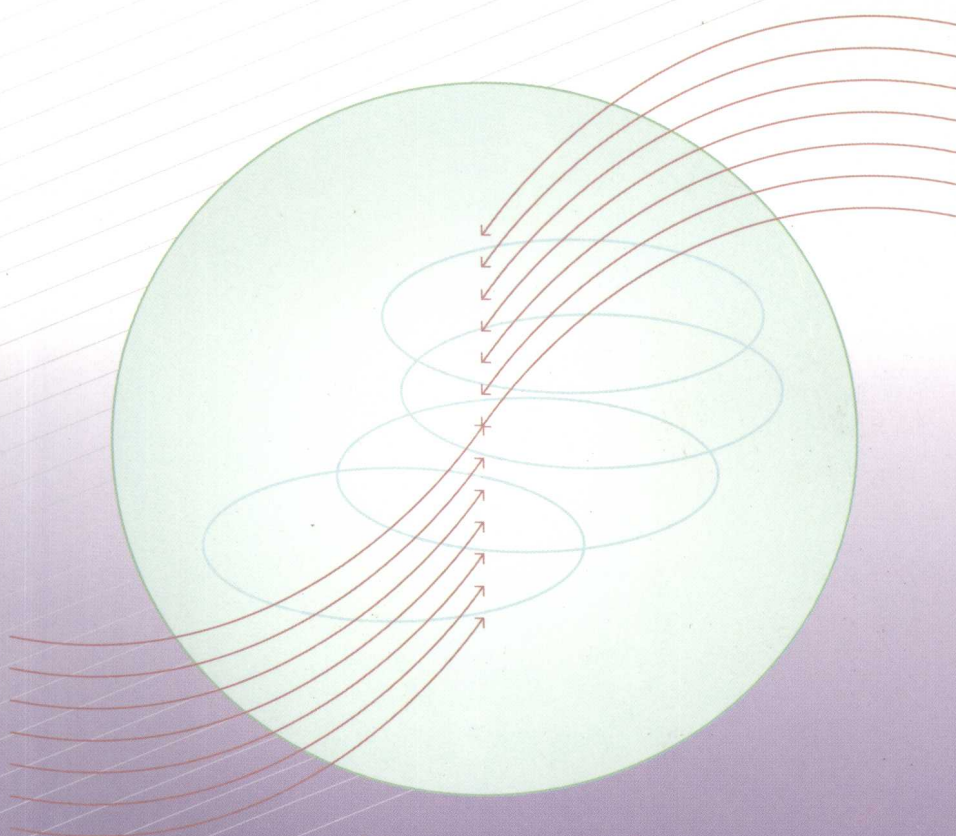




中等专业学校教材

化学 反应器

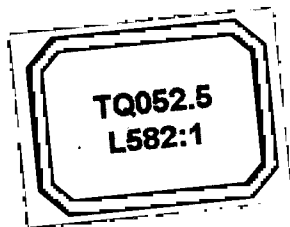
陕西省石油化工学校
刘宝鸿 主编



化学工业出版社



Q052.5
582:1



中等专业学校教材

化 学 反 应 器

陕西省石油化工学校

刘宝鸿 主编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应器/刘宝鸿主编. —北京:化学工业出版社,
1999

ISBN 7-5025-2513-0

I. 化… II. 刘… III. 反应器-专业学校-教材
IV. TQ052. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 36989 号

中等专业学校教材

化 学 反 应 器

陕西省石油化工学校 刘宝鸿 主编

责任编辑:李迟善

责任校对:陈 静

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 9½ 字数 215 千字

1999 年 11 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 4 次印刷

ISBN-7-5025-2513-0/G·680

定 价: 15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书为中等专业学校化学工艺专业教材。

全书共分五章，阐述了化学工业中典型反应设备的特点、结构、应用场合及设计计算方法，并对反应器领域中的新技术作了简要介绍。书中编入了较多的例题与习题，便于教学中使用。

本书除作为中等专业学校化学工艺专业教材外，还可供有机、无机及精细化工专业反应器课程使用，供化工技校选用，也可供有关工程技术人员参考。

前 言

本书根据全国化工中专教指委 1996 年审定的化工工艺专业教学大纲编写。与《基本有机化工过程和设备》一书相比,本书增加了对无机化工和精细化工中典型反应设备的介绍;均相反应器一章增加了非恒温反应器的计算方法,层流管式反应器的计算方法;固定床一章中增加了数学模型法及计算机在反应器设计中应用的有关内容;流化床一章中介绍了流化床反应器方面的新技术。本书对化工厂中常用反应设备的结构、原理、设计计算方法及操作知识做了较全面的介绍。该书与《分离过程及设备》一书配套,可作为“有机工艺专业”、“精细化工专业”的“有机化工工厂装备”课程的教学用书。此外,还可供相关专业的工程技术人员参考。

本书由陕西省石油化工学校刘宝鸿主编。书中绪论、第一、二、三章由刘宝鸿编写,第四、五两章由山东化工学校张敏编写。本书由吉林化工学校赵杰民主审。参加审稿会的有:南京化工学校周立青,辽宁石油化工学校侯文顺,常州化工学校王玉琴,兰州化工学校杨西萍,河北化工学校陈瑞珍,吉林化工学校李晓林,上海化工学校沙伟,北京市化工学校刘向东。

