

《化工译丛》

化工过程及设备

第七輯

(反应器專輯)

化工过程及设备译丛編译組編

上海市科学技术编译館

化 工 过 程 及 设 备

第 七 輯

(反应器專輯)

化工过程及设备译丛編译組編

*

上海市科学技术編译館出版

(上海南昌路59号)

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印張 6 4/16 字數 200,000

1965 年12月第 1 版 1965 年12月第 1 次印刷

印數 1—4,400

編号 15·357 定价(科七) 0.90 元

目 录

1. 微观与宏观动力学.....	1
2. 化学反应器的模拟及最佳化	10
3. 化工设备中停留时间的测定	16
4. 复杂流动系统的停留时间概率密度函数	22
5. 化学反应器的稳定性	25
6. 反应器设计中的稳定性和可控性	33
7. 不完全混和对均相反应的影响	40
8. 化工过程中的放大	45
9. 化学反应器设计的原则	50
10. 化学反应器的初步计算	62
11. 实验室催化反应器的设计	71
12. 混合相反应器的计算	78
13. 合成氨反应器的设计问题	84
14. 应用反应动力学及反应器设计	88
15. 非等温反应器的表格简化分析	97

311168

1. 微观与宏观动力学*

Micro- and Macro-Kinetics

D. W. van Krevelen

引言

就最广泛的含义来说，反应动力学是建立在这样的基础上的：一方面是化学动力学的基本原理，另一方面则为化学工程学方面的基本原理。

我们试图概括反应动力学的发展过程，并为本论文集的诸论文提供一个总的背景。

化学动力学的发展可分三个阶段。

在大约 1915 年以前可称作“经验的-现象学的”阶段。有几个标志着这一阶段开始（约 1870 年）的人名值得一提，他们是 Wilhelmy, Berthelot，特别是范特荷夫 (van t' Hoff)，后者在 1884 年写成了“化学动力学研究”^{***}一书。由于他这个准备工作，以后，阿累尼乌斯 (Arrhenius) (1889) 才有可能引入“活化”和“活化能”等概念 (1889)。在这以后的年代中可看到实验资料的大量累积 (Bodenstein)，以及几个在当时显得有很大进展的思想萌芽发展了，它们是活化熵 (Kohnstamm, Scheffer and Brandsma, 1911)、活性络合物 (Marcelin, 1912) 和链反应 (Bodenstein, 1913) 等概念。

大约在 1915 年，第二个阶段，也是很充实的一个阶段开始了，作者称之为“分子-统计”的阶段，在这个阶段，对反应分子活化机理的兴趣超过了其它方面。一方面，将反应速率理论（均相反应）与分子振动理论联系起来了 (Lindemann, Hinshelwood)；另一方面，分支反应链的理论惊人地以新的观念解释了爆炸和燃烧反应 (Semenov, Hinshelwood, Polanyi, Hirschfeld)。Langmuir 关于活性吸附的思想给予解释和了解非均相反应，特别是催化反应 (Taylor) 以一个新的推动力，并且，最后，过渡状态的量子-统计处理 (Eyring) 给速率过程提供一个包罗一切的观点。

其间，化学动力学并未开始使人们易于理解。自从链式反应和一些有时显得非常复杂的天来及晚

以来，自从发现即使对真正的单分子反应，但其活化能的引导仍然根据至少是两个分子之间的碰撞以来，作为动力学准则的“反应级数”这一概念的意义是一再被削弱了。虽然任一反应机理其基本步骤是简单的，毫无例外的是一级、二级或三级，但只有当反应机理被探明以后，这些步骤的准确性质才能知道。

到本世纪三十年代的末期，开始了一个新的阶段——第三阶段，这一阶段以工程技术方面增长起来的兴趣为标志。有人首次指出了流动因素和边界层现象对化学反应总结果的巨大影响，Damköhler (1937) 就是其中之一。从这时候开始，就对流体流动、混和、传质、传热以及反应物质物理上细微的结构的影响等方面给予了前所未有的注意。Frank Kamenetzki 以“宏观动力学”这一名词来称呼这一类型的动力学，以使与经典的分子“微观动力学”有所区分。第三阶段可称作是“工程技术”的阶段，我们正在这一方面进行工作，它的范围与本次讨论会的各篇论文是一致的。

有限意义下的化学动力学 (微观动力学)

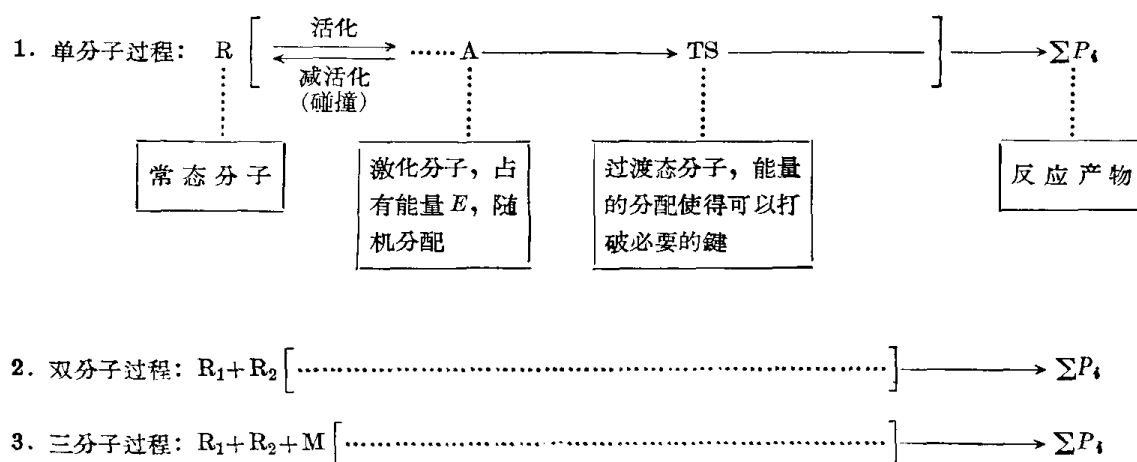
首先，试图勾划出经典化学动力学发展的一个

* 本文为 1957 年 5 月在荷兰首都阿姆斯特丹举行的第一届欧洲化学反应工程讨论会上的首篇报告，也是对该学科及与会各报告的综合性论述。化学反应工程是一门年青的学科，在这次会前，只有些比较零星的研究发表。这次会议，宣读了大批有代表性的论文，“化学反应工程学”这一名词，也正是在这次会议上正式明确的。这一学科近年来有了巨大发展，已成了化学工程学的极重要的分支。本文以高度概括的观点，阐述了学科的发生和发展，虽历时不久，但仍不失为这一领域内极重要的文献。会议全部论文发表于 Chem. Eng. Science, 8 卷 (1958), 1-2 期。又专出了内容相同的论文集——译者注

** 原文为法文，引号是译者加的——译者注

表1 經典化学动力学总覽

A. 基本动力学过程



B. 基本的机理 (按复杂性的增加排列)

自动运动反应

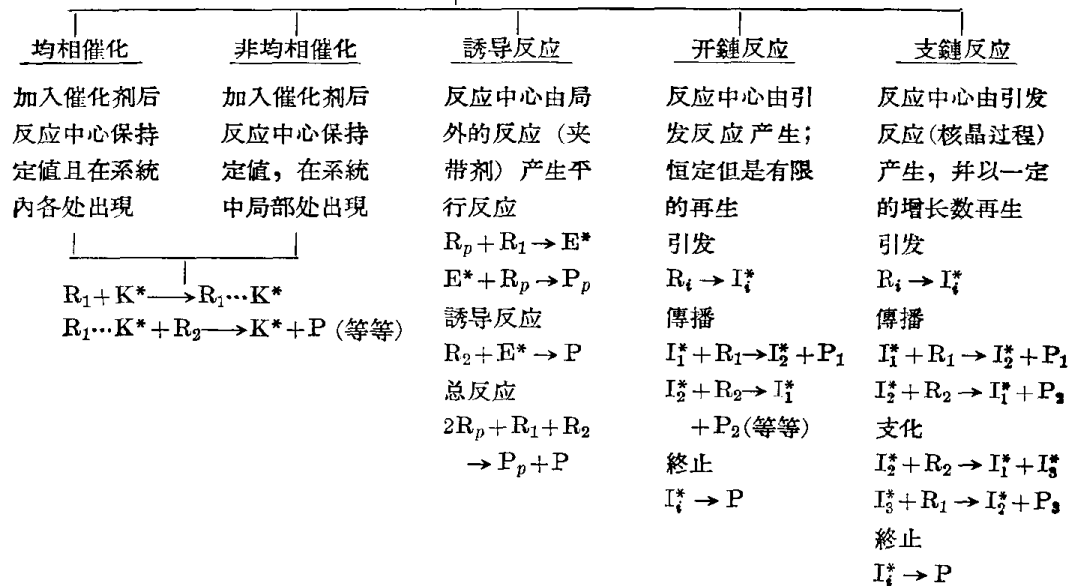
(自发进行)



