



高等院校“十一五”规划教材

反应与分离工程基础

蒋培华 编 著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高等院校“十一五”规划教材

反应与分离工程基础

蒋培华 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

全书共分六章,前三章在阐明反应器基本理论的基础上,以釜式反应器为重点,阐述了各种型式反应器的合理选型与工艺计算;后三章主要介绍了化工生产中常用的平衡分离过程的基本原理和设计计算方法。全书注重基本理论及其在工程实际中的应用,内容由浅入深,便于自学。

本书可作为高等院校化工、轻工、制药工程等专业的教学用书,也可供有关生产设计部门的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

反应与分离工程基础/蒋培华编著. —北京:中国石化出版社,2007
高等院校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-80229-463-9

I. 反… II. 蒋… III. ①反应器-高等学校-教材②分离-化工过程-高等学校-教材 IV. TQ052.5 TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 182258 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 18.25 印张 448 千字

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷

定价:40.00 元

前 言

虽然间歇操作的反应釜至今仍是精细化学品加工业中普遍采用的反应器型式，但随着科学技术的进步，管式、塔式、固定床等连续或半连续操作的反应器也已得到越来越多的应用。特别是一些大宗药品，为了提高资源利用率，节约能源、降低成本，生产规模趋向大型化。至今仍广为采用的纯经验计算方法，已不能满足精细化工发展的需要。因此，本书第一章介绍反应器基本理论，使学生具有对工业反应过程进行工程学分析的初步概念，为反应器的合理选型提供理论基础。

由于精细化工产品的品种多、更新快，且特别是产品的结构式通常比较复杂，其合成过程的动力学研究往往是不充分的，理论计算所需要的数学模型与基础数据一般难以获得。因此，本书第二、三两章中，以反应器的理论为指导，吸取化学反应工程学的基本理论，结合反应器的经验计算方法，以反应器的结构型式为线索，摆脱繁复的数学推导，着重于基本规律的阐明，结合传统的经验计算方法，讨论了釜式和其他几种型式反应器的工艺计算，以期能适应现阶段合理选型和半经验设计反应器的需要。

精细化工领域宽广，产品品种繁多，涉及的化学反应很多，工艺流程较为复杂，虽然大多数产品产量不大，但其质量和纯度往往要求极高。在精细化工生产中，特别是工艺过程为多步骤的反应过程，原料中杂质的存在不仅使产品的质量和收率降低，而且使得反应物的分离变得更为困难。因此原料及反应产物的分离过程就成为一个十分重要的工程问题。

分离过程可以分为机械分离过程和传质分离过程两大类。机械分离过程是指被分离的混合物原来就是一个两相混合物，分离过程只是简单地将该两相加以分离，而两相之间并不发生物质传递过程。例如过滤、沉降、气液分离等均属于这一类。在传质分离过程中，除了机械地将不同的相加以分离之外，相与相之间还发生了物质的传递过程。传质过程在均相和非均相中均可进行，均相传质分离过程是依靠传递速率的不同实现的，故又称为速控分离过程，如电渗析、反渗透等。非均相传质分离过程的实现，通常是利用两相的平衡组成互不相等的原理，因此又可以称为平衡分离过程，如精馏、吸收、萃取等。

本书后三章所讨论的内容主要是传质分离过程中的平衡分离过程。它是利用两相的平衡组成互不相等的原理来实现的，所以平衡分离过程是在非均相中进行物质的传递。它是借助于加入能量分离剂或物质分离剂使操作过程产生第二相的。例如精馏过程是依靠加入热量(能量分离剂)，吸收、萃取过程是靠加入吸收剂或溶剂(物质分离剂)，而萃取精馏和恒沸精馏则是既加入能量又加入物质的混合分离剂的结果。在第四章中着重讨论了一些精细化工产品中常用的特殊精馏的理论和设计方法。第五章为吸附和离子交换，讨论了这两种分离方法的原理和设计计算。第六章为膜分离过程，主要阐述了膜分离的基本理论和在生产中的应用。

随着工业技术的进步，发现的分离方法也越来越多，有的已有很长的应用历史，有的正在进入工业应用的行列。可以预见，将会有更多的分离方法被提出和应用于工业生产，现有的分离方法，也将继续力求在效率、能力和经济方面得到进一步改善。