参加编写大纲审定会和审稿会的各位同仁,为本书的编写提出了许多宝贵意见,在此表示衷心地感谢。由于编者水平所限,书中不免存在不妥之处,诚恳地希望读者批评指正。

编者

1999 年 2 月

目 录

绪论	1
一、化学反应器的发展及分类	1
二、化学反应器在化工生产中的重要性	2
三、化学反应器课程的性质、内容和任务	3
四、化学反应器课程与相关课程的联系及学习方法	3
第一章 均相反应器	5
第一节 均相反应器的特点、结构及其工业应用	5
第二节 反应器计算的基本方程式	9
一、动力学方程	9
二、物料衡算方程	11
三、热量衡算方程	11
第三节 理想反应器	11
一、理想间歇操作釜式反应器	11
二、理想连续操作管式反应器	18
三、理想连续操作釜式反应器	26
四、理想连续操作反应器的组合	32
五、反应器型式和操作方式的选择	33
第四节 实际流动反应器	38
一、非理想流动的原因及其改善措施	38
二、返混及微混对反应结果的影响	38
三、层流管式反应器	39
复习思考题	41
习题	41
符号表	42
第二章 气液相反应器	44
第一节 气液相反应器的特点及结构	44
一、气液相反应器的特点及工业应用	44
二、气液相反应器的结构	44
三、气液相反应器的选型	46
第二节 鼓泡塔反应器	47
一、鼓泡塔内流体的流动及有关参数的计算	47
二、鼓泡塔中的传质	52
三、鼓泡塔中的传热	55
四、鼓泡塔反应器的经验算法	56
复习思考题	57

符号表	57
第三章 气固相固定床催化反应器	59
第一节 固定床反应器的特点及结构	59
一、固定床反应器的特点及工业应用	59
二、绝热式固定床反应器	60
三、换热式与自热式固定床反应器	61
第二节 固定床反应器内的流体流动	63
一、固定床反应器的床层特点	63
二、固定床反应器中流体流动的特性	65
三、固定床反应器的床层压力降	66
第三节 固定床反应器中的传质与传热	67
一、固定床反应器中的传质	67
二、固定床反应器内的传热	70
第四节 固定床反应器的计算方法	71
一、经验计算法	71
二、固定床反应器经验计算举例	74
三、数学模型法	78
四、计算机在反应器设计中的应用	82
复习思考题	83
习题	84
符号表	85
第四章 流化床反应器	87
第一节 流化床反应器的特点及结构	87
一、流化床反应器的工业应用及特点	87
二、流化床反应器的类型及结构	88
第二节 流化床反应器内的流体流动	89
一、固体流态化的形成	89
二、流态化的类型及特征	90
三、流化床的压降	92
四、流化速度	92
第三节 流化床的传热	96
一、流化床反应器的传热过程分析	96
二、床层与器壁之间的给热	97
三、内换热器传热面积的计算	101
第四节 流化床反应器的构件	102
一、气体分布板与预分布器	102
二、内部构件	105
三、气固分离装置	107
第五节 流化床主体尺寸的确定	109
一、流化床直径的确定	109

二、流化床层高度的确定.....	110
三、流化床反应器结构计算举例.....	113
第六节 流化床新技术简介.....	117
复习思考题.....	118
习题.....	118
符号表.....	120
第五章 管式裂解炉	121
第一节 燃料的燃烧及管式炉的热平衡.....	122
一、燃料的燃烧计算.....	122
二、管式裂解炉的热平衡.....	125
第二节 管式裂解炉中的传热.....	131
一、管式裂解炉的传热途径分析.....	131
二、辐射传热的基本原理.....	131
三、辐射室的传热计算.....	133
四、热平衡方程式.....	136
五、用图解法确定辐射室热负荷及烟气在辐射室出口的温度.....	138
复习思考题.....	139
习题.....	140
符号表.....	140
参考文献	142

绪 论

一、化学反应器的发展及分类

化学反应器是化工装置的重要设备之一，其设计是否科学、合理，其运行是否安全、可靠，直接关系到整套装置的安全性和经济效益。

研究化学反应器的工程技术学科是化学反应工程学。化学反应工程学是化学工程学的的一个重要分支，其研究对象是以工业规模进行的化学反应过程，目标是实现工业反应过程的最佳化。化学反应工程学是一门年轻的学科，1957 年才确定了学科名称，但发展十分迅速，在化学工业生产的各个领域得到了广泛的应用。

20 世纪 50 年代，在化学工程领域，人们的注意力主要放在产品的分离、净化和提纯上，花费大量的人力、物力和财力研究分离设备，无论是理论上还是实践上都取得了相当大的成就，典型代表是精馏塔。其后重点转到了化学反应过程和化学反应器本身的研究上，从均相反应到非均相反应，从低分子体系到高分子体系，从稳态到非稳态，从线性到非线性，从反应的本征动力学到反应器中流体的流动、混合、传质、传热等物理因素对诸如化学反应的影响，对确定反应器的结构及组合，对建立反应器的数学模型，对反应过程的模拟、优化、控制等，进行了诸多方面的研究和探索。与分离过程比较，反应过程对于产品质量的提高、产量的增加，经济效益的提高关系更为密切，更具有根本性。

