

Chemical Reactor
Analysis

化学反应器 分析

张 濂 许志美 编著



 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

Chemical Reactor
Analysis

化学反应器 分析

张 濂 许志美 编著



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

化学反应器分析/张濂,许志美编著. —上海:华东
理工大学出版社,2005.5
ISBN 7-5628-1662-X

I. 化... II. ①张... ②许... III. 反应器-结构分
析-教材 IV. TQ052.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 006025 号

化学反应器分析

编 著/张 濂 许志美

责任编辑/徐知今

封面设计/王晓迪

责任校对/金慧娟

出版发行/华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷/上海长阳印刷厂

开 本/787×960 1/16

印 张/22.25

字 数/410 千字

版 次/2005 年 5 月第 1 版

印 次/2005 年 5 月第 1 次

印 数/1-4050 册

书 号/ISBN 7-5628-1662-X/TQ·95

定 价/32.00 元

内 容 提 要

本书在化学反应工程的基础上,讨论了工业反应器中化学反应与流动、传热、传质等传递过程的关系及相互影响;对各类基本反应器的设计和操作进行分析和讨论;研究反应过程和反应器开发实践中的实际问题;从而增强对工业反应器的工程分析能力和对工程问题的解决能力。

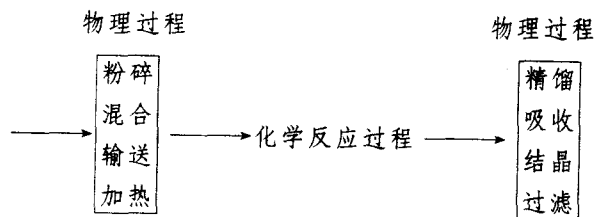
本书共分7章。第1章绪论阐明了化学反应器的研究对象、研究内容和研究方法。第2章到第7章分别讲述了管式反应器、搅拌釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器、气-液相反应器和气-液-固三相反应器内的流体流动、传热、传质,以及各类反应器开发研究要求、设计计算基本方法和操作分析。

本书编写中在力求阐明基本概念的基础上,引导读者掌握工业反应器的设计、操作和分析,尽量避免繁琐的数学推导。本书可以和《化学反应工程原理》配套使用,作为化学工程和工艺专业的教材,也可以作为从事工业反应过程设计、开发和操作的工程技术人员学习和掌握工业反应器知识的基本教材。

前 言

化学反应工程是化学工程学科的一个重要分支,其任务是研究工业反应器中的反应过程和反应器设计的基本原理和方法;其目的是结合具体的反应器装置,运用物理、化学以及工程学和经济学的基本原理,综合研究反应器中的化学反应过程和物理过程,从而正确选择反应器的合理型式和经济的化学工艺路线及操作条件,对反应器进行最佳设计和最优控制,为工业反应过程开发和反应器的有效放大提供依据。因此,化学反应工程是使化学反应实现工业化的一门技术科学。

化学过程是化学工业过程的核心。化学工业生产过程可以概括为下图所表示的典型流程。化工生产过程中进行化学过程的反应器则是化工过程的核心设备,化学反应器往往是在一项成功的化工生产流程中起着重要的甚至是决定性的因素。



化学反应器中发生的过程有化学反应过程(化学过程)和传递过程(物理过程)。反应结果受化学动力学因素和传递因素的影响。一个工业反应在实际生产中能否成功,主要取决于动力学因素。为了实现某一个反应过程,还要选择合适的反应器类型、结构和操作条件,确定反应器的尺寸和生产能力等等。任何化学反应过程的进行和结果除了由该反应的动力学特征及规律控制外,还受到物料的混合、传质和传热等物理过程的影响。在反应器中化学反应过程和物理传递过程同时进行,并相互影响。反应过程和传递过程是构成化学反应工程最基本的两个内容,是反应工程的基础。但是反应器中的化学过程和物理过程不是简单的加和,而是两者的有机结合。正是这种结合,才成为反应工程研究中最活跃而生动的内容。

