



教育部精品教材



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



面向21世纪课程教材

化学反应工程

Chemical Reaction Engineering

第五版

朱炳辰 主编

图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应工程/朱炳辰主编. —5 版. —北京: 化学工业出版社, 2011. 10

普通高等教育国家级精品教材

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

面向 21 世纪课程教材

ISBN 978-7-122-12455-5

I. 化… II. 朱… III. 化学反应工程-高等学校-教材
IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 200968 号

责任编辑: 赵玉清

文字编辑: 周 侗

责任校对: 顾淑云

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19 3/4 字数 506 千字 2012 年 2 月北京第 5 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

第五版前言

(一)

本书主编朱炳辰先生于2009年1月15日去世，享年80岁。

朱炳辰先生1929年1月7日生于安徽省休宁市，1951年8月毕业于上海交通大学工学院化工系，并留校任教。1952年10月华东化工学院建校，他来到华东化工学院无机化工系工作，先后任助教、讲师、副教授、教授，长期担任无机物工学教研组、无机化工教研组主任，1986年起为博士生导师。1982年至1986年期间曾先后担任化工系副系主任和华东化工学院研究生处处长。从1981年起为华东化工学院第一、二、三、四、五届校学术委员会和学位委员会委员，1989年受聘为国家教委博士生导师通讯评议化学工程与工业化学专家组成员，1990年受聘为国家自然科学基金“化学工程学科发展战略研究小组”成员。

朱炳辰先生忠诚党的教育事业，全身心培养学生，他为国家培养了一大批博士、硕士和英才，他的学生遍及祖国各地，不少人已成为企业领导，为国家做出重大贡献。他是学生心目中的好老师和好长辈。

朱炳辰先生是我国著名的化学反应工程学者、专家，在几十年的教学和科研工作中，他积极倡导并身体力行化学工程与化学工艺结合，理论与实践结合，将科研成果应用于化工生产企业。他勇于探索，注重实践，在化学与催化反应工程领域开展了大量的基础和应用。研究工作，成果丰硕。其中“径向流体分布研究”获1978年全国科学大会奖，“甲醇合成塔设计新方法”获1985年国家科技进步二等奖，“年产20万吨大型甲醇合成塔设计”获1997年上海市科技进步一等奖，“三相浆态床反应工程应用基础研究”获2002年上海市科技进步二等奖等。他的科研成果应用于生产企业后，取得了巨大经济效益和社会效益。

朱炳辰先生一生中撰写出版了多部著作，他于20世纪60年代合著的《无机物反应过程动力学》一书是我国早期系统介绍化学反应工程的专著。20世纪80年代，他主编的《无机化工反应工程》教材被数十所高校选用。他的专著《化学反应工程》（第四版）被评为国家“十一五”规划教材、全国精品教材。他的专著《催化反应工程》是全国研究生推荐教材。他还撰写合著了《甲醇工学》、《大型合成氨工艺过程分析》等著作。

(二)

朱炳辰先生生前的最后几年几乎将全部精力用于《化学反应工程》教材的编写上，在他去世的前几天还在酝酿《化学反应工程》第五版的修改方案，在书上标了许多修改记号。

《化学反应工程》已出了四版。第一版由化学工业出版社于1993年出版，获1996年全国高等学校化工类优秀教材二等奖和1998年化工科技进步三等奖。第二版由化学工业出版社于1998年出版，为上海普通高等学校“九五”重点教材，获1999年上海普通高等学校优秀教材一等奖。第三版经教育部化工类专业人才培养及课程内容体系改革的研究与实践项目组批准立项，由化学工业出版社于2001年出版，获2003年上海市优秀教材一等奖。第四版被列为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，由化学工业出版社于2007年出版，2008年被评为教育部精品教材。

