



普通高等教育“九五”国家级重点教材

反应工程

第二版

李经芬

主编

化学工业出版社
教材出版中心

普通高等教育“九五”国家级重点教材

反 应 工 程

(第 二 版)

李绍芬 主编

化 学 工 业 出 版 社
教 材 出 版 中 心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

反应工程/李绍芬主编. —2 版. —北京:化学工业出版社,2000. 6

普通高等教育“九五”国家级重点教材

ISBN 7-5025-2644-7

I. 反… II. 李… III. 化学反应工程-高等学校-教材 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 21604 号

普通高等教育“九五”国家级重点教材

反 应 工 程

(第 二 版)

李绍芬 主编

责任编辑: 骆文敏 赵玉清

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 21 $\frac{3}{4}$ 字数 511 千字

2000 年 6 月第 2 版 2000 年 6 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2644-7/G · 675

定 价: 27.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

第二版 序

化学反应工程课是化工类专业大学本科的一门技术基础课程，国内众多高校对此已达成共识，《反应工程》一书就是在此基础上编写的。第一版由化学工业出版社于1990年出版，已经先后印刷了六次，累计印数为2.41万册，且各次印数逐次增加。该书1996年荣获化工部全国高校化工类优秀教材一等奖，1997年全国优秀教学成果二等奖。

本书为《反应工程》第二版，是为经调整和拓宽专业后而设立的“化学工程和工艺类”专业大学本科生所编写，被列为国家级“九五”重点立项教材。

《反应工程》第一版问世以来已有十年，经过我校多年的教学实践，发现了一些不足之处。在此期间一些兄弟院校的同行们对书中部分章节也提出过有价值的建议。为此，第二版对第一版的八章作了适当的修改与补充，使之在有关反应动力学、反应器设计与分析方面的概念更为确切、清楚。在气-固催化流化床中补充了循环流化床反应器。为了拓宽学生专业面，又新添了生化反应工程基础、聚合反应工程基础和电化学反应工程基础三章，以适应信息、材料、生物和环境等高新技术的发展。这三部分虽然都具有其自身的特点和规律，但是它们的基本理论和基础仍是前八章较为详述的化学反应工程。所以，后三章侧重简单论述有关的基本理论与特点，以便学生对这些交叉学科有一些初步的了解，为进一步学习打下基础。这三章可以根据学生的专业方向加以选择。

本书由李绍芬教授主编。具体参加编写工作的有李绍芬、张瑛、张好讲、廖晖和陈延禧等同志。生物化学工程系赵学明教授、马红武讲师和有机合成与高分子化工系曹同玉教授、孙经武教授分别对第九、十章进行了修改。所以，全书是天津大学化工学院众多教师集体智慧的结晶。陈敏恒教授和袁乃驹教授担任本书的主审，他们对全书进行了详细的审阅，提出了许多宝贵的意见和建议，在此特向他们表示诚挚的谢意。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，恳切希望读者予以批评指正。

编 者

1999年6月

序

化学反应工程是化学工程学科的一个重要组成部分，也是大学本科化工类专业学生的必修课程之一。国内高等院校对此课程的开设有两种不同的做法，一是有关专业共同开设，即作为技术基础课开出；另一种做法则按专业课处理，各专业单独开课。我们采取前一种做法，本书也就是在此前提下，经过多年的教学实践，数易其稿而成的。

化学反应工程课的基本内容包括反应动力学和反应器设计与分析两个方面。本书在物理化学课的基础上，从应用的角度论述反应器设计与分析所涉及到的动力学问题，并作适当的扩充。对于反应器设计与分析则着重在理想反应器方面，使学生打下扎实的基础，学会分析问题和解决问题的方法，以便遇到较为复杂的问题时不至于无从下手。在反应类别和反应器类型的选择上保持了一定的广度，但又有所侧重而不是面面俱到。除了均相反应外，对于多相反应，特别是气固相催化反应及反应器，作了较为详细的讨论。这一方面是因为该类反应及反应器十分典型，掌握其基本原理后，当起到举一反三、事半功倍的作用。另一方面，也是由于这方面的研究工作较为充分和完善的缘故。再者，此类反应的工业应用也十分广泛。所以，以多相催化反应及反应器作为重点是十分适宜的。

以往的教学经验告诉我们，学生学习化学反应工程课时最大的困难是数学问题，这里面原因很多，此处不拟深究。为此，本书所涉及到的数学问题除极个别的情况外，只限于初等数学与微积分以及常微分方程，另外还需少量的概率论和数理统计方面的基本知识。为了培养学生的实际计算能力，减少做题中的困难，书中编入了大量的例题，且多为工业生产实际反应的例子，这样做有利于理论联系实际，提高学生的学习兴趣和联系实际的能力。当然，书中的例题同样地起到验证理论、帮助理解概念和阐明方法等公认的作用。各章末还附有丰富的习题供练习用。这些习题及例题大多数为编者在多年教学实践中所编就，难易程度和繁简程度都有所差异，其中有些还需使用计算机计算。

全书系天津大学化工系反应工程教研室全体同志集体智慧的结晶。具体参加编写工作的有李绍芬、刘邦荣、黄璐、张瑛、廖晖、张好讲和赵学明等同志，最后由李绍芬整理、修改和定稿。陈敏恒教授对全书进行了审阅，提出了很好的建议和精辟的见解，在此向他表示衷心的感谢。许多兄弟院校的同行人对本书的部分章节也曾提出了很有价值的意见，使本书增辉不少，这里我们向他们表示深切谢意。然而，我们的水平毕竟有限，错误在所难免，恳切希望读者批评指正。

编 者

1989. 7.

