

精细化工过程与设备

主 编	杨春晖	郭亚军
副主编	侯丛福	张丽新
	陈兴娟	郭淑芳
主 审	强亮生	傅宏刚

哈尔滨工业大学出版社

哈 尔 滨

内 容 提 要

本书主要介绍了精细化工生产中常见而又较为重要的化工过程及设备,分析了生产过程对设备型式提出的要求,讨论了设备结构和操作性能,并对工艺及设备的基本计算方法作了较详细的介绍。

全书分上、下两编(共十章)及附录。上编为反应过程与设备,介绍了釜式、管式、塔式和固定床反应器;下编为分离过程与设备,介绍了过滤、精馏、萃取、干燥和膜分离。本书主要章节配置了计算机多媒体辅助教学课件,并在附录中给出了课件的使用说明。在附录中还给出了课程设计的内容。另外,各章编入较多例题和习题。

本书可作为高等院校化学、化工类各专业的专业主干课教材,也可供从事精细化学品生产开发的工程技术人员参考。

精细化工过程与设备

Jingxi Huagong Guocheng yu Sheben

主编 杨春晖 郭亚军

主审 强亮生 傅宏刚

哈尔滨工业大学出版社出版发行

肇东市粮食印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 16.5 字数 411 千字

2000 年 1 月第 1 版 2000 年 1 月第 1 次印刷

印数 1~4 000

ISBN 7-5603-1454-6/O·101 定价 19.80 元

前 言

精细化工过程与设备是原精细化工专业的主干课。专业调整后,多数精细化工专业改为应用化学专业,亦有一部分按规定合并于化学工程与工艺专业,但无论怎样,精细化工过程与设备都是其专业主干课(或专业基础课)。本课程设置的目的是使学生在化工原理的基础上,进一步了解化工过程与设备,从而为精细化学品的生产和开发打下必要的工程基础。

随着化学工业的发展和全社会对精细化学品需求的日益增长,精细化工已成为一个独立的工业部门,并以惊人的速度发展,急需精细化工专门人才。专业调整前,全国已有近 80 所本科高校设有精细化工专业,且绝大多数是 90 年代后新建的,普遍缺乏适用的教材。目前国内虽已出版了几本有关精细化工过程与设备的教材,但大都侧重本校的专业方向,且普遍遵循传统的教学体系和形式,未曾融入 CAI 这一先进的教学手段。而化工过程和设备的特点是错综复杂的,不借助于计算机辅助教学手段难能收到良好的教学效果。故急需编写一本配有计算机多媒体辅助教学课件的教材。正是为了满足这种需求,我们几所高校的教师与大庆油田的技术人员结合各自的工作经验,联合编写了这本精细化工过程与设备教材,本书为哈尔滨工业大学“九五”重点教材,主要特点是:

1. 为体现教材的新颖性,书中主要章节配置了计算机多媒体辅助教学课件。
2. 为提高化工类学生运用计算机解决工程问题的能力,部分例题通过编程计算。
3. 为增强学生理论联系实际的能力,本书附录部分还给出了课程设计的内容。

本书分上、下两编,共十章。该书内容全面,深浅适中,有较大的可操作性(有条件的学校本书可配合计算机多媒体辅助课件使用,无条件的学校,本书可单独使用),既可作为化学、化工类各专业的专业基础课教材(可按 50~60 学时组织教学),亦可作为广大精细化学品生产开发人员的参考书。

本书由哈尔滨工业大学杨春晖、哈尔滨工程大学郭亚军主编,大庆油田化工总厂侯丛福、黑龙江商学院张丽新、哈尔滨工程大学陈兴娟、哈尔滨工业大学郭淑芳任副主编。参加编写的还有黑龙江育新学校杨秀华同志。杨春晖编写第一、二、三章及附录 II,郭亚军编写第八(8.1~8.3 节)、九、十章,侯丛福编写第四、五(5.1~5.4 节)章,张丽新编写第七、八(8.4、8.5 节及习题)章,陈兴娟编写第四(习题)、第五(5.1、5.6 节及习题)、第六章及附录 I,郭淑芳负责收集和整理资料。全书由杨春晖、郭亚军统编定稿,哈尔滨工业大学强亮生、黑龙江大学傅宏刚主审。

本书在编写过程中参考了裘元熹教授主编的《基本有机化工过程与设备》、刘邦孚教授编的《化工原理》的非均相物系分离部分、卢真教授编《化工原理》的干燥部分。在此向三位教授和相应内容的原作者表示深切的谢意。另外,本书在选题确定、内容安排等方面还得到了哈尔滨工业大学教务部、应用化学系、化学教研室以及哈尔滨工程大学化学工程系和大庆石油管理局领导的关心、指导和帮助,在此一并表示感谢。

由于作者水平有限,书中不妥之处在所难免,恳请读者提出宝贵意见。

编 者

1999 年 10 月

目 录

上编 反应过程与设备

第一章 绪论

1.1 精细化工生产的特点及其对反应设备的要求	(3)
1.2 反应器类型	(4)
1.3 反应器操作方式	(6)
1.4 反应器计算基本方程式	(7)
1.5 理想反应器	(10)
1.6 工业反应器放大	(11)

