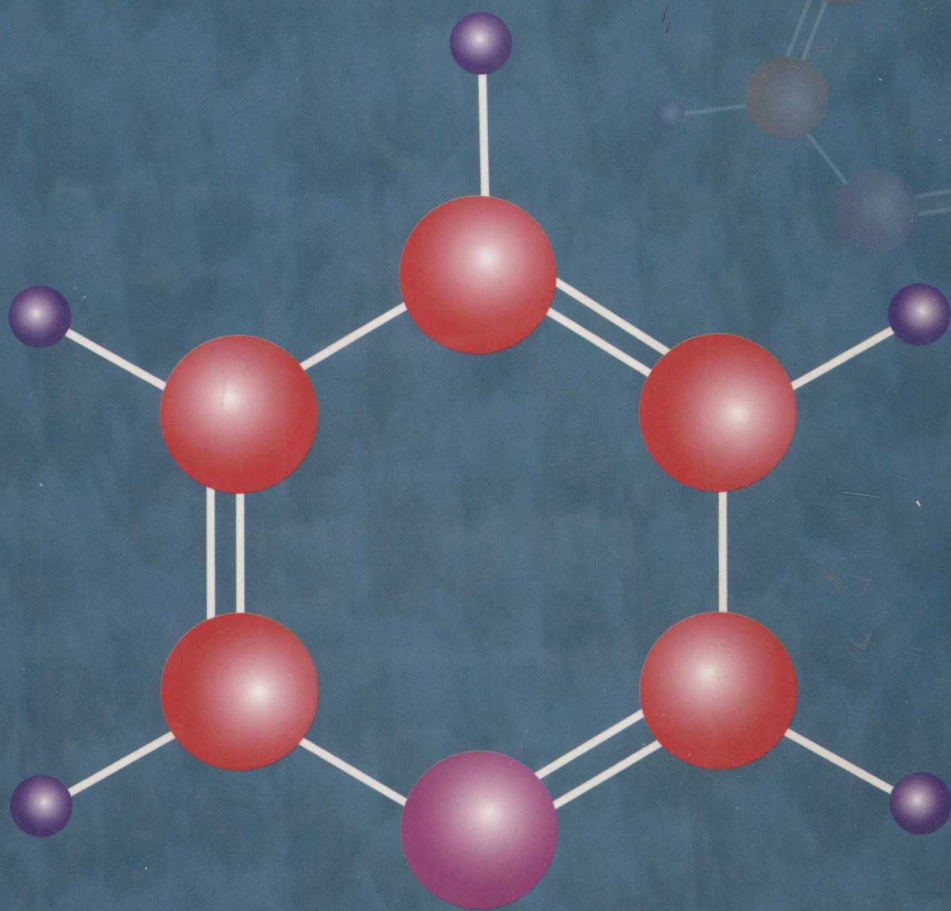


普通高等教育
兵工类规划教材

刘有智 编

HUAXUEFANYINGGONGCHENG

化学反应工程



兵器工业出版社

内容简介

本书着重介绍了化学反应工程的基本概念,基本原理和基本方法,特别通过对最基础的理想反应器的系统论述,强化了反应工程的要领和方法,阐明了反应器的设计过程。全书共分十章,包括绪论、化学动力学基础、反应器设计的基本内容与方法、理想间歇釜式反应器、理想连续流动反应器、均相和拟均相系统的实际反应器、流固相非催化反应及反应器、气固相反应器、气液相反应器的分类与选型、全混流釜式反应器的热稳定性。书中给出了适当的例题和实例。

本书可作为高等学校化学反应工程课程的教材或教学参考书,也可供从事化工生产、科研和设计的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程/刘有智编. —北京:兵器工业出版社,
2000.12
ISBN 7-80132-889-2

I. 化… II. 刘… III. 化学反应工程 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 82994 号

出版发行:兵器工业出版社

责任编辑:岳本伟

责任技编:魏丽华

社址:100089 北京市海淀区车道沟10号

经销:各地新华书店

印刷:北京黄坎印刷厂印装

版次:2000年12月第1版第1次印刷

印数:1—1050

封面设计:底晓娟

责任校对:李萌

责任印制:王京华

开本:787×1092 1/16

印张:11

字数:265千字

定价:16.00元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

出版说明

在 21 世纪即将来临之际,根据兵器工业科技与经济发展对于人才素质的要求,原兵器工业总公司教育司组织兵工专业教学指导委员会制定了《兵器工业总公司“九五”教材编写与出版规划》。在制定规划的过程中,我们力求贯彻国家教委关于“抓重点,出精品”的教材建设方针,根据面向 21 世纪军工专业课程体系 and 教学内容改革的总体思路,本着“提高质量,保证重点”的原则,精心挑选了在学校使用两遍以上,教学效果良好的部分讲义列入教材规划,兵工专业教学指导委员会的有关专家对于这些规划教材的编写大纲都进行了严格的审定。可以预计,这批“九五”规划教材的出版将促进兵工类专业教育质量的提高、教学改革深化和兵器科学与技术的发展。

