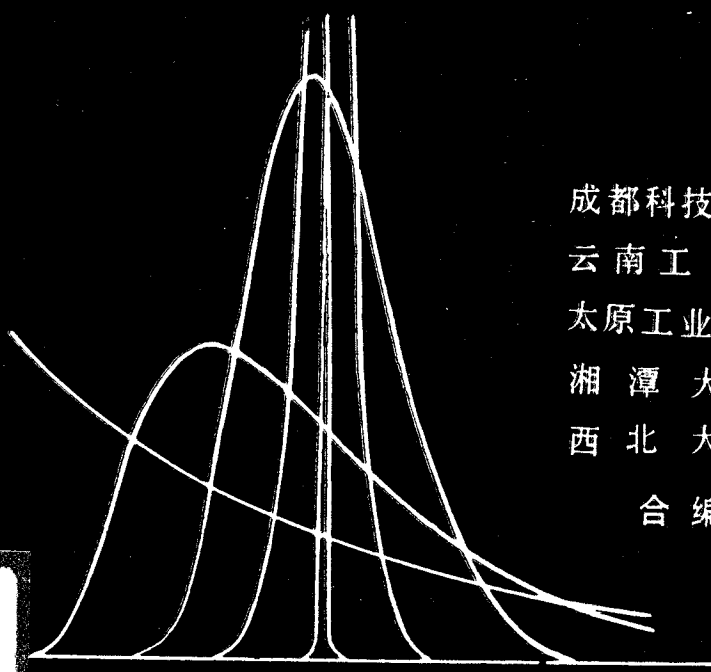


CRE

王建华 主编

# 化学反应器设计



成都科技大学  
云南工学院  
太原工业大学  
湘潭大学  
西北大学  
合编

成都科技大学出版社

# 目 录

概述 .....	( 1 )
<b>第一章 均相反应器 .....</b>	<b>( 4 )</b>
1.1 均相反应器的基本计算 .....	( 4 )
1.1.1 间歇反应器 .....	( 4 )
1.1.2 平推流反应器 .....	( 10 )
1.1.3 全混流反应器 .....	( 14 )
1.1.4 多釜全混流反应器 .....	( 16 )
1.1.5 半连续反应器 .....	( 25 )
1.2 反应器形式和操作方法评比 .....	( 28 )
1.2.1 简单不可逆反应 .....	( 29 )
1.2.2 自催化反应 .....	( 30 )
1.2.3 复合反应 .....	( 33 )
1.3 均相反应器热量衡算方程式的应用 .....	( 42 )
1.3.1 非等温间歇反应器 .....	( 42 )
1.3.2 非等温平推流反应器 .....	( 45 )
1.3.3 全混流反应器 .....	( 48 )
1.4 全混流反应器的热稳定性 .....	( 49 )
1.4.1 全混流反应器的多重定态 .....	( 49 )
1.4.2 操作参数对多重定态的影响 .....	( 52 )
习题 .....	( 56 )
参考文献 .....	( 59 )
<b>第二章 绝热式气固相催化反应器 .....</b>	<b>( 60 )</b>
2.1 概述 .....	( 60 )

2.2	固定床内的传递过程	( 62 )
2.2.1	粒子直径和床层空隙率	( 62 )
2.2.2	固定床的压力降	( 67 )
2.2.3	固定床中的传质	( 74 )
2.3	气固相催化反应的最佳操作温度	( 76 )
2.3.1	可逆放热反应的最佳温度曲线	( 76 )
2.3.2	内扩散过程对最佳温度的影响	( 80 )
2.3.3	可逆放热催化反应中最佳温度的实现	( 82 )
2.4	单段绝热催化反应器	( 83 )
2.4.1	绝热温升	( 84 )
2.4.2	单段绝热催化床反应体积的计算	( 86 )
2.4.3	单段绝热催化床的最佳进口温度	( 93 )
2.5	多段绝热催化反应器	( 95 )
2.5.1	多段间接换热式反应器	( 96 )
2.5.2	多段直接冷激式反应器	( 114 )
2.6	固定床气固相催化反应器结构设计中的几个问题	( 121 )
2.6.1	反应物的预混合	( 121 )
2.6.2	反应器的流体分布	( 121 )
2.6.3	流体的流动状况	( 122 )
2.6.4	反应器的防腐和保温	( 122 )
	习题	( 122 )
	参考文献	( 126 )
<b>第三章</b>	<b>换热式气固相催化反应器</b>	<b>( 127 )</b>
3.1	概述	( 127 )
3.2	固定床中的传热	( 133 )
3.3	换热式气固相催化反应器的数学模型	( 143 )
3.3.1	一维拟均相理想置换模型	( 144 )

