



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 化学反应工程

第三版

陈甘棠 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 化学反应工程

第三版

陈甘棠 主编



化学工业出版社

·北京·

## 图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应工程/陈甘棠主编. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2007. 7

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-00701-8

I. 化… II. 陈… 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 (2007) 第 096046 号

---

责任编辑: 何丽 骆文敏

文字编辑: 丁建华 陈元

责任校对: 陶燕华

装帧设计: 韩飞

---

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: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 587 千字 2007 年 8 月北京第 3 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: 35.00 元

版权所有 违者必究

## 第三版前言

自从1957年化学反应工程学科奠基以来，化学反应工程在半个世纪中发展十分迅速，终于使化学工程的内容涵盖了从单纯的传递过程到伴有化学反应的全化学工程领域。并且还不断滋生出聚合反应工程、生物化学工程、电化学工程及环境化学工程等新的分支。新技术领域的蓬勃发展之势，直令人目眩神迷，赞叹事物之多样，感宇宙之无穷。

欲以有限的人力在有限的时间内追逐无涯之知识，不如提炼其精华，使之系统化、概念化，则可举一反三，以应万变，此实为本书所企盼者。鉴于上述，凡另有专业专门讲授之课，而非本书中非讲不可的内容一概割爱，留待学者进一步深造自修之用，希读者见谅。回忆自“石油化工”刊出“化学反应工程”的连载（1977年6期）以来，又经此书第一版（1981年）作为高校教材在国内推广使用，带动了国内许多单位纷纷出版反应工程的专著，促成了这一学科在我国化工界的确立，目前已与化工传递过程同为化学工程与工艺专业的共同基础课。本版与前二版相比，在内容上及编排上均有些更动，虽拟将各方建议吸收入书中使之更加简明精炼，适合教学，但疏漏之处必有不少，编者在此谨向讲授和应用此书者致以歉意。

陈甘棠  
2007年2月于杭州

## 第二版前言

自1981年本书第一版问世以来，我国在化学反应工程这一重要学科的教育方面日渐普及，已有不少的有关书刊陆续出版，科学研究方面亦方兴未艾，形势喜人。根据化学工程专业教学指导委员会的规定，本课程内容着重基础，教学时数减为60~64，字数限在25万以内。为此，在征求各方对第一版意见的基础上，作了改编，其中第1章，第5章，第6章，第7章由陈甘棠编写，第2章，第3章，第4章，第8章由吕德伟编写。全书由王建华主审、陈应祥参审。由于编者的学识和经验所限，必然还有许多缺点和不足之处，尚祈读者不吝随时指正为幸。

编者

1989年8月于杭州

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b>	<b>1</b>
1.1 化学反应工程学的发展及其范畴和任务	1
1.1.1 化学反应工程发展简述	1
1.1.2 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	3
1.2.1 化学反应的操作方式	3
1.2.2 反应装置的型式	4
1.2.3 化学反应工程学的课程体系	5
1.3 化学反应工程中的基本方法	6
参考文献	7
<b>第 2 章 均相反应动力学基础</b>	<b>9</b>
2.1 概述	9
2.1.1 化学反应速率及其表示	9
2.1.2 反应速率常数 $k$	11
2.2 等温恒容过程	12
2.2.1 单一反应动力学方程的建立	12
2.2.2 复合反应	19
2.3 等温变容过程	25
2.3.1 膨胀因子	26
2.3.2 膨胀率	27
习题	29
参考文献	30
<b>第 3 章 均相反应过程</b>	<b>31</b>
3.1 概述	31
3.2 简单反应器	32
3.2.1 间歇反应器	32
3.2.2 平推流反应器	34
3.2.3 全混流反应器	38
3.3 组合反应器	40
3.3.1 平推流反应器的串联、并联或并 串联	40
3.3.2 具有相同或不同体积的 $N$ 个全混 釜的串联	41
3.3.3 不同型式反应器的串联	44
3.3.4 循环反应器	44
3.3.5 半连续操作的反应器	48
3.4 非等温过程	51
3.4.1 温度的影响	51
3.4.2 非等温操作	53
3.4.3 一般图解设计程序	57
3.5 反应器类型和操作方法的评选	60
3.5.1 单一反应	60
3.5.2 复合反应	66
3.6 全混流釜式反应器的热稳定性	70
3.6.1 全混流釜式反应器的定态基本方 程式	71
3.6.2 全混流釜式反应器的热稳定性	72
3.6.3 定态热稳定性的判据	76
3.7 搅拌釜中的流动与传热	78
3.7.1 搅拌釜的结构和桨叶特性	78
3.7.2 搅拌釜内的混合过程	81
3.7.3 搅拌功率的计算	82
3.7.4 搅拌釜的传热	84
习题	85
参考文献	86
<b>第 4 章 非理想流动</b>	<b>88</b>
4.1 反应器中的返混现象与停留时间 分布	88
4.1.1 非理想流动与停留时间分布	88
4.1.2 停留时间分布的实验测定	90