主要符号一览表

A	阿累尼乌斯方程的指前因子		
A_c	反应器的横截面积	K_1	解离常数
A_h	传热面积	K_i	组分 i 的吸附平衡常数
A_s	比电极表面	K_m	米氏系数
a	相界面积	K_{mi}	竞争性抑制时米氏常数
a_p	固体颗粒的外表面积	K'_{mi}	反竞争性抑制时米氏常数
c	浓度	K_p	化学平衡常数
c_p	恒压热容, 或产物浓度 (第 9 章)	K_s	表面反应平衡常数, 或 Monod 常数 (第 9 章)
c_s	底物浓度	k	反应速率常数, 理论耗电量 (第 11 章)
$\mathcal{D}$	分子扩散系数	$\vec{k}$	正反应速率常数
D	稀释率	$\overleftarrow{k}$	逆反应速率常数
D_a	轴向扩散系数	k_g	以浓度差为推动力的气膜传质系数
D_e	有效扩散系数	k_L	以浓度差为推动力的液膜传质系数
D_K	努森扩散系数	k_p	按催化剂颗粒体积计算的反应速率常数
D_r	径向扩散系数	k_s	表面反应速率常数
d	隔膜厚度	k_w	按催化剂质量计算的反应速率常数
d_p	颗粒直径	L	催化剂颗粒厚度的一半, 电极长度 (第 11 章)
d_i	管子直径或塔径	L_r	反应区高度或长度
E	反应活化能, 或酶 (第 9 章), 理论分解电压 (第 11 章)	M	相对分子质量或八田数的平方 (第 8 章), 或单体 (第 10 章)
$\vec{E}$	正反应活化能	M_x	细胞质量
$\overleftarrow{E}$	逆反应活化能	$\mathcal{V}$	组分 j 的摩尔扩散量
F	摩尔流量, 或聚合度分布函数 (第 10 章), 法拉第常数 (第 11 章)	n	以摩尔计的物料质量, 电子数 (第 11 章)
F_g	惰性气体的摩尔流量	P	产物 (第 9 章), 或聚合物 (第 10 章)
f	摩擦系数 (第 7 章), 装填系数 (第 3 章), 瞬时聚合度分布函数 (第 10 章)	p	压力, 瞬时聚合度
f_i	组分 i 的比摩尔数	p_i	组分 i 的分压
G	质量速度, 电化学产物质量 (第 11 章)	Q	物料的体积流量, 实际通过电量 (第 11 章)
H	焓	q	传热速率
H_i	组分 i 的溶解度系数	q_{O_2}	呼吸强度
h_s	流体与颗粒外表面间的传热系数	q_p	产物比消耗速率
h_i	床层对壁的传热系数	q_s	底物比消耗速率
I	抑制剂	R	气体常数, 电阻 (第 11 章)
i	电极电位密度	R_c	催化剂颗粒半径
j_D	传质 j 因子	$\mathcal{R}_i$	组分 i 的转化速率或生成速率
j_H	传热 j 因子	r	径向坐标
K	关键组分数, 分配系数, 电化当量 (第 11 章)		

r_a 多孔颗粒的孔半径
 r_i 按组分 i 反应量计算的反应速率
 S 瞬时选择性, 或溶剂 (第 10 章), 电极面积 (第 11 章)
 S_g 单位质量催化剂颗粒的表面积
 S_0 总选择性
 T 温度
 t 时间
 U 总传热系数
 u 流体的线速度
 u_0 流体的空塔速度
 V 流体的体积, 槽电压 (第 11 章)
 V_g 单位质量催化剂颗粒的孔体积, 气泡总体积 (第 11 章)
 V_r 反应体积
 V_p 固体颗粒的体积
 W 质量, 直流电耗 (第 11 章)
 w_i 组分 i 的质量分数
 X_i 组分 i 的转化率
 Y_i 组分 i 的收率
 Y_{x/O_2} 对氧的菌体得率
 $Y_{x/S}$ 对底物的菌体得率
 $Y_{p/S}$ 对底物的产物得率
 $Y_{p/x}$ 对菌体的底物得率
 Y_{ST} 空时产率
 y_i 组分 i 的摩尔分数
 Z 轴向距离

希腊字母

α 液相体积与液膜体积之比
 β 化学吸收的增大因子
 Δ 电极间距
 $\Delta\varphi$ 过电位
 κ 电解液电导率
 δ 扩散层厚度
 δ_A 转化 1molA 时反应混合物总摩尔数的变化
 δ_L 液膜厚度
 ϵ 颗粒床层的孔隙率, 充气率 (第 11 章)
 ϵ_G 气含率
 ϵ_p 多孔颗粒的孔隙率
 ζ 无因次距离
 η 内扩散有效因子, 电压或电流效率 (第 11 章)

