

基本有机化工反应工程



高等学校试用教材

基本有机化工反应工程

河北工学院等合编
邹仁鋈 主编

72
7

工业
出版
社

化学工业出版社

高等学校试用教材

基本有机化工反应工程

河北工学院等合编

邹仁鋈 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是化学工业部组织编写的基本有机化工专业的试用教材,阐述基本有机化工中化学反应过程和设备的共性规律。本书的内容包括:复杂反应的计量学和化学平衡计算,复杂反应的化学动力学基础,理想反应器的分析和设计概念,理想流动和非理想流动模型,停留时间分布函数、特征数及改善措施,气相均相反应动力学和管式反应器设计,气固催化作用和催化剂,气固催化反应动力学,固定床和流化床反应器的分析和设计,气液反应动力学和气液反应器的计算,基本有机化工反应工程和工艺。本书部分材料取自Hill一书。

本书也可作研究院、设计院、工厂的科技人员的参考用书以及研究生的参考教材。

本书由邹仁鑒主编,参加编写工作的有成都科技大学童长春,北京化工学院周游,河北工学院冯其标、丛津生、张世平、袁士崧、姜强昆、侯其德。

本书由化工部科技局吴金城主审,参加审查工作的有中国科学院化工冶金研究所陈家驹,华南工学院黄冲涛,浙江大学陈甘棠,化工部科技局李鑫。

高等学校试用教材 基本有机化工反应工程

河北工学院等合编

邹仁鑒 主编

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $25^{1/2}$ 字数 639千字 印数1—3,000

1981年9月北京第1版 1981年9月北京第1次印刷

统一书号15063·3280(K-254)定价2.60元

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 基本有机化工的范围和反应工程学的研究内容	(1)
一、基本有机化学工业的范围	(1)
二、基本有机化工生产过程的构成	(1)
三、化学反应工程学的的内容	(1)
第二节 基本有机化工中的主要反应和主要生产过	(3)
一、基本有机化工的反应特点	(3)
二、基本有机化工中的反应按不同角度的分类	(4)
第三节 基本有机化工反应工程学的体系	(7)
参考文献	(8)
第二章 复杂反应的化学平衡	(10)
第一节 化学计量学	(11)
一、化学计量学解决的问题	(11)
二、物理原理	(12)
三、不写出化学计量式的衡算方法	(12)
四、写出化学计量式的衡算方法	(14)
第二节 复杂反应的化学平衡	(19)
第三节 应用质量作用定律计算复杂反应的化学平衡组成	(20)
一、衡分子数计算法	(22)
二、反应程度法	(24)
三、松弛法	(26)
符号表	(29)
参考文献	(30)
第三章 化学动力学基础	(31)
第一节 反应速度式	(31)
一、反应速度的定义	(31)
二、反应级数	(33)
三、反应速度常数	(34)
第二节 简单反应系统的数学表征	(35)
第三节 解释简单反应速度数据的技术	(36)
一、积分法处理反应速度数据	(37)
二、微分法处理反应速度数据	(40)
三、简化法	(42)
四、活化能的测定	(43)
五、简单不可逆反应速度量度的精度	(44)
第四节 复杂化学反应系统	(46)
一、可逆反应	(46)

二、平行反应	(48)
三、连串反应	(51)
第五节 非恒容反应系统	(53)
一、非恒容反应系统的体积	(55)
二、非恒容反应系统中各组分浓度	(56)
三、非恒容反应系统的速度式	(56)
符号表	(57)
参考文献	(57)
第四章 理想反应器及其设计的基本概念	(58)
第一节 反应器类型	(58)
一、反应器的基本类型	(58)
二、理想反应器	(60)
第二节 反应器设计基础	(61)
一、反应器设计中的物料平衡和热量平衡	(61)
二、关于几个时间指标	(62)
第三节 理想反应器的设计分析	(63)
一、间歇槽式反应器的设计分析	(63)
二、活塞流管式反应器 (PFR)	(65)
三、连续流动搅拌槽式反应器 (CSTR)	(68)
四、CSTR与PFR组成的反应器组	(85)
五、理想反应器的基本设计方程式总结	(86)
第四节 等温反应器设计中的选择性和最佳化	(87)
一、平行反应	(87)
二、连串反应	(91)
三、连串-平行反应	(94)
第五节 非等温反应器的最佳温度分布	(97)
符号表	(100)
参考文献	(101)
第五章 流动模型和停留时间分布	(102)
第一节 连续均相反应器的操作特性和流体流动型式	(102)
一、理想置换	(102)
二、理想混合	(102)
三、非理想流动	(103)
第二节 停留时间分布函数	(103)
一、停留时间分布函数	(103)
二、停留时间分布的测定	(105)
三、停留时间分布的特征数	(109)
四、平均停留时间、时间参数和对比时间	(111)
五、几种流动型式的停留时间分布函数曲线	(112)
第三节 非理想流动模型	(116)

