

化工继续工程教育系列教材

化学反应工程基本原理

中国化工学会教育工作委员会组织编写



著

化学工业出版社

化工继续工程教育系列教材

化学反应工程基本原理

中国化工学会教育工作委员会组织编写

毛之侯 谢声礼 张 濂 编著

顾其威 审校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是为了配合化工工程师继续教育电视系列讲座并作为其自学反应工程基本原理而编写的。主要设置化学动力学基础、混和现象、颗粒内外传递现象和热稳定性等章节，着重于基本概念和基本理论的定性阐述，配置例题、习题和开发实例。力求做到开阔读者思路，理论联系实际，学以致用。

本书由华东化工学院毛之侯、谢声礼、张濂编写，顾其威审校。适用于化工、石油、轻工、冶金等部门的工程师、技术人员及大专院校师生。

化工继续工程教育系列教材

化学反应工程基本原理

中国化工学会教育工作委员会组织编写

毛之侯 谢声礼 张濂 编著

顾其威 审校

责任编辑：陈 丽

封面设计：任 辉

*

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

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₃₂印张13⁵/₈字数312千字

1990年11月第1版 1990年11月北京第1次印刷

印 数 1—2,660

ISBN 7-5025-0810-4/TQ·466

定 价9.30元

前 言

《化工继续工程教育系列教材》是由中国化学工业部、中国石油化工总公司、中国化工学会共同组织国内教授、专家编写的。供化学工程技术人员大学后继续教育使用，也可认做为科技参考用书。

继续工程教育是当代科学技术迅速发展的产物，是对在职科技人员进行深化、补充和更新知识并不断提高创造能力的教育，也是他们接受新理论、新技术、新方法的重要途径。继续工程教育已成为跟踪世界新技术和高技术发展水平，提高科技人员素质，使知识转化为技术形成生产力，从而推动化学工业发展的强大动力。

大学后继续教育是学校教育的延伸、补充和扩展，具有教学要求定向性、教学对象复杂性、教学结构层次性和教学方式开放性诸多特点。因此，本系列教材包括以下四种类型内容：

一、概述型课程。这类教材力求开阔科技人员的视野，了解本学科发展现状与趋势，以便根据需要选择学习内容，同时起到触类旁通的作用。现已出版《化学工程(一)》、《化学工程(一) 辅导材料》、《化学工程(二)》三本书，内容为化工热力学、反应工程、分离工程、系统工程、化工技术开发及其管理以及技术经济评价等的概括。我们认为化学工程技术人员对这些知识应有全貌的了解，然后根据工作需要，深入学习所需课程。因而，这几本书突出了“先进、概括、引路”的特色。

二、提高型课程。这类教材着重提高化学工程技术人员的

知识水平，较系统地介绍基本原理、基本知识和应用思路。经过办班实践，即将出版《化工热力学》、《化学反应工程基本原理》、《计算机模拟与辅助设计》、《多级分离过程——蒸馏、吸收、萃取、吸附》等四本书，努力体现先进性、针对性、实用性和自学性。

三、扩展型课程。化学工程技术人员不仅要掌握本学科的知识，还需要了解和运用相近学科的知识，才能综合解决工程实际问题，比如化工自动化、化工设备、化工腐蚀与防护、化工技术经济等等。我们正在开发这类课程，将陆续出版。

四、技术专题课程。这类课程侧重于化工过程的开发放大，以掌握化工过程开发方法，培养化学工程技术人员的技术开发能力。比如化工节能原理与技术、化工过程优化方法等。这类课程正在开发之中。

以上是我们组织编写这套教材的构思。考虑到化工行业复杂，学习要求不一的具体情况，在组织继续教育或安排自学时，应采取多种层次、多种方式、灵活选择、联系实际的原则适当组配，使本系列教材具有较强的适应性。