殷切地希望广大读者和有关单位对本教材编审和出版中的缺点与不足给予批评指正。

2000 年 12 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
1.1 化学反应工程概述	(1)
1.2 化学反应工程学的内容与任务	(2)
1.3 化学反应工程研究中的数学模拟方法	(3)
1.4 反应器的分类	(4)
第二章 化学动力学基础	(8)
2.1 化学反应速率	(8)
2.1.1 间歇系统的化学反应速率	(8)
2.1.2 流动系统的化学反应速率	(9)
2.2 反应速率方程	(10)
2.2.1 定义	(10)
2.2.2 常见的反应动力学模型	(13)
2.3 均相反应动力学	(14)
2.3.1 温度对反应速率的影响	(14)
2.3.2 浓度对反应速率的影响	(17)
2.4 非均相反应动力学	(18)
第三章 反应器设计的基本内容与方法	(23)
3.1 反应器设计概述	(23)
3.2 反应器设计的基本内容	(23)
3.2.1 选型	(23)
3.2.2 反应器的结构与尺寸确定	(24)
3.2.3 工艺操作参数的确定	(24)
3.3 反应器设计的基本方法	(24)
3.4 反应器放大设计的一般方法	(26)
3.4.1 传统的反应器放大方法	(26)
3.4.2 理想的反应器放大方法	(26)
3.4.3 半经验半理论放大方法	(26)
3.4.4 反应器的放大设计阶段	(27)
第四章 理想间歇釜式反应器	(29)
4.1 均相等温操作	(29)

4.1.1	数学模型—基础设计方程	(29)
4.1.2	反应时间的计算	(31)
4.1.3	间歇反应器的体积计算与传热面积计算	(34)
4.1.4	等温间歇反应器的优化	(35)
4.2	非等温操作	(37)
4.2.1	热量衡算	(37)
4.2.2	绝热反应操作	(38)
4.2.3	多变反应操作	(39)
4.3	间歇釜式反应器数据采集和分析	(40)
4.3.1	积分法	(40)
4.3.2	微分法	(40)
第五章	理想连续流动反应器	(43)
5.1	平推流反应器	(43)
5.1.1	平推流反应器的数学模型	(43)
5.1.2	空时和空速	(45)
5.1.3	均相等温反应	(46)
5.1.4	变温操作	(48)
5.1.5	平推流反应器的最佳温度分布设计	(50)
5.2	连续操作的理想全混流反应器	(53)
5.2.1	全混流反应器的数学模型	(53)
5.2.2	全混流反应器的计算	(54)
5.3	连续理想反应器构成的组合反应器	(60)
5.3.1	平推流反应器的串并联	(61)
5.3.2	全混流反应器的串并联	(62)
5.3.3	不同类型反应器组成的组合反应器	(71)
5.4	理想循环反应器	(72)
5.4.1	循环反应器的基础设计式	(72)
5.4.2	循环反应器应用与最佳操作	(75)
第六章	均相和拟均相系统的实际反应器	(78)
6.1	停留时间分布	(79)
6.1.1	概述	(79)
6.1.2	停留时间分布的定量描述	(80)
6.1.3	停留时间分布的统计特征值	(82)
6.2	停留时间分布函数的测定	(83)
6.2.1	脉冲法	(83)
6.2.2	阶跃法	(86)
6.2.3	任意的输入函数	(87)

6.3	理想反应器的停留时间分布	(88)
6.3.1	平推流模型	(88)
6.3.2	全混流模型	(90)
6.4	实际反应器的停留时间分布模型	(92)
6.4.1	概述	(92)
6.4.2	轴向扩散模型	(94)
6.4.3	多釜串联模型(多级混合模型)	(100)
6.4.4	多参数组合模型	(103)
6.5	实际反应器特性	(105)
6.5.1	搅拌釜反应器	(105)
6.5.2	流动管式反应器	(106)
6.5.3	停留时间分布和混合对实际反应器生产能力的影响	(107)
第七章	流—固相非催化反应及反应器	(109)
7.1	流—固相非催化反应的分类	(109)
7.1.1	依据反应体系分类	(109)
7.1.2	依据产物的形态分类	(109)
7.1.3	从动力学角度分类	(110)
7.1.4	流—固相非催化反应器的分类	(110)
7.2	流—固相非催化反应的模型	(111)
7.2.1	收缩未反应芯模型	(111)
7.2.2	整体反应模型	(112)
7.2.3	有限厚度反应区模型	(114)
7.2.4	微粒模型	(114)
7.2.5	单孔模型	(114)
7.2.6	破裂芯模型	(115)
7.3	粒径不变时的缩芯模型的流—固相非催化反应动力学	(115)
7.3.1	单颗粒粒径不变宏观动力学	(115)
7.3.2	气体滞流膜扩散控制的动力学方程	(118)
7.3.3	固相产物层内扩散控制的动力学方程	(119)
7.3.4	化学反应控制的动力学方程	(120)
7.4	颗粒缩小时缩芯模型的流—固相非催化反应动力学	(121)
7.4.1	单颗粒、粒径缩小的宏观反应动力学	(121)
7.4.2	气体滞流膜扩散控制的动力学方程	(122)
7.4.3	化学反应控制的动力学方程	(122)
7.5	缩芯模型控制阶段的判别	(123)
7.6	流—固相非催化反应器设计	(126)
7.6.1	气相浓度均一,固体呈平推流流动	(127)