一、非理想流动管式反应器的流动特性分析	(116)
二、微观混合和宏观混合	(118)
三、凝集流模型	(118)
四、分散模型	(119)
五、混合程度对反应转化率的影响	(130)
第四节 反应器中流体的停留时间分布及其改善措施	(134)
符号表	(137)
参考文献	(138)
第六章 气相均相反应动力学和反应器设计	(139)
第一节 气相均相反应动力学和反应条件	(140)
一、气相均相反应动力学	(140)
二、反应条件与反应器型式	(142)
第二节 气相均相管式反应器的计算	(143)
一、操作条件分析	(143)
二、管式反应器的设计方程式	(143)
三、管式反应器的计算举例	(146)
第三节 管式反应器的构型	(153)
第四节 管式反应器的传热及结构进化	(154)
一、管式裂解炉传热过程	(154)
二、径向传热和径向温度分布	(155)
三、炉管周向热强度分布及其改善	(159)
四、炉管轴向热强度和温度分布	(160)
符号表	(162)
参考文献	(163)
第七章 催化作用和固体催化剂	(164)
第一节 催化作用概述	(164)
一、催化作用的特征	(164)
二、催化作用的机理	(166)
第二节 气固非均相催化反应的全过程	(166)
一、气固非均相催化反应全过程的步骤	(166)
二、扩散过程	(167)
三、吸附过程	(167)
四、吸附等温线	(170)
第三节 固体催化剂及其催化性质	(173)
一、固体催化剂催化作用中的电子因素	(173)
二、固体催化剂催化作用中的几何因素	(181)
第四节 催化剂的组成和组分选择	(184)
一、活性组分	(184)
二、载体	(187)
三、助催化剂	(188)

第五节 催化剂的制备	(189)
一、催化剂制备的基本过程	(189)
二、催化剂的制备方法	(190)
三、催化剂的成型	(192)
四、催化剂的活化	(193)
第六节 催化剂性质的研究	(193)
一、催化剂比表面的测定	(193)
二、孔体积和固体密度的测定	(195)
三、孔体积分布的测定	(196)
四、催化活性和选择性	(197)
五、催化剂寿命的试验	(197)
第七节 催化剂的使用	(198)
一、催化剂的使用寿命	(198)
二、催化剂的失活	(198)
三、催化剂衰退的对策	(200)
符号表	(201)
参考文献	(201)
第八章 非均相气固催化反应动力学和固定床反应器设计	(202)
第一节 总反应速度及控制步骤	(202)
第二节 固体催化剂微孔中的内扩散过程	(203)
一、微孔催化剂的传质过程	(203)
二、微孔催化剂的内扩散和有效因数	(206)
第三节 固体催化剂外表面与流体本体间的传质和传热	(219)
一、外扩散过程	(219)
二、流体本体和固体催化剂外表面间的传热	(227)
第四节 表面反应速度	(229)
一、非均相气固催化反应中的化学反应控制时的反应速度表达式	(229)
二、侯根-瓦特森模型	(230)
第五节 总反应速度	(237)
第六节 固定床反应器设计	(238)
一、一般考虑	(238)
二、填充床反应器的模型	(243)
第七节 固定床反应器的设计举例	(248)
一、设计任务	(248)
二、数据汇总和允许假定	(249)
三、设计计算	(251)
符号表	(259)
参考文献	(259)
第九章 流化床气固催化反应技术和反应器	(261)
第一节 固体流态化的工作原理	(262)