3.3.2 二维拟均相模型	(189)
3.4 换热式反应器床层温度与转化率的关系	
.....	(210)
3.4.1 催化剂管外壁温恒定	(211)
3.4.2 催化剂管外壁温不恒定	(214)
习题	(217)
参考文献	(219)

## 第四章 流化床反应器 (220)

4.1 流化床基础	(220)
4.1.1 流化现象	(220)
4.1.2 临界流化速度	(223)
4.1.3 粒子的带出速度	(227)
4.1.4 操作流速的选择	(230)
4.1.5 流化床的床层膨胀	(233)
4.2 流化床反应器的流动特性	(238)
4.2.1 气泡行为	(238)
4.2.2 流化床中的乳相	(245)
4.2.3 气泡与乳相之间的相间传递	(246)
4.3 流化床反应器模型	(248)
4.3.1 拟均相流化床模型	(249)
4.3.2 两相模型	(251)
4.3.3 鼓泡床模型	(259)
4.4 流化床反应器的结构及设计	(265)
4.4.1 流化床反应器的结构	(265)
4.4.2 流化床反应器的优缺点	(268)
4.4.3 流化床反应器主要尺寸计算	(270)
习题	(299)
参考文献	(302)

<b>第五章 气液反应器</b> .....	( 304 )
5.1 气液反应器设计导论.....	( 304 )
5.1.1 工业气液反应器简介.....	( 304 )
5.1.2 气液反应器设计模型.....	( 313 )
5.2 鼓泡反应塔.....	( 316 )
5.2.1 流体力学特性.....	( 316 )
5.2.2 传质特性.....	( 327 )
5.2.3 传热特性.....	( 329 )
5.2.4 鼓泡反应塔的设计.....	( 331 )
5.3 填料反应塔.....	( 343 )
5.3.1 流体力学特性.....	( 343 )
5.3.2 传质特性.....	( 346 )
5.3.3 填料反应塔的设计.....	( 346 )
5.4 其它类型气液反应器.....	( 356 )
5.4.1 环流反应器.....	( 356 )
5.4.2 机械搅拌槽式反应器.....	( 362 )
5.4.3 多段板式反应塔.....	( 374 )
5.4.4 管式反应器.....	( 374 )
5.4.5 膜式反应器.....	( 376 )
习题.....	( 378 )
参考文献.....	( 380 )
<b>第六章 气液固三相反应器</b> .....	( 382 )
6.1 气液固三相反应器的分类与特点.....	( 382 )
6.2 气液固三相化学反应过程分析.....	( 387 )
6.2.1 气液固催化反应.....	( 387 )
6.2.2 气液固非催化反应.....	( 391 )
6.3 滴流床反应器.....	( 395 )
6.3.1 滴流床内的流型.....	( 395 )

6.3.2	滴流床的压力降	( 397 )
6.3.3	滴流床的持液量	( 399 )
6.3.4	固体催化剂的表面润湿与效率因子	( 401 )
6.3.5	滴流床内相间的传质	( 403 )
6.3.6	滴流床反应器模型	( 404 )
6.4	固定床鼓泡反应器	( 416 )
6.4.1	气液相的流型及床层压力降	( 416 )
6.4.2	气相、液相的停留量与气液相界面积	( 417 )
6.4.3	反应器内相间的传质	( 418 )
6.4.4	固定床鼓泡反应器模型	( 420 )
6.5	三相浆态反应器	( 422 )
6.5.1	固体颗粒的流化与最小流化速度	( 422 )
6.5.2	气相、液相及固相停留量	( 423 )
6.5.3	反应器内相间的传质	( 424 )
6.5.4	三相浆态反应器模型	( 425 )
6.6	半连续气液固反应器	( 429 )
	习题	( 434 )
	参考文献	( 436 )

