

上海研究生教学用书

工业反应过程分析导论

*Introduction to Analysing
Commercial Reaction Processes*

朱开宏 编著
房鼎业 审阅

中国石化出版社

本书得到上海市研究生
教育专项经费资助
并为华东理工大学研究生
教育基金资助项目

工业反应过程分析导论

INTRODUCTION TO ANALYSISING
COMMERCIAL REACTION PROCESSES

朱开宏 编著
房鼎业 审阅

中国石化出版社

内 容 提 要

本书以工业反应器中化学反应与流动、传热、传质等传递过程的相互影响为主线,阐述了化学反应工程的基本原理,并用大量实例说明了这些基本原理在工业反应过程分析中的应用。

本书共分九章。第一章绪论阐明了化学反应工程的研究对象和研究方法;第二章介绍了认识反应体系的热力学和动力学特征的意义和方法;第三章到第八章分别讲述了返混、微观混合、反应相外与反应相内的传热和传质对反应速率和选择性的影响,以及各类反应器设计计算的基本方法和反应过程优化的基本思路;第九章则对化学反应器的热稳定性和参数敏感性进行了讨论。

本书力求在讲清基本概念的基础上,引导读者掌握工业反应过程分析的方法,而尽量避免繁复的数学推导。本书可作为化学工程专业的工程硕士教材,也可以作为从事工业反应过程设计、开发、运转的工程技术人员学习反应工程的启蒙教材。

图书在版编目(CIP)数据

工业反应过程分析导论/朱开宏编著.
—北京:中国石化出版社,2003
ISBN 7-80164-300-3

I. 工… II. 朱… III. 化学反应工程-过程分析 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 002900 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

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

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北省徐水县印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 14 印张 357 千字 印 1—2000

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月第 1 次印刷

定价: 35.00 元

序

由朱开宏教授编著的《工业反应过程分析导论》是一本化学工程领域硕士研究生，特别是工程硕士研究生主干专业课程教材，编写过程中得到了上海市研究生教育专项经费的资助，是上海市学位办审核通过资助的、面向全国硕士研究生，特别是工程硕士研究生使用的教材。

朱开宏教授是华东理工大学教授，长期以来从事反应工程的科研开发与教学工作，积累了大量的文献资料和工业反应过程开发实例，在我国反应工程领域发表过多部论著与论文。他曾与袁渭康院士合著过《化学反应工程分析》专著，在国内学术界和高校有相当影响。这次，他花费心血，广览文献，反复推敲，严肃认真，精益求精，潜心写作，完成了本书，是他在反应工程学术领域的又一成果。

本书的内容共九章，分别为：绪论；化学反应的热力学和动力学；均相反应器；返混和停留时间分布；化学反应过程的优化；化学反应器的微观混和；气固相催化反应与反应器；气液相反应与反应器；化学反应器的热稳定性和参数灵敏性。从本书的内容可见，本书在大学本科教材《化学反应工程基本原理》的基础上，对工业反应过程与反应器进行了理论分析和工程分析，论述了工业反应过程与反应器的核心和本质问题，概括了反应过程开发中的“方法论”，对推进新反应过程的开发和现有反应过程的优化有指导意义。

本人认为本书是国内同类著作与教材中颇有特色的一部，具有以下特点：

1. 编写章节和顺序是作者精心组织确定的。工业反应过程与反应器开发中的重要问题，如化学热力学与动力学，催化剂，反应操作条件，反应器选型，反应与传递的关系，反应器的宏观混合与微观混合，反应过程的转化率与选择性，反应器的热稳定性与操作灵敏性等内容，本书均有有条不紊地按章进行了阐述，可使读者在科研开发的方法论上大为受益。

2. 编写的内容涉及到工业反应过程与反应器的各种常见类型。如对反应过程中的均相反应、气固相催化反应、气液相反应、固相加工反应都有阐述。又如对反应器中间歇反应器、平推流反应器、全混流反应器、非理想流动反应器等都有涉及。因此，读者与学生在学习本书后，可以用本书的理论结合无机化工、有机化工、石油加工、煤化工、生物化工、高分子化工中具体反应过程与反应器进行开发工作。

