

# 第 1 章 绪论

化学工业生产过程，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。按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；几种原料的配料混合，以适应反应浓度要求等等。这些预处理操作一般都属于物理过程。(2) 化学反应。是将一种或几种物质转化为所需的物质；或从一组混合物中脱除某一组分。如汽车尾气中脱除烃和氮的氧化物，使气体净化达到排放标准等等。这些属于化学过程。(3) 产物的分离。由于副反应的存在，生成不希望的产物；又因反应不完全或某些反应物过量，致使反应产物需要进行分离，获得符合规格的纯净产物。这一步主要也是物理过程例如蒸馏、吸收、萃取、结晶、过滤等等。原料预处理和产物分离两步，是化学反应的要求和结果。显然，化学过程是化工生产过程的核心。物理过程的原理和设备是化工原理研究的内容。化学反应过程的原理和反应器则是化学反应工程研究的内容<sup>[1]</sup>。

化学反应过程往往是一项化工生产流程中重要的甚至是决定的因素。任何化学反应过程的进行和结果除了由该反应本身的特征及规律控制外，还会受到物料混合、传质和传热等物理因素的影响。因此，化学反应工程的研究，一方面要认识、判断各种类型化学反应的化学热力学和动力学规律，另一方面也要归纳各种物理因素的变化及其规律对化学反应过程的影响。从这两方面的结合中，总结出一些普遍意义的观点和概念，以便在理论上指导工业反应过程的开发。本书将阐述化学反应工程中最基本的概念和理论，提供反应工程的基本研究方法，讨论反应过程的设计和优化。以使从事工业化学反应工程开发研究、设计或生产的技术人员掌握必需的化学反应工程知识。本章将主要介绍化学反应工程的研究目的、内容和方法。

## 1.1 化学反应工程的研究对象和目的

《化学反应工程》作为一门工程学科，它的研究对象是以工业规模进行的化学反应过程，其目的是实现工业反应过程的优化。所谓优化，就是在一定的范围内，选择一组优惠的决策变量使‘系统’对于确定的评价标准达到最佳的状态。显然工业反应过程的优化涉及优化目标、约束条件和决策变量等问题。

工业反应过程的优化，实际上有两种类型：设计优化和操作优化。

从设计角度讲，由给定的生产能力出发，确定反应器的型式和适宜的尺寸及其相应的操作条件。然而在反应器投产运转以后，还必须根据各种因素和条件的变化作出相应的修正，以使它仍能处于最优的条件下操作，即还需进行操作的优化。显然，设计优化是工业反应过程优化的基础。

### 1.1.1 约束条件

任何工业反应过程的优化往往受到各种因素的约束。其约束条件可能受到工艺流程上、下游处理能力的限制。也可能为了保证操作安全，某些易燃易爆反应物料的组成受到爆炸极限的约束，总是把易燃易爆的物料浓度控制在爆炸极限以外；又如反应器材料的耐热性能则成为石脑油裂解管温度的约束条件。总之，优化过程是有约束的过程优化。

### 1.1.2 优化的经济指标

任何一个化学反应过程要实现工业化生产，首先必须在技术上是可行的。所谓技术的可行性包括反应过程有合适的催化剂，反应能以一定的速率和选择率进行；对反应产物有可能进行分离提纯以取得合格产品；有适宜的反应温度、压力等条件；反应过程中产生的废料有合适的处理技术，以免对环境污染等等。

但是，一个工业反应过程得以存在和发展的前提除了技术上可行外，重要的是经济上合理，一旦生产过程的技术问题解决之后，过程的经济性就成为最主要的追求目标。工业反应过程的经济指标是指生产某一产品所需的成本或是产品的利润大小。生产某一定量产品所需的生产费用，包括一次性的投资费（主要是设备和机器费用）及经常性的原料和操作费用。操作费用主要包括人工费、动力消耗、能量消耗、设备维修和公用工程等方面的开支。

然而，除了过程的经济效益之外，评价一个过程好坏还需要考察一些内容，如生产的安全程度、对环境的污染影响及生产过程的劳动生产条件等等。因此，工业反应过程的评价是一个多目标的优化问题。对于这样一个多重优化目标问题，要求在各个优化目标间进行统筹兼顾和合理安排，势必涉及许多非经济的因素和复杂的最优化方法，实已超出了本书的范围。为了对工业反应过程进行必要的、简便的优化计算，对它就有两个基本要求：一是要使多重的优化目标归并、转换成单一目标；二是要求这单一目标能够以定量的形式表达出来。对于上述具有多重优化目标的工业反应过程，除了反映过程经济效益的生产成本之外，其余的目标都无法以定量的形式表示，也难以归并在生产成本里。因而本书的优化计算和优化讨论都作如下简化处理：即把工业反应过程的经济指标作为唯一的优化目标，而把生产安全、环境污染及劳动生产条件等因素作为优化过程的约束条件，然后在规定的条件和范围内寻求最佳的经济目标。

工业反应过程的经济目标直接决定于生产费用的大小。生产过程的费用主要由原料费用、设备费用和操作费用三部分组成。显然，工业反应过程的这些经济目标与该过程的技术指标密切相关。

### 1.1.3 优化的技术指标

在建立工业反应过程优化目标的定量关系式，即优化目标的函数式时，需要把过程的经济目标与技术指标联系起来，才能进行优化计算以确定最优的设备条件和操作条件。反应过程的主要技术指标有以下三个：

- (1) 反应速率；
- (2) 反应选择率；
- (3) 能量消耗。

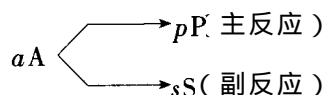
生产过程的能量消耗也是衡量过程经济性的一个重要指标。然而，由于化工生产过程的复杂性，使能耗问题难以就整个生产过程中的某一反应步骤或分离步骤单独进行核算及评价，它往往是以整个流程、车间、甚至整个工厂作为一个系统加以全面考虑的。因此，本书将从反应速率和反应选择率作为工业反应过程经济性的两个基本技术指标。

反应速率是反应系统中某一物质在单位时间、单位反应区内的反应量。对一定大小的反应设备和物料处理量，反应速率的大小实际上反映了反应物料的转化程度。转化程度通常采用反应转化率表示。反应转化率的定义为反应物中某一组份转化掉的量（摩尔）与其初始量（摩尔）的比值。反应转化率常用  $x$  表示。例如对某反应组分 A，它的初始量（摩尔）为  $n_{A0}$ ，反应结束后的量（摩尔）为  $n_A$ ，则反应组分 A 的转化率  $x_A$  为

