

化工自动化丛书

反应器的自动调节

俞安然 编

化学工业出版社

化工自动化丛书

反应器的自动调节

俞安然 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书根据化学反应方面的知识和控制理论,并通过大量例子,较为全面地介绍了化学反应器的自动调节方案。全书共分八章。第一章介绍了化学反应和化学反应动力学基本知识,作为以后几章分析和掌握自动调节方案的基础。第二章介绍了化学反应器自动调节方案确立的基本思想和基本方案,并分析了调节的稳定性问题。第三章至第八章分别介绍间歇反应釜、连续反应釜、固定床反应器,管式反应器、流化床反应器、鼓泡床反应器的调节方案,并列举和分析了这些反应器的具体调节系统,以便读者进一步熟悉和掌握反应器自动调节的方法。

本书适用于从事化学反应过程控制的自动化技术人员和有关化工自动化方面专业的大专院校师生。

化工自动化丛书 反应器的自动调节 俞安然 编

责任编辑:李诵雪

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 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张9 字数199千字印数1—5,670

1985年10月北京第1版1985年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3686定价1.80元

编写说明

近年来，随着化学工业和自动化科学技术的迅速发展，化工自动化技术有了新的进展。以现代控制理论为基础的各种新型控制方法和调节系统相继成功地应用于化工生产；新型的自动控制技术工具以及电子计算机也日益广泛用于化工自动化领域。

为了总结交流我国化工生产应用自动化技术的经验，介绍新的调节理论和控制方法，提高从事化工自动化工作的工人和技术人员的理论和技术水平，促进化工自动化工作的发展，一九七五年，在炼油、化工自动控制设计业务建设会议上，决定由化工部炼油、化工自动控制设计技术中心站负责，组织有关院校、科研设计单位和工厂，编写一套《化工自动化丛书》。

《化工自动化丛书》是在普及的基础上侧重提高的一套读物，主要包括经典和现代控制理论，各类调节系统和化工单元操作控制等方面的题材。“丛书”内容力求密切反映化工应用的特点，做到理论联系实际，既阐明基本概念，作出理论分析，又叙述工程应用方法和应用实例，说明具体实施方案和现场运行经验。

《化工自动化丛书》编委会成员

- | | | |
|-------|-----|------------------|
| 主任委员 | 周春晖 | (浙江大学) |
| 副主任委员 | 蒋慰孙 | (华东化工学院) |
| | 万学达 | (化工部化工设计公司) |
| | 王骥程 | (浙江大学) |
| | 沈承林 | (北京化工学院) |
| 委 员 | 韩建勋 | (天津大学) |
| | 庄兴稼 | (抚顺石油学院) |
| | 李乾光 | (化工部第一设计院) |
| | 林秋鸿 | (北京燕山石油化学总公司设计院) |
| | 王 翼 | (南开大学) |
| | 徐炳华 | (化工部第三设计院) |
| | 钱积新 | (化工部自动控制设计技术中心站) |
| | 俞金寿 | (华东化工学院) |
| | 孙优贤 | (浙江大学) |
| | 罗秀来 | (上海炼油厂) |
| | 蔡鸿雄 | (兰州化学工业公司石油化工厂) |

前 言

化学反应器在化工生产中占有重要的地位。而化学反应过程伴有化学、物理现象，涉及能量、物料平衡，以及物料输送、动量和热量、物质传递等过程。因此，化学反应器的操作，一般来说比其它化工单元操作复杂。从而，掌握反应器自动调节，对提高产品质量，增加产量，以及安全生产等有着十分重要的意义。

为了理解和掌握反应器自动调节方案，本书在第一章里集中介绍化学反应及化学反应动力学的基本知识，作为以后各章调节方案分析的基础。第二章着重叙述反应器自动调节的一般方案，以及与其它化工单元操作相比所特有的热稳定性问题。使读者对反应器的自动调节方案和特点有个总体的了解，在以后各章里再分别按反应器的种类叙述其具体的调节方案。

