

化 学 反 应 工 程 讲 座

无锡轻工业学院日化组

一九七八年九月至十月

化学 反应 工程 讲座 第一讲
化学 反应 工程 学 研究 及 其 应 用
1978年5月

化学反应工程学是化学工程应用于化学反应的一门学科，是化学工程学的重要学科分支。它研究有关工业化学反应器的基本理论和化学反应过程的工程分析。它是将化学工艺和物理化学原理结合具体生产装置内的流体流动、传热、传质三个物理过程。在六十年代初期被称作三传一反的综合过程。

化学反应工程学包括广泛的基础理论，运用先进的实验方法和电子计算机。研究、解决对各种化学反应过程的规律性和反应器性能的知识。再应用对这些规律性的认识于化学反应过程技术的开发。它密切结合生产实践和技术革新，并日益广泛地与各种新工艺、新技术和新设备相结合，是化学反应器技术革新成果的巩固、提高和推广所必须掌握的知识。

1957年的第一次欧州化学反应工程学会议上确认了化学反应工程这个名称，并论述了反应器性能和反应过程分析的若干基本问题。例如微观动力学和宏观动力学，连续流动反应器内的停留时间分布，化学反应器的热稳定性，以及化学反应过程的最佳化等问题。指明了进一步研究的方向。并指出要求阐明以往对化学反应器性能认为难以解释的现象。从经验设计提高到理论设计。必须加强有关物理、数学知识，包括计算数学、电子计算技术和工程控制理论等方面。更新实验装备及测试技术。对工业化学反应器的各种复杂问题是可以认识和解决的。

二十年后的今天，化学反应工程应用于不同化学工艺领域，例如催化反应工程应用于基础及石油化工，聚合反应工程应用于高分子化工，高温反应工程应用于冶炼工业。生物化学（反应）工程等都具有特色并具有广泛的前景。

各种类型化学反应器的进展，表现在生产规模不断扩大，寻找合理的结构，采用连续化及自动化实现最佳操作控制。由于不少化学反应机理还不清楚，基础理论研究或测试技术进展上的差别，过程的简繁程度不一，对各种工业化学反应器过程分析的认识深度不同，有的已能较有把握地建立精确的数学模型，设计放大较有把握，例如不少均相反应器和固定床反应器等。有的仍然处于经验或半经验模型，设计放大把握性较差，例如鼓泡床反应器，粘性流体搅拌反应器等。但就目前对不少类型化学反应器性能和过程的认识，凭藉电子计算机这一有力工具，足以对各种化学反应器的工程技术问题提供研究和介决的途径。因此，在前几年国外出现一种值得注意的动向，就是运用已有的理论研究成果于新出现的工艺问题，这就要求总结已有经验，对基础理论和实验技术要求更扎实，各种物性数据更完整、更精确，用以更确切地建立反应器的机理数学模型。

近十多年来应用量子力学理论，通过研究物质的微观结构联系物质的宏观物理化学性质，或用基团加和法计算化学反应的热力学和动力学参数，在这些方面都已取得巨大的进展，应用质谱光谱仪、分子光谱仪及激光光谱仪可分析 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 秒的瞬时光相样品，用以检测、研究反应过程的不稳定中间化合物，有可能更精确地了解反应过程的动力学机理。应用电子技术进行

快速物性测定，可以了解反应过程的瞬时变化现象。动力学测试装置数据处理自动化、微型中间试验装置的商业化……。都大大加速了化学反应的过程开发工作。

以下对二十年来由于化学反应工程学研究在化工过程开发中所起的作用，以及发展远景等方面提出几点看法。

一、化学反应工程研究加速了化工过程的开发工作

“化工过程”有不同规模 and 不同性质的含义。从原料到成品。即由若干化工单元操作和化工单元过程组成的生产流程称为化工生产过程。其中化学反应器往往是全过程的关键部分。以往一般认为化学工程是指化工单元操作。例如蒸馏、吸收、萃取、干燥、过滤等。对工业化学反应器则认为它们区别于不同化学反应所取工艺操作条件。因而按化工单元过程或产品分类。例如：氧化、氯化、氨触媒床、裂介炉等。在五十年代对大多数化学反应器尚处于经验设计阶段，主要由于对化学反应器的规律性还不清楚。这就使化工过程开发只能按低倍数逐级放大。