7.6.2 气相浓度均一,固体呈全混流流动·····	(127)
第八章 气—固相反应器 ·····	(130)
8.1 气—固相反应器的分类 ·····	(130)
8.2 固定床反应器 ·····	(130)
8.2.1 基本设计原则 ·····	(133)
8.2.2 固定床的传递过程 ·····	(134)
8.2.3 固定床反应器的数学模型和计算 ·····	(141)
8.3 流化床反应器 ·····	(145)
8.4 移动床反应器 ·····	(147)
8.5 气—固相反应器的选型 ·····	(147)
第九章 气—液相反应器的分类与选型 ·····	(150)
9.1 分类 ·····	(150)
9.2 气—液相反应器的分类及选型 ·····	(150)
9.2.1 鼓泡塔 ·····	(151)
9.2.2 鼓泡机械搅拌釜 ·····	(152)
9.2.3 板式塔 ·····	(152)
9.2.4 填料塔 ·····	(153)
9.2.5 喷洒塔 ·····	(154)
9.2.6 降膜反应器 ·····	(154)
第十章 全混流釜式反应器的热稳定性 ·····	(155)
10.1 反应器热稳定性的意义·····	(155)
10.2 全混流釜式反应器的定态基本方程式·····	(156)
10.3 全混流釜式反应器的热稳定性·····	(157)
10.3.1 稳定操作点和非稳定操作点·····	(158)
10.3.2 改变进口温度的影响·····	(159)
10.3.3 改变进料流量的影响·····	(159)
10.3.4 自热反应·····	(160)
10.4 定常态热稳定性的判据·····	(161)
10.5 最大允许的温度差·····	(162)
10.6 反应器几何放大时对反应器热稳定性的影响·····	(165)
10.7 强化反应器热稳定性的措施·····	(166)
参考文献 ·····	(167)

第一章 绪 论

在自然界物质的运动或变化过程中,物理过程可以不牵涉化学反应过程,但化学反应过程却总是与物理因素如温度、压力、浓度等紧密联系的。所以,研究化学反应过程必然要同时对物理与化学两类因素同时加以综合考虑。用化学方法将原料加工成产品,不仅是化学工业而且也是其它过程工业如冶金、石油炼制、能源及轻工业等所采用的手段。无论是哪一个工业部门,还是哪一种产品的生产,采用化学方法加工时,都可概括为三个组成部分,即(1)原料的预处理;(2)进行化学反应;(3)反应产物与反应物的分离及反应产物的提纯。其中第二步为整个加工过程的核心,是化工生产的心脏,其余则是从属于它的。第一步是第二步的领先条件,是为第二步服务的,第三步则是由第二步决定的。第一、三两步属化工单元操作范畴,而第二步则是化学反应工程学科的研究对象。

1.1 化学反应工程概述

化学反应工程的概念是在近半个世纪来逐渐形成的,但论其起源,却应追溯到 20 世纪 30 年代。当时石油化学工业刚刚兴起,提出了“单元操作”、“单元过程”等概念,如流体的输送、蒸馏、干燥等物理过程的“单元操作”和磺化、水解、加氢等包含化学反应的“单元过程”,当时二者各自分头发展。但随着实践,人们的认识逐渐深化,1937 年丹克勒(Damkohler)在 *Der Chemie Ingenieur* 的第三卷中提出了流动因素和边界层现象对化学反应的影响,堪称是这方面的先驱,这是化学动力学发展到“工程技术”阶段的标志,为化学反应工程奠定了基础。

在长期的生产实践中,人们发现:同一个化学反应在完全相同的温度、压力、反应时间的条件下,分别在实验室的反应器、在生产规模的连续搅拌釜、在两个串联的搅拌釜中进行时,得到完全不同的转化率。这是什么原因造成的呢?这主要是在生产规模条件下进行的化学反应过程的影响因素是错综复杂的,它不仅受一般化学热力学、动力学因素的制约,而且各种物理过程如流体的流动与混合的情况、传热的情况、扩散传质的情况等将在一定程度上影响其反应的结果。因而,在实际过程中,必须把化学反应和这些因素统一起来加以研究和处理,这就是研究生产规模下的化学反应过程的新学科——化学反应工程学的基本出发点。

