



高等学校教材

化学反应工程

(第二版)

陈甘棠 主编

化学工业出版社

高等学校教材

化学反应工程

(第二版)

陈甘棠 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书为《化学反应工程》的修订本。是根据化学工程专业教学指导委员会对于修订本教材的要求编写的。全书内容分为八章，着重介绍化学反应工程的基本原理和方法，从均相体系到多相体系，循序渐进，并配有相应的习题以便于掌握运用。各章均附文献，可供读者进一步学习时参考。

本书由浙江大学陈甘棠（主编并撰写第1、5、6、7章）及吕德伟（参编并撰写第3、4、8章）合写，课程教学时数为60~64。

本书是高等学校化学工程专业的教材，也可供其它专业以及有关研究、设计单位的技术人员参考。

高等学校教材
化 学 反 应 工 程
(第二版)
陈 甘 棠 主 编

责任编辑：骆文敏
封面设计：季玉芳

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787×1092^{1/16}印张18字数456千字
1990年11月第1版 1990年11月北京第1次印刷
印 数 1—10,000
ISBN 7-5025-0785-X/G·223(课)
定 价 3.80元

第二版前言

自1981年本书第一版问世以来，我国在化学反应工程这一重要学科的教育方面日渐普及，已有不少的有关书刊陆续出版，科学研究方面亦方兴未艾，形势喜人。根据化学工程专业教学指导委员会的规定，本课程内容着重基础，教学时数减为60~64，字数限在25万以内。为此，在征求各方对第一版意见的基础上，作了改编，其中第1，5，6，7各章由陈甘棠编写，2，3，4，8各章由吕德伟编写。由于编者的学识和经验所限，必然还有许多缺点和不足之处，尚祈读者不吝随时指正为幸。

编者

1989年8月于杭州

符 号 表

<p><i>A</i> 着眼组份; 面积</p> <p><i>A</i> 单位管长的传热面积</p> <p><i>A_r</i> 阿基米德 (Archimedes) 数 $\left(\frac{d^3 \rho^2 g}{\mu^2} \right)$ 或 $\frac{d^3 \rho (\rho_v - \rho) g}{\mu^2}$</p> <p><i>a</i> 比相界面</p> <p><i>C</i> 浓度</p> <p><i>C_D</i> 曳力系数</p> <p><i>C_p, C_v, C_v</i> 分别为定压热容、定容热容及平均热容</p> <p><i>c_p</i> 比热</p> <p><i>D</i> 分子扩散系数</p> <p><i>D</i> 釜径; 塔径</p> <p><i>D_e, D_i</i> 分别为有效扩散系数及努森 (Knudsen) 扩散系数</p> <p><i>D_G, D_L</i> 分别为气相及液相中的分子扩散系数</p> <p><i>a</i> 直径; 桨径</p> <p><i>E</i> 脉冲响应的停留时间分布密度函数或出口年龄分布密度函数</p> <p><i>E</i> 活化能</p> <p><i>E_r, E_z</i> 分别为径向及轴向混合扩散系数</p> <p><i>F</i> 摩尔流量</p> <p><i>F</i> 跃迁响应的停留时间分布函数</p> <p><i>Fr</i> 弗劳特 (Froude) 数。搅拌弗劳特数 $Fr = n^2 d / g$</p> <p><i>G</i> 质量流速</p> <p><i>g</i> 重力加速度</p> <p><i>ΔH_r</i> 反应热</p> <p><i>h</i> 传热膜系数</p> <p><i>J_D</i> 传质因子 $\equiv (k_c \rho / G) (\mu / \rho D)^{2/3}$</p> <p><i>J_H</i> 传热因子 $\equiv (h / c_p \mu \rho) (c_p \mu / \lambda)^{2/3}$</p> <p><i>K</i> 化学平衡常数; 吸附平衡常数</p> <p>$(K_{bc})_b, (K_{ce})_b, (K_{be})_b$ 分别为以单位气泡体积为基准的气泡与气泡云之间、气泡云与乳相之间以及总括的从气泡到乳相之间在单位时间内交换的气体体积。</p>	<p><i>K_G, K_L</i> 分别为以气相及液相推动力为基准的总括传质系数</p> <p><i>k</i> 反应速率常数</p> <p><i>k_B</i> 波尔兹曼 (Boltzman) 常数 $= 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$</p> <p><i>k₀</i> 频率 (或称指前) 因子</p> <p><i>k_G, k_L</i> 分别为气膜及液膜传质系数</p> <p><i>L</i> 床高; 管长; 单位塔截面上的液体摩尔流量</p> <p><i>l</i> 长度坐标</p> <p><i>M</i> 分子量</p> <p><i>N</i> 釜数</p> <p><i>N_p</i> 功率准数 $\equiv P / \rho n^3 d^5$</p> <p><i>Nu</i> 努塞特 (Nusselt) 数 $\equiv hD / \lambda$</p> <p><i>n</i> 搅拌桨转速; 摩尔数</p> <p><i>P</i> 总压力; 搅拌功率</p> <p><i>ΔP</i> 压降</p> <p><i>Pe</i> 毕克萊 (Peclet) 数 $\equiv d_a u / E_z$ (空管)</p> <p><i>Pr</i> 普兰特 (Prandtl) 数 $\equiv c_p \mu / \lambda$</p> <p><i>p</i> 分压</p> <p><i>p[*]</i> 与液相本体浓度相平衡的气相分压</p> <p><i>Q_r, Q_c</i> 分别为反应而放热的速率和除热的速率</p> <p><i>q</i> 热流强度; 气体穿流量</p> <p><i>R</i> 管 (床) 的半径</p> <p><i>R</i> 气体常数 $= 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$</p> <p><i>Re</i> 雷诺 (Reynold) 数 $\equiv d u \rho / \mu$</p> <p><i>r</i> 反应速率; 径向坐标</p> <p>$(-r_A)$ <i>A</i> 组分的消失速率</p> <p><i>S</i> 相界面积</p> <p><i>S_s</i> 颗粒比表面积</p> <p><i>S₀, S_p</i> 分别为总选择率和瞬时选择率</p> <p><i>Sc</i> 施米特 (Schmidt) 数 $\equiv \mu / \rho D$</p> <p><i>T</i> 温度 <i>K</i></p> <p><i>t</i> 时间</p> <p><i>t</i> 平均停留时间, 数学期望值</p> <p><i>U</i> 表观 (空床) 气速; 总括传热系数</p> <p><i>u</i> 流速</p>
--	---