化学反应器的形式多种多样，下面从分类的角度对常见的工业反应器进行简单的介绍。

按物料的聚集状态可以把化学反应器分为均相和非均相两种类型。均相反应器又可分为气相反应器和液相均相反应器两种，其特点是没有相界面，反应速度只与温度、浓度（压力）有关；非均相反应器中有气固、气液、液液、液固、气液固五种类型，在非均相反应器中存在相界面，总反应速度不但与化学反应本身的速度有关，而且与物质的传递速度有关，因而受相界面积的大小和传质系数大小的影响。

按反应器的形状和结构可以把反应器分为釜式（槽式）、管式、塔式、固定床、流化床、移动床等各种反应器。釜式反应器应用十分广泛，除气相反应外还适用于其他各类反应。常见的是用于液相的均相或非均相反应；管式反应器大多用于气相和液相均相反应过程，以及气固、气液非均相反应过程；固定床、流化床、移动床大多用于气固相反应过程。

按反应器与外界有无热量交换，可以把反应器分为绝热式反应器和外部换热式反应器。绝热式反应器在反应进行过程中，不向反应区加入或从反应区取出热量，当反应吸热或放热强度较大时，常把绝热式反应器作成多段，在段间进行加热或冷却，此类反应器中温度与转化率之间呈直线关系；外部换热式有直接换热式（混合式、蓄热式）和间接换热式两种，此类反应器应用甚广。此外尚有自热式反应器，利用反应本身的热量来预热原料，以达到反应所需的温度，此类反应器开工时需要外部热源。

按反应器内温度是否相等、恒定，可以把反应器分为恒温式（或等温式）反应器和非恒温式反应器。恒温式反应器是反应器内各点温度相等而且不随时间变化的反应器，此类反应器多用于实验室中，工业上多用非恒温式反应器。

按操作方式可以把反应器分为间歇式、半间歇式和连续式。间歇式又叫批量式，一般都

是在釜式反应器中进行。其操作特点是将反应物料一次加入到反应器中,按一定条件进行反应,在反应期间不加入或取出物料。当反应物达到所要求的转化率时停止反应,将物料全部放出,进行后续处理,清洗反应器进行下一批生产。此类反应器适用于小批量、多品种以及反应速度慢不宜于采用连续操作的场合,在制药、染料和聚合物生产中应用广泛。间歇式反应器操作简单,但体力劳动量大,设备利用率低,不易自动控制。连续式反应器,物料连续地进入反应器,产物连续排出,当达到稳定操作时(稳态时),反应器内各点的温度、压力及浓度均不随时间而变化。此类反应器设备利用率高、处理量大,产品质量均匀,需要较少的体力劳动,便于实现自动化操作,适用于大规模的生产场合。常用于气相、液相和气-固相反应体系。介于上述两者之间的为半间歇式(或称半连续式)反应器,其特点是先在反应器中加入一种或几种反应物(但不是全部反应物),其他反应物在反应过程中连续加入,反应结束后物料一次全部排出。此类反应器适用于反应激烈的场合,或者要求一种反应物浓度高、另一种反应物浓度低的场合。例如,反应 $A+B \rightarrow P$ 和 $B+P \rightarrow F$ 两个反应同时在反应器中进行,为了多产 P 而少产 F ,则 B 的浓度低较有利,在此种情况下先在反应器中加入 A ,而后,边反应边加入 B 较为合适。另外当用气体来处理液体时(如氯化反应和氢化反应)也常采用此类半间歇式反应器。第二种半间歇式反应器,各种反应物一次加入,但产物连续采出(例如连续蒸出),此种反应器适用于需要抑制逆反应的场合,可以使转化率不受平衡的限制,并降低逆反应的速度,提高反应的净速度。此种反应器还可适用于控制连串副反应的场合。采用将反应与分离结合在一起的膜式反应器,在连续操作的情况下,也可以达到抑制逆反应提高转化率的目的。第三种半间歇操作的反应器,先将一种反应物全部加入,然后连续加入另一种反应物,在反应过程中将产物连续采出。

上述反应器的分类方法,它们不是相互排斥的,而是互相补充的。例如乙烯在银催化下制环氧乙烷,常用的一种反应器为非均相的、连续式的、管式反应器,因为反应热效应大,与外界换热,所以又是换热式的;反应器中各点温差较大,所以又是非恒温的;催化剂颗粒固定不动,因而又是固定床反应器。

二、化学反应器在化工生产中的重要性

工业反应器形体大、结构复杂,设计制造要求高,自动化程度高,价格昂贵,其运转的好坏直接关系到产品的产量、质量及原料的利用程度,甚至影响到后面的分离过程,最终影响到经济效益。

化工生产安全第一。化工生产的特点是原料、产品和半成品多为易燃、易爆、有毒、有放射性和腐蚀性的化学危险物质,化工生产工艺过程复杂多变,且高温、高压、高速、深冷等不安全因素多,由于化学反应器是对物料进行化学加工的设备,其物料的危险性、条件的严苛性、过程的复杂多变性,在各类化工设备中是最突出的,因而对安全性的要求也是最高的。