《化学反应工程》第五版是《化学反应工程》第三版（面向21世纪课程教材）和第四版

(普通高等教育“十一五”国家级规划教材,教育部精品教材)的修订版,第五版是在第四版经兄弟学校教学使用五年的基础上,吸取兄弟学校的意见而修订的。

根据“面向21世纪‘化学工程与工艺’专业培养方案”的要求,化学工程与工艺专业力求培养基础厚、专业宽、能力强、素质高、具有创新精神的化工专业人才,本教材正是按照这一培养目标编写的。正如朱炳辰先生在第四版前言所说:“全书的主线是化学反应与动量、质量、热量传递交互作用的共性归纳综合的宏观反应过程,以及反应装置的工程分析和设计。本书所讲述的化学反应工程属工程学科,用自然科学的原理考察、解释和处理工程实际问题。化学反应工程的研究方法是应用理论推演和实验研究工业反应过程的规律而建立的数学模拟方法,结合工程实践的经验,应用于工程分析和设计,强调工程观念,提倡理论与实际的结合。对学生进行定量计算和设计能力的训练,培养学生分析问题和解决问题的能力及创新精神。”

《化学反应工程》第五版与第四版相比,加强了化学反应工程基本原理和通用反应工程的阐述,删去了聚合反应工程基础、生物反应工程基础和电化学反应工程基础三章,对其他各章也进行了适当的修改和删减。全书的篇幅相当于第四版的2/3左右。

本书共分九章。第一章在回顾物理化学、化工热力学等学科有关内容的基础上,讨论化学反应工程有关加压下非理想气体的反应热、化学平衡,并强调化学反应器的设计要以化学特性和生产工艺为基础。第二章至第九章以石油加工、石油化工、煤化工、非金属矿与金属矿的化学加工、化肥、基本无机及有机化工、精细化工等工业生产为背景,讨论工业生产中宏观反应过程的普遍规律。

本书第一至四版由我国化学工程与工艺学科著名学者浙江大学陈甘棠教授和华南理工大学黄仲涛教授审稿,两位教授对书稿严格把关,精心润色,提高了书稿的质量,深表感谢。华东理工大学顾其威教授对本书初稿提出许多宝贵建议,深表感谢。

本书由华东理工大学朱炳辰主编。各章执笔人为:绪论、第一章、第二章、第三章(部分)、第五章、第八章和第九章由朱炳辰编写;第三章(部分)及第四章由张濂编写;第六章由张成芳编写;第七章由房鼎业编写。《化学反应工程》第五版由房鼎业整理、统稿。

朱子彬、王辅臣、徐懋生、潘银珍、王弘轼、丁百全、姚佩芳、应卫勇、徐志刚、曹发海、陈闵松、何文军、高崇、李涛、甘霖、王存文、樊蓉蓉、倪燕惠等提供了相关资料和部分例题的编写及运算工作。第五版的书稿打印工作由胡智力完成。

(三)

这里,对《化学反应工程》第五版的教学理念、教学内容和教学方法提一些看法。

化学反应工程是化学工程与工艺专业的核心课程。化学工程作为一级工程技术学科就是要将化学实验室中的研究成果实现产业化,其关键就是进行科技成果的开发与放大工作。本课程的研究对象是化学反应过程和反应器,因此应向学生强调本课程是“反应工艺开发之斧,反应设备设计之模,反应过程放大之桥”。本教材在教学理念上重视如下三个结合。

① 化学工程与化学工艺相结合。化学反应工程的研究目的是实现工业反应过程与工业反应器的优化。化学工程着眼于反应过程与反应器中的传递过程,化学工艺着眼于反应过程与反应器中的化学反应,把两者结合起来才能有效地实现反应过程的开发放大与优化。

② 基本原理与反应器设计相结合。通过《化学反应工程》的学习,学生应掌握反应工程的基本原理,也要了解反应器的选型和设计。阐明原理是本课程的基础,讲述反应器数学模型是本课程的重点,两者必须很好地结合。基本原理中的化学动力学、返混、反应过程热量与质量传递、复合反应选择性与收率、反应器热稳定性等内容与间歇反应器、平推流反应

器、全混流反应器的数学模型紧密结合进行教学。

③ 反应影响与传递影响相结合。工业反应过程中化学反应的影响与传递过程（动量传递、热量传递、质量传递）的影响是本教材的基本内容。反应的影响与传递的影响是有机联系的，两者对反应过程开发、反应器放大都起重要作用。在使用本教材时，阐述均相反应过程、气-固相催化反应过程、气-液相反应过程、流-固相非催化反应过程时应处处向学生强调反应影响与传递影响的结合，并举出实例。

