

化学反应工程

(第二版)

〔德〕 M. 贝伦斯 H. 霍夫曼 A. 林肯 著

Chemische Reaktionstechnik

中国石化出版社

化 学 反 应 工 程

M. 贝伦斯
〔德〕 H. 霍夫曼 著
A. 林 肯

张继炎 徐建国 齐鸣斋 等译

邹仁蓼 张继炎 校

0002-1111 辛于824 5

第1111号 第1111号

石油工业出版社

(京)新登字048号

内 容 简 介

本书以化学反应计量学、化学热力学、化学反应动力学以及传热和传质动力学为基础,从理论和实验的观点,阐述了化学反应工程学的重要原理和方法;由微观动力学出发,讨论了宏观动力学,并叙述了动力学数据的测定和处理方法。本书的特色在于讨论了化学反应器的类型、设计方法和模型化以及反应器的选择和反应工程优化问题。书中列举的重要计算公式和图表,可以直接应用于研究和设计工作。书中还引述了大量计算实例和参考文献。对于改进现有反应器效率和设计新反应器都有参考价值。

本书可供基本有机化工、无机化工、煤化工、石油化工、金属提取、能量的节约和转换、环境保护、食品加工、合成药物制造、精细化工等各行业从事化学反应工程研究、开发、设计、生产、管理的工程技术人员和高等院校师生阅读。

化学工程

丛 书 名

〔德〕H. 霍夫曼

A. 林 肯

张继炎 徐建国 齐鸣斋 等译

邹仁 校

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

850×1168毫米 大32开本 17¹/₈印张 458千字 印1—3000

1994年10月北京第1版 1994年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-628-7/TQ·347 定价 12.00元

©已取得中文版专有出版权

中译本序言

近几年来，中国在化学反应工程知识方面的书稿日益增多。其重要结果是这仍在发展中的领域里出版了许多新的书刊，并起到了新的推动作用。因此作者对于本书能被译成中文很高兴，并希望对于中国大学生在打好基础方面有所贡献。写作本书不仅为了帮助化学工程师，也为了化学家建立基本化学反应工程概念。而且，对于在工业企业中工作的化学家和工程师扩大知识也会有所裨益。

化学反应器的设计往往是化学生产过程中决定性的因素。化学工程师们主要在化学、生物学、物理学和力学的基础研究的基础上，选择最适当的反应器型式和采取最适宜的操作条件，以实现工业规模的最优转变过程。最终过程使得原料和能量利用率最高、废物生成率最低。达到此目的的最佳工具主要是化学反应器。根据所述的原则可以收到装置经济操作和环境保护的效果。

在大规模的反应器中，传递现象起着重要作用。传递现象可以改变所需产物的选择性、改变反应器的性能。另一个重要方面是化学反应器的安全设计。化学工程师必须亟力防止操作条件趋向于极高的参数敏感性和失控性。

本书给出了一般化的关系和指出了需要哪一类的信息和数据，如何去获得它们以及在已有方案中如何去选择合理的设计。本书给出了一般方法，对于每一专门的过程需要专门的考虑，开始解决这些问题需要化学工程师的直觉知识。

（此页为译者所加）

其意甚量以，如各新文

Resaktionsgeschwindigkeit

1991年1月出版

M. 贝伦斯

H. 霍夫曼

A. 林肯

1991年3月

译者序

化学反应工程学被广泛应用于煤化工、石油化工、有机合成、金属提取、节能和转换、环境保护、食品加工、药物合成、高分子单体合成、精细化工等各个领域。由于科学技术的发展、生产水平的提高，不断要求工程技术人员从基本的物理、化学现象出发，了解化学过程的基本规律，提高效率，扩大产品品种，提高产品质量以及增加经济效益，并且在现有水平的基础上，进行技术革新，改进生产，发展新的生产工艺。