第二章 釜式反应器

2.1 概述	(14)
2.2 间歇操作釜式反应器工艺计算	(15)
2.3 连续操作釜式反应器工艺计算	(18)
2.4 搅拌器	(23)
2.5 传热装置	(35)
习题	(38)

第三章 管式反应器

3.1 概述	(43)
3.2 管式反应器计算基础方程式	(44)
3.3 液相管式反应器	(46)
3.4 气相管式反应器	(53)
3.5 管式反应器的计算机模拟	(54)
3.6 反应器型式和操作方式评选	(61)
3.7 连续流动反应器停留时间分布	(65)
习题	(74)

第四章 塔式反应器

4.1 概述	(76)
4.2 填料塔	(77)
4.3 鼓泡塔	(82)
习题	(89)

第五章 固定床反应器

5.1 概述	(91)
5.2 固定床反应器内的流体流动	(93)
5.3 固定床反应器内的传热	(97)

5.4 固定床反应器内的传质	(106)
5.5 总反应速度方程式	(112)
5.6 固定床反应器设计	(114)
习题	(119)

下编 分离过程与设备

第六章 过滤

6.1 概述	(123)
6.2 过滤基本方程式	(124)
6.3 恒压过滤与恒速过滤	(128)
6.4 过滤设备	(135)
6.5 过滤机生产能力	(139)
习题	(145)

第七章 精馏

7.1 概述	(146)
7.2 多组分物系的气-液平衡	(147)
7.3 多组分精馏物料衡算	(152)
7.4 最小回流比	(156)
7.5 理论塔板数的计算	(157)
7.6 特殊精馏	(159)
7.7 板式塔	(161)
习题	(165)

第八章 萃取

8.1 概述	(169)
8.2 相平衡与物料衡算	(170)
8.3 萃取过程的流程和计算	(174)
8.4 萃取设备	(186)
8.5 萃取设备计算	(192)
习题	(195)

第九章 干燥

9.1 概述	(197)
9.2 湿空气性质和湿度图	(197)
9.3 干燥过程的物料衡算与热量衡算	(205)
9.4 干燥速率和干燥时间	(209)
9.5 干燥器	(217)
习题	(223)

第十章 膜分离技术

10.1 概述	(225)
---------------	-------

10.2 膜分离机理	(229)
10.3 膜分离技术应用	(231)
附录	
附录 I 课程设计	(237)
附录 II 《精细化工过程与设备》计算机多媒体辅助教学课件使用说明	(252)
参考文献	(253)

上编 反应过程与设备

反应器是化工生产中的关键设备。一般来说,工业生产中的精细有机合成反应不可能百分之百地完成,也不可能只生成一种产物。但是,人们可以通过各种手段加以控制,在尽可能抑制副反应的前提下,努力提高转化率。这一点在工业生产上是非常重要的。提高转化率、减少副反应,不仅可以提高反应器的生产能力、降低反应过程中的能量消耗,而且可以充分而有效地利用原料,减轻分离装置负荷,降低分离所需能量。一个好的反应器应能保证实现这些要求,并能为操作控制提供方便。

化学反应通常要求适宜的反应条件,如温度、压力、反应物组成等,特别是温度条件较为重要。温度过低,反应速度慢,不利于工业生产;温度过高,会使反应失去控制,副反应增多,收率下降。但要维持最适宜的温度条件并不是一件容易的事,因为化学反应一般均伴有热效应,必须采取有效的换热措施,及时移出或加入热能,才能维持既定的温度水平。因之,反应器内的过程不仅具有化学反应的特征,而且具有传递过程的特征。除了考虑遵循化学反应动力学外,还必须考虑流体动力学、传热和传质,以及这些宏观动力学因素对反应的影响。只有综合考虑反应器内流动、混合、传热、传质和反应等诸多因素,才能做到反应器的正确选型、合理设计、有效放大和最佳控制等。

精细有机化工产品品种繁多,加之反应类型(如氧化、加氢和水合等)、物料聚集状态(气体、液体和固体等)、反应条件(如温度和压力)差异都很大;操作方法又各有不同(如间歇和连续)。因此,与之相适应的反应器是多种多样的。为了便于研究讨论,本编根据反应器的结构型式对其进行介绍,主要包括釜式、管式、塔式、固定床反应器。

第一章 绪 论

1.1 精细化工生产的特点及其对反应设备的要求

精细化学品工业,简称精细化工。包括医药、兽药、农药、染料、涂料、有机颜料、油墨、催化剂、试剂、香料、粘合剂、表面活性剂、合成洗涤剂、化妆品、感光材料、橡胶助剂、增塑剂、稳定剂、塑料添加剂、石油添加剂、饲料添加剂、高分子凝结剂、工业杀菌防霉剂、芳香消臭剂、纸浆及纸化学品、汽车化学品、脂肪酸及其衍生物、稀土金属化合物、电子材料、精密陶瓷、功能树脂、生命体化学品和化学促进生命物质等行业。这些精细化学品的生产涉及的化学反应多、工艺流程复杂,是高技术密集度行业,其主要特点如下:

