

李绍芬 编著

# 化学与催化反应工程

HUAXUE YU CUIHUA  
FANYING GONGCHENG

化学工业出版社

# 化学与催化反应工程

李绍芬 编著

(LG05/5/1)



化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书阐述化学反应工程的基本原理，侧重点是催化反应及反应器。中心论题是反应动力学和反应器的分析与设计两个方面。全书共分十四章，即绪论，化学计量学，反应速率，理想反应器，停留时间分布与反应器的流动模型，多相催化反应动力学，多相催化中的传递过程，固定床催化反应器，流化床催化反应器，催化剂的失活，化学反应器的稳定性，气液反应及反应器，气液固催化反应器以及实验室反应器及实验数据处理等。

本书可供化工及相近部门从事生产、科研、设计及教学的科技人员参考，也可作为高等学校化学反应工程课的教材。

## 化学与催化反应工程

李绍芬 编著

责任编辑：施承薇 苗延秀

封面设计：任 辉

\*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $31^{3/4}$ 字数756千字印数1—4,240

1986年5月北京第1版1986年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3746定价6.45元

## 前 言

本书系根据作者在天津大学讲授化学反应工程课的讲义编写而成，在阐明化学反应工程基本原理之后，着重在各种主要类型催化反应器的分析。所以，采用《化学与催化反应工程》这一书名。

书中第一章论述化学反应工程学的任务和作用，所采用的研究方法以及它与相邻学科的关系。第二章里除了独立反应数的求定外，介绍了化学计算的一些基本概念。

第三、六、七章以及第十章的大部分，讨论的均是反应动力学问题。众所周知，动力学是反应器操作和设计的基础，因此，本书予以足够的注意，用了较多的篇幅从工程应用的角度来论述反应动力学。第三章阐述的是反应动力学中最基本的知识，即反应速率的计算和影响反应速率的因素。第六章则是针对多相催化反应，讨论其本征动力学问题。工业生产中，传质与传热总是对化学反应过程产生影响的，第三及第六章并未考虑这些因素，而这正是第七章的主题。综合研究传递过程和化学反应过程，是化学反应工程学的一个十分重要内容。在传递过程影响存在的情况下研究化学反应的速率，这就是宏观动力学。第七章虽然以多相催化反应作为研究对象，但是解决问题的指导思想和所采用的方法，完全可以推广到其他多相反应，如气固反应、气液反应等等。因此，这是相当重要的一章。至于第九章，主要是研究催化剂失活时的反应动力学和催化剂再生动力学。

除了上述各章外，其余章节的对象则是反应器，从整体上来研究传递过程和化学反应过程，其中第四章和第五章又是反应器理论中最基本而又最重要的一环。第四章讨论间歇反应器和两种极端流动型式的反应器，即活塞流反应器和全混流反应器，将质量守恒方程和能量守恒方程应用于这些反应器，解决反应器的设计问题。同时对某些简单的最佳设计问题进行分析。不属于极端流动型式的反应器则在第五章中介绍，在这一章里着重介绍停留时间分布理论和一些典型的反应器流动模型，以及非理想反应器的模拟和计算。进行反应器的设计与控制，必须具备反应器稳定性方面的知识，这将在十一章中叙述。

第八、九以及十二及十三章是在第四及五章的基础上，结合各自进行的反应特点，运用前面各章的动力学知识，来分析不同类型的反应器。第八章所讨论的固定床反应器是实际生产中应用得较广泛的反应器，而相对来说理论上也是较为成熟的。流化床反应器的研究很不充分，到目前为止还未能建立起一套完整的理论，因之第九章的内容经验性的居多，是不足为奇的。第十二及十三章分别介绍了气液反应器及气液固反应器，情况与流化床反应器相似，经验多于理论。获得准确的动力学数据的重要前提之一是有一个合适实验反应器。在最后一章里将介绍常用的实验反应器，以及动力学模型的识别和参数估值方法。