化工过程开发主要指当某一产品研究出有希望的新的工艺路线后，如何从实验室发展到大规模工业生产，包括从实验室研究→中间工厂→工业装置的研究及设计工作。一个国家工业生产现代化水平的重要标志之一，就是用实现过程开发所需时间和水平来衡量。二十年来，由于石油化工及高分子合成材料的迅速发展，工艺及设备要求的多样化，反应过程的复杂性，促使化学反应工程研究的发展。对化学反应器共同的规律的理介比以往深刻得多了。不少工业化学反应器具备了建立数学模型的条件。利用电子

计算机这一计算手段和中间工厂这一工业规模试验手段，使理论研究成果和生产操作实际情况相结合，逐步摆脱经验设计而提高为利用数学模型和电子计算机进行设计，大大提高了设计放大的把握程度。

中间试验工厂不仅为了长期运转和获得合格产品以评价工艺路线和生产流程的合理性和催化剂的优越性，也不仅为了考核设备结构强度、材质、测试、控制仪表、安全及三废等方面的问题。在设计放大方面还不仅是考察设备型式，操作方法及设计结果是否合理，更进一步的要求是对通过广泛的实验室研究所确立的初步设计数学模型作检验，提出修改意见或修正模型参数，使更符合反应器性能及过程的规律性。近年来更进一步研究工艺过程系统的数学模型，并为实现全流程设计、操作最佳化的化工系统工程。

这样的设计计算方法是建立在理论和实践多次反复的基础上的，它能正确地反映工业化学反应器性能和过程的规律性，因而具备了高倍数放大的可能性，从而大大缩短了化工过程开发的周期。国外提出的中间工厂微型化当然是非常吸引人的，问题是我们对放大效应的规律性了解如何程度，也就是数学模型的完整、真实程度。当前我们在化工过程开发的实践中，要注意中间工厂的试验总结，以及对数学模型检验、修改的经验积累。

对已经通过中间工厂考核并修正的数学模型，可以在电子计算机上进行广泛的模拟试验以代替中间工厂试验。可以在中间工厂不宜轻易进行的或受辅助装置限制的更广泛的操作条件下进行模拟试验，目的是寻找最佳操作条件，指出原定辅助装置的不足。

研究操作中波动的影响，提出最适宜的调节方案；找出造成生产事故的各种可能性及危害程度。确定相应的措施。这些方面对保证大型生产装置的投产起着很重要的作用。

二、化学反应工程研究对实验室工作提出更多的要求。

一个新的工艺路线初步确定后，要求通过实验室研究提出最适宜的工艺条件，包括反应温度、压力、浓度、配比等。为了对化工反应过程开发实现高倍数放大，对实验室工作比以往有更多的要求。

1. 要求在确定最佳工艺条件后，在实验室内进行各种角度的探索试验。并结合工艺过程原理的分析及基本数据测定，用以澄清宏观因素和化学反应在具体条件下的相互关系及影响程度。这一点往往是对化学反应器进行较深入的工程分析首先遇到的障碍。

2. 排除宏观因素，测定真实反应速率，用以建立反应动力学模型如何做少数实验获得和实验数据相拟合的动力学方程并确定动力学模型参数。称为实验设计。如何排除宏观因素，存在很多问题。

例如气固催化反应一般采用的“无梯度”实验室反应器，指在容许误差（例如5%）范围内，可以不计温度或浓度梯度。可是化学反应总伴有热效应，有热交换就有温差。实验室内虽然可以做到接近等温，但有的反应速率对温度敏感，有的迟钝。对不同反应在同一容许误差时可有不同容许温差。例如，气液相反应器排除气膜阻力的判准很难确定，对伴有脱吸过程的反应，究属动力学控制还是脱吸控制需要做一系列实验才能得到澄清。