(1)多品种 如前所述,精细化工包括 30 多个行业,在每个行业中其品种也很繁多。例如染料,据《染料索引》1976 年第 3 版统计,不包括已淘汰和重复品种,不同化学结构的染料品种有 5 232 个,其中已公布化学结构的有 1 536 个。又如表面活性剂,国外有 5 000 多个品种,日本三洋化学工业公司就生产 1 500 种,并且以每年增加 100 个新品种的速度扩大其生产品种。

(2)化学反应复杂 一个品种的生产往往要经过一连串化学反应,例如 H 酸的生产,涉及化学反应的单元操作就有 8 个。有些反应本身常常是复杂反应,如平行反应、串联反应、可逆反应、链反应等。一个反应有时生成多种异构物,伴随生成主产物的同时还有副产物生成。

(3)反应物料相态多样化 在精细化工生产中,较少遇见均相物料体系,经常是非均相物料体系。例如,苯、甲苯硝化反应是液液相体系, β -氯蒽醌氯化反应是液固相体系、甲苯液相氧化反应是气液相体系,邻二甲苯、蒽催化氧化反应是气固相体系,硝基物催化加氢是气液固三相体系。

(4)反应介质腐蚀性强 在各种精细化学品生产中,经常使用强腐蚀性介质,如硫酸、硝酸、盐酸、氯磺酸、有机酸和高温浓碱、湿氯化氢、二氧化硫、氯气等腐蚀性气体。

(5)高技术密集度 首先,在实际应用中,精细化学品是以商品的综合功能出现的,这就需要在化学合成中筛选不同的化学结构,在剂型生产中充分发挥精细化学品自身功能及与其它配合物质的协同作用,完成从剂型到商品化的复配过程。以染料为例,图 1.1 表示出了它们的应用性能与外界条件的关联。这些内在的和外在的因素既互相联系,又互相制约,这是形成精细化学品高技术密集度的一个重要因素。其次,技术开发成功率低、时间长、费用高。据报导,美国和德国的医药、农药新品种开发成功率为 1/10 000,日本为 1/10 000 ~ 1/30 000。染料新品种开发成功率为 1/6 000 ~ 1/8 000。另外,表面活性剂、功能树脂、电子材料等品种技术开发成功率也都很低。

由于精细化工产品技术开发的成功率低、时间长、费用大,其结果必然导致技术垄断性强,销售利润高。就技术密集度而言,以机械制造工业的技术密集指数为 100,化学工业为 248,精细化工中的医药、油脂和涂料分别为 340 和 279。

精细化工生产的这些特点,对反应设备的选型和设计提出如下基本要求:

反应器内要有良好的传质和传热条件;建立合适的浓度、温度分布体系;对于强放热或吸热反应要保证足够快的传热速率和可靠的热稳定性;根据操作温度、压力和介质的腐蚀性能,

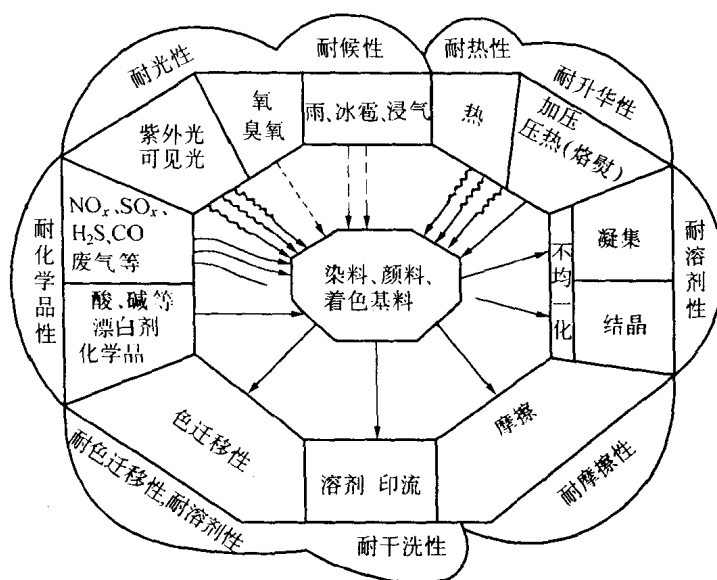


图 1.1 染料应用性能与外界条件关联图

要求设备材料、型式和结构具有可靠的机械强度和抗腐蚀性能。

1.2 反应器类型

根据精细化工生产特点,所采用的反应设备必然是多样化的。为便于分析研究各种反应设备的特点、基本原理、操作特性和进行反应器选型、设计,需将反应设备进行科学分类。根据反应器的不同特性,有不同的分类方法。可以根据反应器内物料相态、操作方式、结构型式进行分类,也可按照换热方式分类。其中按结构型式的特点可将反应器分为如下几种类型,图 1.2 即为各类反应器结构型式示意图。

(1)管式反应器 管式反应器的特征是,长度远较管径为大,内部中空,不设置任何构件,如图 1.2(a)所示。它多用于均相反应,例如,由轻油裂解生产乙烯所用的裂解炉便属此类反应器。