40 年代,流化床催化裂化过程、丁苯橡胶的乳液聚合、曼哈顿计划(原子弹计划)三个重要的过程开发研究工作,对反应工程的研究给予了极大的推动。此后,单元操作理论的研究得到普遍的重视,对单元设备的操作性能赋予越来越复杂的数学描述,化工应用数学的研究亦相当普遍。在这段时间,有许多研究成果发表,一些关于这方面的专著陆续出版。1947 年,霍根(O. A. Hougen)和瓦特逊(K. M. Watson)所撰写的 *Chemical Process Principles* 的第三卷专门讲述了动力学与催化过程,算是第一次有了一本供学校教学用的专门教材。该书的出版,引起了化工界的广泛重视,并为今后形成化学反应工程学科起到了历史的推动作用。同年,在弗兰克

——卡明涅茨基所著的“化学动力学中的扩散和传热”一书中,就流动、扩散和热现象对化学反应的影响作了重要的论述。这些都对化学反应工程学的产生奠定了基础。

第二次世界大战以后,对各种化学产品在品种、数量和质量上都提出了愈来愈高的要求。化学工业出现了一些新的特点:一个特点是随着石油化学工业的迅速发展,出现了大量新的、复杂的化学反应(其中发展特别快的是催化反应);在原料路线、技术和设备方面都发生了巨大的变化和进步,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做出重大努力。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迈进,就必须摆脱过去那种以经验为主的落后状态而过渡到有系统的具有指导意义的理论上来。

50年代中,人们认识到大多数的“单元操作”所遵循的基本规律的共同之处,即属于“速率过程”。将其归纳为“三传”,即动量传递、质量传递和热量传递。“单元过程”都有宏观的特征,脱离不了一个“规模”的问题。任何一个化学反应在工业实践中不可避免地伴随着“三传”,因此,要解决这些问题,必须将化学反应与“三传”同时合并起来考虑和分析。另外,一些重要的基本概念提出指明了进一步研究的方向,推动了反应工程学的发展,如关于“返混”的概念、关于“反应器稳定性”的概念、关于“微观混合”的概念、关于伴有反应的传质过程的概念等等。高速电子计算机的投入使用,解决了许多过去人们不能解决的繁重的工程计算问题,这也就有了把化学反应规律与工业装置中的传递过程的规律综合起来进行解析和处理的可能。于是,在50年代末,科学工作者们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面的探索,从均相到非均相、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等等,各方面都取得了巨大进展,终于形成了一门新的学科——化学反应工程学。

1957年欧洲几个国家从事这一领域研究工作的学者,在荷兰阿姆斯特丹召开的一次学术会议上,首次使用了化学反应工程这一术语,并阐明了这一学科分支的内容与作用,至此化学反应工程学科初步形成,并处于发展壮大阶段。1960年召开了第二次欧洲化学反应工程会议,从那以后,欧洲化学反应工程学术讨论会,每四年举行一次。1970年第一次国际化学反应工程讨论会在美国首都华盛顿举行,以后每两年举行一次。在这些会议上,报告和发表了许多有价值的论文;评论了化学反应工程学这个重要的学科分支的作用、地位和发展方向;正确评价了这门学科在化学工业生产中的重要性,从而有力地推动了这门学科的迅速发展。

近40多年来,化学反应工程这门新学科的发展非常引人注目,它为许多问题提供了解释、方法和理论,这些理论和方法在实践中又得到了进一步的完善和发展,成为指导生产实践的有力工具。目前,化学反应工程学已渗入到不同的生产领域,例如,催化反应工程应用于石油化工;聚合反应工程应用于高分子化工;高温反应工程应用于冶炼工业;生物化学(反应)工程应用于生命科学中研究肾的生物功能、设计人工肾,以及在能源问题和环境工程中都各有特色,并具有广阔的前景。

1.2 化学反应工程学的内容与任务

化学反应工程是化学工程的一个重要分支,是研究工业规模进行的化学反应过程与设备的科学,它以工业反应过程为主要研究对象,以化学反应技术的开发、反应过程的优化设计

为主要目的。其中包括反应动力学,即化学反应速率及影响因素,如各组分的浓度、温度、压力和催化剂等参数与反应速率之间的关系;反应设备的形式和结构、流体流动、混合、传热和传质以及反应热效应对反应速率的影响;反应设备的特性和稳定性,反应器的设计和放大等。化学反应工程的任务有以下几个方面:

- (1)指导和解决反应过程开发中的放大问题。
- (2)改进、强化现有的技术和设备,提高生产能力、增加收率、降低消耗和提高经济效益。
- (3)开发新技术和设备。
- (4)改善工作环境,降低劳动强度,减少或避免事故发生。
- (5)实现反应过程的最优化。
- (6)发展化学反应工程的理论和方法。