在编写与统稿过程中，江苏工业学院全易教授给予了具体的指导，朱国彪、朱宝贵、杨帆、马旻娴、孙焱等给予了协助，在此一并表示感谢。

编者

目 录

绪 论

第一章 反应器基本理论	(5)
-------------	-------

第一节 理想反应器	(5)
-----------	-------

一、基本的反应器型式	(5)
------------	-------

二、连续操作反应器的流动特性——返混	(6)
--------------------	-------

三、理想反应器	(7)
---------	-------

第二节 等温等容过程的反应器容积	(8)
------------------	-------

一、反应速度及其表示式	(8)
-------------	-------

二、间歇釜式反应器	(9)
-----------	-------

三、连续管式反应器(PFR)	(11)
----------------	--------

四、连续釜式反应器(CSTR)	(13)
-----------------	--------

五、多釜串联反应器	(15)
-----------	--------

第三节 反应器型式及操作方式的选择	(17)
-------------------	--------

一、简单反应	(17)
--------	--------

二、复杂反应	(19)
--------	--------

三、全混釜与管式反应器的配合使用	(22)
------------------	--------

习 题	(23)
-----	--------

第二章 搅拌釜式反应器	(26)
-------------	--------

第一节 搅拌釜中的流动与混合	(26)
----------------	--------

一、混合效果的度量	(26)
-----------	--------

二、混合的机理	(27)
---------	--------

三、提高混合效果的措施	(27)
-------------	--------

四、搅拌功率与混合效果	(29)
-------------	--------

五、混合时间	(29)
--------	--------

第二节 搅拌器的选型与放大	(30)
---------------	--------

一、搅拌器的型式	(30)
----------	--------

二、搅拌器的选型	(33)
----------	--------

三、搅拌器的放大	(34)
----------	--------

第三节 搅拌功率	(36)
----------	--------

一、均相液体的搅拌功率	(36)
-------------	--------

二、非均相液体的搅拌功率	(39)
--------------	--------

三、非牛顿液体的搅拌功率	(41)
--------------	--------

第四节 搅拌釜的传热	(43)
------------	--------

一、温度对化学反应的影响	(43)
--------------	--------

二、搅拌釜的传热装置	(45)
------------	--------

三、搅拌釜的传热计算	(46)
第五节 间歇反应釜的工艺计算	(51)
一、反应釜的物料衡算	(51)
二、反应釜容积与个数的确定	(53)
三、反应釜直径与高度的计算	(54)
四、设备之间的平衡	(54)
第六节 连续反应釜的热稳定性	(56)
一、全混釜的热量平衡	(56)
二、稳定操作点	(57)
第七节 半连续反应釜	(59)
一、反应温度的控制	(59)
二、稳定性与比拟放大	(60)
习 题	(62)
第三章 其他型式反应器	(65)
第一节 管式反应器	(65)
一、管式反应器的特点、型式及其应用	(65)
二、变温等容过程管式反应器的计算	(66)
三、等温变容过程管式反应器的计算	(68)
第二节 气-液相反应及反应器	(71)
一、气-液反应宏观动力学	(71)
二、气-液反应的类型及其动力学方程	(73)
三、气-液相反应器的选型及设计	(79)
第三节 气-固相固定床催化反应器	(85)
一、固定床反应器的型式	(85)
二、固定床中的流体力学	(86)
三、固定床中的温度分布	(88)
四、固定床中的传质	(89)
五、固定床反应器的设计	(93)
第四节 流化床反应器	(105)
一、流态化现象及操作状态的分析	(106)
二、流化床反应器的结构及其类型	(108)
三、流化床反应器的工艺设计	(110)
第五节 气-液-固反应器概述	(113)
一、气-液-固反应类型	(113)
二、气-液-固反应器的型式	(114)
三、气-液-固三相反应过程	(115)
习 题	(116)
第四章 精馏	(118)
第一节 萃取精馏	(118)
一、萃取精馏的基本原理	(118)

二、萃取精馏溶剂的选择	(123)
三、萃取精馏的工艺流程	(123)
四、塔内的流量分布与溶剂浓度分布	(124)
五、萃取精馏过程的计算	(126)
第二节 共沸精馏	(138)
一、共沸精馏的基本原理	(138)
二、形成共沸物的条件及共沸物的特性	(138)
三、共沸剂的选择	(141)
四、共沸精馏的流程	(142)
五、共沸精馏过程的计算	(143)
第三节 精密精馏	(153)
一、难分离物系及其相对挥发度	(153)
二、精密精馏过程计算	(154)
三、达到稳态操作所需要的时间	(159)
四、用于精密精馏的高效填料	(160)
第四节 盐溶精馏	(161)
一、盐溶精馏的工艺和应用	(161)
二、加盐萃取精馏的设计计算	(166)
三、叔丁醇中试装置设计	(167)
第五节 反应精馏	(169)
一、反应精馏的特点及应用	(169)
二、反应精馏工艺的物理化学基础及工艺流程	(171)
三、反应精馏的工艺条件	(173)
第六节 分子蒸馏	(175)
一、分子蒸馏的原理	(175)
二、分子蒸馏装置及设计原则	(178)
第七节 水蒸气蒸馏	(183)
一、水蒸气蒸馏的原理	(183)
二、水蒸气蒸馏的计算	(183)
习 题	(186)
第五章 吸附及离子交换	(189)
第一节 吸附分离	(189)
一、吸附现象和吸附剂	(189)
二、吸附分离理论	(192)
三、设计原理	(201)
四、过程设备和计算	(204)
第二节 离子交换	(214)
一、离子交换的基本原理和离子交换树脂	(214)
二、离子交换剂及其应用	(219)
三、离子交换平衡	(224)