(2)釜式反应器 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,如图 1.2(b)所示。釜内设有搅拌装置及挡板,并可根据不同的情况,在釜外或釜内安装传热构件以维持所需反应温度。釜式反应器是精细化工行业中应用十分广泛的一类反应器,一般用于进行均相反应,也可用于进行多相反应,如气液反应、液液反应、液固反应以及气液固反应。许多酯化反应、硝化反应、磺化反应以及氯化反应等,都在釜式反应器中进行。

(3)塔式反应器 塔式反应器的高度一般为直径的数倍以至十余倍,内部设有为了增加两相接触的构件如填料、筛板等。图 1.2(c)为板式塔,图 1.2(d)为填料塔。塔式反应器主要用于两种流体相反应的过程,如气液反应和液液反应。鼓泡塔(见图 1.2(e))也是塔式反应器的一种,用以进行气液反应,它内部不设置任何构件,气体以气泡形式通过液层。喷雾塔也属于塔式反应器(见图 1.2(f)),用于气液反应,液体呈雾滴状分散于气体中,情况正好与鼓泡塔相反。无论哪一种型式的塔式反应器,参与反应的两种流体可以逆流,也可以并流,视具体情况而定。

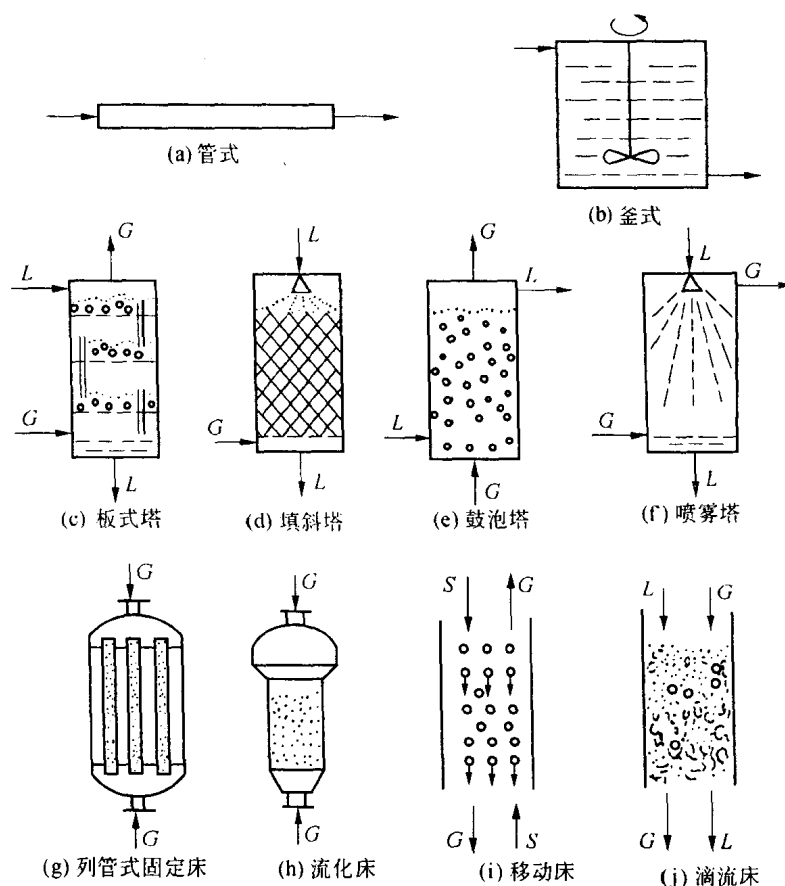


图 1.2 反应器类型

(4) 固定床反应器 固定床反应器的特征为反应器内填充有固定不动的固体颗粒, 这些固体颗粒可以是固体催化剂, 也可以是固体反应物。固定床反应器是一种被广泛采用的多相催化反应器, 如氨合成、甲醇合成、苯氧化以及邻二甲苯氧化反应都是在这种反应器中进行的。图 1.2(g) 所示为一列管式固定床反应器, 管内装催化剂, 反应物料自上而下通过床层, 管间的载热体与管内的反应物料进行换热, 以维持所需的温度条件。对于放热反应, 往往使用冷的原料作为载热体, 借此将其预热至反应所要求的温度, 然后再进入床层, 这种反应器称为自热反应器。此外, 也有在绝热条件下进行反应的固定床反应器。除多相催化反应外, 固定床反应器还用于气固及液固非催化反应。