# 概 述

上册阐述了化学反应工程的基本原理，本册讨论反应器的设计。反应器设计的主要任务：首先是选择反应器的型式和操作方法，然后根据反应和物料的特点，计算所需要的加料速度、操作条件(温度、压力、组成)以及反应器体积，并以此确定反应器主要构件的尺寸，同时还应该考虑经济效益和环境保护等方面的要求。

实际工业反应器，必须考虑适宜的热量传递、质量传递、动量传递和流体流动等特定的工程环境，以实现规定的化学反应。由此可知反应器内的过程十分复杂，加之化学反应种类繁多，因此反应器的类型从不同的角度考虑，可以有不同的分类。现列于表1.1作为参考。

表1.1 反应器的分类

相 态		流 型	操作方法	形 状	传 热
均相	非均相	平推流	间歇式	管式	绝热
气相	气—液相	全混流	半连续式	塔式	换热
液相	气—固相	非理想流	连续式	釜式	
	气—液—固相				
	液—液相				
	液—固相				

还有其它的分类方法，例如根据反应器的操作温度，可分为等温和非等温反应器；气固反应器中，按固体粒子流动情况

可分为固定床反应器、移动床反应器和流态化床反应器等。对一个具体的反应器，可按不同的分类方法而属于不同的种类。例如乙苯脱氢生产苯乙烯的反应器，可以称作气固、平推流、连续、换热、管式、固定床反应器。本书以物料的相态作为第一区分，以流型等作为第二、三……区分，在以后各章分别加以研究讨论。

反应器的设计、放大可以采用经验法、相似法、数学模型法，绪论中已介绍了这几种方法的优缺点。本书主要以数学模型法为主。工业化学反应器数学模型的建立，首先根据化学反应的特点，结合反应器的型式，对物料流型与传递过程综合分析，建立相应的数学模型，由求解条件，实现反应器的设计、放大和优化。为了描述三传一反对反应过程的影响，所涉及的数学模型应该包括如下内容：

#### 1. 物料衡算式

根据物质不灭定律，对任何型式反应器，取关键组分进行物料衡算。通式为：

$$\text{流入量} = \text{流出量} + \text{反应消耗量} + \text{累积量} \quad (1.1)$$

#### 2. 热量衡算式

根据能量守恒定律，在微元时间内对反应器进行热量衡算

$$\begin{aligned} \text{物料带入热} = & \text{物料带出热} + \text{反应的焓变} \\ & + \text{传给外界的热} + \text{累积热} \end{aligned} \quad (1.2)$$

#### 3. 动量衡算式

将牛顿第二定律应用于运动着的流体，进行动量衡算。

$$\text{输入动量} = \text{输出动量} + \text{动量损失} \quad (1.3)$$

#### 4. 动力学方程式



前面三个方程式中，都含有反应速率项，当物理过程对反应无影响时，可使用本征反应速率式，如果这种影响必须考虑，就必须用宏观反应速率式。模型方程中的模型参数，来自实验室研究、中试或已经过实践证实的经验关联式。本册根据上面所讲内容，着重讨论均相反应器、绝热式气固相催化反应器，换热式气固催化反应器、流化床反应器、气液反应器、气固液三相反应器。

# 第一章 均相反应器

均相反应器内所有物料都处于同一个相，或者是气相，或者是液相。

本章着重讨论均相反应器的特点、停留时间和反应器体积的计算、优化操作条件和选择适宜的反应器型式。对均相反应器可分为：间歇反应器、平推流反应器、全混流反应器和半连续反应器。针对这四种反应器建立起来的数学模型，是化学反应工程中最重要、最基本的模型，许多问题的分析处理都以此为出发点。