3. 本书内容的组织颇费功力，内容深入浅出。本书的特点之一，是尽量回避繁琐的数学推导(必要的计算公式还是有的)，讲清原理。为此，作者非常重视理论联系实际，有大量的案例，其中多数案例是作者本人或作者所在研究所在反应过程开发中实际接触的成功开发实例，因此写作很生动，与理论的联系也极为贴切。本书中的开发实例就如一粒粒珍珠镶嵌在书中，闪烁着开发者成功的光辉。有一定工作经验的工程硕士研究生学习本书，会倍感亲切，又可举一反三，指导生产实际。

4. 本书语言简洁，文笔清新流畅。作者用自己经过长期提炼的语句将反应工程的原理和实例娓娓道来，读者读起来有滋有味，很适合自学。这在同类著作中是鲜见的，是本书的重要特色。正因为作者用自己的语言写作，因此，即使学过反应工程的读者阅读此书，也感

到其内容与其他反应工程著作是互补的，会有新的收获。

5. 从教材的要求来看，本书编写规范，图表清晰，符号与单位标准，每章后附有重要参考文献和合适份量的习题。

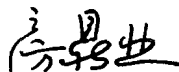
至 2002 年初，全国有化学工程学科工学硕士授权点 40 个，化学工艺学科工学硕士授权点 62 个，化学工程领域工程硕士授权点 39 个，因此本书在研究生中使用会有相当大的读者群体。我热忱向有上述授予权的高校推荐此书。

本书也可供全国化工院校化工专业教师，及从事化工科研开发和设计的工程技术人员参考，我也向全国化工院系教师和从事化工科研开发与设计的工程技术人员推荐此书。

审核人对本书个别章节的内容处理向作者提出了意见，作者采纳了审核人的意见。

在本书即将出版之际，向朱开宏教授表示祝贺。

华东理工大学教授，博士生导师



2003 年 1 月

前 言

我自 1998 年开始为华东理工大学化学工程专业的工程硕士讲授化学反应工程。在教学过程中我很快发现这些来自工业界的学生的背景和兴趣与工学硕士和本科生有显著区别：(1)相当一部分学生原学专业与化学工程有一定距离，缺乏反应工程的基础知识；(2)他们将反应工程原理用于解决工业反应过程实际问题的案例分析特别有兴趣。为此我重新拟订了一份与工学硕士有较大差别的课程教学大纲，并萌生了编一本适合工程硕士使用的化学反应工程教材的念头。这一设想由于获得上海市学位委员会和华东理工大学研究生教育基金的支持和资助而得以付诸实施。这就是本书的由来。

化学反应工程的研究对象是工业反应过程，是化学工程的一个重要分支。工业反应过程中流动、传热、传质与化学反应共存，远较传热和传质分离等单元操作复杂，尤其是反应速率和温度之间的强非线性关系，常使反应过程表现出种种非寻常的、难以捉摸的行为。以致许多化工工程技术人员在面临工业反应过程开发、设计、操作的实际问题时，往往觉得困难重重，甚至不知该如何着手。要改变这种状况，一是要掌握化学反应工程的基本原理，二是要有正确的工作方法。

化学反应工程发轫于上世纪二十年代，成形于上世纪五十年代，已建立了比较完整的理论体系，为解决工业反应过程的实际问题提供了坚实的基础。本书以化学反应与流动、传热、传质等传递过程的相互影响为主线，以比较简洁的方式阐述了反应工程中最重要基本原理，并用大量实例说明了这些原理的应用。

所谓正确的工作方法是指要在反应工程理论的指导下，充分利用所研究过程的特殊性，揭示影响反应结果的敏感因素，在此基础上决定应该做什么和怎么做，及不需做什么，把主要精力集中于解决主要矛盾。作者的导师陈敏恒教授和袁渭康教授多年来一直倡导这种工作方法。作者所在的联合化学反应工程研究所华东理工大学分所的研究人员，在解决实际问题的过程中自觉运用这种方法，取得了明显的效果，积累了许多成功的案例。本书选择了若干案例，详细介绍了其决策过程和依据，试图让读者对方法论在解决工业反应过程的实际问题中的重要作用有所领会。