u_b 气泡上升速度
 u_{br} 单个气泡时的上升速度
 u_t 终端（或带出）速度
 V 体积
 v 体积流量；吸附量
 W 催化剂重量
 x 转化率
 Y 器内年龄分布函数
 Z 摩尔分率
 z 轴向坐标
 α 计量系数
 β 增强比数；循环比
 γ 膜内转化系数
 $\gamma_b, \gamma_c, \gamma_l$ 分别为气泡中、气泡云中及乳相中的颗粒与气泡的体积比
 δ 膨胀因子，床层气泡体积分率
 ϵ 空隙率；持料率
 η 容积效率；催化剂有效系数
 θ 无量纲时间；催化剂表面覆盖率
 λ 导热系数
 λ_0 有效导热系数
 μ 粘度
 ξ 反应程度
 ρ 密度
 σ 表面张力
 σ^2 方差
 τ 平均停留时间；微孔形状因子

ϕ 内扩散模数；瞬时收率
 Φ 总收率
 ψ 颗粒形状系数
 下标
 $A, B \dots$ 不同组分
 a 吸附
 ad 绝热
 av 平均
 b 气泡
 c 气泡云；浓度基准
 d 脱附
 e 平衡态；出口；乳相
 f 流化态
 G 气相
 i 进口；界面上；链引发
 L 液相
 m 全混流；平均值
 max 极大值
 mf 超始流态化
 O 初态；进料；小孔
 opt 最优态
 p 颗粒；平推流；压力基准；链传播
 r 反应
 s 固体；表面；球形颗粒
 t 总的；链终止；管子
 w 壁面

目 录

符号表

第一章 绪论	1
1.1 化学反应工程学的范畴和任务	1
1.2 化学反应工程的基本方法	4
1.3 化学反应工程的学科系统和编排	6
参考文献.....	9
第二章 均相反应的动力学基础	10
2.1 基本概念与术语	10
2.2 单一反应速率式的解析	16
2.3 复合反应.....	24
2.4 链(锁)反应	33
参考文献.....	37
习题.....	38
第三章 理想反应器	40
3.1 分批式操作的完全混合反应器	40
3.2 半分批式操作的釜式(完全混合)反应器	49
3.3 连续操作的完全混合流反应器	50
3.4 多釜串联组合的全混流反应器	61
3.5 平推流反应器	65
3.6 反应器型式与操作方法的评选	77
参考文献.....	88
习题.....	89
第四章 非理想流动	93
4.1 停留时间分布	93
4.2 几种特殊流动模式的停留时间分布	100
4.3 非理想流动的流动模型	108
4.4 轴向分散模型	126
4.5 流体的混合态及其对化学反应的影响	137
第五章 非均相反应动力学	143
5.1 气-固催化反应的本征动力学.....	143
5.2 催化剂颗粒中的扩散	162
5.3 催化剂的失活	170
5.4 非催化气-固相反应动力学.....	171
5.5 气-液相反应过程的宏观动力学.....	174
参考文献.....	181

习题.....	181
第六章 固定床反应器	184
6.1 概述.....	184
6.2 固定床中的传递过程.....	187
6.3 绝热床反应器.....	195
6.4 换热式固定床反应器.....	202
6.5 拟均相二维模型.....	203
参考文献.....	212
习题.....	213
第七章 流化床反应器	215
7.1 流化床中的两相运动.....	215
7.2 流化床中的传热和传质.....	226
7.3 流化床反应器的模拟和放大.....	229
参考文献.....	236
习题.....	236
第八章 其它多相反应器	238
8.1 气-液两相流反应系统的宏观动力学分析.....	238
8.2 气-液相反应器的设计.....	250
8.3 液-液相反应过程.....	267
8.4 气-液-固三相反应过程.....	276
参考文献.....	279
习题.....	279