3. 要求弄清楚物料在反应前后及反应过程的传递特性，例如气泡、液滴的行为。包括形成、分布、汇合、凝并、相转换等规

律性都要求从定性到定量的认识。更深刻地了解这些宏观物理现象是为传递过程分析，提供模型设想和合理简化提供必要的依据。这方面是化学工程学基础理论研究非常活跃的领域。

在一定的工艺条件下，微观反应动力学机理是化学转化过程的内因。按生产任务规定的处理量在一定型式、结构、大小设备内和一定操作方式下的传递特性，亦即宏观因素是转化过程的外因。外因是变化的条件，内因是变化的依据。从微观动力学过程来说，反应机理、反应速率和设备大小无关。但从宏观过程分析来说，在反应器放大时，由于传递过程的变化或差异，不同程度地阻抑或掩盖了真实反应过程的表现。如何在实验室内判断宏观过程（或传递过程）对总反应速率及选择性的影响是十分重要的。

此外，对连续流动系统还要研究返混或非理想流动情况下的影响，并确定和理想流动模型的偏离程度。例如，在实验室内比较容易做到理想混和或理想排挤，而放大后往往表现出和理想流动模型明显的偏离，尤其是复杂反应的动力学。在不同返混情况下，反应速率、收率和选择性有很大差别。这就要求用计算机处理寻找最佳返混模型，同时在实验室或小型中间工厂实际测定或验证流动模型参数。

总之，要求在实验室内充分揭露反映反应器性能的各种基本矛盾，作为判断、选型和予设计的依据。实验室工作做得比较充分，物性数据比较完整，积累丰富的中间工厂经验，掌握大型装置的特征，通过数学模拟法和电子计算机进行最佳设计和最佳操作，才有可能实现高倍数放大，从而缩短过程开发的周期。

三、化学反应工程研究为数学模拟法放大提供过程分析的依据。

数学模型研究是近代科学界普遍努力的一种倾向。

1. 建立数学模型。在明确研究对象目的后一般包括过程分析、合理简化和数学描述三方面。

(1) 化学反应器内过程分析主要包括微观动力学过程和传递过程二部分。前者指化学反应机理分析和实验确证的真实反应动力学方程式。后者指化学反应器内的流体流动、传热和宏观动力学控制时的传质过程。传递过程有整个反应器内、外，有相间、相内的传递问题。不论传热或传质问题一般都在特定的几何条件下用流体力学状况作并联。连续流动系统内的返混现象，一般也作为传递过程。

(2) 由过程分析结果，按不同情况，不同条件，不同要求，可进行不同程度的简化。简化是否合理取决于是否抓住过程的基本矛盾，要求在本质上是真实的。因此不同数学模型的特征是不同的简化方式，是否符合或接近实际在于简化是否合理。简化的合理性还包括它的实用，即是否适应实验条件和所用计算机的能力。简化另一个要求是减小模型参数，过多的模型参数会掩盖模型和系统性能相似合的真实程度。

(3) 过程分析是对客观过程的抽象和概括，通过合理简化，再用数学语言来表达，建立线性或非线性数学方程式，并确定求介条件和办法。这种由于过程分析推导，并和实验拟合的称为机理

模型。

对过程复杂，还不能分析清楚的，可将实验结果用数理统计方法求得各个变量和参数间的数学关系的经验或半经验方法。这种由实验归纳并通过中间或工业装置检验的称为经验数学模型。

2. 数学模型建立后是模型的组合和求介。

对整个反应器、局部或取微元建立的物料衡算式和热量衡算式，一般是代数方程、常微分方程或偏微分方程。确定边界及初始条件求介，可得反应器基本方程式和反应器浓度、温度分布计算式。前述动力学模型和传递模型以及有关热力学相平衡及化学平衡计算式，状态及传递参数，以及物性数据计算式等都是以上二个基本方程式的组成部分。连同表达床层能量损耗的压降计算式，构成描述整个化学反应器性能的数学模型。

