

反應工程學

(化工動力學)

(增補版)

林俊一 編著

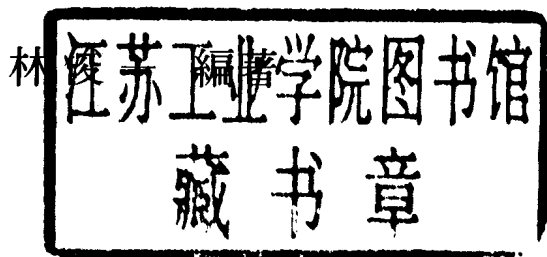


文京圖書有限公司

反應工程學

(化工動力學)

(增補版)



文京圖書有限公司

編著者簡介：東海大學化工學士

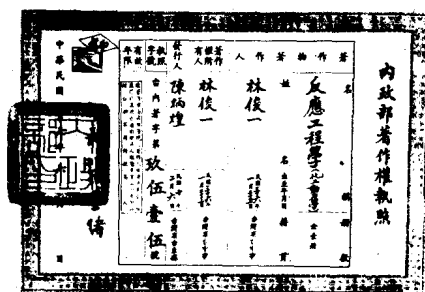
美國紐約州立大學化工碩士、博士

淡江大學化工系教授兼主任

國立台灣工業技術學院化工系兼任教授

67 年度中國化學工程學會最佳論文獎得主

考試院化工技師檢覈考試及格



有著作權 不准翻印

反應工程學 增補版 精裝 定價 新台幣220元
(化工動力學)

中華民國66年2月28日 初版 著作者：林 俊 一

中華民國69年2月15日 再版 出版者：文京圖書有限公司

中華民國70年3月1日 增補版 台北市萬大路170號1109

TEL: 3810576 郵劃18007號

本公司登記證字號：行政院新聞局

局版台業字第0929號

發行人：陳 炳 煌

台北市萬大路170號之3

TEL: 3 8 1 0 5 7 6

印刷者：東雅印製廠有限公司

台北市西藏路528~530號

TEL: 3 8 1 4 8 8 6

本書著作權執照：台內著字第9515號

寫在前面

夜間部的同學似乎對原文書有恐懼感，中文書對他們來講是親切多了。爲了提高他們的學習興趣，因此筆者在六十五年暑假開始編此書。

市上所售化工動力學（亦稱反應工程學）書籍大都供一年課程之用。而目前臺灣各大學所開的化工動力學課程大部份爲一學期。因此，很多同學對書中前半部瞭解得很清楚，而不知後半部。也就是說只知同相反應，而不知異相反應。爲使同學對二者都能瞭解，且在一學期內學習完畢，特將同相反應較艱澀部份除去，而對異相反應部份作簡要的介紹。

本書內容大部份取自 O. Levenspiel 所著的 Chemical Reaction Engineering 和 J. M. Smith 的 Chemical Engineering Kinetics。另外參考其他文獻和筆者個人見解。

本書可供大學夜間部、工專同學爲教科書之用。全書分八章，討論同相反應之動力學、實驗數據之解說、理想反應器、等溫同相反應器之設計、同相反應器之溫度效應、異相催化反應和異相流體間的化學反應。

最後筆者要感謝淡江土木系姚義久教授、台北工專化工科邱茂信教授、明志工專化工科吳瀾川教授和崑山工專教務長兼化工科主任林能傑教授的幫忙和指教。

林 俊 一 謹識

民國六十五年九月於淡江文理學院

1976/10/1

增補版的話

本來這本書是爲淡江大學夜間部化工系同學編寫的。民國六十九年一月起銷售量激增。文京圖書公司的陳先生告訴我原因是很多五專都採用這本書爲教科書。因此我才想把這本書增補、改編使它更適合於五專的同學。這本書的修訂、增補有下面幾個特點：

1. 依照民國六十五年六月教育部公佈的「五年制工業專科學校化學工程科暫行課程標準」中所列的課程目標和教材大綱而改寫。爲便利讀者參考，在附錄C中列有該教材大綱，並寫上本書相對應的章節。