四、离子交换动力学	(228)
五、离子交换的过程和装置	(232)
习 题	(238)
第六章 膜分离过程	(239)
第一节 膜分离过程综述	(239)
一、膜的分离作用	(239)
二、膜的分类	(239)
三、膜分离的主要应用	(239)
四、几种主要的膜分离过程	(240)
第二节 膜分离过程的机理和传递模型	(243)
一、孔模型	(243)
二、微孔扩散模型	(244)
三、优先吸附-毛细管流动模型	(244)
四、溶解-扩散模型	(246)
五、不完全的溶解-扩散模型	(248)
第三节 反渗透	(249)
一、基本理论和传递方程	(249)
二、反渗透膜组件	(252)
三、反渗透的应用	(255)
第四节 电渗析	(257)
一、电渗析的基本原理	(257)
二、离子交换膜	(260)
三、浓差极化及其控制	(264)
四、电渗析器	(267)
五、电渗析的应用	(271)
第五节 超滤	(274)
一、基本理论	(274)
二、超滤、微孔过滤和反渗透的比较	(275)
三、超滤膜的性质和制备	(275)
四、影响超滤效果的因素	(278)
五、超滤设备和流程	(280)
六、超滤的应用	(281)
习 题	(283)
参考文献	(284)

绪 论

一、反应工程研究的对象与任务

化学工业的生产过程是由一系列化学反应过程与物理处理过程有机地组合而成的。以生产非那西丁为例，用对硝基氯苯为原料，要经过烃氧化、还原、乙酰化三步反应才能制得非那西丁，而每一步反应后都跟着过滤、蒸发、蒸馏等物理处理过程(有时候原料还要经过预处理，也属于物理处理过程)。这里，物理处理过程(也称单元操作)是为化学反应服务的，目的是使反应生成的中间体或产品得以分离出来。而化学反应过程则是生产过程的中心环节，反应进行得好坏对产品的收率和质量有着决定性的影响。

物理处理过程(或单元操作)所涉及的不外乎流体流动、传热与传质三方面的问题，它是化工原理研究的对象。而工业反应器中进行的化学反应过程则要复杂得多，在进行反应的同时，兼有动量、热量和质量的传递发生。例如，为了进行反应，必须搅拌，使物料混合均匀；为了控制反应的温度，必须加热或冷却；在非均相反应中，反应组分还必须从一个相扩散到另一相中才能进行反应。这里，传递过程与化学反应同时进行。

工程试验为工业规模进行的化学反应提供了最基础的数据，如反应温度、压力、配料比、反应时间等。然而，当实验室的反应放大到工业规模时，传递过程的影响变得突出了。例如，在实验室的烧瓶里进行反应，反应物料的温度、浓度很容易达到均匀一致，反应温度易于控制，全部物料的反应时间也都是相同的。而在工业规模的反应器中，要做到反应物料的温度、浓度均匀一致就不那么容易，除了与反应器的型式、搅拌器的搅拌效果有关外，还有热量的传递问题。由于放热量(或吸热量)与反应器的容积(即长度的3次方)成正比，而传热量与反应器的表面积(即长度的平方)成正比，当反应器的直径放大10倍后，放热量增大1000倍，而传热量只能增大100倍，于是传热就成为主要矛盾。如果采用连续操作，则有些物料粒子可能因短路，一进入反应器就立即从出口流出；有些则可能因反应器中存在死角而停留很长时间，总也出不去。停留时间短的粒子还来不及反应就离开了反应器，停留时间长的粒子则可能进一步反应生成副产物。因此当实验室的反应放大到工业规模时，尽管是同一反应，反应条件也完全相同，其结果可能差别很大。例如一级反应，在实验室的烧瓶内可以达到86.5%的转化率，而在完全相同的温度、压力、反应时间的条件下，在连续操作的搅拌釜中只能达到67%的转化率，当使用两个串联搅拌釜时可以达到75%；如果采用管式反应器，则根据反应管的长径比与反应物料的流速不同，其转化率在67%到86.5%之间。

