

2 版

化學反應工程

(化工動力學) 全冊

CHEMICAL
REACTION
ENGINEERING

OCTAVE LEVENSPIEL

林建樑 編譯

2 版

化學反應工程

(化工動力學) 全冊

CHEMICAL
REACTION
ENGINEERING

OCTAVE LEVENSPIEL

林建樑 編譯

化學工業出版社

化學反應工程

(化工動力學)

著作權執照台內著字第 號

版權所有



翻印必究

中華民國六十九年四月修訂再版
中華民國七十二年元月修訂三版
中華民國七十三年八月修訂四版

上册 86元	全册平裝 196元
下册 110元	全册精裝 236元

著 作 者： OCTAVE LEVENSPIEL

編 譯 者： 林 建 樑

發 行 者： 吳 主 和

發 行 所： 復 文 書 局

地址：臺南市東門路421巷28號

門市：台南市林森路二段63號

電話：(06) 2370003 · 2386937

郵政劃撥帳戶 32104-6號

No.28. LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINAN TAIWAN REPUBLIC
OF CHINA

TEL: (06) 2370003 · 2386937

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

序

化學反應工程是將有關化學反應的工程作用到商業的尺度上。其目標是成功地設計與操作化學反應器，因為化學反應工程比其他的活動更能達到這個目標，而成為工程上一個不可忽視的一支。

通常的情況之下，一個工程師面臨很多問題：解決一個問題需那些資料，最好如何得到它，以及如何從很多可用的方法中去選擇一個合理的設計。本書的目的就是教讀者如何可靠地，聰明地回答這些問題。因此我特別強調定性的討論，簡單的設計方法，圖解法，並常對主要的反應器作能量的比較，這種操討可幫助我們開發出一個良好設計的強烈自覺意識，然後引導並加強我們認識正式的方法。

這是一本教科書；因此首先討論簡單的觀念，然後發展到較複雜的觀念，同時強調發展所有系統的一般設計方法，包括均勻系統或是不均勻系統。

這是一本入門書，進度可任選，如果須要的話，花些時間考慮為什麼做某種假設，討論為什麼另一個方法不能使用，並指出應用到真正情況時有何限制。雖然數學程度並不很難（基本微積分及線性一次微分方程就夠了），但這並非表示所教的觀念很簡單，要想發展出新的思考方法及新的直覺知識可不簡單。

我覺得解題，或是將觀念應用到新情勢的程序，是學習的重點，因此我搜集了很多問題，有些很簡單，只需定性說明，而其他則補充本書的內容，對勇者冒險的一點挑戰，少數非一般性的問題可供消遣，這些問題表示所討論的方法亦可廣泛地應用到完全無關的情況上。

新版裡有幾個特色，首先我應該說本書仍沿用初版的精神，並且我試著

使問題簡單，然而無可避免地，所有第二版書都比原版書長（我懷疑這是危害工作第二定律的例子）。雖然本書有各種小改變以及一點主要的改變，但前半部仍包括了大概與第一版相同的內容。本書的後半部討論非理想流動與不均勻系統的部分，則完全重寫，並將較重要的加以推廣，但所表現的水準仍不變。

在這新版中，我已經省去了在我教學經驗中省略的教材，同時刪掉 80 個因某種原因而我認為不適當的問題，代之以 160 個新的且較簡單的問題，我相當寄望這些小題目成為有效的教材。

人家經常問我應該怎樣教這書，及教到什麼程度。以下是我的看法：第 8，11，及 14 章是指導大學部學生的合理基準，如果只有一段教程可用，我寧可較簡單要地研究所有的章節，而不要徹底地涵蓋少數章節，例如我教有物理化學基礎的學生以一學期的課程，我只以一或二個講次加上一些具代表性的題目以作為說明定義的工具，就帶過了第 1，2 及 3 章。因為第 6，7 及 8 章加強第 5 章的觀念，因此我只簡要地敘述這章之重點，然後直接投入解問題，最後在第 14 章中，我省略了生成物分配與流體化床的部分。

如果是研究生的課程，從第九章開始比較適當。雖然這教材在數學上並不是很難，但仍有很多誘人的衍生觀念去開發，及新觀念去接受，因此，我覺得嘗試以少於兩學期的時間教完本教材是不實際的。