(5) 流化床反应器 流化床反应器是一种有固体颗粒参与的反应器, 与固定床反应器不同, 这些颗粒处于运动状态, 且其运动方向是多种多样的。流化床反应器内流体与固体颗粒所构成的床层犹如沸腾的液体, 故又称沸腾床反应器。因为这种床层具有与液体相类似的性质, 有人又把它叫做假液化层。图 1.2(h) 是这种反应器的示意图, 反应器下部设有分布板, 板上放置固体颗粒, 流体自分布板下送入, 均匀地流过颗粒层。当流体速度达到一定数值后, 固体颗粒开始松动, 再增大流速即进入流化状态。反应器内一般都设置有挡板、换热器以及流体与固体分离装置等内部构件, 以保证得到良好的流动状态和所需的温度条件, 以及反应后的物料分离。流化床反应器可用于气-固、液-固以及气-液-固催化或非催化反应, 是工业生产中较广泛使用的反应器, 典型的例子是催化裂解反应装置, 还有一些气-固-相催化反应, 如萘氧化、丙烯氨氧化和丁烯氧化脱氢等也采用此反应器。流化床反应器用于固相加工也是十分典型的,

如黄铁矿和闪锌矿、石灰石的煅烧等。

(6)移动床反应器 移动床反应器也是一种固体颗粒参与的反应器,与固定床反应器相似,不同之处是固体颗粒自反应器顶部连续加入,自上而下移动,由底部卸出,如固体颗粒为催化剂,则用提升装置将其输送至反应器顶部返回反应器内。反应流体与颗粒成逆流,此种反应器适用于催化剂需要连续进行再生的催化反应过程和固相加工反应,图 1.2(i)为其示意图。

(7)滴流床反应器 滴流床反应器又称涓流床反应器,如图 1.2(j)所示。从某种意义上说,这种反应器也属于固定床反应器,用于使用固体催化剂的气液反应,如石油馏分加氢脱硫用的就是此种反应器。通常反应气体与液体自上而下成并流流动,有时也采用逆流操作。

以上简要地介绍了化学反应器的主要类型,由于反应器是各式各样的,显然不可能都一一包括在内。例如用于气-固反应和固相反应的回转反应器,靠反应器自身的转动而将固相物料连续地由反应器一端输送到另一端,也是有自身特征的一类反应器,而上面并未提及,只能择其要而加以阐述。

1.3 反应器操作方式

工业反应器有间歇、连续、半连续(或半间歇)三种操作方式。

(1)间歇操作 间歇操作的特点是进行反应所需的原料一次装入反应器内,然后在其中进行反应,经一定时间后,达到所要求的反应程度便卸出全部反应物料,其中主要是反应产物以及少量未被转化的原料。接着是清理反应器,继而进行下一批原料的装入、反应和卸料。

间歇反应过程是一个非定态过程,反应器内物系的组成随时间而变,这是间歇过程的基本特征。图 1.3 系间歇反应器中反应物系的浓度随时间而变的示意图。随着时间的增加,反应物 A 的浓度从开始反应时的起始浓度 C_{A0} 逐渐降低至零(不可逆反应),若为可逆反应则降至极限浓度,即平衡浓度。对于单一反应,反应产物 R 的浓度则随时间的增长而增高。若反应物系中同时存在多个化学反应,反应时间越长,反应产物的浓度不一定就越高,连串反应 $A \rightarrow R \rightarrow S$ 便属于这种情况,产物 R 的浓度随着时间的增加而升高,达一极大值后又随时间而降低。所以说不是反应时间越长就越好,须作具体分析。

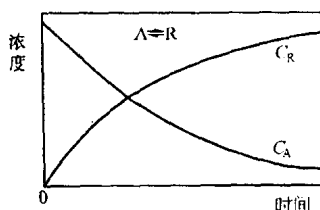


图 1.3 间歇反应过程反应物系浓度与时间的关系

间歇反应器在反应过程中既没有物料的输出,也没有物料的输出,即不存在物料流动。整个反应过程都是在恒容下进行的。反应物系若为气体,则必充满整个反应器空间,体积不变自不待言;若为液体,虽不充满整个反应器,由于压力的变化而引起液体体积的改变通常可以忽略,因之按恒容处理也足够准确。

采用间歇操作的反应器几乎都是釜式反应器,其余类型均极罕见。间歇反应器适用于速率慢的化学反应及产量小的化学品生产过程。对于那些批量少而产品的品种又多的企业尤为适宜,例如,医药工业往往就属于这种情况。

(2)连续操作 连续操作的特征是连续地将原料输入反应器,反应产物也连续地从反应器流出。采用连续操作的反应器叫做连续反应器或流动反应器。前边所述的各类反应器都可采用连续操作,对于工业生产中某些类型的反应器,连续操作是惟一可采用的操作方式。

连续操作多属于定态操作,此时反应器内任何部位的物系参数,如浓度、温度等均不随时

间而改变,但却随位置而变,图 1.4 表示反应器内反应物系浓度随反应器轴向距离而变化的情况。反应物 A 的浓度从入口处的浓度 C_{A0} 沿着反应物料流动方向而逐渐降低至出口处的浓度 C_{Af} 。与此相反,反应产物 R 的浓度则从入口处的浓度(通常为零)逐渐升高至出口处的浓度 C_{Rf} 。对于可逆反应,无论 C_{Af} 或 C_{Rf} 均以其平衡浓度为极限,但要达到平衡浓度,反应器需无穷长。对不可逆反应,反应物 A (不过量)虽可转化殆尽,但某些反应同样需要无限长的反应器才能办到。图 1.4 与图 1.3 有些类似,但一个是随时间而变,另一个是随位置而变,这反映了两种操作方式的根本区别。