可见，工业生产中进行的化学反应过程，不仅与反应本身的特性(相态、反应级数、热效应等)有关，而且与反应设备的特性(反应器型式、结构、操作方式等)有关。所谓反应设备的特性，实质上就是反映了传递过程的特性，不同的反应器型式(如搅拌釜、鼓泡塔、管式反应器等)，不同的操作方式(如间歇操作、连续操作、半连续操作等)，物料的流动状况不同，传热与传质的情况也不同。工业反应过程就是指具有一定反应特性的物料在具有一定传递特性的设备中进行化学变化的过程。这里，化学反应是主体，而设备则是实现这种变化的环境。设备的结构、型式、尺寸以及操作方式等在物料的流动、混合、传热和传质等方面

为化学反应提供了一定的条件。反应在不同的条件下进行,将有不同的表现,其结果也不相同。

综上所述,工业反应器中的影响因素是错综复杂的,为了使实验室的反应有效地放大到工业规模,必须将反应与设备两方面结合起来,对化学过程进行工程上的分析。本书前三章的任务就是以化工生产为背景,将化学反应与传递过程相结合,研究工业反应器的选型、设计与放大,以期所选用的反应器能在生产中获得良好的技术经济效果。

二、反应器的放大方法

为了研究化学过程,在1930年建立了单元操作,其目的是将化学反应进行分类,探求各类反应的机理及其与设备之间的相互关系。但由于人们对工业反应过程的复杂性还认识不足,一开始就把反应机理作为重点,而把反应设备只放在从属的位置,忽视了传热和扩散等现象对化学反应的影响,因而,一直未能建立其工程学的体系。所以长期以来,反应器的设计主要是依靠经验。以后,Damkohler和Hougen等首先提出了应用动力学和反应器设计的概念,认为工程学的目的应是合理设计反应器,确定最佳操作方案。他们将化学反应速度方程式与传递过程诸因素结合起来,定量地描述了传递现象对化学反应的影响,从而开辟了数学模拟法研究反应过程的正确途径。特别是在第二次世界大战后,由于化学动力学和化工单元操作在理论与实验方面取得了较大的进展,使从理论上系统地解决反应器的设计与放大问题有了实际的可能,因此数学模拟法得到了迅速的发展。根据目前化学加工业的情况,反应器的放大大致有下列几种方法。

(一) 经验放大法

经验放大法的依据是空时得率相等的原则,即假定单位时间内,单位体积反应器所生产的产品量(或处理的原料量)是相同的。因此,根据给定的生产任务,通过物料衡算,求出为完成规定的生产任务所需处理的原料量后,取用空时得率的经验数据,即可求得放大后的反应器所需要的容积。

采用经验法的前提是:新设计的反应器必须能够保持与提供经验数据的装置完全相同的操作条件。实际上,由于生产规模的改变要做到完全相同是困难的。所以这种方法不精确,放大倍数都是比较小的,而且只能应用在反应器的型式、结构以及操作条件等相近似的条件下。如果希望通过改变操作条件以及反应器的结构来改进反应器的设计,或进一步寻求反应器的最优化设计与操作方案,经验法是无能为力的。

虽然经验法有上述缺点,但由于精细化工生产中化学反应复杂,原料与中间体多种多样,化学动力学方面的研究常常又不够充分,在缺乏基础数据的情况下,要从理论上精确地计算反应器也不可能,这时利用经验法却能简便地估算出所需要的反应器容积。所以经验放大法在目前精细化学品工业中的应用仍然广泛。

(二) 相似放大法

生产设备以模型设备的某些参数按比例放大,即按相似准数相等的原则进行放大的方法称为相似放大法。例如,按设备几何尺寸成比例来放大称为几何相似放大;按 Re 数相等的原则进行放大称为流体力学相似放大等。但是在工业反应器中,化学反应与流体流动、传热及传质过程交织在一起,要同时保持几何相似、流体力学相似、传热相似、传质相似和反应相似是不可能的,因此相似放大法只有某些特殊情况下才有可能应用。例如,纯粹是扩散控制的过程,即反应速度足够快,总的速度完全取决于物质的扩散速度时,就不必考虑反应的