一、流化现象及操作状态分析	(262)
二、临界流化速度的计算	(266)
三、最大流化速度的计算	(268)
四、操作速度的确定	(271)
五、流化床层压降	(272)
第二节 流化床反应器的型式和结构	(272)
一、流化床反应器的型式	(272)
二、流化床反应器主体尺寸的确定	(274)
三、气体分布器	(277)
四、内部构件	(279)
五、气固分离装置	(281)
第三节 流化床的传热	(282)
一、流化床反应器传热过程的概略分析	(282)
二、床层与器壁之间的给热	(282)
第四节 流化床中的气固动态和数学模型	(287)
一、流化床中的气固动态	(287)
二、流化床反应器的数学模型	(291)
第五节 固体流化性能的有关问题	(296)
一、床径	(296)
二、固体颗粒度	(297)
三、细颗粒高气速流化床反应器	(299)
符号表	(300)
参考文献	(301)
第十章 气液相反应动力学和气液反应器	(302)
第一节 气液反应宏观动力学	(302)
一、气液相际传质模型	(302)
二、反应与传质的全过程	(304)
三、各种情况的浓度分布和总括反应速度	(307)
四、气液反应系统的几个重要参数的讨论	(312)
五、气液反应动力学的实验测定	(314)
第二节 气液反应器的型式及其选择	(317)
一、气液反应器的主要类型	(317)
二、各种型式的气液反应器的特性及其选择	(320)
第三节 鼓泡塔的操作特性和经验计算	(320)
一、鼓泡塔中的流体力学	(320)
二、鼓泡塔中的传质	(326)
三、鼓泡塔中的传热	(327)
四、鼓泡塔主要尺寸的经验计算	(327)
第四节 鼓泡塔的设计模型	(333)
一、半连续操作鼓泡塔	(333)

二、连续操作的鼓泡塔·····	(336)
符号表·····	(339)
参考文献·····	(341)
第十一章 化学反应工程和工艺 ·····	(342)
第一节 反应流程的构成·····	(342)
第二节 反应流程中物料的充分利用·····	(346)
第三节 反应装置的能量损失和节约利用·····	(350)
一、能量的节约和回收利用·····	(350)
二、有效能利用问题·····	(353)
第四节 原料合成路线的选择和工艺流程的组织·····	(356)
一、原料和合成路线·····	(356)
二、合成路线的比较和选择·····	(358)
三、工艺流程的组织·····	(360)
第五节 化学装置操作的最佳化考虑·····	(365)
符号表·····	(372)
参考文献·····	(372)
附录 ·····	(373)
附录 1 方程式解析和推导·····	(373)
附录 2 误差函数表·····	(394)
附录 3 指数积分函数表·····	(395)
附录 4 国际单位制及单位换算·····	(396)

第一章 概 论

本章概述了基本有机化工的范围和反应工程学的研究内容、基本有机化工生产过程的构成，讨论了基本有机化工中的主要反应按各种不同角度的分类，并着重阐述了反应工程学的体系，即相态分类和反应器型式分类的问题。通过学习概论，以期对基本有机化工反应工程学有一个概括的认识。

第一节 基本有机化工的范围和反应工程学的研究内容

一、基本有机化学工业的范围

基本有机化工是以石油、天然气和煤等天然资源及其炼制品或加工产物为起始原料，经过裂解、气化、分离、基本有机合成等各个生产过程，生产基础原料和基本有机原料的工业。它的范围及其在有机化学工业中的地位如图1.1-1所示。大致说来图中虚线所框的部分即为基本有机化工的范围。

二、基本有机化工生产过程的构成

基本有机化工的生产过程是多种多样的，但是可以概括其共性，其构成示于图1.1-2。

由于有机化工的产物有好几级，所以所谓原料和产品都是相对而言的。例如，由图1.1-1可见，对于裂解分离来说，乙烯是产品，但对于基本有机合成来说则是原料；同样，醇、醛、酮、酸等是基本有机合成的产品，但又是精细有机化工的原料。图1.1-2所画出的原料和产品，是对于某一个生产过程来说的，其原料可能就是上一个生产过程的产品，其产品可能就是下一个生产过程的原料。尽管如此，我们就一个生产过程而言，由原料到产品大体要经过图1.1-2中所列的几个生产步骤。可以归纳为两大类：一大类是物理或物理化学过程，例如净化、分离、精制属于这一类，主要是用精馏、吸收、萃取、吸附等单元操作，其中尤其是精馏用得最多；另一类是化学过程，如图1.1-2中反应就是属于这一类。由此可见，基本有机化工虽然方法多种多样、产品种类繁多，但是抓住其共性，无非是分离和反应两大过程。

由于基本有机化工所用的原料往往是复杂的混合物，且由于基本有机化工反应的复杂性，往往在主反应的同时还伴随发生许多副反应，所以反应产物总是复杂的混合物。这样，就不可没有分离过程。

由于基本有机化工要实现由原料到产物的演变，就必需经过化学反应，这是物质发生质变的关键过程。这样，就不可没有反应过程。

分离和反应有着不同的规律、不同的原理、不同的方法和不同设备。如果对这两大过程有较深入的了解，则不难掌握各种各样产品的生产。这样，就可以有较强的适应能力。

三、化学反应工程学的内容

顾名思义，化学反应工程学是一门研究化学反应的工程问题的科学。它是研究化学反应过程和设备的共性规律的。化学反应工程学运用化学热力学和化学动力学的知识，结合反应器中流体流动、混合、传热和传质的传递过程，进行反应过程的解析、反应技术的开发、反应器的分析与设计，研究反应过程动态特性，实现反应过程的最佳化，从而提高化学反应的