2. 各種專業名詞採用教育部民國六十年公佈之化學工程名詞彙編。如果不能由這本書中找到譯名時，根據它的原意分別予以適當之譯名。

3. 現今世界各國已漸把英制廢棄，改用公制。爲順應世界潮流，本書採用公制的單位。

4. 爲了使本書更適合於五專同學，我們在每章後面增加了摘要一節；增加例題和習題的數目；附錄A中附有部份習題解答。

5. 因爲加了不少內容我們把第一版中的第七章，拆成兩章（即本版的第七章和第八章）來討論。

6. 本書中的第九章流固兩相間化學反應和第十章異相流體間的化學反應不在教育部公佈的課程標準之內，因此可以不用講授。

增補版的修訂過程中，本系紀榮昌教授准我把他的考試題目當作例題或習題。成大化工系翁鴻山教授准我轉載他的大作。內人謝蕙玲女士幫我作連絡工作。在此表示萬分的感謝。

林 俊 一 謹 識

民國七十年二月於淡江大學化工系

目 錄

第一章 總 論	1
1-1 概 述	1
1-2 熱力學和化學動力學	1
1-3 轉化度和反應溫度	3
1-4 反應器設計	4
1-5 化學反應的分類	5
1-6 反應器的種類	6
1-7 摘 要	7
第二章 均勻反應的動力學	9
2-1 概 述	9
2-2 基本概念	9
2-2-1 反應速率	9
2-2-2 反應速率和濃度的關係	10
2-2-3 基本反應和非基本反應	10
2-2-4 反應機構之探討	11
2-2-5 反應速率式之決定	17
2-2-6 化學反應平衡	17
2-3 溫度對反應速率的影響	18
2-3-1 熱力學之推導	18
2-3-2 微視法理論推導	19
2-3-3 碰撞學說	21
2-3-4 暫態學說	22
2-4 摘 要	23

第三章 分批反應器數據的解說	29
3-1 概 述	29
3-2 積分法和微分法之數據分析	31
3-2-1 積分法，不可逆反應和可逆反應	31
3-2-1a 零級不可逆反應	32
3-2-1b 一級不可逆反應	34
3-2-1c 二級不可逆反應	35
3-2-1d n 級不可逆反應	39
3-2-1e 一級可逆反應	42
3-2-1f 二級可逆反應	43
3-2-2 積分法，複合反應	50
3-2-2a 並行不可逆反應	50
3-2-2b 均勻催化反應	54
3-2-2c 系列不可逆反應	55
3-2-3 微分法	60
3-3 其他分析方法	67
3-3-1 總壓力法	67
3-3-2 部份分析法	71
3-4 溫度和反應速率的關係	73
3-5 摘 要	74
第四章 理想反應器	82
4-1 概 述	82
4-2 理想反應器的質能結算	82
4-2-1 分批反應器	84
4-2-2 連續反應器的空間時間和空間速度	86
4-2-3 連續攪拌槽反應器	87
4-2-4 塞狀流動反應器	89
4-3 反應器的偏差	103
4-4 溫度效應	106

4-5 機械特徵	107
4-5-1 分批反應器	107
4-5-2 連續式反應器	109
4-6 摘 要	110
第五章 等溫均勻反應器的設計	117
5-1 概 述	117
5-2 分批反應器，連續攪拌槽反應器和塞狀流動反應器的 圖示法比較	117
5-3 單一反應器的體積大小比較	119
5-4 數個反應器的連接	125
5-4-1 塞狀流動反應器的串聯和並聯	125
5-4-2 連續攪拌槽的串聯	126
5-4-3 不同反應器的串聯	134
5-5 連續反應器的瞬間行為	135
5-5-1 連續攪拌槽反應器	135
5-5-2 塞狀流動反應器	136
5-6 並行反應的反應器設計	137
5-7 系列反應的反應器設計	142
5-8 並行系列反應的反應器設計	144
5-9 摘 要	149
第六章 均勻反應器的溫度效應	156
6-1 概 述	156
6-2 平衡轉化度	156
6-3 絕熱操作與非絕熱操作	161
6-4 分批反應器的非等溫操作	164
6-5 連續攪拌槽的非等溫操作	171
6-6 塞狀流動反應器的非等溫操作	175
6-7 摘 要	181