第一章 绪 论

1.1 化学反应工程学的范畴和任务

1.1-1 化学反应工程发展简述

自然界物质的运动或变化过程有物理的和化学的两类，其中物理过程可以不牵涉到化学反应，但化学过程却总是与物理因素如温度、压力、浓度等有着紧密的联系。所以化学反应过程是物理与化学两类因素的综合体。远溯古代，陶瓷器件的制作、酒与醋的酿造、金属的冶炼以及炼丹、造纸等等，就都是一些众所周知的化学反应过程。然而，直到本世纪五十年代还一直未形成一门专门研究化学反应过程的独立学科，其原因是由于人们还没有能够从那么许多五花八门、看起来风马牛不相及而又变化多端的反应过程中，认清它们的共同规律。因此，多少个世纪以来，只能主要依靠经验，成为一门技艺，而达不到工程科学的水平。1937年G. Damköhler⁽¹⁾在Der Chemie Ingenieur的第三卷中就写了扩散、流动与传热对化学反应收率影响的专章。1947年Франк-Каменецки⁽²⁾所著化学动力学中的扩散与传热一书系统地研究了燃烧反应过程；同年，O. A. Hougen与K. M. Watson所写的Chemical Process principles的第三卷⁽³⁾则专门讲述动力学与催化过程。这些书的出版，都对此后形成化学反应工程这一学科起了重要的推动作用。随着第二次世界大战以后化学工业的发展，在原料路线、技术和设备方面都有巨大的变化和进步，在以石油和天然气为主要原料的化学工业中，各种催化反应被广泛应用，这就要求在反应技术和反应器设计方面作出重大努力。尤其是在生产规模日益大型化的趋势下，其影响就更大了。因此要求技术上精益求精，直至达到最优化的目标。可是要能够向这样的目标靠近，就必须摆脱过去那种以经验为主的落后状态而转到有系统的理论基础的轨道上来。为此进行了大量的研究工作，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放大等等，各方面都取得了巨大进展，终于水到渠成，在1957年举行的第一次欧洲反应工程会议上确立了这一学科的名称，以后逐步形成了今日的化学反应工程学体系。目前国内、外出版的化学反应工程书籍已不下六十余种（其中国内也有近十种），专题性著作还不计在内，论文数更难以统计，文献[4-11]列举了几本国外较广泛应用的教材，可以作为参考。此外我国还出版了“化学反应工程与工艺”的专门期刊，凡此种均表明在近三十年中这一学科的蓬勃发展。

1.1-2 化学反应工程的范畴和任务

研究化学反应器

顾名思义，化学反应工程学是一门研究化学反应的工程问题的科学。既以化学反应作为对象，就必然要掌握这些化学反应的特性；它又以工程问题为其对象，那就必须熟悉装置的特性，并把这两者结合起来形成学科体系。图1-1就是表示化学反应工程学范畴以及它与其它学科关系的一个示意图，下面我们来对它作一简释。