本书的编写内容涉及到工业反应器的常见类型。共分7章,第1章绪论阐明了化学反应器的研究对象、研究内容和研究方法,第2章到第7章分别讲述

了管式反应器、搅拌釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器、气-液反应器和气-液-固三相反应器内的流体流动、传热、传质,以及各类反应器开发的研究要求、设计计算基本方法和操作分析。本书在《化学反应工程原理》的基础上,对工业反应器进行了理论分析和工程分析,论述了工业反应器的核心和本质内容,概括了反应器的开发、设计和操作。

由于每种化学反应器中都涉及化学反应过程、流体流动、传质和传热、反应器结构等内容,所以在编写过程中,考虑了各章的重点内容。第2章重点讨论过程分析的方法,包括热力学分析和动力学分析,通过反应过程分析,掌握对反应过程工艺条件的判断。第3章主要分析搅拌釜的流动特征及按工艺过程特征确定放大判据的相似放大方法。第4章则通过拟均相二维固定床反应器模型的建立和不同模型的应用分析,掌握反应器的模型方法。第5章重点讨论流化床反应器的气泡现象,说明气-固相接触时间和气体停留时间的不同概念,从而认识气泡现象在流化床反应器中的重要作用。第6章则着重分析气-液反应的宏观动力学特征和不同气-液反应器的流动特征及传递特征,了解反应速率的控制步骤,由此对反应器作出选择。第7章重点为多相反应过程的分析和简化。

本书在编写方法上着重阐明工业反应器的基本原理和设计基本方法,尽量避免繁琐的数学推导。同时,在内容组织上十分重视理论联系实际,根据作者在反应过程开发研究的经验和作者所在研究所在反应过程开发中成功的实例,进行案例分析,推动读者掌握工业反应器的基本知识和提高工程分析能力。

作为一名有经验的化学工程师,必须精通催化剂与催化作用、反应动力学、传递现象等专业知识。本书在化学反应工程基础上对各类基本反应器的设计和操作进行分析和讨论,研究反应过程和反应器开发实践中的实际问题,目的是提高读者对工业反应器的工程分析能力和解决工程问题的能力。

作者

2004年8月

目 录

1 绪论

- 1.1 化学反应器的分类 (1)
- 1.2 化学反应器的研究内容 (5)
- 1.3 化学反应器的研究方法 (8)
- 1.4 反应器设计的基本内容 (11)
- 1.5 化学反应器的教材体系 (13)

2 管式反应器

- 2.1 管式反应器的特点 (15)
- 2.2 管式反应器基本方程式 (15)
- 2.3 乙烷裂解反应过程分析 (17)
- 2.4 裂解炉和管式反应器 (24)
- 2.5 管式反应器的计算 (36)
- 2.6 管式反应器的计算举例 (40)
- 2.7 管式裂解炉的主要特性指标 (46)

3 搅拌釜式反应器

- 3.1 搅拌釜的构型 (49)
- 3.2 搅拌釜内的液体流动特性 (58)
- 3.3 搅拌釜中的湍流特性 (62)
- 3.4 搅拌功率 (66)
- 3.5 搅拌效果与均相反应过程 (74)
- 3.6 液-液分散与化学反应 (78)
- 3.7 搅拌釜的传热 (82)
- 3.8 搅拌釜式反应器的放大 (92)

4 固定床反应器

- 4.1 概述 (102)
- 4.2 固定床反应器的流体力学 (105)
- 4.3 固定床床层内流体混和现象 (114)

