

周 游 编 著

化学
反应器
分析

CHEMICAL
REACTOR
ANALYSIS



化学工业出版社

化学反应器分析

周 游 编著

烃 加 工 出 版 社

内 容 提 要

本书对石油化工生产中的核心设备——化学反应器进行了比较系统地讨论。除介绍有关的基本原理外，着重介绍了如何运用这些原理去处理工业反应器操作及设计中若干实际问题。本书以作者为有关部门培训班讲课的教材为原稿编写而成，可供从事石油化工的工程技术人员、高校师生参考，也可作为技术培训教材。

化学反应器分析

周 游 编著

烃加工出版社出版

通县建新印刷厂排版

通县建新印刷厂印刷

中华书店北京发行所发行

850×1168毫米 32开本 18 1/2 印张 480 千字 印 1—2600

1986年9月北京第1版 1986年10月北京第1次印刷

书号：15391·15 定价：2.90元

序 言

本书以作者在化工学会举办的“工程师读书班”上的讲学稿为基础经过修改和补充完成的。主要是为化工企业生产第一线工作的工程技术人员介绍化学反应工程的基本原理和提供基础数据,并说明它们在工程实践中的应用,目的是以较少的原料、较低的能源消耗生产出更多更好的产品,为祖国的建设事业做出更大的贡献。

第一章基本动力学和反应机理是讨论化学反应器的基础,书中对这些基本理论的介绍突出了工程应用的侧面,如膨胀因子这个例子。并在介绍过程中着重澄清容易弄混的一些概念,如反应级数和反应分子数。

第二、三两章是本书的主体,介绍均相和非均相两大类型反应器的分析。每个章节都配有实例说明这些基本原理的使用方法。这两章的结构都是先介绍基本原理,然后分述各种类型反应器的分析。

化学反应器分析过程中涉及许多类型的数据,而最核心的是动力学数据,它包括动力学方程式及式内各参数的数值。动力学数据分散发表在期刊、政府及科研机构的报告、会议文集、学位论文及大学出版物等处。这些资料至今尚没有简便、迅速的检索可供查找,为此本书第四章专门用于介绍基础数据,有的提供估算方法,动力学数据则列出专表以供使用。这是汇集近年来国内外发表的有关动力学资料的尝试。

附录编写了单位符号、名称及其换算;化学反应工程专著及化学反应工程会议资料三部分内容。

本书采用国际制(SI),书内只标写单位符号,书末给出单位的中文名称。鉴于我国国内使用国际单位制刚刚开始,许多工程技术人员还不熟悉的情况下,书内用了某些国际制允许的若干

制外单位，如 atm (大气压) .并保留了少数惯用单位，如 hr (小时) ,a (年) 等，并未采用 ks (千秒) ,Ms (兆秒) .

书内收入了北京化工学院，北京化纤工学院本科生毕业环节的部分内容。

最后，向为本书出版工作做出贡献的烃加工出版社的同志们表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书内错误之处敬请读者批评指正。

周 游

1983年9月于北京

目 录

序 言

| | |
|-----------------------------|-----|
| 第一章 化学反应原理 | 1 |
| 第一节 基础化学动力学..... | 1 |
| 第二节 化学反应机理..... | 36 |
| 第二章 均相反应器分析 | 79 |
| 第一节 反应器分析导论..... | 79 |
| 第二节 流动反应动力学..... | 93 |
| 第三节 管式反应器..... | 116 |
| 第四节 管式裂解炉..... | 148 |
| 第五节 槽型反应器..... | 176 |
| 第三章 非均相反应器分析 | 209 |
| 第一节 非均相反应过程..... | 209 |
| 第二节 催化作用和催化剂..... | 229 |
| 第三节 气固催化反应动力学..... | 266 |
| 第四节 气固固定床反应器..... | 298 |
| 第五节 气固流化床反应器..... | 346 |
| 第六节 气液相反应器..... | 388 |
| 第四章 反应器分析的基础数据 | 414 |
| 第一节 流体的 PVT关系..... | 414 |
| 第二节 物性数据的确定..... | 428 |
| 第三节 热力学数据的确定..... | 435 |
| 第四节 动力学数据的确定..... | 464 |

单位名称、符号及其换算

化学反应工程专著

化学反应工程会议资料

第一章 化学反应原理

化学反应器是化工生产的核心设备。一种化工产品的生产通常需要经过原料准备和净制、化学反应、产品分离及提纯等几个主要步骤，其中化学反应器就是完成由原料转变成产品的设备。化工厂生产的原料和能源消耗指标，产品的经济效益在很大程度上取决于化学反应进行的质量好坏，因此，在正式进入各种反应器分析的主题讨论之前，本章先就反应器分析过程中所需用到的有关化学反应的基本原理加以说明。