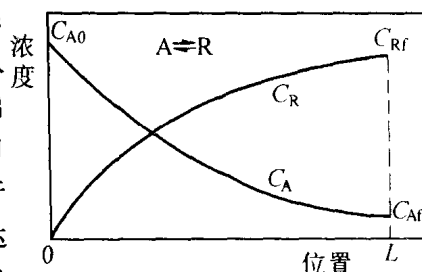


图 1.4 连续反应器中反应物系浓度随轴向距离的变化

大规模工业生产的反应器绝大部分都是采用连续操作,因为它具有产品质量稳定、劳动生产率高、易实现机械化和自动化等优点。这些都是间歇操作无法与之相比的。当然连续操作系统一旦建成,要改变产品品种是十分困难的事,有时甚至要较大幅度地改变产品产量也不易办到。

(3)半连续操作 原料与产物只要其中的一种为连续输入或输出而其余则为分批加入或卸出的操作,均属半连续操作,相应的反应器称为半连续反应器或半间歇反应器。例如,由氯气和苯生产一氯苯的反应器就有采用半连续操作方式的。苯一次加入反应器内,氯气则连续通入反应器,未反应的氯气连续从反应器排出,当反应物系的产品分布符合要求时,停止通氯气,卸出反应产物。

由此可见,半连续操作同时具有连续操作和间歇操作的某些特征。有连续流动的物质,这点与连续操作相似;也有分批加入或卸出的物质,因而生产是间歇的,这反映了间歇操作的特点。由于这些原因,半连续反应器的反应物系组成必然既随时间而改变,也随反应器内的位置而改变。管式、釜式、塔式以及固定床反应器都有采用半连续方式操作的。

1.4 反应器计算基本方程式

反应器计算的主要任务是根据给定的生产任务,计算一定条件下反应所需要的体积,以此确定反应器的主要尺寸。

反应器计算中所应用的基本方程式是物料衡算式、热量衡算式和反应动力学方程式。反应过程如有较大的压力降,并因而影响反应速度时,还要加上动量衡算式。反应器的计算也就是上述方程组的联合求解。

1.4.1 反应动力学方程式

对于均相反应,且反应混合物已经混合均匀,反应时不存在扩散阻力,这时反应过程的总速度只取决于化学反应速度。

反应速度常用下述定义

$$r_A = \pm \frac{dn_A}{V_R d\tau} \quad (1.1)$$

式中 r_A ——以组分 A 表示的化学反应速度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$;

V_R ——反应器有效体积, m^3 ;

n_A ——组分 A 的物质的量, kmol ;

τ ——反应时间, h 。

当组分 A 为反应物时, 式(1.1)取负号。对于均相反应, 反应器的有效体积就是反应器内反应混合物体积, 又称反应体积。

对于管式流动反应器, 由于反应物浓度和反应速度等随位置而变化, 又常用单位反应体积中反应物的物质的量流量的改变来表示反应速度

$$r_A = \pm \frac{dF_A}{dV_R} \quad (1.2)$$

式中 F_A ——组分 A 的流量, $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

影响均相反应速度的因素主要是温度、压力和反应物浓度, 表示反应速度与影响因素间函数关系的式子称为反应动力学方程式, 或称反应速度方程式。如反应 $A \rightarrow R$ 为 n 级不可逆反应, 其动力学方程式可写成

$$r_A = - \frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{d\tau} = kC_A^n \quad (1.3)$$

式中 k ——反应速度常数, $\text{m}^{3(n-1)} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kmol}^{1-n}$;

n ——反应级数;

C_A ——反应物 A 的浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

上述反应若为气相反应, 动力学方程式又常以组分分压表示

$$p_A = - \frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{d\tau} = k_p p_A^n \quad (1.4)$$

式中 k_p ——以反应物压力表示的反应速度常数, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n}$;

p_A ——体系内组分 A 的分压, Pa 。

如果反应气体可看作理想气体, k_p 与 k 有如下关系

$$k_p = \frac{k}{(RT)^n} \quad (1.5)$$

式中 R ——气体状态常数;

T ——体系温度, K 。

对于大多数液相和反应前后物质的量无变化的气相反应, 反应前后物料密度改变不大, 可视为等容过程。反应速度又可表示为

$$r_A = - \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^n \quad (1.6)$$

$$r_A = - \frac{dp_A}{d\tau} = k'_p p_A^n \quad (1.7)$$

式中 k'_p ——反应速度常数, $\text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{1-n}$ 。

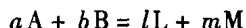
$$k'_p = k(RT)^{1-n} = k_p RT \quad (1.8)$$

在应用上述各式时, 必须注意各种反应速度常数的适用场合、单位和相互换算关系, 以免混淆。

反应动力学方程式通常需由实验确定。

1.4.2 物料衡算式

对于简单化学反应,如



只需要对我们所着眼的一个反应物列出物料衡算式,其余的反应物和产物的量就可由化学计量关系确定。

由于反应器内温度和反应物浓度等参数随空间或时间而变,化学反应速度也随之改变,因而,必须选取上述参数不变的微元体积 dV_R 和微元时间 $d\tau$ 作为物料衡算的空间基准和时间基准。

