

高等學校教材

GAODENG XUEXIAO JIAOCAI

无机物工业 反应过程动力学

李紹芬 朱炳辰 編

化学工业出版社

高 等 学 校 教 材

无 机 物 工 业 反 应 过 程 动 力 学

李紹芬 朱炳辰 編

化 学 工 业 出 版 社

本书是在天津大学、华东化工学院1964年编写的“无机物反应过程及设备”交流讲义的基础上，经过一些院校的任课教师讨论后改写而成的。为了更确切的反映本书内容，将书名改为“无机物工业反应过程动力学”。

本书主要介绍无机物工业反应过程的宏观动力学，内容大体上与化学反应工程学相同。全书共有六章：绪论；理想流动反应器；固定床的传递过程；气-固相催化反应中的质量传递过程；气-固相催化反应器；气-液相反应过程。每章均附有例题及习题，便于消化和巩固所学的概念，并锻炼学生对反应过程与设备的分析计算能力。

本书可作为高等学校无机物工学专业的试用教科书，并可供从事设计、科研等有关人员参考。

本书第五章第四章由朱逢申同志执笔。金鑑祥、金恒芳及张才青等同志参加了部分例题的核算工作。

高等学校教材
无机物工业反应过程动力学

李紹芬 朱炳辰 编

*

化学工业出版社出版(北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业登记证字第120号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：850×1168 毫米^{1/32} 1966年5月北京第1版

印张：7^{1/8} 1966年5月北京第1版第1次印刷

字数：174,000

印数：1—1,554

定价：(科五) 1.00元

书号：K15063·1072

主要符号一览表

- a ——单位体积填料层的气液接触面积, [米²/米³];
 A ——催化床的截面积, [米²];
 C_A ——反应组份 A 的浓度, [公斤分子/米³];
 C_A^* ——反应组份 A 的平衡浓度, [公斤分子/米³];
 C_{AC} ——催化剂颗粒中心的反应组份 A 的浓度, [公斤分子/米³];
 C_{AL} 及 C_{BL} ——液相中组份 A 及 B 的浓度, [公斤分子/米³];
 C_{AS} ——催化剂颗粒的外表面上反应组份 A 的浓度, [公斤分子/米³];
 C_P ——定压热容, [仟卡/公斤分子·℃];
 d_o ——双套管反应器中内管直径, [米];
 d_i ——双套管反应器中外管直径, [米];
 d_p ——颗粒的相当直径, 等于与颗粒体积相等的圆球直径, [米];
 \bar{d}_p ——混合颗粒的平均相当直径, [米];
 d_s ——颗粒的相当直径, 等于与颗粒等比表面积的圆球直径, [米];
 d_t ——固定床床层直径, [米];
 D_B ——组份在气相中的扩散系数, [米²/时];
 D_{AL} 及 D_{BL} ——组份 A 及 B 在液相中的扩散系数, [米²/时];
 D_P ——颗粒的相当直径, 等于与颗粒外表面积相等的圆球直径, [米];
 D_R ——催化反应器的直径, [米];
 e ——自然对数底, [无因次];
 E_c ——化学反应活化能, [仟卡/公斤分子];
 E_d ——扩散活化能, [仟卡/公斤分子];
 f ——摩擦系数, [无因次];
 f_M ——修正摩擦系数, [无因次];
 F ——传热或传质面积, [米²];
 g ——重力加速度, [米/秒²];
 G ——流体的重量流速, [公斤/米²·时]; 在第六章为惰性气体的
分子流速, [公斤分子/米²·时];
 h ——填料层高度 (变量), [米];
 H ——填料层高度 (常量), [米];

\mathcal{H} ——亨利系数，[公斤分子/米³·大气压]；

J_D ——传质 J 因子，等于 $\frac{k_0 \gamma_f}{G} \left(\frac{\mu g}{\gamma_f D_B} \right)^{2/3}$ (以浓度差作推动力) 或

$\frac{k_E M_m p_{BM}}{G} \left(\frac{\mu g}{\gamma_f D_B} \right)^{2/3}$ (以分压差作推动力)，[无因次]；

