



化学反应工程

Chemical Reaction Engineering

教材：《反应工程》李绍芬 主编

参考：《化学反应工程》陈甘棠 主编

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

学时：54

教师：吴元欣 教授

丁一刚 教授

化工与制药学院



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

课
程
内
容

- 第一章 绪论**
- 第二章 均相反应动力学基础**
- 第三章 釜式反应器**
- 第四章 管式反应器**
- 第五章 停留时间分布与反应器的流动模型**
- 第六章 多相系统中的化学反应与传递现象**
- 第七章 多相催化反应器的设计与分析**



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

第一章
绪论

- 第一节 化学反应工程简介
- 第二节 转化率、收率和选择性
- 第三节 化学反应器的类型
- 第四节 反应器的操作方式
- 第五节 反应器的设计与基本过程
- 第六节 工业反应器的放大
- 第七节 新型反应器介绍



第一节 化学反应工程简介

1 反应工程学的历史及发展

20世纪30年代

--丹克莱尔(Damhöhler)

--梯尔(Thiele)和史尔多维奇(З е л ь д о в и ч)

20世纪40年代末

--霍根(Hougen)和华生(Waston)

--法兰克-卡明斯基(Франк-Каменеций)

化学反应与传递现象的相互关系



1957年 -- 首次使用“化学反应工程”术语

60年代 -- 快速发展期

石油化工的大发展

计算机的发展与应用

80年代 -- 形成新的分支:

生化反应工程

聚合反应工程

电化学反应工程



2 化学反应工程研究内容

一、化学反应工程的研究对象

化学反应工程是化学工程学科的一个重要分支，主要包括两个方面的内容，即反应动力学和反应器设计分析。

反应动力学——研究化学反应进行的机理和速率，以获得工业反应器设计与操作所需的动力学知识和信息，如反应模式、速率方程及反应活化能等。其中速率方程可表示为： $r=f(T, C, P)$

对于一定的反应物系而言——随时间、空间变化。其中， r 为反应系统中某一组分的反应速率， C 代表浓度的矢量， P 为系统的总压。反应器设计分析——研究反应器内上述因素的变化规律，找出最优工况和适宜的反应器型式和尺寸。

注意：化学反应是研究反应本身的规律，与反应器内各局部的状况有关。所以可以说反应动力学从点上着眼，而反应器的设计与分析则从面上（体上）着手。



二、化学反应的分类（反应工程学科）

无论是自然界还是实际生产过程中，存在各种各样的化学反应，通常为了便于研究和应用，将化学反应进行分类。下表中给出了常见的化学反应分类、方法和种类，一些可能同时属于两个或者更多的反应种类。



化学反应分类

反应物系相态分	均相反应	非均相反应
	气相, 液相, 固相	气固, 气液, 液液, 液固, 固固, 气液固
是否用催化剂分	催化反应	非催化反应
操作条件	等温反应, 变温反应	
	常压反应, 加压反应, 减压反应	
操作方式	间歇, 连续, 半间歇	



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

三、 化学反应工程作用

对于化学产品和加工过程的开发、反应器的设计放大起着重要的作用。运用化学反应工程知识可以：

提高反应器的放大倍数，减少试验和开发周期

对现有反应装置操作工况进行优化，提高生产效率，开发环境友好的绿色生产路线和工艺。



四、 化学反应工程学科的建立过程

化学反应工程是建立在数学、物理及化学等基础学科上而又有自己特点的应用学科分支，是化学工程学科的组成部分。



第二节 转化率、收率和选择性

一、反应进度

例如: $\nu_A A + \nu_B B + \nu_R R = 0$



$$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 - 4\text{NO} - 6\text{H}_2\text{O} = 0$$

$$\nu_{\text{NH}_3} = -4 \quad \nu_{\text{O}_2} = -5 \quad \nu_{\text{NO}} = 4 \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 6$$

$$\nu_R > 0 \quad \nu_A A + \nu_B B + \nu_R R = 0$$

$$\nu_A < 0 \quad n_{A_0} \quad n_{B_0} \quad n_{R_0}$$

$$\nu_B < 0 \quad n_A \quad n_B \quad n_R$$



2.1 反应进度



$$(n_A - n_{A0}) : (n_B - n_{B0}) : (n_R - n_{R0}) = \nu_A : \nu_B : \nu_R$$

$$\text{即: } \frac{n_A - n_{A0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{n_R - n_{R0}}{\nu_R} = \xi$$

$$\text{普遍化: } n_i - n_{i0} = \nu_i \xi$$

$$\text{对多个反应: } n_i - n_{i0} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j$$