4.4	固定床中的传热	(121)
4.5	固定床反应器的数学模型	(128)
4.6	列管式固定床反应器	(137)
4.7	绝热式固定床反应器	(149)
4.8	气-固催化固定床反应器的设计	(161)
5	流化床反应器	
5.1	概述	(172)
5.2	流化床的流动特性	(178)
5.3	气-固流化床的气泡行为	(183)
5.4	流化床反应器中的传质	(190)
5.5	流化床反应器中的传热	(193)
5.6	流化床反应器的工程问题和设计要点	(200)
5.7	流化床数学模型简介	(217)
5.8	实例分析	(224)
6	气-液反应器	
6.1	概述	(233)
6.2	气-液反应过程宏观动力学分析	(237)
6.3	气-液反应过程速率表达式	(244)
6.4	鼓泡塔的传递特性	(264)
6.5	鼓泡搅拌釜的传递特性	(293)
6.6	工业鼓泡反应器实例——丙烯氯醇化反应过程开发	(305)
7	气-液-固三相反应器	
7.1	气-液-固三相反应器的类型	(309)
7.2	气-液-固三相反应过程的宏观动力学分析	(313)
7.3	涓流床反应器	(316)
7.4	鼓泡淤浆床反应器	(325)
7.5	固定床鼓泡反应器	(336)
	符号表	(342)
	后 语	(347)

I

绪 论

任何化学工厂的生产,从原料到产品的过程都可以概括为下列三个组成部分:原料的预处理、化学反应和产品的分离。原料的预处理是按照化学反应的要求,将原料进行处理,例如,提纯原料,除去对反应有害的杂质;加热原料使其达到化学反应要求的温度;如原料为固体,将其进行破碎,以利于反应等等,这些预处理操作都属于物理过程。反应产物的分离,主要也是物理过程,例如,使用蒸馏、吸收、萃取、吸附、结晶等分离技术。化学反应,则是一种或几种物质转化为所需物质的化学过程。所以,化学反应这一步是整个生产过程的核心,是起主导作用的一步。化学反应器则是生产过程的核心设备。

1.1 化学反应器的分类

选择并确定工业反应器的型式和结构,一方面要掌握工业反应过程的基本特征及其对反应器的要求,根据反应工程的理论,对反应过程作出合理的反应器类型选择。另一方面,同样重要的是要熟悉和掌握各种反应器的类型及其基本传递特征,如它的基本流型、反应器内的混合状态、传热和传质等基本传递特性。

工业生产上使用的反应器型式多种多样,分类方法也有多种。可以按反应器的形状分,也可以按操作方式分类;可以按反应器传热方式分,也可按其反应物相态分类。最常用的是按相态进行分类。工业生产上应用最广泛的几种反应器型式列于表 1-1 和图 1-1 中,以供选择参考。

均相管式反应器是工业生产中常用的反应器型式之一(图 1-1(a))。大多采用由长径比很大的圆形空管构成,因而得名“管式反应器”,多数用于连续气相反应场合,亦能用于液相反应。均相管式反应器中的物料在轴向的返混很小,其流型趋近于平推流。它的管径一般都不太大,加之径向的充分混合,所以其物料的加热或冷却较为方便,温度易于控制,特别是便于要求分段控制温度的场合。石脑油热裂解、高压聚乙烯等都是应用管式反应器的典型例子。

搅拌釜式反应器是另一类应用广泛的反应器(图 1-1(b))。其形状特征是高径比要比管式反应器小得多,因而成“釜”状或“锅”状。釜内装有一定型式的搅拌桨叶以使釜内物料混合均匀。搅拌釜式反应器可采用间歇或连续两种操作方式,它大多用于液相反应场合。

表 1-1 常用工业反应器类型

相 态		反应器型式	工业生产实例	
均相	单相	气相	管式反应器	石脑油裂解、一氧化氮氧化
		液相	管式、釜式、塔式反应器	酯化反应、甲苯硝化
非均相	二相	气固	固定床反应器	合成氨、苯氧化、乙苯脱氢
			流化床反应器	石油催化裂化、丙烯氨氧化
			移动床反应器	二甲苯异构、矿石焙烧
	气液	鼓泡塔	乙醛氧化制醋酸、羰基合成甲醇	
		鼓泡搅拌釜	苯的氯化	
	液固	塔式、釜式反应器	树脂法三聚甲醛	
	三相	气液固	消流床反应器	炔醛法制丁炔二醇、石油加氢脱硫
			淤浆床反应器	石油加氢、乙烯溶剂聚合、丁炔二醇加氢