我的同事房鼎业教授在百忙中仔细审阅了本书，提出了许多中肯的修改意见，提高了书稿的质量，作者深表谢意！

培养工程硕士在我国教育领域还是一个新生事物，如何编写适合工程硕士教学的教材还是一件需要不断探索的工作，本书就算是一种尝试吧。限于学识和时间，本书一定还存在种不妥，甚至错误，敬请专家、同行及广大读者不吝指教。

朱开宏

2003 年 1 月

于上海华理苑

11AC0112

符 号 表

下面汇集了本书使用的常见符号，某些专门的符号在使用时定义。

A_R	反应器的传热面积	m^2
A_S	反应器的横截面积	m^2
a	组分活度	
	催化剂颗粒的比表面积或单位液相体积的气液界面积	m^{-1}
c_A, c_B, c_i	组分 A、B、 i 的浓度	$kmol/m^3$
c	浓度向量	$kmol/m^3$
c_p	比定压热容	$kJ/(kg \cdot K)$
Da	Damkohler 准数，定义见第七章	
D_A, D_B	组分 A、B 的分子扩散系数	m^2/s
D_e	催化剂颗粒内的有效扩散系数	m^2/s
D_{ea}	反应器的轴向有效扩散系数	m^2/s
d_p	颗粒直径	m
d_t	反应器内径	m
E	活化能	$kJ/kmol$
	气液反应中的液相增强因子	
$E(t)$	停留时间分布密度函数	s^{-1}
F	单位横截面积的质量流率	$kg/(m^2 \cdot s)$
$F(t)$	停留时间分布函数	
f	组分逸度	
	摩擦系数	
	无因次浓度(对比浓度)	
G	吉布斯自由焓	kJ/mol
H	亨利常数	$m^3 \cdot Pa/kmol$
	焓	kJ/mol
ΔH	反应热	$kJ/kmol$
ΔH_c	燃烧热	$kJ/kmol$
ΔH_f	生成热	$kJ/kmol$
Ha	八田数，定义见第八章	
h	传热膜系数	$kJ/(m^2 \cdot s \cdot K)$
J_A	气相组分 A 通过液膜的传质通量	$kmol/(m^2 \cdot s)$
j_D	传质 j 因子	
j_H	传热 j 因子	

K	化学平衡常数	
k	反应速率常数, 一级反应	s^{-1}
k_0	Arrhenius 方程中的频率因子, 一级反应	s^{-1}
k_g	从气相到固体颗粒外表面或气液界面的传质系数	$kmol/(m^2 \cdot Pa \cdot s)$
k_l	液相传质系数	m/s
k_{10}	液相物理传质系数	m/s
L	反应器轴向长度	m
L_p	颗粒特征尺寸	m
M	反应物料质量	kg
$\overline{M}_w$	平均相对分子质量	$kg/kmol$
N	移热数, 定义见第九章	
	固定床反应器参数灵敏性判别准数, 定义见第九章	
N_A, N_B	组分 A、B 反应的物质的量	$kmol$
n	反应级数	
Pe	Peclet 数, $\frac{uL}{D_{ea}}$	
Pr	Prandtl 数, $\frac{c_p \mu}{\lambda}$	
p	压力	Pa
p_A, p_B	组分 A、B 的分压	Pa
p_t	总压	Pa
Q	传热速率	$kJ/(m^2 \cdot s)$
	单位体积物流输入或带出热量	kJ/m^3
Q_g	以温度表示的反应器放热速率	K
Q_r	以温度表示的反应器移热速率	K
q_g	反应器放热速率	kJ/h
q_r	反应器移热速率	kJ/h
q_{Mr}	质量流率	kg/s
q_v	体积流率	m^3/s
q_m	摩尔流率	mol/s
R	通用气体常数	
	半径	m
Re	Reynolds 数, $\frac{u \rho d}{\mu}$	
r	径向位置	m
r_A	组分 A 的反应速率	$kmol/(m^3 \cdot s)$
S	反应选择性	
	固定床反应器参数灵敏性判别准数, $\beta \epsilon$ 定义见第九章	