2.2 转化率 X

一、转化率定义

$$X = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应的起始量}}$$

注意：① 按关键组分计

② 反应物的起始态

$$X = - \frac{v_i \xi}{n_{i0}}$$



转化量为: $n_R - n_{R_0}$ $n_A - n_{A_0}$ $n_B - n_{B_0}$

从而有: $(n_A - n_{A_0}) : (n_B - n_{B_0}) : (n_R - n_{R_0}) = \nu_A : \nu_B : \nu_R$

或者 $\frac{n_A - n_{A_0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B_0}}{\nu_B} = \frac{n_R - n_{R_0}}{\nu_R} > 0$

二、 转化率 X--针对反应物而言

定义: $X = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}}$

注意:

如果反应物不只是一种, 针对不同反应物计算出来的X是不一样的。



关键组分（着眼组分）为不过量、贵重的组分（相对而言）
针对关键组分计算，可使X最大到100%



假定：在 $t=0$ 时 8 12 (摩尔)

在 t_1 时刻 4 7 $X_{\text{NH}_3} = \frac{8-4}{8} = 50\%$ $X_{\text{O}_2} = \frac{12-7}{12} = 41.7\%$

在 t_2 时刻 0 2 $X_{\text{NH}_3} = \frac{8-0}{8} = 100\%$ $X_{\text{O}_2} = \frac{12-2}{12} = 83.3\% < 100\%$

计算基准：起始状态选择问题（分母部分的计量）



使用的原则

对于连续反应器，进口处的状态；间歇反应器，开始反应时的状态；串联使用的反应器，以进入第一个反应器的原料为准，这样有利于计算和比较。

三、单程转化率和全程转化率的区别

生产中采用循环操作，一部分未能转化的原料重新返回合成塔。由于存在未完全转化反应物的循环，在计算全程转化率时，计算基准为新鲜原料进入反应系统到离开所达到的转化率。

单程转化率是一次性从反应器进入到离开所达到的转化率。两者相比较，全程转化率必定大于单程转化率。



2.3 收率 Y 与选择性 S

$$Y_R = \frac{\left| \frac{v_A}{v_R} \right| \text{反应产物的生成量}}{\text{关键组分的起始量}}$$

或：
$$Y = \frac{\text{生成某一产物所消耗的关键组分量}}{\text{关键组分的起始量}}$$

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{已转化的关键组分量}}$$

$$Y = S \cdot X$$



例 1

进入 SO_2 氧化器的气体组成（摩尔分数）为：

SO_2 : 3.07%; SO_3 : 4.6%;

O_2 : 8.44%; N_2 : 83.89%

离开反应器的气体中 SO_2 的含量为1.5%，

试计算 SO_2 的转化率。



解

假设SO₂的转化率为x,以100摩尔的原料气为计算基准,则进入SO₂氧化器的气体为(mol): SO₂: 3.07, SO₃: 4.6, O₂: 8.44, N₂: 83.89



离开反应器的气体	3.07(1-x)		8.44-3.07x/2		4.6+ 3.07x	83.89
----------	-----------	--	--------------	--	------------	-------

离开反应器的气体总量	3.07(1-x) + 8.44-3.07x/2 + 4.6+ 3.07x + 83.89					
	=95.4-1.535x					

根据已知条件: 离开反应器的气体中SO₂的含量为1.5%

$$1.5\% = \frac{3.07(1-x)}{95.4-1.535x}$$

解得SO₂的转化率 **x=53.79%**



第三节 化学反应器的类型

按反应器工作原理来分,可以概括为以下几种类型:

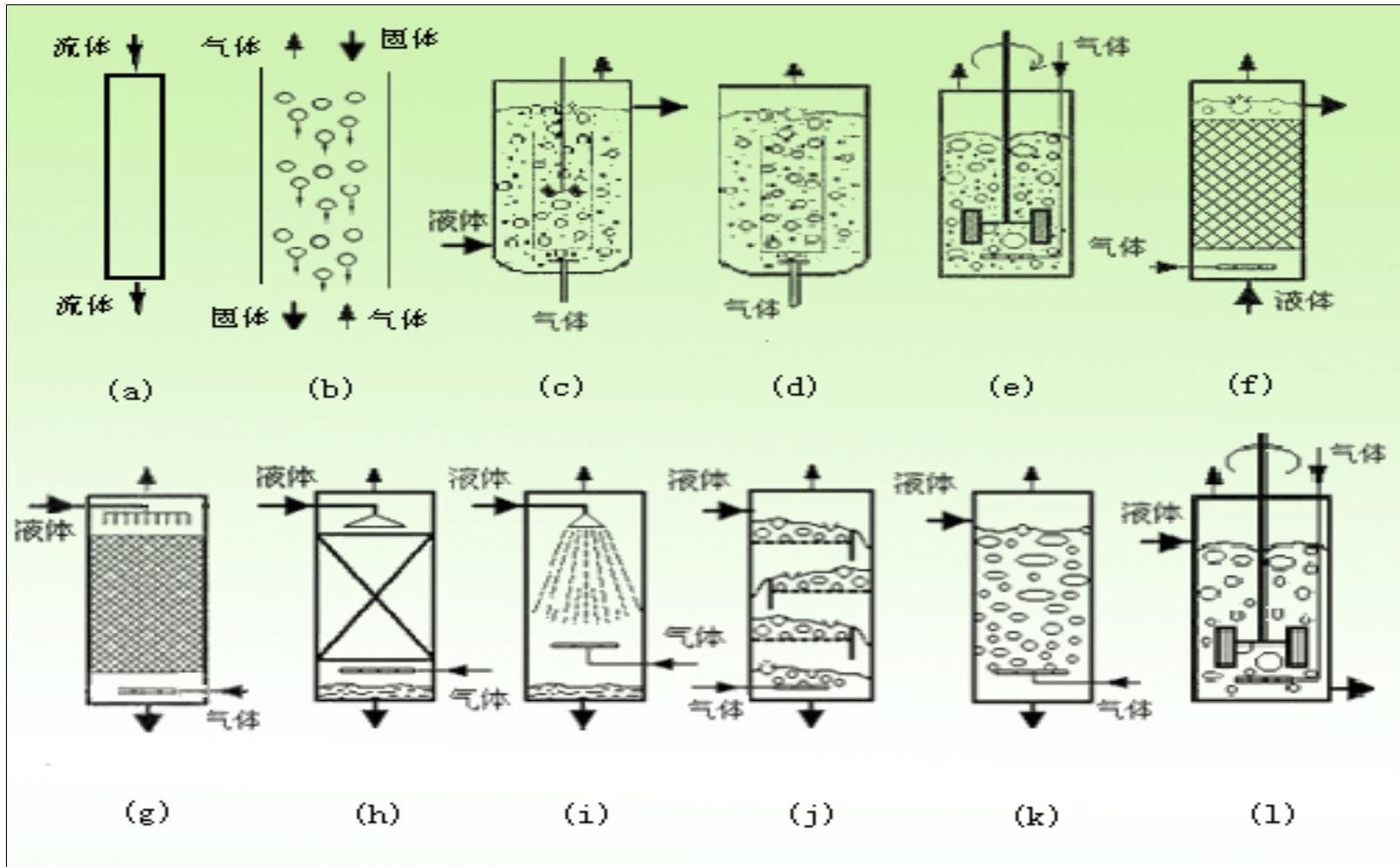
种类	特点	应用范围
管式反应器	长度远大于管径,内部没有任何构件	多用于均相反应过程
釜式反应器	高度与直径比约为2-3内设搅拌装置和档板	均相、多相反应过程均可
塔式 (填料塔板式塔)	高度远大于直径,内部设有填料、塔板等以提高相互接触面积	用于多相反应过程



种 类	特 点	应用范围
固定床	底层内部装有不动的固体颗粒，固体颗粒可以是催化剂或是反应物	用于多相反应系统
流化床	反应过程中反应器内部有固体颗粒的悬浮和循环运动，提高反应器内液体的混合性能	多相反应体系，可以提高传热速率
移动床	固体颗粒自上而下作定向移动与反应流体逆向接触	用于多相体系，催化剂可以连续再生
滴流床	是固定反应器的一种，但反应物还包括气液两种	属于固定床的一种，用于使用固体催化剂的气液反应过程