1.3 化学反应工程研究中的数学模拟方法

早期研究化工单元操作的传统方法是经验归纳法,将实验数据用因次分析和根据相似原理整理而获得经验关联式。这种方法在管道内流体流动的压力降,对流给热及不带化学反应的气-液两相的传质等方面都得到了广泛的应用。对于化学反应工程,由于涉及多种影响参数及参数之间相互作用的复杂关系,传统的因次分析和相似方法已不能反映化学反应工程的基本规律,而必需用数学方法来描述工业反应器中各参数之间的关系。这种数学表达式称为数学模型。有了数学模型,才可能用数学方法来模拟反应过程,这种模拟方法称为数学模拟方法。用数学模拟方法来研究化学反应工程,比传统的经验方法能更好地反映其本质。

数学模拟法的基础是数学模型,数学模型按所处理问题的性质可以分为:化学动力学模型,流动模型,传递模型及宏观动力学模型。数学模型按模型的由来可区分为机理模型和经验模型。机理模型由过程机理推导而得,经验模型由经验数据归纳而来。

化学动力学模型排除传递过程的影响,描述化学反应速率与反应物系中各组分的浓度及温度的关系的数学表达式,即动力学方程。对于均相反应,化学动力学方程采用幂函数的形式,如一级反应、二级反应,反应级数固然与反应机理有关,但在大多数情况下,还是要通过实验来确定。

流动模型不是指流体在管道中流动时相应于不同雷诺数的滞流与湍流情况,而是指在连续操作过程中流体流经反应器时各部分质点的流动情况。连续操作反应器中流体流动的现象是错综复杂的,由于反应器的结构不合理,反应器内存在死角等原因,流体在反应器内不能均匀分布。反应物系中某些粒子可能进入反应器后,由于短路很快离开反应器,这部分粒子的反应程度就要低一些。另一些粒子可能在反应器中经历比一般粒子要长得多的路程,这部分粒子的反应程度就要高一些。反应器中各种粒子的反应程度发生了差异,就要影响到反应器的效果。

传递模型指动量、热量及质量的传递模型。化工单元操作对于管内流体压力降计算,一般换热设备的给热系数计算以及气、液两相间传质系数计算的关联式都作过详细的讨论,这些都是从实验数据归纳而得到的经验模型。

宏观动力学模型是工业反应器中化学动力学模型、流动模型、传递模型的综合,是本书要讨论的核心内容。如果讨论的对象是整个反应器,宏观动力学模型则应将流动模型包括在内。

各种工业反应过程的实际情况是十分复杂的,尤其是流动反应器内流体的流动状况和多相接触情况,一方面是由于对过程还不能全部的观测和了解,另一方面,由于数学知识和计算手段的限制,用数学模型法完整地、定量地反映事物全貌,目前还是不现实的。因此,将宏观反应过程的规律加以去粗取精的加工,根据主要矛盾和主要矛盾方面提出一定的模型,而在一定的条件下将过程加以合理简化是十分必要的。合理地将过程简化的是数学模拟方法中的重要环节,合理地简化模型应满足下列四个方面的要求:

- (1)不失真。
- (2)能满足应用的要求。
- (3)能适应当前实验条件,以便进行模型鉴别和参数评估。
- (4)能适应现有计算机的能力。

数学模型大都是各种形式的联立代数方程、常微分方程、偏微分方程或积分方程。这些方程组往往难以求得解析解,但由于近年来数值计算方法和电子计算机的发展,给定边界条件和有关原始数据后,可以在计算机上迅速求出数值解,便于进行多方案评比及最佳化计算,这些都是数学向化学反应工程渗透而获得的成果。

1.4 反应器的分类

化学反应类型很多,其反应条件差别很大,物料的相态分为气相、液相和固相,操作方式间歇、半间歇(半连续)和连续。此外,还可根据换热状况,催化剂运动状态以及反应器形状进行分类。

1. 按物料相态分类

按相态可分为均相反应器和非均相反应器两类。均相反应器又有气相和液相两类;非均相反应器又分为气-液、气-固、液-液、液-固、气-液-固等反应器。

2. 按操作方式分类

(1) 间歇操作

间歇操作的反应器称为间歇式反应器。间歇式反应器的操作是将全部物料一次性加到反应器中,经过一定反应时间达到所要求的转化率时,停止反应,将物料全部卸出。间歇的操作特征是在反应期间,反应物的浓度随时间而改变,是一个非稳态过程;而且每批生产都需加料、反应、卸料、清洗等操作,劳动强度大,且不易自动控制,产品质量不稳定。间歇操作的特点是在生产一批产品后,容易更换生产另一种产品。因此,可根据市场的需求变更产品,具有极大的灵活性和适应性。另一个优点是当生产批量较小时,间歇操作所用的设备费用比连续操作的设备费用低。所以,小批量的生产常选用间歇式反应器。

(2) 连续操作

连续操作是将反应物连续加入反应器中,反应后的产物连续从反应器中流出。连续操作过程是稳态过程,反应器内任一点反应物的浓度、温度、压力等参数都是恒定的,不随时间而改变。连续操作易于自动控制,人工费用少,产品质量稳定,大规模生产多采用连续操作。