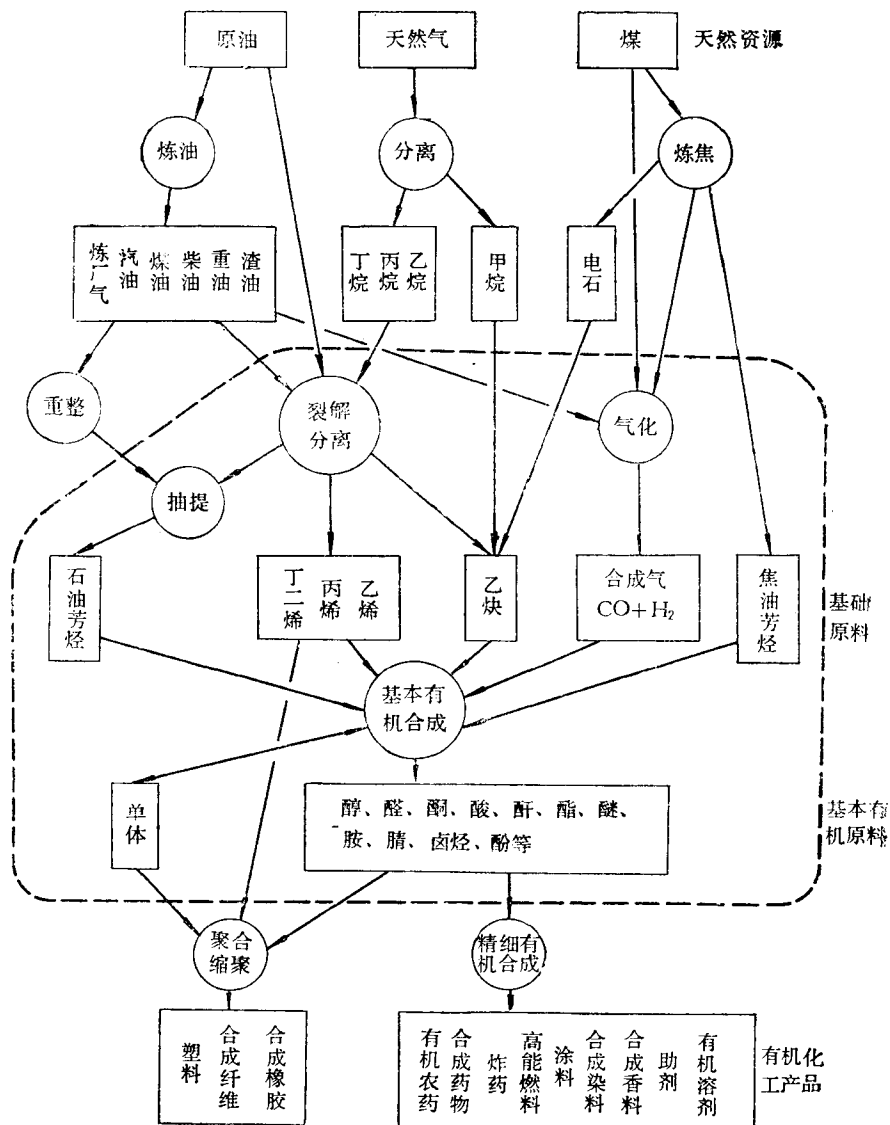


图 1.1-1 有机化学工业概要图

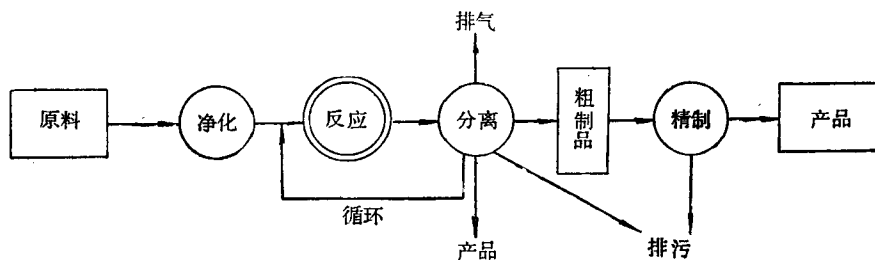


图 1.1-2 基本有机化工生产过程的构成

工程和工艺水平。图1.1-3表示了化学反应工程学的内容及其与其它学科的关系。

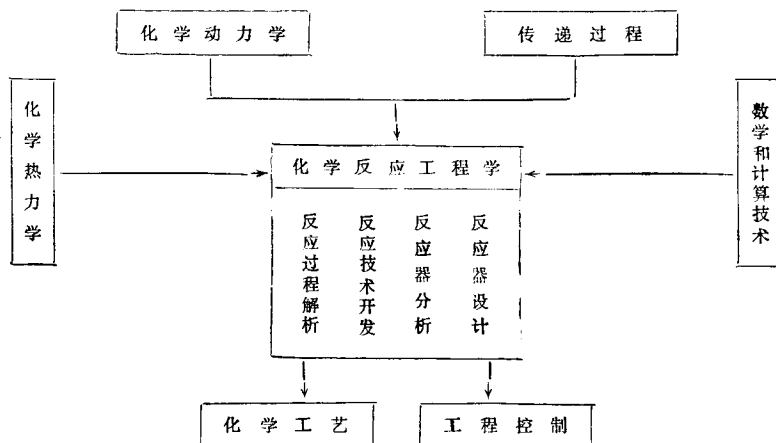


图 1.1-3 化学反应工程学的内容及其与其它学科的关系

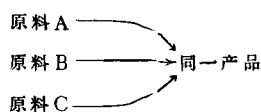
基本有机化工反应工程学则是研究基本有机化工中化学反应的工程问题的。因此，我们对于基本有机化工的特点要有一个了解，下一节介绍这个问题。

第二节 基本有机化工中的主要反应和主要生产过程

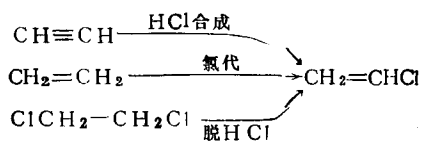
一、基本有机化工的反应特点

基本有机化工中的反应有以下特点。

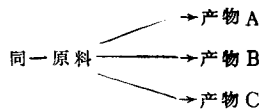
1. 同一产物可由几种不同原料通过不同反应来生产



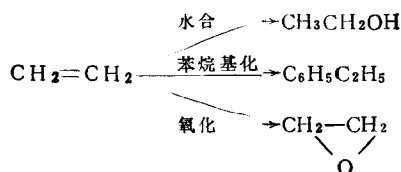
例如，氯乙烯可由乙炔、乙烯或二氯乙烷来合成：



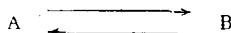
2. 同一原料可以生产不同产物



例如，乙烯可以通过不同反应合成乙醇、乙苯或环氧乙烷：



3. A可以作为原料生产B，B也可以作为原料生产A



例如，在工业上常用乙烯的水合反应来合成乙醇，而反过来，在实验室里常用乙醇的脱水反

4. 按反应类型分 可分为单一反应和复杂反应（可逆反应、平行反应、连串反应、复合反应等）。

5. 按反应分子数分 可分为单分子反应、双分子反应、三分子反应等。
6. 按反应级数分 可分为零级、 $\frac{1}{2}$ 级、1级、 $\frac{3}{2}$ 级、2级反应等。
7. 按作业方式分 可分为封闭作业(间歇)和流动作业(连续、半连续),如图1.2-1所示。