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

反应速率的大小，对于确定处理能力的生产过程，实际上决定了反应器的大小或催化剂量的多少，因而也是反应设备费用多少的标志。

对于复杂反应过程，同一反应原料可以生成几种不同的产物，即需要的目的产物和无用的副产物。此时，不同产物之间的分配比例对该反应过程的经济效益是一个非常重要的指标。产物之间的这种分配比例可以用反应选择率  $\beta$  表示。反应选择率的定义为已经转化掉的反应物量（摩尔）中，转化为目的产物的摩尔分率。以平行反应为例：



如果上述反应过程中反应物 A 生成的目的产物为 P，它们的化学计量系数分别为  $a$  和  $p$ ，则此时的反应选择率可以表示为

$$\bar{\beta} = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{(n_{A0} - n_A)/a} \quad (1-2)$$

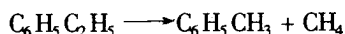
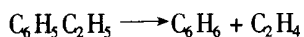
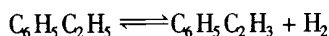
式中  $n_{P0}$  和  $n_P$  分别表示反应开始和结束时目的产物 P 的量（摩尔）。

对于大多数的化学工业而言，原料费用在生产成本中占有极大的比重，随着生产过程技术水平的日益提高，使得除原料费用外的各项支出不断降低，因而原料费用的比例愈来愈大。原料费用在生产成本中比例大小已成为现代工业生产过程先进性的标志之一。既然它在生产成本中占有极大比重，那么由副反应消耗掉一定数量的原料就会严重影响生产成本。

此外，如果反应转化速率很低，则一方面要求使用很大的反应设备来达到一定的生产能力，从而增加了设备投资。另一方面，未转化部分的原料增多，使成本相应增加，或是使分离回收这部分未转化原料的设备、能耗等费用大幅度上升。

为了说明以上各项技术指标的经济含义和它们彼此之间在经济指标中的相对重要性，下面以工业上乙苯脱氢制取苯乙烯的反应过程为例作一具体分析<sup>[2]</sup>。

乙苯脱氢反应过程中主反应和主要副反应是：



乙苯脱氢反应过程的生产流程示于图 1-1，现行的生产成本分析见表 1-1。从表 1-1

中可以明显看出原料乙苯的费用在生产成本中占有很大的比重，为总成本的 85.4%。这种趋势是现代工业生产发展的必然结果。随着科学技术的不断发展，生产过程技术水平的日益提高，使其余各项费用和支出不断降低，原料费用的比例相对愈来愈大。生产成本中原料费用比例大小已成为现代工业生产过程先进性的重要标志。

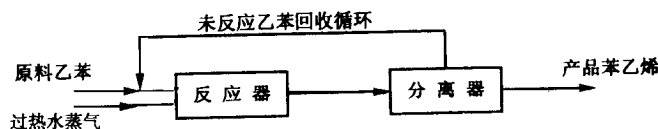


图 1-1 乙苯脱氢制取苯乙烯生产流程示意图

表 1-1 乙苯脱氢制苯乙烯生产成本分析<sup>[2]</sup>

序号	项 目	占总成本百分比 (%)
1	原料乙苯中转化成苯乙烯部分	73.7
2	原料乙苯中消耗于副反应部分	6.6
3	原料乙苯中消耗于非反应部分	5.1
4	能量消耗	4.2
5	催化剂	0.5
6	精馏分离回收	2.2
7	其它	7.7

注 以上分析系按加工 1 吨乙苯为基准

表 1-1 中第 1 项是转化为目的产物——苯乙烯的原料乙苯消耗量。这一部分的乙苯消耗是由化学反应计量关系所决定的、必不可少的原料消耗。表中其余部分则是能够随着生产过程技术水平提高和操作条件等因素改善而变化的可变成本。表 1-2 列出了苯乙烯生产成本中各可变部分相对比重大小，以资比较。

表 1-2 乙苯脱氢制苯乙烯可变部分成本分析

序号	项 目	占可变部分百分比 (%)
1	消耗于副反应部分的乙苯	25.3
2	消耗于非反应部分的乙苯	19.5
3	能量消耗	15.8
4	催化剂	2.1
5	精馏分离回收	8.2
6	其它	29.1

注 按加工 1 吨乙苯为基准

从表 1-2 中可以看到，由副反应消耗的原料乙苯占有最大的比重，约占可变部分的四分之一。既然原料消耗在生产成本中占有极大的比重，那么副反应消耗的原料当然也会严重影响生产的成本。如上所述，副反应乙苯的消耗量完全由反应过程的选择率决定。因此，反应过程中有副反应存在时，反应选择率往往是工业反应过程优化中的首要技术指标。

表 1-2 中第 2 项是分离过程中乙苯消耗，第 3 项是反应过程和分离过程中的能量消

耗，这两项在可变成本中也占有相当的份量，它们的消耗量自然与生产过程采用的分离技术和反应工艺条件（蒸汽与乙苯比等）有关。上述二项消耗指标都直接与反应的转化程度有关。反应转化率愈低，产物中未反应的原料乙苯含量就愈高，乙苯的分离负荷就愈大，分离过程中乙苯的损失量也增大。此外，在相同的蒸汽与乙苯比下操作，转化率愈低，单位产品消耗的蒸汽量就愈大，它的能耗也相应提高。由此可见，反应转化率也是影响反应过程经济指标的重要因素。

另外，表 1-2 中列出的催化剂费用仅占可变成本的 2% 左右。催化剂费用的多少不仅表示所用的催化剂量多少，也表示装填催化剂所需反应器体积的大小，因而也是反应设备投资多少的标志。从上表的结果说明在一般的反应过程中，催化剂和反应器设备费用占有极少的份额。当然，在高压反应或腐蚀性极强的反应过程中，对反应器的制造和材质都有较高的要求，它们的费用也会相应提高。此外，如果催化剂主要成分由贵金属组成，则它的成本也将明显提高。

从乙苯脱氢制取苯乙烯反应过程的实例中，可以明显看出反应速率、反应选择率这些技术指标的经济含义和它们之间的相对重要性。一般而言，当反应过程中伴有副反应发生时，反应选择率往往是最重要的技术指标。

上述乙苯脱氢反应过程采用的是把未反应的原料乙苯经过分离回收后循环使用的工艺流程。在某些生产过程中，或是由于转化率很高不必加以回收，或是因为分离困难，无法回收原料，这种不经过分离回收的工艺流程，它的经济指标和技术指标间的关系与上述流程不同。例如，工业反应过程中邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐（苯酐）的生产是一种典型的不经分离回收的工艺。其生产流程如图 1-2 所示。