相似问题,只需要对待物理过程一样,保持流体力学、传热和传质的相似就可以了。在一般的情况下,既要考虑反应的速度,又要考虑传递过程的速度,采用局部相似的放大方法不能解决问题。所以相似放大法主要用于反应器中的搅拌器与传热装置等的放大。

(三) 数学模拟放大法

数学模拟放大法的基础是数学模型。所谓数学模型就是描述工业反应器中各参数之间关系的数学表达式。

由于工业反应过程的影响因素错综复杂。要用数学形式来完整地、定量地描述过程的全部真实情况是不现实的,因此首先要对过程进行合理的简化,提出物理模型,用它来模拟实际的反应过程,再对物理模型进行数学描述,即得数学模型。有了数学模型,就可以在计算机上就各参数的变化对过程的影响进行研究,这时只需将输入的数据改变一下就可以了。而如果在实验室内进行这样的研究,那就要消耗大量的人力、物力和时间了。

利用数学模型来预计大设备的行为,实现工程放大,这种方法称为数学模拟放大法。由于它是以过程参数间的定量关系为基础的,所以就避免了相似方法中的盲目性与矛盾方面,而且能够比较有把握地进行高倍数放大,缩短放大周期。

用数学模拟法进行工程放大,能否精确地预计大设备的行为,决定于数学模型的可靠性。因为简化后的模型会与实际过程有不同程度的出入,所以要将模型计算的结果与中间试验或生产设备的数据进行比较,再对模型进行修正。对一些规律性认识得比较充分、数学模型已经成熟的反应器,就可以大幅度地提高放大倍数,以至于省去中间试验,而根据实验室小试数据直接进行工程放大。

三、反应器的分类

工业反应过程不仅与反应本身的特性有关,而且与反应设备的特性有关。反应器可以按照反应的特性分类,也可以按照设备的特性分类。按照反应的特性分类,也就是按照反应物系的相态进行分类。因为物系的相态不同,其反应的动力学规律也不相同。例如,对气液相反应,气相中的反应组分必须穿过相界面,才能在液相中进行反应;对气固相反应,气相反应组分必须扩散到固体催化剂的表明,反应主要在微孔的内表面进行。它们各有一套基本的反应动力学规律。所以按照物系的相态分类,实质上就是按照最基本的动力学特性进行分类。

设备的特性是指反应器的型式、操作方式及温度调节方式等,它们决定了反应物系的流动、混合及传热、传质等条件。所以按照设备特性分类,实质上也就是按照传递过程的特性进行分类。

四、化工分离工程

分离过程是指两组分或多组分的混合物分离成为接近于纯的物质,或者分离成为满足一定组成要求的物质的过程。本书的第四、五、六章主要介绍了化工分离过程,它作为化学工程学科的一个重要分支,是根据分离过程的基本原理以及从实验或生产中得到的有关分离的资料,研究化学工业生产中大规模的物质分离过程。

化学工业生产原料来源广泛,产品种类繁多,生产的方法各异。化工生产过程主要包括化学反应和分离过程,其中分离过程是必不可少的环节。化工生产流程中,除了有反应器之外,通常都有若干分离设备。这些分离设备用于原料的预处理和反应产物的分离、提纯。在化学反应中,原料如果达不到一定的纯度要求,将会引起各种副反应,有时甚至会导致主反

应不能进行。例如,在催化反应中,原料中的杂质,有的会使催化剂活性降低,甚至使催化剂中毒而失去活性,导致催化反应无法进行。因此需要将反应原料进行预处理,使之达到一定的浓度或纯度要求。又如,石油是由多种碳氢化合物组成的化合物,煤也是组分复杂的固体混合物,其中有我们需要的物质,也有我们不需要的甚至有害的物质。如果直接采用这样的原料去进行化学反应,让那些与反应无关的多余组分一起通过反应器,轻则影响反应器的处理能力,使生成的产物组成复杂化,重则损坏催化剂和设备,使反应无法顺利进行,因此,反应前的原料预处理,即进行分离操作往往是必不可少的。

此外,从经济上讲,将反应原料预处理,将它提浓或提纯,比分离、提纯反应产物的效果好。但是,无论原料提纯到什么程度,由于绝大多数有机化学反应都不可能百分之百地完成;而且除主反应外,尚有副反应发生。为了回收未反应的原料,分离副产物,使目的产物达到规定的纯度要求,就必须将出反应器的产物进行分离、提纯。

分离过程及其设备不仅是为了生产合格的产品所必须具备的手段,而且在化工生产的经济上也具有重要意义。分离设备的投资在化学工业基本建设投资中占有很大比重。炼油和石油化工企业中,分离设备投资占总投资 50%~90%。例如,在石油馏分裂解制乙烯的工程中,分离设备投资占 75% 左右,分离过程的操作费用对整个生产过程也占有很大的比重。它在提高产品质量和经济效益中起着重要的作用,因此,掌握分离过程的理论和技术是化工技术人员所必不可少的。