从上面对本书各章的粗略介绍，从中可知其梗概。总起来说不外乎是过程动力学及反应器的设计与分析两个部分，合起来构成化学反应工程。前者解决点的问题，后者则是点的集合，解决整体问题。没有前者，后者则缺乏依据，存在着极大的盲目性。只有前者，则转化不成物质力量。

要在有限的篇幅内将化学反应工程的内容包括无遗是不可能的。诸如聚合反应器、光

化学反应器、电化学反应器、生物化学反应器等等，由于涉及的基础知识较多，本书均未包括，这可参考有关专著。虽然如此，本书已为读者提供了化学反应工程的基本知识，在此基础上不难将其扩展至所没有包括的有关领域。

由于化学反应工程的符号众多，要做到一点不重复使用是困难的。但是，常用符号全书是一致的，并在书首列出了常用符号一览表。符号第一次出现时对其意义予以解释说明，再出现时则略去。只在一章或一节中用到的符号不列入符号表，可在该章节的正文中了解其意义。

如果选用本书作为本科化学反应工程课的教材，前八章应是必修内容，因为这是最基本的。其余各章则为选修课或研究生课的内容，其中个别章节要求具备较多的数学知识。根据我们的经验，在60学时内讲完前八章是可能的。若学生基础较好，或者学时较多，还可根据不同专业的要求，在后六章中选择部分内容进行讲授。

在本书的编写和出版过程中，得到了许多同志的热情帮助，在此向他们表示衷心的感谢。朱炳辰同志审阅了全部初稿，提出不少宝贵意见；高文新同志使用本书初稿讲授了两遍，计算了书中的部分习题，提供了不少在教学实践中出现的问题与改进意见；刘邦荣同志曾用本书初稿的部分章节作为选修课教材进行讲授，与我作了许多有益的讨论。在此，再次向他们表示深切的谢意。由于作者水平有限，虽几易其稿，书中谬误之处仍在所难免，恳请读者们予以批评指正，使它日益趋于完善。

作者  
一九八二年

## 常用符号一览表

<b>A</b>	传热面积	<b>k</b>	反应速率常数
$A_c$	反应器的横截面积	$k_0$	指前因子
<b>a</b>	比相界面积	$\overset{\rightarrow}{k}$	正反应速率常数
$a_v$	单位反应体积内的气液相界面积	$\overset{\leftarrow}{k}$	逆反应速率常数
$a_m$	单位质量固体颗粒的外表面积	$k_g$	以分压差为推动力的气侧传质系数
$a_p$	单位反应体积内固体颗粒的外表面	$k_{ci}$	以浓度差为推动力的气侧传质系数
<b>b</b>	催化剂颗粒的厚度	$k_c$	按催化剂颗粒体积计算的反应速率常数
$C_i$	组分 i 的浓度	$k_s$	表面反应速率常数
$c_p$	恒压热容	$k_L$	化学吸收过程的液侧传质系数
$D_a$	轴向扩散系数	$k_{Lo}$	物理吸收过程的液侧传质系数
$D_e$	有效扩散系数	$k_{fs}$	液固传质系数
$D_p$	等外表面积的颗粒相当直径	<b>L</b>	高度
$D_r$	径向扩散系数	$L_0$	静床高
$\mathcal{D}$	分子扩散系数	<b>l</b>	轴向坐标
$\mathcal{D}_K$	努森扩散系数	<b>M</b>	分子量, 第12章为八田数的平方
$d_b$	气泡直径	<b>m</b>	反应器的段数
$d_c$	当量直径	<b>N</b>	以摩尔计的物料质量
$d_p$	颗粒直径或等体积的颗粒相当直径	$\mathcal{N}$	传质通量
$d_R$	反应器直径	<b>n</b>	反应级数
$d_e$	等比表面积的颗粒相当直径	<b>P</b>	总压
$d_t$	管子直径	$p_i$	组分 i 的分压
<b>E</b>	反应活化能	<b>Q</b>	热通量
$\overset{\rightarrow}{E}$	正反应活化能	$Q_g$	发热速率
$\overset{\leftarrow}{E}$	逆反应活化能	$Q_r$	除热速率
$f_m$	修正的摩擦系数	<b>R</b>	催化剂颗粒半径
<b>F</b>	摩尔流量	$R_g$	气体常数
$F_m$	质量流量	$\mathcal{R}$	宏观反应速率
<b>g</b>	重力加速度	<b>r</b>	径向坐标
<b>G</b>	质量速度	$r_c$	催化剂颗粒中活性区的半径
<b>h</b>	持液率	$r_i$	组分 i 的反应速率
<b>H</b>	溶解度系数	$S_g$	单位质量催化剂的表面积
$i_b$	传质 i 因子	$S_p$	催化剂颗粒的外表面积
$i_h$	传热 i 因子	<b>T</b>	温度
<b>K</b>	总传热系数	<b>t</b>	时间
$K_i$	组分 i 的吸附平衡常数	$\bar{t}$	平均停留时间
$K_0$	化学平衡常数	<b>u</b>	流体的线速度
$K_s$	表面反应平衡常数	$u_0$	流体的空塔速度