中心运动反应

(需要特殊的反应中心, 它們可以由热、催化、誘导、

光化学、电、放射化学等方法产生)

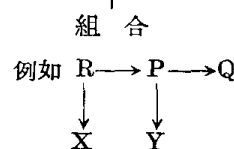
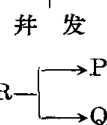
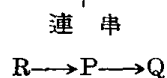
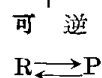


C. 总的反应类型 (按复杂性的增加排列)

簡單反应



复杂反应



全貌。我們从一个調查表(表 1) 出发, 这里我們的“观察范围”显得从未有过的概括。

我們把問題区分为下列几方面:

1. 基本的动力学过程(个别反应步骤)。
2. 基本的机理(一系列的分子反应步骤, A 类所述基本过程的总和)。
3. 总的反应类型(B 的总結果)。

对上述的每一問題, 均按照复杂性的次序排列。

只有三个基本的动力过程, 即单分子过程、双分子过程和三分子过程。然而其中任意一个均包含反应物的活化, 其过渡状态和分解成反应产物等諸方面。原則上, 由于統計力学和量子力学的成就, 是可以对这些基本过程的速率进行計算的。

反应机理是由一些基本过程的組合来构成的。除了为数甚少的“自动运动”(“autokinetic”) 反应器(它們是完全自动进行的) 以外, 存在着大量需要特殊反应中心的反应, 因此这些反应称之为“中心运动”(“centrokinetic”) 反应*。在这些反应中心加入到系統之后, 它們为数不变, 或在整个系統各处出現(均相催化), 或在局部处出現(非均相催化), 它們或是由平行反应(带入反应或誘导反应) 产生。有些情况下, 这些中心是反应物經特种的引发反应(游离基, 鏈式反应) 而生成的。如果在反应进程中, 反应中心的数目不断地增加, 这就是自动催化反应, 或者, 对鏈式反应來說, 这就是支鏈反应(多数爆炸过程属于此类)。反应机理愈是复杂, 其反应速率中包含的动力学关系就愈多。最复杂的反应机理(例如支鏈反应) 的特征之一就是它們差不多都需要核晶过程和发火过程。因此一个支鏈反应也就是一个核晶生成过程。当它一启动, 它就是自己加速**的。

最后, 总的反应类型問題包括簡單的轉化和复杂的轉化(可逆、連串和并发反应等等)。

Letort^[1] 的論文提供了关于整个这一領域內諸問題很詳盡的論述。一般而言, 对反应工程学, 如果知道了总包的动力学关系, 它对反应时间的关系, 它的热效应, 那也就已經足够了。这些数据对于計算采用的反应最佳温度序列具有特別重要的意义, Denbigh^[9] 和 van Heerden^[10] 的論文在这一方面提供了杰出的例子。

“宏观动力学”^[14,15]

实验室化学家感到兴趣的是反应机理, 因而总是企图使反应在这样的分散和均匀的条件下进行,

即測得的是反应的固有的速率。化学工程师的工作是在大得多的規模下进行的, 如果他试图获得同样的分散和均匀, 那他就面临着巨大的困难。此外, 如果这个工程师意图使反应按照一个固定的温度程序进行, 他就会遇到一些与实验室化学家面临的全然不同性质的問題, 这时热量产生和热量散失的問題就变得非常重要了。

如同动力学最終建立在基本动力过程基础上一樣, 反应工程学也是建立在三个基本过程基础上的, 即动量傳遞、傳热和傳质。这些过程, 同样也在不同的“尺度”上进行, 即,

1. 反应器尺度。
2. “分散相”尺度, 对非均相系統为固体顆粒、液滴或气泡, 对均相則为流体团或渦流。
3. 分子路徑长度的尺度, 例如在极薄边界层和狭孔中可見。

反应器尺度的傳遞問題

我們首先考虑上述三种尺度中最大者所进行的傳遞过程。就此而論, 首先引起我們注意的是促使反应发生的方法。实验室化学家絕大多数都用間歇方法以密封燒瓶測定反应速率, 或是利用使反应物通过一根細长管子的流动方法。化学工程师常采用大型連續反应器, 所以他面临的任务是如何把实验装置內获得的动力学数据应用到他自己的操作条件中去。图 1 表示这些問題和它們的地位。

將間歇过程轉換为在一理想管式流动反应器中

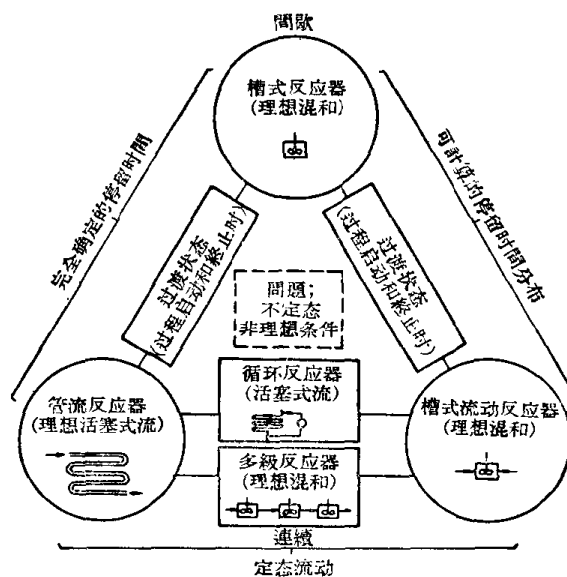


图 1 大尺度方面的宏观动力学现象

* 希腊詞 $\kappa\epsilon\nu\tau\rho\omicron\nu$ (centre) 意即刺激——原注

** 自动加速从較广泛的意义來說, 是所有具有大放热效应反应的一个特征——原注

进行的过程是比较简单的：这两个过程都具有完全划一的停留时间，所以将间歇动力学变为连续甚为容易。本次讨论会中 Wicke^[3] 讨论了具有固定停留时间过程所应满足的要求。另一个实现连续过程的方法是理想混和槽式反应器，这时，牵涉到的不是某一停留阶段，而是一个停留时间的分布，这个分布是可以计算的。管式反应器和槽式反应器之间的过渡是理想多级反应器和理想循环反应器，同样，这些也可以进行准确的计算。对于这些理想情形，美国的一些研究者 (MacMullin and Weber^[16], Weber^[17], Jones^[18], Piret^[19]) 已作出了完整的图解和解析计算方法。然而实际反应器可以与理想的产生不小的偏差、死角、沟流、逆向混和、逆向扩散等使得这些反应器难于进行准确计算。Denbigh^[20], Danckwerts^[21] 和 Schoenemann^[12] 在这领域内作了非常重要的工作，他们发现，即使停留时间的分布是完全已知的，除了一级反应外，就不可能准确计算反应的最后结果 (参见 Kramers 的工作^[2])。