在诸多类型的分离方法中,传统分离仍居首位,虽然某些过程的能耗比较高,但由于技术成熟和易于大型化,长期以来被广泛采用。随着科学技术的进步和科学的互相渗透,传统分离方法在基础研究与应用开发方面有了长足的进展,如反应精馏、变压吸附等新技术的出现给传统分离方法注入了新的活力,反过来又促进了传统分离技术的新发展。同时,伴随着高新产业的兴起,新型分离技术如膜分离等不断得到研究、开发和实现工业化应用。特别是与吸收、精馏、萃取等过程集成一起,可发挥各自的优点,从而有强大的竞争力和广阔的应用前景。

随着工业技术的进步,分离方法越来越多,有的已有很长历史,有的正在进入工业应用的行列。可以预见,将会有越来越多的新颖分离方法被提出和被应用。

第一章 反应器基本理论

第一节 理想反应器

一、基本的反应器型式

反应器的型式多种多样,但从结构与操作来分析,不外乎间歇操作搅拌釜、连续操作搅拌釜和管式反应器等基本型式。这几种反应器内物料的流动状况具有典型性,深入研究其中的物料流况对化学反应的影响,将有助于对其他反应器的理解。

(一) 间歇操作的搅拌釜

由于好多精细化学品的生产规模小,品种多,原料与工艺条件多种多样,而间歇操作的搅拌釜装置简单,操作方便灵活,适应性强,因此在制药工业中获得广泛的应用。这种反应器的特点是物料一次加入,反应完毕后一起放出,全部物料参加反应的时间是相同的;在良好的搅拌下,釜内各点的温度、浓度可以达到均匀一致;釜内反应物浓度随时间而变化,所以反应速度也随时间而变化,如图 1-1 所示。

(二) 连续操作的管式反应器

这种反应器的特点是从反应器的一端加入反应物,从另一端引出反应产物;反应物沿流动方向前进,反应时间是管长的函数;反应物浓度、反应速度沿流动方向逐渐降低,在出口处达到最低值,如图 1-2 所示。在操作达到定常状态时,沿管上任一点的反应物浓度、温度、压力等参数都不随时间而改变,因而反应速度也不随时间而改变。

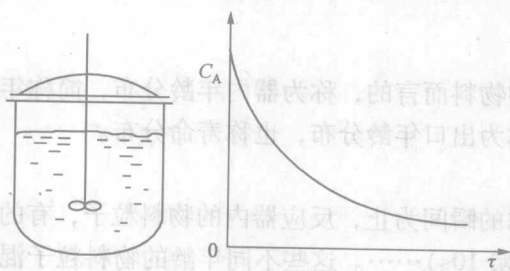


图 1-1 间歇反应釜及其浓度变化

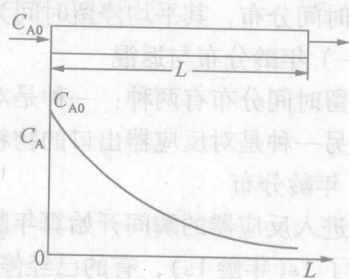


图 1-2 管式反应器及其浓度变化

(三) 连续操作的搅拌釜

其构造与间歇操作的搅拌釜相同。这种反应器的特点是釜内装有强烈搅拌器,使物料剧烈翻动,反应器内各点的温度、浓度均匀一致;物料随进随出,连续流动,出口物料中的反应物浓度与釜内反应物浓度相同;在定常状态流动时,釜内反应物温度、浓度都不随时间而变化,因而反应速度也保持恒定不变,如图 1-3 所示。

在连续操作的搅拌釜内反应物的浓度与出口物料中的浓度相等,因而釜内反应物的浓度很低,反应速度很慢,这是它的缺点。要达到同样的转化率,连续操作搅拌釜需要的反应时

间较其他型式反应器为长, 因而需要的反应器容积较大。

连续操作的搅拌釜内, 反应物的温度、浓度及反应速度保持恒定不变, 这是它的优点, 对于自催化反应特别有利。因为自催化反应利用反应产物作催化剂, 反应速度与反应物浓度的关系如图 1-4 所示。当反应物浓度为某个 C_A 值时, 反应速度最大。