Sc	Schmidt 数, $\frac{\mu}{\rho D}$	
S_V	空速	h^{-1}
s	反应微分选择性	
T	温度	K
ΔT_{ad}	绝热温升	K
t	时间	s
t_r	特征反应时间	s
U	总传热系数	$kJ/(m^2 \cdot s \cdot K)$
u	线速度	m/s
V_R	反应器体积	m^3
W	催化剂质量	kg
x_A	组分 A 的转化率	
Y_P	产物 P 的收率	
y_A	组分 A 的摩尔分数	
y_P	产物 P 的微分收率	
z	轴向坐标	m
α	液相总体积和液膜体积之比	
β	无因次绝热温升	
β_{ex}	无因次最大外部温升, $\frac{(-\Delta H) C_{Ab}}{\rho c_p T_b} \left(\frac{\lambda}{c_p \rho D} \right)^{-\frac{2}{3}}$	
$\bar{\beta}_{ex}$	无因次外部温升, $\beta_{ex} \eta_e Da$	
β_{in}	发热函数, $\frac{D_e (-\Delta H) C_{As}}{\lambda T_s}$	
δ	液膜厚度	m
ϵ	无因次活化能, $\frac{E}{RT_0}$	
	迭代计算的收敛精度	
	空隙率	
ϵ_l	持液量	m^3/m^3
η	气固相催化反应中的催化剂效率因子	
	气液相反应中的液相有效利用率	
η_e	催化剂外部效率因子	
η_i	催化剂内部效率因子	
θ	无因次温度	
	对比停留时间	
λ	导热系数	$kW/(m \cdot K)$
λ_{ea}	固定床反应器轴向有效导热系数	$kW/(m \cdot K)$
λ_{er}	固定床反应器径向有效导热系数	$kW/(m \cdot K)$

μ	化学位 动力粘度	$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$
ρ	密度	kg/m^3
	对比径向距离, $\frac{r}{R_0}$	
ν	化学计量系数	
σ^2	方差	
τ	反应器平均停留时间	
Φ	修正 Thiele 模数, 对一级反应, $L_P\sqrt{\frac{k}{D_e}}$	
ϕ	Thiele 模数, 对一级反应, $R_0\sqrt{\frac{k}{D_e}}$	

下标

A、B	组分 A、B
a	轴向
B	床层
b	主体, 流化床中气泡相
e	化学平衡, 外部, 流化床中乳化相
g	气体
i	界面、内部, 组分编号
l	液相
mf	临界流化状态
obs	表观
r	径向
s	定态、固体表面
0	初始或进口状态

上标

o	标准态
---	-----

目 录

第一章 绪论	(1)
一、反应过程开发与“放大效应”	(1)
二、数学模型方法的特征	(3)
三、数学模型方法的应用	(5)
参考文献	(9)
第二章 化学反应的热力学和动力学	(10)
第一节 化学反应的热效应	(10)
一、反应热的计算	(10)
二、反应体系的绝热温升	(13)
三、反应器的操作线	(15)
第二节 反应体系的化学平衡分析	(17)
一、反应条件对平衡转化率的影响	(17)
二、化学平衡的计算	(21)
三、化学平衡分析的其他应用	(24)
第三节 化学反应的速率及其影响因素	(26)
一、反应速率和特征反应时间	(27)
二、温度对反应速率的影响	(29)
三、浓度对反应速率的影响	(32)
参考文献	(33)
习题	(34)
第三章 均相反应器	(36)
第一节 反应器概述	(36)
第二节 理想间歇反应器	(38)
一、间歇反应器的物料衡算和能量衡算方程	(38)
二、等温间歇反应器的计算	(39)
三、非等温间歇反应器的计算	(41)
四、配料比的影响	(42)
五、间歇反应器的最优反应时间	(43)
第三节 活塞流反应器	(44)
一、活塞流反应器的物料衡算和能量衡算方程	(45)
二、等温活塞流反应器的计算	(45)