J_H ——传热 J 因子，等于 $\frac{\alpha}{G C_p} \left(\frac{C_p \mu g}{\lambda_f} \right)^{2/3}$ ，[无因次]；

k ——反应速度常数，其因次随反应级数而定；

k_g ——以分压差作推动力时气体对颗粒的传质系数，[公斤分子/米²·大气压]；

k_a ——以浓度差作推动力时气体对颗粒的传质系数，[米/时]；

k_s ——表面反应速度常数，其因次視反应級數而定；

k_v ——体积反应速度常数，其因次視反应級數而定；

k_w ——重量反应速度常数，其因次視反应級數而定；

k_{AG} ——气膜传质分系数，[公斤分子/米²·时·大气压]；

k_{AL} ——液膜传质分系数，[米/时]；

K ——总传热系数，[仟卡/米²·时·℃]；

K_0 ——总传质系数(以分压差为推动力)，[公斤分子/米²·时·大气压]；

K_Y ——总传质系数(以比衡分子数差为推动力)，[公斤分子/米²·时]；

K_P ——平衡常数，其因次視反应而定；

l ——轴向长度，[米]；

L ——固定床或催化床高度，[米]；在第六章則为惰性液体的衡分子流速，[公斤分子/米²·时]；

m ——反应器的段数，[无因次]；

M ——反应組份的分子量，[公斤/公斤分子]；

M_m ——混合气体的平均分子量，[公斤/公斤分子]；

n ——反应級數，[无因次]；

n_A ——反应組份 A 的衡分子数，[公斤分子]；

N_A ——反应組份 A 的衡分子流量，[公斤分子/时]；

N_T ——混合气体的衡分子流量，[公斤分子/时]；

\mathcal{N}_A ——組份 A 的传质速度，[公斤分子/米²·时]；

P ——气体的总压力，[大气压]；

- p_A^* ——组份 A 的平衡分压, [大气压];
 α_A ——气相中组份 A 的分压, [大气压];
 β_{Ai} ——相界面处组份 A 的分压, [大气压];
 Q ——单位时间的传热量, [仟卡/时];
 r ——径向距离, [米];
 r_A ——反应组份 A 的化学反应速度, [公斤分子/米³·时];
 R ——球形催化剂颗粒的半径, [米];
 S ——反应表面积, [米²];
 S_e ——床层的比表面积, [米²/米³];
 S_g ——单位重量催化剂颗粒的内表面积, [米²/克];
 S_f ——固定床的比表面积, [米²/米³床层];
 S_p ——单颗催化剂颗粒的外表面积, [米²];
 S_v ——单颗催化剂颗粒的比外表面积, [米²/米³];
 t ——反应时间或逗留时间, [时];
 \bar{t} ——平均逗留时间, [时];
 T ——温度, [℃]或[°K];
 T^* ——平衡温度, [℃]或[°K];
 T_a ——双套管反应器外管中的气体温度, [℃];
 T_b ——催化床中的气体温度, [℃];
 T_g ——气流主体的温度, [℃];
 T_i ——双套管反应器内管中的气体温度, [℃];
 T_m ——固定床任一截面的平均温度, [℃];
 T_s ——催化剂颗粒外表面的温度, [℃];
 T_{op} ——最适宜温度, [℃];
 v ——反应混合物的体积, [米³];
 v_p ——单颗催化剂的颗粒的体积, [米³];
 V ——流体的体积流量, [米³/时];
 V^0 ——操作条件下流体的起始体积流量, [米³/时];
 V_0 ——标准状况下流体的起始体积流量, [米³/时];
 V_R ——反应器的反应体积, [米³];
 w_0 ——按空塔截面积计算的流体的平均线速度, [米/时];
 w_e ——在固定床内孔道中流体的平均线速度, [米/时];
 W ——固体或催化剂的重量, [公斤], 在第五章中则为流体的重量流