反应器的类型和特点





反应器的动态模拟

- 1** 釜式反应器
气液相釜式反应器
- 2** 管式反应器
- 3** 塔式反应器
- 4** 流化床反应器



第四节 反应器的操作方式



间歇操：一次性投料，卸料。反应物系参数（浓度或组成等）随时间变化。



连续操作：原料不断加入，产物不断引出，反应器内物系参数均不随时间变化。



半连续（或半间歇）兼有以上两种过程的特点，情况比较复杂。



武汉工程大学
Wuhan Institute of Technology

精 化 学 反 应 工 程

PVC悬浮聚合——间歇反应釜





武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精 化学反 应工程

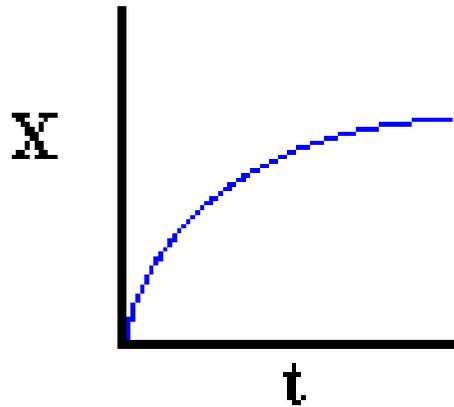
管式反应器：连续操作

PP环管生产装置

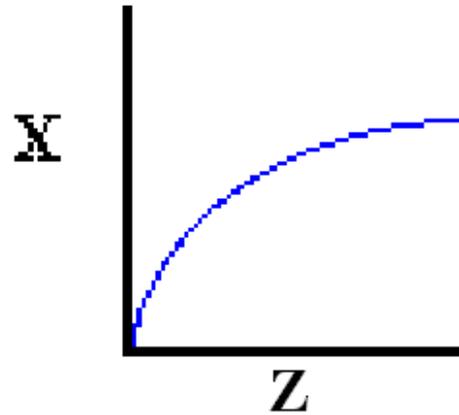




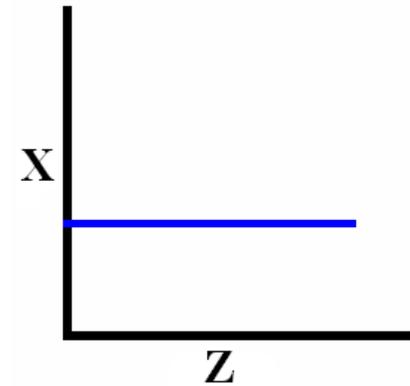
反应器的操作方式



间歇操作
(batch reactor, BR)



连续操作
(F reactor)



连续操作
(continuous stirred
tank reactor, CSTR)



反应器的 串联与并联





武汉工程大学
Wuhan Institute of Technology

精化 化学 反应 工程

反应器的串联与并联





第五节 反应器的设计与基本过程

反应器设计的基本内容一般包括：

- (1) 选择合适的反应型式
- (2) 确定最佳操作条件
- (3) 根据操作负荷和规定的转化程度，
确定反应器的体积。



要完成上述任务，需要使用下列三类基本设计方程：

物料衡算式(描述浓度变化)
能量衡算式(描述温度变化)
动量衡算式(描述压力变化)

这三个式子是相互耦联的，需要同时求解。具体的作法，将在以后的各个章节中详细阐述。



反应器设计的基本方程

输入量=输出量+消耗量+累积量

质量衡算:

(关键组分*i* 的输入速率) =

(*i* 的输出速率) + (*i* 的转化速率) + (*i* 的累积速率)

热量衡算:

(输入的热量) =

(输出的热量) + (反应热) + (累积的热量)



第六节 工业反应器的放大



问题的提出:

在造船、筑坝等很多领域上相似理论和因次分析为基准的相似放大法是非常有效的，但相似放大法在化学反应器放大方面则无能为力，主要原因是无法同时保持物理和化学相似。



目前使用的化学反应器放大法有：

- (1) 逐级经验放大法（主要靠经验）
- (2) 数学模型法。可以提高放大倍数，缩短放大周期
- (3) 半经验放大法

采用逐级放大法费时费力，但采用数学模型放大法时，往往由于缺乏对过程的深刻认识而告失败。目前实际的反应器放大介于两者之间，既有数学模型放大法的理论分析又加入经验处理方法。可以预测，数学模型放大法将逐步取代现有的经验和半经验方法，成为反应器放大法的主流。



工业反应器的放大

数学模型法的步骤

大型冷模
试验

实验室规模
实验

小型
试验

中间
试验

工厂
设计

建立化学模型

考察物理过
程对反应的
影响

建立物理模型

检验并修正模型
考察催化剂性能
考察设备腐蚀情况



釜式反应器的放大



放大





第七节 新型反应器介绍

超重力场反应分离装置





超临界催化合成反应装置





武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

撞
击
流
气
液
反
应
器





撞击流反应器的工程应用--制备纳米白炭黑





本章小结

重点掌握：

化学反应转化率、选择性和收率的概念和化学反应工程要解决的主要问题。

深入理解：

化学反应器的三种操作方式和特点。
反应器设计的基本方程。

广泛了解：

各种化工流程和常见的反应设备。
化学反应器的主要类型、结构和工作原理。
工业反应器的放大方法。



本章习题

P13

1.1 1.2