(3) 半间歇操作

半间歇操作是间歇操作和连续操作的组合,即反应物或产物中有一种或几种是连续加入或输出的,其余的是间歇加入或卸出。

3. 按反应器结构特征分类

(1) 管式反应器

如图 1-1(a)所示,管的长度与直径之比很大,通常在管内无任何构件,一般用于连续操作的气相反应或液相反应器。

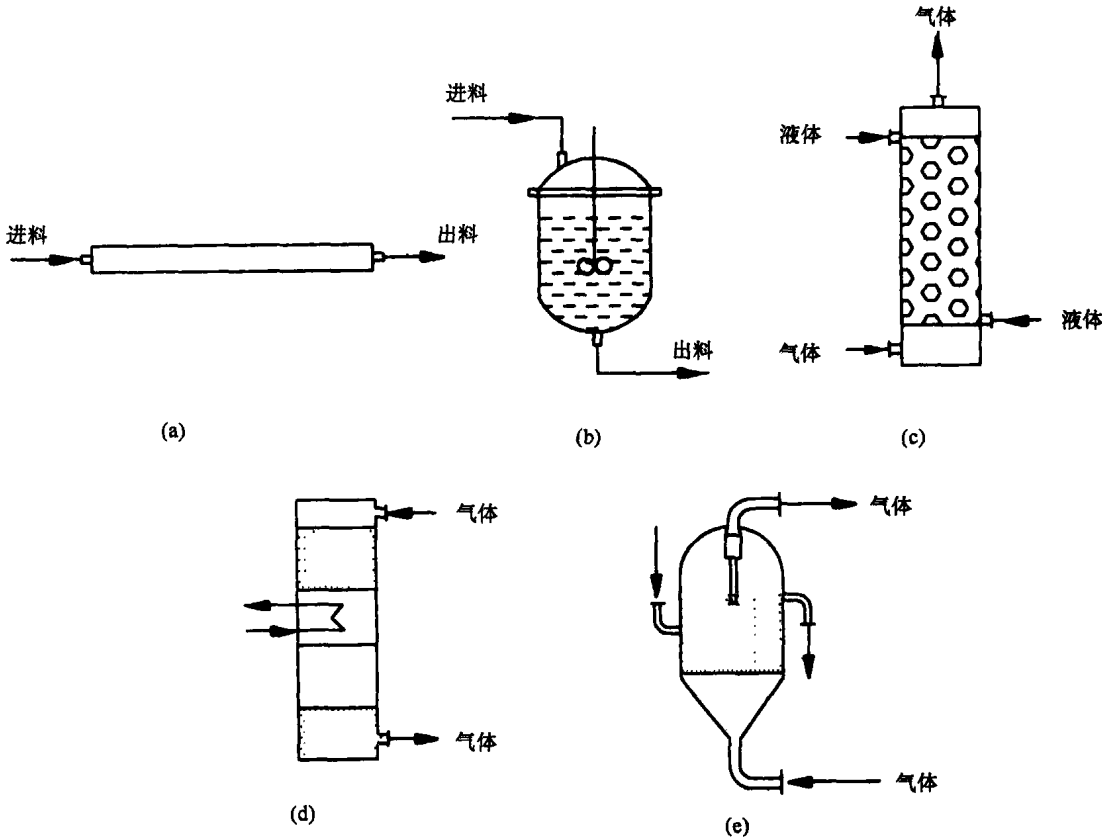


图 1-1 几种类型的反应器示意图

(2) 釜式反应器

如图 1-1(b)所示,其高度和直径比约为 1 : 3,反应器内常设有搅拌装置,根据换热的要求考虑是否安装换热元件。釜式反应器广泛用于液相均相反应,也可用于气—液、气—固、液—液、液—固、气—液—固等反应。

(3) 塔式反应器

如图 1-1(c)所示,这类反应器通常高度是直径的数倍至几十倍,例如鼓泡塔反应器,气体以气泡形式通过液层,液体可以是反应物,也可以是催化剂,鼓泡塔反应器广泛用于气—液反应。此外,还有填料塔、板式塔也常用于进行气—液反应或液—液反应。

4. 按固体颗粒运动状态分类

(1) 固定床反应器

如图 1-1(d)所示。在反应器内装有固定不动的固体颗粒,这些颗粒通常为催化剂,原料从反应器的上部进入,反应后的产品从反应器的下部流出,反应物料自上而下通过床层。当反应

是放热或吸热反应时,常将催化剂置于管内,管外用载热体移热或加热。这类反应器除进行气一固相反应外,还用作以固体颗粒为催化剂进行气一液反应,这种反应器统称为滴流床,液体自上而下流动,气体和液体呈并流或逆流流动。此外,固定床还用于气一固非催化反应。