对于非均相系统，如要把间歇过程所得的结果用于连续反应器，则问题更为复杂。Rietema^[7] 和 Hofmann^[8] 的论文涉及了这一问题的某些方面。

分散相尺度的传递问题

此处我们面对着一个过程实现中必然产生的问题：分散与接触问题。这一问题最好先后就均相及非均相混和物分别进行讨论。

均相反应混合物 均相反应可以在纯扩散过程 (无预混和，无互混和，亦即在反应前及反应过程中均不发生混和) 或在另一极端，即纯碰撞过程 (有预混和和互混和，即在反应前及反应过程中均有分子尺度的分散，所以反应可按真实的分子碰撞现象加以处理) 条件下进行。虽然对这两种极端情况可以进行准确计算，但这两者就大多数实际反应器来说都是不现实的，而是会遇到介乎其间的所有过渡情形。此处所提问题是在于混和的程度及尺度 (见图 2)。

分散的混和 (dispersive mixing) 可大别分为两

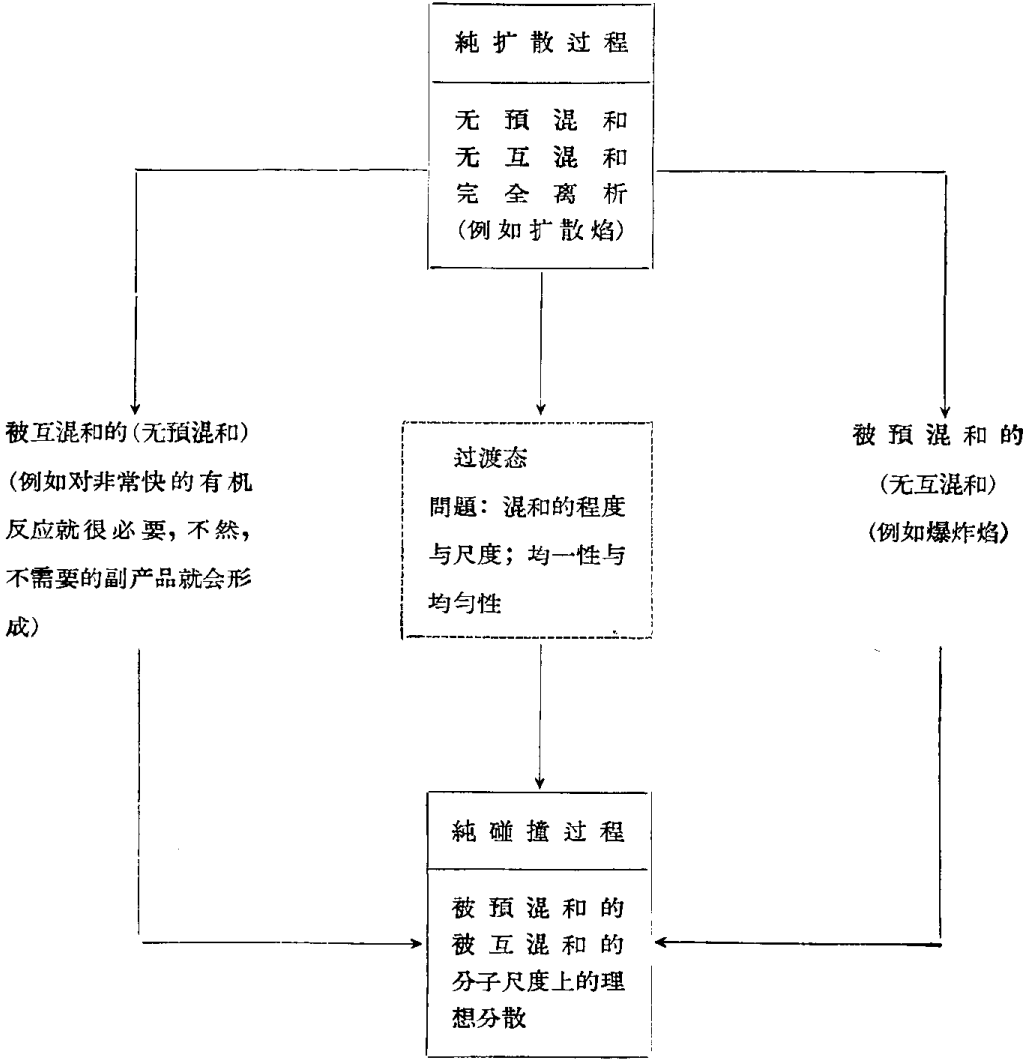


图 2 均相反应系统按混和程度的分类

个步骤:首先,由于大的微元 (element) 的交换而达到了一定的均一性;次之,总是由“均一性尺度”内的扩散过程产生真正的达到分子均匀*的分散。Kramers^[2] 提供了关于这一现象一些饶有兴趣的例子,而 Danckwerts 的文章^[6] 涉及到一个关于分散(离析)程度对反应最终结果的颇令人注意的处理法。Danckwerts^[6] 在他的讨论中引入了“点”这个概念,作为对不均匀微元尺寸的一个度量。图3显示了均

相反应系统中宏观动力学和微观动力学结合的重要性,其中以简图表明了化学动力学与传递现象、混和现象的综合影响。

非均相反应混合物 非均相系统的一些问题在许多方面都与均相系统混合物的相类似,而存在的一个巨大差别就是非均相不可能产生分子尺度的均匀性,而只可能达到均一。非均相系统包括接触、表面更新、传向界面及穿过界面的传质等问题。