本书按生产中反应器的设备类型分别进行叙述的目的在于便于与生产中实际情况相联系。对每种反应器调节方案的叙述采用先叙述一般调节方法，后分析具体方案。同时，对实际方案的叙述，既从整个反应过程的全体——反应器及其相关联的设备出发进行论述，又与一般调节方法的论述相联系，尽量使读者对反应器调节有个全局的概念和能一般指导个别、从个别掌握一般。

由于化学反应十分复杂，反应的类型很多，方案差异很大，再加上编者的知识有限、实践较少，本书内容不仅很难达到上述意图，而且必有不少错误，请读者批评指正。

目 录

第一章 化学反应和化学反应动力学基础	1
第一节 化学反应和化学反应器	1
第二节 反应速度方程式及其影响因素	6
第三节 常见反应的速率方程	10
第四节 反应器性能指标及其影响因素	16
第二章 化学反应器基本调节方案	22
第一节 化学反应器一般调节方案	22
第二节 化学反应器自动调节中的热稳定性问题	50
第三章 间歇反应釜的自动调节	70
第一节 间歇反应釜的操作及控制	70
第二节 聚氯乙烯生产及自动调节	79
第四章 连续反应釜的自动调节	92
第一节 连续反应釜的操作及其特点	92
第二节 连续反应釜的控制方案	95
第三节 醋酸乙烯聚合反应的自动调节	105
第四节 丙烯腈聚合反应釜的自动调节	113
第五章 固定床反应器的自动调节	137
第一节 固定床反应器的结构及一般操作方法	137
第二节 气固催化反应的基本原理和几个工程问题	140
第三节 固定床反应器调节方案	147
第四节 氨合成塔的自动调节	155
第六章 管式热裂解反应器的自动调节	192
第一节 吸热反应特点及其控制	192
第二节 乙烯裂解炉的自动调节	195

第三节	乙烯裂解炉的平稳控制	200
第七章	流化床反应器的自动调节	217
第一节	流化床的特点及一般控制方法	217
第二节	丙烯腈流化床反应器的自动调节	227
第三节	催化裂化反应器的自动调节	234
第四节	醋酸乙烯流化床反应器的最优控制	242
第八章	鼓泡床反应器的自动调节	253
第一节	鼓泡床反应器的操作和控制	253
第二节	苯炔化制乙基苯的反应器自动调节	259
第三节	乙烯氧化制乙醛的反应器自动调节	267
第四节	乙醛氧化制醋酸的反应器自动调节	274

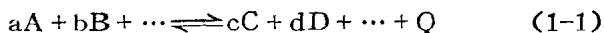
第一章 化学反应和化学反应 动力学基础

化学反应器自动调节的基本要求，是使化学反应在符合预定要求的条件下自动进行。化学反应器所涉及的，不仅有化学过程，而且有与化学过程相伴随的传热和传质等物理过程，情况比较复杂。为此，先介绍一下这方面有关的知识，为以后的调节回路分析打下基础。

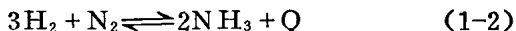
第一节 化学反应和化学反应器

一、化学反应和它的特点

化学反应的本质是物质的原子、离子重新组合，使一种或几种物质变成另一种或几种物质。一般可用下列化学反应方程式表示：



例如，氨合成反应可写成：



式中A、B等称作用物或反应物；C、D等称生成物或产物；a、b、c、d表示相应物质在反应中消耗或生成的摩尔比例数；Q表示反应的热效应。Q值可以从手册中或用测量方法获得。但手册中一般是热焓的变化值 ΔH ，它与Q在数值上相等，而正负刚好相反，即 $\Delta H = -Q$ 。例如，对于放热反应，Q为正，而随着热量的放出，系统本身的热焓下降， ΔH 为负值。

化学反应过程具有下列一些特点：

1. 化学反应遵循物质守恒和能量守恒定律。因此，反应前后物料平衡，总的热量也平衡；
2. 反应严格地按反应方程式所示的摩尔比例进行；
3. 化学反应过程中，除发生化学变化外，还发生相应的物理等变化，其中比较重要的有热量和体积的变化；
4. 许多反应需在一定的温度、压力和催化剂存在等条件下才能进行。

