



北京市高等教育精品教材立项项目

罗国华 靳海波 主 编
程丽华 副主编
佟泽民 主 审

精细化工反应工程基础

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

北京市高等教育精品教材立项项目

精细化工反应工程基础

	靳海波	主 编
罗国华	程丽华	副主编
	佟泽民	主 审

中国石化出版社

内 容 提 要

精细化工反应工程是应用化学专业(精细化工方向)的主干课之一,该课程目的是使学生在化工原理的基础上,进一步了解化工反应过程与设备,为精细化学品的生产、开发和工艺设计打下必要的理论基础,为适应应用化学专业应用人才培养的需求而编写的教材。

本教材的编写主要结合精细化工产品的生产特点,一方面注意保持化学反应工程学体系的完整性、系统性,另一方面力求突出基本概念、基本方法与基本原理,内容尽量少而精。本书共分为八章,主要内容为化学动力学基础、理想反应器、复杂反应与热量平衡、非理想流动、搅拌釜式反应器、气液反应器以及气固相固定床反应器等。

为了能够较为接近精细化工生产实际过程,本书除了从教学需要出发安排若干基础训练的例题外,在部分章节中还安排了一些从设计实例中取材的大型例题,以期使学生通过这些例题的讲解,了解工程设计的特点,掌握解决问题常用的方法。

本书适用于高等院校应用化学专业及相近的专业本科教材,也可供化工领域中从事科研、设计和生产的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

精细化工反应工程基础 / 靳海波主编. —北京:中国石化出版社,2009

北京市高等教育精品教材立项项目

ISBN 978-7-5114-0136-6

I. 精… II. 靳… III. 精细化工-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 (2009) 第 197910 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10 印张 243 千字

2010 年 2 月第 1 版 2010 年 2 月第 1 次印刷

定价:25.00 元

前 言

精细化工作为化学工业的一个重要领域，正以前所未有的速度发展着，并成为当前世界化学工业激烈竞争的焦点，引起了世界各国的高度重视和大力发展。因此，精细化学品的比例被看作一个国家、一个地区化学工业发展水平的重要标志之一。精细化工产品的生产需经过一系列的化学和物理处理过程，因而精细化工反应过程已成为应用化学专业(精细化工方向)的主干课之一。该课程设置的目的是使学生在化工原理的基础上，进一步了解化工反应过程与设备，从而为精细化学品的生产、开发和工艺设计打下必要的理论基础。

目前，适用应用化学专业学生的化学反应工程教材较少，主要是一些少学时的课本，但这些课本大多以化学工程与工艺专业课程为基础而编写的，其中涉及的课程内容与应用化学专业的前述课程的教学内容不衔接，学生理解比较困难，因此有必要编写以应化专业前导课为基础，适应应化专业特点的化学反应工程基础教材。

本教材的编写主要结合精细化工产品的生产特点，一方面注意保持化学反应工程学体系的完整性、系统性，另一方面力求突出基本概念、基本方法与基本原理，内容尽量少而精。为适应应用化学专业应用人才培养的需求，本教材在介绍反应工程的理论基础时重在讲述基本概念与应用，同时在可能的情况下对数学推导过程删繁就简，且在涉及数学推导时给出了具体的过程，对于重要的结论则注意突出其物理意义与工程特点。为了能够较为接近精细化工生产实际过程，本书除了从教学需要出发安排若干基础训练的例题外，在部分章节中还有意安排了一些从设计实例中取材的大型例题，以期使学生通过这些例题的讲解，了解工程设计的特点，掌握解决问题常用的方法。

本书共分为八章，总教学时数32~40学时。其中前五章为基本内容，讲解化学动力学、间歇反应器、理想流动反应器、复杂反应与热量平衡等主要内容，共24学时；后三章主要对精细化工生产过程常用的反应器作了简要的介绍，基本原理与案例分析相结合，以案例开发为例，有利于学生今后运用基本原理指导过程开发。

本书由靳海波主编，罗国华、程丽华副主编。具体编写内容：罗国华编写第2、3章和第5章5.2节；程丽华编写第5章5.1、5.3、5.4节；靳海波编写第1、4、6、7、8章，并对全书进行了修改、审查和统稿。全书由佟泽民教授主审，提出了很好的建议，在此深表感谢。