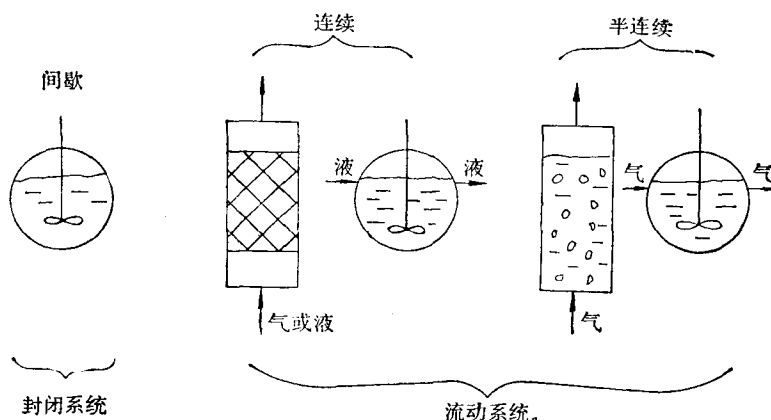


图 1.2-1 反应操作的作业方式

8. 按传热情况分 可分为：
 - (1)绝热反应操作(图1.2-2)；
 - (2)间接传热反应操作：外部换热型(图1.2-3, 图1.2-4)及自身换热型(图1.2-5)；
 - (3)直接传热反应操作：混合式(图1.2-6)、蒸发式(图1.2-7)、蓄热式(图1.2-8)和内热式(图1.2-9)。
9. 按相态分 可分为均相(气相、液相), 如图1.2-10、图1.2-11所示；非均相(气液相、气固相、液液相等), 如图1.2-12、图1.2-13和图1.2-14所示。
- 对于非均相中的气固相反应操作, 由于催化剂的作业方式不同, 又分为固定床(见图1.2-2、图1.2-4和图1.2-5)、流化床(或叫沸腾床)(见图1.2-14和图1.2-15)和移动床(见图1.2-16)。
10. 按反应器型式分 从形体看, 可分为槽式(即釜式)、管式、塔式、筒式, 分别参看图1.2-3、图1.2-10、图1.2-12和图1.2-14。