化学热力学

反应工程对这方面的要求，主要是确定物系的各种物性常数（如热容、反应热、压缩因

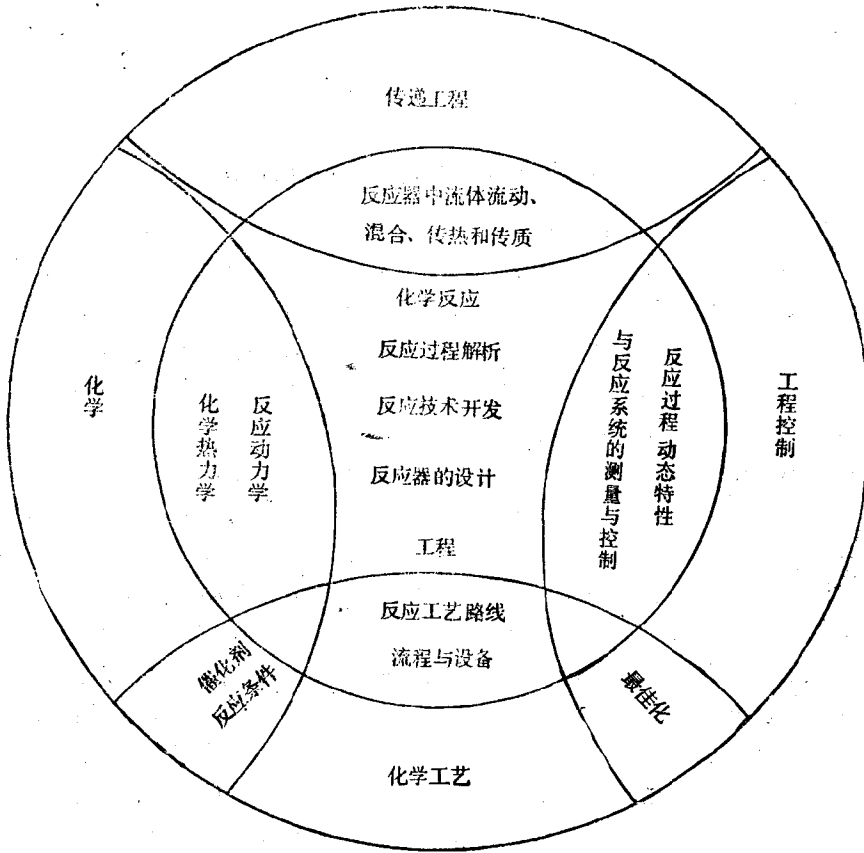


图 1-1-1 化学反应工程范围示意图

子等等)。分析反应的可能性和可能达到的程度等，如计算反应的平衡常数和平衡转化率等。

反应动力学

动力学是专门阐明化学反应速率（包括主反应及副反应）与各项物理因素（如浓度、温度、压力及催化剂等）之间的定量关系的。有些在热力学认为可行的，如常压、低温合成氨，由于速率太慢而实际上不可行，只有研究出好的催化剂才能在适当的温度和压力下以显著速率进行反应，这就是动力学的问题了；也有一些情况，从热力学分析认为是难以实现的，如甲烷裂解制乙炔，在 1500°C 左右的高温下，乙炔极不稳定，最终似乎只能得到碳和氢。但如果使它在极短时间（如 0.001 秒）内反应，并立刻淬冷到低温，那么就能获得乙炔，工业上也就是这样来实施的。所以在实际应用上决定性的往往是动力学因素。为了实现某一反应，要选定合宜的条件及反应器结构型式、确定反应器的尺寸和它的处理能力等等，这些都紧紧依赖于对反应动力学特性的认识。因此，动力学乃是反应工程的一个重要基础。不了解动力学而从事反应过程的开发和进行反应器设计，总不免要带有或多或少的盲目性，甚至多走弯路而未能达到预期的目标。

催化剂

催化剂的问题一般以为属于化学或工艺的范畴，但实际上牵涉到许多工程上的问题。如粒内的传热、微孔中的扩散、催化剂中活性组分的有效分布、催化剂扩大制备时各阶段操作条件对催化剂活性结构的影响、催化剂的活化和再生等等。这许多问题的阐明，不仅对过程的掌握有帮助，而且对催化剂的研制和改进也起到重要的指导作用。所谓催化剂的工程设计，就是指的这一方面。

设备型式、操作方法和流程

工业装置上采用的反应条件，不一定与小试或中试的一致。譬如在实验室的小装置内，反应器的直径很小，床层也薄，一般又常以气体通过床层的空间速度（米³气/米³催化剂·小时）作为反应条件的一种标志，但在放大后，床层的高/径比往往就不一样了，如要保持相同的空间速度，线速度就要改变，而线速度的大小又影响到压降、流体的混合和传热等情况，从而导致反应的结果不能再与小试时相同。又如在小型装置中进行某些放热反应时，温度容易控制，甚至为了补偿器壁的散热，还要外加热源，但在大型装置中，传热和控温往往成为头等难题，甚至根本不可能达到与小装置相同的温度条件。所有这些都是出现所谓“放大效应”的原因。因此工业装置的反应条件必须结合工程上的考虑才能最合理地确定。

至于反应器的型式、乍一看来，不外乎管式、釜式、塔式、固定床或流化床等；操作方式亦不外乎分批式、连续式或半连续式几种而已。但反应不同，规模不同，合适的反应器型式和操作方式也会不同，而且结果也不相同。譬如对液相的一级反应，在实验室中用分批法操作时，达到规定转化率和生产能力所需要的时间，比用连续流通的搅拌釜进行大规模生产时所需的停留时间要小得多。转化率越高，差别亦愈大。如果有副反应存在，还将对产品的质量产生重大差异；又如对一个气-固相催化反应，由于设想未来的大型装置将是高/径比很大，并且内加许多水平挡板的流化床，因而在小试或中试时也使用这样的反应器，但在放大时，因不可能用同样的结构尺寸（如床高、挡板的尺寸、板间距等），因此床内的流体流动，混合和传热等情况都发生了变化，不得不重新调整各种参数。诸如此类的问题都说明反应器的型式和操作方式以及工业生产的操作条件等都应当是结合了工艺和工程两方面的考虑后才得以确定的。

至于工艺流程更是工艺与工程密切结合、综合考虑的结果。譬如为了实现某一反应，可以有多种的技术方案，包括热量传递、温度控制、物料是否循环等等，何种方案最为经济合理，流程也就据此来进行拟订。