鉴于编者学识与教学经验有限，不当之处在所难免，望读者批评指正。

目 录

第1章 绪论

1.1 精细化工的发展	(1)
1.1.1 世界精细化工概况	(1)
1.1.2 我国精细化工现状	(2)
1.2 精细化工的特点	(4)
1.3 化学反应工程的研究方法	(5)
1.3.1 化学反应工程与其他学科的关系	(5)
1.3.2 反应技术的开发过程	(6)
1.3.3 反应过程的放大程度和开发周期	(8)
1.4 反应装置与反应方法概述	(8)
1.4.1 反应器的分类	(8)
1.4.2 反应器的设计	(10)

第2章 化学反应动力学基础

2.1 化学计量式	(11)
2.2 反应程度、转化率及化学膨胀因子	(12)
2.2.1 反应程度	(12)
2.2.2 转化率	(12)
2.2.3 化学膨胀因子	(13)
2.3 化学反应速率的含义及其表示法	(13)
2.3.1 化学反应速率的定义	(13)
2.3.2 反应速率方程	(13)
2.3.3 浓度与反应速率	(14)
2.3.4 温度与反应速率	(15)
2.4 化学反应动力学方程的确定	(19)
2.4.1 反应速率方程的确定	(19)
2.4.2 复合反应速率方程的确定	(21)

第3章 理想反应器

3.1 概述	(25)
3.1.1 流体反应器的空时、空速	(25)
3.1.2 反应器设计的基本计算方程	(25)
3.2 间歇搅拌釜式反应器(BSTR)	(27)
3.2.1 结构与操作特点	(27)

3.2.2	间歇反应器的基础设计式	(27)
3.2.3	间歇反应器的停留时间	(28)
3.2.4	恒容间歇反应器	(29)
3.2.5	恒压间歇反应器	(29)
3.2.6	间歇反应器的体积计算	(31)
3.3	平推流反应器(PFR)	(31)
3.3.1	平推流的特点	(31)
3.3.2	平推流反应器的基础设计式	(32)
3.3.3	反应器体积的计算	(33)
3.3.4	恒压条件平推流反应器的体积	(34)
3.4	全混流反应器(CSTR)	(36)
3.4.1	全混流反应器特点	(36)
3.4.2	全混流反应器的基础设计式	(37)
3.4.3	CSTR 体积计算	(38)
3.5	PFR 与 CSTR 的比较	(39)
3.6	理想反应器的组合	(40)
3.6.1	平推流反应器的串联	(40)
3.6.2	等体积 CSTR 串联反应器	(41)
3.6.3	不同体积的 CSTR 串联反应器	(43)
3.6.4	最优化体积的 CSTR 串联反应器	(44)
3.6.5	PFR 和 CSTR 串联	(45)
3.7	循环反应器	(47)

第 4 章 复杂反应与热量衡算

4.1	平行反应	(53)
4.1.1	间歇反应器和平推流反应器(PFR)	(53)
4.1.2	全混流反应器(CSTR)	(57)
4.2	不同级数的平行反应	(57)
4.2.1	两个反应	(57)
4.2.2	三个或更多的反应	(60)
4.3	串联反应	(62)
4.3.1	间歇反应器与平推流反应器(PFR)	(62)
4.3.2	全混流反应器(CSTR)	(62)
4.3.3	PFR 与 CSTR 的对比	(63)
4.4	热量衡算	(63)
4.4.1	全混流反应器(CSTR)	(63)
4.4.2	平推流反应器(PFR)	(65)
4.4.3	间歇反应器	(68)
4.4.4	CSTR 中复合变量的定常态	(68)
4.4.5	多级绝热的 PFR 反应器	(71)

第5章 非理想流动

5.1 流体的混合	(75)
5.2 理想流动模型	(76)
5.3 停留时间分布	(78)
5.3.1 描述停留时间分布特征函数	(78)
5.3.2 停留时间分布的实验方法	(79)
5.3.3 停留时间分布的数字特征	(81)
5.3.4 理想流动模型的停留时间分布	(83)
5.4 非理想流动反应器的反应转化率	(85)
5.4.1 平均停留时间的计算	(86)
5.4.2 由停留时间计算转化率	(86)

第6章 搅拌釜式反应器

6.1 釜式反应器的计算	(89)
6.2 搅拌设备	(91)
6.2.1 概述	(91)
6.2.2 混合特性	(91)
6.2.3 搅拌装置	(92)
6.2.4 其他搅拌方法	(102)
6.3 传热装置	(104)
6.3.1 传热装置构型	(104)
6.3.2 常用热源	(105)