在使用本教材时，应将“方法论”作为教学重点。为使学生掌握化学反应工程的基本观点和工程方法，培养学生分析与解决工程问题的实际能力，在使用本教材时，应特别强调“方法论”教学，结合主讲教师的科研实践，列举化工过程开发中的实例，通过科学分析，工程思维和优化措施，解决工程实际问题。在使用本教材进行教学时，在阐述化学反应工程开发方法论时，向学生介绍“热力学与动力学相结合的研究方法”、“反应过程与传递过程相结合的分析方法”、“大型冷模与小型热模相结合的开发方法”、“数学模型与中间试验相结合的放大方法”，可增强学生分析问题和解决问题的能力。

由于朱炳辰先生已经去世，本书整理、统稿人的水平有限，书中存在错误和疏漏之处，敬请读者批评指正。

房鼎业

2011年5月

序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为宗旨，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

- 制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；
- 组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；
- 建设化工专业实验、设计、实习样板基地；
- 开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与勇于创新的品质。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师在课堂上使用的多媒体教学课件，配合教材的辅助学生自学用的光盘等）、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并及时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真学习教材等。本教材是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

目 录

绪论	1	第二章 气-固相催化反应本征及宏观动力学	34
一、物质转化过程工业中的化学加工	1	第一节 催化及固体催化剂	34
二、化学反应工程与多尺度及多学科的联系	2	一、催化反应	34
三、数学模拟方法	2	二、固体催化剂	35
四、工程放大与优化	3	第二节 化学吸附与气-固相催化反应本征动力学模型	36
参考文献	5	一、吸附等温方程	37
第一章 应用化学反应动力学及反应器设计基础	6	二、均匀表面吸附动力学模型	39
第一节 化学反应和工业反应器的分类	6	三、不均匀表面吸附动力学模型	40
一、化学反应的分类	6	第三节 气-固相催化反应宏观过程与催化剂颗粒内气体的扩散	42
二、工业反应器的分类	7	一、气-固相催化反应宏观过程	42
第二节 化学计量学	10	二、固体催化剂颗粒内气体的扩散与曲折因子	46
一、化学计量式	10	第四节 内扩散有效因子	49
二、反应进度、转化率及化学膨胀因子	10	一、等温催化剂单一反应内扩散有效因子	49
三、多重反应系统中独立反应数的确定	11	二、等温内扩散对多重反应选择率的影响	54
四、多重反应的收率及选择率	12	三、非等温催化剂内扩散有效因子	55
五、气相反应的物料衡算	13	第五节 气-固相间热、质传递过程对总体速率的影响	57
第三节 加压下气相反应的反应焓和化学平衡常数	13	一、外扩散有效因子	57
一、理想气体和实际气体的状态方程	14	二、工业催化反应器中气流主体与催化剂外表面间的浓度差和温度差	58
二、气体的摩尔定压热容和气相反应的摩尔反应焓	15	第六节 固体颗粒催化剂的工程设计	59
三、实际气体的化学反应平衡常数	17	一、异形催化剂	59
第四节 化学反应速率及动力学方程	19	二、活性组分不均匀分布催化剂	59
一、间歇系统及连续系统的化学反应速率	19	三、颗粒催化剂的孔径分布及内表面积设计	60
二、动力学方程	21	第七节 气-固相催化反应宏观动力学模型	61
三、温度对反应速率常数的影响	22	一、工业颗粒催化剂总体速率的实验测定	61
第五节 温度对反应速率的影响及最佳反应温度	23	二、宏观与本征反应动力学模型	61
一、温度对单一反应速率的影响及最佳温度曲线	23	第八节 固体催化剂的失活	63
二、温度对平行和连串反应速率的影响	25	一、固体催化剂失活的原因	63
第六节 反应器设计基础及基本设计方程	27	二、催化剂失活动力学	64
一、反应器设计基础	27	第九节 讨论与分析	64
二、反应器设计的基本方程	29	参考文献	66
第七节 讨论与分析	30		
参考文献	31		
习题	31		