对一个反应物写出适用于任何型式和操作方式的反应器的物料衡算通式为

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \text{微元时间内进} \\ \text{入微元体积} \\ \text{的反应物量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{微元时间离开} \\ \text{微元体积的} \\ \text{反应物量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{微元时间、微} \\ \text{元体积内转化} \\ \text{掉的反应物量} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{微元时间、微元} \\ \text{体积内反应} \\ \text{物的积累量} \end{array} \right] \quad (1.9) \\ \text{I} \qquad \qquad \text{II} \qquad \qquad \text{III} \qquad \qquad \text{IV} \end{array}$$

上式中第 I、II 项表示微元时间 $d\tau$ 内进入和离开反应器微元体积 dV_R 的着眼反应物量,第 III 项决定于微元时间 $d\tau$ 和微元体积 dV_R 内的温度和反应物浓度条件下的化学反应速度,如着眼反应物为 A,可以写成 $r_A dV_R d\tau$, r_A 为反应物 A 的反应速度,可由反应动力学方程式求得。第 IV 项表示由于其他三项而造成的在微元时间 $d\tau$ 、微元体积 dV_R 内反应物改变量。

物料衡算式给出了反应物浓度或转化率随反应器内位置或时间变化的函数关系。

1.4.3 热量衡算式

反应均有显著的热效应,因此随着化学反应的进行,物系的温度也有所变化,而温度变化又会影响反应速度,所以,必须进行热量衡算,以计算反应器内各点温度(或各个时间的温度),从而进一步确定该点(或该时间)的化学反应速度。

与物料衡算一样,应选取温度和浓度等参数不变的微元时间和微元体积为基准。热量衡算通式为

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \text{微元时间内进入} \\ \text{微元体积的物料} \\ \text{所带进的热量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{微元时间内离开} \\ \text{微元体积的物} \\ \text{料带走的热量} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{微元时间、微元} \\ \text{体积内由于反应} \\ \text{产生的热量} \end{array} \right] - \\ \text{I} \qquad \qquad \qquad \text{II} \qquad \qquad \qquad \text{III} \\ \left[\begin{array}{c} \text{微元时间内微元} \\ \text{体积传递至环境} \\ \text{或载热体的热量} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{微元时间、微} \\ \text{元体积内热量} \\ \text{的积累} \end{array} \right] \quad (1.10) \\ \text{IV} \qquad \qquad \qquad \text{V} \end{array}$$

上式中第 I、II 项是微元时间 $d\tau$ 内,进入和离开反应器微元体积 dV_R 的总物料带入或带出的热量,计算热量时,同一热量衡算式内各项热量计算应取同一基准温度。第 III 项是化学反应放出或吸收的热量,等压反应可写成 $r_A dV_R d\tau (-\Delta_r H)$, $\Delta_r H$ 是化学反应焓变。

热量衡算式给出了温度随反应器内位置或时间变化的函数关系。

物料衡算式、热量衡算式和反应动力学方程式是相互依存、紧密联系的。如单元体积内的化学反应速度取决于反应物浓度和温度,反应物浓度由物料衡算式确定,温度由热量衡算式确

定,温度、浓度对反应速度的影响则由反应动力学方程式确定。对于等温过程,因为温度不随时间、空间的改变而发生变化,只需各联立解动力学方程式和物料衡算式。对于非等温过程,则是上述三个方程式联立求解。

在物料衡算和热量衡算联立方程时,必须知道反应器内物料流动混合状况,因为流动混合状况影响着反应器内的浓度和温度分布。但在实际反应器中,流动混合状况往往难以确知。为使问题简化,我们首先讨论流型已经肯定了的理想反应器的计算,在此基础上,再讨论非理想流动反应器。

1.5 理想反应器

理想反应器是指流体的流动混合处于理想状况的反应器。对于流动混合,有两种理想极限情况,即理想混合和理想置换。理想混合流型和理想置换流型如图 1.5 和图 1.6 所示。

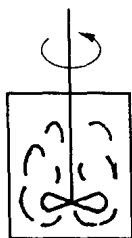


图 1.5 理想混合流型

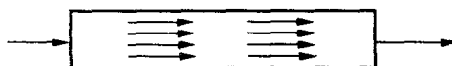


图 1.6 理想置换流型

理想混合是指反应器内物料达到了完全的混合,各点浓度、温度完全均一。釜式反应器内,物料经强烈搅拌,可以看成达到了理想混合。

搅拌良好的釜式反应器可以间歇(或半间歇)和连续操作。间歇(半间歇)操作时,物料处于封闭式流动状态,反应器内浓度、温度均一,仅随反应时间改变。连续操作时,物料一进入反应器,立即与反应器内物料完全混合,反应器内浓度、温度均一,且与出料口的浓度、温度相同,不随时间改变。搅拌良好的釜式反应器可以认为是理想混合反应器。