第7章 气液反应器

7.1 气液反应器的分类与特点	(109)
7.1.1 气液反应器的形式和特点	(109)
7.1.2 气液反应器的选择	(111)
7.2 气-液反应过程宏观动力学简单分析	(112)
7.2.1 气液相界面的传递模型	(112)
7.2.2 气液反应的基本方程	(113)
7.2.3 宏观气液反应动力学参数	(118)
7.2.4 气液反应动力学实验测定	(120)
7.3 鼓泡塔反应器设计	(121)
7.3.1 鼓泡塔反应器概述	(121)
7.3.2 鼓泡塔的操作状态	(122)
7.3.3 鼓泡塔反应器的设计	(123)

第8章 气固相固定床反应器

8.1 概述	(128)
--------------	---------

8.2 固定床反应器类型 (128)

8.2.1 绝热式反应器 (128)

8.2.2 换热式反应器 (129)

8.3 固定床反应器内的流体流动 (130)

8.3.1 催化剂颗粒直径和形状系数 (130)

8.3.2 床层空隙率 (131)

8.3.3 流体在固定床中的流动特性 (132)

8.3.4 流体流过固定床层的压力降 (132)

8.4 固定床反应器内的传热 (133)

8.4.1 床层径向热传递过程分析 (133)

8.4.2 床层对壁总给热系数 (134)

8.4.3 床层有效导热系数和表观壁膜给热系数 (135)

8.4.4 流体与催化剂颗粒间给热系数 (135)

8.5 气-固相固定床反应器内的传质 (135)

8.5.1 气-固相催化反应的历程 (135)

8.5.2 流体与催化剂颗粒外表面间的传质 (136)

8.5.3 催化剂颗粒内部的传质 (137)

8.5.4 床层内的混合扩散 (140)

8.6 总反速率方程式 (141)

8.7 固定床反应器设计 (142)

8.7.1 经验法 (142)

8.7.2 数学模型法 (143)

参考文献 (150)

第1章 绪论

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。

精细化工作为化学工业的一个重要领域，正以前所未有的速度发展着，并成为当前世界化学工业激烈竞争的焦点，引起了世界各国的高度重视和大力发展。现在，人们往往把精细化学品的比例看作某个国家、某个地区化学工业发展水平的重要标志之一。近代精细化工归属于高科技范畴，其产品可分为精细化学品、专用化学品和定制化学品，涉及范围广、品种多、专用性强，几乎渗透到国民经济和人民生活的一切领域。因此，它已成为国民经济不可缺少的工业部门。

1.1 精细化工的发展

1.1.1 世界精细化工概况

目前，世界上精细化学品大体可分成45~50个门类、十几万个品种。2003年，全世界化工产品销售额已达1.9万亿美元，其中精细化学品销售额为650亿美元，年增长率约5%；专用化学品的销售额为3320亿美元，占17%，其中医药中间体在精细化工市场中占主导地位，达49%，农化化学品中间体占20%。随着世界人口迅速增长、人口老龄化的加剧以及发展中国家人民生活水平的提高，医药工业的前景将更加光明，目前世界医药产品市场规模已超过4000亿美元，年增长率为9%。

精细化工发展水平是衡量一个国家和地区化学工业技术水平的重要标志之一，世界各国都致力于提高精细化率。所谓“精细化率”是指精细化工产品销售额占全部化工产品销售额的比例。发达国家20世纪80年代精细化率增长为45%~55%，90年代达到55%~63%，21世纪初期将达到60%~67%。世界精细化工最发达的美国、德国和日本，其产品产量分别居世界第一、二、三位。世界精细化工主要产家是几家有名的大化工公司，如美国杜邦公司、德国拜耳集团及日本的住友化学工业公司等，这几家大化工公司的精细化率都超过了50%。

21世纪，世界精细化工发展呈现以下趋势：①全球经济一体化进程的加快使国际竞争日益加剧，跨国公司将继续进行资产重组、兼并、收购、联合等，使主管业务更突出、生产更集中、更专业化。如德司达(DyStar)垄断了纺织用染料；罗氏、巴斯夫、罗-纳三家公司垄断了医药、食品和饲料工业等大量使用的维生素；诺华、孟山都、杜邦等垄断着农药；法国爱森(SNF)成为世界上专门生产聚丙烯酰胺的最大生产厂，其产量占世界的36%；富兰克斯公司成为世界最大的橡胶助剂生产厂商；诺华、阿凡堤、克来恩等成为世界最大的精细化工公司。②加大精细化工产品的科研开发和应用研究力度，增加研发的资金、人员投入，

增加售后技术服务的投入，掌握自主知识产权和市场占有率，以获取最大的利益。尤其在生命科学方面(包括生物工程、农药、医药、营养品等)和信息化学品方面的研发投入，增加速度更快。如孟山都公司从 70 年代开始已投入 25 亿美元用于生命科学的研究与开发。