η_0 总有效因子
 η_x 外扩散有效因子
 θ 无因次时间
 θ_A 间歇再循环转化率
 θ_i 吸附分子 i 的表面覆盖率
 λ 绝热温升
 λ_l 液体的导热系数
 μ 流体的粘度, 或比生长速率 (第 9 章)
 ν 化学计量数
 ν_i 组分 i 的化学计量系数
 ξ 无因次浓度
 ξ_j j 反应的反应进度
 α^2 方差
 α_0^2 无因次方差
 ρ 密度, 电解液电阻率 (第 11 章)
 ρ_b 堆密度
 ρ_p 颗粒密度
 ρ_t 真密度
 τ 空时
 τ_m 曲折因子
 φ 梯尔模数, 电极电位 (第 11 章)
 ψ 循环比

下标

0 起始状态
 A 阳极
 E 酶
 e 平衡
 j 最终状态, 用在物理性质时表示流体
 G 气体
 I 抑制剂
 i, j 含单体数
 K 阴极
 L 液体
 n 数基聚合度
 opt 最佳
 S 固体
 p 颗粒
 ν 粘均值
 w 重基聚合度
 x 细胞
 Z Z 均值

内 容 提 要

本书系为高等院校本科化工类专业化学反应工程课而编写的一本教材。书中从应用的角度和进行反应器设计与分析的需要出发,阐明反应动力学的基本原理。对于多相系统,较详细地讨论了化学反应与传递现象间的相互作用和定量处理方法。以理想流动模型为基础,对等温和变温流动反应器的设计计算作了较详尽的讨论。介绍了流动系统停留时间分布的基本理论和实验测定,以及由停留时间分布建立实际反应器流动模型的方法。在理论反应器的基础上,对于实际反应器重点讨论气固催化反应器的设计和分析,对于气液反应和气液固相催化反应亦作了扼要介绍。有关间歇反应器和半连续反应器的问題本书也予以足够的注意。此外,还简单论述了有关生化反应工程、聚合反应工程和电化学反应工程的基本理论与特点。书中编入了大量工业实例和习题。本书除作教材外,还可供从事化工生产、科研和设计工作的工程技术人员参考。



C616559

目 录

1. 绪论	1	3.2 等温间歇釜式反应器的计算 (单一反应)	57
1.1 化学反应工程	1	3.2.1 反应时间及反应体积的计算	57
1.2 化学反应的转化率和收率	2	3.2.2 最优反应时间	60
1.2.1 反应进度	2	3.3 等温间歇釜式反应器的计算 (复合反应)	61
1.2.2 转化率	3	3.3.1 平行反应	61
1.2.3 收率与选择性	5	3.3.2 连串反应	63
1.3 化学反应器的类型	6	3.4 连续釜式反应器的反应体积	66
1.4 化学反应器的操作方式	8	3.5 连续釜式反应器的串联与并联	68
1.5 反应器设计的基本方程	9	3.5.1 概述	68
1.6 工业反应器的放大	11	3.5.2 串联釜式反应器的计算	69
主要参考文献	13	3.5.3 串联釜式反应器各釜的最佳反应体积比	73
习题	13	3.6 釜式反应器中复合反应的收率与选择性	74
2. 反应动力学基础	15	3.6.1 总收率与总选择性	75
2.1 化学反应速率	15	3.6.2 平行反应	76
2.2 反应速率方程	17	3.6.3 连串反应	78
2.3 温度对反应速率的影响	21	3.7 半间歇釜式反应器	81
2.4 复合反应	25	3.8 变温间歇釜式反应器	83
2.4.1 反应组分的转化速率和生成速率	26	3.9 连续釜式反应器的定态操作	88
2.4.2 复合反应的基本类型	26	3.9.1 连续釜式反应器的热量衡算式	88
2.4.3 反应网络	29	3.9.2 连续釜式反应器的定态	89
2.5 反应速率方程的变换与积分	30	小结	91
2.5.1 单一反应	30	主要参考文献	92
2.5.2 复合反应	33	习题	92
2.6 多相催化与吸附	35	4. 管式反应器	97
2.6.1 多相催化作用	35	4.1 活塞流假设	97
2.6.2 吸附与脱附	37	4.2 等温管式反应器设计	98
2.7 多相催化反应动力学	40	4.2.1 单一反应	98
2.7.1 定态近似和速率控制步骤	40	4.2.2 多个反应	101
2.7.2 多相催化反应速率方程	41	4.2.3 拟均相模型	105
2.8 动力学参数的确定	45	4.3 管式与釜式反应器反应体积的比较	107
2.8.1 积分法	46	4.4 循环反应器	111
2.8.2 微分法	47	4.5 变温管式反应器	111
2.9 建立速率方程的步骤	51	4.5.1 管式反应器的热量衡算式	112
主要参考文献	52		
习题	52		
3. 釜式反应器	56		
3.1 釜式反应器的物料衡算式	56		