4.1.3 停留时间分布函数的数字特征	91	4.3.1 流体的混合态	107
4.1.4 用对比时间 $\theta$ 表示的概率函数	92	4.3.2 流体的混合态对反应过程的 影响	108
4.2 流动模型	93	习题	110
4.2.1 常见的几种流动模型	94	参考文献	111
4.2.2 停留时间分布曲线的应用	106		
4.3 流体的混合态及其对反应的影响	107		

## 第5章 催化剂与催化动力学基础 112

5.1 催化剂	112	5.3.4 反应速率的实验测定法	129
5.1.1 概述	112	5.3.5 动力学方程的判定和参数的 推定	131
5.1.2 催化剂的制法	115	5.3.6 催化剂的内扩散	138
5.1.3 催化剂的性能	116	5.3.7 内扩散对反应选择性的影响	146
5.2 催化剂的物理特性	116	5.3.8 催化剂的失活	147
5.2.1 物理吸附和化学吸附	116	5.4 非催化气-固相反应动力学	150
5.2.2 吸附等温线方程	117	5.4.1 粒径不变的缩核模型	150
5.2.3 催化剂的物理结构	119	5.4.2 颗粒体积缩小的缩粒模型	152
5.3 气-固相催化反应动力学	121	习题	153
5.3.1 反应的控制步骤	121	参考文献	155
5.3.2 双曲线型的反应速率式	121		
5.3.3 幂数型反应速率方程	126		

## 第6章 固定床反应器 156

6.1 概述	156	6.4 拟均相二维模型	182
6.2 固定床中的传递过程	162	6.4.1 设计的基础方程式	182
6.2.1 粒子直径和床层空隙率	162	6.4.2 基础方程式的解法	183
6.2.2 床层压降	164	6.4.3 拟均相模型与非均相模型的 评述	191
6.2.3 固定床中的传热	165	6.5 滴流床反应器	192
6.2.4 固定床中的传质与混合	170	6.5.1 概述	192
6.3 拟均相一维模型	172	6.5.2 滴流床的流体力学	193
6.3.1 等温反应器的计算	172	6.5.3 滴流床中的传质	193
6.3.2 单层绝热床的计算	173	6.5.4 滴流床的设计与放大	194
6.3.3 多层绝热床的计算	176	习题	194
6.3.4 多层床的最优化问题	177	参考文献	196
6.3.5 自己换热式反应器的设计方法	178		
6.3.6 热稳定性和参数敏感性	180		

## 第7章 流化床反应器 198

7.1 概述	198	7.3.1 床层与外壁间的给热	216
7.2 流化床中的气、固运动	201	7.3.2 床层与浸没于床内的换热面之间 的给热	217
7.2.1 流化床的流体力学	201	7.3.3 颗粒与流体间的传质	218
7.2.2 气泡及其行为	206	7.3.4 气泡与乳相间的传质	218
7.2.3 乳相的动态	210	7.4 流化床的数学模型	220
7.2.4 分布板与内部构件	211	7.4.1 模型的类别	220
7.2.5 颗粒的带出、捕集和循环	213	7.4.2 两相模型	221
7.3 流化床中的传热和传质	216		

