

CRE

王建华 主编

化学反应工程基本原理



成都科技大学
云南工学院
太原工业大学
湘潭大学
西北大学
合编

成都科技大学出版社

化学反应工程 上册

化学反应工程基本原理

王建华 主编

成都科技大学出版社

内 容 简 介

本书是根据化工类专业《化学反应工程》课程的教学需要编写的，是一本按照本科（含专科）教学要求，并结合生产实际，论述化学反应工程学基本理论、基本知识和反应器特性的教材。

全书共十二章分上下两册。上册《化学反应工程基本原理》六章，下册《化学反应器设计》六章。各章均有例题和习题。

本书可作为高等学校化工类专业的教材，适于60-100学时的授课安排，也可供有关工程技术人员参考。

化 学 反 应 工 程 上 册 化 学 反 应 工 程 基 本 原 理

王建华 主编
责任编辑 葛履明

成都科技大学出版社出版，发行
四川省新华书店经销
成都科技大学印刷厂印刷
开本787×1092毫米 1/32 印张9.9375
1988年7月第1版 1988年7月第1次印刷
字数：214千字 印数：1—5000

ISBN7-5616-0241-3/TQ·30

定价：1.84元

前 言

本书是根据1986年10月在天津召开的化学工程专业教学指导委员会讨论确定的本科《化学反应工程》课程的教学要求编写的。教材内容按60—100学时编写，具体执行时可以适当选择，有些内容不必讲解，可以自学。

编写本书时力求遵循以下原则：一是体现教学性，着重阐明基本概念和基本原理，使之便于自学易于阅读。二是理论结合实际，在教材内容、例题编写上着眼于应用所学原理，分析和解决实际问题。三是贯彻少而精，删繁就简，重点放在化学工程专业领域内共通性的基本问题上。对于特殊的和专门的内容本书不多涉及，建议参阅其他参考书或专著。

为了保证课程的系统性、完整性，全书分上、下两册。上册为“化学反应工程基本原理”共六章。着重阐明化学反应工程基本原理。下册为“化学反应器设计”共六章，应用上册基本理论，分析典型反应器的特性和设计。

全书由成都科技大学、云南工学院、太原工业大学、湘潭大学、西北大学合编。成都科技大学王建华主编，刘栋昌主审。

本书上册各章由成都科技大学的同志编写。王建华撰写绪论和第六章；王建华、许学书撰写第四章；第一章、第二章、第三章和第五章分别由李世模、李隆山、刘期崇和夏代宽撰写。

下册第一章均相反应器，由成都科技大学李世模撰写；第二章绝热式气固相催化反应器，由云南工学院罗明河撰写；

第三章换热式气固相催化反应器，由太原工业大学陈如法撰写；第四章流化床反应器，由湘潭大学黄良撰写；第五章气液反应器，由西北大学杨文选、姜信真撰写；第六章气液固反应器，由成都科技大学周贵云撰写。

本书虽几异其稿，书中必将存在不少缺点和问题，恳请读者批评指正。

编者

一九八八年二月

符 号 表

A	面积; 组分; 年龄分布函数
A_t	填充床换热面积
A_s	填充床横截面积
A_l	单位管长的传热面积
A_r	反应管的横截面积
a	化学计量系数; 比相界面面积; 单位体积气液混合物中的相界面面积
a_m	单位质量催化剂颗粒的外表面积
a_c	单位填充床体积内填料的总干表面积
a_s	填料(或固体粒子)的比表面积
a_w	单位填料床体积的润湿面积
B	反应组分
b	组分 b 的计量系数
C	浓度
C_p	定压热容
C_v	定容热容
D	分子扩散系数
D_K	努森扩散系数
D_b	反应器直径
d_b	气泡直径
d_c	床层当量直径
d_p	催化剂颗粒直径
d_r	反应器内径

d_s	与球等外表面积直径
d_t	管子直径
d_v	等体积相当直径
E	活化能; 停留时间分布密度函数
E_{obs}	表观活化能
E_H	亨利常数
F	摩尔流率; 停留时间分布函数
f	摩擦系数
f_w	尾涡体积分率
f_c	乳化相气体所占流化床总体积百分率
f_b	气泡所占流化床总体积百分率
G	质量流速; 自由能
g	重力加速度
H	摩尔焓; 溶解度系数; 高度
ΔH	焓差
$(-\Delta H_r)$	反应热
I	惰性组分
J	停留时间分布函数
j_D	传质 j 因子
j_H	传热 j 因子
K	化学平衡常数
K_G	气相总传质系数
K_L	液相总传质系数
k	反应速率常数
k_0	指前因子或频率因子
k_G	气膜传质系数