优质、高产、低耗是化工企业追求的目标,是提高企业竞争能力,获取经济效益的核心问题,而这实质上就是个最佳化的问题。化学反应器的最佳化必须服从整套装置最佳化的要求,但化学反应器的最佳化对全局又有决定性的影响,以烃类裂解生产乙烯、丙烯的装置为例,当市场上对丙烯的需求量增加,丙烯价格上扬时,同样的原料,同样一套装置能多产出丙烯便是效益所在。改变裂解炉的操作条件,例如降低裂解温度,提高进料负荷,增加生成丙烯的比率和产量,便是问题的关键。再比如,为了降低成本扩大原料来源,同一套裂解装置要能够适应不同的裂解原料,以经济效益最大为目标,用何种原料、何种投料方案,在什么样的操作条件下收率最大,或产品分布最合理,效益最好?这就是裂解炉——化学反应器

的最佳化问题，它对全局有决定性的影响，其他环节，如分离装置，就要以它为中心作相应的调整。

“优质”与分离提纯关系更为密切，但一些复杂的分离问题可以通过反应的途径来解决，通过正确地选择反应器和催化剂，改变反应途径或改变产品分布来解决。同一个简单反应，在同样的进料和反应条件下，在体积相同的不同类型的连续操作反应器中进行时，所能达到的转化率不同。转化率低意味着原料利用率低、浪费大或回收费用高；同一个复杂反应体系，同样条件下在不同的反应器中进行时，转化率不同、选择性不同。转化率低、选择性低意味着收率低、消耗大。因此，对不同的反应系统选择不同类型的反应器，设计出结构合理、性能优越的反应器非常重要，对现有反应器进行操作、控制的优化至关重要。

三、化学反应器课程的性质、内容和任务

“化学反应器”是化学工艺专业的主干课，是学生在具备了必要的数学、物理化学、化工原理、化工机械基础等基础知识之后必修的专业技术课。属于工程技术学科，强调工程观点和工程方法，注重理论与实际的结合。所谓工程观点和工程方法，就是从工程实际的角度思考问题和处理问题的方法。其特点是着眼于应用，方法简便、可靠，不过分追求理论体系的严谨。如在解决空间问题时设法简化为平面问题，在难以用理论方法得出结果的情况下，采用经验公式、实验图线和图表等表达方式。内容侧重讨论化学工业中常用反应设备的结构、原理、特点，设计计算方法及选型。本书第一章以均相反应动力学为基础，讨论了三种理想均相反应器和层流管式反应器的特点及计算方法；第二、三、四章讨论非均相反应器，介绍气液反应器、气固固定床催化反应器、流化床反应器的构造、特点、计算方法及适用场合；第五章介绍了裂解制乙烯、丙烯的专用设备，即管式裂解炉的结构、热平衡及传热计算。

化学工程师应当具有化学动力学和反应器设计方面的知识和能力，因此向化学工艺专业的学生介绍微观动力学和宏观动力学知识，让学生了解反应过程解析、反应装置选择、反应技术开发和反应器分析计算的基本方法和步骤十分必要，这就是本门课程的任务。

工业反应器中，化学反应过程往往是与流体的流动、混合、传质、传热同时进行的，流体的流动、混合、传质、传热是物理过程。这样，物理因素在本质上并不改变反应过程的真正动力学规律，但它影响反应场所的浓度和（或）温度，从而影响反应的结果（转化率、选择性）。因此，也是反应工程学研究的内容，这些物理因素称为宏观动力学因素，伴随有上述物理过程的化学反应过程称作宏观反应过程。研究宏观反应过程动力学规律的就是宏观动力学。微观动力学又称本征动力学，是研究纯粹化学反应的动力学规律的，研究反应的机理以及反应速度与浓度（压力）和温度的关系，为经典化学动力学。

四、化学反应器课程与相关课程的联系及学习方法

化学反应工程学是在化学动力学的基础上发展起来的，与数学、化学热力学、化学工艺学关系密切。化学动力学、化学热力学都是物理化学课程的重要内容，在学习化学反应器课程的过程中，所涉及到的物理化学的概念、原理在学习中进一步加深理解。流体的流动、传质、传热都是化工原理课程的基本内容，有关这方面的计算也是反应器计算的重要内容。在化学反应器课中较多地用到了微积分方面的知识，均相化学反应的速度是单位反应体积中反应物的摩尔数随时间的变化率，是摩尔数对时间的微分。另外反应速度常数随温度的变化率也是个很重要的概念；反应器的数学模型多为微分方程组，其求解多用积分的方法，对于简单反应和简单的复杂反应体系，可以求得解析解，教材中重点介绍了数值算法，无论被积函数多么复杂均可求得数值解，特别适用于非等温反应器数学模型的求解。化学工艺学中对

重要化学反应设备的结构、原理也都做了较详细地介绍，应当结合起来学。化学反应器课程多讲共性的东西和一般原理；而工艺学多讲专用的反应设备。因此，结合起来学习才能学得具体、深入、全面。才能知道化学反应器在化工生产中有哪些实际应用，能运用反应器课程学到的原理、规律、原则去分析改进实际工业反应器。在实习过程中也应有意识地重点了解现场化学反应器的构造，各部分的作用、原理，使用效果，做过哪些改进，效果如何？并能提出改进意见。