本章分为基础化学动力学和化学反应机理两节介绍。

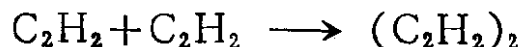
第一节 基础化学动力学

本节讨论非流动系统反应的动力学规律，着重弄清化学反应速度，反应级数和反应分子数等基本概念，并掌握如何从工程实践角度对化学反应过程进行定量描述。先讨论简单反应，再讨论复杂反应，为以后讨论流动系统反应做些准备。

一、化学反应速度

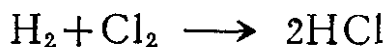
自然界的化学反应是千变万化的。但对于工程实践，从化学反应工程学科角度，化学反应大体可以划分成两大类，即基元反应和非基元反应。

基元反应也称基本反应。这种反应限定反应物分子经过碰撞一步直接转变成产物的过程。例如，实验证明，两个乙炔分子相互碰撞转变成乙炔三聚体的过程是一个基元反应。其化学方程式为：

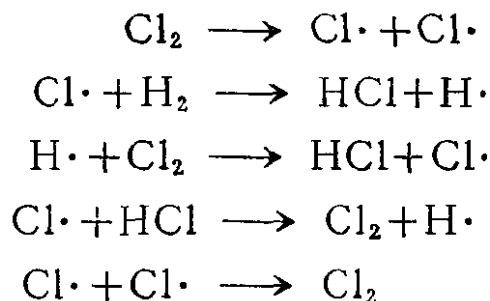


非基元反应则指反应物分子经过碰撞通过若干步转变成产物

的过程。例如，氢气的均相气相氯化反应，氢气和氯气反应生成氯化氢的过程。化学方程式为：



这个转化不是一步直接生成产物氯化氢的，同位素示踪实验测定表明，该反应是沿着下述途径进行的。



在此所写的每一步反应都是基元反应。

不难看出，这几个方程式的加和就是原来氢气和氯气反应转变成氯化氢的化学方程式。这种能够表示非基元反应由反应物向产物转化的步骤称为机理方程式。用机理方程式描述的由反应物转变成产物的过程称为反应机理。

小结一下，化学方程式表明用何种反应物转变成何种产物，它只反映出化学过程的计量关系；反应机理不仅要说明由什么反应物生成什么产物，而且要说明这个转变所经历的途径。机理中的每一个方程式都是一个基元反应。

工程实践中所碰到的绝大多数反应是非基元反应。无论基元反应或是非基元反应，为了解决实际工程问题首要是要知道这些化学反应存在着什么样的规律。

首先是化学反应速度，它表示一个化学反应进行的快慢。不同的反应进行的速度相差得很远，容量分析所利用的酸碱滴定反应是在瞬间完成的；而常温下煤的氧化过程速度慢到人们察觉不到。不同的化学反应，它们进行的速度相差如此悬殊，那么用什么样的物理量来描述化学反应速度呢？

化学反应工程学科通常将化学反应速度定义为单位时间、单位反应器体积内某组分数量的变化

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-1-1)$$

式中 r_i —— 组分 i 的反应速度, $\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$;

n_i —— 组分 i 的数量, kmol ;

V —— 反应系统的体积, m^3 ;

t —— 反应进行的时间, s 。

定义式(1-1-1)中的正负号按如下规则选取: 当组分 i 是反应物时取负号, 是产物时取正号。这样保证化学反应速度的数值始终为正值。

液相反应由于反应系统的体积在反应过程中几乎保持恒定, 这种反应称为恒容反应。恒容反应系统的反应速度常用单位时间内某组分浓度的变化来定义

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (1-1-2)$$

式中 C_i —— 组分 i 的浓度, kmol/m^3 。

在此, 对于恒容系统

$$dC_i = \frac{dn_i}{V} = d\left(\frac{n_i}{V}\right)$$

由反应速度定义, 反应速度是用某组分数量的变化来衡量的。在反应系统里计量反应速度的组分可以选择任何一个反应物, 也可以选择任何一个产物。一般地说, 选择的组分不同时, 反应速度的数值也不同。下面推导以不同组分表示的反应速度之间的数量关系。