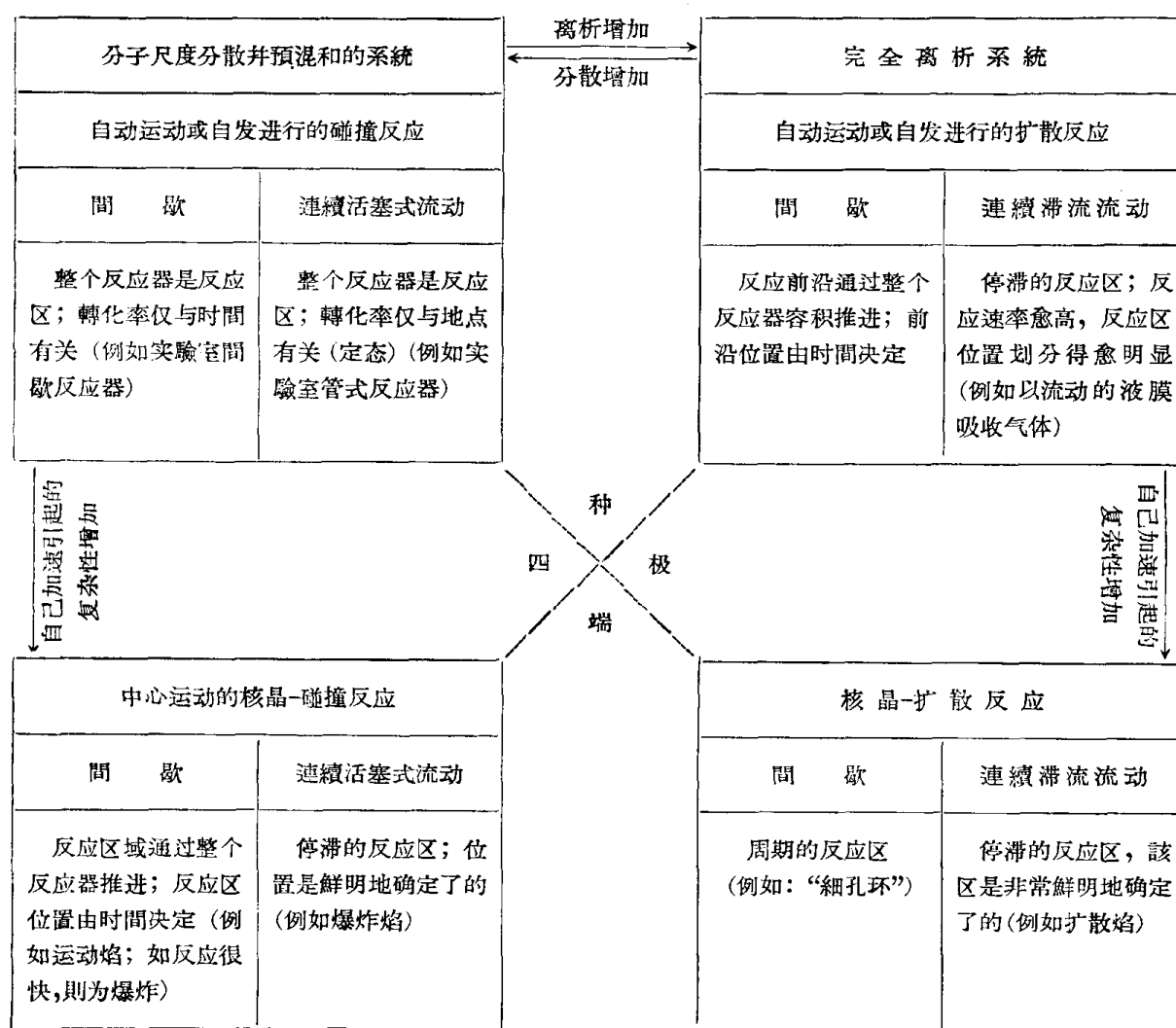


图3 均相反应的宏观动力学系统

表2总结了用于工程实际的各种相接触的可能情形。在大部分情况下,通过一种分散手法获得非均相系统所需要的分散程度:固体物料用破碎和筛析,液体和气体则用喷洒和雾化。在有浓稠的分散相**或细分的分散相的反应器中,气流的作用原已可造成一定程度的混和,这一程度可因采用了搅拌器而增加。在填充床中,除了沟流和逆向扩散以外,几乎没有什么混和产生。

界面处产生的传质现象是十分重要的。在固体的界面上总存在一层边界层,热量和质量只有通过

扩散才能传递。对快速化学反应,这种扩散传递就完全决定了速率。Oele 的论文^[11]描述了一个十分

* “均一性”及“均匀性”在英语系统国家分别称作“uniformity”和“homogeneity”,因国内无统一译名,故暂作今译。在化学反应工程中,此两词习用意义全异。均一性指在较大范围(流体团尺度)内观察,达到均匀,因此也可理解成宏观的均匀;均匀性指在最小范围(流体分子尺度)内观察,达到均匀,因此也可理解成微观的均匀——译者注

** 意即通常所称的分散外相,如鼓泡塔中的液相等——译者注

表 2 非均相反应混合物可能接触的情形

系 統	重相一直是連續的, 无混和			重相呈濃稠的分散相*, 有混和			重相呈疏稀的 分散相**
	通过高床层的 流动	通过薄层的流 动	沿薄层的流 动	通过高床层的 流动	通过薄层的 流动	沿薄层的流 动	
气-液	填充塔		湿壁塔	鼓泡塔或鼓泡 鍋 (飽和器)	板式塔		噴酒塔
液-液	填充塔, 有脉 冲		膜式萃取器	鼓泡接触器 轉盘接触器			鼓泡接触器
气-固	填充床 (固定的或移 动的)	栅板上的薄层 ("膜式接触器; 可移炉篦")		流化床 ("流动床")	流化的薄床 层 ("流化床")	轉鼓和轉炉	夹带接触器 (例如粉煤燃燒 炉, "渦旋室")
气-液-固	填充床 (滴流过程; "噴淋过程")			淤浆法 ("浆状相接 触")		轉炉	

* 意即分散外相——譯者注

** 意即分散內相——譯者注

有趣的催化反应器, 用于氨燃燒制造 NO, 这时过程速率完全由傳质决定。

在气体和液体的界面上, 同样也形成边界层。在古老的 Whitman^[23] 双膜理論中, 假定了在两湍流流体之間的界面上有停滞的膜, 膜內的傳遞过程只能依靠扩散。对这里提到的情形, 虽然大家已不再承认“停滞膜”的概念, 但双膜理論确实提供了最简单的物理模型。对于不是处于湍流的两种流体, 其界面处情况就有很大不同。这个場合双膜理論显然不能应用, 而 Higbie^[24] 建立的渗透理論就显得是一个适宜的物理模型, 这意味着这样一个滯流膜中的傳质可由一个半无限空間的扩散問題来描述。Nysing and Kramers^[5] 的論文涉及了伴有化学反应吸收的一种有趣的情形, 且用渗透理論加以处理。

Danckwerts^[25] 将渗透理論一般化。根据他的看法界面傳质机理如下: 在吸收过程中, 界面处一个液体微元被“充荷”^{*}了, 这种充荷是服从渗透理論的。由于混和(液体微元的交换)的产生, 若干時間以后, 这个液体微元再次进入液体总体, 而代之以新鮮表面的一个新的微元, 这一新微元同样亦被扩散所充荷, 以此类推。毫无疑问, 对于液体非滯流流动, Danckwerts 的模型是最确切的, 实质上, 这个概念与 van Heerden, Nobel and van Krevelen^[26] 以及后来 Mickley and Fairbanks^[27] (見 Kramers 的論文^[2]) 关于固体流化床中傳热的概念是相同

的, 这里, 接触表面的更新是一个极重要的因素, 然而, 它却是甚难計算的。其特点是 Danckwerts 引入的这么一个概念, 即均相中存在一个非均相微元。在它的一些过渡阶段, 均相确实远比一般所理解的更为不均, 仅仅是, 这种不均匀性不能用物理方法觉察到有鮮明的界面存在而已。

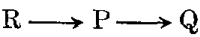
正如上面所述, 将 Danckwerts 的观点用于实际問題时会遇到表面更新因素这一困难。进而, 一个惊人的現象是, 不管物理模型上有多大出入, 但是用改进的渗透理論和用双膜理論所算得的结果, 实际上是相等的, 对于物理吸收和伴有化学反应的吸收都是这样。因此, 很清楚, Hatta^[28] (对一級反应) 和 van Krevelen and Hoftyzer^[29] (对二級反应) 对伴有化学反应吸收的处理, 在数值上都可以被接受, 尽管他們都是以双膜理論为基础的, 在物理观点方面并不站得住脚。

在本次討論会中, van der Vusse^[4] 以 Hatta 的理論用于将硫醇用氧气氧化, 化学反应和扩散傳遞对这个反应的总速率施加同样的影响。它表明了可以在理論的基础上算得一个反应器的最佳性能。Brötz and Schnur^[13] 处理了另一个更为复杂的气-液反应, 他們将重点完全集中在通过气相边界层的傳遞方面, 在这边界层中近界面处也还发生化学

* “充荷”原文为 “charged”, 意即液体中溶解了被吸收组分——譯者注

作用。

两个液相的非均相系统反应的理論处理比气-液系统更为复杂。在本次討論会中 Hofmann^[8] 处理了一个关于連串反应的甚有意思的情形，



其中中間产品 P 可在反应过程中由萃取移去。Hofmann 表明，如果傳质进行得比化学反应快得多，則可就不同类型設備(槽式或管式反应器)对問題进行理論处理；他沿用了 Schoenemann 引入的“分配值”这一概念。然而当液体非均相系统的反应速率与傳质速率同一量級时，处理就显得非常复杂，这复杂性又因缺少接触表面大小的知識而更甚。Rietema 的論文^[7] 对非均相液-固和液-液反应的宏观动力学作了一个頗为有趣的考虑。它論述了一种簡化情况下，用間歇实验的結果計算連續操作轉化率的方法。由于連續操作中分散程度的不可預測性和液滴的相互作用(合并和再分散)，复杂性增加了。某些情况下，这种相互作用对过程是有利的。

分子路程长度尺度的傳遞問題

对多孔固体物，特别是催化剂，还会碰到另一种傳遞过程，就其尺度而論，可說是分子自由程的量級，穿透入細孔的情形即为此类。这个問題已由 Thiele^[30]、Zeldowitsch^[31]、Wagner^[32]、Wicke^[33]、Wheeler^[34] 等人作了絕妙的处理。在催化剂内部的扩散和孔壁上反应这两者綜合作用，对反应与温度的关系及其选择性有极大影响^[15]。Wicke 的論文^[3] 討論了这一問題的某些方面。