传递工程

装置中流体流动与混合的情况如何，温度与浓度的分布如何都直接影响到反应的进程，而最终离开装置的物料组成，就完全由组成这一物料的诸质点在装置中的停留时间和所经历的温度及浓度变化所决定。而装置中的这种动量传递、热量传递和质量传递（简称“三传”）过程往往是极复杂的。当规模放大时，“三传”的情况也改变了，因此就出现了所谓的“放大效应”，其实放大效应并不具有科学的必然性，它只不过是由于在大型装置中未能创造出与小装置中相同的传递条件而出现的差异而已。如果能够做到条件相同，加以适当的匹配（而且事实上也有这种例子），那么就不一定有放大效应。总的看来，传递过程与反应动力学是构成化学反应工程最基本的两个支柱。所谓“三传一反”乃是反应工程学的基础也正是这个意思。

工程控制

一项反应技术的实施有赖于适当的操作控制，为此需要了解关于反应过程的动态特性和有关的最优化问题。不过应当注意的是对于反应装置而言是最优化的条件，未必就整个生产系统也是最优化的。在这种情况下，装置就只能服从系统了。由于已另有化工系统工程的专门课程，本书中就加以省略了。

反应过程的分析、反应技术的开发和反应器的设计

作为反应工程本身的专门范畴是对各种反应过程进行工程分析，进行为技术开发所需的各项研究，制定出最合理的技术方案和操作条件以及进行反应器或反应系统的设计。为了达到这些目标，就需综合运用图1-1所示的各种知识，进行实验的和理论的工作，进行放大和模拟的工作等等。本书的目的也正是为这些提供基本的理论、概念和方法。

根据前述，化学反应工程学的知识应能用以：

- (1) 改进和强化现有的反应技术和设备，挖掘潜力，降低消耗，提高效率。
- (2) 开发新的技术和设备。
- (3) 指导和解决反应过程开发中的放大问题。
- (4) 实现反应过程的最优化。
- (5) 不断发展反应工程学的理论和方法。

其实不少问题只需依靠定性的概念即能获得一定程度的解决。但要做到“心中有数”，“知其然又知其所以然”，就必须提高到定量的高度。从定性到定量是一个质的飞跃，没有这一飞跃，就不能真正解决设计和放大问题，也谈不上实现最优化。

此外，对于那些牵涉到多相体系、多组份物料和同时并存着多个反应的化学过程，由于情况特别复杂，许多问题目前还不很清楚，因此，发展新的实验技术，逐渐深入到微观的程度来阐明现象的本质，建立新的理论、概念和方法，乃是今后需要继续努力的。

1.2 化学反应工程的基本方法

不论是设计、放大或控制，都需要对研究对象作出定量的描述，也就是要用数学式来表达各参数间的关系，简称数学模型。根据问题复杂程度的不同和对所描述的范围以及要求精度的不同，人们按已有的认识程度和需要，写出的数学模型的繁简程度也是不同的。在化学反应工程中，数学模型主要包括下列一些内容：

- (1) 动力学方程式
- (2) 物料衡算式
- (3) 热量衡算式
- (4) 动量衡算式
- (5) 参数计算式

它们之间的关系大致如图1-2-1所示。

对于一个新过程的开发，需要对于这些模型的大概轮廓和要求先胸中有数，才能做到准确地确定实验研究的目标和步骤，规划中间试验的范围、任务和方案，归纳整理各种试验结果，并对各种出现的情况进行分析解释，最后通过必要的修正而得出最适合的数学模型。

在建立这些方程式时，有些是需要经过实验才能解决的，特别是动力学方程式的建立和装置中传递现象规律的阐明（包括有关参数的测定和关联）。它们是建立数学模型的关键。往往是决定性的。在目前电子计算技术已能解决各种复杂方程的计算时，建立数学模型问题就成为关键步骤了。

动力学的研究一般均在实验室的小装置中进行。由于提供的是最基础性的资料，所以要在确切的条件下，并尽量做得准确一些。但反应工程中对动力学的认识和要求与经典的化学

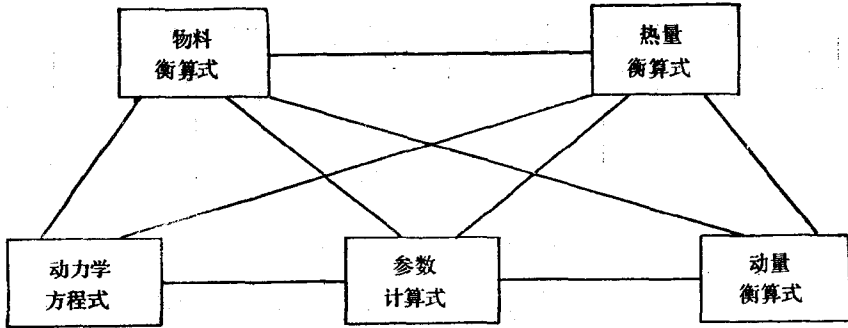


图 1-2-1 反应器的数学模型结构示意图

动力学有所不同。因为我们要处理的是具有生产实际意义的对象，因而也是比较复杂的系统。它们常常是不能在较短时间内达到微观程度的解决的，而只能用数学模拟的方法，通过一定的简化或近似来求得可供实用的动力学模型。