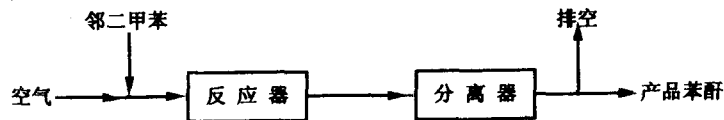


图 1-2 邻二甲苯氧化制苯酐生产流程示意图

在苯酐生产过程中，原料气中邻二甲苯的含量受各种因素的限制需维持在 1%（摩尔比）左右。反应转化率在 99% 以上，经反应后分离出产物苯酐，尾气中含有极少量的原料邻二甲苯和气体产物碳的氧化物等，此时原料就不加以回收，尾气经燃烧室转化为二氧化碳后排放。

在这一流程中，原料消耗除了主反应和副反应之外，还包括反应过程中尚未转化的那一部分。因此，在这种工艺流程中原料的消耗除了与反应选择率有关外，还取决于反应的转化程度。对于这种情况，在工业生产上往往把选择率和转化率这两个技术指标合并为一个反应收率，其定义为得到的产物的量与投入反应系统的原料的量的比值。可采用摩尔收率或质量收率表示。如以摩尔收率表示，则产物 P 的收率  $\varphi$  为：

$$\varphi = \frac{(n_p - n_{p0})/p}{n_{A0}/a} \quad (1-3)$$

从以上反应转化率、反应选择率和收率的定义，很容易得到它们之间的关系为：

$$\varphi = \beta x_A \quad (1-4)$$

对于像乙苯脱氢的回收循环流程，反应物每经过一次反应器就有一定的转化率和选择率，由式(1-4)即可计算得到通过反应器后的收率，这个收率称为单程收率。因为未反应的原料经过分离回收后都要重新加入反应器进行反应，因而就反应器和分离设备作为一个系统而言，如果不计原料在分离过程中的损耗，则它的反应总转化率为百分之百。此时的收率称为总收率，记作 $\Phi$ 。显然，这时有

$$\Phi = \beta \quad (1-5)$$

产品的原料消耗若以每份产品所需的反应原料份数来表示，就称为原料单耗，它也可以用摩尔分率或质量分率来表示。单耗与收率互成倒数关系。

例 1-1 工业生产以  $C_6H_6$  (苯) 在  $V_2O_5$  作活性组分的催化剂上进行催化氧化制  $C_4H_2O_3$  (顺丁烯二酸酐)。为进行开发研究，在单管固定床反应器中进行试验，标准状态下每小时进空气量为 2 000 L，进  $C_6H_6$  量为 79 ml/h，反应器出口气体中  $C_6H_6$  含量为  $3 \times 10^{-4}$  (体积分数)，CO 和  $CO_2$  含量为 0.015 (体积分数)， $C_4H_2O_3$  含量为 0.010 9 (体积分数) 其余为空气。求进料混合气中  $C_6H_6$  的浓度，以摩尔分率表示； $C_6H_6$  的转化率； $C_4H_2O_3$  的收率和平均选择率。

解： $C_6H_6$  在混合气体中浓度  $c_{A0}$ ：

$$c_{A0} = \frac{79 \times 0.88}{78} \times 22.4 / 2\,000 = 9.98 \times 10^{-3} \text{ (体积分数)}$$

式中 0.88—— $C_6H_6$  的密度；

78—— $C_6H_6$  的分子量。

$C_6H_6$  在反应器出口气体中浓度为  $3 \times 10^{-4}$  (体积分数)，所以  $C_6H_6$  转化率  $x_A$  可用下式求得

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{9.98 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.977$$

空气中  $C_4H_2O_3$  量为 0.010 9，因生成 1 mol 的  $C_4H_2O_3$  应消耗  $2/3$  mol 的  $C_6H_6$ ，所以反应混合气中的  $C_4H_2O_3$  含量为 0.010 9 时，相当于消耗的苯量为：

$$0.010\,9 \times \frac{2}{3} = 7.258 \times 10^{-3}$$

$C_4H_2O_3$  的平均选择率为：

$$\bar{\beta} = \frac{7.258 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}} = 0.749\,7$$

$C_4H_2O_3$  的收率为：

$$\Phi = \frac{7.258 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.727$$

另外，根据题意  $C_6H_6$  转化率还可由混合气中 CO 和  $CO_2$  含量所消耗的  $C_6H_6$  及  $C_4H_2O_3$  所消耗的  $C_6H_6$  量求得：

$$\frac{0.015}{6} = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$x_A = \frac{7.258 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.977$$

由计算结果表明，该实验过程分析数据中物料的碳损失率为： $1 - 0.977 = 0.023$ 。

#### 1.1.4 决策变量

工业反应过程优化的决策变量主要有三个，这就是：

- (1) 结构变量；
- (2) 操作方式；
- (3) 工艺条件。

结构变量就是反应器型式和结构尺寸。选择和设计反应器是工业反应过程开发的主要环节，要做到反应器的最优设计和操作，在进行优化计算前，首先需要对各种类型反应器进行该反应过程的优化研究、比较并确定最优的型式和方案。

选择并确定工业反应器的型式和方案，一方面要掌握工业反应过程的基本特征及其反应要求，充分应用反应工程的理论作为选择的依据，对该过程作出合理的反应器类型选择另一方面，同样重要的是要熟悉和掌握各种反应器的类型及其基本特征，如它的基本流型、反应器内的混合状态、传热和传质的特征等基本传递特性。

工业生产上使用的反应器型式多种多样，分类方法也有多种。可以按反应器的形状分，也可以按操作方式分类；可以按反应器传热方式分，也可按其反应物相态分类。最常用的是按相态进行分类。工业生产上应用最广泛的几种反应器型式列于表 1-3 和图 1-3 中，以供选择参考。

表 1-3 常用工业反应器类型

相 态		反应器型式	工业生产实例
均相	单相	气相	管式反应器
		液相	管式、釜式、塔式反应器
非均相	二相	气固	固定床反应器
			流化床反应器
			移动床反应器
	三相	气液	鼓泡塔
			鼓泡搅拌釜
		液固	塔式、釜式反应器
			气液固
淤浆床反应器			

均相管式反应器是工业生产中常用的反应器型式之一。它大多采用长径比很大的圆形空管构成因而得名“管式反应器”。它多数用于连续气相反应场合亦能用于液相反应。均相管式反应器中的物料在轴向上的混合很小，其流型趋近于平推流。它的管径一般都不太大，加之径向的充分混合，所以其物料的加热或冷却较为方便，温度易于控制，特别是便于要求分段控制温度的场合。石脑油热裂解、高压聚乙烯等是应用管式反应器的典型例子。