4.5.2 绝热管式反应器	112	分布	168
4.5.3 非绝热变温管式反应器	115	6.4.2 内扩散有效因子	170
4.6 管式反应器的最佳温度序列	118	6.4.3 非一级反应的内扩散有效因子	173
4.6.1 单一反应	118	6.4.4 内外扩散都有影响时的有效因子	175
4.6.2 复合反应	119	6.5 内扩散对复合反应选择性的影响	176
主要参考文献	121	6.6 多相催化反应过程中扩散影响的判定	178
习题	121	6.6.1 外扩散影响的判定	178
5. 停留时间分布与反应器的流动模型	127	6.6.2 内扩散影响的判定	179
5.1 停留时间分布	127	6.7 扩散干扰下的动力学假象	180
5.1.1 概述	127	主要参考文献	183
5.1.2 停留时间分布的定量描述	128	习题	183
5.2 停留时间分布的实验测定	130	7. 多相催化反应器的设计与分析	186
5.2.1 脉冲法	130	7.1 固定床内的传递现象	186
5.2.2 阶跃法	132	7.1.1 固定床内的流体流动	186
5.3 停留时间分布的统计特征值	133	7.1.2 质量和热量的轴向扩散	188
5.4 理想反应器的停留时间分布	136	7.1.3 径向传质与传热	189
5.4.1 活塞流模型	136	7.2 固定床反应器的数学模型	191
5.4.2 全混流模型	137	7.3 绝热式固定床反应器	193
5.5 非理想流动现象	140	7.3.1 绝热反应器的类型	193
5.6 非理想流动模型	142	7.3.2 固定床绝热反应器的催化剂用量	195
5.6.1 离析流模型	142	7.3.3 多段绝热式固定床反应器	197
5.6.2 多釜串联模型	144	7.4 换热式固定床反应器	201
5.6.3 轴向扩散模型	147	7.4.1 引言	201
5.7 非理想反应器的计算	150	7.4.2 进行单一反应时的分析	202
5.8 流动反应器中流体的混合	153	7.4.3 进行复合反应时的分析	203
主要参考文献	155	7.5 自热式固定床反应器	206
习题	156	7.5.1 反应物料的流向	207
6. 多相系统中的化学反应与传递现象	158	7.5.2 数学模拟	208
6.1 多相催化反应过程步骤	158	7.6 参数敏感性	209
6.1.1 固体催化剂的宏观结构及性质	158	7.7 流化床反应器	211
6.1.2 过程步骤	160	7.7.1 流态化	211
6.2 流体与催化剂颗粒外表面间的传质与传热	161	7.7.2 流化床催化反应器	212
6.2.1 传递系数	161	7.8 实验室催化反应器	214
6.2.2 流体与颗粒外表面间的浓度差和温度差	162	7.8.1 基本要求	214
6.2.3 外扩散对多相催化反应的影响	164	7.8.2 主要类型	215
6.3 气体在多孔介质中的扩散	166	主要参考文献	217
6.3.1 孔扩散	167	习题	217
6.3.2 多孔颗粒中的扩散	167	8. 多相反应器	222
6.4 多孔催化剂中的扩散与反应	168	8.1 气液反应	222
6.4.1 多孔催化剂内反应组分的浓度分布	168	8.2 气液反应器	226

8.2.1 主要类型	226	10.2 聚合反应动力学分析	272
8.2.2 鼓泡塔的设计	227	10.2.1 聚合反应分类	272
8.2.3 搅拌釜式反应器的设计	229	10.2.2 聚合度及其分布	272
8.3 气液固反应	231	10.2.3 均相自由基聚合反应	277
8.3.1 概述	231	10.2.4 缩聚反应	291
8.3.2 气液固相催化反应的传递步骤与 速率	231	10.2.5 影响聚合反应速率的因素	295
8.4 滴流床反应器	233	10.3 聚合过程的传热与传质分析	296
8.4.1 概述	233	10.3.1 聚合过程热效应特点	296
8.4.2 数学模型	234	10.3.2 解决聚合过程传热与流动的 措施	297
8.5 浆态反应器	236	10.3.3 传热系数与传质系数	298
8.5.1 类型	236	10.4 聚合反应器的设计与分析	299
8.5.2 传质与反应	237	10.4.1 聚合反应器与搅拌器	299
8.5.3 机械搅拌釜的设计	240	10.4.2 数学模型	299
主要参考文献	242	10.4.3 聚合反应器的计算与分析	299
习题	242	主要参考文献	303
9. 生化反应工程基础	244	习题	303
9.1 概述	244	11. 电化学反应工程基础	305
9.2 生化反应动力学基础	245	11.1 引言	305
9.2.1 酶催化反应及其动力学	245	11.1.1 电化学反应的特点	305
9.2.2 微生物的反应过程动力学	252	11.1.2 电化学反应工程的质量指标	306
9.3 固定化生物催化剂	256	11.2 电化学反应工程中的特殊问题	310
9.3.1 概述	256	11.2.1 电极表面的电位及电流分布	310
9.3.2 酶和细胞的固定化	257	11.2.2 析气效应	315
9.3.3 固定化生物催化剂的催化动 力学	258	11.2.3 电化学工程中的传质过程	319
9.4 生化反应器	260	11.2.4 电化学工程中的热传递与热 衡算	321
9.4.1 生化反应器类型	260	11.3 电化学反应器	323
9.4.2 生化反应器的计算	263	11.3.1 电化学反应器的类型	323
主要参考文献	268	11.3.2 电化学反应器的工作特性	326
习题	269	11.3.3 电化学反应器的联结与组合	332
10. 聚合反应工程基础	271	主要参考文献	334
10.1 概述	271	习题	335

