

化学反应器理论

— 导论 —

第二版

【英】K.G. 登拜 J.C.R. 特纳 著

化学工业出版社

626(2)
C.4

化学反应器理论

——导论——

第二版

[英] K.G. 登拜 J.C.R. 特纳 著

顾其威 等译

化学工业出版社

本书深入浅出地叙述化学反应器有关的基础理论，化学反应器的型式和特征，并对两种典型的理想流动反应器，即管式反应器和连续搅拌釜式反应器作了比较透彻的分析。对工业化学反应器的工程分析，则着重介绍在连续流动系统中的逗留时间分布、各种复杂反应的反应器选型问题、宏观传递过程对反应器性能的影响、反应器内的热特性、化学反应器中的稳定性和最优化问题。

本书对初学者可以作为了解化学反应器有关基础理论的入门，但在概念分析中又具有一定的深度；而对工业化学反应器有一定了解的人们，也提供了思考的余地。各章附有阐明与有助于巩固基本原理的例题和习题。原文采用SI制作为计量单位。

本书适用于化学、化工部门从事教学、科研、设计及生产的科技人员阅读，也可供高等院校基础及工程学科的师生参考。

K. G. Denbigh, F. R. S.

J. C. R. Turner

Second edition

Chemical Reactor Theory

an introduction

Cambridge University Press 1971

化学反应器理论

——导 论——

第 二 版

顾其威 等译

*

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 $8^{1/4}$ 字数181千字 印数1—8,650

1980年1月北京第1版 1980年1月北京第1次印刷

书号15063·3143 定价0.86元

序 言

这次再版和前版一样，主要是为大学生写的，同时希望有助于生产部门中那些要培养成化学师或机械师而对化学反应器设计还不太熟悉的人们。

这样的读者首先需要的是了解这门学科的基本知识，并牢固地掌握它所需的物理和化学的基础。为此，我们力求将概念表达得简洁，但也可能导致过于简化的缺点。大多数工业反应器比本书所主要讨论的理想型式的反应器要复杂得多，此外，我们对传热、压降或控制问题介绍得很少，而这些问题在设计时是必须加以考虑的。但是，若作详细介绍必将使本书内容庞大，甚至显得杂乱。

同样理由，我们不想引入用电子计算机求解的例题。虽然电子计算机对大型反应器的设计已变得十分重要，但是我们的观点是，采用那些最足以说明基本原理的例题使学生能够相当容易地求解而不致增加不必要的负担。然而，读者在解题范围扩大到主要靠电子计算机的领域时，也不会有多大困难。

整本教材都在适当的地方安排了习题。其中不少题目是类似或选用了剑桥、爱丁堡或伦敦皇家学院布置给学生的习题。在此，我们再次感谢那些提供给我们这些资料的学校。另外，应该指出的是，为了国际上的一致性，全书内采用了SI单位制。

各章的参考文献都分节编排。读者对各有关内容若有兴

36355

趣作进一步探讨时，从这些参考文献着手也许会有所帮助。

我们两人对在本书拟写中影响我们构思的很多朋友表示衷心感谢。他们有的知道是谁，有的不知道，但可以从本书的风格和列出的参考文献中猜到。

K.G. 登拜 (Denbigh)

于伦敦

J.C.R. 特纳 (Turner)

于剑桥

1970年1月

目 录

序言

第一章 引言：反应器型式	1
1.1 问题的性质	1
1.2 选择反应器的准则	1
1.3 间歇反应与连续反应	2
1.4 管式反应器	4
1.5 连续搅拌釜式反应器	9
1.6 流化床反应器	12
1.7 其他型式的反应器	14
1.8 定常状态	15
1.9 过渡特性	16
1.10 影响反应器性能的因素	16
参考文献	17
第二章 化学动力学	18
2.1 引言	18
2.2 物料衡算式	19
2.3 速率方程式	19
2.4 反应级数和速度常数	22
2.5 热力学对反应速率的限制	23
2.6 平行反应和连串反应	29
2.7 速率控制步骤	33
符号	37
参考文献	37
第三章 管式反应器	39