反应器的热程序

到此为止我們只討論了各种頗为不同“尺度”上的傳遞現象，把我們的注意集中于傳质。

然而，在反应工程中，热产生和热傳遞的問題一点也不比傳质問題来得次要。反应总热效应是反应本身的固有性质。在移去(或补充)热量或是在利用热量过程中，将会碰到一些疑難問題，特别是对放热

表 3 主要宏观动力学因素对化学轉化的影响

影 响 因 素	温度(和压力)和反应速率的关系因下列原因而变化	最佳收率因下列因素而有利	自动热平衡稳定性与下列因素有关	竞争反应和串联反应的选择性因下列原因而提高
基本动力学数据 (以及催化剂的化学性质)	(a) 速率控制机理的变化 ^[1] (b) 鏈反应中鏈长度的縮短 ^[1] (c) 竞争反应 ^[1] (d) 非均相反应中因扩散引起的減速 ^[3]	(a) 加入催化剂 ^[1] (b) 移去抑制劑 ^[1]	(a) 活化能 ^[10] (b) 反应热 ^[10,11] (c) 初始温度 ^[10,11] (d) “衰变长度” ^[10,3]	(a) 选择的催化剂 ^[1] (b) 选择的抑制劑 ^[1]
催化剂物理的細微結構	細孔中扩散引起的減速 ^[3]			(a) 小的內表面积 ^[34,15] (b) 大的外表面积 ^[34,15] (c) 小的顆粒尺寸 ^[34,15] (d) 大的孔隙直径 ^[34,15] (e) 高的有效扩散系数 ^[34,15]
混和效应		(a) 不完全的均匀化(离析) ^[6] (b) 小的停留時間离散 ^[2,12] (c) 有再循环,低轉化率 (d) 反应过程中进行萃取 (e) 接触表面的最佳面积 ^[4,7] (f) 接触表面的更新 ^[5]	軸向扩散 ^[10]	(a) 小的停留時間离散 ^[2] (b) 小的軸向混和 ^[15] (c) 沟流少,死角少 ^[15]
温度序列	由于在高温时通过外部边界层的扩散引起的減速 ^[3,11]	可逆和連串反应的最佳温度曲綫 ^[9]	热交换 ^[10] (穩定化效应)	最佳温度序列 ^[9]

反应。首要問題之一是移去反应热,以及通过壁的傳热机理。Kramers^[2] 討論了固定床和流化床中移热和供热的最新观点。

对于固定床来說,通过壁的傳热应该以床的有效热傳导和在壁处的附加傳热系数一起进行計算。对于流化床那就不同了,这时应该考虑到近壁处固体顆粒热量的“充荷与卸荷”(discharging)这一机理,如同上面談到的液体微元的“充荷”类似,而决定热交换速率的因素証明应包括固体的热容和床的热傳导(后者实际上等于气体的热傳导)。

因此,可以供給或移去热量,使得反应器具有固定的热程序,也可以使反应器在自供热条件下操作。其間的选择往往从获得最佳收率考虑。

关于通过控制温度序列以得到反应最佳条件計算問題的专著,其首批之一是由 Temkin and Pyzhev^[36] 提出的,它是关于可逆反应的。对于連串反应,問題就更为复杂了。在本次討論会中,Denbigh^[9] 举了一个相当复杂的連串反应例子,并計算了其最佳温度序列。

在 Oele 关于氨催化燃燒的論文^[11] 中,他对一个自供热反应的例子作了完整的处理。这是一种总反应速率的情形,不仅仅是由反应速率本身,而还由反应物向催化剂表面的傳质所决定。

van Heerden 的論文^[10] 对自供热反应器就其一般方面,即如理想混和与理想排挤的反应器,作了非常有趣的描述,对后者,热交换和軸向热傳导均在考虑之列。van Heerden 証明,为了計算一个反应器在自供热条件下操作是否稳定*,只要知道四个参数就可以了,即热效应(以絕热温升 ΔT_{ad} 表示),起始温度 T_0 , 活化能 E 和温度 T_e , 也即在該温度(对等温条件)下,“衰变长度”(照 Wicke 的說法)等于反应器长度;进而,他討論了利用进出口反应物之間的热交换扩大了稳定范围,也討論了軸向热傳导对这一范围的影响。

結 論

本文的目的是在于对本次討論会上发表各篇內容很不相同的論文提供一个共同的背景。

作者想用一個关于影响化学轉化最終結果的各种宏觀及微觀动力学因素的表格来总结本文。这些影响表述如下:

1. 温度和压力对于反应速率关系的变化。
2. 最佳轉化收率。

3. 反应器的稳定性。

4. 复杂反应的选择性。

表 3 列出了本次討論会諸論文得出的各种問題近代的理論与实际的結果。

可以說,在这个研究領域內,我們的討論会的范围是从未有过,是最为广泛的。

参 考 文 献

(在本討論会上发表的)

- [1] Letort, M.: Introduction à la cinétique des réactions chimiques.
- [2] Kramers, H.: Physical factors in chemical reaction engineering.
- [3] Wicke, E.: Einfluss des Stofftransportes auf den Verlauf heterogener Gasreaktionen.
- [4] van der Vusse, J. G.: Engineering aspects of the oxidation of mercaptans in caustic solutions.
- [5] Nysing, R. A. T. O. and Kramers, H.: Absorption of carbon dioxide in carbonate/bicarbonate buffer solutions in a wetted-wall column.
- [6] Danckwerts, P. V.: The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions.
- [7] Rietema, K.: Heterogeneous reactions in the liquid phase.
- [8] Hofmann, H.: Zur Berechnung von Reaktoren für Gemischtphasenreaktionen.
- [9] Denbigh, E. G.: Optimum temperature sequences in reactors.
- [10] van Heerden, C.: The character of the stationary state of exothermic processes.
- [11] Oele, A. P.: Technological aspects of the catalytic combustion of ammonia with platinum gauze elements.
- [12] Schoenemann, K.: Die Reaktionskinetik bei der Berechnung einiger typischen grostechnischen Reaktoren.
- [13] Brötz, W. and Schnur, F.: Ueber die Absorptiongeschwindigkeit bei der Salpetersäureherstellung.

其 他 文 献

- [14] Frank-Kamenetskii, D. A.: Diffusion and heat exchange in chemical kinetics. Princeton, N. J., 1955. (本书 1947 年首次在苏联以俄文出版,此为英譯本。本书亦已有德譯本——譯者注)
- [15] van Krevelen, D. W.: Chem. Ing. Techn., **27**, 124 (1955).

* 此处所謂稳定,是指对温度扰动的稳定性,即热稳定性——譯者注

- [16] MacMullin, R. B. and Weber, M.: Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., **31**, 409 (1935)
- [17] Weber, A. P.: Chem. Eng. Prog., **49**, 26 (1953).
- [18] Jones, R. W.: Chem. Eng. Prog., **47**, 46 (1951).
- [19] Piret, E. L. et al.: Chem. Eng. Prog., **46**, 290 (1950), Ind. Eng. Chem. **42**, 817 (1950), **43**, 1210 (1951).
- [20] Denbigh, E. G.: Trans. Faraday Soc., **40**, 352 (1940).
- [21] Danckwerts, P. V.: Chem. Eng. Sci., **2**, 1 (1953).
- [22] Schoenemann, K.: Dechema Monogr., **21**, 103 (1952), **29**, (1957).
- [23] Lewis, W. K. and Whitman, W. G.: Ind. Eng. Chem., **16**, 1215 (1924).
- [24] Higbie, R.: Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., **31**, 365 (1935).
- [25] Danckwerts, P. V.: Ind. Eng. Chem., **43**, 1460 (1951).
- [26] van Heerden, C., Nobel, A. P.P., and van Krevelen, D. W.: Ind. Eng. Chem., **45**, 1237 (1953).
- [27] Mickley, A. S. and Fairbanks, D. F.: Amer. Inst. Chem. Engrs. J., **1**, 374 (1955).
- [28] Hatta, S.: Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ., **10**, 119 (1932).
- [29] van Krevelen, D. W. and Hoftyzer P.: Rec. Trav. Chim, **67**, 563 (1948), Chem. Eng. Sci. **2**, 145 (1953).
- [30] Thiele, E. W.: Ind. Eng. Chem., **31**, 916 (1939).
- [31] Zeldowitsch, J. B.: Acta Physicochim. URSS, **10**, 583 (1939).
- [32] Wagner, O.: Z. phys. Chem. **193A**, 1 (1943).
- [33] Wicke, E.: Chem. Ing. Techn. **21**, 219 (1949); **23**, 405 (1951).
- [34] Wheeler, A.: Advanc. Catalys. **3**, 249 (1951).
- [35] Temkin, M. and Pyzhev, V.: Acta Physicochim. URSS, **12**, 327 (1940).