众所周知，在各个生产领域中涉及化学反应的工序往往是核心工序，而且是最复杂的，因此也是最关键的。化学反应工程学就是为了适应上述各方面的需要，在化学工程学中发展起来的一门专门分析化学反应系统和设计化学反应器的新的分支学科。

德国的M.贝伦斯，H.霍夫曼，A.林肯三位教授长期从事化学反应工程学方面的教学和研究工作，积累了丰富的经验，取得了很多重要的研究成果。在此基础上写出的《化学反应工程》是一本优秀的科技图书。邹仁蓼教授与三位德国教授，特别是H.霍夫曼教授有多年的学术交往，对他们的学术水平有所了解，相信将他们的著作翻译成中文，会对我国的化工科技人员和高等院校师生，在化学反应工程方面有相当的参考价值。为此组织在德国攻读博士学位的留学生、博士后研究生以及国内学者进行了翻译工作。在翻译过程中发现的原书的印刷错误都已作了更正，并在相应处加了译者注。在确定中文译名时，尽量注意其科学性，并照顾到我国的习惯。例如，确定Reaktionsgeschwindigkeit一词的译名时，调查了我国教科书、科技图书、手册、词汇共50种，有半数用“反应速度”，另有半数用“反应速率”。考

虑到“速度”一般是指在空间有方向性的矢量，对化学反 应 来 说，只有正逆反应两个方向，已用正负号来区别，故中译文采用了“反应速率”。其它用词也作了类似的调查和推 敲，特 此 说 明。

参加本书翻译工作的有留德博士研究生和博士后研究生徐建国（一、七章）、段彩明（二、三章）、马建新（四章）、李东兴（八章）、齐鸣斋（九章）；留德访问学者张继炎教授也参加了翻译工作（五、六、十章），并对各章译稿作了阅 改；最后由邹仁鋈教授进行了全书的统一工作和校订工作；冯树波、孙立铭参加了译稿的整理。由于译者水平有限，错误在所难免，盼望读者予以指正，不胜感激。

邹仁鋈

1991年11月27日

第二版序言

在本次第二版中，为了使读者更好地理解内容，我们对前版中的一些公式做了必要的修正，并对正文做了若干编辑加工。

我们对于读者在第一版出版后所提出的各种看法和修正意见，在此表示感激，并恳求读者对进一步改进本书提出建议。

作者对D. 沃尔芙夫人(博士)在对本书的变动中所付出的收集整理方面的辛勤工作表示感谢。

1992年夏

M. 贝伦斯

H. 霍夫曼

A. 林 肯

第一版序言

化学反应工程学作为化学工程学的分支学科，在经历了自1950年到1975年的蓬勃发展之后，近十余年来又从理论上得到一定程度的完善。今天它已成为化学家、化学工程师和过程工程师所公认的一个化工教育中的重点。因此，我们奉献给读者的这本教科书主要是为在大学中从事本专业学习的学生所编写的，然而它也可做为在职的化学家和工程师们扩充完善知识的参考书。本书的内容相应于德国化工设备、技术与生物工程协会(VECH-EMA)化学工程教育委员会向高等院校所推荐的，“化学工程教学大纲”中对分支学科“化学反应工程”所规定的范围。

在多年从事化学反应工程教学实践的基础上，我们力求从理论的和实验的观点出发，对本学科整个领域予以阐述，并突出介绍它的重要原理和方法。书中列举的主要计算公式和图表可以作为读者从事设计和研究工作的辅助工具。书中所穿插列举的大量计算实例有助于读者深入理解本教材的内容。

作为一本教科书，在现有的篇幅范围内，当然不可能对于所有的方面都详尽地阐述，不过在每章末所提供的大量参考文献则可以让有兴趣的读者随时能更深入地探究教材中的内容。对于本书的读者来说，除了具备关于物理化学和数学的基本知识以及对化学知识有基本领会之外，并不需要任何其它专门知识作为前提条件。

当然，象化学反应工程这样一门复杂的学科在当今也要求在实践中以计算机作为重要的手段。而且，化学反应工程的许多分支领域也已经出现了标准软件，使我们得以更容易解决诸如化学反应分析以及确定反应器尺寸之类的问题。在本书中也有不少