第七章 不勻催化反應	185
7-1 概 述	185
7-2 觸媒的特性	186
7-3 選擇觸媒時要考慮的條件	188
7-4 幾種重要催化反應和它觸媒的成份	189
7-5 固體表面的吸附	191
7-6 固體觸媒的物理性質	195
7-7 固體觸媒的製備	201
7-8 固體觸媒的活性衰退	203
7-8-1 觸媒的活性衰退現象	203
7-8-2 觸媒活性衰退的因應方法	204
7-9 固體催化反應的反應步驟	208
7-10 固體催化反應的速率方程式	210
7-11 等溫反應時的質量傳送	211
7-12 非等溫反應時的能量傳送	218
7-13 摘 要	221
 第八章 不勻催化反應的反應器	 226
8-1 概 述	226
8-2 實驗室反應器——微分反應器	227
8-3 實驗室反應器——積分反應器	231
8-4 實驗室反應器——連續攪拌槽反應器和分批反應器··	234
8-5 工業用反應器——固定床反應器和流體化床反應器的 簡介和比較	236
8-6 工業用反應器——固定床反應器	238
8-7 工業用反應器——流體化床反應器	241
8-8 工業用反應器——移動床反應器，滴流床反應器和漿 體反應器	246
8-9 摘 要	248

第九章 流固兩相間化學反應	251
9-1 概 述	251
9-2 反應步驟	253
9-3 實驗所得到的圖片	254
9-4 數學模式分類	256
9-5 複雜的反應	263
9-6 工業用反應器	264
9-7 摘 要	266
第十章 異相流體間的化學反應	267
10-1 概 述	267
10-2 氣液反應的八種情況	268
10-3 漿體反應和喜氧發酵	270
10-4 異相流體反應的反應器	271
10-5 摘 要	274
參考文獻	275
附 錄 A 部份習題解答	276
附 錄 B 各種化學反應的速率方程式，積分形式和半衰期	310
附 錄 C 反應工程學常用積分公式	314
附 錄 D 教育部公佈“反應工程學教材大綱”	315
中英文索引	318
英中文索引	328

第一章

總論

1-1 概 述

化工程序 (chemical process) 包括兩種處理 (treatment) : 物理處理 (Physical treatment) 和化學處理 (chemical treatment)。前者在單元操作 (unit operations) 中討論, 後者為單元程序 (unit processes) 和反應工程學 (chemical reaction engineering) 之課題。單元程序把化學製造工業中主要的化學反應加以整理討論。反應工程學 (亦稱化工動力學) 則偏重於化學反應速率 (rate) 的探討和化學反應器 (chemical reactor) 的設計。

1-2 熱力學和化學動力學

當我們要設計一個反應器時, 首須考慮的兩點是: 一、該化學反應是否能進行? 能進行時會進行到何種程度? 二、該化學反應的速度若何? 前者涉及熱力學後者和化學動力學有關。

假設我們要知道下面的反應



在達到平衡時, 其反應能達到怎樣的程度, 最好的辦法是利用熱力學的方法計算整個反應的標準自由能 (standard free energy), ΔG° 的變化值。

$$\Delta G^\circ = cG_c^\circ + dG_d^\circ - aG_a^\circ - bG_b^\circ \quad (1-2)$$

2 反應工程學

因為 ΔG° 和反應平衡常數 (equilibrium constant), K , 之間的關係如下

$$\Delta G^\circ = -R_g T \ln K \quad (1-3)$$

根據上式我們可得 K 值。 K 值愈大時反應達到平衡後的轉化度 (conversion) 愈趨近於一。反之 K 值愈小則反應達到平衡後的轉化度愈小。圖 1-1 所表示的是一個典型的例子，它的平衡轉化度為 50 %。

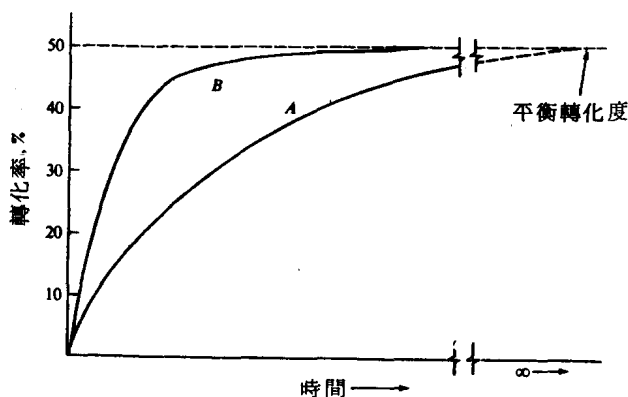


圖 1-1 轉化率和時間之關係

我們可改變反應溫度和反應壓力來達成升高或降低 K 值之目的。平衡常數 K 和反應溫度 T 之關係常以 van't Hoff 式表之：

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{-\Delta H_r}{R_g T^2} \quad (1-4)$$