$u_b$  气泡运动速度  
 $u_t$  带走速度  
 $u_{mf}$  起流速度  
 $V$  流体的体积  
 $V_b$  气泡的体积  
 $V_R$  反应体积  
 $v$  流体的体积流量  
 $W$  质量  
 $W_i$  组分  $i$  的质量分率  
 $x_i$  组分  $i$  的转化率  
 $Y_i$  组分  $i$  的收率  
 $y_i$  组分  $i$  的摩尔分率  
 $z$  距离

### 希腊字母

$\alpha$  传热系数  
 $\alpha_b$  固定床传热系数  
 $\alpha_s$  流体与颗粒间的传热系数  
 $\alpha_w$  颗粒床壁膜传热系数  
 $\beta$  发热函数, 等于  $D_o(-\Delta H_r)C_o/\lambda_o T_o$   
 $\Gamma$  曲折因子  
 $\gamma$  阿累尼乌斯数, 等于  $E/RgT$   
 $\delta_i$  转化或生成  $1\text{mol}$  组分  $i$  时反应物系总摩尔数的变化  
 $\epsilon$  颗粒床层的空隙率  
 $\epsilon_G$  气液或气液固反应器中的气含率  
 $\epsilon_L$  气液或气液固反应器中的液含率  
 $\epsilon_p$  固体颗粒的孔率  
 $\epsilon_s$  固含率

$\xi$  无因次距离  
 $\eta$  有效因子  
 $\eta_s$  粒外有效因子  
 $\Theta$  无因次温度  
 $\theta$  无因次时间  
 $\lambda$  绝热温升  
 $\lambda_o$  固定床床层有效导热系数  
 $\lambda_f$  流体的导热系数  
 $\mu$  流体的粘度  
 $\nu_i$  组分  $i$  的化学计量系数  
 $\nu_i$  化学计量数  
 $\xi$  无因次浓度  
 $\rho$  密度  
 $\sigma$  表面张力  
 $\tau$  接触时间  
 $\Phi$  最终选择性  
 $\phi$  瞬时选择性  
 $\kappa$  活性保留分率  
 $\psi$  梯尔模数

### 下标

$0$  起始状态  
 $f$  最终状态, 物理性质用此下标时表示流体  
 $G$  或  $g$  气体  
 $L$  或  $l$  液体  
 $s$  固体或定常态  
 $P$  颗粒