## 1.1 均相反应器的基本计算

### 1.1.1 间歇反应器

#### 一、间歇反应器的计算

间歇搅拌釜式反应器，按周期操作，每一周期将原料加入反应器，充分搅拌，混合，调节到反应温度，进行反应，反应结束后，降温、卸料、清洗。

在这种反应器中，物料的温度、浓度、转化率等参数，只随时间而变化，不随位置而变化，因此可对整个反应器就关键组分进行物料衡算。在反应过程中，没有物料进出，故流入物料量和流出物料量为零；加之液相反应，密度变化不大，即使气相为变摩尔数反应，在间歇反应器中，物料也是

取容器的体积，故可视为恒容过程。在微分时间 $dt$ 内，反应物A的物料衡算式为：

$$r_A V = - \frac{dn_A}{dt_R} \quad (1.4)$$

式中  $V$ ——反应混合物的体积；

$n_A$ —— $t_R$ 时刻组分A的摩尔数。

将式(1.4)积分得反应时间

$$t_R = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{r_A} \quad (1.5)$$

恒容过程

$$t_R = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dc_A}{r_A} \quad (1.6)$$

将 $r_A$ 和 $x_{Af}$ 代入积分可以求出 $t_R$ ：

一级反应

$$t_R = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_{Af}} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad (1.7)$$

二级反应

$$t_R = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) \quad (1.8)$$

当动力学方程式形式复杂，可用数值积分法或图解积分法求解。如图1.1所示。

间歇反应器所需的操作时间，包括两部分：一部分是反应时间 $t_R$ ，另一部分是辅助时间 $t_0$ 。 $t_0$ 包括加料、调温、卸料、清洗等时间，可按生产实际确定数据。

当单位时间内处理混合物体积为  $V_0$  时, 反应器有效体积为:

$$V_R = V_0(t_R + t_0) \quad (1.9)$$

考虑物料性质, 搅拌情况等因素, 间歇反应器的实际体积为:

$$V_{\text{实}} = \frac{\delta}{\varphi} V_R \quad (1.10)$$

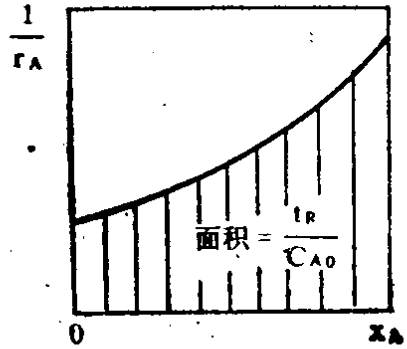
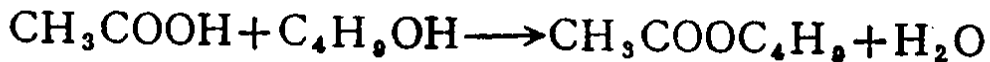


图1.1 反应时间的图解计算

$\delta$ 是后备系数, 取  $1 \sim 1.5$ , 包括对所装入换热器、搅拌器等构件的体积校正系数。 $\varphi$ 是装料系数, 一般在  $0.5 \sim 0.85$  之间。当反应过程有起泡或沸腾现象时, 采用  $0.5 \sim 0.65$ , 反应平静时可采用  $0.85$ 。

**例1.1** 在间歇反应器中用醋酸和丁醇生产醋酸丁酯, 反应式为:



反应在  $100^\circ\text{C}$  等温条件下进行, 配料摩尔比为醋酸: 丁醇 =  $1:4.97$ , 以少量硫酸为催化剂, 反应物的密度为  $0.75\text{kg/l}$ 。每天生产  $2400\text{kg}$  醋酸丁酯, 要求醋酸的转化率达到  $50\%$ , 每批操作的辅助时间为  $0.5$  小时, 计算反应器的有效体积。该反应的动力学方程式为:

$$r_A = kC_A^2 \quad k = 17.41 / (\text{kmol} \cdot \text{min})$$

$C_A$  是醋酸的浓度。

**解** 醋酸分子量为  $60$ , 丁醇分子量为  $74$ , 醋酸丁酯的分子量为  $116$ , 含  $1\text{kmol}$  醋酸原料混合物的质量为:

$$(60 \times 1) + (74 \times 4.97) = 428\text{kg/kmol}$$

醋酸的初始浓度为

$$C_{A0} = \frac{0.75}{428} = 0.00175 \text{ kmol/l}$$

反应时间

$$\begin{aligned} t_R &= \frac{x_A}{kC_{A0}(1-x_A)} \\ &= \frac{0.5}{17.4 \times 0.00175 \times (1-0.5)} = 32.8 \text{ min} \\ &= 0.547 \text{ h} \end{aligned}$$