1. 绪 论

用化学方法将原料加工成产品，不仅是化学工业而且也是其他过程工业如冶金、石油炼制、能源及轻工等所采用的手段。无论是哪一个工业部门，还是哪一种产品的生产，采用化学方法加工时，都可概括为三个组成部分，即（1）原料的预处理；（2）进行化学反应；（3）反应产物的分离与提纯。第二步为整个加工过程的核心，其余则是从属于他的。第一、三两步属于单元操作范畴，而第二步则是化学反应工程学科的研究对象。

1.1 化学反应工程

化学反应工程是化学工程学科的一个分支，通常简称为反应工程。其内容可概括为两个方面，即反应动力学和反应器设计与分析。

反应动力学主要研究化学反应进行的机理和速率。为了获得进行工业反应器的设计和操作所必需的动力学知识，如反应模式、速率方程及反应活化能等等，动力学研究是必不可少的。由于化学反应过程十分复杂，在动力学处理上往往要进行合理的简化，才能得到便于应用的定量关系。当然，简化只是忽略事物的次要方面，简化后的处理仍能反映事物的本质。一般说来，对于一定的反应物系（如果需要使用催化剂或溶剂，也保持一定），化学反应速率只取决于反应物系的温度、浓度和压力。反应动力学所要寻求的正是它们之间的定量关系。但是，在反应器内进行化学反应时，反应物系的组成、温度及压力总是随着时间或空间而改变，或者同时随二者而变。所以，反应过程中反应速率是变化的。反应工程学科的另一任务就是研究反应器内这些因素的变化规律，找出最优工况和反应器的最好型式，以获得最大的经济效益，这就是反应器设计与分析的内容。如果说反应动力学是处理“点”的问题，那么，反应器分析与设计则是将这些“点”进行综合，或者说处理的是“体”的问题。

化学反应是各式各样的，然而它们之间并非毫无相似之处。为了研究上的方便，需要将化学反应进行分类。反应工程学科一般是按反应物系的相态来分类，将化学反应分为均相反应和多相反应两大类。这两大类反应还可进一步细分：均相反应分为气相均相、液相均相及固相均相三类；多相反应分为气固、气液、液液、液固、固固以及气液固等六类。此外，根据反应过程是否使用催化剂，尚有催化反应和非催化反应之分。使用固体催化剂的反应为多相催化反应。例如，在钒催化剂上二氧化硫氧化为三氧化硫的反应，虽然反应物和反应产物均为气相，但并不把它归入均相反应之列，而是气固相催化反应。

化学反应过程不仅包含化学现象，同时也包含物理现象，即传递现象。传递现象包括动量、热量和质量传递，再加上化学反应，这就是通常所说的三传一反。下面以铂铑丝上进行氨的氧化反应



为例，说明反应过程中的化学现象和传递现象。由于化学反应是在催化剂表面上进行的，反应物氨和氧必须从气相主体中向铂铑丝表面传递，然后在其上进行反应。反应生成的一氧化氮和水蒸气则从铂铑丝表面向气相主体中传递。可见与化学反应进行的同时还存在气固相间的传质过程。另一方面，这个反应是放热的，由于反应的结果，铂铑丝表面温度升高，以致

催化剂表面与气相主体间存在一定的温度差,于是发生热量传递。这里只是从“点”的角度分析反应与传递问题,从反应器的角度看,与化学反应进行的同时,同样地存在各式各样的传递现象。所以,需要将化学反应与传递现象综合起来研究,了解它们之间的相互关系,掌握各种现象的规律,及其在反应过程中所起的作用,这样才能分清主次,针对主要矛盾解决问题。

化学反应工程对化学产品及过程的开发和反应器的设计放大起着重要的作用,正是由于充分运用了化学反应工程的知识,使反应器放大的倍数大大增加,不同规模的试验阶段次数可以减少,从而大大地缩短了新产品的开发周期。对于现有的生产企业,反应装置工况的改善和操作优化,同样需要用化学反应工程方面的知识去分析和寻找问题的解决途径。由此可见,无论是从实验室研究开始到一个新的化学产品生产厂的建成,或是一个现有的化工厂改造挖潜,从事这方面工作的科技工作者都需具备化学反应工程知识。此外,环境保护、燃料燃烧以及人工脏器等非化学产品生产部门,在某些方面,化学反应工程的作用也是十分明显的。