以上計劃剛好能適合我，然而每一位教師都可發展出自己的方法，事實上，我已經讀過本教材成功地使用在一個計劃學習課程的報導。或許更多的人能沿此方法施教。

懷著快樂的心情來致謝，首先，我要向 Tom Fitzgerald 表示謝意，他是幫忙很多的同事，好的或壞的觀念的泉源。我希望我已經可以區別出好壞了。同時我也謝謝 Milorad Dudukovic 的高見與原稿的批評。謝謝東京的 Moto Suzuki 對第 10 章有用的評論。謝謝漢城的 Soon Jai Khang 對第 15 章的幫助，謝謝很多教師及工程師們多年來寫給我的建議，我希望你們對新版不會失望，最後特別謝謝 Maiy Jo，她已在各方面幫忙我了。

奧他石頭城，俄勒岡

Octave Levenspiel

化學反應工程(上冊)

(化工動力學)



第一章 緒 論	1
第二章 均勻反應動力學	7
速率方程式中的濃度相關項	8
速率方程式的溫度相關項 Arrhenius' 定律的溫度相關	19
根據理論判斷反應數據的可預測性	30
第三章 批式反應器數據的含	39
定容批式反應器	40
變容批式反應器	68
溫度與反應速率	73
速率方程式之研究	80
第四章 反應器設計簡介	90
第五章 單一理想反應器	94
第六章 單一反應設計	124
單獨反應器的大小比較	125
二次反應中反應物比值的變化	127
複合反應器系統	133

回流反應器.....	145
自身催化反應.....	151
第七章 複合反應設計.....	165
並聯反應.....	166
串聯反應.....	175
串——並聯反應.....	186
第八章 溫度與壓力的效應.....	211
單一反應.....	211
複合反應.....	238

化學反應工程(下冊)

(化工動力學)



第九章 非理想流動	253
流體在容器中的停留時間分配	253
E 流體流過容器的時齡分配	254
實驗法	255
F 曲線	256
C 曲線	257
密閉容器中 F , C , E 曲線與“平均時間”間的關係	257
有用的數學工具	261
時齡分配資料的使用方法	266
非理想流動的模型	271
分散模型(分散塞狀流動)	272
串聯桶模型	291
多參數模型	297
操作裝置之缺點診斷	304
流體化床的模型	309
第十章 流體之混合	327

單一流體的自混合	328
第十一章 不均勻反應系統簡介	351
不均勻反應的速率方程式	351
兩相系統的接觸形式	355
第十二章 流體—顆粒反應	359
大小不變之球狀顆粒的未反應核模式	363
反應速率控制步驟的決定	376
設計上之應用	380
第十三章 流體與流體之反應	410
速率方程式	412
在設計上之應用	427
反應式蒸餾與萃取式反應	455
第十四章 固態催化反應	466
膜阻力控制	470
表面現象控制	470
孔擴散阻力的重要	474
反應時的熱效應	482
等溫粒子阻力間的組合	486
求速率的實驗法	487
複合式反應的生成物分配	496
設計上之應用	511
第十五章 活性漸減之催化劑	544
催化劑制活化的反應機構	545
速率方程式	548
設計	561

緒論

從最初的各種原料經一連串的处理步驟，每一化學工業程序均本著製造經濟的產品而設計。圖 1 表一典型的狀態，原料經一些物理處理步驟後變成可以發生化學反應的形態，再通過反應器，反應後的產品必須再經進一步的物理處理（分離，純化等）以得最後所需的產品。

物理處理步驟的裝置設計是單元操作研究的範圍。本書討論程序裡的化學處理步驟。如一簡單的混合桶，經濟上可能是不重要的單元。大致而言，化學處理步驟是程序的樞紐，它決定或破壞程序的經濟性。

反應器的設計並沒有一固定方法，每一程序可有很多不同的途徑，在尋求最佳設計時，並不只求最低的反應器成本。某一設計，其反應器之成本可能很低，但處理原料離開此單元的成本却比其他設計來得高，因此整個程序的經濟性必須考慮。