- 量, [公斤/时];
- x ——颗粒的重量分率, [无因次];
- x_A ——反应组份A的转化率, [无因次];
- x_A^* ——反应组份A的平衡转化率, [无因次];
- X ——液相中组份的平衡分子数, [无因次];
- y_A ——反应组份A的衡分子分率, [无因次];
- Y_A ——气相中组份A的平衡分子数, [无因次];
- Z ——压缩因子, [无因次];
- Z_G ——气膜厚度, [米];
- Z_L ——液膜厚度, [米];
- α ——空管中流体对壁的给热系数, [仟卡/米²·时·℃];
- α_t ——双套管反应器中内管气体对壁的给热系数, [仟卡/米²·时·℃];
- α_A ——参数, 等于 $C_{A0}\delta_A/(C_{A0} + C_{B0} + \dots + C_{T0})$, [无因次];
- α_s ——固定床中流体与颗粒间的给热系数, [仟卡/米²·时·℃];
- α_e ——固定床对壁的给热系数, [仟卡/米²·时·℃];
- α_{ba} ——双套管反应器中管隙内气流近催化床侧的给热系数, [仟卡/米²·时·℃];
- α_{et} ——双套管反应器中管隙内气流近内管侧的给热系数, [仟卡/米²·时·℃];
- β ——化学参数, 等于 $\xi/\tanh \xi$, [无因次];
- γ_f ——流体的重度, [公斤/米³];
- γ_b ——催化剂的堆重度, [公斤/米³];
- γ_p ——催化剂的颗粒重度, [公斤/米³];
- γ_t ——催化剂的真重度, [公斤/米³];
- δ_o ——双套管反应器中外管壁厚, [米];
- δ_i ——双套管反应器中内管壁厚, [米];
- δ_A ——转化 1 衡分子 A 时, 反应混合物总衡分子数的变化, [无因次];
- ϵ ——固定床的空隙率, [无因次];
- ζ ——内表面利用率, [无因次];
- η ——参数, 等于 $\sqrt{h\nu/D_{AL}}$, [1/米];
- θ ——催化剂颗粒的孔率, [无因次];
- λ ——绝热温升, 等于 $N_{T0}y_{A0}(-\Delta H_r)/N_T\overline{C_P}$, [1/℃];
- λ_f ——流体的导热系数, [仟卡/米·时·℃];

λ_s ——固体的导热系数, [仟卡/米·时·℃];

μ ——粘度, [公斤·秒/米²];

ν ——化学计量系数或活性分子数(第五章), [无因次];

ξ ——参数, 等于 νZ_L , [无因次];

τ ——接触时间, [秒];

τ_0 ——标准接触时间, [秒];

ϕ ——有效表面系数, [无因次];

ϕ_s ——颗粒的形状系数, [无因次];

ψ ——参数, 等于 $\frac{v_p}{S_p} \sqrt{\frac{\gamma_p S_f k_s}{D_s}}$, [无因次];

ψ^* ——参数, 等于 $\frac{R}{3} \sqrt{\frac{\gamma_p S_f k_s n C_{AS}^{n-1}}{D_s}}$, [无因次];

$$Re = \frac{d_0 G}{\mu g}$$

$$Re_E = \frac{G}{S_e \phi \mu g}$$

$$Re_M = \frac{d_S \gamma_f w_0}{\mu g} - \frac{1}{1-\epsilon}$$

$$Re_P = \frac{D_P G}{\mu g}$$

$$Nu = \frac{\alpha_s d_S}{\lambda_f}$$

$$Pr = \frac{C_P \mu g}{\lambda_f}$$

$$Sh = \frac{h_a d_S}{D_B}$$

$$Sc = \frac{\mu g}{\gamma_f D_B}$$

目 录

主要符号一览表

第一章 緒論	1
§ 1-1 引言	1
§ 1-2 化学反应的分类	3
§ 1-3 化学反应速度的表示方式	4
(一) 間歇反应	4
(二) 連續反应	8
§ 1-4 动力学方程式及反应速度常数	12
(一) 动力学方程式	12
(二) 反应速度常数	21
习題	22
第二章 理想流动反应器	24
§ 2-1 流动反应器的类型及其特性	24
§ 2-2 理想反应器反应体积的計算	26
(一) 間歇反应器	28
(二) 理想置换反应器	29
(三) 理想混合反应器	32
§ 2-3 理想流动反应器反应体积的比較	34
§ 2-4 理想流动反应器的平均逗留时间与接触时间	35
(一) 理想置换反应器	36
(二) 理想混合反应器	40
(三) 平均逗留时间与接触时间的应用	41
§ 2-5 多段理想反应器	42
(一) 多段理想置换反应器	42
(二) 多段理想混合反应器	43
1. 多段理想混合反应器的推动力	43
2. 多段理想混合反应器各段浓度的分析計算	45
3. 多段理想混合反应器各段浓度的图解計算	49