③精细化工的研发投产周期缩短。利用计算机进行实验模拟，试验速度大大加快，成本降低，能把过去需要 10 年开发出一个产品的时间缩短为 1~2 年，大大节省了开发费用。同时，利用模拟放大工程技术，能缩短成果投产时间。因此，今后世界上精细化工产品的新门类和新品种将更多、更快的出现。

④21 世纪，人类将面临资源与能源、环境与健康、食品与营养等重大问题，精细化工的发展也将围绕这些主题。现代生物工程技术、新材料技术、信息技术将为精细化工的发展提供条件。精细化工将向绿色化方向发展。

⑤高新技术的采用是当今世界化学工业激烈竞争的焦点，也是 21 世纪综合国力的重要标志之一。精细化工高新化是必然趋势。如生物工程技术将更多地应用于医药、农药、营养品中；利用计算机技术和组合化学技术进行分子设计；膜分离技术；超临界萃取技术；纳米技术；分子蒸馏技术等将进一步得到应用。高新技术的广泛应用将大大加快精细化工的发展。

⑥市场需求将稳健增长。预计未来 5 年，全球精细和专用化学品的市场将以年均 3%~4% 的速度增长，预计 2008 年市场规模将达到 4 500 亿美元以上。发展较快的领域有：原料药、酶制剂、特殊聚合物、纳米材料、分离膜、特种涂料、电子化学品和催化剂等，但农药、染料和纺织化学品将呈下降趋势。

1.1.2 我国精细化工现状

经过 50 多年的发展，特别是近 20 多年的快速发展，我国的精细化工已取得了巨大的进步，形成了科研、生产和应用基本配套的工业体系。2003 年我国化学工业的精细化率已经超过 40% (见表 1-1)，精细化工销售收入约 3 800 亿元。精细化学品品种有 25 个门类，近 3 万个品种。

表 1-1 中国化学工业精细化率统计表(以化学工业总产值为 100%)

%

行业名称	1985	1990	1994	2001	2002
中国化学工业精细化率	23.10	25.46	29.78	37.44	39.44
其中：化学农药	1.53	2.28	2.29	4.54	4.37
涂料			1.89	4.05	3.95
油墨	3.63	2.83	0.05	0.60	0.59
颜料			0.39	1.10	1.13
化学试剂及各种助剂	2.04	1.67	1.63	4.26	4.34
专用化学品		0.07	0.09	2.22	2.31
信息化学品		0.26	0.27	2.16	2.28
食品、饲料添加剂			0.09	2.50	2.52
日用化学品	7.80	7.42	7.69	5.54	5.33
化学药品	6.30	9.55	14.09	7.04	9.18
染料	1.81	1.28	1.03	2.60	2.59

我国传统精细化工发展迅速，一些门类的产量已跃居世界前列，如染料，2004 年产量已达到 59.8 万吨，占世界总产量的一半以上，染料的出口量 22.7 万吨，也占世界第一位；农药，2003 年产量达 86.3 万吨，居世界第二位；涂料，2003 年产量为 241.5 万吨，居世界第二位。虽然几十年来我国精细化工发展迅速，但由于受到诸多客观条件的制约，尤其是一些新领域精细化工尚处于起步阶段，因此，与国外发达国家相比差距较大，主要体现在以下几个方面：

(1) 生产技术水平低, 产品技术含量低。受综合国力和科技水平的制约, 我国精细化工生产技术普遍低下, 甚至还存在一些作坊式生产; 在生产路线、单元操作、产品后处理等方面仍停留在 70 年代世界水平, 而且在许多领域, 如功能树脂、信息化学品、磁记录材料、精细陶瓷等方面尚处于起步阶段, 有的基本空白。产品技术含量低, 高精尖产品少, 中低档产品多, 出口基本上是以量取胜。

(2) 产品品种少、总量不足、质量差、更新换代慢。我国精细化工行业起步晚, 至今品种少, 世界有十几万个品种, 我国近 3 万个品种。即使在传统的行业中, 如染料产品品种仅满足 50%。在许多新兴行业中品种更缺; 在总量上, 许多重要的产品一直依靠进口; 产品质量普遍与国外有明显差距, 缺乏系列化; 产品更新换代慢, 例如饲料添加剂中的氨基酸、维生素类产品, 食品添加剂中的黄原胶、 β -胡萝卜素, 胶粘剂中汽车行业用胶。再如表面活性剂, 目前世界上每年有 100 多个新品种投入市场, 而我国产品总数仅为 700~800 种。