釜式搅拌反应器是另一类应用广泛的反应器。其形状特征是高径比要比管式反应器小得多因而成“釜”状或“锅”状。釜内装有一定型式的搅拌桨叶以使釜内物料混合均匀。釜式搅拌器可采用间歇或连续两种操作方式，它大多用于液相反应场合。

间歇操作的釜式搅拌反应器设备简单、操作方便，特别是清洗和更换物系很方便，因而特别适用于小批量、多品种的生产场合 如染料、药物合成 试剂的制备等。

连续操作的釜式搅拌反应器，因釜内物料强烈返混造成停留时间分布，通常使反应速率下降。但它便于生产过程的自动控制，不像间歇操作那样有加料、出料、清洗和升温等多步操作，因而更适用于大规模的生产要求，能大大减轻劳动强度，稳定产品质量。多数酯化反应、聚合反应采用连续搅拌釜式反应器。

固定床反应器是用来进行气固催化反应的典型设备。常用的固定床反应器下部设有多孔板，板上放置固体催化剂颗粒。气体自反应器顶部通入，流经催化剂床层后自反应器底部引出。催化剂颗粒保持静止状态，故称固定床反应器。固定床反应器有多种不同的型式，当用于反应热效应较小的场合时，反应传热问题易于解决，其反应器的直径较大，设备为简单的筒体式。当反应有很强的热效应时，传热成为反应器设计的关键，这时反应器直径不能太大，往往采用成百上千根细管径（如 1 英寸管）的管子并联，这种形式的设备称为列管式固定床反应器。固定床反应器按操作及床层温度分布的不同可分为绝热式、等温式和非绝热非等温三种类型。按换热方式的不同又可分为换热式和自热式两种不同操作方式。还可按流体在床层内流动方向不同而分为轴向床和径向床。

固定床反应器在石油化工和化学工业中有着极为广泛的应用，如用于乙苯脱氢制苯乙烯的绝热反应器；苯氧化制顺酐的列管式固定床反应器；合成氨的自热式反应器；甲醇氧化的薄床层反应器等都是一些典型的固定床反应器。

流化床也是一种实现气固催化反应的重要反应器型式。它的主体是一个圆筒，底部有一多孔或其它型式的分布板以使气体均匀分布于床层。气流速度要大到足以使颗粒催化剂呈悬浮状态 此时床层犹如“沸腾”一般 故也称“沸腾床”。工业生产中很多石油化工和基本有机化工过程采用流化床反应器。它的最大特点是由于床内气、固两相呈强烈湍动状态，增强了传质和传热，使床层内温度达到均匀，因而特别适合一些强放热反应或对温度很敏感的过程。如催化裂化、丙烯腈生产过程都采用流化床反应器。

气液相反应器是用来进行气液反应的另一大类反应器。由于气液反应的复杂性，对不同的反应条件和传质、传热、返混等的不同要求，形成多种气液反应器的类型和结构型式。工业气液反应器按外形可分为塔式、釜式和管式等。按其气液两相的接触形态可分为鼓泡塔、填料塔、鼓泡搅拌釜和喷雾塔等。多数有机物的氧化、氯化都采用气液反应器。

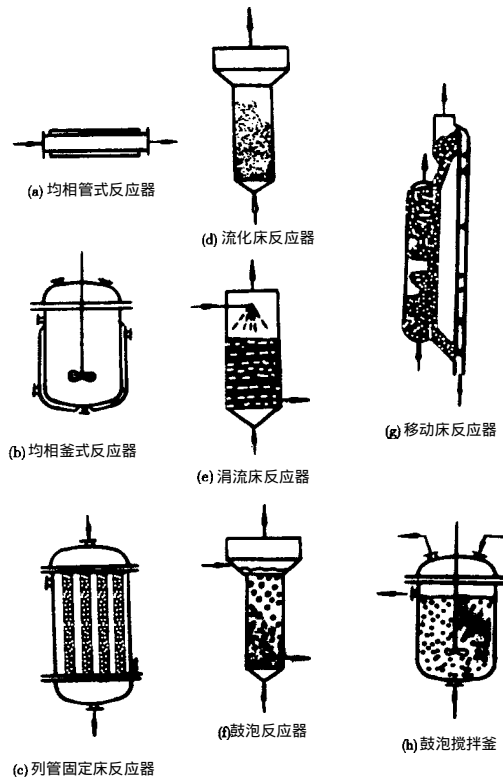


图 1-3 常用工业反应器型式

气液两相在固体催化剂作用下发生的反应属于气液固三相反应过程。当二股流体以并流向下方式通过催化剂颗粒的固定床层时，称它为涓流床反应器。它实际上是固定床反应器的一种特殊型式。在一些气液系统中的固体催化剂，以颗粒状或细粉状悬浮于液相中，这类反应器称为淤浆反应器。

反应器的操作方式按其操作连续性可以分为间歇操作、连续操作和半连续操作三种操作状态。按它的加料方式可以有一次加料、分批加料和分段加料等不同方式。

对大多数的制药、染料和聚合反应过程，工业生产上广泛采用间歇操作方式。间歇操作应用于生产量少、产品品种多变的过程，可以充分发挥它的简便、灵活的特点。但间歇操作时，每批生产之间需要加料、出料、清洗和升温等辅助生产时间，劳动强度也较大，每批产品的质量不易稳定。相反，多数大规模的生产过程都采用连续操作。工业生产上还有一类介于以上两者之间的操作状态，即半连续操作。它通常是把一种反应物一次投入反应器内，而另一种反应物连续通过反应器以适应某些反应过程的特殊需要。例如苯的氯化是以氯气连续通过一次投入的苯中进行反应。

选择不同加料方式的目的是为了控制反应过程的浓度和温度，以利于反应的进行。分批加料用于间歇过程，分段加料则用于连续过程。

反应过程的工艺条件主要是指温度、浓度、反应时间、操作线速度和催化剂颗粒大小等因素。对于温度，要选择合理的进料温度、冷却介质温度和反应温度。对于浓度，相应地要确定适当的进料浓度、各反应物浓度的比例、出口的残余浓度水平等。

对于一个工业反应过程而言，设计者的任务是要选择适宜的反应器型式、结构、操作方式和工艺条件。在满足各项约束条件的前提下确定合理的反应转化率、选择率和相应的反应器尺寸，使工业生产过程的生产成本达到最低值。而一个反应工程研究者的任务，则是提供上述三类决策变量与最优技术指标之间的关系，以使优化设计的任务得以圆满完成。