4. 多段理想混合反应器各段转化率的最适宜分配	54
习题	56
第三章 固定床內的传递过程	58
§ 3-1 固定床流体力学	58
(一) 固体颗粒及固定床的物理特性	58
1. 固体颗粒的直径及形状系数	58
2. 固定床的空隙率	61
3. 固定床的当量直径	63
(二) 单相流体在固定床中的流动	64
1. 流动特性	64
2. 固定床对流体的阻力的計算	65
3. 影响床层压力降的因素	69
4. 床层中流体的径向流速分布	69
§ 3-2 固定床中的传热和传质过程	74
(一) 固定床对壁的給热	75
(二) 固定床中流体与颗粒外表面間的传热及传质过程	78
习题	84
第四章 气-固相催化反应中的质量传递过程	86
§ 4-1 固体催化剂的物理特性	86
§ 4-2 质量传递过程对气-固相催化反应速度的影响	87
(一) 气-固相催化反应过程中反应組份的浓度分布	88
(二) 内表面利用率与催化反应过程的控制阶段	89
§ 4-3 颗粒催化剂的内表面利用率	91
(一) 一级不可逆反应	92
(二) n 級不可逆反应	97
(三) 可逆反应	99
(四) 温度和轉化率对内表面利用率的影响	103
§ 4-4 控制阶段的测定	105
习题	106
第五章 气-固相催化反应器	108
§ 5-1 气-固相催化反应过程的最适宜工艺条件	108
(一) 最适宜溫度分布曲线	108
1. 最适宜溫度分布曲线的計算	109

2. 催化反应器中最适宜溫度分布曲线的實現.....	111
(二) 最适宜反应物系的起始組成.....	113
(三) 最适宜最終轉化率和最适宜空間速度.....	113
(四) 最适宜催化剂颗粒尺寸和最适宜重量流速.....	114
§ 5-2 固定床催化反应器催化床体积的計算.....	116
(一) 化学动力学控制时催化床体积的計算.....	116
(二) 計及扩散过程的阻滯作用时催化床体积的計算.....	120
(三) 外扩散过程控制时催化床体积的計算.....	123
§ 5-3 多段換热式催化反应器.....	128
(一) 多段換热式催化反应器的类型.....	128
(二) 多段間接換热式催化反应器的計算.....	131
1. 各段始末溫度及轉化率的最适宜分配.....	133
2. 工艺尺寸的計算.....	138
§ 5-4 連續換热式催化反应器.....	146
(一) 連續換热的方式.....	146
(二) 軸向溫度分布.....	147
1. 单管式反应器.....	148
2. 双套管式反应器.....	149
(三) 連續換热式催化反应器的計算.....	153
1. 微分方程組的建立.....	153
2. 一些常數和系数的計算及边界条件的確定.....	156
3. 求解微分方程組的試差法.....	157
4. 求解微分方程組的近似逐段差分法.....	159
习題	178
第六章 气-液相反应过程	181
§ 6-1 气-液相反应过程的步骤及速度	181
§ 6-2 传质控制时的过程速度	183
(一) 飞速不可逆反应	183
1. 过程机理	183
2. 計算方法	184
(二) 飞速可逆反应	187
§ 6-3 同时考慮传质与化学反应阻力时的过程速度	188
(一) 組份 A 与 B 的反应为不可逆反应	188

(二) 組份 A 与 B 的反應為可逆反應.....	191
(三) 几種特殊情況的討論.....	192
§ 6-4 氣-液相反應器的計算	193
§ 6-5 氣-液相反應器的經驗計算	203
習題	209
附錄	211
參考書刊	214

第一章 緒論

§ 1-1 引言

任何化学产品的生产过程都可笼统地看成是由三个部分组成：即原料的处理、原料之间的化学反应以及反应产物的分离与提纯等。原料的处理及产品的分离和提纯等多为物理过程，系“化工过程及设备”课的研究对象。本课程的目的则在于讨论无机物生产中某些典型化学反应过程的共同规律和典型反应器的计算方法。