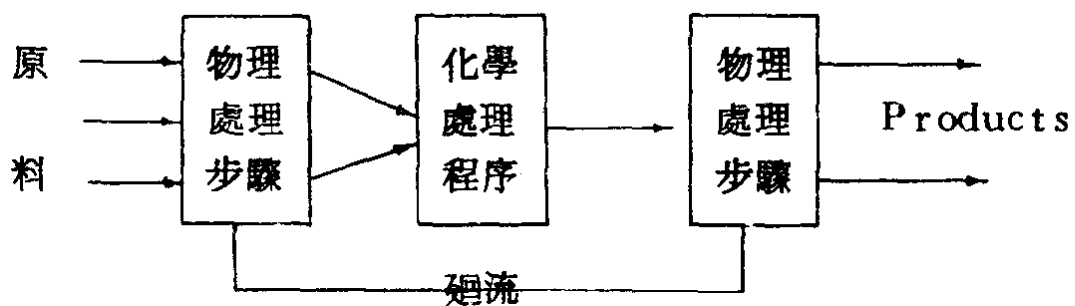


圖 1 典型化學程序

2 化學反應工程

反應器運用各種範疇的資料、知識與經驗—熱力學、化學動力學、流體力學、熱傳學、質傳學與經濟學等。化學反應工程就是集合這些因素以適當地設計化學反應器。

反應器設計可能是化學工程的唯一工作，或因此工作比其他來得多，因而證明化學工程是工程裡不同的一支。

在化學反應器的設計裏，有兩個問題必須答覆：

1. 我們希望發生何種變化？

2. 這些變化有多快？

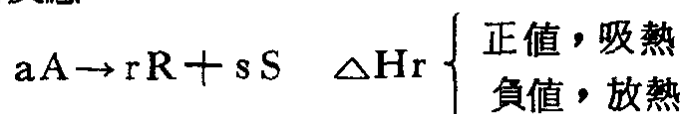
第一個問題牽涉到熱力學，第二個問題因不同速率的程序而與化學動力學、熱傳學等有關，將這些連在一起，而設法決定這些程序間的相互關係，將是很棘手的問題，因此我們先從最簡單的情況開始，然後考慮增加些因素以建立分析，直到我們可以解決更困難的問題。

讓我們流覽一下這個課程，有些是覆習，存些則是新的。討論熱力學與化學動力學可使我們步上概論本課程之要徑。

熱力學(Thermodynamics)

熱力學提供設計上兩個重要的情報，反應是放熱或吸熱及反應最大可能延展的程度。

化學反應及吸熱或放熱是不變的，其大小則為正確的設計所必須知道的。考慮下面的反應



溫度 T 時的反應熱，是同溫同壓下， a 莫耳的 A 消失產生 r 莫耳的 R 與 s 莫耳的 S 之反應前後，從環境 (surrounding) 傳到系統 (system) 的熱量，如果已知反應熱或可由熱力學數據估計，則反應熱效應之大小就可計算出來。

熱力學亦可從標準反應物質的標準自由能 G° 計算平衡常數 K 。上述反應：

$$\Delta G^\circ = rG_R^\circ + sG_S^\circ - aG_A^\circ = -RT \ln K$$

如果平衡常數已知，則可估計最大可得之生成物轉化量。

化學動力學(Chemical Kinetics)

在適當的條件之下，進料可能轉變成新的或附有不同化學性的不同物質。如果反應的發生只因為所含原子的重組或重分配而形成新分子，則稱為發生化學反應。化學就是研究這種反應。包括反應之形式與機構，物理與能量之變化及生成物之生成速率。

化學動力學，這是我們最先關心之問題，也是我們最後一個有趣的範疇。化學動力學研究影響反應速率的因素，量出此速率並對其值提出解釋，這種研究是很重要的。有下列理由：

1. 對一個物理化學家，這是洞察反應系統本性的工具，了解化學鍵如何形成斷裂以估計其能量及其穩定性。

2. 對一個有機化學家，化學動力學的價值也是很大的，因為化合物的反應形式提供了結構的線索，因而靠此工具可求得化學鍵的相對強度與化合物的分子構造。

3. 此外，它是燃燒、分解等重要理論的基礎，提供研究熱傳，質傳的方法，且建議解決其他研究範圍的速率現象的方法。

4. 對一個化學工程師，如果他想在技術上，完滿地設計一裝置以完成某反應，則更應知反應的動力學。當然，如果反應很快以致於基本上反應就是平衡的，那麼設計就簡單了，動力資料不再需要，熱力資料就夠了。

探討化學動力學，動力定律的表法，往往決定於我們所考慮的反應的形式，因此下面討論化學反應的分類可能較好。

反應的分類 (Classification of Reaction)