对于一个一般化的反应



用各组分表示的反应速度分别为

$$-\frac{dC_B}{dt}; \quad -\frac{dC_D}{dt}; \quad \frac{dC_R}{dt}; \quad \frac{dC_S}{dt}$$

其中, $-\frac{dC_B}{dt}$ 表示组分 B 的消耗速度, 依此类推。

从化学计量关系可以看出组分 B 的消耗速度和组分 D 的消耗速度的比等于它们计量系数 b 和 d 的比。这个规律同样适

用于产物之间。由此

$$\frac{-\frac{dC_B}{dt}}{b} = \frac{-\frac{dC_D}{dt}}{d} = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{r} = \frac{\frac{dC_S}{dt}}{s}$$

这样就可得出一般关系式

$$-\frac{dC_B}{dt} = -\frac{b}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{b}{r} \frac{dC_R}{dt} = \frac{b}{s} \frac{dC_S}{dt} \quad (1-1-3)$$

这就是以不同组分表示的反应速度之间的数量关系。

最后说明一下，气相反应的反应速度还可以用分压表示，即反应速度定义为单位时间内某组分的分压变化。

$$r_i = \pm \frac{dp_i}{dt} \quad (1-1-4)$$

式中 p_i ——组分 i 的分压，Pa 或 atm。

气体的分压和浓度之间存在如下关系：

$$p_i V = n_i RT$$

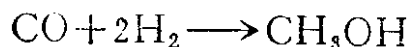
$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \quad (1-1-5)$$

式中 R ——气体常数。

因此，以浓度表示的反应速度和以分压表示的反应速度可以通过方程式 (1-1-5) 进行转换。

〔例题 1-1-1〕 以不同组分表示的反应速度之间的转换。

甲醇合成反应



在一定的操作条件下，甲醇的生成速度为 $r = 8.6 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{hr}$ ，试确定两种反应物一氧化碳和氢气的消耗速度各是多少。

解：

由方程式 (1-1-3)，对于甲醇合成反应可以写成

$$\frac{r_{\text{CO}}}{1} = \frac{r_{\text{H}_2}}{2} = \frac{r_{\text{CH}_3\text{OH}}}{1}$$

由此，以两种反应物表示的反应速度为

$$r_{\text{CO}} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = r = 8.6 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{hr}$$

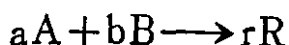
$$r_{\text{H}_2} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = 2r = 17.2 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{hr}$$

二、质量作用定律

明确化学反应速度以后，人们更关心的是怎样改变化学反应的速度。在大多数的情况下，人们希望加快反应速度，这样在单位时间内可以生产出更多的产品。在有些情况下希望减慢某些化学反应的速度，例如减慢副反应速度以抑制副反应的进行，不稳定产品的贮存和运输过程中需要抑制使其分解或变质反应的进行。讨论这个问题的关键是弄清影响反应速度的因素是什么，质量作用定律有助于这个问题的解决。

质量作用定律这样叙述：对于基元反应，在一定温度条件下，化学反应速度和反应物浓度乘积成正比，反应物浓度的方次等于化学方程式中各反应物的计量系数。

例如化学反应



由质量作用定律

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= k_A C_A^a C_B^b \\ -\frac{dC_B}{dt} &= k_B C_A^a C_B^b \end{aligned} \quad (1-1-6)$$

方程式 (1-1-6) 表示反应速度和反应物浓度之间的函数关系，称为动力学方程式，或速度方程式。

动力学方程式中的系数 k 称为反应速度常数。反应速度常数是反应系统的特性常数，它和反应物的浓度无关。当所有的反应物浓度均为 1 时

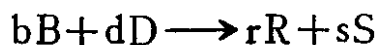
$$C_A = C_B = \dots = 1$$

得出

$$r=k$$

这就揭示了反应速度常数的物理意义，它是单位反应物浓度时的反应速度。所以也有人把反应速度常数称为比反应速度。

反应速度可以用反应物的消耗描述，也可以用产物的生成描述。前面已经介绍过对于化学反应



以不同组分描述的反应速度存在如下关系

$$-\frac{1}{b}(r_B) = -\frac{1}{d}(r_D) = \frac{1}{r}(r_R) = \frac{1}{s}(r_S)$$

如果用 i 表示系统中的任意组分，它可以代表任何一个反应物，或任何一个产物，由质量作用定律

$$r_i = k_i C_B^m C_D^n$$

因此，以不同组分描述的反应速度常数可表示为：

$$\frac{1}{b}(k_B) = \frac{1}{d}(k_D) = \frac{1}{r}(k_R) = \frac{1}{s}(k_S) \quad (1-1-7)$$