在学习化学反应器课程时要注意掌握两条线索：一为浓度，二为温度。这是影响化学反应速度的两个因素。浓度对反应速度影响的大小体现在级数上，级数越高的反应受浓度的影响越显著。流体在反应器中的流型不同，物料的返混程度就不同。返混的存在、内扩散阻力和外扩散阻力的存在都会影响反应区域反应物的浓度，从而影响反应速度，影响转化率和选择性。温度对反应速度影响的大小，体现在活化能上，活化能越大的反应受温度的影响越大。通过改变操作温度可以改变反应的选择性，传热阻力的存在影响反应区域的温度，从而影响反应速度，影响转化率和复杂反应的选择性。

在学习化学反应器课程时要注意举一反三，例如在均相反应器一章中讲到了釜式反应器放大时应当注意的问题。放大是一种设计方法，任何反应器在放大时都存在类似的问题。工业放大时往往在做到几何尺寸相似的同时，宏观动力学因素不相似。这时应当抓住主要矛盾，保证放大前后主要性能保持不变。

化学反应器方面的参考书很多，可适当学习和参考。以本书内容为线索，针对难点和重点问题，有目的地阅读参考书。对同一个问题，不同的作者叙述的角度和方法都不一样，多看参考书可以开扩眼界、启发思路，有利于对问题的理解和解决。在阅读参考书时应注意对有实用价值的规律、原则、方法的学习，注意对基本概念和原理的深入理解和掌握，避免在艰深理论的演绎和繁杂数学公式的推导上花费太多的时间和精力。在阅读参考书籍和期刊时应注意对新技术、新知识、新型反应器的学习和研究，不断丰富自己的头脑，提高自己的水平，跟上时代的步伐。

第一章 均相反应器

第一节 均相反应器的特点、结构及其工业应用

均相反应是指在气相或均一液相中进行的反应，用以进行均相反应的设备称作均相反应器。

均相反应系统中不存在相界面，不必考虑传质对反应过程的影响，因而反应器的结构比较简单，反应结果只决定于化学反应本身的动力学规律。

均相反应器主要有釜式反应器和管式反应器两种，釜式反应器用于液相反应，管式反应器用于气相或液相反应。

釜式反应器也称反应釜或槽形反应器，其结构见图 1-1。主要由反应器壳体、搅拌器、夹套等部分组成。壳体部分包括筒体、底和顶盖（亦称封头）。在封头上一般开有手孔或人孔、视镜孔及各种工艺接管口等。筒体为圆筒形，底和盖有平面形、碟形、椭圆形和球形多种，釜底也有锥形的。封头与筒体用螺栓通过法兰盘连接在一起，拆卸较方便，大检修或彻底清洗时可以打开。筒体外部装有夹套，用来加热或冷却物料。夹套中换热介质为水时，由下面管口进入，上面管口流出；换热介质为饱和水蒸气时，由上口进入，下口流出，以便排除冷凝水。器内还可以根据需要设置盘管以增大传热面积。

搅拌器的型式有桨式、框式、锚式、旋桨式和涡轮式，如图 1-2 所示，其作用是使器内物料充分混合，强化传质和传热。搅拌器的型式、尺寸、安放位置及层数要根据物料的性质和工艺要求选择适当。搅拌充分的釜式反应器，器内物料的浓度要处处相等，温度也处处相等。

釜式反应器在有机化工生产和精细化工生产中应用十分广泛。不但用于酯化反应、皂化反应这样的均相反应系统，而且广泛用于除气相反应以外的几乎所有反应系统，如气液、液液、液固、气液固、气固等。曾经作为军用毒剂的光气就是在釜式反应器中，以活性炭为催化剂，由一氧化碳和氯气合成的。釜式反应器易于清洗，一套设备可以生产多个品种。可以间歇操作，也可以连续操作；连续操作时既可以单釜使用又可以多釜串联使用。间歇操作的釜式反应器适用于反应速度慢的场合，如聚合、发酵等过程，实验室中应用也较广泛。用于处理腐蚀性物料时，反应釜内需作防腐处理，如采用衬铅、橡胶、玻璃钢等，最常见的为搪瓷釜和不锈钢釜，搅拌器亦应作防腐处理。

