



高等学校教材

化学反应工程

郭 锴 唐小恒 周绪美 编
冯元鼎 主审



化学工业出版社

教材出版中心



高等学校教材

化学反应工程

郭 锴 唐小恒 周绪美 编
冯元鼎 主审

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

化学反应工程/郭锴,唐小恒,周绪美编. —北京:化学工业出版社, 2000.7
高等学校教材
ISBN 7-5025-2811-3

I. 化… II. ①郭…②唐…③周… 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 07696 号

高等学校教材
化 学 反 应 工 程
郭 锴 唐小恒 周绪美 编
冯元鼎 主审
责任编辑: 赵玉清
责任校对: 蒋 宇
封面设计: 蒋艳君

*

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
北京云浩印制厂印刷
北京市同文印刷厂装订
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9 $\frac{1}{2}$ 字数 267 千字
2000 年 7 月第 1 版 2000 年 7 月北京第 1 次印刷
印 数: 1—4000
ISBN 7-5025-2811-3/G·730
定价: 18.00 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

前 言

本书是根据教育部面向 21 世纪化学工程与工艺专业的教学计划要求,由北京化工大学、北京联合大学两校合作,按照授课学时数为 50~60 学时而编写化学反应工程课程教材,其目的是为了适应教学改革中关于“厚基础、宽专业”及课时数减少的需要。

本书是在两所学校近 18 年来反应工程教学实践的基础上,吸取了十几位教师教学经验,并借鉴国内外相关教材的特色编写而成的。本书在编写上力求达到以下特点:①基本概念准确、清晰,基本原理分析透彻,基本方法能学以致用,以此达到简明、基础的特色;②例题、习题全面且有代表性,以帮助读者对化学反应工程内容的理解和消化吸收;③每章后附有知识小结,以突出各章的重点和难点,从而方便读者的复习或自学。本书篇幅明显较其他同类书籍小,这是由本书简明基础的特色决定的,篇幅减小并不意味着教学内容的压缩或删减,而是摒除了一部分与教学大纲联系不十分紧密的内容,学生需扩大视野或希望了解更多、更深的有关化学反应工程知识,可参阅相关文献或书籍。本书可供高等院校化学工程、化工工艺等专业本科及专科学学生作为教材使用,同时也可作为化工类相关专业学生及相关技术人员的参考资料。

全书由周绪美编写第 1、2、3 章并负责统稿,郭锴编写第 4、8、9 章,唐小恒编写第 5、6、7 章,冯元鼎教授指导了全书的编写工作,并对本书进行了审阅。

本书的编写得到北京化工大学化新教材建设基金的资助,此外,

郭奋、陈建铭、陶风云等同志对本书的编写也给予了支持和帮助，在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错误和疏漏之处，恳请读者批评指正。

编 者

1999年12月

内 容 提 要

全书共分九章，包括：绪论，均相反应动力学，均相理想反应器，非理想流动反应器，气固相催化反应本征动力学，气固相催化反应宏观动力学，气固相催化反应固定床反应器，气液相反应过程与反应器，反应器的热稳定性和参数灵敏性。各章后附有小结和习题。

本书是根据新一轮教学大纲编写的反应工程学简明教材，可作为高校化学工程与工艺专业本科教材（50—60学时）；除去4、8、9章后，也可作为大专40学时教学之用；同时也可供从事化学工程与工艺的工程技术人员学习参考。

目 录

1 绪论	1
1.1 化学反应工程学的任务和范畴	1
1.1.1 化学反应过程是化工生产的核心	1
1.1.2 化学反应工程学是研究工业规模的化学反应过程	2
1.1.3 化学反应工程学的任务	2
1.1.4 化学反应工程与相邻学科的关系	2
1.1.5 化学反应工程学的发展	4
1.2 化学反应工程学的内容和分类	5
1.2.1 化学反应工程学的内容	5
1.2.2 化学反应工程学的分类	5
1.2.3 化学反应工程课程的编排	6
1.3 化学反应工程学的研究方法	7
1.3.1 逐级经验放大法	7
1.3.2 解析法	7
1.3.3 模型法	7
2 均相反应动力学	9
2.1 基本概念和术语	9
2.1.1 化学计量方程	9
2.1.2 反应程度	10
2.1.3 转化率	11
2.1.4 化学反应速率	12
2.1.5 反应动力学方程	14
2.1.6 化学反应的分类	19
2.2 单一反应动力学方程	21
2.2.1 等温恒容过程	21
2.2.2 建立动力学方程的方法	22
2.2.3 等温变容过程	30