还需说明：对于理想溶液反应速度用浓度表示，非理想溶液用活度表示，低压下气相反应用分压表示，相应的反应速度常数也区分为以浓度表示

$$-\frac{dC_i}{dt} = k_c C_i^n \quad (1-1-8)$$

式中 k_c ——以浓度表示的反应速度常数。

以分压表示

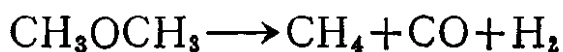
$$-\frac{dp_i}{dt} = k_p p_i^n \quad (1-1-9)$$

式中 k_p ——以分压表示的反应速度常数。

借助于理想气体定律就可以很容易地推导出这些反应速度常数之间的关系。

〔例题 1-1-2〕 反应速度常数因次的转换

在 552 °C 等温条件下进行二甲醚的气相分解反应



已知其动力学方程式为

$$-\frac{dC}{dt} = k_c C$$

$$k_c = 4.94 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

试确定方程式

$$-\frac{dC}{dt} = k_p p$$

中的常数 k_p 的数值。

解：

对气相反应，组分的分压与浓度之间的关系符合

$$p_i = C_i RT$$

代入动力学方程式得

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= k_p p \\ &= k_p \cdot CRT \\ &= (RTk_p) \cdot C \end{aligned}$$

与题给方程式相比，知

$$RTk_p = k_c$$

故

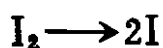
$$\begin{aligned} k_p &= \frac{k_c}{RT} = \frac{4.94 \times 10^{-3}}{0.08206(552+273)} \\ &= 0.073 \text{ kmol}/(\text{m}^3) \cdot (\text{atm}) \cdot (\text{s}) \end{aligned}$$

三、反应级数和反应分子数

化学反应的级数和反应的分子数是两个完全不同的概念，它们常被人们弄混。本节首先分别介绍这两个概念的物理意义，然后再说明它们之间的区别。

反应分子数是由反应机理导出的概念，它根据引起基元反应所需要的最少的反应分子数目。依据反应的分子数把化学反应划分成单分子反应、双分子反应和三分子反应。

例如已知碘分子解离成碘原子的反应是基元反应



其动力学方程式是

$$r = k[\text{I}_2]$$

这个反应是单分子反应。单分子反应的发生常用分子碰撞器壁引起活化来解释。

实际当中碰到较多的是双分子反应，这是由两个分子相碰撞而引起的反应。

所谓三分子反应是指三个反应物分子同时碰到一起发生反应转变成产物的过程。而三个分子同时碰撞的机会是很少的，因此三分子反应到目前为止只发现了十几个。

反应级数是表示反应动力学方程式里反应速度和反应物浓度之间的函数关系，这个函数关系通常由实验测定，在这个函数关系里反应物浓度指数的总和称为反应级数。

例如，一般反应



假如实验测得的动力学方程式是

$$r = kC_{\text{B}}^m C_{\text{D}}^n$$

那么这个反应的级数是

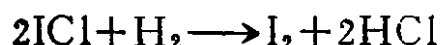
$$f = m + n$$

即：这个反应对组分 B 是 m 级的，对组分 D 是 n 级的，总反应级数是 f 级。

一个化学反应的级数可以是整数、分数或零。常见的反应有一级反应、二级反应等。

关于反应级数和反应分子数应该注意以下几个问题。

首先，反应级数和化学方程式的计量系数之间没有直接关系。在多数情况下，两者是不一致的。例如，氯化碘的加氢反应



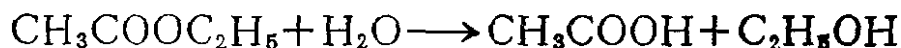
实验测得其动力学方程式为

$$r = k[\text{ICl}][\text{H}_2]$$

动力学方程式表明这个反应对氯化碘是一级的，对氢气也是一级的，总反应为二级反应。因此，我们不允许按照化学方程式直接写出动力学方程式，而动力学方程式只能靠实验确定，当然在少数情况下化学方程式的计量系数和动力学方程式级数两者一致，不过，这只能看成是一种巧合。

其次，反应级数和反应分子数之间一般也不存在直接关系。按照习惯只有基元反应才讨论它是几分子反应。这样，基元反应是单分子反应的一定是一级反应，是双分子反应的一定是二级反应，反过来说也是正确的；非基元反应是由若干个基元反应组成的，讲它的反应分子数没有实际意义，因而其反应级数和反应分子数之间的关系就无关紧要了。