3.1	活塞流假定	39
3.2	基本设计方法	40
3.3	乙醛分解的例子	42
3.4	逗留时间、空时、空速	45
3.5	偏离活塞流假定的情况	51
3.6	径向温度梯度：一般性讨论	52
3.7	径向温度梯度：巴伦法	55
3.8	压力降	59
3.9	摘要	60
附录 I	活塞流等温反应	62
附录 II	活塞流绝热反应	66
符号	68
参考文献	69
第四章	连续搅拌釜式反应器	71
4.1	“完全混和”假定	71
4.2	反应器容积的计算	75
4.3	串联搅拌釜	79
4.4	自催化反应	82
4.5	摘要	84
符号	85
参考文献	86
第五章	逗留时间分布、混和及分散作用	87
5.1	逗留时间分布——反应器特性的要素	87
5.2	逗留时间分布函数及其相互关系	88
5.3	串联搅拌釜中的逗留时间分布	91
5.4	对组合系统的逗留时间分布	95
5.5	逗留时间分布的测定	96
5.6	工业上逗留时间函数的测定	101
5.7	逗留时间分布对反应器收率的影响	102

5.8	离析和反应器收率的限度	105
5.9	流经管道时的逗留时间和扩散模型	106
5.10	流经填充床的分散作用	113
	参考文献	118

第六章 影响选择反应器的化学因素121

6.1	影响选型的因素	121
6.2	收率与转化率	122
6.3	选择性与反应活性	125
6.4	连串反应或降解反应	127
6.5	聚合反应	131
6.6	结晶	137
6.7	平行反应	138
6.8	平行-连串反应, 偶连反应	142
6.9	瞬时的和总的反应收率	144
6.10	连续搅拌釜式反应器和管式反应器的组合	150
6.11	产物的取出再循环	152
	符号	153
	参考文献	154

第七章 影响反应器性能的某些传质因素156

7.1	化学反应时传质的重要性	156
7.2	多相催化作用	157
7.3	填充物和流体间的传质	159
7.4	催化剂颗粒内的扩散	162
7.5	催化剂的效率	163
7.6	有效因数	167
7.7	流体-固体反应“缩小颗粒”情况	170
7.8	“灰层”覆盖颗粒	173
7.9	流体-流体反应 滴流床反应器	177
7.10	泡沫反应器 发酵罐	180

7.11 流化床的物理过程.....	181
7.12 流化床反应器.....	184
符号	188
参考文献	190
第八章 反应器的热特性	192
8.1 引言.....	192
8.2 具有恒定进料的完全混和系统.....	194
8.3 管式反应器.....	203
8.4 扩散控制方式.....	206
8.5 反应区的传播.....	214
8.6 催化剂颗粒内部的热效应.....	222
符号	225
参考文献	226
第九章 化学反应器的稳定性和最优化	228
9.1 引言.....	228
9.2 放热反应的稳定性.....	229
9.3 极限环和振荡反应.....	229
9.4 参数的敏感性.....	231
9.5 最优化——简化了的目标函数.....	233
9.6 产量和收率问题.....	234
9.7 可逆放热反应.....	240
9.8 结论.....	252
符号	253
参考文献	254

第一章

引言：反应器型式

1.1 问题的性质

本书所述及的工业问题，简单地说，有如下几类：对任何特定的化学反应，如何选择最合适的反应器型式；如何估计反应器所需的大小尺寸；以及如何确定反应器的最优操作条件。通常，当化学工程技术人员面临这类设计问题时，必须注意两个业已确定了的条件：其一为操作规模（即每天所需的产量）；其二为已知的反应动力学数据。另外，化学工程技术人员可以相当自由地选用反应器，既可采用间歇操作的，也可采用任何一种连续操作的反应器；在一定范围内，可以选取他认为最适宜的任何参数，包括反应物的初始浓度，操作的温度和压力。最后，在反应进行期间，还可有控制地进行调节这些变量中的几个。本书的主要内容即着重于叙述如何合理地决定这些问题。