装置中的传递过程模型一般也需要依靠实验求取，特别是大型冷模装置能够提供比较可靠的数据。如果有生产装置的数据可用，那当然更好了。

如何进行这些实验和如何处理这些数据往往由于装置结构和操作条件的多种多样而成为十分复杂的问题。目前在建立数学模型的工作中常遇到的重大困难，往往就产生在这一方面。

如果我们有了上述的这些基础资料，就不难写出物料衡算、热量衡算和动量衡算式了。它们的写法在原则上是一致的，即取反应器中一个代表的单元体积，列出单位时间内物料或热量、动量的输入量、输出量及累积量，其一般形式如下：

$$\text{累积量} = \text{输入量} - \text{输出量}$$

这一总的表达式看似简单，实际上却变化无穷，它是我们分析和解决问题的基础，这个方法将贯穿在全书之中。

在设计反应器时，当流体通过反应器前后的压差不太大时，动量衡算式可以不列。对于等温过程，则只凭物料衡算就可算出反应器的大小。不过对于许多化学反应过程，热效应常常是不可忽略的，是非等温的，这时就需要物料衡算式与热量衡算式联立求解，结果就给出了反应装置的温度分布和浓度分布，从而回答了反应器设计中的基本问题。

在模型中所用的许多参数，有些不一定都需要实测。如某些物性数据及传递属性（如导热系数、扩散系数等）可从文献资料中查取，或用关联式加以估算。但也有一些重要参数，如相界面积及相间传递系数等等，则常常由于缺乏可靠的计算方法而不得不通过实验来加以解决。

综上所述，可见目前化学反应工程处理问题的方法是实验研究和理论分析并举。在解决新过程的开发问题时，可先建立动力学和传递过程模型，然后再综合成整个过程的初步的数学模型，根据数学模型所作的估计来制定试验，特别是中间试验方案，然后用试验结果来修正和验证模型。利用数学模型可以在计算机上对过程进行模拟研究，以代替作更多的实验。通过模拟计算，可进一步明确各因素的影响程度，并进行生产装置的设计。图1-2-2即为数学模拟放大法的示意

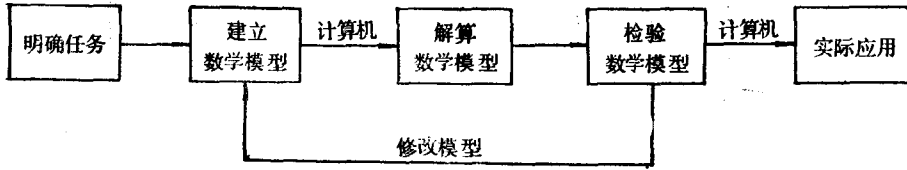


图 1-2-2 数学模拟放大法示意

实行数学模拟放大的关键在于数学模型，而建立数学模型的要诀，并不在于无所不包地把各种因素都考虑和罗列进去。这不仅会使问题复杂化而得不到解决，而且也是不必要的。恰恰相反，应当努力作出尽可能合理的简化，使之易于求解而又符合实际。当然要能正确作出这种简化，非对过程实质有深切的认识不可，而这一点正是问题的关键。

由于新过程的开发，往往是技术问题比较复杂的工作，而放大技术又是整个开发工作中的重要环节，所以化学反应工程在这方面有重要的任务。依靠经验进行放大，只能知其然而不能知其所以然，而相似放大的方法，又只对物理过程有效，对于同时兼有物理作用和化学作用的反应过程来说，要既保持物理相似，又保持化学相似，一般是做不到的。因此数学模拟放大的方法是目前认为最科学的方法，它可以免除许多由于认识上的盲目性而造成的差错和浪费，能够节约人力、物力和时间，并把生产技术建立在较高的技术水平之上。但是这样的境界，不是轻易可以达到的，人们的认识总还有所不足，而需辅之以适当的经验成分。这也就是所谓半经验、半理论的方法，或数学模型辅助的方法。它虽不及完全的数学模型法那样引人入胜，但比起一般的经验方法来终究好得多了。因此也是现实地解决许多问题的有效方法。

1.3 化学反应工程的学科系统和编排

化学反应过程按操作方法可以分为：

1. 分批（或称间歇）式操作 它通常为实验室及产量较小的一些情况下所采用。本法还能用一个反应器生产多个品种或牌号的产品。在分批操作时，物料浓度及反应速率都是在不断改变着的，因此它是一种非定常态的过程，在过程分析上要复杂一些。但分批操作也有其特色，即在反应器的生产能力、反应的选择性以及解决像合成高分子化合物中的分子量分布等重要问题方面都有其一定的优点，这在以后将会加以阐明。