## 1.2 化学反应工程的研究内容

工业反应器中进行的过程不仅发生化学反应过程，同时还伴有许多物理过程。这些物理过程与化学过程的相互影响、相互渗透，必然影响过程的特性和反应的结果，使工业反应过程复杂化。这里简要说明工业反应器中化学过程和物理过程的性质、特点及相互间的关系，从而揭示化学反应工程的研究内容。

### 1.2.1 化学反应过程

化学变化是由分子与分子之间的接触碰撞而发生的。因此从微观角度来考察化学反应过程，它就是一种以分子为单位而参与的物质变化过程。但是从宏观角度统计地加以考察，则化学反应过程可以分为两类不同的情况。

#### A. 容积反应过程

此时反应过程在一定的容积中发生。在气相或液相中进行的均相反应过程就是两种典型的容积反应过程。对于某些非均相反应过程，尽管整个反应系统可能包括几个相态，但是只要实际化学反应仅在某一相内发生的话，则就化学反应过程而言仍然是发生在反应相中的容积反应过程。此时，它的化学反应规律与均相容积反应过程并无二致。对于大多数气

液非均相反应过程和部分液液非均相反应过程都属此例。

#### B. 表面反应过程

表面反应过程是在某一表面上发生的。在固体催化剂表面上进行的催化反应就是一例。

容积反应和表面反应这两类反应过程具有不同的特征。就单位时间内的反应转化量来说，前者正比于反应容积，后者则正比于反应表面积的大小。因而定义这两类反应过程时，它们的反应速率定义也就有所不同，即应当分别以反应容积或反应表面积为基准。

化学反应速率随反应物料的浓度和反应温度而变化，是浓度和温度的函数。需要特别指出的是，这里所说的浓度和温度应当是指发生化学反应场所的浓度和温度。例如在上述两类反应过程中，应该是指定容积内的浓度和温度，或是指定催化剂表面上的浓度和温度。化学反应动力学所要研究的就是反应速率与浓度和温度之间的关系。因为反应速率和浓度等都是统计量，因而反应动力学就是对化学反应过程作统计的研究结果。

随着化学反应的进行，参与反应的物料和反应生成的产物的浓度也随之发生变化。在反应进行的同时还伴有能量变化而产生热效应，反应物料的温度也将发生变化。因此，在反应器内即使只有化学反应发生而没有其它过程的话，反应器内的浓度和温度也会由于反应的进行而随空间和时间发生变化，从而在时间和空间上形成一定的浓度和温度分布。这些分布是由化学反应自身所造成的，所以称之为浓度和温度的自然分布。正因为反应器内的浓度和温度存在自然分布，所以反应速率就应以微分形式表达成为当时、当地的浓度和温度的函数。整个反应过程或反应器的最终化学变化，应当是这种微分形式的反应速率在时间和空间上的积分结果。

### 1.2.2 物理过程

工业反应器中的物理过程包括流体流动的均匀性和混合过程、传质过程和传热过程等。这些过程的存在将改变反应器中的浓度和温度分布，最终影响反应结果。

#### A. 返混和不均匀流动

返混和不均匀流动是连续流动反应器中发生的两种流动现象。例如在连续搅拌反应器中，由于搅拌器的搅拌作用，使进入反应器的物料被均匀地分散到反应器内的各个部位。使早先进入的存在于反应器内的物料有机会与刚进入的反应物料相混合，这种混合现象称为返混现象。

流体在管内流动时呈现的不均匀速度分布则是一种典型的不均匀流动。

以上两类流动现象将改变反应器内物料浓度在空间上的自然分布，从而影响反应结果。

#### B. 传质过程

对非均相反应，大多数情况下反应仅在其中某一相中发生，非均相反应过程中的反应物经常是部分或全部由反应相外部提供的。例如在气固催化反应中，反应物必然由气相主体扩散到催化剂颗粒的外表面，继而通过颗粒内的细孔向催化剂内表面扩散，最后在颗粒内表面上发生反应。对于气相主体而言，仅是反应物料供应相，在气相主体中不发生反应。又如在气液反应过程中，反应通常在液相中进行。此时气体反应物必须由气相主体扩散到气液界面，然后溶解进入液相，最后再由液相表面向液相主体扩散，与液相反应物完成反应过程。

在非均相反应过程中，虽然反应相中的反应动力学规律与均相反应完全相同，但是反应

相中物料的浓度却受到扩散传质过程的影响。扩散传质过程也是一个速率过程，化学反应要以一定的速率进行就要求反应物能以一定的速率传递进入反应相。反应物要以一定速率扩散传递就要有一定的浓度推动力。因此，非均相反应过程中由于传质过程的存在，必然伴有浓度差异，从而造成反应场所各部位的新的浓度差异，使反应结果发生变化，影响反应转化率和选择率。

### C. 传热过程

化学反应过程总是伴有热效应，因此化学反应过程将伴有热量传递过程，即需要向反应相提供热量或是由反应相导出热量。传热过程同样需要传热推动力并由此而引起反应场所各部位的温度差异。

显然，上述的流体流动、传质和传热等是工业反应器内难以避免的过程，它们将伴随着化学反应过程同时发生，并将影响化学反应的结果。

上述这些物理过程，从本质上说它们并没有改变反应过程的动力学规律。也就是说，反应的真正动力学规律并不因为这些物理过程的存在而发生变化，但是这些物理过程将会影响反应场所的浓度和温度在时间、空间上的分布，从而影响化学反应的最终结果。更明确地讲，这些物理过程的存在不影响化学反应速率的微分表达式，但却改变了它在反应器中的积分结果。

化学反应是化学过程，其实质是微观的。传递过程是物理过程，则是宏观的。所以对化学反应而言，传递过程往往被称为宏观动力学因素。

从科学角度来看，化学反应的规律在传统上是物理化学的领域，特别是其中化学动力学的领域。但是由于化学反应工程的发展，不少化学反应工程学者也进行了这方面的研究工作。当然，两者研究目的有所不同，前者着重于研究反应机理和反应历程；后者则着重于反应速率规律的定量描述。本书第 2 章将介绍这方面的内容。

传递过程的规律在传统上是化学工程的领域。例如对于气液鼓泡床而言，应该选择怎样的鼓泡状态；在鼓泡状态下可获得多大的相际接触面积；相际传递速率有多大；这些问题都是典型的化学工程单元操作问题。但是鼓泡床作为气液反应器，毕竟是单元设备的一种变型，它还有作为反应器的一定特殊性。