由于我们对组织编写化工继续工程教育系列教材缺乏经验，殷切希望读者提出宝贵意见，不断改进，为提高化学工程技术人员素质做出贡献。

中国化工学会教育工作委员会

一九九〇年三月

序

为适应新科学技术革命的发展趋势，中国化工学会教育工作委员会于1987年组织开办对化工工程师进行新知识新理论新技术为主要内容的电视系列讲座。化学工程学科主要讲授化工热力学、分离工程、化学反应工程、系统工程、开发技术。本书主要是配合电视系列讲座化学反应工程——在工业过程开发中的应用，并作为化工工程技术人员自学化学反应工程基本理论而编写的。化学反应工程是化学工程学科分支，它不仅与物理、化学、数学等基础学科密切相关，而且与某些学科领域如热力学、化学动力学、传递过程、过程控制等存在着交叉关系。作为一本普及的反应工程入门读物，我们采取按反应工程学科的主要内容进行编排，设置化学动力学基础、混和现象、颗粒内外传递现象和热稳定性等章节。在编写方法上力求避免繁琐的数学描述与运算，着重于基本概念和基本理论的定性阐述，配置例题、习题和开发实例，力求做到讲清反应工程基本理论，开阔读者思路，强调理论联系实际，学以致用。

本书从内容和编排主要取材于陈敏恒主编《化学反应工程基本原理》第一版和第二版（化学工业出版社出版）。第一章论述化学反应工程的研究对象、目的、内容和方法。说明反应工程理论和反应工程理论思维方法在工业过程开发中的作用。第二、三章重点讨论化学反应动力学问题和典型化学反应的基本特征。众所周知掌握反应规律是反应器操作和设计基础，读者应予以足够的注意。本书把动力学问题归结为影响反应速率和

选择率的温度效应和浓度效应。第四至第八章讨论影响反应实际场所浓度的工程因素：间歇和连续、预混和、返混、加料方式、滴间混和、颗粒内外的传质。第八章至第十章讨论影响反应实际场所温度的工程因素：颗粒内外的传热、径向温度分布和轴向温度序列、热稳定性。反应的温度效应和浓度效应，一方面体现反应的特征，即反应对温度和浓度的特定要求；另一方面体现工程因素和工程手段的影响。它们可以影响反应器内实际反应场所的温度和浓度，从而影响反应结果（反应速率和选择率）。反应工程理论思维方法揭示了反应器型式、操作方式、操作条件实际上是通过工程因素来实现对反应实际场所的温度和浓度影响的。只要工程因素使得反应实际场所的温度、浓度相同，就会有相同的反应结果。第十一章简单介绍反应动力学的实验测定方法和技术。第十二章用三个工业反应过程开发实例阐明应用反应工程基本理论进行过程开发的方法。本书为读者提供化学反应工程基本理论的基础知识，在此基础上不难扩展至没有包括的有关领域。由于我们水平有限，错误缺点在所难免，恳请读者们予以批评指正。全书由华东化工学院顾其威教授审校，并提出修改意见，在此表示谢意。

毛之侯 谢声礼 张 濂

一九八九年

符 号 表

A ——反应组份或传热面积。	L^2
A_p ——单位催化剂体积的外表面积。	L^2
a ——比表面积。	L^{-1}
a_r ——反应管传热比表面积。	L^{-1}
C ——浓度，下标 A 、 T 、 I 、分别代表组分 A 的、 反应系统总的、惰性物料 的浓度。	ML^{-3}
C_p ——比热。	$L^2T^{-2}\theta^{-1}$
D ——分子扩散系数或反应器直径。	L^2T^{-1}, L
D_e ——有效扩散系数。	L^2T^{-1}
d_p ——催化剂颗粒直径。	L
d_i ——反应器管径。	L
E ——反应活化能或本征反应活化能。	$(HM^{-1})L^2T^{-2}$
E_D ——扩散活化能。	$(HM^{-1})L^2T^{-2}$
\bar{E} ——表观反应活化能。	$(HM^{-1})L^2T^{-2}$
F ——摩尔流率，下标 A 、 t 、 I 分别代表组分 A 的、反应系统总的、惰性物料 的摩尔流率。	MT^{-1}
$F(t)$ ——停留时间分布函数。	—
$f(t)$ ——停留时间分布密度函数。	T^{-1}
G ——质量流率。	MT^{-1}
g ——重力加速度。	LT^{-2}
h ——给热系数。	$(HL^{-2}T^{-1}\theta^{-1})MT^{-3}\theta^{-1}$
$(-\Delta H_r)$ ——反应热效应。	$(HM^{-1})L^2T^{-2}$
K ——化学反应平衡常数或吸附平衡常数。	*
k ——反应速率常数。	*
\bar{k} ——表观反应速率常数。	*