三、非等温活塞流反应器的计算	(47)
第四节 全混流反应器	(50)
一、全混流反应器的物料衡算和能量衡算方程	(50)
二、全混流反应器的设计型计算	(51)
三、全混流反应器的操作型计算	(52)
参考文献	(53)
习题	(54)
第四章 返混和停留时间分布	(56)
第一节 返混的利弊和抑制返混的方法	(56)
一、返混的定义	(56)
二、返混的利弊	(57)
三、产生返混的原因及抑制返混的方法	(59)
第二节 停留时间分布的描述和实验测定	(61)
一、停留时间分布的描述	(61)
二、停留时间分布的实验测定	(62)
三、理想连续流动反应器的停留时间分布	(64)
四、停留时间分布曲线的应用	(65)
五、停留时间分布的数字特征	(66)
第三节 分散模型	(68)
一、轴向分散作用	(69)
二、轴向分散对化学反应的影响	(70)
第四节 多级全混釜串联模型	(73)
一、多级全混釜串联的停留时间分布	(74)
二、多级全混釜串联模型的反应器计算	(74)
参考文献	(77)
习题	(77)
第五章 化学反应过程的优化	(79)
第一节 优化目标概述	(79)
第二节 可逆反应过程的优化	(81)
一、最优反应温度和最优温度序列	(81)
二、最优温度序列的实现	(85)
第三节 平行反应过程的优化	(88)
一、浓度对平行反应产物分布的效应	(89)
二、温度对平行反应产物分布的效应	(92)
第四节 串连反应过程的优化	(93)
一、浓度对串联反应产物分布的效应	(93)
二、温度对串联反应产物分布的效应	(96)

第五节 串连 - 平行反应过程的优化	(98)
一、串连 - 平行反应过程的定性分析	(99)
二、串连 - 平行反应过程的定量处理	(100)
参考文献	(103)
习题	(104)
第六章 化学反应器中的微观混合	(106)
第一节 宏观混合与微观混合	(106)
第二节 物系聚集状态对化学反应的影响	(108)
一、连续反应体系的两种考察方法	(108)
二、聚集状态对简单反应转化率的影响	(109)
三、聚集状态对复杂反应选择性的影响	(114)
第三节 化学反应器的预混合问题	(115)
一、预混合对反应结果的影响	(115)
二、案例分析：丁二烯氯化制备二氯丁烯	(118)
参考文献	(121)
习题	(122)
第七章 气固相催化反应和反应器	(123)
第一节 本征动力学与表观动力学	(123)
第二节 外部传递对气固相催化反应过程的影响	(125)
一、等温外部效率因子	(125)
二、非等温外部效率因子	(127)
三、外部传递对复杂反应选择性的影响	(129)
四、外部传递阻力的排除	(131)
五、案例分析：异丁烯二聚反应过程的研究	(131)
第三节 内部传递对气固相催化反应过程的影响	(132)
一、等温条件下的内部效率因子	(133)
二、非等温条件下的内部效率因子	(138)
三、内部传递对复杂反应选择性的影响	(140)
第四节 固体催化剂的工程设计	(142)
一、催化剂颗粒的形状和大小	(142)
二、催化剂颗粒内的活性组分分布方式	(144)
三、催化剂的孔径分布	(147)
第五节 气固相反应器的分类和选型	(150)
一、固定床反应器	(150)
二、流化床反应器	(152)
三、移动床反应器	(155)
四、气固相反应器的选型	(155)