据是针对基础理论上要解决的问题作为开发这些计算程序的基础而列出的，相应的算法程序则须由读者自行确定。

我们还有意识地在讲授过程中对每位学习者列出他们个人学习化学反应工程的重点，希望这本书也能为化学反应工程中的统一基础知识提供一个较好的梗概。我们衷心感谢读者对本书的内容本身以及材料的编排方式所提出的任何批评建议。

我们感谢那些曾在本书编写过程中给予提示、指点和鼓励的专家们，进而，要感谢那些在书稿的修订和定稿过程中给予大力协助的同事们。其中作为代表特别要提名的是U.普洛依斯女士（博士）和H.格哈特先生（工程师），以及我们三人的秘书M.列古尔斯基夫人（波鸿）、I.舒伯特夫人（埃尔兰根）和S.瓦拉斯夫人（洛桑）；最后，作者要感谢Georg Thieme出版社的通力合作。

1987年2月

M.贝伦斯

H.霍夫曼

A.林 肯

常用符号表

A	m^2	相界面
A_i	m^2	化学物种, 反应物
$A_{i,g}$	m^2	气态物种
$A_{i,s}$	m^2	固态物种
a	m^2	催化剂活性
a	$m^2 \cdot s^{-1}$	热扩散系数
a	m^{-1}	比相界面
c_i	$kmol \cdot m^{-3}$	物种 A_i 浓度
c_{i0}	$kmol \cdot m^{-3}$	初始浓度, 入口浓度
c_i^*	$kmol \cdot m^{-3}$	平衡浓度
c_{is}	$kmol \cdot m^{-3}$	固体表面处浓度
c_{il}	$kmol \cdot m^{-3}$	液体核中浓度
$D_{i,k}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	二元扩散系数
D°	$m^2 \cdot s^{-1}$	有效扩散系数
D_{ax}	$m^2 \cdot s^{-1}$	轴向分散系数
D_{rad}	$m^2 \cdot s^{-1}$	径向分散系数
d_p	m	颗粒直径
d_R	m	反应器直径, 管直径
E	$J \cdot mol^{-1}$	活化能
G	$J \cdot mol^{-1}$	Gibbs自由焓
ΔG_R°	$J \cdot mol^{-1}$	Gibbs标准反应自由焓
ΔH_R	$J \cdot mol^{-1}$	反应焓
H_i		亨利系数
h	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	传热系数
J_i	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	扩散流密度

J_w	$W \cdot m^{-2}$	热流密度
K_p		恒压下平衡常数
K_i	bar^{-1}	A_i 吸附平衡常数
K		平衡常数
K_o		几率因子
K_s		表面反应平衡常数
K_{eff}		有效平衡常数
K_g	$m \cdot s^{-1}$	气体侧传质系数
K_l	$m \cdot s^{-1}$	液体侧传质系数
L_p	$kmol \cdot s^{-1}, kg \cdot s^{-1}$	反应器生产能力
$L_{p,v}$	$kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	比反应器生产能力
L	m	管式反应器长度
M_i	$kg A_i \cdot kmol^{-1}$	分子量
m_i	kg	物种 A_i 的质量
$m_{\text{催}}$	kg	催化剂质量
$\dot{m}_i$	$kg \cdot s^{-1}$	质量流量
n_i	$kmol$	物料量
$\dot{n}_i$	$kmol \cdot s^{-1}$	摩尔流量
p	Pa	总压力
p_i	Pa	分压力
$p_{i,g}$	Pa	气体体相中分压力
$\dot{Q}$	W	热量流
$\dot{q}$	$W \cdot m^{-3}$	比热量产生
R	$J \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$	通用气体常数 ($R=8.313 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R_i	$kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	A_i 的物料量变化速率
r_j	$kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	反应速率
$S_{k,i}$	$kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	基于 A_i 的 A_k 的选择性
S	$J \cdot K^{-1}$	熵