间歇操作的搅拌釜式反应器设备简单、操作方便,特别是清洗和更换物系很方便,因而特别适用于小批量、多品种的生产场合,如染料、药物合成、试剂的制备等。

连续操作的搅拌釜式反应器,因釜内物料强烈返混造成停留时间分布,通常使反应速率下降。但它便于生产过程的自动控制,不像间歇操作那样有加料、出料、清洗和升温等多步操作,因而更适用于大规模的生产要求,能大大减轻劳动强度,稳定产品质量。多数酯化反应采用连续搅拌釜式反应器。

固定床反应器是用来进行气-固催化反应的典型设备(图 1-1(c))。常用的固定床反应器下部设有多孔板,板上放置固体催化剂颗粒。气体自反应器顶部通入,流经催化剂床层反应后自反应器底部引出。催化剂颗粒保持静止状态,故称固定床反应器。固定床反应器有多种不同的型式,当用于反应热效应较小的场合时,反应器传热问题易于解决,其反应器的直径较大,设备为简单的筒体式。当反应有很强的热效应时,传热过程成为反应器设计的关键,这时反应器直径不能太大,往往采用成千上万根细管径(如 1 英寸管)的管子并联,这种形式的设备称为列管式固定床反应器。固定床反应器按操作及床层温度分布的不同可分为绝热式、等温式和非绝热非等温三种类型。按换热方式的不同又可分为换热式和自热式两种不同操作方式。还可按流体在床层内流动方向不同而分为轴向床和径向床。

固定床反应器在石油化工和化学工业中有着极为广泛的应用,如用于乙苯脱氢制苯乙烯的绝热反应器;苯氧化制顺丁烯二酸酐的列管式固定床反应器;合

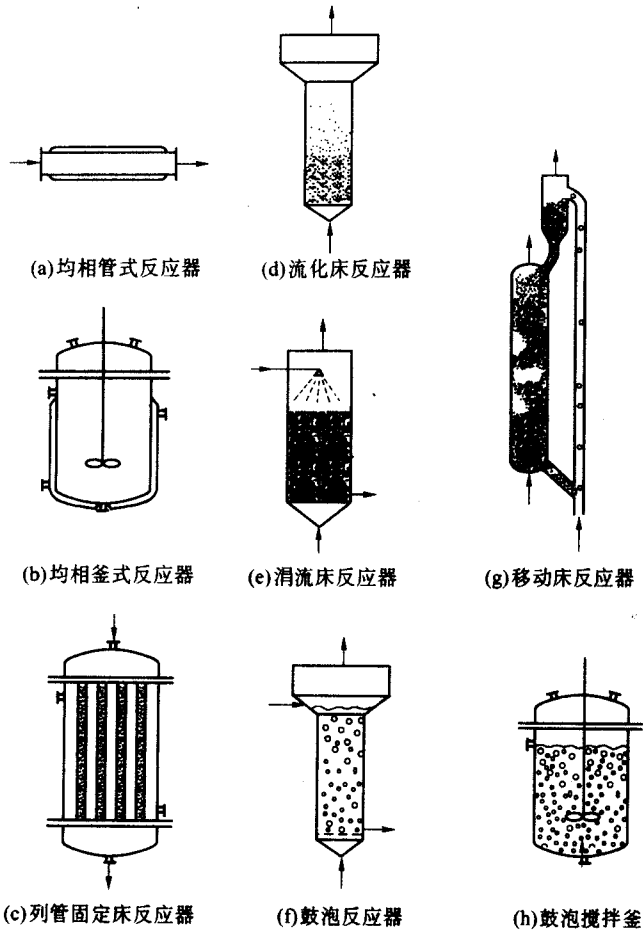


图 1-1 常用工业反应器型式

成氨的自热式反应器；甲醇氧化的薄床层反应器等都是一些典型的固定床反应器。

流化床也是实现气-固催化反应的另一种重要反应器型式(图 1-1(d))。它的主体是一个圆筒，底部有一多孔或其他型式的分布板，以使气体均匀分布于床层。气流速度要大到足以使颗粒催化剂呈悬浮状态，此时床层犹如“沸腾”一般，故也称“沸腾床”。工业生产中很多石油化工和基本有机化工过程采用流化床反应器。它的最大特点是由于床层内气、固两相呈强烈湍动状态，增强了传质和传热，使床层内温度达到均匀，因而特别适合一些强放热反应或对温度很敏感的过程。如催化裂化、丙烯腈生产过程都采用流化床反应器。