化学反应过程的共同规律不外乎是过程的平衡与速度两个问题。前者阐明了反应进行的可能性及其最大限度，系热力学研究的对象；后者则为动力学所要解决的问题，它说明了过程进行的快慢及其实现方法。这里则着重于动力学规律方面的论述。

经典的化学动力学，即所谓微观动力学，是在理想条件下（例如温度恒定）研究化学反应的进行，确定反应速度和反应机理。但是，在工业生产中，化学反应进行的条件是十分复杂的，往往由于其他物理过程的同时存在而使得化学反应并不是单一的过程，而是若干过程同时在进行。化学反应与物理过程的综合，我们称它为反应过程。宏观动力学的任务就是研究在工业生产条件下反应过程的进行，不同于微观动力学之处在于：除了化学反应本身以外还要考虑到其他的物理过程^[30]。这些物理过程是传质过程、传热过程及动量传递过程。在实际生产中，化学反应的进行必然伴随着上述全部或部分的物理过程。我们不妨以气固相反应过程为例来说明。由于多相反应必需在相界面处进行，那末气相反应物必需向固相表面扩散，然后在固相表面上进行反应，这就

牵涉到传质过程。如果反应产物亦为气态，则反应产物又需从固相表面向气流主体中扩散，这也是传质問題。反应过程有一定的热效应发生，因而固相与气相間就存在着一定的溫度差，这就产生了气固相間的热量传递过程。为了保証反应进行所必需的溫度条件，反应物系需要与外界进行热交换。流体力学条件，即气体的运动特性又对传热及传质过程有着重要的影响。总之，这些过程的存在，直接影响到化学反应的进行；反过来，化学反应也影响到这些过程的进行。宏观动力学就是以这些为物理过程所复杂化了的化学反应，亦即所謂反应过程为研究对象，确定物理因素在反应过程进行中所起的作用。

从1937年起，对宏观动力学作了大量的科学的研究工作。近十多年来，这一領域大为扩展，它已經不仅局限于化学反应与物理过程关系方面的研究，工业反应器的最适宜操作条件、設計計算方法、结构形状以及模拟放大等方面也进行了許多工作，从而形成了一个新的技术科学分支——化学反应工程学^[24, 66, 37, 36, 34]。总的說来，化学反应工程学的目的是解决工业反应器的最适宜設計与控制問題，广泛地应用了热力学、化学动力学、流体力学、传热与传质以及經濟学等方面的經驗与理論知识，是这些經驗与知识在工业反应器設計与控制方面的綜合。

本課程的內容大体上与化学反应工程学相同，但是所牵涉到的范围却没有那么广泛，而只限于与无机物生产有关的一些問題。例如，这里着重对流动反应过程进行討論，而間歇反应过程則論述得很少；在化学反应类型上几乎全部以简单反应作为討論对象，而复杂反应則甚少涉及；在反应器的計算方法方面，主要討論气固相催化反应及气液相反应。显然，把有关无机物反应过程动力学的所有問題在本书中一一加以討論是不可能的，因此，这里只列入那些重要而又比較简单的、而且研究得較为成熟的内容。

§ 1-2 化学反应的分类^[6]

为了研究工业生产中反应过程的共同规律，将化学反应加以分类是完全必要的。通常是根据化学反应的特性或反应过程进行的条件来加以分类。化学反应的特性是指反应机理、反应的可逆性、反应分子数、反应级数、反应物系中相的类别与数目以及反应的热效应等。反应过程进行的条件则包括温度、压力、作业方法、换热方式等各个方面。某些典型的分类方法如表 1—1 所示。

表 1—1 化学反应的分类

I. 按化学反应的特性分类		
1. 反应机理	(1) 简单反应 (2) 复杂反应 (平行反应, 串串反应, 共轭反应, 连锁反应等)	
2. 反应的可逆性	(1) 可逆反应 (2) 不可逆反应	
3. 反应分子数	(1) 单分子反应 (2) 双分子反应 (3) 三分子反应	
4. 反应级数	(1) 一级反应 (2) 二级反应 (3) 三级反应 (4) 零级反应 (5) 反应级数为分数的反应	
5. 反应热效应	(1) 放热反应 (2) 吸热反应	
II. 按反应物系相的类别与数目分类		
6. 均相	催化反应	(1) 气相反应 (2) 液相反应
	非催化反应	
7. 多相	催化反应	(1) 液液相反应 (2) 气液相反应 (3) 液固相反应 (4) 气固相反应 (5) 固相反应 (6) 气液固相反应
	非催化反应	
III. 按反应过程条件分类		
8. 作业方法	(1) 间歇反应 (2) 半间歇反应 (3) 连续反应 (理想置换、理想混合、中间型)	
9. 温度条件	(1) 等温反应 (2) 绝热反应 (3) 非绝热变温反应	