每天生产2400kg醋酸丁酯，平均每小时需要处理的原料量为：

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{2400}{24 \times 116} \times \frac{1}{0.5} \times \frac{1}{0.00175} \\ &= 9851/\text{h} \end{aligned}$$

则反应器的有效体积为：

$$\begin{aligned} V_R &= V_0(t_R + t_0) \\ &= 985 \times (0.547 + 0.5) \\ &= 1031 \text{ l} \end{aligned}$$

## 二、间歇反应器操作优化

反应器的优化操作随着目标函数的不同而不同，这里只讨论间歇反应器操作时间的优化，分别以生产强度最大和生产费用最低为目标函数。

### 1. 最大生产强度所需的反应时间

一个生产周期内单位时间能生产的产物量为

$$M_R = \frac{V_R \cdot C_R}{t_R + t_0} \quad (1.11)$$

将式(1.11)对 $t_R$ 求得

$$\frac{dM_R}{dt_R} = \frac{V_R \left[ (t_R + t_0) \frac{dC_R}{dt_R} - C_R \right]}{(t_R + t_0)^2}$$

式中 $M_R$ ——平均生产强度。

要使 $M_R$ 最大，应该使 $\frac{dM_R}{dt_R} = 0$

即

$$\frac{dC_R}{dt_R} = \frac{C_R}{t_R + t_0} \quad (1.12)$$

根据式(1.12)，用图解法可求出优化反应时间和对应的反应物和产物的浓度。下面举例说明。

**例1.2** 根据例1.1的已知条件得反应时间与反应物醋酸的浓度关系式

$$t_R = \frac{1}{1050} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{0.00175} \right)$$

每批操作时间为0.5h，(a)求间歇反应器的生产强度为最大的优化时间；(b)评论例1.1的反应时间是否选择得当？(c)能否选择97.1%的高转化率操作？

**解** (a)列出产物及反应物的浓度与时间的关系表

$t_R(\text{h})$	0	0.408	0.575	1.57	3.26	18.5
$C_A(\text{mol/l})$	0.00175	0.0010	0.00875	0.00045	0.00025	0.00005
$C_R(\text{mol/l})$	0	0.00075	0.00875	0.00130	0.00150	0.0017

在图1.2上画出 $C_A(t_R)$ 线,  $C_R(t_R)$ 线, 过坐标原点O向左截取 $\overline{OA} = t_0 = 0.5\text{h}$ , 过A点作曲线 $C_R(t_R)$ 的切线 $\overline{AB}$ 。显

然, B点的斜率为 $\frac{dC_R}{dt_R}$ , 它就

等于B点的纵坐标 $C_R$ 与 $(t+t_0)$ 之比, 则B点满足了式(1.12)的要求, 其横坐标即为所求的优化反应时间 $t_{R(OP)}$ , 纵坐标为产物醋酸丁酯在优化条件下的浓度。

即:

$$C_R = 0.00086(\text{mol/l})$$

$$t_R = 0.52(\text{h})$$

$$\frac{dC_R}{dt_R} = \frac{0.0086}{0.5 + 0.52} = 0.000843 \quad \text{mol}/(\text{l} \cdot \text{h})$$

(b)由例1.1可知

$$\frac{C_R}{t_R + t_0} = \frac{0.000875}{0.5 + 0.575} = 0.000814 \quad \text{mol}/(\text{l} \cdot \text{h})$$

该例的生产强度为最大生产强度的96.4%, 说明反应时间选择是接近于优化时间的。

(c)当采用高转化率97.1%条件操作时

$$\frac{C_R}{t_R + t_0} = \frac{0.0017}{18.5 + 0.5} = 0.0000895 \quad \text{mol}/(\text{l} \cdot \text{h})$$