k_0 ——频率因子。	*
k_d ——气相传质系数。	LT^{-1}
L ——反应器总长度。	L
l ——反应器任意长度。	L
M ——分子量或过量比。	—
N ——传质速率、多级全混釜串连的釜数或虚拟级数。	$ML^{-2}T^{-1}$, —, —
n ——反应物料摩尔量或反应级数。	M , —
n' ——表观反应级数。	—
p ——系统的总压。	$MT^{-1}T^{-2}$
p ——反应物料的分压。	$ML^{-1}T^{-2}$
Q_d ——反应放热速率。	$(HT^{-1})ML^2T^{-3}$
Q_r ——反应散热速率。	$(HT^{-1})ML^2T^{-3}$
R ——表观反应速率、循环比或气体普适常数。	$*, —, HM^{-1}\theta^{-1}$
r ——反应速率或径向距离。	$*, L$
S ——对比速率或反应器截面积。	—, L^2
SV ——空速。	T^{-1}
T ——反应温度。	θ
T_{ig} ——临界着火温度。	θ
T_{ex} ——临界熄火温度。	θ
t ——反应时间。	T
\bar{t} ——平均停留时间。	T
U ——总传热系数。	$(HL^{-2}T^{-1}\theta^{-1})MT^{-3}\theta^{-1}$
u ——流体线速度。	LT^{-1}
V ——反应器体积。	L^3
v ——体积流量。	L^3T^{-1}
W_0 ——示踪剂重量。	M
W_r ——反应器内固体颗粒总量。	M
X ——转化率。	—

s —— 无因次距离。 —

希腊字母:

β —— 复杂反应的选择率。 —

ϵ —— 空隙率或膨胀率。 —

δ —— 膨胀因子。 —

η —— 非均相反应过程的效率因子。 —

η_1 —— 非均相反应过程的外部效率因子。 —

η_2 —— 非均相反应过程的内部效率因子。 —

θ —— 无因次时间或表面覆盖率。 —

λ —— 导热系数。 $(HL^{-1}T^{-1}\theta^{-1})MLT^{-3}\theta^{-1}$

λ_0 —— 有效导热系数。 $(HL^{-1}T^{-1}\theta^{-1})ML^{-3}\theta^{-1}$

μ —— 粘度。 $ML^{-1}T^{-1}$

ρ —— 密度。 ML^{-3}

σ^2 —— 无因次方差。 —

σ —— 表面张力。 $M^{1/2}$

τ —— 空时或平均停留时间。 T

φ —— 收率。 —

ϕ —— 总收率。 —

标有星号 (*) 表示其因次式随反应级数而定

下标:

ad —— 绝热。

M —— CSTR 反应器或最大。

b —— 气流主体。

max —— 最大。

c —— 冷却介质。

opt —— 最优。

e —— 平衡。

ϕ —— PFR 反应器或颗粒。

eq —— 平衡。

r —— 径向。

es —— 外表面。

s —— 固体颗粒。

f —— 出口。

w —— 壁。

in —— 进口。

z —— 轴向。

is —— 内表面。

准数,

Pe ——彼克列(*Peclet*)准数($=UL/D_s$)。

Re ——雷诺(*Reynolds*)准数($=du\rho/\mu$)。

Da ——达姆堪勒(*Damköhler*)准数($=kC_b^{n-1}/kga$)。

Pr ——普兰特(*Prandtl*)准数($=C_p\mu/\lambda$)。

Sc ——施密特(*Schmidt*)准数($=\mu/\rho D$)。

Sh ——舍伍德(*Sherwood*)准数($=kgd_p/D$)。

ϕ ——西勒(*Thiele*)准数($=r_p(kC_b^{n-1}/D_s)^{1/2}$)。

J_D ——传质 J 因子($= (kg\rho/G) \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3}$)。