由于化学反应的复杂性，无论哪一种分类方法都不可能说明其全部特性。至于采用哪一种分类方法，则视问题的性质而定。

在化学反应工程学的領域中，多按反应物系中相的类别和数目进行分类，即分为均相反应与多相反应两大类。如反应物系中只存在一个相，謂之均相反应；多于一个相时則为多相反应，这时化学反应可在一个相中发生，也可在所有的相中进行，或者在相的界面处发生。同样，多相反应的反应物和反应产物可处于同一相中，也可以在不同的相中。这里需要指出的是：某些以固体或液体作为催化剂的气相反应或液相反应，虽然催化剂在反应物系中不能作为一个独立的相，但这些反应本质上仍与多相反应相类似而大异于均相反应，因此，把它們归入多相反应之列是合适的。

按均相与多相之分来討論反应过程的特性和反应器的設計有其优越性，但这并不排除其他分类方法，只有全面地考慮到反应过程的所有特性才是正确的。从工程的观点来看，除了特別需要注意均相与多相之分以外，还需注意間歇与連續之分，因为这对决定设备的型式、操作条件与設計方法有着重大的意义。

§ 1-3 化学反应速度的表示方式

(一) 間 歇 反 应

在化学动力学中，化学反应速度的严格定义为：单位時間內单位体积反应混合物中某一組份的反应量。設反应物 A 与 B 进行化学反应，生成反应产物 L 及 M ，其反应方程式为：



式中 ν_A 、 ν_B 、 ν_L 及 ν_M ——化学計量系数。

若以反应物 A 作为考虑对象，上述反应速度定义可用下式来表示：

$$r_A = -\frac{1}{v} \frac{dn_A}{dt} \quad (1-2)$$

式中 v ——反应混合物的体积；

n_A ——組份 A 的瞬时衡分子数；

t——反应时间。

(1—2) 式中右边的负号表示反应组份A的量系随时间而减少。对于间歇过程来说，反应时间系指反应过程所持续的时间，亦即从反应开始至反应过程中任一瞬間所经历的时间。上述表示式用于均相反应较为合适。至于多相反应，由于反应系在相界面上进行，所以，可用单位反应表面积上组份A的转化速率来定义反应速度，即

$$r_A = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} \quad (1-3)$$

式中 S——反应表面积。

对于多相非催化反应，这里的反应表面积即相界面面积；而对于多相催化反应则为催化剂的表面积。当有固体反应物参与反应，或反应系统采用固体催化剂时，还可用单位重量固体或固体催化剂上组份A的转化速率来表示反应速度，即

$$r_A = -\frac{1}{W} \frac{dn_A}{dt} \quad (1-4)$$

式中 W——固体或固体催化剂的重量。

综上所述，化学反应速度可用单位体积反应混合物中（或单位反应表面积上、单位重量固体上）组份A的转化速率来定义，并分别用(1—2)、(1—3)及(1—4)式来表示。至于采用哪一种表示方式，主要根据反应物系的性质和实际使用方便而定。

前面所述系以组份A的量的变化来表示化学反应(1—1)的化学反应速度，同样也可用其他组份B或反应产物L及M来表示，设 r_B 、 r_L 及 r_M 分别为以组份B、L及M量的变化来表示的化学反应速度，则

$$r_B = -\frac{1}{v} \frac{dn_B}{dt}, \quad r_L = -\frac{1}{v} \frac{dn_L}{dt}, \quad r_M = -\frac{1}{v} \frac{dn_M}{dt} \quad (1-5)$$

用反应产物量的变化表示的化学反应速度，形式上与用反应物表示完全一样，只差一个负号，这是因为反应产物的量系随时间而