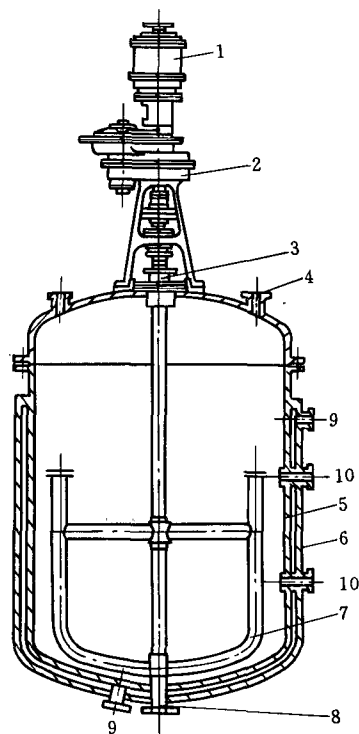


图 1-1 反应釜结构示意图

- 1—电动机；2—变速器；3—密封装置；
4—加料管口；5—壳体；6—夹套；
7—搅拌器；8—出料管口；9—夹套
进出口；10—液面计接口

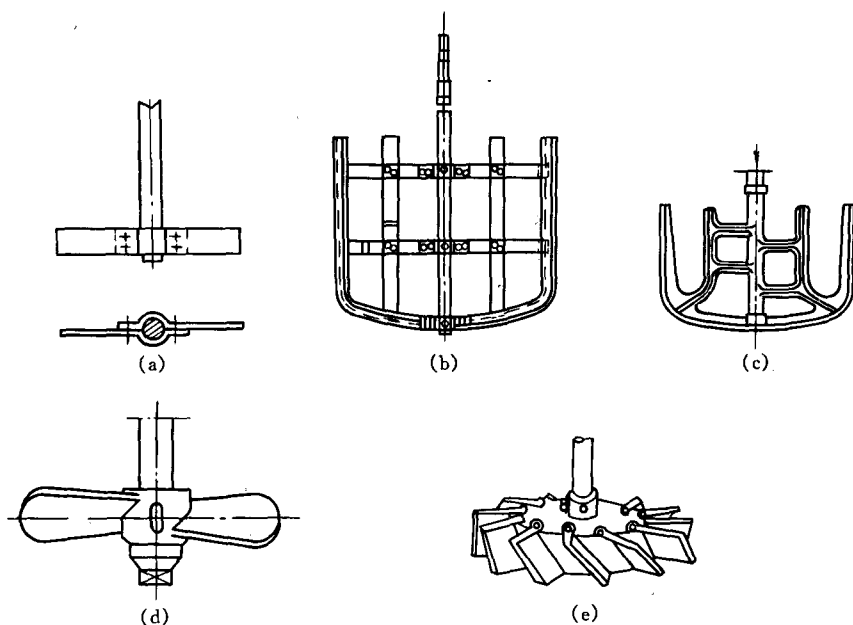


图 1-2 几种搅拌器的结构型式

(a) 桨式搅拌器；(b) 框式搅拌器；(c) 锚式搅拌器；(d) 旋桨式搅拌器；(e) 涡轮式搅拌器

图 1-3 所示为磺化反应器，适用于低粘度、低温液体烃类的均相和非均相磺化反应。筒体为铸铁材料，出料口在上部，采用插底管，由压缩空气或氮气将釜内物料压出。上出料形式可以加钢制夹套，不至造成加工焊接困难。混合装置为转速较快的推进式（螺旋桨式）搅拌器，由于它的上下翻动作用使釜内物料循环速率大，混合均匀，传热速率也比较高，不会产生局部过热，减少副产物的生成。

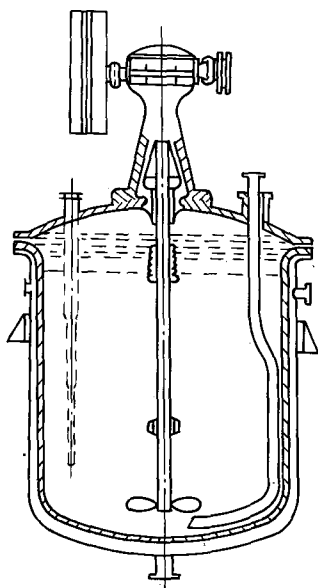


图 1-3 低粘度液相磺化器

图 1-4 所示的反应釜，适用于粘稠物料的磺化，如蔡用浓硫酸磺化，开始为非均相，随着反应的进行变为均匀稠糊状物料，难以高速搅拌，可采用转速较低的锚式或框式搅拌器（30~60r/min），搅拌器的边缘与釜壁距离很小，不使粘稠物料在壁上大量粘积而使传热效果恶化。此类搅拌器结构特殊，与物料接触面积大，尽管转速较低，仍可使物料有较好的宏观混合效果，可以有效地防止局部过热，能够满足传质和传热要求。若反应在较高温度下进行，可在夹套内通入低压水蒸气预热，然后以反应放热维持反应温度。若需要更高的反应温度，夹套中可以通过导热油循环加热或在夹套中设置电热棒直接加热导热油。

图 1-5 为苯的气相磺化反应釜，半间歇式操作，先将磺化剂 92.5% 的硫酸加入反应釜中，然后将加热至 428K 以上的气相苯通入反应釜，至反应终点放料。苯是过量的，与反应生成的水形成共沸物，把水带出，从而保持较高的反应速度。苯的鼓泡作用可促使物料混合，用两根铸铁文丘里加苯管代替机械搅拌装置。由

于水的存在，磺化温度又高，腐蚀严重，釜体、盖、加苯管、出料管及温度计管都采用铸铁制成，釜体每年腐蚀深度达 10mm，釜体厚度可达 70mm。加热夹套用钢制成，用低压水蒸气（0.8~1.0MPa）加热，或油浴加热。磺化釜顶部为捕集器，材质为铸铁，其作用是防止苯的进气量过大而造成硫酸和苯磺酸上冲，起缓冲作用使气液分离，未反应苯和水蒸气由出口管排出，经冷凝冷却回收苯，循环使用，上冲的液体物料回入釜内。