平衡常數和反應壓力的關係可參考化學熱力學書籍 [1] 得之。

圖 1-1 中之 A 曲線和 B 曲線係代表同一反應， B 線是加了觸媒 (catalyst) 以後的情況。我們知道觸媒只能改變反應速率 (reaction rate) 而不能改變反應的平衡轉化度 (equilibrium conversion)。如將反應速率和反應時間的關係表示出來則如圖 1-2 所示。

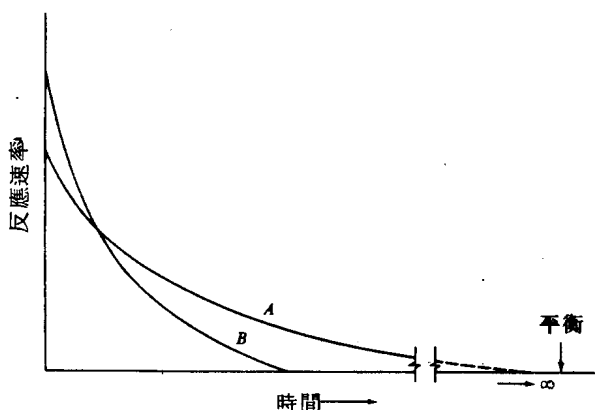


圖 1-2 反應速率和時間的關係

現在我們已提到反應速率，則已進入化學動力學的範圍了。化學反應學包括反應速率和反應機構（reaction mechanism）之探討。

反應速率是用每單位時間生成物的生成摩爾數或反應物的消失摩爾數來表示。化學反應機構則探討構成該反應的基本化學變動（individual chemical events）順序。一般說來在設計反應器時我們常須知道該化學反應的速率方程式（rate equation），該速率方程式通常以經驗式子出現。

1-3 轉化度和反應溫度

現在讓我們給前面提到的轉化度下個定義：

$$\text{轉化度} = \frac{\text{開始反應後某時候，反應物 A 消耗掉的量}}{\text{開始反應時，反應物 A 的量}} \quad (1-5)$$

由此可知，還沒反應時轉化度為零；達到完全反應時轉化度為一。站

在工業上的立場，一般說來轉化度愈大愈佳。因此我們如何以最經濟的手段來達到高轉化度，是我們努力的方向。

在化學反應過程中，經常伴隨着反應熱產生。如果是吸熱反應會使整個系統溫度下降。要是放熱反應則溫度上升。為配合以後的反應器能量結算，本書把放熱反應的反應熱定為正值；吸熱反應為負值。

造成反應溫度高低的因素除了反應熱以外，還有外界加熱或冷卻之速率，進料和出料速率和反應物及生成物的熱含量等等。

反應溫度除了改變反應速率以外還會改變化學反應速率常數 K 之大小。進而改變轉化度之大小。

1-4 反應器設計

當我們知道某個反應在某種條件之下會進行，又知道化學反應之速率式後（不管是由反應機構推導而得，或純粹由實驗數據求得），我們希望能夠使這個反應在某種容器內進行。說得具體一點就是我們希望能把產品生產出來，獲取利潤。某種容器就是所謂的反應器（reactor）了。那麼反應器是長形的，或攪拌的，是大的或是小的，是分批進行，或是連續進料或連續出料才能符合我們的經濟原則呢？這就是反應器設計的範圍了。

我們知道一個化學工廠建廠的三部曲是實驗室階段，領試工廠（pilot plant）階段和生產工廠階段。化工動力學在這三個階段都用上了。在實驗室階段，我們以反應機構理論配合實驗所得的動力學數據，找出反應速率式，此外利用熱力學求取化學反應熱，反應平衡常數，反應混合物的熱容量。在領試工廠階段，我們利用以上所得到的數據，配合輸送現象中動量傳送，熱量傳送和質量傳送的知識，以設計最佳之化學反應器。在此階段中並反覆作實驗，以修正一些數據。

最後再利用領試工廠的數據，去設計生產工廠的反應器。

工廠蓋好後的試車、操作和維護也都須要對反應器有所瞭解才能達成任務。因此我們說反應器設計和整個化學工廠息息相關。

1-5 化學反應的分類

化學反應可根據發生時所牽涉的相數分成均勻 (homogeneous) 和不勻 (heterogeneous) 反應。均勻反應是指反應在一種相 (phase) 內進行，例如：氣相或固相。不勻反應則反應時包括兩種以上的相在內。有些反應像火焰之燃燒並不能很清楚的說出是屬於那一類。另外一種分類則以是否有觸媒來決定：催化反應和無催化反應。為增加讀者之印象我們於下表中例出一些重要的反應。