# 目 录

<b>1. 结论</b> .....	1
1.1 微观动力学与宏观动力学 .....	1
1.2 化学反应工程学的任务与方法 .....	3
1.3 化学反应工程学的作⽤ .....	5
参考文献 .....	7
<b>2. 化学计量学</b> .....	8
2.1 化学反应的转化率、收率及选择性 .....	8
2.1.1 化学反应的转化率 .....	9
2.1.2 化学反应的收率和选择性 .....	10
2.2 反应物系的组成及其在反应过程中的变化 .....	12
2.2.1 反应物系组成的表示方法 .....	13
2.2.2 简单反应物系组成 .....	14
2.2.3 复合反应物系的组成 .....	16
2.3 复合反应的独立反应数 .....	18
习题 .....	23
参考文献 .....	24
<b>3. 反应速率</b> .....	25
3.1 化学反应速率的表示方法 .....	25
3.1.1 简单反应 .....	25
3.1.2 复合反应 .....	28
3.2 化学反应的速率方程 .....	31
3.2.1 不可逆反应 .....	31
3.2.2 可逆反应 .....	33
3.3 温度及转化率对反应速率的影响 .....	35
3.3.1 转化率的影响 .....	36
3.3.2 温度的影响 .....	37
3.4 平行反应的动力学分析 .....	41
3.5 连串反应的动力学分析 .....	45
3.6 混合反应的动力学分析 .....	50
习题 .....	53
参考文献 .....	56
<b>4. 理想反应器</b> .....	57
4.1 间歇反应器 .....	57
4.1.1 反应体积的计算 .....	58



4.1.2 最佳反应时间的选择	60
4.2 活塞流反应器	62
4.2.1 设计方程	62
4.2.2 等温操作的最佳温度	69
4.3 全混流反应器	70
4.4 多段全混反应器	74
4.4.1 代数计算法	74
4.4.2 图解计算法	77
4.4.3 最佳设计	79
4.5 理想流动反应器反应体积的比较	82
4.6 理想反应器中复合反应的收率与选择性	83
4.6.1 平行反应	83
4.6.2 连串反应	89
4.6.3 平行-连串反应	93
4.7 理想反应器的能量方程	96
4.7.1 间歇反应器	96
4.7.2 活塞流反应器	101
4.7.3 全混流反应器	106
习题	107
参考文献	113
<b>5. 停留时间分布与反应器的流动模型</b>	<b>114</b>
5.1 停留时间分布的表示方法	114
5.2 停留时间分布的测定	115
5.3 理想流动反应器的停留时间分布	119
5.4 多段全混反应器的停留时间分布	123
5.5 非理想反应器的停留时间分布	125
5.6 非理想反应器的流动模型	128
5.6.1 串级模型	128
5.6.2 扩散模型	131
5.6.3 组合模型	135
5.7 利用扩散模型计算反应器	138
5.8 停留时间分布与转化率	140
5.9 微观混合与宏观混合	144
习题	148
参考文献	151
<b>6. 多相催化动力学</b>	<b>152</b>
6.1 多相催化作用的特性	152
6.2 化学吸附的速率和平衡	153
6.2.1 吸附的类型	153

6.2.2 均匀吸附	155
6.2.3 真实吸附	159
6.3 理想表面的催化动力学模型	163
6.3.1 模型方程的一般推导	164
6.3.2 由速率控制步骤推导速率方程	165
6.4 真实表面的催化动力学模型	172
6.5 推导反应速率方程的两步法	174
6.6 多相催化反应动力学数据的处理	177
6.7 多相催化反应动力学模型比较	183
6.8 复合催化反应动力学	185
习题	188
参考文献	191
<b>7. 多相催化中的传递过程</b>	<b>192</b>
7.1 多相催化反应过程的步骤与速率	192
7.1.1 过程步骤与速率控制步骤	192
7.1.2 宏观速率方程	194
7.2 流体与催化剂外表面间的传热与传质	196
7.2.1 传递速率和传递速率系数	196
7.2.2 流体与催化剂颗粒外表面间的温度差和浓度差	199
7.2.3 外扩散对多相催化反应过程的影响	202
7.3 气体在多孔介质中的扩散	205
7.3.1 孔扩散	205
7.3.2 粒内扩散	209
7.4 多孔催化剂内的传递模型	211
7.4.1 尘气模型	212
7.4.2 平行孔模型	213
7.4.3 双重孔模型	216
7.5 等温催化剂的有效因子	217
7.5.1 一级不可逆反应	217
7.5.2 非一级反应	222
7.6 非等温催化剂的有效因子	227
7.7 扩散影响的测定	229
7.7.1 外扩散的影响	229
7.7.2 内扩散的影响	231
7.8 内扩散对复合反应选择性的影响	235
7.8.1 连串反应	235
7.8.2 平行反应	237
习题	239
参考文献	242

