223</b>
9-1 塔板的点效率和板效率 .....	223
9-2 塔板的传质系数与传质面积 .....	231
9-3 塔板上气液反应过程 .....	233
9-4 全塔逐板计算 .....	240
9-5 塔板负荷性能计算 .....	243
<b>第十章 气液鼓泡反应器 .....</b>	<b>250</b>
10-1 鼓泡反应器的操作状态 .....	252
10-2 鼓泡反应器的流体力学 .....	255
10-3 鼓泡反应器的轴向混和 .....	273
10-4 鼓泡反应器的反应模型 .....	276
10-5 鼓泡反应器的传质特性 .....	286
10-6 鼓泡反应器的传热特性 .....	287
<b>第十一章 气液悬浮催化反应器 .....</b>	<b>295</b>
11-1 气液悬浮催化反应器的类型 .....	296
11-2 气液悬浮催化反应器的反应模型 .....	298
11-3 无内扩散影响时的反应速率 .....	302
11-4 考虑内扩散影响时的反应速率 .....	304
11-5 各种反应模型的实例和特征 .....	310
11-6 间歇式气液悬浮催化反应器操作时间的决定 .....	316
11-7 反应器中固体催化剂的悬浮 .....	322
11-8 反应器中气液传质特性 .....	327
11-9 液固相间传质特性 .....	328
11-10 催化剂的有效扩散系数 .....	329
<b>第十二章 滴流床反应器 .....</b>	<b>333</b>
12-1 气液并流流过填充床的流动形态 .....	334
12-2 滴流反应器的压力降 .....	337
12-3 滴流反应器的荷液量 .....	340
12-4 滴流床气液固催化反应的瞬时速率 .....	343
12-5 假均相反应模型 .....	346
12-6 气液流动模型和液体的均匀分布 .....	350

12-7 滴流反应器的非均相模型.....	353
12-8 催化剂的表面润湿率和有效系数.....	359
12-9 滴流床的传质.....	370
12-10 滴流床的传热.....	374

## 第一章 气液平衡和扩散系数

在气液反应中，气液平衡和溶解度是很重要的，这是因为：

(1) 当气液反应为可逆反应时，气液平衡代表反应进行的可能程度，即它可以在一定浓度下确定气体的平衡分压或在一定的分压下确定平衡的溶解度，而这些数据在进行气液反应和反应器计算时是十分必要的；(2) 当气液反应为不可逆反应时，虽然反应可能程度是不成问题的，但气体在溶液中的溶解度通常对反应速率起着主导影响，例如当反应对气相中组分 A 为一级时，反应速率将正比于溶液中 A 的浓度。因此，取得溶液中的气体溶解度的数据将是从事气液反应和反应器设计工作者首先碰到的问题之一。

其次，扩散系数也是气液反应工作中经常要计算的物理量，本章简要的介绍气液两相扩散系数的计算方法。

下面依次叙述气体溶于液体的亨利定律，气体溶解度系数随温度、压力和浓度的变化以及带化学反应的气液反应的平衡关系。最后介绍气液两相扩散系数的估算方法。

### 1-1 气液相平衡和亨利定律

在气液相达平衡时，气相与液相中 i 组分的逸度必相等，

即

$$\bar{f}_{i(G)} = \bar{f}_{i(L)} \quad (1-1)$$

气相中 i 组分逸度为

$$\bar{f}_{i(G)} = f_p y_i \varphi_i \quad (1-2)$$

(对气液反应过程) 由于气体在液相中为溶解过程，通常是稀溶液，溶质可应用亨利定律，即

$$\bar{f}_{i(L)} = E_i x_i \quad (1-3)$$

由上列三式，可得气液平衡关系式



$$y_i = \frac{E_i}{\varphi_i f_p} x_i \quad (1-4)$$

上列各式中

$\bar{f}_{i(g)}$ 、 $\bar{f}_{i(l)}$  分别为气相和液相中  $i$  组分的逸度, atm;

$y_i$ 、 $\varphi_i$  分别为气相中  $i$  组分的摩尔分率和活度系数;

$x_i$ 、 $E_i$  分别为  $i$  组分在液相中的摩尔分率和亨利系数, atm;

$f_p$ 、在系统压力和温度下的气相逸度, atm。

如果气相为理想溶液, 则  $\varphi_i = 1$ , 得

$$y_i = \frac{E_i}{f_p} x_i \text{ 或 } f_p y_i = E_i x_i \quad (1-5)$$

若气相为理想气体的混合物,  $f_p$  等于总压  $P$ , 可得

$$p_i = P y_i = E_i x_i \quad (1-6)$$

式 (1-6) 是在常压和低压下使用很广泛的气液相平衡关系式, 如果压力较高, 则可采用式 (1-5) 或式 (1-4)。

亨利定律也可用容积摩尔浓度来表示, 则

$$C_i = H_i \bar{f}_i \quad (1-7)$$

式中  $C_i$  为气体在溶液中的溶解度,  $\text{kmol}/\text{m}^3$ ;

$H_i$  为气体在溶液中的溶解度系数,  $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{atm})$ ;

$\bar{f}_i$  为  $i$  组分在气相中的逸度, atm。

在低压下, 式 (1-7) 则为

$$C_i = H_i p_i \quad (1-8)$$

根据式 (1-3) 与式 (1-7), 可推导得  $H_i$  与  $E_i$  的近似关系为

$$H_i = \frac{\rho}{M^0 E_i} \quad (1-9)$$

式中  $\rho$  为溶液的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $M^0$  为溶剂分子量。

各种气体在水中的溶解度系数 ( $1/E_i$ , atm) 可由图 1-1 中读出。由图可见, 在较低温度下, 气体在水中的溶解度系数 (或  $1/E_i$ ) 将随温度升高而降低。但是, 当温度很高时, 溶解度系数 (或  $1/E_i$ ) 则随温度升高而增加。图 1-2 中的曲线表示了在水或盐水中广阔温度范围内  $\text{CO}_2$  亨利系数的变化<sup>[3]</sup>, 由图可见, 在温度为