气-液相反应器是用来进行气-液反应的另一大类反应器。由于气-液反应的复杂性,对不同的反应条件和传质、传热、返混的不同要求,形成多种气-液反应器的类型和结构型式。工业气-液反应器按外形可分为塔式、釜式和管式等。按其气液两相的接触形态可分为鼓泡塔(图 1-1(f))、填料塔、鼓泡搅拌釜(图 1-1(h))和喷雾塔等。多数有机物的氧化、氯化都采用气-液反应器。

气液两相在固体催化剂作用下发生的反应属于气-液-固三相反应过程。当两股流体以并流向下方式通过催化剂颗粒的固定床层时,称它为涓流床反应器(图 1-1(e)),它实际上是固定床反应器的一种特殊型式。在一些气-液系统中的固体催化剂,以颗粒状或细粉状悬浮于液相中,这类反应器称为淤浆反应器。

反应器的操作方式按其操作连续性可以分为间歇操作、连续操作和半连续操作三种操作状态。按它的加料方式可以有—次加料、分批加料和分段加料等不同方式。

对大多数的制药、染料和聚合反应过程,工业生产上广泛采用间歇操作方式。间歇操作应用于生产量少、产品品种多变的过程,可以充分发挥它的简便、灵活的特点。但间歇操作时,每批生产之间需要加料、出料、清洗和升温等辅助生产时间,劳动强度也较大,每批产品的质量不易稳定。相反,多数大规模的生产过程都采用连续操作。工业生产上还有一类介于以上两者之间的操作状态,即半连续操作。它通常是把一种反应物—次投入反应器内,而另一种反应物连续通过反应器以适应某些反应过程的特殊需要。例如苯的氯化是以氯气连续通过—次投入的苯中进行反应。

选择不同加料方式的目的是为了控制反应过程的浓度和温度,以利于反应的进行。分批加料用于间歇过程,分段加料则用于连续过程。

反应过程的工艺条件主要是指温度、浓度、反应时间、操作线速度和催化剂颗粒大小等因素。对于温度,要选择合理的进料温度、冷却介质温度和反应温度。对于浓度,相应地要确定适当的进料浓度、各反应物浓度的比例、出口的残余浓度水平等。

对于一个工业反应过程而言,设计者的任务是要选择适宜的反应器型式、结构、操作方式和工艺条件。在满足各项约束条件的前提下确定合理的反应转化率、选择率和相应的反应器尺寸,使工业生产过程的的生产成本达到最低值。而一个反应工程研究者的任务,则是提供上述决策变量与最优技术指标之间的关系,以使优化设计的任务得以圆满完成。

1.2 化学反应器的研究内容

工业反应器中进行的过程不仅发生化学反应过程,同时还伴有许多物理过程。这些物理过程与化学过程的相互影响、相互渗透,必然影响过程的特性和反应的结果,使工业反应过程复杂化。这里简要说明工业反应器中化学过程和物理过程的性质、特点及相互间的关系,从而揭示化学反应器的研究内容。

1.2.1 化学反应过程

化学变化是由分子与分子之间的接触碰撞而发生的。因此从微观角度来考察化学反应过程,它就是一种以分子为单位参与的物质变化过程。但是从宏观角度统计地加以考察,则化学反应过程可以分为容积反应过程和表面反应过程两类不同的情况。