2.3 复合反应动力学	35
2.3.1 可逆反应	35
2.3.2 自催化反应	40
2.3.3 平行反应	41
2.3.4 连串反应	43
本章小结	46
习题	48
3 均相理想反应器	51
3.1 反应器设计基础	51
3.1.1 反应器的分类	51
3.1.2 反应器设计的基础方程	52
3.1.3 几个时间概念	54
3.2 等温条件下理想反应器的设计分析	57
3.2.1 间歇操作的充分搅拌槽式反应器 (间歇反应器)	57
3.2.2 理想置换反应器 (平推流反应器)	63
3.2.3 全混流反应器	69
3.3 非等温条件下理想反应器的设计	73
3.3.1 间歇反应器的热量衡算	73
3.3.2 平推流反应器的热量衡算	74
3.3.3 全混流反应器的热量衡算	75
3.4 理想流动反应器的组合	76
3.4.1 理想流动反应器的并联操作	76
3.4.2 理想流动反应器的串联操作	77
3.5 循环反应器	81
3.6 反应器型式和操作方法的评选	84
3.6.1 单一不可逆反应过程的评比	84
3.6.2 自催化反应	88
3.6.3 可逆反应	91
3.6.4 平行反应	92
3.6.5 连串反应	97
本章小结	102
习题	104
4 非理想流动反应器	108

4.1 概述	108
4.1.1 返混定义	108
4.1.2 返混对反应过程的影响	108
4.1.3 按返混程度对反应器的分类	109
4.2 流体在反应器内的停留时间分布	109
4.2.1 停留时间分布的定量描述	110
4.2.2 停留时间分布规律的实验测定	111
4.2.3 用对比时间作变量的停留时间分布	116
4.2.4 两种理想反应器的停留时间分布规律	118
4.3 非理想流动模型	121
4.3.1 凝集流模型	121
4.3.2 多级混合槽模型	123
4.3.3 轴向扩散模型	128
4.4 模型法进行均相反应过程计算小结	135
本章小结	138
习题	140
5 气固相催化反应本征动力学	142
5.1 气固相催化过程	142
5.1.1 催化过程及特征	142
5.1.2 非均相催化反应速率表达	144
5.1.3 非均相催化反应过程	145
5.2 固体催化剂	147
5.2.1 催化剂的组成和组分选择	147
5.2.2 催化剂的制备	150
5.2.3 固体催化剂的比表面积、孔体积和孔体积分布	151
5.3 气固相催化反应本征动力学	156
5.3.1 化学吸附与脱附	156
5.3.2 表面化学反应	163
5.3.3 反应本征动力学	163
5.4 本征动力学方程的实验测定	170
5.4.1 外扩散与内扩散影响的消除	171
5.4.2 固定床积分反应器	172
5.4.3 微分法及其实验装置	173

5.4.4	循环反应器	173
5.4.5	动力学模型建立概述	175
本章小结	177
习题	180
6	气固相催化反应宏观动力学	183
6.1	催化剂颗粒内气体扩散	184
6.1.1	分子扩散	184
6.1.2	努森扩散	185
6.1.3	综合扩散	186
6.1.4	以颗粒为基准的有效扩散	186
6.2	气固相催化等温反应的宏观动力学方程	188
6.2.1	球形催化剂上等温反应宏观动力学方程	188
6.2.2	其他形状催化剂的等温宏观动力学方程	195
6.3	非等温过程的宏观动力学	199
6.3.1	催化剂颗粒内部的温度分布规律	199
6.3.2	非等温条件下的宏观动力学方程	201
6.3.3	内扩散对复合反应选择性的影响	202
6.4	流体与催化剂外表面间的传质和传热	205
6.4.1	流体与催化剂颗粒外表面间的传质	205
6.4.2	流体与催化剂颗粒外表面间的传热	209
6.5	催化剂的失活	211
6.5.1	失活现象	211
6.5.2	失活反应动力学	212
6.5.3	工业上处理失活问题的方法	213
本章小结	215
习题	217
7	气固相催化反应固定床反应器	219
7.1	流体在固定床内的传递特性	219
7.1.1	流体在固定床内的流动特性	219
7.1.2	固定床内径向传递	223
7.2	固定床催化反应器的设计	225
7.2.1	固定床催化反应器的特点及类型	225
7.2.2	采用一维拟均相理想流动模型对反应器进行设计计算	229

