

高等学校规划教材·专业基础课系列

PLANNING TEXTBOOKS FOR HIGHER EDUCATION



化学反应工程

苏力宏 主编



西北工业大学出版社

HUAXUE FANYING GONGCHENG

化学反应工程

苏力宏 主编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书结合化工反应器设计、分析和放大模拟工业应用需要,对工业反应动力学涉及的基础知识、多相催化吸附和脱附理论进行了阐述;按照理想流动模型,分别对相应的理想反应器在不同条件下的设计计算进行了详细介绍;结合停留时间分布实验理论,对于实际非理想反应器模型的建立进行了讨论;以反应工程理论为基础,重点介绍了工业上应用最为广泛的多相气固反应器的设计和分析,对于气液反应和其他非均相反应器分门别类进行了阐述;对于反应工程理论在生物化学、聚合物、电解工程、绿色化工和计算机在化工自动化方面应用及特点也有侧重地予以介绍。

本书可作为高等学校化学工程与工艺、应用化学、生物工程、环境工程、轻化和矿业工程等相关专业本科和专科学生教材,也可供化工类相关专业研究生、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程/苏力宏主编. —西安:西北工业大学出版社,2015.2
ISBN 978-7-5612-4348-0

I. ①化… II. ①苏… III. ①化学反应工程—教材 IV. ①TQ03

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第047466号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路127号 邮编:710072

电 话:(029) 88493844 88491757

网 址:www.nwpu.com

印 刷 者:陕西向阳印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:14.875

字 数:292千字

版 次:2015年9月第1版 2015年9月第1次印刷

定 价:39.00元

序

化学反应工程是教育部规定的化学工程与工艺专业的四门主干课程之一，研究目的是实现所有化学反应产品的工业开发过程，既包含化学现象，又包含物理现象，是一门综合性强、涉及基础知识面广的专业技术理论学科。从20世纪50年代开始，经过六十多年的发展，学科理论体系不断完善，服务对象已从原来的化学工业主要为石油、聚合物、大宗化学品的生产过程，延伸到冶金、材料、生化、医药、轻工、食品、建材、军工、环境等生产过程、装置、工艺的诸多行业领域。通过本学科的学习，力求培养基础厚、专业宽、能力强、素质高、具有创新精神的化工专业技术人才。

本书主要内容是以化学反应动力学与动量、质量、热量传递交互作用的共性归纳的宏观反应过程为基础理论（简称为“三传一反”），在反应动力学模型和反应器传递模型确定的条件下，将这些数学模型与物料衡算、热量衡算等方程联立求解，模拟预测反应结果，并设计反应器或优化操作性能。其基本内容包括化学计量关系和化工反应动力学，依据流体力学类型划分的三类主要理想反应器：间歇反应器、连续全混流反应器和连续管式流反应器。针对实际工业规模的化学反应过程非理想反应器，阐述等温和变温操作的反应器、反应器中的停留时间分布、定态和非定态操作的反应器设计和过程分析，重点讨论影响反应结果的流体力学的工程因素，如返混、混合、化学热力学的工程因素热稳定性和操作参数灵敏性等。特别是对现代化工工业应用面最广的多相催化反应器的开发、设计和操作的优化，做了更广泛深入的论述。另外本书对于化学反应工程在聚合物反应工程、生物反应工程、绿色反应工程、电化学反应工程和计算机在化工领域的应用发展也作了介绍。

本书是笔者根据十几年化学反应工程教学经验和学生的反馈，参考国内外兄弟院校的优秀教材，结合专业发展现状而编写的。由于有学生反馈学习时普遍感到涉及的数学模型理论复杂抽象、计算繁琐且难度很大，故本书根据目前化学反应工程学科的工程计算已经采用化工软件计算成为主流的特点，对于化工自动化中计算机软件与化学反应工程的结合作了较多讲解和衔接，对于学科计算知识集中于原理讲解，减少了手工计算的内容，更强调训练学习者掌握运用科学思维方法，建立数学模型和解决分析工程问题的