k_L	液膜传质系数
$(k_{bc})_b$	气泡到交换区的传质系数
$(k_{be})_b$	气泡到乳化相的总传质系数
$(k_{ce})_b$	气泡区+交换区到乳化相的传质系数
L	长度; 距离; 液相
L_f	流化床高度
L_L	液膜高度
L_R	微元液膜厚度
l	距离座标
M	分子量
m	质量
H_o, \sqrt{M}	八田数
N	扩散通量; 釜数; 功率数; 变量数
n	摩尔数; 总反应级数
P	总压强
P_C	临界压强
P_R	对比压强
P_o	标准压强
p	分压
p^*	平衡分压
P_H	饱和蒸汽压
Q	示踪剂总量; 传热速率; 气体吸收总量
R	半径; 宏观反应速率
R'	纯物理吸收速率或受传递影响时的反应速率
R_o	气体常数
r	本征反应速率; 径向座标; 孔半径

S	气液相界面积; 选择性
S_c	单位体积床层中催化剂的有效外表面积
S_p	粒子比表面积
S_v	空速
T	绝对温度
T_c	临界温度
T_R	对比温度
t	摄氏温度; 时间
w	流速
U_b	气泡上升速度
U_{br}	单气泡时的上升速度
U_{mf}	临界流化速度
U_o	空床气速
U_{oG}	空塔(或釜)的气速
U_{oL}	空塔(或釜)的液速
U_s	滑动速度
U_t	带出速度
V	体积
V_R	反应器体积
V_p	比孔容
v	体积流量; 吸附量
v_m	饱和吸附量
W	重量
x	转化率; 座标
y	摩尔分率
	希腊字母

N

α	给热系数; 反应级数
α_s	流体与颗粒间的给热系数
α_i	固定床对壁的给热系数
β	吸收速率增强因子; 溶解度参数
γ	反应级数
δ	催化剂颗粒的曲折因子; 溶解度参数
δ_A	膨胀因子
δ_G	气膜厚度
ε	孔隙率
ε_A	膨胀率
η	催化剂的内表面利用率
θ	覆盖率
θ_s	裸露率
λ	导热系数
μ	粘度
ρ	密度
σ	活性中心; 方差
σ^2	残差平方和
τ	时间
τ_0	标准接触时间
Φ	西勒模数
Φ_s	颗粒的形状系数

下 标

A, B...	不同组分	h	横截
a	吸附	i	进口

ad	绝热	L	液相主体
B	床层	max	极大值
b	气泡	min	极小值
d	解吸	0	初始态; 进料
e	有效	op	最宜
eq	平衡	p	颗粒
f	出口	r	径向
G	气相	s	颗粒体
g	气相主体	t	总量
l	轴向	v	体积
m	平均		

绪 论

一、化学反应工程学的发展概况

化学反应工程是化学工程中年青而活跃的学科分支，是化学反应与传递工程等学科交叉发展起来的。迄今不过三十年的历史。

虽然化学反应工程是1957年才正式命名的，但某些概念早在三十年代就开始萌芽了。在那以前，化学工程主要建立在单元操作（如流体输送、蒸发、传热等）上，基本上是属于物理过程，而研究工程技术对化学反应有何影响则涉及较少。1937年德国丹克勒 (Damköhler) 在 *Der Chemie Ingenieur* 第三卷上首先谈到扩散，流动与传递对化学反应收率的影响，可说是化学反应工程的先导。1947年 Hougen 与 Watson 编写 *Chemical Process Principles* 的第三卷，是阐述动力学与催化过程的第一本书。同年，苏联学者弗兰克—卡明涅茨基 (Франк—Каменецкий) 所著的“化学动力学中的扩散和传递”，就流动、扩散和热现象对化学反应的影响作了重要论述。上述专著对化学反应工程的发展奠定了基础，并有力地促进了该学科的发展。50年代，由于化学工程的发展，化工厂的大型化，综合化，自动化与最优化，提出了许多新的概念，例如“返混”现象，反应器的稳定性等等，特别是电子计算机的迅速发展与应用，使化学反应与传递过程的结合有了可能。1957年在荷兰阿姆斯特丹召开了第一次欧洲化学反应工程会议，正式命名了化学反应工程学，成为这门学科诞生的里程碑。1970年在华盛顿召