7.3	固定床反应器模型评述	242
7.3.1	一维拟均相非理想流模型	242
7.3.2	二维拟均相模型	244
7.3.3	非均相模型	247
	本章小结	248
	习题	250
8	气液相反应过程与反应器	251
8.1	概述	251
8.1.1	气液反应的步骤	251
8.1.2	气液反应过程的计算关系式	252
8.2	气液反应动力学	254
8.2.1	气液反应过程的基础方程	254
8.2.2	极慢反应过程	257
8.2.3	慢反应过程	258
8.2.4	中速反应过程	259
8.2.5	快反应过程	261
8.2.6	瞬时反应过程	261
8.2.7	气液反应过程的重要参数	263
8.3	气液反应器	266
8.3.1	工业上常用的气液反应器	267
8.3.2	填料塔式反应器的计算	268
8.3.3	鼓泡塔式反应器的计算	273
	本章小结	276
	习题	277
9	反应器的热稳定性和参数灵敏性	280
9.1	全混流反应器的热稳定性	280
9.1.1	全混流反应器的热量衡算	280
9.1.2	全混流反应器的定态	281
9.2	管式反应器的热稳定性	284
9.2.1	径向传热管式反应器的热量衡算方程	285
9.2.2	管式反应器允许的最大温度差及允许管径	286
9.2.3	管式反应器的热点	287
9.3	反应器参数的灵敏性	288

9.3.1 反应器的安全性	288
9.3.2 反应器参数的灵敏性	290
符号表	295
参考文献	298

1 绪 论

化学反应工程是研究化学反应过程在工业实施过程中需解决的问题。当化学家在化学实验室中获得了某一化学反应，但该反应过程如何在工业上予以实施，即选用什么样的反应器，满足生产要求时反应器应多大，如何使反应过程实现优质、高产、低消耗等将是化学反应工程要解决的问题。

本章主要讨论三个问题：化学反应工程学的任务和范畴；化学反应工程学的内容和分类；化学反应工程学的研究方法。

1.1 化学反应工程学的任务和范畴

1.1.1 化学反应过程是化工生产的核心

任何化工生产概括地说都是由三个部分组成的，即原料的预处理、原料经化学反应而生成产品、产品的分离和提纯。其中化学反应过程是整个生产过程的核心。众所周知，任何化学反应对原料总有一定的要求，如要求原料有一定纯度，原料进反应器时的温度、压力等。要使原料满足化学反应的要求，必须在反应前加以预处理。此外，在反应过程中由于化学反应平衡的限制、副反应的发生以及从经济角度考虑等原因，原料中的反应物既不可能在反应器中全部被转化，更不可能全部转化成为目的产物，其中必然会夹杂有副反应产物。因此在经过化学反应之后的物料中，除产品外尚有未反应完的原料以及副反应产物。为获得达到一定纯度的产品，需要对反应产物进行分离与精制。由此可见，原料的预处理和产物的分离都是从属于化学反应过程的，化学反应过程是化工生产的核心部分。在工业上，化学反应过程是在反应器中进行的；作为研究反应器的化学反应工程自然在化工生产中具有举足轻重的作用。

尽管化学工业的产品繁多，各种产品的生产过程也不尽相同，然

而探其究竟，有一条却是共同的，便是“原料借助于化学反应而获得产品”。因此，各种产品尽管有不同的生产过程，但作为化工生产的核心——化学反应器，是必不可少的。化工产品只有在反应器中才能产生，想提高产品的产量必然要对反应器的操作条件进行优化。此外产品的生产路线也是以反应过程为核心来组织的。由此可知，在化学工业中，老厂的增产挖潜、新厂的设计、新工艺、新产品以及新设备的付诸实现，化学反应工程都起着重要的指导作用。