能力。由于以前此类教材对于数学工程理论阐述较多，使得书籍内容过于严肃，学生会有枯燥之感，所以本书参照国外同类教材，编写了部分有趣的化工知识，同时列举了一些比较重要的实用化工过程或实例，这样使得本书作为教材，显得更生动，更贴近于工业和社会生活实际。书中列举了有助于学生掌握概念和知识的多种类型的例题和习题，能引起学生的学习兴趣；根据化工行业发展，对以前教材的内容侧重点进行了调整，精简了化学反应工程的理论计算知识，扩充了其在不同行业发展的内容，有利于开拓学生视野，也符合教育部专业指导宽口径的要求。本书除供高校师生作为教材使用外，也可作为研究人员、工程技术人员的参考书籍。

全书的编写学习和参考了国内外多种同类教材，但是化工行业发展日新月异，所以论述难免有不足之处。希望能与化工工业时代发展需要培养的化工工程师人才要求相结合，对于实际教学内容及时优化调整，不断提高，使其成为一本适合化工专业人员学习阅读的好教材。

中国工程院院士，清华大学化学工程系教授



2015年4月15日

前 言

本书是根据工业和信息化部“十二五”规划教材立项目标要求，结合近年来化学工程行业的发展对于化学工程师等技术人员培养需求的变化，按授课时数50~60课时编写而成的化学反应工程课程教材。本书的编写按照大学教学改革的指导意见，符合当代大学化工专业定位，现实需求以及教学大纲的要求。

化学反应工程作为一门工程学科，其理论体系是以建立各种变量之间严格定量关系为基点的，它建立在数学、物理及化学等基础学科之上，而又有自己特点的应用学科分支。化学反应工程是涉及化工、热工、环保、生物化学、采矿和轻工等多专业领域的课程，每个专业要求和侧重都有不同。本书内容结合了多年的教学经验，借鉴和参考了国内外相关教材的特色编写而成，全书分为十章：第1章绪论，对课程目的、研究内容和方法进行介绍；第2章介绍反应动力学基本概念和试验方法；第3，4章讨论理想、非理想反应器模型和理论，为反应工程理论基础内容；第5，6章涉及多相反应系统模型和反应工程理论在实际工业催化反应器上的应用；第7~9章介绍了反应工程理论在生物化学、聚合物、电解工程和绿色化工上的应用；第10章专门介绍了计算机在化工自动化方面应用及特点。除绪论外每一章后有习题，包括思考题、填空题、多项选择及计算题等。本书的编写参阅了相关文献资料，本着内容丰富，叙述简明，重点突出，博采众长，工程理论与工业实践相结合的原则安排内容。

本书可供高等学校化学工程、化工工艺、应用化学、生物工程、环境工程、轻化和矿业工程等相关专业本科和专科学生作为教材使用，同时还可以作为化工类相关专业研究生、工程技术人员的参考资料。

全书由西北工业大学苏力宏主编，并负责编写第1~10章，张军平参与编写第3，10

章，孙乐参与编写第2章，万彩霞，李璇等多届学习化学反应工程课程的共50余名研究生和本科生亦参与全书的资料收集工作，其中王赣萍等负责校对了数学公式，西安交通大学医学院的王勇帮助整理了第7章部分生化资料。

由于水平有限，书中难免存在错误和疏漏之处，恳请读者批评指正。

编者

2015年2月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 化学反应工程的研究目的	1
1.2 化学反应工程的研究内容	1
1.3 化学反应工程学科发展	3
1.4 化学反应器的基本类型与操作方式	4
1.5 化学反应器设计的基本方程	6
1.6 化学反应器的放大方法	6
1.7 化学反应工程课程的学习方法	8
第2章 化工反应动力学基础	10
2.1 基本概念	10
2.2 反应动力学方程	14
2.3 复合反应动力学	20
2.4 多相催化本征反应动力学	28
2.5 建立速率方程	37
习题	42
第3章 均相理想反应器	45
3.1 间歇釜式反应器	45
3.2 连续全混流釜式反应器	59
3.3 管式流反应器	67
3.4 管式与釜式反应器比较	74
3.5 循环反应器	80
习题	82

第4章	停留时间分布与反应器的流动模型	89
4.1	停留时间分布	89
4.2	停留时间分布的测定	92
4.3	理想反应器停留时间分布	94
4.4	非理想流动现象	94
4.5	非理想流动模型	96
	习题	106
第5章	多相化学反应体系中的传递现象	109
5.1	催化剂的结构和性质	109
5.2	气固相催化反应过程步骤	111
5.3	流体与催化剂颗粒外表面间的传递现象	112
5.4	气体在多孔介质中的扩散机制	113
5.5	催化剂中的扩散和反应	115
5.6	内扩散对复合反应的影响	120
5.7	外扩散对反应的影响	121
5.8	多相催化反应中扩散影响的判定	123
5.9	扩散干扰下的动力学假象	126
5.10	重要催化反应介绍	128
	习题	130
第6章	多相反应器的设计与分析	136
6.1	固定床的传递特性	139
6.2	固定床反应器设计计算	140
6.3	流化床反应器	145
6.4	气液相反应器	147
6.5	常用工业反应器特点	152
6.6	计算机软件辅助设计反应器方法	153
	习题	154
第7章	生化反应工程基础	158
7.1	生物反应动力学	159
7.2	微生物反应过程计量动力学	167
7.3	生物化工反应器	170

7.4 人体生物反应器	175
习题	178

第8章 聚合反应工程 179

8.1 聚合反应基本概念	179
8.2 聚合反应动力学特点	180
8.3 聚合反应动力学分类分析	181
8.4 聚合方法	193
8.5 聚合反应工程特点	194
8.6 聚合过程搅拌器的作用	195
8.7 聚合反应工程模型和计算分析	196
习题	197

第9章 电化学反应工程和绿色化工 198

9.1 电化学反应基本概念	198
9.2 电化学反应器结构分类	199
9.3 电化学反应器模型	201
9.4 电化学反应器的工作特性	204
9.5 绿色化工	207
习题	211

第10章 计算机在化工中的应用 212

10.1 计算机在化工中的主要应用	212
10.2 常用化学软件简介	214
10.3 常用化工设计软件	216
习题	223

参考文献 226

第1章 绪论

1.1 化学反应工程的研究目的

化学反应工程学是一门研究工业化学反应的工程学科。化学反应工程学的研究主要包含两个目的：一是对已经在实验室中制成的化学产品，如何实现将其在工业反应器的大规模制备，设计研发制造化工新产品或采用新工艺的反应器；二是对于已建成化工厂的反应器的现有工艺进行改造，达到生产效率最高化，实现资源、能量消耗最少化，环境影响最小化，生产安全舒适化。化学反应工程学的理论和技术实践经验，指导并服务于工业规模反应器的制造和化工工程的设计等多个领域，应用遍及化学化工、石油化学、生物化学、医药、冶金、轻工及环境保护等众多工业部门。纵观当代科技，众所周知的半导体制备技术中广泛采用的化学气相沉积法，纳米材料的多种化学反应法工业化制备，生物医药和生物工程产品的产业化，这些化学反应工程都将起到重要的技术支撑作用，也使得这一学科未来发展前景更为广阔。

1.2 化学反应工程的研究内容

无论是化学工业还是矿冶、石油炼制、轻工、生化、新材料制造和能源加工等工业过程，均需采用化学方法将原料加工成为有用的产品，生产过程包括如图1-1所示组成部分。

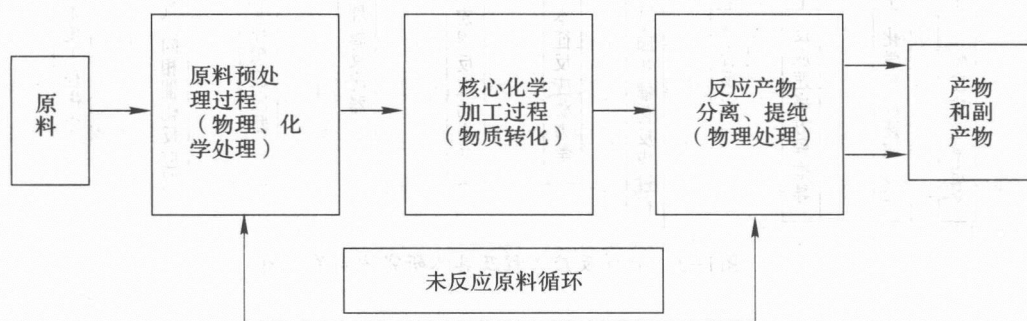


图1-1 化工过程组成示意图

原料预处理和产物分离提纯两部分属于单元操作的研究范围；而化学加工过程部分的反应器是化学反应工程的主要研究对象，是生产过程的核心。

无论在自然界还是实际生产过程中，都存在各种各样的化学反应，化学反应过程不仅包含化学现象，同时也包含物理现象，即传递过程。传递过程包括动量、质量和热量传递，具体指：①流体流动和不均匀混合过程的动量传输；②反应物料混合过程的传质过程；③不同物料体系之间的热量传递；再加上化学反应过程，这就是通常化工工程研究所说的“三传一反”核心内容。物理现象和化学现象同时发生，相互影响、相互渗透。从分子化学本质上说，物理过程不会改变化学反应动力学过程机理，但是流体流动、传质和传热过程会影响实际反应器内的温度和浓度在时间、空间上的分布，使其形成有温度和浓度梯度的不均匀体系，最终影响反应的结果。正是这两者结合产生的新问题，引申出化学反应工程所要研究的重要理论内容，并且人们用这些理论发展而来的技术知识指导了近代化工工业开发和实际操作。

化学反应工程的传统研究内容包括化学反应动力学，流体混合与返混，催化剂外部和内部的传热和传质，多相之间和内外的传递过程，反应器的稳定性和参数的敏感性，随着计算机在化工应用的普及，研究内容延伸到反应器的自动控制和优化等领域。

传统化学反应工程包含多个具体研究方向，图1-2概括了化学反应工程的研究内容和各理论分支的关系。

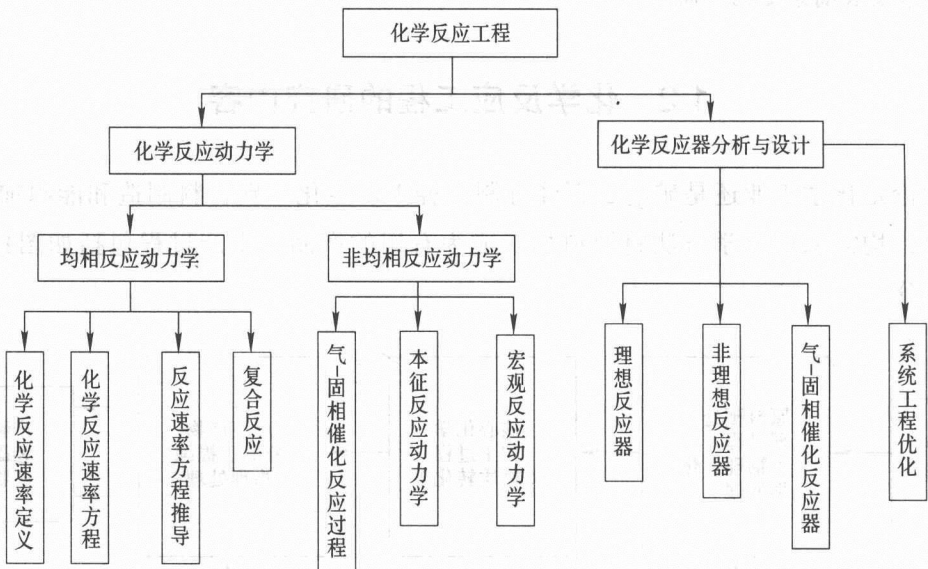


图1-2 化学反应工程及具体研究方向关系图

1.3 化学反应工程学科发展

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，是化学工程学科的组成部分，它与众多学科是相辅相成的关系。

图1-3所示为化学反应工程与多个学科存在研究范围交叉、研究内容互相渗透、研究成果相互因果这种相互促进的关系。化学反应工程是在这些学科基础上，将其他学科所研究的共性基础问题综合应用到工程领域，研究由于不同学科渗透和交叉产生的问题，从完整工程体系角度对其系统性优化研究，因此，化学反应工程知识显示出高度综合性和广泛基础性的特点。

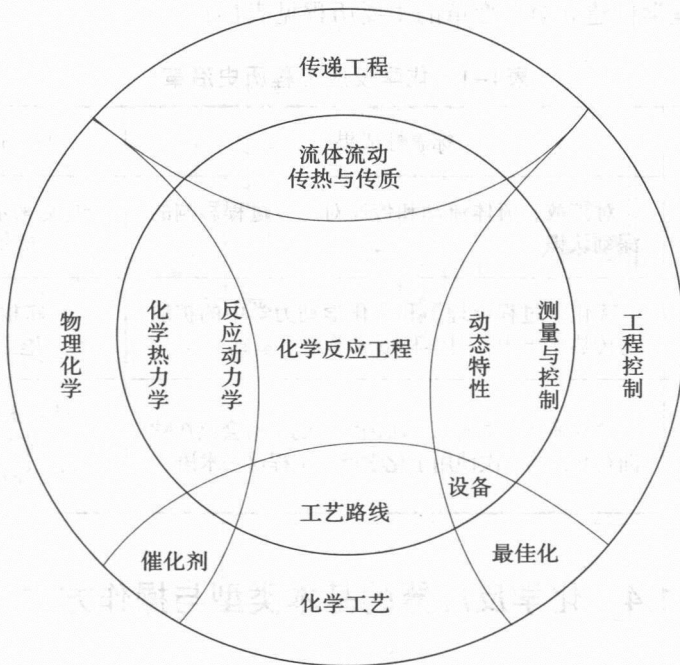


图1-3 化学反应工程与其他学科关系图

虽然人类从远古时代就已经使用金属冶炼、陶器制造、造纸和酿造等化学反应造福于自身的生活，但都是孤立的化工工艺过程，只能称之为一种技艺而达不到工程科学的水平。将化学反应技艺上升为化学反应工程理论，是由于随着近代化工工业的发展，人们将积累的化工工业经验上升到理论阶段而自然形成的。其中20世纪40—50年代最有代表性的几个重要产品类型的开发研究工作：流化床催化裂化——汽油（化石燃料动力）；筛板塔——精馏和吸收单元操作；丁苯橡胶乳液聚合——轮胎（聚合物工业制备），曼哈顿计划——原子弹（气体扩散提炼浓缩铀 U_{235} 和 U_{238} ，传质基础研究）等，分别对于化学反应工程的发展起到了奠基作用。

1957年，欧洲几个国家的学者，在荷兰阿姆斯特丹召开的学术会议上首次使用了化学

反应工程这一术语，并阐明了这一学科分支的内容与作用，至此化学反应工程学科初步形成，并处于持续发展壮大阶段。随着石油化工的迅速发展，生产规模日趋大型化，以及原材料的加工不断向纵向发展，提出一系列的新课题，加速了这一学科的发展。电子计算机性能的提升，使许多化学反应工程问题有了定量数值解，较好解决了复杂的反应器设计与控制的问题，是这一学科当代发展的最显著特点，化学反应工程的理论与方法已日臻完善与丰富。到了21世纪，生化反应工程和纳米材料等高技术产品的发展与应用，向化学反应工程工作者提出了新的工业化产品课题，也使化学反应工程形成新的分支，如生化反应工程、聚合反应工程、纳米材料制造工程、绿色化工和电化学反应工程等，化学反应工程的研究进入一个新的阶段。

化学反应工程学科建立至今变革的主要历程见表1-1。

表1-1 化学反应工程历史沿革

时间	标志性成果	代表人物
20世纪30年代 (萌芽阶段)	对扩散、流体流动和传递对反应过程影响的深刻认识	丹克来尔 (Damhohler) 梯尔 (Thiele)
20世纪40年代 (系统化)	《化学过程原理》和《化学动力学中的扩散与传热》出现，对学科形成奠定了基础	霍根 (Hougen) 华生 (Waston)
20世纪50年代 (学科确立)	学科确立，学科第一次国际性的学术会议在欧洲召开，第一次使用了化学反应工程这一术语	丹克沃茨 (Dankwerts) 泰勒 (Taylor) 烈文斯彼尔 (Levenspiel)

1.4 化学反应器的基本类型与操作方式

化学反应器是化学反应工程的主要研究对象，对化学反应器的分类方法很多，常见的有以下五种：

(1) 按反应系统涉及的相态分类，分为：①均相反应，包括气相均相反应和液相均相反应；②非均相反应，包括气-固相，气-液相，液-固相，气-液-固相反应等。

(2) 按传热条件分类，分为：①等温反应器，整个反应器维持恒温，这对传热要求很高；②绝热反应器，反应器与外界没有热量交换，全部反应热使物料升温或降温；③非等温、非绝热反应器，与外界有热量交换，但不等温。

(3) 按流体流动状态分类，分为：①理想流动反应器，这是一种理想化的流动反应器，是研究的基础反应器；②非理想流动反应器，实际反应器中流体流动都属于这类反应器。

(4) 化学反应器按操作方式分类，分为：①间歇操作，是指一批物料投入反应器

后, 经过一定时间的反应, 然后再取出的操作方式。适于批量小、多品种、反应工序复杂的单位价值高的产品。医药工业为代表, 还包括很多新兴半导体材料行业; ②连续式操作, 即反应物料连续地通过反应器的操作方式。批量大、品种单一、自动化程度高、效率高。基础石化产品、矿山和火炸药等生产; ③半连续式操作, 这是指反应器的物料, 有一些是分批地加入或取出, 而另一些则是连续地通过的操作方式。适于介于上述两者产量之间, 有特殊性要求的系列化产品。

(5) 按反应器形式来分类, 分为: ①管式反应器, 一般长径比大于30; ②槽式反应器, 一般高径比为1~3; ③塔式反应器, 一般高径比在3~30之间。

各种工业常用类型塔式反应器示意图如图1-4所示。

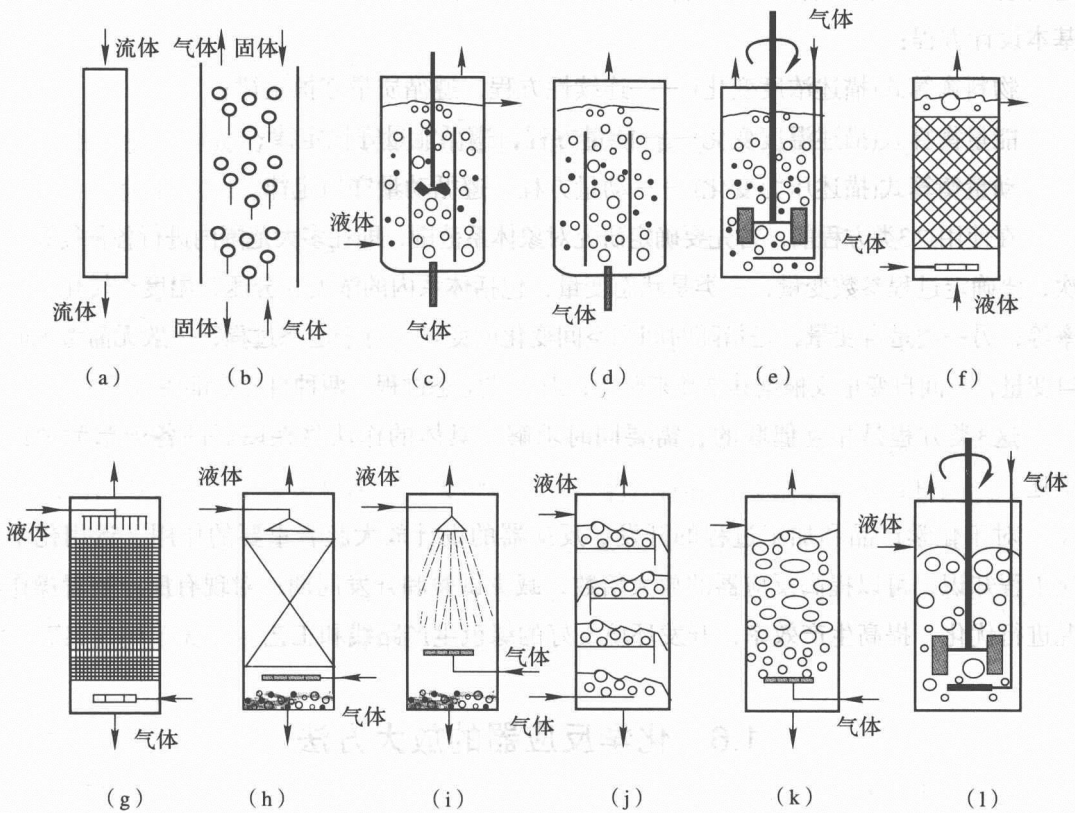


图1-4 工业常用类型塔式反应器示意图

- | | | |
|--------------|---------------|----------------|
| (a) 管式反应器 | (b) 移动床反应器 | (c) 机械搅拌浆态床反应器 |
| (d) 循环式浆态反应器 | (e) 半连续浆态床反应器 | (f) 固定床鼓泡床反应器 |
| (g) 滴流床反应器 | (h) 规整填料塔反应器 | (i) 喷雾塔式反应器 |
| (j) 板式塔反应器 | (k) 鼓泡塔反应器 | (l) 气液搅拌釜式反应器 |

1.5 化学反应器设计的基本方程

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，确定反应器的体积和尺寸。

上述三方面是相互联系的，要进行反复权衡比较，一般根据经济效益和社会效益综合最大化原则来确定。

要完成上述任务，必须获得定量判断和优化的设计数据，在反应型式和操作方式已定的前提下，反应器体积设计计算是一个核心内容。为了确定反应器体积，需要使用3类基本设计方程：

物料衡算式(描述浓度变化)——连续性方程，遵循质量守恒定律；

能量衡算式(描述温度变化)——能量方程，遵循能量守恒定律；

动量衡算式(描述压力变化)——动量方程，遵循动量守恒定律。

在使用这3类方程前，首先要确定研究对象体系范围，即在多大范围内进行各种衡算。其次，要确定过程参数变量，一类是状态变量，包括体系内的浓度、分压、温度、转化率和收率等；另一类是自变量，是指随时间和空间变化的变量。对于定态过程，一般无需考虑时间自变量，空间自变量仅根据其维数来确定；对于非定态过程，两种自变量都要考虑。

这3类方程是相互偶联的，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。

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。

1.6 化学反应器的放大方法

工业规模的化学反应较之实验室规模要复杂得多，在实验室规模上影响不大的质量和热量传递因素，在工业规模上可能起着主导作用。在工业反应器中既有化学过程，又有物理过程。化学过程与物理过程相互影响，相互渗透，有可能导致工业反应器内的反应结果与实验室获得的结果大相径庭。

工业反应器中对反应结果产生影响的主要物理过程是：①由物料的不均匀混合和停留时间不同引起的传质过程；②由化学反应的热效应产生的传热过程；③多相催化反应中在催化剂微孔内的扩散与传热过程。这些物理过程与化学反应过程同时发生。

物理过程不会改变化学反应过程的动力学规律，流体流动、传质、传热过程会影响实际反应器内温度和参与反应的各组分浓度在时间、空间上的分布，这在规模越大的反应器中影响越为显著，最终影响到反应的结果。因此反应器放大理论的研究显得尤为必要，而这些理论将指导工业反应过程的开发，即选择适宜的反应器结构、型式、操作方式和工艺条件。

在造船、筑坝等很多工程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逐级经验放大法（主要靠经验）、解析法、数学模型放大法。

1.6.1 逐级经验放大法

一般逐级经验放大法主要按照几何尺寸近似放大，其放大步骤研究包括：

- (1) 通过小试确定反应器型式；
- (2) 通过小试确定工艺条件；
- (3) 通过中试考察几何尺寸的影响。

逐级经验放大法缺点主要有：逐级经验放大法效果差、效率低，对放大中出现的问題束手无策，只好都认定是放大效应。这是因为这种方法着眼于外部联系，不研究反应器内部规律；着眼于综合研究，不试图进行过程分解，分不清影响因素的主次；受硬件设备条件限制，人为规定了决策程序；放大过程是外推的，这在方法论上是不科学的。

逐级经验放大法优点主要有：尽管逐级经验放大法有上述不足，但由于其立足于经验，不需要理解过程的本质、机理或内在规律，对于一些复杂的反应，在难以用其他方法时，逐级经验放大法不失为一可用的开发方法。

1.6.2 解析法

在对化学反应过程有了深刻的理解，能够整理出各种参数之间函数关系方程，同时该方程借助现代数学知识可以定量求解获得结果，此时可以采用解析法来解决此工程问题。因此，解析法是解决反应工程问题最科学也是最准确、最好的方法。但由于实际过程极为复杂，难以用精确的定量函数关系予以描述，迄今还没有一个化学反应过程是可以完全用解析法求得结果的。这也限制了它在工程领域的应用。

1.6.3 数学模型法

数学模型法属于半经验、半理论的研究方法。先研究反应规律；再建立简化模型；