3. 不同简繁程度的数学模型适应于不同需要。

50年代时，对固定床反应器一般都采用拟均相，理想排挤，一维的简化数学模型。现在则进一步采用非均相、二维数学模型，使设计放大更有把握，对强放热反应时操作中的灵敏参数的影响可有效地控制。但对简化模型仍广泛地应用于予设计，计算机模拟试验予计大型装置的动态性能。此外，对大型生产装置用电子计算机进行在线控制，或进一步研究系统工程问题，仍然需用简化模型，这主要是为了适应计算机的能力。

合成氨、合成甲醇固定床反应器都有比较成功的机理数学模型。烃类裂介管式炉、烃类氧化鼓泡床等则比较困难。前者由于反应动力学过程的复杂性，后者由于传递过程还不清楚，一般以

实验数据归纳成经验或半经验数学模型。但因为受到实验条件的局限性，不能用计算机进行广泛的模拟试验。

一般工业反应器都以定态操作条件作为设计计算依据。但是，应用于间歇设备或周期操作设备，例如催化剂失活过程动力学及再生过程的控制，以及大型装置开车、停车过程或在波动操作条件下实现最佳操作的动态数学模型日益受到重视。

4. 数学模型工程判准和操作条件的约束。

建立数学模型进行设计计算，对具体工业反应器还需要确立各种工程判准，作为操作条件的界限。例如流体流型，返混程度，真实或宏观动力学模型的适用范围，拟等温或绝热条件，最佳温度分布或温度程序，选用床径和催化剂粒度，最适宜搅拌器转速，最适宜热流强度及强放热反应器稳定操作的容许温差等，以上罗列的判准条件都是对工业化学反应器进行工程分析或通过实验和中间工厂研究的结果。这就说明需要进行广泛的化学工程学研究并密切结合生产实践取得丰富的经验积累。对操作条件的界限还包括设备、机械结构上和许用强度的限制，材质、催化剂耐温的限制，可提供能量、功率大小的限制等方面。这些问题是在具体使用数学模型进行计算所必需考虑的问题。

5. 数学模型的应用

数学模型用于最佳设计计算时必须建立相应的目标函数。就是各种工艺指标最初步的要求是化学反应器的生产能力、生产强度（即设备或催化剂负荷）、转化率或选择性等。进一步的要求是通过数学模拟法寻求生产过程的最佳流程和最佳工艺操作条件。

这种建立广泛的工艺物料衡算，确定生产规模的定量指标（一种基准参数）和最主要的综合工艺指标（主要由主、付产物的转化率及选择性所组成）。从综合工艺指标再计算设备投资及操作费用。在一定的生产规模下，改变简化流程所确定的可变工艺参数，以得出最佳工艺指标和最好的经济效益。以可变工艺参数为自变量建立总经济效益的函数。即可变操作费用方程和可变设备费用方程。再按原料及产品市售价格，以及不变操作费用及不变设备费，求得每分钟的收益。最后把全部最佳化问题归结为多变量函数最大值的求取问题。应用电子计算机及最佳化计算方法在国外已甚普遍，国内亦已开展了这方面的工作，并取得可喜的成果。

目前科技工程方面一个最活跃的领域是大型、复杂系统的模型化。

在数学模型研究的基础上更进一步建立生产流程的系统模型，用以对新开发的工艺流程进行多方案评比，对现有流程寻找薄弱环节作为老厂改造的参数。特别是全流程能量的综合利用问题，更需要采用化工系统工程的方法解决。

二十年来，化学反应学研究取得的成果是丰富的，因而具备初步总结的条件，通过广泛的再实践，为一个更新的飞跃作准备。但是，就生产技术发展的新工艺提出发人深思的课题又是大量的。

量子力学应用于联系化学物质结构和物理化学性质，有可能逐步做到不必经过大量实验，预示反应的趋向和速率，从理论上和实验相结合更快地选择各种高效催化剂，甚至直接进行化学反应器的设计计算。