胡俊中 袁渭康譯

譯自 "Chem. Eng. Sci." **8**, 5~17 (1958).

2. 化学反应器的模拟及最佳化

Simulation and Optimization of Chemical Reactors

G. K. Boreskov, M. G. Slin'ko

工艺设备的物理模型化常以相似论作基础。应用这种方法,可以获得直接用于工业原型设备的,表达试验室研究结果的无因次数群及其关系式。在水力学及空气动力学的传质及传热计算方面,广泛地使用着从相似论基础上导得的无因次方程式。

一个化学过程包含着一系列的基础阶段,这些基础阶段的行为是根据反应质点(分子,原子或离子)的能量及质点间的相互位置来决定的。所谓化学反应是同时发生的大量个别事件的总和。个别事件的总数只根据反应物的浓度及温度而定,并显然和反应器的尺寸大小无关。因此,应可认为,将试验室反应器的研究结果直接用于工业原型设备的做法是可行的。

但实际上,每一个在工业上实现的化学反应,总是在反应进行的同时,伴同着反应物及反应产物的质传递,以及大量热量的吸收或释出。过程的物理阶段不仅决定于温度和压力的分布态(温度和压力的分布态是特定设备的特征),而且在很大程度上还决定于设备的形状和尺寸。这样,设备的形状和尺寸便间接地影响着化学反应的速度。

复杂过程的相似

相似论对一个由化学反应阶段和一系列的传质及传热阶段所组成的复杂过程的可应用性,是根据化学的、热的、扩散的及水力学的相似准数在数值保持相等的可能性而定的^[1,2]。

要达成化学的相似,必须做到接触时间或反应器长度与反应混合物的线速度之间的比例恒定。另一方面,要达成水力学及扩散的相似,必须做到设备长度与反应混合物的线速度的乘积恒定。这种相似准数的相互矛盾现象可以举许多例子来说明。只有少数情况及在变数变化的有限范围内,才能观察到相似的条件。属于这一类的过程,是物料以完全混合型流态在反应器内进行反应者及在外扩散区域

内进行反应者。这种相似准数的相互矛盾并非因相似论本身的不完整所致,而是由于物理因素不可能对尺寸大小不同的反应器中所进行着的反应给予相同的影响。

对于用不同的微分方程所描述的复杂现象,相似论是不能应用的。具有固定触媒床的绝热式反应器便是一个例子。中间试验装置的相对热损失比大型工业设备大,因此对于放热反应过程,中间试验装置的操作控制比大型工业设备稳定。反过来,对于吸热反应过程,大型工业设备的操作控制则比中间试验装置稳定。对于放热反应过程,在相同的反应器进出口温度差条件下,由于通过反应器器壁的自然散热所造成的相对热损失对反应过程的影响,中间试验装置的转化率高于工业原型设备。

当将试验室反应器用流化床的形式加以放大时,反应器的高度与直径之比通常要缩小。这样,由于反应产物浓度的提高及反应物浓度的降低,将导致反应速率的急速下降。

数学的比拟放大

用数学模型化的方法放大化学反应器是放大化学反应器的唯一满意的方法。当反应过程在所需尺寸的反应器内进行时,其物理因素,速度及选择性的影响,可由有关过程中各个阶段的机理知识为基础作出估计^[3,4]。

系统以微分方程形式的数学描述,是表达系统的最常用而又最便利的方法。支配各个阶段行为的定律表达形式,与反应器的尺寸大小无关,而放大的效果也应该由初始及最终条件来给定。在确定系统的数学特征前,应该在试验室条件下,对过程中的各个阶段加以研究,不应该作模仿工业条件的任何尝试。

反应器的数学模型化的第一个步骤,是确定过程的数学特征,它是由一系列的质量及热量平衡方

程式及水力学方程式所組成的。这个方程組代表着反应速度,反应物濃度及温度之間的关系,以及质量傳遞和热量傳遞之間的关系。

通常,我們对描述稳定状态(簡称稳态)条件的方程式是有較足够的了解的。例如,完全混和型流态反应器的稳态条件由代数方程式描述;理想置换流型流动反应器的稳态条件由常微分方程式描述;具有纵向及横向傳质和傳热过程的反应器的稳态条件由具有偏导数的微分方程式描述。若同时发生有几个反应,則因独立变数数目的增加,方程式的数目亦增加。

数学描述的精密性和正确性决定于化学反应速度的数据可靠性,因此,对化学动力学的研究就越来越重要了。試驗所采用的方法必須能做到消除过程中物理因素的扰动影响,从而能測得反应的真正速度。

要做出可靠的反应器設計,必須了解在稳态条件下寬广的濃度和温度范围内的各个反应的速度。为了建立使过程能达成最大选择性的最有利条件,副反应的动力学研究和主反应的动力学研究应同样地仔細。在研究不稳定状态时,細致地观察状态条件的恒定性是重要的。

能消除反应器中不均匀流动影响的測定反应速度最好的方法是稳态循环法^[5-8]。

数学模型化不排除物理模型化对不伴有化学反应的过程的傳质,傳热及水力学研究上的应用。在設備內的气体未达成均匀分布时,不可能建立最佳工作区及恰当地計算指数值。温度的不均匀分布是流动的不均匀分布所造成的,并妨碍了反应器的正常工作。因此,設備內水力学情况的数学描述,对反应器設計有着极其重要的意义。

反应器和过程的分类

反应器和过程必須按照它們的数学特征予以分类。反应器的主要特征是:相的数目及性质(气体,液体,气体+液体,液体+液体,气体+固体等),水力学条件(完全混和型流态,理想置换型流态等),供应及除去热量的方法(絕热,附有热交换装置,附加冷气体等)及几何特征(圓柱形,球形等)。

过程的主要特征是:热力学的(放热,吸热,可逆,不可逆),复杂程度,化学阶段的特性和数目(平行,連串或連鎖反应),动力学的(极限阶段,动力学关系的形式),工艺流程特征(附有初始反应产物的

循环,过程連續化等)。

确定最佳过程条件的参数和确定最佳反应器型式的参数之間有着密切的联系。例如,在絕热式触媒床中进行强放热反应而規定其在窄狭的温度范围内操作,这样的設計是不合理的。

目前,反应器的型式是根据設計者的直觉和經驗来选择的。由于数学模型化的应用,便可能建立过程特征与設備型式之間的联系,并为反应器設計奠定了理性知識的基础。

稳态的稳定性

数学模型化的最重要目的之一,是确定过程的稳态的性质、数目及存在的可能性。稳态并不总是稳定的。稳定性問題之所以重要,是因为在扰动因素的作用下,会改变稳态的存在条件^[9-11]。对于稳定性及改变初始参数的敏感性的察核,会导致对描述化学反应的方程式的察核。对于一給定的初始及最終条件,描述过程稳态的方程式可能有几个解。这意味着在相同的負荷、初始温度及初始濃度条件下,反应器內可能有几种不同的稳态。若对稳态条件的区域予以限制,則得表达区域边界的临界参数值。在边界区域内的过程总是不稳定的,因为即使濃度或温度有很小的波动也会攪乱稳态条件。可用著名的稳定性理論(stability theory)来察核微小扰动影响稳态条件的結果^[12]。区域边界可由热爆炸法(method of thermal explosion)測定^[13-15]。