最后，说明一下反应的假级数。假级数是指反应在一个特定条件下所呈现出的反应级数。例如酯的皂化反应，其化学式为



实验测得其动力学方程式是

$$r = k[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

如果这个皂化反应是在大量水存在的条件下，也就是很稀的酯溶液进行皂化反应，反应过程消耗水的数量对水的总量来说可以忽略不计，因此水的浓度在整个过程中可视为定值

$$[\text{H}_2\text{O}] \doteq \text{常数}$$

这样就可将 $[\text{H}_2\text{O}]$ 和反应速度常数 k 合并成一个新的速度常数 k' ，此时动力学方程式变为

$$r = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

这个动力学方程式表明此时反应速度对酯的浓度呈一级反应，这种一级反应通常称为假一级反应。

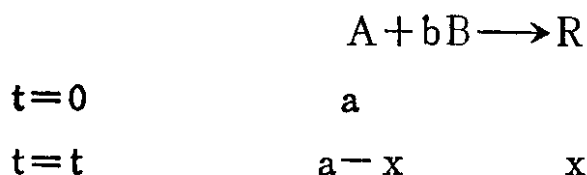
由此，人们注意到这样一个重要的事实，即化学反应动力学

关系不仅取决于反应的类型，而且取决于反应的条件。

工程实践中人们更关心的是反应级数，由于有了实验的动力学方程式就能够完成反应器设计的任务和反应器分析的讨论。

四、反应转化率和膨胀因子

首先说明化学反应转化的数量，对于化学反应系统内任何一个反应组分 A 当它原始进料量为 a kmol 时，经过 t 秒的化学反应后有 x kmol 转变成产物，那么此时该组分在系统内的数量即为 $a-x$ kmol。从下面化学方程式可以看出反应物 A 消耗 1 kmol 转变成产物 R 也是 1 kmol，因而 t 时刻系统内产物 R 的数量是 x kmol，用符号表示写成



在此， x 称为组分 A 转化的数量，简称转化量。

为了更清楚地描述反应进行的深度，通常使用反应转化率这一术语。反应转化率是指在化学反应进行过程中，某个反应组分消耗掉的数量与其原始加入量的比，写成方程式为

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1-1-10)$$

式中 x_A —— 组分 A 的反应转化率；

n_{A0} —— 组分 A 的原始进料量，kmol；

n_A —— 反应系统内组分 A 在任意时刻的数量，kmol。

对于上面的反应，组分 A 的转化率为

$$x_A = \frac{a - (a - x)}{a} = \frac{x}{a}$$

已知反应转化率后就可以计算任何时刻任何组分在系统内的数量

$$n_A = n_{A0}(1 - x_A) \quad (1-1-11)$$

对于气相反应，如果在恒温恒压条件下进行，系统的体积就会产生膨胀或收缩，例如上面所写的反应就是体积减少的反应。

定量描述这个现象的物理量称为膨胀因子，定义为

$$\varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}} \quad (1-1-12)$$

式中 ε_A —— 膨胀因子；

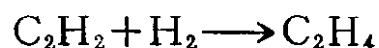
$V_{x_A=0}$ —— 反应开始时系统的体积；

$V_{x_A=1}$ —— 完全转化时系统的体积。

下面例题说明方程式 (1-1-12) 的使用

[例题 1-1-3] 膨胀因子的确定

研究乙炔加氢反应



初始物料组成为 H_2 3 kmol； C_2H_2 1 kmol； CH_4 1 kmol， C_2H_4 1 kmol。其中甲烷为惰性组分。试确定膨胀因子

解：

列出该系统的计量关系

| | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 (+\text{CH}_4) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ | | | | 总量 |
|---------|---|---|---|---|----|
| $x_A=0$ | 1 | 3 | 1 | 1 | 6 |
| $x_A=1$ | 0 | 2 | 1 | 2 | 5 |

因此膨胀因子为

$$\varepsilon_A = \frac{5-6}{6} = -\frac{1}{6}$$

结果的负号意味着反应系统的体积随反应进行而收缩（减体积反应）。

知道了膨胀因子后，转化率为 x_A 时系统的体积即可由下式求得

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A) \quad (1-1-13)$$

式中 V_0 —— 反应系统的原始体积。

反应转化率和浓度之间的关系，可以从方程式 (1-1-11) 推导出来：

$$n_A = n_{A0}(1 - x_A)$$