二、化学平衡及影响因素

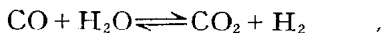
如果反应存在正反应和逆反应，例如式(1-2)中，氢和氮可以生成氨，而氨也可以分解为氢和氮，当单位时间内生成的氨和氨分解的量相等，这时所处状态称化学反应平衡状态。当反应条件改变时，原来的平衡破坏，直至建立起新的平衡，使生成的氨和分解的氨量在新的数量上相等，这个过程称化学平衡移动。它考虑的是可逆化学反应最后结果，即静态值。要获得尽可能多的产物，应该尽量使平衡朝生成产物的方向移动。影响化学平衡的主要因素有：

1. 浓度

实验表明：增加反应物浓度或降低生成物浓度，平衡向增加生成物方向，即沿正反应方向移动；反之，增加生成物浓度或降低反应物浓度，平衡向增加反应物方向，即沿逆反应方向移动。

这个结论的实际意义是：第一，在生产过程中为了充分利用原料，提高产量，可以使产物不断离开反应区，降低生成物的浓度，促使平衡沿正方向移动。例如，氨合成生产中，把混合气中的氨分离出来后，再把未反应的原料气重新通入合成塔进行再反应。第二，在生产上为了充分利用某一

反应物原料，可以使另一反应物的原料过量，增加反应物浓度，促使反应沿增加生成物方向进行，保证某一反应物原料的充分反应。例如合成氨中的变换反应：



水蒸汽适当过量，反应物浓度增加，保证了一氧化碳的充分转化。

2. 压力

压力是通过改变单位体积内分子数，增加或减少分子之间相互碰撞机会而影响反应的。因此，压力对反应物和产物全是固体或液体的反应没有什么影响。但对有气体存在的反应，压力对平衡就有影响。实验证明：增加总压力，平衡向摩尔数减少的反应方向移动；降低总压力，平衡向摩尔数增加的反应方向移动。例如，对反应式 (1-2)，三个摩尔体积的氢和一个摩尔体积的氮，生成二个摩尔体积的氨。如果增加反应压力，平衡向生成氨的方向移动，因为这个方向使系统内总摩尔数减少。反之，降低压力，平衡沿反应的逆方向移动，整个系统的总摩尔数增加。

3. 温度

升高温度使分子运动加速，对正、逆反应都有利。但是影响的程度不同。实践证明：升高反应温度，有利吸热反应，平衡沿吸热反应方向移动；降低反应温度，有利放热反应，平衡沿放热反应方向移动。例如，式 (1-2) 所示的放热反应，对逆反应来说是吸热反应，所以升高反应温度，平衡沿逆反应方向进行，氨浓度减小；降低反应温度，平衡沿正反应方向进行，使氨的浓度增加。

4. 催化剂

催化剂最终并不参予物质变化，只是起加速或阻止反应

进行的作用。所以，它对平衡没有影响。

上述影响可归结为吕查德平衡移动原理。这一原理指出：如果改变平衡状态时的条件之一，平衡被破坏，平衡向减弱这种改变的方向移动。

三、化学反应器种类

用以进行化学反应的设备，在工业上称化学反应器。在化工生产中，由于化学反应形式多、操作条件差异大，因此，化学反应器种类很多，分类方法也就有好几种。

根据反应物料的聚集状态可分为均相和非均相反应器两大类。均相，指反应器内所有物料处于同一相态中。例如都是气相或液相。非均相是指反应器内的物料处于不同的相态，例如有气相，有固相等。

根据反应器操作方法，可以分为间歇式、连续式和半间歇式三种。间歇反应器是将反应物料分次或一次加入反应器中，经过一定反应时间后，取出反应器中所有物料，然后重新加料再进行反应。它多用于小批量、多品种的小型生产。但大型的也有，例如生产聚氯乙烯的聚合釜。连续反应则是反应物不断地加入，反应不断地进行。同时，产物也不断取出。这种连续生产方式，有利于自动控制，是工业生产中广泛采用的一种。半间歇操作则是反应物料间歇加入而产物连续取出，或者反应物料连续加入，产物间歇取出。