图 1-6 为用于氯苯液相混酸硝化的反应釜，硝化废酸中含 71% 以上的硫酸，操作温度 333K，因此釜体釜盖均用 HT21-40 铸铁材料制造，具有良好化学稳定性。夹套为普通碳钢制造，g 为冷却水进口， f_{1-2} 为冷却水出口，两个出口可避免冷却水在夹套中短路，改善传热效果。釜内构件用不锈钢材料制造。搅拌器采用双层推进式，转速 200 r/min，保证有机相和酸相能够充分混合。釜内设置两组冷却蛇管，内组蛇管间距很小，既能起冷却作用又起导流筒作用，促使物料循环混合，改善蛇管和夹套的传热效果。釜的侧面有一出料管沿釜内壁伸至釜底，以便间歇操作及停工检查时将釜内物料出空。硝化釜盖上除设置测温口、备用口外，还设有排气口，以防硝酸分解的氮氧化物气体泄漏，通常在排气口安装放空管将气体引出进行吸收处理。用不

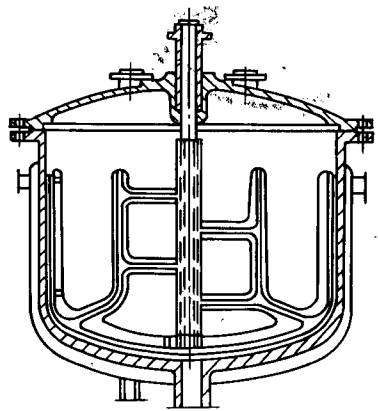


图 1-4 适于粘稠物料磺化器

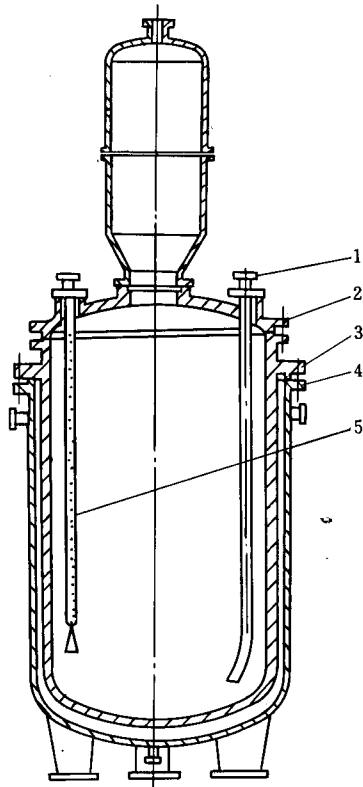


图 1-5 苯气相磺化反应釜

1—压料管；2—盖子；3—内芯；4—夹套；5—加苯管

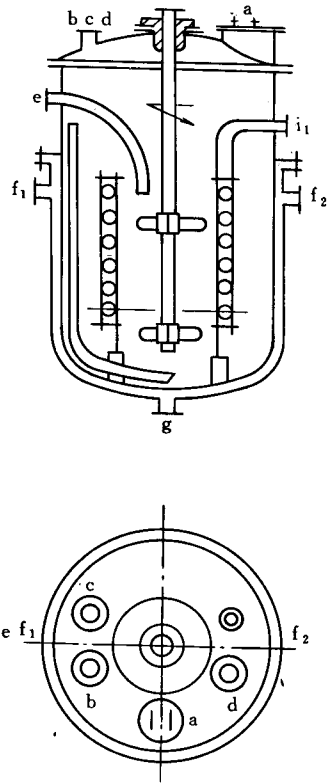


图 1-6 铸铁硝化釜

锈钢制造的确化釜在构造上与铸铁釜基本相同，经久耐用、加工制造方便，设有下出料口操作方便。

常用的进行卤化反应的反应器为搪瓷釜，在碳钢釜的内表面涂上二氧化硅玻璃釉，经 1173K 左右的高温焙烧，形成玻璃搪层，能耐大多数无机酸、有机酸、有机溶剂等介质的腐蚀，尤其在盐酸、硝酸、王水等介质中具有良好的耐腐蚀性能。搪瓷釜不适于高温碱、氢氟酸、浓度大于 30% 的高温磷酸等存在的物料介质。

我国标准搪瓷釜有 K 型和 F 型两种。K 型釜盖与釜体分开，可装置尺寸大的锚式、框式和桨式搅拌器，容积有 50~10000L 的不同规格，适用范围广。F 型釜盖不分，盖上有入孔，配有较小尺寸的锚式或桨式搅拌器，适用于粘度低易混合的液液相及气液相反应系统。F 型的密封面比 K 型小得多，对于真空和加压下操作更为适宜。搪瓷釜的夹套用 A₃ 型等普通钢材制造，若使用低于 273K 的冷却剂时须改用合适的夹套材料。

在使用搪瓷釜时，应严防金属等硬物掉进釜内，以免碰伤搪瓷表面；避免冷罐加热物；夹套的升温、升压应缓慢进行，一般先通入 0.1MPa 水蒸气，保持 15min 后再缓缓提压升温，升压速度以 0.1MPa/10min 为宜。无论加热还是冷却都应在允许温度范围内进行。通常使用温度 273~453K。出料时如出料阀出料管堵塞，一律用非金属工具轻轻通开，不得硬砸硬敲，出料后欲使罐体本身冷却，必须等到罐内温度降到允许温度范围内，严防骤冷骤热。在使用中严防夹套内进入酸液，停止使用后必须清除罐内、夹套内的积水，避免冬天气温低结冰胀裂搪瓷表面。