第六节 反应器操作条件的确定	(159)
一、确定反应器操作条件的两种方法	(159)
二、案例分析：负压法乙苯脱氢绝热反应器的开发	(162)
参考文献	(165)
习题	(166)
第八章 气液相反应和反应器分析	(169)
第一节 气液相反应动力学	(169)
一、扩散-反应微分方程	(169)
二、拟一级不可逆反应	(172)
三、不可逆飞速反应	(174)
四、二级不可逆反应	(175)
第二节 气液相反应器的分类和选型	(178)
一、气液相反应器的分类	(178)
二、气液反应器的选型	(182)
三、案例分析：丙烯氯醇化反应过程的开发	(184)
参考文献	(186)
习题	(186)
第九章 化学反应器的热稳定性和参数灵敏性	(188)
第一节 热稳定性和参数灵敏性的基本概念	(188)
第二节 全混流反应器的热稳定性	(190)
一、全混流反应器的多重定态	(190)
二、全混流反应器定态稳定的条件	(191)
三、全混流反应器的着火和熄火	(195)
第三节 固定床反应器的局部热稳定性	(196)
一、外部传递引起的催化剂颗粒的多重定态	(196)
二、绝热固定床反应器的多重定态和热稳定性	(197)
三、案例分析：工业废气催化燃烧反应器的开发	(198)
四、列管式固定床反应器的局部热稳定性	(200)
第四节 固定床反应器的整体热稳定性	(203)
一、床层内热反馈引起的稳定性问题	(203)
二、自热式固定床反应器	(204)
第五节 列管式固定床反应器的参数敏感性	(207)
参考文献	(209)
习题	(209)

第一章 绪 论

化工生产流程的典型结构如图 1.1 所示。原料经过一系列物理处理步骤达到能够进行所需的化学反应的状态，然后通过化学反应器转化为反应产物，反应产物再经过一系列物理处理步骤——分离、提纯等，最后变成能满足市场需求的产品。

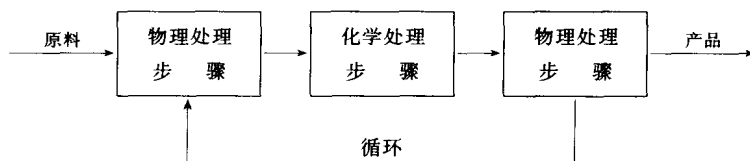


图 1.1 典型的化工生产过程

虽然，反应器本身的投资也许只占整个生产装置投资的很小一部分，例如反应器可能只是一个带搅拌装置的容器；但是，反应器通常是整个生产过程的核心，反应器的操作状态（主要是反应的转化率和选择性）对整个装置的投资和产品的生产成本往往会起到决定性的作用。因此，在化工过程开发、设计中，反应过程往往会受到特别的重视。

一、反应过程开发与“放大效应”

化工过程开发是指一全新的化工过程，或一经部分改变的化工过程从实验室研究过渡到大规模工业生产的整个过程。就反应过程而言，研究通常是从化学实验室开始的。当在化学实验室中取得了某项发现，例如发现了一条新的反应路线（如环氧丙烷水合生产丙二醇，改为环氧丙烷先和 CO_2 反应生成碳酸丙烯酯，碳酸丙烯酯再和甲醇反应生成丙二醇和碳酸二甲酯），或发现了某种新的反应方式（如乙烯和苯在三氯化铝催化剂溶液中经气液相反应生成乙苯，改为乙烯和苯在分子筛催化剂上经气固相反应生成乙苯），或发现了某种新的催化剂（如催化裂化的催化剂由无定形硅铝改为分子筛），并在技术经济上对这项发现作出了有利的评价后，研究过程就将进入以建设第一套生产装置为目标的开发阶段。

由于化工过程开发也就意味着装置规模的扩大，因此常被形象化地称为“放大(scale up)”。熟悉化工生产的人都知道，伴随着“放大”，往往会产生所谓的“放大效应”。但化工中的“放大效应”并不是如电子学或光学中那种可以预知其效果的放大效应，而是指小装置中的某些技术经济指标在大装置中不能重现，甚至大装置根本不能正常运转。由此可见，化工中的“放大效应”实际上是我们对化工过程的规律尚未完全掌握的结果。与流体输送、换热、传质分离等设备相比，反应器在放大过程中不但更容易出现“放大效应”，而且出现的“放大效应”也往往更严重。因此，反应过程的放大往往被化工技术人员视为畏途。