根据反应温度条件，可以分为等温反应器和非等温反应器。在等温反应中，反应温度各处维持相等。在非等温反应器中，反应温度在各处是不相等的。等温反应，在实验室条件下较易实现，在工业生产中，绝大多数是非等温反应。

根据换热方式，可分为绝热式反应器和非绝热式反应器两种形式。绝热式反应器是指与外界不进行热量交换的反应

器。在这种反应器中，往往采用未反应的物料与已反应的物料自身进行热交换，以维持一定的反应温度，这种形式的绝热反应器，也称自热式反应器。非绝热反应器，则是反应器和外界进行热交换，其换热方式有夹套式、蛇管式、列管式、外部循环式、回流冷凝式、直接火加热式和蒸汽直接喷入式等。

根据反应器结构形式，可分为釜式（槽式）反应器，固定床反应器，管式反应器、流化床反应器和鼓泡床反应器等。

1. 釜式（槽式）反应器

它由外壳、搅拌器和换热装置三部分组成。有间歇生产，也有连续生产；有单釜使用，也有多釜串连使用。间歇式生产，物料多为上进下出。连续式生产，物料多为下进顶侧出。换热形式有夹套、蛇管、回流冷凝等形式。

2. 固定床反应器

固定床反应器的内部充填着静止不动的固体颗粒，固体颗粒大多数是催化剂。固体颗粒充填形式，有充填整个塔的，也有分段充填的。工业中固定床反应器多用在气-固相反应。

3. 管式反应器

管式反应器广泛应用在气相或液相的连续反应，它能承受较高的压力，也便于热量的交换，结构类似于列管式换热器，实际上是固定床反应器的一种形式。

石油工业中的管式反应器，多称管式炉，用于吸热反应居多。管内进行反应，管外利用燃料燃烧加热。

4. 流化床反应器

流化床反应器也称沸腾床反应器，用于气-固反应。气

体通过固体颗粒，使固体颗粒处于流化或沸腾状态。如果固体为催化剂颗粒，又称催化流化床反应器。

5. 鼓泡床反应器

鼓泡床主要用于气-液反应。液体是反应物或反应物和催化剂混合液、或催化剂溶液，气相为反应物。气相在通过液相时发生反应，同时伴随着鼓泡现象，鼓泡床则由此而得名。

本书以最后一种分类方式叙述它们的自动调节方案。

第二节 反应速度方程式及其影响因素

对化学反应的研究有两个重要的方面：一是反应的机理、方向和限度，即反应如何发生、最后结果如何；另一是反应进行的过程速度，即反应过程是如何进行，与哪些因素有关，如何加速反应进行的过程。它是用来观察反应动态过程的情况的，所以与自动调节关系特别密切。本节介绍这方面的最基础的知识：反应速度定义及其影响因素；常见化学反应的速度方程式。

一、化学反应速度

化学反应速度定义为：单位时间内单位反应体积中物质数量的变化数，即

$$r_i = \pm \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (1-3)$$

式中 r_i ——某组分 i 的反应速度 $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{sec}$;

n_i ——某组分 i 的摩尔数;

t ——反应时间 sec ;

V_R ——反应体积 m^3 ;

\pm 号——+号代表产物的反应速度符号；-号代表反应

物的反应速度符号；

C_i —— n_i/V_R 摩尔浓度（体积） mol/m^3 。

对于下述反应：



其各物质间的反应速度关系为：

$$r_A = -\frac{a}{b} r_B = -\frac{a}{c} r_C = -\frac{a}{d} r_D$$

二、影响反应速度的因素

1. 浓度对反应速度的影响

实验和理论表明，反应速度和反应物的浓度有关。对于式（1-4）所示的反应，其关系有：

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1-5)$$

式中 C_A 、 C_B ——反应物A和B的摩尔浓度（体积）；

α 、 β ——系数。可以是零、正、负、分数、整数；

k ——反应速度常数。

对物质A称 α 级反应，物质B称 β 级反应，整个反应称 $\alpha + \beta$ 级反应。如果式（1-4）所示的反应是可逆反应，则式（1-5）所示的反应速度为正反应速度，逆反应速度表达式仍与式（1-5）类似，只是浓度分别为产物C和D的浓度，系数与 α 、 β 值不一定相同，其值由实验测定。对可逆反应总的反应速度为正逆反应速度之差。