1.2 选择反应器的准则

做以上这些决定所依据的准则，通常是经济性质的（如以成本或利润来表示），而为什么要采取这些准则，这一理由似乎是不言而喻的，因此无需赘述。但显然还有很多与工业生产有关的因素，它们是无法用经济的价值来表达的，特

别重要的是那些关系到安全、设备外观以及工作条件等因素。某一种操作方式，可能比另一操作更安全些，或者可能对周围环境的污染较少，或者可能为成年累月地工作的人员提供较为方便的工作方式。这些因素虽然都没有包含在通常的价值准则之中，但显然也是极为重要的。

把注意力集中在工业生产的经济价值方面，是有其近代工业观的历史根源的，它之所以得到迅速发展，是由于目前只有它才能被定量地表达出来。经济价值是度量生产过程中资源利用情况的一种基本尺度，可是对其他因素，同样迫切需要有定量考虑的方法。在这方面，通过建立所谓“社会福利费用分析”这一分析方法在于寻求通常工业成本核算范围以外的定量经济理论的应用。

就本书来说，必须侧重叙述其题材的定量方面的问题，这样就使我们只能局限于通常的成本准则的范围之内。不过，还有其他因素存在，这也不容忽视。例如，在研究最优化时，我们通常需要提出是针对什么以取得最优化。若然选错了目标函数，即使可以运用在智力令人满意的数学处理方法，也不会得到正确的结论。

1.3 间歇反应与连续反应

某些以小批量生产的化学制品——如药物、染料等等，都是间歇生产的。在生产这类产品的典型工厂内，人们也许会注意到有几百只高压釜，每只釜每天生产一吨某种产品，下一次又可生产一吨完全不同的产品。这种系统具有极大的灵活性，特别是对某些特殊的工厂，有几百种甚至上千种随时变更的产品，而每种产品的生产规模又是很小时，就更是如此。

间歇操作的另一优点是，当所需的产量较小时，设备费用往往比相应的连续操作费用低。因此，对新的或未曾试验过的生产过程常采用间歇操作，而到开发过程较高级的阶段比较需要大规模生产时，才改用连续操作。

为什么几乎所有的大规模化工生产最终都采用连续过程呢？其理由主要是：

(a) 由于取消了间歇反应器内重复地装料和卸料的操作，因而减少了人工费用；

(b) 便于实现自动控制，这样做，即使需要支出较大的投资，但亦可减少人工费用；

(c) 能维持反应条件的长期恒定，从而也就保持了产品质量始终稳定。

由此可见，间歇反应器与连续反应器的正确选择，很大程度上取决于投资额和操作费用之间的关系（在操作费用中，人工费用可能占据很大一部分），因此，对一些工业发达国家来说是最合适的方案，对一些工业比较不发达的国家来说，可能就不一定合适。

至此，人们不禁要问：间歇反应与连续反应之间，在科学上（不是经济上）的差别究竟是什么？反应动力学的研究一般是在实验室中，在间歇操作的条件下进行的。当其结果被应用于设计连续过程时，并不涉及新的动力学理论，因为分子的变化还是相同的，所不同的是连续过程的流动状态，可能会对反应引起宏观上的重大变化。尤其是并非所有通过流动系统的分子，都必定具有相同的逗留时间，这些分子也并非必定全都经历同样的浓度或温度变化过程。这些因素，可能导致连续过程与间歇过程在收率或平均反应速率方面，均有着显著的差异，特别是具有副反应的竞争而使反应复杂

化了的情况下，就更是如此。在这种情况下，间歇操作与连续操作对所需产品的收率，可能差别很大；即是对二种主要型式的连续过程，也可能不一样。对连续过程言，反应的收率不一定都低，在某些情况下，也可能高。然而对收率较低的情况，这个因素可能会超过连续操作的一些优点，因而最好采用间歇操作。

此外，还应注意某些过程既不是明显的间歇操作，也不是明显的连续操作，而应称之为“半间歇”或“半连续”的操作。例如：青霉素是在大型发酵罐内制备的，在每批生产周期的开始，先用生产青霉素的菌种进行接种，许多小时后，把发酵罐内的物料排出，并从中提取青霉素。所以，这很像是间歇过程，可是，在每批生产过程中，空气和诸如糖类的养份是连续地加入发酵罐内的，而废气也是连续地排除的。