对于一个固定触媒床反应器,此問題的求解可分两部分:測定单一触媒顆粒的稳态条件及測定整个触媒床的稳态的数目。吸热过程只有一个稳态。放热过程的参数变化有一个极限区域,在此区域内可能存在几个稳定的及不稳定的稳态。

对于过程,此問題的求解可分四个阶段:自触媒顆粒內部到表面的傳质与傳热;自触媒顆粒表面到反应混合物的傳质与傳热;自触媒床至冷却表面的傳热;及通过冷却表面的傳热。为了进一步討論此問題,現举两种型式的反应器作为例子來說明,一个是附有进料与反应产物器外热交换装置的絕热式反应器,另一个是附有器內热交换装置的反应器。

遵循热爆炸理論^[14],对于过程的第一及第三阶段和零級反应,若顆粒中心至表面間的无因次最大温度差小于1.6,自触媒管中心至管內壁間的最大温度差小于1.37,則稳定区域能够存在。无因次温度差定义为:

$$\theta = \frac{(T - T_0)E}{RT_0^2}$$

式中, E 为活化能, T_0 为颗粒表面或管子温度*。

对于球形触媒颗粒, 其近似温度差的估计可不考虑因浓度改变而导致的速度降低^[16]。近来, 已导出计算触媒管中心至管内壁间的温度差的方程式。在该方程式所包含的参数中含有彼格列 (Peclet) 无因次准数。

根据条件, 对于第二阶段的传质及传热, 可能存在于一个或一个以上稳态的解^[10]。低温状态相当于化学动力学区域, 高温状态相当于外扩散区域。对于第四阶段的传热, 只可能存在于一个稳态。对于具有纵向传热及传质过程的反应器及完全混和型流态反应器, 可能存在几个稳定的及不稳定的稳态。系统的不稳定是因冷却表面未能将反应生成热充分除去所造成的, 但可用附加器外冷却装置的办法使系统稳定。器外冷却装置对流化床是特别重要的, 因为增加反应器内的冷却面积会导致触媒床的不均匀流动。在不稳定的稳态条件下, 用强制稳定化的方法操作反应器, 可使过程大为强化, 这一方法经常用于实践中。

稳定的及不稳定的反应器

具有进料和出料热交换装置(不论器内或器外)的反应器可能存在几种稳态。图1表示具有器内热交换装置的反应器, 它在一一的初始温度下有2个稳态, 即1-2-3和1-4-5。设计计算若仅以物料及热量衡算作基础, 设计者便可能无意地选中不稳定区域。为此原因, 设计者就必须用稳定性的观点对其解算进行分析。为了确保一个在器内设有热交换装置的反应器稳定操作, 以初始温度为基准的触媒床的温升变化, 必须而且充分地服从下列不等式:

$$\frac{d(T_f - T_0)}{dT_i} < \frac{2V_0 C_v}{\alpha F}$$

式中: V_0 = 气体容积

C_v = 单位容积的热容量

F = 传热面积

α = 给热系数

T_i = 初始温度

T_f = 最终温度

因为区域1-2-3满足上述条件, 所以它是稳定的, 而区域1-4-5不满足上述条件, 因此它是不稳定的。

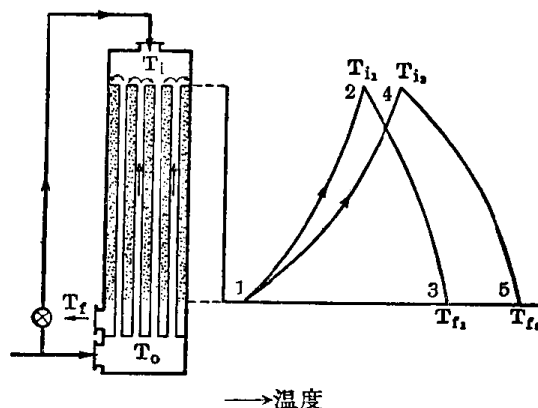


图1 具有器内热交换装置反应器的温度稳态区域

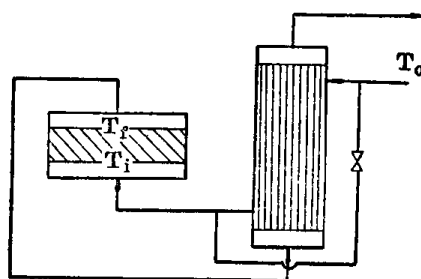


图2 具有器外热交换装置的触媒反应器

具有器外热交换装置的绝热式触媒床反应器(见图2), 其稳定操作的条件必须服从下列不等式:

$$\frac{d(T_f - T_i)}{dT_i} < \frac{V_0 C_v}{\alpha F}$$

反应器的不稳定是由于在进料与出料之间的热交换中, 进料吸收了过多的热量, 可以用旁路来控制进料温度, 以便使反应器操作稳定。

反应器的最佳化

数学模型化的另一个重要的目的, 是建立最佳操作条件。临界最佳条件是由经济因素决定的, 而经济因素是进行最终设计时必须予以估计的。设备费用主要由反应器的尺寸大小决定。设备的容积越大, 投资越大, 克服系统水力阻力所需的能量消耗亦越大。

工艺最佳化的预备步骤, 是在所需转化率及一般选择性条件下, 从获得过程最大产量的条件中确定最佳工艺参数。通过改变转化率及选择性, 便得到一组最佳区域, 从这组区域中, 进一步使工艺和经济最佳化, 以选出其中的最佳者。

最佳操作条件可由解析法或经验法来确定。对于一个可逆放热过程可用变分法来确定其最佳温度区域^[20]。图3表示, 在300及1000个大气压下, 由

* T_0 应表示触媒管内壁温度——校者注

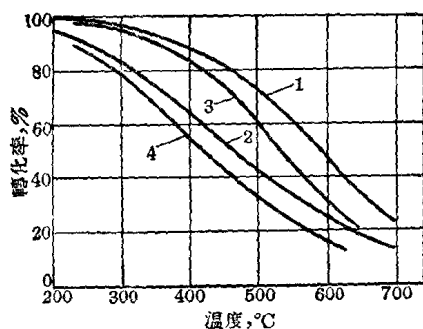


图3 组分按化学计算的混合物合成氨的最佳温度

- 1—在 1000 大气压时的平衡温度
2—在 300 大气压时的平衡温度
3—在 1000 大气压时的最佳温度
4—在 300 大气压时的最佳温度

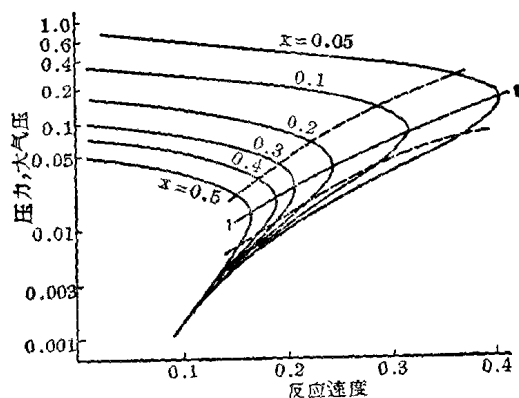


图4 丁烯的脱氢;随压力及转化率而变化的反应速度
1-1: 最大速度线

组分按化学计量的氮-氢混合物合成氨的最佳温度区。图中,最佳温度随氮-氢混合物转化率提高而降低。

最佳压力亦能用类似的方法测定^[4, 21]。图4表示,在 570°C 丁烯脱氢制丁二烯过程中,反应速度和转化率之间的关系。线段 1-1 表示种种不同转化率条件时的最佳压力。虚线表示,反应速度大于最大速度 0.9 倍的区域的极限。图中,最佳压力随转化率的提高而降低。因此,对于烃类的脱氢过程,最好在过程开始时,稍用水蒸汽稀释反应混合物,并逐渐增加水蒸汽在反应混合物中的含量。由于连续加入水蒸汽是实际上难以做到的,故推荐在多层床反应器中的床层与床层之间的空间内引入水蒸汽。图5表示,在一个三层床反应器中,用乙基苯脱氢制苯乙烯过程的最佳操作区域。在一系列顺次排列的反应床中进行的可逆放热反应过程,可由其许多变数的最小值确定其最佳操作区域^[22~24]。图6表示,在一个四层床触媒反应器中氧化 SO_2 用引入冷却的空气的最佳操作条件(假定反应混合物中含 SO_2 9%

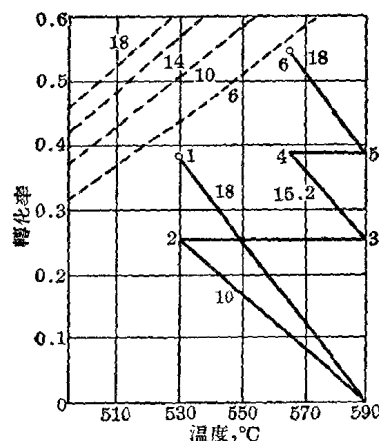


图5 在三层床反应器内,用乙基苯脱氢制苯乙烯的“T-x”图

线旁数字为反应混合物中蒸汽与乙基苯的比例,虚线为平衡转化率 1-2-3-4-5-6: 三层床反应器

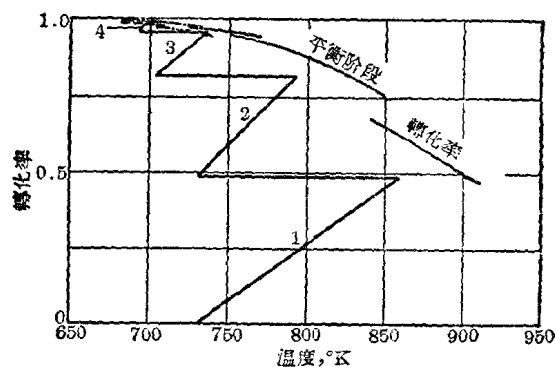


图6 利用中间引入空气的四层床反应器中,二氧化硫氧化的最佳过程的“T-x”图

及 O_2 5%)。

图7表示,乙烯氧化成氧化乙烯过程中,沿反应管长度所计算的最佳温度。图中,温度逐渐随转化率的提高而上升,并在反应管的末端有着温度达到其极限值的区域。在短管中,初始区域消失,以最高许可温度实现此过程可能会容易些。

图8中的 $X-t$ 图解表示,在种种不同的反应器中氧化乙烯的最佳操作区域。假定转化率为 0.6,选择性为 0.65。图中, $\tau = 0.60$ 秒线表示,理想置换型流态固定床反应器的最佳操作区域,系由 Euler 方程式计算所得^[27]。1.62 秒线, 0.97 秒线及 0.83 秒线分别表示完全混和流型的单层, 2 层及 3 层串联反应床的最佳操作区域,系由动态规划法计算所得^[27]。 $\tau = 2.0$ 秒线表示,理想置换型流态反应管在冷却剂保持恒温时的最佳操作区域,而 1.1 秒线则表示,与 $\tau = 2.0$ 秒线相同的设备但冷却剂逐渐升温时的最佳操作区域。从计算上表现得很清楚,应该

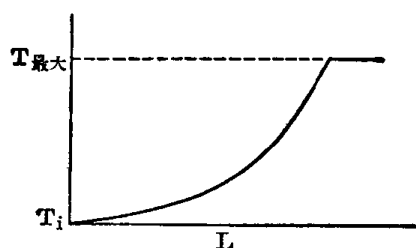


图7 在固定触媒床中氧化乙烯时,沿反应管长度最佳温度的变化

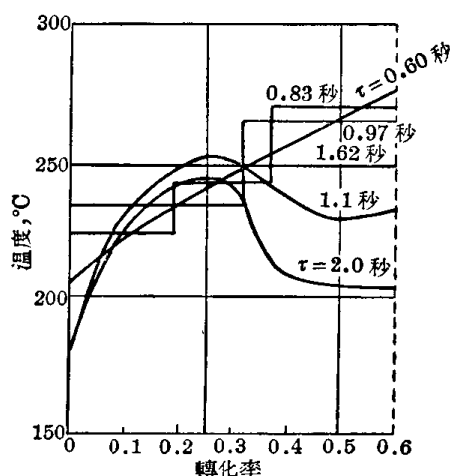


图8 制造氧化乙烯过程的“X-t”图

使过程这样实现,即冷却剂的温度应随转化率的提高而上升。一般,采用超过三层床的反应器是不妥当的。

应用解析方法,可能得到问题的一般形式的解答,因而解析法比经验法更真实地描述系统。若不能应用解析法,必须应用诸如梯度 (gradient) 或松弛 (relaxation) 等其他方法。

在建立最佳条件时,应该十分仔细地选择反应器的型式、阶段的数目及水力学条件。

一个已建成的反应器的最佳化,其数学特征也是以物理-化学原理作基础的。方程式中的常数由操作数据的计算而得。通过对反应器数学特征的解析,便可能求得相当于最佳工作条件的最佳区域,并可能得到反应器内过程进行情况的清晰图象。例如,可以估计触媒活性的变化,测定传热系数及表达其他参数变化的特性。

結 語

我们认为,数学模型化是模拟过程的一种科学的方法。为了显示过程的机理,必须分别对各个化学及物理阶段加以研究。再采用数学的方法把研究各个阶段所得的关系式综合起来。这样,通过简单

的计算便可能做到:① 预测任何大小及结构的反应器内所发生的情况,② 建立最佳工作条件,③ 研究稳态的稳定性,④ 确定稳定区域的界限,⑤ 选择最佳反应器型式并确定其尺寸。数学模型化方法的广泛应用,大大缩减了设计及发展新的过程所需的时间,并提高了反应器的生产能力。

参 考 文 献

- [1] Boreskov, G. K., and Slin'ko, M. G., Khim. Prom. 1960, (3), 193.
- [2] Idem., Ibid., 1962 (6), 418,
- [3] Idem., Vestnik AN SSSR, 1961 (10), 29.
- [4] Slin'ko, M. G., Kinetika i kataliz, 1962, 3, 481.
- [5] Boreskov, G. K., and Slin'ko, M. G., Khim. Prom., 1955 (1), 19.
- [6] Temkin, M. I., Kinerman, S. L., and Luk'yanova, L. I., DAN SSSR, 1950, 74(4), 763.
- [7] Boreskov, G. K., Kinetika i kataliz, 1962, 3, 470.
- [8] Temkin, M. I., Ibid., 1962, 3, 509.
- [9] Slin'ko, M. G., Ibid., 1960, 1, 153.
- [10] Slin'ko, M. G., and Muller, A. L., Ibid., 1961, 2, 467.
- [11] Slin'ko, M. G., and Yemel'Yanov, I. D., Ibid., 1961, 2, 622
- [12] Lyapunov, M. G., Obshchaya zadacha ob ustoychivosti dvizheniya, Gostekhteorizdat, 1950.
- [13] Semenov, N. N., Tsepnye reaktsii, Goskhimtekhnizdat, 1934
- [14] Frank-Kamenetskiy, D. A., Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike, AN SSSR, 1947.
- [15] Todes, O. M., Acta Physicochimica USSR, 1936, 5, 785; ZhFKh, 1939, 13, 868, 1594.
- [16] Beskov, V. S., Kuzin, V. A., and Slin'ko, M. G., Khim. Prom. (in press).
- [17] Slin'ko, M. G., Beskov, V. S., and Skomorokhov, V. B., Ibid., 1963 (9), 641.
- [18] Vol'ter, B. V., and Sal'nikov, N. Ye., Trudy pervogo Vsesoyuznogo soveshchaniya po modelirovaniyu i optimizatsii kataliticheskikh protsessov AN SSSR (in press).
- [19] Andronov, A. A., Vitt, A. A., Khaykin, S. E., Teoriya Kolebaniy, Fizmatgiz, 1959.
- [20] Boreskov, G. K., Slin'ko, M. G., Zhphk, 1943, 16, 377.
- [21] Slin'ko, M. G., Tyuryaev, I. Ya., and Kuznetsov, Yu. I., Khim. Prom., 1962 (4), 253.