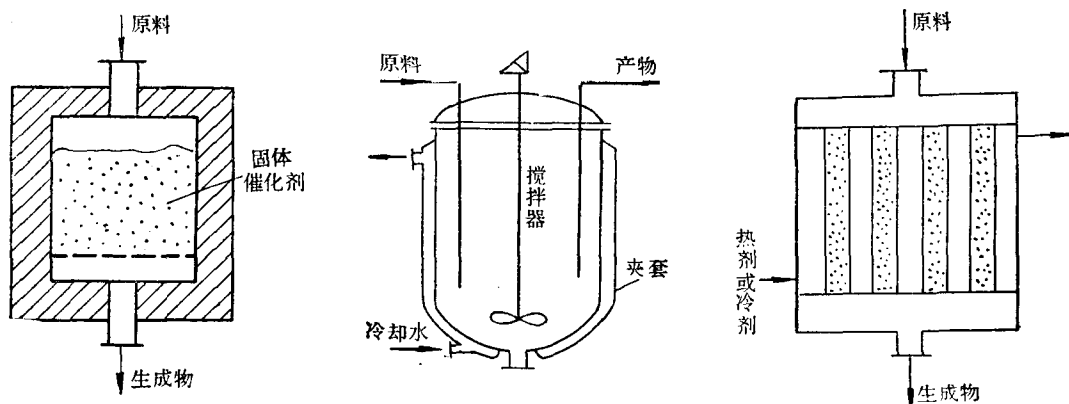


图 1.2-2 绝热型反应操作 图 1.2-3 外部热交换型反应操作 图 1.2-4 外部热交换型反应操作

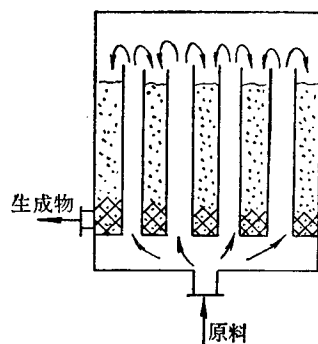


图 1.2-5 自身热交换型反应操作

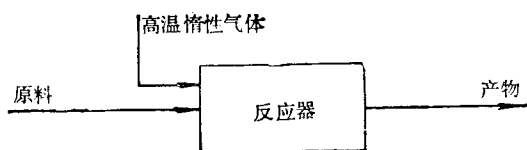


图 1.2-6 混合式反应操作

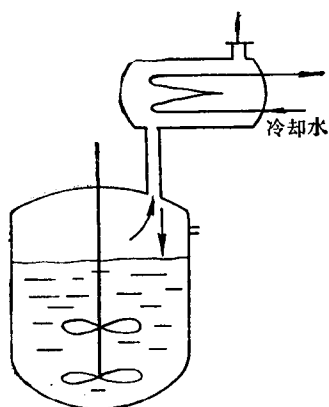


图 1.2-7 蒸发式反应操作

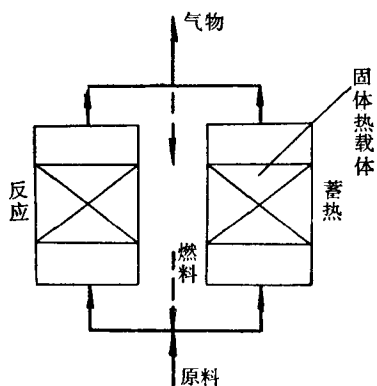


图 1.2-8 蓄热式反应操作

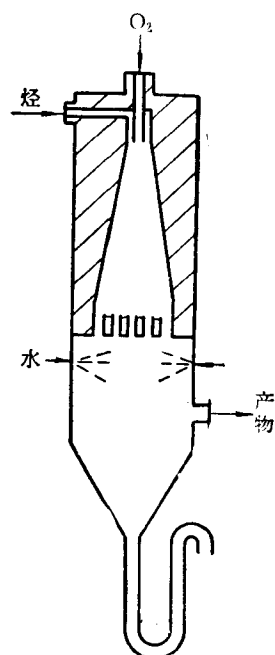


图 1.2-9 内热式反应操作

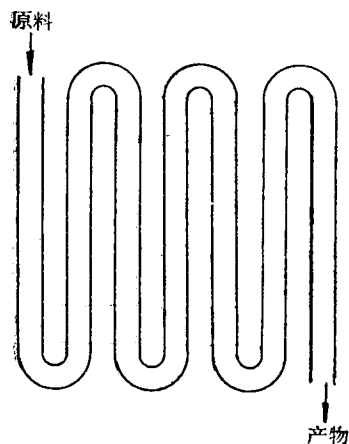


图 1.2-10 气相均相反应操作

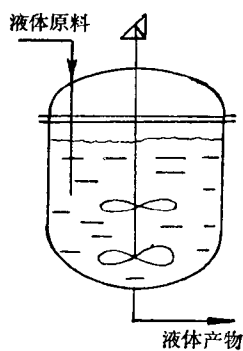