化学反应工程是建立在数学、物理及化学等基础学科上而又有着自己特点的应用学科分支,是化学工程学科的一个组成部分。它萌芽于 20 世纪 30 年代,丹克莱尔 (Damköhler) 在当时实验数据十分贫乏的情况下,较系统地论述了扩散、流体流动和传热对反应器产率的影响,为化学反应工程奠定了基础。与此同时,梯尔 (Thiele) 和史尔多维奇 (Зельдович) 对扩散反应问题作了开拓性的工作。40 年代末期,霍根 (Hougen) 和华生 (Waston) 的著作——《化学过程原理》及法兰克-卡明涅斯基 (Франк-Каменецкий) 的著作——《化学动力学中的扩散与传热》相继问世,总结了化学反应与传递现象的相互关系,探讨了反应器设计问题,对化学反应工程学科的形成起一定的作用。直到 1957 年,欧洲几个国家从事这一领域研究工作的学者,在荷兰阿姆斯特丹召开的一次学术会议上首次使用了化学反应工程这一术语,并阐明了这一学科分支的内容与作用,至此化学反应工程学科初步形成,并处于发展壮大阶段。此后,研究化学反应工程的人们与日俱增。任何科学的发展都归因于生产发展的需要和要求,化学反应工程学科的发展自不能例外。正是由于 60 年代石油化工的大发展,生产日趋大型化和单机化,以及原料的加工不断向纵深发展,从而向化学反应工程领域提出了一系列的课题,加速了这一学科的发展,而步入其黄金时代并日趋成熟。这一发展得助于电子计算机的应用,使许多化学反应工程问题得以定量化,解决了不少复杂的反应器设计与控制问题。经过了半个多世纪的研究与实践,化学反应工程的理论与方法已日臻完善与丰富。到了 80 年代,随着高技术的发展与应用,如微电子器件的加工、光导纤维生产、新材料以及生物技术等,向化学反应工程工作者提出了新的研究课题,使化学反应工程形成新的分支,如生化反应工程、聚合反应工程和电化学反应工程等,扩大了化学反应工程研究领域,从而使化学反应工程的研究进入一个新的阶段。

1.2 化学反应的转化率和收率

1.2.1 反应进度

在化学反应进行过程中,反应物的消耗量和反应产物的生成量之间存在一定的比例关系,即所谓化学计量关系。例如,化学反应



式中 ν_A 、 ν_B 及 ν_R 分别为反应组分 A、B 和 R 的化学计量系数。如果起反应的 A 量为 $\nu_A \text{ mol}$, 则

相应起反应的 B 量为 $\nu_B \text{mol}$, 生成的 R 量必为 $\nu_R \text{mol}$ 。由此可知, 反应物的消耗量和反应产物生成量之间的比例, 等于各自的化学计量系数之比。设反应物系中开始时含有 $n_{A0} \text{molA}$, $n_{B0} \text{molB}$ 和 $n_{R0} \text{molR}$, 由于反应 (1.1) 的结果, 物系中 A、B 及 R 的量分别变为 n_A 、 n_B 和 $n_R \text{mol}$, 因之, 以终态减去初态即为反应量, 且有

$$(n_A - n_{A0}) : (n_B - n_{B0}) : (n_R - n_{R0}) = \nu_A : \nu_B : \nu_R$$

显然 $n_A - n_{A0} < 0$, $n_B - n_{B0} < 0$, 因之, ν_A 和 ν_B 必然为负, 说明反应过程中反应物的量是减少的。而反应产物的量则是增加的, 故 ν_R 为正值。本书规定反应物的化学计量系数一律取负值, 而反应产物则取正值, 这样做对于多反应系统的计算会方便些。上式也可写成

$$\frac{n_A - n_{A0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{n_R - n_{R0}}{\nu_R} = \xi \quad (1.2)$$

即任何反应组分的反应量与其化学计量系数之比恒为定值。这里的 ξ 叫做反应进度。式 (1.2) 可推广到任何反应, 并表示成

$$n_i - n_{i0} = \nu_i \xi \quad (1.3)$$

由此可见, 只要用一个变量便可描述一个化学反应的进行程度。知道 ξ 即能计算所有反应组分的反应量。由式 (1.2) 知, ξ 永远为正值。根据我们对化学计量系数正负号所作的规定, 按 (1.3) 式算出的反应量, 对反应物为负值, 习惯上称之为消耗量; 对反应产物则为正值, 称为生成量。

最后还需指出, 上面所说的反应进度 ξ 系一具有广度性质的量, 为了计算上的方便, 还可以定义一些具有强度性质的反应进度, 如单位反应物系体积的反应进度, 单位质量反应物系的反应进度等等。此外, 反应进度是对一个化学反应而言, 如果反应物系中同时进行数个化学反应时, 各个反应各自有自己的反应进度, 设为 ξ_j , 则任一反应组分 i 的反应量应等于各个反应所作贡献的代数和, 即

$$n_i - n_{i0} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j \quad (1.4)$$

