

化学反应工程丛书

工业反应过程的开发方法

陈敏恒 袁渭康 著



化学工业出版社

化 学 反 应 工 程 丛 书

工业反应过程的开发方法

陈敏恒 袁渭康 著

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书叙述如何有效地进行工业反应过程的开发方法。阐述了开发过程的两条基本原则必需在反应工程理论指导下和正确的实验方法论的指导下进行。作者结合自己实践过的开发工作进行案例分析以展示这两条基本原则的实际应用。编写形式新颖,有其独到之处。

全书分五章。1.过程开发方法简论; 2.开发方法的基本原则; 3.反应的浓度效应; 4.反应的温度效应; 5.开发工作部署。

本书可供从事工业反应过程开发工作的研究、设计人员参考,也可供化学工程短训班作教材。

化学反应工程丛书 工业反应过程的开发方法

陈敏恒 袁渭康 著

责任编辑:施承薇

封面设计:许立

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张3 $\frac{1}{2}$ 字数74千字印数1—4,370

1985年9月北京第1版1985年9月北京第1次印刷

统一书号15063·3711定价 0.95 元

前 言

掌握工业反应过程的开发技术，是独立自主地建设我国的化学工业所必不可少的。建国以来，工业界在这方面进行了大量的实践，积累了丰富的经验与教训，但是，至今还没有进行过系统的总结。

我们自六十年代初开始从事反应工程方面的研究工作，前后计有二十余年。其中前十年主要进行反应工程基础理论和数学模型方面的研究工作，后十年则主要从事实际反应过程的开发工作。简言之，前十年做的是应用科学，后十年做的是科学的应用。

在实践中，我们深深体会到，有效地进行工业反应过程开发工作的关键有两条，一是反应工程理论的指导，二是正确的方法论的指导。

本书根据我们的认识阐述了这两条基本原则，并结合我们自己亲身实践过的开发工作，进行了案例分析，以展示这两条基本原理的实际应用。

由于我们自身经验的局限性，错误和片面性在所难免，还望读者批评指正。

陈敏恒 袁渭康

一九八三年十月

目 录

前言

第一章 过程开发方法简论	1
1.1 两种开发方法	1
1.2 逐级经验放大方法的基本特征	6
1.3 数学模型方法的基本特征	9
1.4 两种开发方法的对比	12
第二章 开发方法的基本原则	14
2.1 反应工程理论的指导	14
2.2 正确的实验方法论的指导	18
第三章 反应的浓度效应	22
3.1 影响浓度的工程因素	25
3.2 丁二烯氯化制二氯丁烯过程的开发实例	30
3.3 三聚甲醛过程的开发实例	44
第四章 反应的温度效应	53
4.1 影响温度的工程因素	53
4.2 异丁烯二聚的开发实例	64
4.3 丁烯氧化脱氢过程的开发实例	68
第五章 开发工作部署	86
5.1 过程研究和工程研究	86
5.2 预实验和系统的实验	91

第一章 过程开发方法简论

在化工领域中，过程开发工作总是从化学实验室开始的。当在化学实验室有了新的发现（包括采用了某种新的原料，或是获得了某种新的产品，或是利用了某种新的催化剂，或者甚至是实现了某一新的化学反应），并对这种新的发现作了有利的技术经济评价后，开发工作就进入到以建厂为目的的工程阶段。

1.1 两种开发方法

本节将论述两种有代表性的过程开发方法。

在过程开发阶段中，通常首先进行小型的工艺试验，以选择反应器的型式，决定优选的工艺条件并确定可望达到的各项技术经济指标。继小试之后，通常需要进行规模稍大些的模型试验（模试）和规模再大一些的中间工厂试验（中试），然后才能放大到工业规模的大型生产装置。有时，在没有把握的时候，需要经过多级的中间试验，每级只放大很低的倍数。

这就是所谓的逐级经验放大。这一名词一方面反映了设备由小型经由中型再到大型的逐级放大的过程，另一方面亦表明了开发过程的经验性质，因为开发是依靠实验探索逐步来实现的。

这种逐级经验放大方法是相当费时费钱的。在每一级试验中，虽然我们要着重考察的只是反应过程，但是却必须建立整套的原料预处理和产品后处理装置。而建立这样的整套装置自然是历时很长，耗资甚巨的。

另一方面，逐级经验放大方法不仅有开发周期长和耗资大的缺点，而且还并不十分可靠。在逐级放大过程中，经常发现某些技术经济指标下降了，达不到小试水平。这种现象人们常称之为“放大效应”。这里所谓的放大效应不是某种含义明确的物理或化学现象。它只是表达了放大过程中反应结果与小试指标之间会出现某种未曾预期到的差异，或虽可预期，但却无从控制的差异。