开了第一次国际化学反应工程学会，此后每两年举行一次，促进了学科的迅速发展，目前已成为十分活跃的领域，并向其它学科渗透，形成了许多新的学科分支，其中如与高分子化工结合产生的聚合反应工程，与石油化工一起形成的催化反应工程，针对冶金过程特点而形成的高温反应工程，以及近来与生物工程交叉产生的生化反应工程等，更是很有生命力的新兴学科分支。

二、化学反应工程学的任务与内容

化学反应工程学的任务就是研究化学反应与传递过程相互作用的基本规律，并在此基础上分析化学反应器的特性和指导反应器的设计，放大与优化。

化学反应工程是十分重要的。因为化工生产过程中总是包括物理与化学两个过程，物理过程可以不涉及化学过程，（例如流体输送，传热，精馏与干燥等等），但是，化学过程则总是伴随着物理过程，并受到物理过程的影响，使得化学反应的条件发生变化，从而影响整个过程的结果。例如，同一个化学反应，当温度、压力和停留时间相同时，在不同的间歇反应器和连续搅拌槽式反应器中进行反应，其转化率却不相同。这是因为流动型式不同造成的。通常，流动过程，传热与传质过程会引起停留时间分布，温度分布，浓度分布和速度分布，不仅对化学反应的速度和转化率，乃至对反应机理，反应级数、反应的活化能和选择性都有影响。最终则会改变产品的质量与产量。研究化学反应与物理过程的相互作用，以及影响它的因素，为掌握反应器的性能，如何强化，如何正确设计奠定理论基础。

化学反应工程学的具体任务包括以下三个方面：

第一、反应器的分析与设计

反应器的分析就是根据化学反应工程的基本原理，针对各类反应器的共性问题，加以剖析，找出影响反应器性能的主要因素，研究薄弱环节和强化措施，为反应器最佳操作和设计提供依据。反应器的分析是围绕化学反应这个中心，由流动过程，传递过程（动量传递，热量传递和质量传递）对化学反应的影响，来逐个加以研究。显然，化学反应是反应器中具有决定性的过程。化学反应进行的程度，除了遵循化学平衡和化学计量学的规律外，主要受化学动力学的控制。而化学动力学又因反应是均相还是非均相，是简单反应，还是复杂反应，因素众多，情况各异。如何建立相应的速度方程，以及求解这些方程，从而建立起反应器的数学模型和进行反应器的设计都是很重要的，也是化学反应工程学的一个任务和内容。特别是化学反应与传递过程相结合，使问题更加复杂化，导致很多问题目前尚不能圆满解决。流动模型，是反应工程学中的一个重要方面。流型和停留时间分布对化学反应收率和选择性的影响是不可忽视的。如何建立流动模型，如何分析流型对反应过程的影响，已经进行了大量的研究。除了典型的理想置换，理想混合流型外，还有不少实际的流型，例如扩散模型，层流模型，连续搅拌槽串联模型，以及在此基础上组合而成的混合模型，这些对研究反应器的停留时间分布起了很大的推动作用。传递过程对化学反应的影响是十分明显的。动量传递直接关系到流体通过反应器时的速度分布和压力降，这常常是反应器设计中一个至关重要的问题。在固定床气固催化反应装置中，反应器内部结构的

设计就是由这个因素决定的，例如，轴向氨合成塔演变为径向氨合成塔就是一个典型的例子。关于传热过程对化学反应的影响是不言而喻的。特别是对于热效应大的反应，或要求温度变化很小的反应，传热过程往往是起决定性的因素。温度不仅影响反应的平衡与速率，而且对反应器热稳定性有很大的影响，常常是反应器能否正常操作的重要条件。传质过程，包括外扩散和颗粒内的扩散，对非均相的反应极为重要，特别是在气固催化反应中，许多过程的速率是受扩散控制的。改善和强化扩散过程是提高反应率的重要途径。Thiele 在内扩散方面进行了开创性的工作，首先引入了内表面利用率的概念。目前围绕着化学反应类型，催化剂的几何形状和孔结构，建立了各种数学模型并取得相应的结果，为研究扩散过程对化学反应的影响提供了理论依据。