ν_{ij} 为第 j 个反应中组分 i 的化学计量系数, M 为化学反应数。

1.2.2 转化率

普遍使用转化率来表示一个化学反应进行的程度。所谓转化率是指某一反应物转化的百分率或分率, 其定义为

$$X = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \quad (1.5)$$

由定义式 (1.5) 知, 转化率是针对反应物而言的。如果反应物不只一种, 根据不同反应物计算所得的转化率数值可能是不一样的, 但它们反映的都是同一客观事实。因此按哪种反应物来计算转化率都是可以的。然而这还存在按哪一种反应物计算更为方便和获得更多有用信息的问题。工业反应过程所用的原料中, 各反应组分之间的比例往往是不符合化学计量关系的, 通常选择不过量的反应物计算转化率。这样的组分称为关键组分或着眼组分。按关键组分计算的转化率, 其最大值为 100%。若按过量组分计算, 其最大值永远小于 100%。这里需要指出, 如果原料中各反应物间的比例符合化学计量关系, 对于同一状态, 无论按哪一种反应物来计算转化率, 其数值都是相同的。

通常关键组分是反应物中价值最高的组分, 其他反应物相对来说比较便宜, 同时也是过量的。因此, 关键组分转化率的高低直接影响反应过程的经济效果, 对反应过程的评价提供更直观的信息。

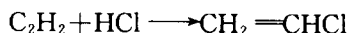
计算转化率还有一个起始状态的选择问题,即定义式(1.5)右边的分母起始量的选择。对于连续反应器,一般以反应器进口处原料的状态作为起始状态;而间歇反应器则以反应开始时的状态为起始状态。当数个反应器串联使用时,往往以进入第一个反应器的原料组成作为计算基准,而不以各反应器各自的进料组成为基准,这样作有利于计算和比较。

一些反应系统由于化学平衡的限制或其他原因,原料通过反应器后的转化率甚低,为了提高原料利用率以降低产品成本,往往将反应器出口物料中的反应产物分离出来,余下的物料再送回反应器入口处,与新鲜原料一起进入反应器再反应,然后再分离、再循环等等。这样的系统属于有循环物料的反应系统。由氮气和氢气合成氨,由一氧化碳和氢合成甲醇及由乙烯和水蒸气合成乙醇等都是这样的反应系统。对于这种系统,有两种含义不同的转化率。一种是新鲜原料通过反应器一次所达到的转化率,叫做单程转化率。这可以理解为以反应器进口物料为基准的转化率。另一种是新鲜原料进入反应系统起到离开系统止所达到的转化率,称为全程转化率,或者说是以新鲜原料为基准计算的转化率。显然,全程转化率必定大于单程转化率,因为物料的循环提高了反应物的转化率。

只要知道关键组分的转化率,其他反应组分的反应量便可根据原料组成和化学计量关系一一算出。转化率与反应进度的关系,可把式(1.3)和式(1.5)两式合并而得。

$$X_i = -\frac{\nu_i \xi}{n_{i0}} \quad (1.6)$$

例 1.1 合成聚氯乙烯所用的单体氯乙烯,多是由乙炔和氯化氢以氯化汞为催化剂合成得到,反应式如下:



由于乙炔价格高于氯化氢,通常使用的原料混合气中氯化氢是过量的,设其过量 10%。若反应器出口气体中氯乙烯摩尔分数为 90%,试分别计算乙炔的转化率和氯化氢的转化率。

解: 氯化氢与乙炔的化学计量系数比为 1,但由于氯化氢过量 10%,因此原料气中乙炔与氯化氢的摩尔比为 1:1.1。当进入反应器的乙炔为 1mol 时,设反应了 x mol,则

	反应器进口	反应器出口
C_2H_2	1	$1-x$
HCl	1.1	$1.1-x$
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	0	x
总计	2.1	$2.1-x$

题给反应器出口气体中氯乙烯摩尔分数为 90%,故

$$\frac{x}{2.1-x} = 0.9$$

解之得

$$x = 0.9947 \text{ mol}$$

由于系以 1mol C_2H_2 为计算基准,因之乙炔转化率

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0.9947}{1} = 0.9947 \text{ 或 } 99.47\%$$

氯化氢的反应量与乙炔相同,故氯化氢的转化率

$$X_{\text{HCl}} = 0.9947/1.1 = 0.9043 \text{ 或 } 90.43\%$$

可见按不同反应物计算的转化率数值上是不相同的。若氯化氢不过量则两者相同。

1.2.3 收率与选择性

转化率系针对反应物而言, 收率则是对反应产物而言, 其定义为

$$Y_R = \left| \frac{\nu_A}{\nu_R} \right| \frac{\text{反应产物的生成量}}{\text{关键组分的起始量}} \quad (1.7)$$

ν_A 和 ν_R 分别为关键组分 A 和反应产物 R 的化学计量系数。式 (1.7) 中引入化学计量系数比的原因是使收率的最大值为 100%。显然, 式 (1.7) 又可改写成如下的形式:

$$Y = \frac{\text{生成反应产物所消耗的关键组分量}}{\text{关键组分的起始量}} \quad (1.8)$$

对比 (1.5) 和 (1.8) 两式不难看出, 对于单一反应, 转化率与收率数值上相等, 且无论按哪一个反应产物计算的收率, 数值上都相等。但是, 反应系统中进行的反应不只一个时, 情况就不是这样。例如, 在银催化剂上进行乙烯氧化反应:



这时乙烯既可转化为环氧乙烷, 也可转化成二氧化碳, 乙烯的转化率自然不会等于环氧乙烷的收率, 也不会等于二氧化碳的收率。

工业生产上有时采用质量收率这个概念, 其定义与式 (1.7) 相似, 差别是不计入化学计量系数比, 此外, 不以摩尔作为质量计算单位, 而是用其他, 如克, 千克等等。因此质量收率的最大值可以超过 100%。对于有物料循环的反应系统, 与转化率一样, 收率也有单程收率和全程收率之分, 前者指的是原料通过反应器一次时反应产物的收率, 后者则是多次循环后所达到的收率。同样也可从计算基准的不同去理解。前者以反应器入口物料为基准, 后者则以新鲜原料为基准。因此也是全程收率大于单程收率。

一个反应变量(反应进度、转化率或收率)只能描述一个反应的进行程度, 若多个反应, 则反应变量要相应增多。例如前面所述的乙烯氧化反应式 (1.9) 和式 (1.10), 如果只知道乙烯的转化率, 它只说明两个反应总的结果, 而不能说明有多少转化成环氧乙烷, 又有多少转化成二氧化碳。所以需要再增加一个反应变量, 比如说环氧乙烷的收率, 才能对该反应系统作完整的描述和进行反应物料组成的计算。

评价复合反应时, 除了采用转化率和收率外, 还可应用反应选择性这一概念, 其定义为

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{已转化的关键组分量}} \quad (1.11)$$

由于复合反应中副反应的存在, 转化了的反应物不可能全都变为目的产物, 因此由式 (1.11) 知选择性恒小于 1。反应选择性说明了主副反应进行程度的相对大小。结合式 (1.5) 式 (1.8) 及式 (1.11) 三式可得转化率、收率和选择性三者的关系:

$$Y = SX \quad (1.12)$$

文献上关于收率和选择性的定义比较混乱, 例如有人将本书所定义的选择性称之为收率, 而选择性则使用另外的定义。所以, 使用时需要注意。

例 1.2 在银催化剂上进行乙烯氧化反应以生产环氧乙烷, 进入催化反应器的气体中各组分的摩尔分数分别为 C_2H_4 15%, O_2 7%, CO_2 10%, Ar 12%, 其余为 N_2 。反应器出口气体中含 C_2H_4 和 O_2 的摩尔分数分别为 13.1%, 4.8%。试计算乙烯的转化率、环氧乙烷收率和反应选择性。

解: 以 100mol 进料为计算基准, 并设 x 和 y 分别表示环氧乙烷和二氧化碳的生成量, 根

据题给的进料组成和该反应系统的化学计量式 (1.9) 和式 (1.10), 可列出下表:

	反应器进口	反应器出口
C_2H_4	15	$15-x-y/2$
O_2	7	$7-x/2-3y/2$
C_2H_4O	0	x
CO_2	10	$10+y$
H_2O	0	y
Ar	12	12
N_2	56	56
总 计	100	$100-x/2$

由于反应器出口气体中乙烯和氧的摩尔分数已知, 所以可列出下面两个方程:

$$\frac{15-x-y/2}{100-x/2}=0.131$$

及

$$\frac{7-x/2-3y/2}{100-x/2}=0.048$$

解之得

$$x=1.504\text{mol}, y=0.989\text{mol}$$

乙烯的转化量为

$$1.504+0.989/2=1.999\text{mol}$$

所以, 乙烯的转化率等于

$$1.999/15=0.1333 \text{ 或 } 13.33\%$$

环氧乙烷的收率

$$1.504/15=0.1003 \text{ 或 } 10.03\%$$

将乙烯转化率及环氧乙烷收率代入式 (1.12), 得反应选择性为

$$S=0.1003/0.1333=0.7524 \text{ 或 } 75.24\%$$

由此可见, 乙烯转化率和环氧乙烷收率都很低, 实际生产中是将反应器出来的气体用水吸收以除去环氧乙烷, 用碱吸收除去二氧化碳, 余下的气体用循环压缩机压缩后与新鲜乙烯和氧相混合, 送入反应器中继续反应, 这样便构成了一个循环过程。显然由于未反应的乙烯再循环, 从而提高了乙烯的转化率和环氧乙烷的收率。

1.3 化学反应器的类型

工业反应器是化学反应工程的主要研究对象, 其类型繁多, 根据不同的特性, 可以有不同的分类。按结构原理的特点可分为如下几种类型, 图 1.1 为各类反应器的示意图。

(1) 管式反应器 其特征是长度远较管径为大, 内部中空, 不设置任何构件, 如图 1.1 (a) 所示。多用于均相反应, 例如由轻油裂解生产乙烯所用的裂解炉便属此类。

(2) 釜式反应器 又称反应釜或搅拌反应器。其高度一般与其直径相等或稍高, 约为直径的 2~3 倍, 见图 1.1 (b)。釜内设有搅拌装置及挡板, 并根据不同的情况在釜内安装换热器以维持所需的反应温度。也可将换热器装在釜外通过流体的强制循环而进行换热。如果反应的热效应不大, 可以不装换热器。釜式反应器是应用十分广泛的一类反应器, 可用以进行均相反应 (绝大多数情况是液相均相反应), 也可用于进行多相反应, 如气液反应、液液反应、