近年来有机化学领域更多地代之以生物有机化学合成方法。无机化学中的络合萃取分离，此外无机生物化学、生物催化等方面都是比较活跃的领域。

分离科学提出了各种新的化学和物理化学方法。

以上研究成果付之工业化，又将使化学工程学研究进入更为广阔的领域。

能源问题和环境工程提出大量工艺和设备问题。如何在生产装置内实现工艺要求是工程研究的依据。对化学反应器研究，工艺、工程、设备和控制四方面必须密切结合。从长远看今后对反应器的强化有可能退居第二位，代之以要求建立封闭流程，使原料及能量得到充分利用。

现有工业化学反应器仍然有大量问题，例如流化床反应器采用细颗粒高气速流化，不仅改善流化状况、简化床层结构，而且使设计放大较有把握。但又存在催化剂回收问题需要解决。

气液鼓泡床反应器内复杂的流体力学问题，高分子聚合反应过程分子量分布的控制，大型反应器的放大效应问题等方面还有很多工作要做。

综上所述，化学反应工程学研究国外已做的大量工作。我们要认真吸取先进经验，结合我国具体实践加以利用、检验、改造，从而总结出我们自己的经验。国外尚处于初创阶段的工作也应密切注意。积极准备，使我国的科学技术现代化在实现四个现代化的宏伟目标中先走一步，更好地为实现社会主义工业化而努力。

第二讲 理想均相反应器及其计算

所谓均相反应，是指在均一的液相或气相中进行的反应。

在一般《化学动力学》教科书里，讨论了反应速度的定义、影响反应速率的主要因素——浓度和温度、也讨论了等温、恒容过程反应速率的各种表达式及其相应的积分形式。但在实际生产中，可能遇到的，不仅仅是等温、恒容反应。工业生产上的反应过程，大多是在变温过程中操作的。这就涉及反应过程中热量的传递问题；另外，《化学动力学》里着重讨论了间歇操作的反应器中进行的化学反应。而工业生产中反应过程大多是在连续操作的反应器中进行的。由于反应物料在不同型式的反应器中将有不同的流动型态，影响了物系的参数分布，对反应过程产生不同程度的影响。因此，为了掌握工业生产反应器的设计和操作问题，单靠化学动力学的知识是远远不能满足的。它必须把化学动力学知识结合物质的质量传递、热量传递和动量传递过程，综合考虑分析，这就是所谓“三传一反”的问题，也就是化学反应工程的任务。

简言之，在均相反应的技术开发中，我们需要解决的问题是：

1. 如何通过实验定出的反应动力学方程式并加以应用？

2. 如何根据反应与设备的特征，选择反应器的型式和操作方式？

3. 怎样计算间歇操作、连续操作的釜式与管式反应器的设备大小和生产能力？

为了给解决这几个问题提供最基本的理论知识，我们将在这

一部分讨论以下几个问题：

(一) 反应器计算的基本方程式

(二) 理想流动反应器的计算

一、反应器计算的基本方程式

反应器计算中所应用的基本方程式，最主要的就是物料衡算式、热量衡算式、动量衡算式、结合反应的动力学方程式。根据反应器不同结构特征和操作特点而建立的方程式，可能是代数方程式，或是微分方程组。反应器的计算过程也就是方程组的求解。

一般说来，物料在反应器中的流动状态是一个最难捉摸的因素。特别是反应器的工程放大过程中，它的影响将表现得更加突出。例如，对于牛顿型流体物料通过园形设备时，在层流时具有抛物线型速度分布，即导管截面上流体的平均速度为导管中心线上流体最大速度的一半，流速不同，说明物料在反应器中停留时间不一，引起反应程度差异，造成在反应器截面上的温度分布和浓度分布，给反应器计算带来了困难。而停留时间不同的流体粒子之间若发生混和，这种混和，称之为“逆向混和”，或称“返混”，导致反应器效率降低，对反应产品的产量质量都带来不利的影响。因此，在建立物料衡算式与热量衡算式前，必须先对物料在反应器中流动型态进行分析。为了讨论方便，我们先提出两种极端情况的理想流型。