(3) 企业集中度低、生产规模小、资源配置效率低。我国精细化工行业总数有几万家, 总产值仅 3800 亿元左右(其中新领域精细化工占一半左右), 生产规模普遍偏小, 而且低水平重复建设严重, 因此资源配置效率低。

(4) 科技开发投入力度不够, 科技创新体系仅处于初创阶段。在精细化工行业中, 严重存在科技与经济脱节的问题: 科技资源大多数集中在科研院所和高等院校, 科技成果转化率低 10%; 企业科技研发费用提取率仅 2% 左右, 大多数企业没有自己的技术开发机构; 为中小企业提供技术服务的机构不够健全。

(5) 市场开发和应用开发力度不够。我国精细化工发展过程中, 应用开发、技术服务极为薄弱, 严重制约我国精细化工发展。往往是先上装置再开发市场, 造成装置能力不能发挥, 影响投资收益。衍生产品开发力度不够, 产品应用技术薄弱, 配方应用技术差距更大。

(6) 环境污染已成为精细化工发展的重要制约因素。我国精细化工企业规模小, 资金不足, 布局分散, 造成生产过程中产生大量“三废”, 治理难度大, 效果差, 已对环境造成了一定影响, 制约了行业发展。

化学工程经过 100 多年的发展, 已作为一个包括单元操作、反应工程、控制工程、系统工程在内的完整学科, 可以改变物质结构、改善物质性能、合成新的物质, 对于多品种的精细化工来说, 这一点更显得重要。世界主要从事精细化工生产的公司都十分重视化学工程新技术的开发和应用。还要着重提到的是生物工程技术, 它是由基因工程、细胞工程、酶工程和发酵工程组成的新技术, 它不仅可为精细化工提供更为广阔的新技术, 其对精细化工的研究开发十分重要, 而且可为精细化工提供更为广阔的原料和产品, 同时还将引起已有精细化工传统工艺的革新, 出现少污染、省能源的新工艺。国际上许多知名的化学公司投入大量资金和人力进行生物工程技术的研发, 并取得了许多重要成果。生物工程技术将更多地应用于医药、农药、营养品等中。医药是精细化工中最大的一个门类, 目前世界医药产品中有 60% 左右是采用生物技术生产的。此外, 纳米技术在改造传统精细化工产品中将发挥十分重要的作用。除了采用高新技术外, 重视精细化工产品自身技术含量、附加值的高新化很重要, 要注重产品功能的延伸和系列化。还要着重提到的是, 要花大力气发展专用化学品。从世界精细化工发展的趋势分析, 近年来, 专用化学品比精细化学品的附加值高、增长速度快、市场容量大。可以预测, 专用化学品是精细化工发展的主流, 必然引起我国化工界的特别关注。还需要提到的是, 今后精细化工研发的投入将大大增加, 不但是在新产品、新技术的研发上; 而且在产品应用的开发上, 都将投入更大更多的人力和财力。

1.2 精细化工的特点

精细化工是以高新技术为基础,以市场为导向,以产品具有特定功能、附加值高、小批量、多品种、系列化为特点的化学工业。精细化学品的多样化、小批量反映在生产上即为经常更新品种。精细化学品的制备多为液相反应过程,主要采用间歇的生产方式。为适应精细化工生产的特点,企业必须具有依据市场需求调节生产能力和品种的灵活性。发达国家在 20 世纪 50 年代末开始摒弃单一产品、单一流程、装置单一功能的落后的生产方式,广泛采用多品种的综合生产流程和多用途、多功能的生产装置,取得了很好的经济效益。到了 20 世纪 80 年代从单一产品、单一流程、单元操作的生产装置向“柔性”系统(FMS)发展。其主要特点如下:

(1) 多品种

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,不包括已淘汰和重复品种,不同化学结构的染料品种有 5232 个,其中已公布化学结构的有 1536 个。又如表面活性剂,国外有 5000 多个品种,日本三洋化学工业公司就生产 1500 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、链式反应等。一个反应有时生成多种异构物,生成主产物的同时还伴随有副产物生成。

(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 -氯蒽醌氮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他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。据报道,美国和德国的医药、农药新品种开发成功率为 1/10000,日本为 1/10000 ~ 1/30000。染料新品种开发成功率为 1/6000 ~ 1/8000。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。

化学工业是高技术密集工业,精细化工又是化学工业中的高技术密集工业。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。日本曾做过这方面的分析,以机械制造工业的技术密集指数为 100,则化学工业为 248,