进行反应器分析，目的之一是为了设计反应器。反应器的设计包括反应器的选型，结构的设计和反应器大小的确定。反应器的类型有不同的分类方法，根据操作方式分为：间歇式，半连续和连续式；根据流型来划分，有理想置换，理想混合和各种非理想反应器；按相态分，有均相和非均相。均相有气相和液相。非均相有气—液，气—固，气—液—固反应器；就固态是否运动，又可分为固定床，移动床，流化床，滴流床等等。反应器还可以按照形状分为管式、槽式和塔式等。在选择反应器型式时，主要根据反应过程的特点以及传递过程的影响，同时，也要从技术经济方面综合加以考虑。反应器的设计及其大小的计算，则需要根据相应的反应器设计方程，包括化学平衡，物料平衡，热量平衡以及化学动力学，流动模型，传热，传质等方程，综合建立反应

器的数学模型，并联立求解。当然，由于反应器的类型及反应器模型的不同，计算的难易程度也是不同的，例如过程是稳定的，还是非稳定的，是一维模型，还是二维模型等，往往差别很大，有的则很难求解，这在建立模型时都应加以考虑。力求简化而便于求解。

第二、反应器的优化

反应器的优化，包括操作的优化和设计的优化。由于优化问题涉及的因素很多，是整个系统的优化，生产过程的优化，还是单个反应器的优化，显然这些因素相互影响，是一个多元函数。考虑优化时，必须先确定目标函数和约束条件。目标函数的选择，可以从多方面来考虑，通常是反应器的尺寸大小，或设备投资的多少，可以是产量高低，甚至某个单一的操作条件，如温度、压力、催化剂尺寸和用量等等。这需要综合加以考虑，选择最主要的因素。反应器操作的优化与设计的优化，情况也有所不同，因为现有反应器的优化，往往限制的因素很多，不能任意改变，只能在特定条件下加以考虑。当然，反应器设计的最优化，也不是毫无约束的，因为不仅要考虑反应器本身的技术因素，还要考虑成本，投资，以及安全环保等各项技术经济指标，此外，反应器本身也与整个化工工艺和系统密切相关，只有择其主要加以考虑。

最优化设计的数学方法也是一个重要的研究内容，目前常用的有线性规划和非线性规划。前者如单纯形法，后者如牛顿法、约束条件法，都是人们熟知和常用的方法。随着计算机的不断改进，为最优化提供了强有力的工具。

第三、反应器的放大

反应器的放大是化学反应工程学的的一个重要课题。有时是生产规模的扩大，更多的情况是新产品，新工艺的开发，需要将实验测定的结果，放大到生产规模，这是一个重要而又很困难的任务。

通常采用的放大方法有三种：

一是经验放大。这是过去最常采用的方法。该法的缺点是缺乏对机理的了解和理论依据，因而也很难有普遍意义。这种方法最大的缺点是逐步放大，费时耗资，使本来已领先的成果，到开发出来已经落后了。但在某些无法用理论指导，或无法用其它方法放大的场合，仍不失为一个简单可靠的方法。

二是相似放大，这是传统的化学工程中单元操作设备最常用的方法。它根据相似理论，使原型设备与放大设备之间保持某种相似，例如几何相似，流体力学相似，或传热传质相似等等，以进行放大。这种方法对单元操作设备是简易而行之有效的办法。但是，对于化学反应工程来说，由于有化学反应的存在，不难证明要同时满足这些条件则是不可能的。因而在反应器放大中很少采用。

三是数学模型法。这种方法是用数学模型描述反应器内的反应过程，用数学方法求解这些数学模型，从而获得待放大设备所需的参数。这种方法的优点是有理论根据，有普遍意义，可以推广，而且省时节资，放大周期短，倍数高。例如按文献 Chem Tech March, 154 (1957) 报导，放大倍数高达 8 万倍，是一个很成功的例子。然而这种方法目前研究的还不充分，只有很少的场合达到实用的要求。不过，随着数学方法研究的深入，计算机性能的改进，这是一种很有