理想置换是指在与流动方向垂直的截面上,各点的流速和流向完全相同,就像活塞平推一样,故又称“活塞流”。由于这种流动特征,流体的浓度和温度在与流动方向垂直的截面上,处处相等,不随时间改变,而沿着流动方向,随浓度和温度的变化而不断变化。在流动方向上不存在流体的混合,所有流体质点在反应器内停留的时间相等。细长型的管式流动反应器可近似地看成理想置换反应器。

两种理想流型反应器内,进行反应 $A \rightarrow R$ 时,反应物 A 和产物 R 浓度变化示意图 1.7。

由于理想反应器计算比较简单,工业生产中许多装置又可以近似地按理想状况处理,故常以理想反应器的设计计算作为实际反应器设计的基础。

上面两节对反应器基本方程建立的基本思路和依据作了概括性的介绍,然而由于反应过程极其错综复杂,要如实地建立起反映整个反应过程所有方面的基本方程是困难的,甚至是不可能的,事实上也没有必要,只要基本方程能反映过程的实质就可以了,丢掉一些次要的东西并无损于大局。具体来说,就是对过程作出合理简化,抓住主要矛盾,建立起描述反应过程实质的物理模型。然后以此物理模型为依据,建立各类基本方程,这就是反应器的数学模型。在

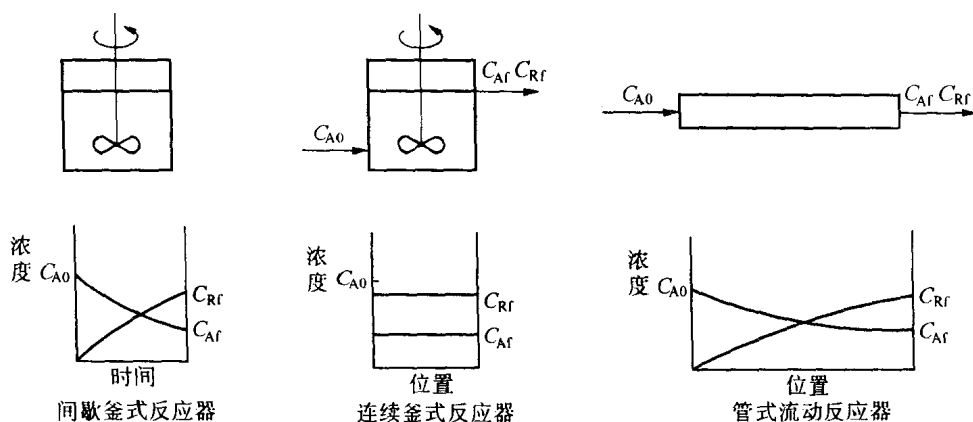


图 1.7 两种理想流型反应器内物料浓度的变化

C—浓度；下标：A—反应物；R—产物；0—初始状况；f—终止状况

以后的各个章节里,将要介绍各式各样的模型,但其模型方程的建立仍共同遵循这里所阐明的基本思路与原则。

1.6 工业反应器放大

一个新的化学产品从实验室研究成功到工业规模生产,一般都要经历几个阶段,即需进行若干次不同规模的试验。显然,随着规模的增加,反应器也要相应地增大,但到底要增到多大才能达到所预期的效果,这便是工业反应器放大的问题。工业反应器放大的问题是一个十分重要而又困难的化学工程问题。化学加工过程不同于物理加工过程,前者规模的变化不仅仅是量变,同时还产生质变;而后者规模的改变往往只发生量变。对于只发生量变的过程,按比例放大在技术上不会发生什么问题,只不过是数量上的重复。

以相似理论和因次分析为基础的相似放大法,在许多行业中的应用是卓有成效的,如造船、飞机制造和水坝建筑等。但是,这种方法用于反应器放大则无能为力。因为要保证反应器同时做到扩散相似、流体力学相似、热相似和化学相似是不可能的。例如,保持化学相似就必须保持反应器的长度与反应混合物线速度之比为定值。对于流体力学和扩散相似,则要求反应器的长度与反应混合物线速度的乘积为定值。显然,要同时满足这两个条件是不可能的。还可以举出其他与相似准则不相容的例子。所以,长期以来反应器放大采取的是逐级经验放大方法。

所谓逐级经验放大,就是通过小型反应器进行工艺试验,优选出操作条件和反应器型式,确定所能达到的技术经济指标。据此再设计和制造规模稍大一些的装置,进行所谓模型试验。根据模型试验的结果,再将规模增大,进行中间试验,由中间试验的结果,放大到工业规模的生产装置。如果放大倍数太大而无把握时,往往还要进行多次不同规模的中间试验,然后才能放大到所要求的工业规模。由此可见,逐级放大既费事又费钱,不是一种满意的放大方法。这种放大方法的主要依据是实验,是每种规模的宏观实验结果而没有深入到事物的内部,没有把握住规律性的东西,所以是经验性的,难以做到高倍数放大。

60年代发展起来的数学模型方法是一种比较理想的反应器放大方法。其实质是通过数学模型来设计反应器,预测不同规模的反应器工况,优化反应器操作条件。所建立的数学模型