<b>8. 固定床催化反应器</b> .....	243
8.1 固定床催化反应器的类型 .....	243
8.1.1 绝热反应器 .....	243
8.1.2 换热式反应器 .....	245
8.2 固定床绝热催化反应器的催化剂用量 .....	247
8.3 多段绝热催化反应器的最佳设计 .....	251
8.3.1 多段间接换热式 .....	251
8.3.2 多段冷激式 .....	258
8.4 固定床反应器的压力降 .....	261
8.5 固定床的热量传递 .....	266
8.5.1 固定床的有效导热系数 .....	267
8.5.2 壁膜传热系数 .....	269
8.5.3 固定床传热系数 .....	270
8.6 换热式固定床催化反应器的一维拟均相模型 .....	271
8.6.1 基础模型 .....	271
8.6.2 扩散模型 .....	273
8.7 并流及逆流换热式固定床催化反应器 .....	277
8.8 换热式固定床催化反应器的二维拟均相模型 .....	280
8.9 固定床催化反应器的多相模型 .....	286
8.9.1 一维多相模型 .....	286
8.9.2 二维多相模型 .....	287
习题 .....	288
参考文献 .....	292
<b>9. 流化床反应器</b> .....	293
9.1 流化现象 .....	293
9.2 流化床的起流速度与带走速度 .....	296
9.2.1 起流速度 .....	296
9.2.2 带走速度 .....	298
9.3 流化床反应器的结构 .....	300
9.4 流化床传热 .....	302
9.5 流化床内的流动特性 .....	304
9.5.1 气泡 .....	305
9.5.2 乳化相 .....	306
9.5.3 相间交换 .....	307
9.6 两相模型 .....	308
9.7 鼓泡床模型 .....	312
9.8 流化床反应器的收率 .....	315
习题 .....	317
参考文献 .....	319

<b>10. 固体催化剂的失活</b> .....	320
10.1 固体催化剂失活的类型 .....	320
10.2 催化剂失活时的反应动力学 .....	321
10.3 考虑扩散影响时催化剂的失活 .....	325
10.3.1 均匀失活 .....	325
10.3.2 孔口失活 .....	326
10.4 催化剂失活对复合反应选择性的影响 .....	328
10.4.1 同时反应 .....	328
10.4.2 连串反应 .....	331
10.4.3 平行反应 .....	333
10.5 催化剂积炭失活动力学 .....	334
10.6 催化剂再生动力学 .....	337
10.7 催化剂失活时固定床反应器的分析 .....	340
10.8 失活反应器的再生 .....	344
10.9 失活反应器的最佳化 .....	350
10.9.1 间歇反应器的最佳温度程序 .....	351
10.9.2 固定床失活反应器的最佳化 .....	353
习题.....	354
参考文献.....	356
<b>11. 化学反应器的稳定性</b> .....	357
11.1 全混反应器的定态 .....	357
11.2 全混反应器的瞬态特性 .....	364
11.3 单颗粒催化剂的稳定性与动态 .....	370
11.3.1 单颗粒催化剂的定态 .....	370
11.3.2 单颗粒催化剂的稳定性 .....	374
11.4 自热反应器的稳定性 .....	375
11.5 固定床催化反应器的稳定性 .....	378
11.6 反应器的周期振荡 .....	383
习题.....	385
参考文献.....	386
<b>12. 气液反应器</b> .....	388
12.1 气液反应宏观动力学 .....	388
12.1.1 气液反应过程的基础方程 .....	388
12.1.2 拟一级不可逆反应 .....	389
12.1.3 飞速不可逆反应 .....	393
12.1.4 二级不可逆反应 .....	395
12.1.5 一级可逆反应和飞速可逆反应 .....	396
12.2 气液反应器的类型 .....	399
12.3 气液反应器的传递参数 .....	401