S	m^2	相界面
S	m^2	截面积
S_{ki}	m^2	微分选择性
S'_{ki}	m^2	微分选择性之比
T	K	温度
ΔT_{sd}	K	绝热温升
t	s, h	时间
t_R	s, h	反应持续时间
t_r	s, h	反应的时间常数
U	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	(总包) 给热系数
u	$m \cdot s^{-1}$	线速度
V	m^3	反应体积
V_R	m^3	反应器体积
$\dot{V}$	$m^3 \cdot s^{-1}$	体积流量
$\dot{V}_0$	$m^3 \cdot s^{-1}$	反应器入口体积流量
W_i	$m^3 \cdot s^{-1}$	质量比例
ω_i	$m^3 \cdot s^{-1}$	质量分率
X_i	$m^3 \cdot s^{-1}$	物种 A_i 的转化率
X_i^*	$m^3 \cdot s^{-1}$	平衡转化率
x_i	$m^3 \cdot s^{-1}$	物料量分率 (摩尔分率)
x	m	位置坐标
Y_{ki}	m	收率, 基于 A_i 的 A_k 收率
y_i	m	物料量分率 (气相)
Z	m	无因次长度
z	m	位置坐标
β	m	Prater 准数
γ	m	Arrhenius 准数
δ	m	边界层
ϵ	m	孔隙率

η	m	效率, 有效性
λ	$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	(强度) 反应程度
λ°	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1}, \text{K}^{-1}$	有效导热系数
λ_R		摩擦系数
μ	Pas	动力粘度
ν	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	运动粘度
$\nu_{i,j}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	组份 A_i 在反应 j 中计量系数
ξ_j	kmol	反应 j 的 (广度) 反应程度
ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	密度
σ^2	s^2	停留时间分布方差
τ	s	流体力学停留时间
φ	s	循环比
ψ, Φ	s	Thiele模量
ψ'	s	Weisz模量

目 录

第一章 化学反应工程的任务、意义及定义	(1)
1.1 化学反应器的分类.....	(2)
1.2 反应工程的基本概念.....	(3)
第二章 化学反应的计量学	(9)
2.1 反应混合物的组成.....	(9)
2.2 关键组分和关键反应.....	(10)
2.3 反应程度.....	(17)
2.4 计量学和反应动力学之间的关系.....	(20)
参考文献	(23)
第三章 化学热力学	(24)
3.1 反应焓和Gibbs标准生成自由焓	(24)
3.2 用近似法计算热力学量及热量.....	(25)
3.3 化学平衡.....	(30)
3.3.1 基本公式.....	(30)
3.3.2 质量作用定律.....	(31)
3.3.3 平衡常数.....	(32)
3.3.4 最大转化率(平衡转化率)	(32)
3.4 联立平衡的计算.....	(33)
3.4.1 联立平衡的图解法.....	(33)
3.4.2 求解联立平衡的数值方法.....	(36)
参考文献	(41)
第四章 化学反应动力学——微观动力学	(42)
4.1 均相气体反应和液体反应.....	(45)
4.1.1 均相化学反应动力学.....	(46)
4.2 非均相催化反应.....	(56)
4.2.1 吸附和脱附.....	(61)
4.2.2 催化的表面反应.....	(62)