图 1.2-11 液相均相反应操作

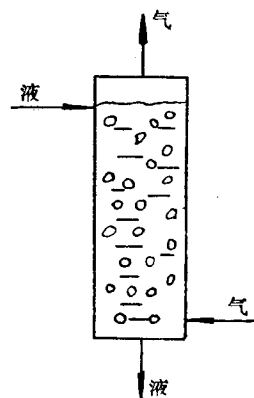


图 1.2-12 气液相反应操作

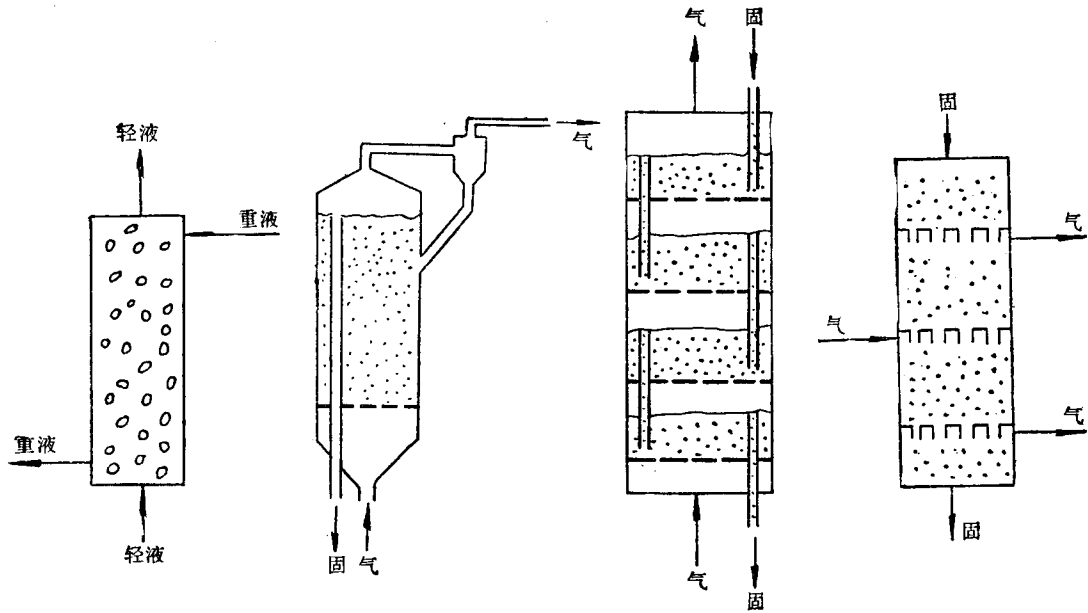


图 1.2—13 液液相反 图 1.2—14 无挡板流 图 1.2—15 多层流化床 图 1.2—16 移动床（固
应操作 化床 体颗粒从上向下移动）

第三节 基本有机化工反应工程学的体系

我们知道，化学反应使物质发生质变过程，故化学反应本身的化学特性是本质的。上节反应过程分类 1～6 就是根据反应本身的化学特性来考虑的：1 是从有机化学的角度划分的，2 是从化学热力学的角度划分的，3～6 是从反应动力学的角度划分的。因此，有机化学、化学热力学和反应动力学反映了反应过程的内因。反应器是发生化学反应的客观场所，反应器的型式、作业方式、操作条件，决定了过程的传递特性。而 7～10 就是依据反应器中的传递特性来考虑的。它们都是为实现反应过程提供条件的，因此反应器的型式、作业方式、操作条件代表了反应过程的外因。反应物进入反应器后，就处于这种内因和外因相互作用的过程之中。