1.4 管式反应器

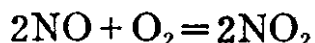
在考虑连续反应的装置时，往往会考虑到某些简单的或理想的反应器型式。我们现将讨论这些“模型”反应器的一般特性，而更详细的论述，留待于后继章节。这里描述的第一种类型是管式反应器。

管式反应器之所以有此名称，是由于在很多场合都采用管子形状。而管式反应器的一般定义，指的是这样一种连续操作的反应器，其中物料之一或全部，按着规定的方向作定常运动（物料在系统的一端进入，而在另一端离开）^①，且各点间的流体质点没有造成沿流动方向的混合。这就是说，

① 在某些情况下，沿着反应的途径，引进一种或另一种反应物的补充物料流，也许是有益的。

这种连续型式的反应器，关于它的性能的最恰当的近似描述是：当流体通过该反应器时，犹如活塞运动一样（经常称之为“活塞流反应器”）。但有几种能满足这个定义的反应器，却并不具备和管子相像的外型，将予以简单的介绍。

管式反应器用于许多大规模的气相反应，对某些液相反应亦可使用。如在一氧化氮的氧化反应



（这是从氨生产硝酸过程中很重要的一步）过程中，所用的管式反应器，实际上就是一些管道；此外，某些氯化反应（如乙烯与氯的反应）以及烯烃的磺化反应等，也都如此。

上述例子，涉及的都是均相反应，因此，对这些管式反应器来说，除了反应流体之外，当然是空的。（管式反应器还广泛地用于催化反应，在这种反应器内装填有固体催化剂颗粒，为此，通常称作“固定床反应器”）。这种反应器用于诸如合成氨、合成甲醇以及其他许多重要的非均相反应。这类反应器可以是一个大直径的圆筒体，或者可由许多平行管子组成，而管子两端像管壳式换热器那样固定于管箱上。这些管子的直径往往只有几厘米，但它的长度却可达数米。图1是“管冷式”氨合成反应器的示意图。氮与氢的混合物先从顶端通入，向下流过锻钢外筒的内壁，其目的是保持金属外筒的冷却；随后气体再转折向上，通过管束，并在其中进行气热交换，接着再和催化剂热交换，以提高温度。在反应器中，催化剂充填在列管外部的空间，并支放在栅板上。气体从列管顶端流出后，又向下通过催化剂层，并放出反应热，它在被进入的气体部分冷却后，即便离开反应器底部。