尽管逐级放大如此费时耗资而且并不可靠，但是长期以来人们都是这样进行工作的。在这一领域工作时间较长的人们都已习以为常，视作理所当然了；可见，局外人却常常表示十分惊奇：为什么对实验，也就是对经验的依赖竟然到了如此地步？为什么不能建立设计计算方法以便直接进行大厂的设计？

其实，掌握对象的规律，对之作出数学描述，建立方程，然后通过方程的求解或数值计算进行大厂的设计计算，这是人们的普遍期望。问题是，这种以数学解析为基础的方法至今未获成效。

究其原因，首先是因为反应器内进行的过程是比较复杂的；既有化学反应过程，又有流动、传热和传质等传递过程，也就是说，既有化学的又有物理的过程。但是，真正妨碍数学解析方法成功的原因主要还不在于过程本身的复杂性，而在于过程所处的几何边界的复杂性。任何微分方程都必须有确定的边界条件才能求解。而反应器所构成的几何形状往往难以用数学手段作出描述。例如，固定床气固催化反应器在反应工程中是最为常用的反应器。流体在其中的流动通道是由乱堆的不规则形状催化剂颗粒组成的具有网状结构的复杂通道，因此其流动边界难以用方程描述。妨碍数学解析描述的另一个障碍是物系的性质。如果说航海中涉及到的只是水，航空中涉及到的只

是空气，那么在化工中涉及到的是千变万化的物系，各有其物性。尤其是，在化学反应过程中物性还会发生变化。没有可靠的物性数据，即使有了方程也无能为力。

这就是为什么反应器的设计未能采用数学分析方法进行，而只能依赖于实验的原因。

即使在实验研究方面，反应器的放大也和航空和航海等领域不同。飞机和船舶都可以根据相似方法的原则，按相似条件进行模型试验。然而，对于反应器来说连这样的模型试验也是行不通的。因为反应器内发生的过程既有化学的又有物理的。已经证明，不同尺寸装置之间不可能既满足物理相似又满足化学相似条件*。因此按相似原理进行模型试验同样也是不能成功的。

这就是为什么反应器的放大长期来只能小心谨慎地，一步一步地进行逐级经验放大的原因。

但是人们毕竟不甘心于纯经验的方法。因此，随着反应工程理论研究的进展，随着人们对反应器内发生过程的理介逐步深化，许多开发工作者都在探索新的开发方法。近二十年来逐步形成的数学模型方法就是这种探索的成果。

众所周知，真正的和根本的解决问题还是要掌握对象的规律，并建立方程描述这种规律。既然如实地描述对象已属不可能，那么是否可以将复杂的对象作出某些简化使之易于进行数学描述？这是数学模型方法的出发点。如何在作出简化的同时又保持其有效性？这是数学模型方法要解决的问题。

以流体通过乱堆的催化剂颗粒层为例。流体在绕过各催化剂颗粒时不断地发生分流和汇合。这种分流和汇合是随机的，

* 陈敏恒、袁渭康，化学工程（1）1，（1980）。

其结果是造成一定程度的轴向混和（或称返混），它将影响反应结果。因此，在建立反应器设计计算方法时必须考虑这一影响，而首先必须对这一轴向混和现象作出恰当的数学描述。很明显，对这样一种在复杂的几何边界中进行的随机过程作出如实的描绘是极为困难的。人们研究数学模型方法就是考虑是否可以将这一复杂过程简化。他们设想，既然其后果是造成一定的轴向混和，是否可以借用扩散定律（费克定律）去描述这一现象？也就是说，把实际上是分流和汇合所造成的轴向混合看作是某种当量的轴向扩散造成的，即把一个随机分流和汇合过程用一个等效的轴向扩散过程来替代。如果实验证明两者是等效的，那么过程的数学描述就可大为简化。流体通过乱堆的催化剂颗粒层的流动过程就可以被看成是在流体的平移运动之上的再叠加一个轴向扩散。此时，也即是在进行数学描述时，乱堆的颗粒层仿佛消失了。当然，实际上颗粒层还是存在的，仍然有其影响。对这个等效的轴向扩散过程用费克定律描述时出现了一个系数，即有效扩散系数。它不像分子扩散系数那样明确地、单一地反映了流体分子的一种特性，它综合地反映了乱堆颗粒层的特性、流动特性和流体物性，所以被称之为有效扩散系数。这一简化了的模型称作扩散模型；有效扩散系数是该模型的一个参数。