(2)流化床反应器

如图 1-1(e)所示,反应中固体颗粒与流体(气体或液体)构成流体运动的特征,气体或液体从反应器下部送入,自下向上流动,固体颗粒处于运动状态,类似沸腾的液体,所以,又称沸腾床反应器。作为气一固相催化反应时,所用固体颗粒的直径比固定床所用的固体颗粒直径小,所以,固体颗粒与气体有较大的相接触面,并且反应器内温度比较均匀。但是,由于固体颗粒激烈运动,因此,固体颗粒与设备磨损比较严重,同时还需要考虑气体带出固体颗粒粉尘的问题。

此外,还有一些分类的标准,如按反应内温度分布分类,如果反应内部各点的温度是不变的,而且不随时间而变,则为等温反应器;如果反应内部各点的温度是变化的,则为非等温的反应器;又如按反应器与外部之间换热情况来分类,如果不换热,反应器称为绝热反应器;如果进行换热则为非绝热反应器;表 1-1 列出了几种主要类型反应器使用情况。

表 1-1 几种主要类型反应器使用情况

型 式	适应的反应	优 缺 点	生产举例
搅拌槽,一级或多级串连	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,顺丁橡胶聚合等
管式	气相,液相	返混小,所需反应器容积小,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,管式法高压聚乙烯
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,轴相温差大	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,气相压降大,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 气-相快速反应	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	从氯乙醇制丙烯腈,高级醇的连续磺化
温壁塔	气-液相	结构简单,液体返混小,温度及停留时间晚调节,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小,催化剂不易磨损,传热控温不易,催化剂装卸麻烦	标氧化制苯酐,石油催化裂化,乙烯氯化制二氯乙烷,丙烯氯化制丙烯腈等
流化床	气-固(催化或非催化)相,特别是催化剂是失活很快的反应	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	标氧化制苯酐,石油催化裂化,乙烯氯化制二氯乙烷,丙烯氯化制丙烯腈等

续表

型 式	适应的反应	优 缺 点	生产举例
移动床	气-固(催化或非催化)相	固体返混小,固气比可变性大,粒子传送较易,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)相	催化剂带出少,分离易,气液分布要求均匀,温度调节困难	焦油加氢数制和加氢裂解,丁炔二醇加氢
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
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
螺旋挤压机式	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

第二章 化学动力学基础

化学动力学是研究化学反应本身反应速率规律和反应机理的一门科学,具体说是化学反应的速率以及浓度、温度、催化剂等因素对反应速率的影响。在上述研究的基础上获得的化学反应速率关联式称为本征动力学方程。对于非均相反应系统,由于系统尚受到传递过程的影响,需要把本征动力学与传递理论相联系,求得考虑了传递影响的反应速率关联式,该式称为宏观动力学方程。反应速率和选择性是化学反应体系的两个重要的动力学特征。速率决定反应器的尺寸,选择性则决定产品的原料单耗。对一简单反应,不存在选择性问题。而对于复杂反应,由选择性决定的原料单耗在经济上的重要性通常远大于反应器的设备投资。但是,由于选择性取决于主副反应速率的相对大小。因此,选择性问题归根到底仍是一个速率问题。

反应速率(对催化反应则在催化剂选定后)是由反应实际进行场所的浓度和温度决定的。例如,在气固相催化反应过程中,反应实际上只在固体催化剂表面进行,因此,反应速率仅由催化剂表面的温度和浓度决定。由于气相主体和催化剂表面之间存在传递阻力,气相主体和催化剂表面间往往会存在一定的浓度差和温度差,从而对反应速率和选择性造成一定的影响。

反应动力学属于物理化学的范围,但为了满足工程实践的需要,化学工程师在这方面也进行了大量的研究工作。一般说来,化学家着重研究的是反应机理,力图根据基元反应速率的理论计算来预测整个反应的动力学规律。化学工程师则主要通过实验测定,研究工程反应器操作范围内反应速率和反应条件之间的定量关系,以满足反应过程开发的反应器设计的需要。

2.1 化学反应速率

2.1.1 间歇系统的化学反应速率

任何化学反应都以一定速率进行,通常以单位时间内单位体积反应物系中某一反应组分的反应量来定义速率。如反应



的反应速率,根据上述定义可分别将反应组分 A、B 及产物 R 的反应量表示如下:

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}, r_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}, r_R = \frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt} \quad (2-2)$$

由于 A 和 B 为反应物,其量总是随时间而减少的,故时间导数 $dn_A/dt < 0$, $dn_B/dt < 0$, R 为反应产物,情况则相反, $dn_R/dt > 0$ 。因此,按反应物反应量来计算反应速率时,需加上一负号,以使反应速率恒为正值。显然,按不同反应组分计算的反应速率数值上不是相等的,即 $r_A \neq r_B \neq r_R$, 除非各反应组分的化学计量系数相等。所以,在实际应用时,必须注意是按哪一个组分计算的。数值上虽不相同,但说明的都是同一客观事实,只是表示方式不同而已。