1) 容积反应过程

此时反应过程是在一定的容积中发生的。在气相或液相中进行的均相反应过程就是两种典型的容积反应过程。对于某些非均相反应过程,尽管整个反应系统可能包括几个相态,但是只要实际化学反应仅在某一相内发生的话,则就化学反应过程而言仍然是发生在反应相中的容积反应过程。此时,它的化学反应规律与均相容积反应过程并无二致。对于大多数气-液非均相反应过程和部分液液非均相反应过程都属此例。

2) 表面反应过程

表面反应过程是在某一表面上发生的。在固体催化剂表面上进行的催化反应就是一例。

容积反应过程和表面反应过程具有不同的特征。就单位时间内的反应转化率来说,前者正比于反应容积,后者则正比于反应表面积的大小。因而定义这两类反应过程时,它们的反应速率定义也就有所不同,即应当分别以反应容积或反应表面积为基准。

化学反应速率随反应物料的浓度和反应温度而变化,是浓度和温度的函数。需要特别指出的是,这里所说的浓度和温度应当是指发生化学反应场所的浓度和温度。例如在上述两类反应过程中,应该是指定容积内的浓度和温度,或是指定催化剂表面上的浓度和温度。化学反应动力学所要研究的就是反应速率与浓度和温度之间的关系,因为反应速率和浓度都是统计量,因而反应动力学就是对化学反应过程作统计的研究结果。

随着化学反应的进行,参与反应的物料和反应生成的产物浓度也随之发生

变化。在反应进行的同时还伴有能量变化而产生热效应,反应物料的温度也将发生变化。因此,在反应器内即使只有化学反应发生而没有其他过程的话,反应器内的浓度和温度也会由于反应的进行而随空间和时间发生变化,从而在时间和空间上形成一定的浓度和温度分布。这些分布是由化学反应自身所造成的,所以称之为浓度和温度的自然分布。正因为反应器内的浓度和温度存在自然分布,所以反应速率就应以微分形式表达成为当时、当地的浓度和温度的函数。整个反应过程或反应器的最终化学变化,应当是这种微分形式的反应速率在时间和空间上的积分结果。

1.2.2 物理过程

工业反应器中的物理过程包括流体流动的均匀性和混合过程、传质过程和传热过程等,这些过程的存在将改变反应器中的浓度和温度分布,最终影响反应结果。

1) 返混和不均匀流动

返混和不均匀流动是连续流动反应器中发生的两种流动现象。例如在连续搅拌反应器中,由于搅拌器的搅拌作用,使进入反应器的物料被均匀地分散到反应器内的各个部位。使早先进入的存在于反应器内的物料有机会与刚进入的反应物料相混合,这种混合现象称为返混现象。

流体在管内流动时呈现的不均匀速度分布则是一种典型的不均匀流动。

以上两类流动现象将改变反应器内物料浓度在空间上的自然分布,从而影响反应结果。

2) 传质过程

对非均相反应,大多数情况下反应仅在其中某一相中发生,非均相反应过程中的反应物经常是部分或全部由反应相外部提供。例如在气-固催化反应中,反应物必然由气相主体扩散到催化剂颗粒的外表面,继而通过颗粒内的细孔向催化剂内表面扩散,最后在颗粒内表面上发生反应。对于气相主体而言,仅是反应物料的供应相,在气相主体中不发生反应。又如在气-液反应过程中,反应通常在液相中进行,此时气体反应物必须由气相主体扩散到气液界面,然后溶解进入液相,最后再由液相表面向液相主体扩散,与液相反应物完成反应过程。

在非均相反应过程中,虽然反应相中的反应动力学规律与均相反应完全相同,但是反应相中物料的浓度却受到扩散传质过程的影响。扩散传质过程也是一个速率过程,化学反应要以一定的速率进行就要求反应物能以一定的速率传递进入反应相。反应物要以一定速率扩散传递就要有一定的浓度推动力。因此,非均相反应过程中由于传质过程的存在,必然伴有浓度差异,而造成反应