从上述例子可以看出，数学模型方法的实质是将复杂的实际过程按等效性的原则作出合理的简化，使之易于数学描述。这种简化的来源在于对过程有深刻的理介，其合理性需要实验的检验。其中引入的参数（如这里的有效扩散系数）需要由实验测定。

然而也应该注意到，扩散模型对颗粒层内流动所作的简化只是针对一定的研究目的，在一定的范围内才是有效的。如果

说，扩散模型对描述轴向混和，这样的一种简化是等效的，那么对于描述同一系统的另一种现象，如流体流动阻力，这样的简化就完全无效。同样的颗粒层，在描述其阻力特征时通常采用毛细管模型，即把流体流动的通道看成是由若干个平行的，但又互不交叉的，并具有一定当量直径和当量长度的圆形细管组成。由此可知，模型毕竟只是模型而不是原型。它从过程的某一个侧面与原型等效，在另一个侧面则可以完全不等效。反过来说，正因为只需要在某一个侧面与原型保持等效性，才有可能作出大幅度的简化。

如果对大型反应器内发生的各种过程，包括反应的、流动的、传热的和传质的过程，都能作出简化模型并对之作出数学描述，且由实验测得其参数值，那么，大型反应器的设计和大型反应器性能的预测就可以由上述各方程的联立求解获得。现代化的电子计算机已足以进行所需的数值计算。

数学模型方法的建立和发展是近二十年的事。在文献杂志中也有用这种方法成功地应用于过程开发的报道。典型的例子是丙烯的二聚生成异戊二烯的管式反应器，未经中试，直接由小试结果设计大厂，实现了17000倍的放大*。

数学模型方法在开发工作者中引起了不同的反响：既有怀疑又有期望。深知工业反应过程复杂性的人们怀疑对如此复杂的过程是否确能作出可靠的数学模型。痛感中试麻烦的人们又从中看到了希望，积极宣传，跃跃欲试。国内在一个时期曾大力宣传过数学模型方法，以为依靠这种方法可以一劳永逸地摆脱中试。此时持怀疑态度的人多半冷眼旁观。然而一段时期的实践表明，就目前情况而言，真正能用数学模型方法开发的过

* Garmon, Morrow and Anhorn, CEP, 61(6), 57 (1965).

程确是寥寥无几。国外的情况也相差不多。于是，数学模型方法的身价就此一落千丈，似乎唯一可靠的方法毕竟还只是逐级经验方法。

那么，究竟两种方法中哪一种更为合理，哪一种更为稳妥可靠？为什么人们对两种方法的认识有过如此巨大的起伏？为了回答这些问题，还是要对这两种方法的实质和基本特征作进一步的剖析。

1.2 逐级经验放大方法的基本特征

工业反应过程的开发中需要解决的不外是下列三个方面的问题：

1. 反应器的合理选型；
2. 反应器操作的优选条件；
3. 反应器的工程放大。

逐级经验放大方法解决上述三个问题的基本步骤是：

1. 通过小试验确定反应器型式（结构变量）；
2. 通过小试验确定反应器工艺条件（操作变量）；
3. 通过逐级中试考察几何尺寸的影响（几何变量）。

分析上述三个步骤，不难看出逐级经验放大方法具有以下几个基本特征。

（1）着眼于外部联系，不研究内部规律

逐级经验方法首先根据在各种小型反应器试验的反应结果的优劣评选反应器型式。在选定的反应器型式中对各种工艺条件——温度、浓度、压力、空速等进行试验，从反应结果的优劣评选适宜的工艺条件。在这一基础上进行几种不同规模的反应器试验，观察反应结果的变化，推测放大后的反应结果。这就是上述三个步骤中采用共同的研究方法，即考察变量与结果

的关系，也就是输入与输出的关系，或称外部联系。这种工作方法系把反应器视为一个“黑箱”处理。它既不需要事先知道反应器内进行的实际过程，在研究考察之后也并不了解过程的内部规律。

如果在逐级放大过程中发现反应结果有一定的恶化，人们就会说，这一过程有放大效应。至于怎么会有放大效应，是什么因素造成这种放大效应，应该采取何种措施才能减轻或消除这种放大效应，逐级经验放大方法并不能提供确切的答案。化工中所谓的放大效应，实际上只是或一群现象的表达，并不是一种原理，它并没有给改进措施指明任何方向。

（2）着眼于综合研究，不试图进行过程分解

反应器内进行的是多种过程，即既有化学的又有物理的，既有流动的又有传热和传质的。各个过程又有各自的规律，对反应结果有不同程度的影响。逐级经验放大方法不对上述各种过程作分别的研究与考察。在上面所述的三个基本步骤中，各个不同的化学的和物理的过程都被同时地综合在一起进行考察，其结果必然是不能逐个分清各个因素对反应结果产生怎样的效应。