那么，工业反应过程开发中的“放大效应”究竟是怎么发生的呢？要回答这一问题，需要先看一看化学反应器中存在些什么过程及它们之间的相互关系。化学反应器中发生的过程可分为两类：化学反应；流动、传热、传质等传递过程。它们之间的相互关系如图 1.2 所示。

化学反应从本质上讲是由于分子间相互碰撞而发生的微观过程，其规律（包括化学计

量学规律、化学热力学规律和化学动力学规律)并不会由于反应器规模的放大而变化。在反应器放大过程中可能发生变化的是反应器中的传递过程。但传递过程的变化并不会改变化学反应的规律,也不直接影响反应结果,而是通过改变反应器中的浓度分布和温度分布去影响反应结果。

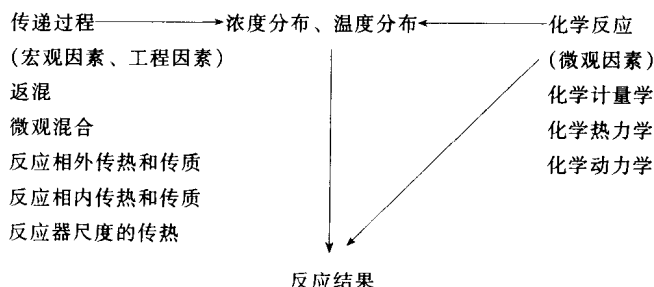


图 1.2 化学反应器中化学反应和传递过程的相互作用

例如,在实验室间歇反应器中进行某一反应时,反应物料的浓度、温度是均一的,只随反应时间而变,所有物料的停留时间也都是相等的。而在工业反应器中,情况就变得复杂了,反应器尺寸变大了,反应器的操作方式也可能发生了变化,例如由间歇操作变成了连续操作;浓度、温度不再是均一的,而是会呈现某种浓度分布和温度分布;反应物料的停留时间也不再是均一的了,有的物料停留的时间可能长一些,有的物料停留的时间可能短一些,反应结果与实验室间歇反应器也就不一样了。因此,即使在实验室反应器中找到了能达到最佳反应结果的浓度、温度状态和反应物料的停留时间,在从实验室反应器到工业反应器的放大过程中,影响反应结果的这些参数很难完全保持不变。这就是在反应器放大过程中出现“放大效应”的根源。

由以上分析可知,在反应过程开发中是否会发生“放大效应”,并不完全取决于“放大”的倍数,而是主要取决于以下两个因素:(1)反应器中的浓度分布和温度分布对反应器规模的扩大和由此引起的传递过程状况的变化是否敏感;(2)反应结果对反应器中的浓度分布和温度分布的变化是否敏感。如果这两个因素都不敏感,也许“放大”1万倍也不会有很大的风险;反之,如果这两个因素都很敏感,也许“放大”1倍也会有很大的风险。因此,对过程进行敏感性(或称灵敏度)分析,是反应过程开发中必不可少的一个步骤。

敏感性分析的任务是确定反应结果对哪些因素不敏感,对哪些因素敏感以及这些因素发生敏感影响的范围。对不敏感的因素,在实验中可不予考虑,以减少开发过程的实验工作量。对可能敏感的因素则应尽量选择在不太敏感的区域,并确定其允许的波动范围,以便在反应器设计中采取措施予以控制。因此,敏感性分析也即开发过程中主次影响因素的分析,抓住主要矛盾,忽略次要矛盾,是缩短开发周期、保证开发质量的关键。

敏感性分析有两种方法:

(1) 实验鉴别。在理论分析的基础上,对可能对反应结果产生敏感影响的各种操作变量,如反应器进口组成、温度、停留时间、反应物流线速度、冷却介质温度等对反应结果的影响进行实验考察。例如,对绝热固定床反应器,由理论分析知道影响反应结果的因素仅有反应器进口组成、温度和物料停留时间。在反应器“放大”过程中,保持工业反应器的进口组成和温度与实验室反应器一致,在技术上并无困难。可能发生变化的因素是物料停留时间,

即使保持工业反应器的平均停留时间与实验室反应器一致, 由于随着反应器规模的扩大, 流动的不均匀性可能增加, 即在工业反应器中一部分物料的停留时间可能比实验室反应器中长, 另一部分物料的停留时间则可能比实验室反应器中短。可通过改变实验室反应器中物料停留时间考察这一因素的影响, 并确定允许的不均匀程度, 在工业反应器设计中采取适当的流体均布措施。

(2) 模拟计算。通过反应器数学模型的数值求解, 分析上述各种操作变量和参数, 如反应速率常数、传热系数等对反应结果的影响。和实验鉴别相比, 模拟计算可大大降低开发费用和缩短开发时间, 对某些实验研究可能造成破坏性后果的过程的分析, 更有不可替代的作用。例如, 在进行强放热反应的列管式固定床反应器的开发中, 反应管径和冷却介质温度是影响反应器操作性能的重要因素, 选择不当极易造成反应器“飞温”(反应温度急剧上升, 超过允许范围), 使反应选择性严重恶化, 严重时甚至可能烧毁催化剂和反应器, 是化学反应工程中十分典型的参数敏感性问题。对这类问题, 如欲进行实验研究, 就必须建造不同管径的实验反应器, 还必须准备随时冒由于反应器“飞温”而烧毁催化剂和反应器的风险, 这显然是不可取的。而采用数学模拟的方法, 则只需在计算机上模拟不同构型的反应器在不同操作条件下的性能, 即可确定能安全、高效、低耗地运行的设计方案, 然后再对确定的设计方案进行必要的验证实验, 与单纯的实验研究相比, 可收到事半功倍的效果。但通过数学模拟进行反应器操作性能的敏感性分析的前提是有可靠的反应器数学模型。

除了敏感性分析, 在整个反应过程开发过程中, 化学工程师手中的主要武器也是实验和数学模拟。在目前阶段, 要完全摆脱实验, 仅仅依靠数学模拟完成反应过程开发是不可能的。但实验往往是既费钱, 又费时间的, 如何借助数学模型方法, 使有限的、必不可少的实验发挥最大的效用, 是能否缩短开发周期, 节省开发费用的关键。当然, 要在反应过程开发中处理好实验和数学模拟的关系, 从事开发工作的人员必须具备一定的化学反应工程的理论素养, 尤其是对化学反应工程的基本方法——数学模型方法的特征、用途和局限应有比较清楚的认识。

二、数学模型方法的特征

在化学反应工程学科发展之初人们就认识到: 由于化学反应和物理传递过程共存时, 在过程放大中不可能同时满足化学相似和物理相似, 因此在研究单元操作时曾被广泛应用的相似方法, 在处理工业反应过程时不再适用, 而必须采用新的研究方法。数学模型方法就这样进入了化学反应工程领域, 而成为一种基本的研究方法。

广义地说, 数学模型方法就是用一组数学方程式去描述所研究的过程中有关参数和变量间的相互关系, 并通过方程组的求解对过程的特性进行分析。

数学模型的建立有如图 1.3 所示的三种途经。

对实际过程直接进行如实的数学描述是建立数学模型的一种方法, 但在化学反应工程领域内这种方法的应用极为有限。主要原因是反应器中进行的反应极其复杂, 难以进行如实的数学描述。这种复杂性特别表现在流动边界的复杂与物系组成和物性的复杂上。前者如固定床反应器

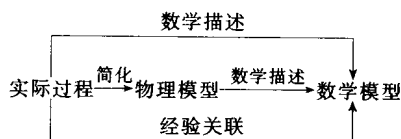


图 1.3 建立反应过程数学模型的三种途径