化學反應的分類法有很多種，在化學反應工程裡，根據所含相的形式和數目來設計最為有用，最大的分劃是均勻系 (homogeneous) 與不均勻系 (heterogeneous)，如果一反應在一相中發生稱為均勻。而在其進行速率之下，須至少兩相存在者叫不均勻反應。反應是在一相，兩相，多相或界面間發生，反應物與生成物分散在相間或在一簡單相裡，這些問題並不重要，須顧慮的是至少須在兩相以上進行的反應。

有時候，在很多生物反應裡，這種分類法，並不很明確，如酶—酶基 (Enzyme-substrate) 反應，酶在蛋白質製造時是作觸酶，因為酶本身是很複雜的高分子蛋白質，膠質大小是10至100mu，含酶的溶液顯示出居於均勻與非均勻系間的灰色範圍，快速化學反應如氣焰燃燒是均勻與非均勻系間無法明顯分開的另一例子，此例中，組成與溫度有很大不均勻性，嚴格言之

4 化學反應工程

，並無單一相具均勻溫度、壓力、和組成存在。回答如何歸類就很簡單了，決定於我們如何選擇來處理，或是決定於我們認為那種描述較有用，因此只有從已知情況的上下文才能決定歸入那類最好。

催化反應分兩大類，催化反應速率因某物質而改變，但此物質既不是反應物也不是生成物，此外來的物質謂之催化劑（觸酶），其使用量不須多。

表1 在反應器設計上的化學反應分類

	無催化反應	催化反應
均勻	大部分氣相反應	大部分液相反應
	快速反應如燃燒焰	膠質系統中反應 如酶及微生物反應
非均勻	燃燒煤 焙礦 固體與酸接觸 帶反應的氣-液吸收 鐵礦還原成鐵或鋼	氨的合成 氧化氨製硝酸 原油裂解 SO ₂ 氣化成SO ₃

表1 表化學反應之分類，及根據此分類法，每一類別的一些典型的例子。

影響反應速率的變數(Variables Affecting the Rate of Reaction)

很多變數可影响化學反應之速率，在均勻系統中，溫度，壓力，組成是顯著的變數，在非均勻系統中，含有一個以上的相，因此問題更為複雜，反應時物質可能從此相移至他相，故質量傳送成為重要因素，例如燃燒煤球時，氧通過粒子周圍的氣膜，及粒子表面之塵膜的擴散作用，在限制反應速率上，扮演一個重要的角色。此外傳熱也是一個因素，如在多孔性催化劑球表面發生放熱反應，如果反應所釋放出的熱量不及時移去，則在球裡產生很嚴重的不均勻溫度分配，則產生不同的點反應速率，熱傳和質傳的影响隨著反應

速率的增快而更加顯著。在快速反應中，如燃燒焰，則成為控制因素。因此熱傳與質傳在決定非均勻反應速率中扮演著重要角色。

在所有情況下，如全反應包含一些串聯步驟，則在這串聯中最慢的步驟影響反應最大，叫做控制步驟（control）一個很重要的問題是找出影響每一步驟的變數，及影響至何程度，只有當我們知道每一因素的大小，將這些變數對反應速率之效應繪成圖，則我們有信心將這些速率外插至新的或不同的條件。

反應速率的定義 (Definition of Reaction Rate)

接下來我們討論如何在意義上和用途上定義反應速率，要回答這個問題，讓我們接受幾個反應速率的定義，他們都是相關的，且都是精密的而不是大概的，首先我們選取反應物，以此成份 i 來定義速率，如由於此反應，此成份莫耳數的變化速率是 dN_i/dt ，則不同形式的反應速率如下：基於反應流體之單位體積

$$r_i = \frac{1}{v} \frac{dN_i}{dt} = \frac{i \text{ 的形成莫耳數}}{(\text{流體體積})(\text{時間})} \quad (3)$$

流—固系統中，基於單位質量

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{i \text{ 的形成莫耳數}}{(\text{固體質量})(\text{時間})} \quad (4)$$

兩流體系統中基於單位界面或氣—固系統中基於單位固體面積

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{i \text{ 的形成莫耳數}}{(\text{表面積})(\text{時間})} \quad (5)$$

氣固系統中基於單位體積

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{i \text{ 的形成莫耳數}}{(\text{固體體積})(\text{時間})} \quad (6)$$

6 化學反應工程

基於單位反應器體積，如果不同於基於單位流體的反應速率時

$$r_i''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{i \text{ 形成的莫耳數}}{(\text{反應器體積})(\text{時間})} \quad (7)$$