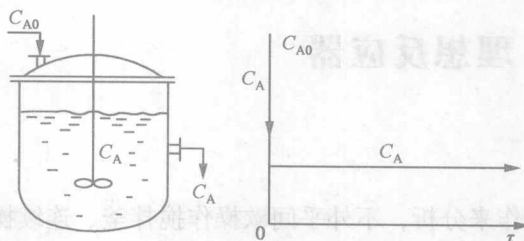


图 1-3 连续反应釜及其浓度变化

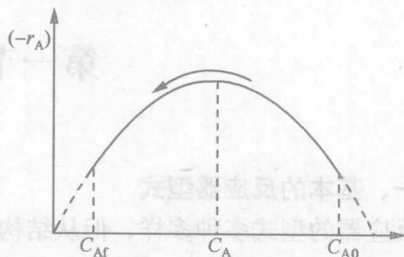


图 1-4 自催化反应的反应速度

利用间歇操作搅拌釜或管式反应器进行这种反应时, 由于反应物浓度要经历一个由大变小的过程, 所以反应速度都要经历一个由小变大再到小的过程。如采用连续操作的搅拌釜, 可以使釜内反应物浓度始终保持在最佳的 C_A 值, 则反应就可以一直保持在最大的速度下进行, 大大提高了反应器的生产能力。

二、连续操作反应器的流动特性——返混

若连续操作反应器的容积为 V_R , 物料的体积流量为 v , 则 $V_R/v = \bar{\tau}$ 就代表物流通过反应器所需要的时间, 称为平均停留时间。

在间歇反应器中, 物料一次加入, 反应完毕后一起放出, 全部物料粒子都经历相同的反应时间, 没有停留时间分布; 而在连续反应器中, 同时进入反应器的物料粒子, 有的很快就从出口流出, 有的则经过很长时间才从出口流出, 停留时间有长有短, 形成一定的分布, 称为停留时间分布, 其平均停留时间为 $\bar{\tau} = V_R/v$ 。

(一) 年龄分布与返混

停留时间分布有两种: 一种是对反应器内的物料而言的, 称为器内年龄分布, 简称年龄分布; 另一种是对反应器出口的物料而言的, 称为出口年龄分布, 也称寿命分布。

1. 年龄分布

从进入反应器的瞬间开始算年龄, 到所考虑的瞬间为止, 反应器内的物料粒子, 有的已经停留了 1s (年龄 1s), 有的已经停留了 10s (年龄 10s)……。这些不同年龄的物料粒子混在一起, 形成一定的分布, 称为年龄分布。而不同年龄的物料粒子混在一起的现象称为返混。所以, 返混是时间概念上的混合, 是反应器内不同停留时间的物料粒子之间的混合, 它与停留时间分布联系在一起, 有返混就必然存在停留时间分布; 反之, 如没有停留时间分布, 则不存在返混。如在间歇反应釜内, 强烈的搅拌作用使釜内各处物料均匀混合, 但由于物料是一次加入, 反应完毕一起放出, 全部粒子在釜内的停留时间相同, 所以不存在返混现象。在连续管式反应器中, 虽然在层流流动时粒子之间互不干扰, 但因管中心的粒子流速最大, 停留时间最短; 靠近管壁的粒子流速小, 停留时间长, 速度不均, 造成了停留时间分布, 引起管式反应器中返混。所以, 返混是连续操作反应器中特有的现象。它与一般所谓在空间上的均匀混合具有不同的概念。

2. 寿命分布

从进入反应器的瞬间开始算年龄,到所考虑的瞬间为止,在反应器出口的物料中,有的粒子在器内已经停留了5s,有的已经停留了8s……。因为这些粒子已经离开反应器了,它们的年龄也就是寿命。在出口物料中,不同寿命的粒子混在一起,形成一定的分布,称为寿命分布。

年龄分布与寿命分布之间存在着一定的关系,已知其中一种分布,即可求出另一种分布。由于反应器内的物料容积大,取样难以代表整个反应器的情况,所以,一般都是通过实验测定寿命分布。

3. 返混产生的原因

产生返混的原因很多,归纳起来大致有下列5种。

(1) 涡流与扰动 管式反应器进出口的涡流与扰动,引起物料粒子间的轴向混合,造成返混。

(2) 速度分布 管式反应器中沿径向各点的流速不同,因而停留时间的长短不同,引起返混。

(3) 沟流 填充床中由于沟流等造成物料粒子以不同的流速通过反应器,引起返混。

(4) 倒流 连续搅拌釜中由于搅拌作用引起物料倒流,造成返混。

(5) 短路与死角 连续反应器中由于短路与死角使物料粒子在反应器内的停留时间不同,造成返混。

(二) 返混对化学反应的影响

由于返混,物料粒子的停留时间长短不一,停留时间短的粒子还未反应完全就离开了反应器,而停留时间长的粒子可能进一步反应生成副产物。所以,总的来说,返混会使产品的收率、质量降低。