表 1-1

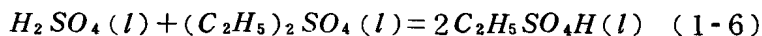
	催 化 反 應	無 催 化 反 應
均勻系	大部份之液相反應	大部份之氣相反應
	酵母反應	火焰之燃燒
不勻系	氨之合成	煤炭之燃燒
	原油之裂解	礦石之還原
	SO_2 之氧化成 SO_3	固體被酸之侵蝕

上表中不勻系催化反應所舉的例子大都是反應物和生成物同是固相，可是反應過程中必須有固體觸媒存在，而且牽涉到擴散 (diffusion) 的問題，因此列入不均勻反應中。

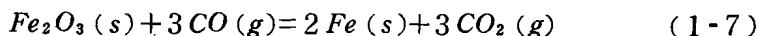
1-6 反應器的種類

化學製造工業中的化學反應幾乎全部在反應器內進行。反應器可根據下列三種方法分類：(1)反應物的相數(2)反應器內反應物和生成物濃度分佈和(3)進出料的方法。

在 1-4 節中我們曾把化學反應分成均勻和不勻兩類，因此反應器也可分成均勻和不勻兩類。同相反應器中的化學反應只在一種相中進行，如下面之化學反應就是在液相中進行。



不勻反應如氧化鐵之還元：



就是有氣相 (CO) 和固相 (Fe_2O_3) 兩相之反應物參加化學反應。攪拌槽反應器 (stirred-tank reactor) 為最常見的均勻反應器之一種。流體化床反應器 (fluidized-bed reactor) 則屬於不勻反應器。此兩種反應器分別在圖 1-3 (a) 及 1-3 (b) 中展示出來。

依反應器內反應物濃度分佈可分成攪拌槽反應器 (stirred-tank reactor) 和塞狀流動反應器 (plug-flow reactor)。凡在一反應槽內加一很有效率的攪拌器就可稱為攪拌槽反應器。因為攪拌器攪動的關係，反應器內的成分和溫度均相同。圖 1-3 (c) 所示者為一塞狀流動反應器，在此種反應器內，不同位置有不同的成份，不同的轉化度和溫度。

我們可將反應物 (reactants) 放入反應器中反應，等反應達到平衡狀態後才把生成物 (products) 和未反應的反應物取出，此種反應器稱為分批反應器 (batch reactor) 如圖 1-3 (a) 所示。若反應物不斷的進入反應器而生成物連續的由反應器中取出者稱為連續式反應

器 (continuous reactor)。

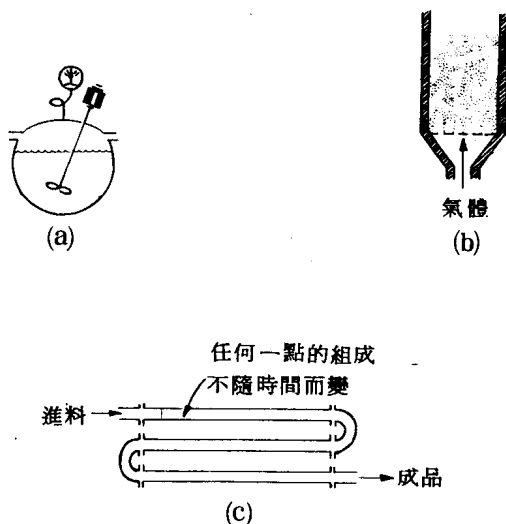


圖 1-3 (a) 均勻反應器 (攪拌槽反應器)
(b) 不均反應器 (流體化床)
(c) 塞狀流動反應器

在做反應動力學實驗研究時，分批反應器是用來研究均勻反應。連續式反應器則主要用來研究不均勻反應；有時也用來研究特殊的均勻反應，如非常快的反應或產生很多不同產物的反應。在工業上的應用，生產量少的均勻反應可用分批反應器；處理量多和反應速率相當高的均勻反應，以及不均勻的反應則採用連續式反應器。

1-7 摘 要

在本章中我們談到了化學熱力學決定一個化學反應在某一個情況下是否能進行，由化學動力學決定反應的快慢並找出反應速率式。藉