7.4.3	Levenspiel 鼓泡床模型	224	习题	227	
7.4.4	流化床反应器的开发与放大	226	参考文献	228	
<b>第8章 多流体相的反应过程</b>		<b>229</b>			
8.1	理论简述	229	8.5.2	搅拌鼓泡釜内的流体力学	259
8.2	伴有不可逆与可逆反应的传质	233	8.5.3	搅拌鼓泡釜的传热、传质计算	263
8.2.1	基础方程	234	8.5.4	搅拌鼓泡釜的设计和放大	263
8.2.2	气液非均相系统中的几个重要参数	238	8.6	液液相反应过程	266
8.2.3	反应速率的实验测定	240	8.6.1	液滴间的反应	266
8.2.4	反应器型式的选择	242	8.6.2	两相传质系数	269
8.3	填料塔	243	8.6.3	液液相反应器的设计计算	269
8.4	鼓泡塔	247	8.7	浆态反应器	270
8.4.1	鼓泡塔的流体力学	247	8.7.1	浆态反应器内的传质	270
8.4.2	鼓泡塔内的传热和传质	251	8.7.2	液固间的传质	271
8.4.3	鼓泡反应器的数学模型和设计	255	8.7.3	气泡与液相间的传质	273
8.5	搅拌鼓泡釜	258	8.7.4	浆态反应器内的选择性	273
8.5.1	搅拌鼓泡釜的结构特征	258	习题	274	
			参考文献	276	
<b>第9章 聚合反应过程</b>		<b>277</b>			
9.1	聚合反应和聚合方法概述	277	9.4	缩聚反应过程	307
9.1.1	聚合反应的类别	277	9.4.1	缩聚平衡	307
9.1.2	聚合方法与设备	280	9.4.2	缩聚动力学	307
9.1.3	聚合物的分子结构、分子量和分子量分布	284	9.4.3	分子量及其分布	308
9.2	均相聚合过程	287	9.5	聚合反应器的设计放大和调节	309
9.2.1	游离基聚合的反应动力学基础	287	9.5.1	搅拌	310
9.2.2	理想流动的连续式操作的分析	292	9.5.2	非牛顿流体的传热	312
9.2.3	游离基共聚合	295	9.6	聚合过程的拟定和调节	316
9.2.4	离子型溶液聚合	301	9.6.1	混合过程的拟定	316
9.3	非均相聚合过程	303	9.6.2	聚合过程的调节	317
9.3.1	悬浮聚合	303	习题	318	
9.3.2	乳液聚合	305	参考文献	320	
<b>第10章 生化反应工程基础</b>		<b>321</b>			
10.1	概述	321	10.3.3	产物生成动力学	328
10.2	酶催化反应	321	10.3.4	氧的消耗速率	329
10.2.1	酶的特性	321	10.4	固定化生物催化剂	330
10.2.2	单底物酶催化反应动力学——米氏方程 (Michaelis-Menten)	322	10.4.1	概述	330
10.2.3	有抑制作用时的酶催化反应动力学	324	10.4.2	酶和细胞的固定化	330
10.3	微生物的反应过程动力学	326	10.5	生化反应器	332
10.3.1	细胞生长动力学	327	10.5.1	概述	332
10.3.2	基质消耗动力学	328	10.5.2	生化反应器的计算	335
			习题	340	
			参考文献	341	



# 第1章 绪 论

## 1.1 化学反应工程学的发展及其范畴和任务

### 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，都是一些众所周知的化学反应过程。然而，直到20世纪50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众多的、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；而另一方面也正是由于化学动力学、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年欧洲举行的第一次反应工程会议上确立了这一学科的名称，嗣后本学科蓬勃发展，以迄于今。