12.3.1 鼓泡塔 .....	401
12.3.2 机械搅拌反应器 .....	402
12.4 填料塔的设计 .....	404
12.5 鼓泡反应器的设计 .....	408
12.5.1 气相呈活塞流液相为全混流 .....	409
12.5.2 气液两相均为全混流 .....	413
12.5.3 气液相均为非理想流动 .....	416
12.6 半连续鼓泡塔的设计 .....	418
习题 .....	421
参考文献 .....	423
<b>13. 气液固相催化反应器</b> .....	<b>424</b>
13.1 气液固催化反应器的类型 .....	425
13.2 气液固催化反应过程的分析 .....	427
13.3 滴流床反应器 .....	430
13.3.1 流体力学 .....	430
13.3.2 传质过程 .....	433
13.3.3 反应器模型 .....	434
13.4 固定床鼓泡反应器 .....	443
13.4.1 流体力学 .....	443
13.4.2 传质过程 .....	445
13.4.3 反应器模型 .....	445
13.5 三相浆式反应器 .....	447
13.5.1 流体力学 .....	447
13.5.2 传质过程 .....	448
13.5.3 反应器模型 .....	449
13.6 半连续气液固反应器 .....	453
习题 .....	455
参考文献 .....	457
<b>14. 实验室反应器及实验数据处理</b> .....	<b>458</b>
14.1 实验室反应器的类型 .....	458
14.1.1 固定床反应器 .....	458
14.1.2 外循环反应器 .....	461
14.1.3 搅拌反应器 .....	463
14.1.4 脉冲反应器 .....	467
14.2 动力学模型建立概述 .....	468
14.3 动力学模型的筛选 .....	471
14.3.1 初速率法 .....	471
14.3.2 诊断参数法 .....	476
14.4 模型参数估值 .....	479

14.4.1 线性最小二乘法 .....	479
14.4.2 加权最小二乘法 .....	481
14.4.3 非线性最小二乘法 .....	483
14.4.4 常微分方程的参数估值 .....	484
14.5 数学模型的显著性检验 .....	485
14.5.1 方差分析 .....	488
14.5.2 残差分析 .....	489
习题 .....	490
参考文献 .....	492

# 1. 绪 论

任何化学工厂的生产，从原料到产品都可以概括为下列三个组成部分：（1）原料的预处理；（2）化学反应；（3）产物的分离。第一步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；加热原料使达到反应要求温度；如原料为固体，将其进行破碎，以利于反应等等。这些预处理操作一般而言都属于物理过程。由于副反应的存在，会生成不希望的产物；又因为反应不完全以及某些反应物过量，致使所得到的反应产物并不是那么纯净，这就需要对产物进行分离，以获得符合规格的产品。由此可知，第三步同样不可缺少的。这一步主要也是物理过程，例如，使用蒸馏、吸收、萃取、吸附及结晶等分离技术。在大多数情况下，虽然反应器的费用在全厂或车间的总投资中所占的比重并不大，然而它的好坏却直接影响到其他两步。譬如反应对原料的要求过于苛刻，必然招致原料预处理过程复杂，费用增加，又如反应效果不佳，副产品众多，反应转化率低，必然增加分离的困难，这是不言而喻的。所以，化学反应这一步应是整个工厂或车间的核心，是起主导作用的一步。但这并不是说原料预处理和产物分离不重要。众所周知，在相互连系的事物中，缺少任何一步都是不行的。何况在某些工厂中这两步不但是必不可少而且还是关键呢！我们之所以说化学反应是核心，是因为其他两步都是从属于它的，没有化学反应，其它两步就失去了存在的意义。原料预处理的程度和产物分离的对象，都来自化学反应的要求和结果。