习题	68	二、轴向混合模型	117
第三章 釜式及均相管式反应器	70	三、多级串联全混流模型	119
第一节 间歇釜式反应器	70	第四节 非理想流动反应器的计算	121
一、釜式反应器的特征	70	一、轴向混合反应器的转化率	121
二、间歇釜式反应器的数学模型	71	二、多级串联全混流反应器的转化率	122
三、间歇釜式反应器的工程放大及操作 优化	74	第五节 讨论与分析	123
第二节 连续流动均相管式反应器	76	参考文献	124
一、均相管式反应器的特征	76	习题	124
二、平推流均相管式反应器的数学模型	77	第五章 固定床气-固相催化反应 工程	126
第三节 连续流动釜式反应器	83	第一节 固定床气-固相催化反应器的基本 类型和数学模型	126
一、连续流动釜式反应器的特征及数学 模型	83	一、固定床气-固相催化反应器的基本 类型	126
二、多级全混釜的串联及优化	84	二、固定床催化反应器的数学模型	129
三、全混流反应器的热稳定性	88	第二节 固定床流体力学	130
第四节 理想流动反应器的体积比较	93	一、固定床的物理特性	130
第五节 多重反应的选择率	94	二、单相流体在固定床颗粒层中的流动及 压力降	132
一、平行反应	94	三、径向流动反应器中流体的分布	135
二、连串反应	95	四、固定床流体的径向及轴向混合	139
第六节 半间歇釜式反应器	98	第三节 固定床热量与质量传递过程	140
一、半间歇釜式反应器的特征	98	一、固定床径向传热过程分析	140
二、半间歇釜式反应器的数学模型	98	二、固定床对壁的给热系数	141
第七节 釜式反应器中进行的多相反应	100	三、固定床径向有效热导率和壁给热 系数	142
一、釜式反应器中进行的液-液非均相 反应	100	四、固定床径向及轴向传热的偏微分 方程	143
二、釜式反应器中进行的液-固非均相 反应	101	五、固定床中流体与颗粒外表面间的传热 与传质	144
三、釜式反应器中进行的气-液相络合 催化反应	102	第四节 绝热式固定床催化反应器	144
第八节 讨论与分析	102	一、绝热温升及绝热温降	145
参考文献	103	二、绝热催化床及乙苯催化脱氢制苯乙烯 反应器	146
习题	104	三、多段换热式催化反应器	148
第四章 反应器中的混合及对反应的 影响	106	第五节 连续换热内冷自热式催化反 应器	151
第一节 连续反应器中物料混合状态 分析	106	一、内冷自热式催化反应器的一维平推流 数学模型	151
一、混合现象的分类	106	二、内冷自热式氨合成反应器的热稳 定性	153
二、连续反应过程的考察方法	107	第六节 连续换热外冷及外热管式催化 反应器	154
第二节 停留时间分布	108	一、连续换热外冷管式催化床的数学 模型	154
一、停留时间分布的定义	108	二、连续换热外冷管式催化反应器的	
二、停留时间分布的实验测定	109		
三、停留时间分布的数字特征	111		
四、理想型反应器的停留时间分布	113		
五、停留时间分布曲线的应用	116		
第三节 非理想流动模型	117		
一、数学模型方法	117		