由此可见，化学反应工程实际上是上述两个学科的汇合。化学反应工程工作者必须同时具备物理化学和化学工程两方面的知识，以便亲自测定和掌握反应动力学规律及各类反应器的传递规律，同时将这两方面规律结合起来。这里所说的结合，不是化学反应和传递过程的简单加和，这种结合会产生一些新的、有趣的现象，从这些现象中引伸出一些重要的结论，上升为化学反应工程理论。正是这种结合，成为近三十年来化学反应工程研究最活跃的论题。

一个新的反应过程的开发，在最初阶段是化学过程研究，即发现和认识新的化学反应，研究其反应动力学规律，然后才进入工程阶段。在工程阶段，首先遇到的问题是反应器的选型。这就需要开发工作者熟悉各类反应设备的传递特性。为了作出抉择，当然需要掌握对这个特定反应的传递因素影响特征，弄清哪些传递因素是有利的，哪些传递因素是不利的。确定反应器选型后，接着是操作条件的选择和反应器的工程设计，同样需要化学反应规律和传递过程规律相结合的化学反应工程知识。

总之，化学反应工程的核心是研究宏观动力学因素对化学反应过程是否有影响；用什么

标准来判别这种影响；这些影响的程度有多大；这些影响是否有利；如何消除或加强这些因素等等<sup>[3,4]</sup>。因此，化学反应工程的任务就是研究工业化学反应器的基本原理，对反应器中所进行的化学反应过程特征进行分析，结合具体的反应装置，综合研究反应器中的反应过程和物理传递过程，从而正确选择反应器的型式和确定最经济的工艺路线和操作条件，对反应器进行最佳设计和最优控制，为过程开发和反应器的放大提供技术依据。

### 1.3 化学反应工程研究方法

化学反应工程的研究方法与传统的化学工程研究方法不同。在通常的化学工程研究中经常采用相似论和因次分析方法通过实验进行归纳得到相应的准数关联式。如在各类单元设备中的传热或传质系数关联就是一类典型的例子。然而，这种基于实验归纳的方法在化学反应工程研究领域并不奏效。其根本原因是由于它除了物理过程之外还有化学过程发生。业已证明，在满足物理相似的条件下，无法同时满足化学相似<sup>[5]</sup>。这就是说，从实验归纳得出的准数关联式在设备放大时失去了它本身的普遍性，从而对开发工作失去了意义。

对工业反应过程的研究，主要采用数学模型方法。数学模型方法就是用数学模型来分析和研究化学反应工程问题。数学模型就是用数学言语来表达过程各种变量之间的关系。

工业反应器中发生的过程有化学反应过程和传递过程两类，一般都是十分复杂的。化学反应过程和传递过程既有不同的特点，同时又相互影响。考虑到化学过程是分子尺度进行的过程不受设备形状和尺寸的影响。设备尺寸则主要影响流动、传质和传热等过程。真正随设备尺寸而变的不是化学反应的规律而是传递过程的规律。因此，化学反应工程的数学模型方法首先是将工业反应器内进行的过程分解为化学反应过程和物理传递过程，然后分别研究化学反应规律和传递过程规律。如果经过合理简化，这些子过程都能建立数学方程表述，那么工业反应过程的性质、行为和结果就可以通过方程的联立求解获得。这一步骤称作为过程的综合，以表示它是过程分解的逆过程<sup>[6]</sup>。

数学模型方法的基本特征是过程的分解和过程的简化。过程分解是将工业反应器中两个不同特征的化学过程和物理过程分别研究其规律。数学模型方法中对对象的简化，不是数学方程中某些项的增减，而是对研究对象本身的某种简化。以流体通过催化剂颗粒床层为例。流体在颗粒间流动时流道不断缩小与扩大，流体在绕过各催化剂颗粒时不断发生分流与汇合。这种分流和汇合是随机的，其结果是造成一定的轴向混合，它将影响反应结果。对这样一种在复杂的几何边界中进行的随机过程操作作出如实的描绘是极为困难的。人们在研究中考虑将这一复杂过程进行合理简化。人们设想，把实际上的分流和汇合所造成的轴向混合看作是某种当量的轴向扩散所造成的，即把一个随机分流和汇合过程用一个等效的轴向扩散过程来替代。如果实验证明两者是等效的，那么过程的数学描述就可大为简化。流体通过乱堆的催化剂床层的流动过程就可以看作是在流体平移流动上叠加一个轴向扩散。对这个等效的轴向扩散过程用费克扩散定律描述时出现了一个系数，即有效扩散系数。这一简化了的模型称作扩散模型，有效扩散系数则是该模型的一个参数。

由此可见，数学模型方法的实质是将复杂的实际过程按等效性原则作出合理的简化，使之易于数学描述。这种简化的来源在于对过程有深刻的、本质的理解，其合理性需要实验的

检验。其中引入的模型参数需要由实验测定。

在化学反应工程数学模型方法研究中，实验是模型研究的基础，离开了实验，模型就如无源之水，无本之木。同样，数学方法和计算技术是模型方法成功的关键。化学反应工程研究，既需要用近代的实验方法和装置提供准确可靠的数据，又需运用有效的数学方法和电子计算技术，方能奏效。

## 1.4 化学反应工程在工业反应过程开发中的作用

任何一个工业反应过程的成功开发，无非是包括从实验室发现了某一个新的化学反应，或是合成了某种新的化学产品，或是发现一种新的催化剂，及新的原料开发出一条新的工艺路线。同时解决了过程开发过程中的反应工程问题。一个工业反应过程开发就其核心问题而言需要解决三方面的问题：

- (1) 反应器的合理选型；
- (2) 反应器操作的优选条件；
- (3) 反应器的工程放大。

长期以来，化工生产过程中的开发工作是以逐级经验放大为基本方法。逐级经验放大方法的基本步骤是通过小试确定反应器型式和优选工艺条件；通过逐级中试考察几何尺寸变化的影响。显然逐级经验放大一方面反映了设备由小型经中型再到大型工业装置的逐级放大的过程，另一方面也表明了开发过程的经验性质，其开发过程是依靠实验探索逐步来实现的。这就是说，逐级经验放大方法完全依赖于实验所得到的结果，从实验室装置一步一步地扩大规模向工业生产规模过渡。它的特点是既不对过程的机理进行深入考察，又不对过程进行化学过程和物理过程的分解分别研究。其放大过程经常无法预测某些技术经济指标下降的趋势和程度，又无法提出对这种指标变化加以控制或改进的措施。