2. 连续式操作 它一般用于产品品种比较单一而产量较大的场合。连续操作也有它自己的特性，因此也必然要反映到转化率和选择性上来，这在以后也是要详加分析的。

3. 半分批（或称半连续）式操作 这是指反应器中的物料有一些是分批地加入或取出的，而另一些则是连续地通过的。譬如某一液相氧化反应，液体的原料及生成物在反应釜中可以是分批地加入和取出的，但氧化用的空气则是连续地通过的；又如两种液体反应时，一种液体先放入反应器内，而另一种液体则连续滴加，这也是半分批式操作；再如液相反应物是分批加入的，但反应生成物却是气体，它从系统中连续地排出，这也属于半分批式操作。尽管这种半分批式操作的反应转化过程比较复杂，但它同样有自己的特点而在一定情况中得到应用。

按操作方式进行分类是很通俗的方法，但并不适合于作学科体系的分类。

如按反应装置的结构型式来分,则大致可分为管式、釜式、釜式、固定床和流化床等各种类型。每一类型之中又有种种不同的具体结构。表1.3-1中列举了一般反应器的型式与特性,还有它们的优缺点和若干生产实例。反应器型式的正确选择,并不是一件容易的事,不能光靠这样一张表来解决,因为不同的反应体系,都有它自身的特点,只有对反应及装置两方面的特性都充分了解,并能把它们统一起来进行分析以后,才能作出最合理的抉择。

目前对于化学反应工程学课程的体系安排,可以有各种不同的选择。例如可以按反应器的型式来分,也可以按化学反应的相态来分,如气相、液相的均相过程,气-固相、气-液相、液-液相等的非均相过程等(如表1.3-2)。前者的分法是以装置的特性作为出发点的,而后的分法则是以反应的特性作为出发点的。

表 1.3-1 反应器的型式与特性

型 式	适用的反应	优 缺 点	生 产 举 例
搅拌槽,一级或多级串联	液相,液-液相,液固相	适用性大,操作弹性大,连续操作时温度、浓度容易控制,产品质量均一,但高转化率时,所需反应器容积大	苯的硝化,氯乙烯聚合,釜式法高压聚乙烯,顺丁橡胶聚合
管 式	气相,液相	返混小,所需反应器容积较小,比传热面大,但对慢速反应,管要很长,压降大	石脑油裂解,甲基丁烯醇合成,釜式法高压聚乙烯
空塔或搅拌塔	液相,液-液相	结构简单,返混程度与高/径比及搅拌有关,轴向温差大	苯乙烯的本体聚合,己内酰胺缩合,醋酸乙烯溶液聚合等
鼓泡塔或挡板鼓泡塔	气-液相,气-液-固(催化剂)相	气相返混小,但液相返混大,温度较易调节,气体压降大,流速有限制,有挡板可减少返混	苯的烷基化,乙烯基乙炔的合成,二甲苯氧化等
填料塔	液相,气-液相	结构简单,返混小,压降小,有温差,填料装卸麻烦	化学吸收
板式塔	气-液相	逆流接触,气液返混均小,流速有限制,如需传热,常在板间另加传热面	苯连续磺化,异丙苯氧化
喷雾塔	气-液相快速反应	结构简单,液体表面积大,停留时间受塔高限制,气流速度有限制	从氯乙醇制丙烯酸,高级醇的连续磺化
湿壁塔	气-液相	结构简单,液体返混小,温度及停留时间易调节,处理量小	苯的氯化
固定床	气-固(催化或非催化)相	返混小,高转化率时催化剂用量少,催化剂不易磨损,传热控温不易,催化剂装卸麻烦	乙苯脱氢,乙炔法制氯乙烯,合成氨;乙烯法制醋酸乙烯等
流化床	气-固(催化或非催化)相,特别是催化剂失活很快的反应	传热好,温度均匀,易控制,催化剂有效系数大,粒子输送容易,但磨损大,床内返混大,对高转化率不利,操作条件限制较大	苯氧化制苯酚,石油催化裂化,乙烯氯化制二氯乙烯,丙烯氯化制丙烯腈等
移动床	气-固(催化或非催化)相,催化剂失活很快的反应	固体返混小,固气比可变性大,粒子传递较易,床内温差大,调节困难	石油催化裂化,矿物的焙烧或冶炼
滴流床	气-液-固(催化剂)相	催化剂带出少,分离易,气液分布要求均匀,温度调节较困难	焦油加氢精制和加氢裂解,丁炔二醇加氢等
蓄热床	气相,以固相为热载体	结构简单,材质容易解决,调节范围较广,但切换频繁,温度波动大,收率较低	石油裂解,天然气裂解

型 式	适用的反应	优 缺 点	生 产 举 例
回转筒式	气-固相, 固-固相, 高粘度液相, 液-固相	粒子返混小, 相接触界面小, 传热效率低, 设备容积较大	苯酐转位成对苯二甲酸, 十二烷基苯的磺化
载流管	气-固(催化或非催化)相	结构简单, 处理量大, 瞬间传热好, 固体传送方便, 停留时间有限制	石油催化裂化
喷嘴式	气相, 高速反应的液相	传热和传质速度快, 混体混合好, 反应物急冷易, 但操作条件限制较严	天然气裂解制乙炔, 氯化氢的合成
螺旋挤压式	高粘度液相	停留时间均一, 传热较困难, 能连续处理高粘度物料	聚乙烯醇的醇解, 聚甲醛及氯化聚醚的生产