1.1.2 化学反应工程学是研究工业规模的化学反应过程

工业规模的化学反应过程是比较复杂的，既有化学反应过程，又有物理过程。物理过程与化学过程相互影响、相互渗透，必然影响反应。工业反应器中主要的物理过程有：①流体的返混和不均匀流动；②传质过程；③传热过程。这些物理过程与化学反应过程同时发生。从本质上说，物理过程不改变反应过程的动力学规律，即反应动力学规律不因为物理过程的存在而发生变化。但是流体流动、传质、传热过程会影响实际反应场所的温度和浓度在时间、空间上的分布，从而影响反应的最终结果。从学科角度讲，化学反应规律属化学动力学领域，物理过程规律属化学工程领域。化学反应工程学实际上是这两个学科的汇合，即物理过程和化学过程两者结合，产生新的、有趣的现象，从这些现象中引伸出重要的反应工程理论。正是这些理论指导工业反应过程的开发，即选择适宜的反应器结构、型式、操作方式和工艺条件等。

1.1.3 化学反应工程学的任务

化学反应工程学的任务应包括以下这些方面：①改进和强化现有反应技术和设备，使之优质、高产、低消耗；②开发新的反应技术和设备；③解决反应过程中的开发放大问题；④实现反应过程的最优化；⑤不断发展化学反应工程学的理论和方法。

1.1.4 化学反应工程与相邻学科的关系

化学反应工程作为一门学科是近期才确立的，它是科学技术发展到一定阶段的必然产物，是一些基础学科诸如物理化学、传递工程、化学工艺等相互渗透与交叉而演变成的边缘学科。因此化学反应工程

必然和其他学科之间存在交叉关系，这种关系大体如图 1-1 所示。

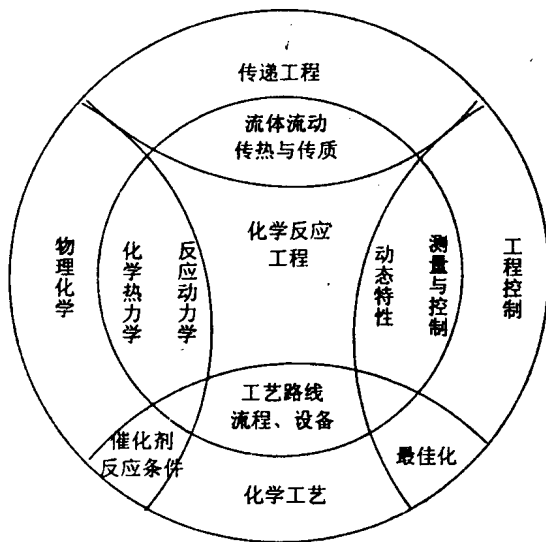


图 1-1 化学反应工程与其他学科的交叉

由图 1-1 可看出，化学反应工程与物理化学、传递工程、化学工艺以及工程控制等学科存在着相互渗透与交叉，由于各自研究的方向不同，它们之间还是存在显著差别的。例如流体流动、传热和传质是传递工程研究的中心课题，而化学反应工程同样也要研究这三种传递过程；但传递工程着重探讨传递过程的普遍规律，而在化学反应工程中则将围绕化学反应器内的传递问题进行研究。又如在物理化学与化学反应工程中都对化学反应动力学进行研究，但在物理化学中主要着重于微观机理的研究，在化学反应工程中则侧重于工程实际应用的研究。再如最佳化问题，无论是化学反应工程、工程控制或化学工艺都在进行研究，但侧重点各不相同。化学工艺主要是为解决最佳工艺条件；工程控制着眼于最佳控制问题；化学反应工程研究最佳化时，除了要兼顾上述两方面问题外，还要对反应器进行最佳设计和最佳操作的研究。