根据式（1-5），显然系数 α 、 β 值为正时，相应的物质浓度大，反应速度大；系数值等于零，该物质浓度对反应速度没有影响；系数值为负时，该物质浓度增加，反而抑制反应，使反应速度下降。

对气相反应由于分压与浓度有对应关系，所以反应速度也可以用分压P表示：

$$r = k_p P_A^\alpha P_B^\beta$$

式中 P_A 、 P_B ——反应物 A 和 B 的分压。

2. 温度对反应速度的影响

温度对反应速度的影响极为复杂，影响情况大体可归结为图 1-1 的几种情况。对于图 1-1 中 II 的反应形式（例如具有聚爆性质的反应）在控制中要特别注意，这种反应当温度达到某一值时，反应速度突然增加，放出的热量聚增，极易失控，给操作带来危险。因此，对这类反应，必须采取报警、联锁等安全措施。作为 III 的例子，有氢的催化反应及酶的反应；IV 的例子有碳氧化反应；V 的例子有一氧化氮氧化成二氧化氮的反应。

情况 I 是一般反应的情况，最为普遍。这时，温度和反

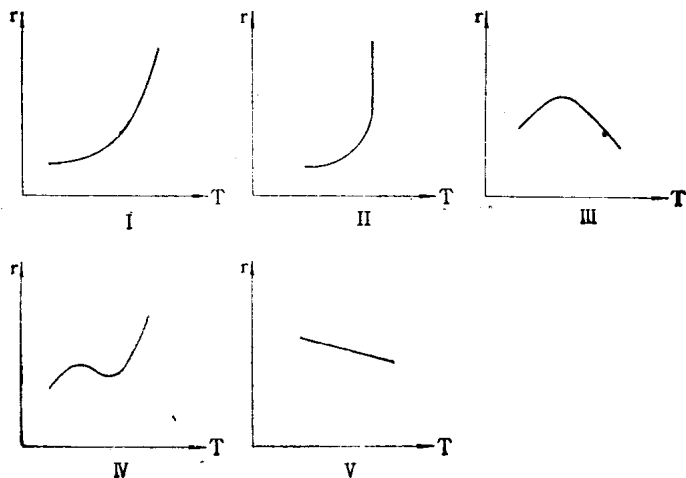


图 1-1 温度与反应速度的关系

应速度的关系，通常用阿累尼乌斯公式表达：

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (1-6)$$

式中 R ——气体常数 $1.987 \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}$ ；

E ——活化能，表示使反应物分子成为能进行反应的分子（称活化分子）所须的平均能量 kcal/mol 。在一定的温度范围内其值可视为不变；

T ——绝对温度 K ；

k_0 ——频率因子，单位同 k 。

取式 (1-6) 的对数：

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0$$

图1-2表示了 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系。从图1-2可以看出，温度升

高使 k 值增大，从而使反应速度加快。对于可逆反应，由于存在正反应速度 k_1 和逆反应速度 k_2 两个反应速度，温度对总的

反应速度的影响就比较复杂：随着温度增加， k_1 和 k_2 都增加；如果反应是吸热的话， k_1 的增加速度大于 k_2 的增加速度。因此，总的反应速度提高；如果反应是放热的话，随着温度升高， k_1 的增长速度小于 k_2 的增长速度，总的反应速度就会下降。因

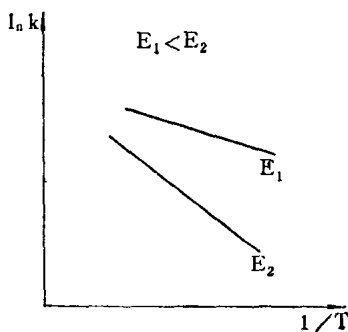


图 1-2 k - T 关系图

此，对可逆反应存在着某一温度下有最大的总反应速度，温度过高、过低都会使总反应速度下降。