场所各部位的新的浓度差异,使反应结果发生变化,影响反应转化率和选择率。

3) 传热过程

化学反应过程总是伴有热效应,因此化学反应过程将伴有热量传递过程,即需要向反应相提供热量或是由反应相导出热量。传热过程同样需要传热推动力并由此而引起反应场所各部位的温度差异。

显然,上述的流体流动、传质和传热等是工业反应器内难以避免的过程,它们将伴随着化学反应过程同时发生,并将影响化学反应的结果。

上述这些物理过程,从本质上说它们并没有改变反应过程的动力学规律。也就是说,反应的真正动力学规律并不因为这些物理过程的存在而发生变化,但是这些物理过程将会影响反应场所的浓度和温度在时间、空间上的分布,从而影响化学反应的最终结果。更明确的讲,这些物理过程的存在不影响化学反应速率的微分表达式,但却改变了反应器中的温度和浓度分布,进而影响反应的积分结果。

化学反应是化学过程,其实质是微观的。传递过程是物理过程,是宏观的。所以对化学反应而言,传递过程往往被称为宏观动力学因素。

从科学角度来看,化学反应的规律在传统上是物理化学的领域,特别是其中化学动力学的领域。但是由于化学反应工程的发展,不少化学反应工程学者也进行了这方面的研究工作。当然,两者研究目的有所不同,前者着重于研究反应机理和反应历程;后者则着重于反应速率规律的定量描述。

传递过程的规律在传统上是化学工程的领域。例如对于气-液鼓泡床而言,应该选择怎样的鼓泡状态;在鼓泡状态下可获得多大的相际接触面积;相际传递速率有多大等;这些问题都是典型的化学工程单元操作问题。但是鼓泡床作为气-液反应器,毕竟是单元设备的一种变型,它还具有作为反应器的特殊性。

由此可见,化学反应工程实际上是上述两个学科的汇合。化学反应工程工作者必须同时具备物理化学和化学工程两方面的知识,以便亲自测定和掌握反应动力学规律及各类反应器的传递规律,同时将这两方面规律结合起来。这里所说的结合,不是化学反应和传递过程的简单加和,这种结合会产生一些新的、有趣的现象,从这些现象中引申出一些重要的结论,上升为化学反应工程理论。正是这种结合,成为近三十年来化学反应工程研究最活跃的论题。

一个新的反应过程的开发,在最初阶段是化学过程的研究,即发现和认识新的化学反应,研究其反应动力学规律,然后才进入工程阶段。在工程阶段,首先遇到的问题是反应器的选型,这就需要开发研究工作者熟悉各类反应设备的传递特性。为了作出抉择,当然需要掌握对这个特定反应的传递因素影响特征,弄清哪些传递因素是有利的,哪些传递因素是不利的。确定反应器选型后,接着是

操作条件的选择和反应器的工程设计,同样需要化学反应规律和传递过程规律相结合的化学反应工程知识。

总之,化学反应工程的核心是研究宏观动力学因素对化学反应过程是否有影响;用什么标准来判别这种影响;这些影响的程度有多大;这些影响是否有利;如何消除或加强这些因素以利于反应等等。因此,化学反应工程的任务就是研究工业化学反应器的基本原理,对反应器中所进行的化学反应过程特征进行分析,结合具体的反应装置,综合研究反应器中的反应过程和传递过程,从而正确选择反应器的型式并确定最经济的工艺路线和操作条件,对反应器进行最佳设计和最优控制,为过程开发和反应器的放大提供技术依据。

1.3 化学反应器的研究方法

对工业反应过程的研究,主要采用数学模型方法。数学模型方法就是用数学模型来分析和研究化学反应工程问题。数学模型就是用数学语言来表达过程目标和各种变量之间的关系。

工业反应器中发生的过程有化学反应过程和传递过程两类,一般这两类都是十分复杂的过程。化学反应过程和传递过程既有不同的特点,同时又相互影响。考虑到化学过程是在分子尺度进行的过程,不受设备形状和尺寸的影响。设备尺寸则主要影响流动、传质和传热等过程。所以真正随设备尺寸而变的不是化学反应的规律而是传递过程的规律。因此,化学反应工程的数学模型方法首先是将工业反应器内进行的过程分解为化学反应过程和物理传递过程,然后分别研究化学反应规律和传递过程规律。如果经过合理简化,这些子过程都能建立数学方程表述,那么工业反应过程的性质、行为和结果就可以通过方程的联立求解获得。这一步骤称作为过程的综合,也表示它是过程分解的逆过程。