表 1.3-2 化学反应的相态

相 态		举 例	特 性	主要的装置形式
均 相	气相 液相	燃烧、裂解等, 中和, 酯化、水解等	无相界面, 反应速率只与温度或浓度有关	管 式 槽(釜)式, 管式
非均相	气-液相 液-液相 气-固相 液-固相 固-固相 气-液-固相	氧化, 氯化, 加氢, 化学吸收等 磺化, 硝化, 烷基化等 燃烧, 还原, 各种固相催化 还原, 离子交换等 电石, 水泥制造等 加氢裂解, 加氢脱硫等	有相界面, 实际反应速度与相界面大小及相间扩散速度有关	槽(釜)式, 塔式 槽(釜)式, 塔式 固定床, 流化床, 移动床 槽(釜)式, 塔式 回转釜式 滴流床, 槽(釜)式

我们知道, 化学反应是反应过程的主体, 而装置则是实现这种反应的客观环境。反应本身的特性是第一性的, 而反应动力学就是描述这种特性的。因此动力学是代表过程的本质性的因素, 而装置的结构、型式和尺寸则在物料的流动、混合、传热和传质等方面的条件上发挥其影响。反应如在不同条件下进行, 将有不同的表现, 因此反应装置中上述这些传递特性也是左右反应结果的一个重要方面。物料从进入反应器到离开为止的全过程就是具有一定动力学特性的反应物系在具有一定传递特性的装置中进行演变的过程。如果要把各种反应在各种装置中的变化规律系统化起来, 形成一个完整的体系, 那么就需要把这两方面的内容加以综合编排。对于作为反应工程基础的本课程, 看来较合适的方案是先按化学反应的不同特性作大的区分, 再按装置的不同特性作进一步的区分。譬如对于均相反应来说, 它有着自己一整套共同的动力学规律, 而对于气-固相催化反应来说, 则气相组份都必须扩散到固相表面上去, 然后在那里进行反应, 这种动力学规律性也是具有普遍性的。因此, 按相态来分, 实质上就体现了按最基本的化学特性的类别来作大的区分的用意; 不仅如此, 它同时也在一定程度上反映了传递过程上的基本差别。譬如气-液相反应都有一个相界面和相间传递的基本问题, 至于相界面的大小和相间传质速率等则根据不同的装置型式(如填料塔、板式塔、鼓泡塔……等等)及操作条件而可有种种的不同。在均相反应中情况也是如此。同一反应物系在管式和釜式不同类型的反应器中, 由于流动、传热等条件变了, 结果就有了差异。所以在本书中就以相态作为第一级的区分, 首先阐明其动力学的共同规律, 然后再以不同的装置型式作为第二级的区分, 阐明其不同的传递特性, 最后把它与动力学的规律结合起来以解决

各式各样的问题。

鉴于本书是作为本科生的教材的，因此以阐述最基本的内容为主，循序渐进。至于更专门和深入的内容，则还有待于参阅其它的书籍和资料了。

参 考 文 献

- [1] G. Damköhler, "Der Chemie-Ingenieur" (A. Eueken, M. Jakob主编), Band III/I, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1937.
- [2] Франк-Каменецкий, "Диффузия И Теплопередача В химической кинетике", Изд. АН СССР, 1947.
- [3] O. A. Hougen, K. M. Watson, "Chemical Process Principles" Vol. 3, kinetics and Catalysis, Wiley 1947.
- [4] J. M. 史密斯《化工动力学》(1981年第三版中译本), 化学工业出版社, 成都科技大学出版社, 1988年。
- [5] O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", Wiley第一版(1962), 第二版(1972)。
- [6] O. Levenspiel, "The Chemical Reactor Omnibook", OSU Book Stores, Inc, 1989.
- [7] A. R. Cooper, G. V. Jeffereys, "Chemical Kinetics and Reactor Design", Oliver and Boyd, Edinburgh 1971.
- [8] G. F. 弗罗门特, K. B. 比肖夫, 《反应器分析与设计》, 化学工业出版社, 1985中译本。
- [9] J. J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", Mc Graw-Hill, 1976.
- [10] K. R. Westerterp, W. P. M. Van Swaaij, A. A. C. M. Beenackers, "Chemical Reactor Design and Operation", Wiley, 1984.
- [11] C. G. Hill, Jr, "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", John Wiley & Sons, 1977.
- [12] 陈甘棠, 梁玉衡, 《化学反应技术基础》, 科学出版社, 1981。
- [13] 姜信真, 《化学反应工程学概要》, 西北大学出版社, 1985年。
- [14] 陈敏恒, 翁元垣《化学反应工程基本原理》, 化学工业出版社, 1986。
- [15] 李绍芬, 《化学与催化反应工程》, 化学工业出版社, 1986年。
- [16] 王建华主编, "化学反应工程", 成都科技大学出版社, 1988年。
- [17] 陈仁学主编, "化学反应工程与反应器", 国防工业出版社, 1988年。