管式反应器用于连续反应过程，有单管和多管之分，多管中又有多管平行联接和多管串联联接两种形式。管式反应器中结构比较简单的是高度大体等于直径的圆筒，这种反应器特别适用于绝热操作的催化反应过程。多管式反应器的优点是传热比表面积大，利于传热，其中的多管串联式，物料的流速较大，传热系数较大；多管平行联结的管式反应器，管内物料的流速较低，传热系数较小，但压力损失小。几种典型的管式反应器见图 1-7。

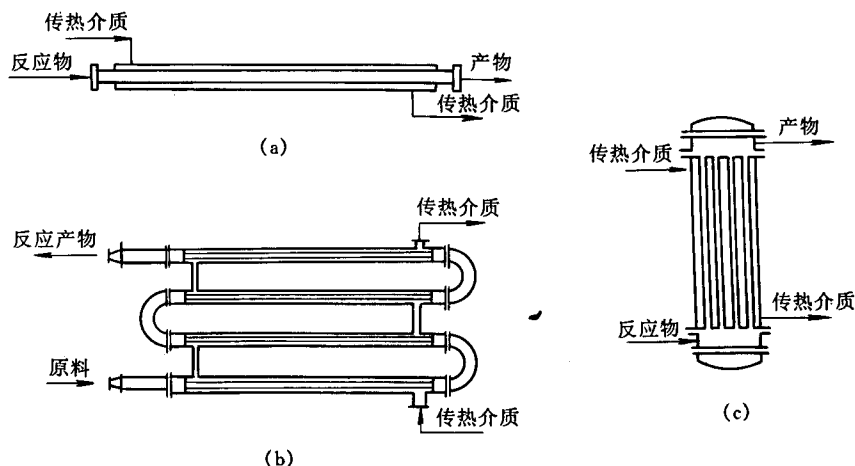


图 1-7 连续操作的管式反应器

(a) 直管反应器；(b) 盘管反应器；(c) 多管反应器

管式反应器中物料的返混程度较小，这在许多场合下都是有利的，加之其他方面的一些优点，使得管式反应器获得了广泛的应用。均相管式反应器的应用实例有石油烃裂解制乙烯、丙烯的过程，硫酸作催化剂环氧乙烷水合生产乙二醇的过程。管式反应器还广泛用于气固和

液固非均相催化反应过程,例如以氯化氢、乙炔为原料,以氯化汞为催化剂(活性炭为载体)的氯乙烯合成过程,以乙烯为原料,银为催化剂,合成环氧乙烷的过程等。

第二节 反应器计算的基本方程式

对化学反应器进行工艺计算的主要任务是确定反应器的有效反应体积,即在一定的条件下完成给定的生产任务,需要多大尺寸的反应器。确定有效反应体积有两种方法,一为经验法,一为数学模型法。所谓数学模型就是用以描述化学反应器内各参数之间关系的数学表达式,常常是一组方程式,例如,等温条件下反应器的数学模型便是由动力学方程和物料衡算方程组成的;非等温条件下的数学模型由动力学方程、物料衡算方程和热量衡算方程组成,这三种方程是反应器计算的基本方程式。

一、动力学方程

化学动力学方程又叫反应速度式,是表示化学反应的速度与影响因素间函数关系的方程式。动力学方程一般通过实验建立,对于基元反应可根据质量作用定律直接由化学计量方程式写出。例如,对于基元反应 $A + 2B \rightarrow P$,可写出其动力学方程为 $(-r_A) = kC_A C_B^2$,由这个动力学方程式可以看出,这个反应对于反应物 A 为 1 级,即这个反应的速度与 A 物质浓度的一次方成正比例,这个反应对于反应物 B 为 2 级,反应的总级数为 3 级。反应级数反映了反应速度对浓度变化的敏感程度,级数越高的反应其反应速度随浓度的变化越显著,这是分析返混、外扩散阻力、内扩散阻力的存在会降低反应物浓度,影响复杂反应选择性的基础。

1. 反应速度

化学反应的速度可由任何一种反应物的减少速率,或任何一种产物的增加速率来表示。对于均相反应系统,以单位反应体积为基准,即以单位时间、单位反应体积中某种反应物的减少量,或某种产物的增加量来定义反应速度。反应速度规定为正。

对于均相反应 $aA + bB \rightarrow sS$ (1-1)
反应速度可表示为

$$r_s = \frac{1}{V} \frac{dn_s}{d\theta} \quad (1-2)$$

式中 r_s ——产物 S 的生成速度, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$;

V ——反应混合物的体积, m^3 ;

n_s ——产物 S 的物质的量, mol ;

θ ——反应时间, s 。

式(1-2)为反应速度的定义式,即:单位时间、单位反应体积中生成 S 的物质的量。这是以产物 S 的生成速度表示的反应速度,不是动力学方程。还可以用反应物的消失速度表示这个反应的速度

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{d\theta} \quad (1-3)$$

式(1-3)为单位时间、单位反应体积中反应消耗的 A 的物质的量。由于 $dn_A/d\theta$ 小于零,即反应物 A 的量随着反应时间的增加而减少,为保证反应速度为正,在方程式的右边加“-”号。 $(-r_A)$ 为一个整体符号,这样写是表示以反应物 A 的消失速度表示的反应速度。同样还可以以反应物 B 的消失速度表示反应速度

$$(-r_B) = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{d\theta} \quad (1-4)$$