显然，逐级经验放大方法是一种立足于经验的、费时费钱的方法，长期以来阻碍着工业开发工作的进展和质量的提高。其主要原因是当时化学反应工程学科尚未建立，许多重要的工程问题尚未认识，对化学反应和反应器中的传递现象及它们相互之间影响规律还缺乏了解。

然而到了 20 世纪 50 年代末期，随着反应工程作为一门独立的工程学科的建立，对诸如微观反应动力学和宏观反应动力学；对流动过程中的返混现象；对微观混合和宏观混合等一系列重大理论问题得到了圆满的解释；对化学反应过程本身及与之有关的流体流动、传质、传热等过程的基础研究已经较为深入。在此基础上逐渐形成了数学模型方法<sup>[5,6]</sup>。当然，电子计算机技术及计算数学方法的研究成果加速了数学模型方法的发展。

所谓数学模型方法，并不是简单地通过对过程作理论上的分析，再建立数学模型，然后求解方程来进行反应器和全流程的设计。实际上，它是通过对实际过程的深入理解，作出合理的分解和简化，然后再进行数学描述和综合求解结果。

由上述分析可以看到，两种开发方法实际上是两个极端，一个是不要求对过程有深入的认识和理解，另一个则不仅要求对过程有深刻的定性的理解，而且要求有足够准确的定量描述。然而，实际过程的复杂性，往往对过程是既非有完整的全面的深入理解，从而可以完全采用数学模型方法进行过程开发研究。又不是对过程一无所知，以致不得不采用纯经验的

逐级放大。当前，化学反应工程学科经过了四十多年的发展，对大多数化学反应过程和反应器提供了相当多的规律性知识。实际工业化学反应过程的开发，应该在化学反应工程理论指导下进行，以避免纯经验的局限性。化学反应工程理论能够为过程开发工作提供理论指导，提供一些有利于思考问题的依据。

概括起来，化学反应工程在以下基础理论研究方面已经为开发工作创造了许多有利的依据。

#### 1.4.1 概括了各种宏观动力学因素

化学反应工程虽是以化学反应为研究对象，但因在化学反应器中存在着流体流动、传质和传热等过程，对化学反应产生各种有利或不利的影晌。这些因素通常称为工程因素或宏观动力学因素。例如，物料在连续流动反应器中的返混及停留时间分布可能对反应结果产生严重影响；物料微团之间的微观混合对快速反应尤其会产生不良的后果；多态及热稳定性现象对强放热气固催化反应是一个特别需要加以注意的问题；甚至加料方法的不同或是操作方式的变化也会得出截然不同的反应结果。

#### 1.4.2 提供了大量重要概念和科学结论

反应工程学科通过对最基本的化学反应（包括简单反应、可逆反应、平行反应和串连反应等）大量的单因素研究，通过理论推导和数学运算，得出以下重要概念和结论：

在低转化率（小于 50%）时返混的影响较小，可以不予考虑。高转化率（大于 95%）时，其影响很大。因而要充分重视化学反应末期动力学特征。

对于气相慢反应，预混合问题可以不予考虑；对于快反应，预混合可能严重影响反应选择率。而反应快慢的分界是秒级，即反应所需时间为几秒的属慢反应，反应时间为分秒级的属快反应。

对气固强放热催化反应，催化剂颗粒与气流主体间可以存在明显温差，从而对反应结果带来很大的影响。而反应热强弱的标志不是克分子反应热，而是反应物系的绝热温升。

这些重要的概念和结论对过程开发研究工作带来了极大的好处和便利。在小试阶段，它就能提醒我们哪些影响因素对过程是重要的，应加以仔细研究；而哪些则可忽略，从而使试验工作得到极大的简化。相应，如在开发研究工作中遇到问题，也能提供解决方法的一些有效途径。

#### 1.4.3 提供了若干重要类型反应器的传递特征

反应工程的理论和实验已经对一些典型的工业反应器，如搅拌釜、列管式固定床反应器、绝热式固定床反应器、流化床反应器、涓流床反应器、鼓泡床反应器等进行了大量研究，掌握了这些反应器的型式、结构特征和传递特性。

应该指出，尽管反应工程理论研究时对过程已作种种简化假定，与实际情况会有明显偏离，因此仍然只能作为定性的或半定量的估计。然而，在实际反应过程开发研究中，化学反应工程理论指导仍可体现在下述两个方面：一是反应工程理论可以决定哪些因素必须予以重视，哪些因素可以忽略，即可提供工程因素利与弊的半定量指导；二是对不同类型反应器结构、操作方式、操作条件等各种工程因素对反应场所温度和浓度产生的影响程度进行预示，并确定相应的对策。

应用反应工程理论指导过程开发工作还需要有相应的工程思维方法，就是要求把反应器型式、操作方式及操作条件等对反应结果的影响分解为以下三部分，如图 1-4 所示。

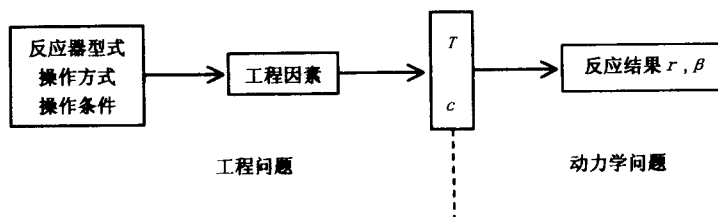


图 1-4 反应工程工程思维方法示意图

(1) 反应器型式、操作方式和操作条件对有关工程因素的影响。

(2) 各种工程因素对实际反应场所温度和浓度的影响。需要指出的是温度和浓度是指实际反应场所的温度和浓度，而不是指反应器进口，也不是指反应器出口的温度和浓度。例如，气固催化反应过程，反应实际场所的温度和浓度是指催化剂表面的温度和浓度。

(3) 实际反应场所温度、浓度通过化学反应的温度效应和浓度效应对反应速率和反应选择率的影响而改变反应结果。

由图 1-4 可见，整个反应过程的问题可分解为两大部分：即动力学问题和工程问题。

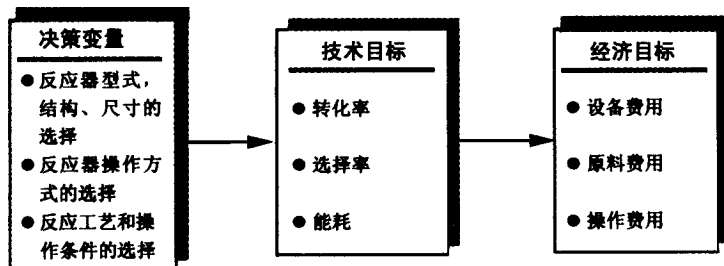
动力学问题是化学反应规律的研究，是反应的个性问题。由于化学反应规律不因设备尺寸而异，所以化学反应规律可以在小型装置中通过实验揭示。反应工程理论已把反应分为若干典型的反应类别和特征。