化学反应工程是一门既具有高度综合性，又具有广泛基础性，同

时还具有自身特点的学科。它需要吸取其他学科的研究成果来充实自己，同时也为其他学科提供有参考价值的知识，为其他学科服务。因此它和其他相关学科之间是相互依存、相互促进的。

1.1.5 化学反应工程学的发展

人们在认识自然和改造自然的过程中，早已应用化学反应来造福于人类。远溯古代，就有金属的冶炼、陶瓷器的制作、火药的使用、造纸以及酿酒和制醋等，不乏其例。然而，种类繁多的化学反应使人们难以从中找出规律性的东西，没有将它们提高到理论上来进行剖析，更没有将其与工程问题结合起来加以认识，而只是就事论事地作为各自孤立的工艺过程。因此，只能说是一种技艺而达不到工程学科的水平。但这种技艺为化学反应工程提供了实践基础，化学反应工程是借助于上述经验的积累进而上升到理论阶段而形成的。

直到第二次世界大战前，化工生产中单元操作理论有了长足的进展，人们对化学反应过程提出了氧化、氯化、磺化、硝化等单元操作过程。这种分类实质上是从化学的角度来认识化学反应过程的。但一个真实的化学反应过程，总是既包括化学过程，也包括物理过程的。要如实地反映情况，必须把化学过程与物理过程结合起来加以研究。第二次世界大战以后，随着生产的不断发展，生产装置的规模不断增大，新产品、新工艺的不断涌现，尤其是石油化工的发展，对经常成为核心问题的化学反应工程提出了越来越迫切的要求。同时也由于化学反应动力学和化工单元操作以及实验的进展，使得这类问题的解决有了可能。

1937年以来，丹姆寇来 (Damköhln)、普兰诺夫斯基 (Плановский)、卡明涅茨基 (Камане-укий)、泰勒 (Taylor)、丹克韦茨 (Danckwerts) 等人研究了均相反应、非均相反应和催化反应的连续及间歇过程，研究了反应器内的流体力学、传热和传质过程对化学反应过程的影响，还研究了反应设备的最佳设计条件。1947年豪根 (Hougen) 与瓦特森 (Watson) 将化学反应工程有关内容作为专门章节编入高等院校教科书中，引起化工界的广泛重视。1957年，

在荷兰阿姆斯特丹召开的会议上，汇总了许多早期的研究成果，并合理地归纳为一门新学科，定名为化学反应工程学。

近期，由于原料路线、技术和设备方面都有巨大的变化和进步，尤其是在生产规模日益大型化的趋势下，对反应技术和反应器设计提出更高的要求。这就必须摆脱过去那种以经验为主的落后状态，过渡到有系统的理论基础的轨道上去。加之实验手段日臻完善，化学反应工程所需基础学科的进展以及电子计算机的广泛应用，为化学反应工程的发展奠定了良好的基础。化学工程人员针对同时进行着物理变化和化学变化的反应过程进行多方探索，从均相的到非均相的、从低分子体系到高分子体系、从反应动力学到反应器中的传递现象、从定常态到非定常态以及从实验室研究到计算机模拟等等，各方面都取得了巨大的进展，作为学科体系也已日臻完善。

1.2 化学反应工程学的内容和分类

1.2.1 化学反应工程学的内容

化学反应工程学的内容包括：

(1) 化学反应动力学特性的研究 对于任何反应过程其动力学规律并不因物理过程的存在而发生变化。研究反应机理及动力学特性是反应工程学的主要任务之一，其中尤其重要的是获得动力学方程，它是反应器设计、分析的基础。

(2) 流动、传递过程对反应的影响 流体在反应器内的流动、传热、传质影响实际反应场所浓度和温度在时间、空间上的分布，从而影响反应的最终结果，必须定量地描述这种影响，才能对反应过程进行分析，才能谈得上进行反应器设计和放大。

(3) 反应器设计计算、过程分析及最佳化 将反应动力学特性和反应器中流动、传递特征结合起来，建立数学模型，利用计算机进行模拟计算，得到过程数据，以便对反应器进行优化设计和过程优化控制。

1.2.2 化学反应工程学的分类

在工业上涉及化学反应的产品种类繁多，每一产品都有各自的反