（3）人为地规定了决策序列

事实上：一般而言，反应结果应当是结构变量、操作变量和几何变量的函数。但是这三类变量之间可以存在着交互的影响，即这三类变量可以是交联的。但是逐级经验放大方法却把这三类变量看成是相互独立的，可以逐个依次确定的。例如，第一步是在小试的评比中确定反应器的优选型式。这意味着在小试中谁优，则大型化时仍然必定是谁优。换言之，它否认了几何尺寸对反应器选型的影响，也就是说，它认定几何尺寸的影响和结构型式的影响是相互独立的。实际上也确有这种情

况，但也有相反的情况。以流化床和固定床催化反应器为例。通常小型流化床有良好的性能，但放大后性能会显著恶化。这样，即使在小试中流化床获得优胜，在大型装置则未必较固定床为优。这是大家都已熟悉的事实。从这个反例中也可以体会到小试确定的反应器选型未必一定是正确的。又如，第二步在小试中确定优选的工艺条件，同样意味着几何尺寸不致明显改变优化的工艺条件。如果认为几何尺寸改变后优选的工艺条件也将有相应的变化，那么，小试中寻找优选的工艺条件也就失去了意义。事实是，有些情况下几何尺寸会对工艺条件有较大的影响，这也是众所周知的。

从以上论述可以看出，逐级经验放大方法所遵循的决策序列是人为的，并不是科学论证的结果。

既然是人为的，那么为什么恰恰是这样的决策序列而不是其他的序列呢？其实，稍加分析就可以体会到我们没有其他的选择。我们不可能在大型装置中对反应器型式进行评比选优，也不可能大型装置的试验中进行工艺条件试验，因为这无疑是先建厂而后进行试验。可见，逐级经验放大方法采用这样的决策序列纯属出于无奈，别无他择而已，从方法论的角度看，这就暴露了逐级经验放大方法的不科学性。

（4）放大过程是外推的

逐级放大方法中进行几种不同尺寸反应器的试验，从中考察几何尺寸的影响，然后进行放大设计。不难看出，这是在行外推。大家都熟知，外推是很不可靠的。某种因素也许在一定的尺度范围内是渐变的，或呈线性的变化关系，越出这一范围后也许会有剧变甚至突变。因此，将在小尺寸范围内进行的考察结果外推到大尺寸时就冒着风险。也正因为如此，逐级放大过程中有时需要经历好几个中间试验的层次，造成开发工作

旷日持久的后果。

这里应当顺便说明一下，以上的分析仅仅是针对方法的本身，而没有包括人的因素，即研究者的因素在内。如果研究者有充分的理论知识和丰富的实际经验，当然也可用自己正确的分析和判断部分地弥补方法本身的一些缺陷。

1.3 数学模型方法的基本特征

逐级经验放大方法从方法论的角度看，有另一个严重的缺陷。工业反应器中发生的过程有化学反应过程和传递过程两类。在设备自小型而被放大的过程中，化学反应的规律并没有发生变化。设备尺寸主要影响到流动、传热和传质等过程。真正随设备尺寸而变的不是化学反应的规律而是传递过程的规律。因此，需要跟踪考察的实际上也只是传递过程的规律。然而，各级中试之所以耗资巨大，却是由于化学反应，因为要进行化学反应，就必须全流程运转以提供原料以及处理产物。这存在着一个明显的矛盾——目的和手段之间的矛盾。这一矛盾的根源在于逐级经验放大方法总是综合地进行的，而不是分里解成为几个子过程分别加以研究，并在最后予以综合的。

针对上述矛盾，数学模型方法首先将工业反应器内进行的过程分解为化学反应过程和传递过程，然后分别地研究化学反应规律和传递过程规律。如果经过合理的简化，这些子过程都能用方程表述，那么工业反应过程的性质、行为和结果就可以通过方程的联立求解获得。这一步骤可称作为过程的综合，以表示它是分解的逆过程。

由于化学反应规律不因设备尺寸而异，所以化学反应规律完全可以在小型装置中测取。传递规律受设备尺寸的影响较大，则必须在大型装置中进行，但是由于需要考察的只是传递过

程，无需实现化学反应，所以完全可以利用空气、水和砂子等廉价的模拟物料进行试验，以探明传递过程的规律。这种试验通常称为冷模试验。显然，冷模试验即使以很大的规模进行也不致耗费过多。