工程问题则是反应器的传递规律研究，工程因素将改变反应场所的温度和浓度。传递规律是反应器属性，基本上不因在其中进行的化学反应而异。然而传递规律受设备尺寸的影响较大，必须在大型装置中进行。但是由于需要考察的只是传递过程，不需实现化学反应，完全可以利用惰性模拟物料进行试验，以探明传递过程规律。这种试验通常称为冷模试验。

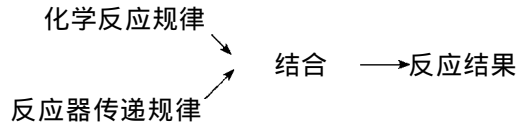
在反应过程开发研究中，通过小型装置研究反应规律，然后应用反应工程理论思维方法，与工程因素相结合，研究确定反应器型式和合理的工艺条件，并预测放大过程中可能出现的变化。

## 1.5 本章小结

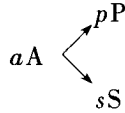
(1) 化学反应工程研究内容



(2) 化学反应工程的任务



### (3) 优化的技术指标



对反应

$$\text{转化率: } x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}};$$

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$$

$$\text{选择率: } \beta = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{(n_{A0} - n_A)/a};$$

$$\beta = \frac{(c_P - c_{P0})/p}{(c_{A0} - c_A)/a}$$

$$\text{收率: } \Phi = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{n_{A0}/a};$$

$$\Phi = \frac{(c_P - c_{P0})/p}{c_{A0}/a}$$

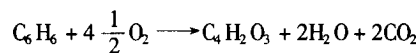
式中： $n_{A0}, n_{P0}$ ——为物料 A、P 的初始摩尔量 (mol)；  
 $n_A, n_P$ ——为物料 A、P 的终点摩尔量 (mol)；  
 $c_{A0}, c_{P0}$ ——为物料 A、P 的初始浓度 (mol/l)；  
 $c_A, c_P$ ——为物料 A、P 的终点浓度 (mol/l)。

### 参考文献

- [1] Peitema, K.. Chemical Reaction Engineering. Pergamen. New York: McGraw-Hill, 1957
- [2] 朱中南 贝亦民 陈敏恒, 化学反应工程与工艺, 1985, 1 (1):120
- [3] Van Krevelen, D. W.. Chem. Eng. Sci., 1985, 8:5
- [4] 陈敏恒 袁渭康, 化学工程, 1980, 1:1
- [5] 陈敏恒 袁渭康, 工业反应过程的开发方法, 北京: 化学工业出版社, 1985
- [6] Boreskov, G. K & Slin K.M.G.. Proceedings of the Third European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam: 1964, P257

### 习 题

- 1-1 乙苯脱氢反应在一绝热式固定床反应器中进行。生产流程采用原料分离回收循环操作。某工厂生产中测得如下数据：原料乙苯的进料量为 100 kg/h，而反应器出口物料经分析得知其中乙苯的流量为 46 kg/h 产品苯乙烯的流量为 48 kg/h。假设分离回收中无损失，试计算反应过程中转化率、选择率、单程摩尔收率和质量收率、总摩尔收率和质量收率及单耗等指标。
- 1-2 甲醛和乙炔在催化剂作用下生成丁炔二醇，其反应式为  $2\text{HCHO} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 。在涓流床反应器中进行反应，原料分离回收循环操作。某工厂测得如下数据：进反应器的甲醛浓度为 10% (质量分数) 出反应器的甲醛浓度为 1.6% (质量分数) 丁炔二醇的初始浓度为 0 出口浓度为 7.65%。假设分离回收中无损失 试计算此反应过程的转化率、选择率、单程收率和总收率。
- 1-3 化工厂以苯催化氧化生产顺丁烯二酸酐，原料不加以回收。已知每天进苯量为 7.21 吨 获得顺丁烯二酸酐质量浓度为 34.5% 的酸液 20.27 吨，问该反应的质量收率和摩尔收率各为多少？反应方程式为：



## 第 2 章 化学反应动力学

化学反应动力学是研究化学反应速率和机理的科学。研究化学反应速率，包含了对反应速率及影响反应速率的各种因素的研究。研究化学反应机理 则是在分子水平上 研究基元反应规律及相应的反应机理。

化学反应是以分子尺度进行的物质转化过程。排除了一切物理传递过程的影响，得到的化学反应动力学称之为微观动力学或本征动力学，这也是物理化学所讨论的化学动力学内容。一般而言 化学反应动力学的研究内容是化学工艺研究人员更感兴趣的 从中可以寻求新的工艺开发方向。而化学反应工程研究人员更侧重于影响化学反应速率的各种因素，并将各种因素影响程度的实验结果 归纳为简化且等效的数学模型方程 从而有效地掌握化学反应规律，实现工业反应过程的优化。

本章将从化学反应工程的角度，阐述化学反应动力学的基本概念和原理，并就均相反应、非均相催化和非均相非催化反应 讨论它们最常见的动力学表达式 为以后各章学习作必要的准备。

### 2.1 化学反应速率的工程表示<sup>[1,2]</sup>

化学反应速率的定义为：反应系统中，某一物质在单位时间、单位反应区内的反应量。

$$\text{反应速率} = \frac{\text{反应量}}{(\text{反应时间}) (\text{反应区})} \quad (2-1)$$

反应速率是对于某一物质而言的。这种物质可以是反应物，也可以是产物。一般用物质的摩尔数来表示，也可用物质的质量数或分压等单位表示。如果是反应物，其量总是随反应进行而减少 反应速率前赋予负号 如 $(-r_A)$ 表示反应物 A 的消失速率。如果是产物 则随反应进行而增加 反应速率取正号 如 $r_P$ 表示产物 P 的生成速率。因此，有必要指出的是，在一般情况下，按不同物质计算的反应速率在数值上常常是不相等的。

对于多组分反应系统，各个组分反应速率受化学计量关系的约束，存在一定的比例关系。对于反应



$a, b, p, s$  分别表示各组分的化学计量系数。根据化学反应计量学可知，各组分的变化量符合下列关系

$$\frac{n_{A0} - n_A}{a} = \frac{n_{B0} - n_B}{b} = \frac{n_P - n_{P0}}{p} = \frac{n_S - n_{S0}}{s} \quad (2-2)$$

则各组分的反应速率必须满足

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{(r_P)}{p} = \frac{(r_S)}{s} \quad (2-3)$$