综上所述，化工生产过程是由物理过程（原料的预处理及产物的分离）和化学过程组成的，前者系单元操作的研究对象，后者则为化学反应工程学所研究。从化工科学的发展历史看是先有单元操作，然后才逐渐形成化学反应工程学这一学科分支的。也正是由于将混合、分离等物理过程系统化，理论化而形成单元操作理论之后，化学工程才作为一门技术科学出现。但这毕竟只解决了物理过程方面的问题，作为化工生产的核心——化学过程方面的问题却远未解决。由于化学过程的复杂性，人的认识有限，这个结果是自然的事。自从单元操作理论提出之后，曾试图对工业化学过程也进行系统化，找出共性的东西，提出了单元作业这个概念，亦即把化学反应按其共同点划分为许多类，如氧化、氯化、硝化、磺化等单元作业。这种划分只着重于化学方面，如反应机理，反应特性等，而与反应装置的联系则较少，以致未能建立起工程学体系。针对这一缺陷，而从工业反应装置的实际出发，分析其中的过程，找出其共同点，逐渐建立起化学反应器理论，形成了化学反应工程学这一学科分支。

## 1.1 微观动力学与宏观动力学

化学反应工程学研究的核心问题是化学反应速率的快慢及其影响因素，这也就是动力学问题。化学反应本身的速率只与反应组分的浓度及温度，以及催化剂和溶剂的种类有关，而与反应器的大小无关。但是，实际上与化学反应进行的同时，必伴随着反应组分的传递，反应热的吸收或放出，反应物料的混合等等物理过程。这些过程要影响反应物系的

浓度和温度，且与反应器的尺寸和形状有关。因此也就出现两种不同范畴的动力学研究——微观的与宏观的。

化学动力学是化学反应工程学的基础。化学家们关心的是反应机理和化学反应本身所固有的反应速率。实验测定时就需建立一个理想的条件，以排除一切外来因素的影响。例如，在等温下进行反应，反应物高度分散和高度的均匀等等。在这样的条件下进行动力学研究，称之为微观动力学或本征动力学。有关反应速率的理论研究，如碰撞理论及过渡状态理论等，探讨的也是微观动力学方面的问题。

但是，在工业化学反应器中，要保持微观动力学研究时所采用的理想条件是困难的。如前所述，化学工厂或车间是由许多物理过程和化学过程所组成的，同样地工业反应器中所进行的过程也是由物理过程和化学反应过程所组成。无论是工业生产中使用的反应器，还是实验室中的反应器，单纯的化学反应过程是不存在的，与化学反应进行的同时，必定还伴随着传热、传质、流体流动及混合等物理过程。这些物理过程是客观存在的，不能人为地加以消除。既然如此，又如何去保证微观动力学研究所要求的理想条件呢？这需要采取措施排除物理过程的干扰，使其影响程度减小到可以忽略的地步。这个问题在以后的有关章节中将要详细地讨论。

在不排除物理过程干扰或者只排除一两个物理过程干扰的条件下，研究反应的动力学，这种动力学叫做宏观动力学。它更好地反映了工业反应过程的实际，是化学反应工程学的一个重要方面。对于催化反应过程，无论是多相催化反应或是均相催化反应，更应该把传递过程和反应过程结合起来考察和分析，方能获得符合实际的结果。因为催化反应过程中，传递过程特别是传质与传热过程，往往起着重要的作用，有时甚至成为过程的主要矛盾。

以上简介了化工生产过程的组成以及工业反应器中的过程，图 1.1 表示出这些过程间的相互关系。同时它还表示出宏观动力学与微观动力学间的关系与差别，以及单元操作与单元作业在化工生产过程中的地位。