4.2.3	反应速率与气相浓度的关系·····	(63)
4.2.4	非均相催化剂的失活·····	(76)
4.3	气-固反应 ·····	(78)
4.4	均相催化反应·····	(81)
	参考文献 ·····	(82)
第五章	传质与传热过程动力学 ·····	(83)
5.1	分子传递过程·····	(83)
5.1.1	扩散·····	(83)
5.1.2	导热·····	(89)
5.1.3	粘度·····	(90)
5.2	多孔介质中的扩散·····	(91)
5.2.1	分子扩散·····	(91)
5.2.2	Knudsen扩散·····	(92)
5.2.3	在分子扩散和Knudsen扩散的过渡区中的扩散传质··	(94)
5.2.4	Poiseuille流动 ·····	(97)
5.2.5	在多孔固体中传质的特殊情况·····	(98)
5.3	多孔固体中的导热性·····	(100)
5.4	相界面处的质量、热量和动量传递·····	(102)
5.4.1	传热过程·····	(107)
5.4.2	传质过程·····	(114)
5.4.3	摩擦·····	(118)
	参考文献 ·····	(120)
第六章	化学反应和传递过程的协同作用——宏观动力学 ·····	(123)
6.1	气-固反应 ·····	(123)
6.1.1	非多孔固体·····	(126)
6.1.2	多孔固体·····	(134)
6.2	非均相气相催化的反应·····	(137)
6.2.1	外扩散过程·····	(138)
6.2.2	内扩散过程与化学反应·····	(146)
6.2.3	同时出现外部和内部浓度和温度梯度·····	(159)
6.2.4	对温度的依赖关系和反应级数受传质过程的影响····	(164)
6.2.5	传递过程对选择性的影响·····	(167)

6.2.6 估价传质和传热过程对反应进行情况影响的判据·····	(177)
6.3 流体-流体反应·····	(180)
6.3.1 流体-流体相界面处传质过程模型的设想·····	(182)
6.3.2 化学反应和传质过程·····	(184)
6.3.3 在流体-流体反应时传质过程对选择性的影响·····	(196)
参考文献·····	(196)
第七章 动力学数据的测定和处理 ·····	(199)
7.1 实验室反应器·····	(199)
7.1.1 动力学实验的目的·····	(200)
7.1.2 操作原理及构造类型·····	(201)
7.1.3 设备的一般着眼点·····	(206)
7.1.4 专用实验室反应器·····	(209)
7.2 动力学数据的处理·····	(232)
7.2.1 经典方法·····	(232)
7.2.2 根据统计学方法进行实验设计和估值·····	(257)
参考文献·····	(282)
第八章 化学反应器的类型 ·····	(285)
8.1 单相系统·····	(287)
8.1.1 搅拌釜反应器/混合设备·····	(287)
8.1.2 流动管式反应器·····	(296)
8.2 非均相系统·····	(298)
8.2.1 流体-固体系统·····	(298)
8.2.2 流体-流体系统·····	(307)
8.2.3 气-液-固系统·····	(318)
参考文献·····	(322)
第九章 化学反应器的模型化 ·····	(324)
9.1 均相和拟均相物系的理想反应器·····	(324)
9.1.1 质量衡算和能量衡算·····	(324)
9.1.2 间歇操作搅拌釜反应器·····	(326)
9.1.3 连续操作的理想搅拌釜反应器·····	(345)
9.1.4 理想流动管式反应器·····	(356)
9.1.5 理想反应器的组合·····	(371)

9.2 均相和拟均相系统的实际反应器	(379)
9.2.1 化学反应器中的停留时间分布	(380)
9.2.2 停留时间分布的实验测定	(384)
9.2.3 理想反应器中的停留时间分布	(392)
9.2.4 实际反应器的停留时间模型	(397)
9.2.5 实际反应器特性	(404)
9.2.6 停留时间分布和混合对实际反应器生产能力的 影响	(409)
9.3 非均相流体-固体反应器	(429)
9.3.1 非均相催化固定床反应器	(429)
参考文献	(444)
第十章 反应器选择及反应工程优化	(446)
10.1 简单反应(转化率问题)	(447)
10.1.1 间歇操作的反应器	(447)
10.1.2 连续操作的反应器	(450)
10.1.3 浓度变化过程	(463)
10.1.4 温度变化过程	(467)
10.2 复杂反应(收率问题)	(478)
10.2.1 反应器选择与浓度变化过程	(480)
10.2.2 温度变化过程	(496)
参考文献	(501)
附录 I 人名汉译名表	(502)
附录 II 下标汉译表	(505)