由化学计量学知,反应物转化量与反应产物生成量之间的比例关系应符合化学计量关系,即

$$dn_A : dn_B : dn_R = v_A : v_B : v_R \quad (2-3)$$

因此,

$$(-r_A) : (-r_B) : r_R = \gamma_A : \gamma_B : \gamma_R \quad (2-4)$$

或

$$\frac{-r_A}{v_A} = -\frac{r_B}{v_B} = \frac{r_R}{v_R} = \text{常数} = \bar{r} \quad (2-5)$$

这说明无论按哪一个反应组分计算的反应速率,其反应速率与相应的化学计量系数之比恒为定值,于是,反应速率的定义式又可写成:

$$r = \frac{1}{v_i V} \frac{dn_i}{dt} \quad (2-6)$$

根据反应进度的定义,(2-6)式变为

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2-7)$$

(2-6)或(2-7)式是反应速率的普遍定义式,不受选取反应组分的限制。 r 知道后,乘以化学计量系数即得按相应组分计算的反应速度。在复杂反应系统的动力学计算中,应用 $\bar{r}$ 的概念最为方便。

因为 $n_A = VC_A$,代入(2-2)式中的第一式则得

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt} \quad (2-8)$$

对于恒容过程, V 为常数,(2-8)式便成了经典化学动力学所常用的反应速率定义式

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (2-9)$$

该式以浓度对时间的变化率来表示化学反应速率。

2.1.2 流动系统的化学反应速率

对于在流动系统中的化学反应,由于反应时间不定,所以,用单位反应体积中某一组分的衡分子流量变化来表示其反应速率

$$r_i = \pm \frac{dF_i}{dV_R} \quad (2-10)$$

式中 F_i ——组分 i 的衡分子流流量;

V_R ——反应体积。

这里的反应体积是指反应器中反应物系进行反应的空间。对于均相反应,反应体积就是反应物系所占的体积;而对于多相催化反应,反应体积除了反应物系所占的体积外,还把固体催化剂本身的体积也包括在内,也就是说,反应是指反应器中固体催化剂本身所占据的体积加上催化剂颗粒之间的空隙体积,也称为催化的体积。

在多相催化反应中,反应速率除了用式(2-10)表示外,还可用单位质量催化剂(或单位催化剂反应表面)上反应组分衡分子流量的变化表示

$$r_i = \pm \frac{dF_i}{dW} = \pm F_{i0} \frac{dx_i}{dV_R} \quad (2-11)$$

$$r_i = \pm \frac{dF_i}{dS} = \pm F_{i0} \frac{dx_i}{dS} \quad (2-12)$$

式中 W ——固体催化剂的质量(kg);
 S ——固体催化剂的反应表面积(m²);
 F_{i0} —— i 组分最初衡分子流流量;
 x_i —— i 组分的转化率。

2.2 反应速率方程

2.2.1 定义

影响化学反应速率的因素很多,主要的因素有温度、浓度、压力、溶剂以及催化剂的性质等。其中对任何化学反应的速率都发生影响的是温度和浓度这两个因素,溶剂和催化剂并不是任何化学反应都必须采用,反应压力也不是普遍发生影响的。所以,通常是在溶剂及催化剂和压力一定的情况下,定量描述反应速率与温度及浓度的关系,这一关系式叫做速率方程或动力学方程,即

$$r = f(C, T) \quad (2-13)$$

式中 C ——浓度;
 T ——温度。

速率方程随反应而异,即使形式相同而参数值也不会完全相同。对于化学反应工程学,速率方程之所以重要,是因为它是进行反应器分析和设计的重要依据之一。

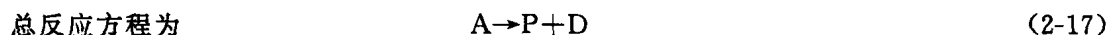
如果化学反应为基元反应,由质量作用定律不难写出其速率方程。例如,基元反应式(2-1)的速率方程为

$$r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2-14)$$

式中 k ——反应速率常数,是温度的函数。

事实上绝大多数反应都是非基元反应。因此,企图根据质量作用定律来确定某个反应的速率方程是不可能的。但是,非基元反应可以看成是若干基元反应的综合结果,即反应机理。由反应机理可以推导出该反应的速率方程。

设反应 $A \rightarrow P + D$ 由下列反应步骤组成



(2-15)及(2-16)两个反应均为基元反应,其中 A^* 为反应过程的中间化合物。由反应机理推导反应速率方程常用的方法是假定其中一个步骤为速率控制步骤,其它各步则达到平衡。由于速率控制步骤为所有反应步骤中最慢的一步,因此它对反应速率起决定性作用。假定反应式(2-16)为速率控制步骤,由质量作用定律知该反应的速率为

$$r_A = r_A^* = k_2 C_{A^*} \quad (2-18)$$

反应式(2-15)则达到平衡,所以