图中还标明副线及加热装置，它们是反应器在开车和停

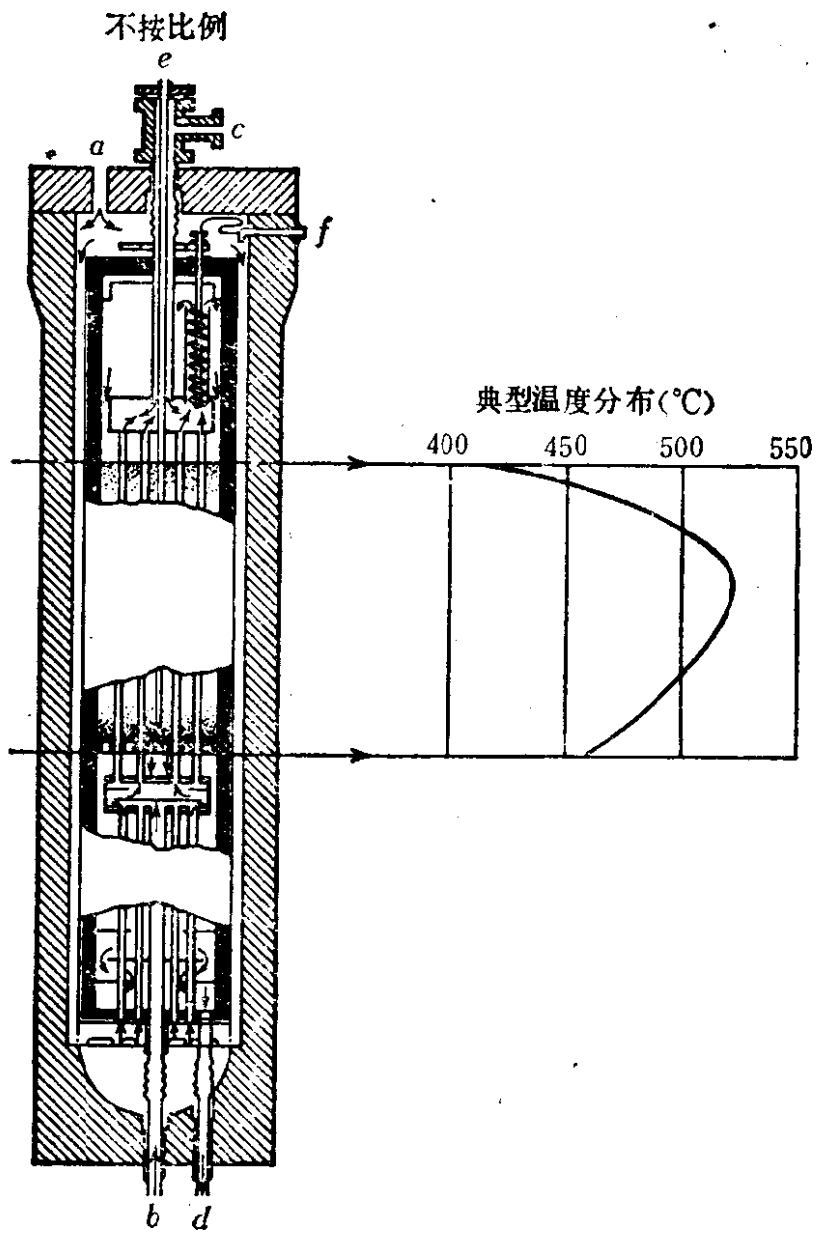
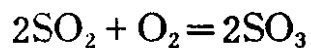


图 1 管冷式氨合成反应器

(a) 气体进口, 进夹层和中间换热器; (b) 气体进口, 通过副线进入中间换热器; (c) 气体进口, 副线管; (d) 气体出口; (e) 高温温度计; (f) 电热器用电极。

车时所必须具备的。设计任何反应器时，不仅需要注意它在连续定常操作情况下的性能，而且还必须注意达到该状态以及停止生产时的方法，以供日常维修或发生紧急事故时所需。

具有管式结构的管式反应器的例子甚多，也有一类反应器的外观几乎不像管子，但却仍能满足前述的一般定义，在这类反应器内，催化剂是放置在沿气流方向的逐级多孔板上的。这类反应器被用于反应



还有一种装置用于“铂重整”反应，这种反应器，基本上由一个圆筒形外壳和两个钻有许多小孔的内同心圆筒所构成，催化剂就充填在这两个内套筒之间的环隙空间内。反应气体进入外筒和第一个内筒间的环隙后，分布至各个小孔，并径向地通过催化剂层而达内筒，最后离开。这时，气体的流动虽然是径向的，但各点间并未造成沿流动方向的混合，从这点来说，系统是满足管式反应器的一般定义的。

在所有这类反应器中，反应流体的组成必然沿流动方向而变化，但是，在与流动方向相垂直的方向上，组成也可能变化，这种变化是由于温度梯度或速度梯度所造成。

管式反应器有时是绝热操作，有时也可通过管壁进行热交换。在前一种情况下，如果反应是放热的，则沿着流动方向，温度当然会升高，如果反应是吸热的，则温度会降低。诚然，在很多实例中，反应物在进入反应区前，需预热（如前述合成氨生产中的热交换），否则反应将太缓慢。但是，一旦反应开始进行，就需要通过管壁移去热量，否则，温度上升过高，会引起一些并不希望的反应。图2表示管式反应器在绝热和非绝热操作情况下的轴向温度变化。在非绝热操作时，不论外部冷却如何，由于初始反应速度较快，温度先