J_N ——传热 J 因子($= (h/GC_p) (C_p\mu/\lambda)^{2/3}$)。

准数,

Pe ——彼克列(*Peclet*)准数($=UL/D_s$)。

Re ——雷诺(*Reynolds*)准数($=du\rho/\mu$)。

Da ——达姆堪勒(*Damköhler*)准数($=kC_b^{n-1}/kga$)。

Pr ——普兰特(*Prandtl*)准数($=C_p\mu/\lambda$)。

Sc ——施密特(*Schmidt*)准数($=\mu/\rho D$)。

Sh ——舍伍德(*Sherwood*)准数($=kgd_p/D$)。

ϕ ——西勒(*Thiele*)准数($=r_p(kC_b^{n-1}/D_s)^{1/2}$)。

J_D ——传质 J 因子 ($= (kg\rho/G) \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3}$)。

J_N ——传热 J 因子 ($= (h/GC_p) (C_p\mu/\lambda)^{2/3}$)。

目 录

符号表

第一章 绪论	1
1-1 化学反应工程的研究对象、目的和内容	1
1-2 化学反应工程在工业反应过程开发中的地位 和作用	8
1-3 化学反应工程的研究方法	13
1-4 工业反应器的基本类型及其特征	15
第二章 化学反应动力学基础	24
2-1 反应速率的工程表示	25
2-2 均相反应动力学	29
2-3 气固相催化反应本征动力学	42
2-4 流固相非催化反应动力学	58
第三章 理想间歇反应器中典型化学反应的基本特征	67
3-1 物料衡算式	67
3-2 理想间歇反应器中的简单反应	68
3-3 理想间歇反应器中的均相可逆反应	88
3-4 理想间歇反应器中的均相平行反应	96
3-5 理想间歇反应器中的均相串连反应	100
第四章 理想管式反应器	108
4-1 基本方程式和反应速率表达式	109
4-2 空时、空速、停留时间	111
4-3 反应前后分子数变化的气相反应	115
第五章 连续流动釜式反应器	128
5-1 连续流动釜式反应器的基本设计方程	128

5-2	连续流动釜式反应器中的均相反应	131
5-3	连续流动釜式反应器中的浓度分布及返混	135
5-4	多釜串连釜式反应器	142
第六章	反应过程中的混和现象及其对反应的影响	151
6-1	混和现象的分类	151
6-2	连续反应过程中物料混和状态分析	154
6-3	停留时间分布的测定及其性质	160
6-4	固相反应过程的计算	169
6-5	微观混和及对反应结果的影响	175
6-6	非理想流动模型	180
6-7	非理想流动反应器的计算	187
第七章	反应器选型与操作方式	195
7-1	概述	195
7-2	影响反应场所浓度的工程因素	198
7-3	简单反应过程反应器型式的比较	200
7-4	自催化反应过程的优化	208
7-5	可逆反应过程的浓度效应	213
7-6	平行反应的浓度效应	214
7-7	串连反应过程的优化	228
第八章	气固催化反应过程中颗粒内外的传递现象	242
8-1	气固催化反应过程的研究方法	244
8-2	催化剂颗粒外部的传质	247
8-3	催化剂颗粒内部的传质	264
8-4	表观反应速率方程式	283
8-5	催化剂颗粒外部的传热	285
8-6	催化剂颗粒内部的传热	293
第九章	反应过程的温度特征及反应器的温度分布	301
9-1	反应过程的温度特性	301
9-2	反应器径向温度分布	317
9-3	反应器的轴向温度序列和实施方法	323