(1) 活塞流，(理想排挤)，反应物料以稳定的流率进入反应器，进入反应器后的物料，又是有规则、整齐地向前移动，犹如一个活塞在汽缸里朝一个方向向前移动一样。因此，这种理想

流型的特点是，垂直于反应物料总的流动方向截面上，物系的参数是均匀的，即浓度相等，温度相等，流速相等。也就是所有物料粒子在反应器中的停留时间相同。物系的参数仅随物料流动方向上距离而改变。

(2) 完全混和 (理想混和)：反应物料以稳定流率进入反应器后，刚进入反应器的新鲜物料与存留在反应器中的物料粒子能发生瞬间的完全混和，因此，在整个反应器中各处的温度和浓度都是相同的，且等于反应器出口处物料的温度和浓度。

工业生产上许多反应器中物料的流型，介于上述两者之间。但是，在工程计算上，为了简化，通常把比较接近于某一理想流型的过程当作理想流型来处理。

下面，先讨论理想反应器的计算：

1. 动力学方程式

为了讨论方便，这里把反应速率的表达式再简要叙述如下：

(1) 反应速率

一个化学反应的速度，指的是单位体积单位时间内反应物或产物的数量变化。用数学方程式表示，即为：

$$r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} \quad (2-1)$$

对于反应 $aA + bB \rightarrow \text{产物}$ ，

$$\text{则 } r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} = k \left(\frac{n_a}{V} \right)^{a'} \left(\frac{n_b}{V} \right)^{b'} \quad (2-2)$$

式 (2-2) 中， k ——反应的速度常数，是表征反应速度快慢的一个重要系数。 k 值的大小只随温度而变。根据阿累尼

乌斯关系，

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2-3)$$

k_0 —— 频率因素。

E —— 活化能。

活化能也是一个极重要的参数，它的大小不仅是反应难易程度的一种衡量，也是反应速度对温度敏感性的一种标志。

式(2-2)中的 a' 及 b' 分别为对反应物A及B而言的反应级数。

对于等容过程，式(2-2)可写成以反应物浓度表示的关系式：

$$r = \pm \frac{dc}{d\tau} = k C_a^{a'} C_b^{b'} \quad (2-4)$$

从反应器设计角度看，一般需要计算达到一定转化率所需的反应时间，再结合物料处理量，就可以求得达到一定转化率所需的反应器体积。为此，求间歇操作反应器，在等容等温情况下，可直接将速率方程式(2-4)积分而获得表达 $x \sim \tau$ 关系的速率方程积分式。

以一级反应为例，

$$r = - \frac{dC_a}{d\tau} = k C_a$$

$$- \int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a} = k \int_0^{\tau} d\tau$$

$$K\tau = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

$$\therefore C_A = C_{A0} e^{-K\tau} \quad (2-5)$$

$$\text{或} \quad \tau = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-x} \quad (2-6)$$

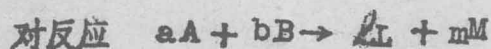
$$\text{或} \quad x = 1 - e^{-K\tau} \quad (2-7)$$

(2) 非等容过程

工业生产上的液液均相反应，若反应过程中的密度变化不大，一般均可以作为等容过程处理。但对气相均相反应，若反应前后系统的衡分子数发生变化时，都不能作为等容过程处理。也就是说，反应过程体积的变化，一般是由于反应前后系统的衡分子数发生变化而引起。通过分析我们可以导得反应前后物系衡分子数变化的一般关系式。

$$n_t = n_{t0} + \delta_1 n_{i0} X_i \quad (2-8)$$

式中 δ_1 称为膨胀因子，它的物理意义是，当反应物（或产物）1 每反应（或产生）一衡分子时，引起整个物系总衡分子数增加或减少值。



$$\delta_a = \frac{(1+m) - (a+b)}{a} \quad (2-9)$$

引进了膨胀因子 δ_1 后，在我们今后讨论中，就不必专门指明过程是否为等容过程。为计算方便，我们再讨论一下把 δ_1 引进速