这仅为最大生产强度的10.6%。因此不宜采用这样高的转化率操作。

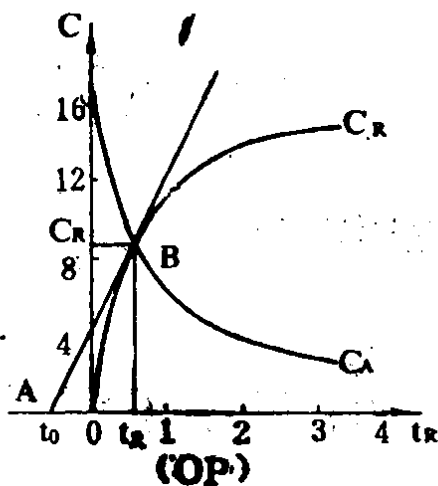


图1.2 优化反应时间的决定

## 2. 生产成本最低的优化时间

设反应操作单位时间所需的费用为 $a$ ，辅助操作单位时间的费用为 $a_0$ ，固定费用为 $a_f$ ，则单位产量的总费用

$$A = \frac{at_R + a_0t_0 + a_f}{V_R C_R} \quad (1.13)$$

要使成本最低，应使 $\frac{dA}{dt_R} = 0$ ，即

$$\frac{dA}{dt_R} = \frac{1}{V_R C_R^2} [aC_R - (at_R + a_0t_0 + a_f) \frac{dC_R}{dt_R}]$$

得

$$\frac{dC_R}{dt_R} = \frac{C_R}{t_R + (a_0t_0 + a_f)/a} \quad (1.14)$$

可仿照上述图解法求出最优反应时间。在横轴上找坐标 $[-(a_0t_0 + a_f)/a, 0]$ 点，相当于图1.2上的A点，然后由A点向 $C_R(t)$ 曲线作切线，得交点B，B点的横坐标 $t$ 为最优反应时间，纵坐标为目的产物出口浓度。

### 1.1.2 平推流反应器

#### 一、平推流反应器的计算

平推流反应器又叫做理想置换反应器或者活塞流反应器。工业生产中长径比大于30的管式反应器，可看作为平推流反应器。正如，上册第六章所述，物料在反应器内像活塞一样向前流动，无轴向混合和扩散。在定常态条件下，器内物料的各种参数如温度、浓度、反应速度等只随轴向位置变化，不随时间变化，并且同一截面上的参数都相同。因此，可取反应器内一微元体积 $dV_R$ (如图1.3)，进行物料衡算。



设进入微元体 $dV_R$ 中A的摩尔流量为 $F_A$ ，流出微元体的摩尔流量为 $F_A+dF_A$ ，在这个微元体中A的反应速率为 $r_A$ ，在定常态操作条件下，积累量等于零。可得上册式(6.5)

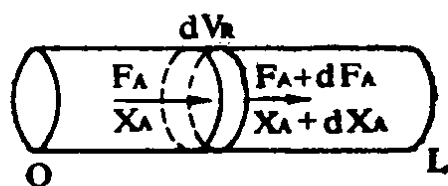


图1.3 平推流反应器  
物料衡算示意图

$$V_R = V_0 C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{r_A} \quad (1.15)$$

而  $F_{A0} = C_{A0} V_0 \quad (1.16)$

式中 $V_0$ ——反应器入口处反应混合物的体积流量。将式(1.16)代入式(1.15)中可得平推流反应器的空时或停留时间：

$$\tau = \frac{V_R}{V_0} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{r_A} \quad (1.17)$$

比较式(1.6)和式(1.17)可知，达到相同转化率间歇反应器和平推流反应器所需的反应时间相同。当然这一结论只有当气相等摩尔反应或液相反应才是正确的。

定压变容流动平推流反应器的体积和停留时间的计算，只需将动力学方程式中体积流量 $V_0$ 代换成变容体积 $V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A)$ 就行了。如果反应为 $n$ 级不可逆反应，则式(1.16)变成为

$$V_R = V_0 \int_0^{x_{Af}} \frac{(1 + \varepsilon_A x_A)^n dx_A}{k C_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n} \quad (1.18)$$

一级反应