精细化工中的医药和涂料的指数分别为 340 和 279。美国 20 世纪 60 年代开发出一种有价值的精细化工产品的平均时间为 5 年，耗资 300 万~500 万美元。而现在开发出一种有价值的精细化工产品的平均时间则需 10~12 年的时间，品种的开发、研制工作仍是当今世界各国，尤其是发达国家发展精细化工的主题。

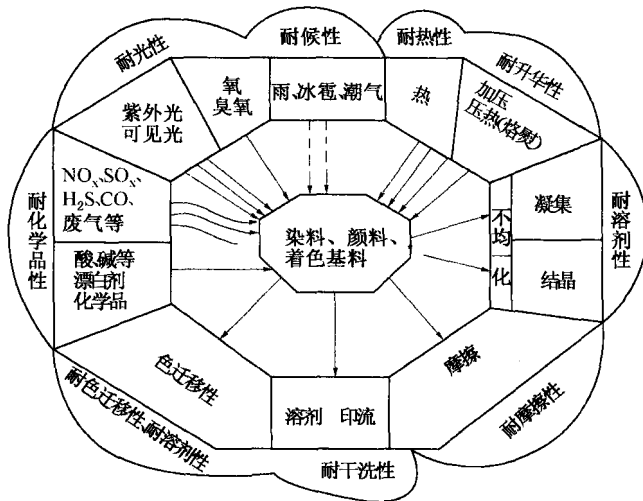


图 1-1 染料应用性能与外界条件关联图

精细化学品的制备是在化学反应器中进行和完成的，根据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。因此，从本质上对化学过程和化学反应器进行分析和设计，必须把混合、传质、传热等物理过程和化学反应过程统一起来进行研究，才能把精细化学品的研究成果放大到工业生产所需要的规模，这是从事工程科学研究需要解决的重要任务。

1.3 化学反应工程的研究方法

1.3.1 化学反应工程与其他学科的关系

化学反应工程是研究如何在工业规模上实现有经济价值的化学反应的一门应用技术学科。其中心任务是通过反应过程本身及所用设备的研究开发达到有效地大规模生产化工产品的目的。既以化学反应作为对象，掌握这些化学反应的特性；又以工程问题为对象，熟悉装置的特性，并把这两者结合起来形成学科体系。化学反应技术的范畴及其与其他学科的关系如表 1-2 所示。

例如，有些反应在热力学上认为是可行的，如常压、低温合成氨，但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，这就是动力学问题。也有一种情况，从热力学上分析认为是不当的，如甲烷裂解制乙炔，在 1500℃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 0.001s)内反应并立即淬冷到低温,那么就能获得乙炔。实际应用上起决定性的往往是动力学因素。这些都依赖于对反应动力学特性的认识。

表 1-2 化学反应技术的范畴及其与其他学科的关系

学 科	研 究 内 容	与反应工程的关系
化学热力学	主要是确定物系的各种物性常数(如热容、反应热、压缩因子等)	分析反应的可能性、反应条件和可能达到的反应程度等,如计算反应的平衡常数和平衡转化率
反应动力学	专门阐明化学反应速率(包括主反应和副反应)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	为了实现某一反应,要选定适宜的操作条件及反应器结构型式、确定反应器尺寸等
催化剂	一般属于化学或工艺的范畴。但也涉及许多工程上的问题,如颗粒内的传热、微孔中的扩散、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、催化剂的选择性等	对催化剂的研制和改进起到指导作用。改变反应速率,实现反应过程的工业化
传递工程	装置中的动量传递、热量传递、质量传递	流体流动与混合、温度与浓度的分布,直接影响到反应进程
工程控制	操作条件的实施与控制,如温度、压力、进料配比、流量等	反应条件应当选择在稳定的操作点上,并力求实现最优化。一项反应技术的实施有赖于适当的操作控制
化工工艺	化工生产设备、流程、操作条件分析与确定	必须在“三传一反”的基础上进行

1.3.2 反应技术的开发过程

(1)反应技术

化学反应工程是人们从形形色色的化学反应工艺过程中抽出其共性问题而形成的学科内容;反应技术是指以反应器为中心的直接有关部分的技术情况,它主要为:①反应器型式的选择;②反应条件的确定和保证这些条件的技术措施;③反应器工艺尺寸及结构的确定;④反应装置的最优化。

一个新过程能否在工业规模上实现,它的开发期限有多长以及所达到的水平如何,就技术方面来说,起决定作用的因素如下:

- ① 是否有足够有效的催化剂?(化学问题,也是化学工程问题)
- ② 放大技术特别是反应过程的放大技术水平如何?(主要是化学工程问题)
- ③ 有无能够满足特殊性能要求的材料?如耐高温、高压、抗腐蚀等。(冶金及材料方面的问题)
- ④ 能否设计和制造相应的高精度或大容量的机器和设备?(化工机械制造方面的问题)
- ⑤ 计量和自动控制的技术水平如何?(仪表和自控问题)

第②项贯穿于从小试直到完成工业生产的整个过程之中,这是一项很复杂和细致的任务,尤其是化学反应过程的开发,不得不依靠逐级放大的方法。需耗费相当的人力、物力和时间。

(2) 反应技术开发步骤

反应技术开发步骤如表 1-3 所示。

表 1-3 反应技术开发步骤

开发步骤	内 容
实验室的试验研究	一般在小型装置中进行, 故称小试。有时在实验室内用金属装置做规模稍稍放大一点的试验, 称模试
预设计及评价	根据实验室试验的结果可以预期今后工业化的前景。较粗地预设计出全过程的流程和设备, 粗算出投资、成本和各项技术指标, 然后加以评价
中间厂试验	中间工厂阶段是在建成大厂之前耗费最大的一个阶段, 也是过渡到工业化的关键阶段
工业装置的设计及评价	根据中试结果进行工业化装置的设计, 并再一次对整个装置作一次技术和经济评价
工业化生产与大型化	从工业化装置中可以最确切地确定出整个系统及个别装置的各种技术性能以及原料和公用工程的各项消耗定额, 为设计相同的工厂提供更可靠的资料。另外, 根据实际运转过程, 进一步比较出与其他同类过程的优劣, 作为研究和改进的方向

(3) 反应过程的放大方法

反应过程的主要放大方法如表 1-4 所示。

表 1-4 反应过程的放大方法

放大方法	内 容	特 点
经验法	依靠对已有的操作经验而建立起来的以认识为主实行放大的方法	比较原始, 不够精确, 不够经济, 但有一定的价值。尤其对于某些目前难于进行理论解析的课题, 如高黏度的聚合体系等, 往往更需要依靠经验来解决, 因此不能轻易否定
相似模拟法	相似模拟法与倍加法都是相似放大法的一种	相似模拟法被广泛应用于各种物理过程中, 但是对于有化学反应的过程, 因为要同时保持几何相似、流体力学相似、传热相似和反应相似往往是行不通的。难以解决化学反应的问题, 只在某些特殊的情况下才有可能应用
部分解析法	半理论半经验的方法	对于许多目前还难于全面进行理论解析的过程, 通过部分计算、部分经验决定的方法来进行反应技术的开发与放大仍是切合实际的办法
数学模拟放大法	对一切实际对象用数学方程的形式加以描述, 再用计算机进行研究、设计和放大	目前比较先进、科学的方法

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。

① 依靠经验进行放大, 只能知其然而不知其所以然。

② 相似放大的方法, 则只对物理过程有效, 对于同时兼有物理作用和化学作用的反应过程来说, 既保持物理相似, 又保持化学相似一般是做不到的。

③ 半经验、半理论的部分解析法主要是人们的认识还有不足, 还不能理想地做出过程的模型, 只能搞一些局部的或较粗的模型, 并辅之以比较适当的经验成分来解决问题。

④ 数学模拟放大的方法是目前认为比较科学的方法, 它把生产技术建立在较高的技术水平之上。

1.3.3 反应过程的放大程度和开发周期

由于建设中间厂消耗人力、物力和时间,因此减少放大层次、增加放大倍数和开发周期是最终目标。是否需要中间厂?规模多大?放大倍数能达到多少?这些与经验和理论水平紧密相关,对于通用的流体输送设备,如泵、压缩机等,因是定型产品,不存在这个问题;对于一般的换热设备,只要物性数据明确,可放大二三百倍而误差不超过11%;对于蒸馏、吸收等塔设备,如有正确的平衡数据,也可比较容易地放大100~200倍。只有化学反应装置,由于进行多种物理与化学过程,而且相互影响、错综复杂,理论解析往往比较困难,甚至实验数据也不易归纳成有规律的形式,于是“放大效应”就特别令人困扰了。随着技术水平的提高,过程开发的周期也相应地缩短了。据国外报道:甲苯歧化为6000倍、丙烯二聚为17000倍、提升管催化裂化为80000倍等。近半个世纪以来,国际上过程开发的周期已从8年以上缩短到3年左右。但这样的例子毕竟是少数,一般来说,中间实验仍是很必要的。