此外,返混还使反应物的浓度降低。以间歇反应釜与连续反应釜作比较,若两者进行同一反应,且转化率相同,则因前者不存在返混,反应物的浓度随时间而变化,从开始时 C_{A0} 降为反应结束时的 C_A ;而后者由于返混程度很大,反应物一加入釜内,就立即与釜内物料混合,浓度降为 C_A ,反应始终在最低的浓度 C_A 下进行,所以反应速度小,需要的反应器容器大。可见,连续操作本身并不意味着强化生产。

在某些情况下返混可能是有利的。如前述对自催化反应,采用连续搅拌釜,可以使釜内反应物浓度保持在最佳浓度下反应,需要的反应器容积将最小。

三、理想反应器

流体流动情况对化学反应的影响,归根结底还是在于它们的返混程度不同。所以,根据返混程度的大小,可以将流动情况分为3种类型。

(1) 平推流 这是不存在返混的一种理想流动形式,其特点是流体通过细长管道时,在与流动方向成垂直的截面上,各粒子的流速完全相同,就像活塞平推过去一样,故称为平推流,也称为活塞流。流体粒子在流动方向(轴向)上没有混合与扩散,所以,同时进入反应器的粒子将同时离开反应器,即物料粒子的停留时间都是相同的。细长型的管式反应器,当 Re 数很大时,流动情况近似平推流。

(2) 全混流 这是返混程度为最大的一种理想流动形式,其特点是物料一进入反应器就立即均匀分散在整个反应器内,且在出口同时可检测到新加入的物料粒子。反应器内物料的

温度、浓度完全均匀一致,且分别与出口物料的温度、浓度相同。物料粒子在反应器内的停留时间有长有短,分布得最分散。连续搅拌釜内的物料流动情况近似于这种形式。

(3)中间流 返混程度介于平推流和全混流之间,即具有部分返混的流动形态,也称为非理想流动。

流动情况为平推流的反应器称为平推流(或活塞流)反应器,以 PFR 表示;流动情况为全混流的反应器称为全混流反应器,以 CSTR 表示。这两种反应器与间歇反应器,它们的返混程度或是零,或是最大,都属于理想反应器。实际生产中,连续操作的反应器内都存在不同程度的返混,物料的流动情况为中间流,称为非理想反应器。

第二节 等温等容过程的反应器容积

一、反应速度及其表示式

均相反应的速度,以单位时间、单位体积反应物料中某一组分物质的量的变化来表示,即

$$(\pm r_A) = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} \quad (1-1)$$

当 A 为生成物时,取“+”号,表示生成速度;当 A 为反应物时,取“-”号,表示消耗速度。

反应速度也可以用转化率来表示。转化率的定义是反应物转化掉的量占原始量的分数。设反应开始时组分 A 的物质的量为 n_{A0} ,经过时间 τ 后,组分 A 的物质的量为 n_A ,则组分 A 的转化率 x_A 为:

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1-2)$$

式(1-2)可写成 $n_A = n_{A0}(1 - x_A)$,微分得 $dn_A = -n_{A0}dx_A$,代入式(1-1)中,所以反应速度可用转化率表示为:

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n_{A0}dx_A}{d\tau} \quad (1-3)$$

化学反应的速度与反应物的浓度及温度有关。如反应 $A \rightarrow R$,若反应速度为 $(-r_A) = kC_A$,则称为一级反应,即反应速度与反应物浓度的一次方成正比, k 称为反应速度常数。

反应速度常数随温度而改变,其关系可以用阿累尼乌斯(Arrhenius)经验式来表示,即

$$k = A_0 e^{-E/RT} \quad (1-4)$$

式中 A_0 ——频率因子,其单位与 k 的单位相同;

E ——活化能, $J \cdot mol^{-1}$;

R ——气体常数, $8.314 kJ \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$;

T ——热力学温度, K。

k 的单位与反应级数有关。对一级反应, k 的单位是 s^{-1} ;对二级反应,是 $kmol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}$;对零级反应,是 $kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ 。

因为反应中各组分的物质的量变化不一定相同,所以反应速度用不同的组分表示时,数值也不相同。如在反应 $aA + bB \rightarrow sS$ 中,组分 A、B 的消耗速度与组分 S 的生成速度各不相同,但若将它们分别除以化学计量式中该组分的系数,则有下列比例关系: