

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

化学反应工程分析

*Chemical Reaction
Engineering Analysis*

朱开宏 袁渭康 编著

高等教育出版社

研究生教学用书 教育部研究生工作办公室推荐

ISBN 7-04-011581-6



9 787040 115819 >

定价 41.10 元

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

化学反应工程分析

Chemical Reaction Engineering Analysis

朱开宏 袁渭康 编著

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程分析 / 朱开宏,袁渭康编著. —北京:
高等教育出版社,2002.12
ISBN 7-04-011581-6

I. 化... II. ①朱...②袁... III. 化学反应工程
IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 079554 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010-64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	高等教育出版社印刷厂		
开 本	787×960 1/16	版 次	2002 年 12 月第 1 版
印 张	30.25	印 次	2002 年 12 月第 1 次印刷
字 数	510 000	定 价	41.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

内 容 简 介

本书共分九章,另有前言和后语。前言阐述化学反应工程的研究对象、研究方法和发展前景;第一章是化学反应体系的工程分析,阐述从化学计量学、化学热力学、化学动力学诸方面分析和认识反应过程特征的方法;第二章和第三章讨论均相反应体系的分析方法和混合对反应过程的影响;第四至七章分析气固、气液、气液固等非均相反应过程的处理方法,各类常用工业反应器的特征,阐述根据反应过程化学特征和反应器传递特征确定反应器选型的基本原理,介绍各类反应器数学模型和设计计算方法;第八章和第九章分别介绍复杂反应体系和催化剂失活的反应体系的处理方法和研究进展;后语总结全书,就化学反应工程的几个基本问题阐述了作者的观点。

本书旨在为已具备化学反应工程基础知识的化学工程专业的硕士生提供一本合适的教材,以拓宽他们在化学反应工程领域的知识面,加深他们对化学反应工程基本原理的理解,培养学生分析、解决化学反应器设计、操作和控制中遇到的实际问题的能力。本书在叙述方式上与传统的化学反应工程教材有较大的不同,着重于对过程物理本质和处理方法进行分析,以便举一反三,学以致用。

本书可作为化工及相近专业研究生的教科书,也可供从事化工生产和设计、研究的工程技术人员参考。

序

本书编者于1995年在华东理工大学出版社出版了《化学反应工程分析》一书。随后,该书被华东理工大学和其他几个高校用作为研究生教材,反映尚可。

然而当初的版本错误甚众:有作者编写中的疏忽引起的错,更有大量排版中的错误,以致后来我们不得不编印了一份不算太薄的勘误表供读者索取。我们除对此向读者深表歉意以外,还总想有机会来纠正这些排印错误,来弥补我们自己日后所意识到的本书的不足之处。

本书于2001年由教育部组织专家审定作为研究生推荐教材,改由高等教育出版社出版。我们深感这是一个很好的机会以了却我们几年来的心愿。朱开宏对全书作了一次比较全面的修正增删,袁渭康则写了“前言”和“后语”。修改后的篇幅比原书增加了约1/3,但总的思想还是在于以工程分析为着眼点,对反应工程的原理进行论述。如今读者见到的就是经修改面世的新版本。然而我们还是认为,尽管作者已作了努力试图不留下诸多遗憾,但由于学科在不断发展,作者的水平有限,不足之处当然在所难免。作者恳请读者能不吝笔墨,将批评意见告诉我们,以帮助我们改进。

编者

2002年7月

KAH 100/09

符 号 表

下面汇集了本书使用的常见符号,某些专门的符号在使用时定义。

A_R	反应器的传热面积	m^2
a	组分活度 组分分率 催化剂活性 催化剂颗粒的比表面积或单位液相 体积的气液界面积	m^{-1}
Bi_m	传质 Biot 数, $\frac{k_g L_p}{D_e}$	
Bi_h	传热 Biot 数, $\frac{h L_p}{\lambda}$	
c_A, c_B, c_i	组分 A、B、i 的物质的量浓度	$kmol/m^3$
c	浓度向量	$kmol/m^3$
c_p	比定压热容	$kJ/(kg \cdot K)$
Da_I	第一 Damköhler 数, 定义见第二章	
Da_{II}	第二 Damköhler 数, 定义见第四章	
D_A, D_B	组分 A、B 的分子扩散系数	m^2/s
D_e	催化剂颗粒内的有效扩散系数	m^2/s
D_{ea}, D_{er}	固定床反应器的轴向有效扩散系数 和径向有效扩散系数	m^2/s
d_p	颗粒直径	m
d_t	反应器内径	m
E	活化能 气液反应中的液相增强因子	$kJ/kmol$
$E(t)$	停留时间分布密度函数	s^{-1}
F	单位横截面积的质量流量	$kg/(m^2 \cdot s)$
$F(t)$	停留时间分布函数	
f	组分逸度 量纲为一浓度(对比浓度)	
G_m	摩尔吉布斯自由能	kJ/mol

H	亨利常数	$\text{m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{kmol}$
ΔH	反应热	kJ / kmol
Ha	八田数, 定义见第六章	
h	气膜传热系数	$\text{kJ} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$
J_A	气相组分 A 通过液膜的传质通量	$\text{kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$
j_D	传质 j 因子	
j_H	传热 j 因子	
K	化学平衡常数	
\mathbf{K}	反应速率常数矩阵, 一级反应	s^{-1}
K_A, K_B	双曲线型动力学模型中组分 A、B 的吸附平衡常数	
K_{bc}	鼓泡流化床中气泡相和气泡云相之间的交换系数	s^{-1}
K_{ce}	鼓泡流化床中气泡云相和乳化相之间的交换系数	s^{-1}
k	反应速率常数, 一级反应	s^{-1}
k_0	Arrhenius 方程中的频率因子, 一级反应	s^{-1}
k_g	从气相到固体颗粒外表面或气液界面的传质系数	$\text{kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$
k_l	液相传质系数	m / s
k_{10}	液相物理传质系数	m / s
L	反应器轴向长度	m
Le	Lewis 数, $\frac{\lambda}{c_p \rho D}$	
L_p	颗粒特征尺寸	m
m_c	催化剂质量	kg
m_R	反应物料质量	kg
\overline{M}_r	平均相对分子质量	kg / kmol
N	传热数, 定义见第二章 固定床反应器参数灵敏性判别准数, 定义见第五章	
N_A, N_B	组分 A、B 反应的物质的量	kmol
n	反应级数	

Pe	Péclet 数, $\frac{uL}{D_{ea}}$	
Pr	Prandtl 数, $\frac{c_p\mu}{\lambda}$	
p	压力	Pa
p_A, p_B	组分 A、B 的分压	Pa
p_t	总压	Pa
Q	传热速率	$\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
Q_g	反应器放热速率	kJ/s
Q_r	反应器移热速率	kJ/s
q_n	摩尔流量	kmol/s
q_V	体积流量	m^3/s
R	摩尔气体常数 循环比	
Re	Reynolds 数, $\frac{u\rho d}{\mu}$	
r	径向半径	m
r_A	组分 A 的反应速率	$\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
S	固定床反应器参数灵敏性判别准数, $\beta \epsilon$ 定义见第五章	
Sc	Schmidt 数, $\frac{\mu}{\rho D}$	
Se	反应选择性	
S_{wh}	重时空速	$\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{h})$
T	热力学温度	K
ΔT_{ad}	绝热温升	K
t	时间	s
t_r	特征反应时间	s
t^*	固体颗粒完全转化所需时间	s
U	总传热系数	$\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$
u	线速度	m/s
V_R	反应器体积	m^3
x_A	组分 A 的转化率	
Y_P	产物 P 的产率	
y_A	组分 A 的摩尔分数	

z	轴向坐标	m
α	液相总体积和液膜体积之比 鼓泡流化床中气泡尾迹体积与气泡 体积之比	m^3/m^3
β	化合物中某元素的原子数 量纲为一绝热温升	
β_{ex}	量纲为一最大外部温升, $\frac{(-\Delta H)c_{Ab}}{\rho c_p T_b} \left(\frac{\lambda}{c_p \rho D} \right)^{-\frac{2}{3}}$	
$\bar{\beta}_{ex}$	量纲为一外部温升, $\beta_{ex} \eta_e Da$	
β_{in}	发热函数, $\frac{D_e(-\Delta H)c_{As}}{\lambda T_s}$	
$\bar{\beta}_i$	量纲为一内部温升, $\beta_{in}(1 - \eta_e Da)$	
$\bar{\beta}_{in}$	量纲为一最大内部温升, $\frac{D_e(-\Delta H)C_{Ab}}{\lambda T_b}$	
γ_b	传质 Biot 数和传热 Biot 数之比	
δ	液膜厚度 流化床中气泡体积和床层体积之比	m
ϵ	量纲为一活化能, $\frac{E}{RT_0}$ 迭代计算的收敛精度 空隙率	
ϵ_1	持液量	m^3/m^3
ζ	量纲为一反应时间	
η	气固相催化反应中的催化剂效率因子 气液相反应中的液相有效利用率	
η_e	催化剂外部效率因子	
η_i	催化剂内部效率因子	
θ	量纲为一温度 对比停留时间	
λ	导热系数	$kW/(m \cdot K)$
λ_{ea}	固定床反应器轴向有效导热系数	$kW/(m \cdot K)$
λ_{er}	固定床反应器径向有效导热系数	$kW/(m \cdot K)$
μ	化学势 动力粘度	$kg/(m \cdot s)$
ξ	反应进度	

	对比长度, $\frac{z}{L}$	
ρ	密度	kg/m ³
	对比径向距离, $\frac{r}{R_0}$	
ρ_m	摩尔密度	mol/m ³
ν	化学计量系数	
σ^2	方差	
τ	反应器平均停留时间	
Φ	修正 Thiele 模数, 对一级反应, $L_p \sqrt{\frac{k}{D_e}}$	
ϕ	Thiele 模数, 对一级反应, $R_0 \sqrt{\frac{k}{D_e}}$	
下标		
A、B	组分 A、B	
a	轴向	
B	床层	
b	主体, 流化床中气泡相	
c	固体未反应核, 流化床中气泡云相	
e	化学平衡, 外部, 流化床中乳化相	
g	气体	
i	界面、内部, 组分编号	
j	反应编号, 组分编号	
l	液相	
mf	临界流化状态	
obs	表观	
r	径向	
s	定态、固体表面	
t	极限流化状态	
0	初始或进口状态	
上标		
\ominus	标准态符号	
k	迭代次数	

前 言

化学反应工程是化学工程学科的一个重要分支。经历了大约半个世纪的发展,化学反应工程已成为四肢健全、羽毛丰满的成熟学科了。

但是“成熟”二字有时也含贬义,即有已近暮年之意。在高科技受到人们特别重视的今天,化学工程被归入传统学科一类。“传统”可理解为是“新兴”的反义词,其含义大体是,经过一段时间发展的传统学科,其前景已远不如那些新兴学科了。

但不论成熟也罢,传统也罢,一门学科一旦形成,它总会顽强地表现出自己的生命,何况化学反应工程直接关系到用好资源,保护好环境,与国计民生关系密切,又是生物工程和材料科学等的重要基础,据此,我们可以认为化学反应工程还是会发展,会进一步深化的。

1. 化学反应工程——化学工程学科发展里程的一个标志

普遍认为,化学工程学科的发展始自19世纪末。早期化学工程学科的工业背景是化学工业(可能还有冶金工业),显然今天我们的理解已绝非仅限于此。今天的化学工程,已成为过程工程的核心。

在发展的早期,化学工程简单地被看作是单元操作,仅限于物理过程,并不包括化学反应工程这一独立的分支。原因显然并不在于化学工业不涉及化学反应,而是由于当时还没有把伴有化学反应的过程提炼为一门学科的科学基础。单元操作就方法而言,主要是归纳法,即把物理量归纳为量纲为一的数,并用实验关联其关系。对伴有化学反应的过程,由于多数具有很强的非线性性质,归纳法已不适用,但当时还缺少知识的积累,也还没有进行数值分析的必要工具——计算机,因而不得已而将伴有化学反应的过程排除在化学工程学科的范围之外。这一阶段一直延续到大约20世纪的五六十年代。这一阶段被学术界公认为化学工程发展的第一个里程。

学术界普遍认为,化学工程发展的第二里程始于20世纪60年代初,那时出现的传递过程成为一个单独的学科分支。事实上化学反应工程作为一个重要的学科分支也几乎在那时同时形成,共同标志着化学工程学科发展进入第二个里程。第二里程与第一里程有着明显的区别:

(1) 观察问题的尺度从单元操作的设备尺度(如塔、热交换器、塔板)转入液滴、气泡、颗粒尺度,也就是更深入到过程的本质行为。

(2) 计算技术的迅速普及已使原来无法解决的非线性分析成为可能。从而传统的归纳法已不再是主要可用的研究方法,而代之以演绎法为基础的模型方法。显然,对传质传热和流体流动等基础知识的大量积累在第一里程向第二里程的过渡中起了重要作用。

化学工程是一门传统学科。化学反应工程虽是一门相对年轻的学科分支,但总体上毫无疑问地应属于传统学科。当然,传统学科仍应深化和发展,包括学科的完善、拓展,以及与其他学科不断的交叉并形成新的研究方向。自从化学工程学科的第二里程形成以来,近半个世纪已经过去,出现学科的某些老化也在情理之中。关键的问题是如何不断使传统学科滋生新的活力。我们相信,作为国民经济重要支柱的过程工业的学科基础,作为生物工程和材料科学的支撑学科,化学工程的重要性绝不能低估,其中化学反应工程是一个关键的分支。

国际学术界十分重视化学工程学科的前途。最早系统研究化学工程前沿的可能是1988年美国国家研究委员会编写的那份研究报告^[1]。人们也十分重视什么是化学工程的第三里程,虽然至今尚无定论,但也已提出了一些有前瞻性的观点。“里程”毕竟是有回顾性质的,就像我们当初也不见得已意识到第一里程和第二里程的到来。重要的是,我们这些同行对该学科的发展应保持足够的敏感,尽可能使我们的工作处在前沿。

2. 化学反应工程:理论体系和实用化方法

化学反应工程的传统内容包括化学动力学,混合与返混,催化剂外部和内部的传热和扩散,相内外的传递,反应器的稳定性和参数的敏感性,以及后来得到延伸的反应器的控制和优化。复杂反应系统的简化处理方法,如集总方法等,也曾为石油化工这样的复杂对象起了重要作用。

本书作者对化学反应工程学科的理解是,经过约半个世纪的发展,它已形成了自己完整的学科体系:有特色的理论基础和有效的实验研究方法,以及关于处理复杂实际反应系统的指导思想等。目前存在的问题中,最突出的可能是化学反应工程的理论几乎都建立在最简单的反应体系的简化假定之上,这些简化假定与复杂的实际过程相去甚远。虽然也为如何处理实际反应体系作了种种努力,但总似不足。一方面我们承认目前还没有足以把实际反应体系进行详尽描述的能力,另一方面恐怕也应认识到不见得有必要一定要做到这一点,因为正确运用这些在简化假定基础上建立起来的理论,加上我们已掌握了在充分理解理论基础上的判断、鉴别和处理问题的能力、方法和技巧,通过合理有效且有针对性地组织实验工作,是可以解决绝大多数实际问题的。

与任何学科领域一样,化学反应工程作为一门工程学科,其理论体系

首先是以建立各种变量之间严格定量关系为基点的。众多的化学反应工程研究工作者为此作了十分出色的工作,使得我们今天看到的本学科在理论上是如此完善。例如,反应过程的非线性性质是反应工程中表现得非常突出的一个问题。这主要是由于反应体系速率与温度之间所存在的十分复杂的非线性关系。正因为过程的非线性性质,系统行为就显得捉摸不定;不但不能外推,甚至连内插都可能会有问题。人们几乎用尽了非线性分析中最有效的方法于化学反应工程,其结果令人赞叹不已。但這些理论研究结果的直接应用却有相当困难,理由已如上述,就是我们所遇到的实际过程远较理论研究时所作的假定要复杂,或者有些参数的准确确定基本上是不可能的。当然我们绝不是由此低估理论的意义,相反,我们认为理论是如此重要,也只有你在充分地理解反应工程,有能力灵活地运用理论的前提下,才能建立正确的工作方法论,以解决各种千差万别的实际工程问题。

因而我们曾经把化学反应工程从学科到应用归纳为“科学,技术和艺术”^[2]。科学是指从各种尺度研究化学反应和传递过程相互影响所获得的客观规律的认识。技术则是指解决实际工程问题时形成的各种比较成熟的方法,如催化剂制备技术,各种反应动力学实验技术和技巧,冷模实验技术和流体均布技术等。艺术则指在反应工程理论指导下,充分利用具体过程的特殊性,处理千变万化的实际问题的技巧,如简化与分解,一定条件下的线性化,因素的敏感性分析等,正因为这是将复杂问题简化处理却不导致明显偏离过程本质与特征的工作方法,它更加依赖于研究者的经验、才干、素养,甚至灵感,需要大胆的构思和想象^[3],有点像艺术家作素描或印象处理时的情景。

回到本书的写作宗旨,正因为上面说到的种种关系,我们不重细微的理论分析和周到的内容罗列,而重“分析”,也以此二字定名本书。

3. 化学反应工程——深化和延拓

任何学科,不论是传统学科或新兴学科,都有不断深化的需要。任何人都不能说作为传统学科的化学工程已到了不再需要发展的境地。事实上我们确也碰到诸多问题亟须深化认识。以常见的多相反应系为例,至今还有不少问题显得扑朔迷离,难以预测,而这些却是相当有实用价值,且颇为常见的。但这些都还属于传统化学反应工程的范围。

同样十分重要的是,传统外的技术领域与化学反应工程的关系十分密切,使本学科广有用武之地。且不说早已为人们所知的半导体制备技术中广泛采用的典型化学反应技术——化学气相淀积(CVD)法,化学反应工程的应用,特别是在材料科学和生物工程中的应用不胜枚举,有十分

诱人的前景。化学反应工程传统上作为过程工程支撑的另一个话题似乎不得不在此一提。在市场经济迅速发展的今天,“市场”这一名词已愈来愈多地被人们提及和议论,市场也必然影响到学科方向。市场问题,必然牵涉到消费者。作者认为,信息业近年来受人重视,关键之处就是该行业不断向市场推出新的产品,而这些产品正是消费者所需要的,受最终用户欢迎的。与其相比,应该承认以化学工业为代表的传统过程工业确实望尘莫及。几年前,国际学术界就有人提到化学工程应该从过程导向向产品导向发展,也正因为是看到了这一点。

由此提出的一个问题是,化学反应工程原是一个以过程导向的学科,对于产品工程能有多少贡献?如果我们回过头来再读一遍1988年的那份战略报告^[1],我们就会发现,实际上那时已把问题提得很清楚了:我们已不宜坚守传统的过程工程范围,而着眼于一些传统外的问题;化学工程应更多地面向科学(化学),借助科学来找研究方向;与其他学科的交叉的领域势必是最有前途的,如界面现象等。我们的理解是

(1) 随着学科的发展,有一个趋势十分明显,也就是考察现象的尺度必然是愈来愈小。上面所说化学工程从第一里程进入第二里程的一个标志就是观察尺度从设备尺度转向滴、泡、颗粒尺度。当我们还在思索第三里程究竟是什么的时候,我们应该注意到观察工具已允许我们着眼于更细小的,更靠近事物本质的尺度——纳米尺度,分子簇尺度,甚至分子原子尺度。事实是我们已得益于此,如在纳米碳纤维制备中的形貌控制正是需要得益于将观察尺度变得很小。高分辨率电镜提供了极好的观察手段。

(2) 只限于对一般的化学反应过程进行研究并得到应用的想法已不能适应,而应针对性地与一些专门的产品或专门的技术的研究交叉起来,如应特别重视与材料科学、生物工程与环境工程的交叉。可以说这方面我们将会十分广阔的施展余地。如在极端条件下,利用聚合物性质的变化对其进行化学接枝的技术是对大宗产品利用的一项补充,可以增加有特殊性能的产品品种。

大宗化学品的制备技术历来是化学工程的研究重点,但现在形势显然起了很大的变化。多品种小批量的产品必将愈来愈受重视。在西方发达国家,很多大宗产品已趋饱和,并且受到了资源和环境的限制,不可能有多大的发展,而各种产量较少的专用品却正在大量发展之中。在未来的年代里,必然会在药物和营养品,农用化学品等方面有大的发展。

学科的界限多是比较模糊的,或互相渗透的,特别是到了高度发展的阶段更是如此。我们已大可不必拘泥于我们的某一项知识是从物理书上

来的或是从化学书上来的,重要的是正确理解知识和正确掌握方法。当一位学者的学识和修养已是炉火纯青时,相信他已说不清用来解决问题的某一种方法来自何方,可能是数学的,化学的,也许是经济的,或是艺术的。这意思就是,我们今天在学习某一门知识的时候,更多地应把注意力集中在方法、理念和思想,而不在这项内容是否属于化学反应工程的范围。

说了这些,再回到本书的写作宗旨。传统上有那么多问题,有的已解决好,有的还未能解决,有那么多内容,在文献上更不知可以找到多少,又有那么多有待发掘、开拓和研究的,我们这本薄薄的书又能给予读者多少?我们只是试图借内容,讲分析;借细节,讲理念;借问题,讲方法。希望读者能在理解内容的基础上,更重要的是了解分析问题的方法,也希望读者能在理解内容的基础上,更重要的是了解分析问题的方法,也希望读者能带着这样的观念去阅读本书,也许会稍有帮助。

参考文献

[1] National Research Council. Frontiers of Chemical Engineering. National Academy Press, 1988

[2] 袁渭康, 郭慕孙. Reactor Engineering: Science, Technology, and Art. Ind Eng Chem Research, 1997, 36(8): 2910

[3] 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

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话:(010)84043279 13801081108

传 真:(010)64033424

E-mail:dd@hep.com.cn

地 址:北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编:100009

策 划	岳延陆	
责 编	耿承延	杨树东
封面设计	李卫青	
责任绘图	吴文信	
版式设计	史新薇	
责任校对	胡晓琪	
责任印制	韩 刚	