趋向于上升；随后，反应流体的温度又开始下降，这是由于反应放热速率已低于通过管壁传热速率之故。

横向（或径向）的温度变化，特别是在反应流体和催化剂（如果有的话）的导热系数较低时可能会出现。对放热反应来说，温度的最高点位于反应器中离开散热表面最远的部位，它可能对反应会产生相当大的影响。图3表明在SO₂氧化反应的催化剂层内的温度等高线^[4]。反应器的器壁维持在

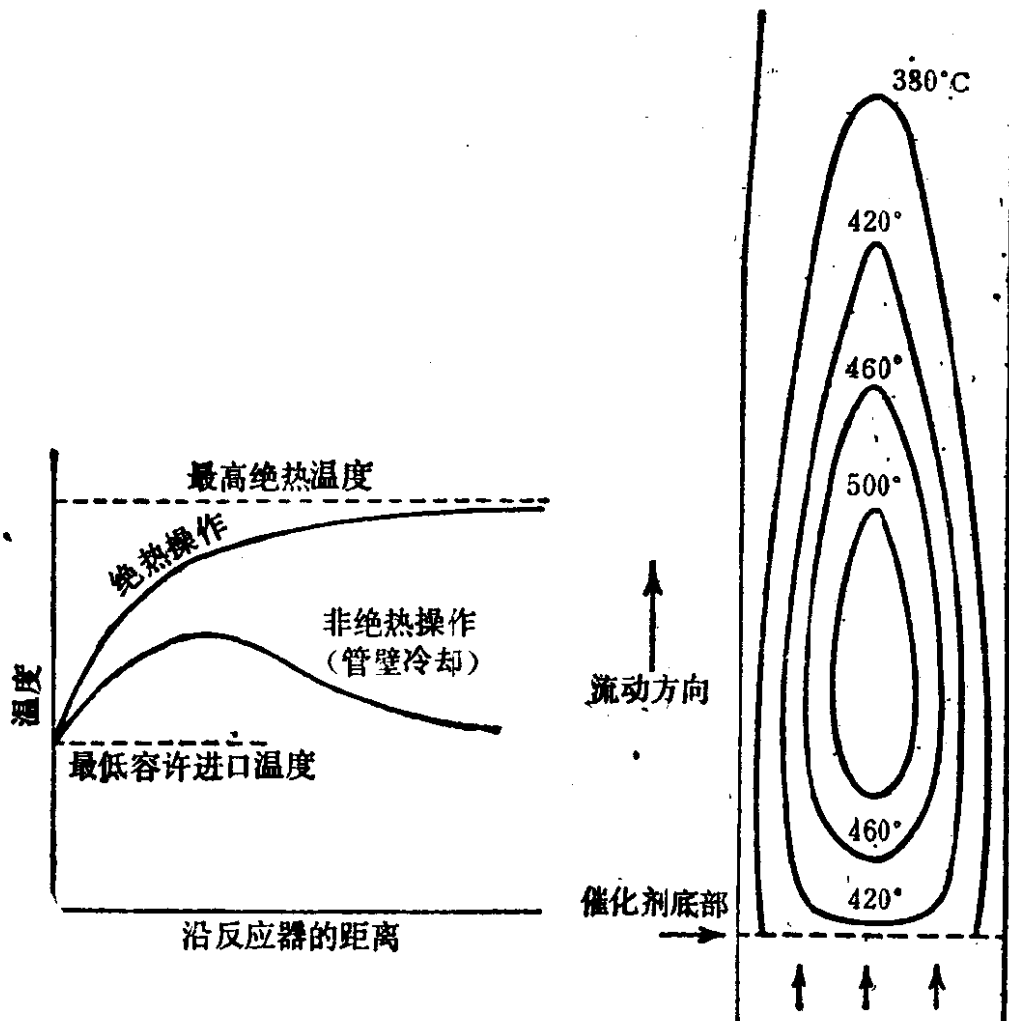


图 2 管式反应器的轴向温度变化

图 3 管式反应器中的温度等高线