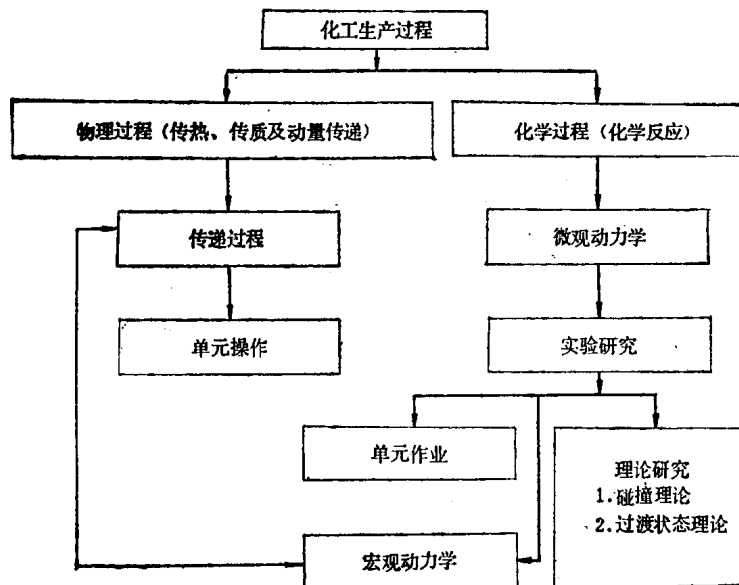


图 1.1 化工生产过程的组成



## 1.2 化学反应工程学的任务与方法

化学反应工程学的任务就是研究工业化学反应器的基本原理, 和对反应器中所进行的反应过程进行分析。结合具体的反应装置, 运用物理学、化学以及工程学和经济学的基本原理与定律, 综合研究反应器中的反应过程和传递过程, 从而能够正确选定反应器的最合理型式和最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佳控制, 为过程开发和反应器的有效放大提供依据。概括地说, 化学反应工程学就是使化学反应实现工业化的一门技术科学。

化学反应工程学的研究方法与传统的化学工程研究方法不同, 前者是以模型方法为主, 后者则主要运用经验归纳方法。这一差异的存在, 是由化学反应过程的特点所决定。此外, 因为计算技术的发展, 为模型方法的应用创造了条件。化学反应工程所涉及的问题往往较为复杂, 因之相似方法和因次分析就显得无能为力。例如, 满足反应器的几何相似和时间相似的同时, 不可能保持化学相似, 这是不难证明的。

模型方法是用数学模型来分析和研究化学反应工程问题。所谓数学模型就是用数学语言来表达过程中各种变量之间的关系。因之要构成一个数学模型, 首先需了解所研究的过程的实质, 并掌握一定的数学方法。数学模型的建立应从应用的角度着眼, 使之适用和能用, 而不是力图将过程中的一切关系不分主次地罗列出来。建立数学模型总有一定的目的, 目的不同虽然过程相同, 而采用的数学模型可以不同, 只有这样才能达到预期的效果。

数学模型可以分为两大类。一类是从过程机理出发推导得到的, 这一类模型叫做机理模型。另一类是由于对过程的实质了解得不甚确切, 甚至不清楚, 而是从实验数据归纳得到的模型, 叫做经验模型。机理模型由于反映了过程的本质, 可以外推使用, 即可超出实验条件范围; 而经验模型则不宜进行外推, 或者不宜大幅度地进行外推。既然是经验性的东西, 自然就有一定的局限性, 超过了所归纳的实验数据范围, 结论就不一定可靠。显而易见, 能够建立机理性模型当然最好, 但由于认识水平的限制, 目前还有许多过程的实质尚不甚清楚, 也只能建立经验模型。

至于工业反应器数学模型的建立, 首先需要结合反应器的型式, 充分运用各个有关学科的知识进行过程的动力学分析。图1.2为反应器模型建立程序, 同时也示出了所涉及的学科及其相互关系。通过实验数据以及热力学和化学知识, 首先获得微观反应速率方程。前已指出, 反应器内总是存在着各式各样的过程, 例如要确定反应过程的温度条件, 这就牵涉到相间的传热, 反应器与外界的换热; 要确定反应器内物料的浓度分布情况, 则与器内流体流动状况, 混合情况, 相间传质等有关。无论反应组分的浓度或温度, 都是决定反应速率的重要因素。因此, 微观反应速率方程是不可能描述工业反应器的全过程的。这就需要将微观反应速率方程与传递过程结合起来考虑, 运用相应的数学方法, 建立宏观反应速率方程。最后, 还需从经济的角度进行分析, 以获得最适宜的反应速率方程。

工业反应器中的过程一般都是十分复杂的。需要抓住主要矛盾, 将复杂现象简化, 构成一个清晰的物理图象。简化的程度取决于模型的用场。简化得是否恰当则取决于对过程的了解是否确切。

数学模型的模型参数不宜过多, 因为模型参数过多会掩盖模型和装置性能相拟合的