1937年G. Damköhler在*Der Chemie Ingenieur*的第三卷中阐述了扩散、流动与传热对化学反应收率影响的专章，堪称此方面的先驱。1947年，O. A. Hougen与K. M. Watson所著的*Chemical Process Principles*的第三卷，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，对今后形成化学反应工程这一学科起了历史的推动作用。其他有关专书颇多，尤以O. Levenspiel的著书最受关注，我国学者亦有不少专著问世，其他各国著书亦多，不及备举。回想第二次世界大战以后，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。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、从定态到非定态以及从实验室研究到计算机模拟等，并扩展到生化、环化及电化等领域。

### 1.1.2 化学反应工程学的范畴和任务

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是表示化学反应工程学范畴以及它与其他学科关系的示意图，下面对它作一简释。

**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），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** 反应动力学是专门阐明化学反应速率（包括主反应及副反应）与各项物理

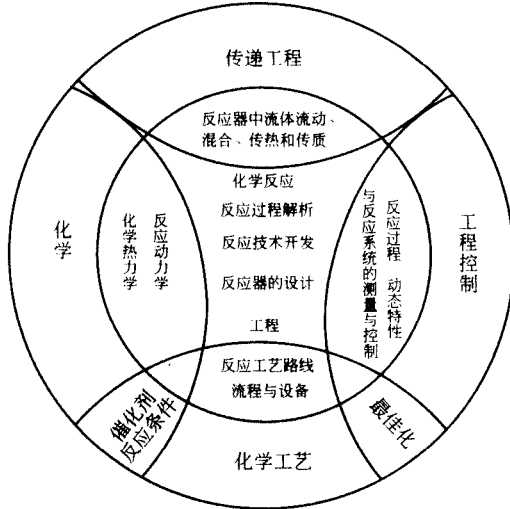


图 1-1 化学反应工程学范畴示意图

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，甚至多走弯路而不能达到预期的目标。

**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。如催化剂颗粒内的传热、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。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。目前已独立形成“催化剂工程”学科加以专门探讨。

**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  $\{m^3(\text{气})/[m^3(\text{催化剂}) \cdot h]\}$  作为反应条件的一个标志。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。但在大型装置中，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，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，差别亦越大。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需要结合工艺和工程两方面因素的考虑才能确定。

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。譬如为了实现某反应，

因素（如浓度、温度、压力及催化剂等）之间的定量关系。有些在热力学认为可行的，如常压、低温合成氨由于反应速率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的速率进行反应，这就是动力学的问题。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  $1500^\circ\text{C}$  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  $0.001\text{s}$ ）内反应并立刻淬冷到低温，就能获得乙炔，工业上也是这样来实施的。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、确定反应器的规格和它的处理能力等，这些都紧紧依赖于对反应动力学

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,何种方案最为经济合理,那么流程也就据此拟订。

**传递工程** 装置中流体流动与物料混合的情况如何,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,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,它只不过是处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)那么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,而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,本书中不再叙述。

**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并进行反应器或反应系统的设计。为了达到这些目标,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。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、多组分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 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,物料浓度及反应速率都是在不断改变着的,因此它是一种非定态的过程,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,一般用于产品品种比较单一而产量较大的场合。连续操作也有其自己的特性,因此亦必然反映到转化率和选择性等

问题上, 这些也是以后要详加分析的。

(3) 半分批(或称半连续)式操作 是指反应器中的物料有一部分是分批地加入或取出的, 而另一部分则是连续地通过。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, 这也属于半分批式操作, 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 反应装置的类型

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 1-1 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, 不能仅以此表来解决, 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, 因此当学习完本书以后, 再来看此表时, 相信一定会有更深一层的体会。