数学模型方法的基本特征是过程的分解和过程的简化。过程分解是将工业反应器中两个不同特征的化学过程和物理过程分别来研究其规律。数学模型方法中对对象的简化,不是数学方程中某些项的增减,而是对研究对象本身的某种简化。以流体通过催化剂颗粒床层为例:流体在颗粒间流动时流道不断缩小与扩大,流体在绕过各催化剂颗粒时不断发生分流与汇合。这种分流和汇合是随机的,其结果是造成一定的轴向混合,它将影响反应结果。对这样一种在复杂的几何边界中进行的随机过程操作作出如实的描绘是极为困难的。人们在研究中考虑将这一复杂过程进行合理简化。人们设想,把实际上的分流和汇合所造成的轴向混合看作是某种当量的轴向扩散所造成的,即把一个随机分流和汇合过程用一个等效的轴向扩散过程来替代。如果实验证明两者是等效的,那么过程

的数学描述就可大为简化。流体通过乱堆的催化剂床层的流动过程就可以看作是在流体平移流动上叠加一个轴向扩散。对这个等效的轴向扩散过程用费克扩散定律描述时出现了一个系数,即有效扩散系数。这一简化了的模型称作扩散模型,有效扩散系数则是该模型的一个参数。

由此可见,数学模型方法的实质是将复杂的实际过程按等效性原则作出合理的简化,使之易于数学描述。这种简化的来源在于对过程有深刻的、本质的理解,其合理性需要实验的检验。其中引入的模型参数需要由实验测定。

在化学反应工程数学模型方法研究中,实验是模型研究的基础,离开了实验,模型就如无源之水,无本之木。同样,数学方法和计算技术是模型方法成功的关键。化学反应工程研究,既需要用近代的实验方法和装置提供准确可靠的数据,又需运用有效的数学方法和电子计算技术,方能奏效。

关于实验研究,由于化学反应规律不因设备尺寸而变,所以化学反应规律完全可以在小型装置中测取。而传递规律受设备尺寸的影响较大,则必须在大型装置中进行。但是由于需要考虑的只是传递过程,无需实现化学反应,所以完全可以利用空气、水和砂子等模拟物料进行试验,以探明传递过程规律,这种试验通常称为冷模试验。显然,工业反应器研究的主要内容是采用大型冷模试验研究传递过程的规律。

化学反应工程虽是以化学反应为研究对象,但因在化学反应器中存在着流体流动、传质和传热等过程,对化学反应产生各种有利或不利的影 响。这些因素通常称为工程因素或宏观动力学因素。例如,物料在连续流动反应器中的返混及停留时间分布可能对反应结果产生严重影响;物料微团之间的微观混合对快速反应尤其会产生不良的后果;多态及热稳定性现象对强放热气-固催化反应是一个特别需要加以注意的问题;甚至加料方法的不同或是操作方式的变化也会得出截然不同的反应结果。

化学反应工程理论在以下基础理论研究方面已经为开发工作创造了许多有利的依据。

1) 提供了大量重要概念和科学结论

反应工程学科通过对最基本的化学反应(包括简单反应、可逆反应、自催化反应、平行反应和串连反应等)大量的单因素研究,通过理论推导和数学运算,得出以下重要概念和结论。

(1) 在低转化率($<50\%$)时返混的影响较小,可以不予考虑。高转化率($>95\%$)时返混影响很大。因而要充分重视化学反应末期动力学特征。

(2) 对于气相慢反应,预混合问题可以不予考虑;对于快反应,预混合可能严重影响反应选择率。而反应快慢的分界是秒级,即反应所需时间为几秒的属