在均勻系統，反應器內流體的體積往往與反應器體積相等，在此情況下， V 與 V_r 相等，方程式3與7可以互換使用，上述定義的反應速率也都出現在非均勻系統中，特殊情況下使用特殊定義比較方便。

反應速率是系統狀態的函數

$$r_i = f(\text{系統狀態})$$

無論我們選擇那種反應速率之定義，上述的函數關係都是一樣的，從一定義轉換成另一定義時，只有比率常數及其因次改變。

從方程式3至7，這些速率定義的關係是

$$(\text{流體體積}) r_i = \left(\frac{\text{固體}}{\text{質量}} \right) r_i' = \left(\frac{\text{固體}}{\text{表面積}} \right) r_i'' = \left(\frac{\text{固體}}{\text{體積}} \right) r_i''' = \left(\frac{\text{反應器}}{\text{體積}} \right) r_i''' \text{ 或}$$

$$V r_i = W r_i' = S r_i'' = V_s r_i''' = V_r r_i'''$$

全部計劃(over-all plan)

我們的全部計劃是從均勻系統開始(第2至10章)以了解理論上速率如何表示(第2章)，怎樣從實驗中決定(第3章)，怎樣應用到設計批式反應器及理想流動之流動反應器(第4至第8章)，真正反應器中的非理想流動(第9至10章)，然後介紹非均勻系統中較複雜的設計(第11章)及簡單介紹無催化流一固系統，兩流體系統，催化固體一流體系統等的特殊問題(第12至15章)。

2

均勻反應動力學

均勻反應中所有反應物質都在一相中，氣相，液相或固相，如這是催化反應，催化劑必須也在此相中。雖然有很多方法定義反應速率，然而對均勻系統而言，基於單位反應流體體積的精確測量是唯一的方法，故任一反應成份 A 的反應速率定義為

$$r_A = \frac{1}{v} \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{反應}} = \frac{(\text{因反應而出現 A 的莫耳數})}{(\text{單位體積})(\text{單位時間})}$$

在此定義之下，如果 A 是反應生成物，此速率是正值，如是消耗的反應物，此速率是負值， $-r_A$ 是反應物的消失速率。

現在我們預想此類反應除了與相中物質的組成有關外，尚與系統的溫度，壓力有關，而容器形狀，固體物質與此相接觸面的性質，及流體的擴散特質均不影響均勻反應的速率，因此我們可以將成份 A 的反應速率寫為

$$\begin{aligned} r_A &= f(\text{系統狀態}) \\ &= f(\text{溫度, 壓力, 組成}) \end{aligned}$$

壓力，溫度及組成等變數彼此是相關的，溫度與組成已知，則壓力可以決定，因此下寫法仍不失其一般性：

$$r_A = f(\text{溫度, 組成})$$

本章我們討論這形式的函數關係，接着從化學理論考慮速率表法中組成相關性與溫度相關性的解釋，及反應速率預測問題。

速率方程式中的濃度相關項

在看速率式中的濃度項以前，我們須先區別不同的反應形式，這種區分是基於描述反應進行時動力方程式的形式與數目而定，同時，我們因關心反應方程式的濃度相依項，我們假設系統溫度保持一定。

單一與複合反應 (Single and Multiple Reaction)

首先，當物質反應成生成物時，審視其化學量之後，最好在一個以上的溫度之下，則我們可以很容易地決定我們應該視為單一反應或發生一些反應。

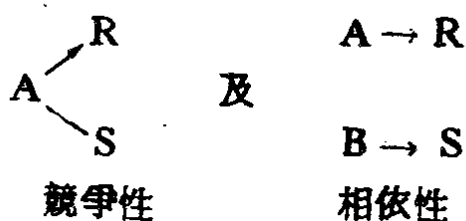
當我們選擇單一化學量方程式及速率方程式來表示反應的進行，則是單一反應。如果一個以上的化學量方程式用來表示其變化，且表反應成份的組成變化的動力方程式也超過一個時，叫複合反應。

複合反應可區分為：

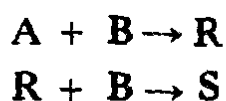
串聯反應 (Series Reaction)



並聯反應 (Parallel Reaction) 有兩形式



更複雜的例子是



在此就B而言，反應是並聯的，就A，R，S而言，則是串聯。

基本和非基本反應 (Elementary and Nonelementary)

考慮一個單一反應的化學量方程式：



如果我們假設控制速率的機構包含單一分子A與單一分子B的碰撞，則A與