表 1-1 反应器的型式与特性

型 式	适 用 的 反 应		
	类 型	特 点	举 例
搅拌槽, 一级或多级串联	液相, 液-液相, 液-固相	温度、浓度容易控制, 产品质量可调	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	板式塔	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	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 气-固(催化或非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	萘氧化制苯酐, 石油催化裂化, 乙烯氧氯化制二氯乙烷。丙烯氨氧化制丙烯腈等

续表

型 式	适 用 的 反 应		
	类 型	特 点	举 例
流化床	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
流化床	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 高黏度液相,液-固相	颗粒返混小,相接触界面小,传热效能低,设备容积较大	苯酐转位成对苯三甲酸,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
载流管	气相,高速反应的液相	传热和传质速率快,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
螺旋挤压式	高黏度液相	停留时间均一,传热较困难,能连续处理高黏度物料	聚乙烯醇的醇解,聚甲醛及氯化聚醚的生产

### 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,可以按装置的形式来分(如表 1-1 所示),也可以按相态来分(见表 1-2)。考虑到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,那么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地区分。譬如对于

表 1-2 反应器的相态与特性

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

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,气相组分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)及操作条件而有种种的不同。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,本书中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种各样的问题。

### 1.3 化学反应工程中的基本方法

无论是设计、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的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:

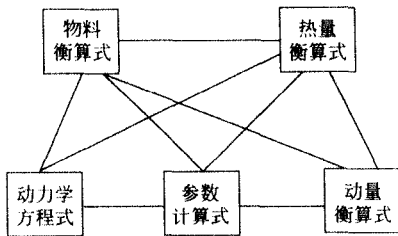


图 1-2 不同数学模型之间的关系

- (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。

它们之间的关系大致如图 1-2 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应胸中有数,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。在建立这些方程时,有些是需要经过实验才能解决的,特别是动力学方程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上完成,由于提供的是最基础性的资料,所以要尽量做得准确。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地解决的,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。

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,是目前在建立数学模型的工作中常遇到的重大困难。

如果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方程了。其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:

### 累积量=输入量-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，动量衡算方程可以不列。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，热效应常常是不可忽略的，是非等温的，这时就需要物料衡算方程与热量衡算方程联立求解，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（如热导率、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，如相界面面积及相间传递系数等，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，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。在解决新过程开发的问题时，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 所示为数学模拟放大法的示意图。

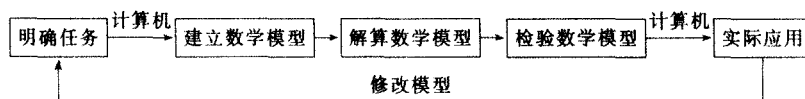


图 1-3 数学模拟放大法示意图

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，需要对过程实质有深切地认识。

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。根据经验进行放大，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，甚至有许多基础的特性数据、动力学数据和传递属性数据都无处可查，无法可算，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。对于有分子结构变化及分子变异的高分子化合物来说尤其如此。在这种情况下，只能做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、半理论的部分解析法，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终究要好得多，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. Eueken, M. Jakob), Band I/I, Akad. verlagsges. Leipzig. (1937).
- [2] O A Hougen, K M Watson. Chemical Process Principles Vol 3. Kinetics and Catalysis. Wiley, 1947.
- [3] 大竹云雄. 反应装置的设计. 第一版, 1955. 第二版, 1957. 东京: 科学技术出版社.
- [4] G F 弗罗门特, K B 比肖夫著. 反应器分析与设计. 邹仁鉴等译. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [5] J M Smith. Chemical Engineering Kinetics. 第1版, 1956. 第二版, 1970. New York: McGraw-Hill.