第十章	热量传递与反应器的热稳定性	334
10-1	催化剂颗粒温度的热稳定性	335
10-2	管式固定床反应器内的热稳定性	346
10-3	连续搅拌釜式反应器中的热稳定性	352
10-4	化学反应系统的传热问题	358
第十一章	反应动力学的实验测定	363
11-1	概述	363
11-2	反应动力学的实验测定方法	367
11-3	测定反应动力学用实验反应器	382
11-4	动力学测试的精度	388
11-5	模型的检验和模型参数的估值	392
11-6	反应动力学测定的必要性	394
第十二章	实例分析	399
12-1	丁二烯氯化制二氯丁烯过程的开发实例	399
12-2	列管式固定床反应器的开发实例	405
12-3	绝热式固定床反应器的开发实例	415

第一章 绪 论

化学反应过程是自然界中非常重要的一种物质转化过程。化学反应过程的大规模工业化生产虽然在本世纪已经实现，但研究工业化学反应过程作为一门独立学科却还只有三十多年的历史，这也从一个侧面反映了化工生产过程的复杂性和特殊性。随着现代科学技术的飞速发展，反应工程理论研究的深入和大规模工业反应过程实践经验的积累，《化学反应工程》作为一门独立的工程学科已确立了它的地位，学科发展的方向也已明确^{〔1〕}。反应工程学科在指导工业反应过程开发中所起的作用日益广泛，并将在生产实践中更深刻地为人们所认识。

反应工程学科的发展，它不但在不同行业 and 部门中成为指导工业化学反应技术进步的理论基础，而且近年来更渗透到其它学科中去，形成一系列新兴的边缘学科，如生化工程和聚合反应工程就是两个极有发展前景的领域。

本书将阐述化学工程中最基本的概念和理论，提供反应工程的基本研究方法，训练反应过程设计和优化计算的能力，以使每个从事工业化学反应过程开发的研究、设计或生产的技术人员掌握必需的反应工程知识，为缩短过程开发的周期并提高开发工作的技术水平。

1-1 化学反应工程的研究对象、目的和内容

《化学反应工程》是研究化学反应的工程科学，它的研究对象应是化学反应过程。作为一门工程学科，因而它必须是体现

代工业规模的生产装置为其研究背景，以与通常实验室中的化学试验相区别。

对任何一项化学工业生产，其中发生的化学反应过程往往是整个流程的重要的甚至是决定的因素。任何化学反应过程的进行和结果除了由该反应本身的特征及规律性控制外，还会受到外界各种非化学因素的影响。因而，化学反应工程的研究一方面要能够认识、判别各种类型的化学反应及它们各自的化学热力学和动力学的规律，另一方面更要归纳各种物理因素的变化及其规律对这些反应过程的影响。从这两方面的结合中，总结出一些带普遍意义的观点和概念，以在理论上指导工业反应过程的开发。

任何一个化学反应过程要能够实现工业化生产，首先必须在技术上是可行的。所谓技术的可行性当然包括该反应过程有合适的催化剂，反应能以一定的速率和选择率进行；对反应产物有可能通过某种手段进行分离提纯以取得合格的产品；有适宜的反应温度、压力等条件；反应过程中产生的废料有合适的处理技术，以免对环境产生污染等等。

但是，一个工业反应过程得以存在和发展的前提除了在技术上可行外，重要的是经济上合理，因而一旦生产过程的技术问题解决之后，过程的经济性就成为最主要的追求目标。

工业反应过程的经济指标大都是指生产过程中生产某一产品所需的成本或是产品的利润大小。生产某一定量产品所需的生产费用包括一次性的投资费（主要是设备和机器费用）及经常性的原料和操作费用。操作费用主要包括人工费、动力消耗、能量消耗、设备维修和公用工程等方面的开支。

工业反应过程的这些经济指标显然是与该过程的一些技术指标密切相关的。决定过程经济性的技术指标主要有以下三