从化学反应工程学来说，比较合理的体系是以相态为第一级区分，而以反应器型式为第二级区分。因为对于不同相态的反应过程有着不同动力学规律，例如均相反应的共同规律和特性是无相界面，反应速度只与温度和浓度有关；而非均相反应的共同规律和特性是有相界面，反应速度不仅与温度和浓度有关，而且还与相界面大小和相间扩散速度有关。对于气固相催化反应，不论在什么环境中进行，气相组分都必须扩散到固相表面上去，然后在固体催化剂表面上进行反应。对于气液相反应，不论在什么环境中进行，都有气液相界面的问题和气液相间传递的问题，故以相态为第一级区分可以阐明各种相态反应过程的动力学规律，体现了最根本的化学特性在工程上的区别。然后，以反应器型式为第二级区分，可以反映在不同的反应器中最基本的传递过程上的差别。例如均相反应在管式反应器（图 1.2-10）和槽式反应器（图 1.2-11）中进行，其流动状态和传热特性都是不同的，又如气固相催化反应在固定床反应器（如图 1.2-4）和流化床反应器（如图 1.2-14、1.2-15）中进行，其传递特性也是不同的。所以反应工程学的内容以相态为第一级区分，以反应器型式为第二级区分，与反

应动力学规律结合起来。按这样的体系可以解决各种反应工程方面的问题。为此,本节的内容是先讨论化学热力学问题,着重介绍基本有机化工中复杂反应系统的化学计量学和化学平衡问题,然后讨论反应动力学规律,在此基础上,按相态不同,分别讨论均相反应、气固非均相催化反应、气液相反应的反应过程解析、反应器中流体流动、混合、传热和传质、反应条件和反应器设计。最后讨论反应装置最佳化、化学工艺等问题。

参 考 文 献

一、化学反应工程专著

1. Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill., 1970.
2. Coulson, J.M., "Chemical Engineering", Vol.3, 2nd ed, Pergamon, 1979.
3. Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed, John Wiley and Sons, Inc., 1972.
4. Cooper, A.R. and Jeffreys, G.V., "Chemical Kinetics and Reactor Design", Prentice-Hall, 1973.
5. Carberry, J.J., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, 1976.
6. Hill, C.G.Jr., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", John Wiley and Sons, Inc. 1977.
7. Wilhelm, R.H., "Chemical Reactor Theory, A Review.", Prentice-Hall, 1977.
8. Rase, H.F., "Chemical Reactor Design for Process Plants", John Wiley and Sons, Inc., 1977.
9. Froment, G.F. and Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley and Sons, Inc., 1979.
10. Holland, C.D., "Fundamentals of Chemical Reaction Engineering", Prentice-Hall, Inc., 1979.
11. Hofmann H., Reaktionstechnik
Series in Chem. Ing. Techn.

1	—	47	[5]	191~4	(1975)
2	—	47	[7]	285~9	(1975)
3	—	47	[9]	379~82	(1975)
3.3	—	47	[13]	567~70	(1975)
4	—	47	[15]	637~40	(1975)
4.3	—	47	[17]	717~20	(1975)
5	—	47	[21]	889~92	(1975)
5	—	47	[23]	1012~6	(1975)
6	—	48	[1]	57~60	(1976)
7	—	48	[8]	231~4	(1976)
7	—	48	[4]	321~4	(1976)
8	—	48	[5]	465~9	(1976)
8	—	48	[7]	630~4	(1976)
12. 渡会正三: "工業反応装置", 日刊, 1960.
13. 坂井渡: "反応操作设计(近代工業化学10)", 朝仓, 1972.
14. 久保田宏: "反応工学概論", 日刊, 1972.
15. 大塚英二: "反応システム"(上、下)(現代化学工学3), 丸善, 1974.
16. 顾其威译: "化学反应器理论, 导论" 化学工业, 1980.
17. 天津大学: 《基本有机化学工程》, 下册, 人民教育出版社, 1978.

二、化学反应工程国际会议

1. Proceedings of the 1st European Symposium on Chem.Reac.Eng., Amsterdam, 1957.
2. Proceedings of the 2nd European Symposium on Chem.Reac.Eng., Amsterdam, 1960.