- 
- [6] S M Walas. Reaction Kinetics for Chemical Engineers. New York: McGraw-Hill, 1959.
- [7] 渡会正三. 工业反应装置. 东京: 日刊工业新闻社, 1960.
- [8] O Levenspiel. 化学反应工程(影印版). 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] 陈敏恒, 翁元恒. 化学反应工程基本原理. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [10] 李绍芬. 化学反应工程. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [11] 陈仁学. 化学反应工程与反应器. 北京: 国防工业出版社, 1988.
- [12] 陈甘棠, 梁玉衡. 化学反应技术基础. 北京: 科学出版社, 1981.
- [13] 朱炳辰. 化学反应工程. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [14] 毛在砂, 陈家镛. 化学反应工程基本原理. 北京: 科学出版社, 2004.
- [15] 王建华. 化学反应工程. 成都: 成都科技大学出版社, 1988.
- [16] 清华大学. 化学反应工程基础. 北京: 清华大学出版社, 1988.
- [17] 列文斯比尔. 化学反应工程习题解. 施百先, 张国泰译. 上海: 上海科技文献出版社, 1982.
- [18] 丁富新, 袁乃驹. 化学反应工程例题与练习. 北京: 清华大学出版社, 1991.
- [19] 李启兴等. 化学反应工程学基础. 数学模拟法. 北京: 人民教育出版社, 1983.



## 第2章 均相反应动力学基础

### 2.1 概述

均相反应是指在均一的液相或气相中进行的反应，这一类反应包含很广泛的范围。如烃类的高温裂解反应为气相均相反应，而酸碱中和、酯化、皂化等反应，则为典型的液相均相反应。

研究均相反应过程，首先要掌握均相反应的动力学。它是不计过程物理因素的影响，仅研究化学反应本身的反应速率规律，也就是研究物料的浓度、温度以及催化剂等因素对化学反应速率的影响。而工业反应器内进行的过程，是化学过程和物理过程的结合。因此，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。

#### 2.1.1 化学反应速率及其表示

化学反应速率的定义，是以在单位空间（体积）、单位时间内物料（反应物或产物）数量的变化来表达的，用数学形式表示即为：

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt} = \frac{\text{由于反应而消耗的 A 的物质的量}}{(\text{单位体积})(\text{单位时间})} \quad (2-1)$$

式中， $(-r_A)$  中的负号是表示反应物消失的速率，若 A 为产物，则为

$$(r_A) = \frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt}$$

物料体积的变化较小，则 V 可视为恒值，而称之为恒容过程，此时  $n/V = c_A$ ，故式(2-1)可写成：

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} \quad (2-2)$$

对于反应： $aA + bB \longrightarrow pP + sS$ ，如没有副反应，则反应物与产物的浓度变化应符合化学反应式的计量系数关系，故可写出：

$$(-r_A) = \frac{a}{b} (-r_B) = \frac{a}{p} (r_P) = \frac{a}{s} (r_S)$$

或

$$-\frac{1}{a} \times \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{p} \times \frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{s} \times \frac{dc_S}{dt} \quad (2-3)$$

根据实验研究知道，均相反应的速率取决于物料的浓度和温度，这种关系的定量表达式就是动力学方程。对于前述的反应，一般都可用下列形式的方程表达：

$$(-r_A) = kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (2-4)$$

式中， $k$  称作反应速率常数； $\alpha$  和  $\beta$  是反应的级数。对于气相反应，由于分压与浓度成正比，也常常使用分压来表示：

$$(-r_A) = \frac{1}{-V} \times \frac{dn_A}{dt} = k_p p_A^\alpha p_B^\beta \quad (2-5)$$

一般说来，可以用任一与浓度相当的参数来表达反应速率，但动力学方程中各参数的量纲单位必须一致。如当  $\alpha = \beta = 1$  时，式(2-4)中反应速率的单位为  $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ，浓度的单位是  $\text{mol}/\text{m}^3$ ，则反应速率常数  $k$  的单位为  $\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。而在式(2-5)中，若反应速率的单位仍为  $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ，分压的单位为 Pa，则  $k_p$  的单位为  $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{-1})$ 。

上述的动力学方程型式称为幂数型。还有双曲线型，如合成溴化氢的反应是一个链反