这样，按数学模型方法进行的工业反应过程开发工作可以分为以下四个基本步骤：

1. 小试验研究化学反应规律；
2. 大型冷模试验研究传递过程的规律；
3. 计算机上的综合，预测大型反应器的性能，寻找优选的条件；
4. 中间试验检验数学模型的等效性。

这里尚需一提的是，冷模试验研究的是大型反应器中的传递规律，它是反应器的属性，基本上不因在其中进行的化学反应而异。例如，固定床反应器内的流动、传热和传质规律与所进行的化学反应的类别并无直接关系。特定的工业反应过程只是特定的化学反应的规律和这些传递规律的结合。换言之，对于一个特定的工业反应过程，化学反应规律是其个性，而反应器中的传递规律则是其共性。一旦对某一类反应器的传递规律有了透彻的了解，那么，采用这一类反应器的工业反应过程的开发实验就只限于小试验测定反应规律和中试的检验，无需再进行大型冷模试验了。

具备了传递过程规律和小试测定的反应过程规律，就可直接设计工业反应器，这样就不存在设备的放大问题。“放大”一词的内涵为从一个小型反应器出发经过中间试验，放大到工业规模的反应器。数学模型方法本身并不意味着必须要有这么一个小型反应器和中间规模的反应器以供放大之用，而是可以通过计算直接获得一个大型反应器的设计。因此，有人认为

“放大”一词的含义对数学模型方法就不再十分确切，似应代之以“开发”更为贴切。当然，由于习惯的原因，继续沿用数学模型方法“放大”这一词汇，作为广义的理解也还是可以的。

尽管要在计算机上进行综合，尽管各个子过程必须要用方程进行描述，尽管对各个子过程进行分别研究的最终结果是描述该过程的数学模型，但是，实验在数学模型方法中仍占有主导地位。实验工作的步骤大体如下：

1. 通过预实验认识过程，设想简化模型；
2. 通过实验检验简化模型的等效性；
3. 通过实验确定模型参数。

诚然，其中最关键的一步是认识过程，以便设想简化模型。只有充分认识了对象。才能高度概括，才能作出大幅度的简化。

另外，关于中试，仍是数学模型方法的一个重要环节。与经验方法不同的是中试的目的不再是实验搜索放大的规律，因此，中试不再是放大的起点。对于数学模型方法，中试是为了对模型化的结果作出检验。因为是检验手段，所以需要事先进行设计，以便在最有利于模型检验的条件下进行实验。从这个意义上，中试也意味着一个开发阶段的结束。如果模型计算与中试结果分歧，则必须检查是中试的原因，还是模型所反映的规律与实际不符。如属后者，则应修正模型。

综上所述，可以看出数学模型方法的基本特征是：

1. 过程分解；
2. 过程简化。

这两个基本特征是密切关联，互为基础，互为前提的。过程分解给简化创造了有利的条件。反之，没有简化，也得不到数学模型，也就不能综合，自然也就失去了分解的意义。

1.4 两种开发方法的对比

分析了两种开发方法的基本特征以后，就不难看出，这两种方法呈现鲜明的对照。这两种方法无论是出发点还是工作方法都是全然不同的。

逐级经验放大立足于经验，并不需要理解过程的本质、机理或内在规律，而是一切凭借实验结果行事。这是它的主要出发点。其功过成败全系于这一出发点。正因为它不要求对过程本质的认识，因此，即使过程异常复杂，这一方法仍可用。即使研究者缺乏必要的理论知识，该方法也同样可被沿用。也就是说，这种方法对对象的复杂性没有限制，对研究者的理论素养并不苛求。

反之，数学模型方法立足于对于对象的深刻的理解，只有有了深刻的理解，才能作出恰如其分的分解和简化。而且，它不仅要求对过程有深刻的定性的理解，而且要求做到准确的定量的理解以便能将这种理解表诸于方程。显然，这个要求是相当苛刻的。也正因为如此，尽管数学模型方法在逻辑上是非常合理的，从方法论上说也是很科学的，但其实际应用直到目前为止仍然是有限的。它一方面要求有可靠的反应动力学方程，另一方面，又要求有大型装置中的传递方程。对于复杂的反应系统，例如聚合反应等，就很难得出准确可靠的反应动力学方程。与反应动力学相比较，更缺乏的和更困难的是大型装置中的传递规律。有些复杂的反应器，如流化床反应器，鼓泡反应器等，其中的传递规律至今尚未能定量地作出描述。

在工作方法上两者也是大相径庭的。以小试验为例。逐级经验放大方法的小型试验目的是为了寻优，即寻找优选的工艺条件。因而实验装置在形状和结构上应当尽量模拟工业反应装