1.4 反应装置与反应方法概述

1.4.1 反应器的分类

一般常见反应器的分类如表1-5所示。

① 按操作状况。根据反应物料加入反应器的方式,可将反应器分为间歇反应器、半间歇或半连续反应器和连续反应器。

间歇反应器:反应物料一次加入,在搅拌的存在下,经过一定时间达到反应要求后,反应产物一次卸出,生产为间歇地分批进行。特征是反应过程中反应体系的各种参数(如浓度、温度等)随着反应时间逐步变化,但不随器内空间位置而变化。物料经历的反应时间都相同。

连续反应器:稳定操作时,反应物和产物连续稳定地流入和引出反应器,反应器内的物系参数不随时间发生变化,但可随位置而变。反应物料在反应器内停留时间可能不同。

半连续反应器/半间歇反应器:一种或几种反应物先一次加入反应器,而另外一种反应物或催化剂则连续注入反应器,这是一种介于连续和间歇之间的操作方式,反应器内物料参数随时间发生变化。

② 按反应器的形状。根据几何形状可归纳为管式、釜式和塔式三类反应器。

管式反应器是长(高)径比很大,物料混合作用很小,一般用于连续操作过程。

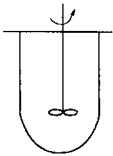
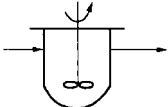
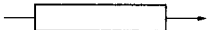
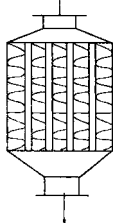
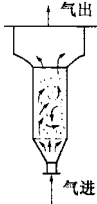
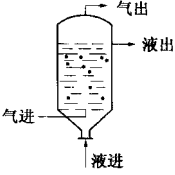
釜式反应器的高径比较小,一般接近于1。通常釜内装搅拌器,器内混合比较均匀。此类反应器既可用于连续操作,也可用于间歇操作。

塔式反应器高径比在以上两者之间(一般地讲,高径比还是较大的),采用连续操作方式。

③ 按反应混合物的相态。可分为均相反应器和非均相反应器。均相反应器又分为气相和液相反应器,非均相反应器分为气-液、气-固、液-液、液-固、气-液-固等反应器。

生产中的反应器有多种特性,通常是将以上的分类加以综合。工业反应器型式各异,进行的反应更是多种多样,本书主要讨论恒温均相反应器的特点、设计、优化及选型等问题,对工业中常用的非均相反应器——气固两相、气液两相等反应器的结构、特征及选择进行简要介绍。

表 1-5 常见工业反应器

反应器类型	图 示	适用场合	工业举例
间歇操作搅拌釜——带有搅拌器的槽式反应器		操作弹性大，产品质量均一，用于小批量、多品种的液相反应系统	制药、染料等精细化工生产过程
连续操作搅拌釜——有物料连续进出		常用于均相、非均相的液相系统	合成橡胶等聚合反应过程
连续操作管式反应器		返混小，所需反应器体积小，传热面大，仅适于连续操作大规模的流体参加的反应过程，停留时间受管长限制	石脑油裂解管式法高压聚乙烯
固定床反应器——反应器内填放固体催化剂颗粒或固体反应物，在流体通过时静止不动		返混小，催化剂不易磨损，传热性能差，催化剂不易再生	合成氨生产乙苯脱氢制苯乙烯，乙醇氧化制醋酸，石油重整等
流化床反应器——固相介质做成较小的颗粒，当流体通过床层时，固相介质形成悬浮状态，如沸腾的流体		用于要求有较好的传热和传质效率的气固相催化反应。返混大，传质、传热好，催化剂有效系数大，但磨损大	石油的催化裂化、丙烯氨氧化等非催化反应过程
鼓泡床反应器——塔式结构的气-液反应器		气相返混小，液相返混大，气相压力降大，温度易于调节。流速有限制，在充满液体的床层中，气体鼓泡通过，气液两相进行反应	乙醛氧化制醋酸，苯的烷基化，乙烯基乙炔合成，二甲苯氧化等

化学反应工程是研究工业规模的化学反应的规律，亦伴有物理过程的化学反应。为了研究其共性规律，有必要将化学反应过程加以分类。通常可按化学反应的特性、反应物料的状态和反应进行的条件进行分类。化学反应的特性包括反应的机理、反应的可逆性、反应分子数、反应级数和反应热效应等；反应物料的状态包括均相和非均相反应；而反应进行的条件则包括温度、压力、操作方式及换热方式等。

在化学反应工程领域内，一般多按反应物料的状态进行分类，但从工程角度出发，往往也非常注重操作方式，因为它与反应器的型式、操作条件以及设计方法的确定都密切相关。表 1-6 列出了化学反应过程的基本分类。