飞温及参数敏感性	154	三、鼓泡反应器的轴向混合	195
三、强放热多重反应管式反应器的 设计	158	四、鼓泡反应器的传质、传热特性	196
四、管式反应器的床层宏观反应动力学和 环氧乙烷合成反应器的活性校正系数 案例	159	五、鼓泡反应器的简化反应模型	197
五、连续换热外热管式催化反应器	161	六、搅拌鼓泡反应器	200
第七节 薄床层催化反应器	161	七、鼓泡反应器的热稳定性	200
一、薄床层催化反应器轴向返混模型	161	第六节 填料反应器	201
二、薄床层氨氧化催化反应器的一维轴向 弥散数学模型	162	一、填料特性和两相流动特征	202
第八节 催化反应过程进展	164	二、填料的润湿表面和传质系数	203
一、强制振荡非定态周期操作催化反应 过程	164	三、填料反应器的轴向混合	204
二、催化-吸收耦联	164	四、气-液接触有效表面	204
三、催化-吸附耦联	165	五、填料反应器有效高度的计算	204
四、催化-催化耦联	165	第七节 讨论与分析	207
五、催化-蒸馏	165	一、气-液反应的特征	207
六、膜催化	166	二、气-液反应器的适应性	208
七、超临界化学反应	166	参考文献	208
八、均相催化多相化	167	习题	210
九、微化工技术	168	第七章 流-固相非催化反应	212
第九节 讨论与分析	168	第一节 流-固相非催化反应的分类及 特点	212
参考文献	170	一、流-固相非催化反应的分类	212
习题	173	二、流-固相非催化反应的特点	214
第六章 气-液反应工程	176	三、流-固相非催化反应的研究方法	215
第一节 气-液反应平衡	176	第二节 流-固相非催化反应模型	215
一、气-液相平衡	176	一、收缩未反应芯模型	215
二、溶液中气体溶解度的估算	177	二、整体反应模型	216
三、带化学反应的气-液相平衡	178	三、有限厚度反应区模型	217
第二节 气-液反应历程	180	第三节 粒径不变时缩芯模型的总体速率 及控制	218
一、气-液相间物质传递	180	一、总体速率	218
二、化学反应在相间传递中的作用	180	二、流体滞流膜扩散控制	220
第三节 气-液反应动力学特征	182	三、固体产物层内扩散控制	220
一、伴有化学反应的液相扩散过程	182	四、化学反应控制	221
二、一级不可逆反应	183	第四节 颗粒缩小时缩芯模型的总体 速率	222
三、不可逆瞬间反应	185	一、流体滞流膜扩散控制	223
四、二级不可逆反应	186	二、化学反应控制	223
五、可逆反应	187	三、宏观反应过程与控制阶段的 判别	223
六、平行反应	189	第五节 流-固相非催化反应器及其计算	226
第四节 气-液反应器概述	190	一、流-固相非催化反应器	226
一、工业生产对气-液反应器的要求	190	二、固体颗粒呈平推流流动	228
二、气-液反应器的形式和特点	191	三、固体颗粒呈全混流流动	229
第五节 鼓泡反应器	192	第六节 讨论与分析	231
一、鼓泡反应器的操作状态	193	参考文献	233
二、鼓泡反应器的流体力学特征	194	习题	234
		第八章 流化床反应工程	236

第一节 固体流态化的基本特征及工业应用	236	一、气、液并流向下通过固定床的流体力学	275
一、流态化现象	236	二、滴流床三相反应器中的传递过程	277
二、流化床反应器的流型、流型转变及基本特征	237	三、石油加工中催化加氢裂化的加压滴流床三相反应器	278
三、流态化技术的基本问题及与其他流-固接触技术的比较	241	第三节 机械搅拌鼓泡悬浮式三相反应器	279
四、流态化技术的工业应用	242	一、机械搅拌鼓泡悬浮式三相反应器的特征	279
第二节 流化床的特征速度	243	二、机械搅拌反应器中三相床甲醇合成和一步法二甲醚合成案例	279
一、临界流化速度及起始鼓泡速度	243	第四节 鼓泡淤浆床反应器	282
二、起始湍动流化速度、快速流态化及密相气力输送的转变速度	246	一、鼓泡淤浆床反应器的流体力学	282
第三节 气-固密相流化床	247	二、鼓泡淤浆反应器中的传递过程	285
一、气-固密相流化床的基本结构	247	第五节 气-液并流向上三相流化床反应器	287
二、气-固鼓泡流化床	250	一、煤的直接液化三相流化床反应器	287
三、鼓泡流化床反应器的数学模型	255	二、气-液并流向上三相流化床的流体力学	288
四、湍动流化床	256	三、气-液并流向上三相流化床中的传递过程	290
五、气-固密相流化床的工业应用	257	第六节 气-液-固三相悬浮床反应器的数学模型	291
第四节 循环流化床	260	一、三相悬浮床反应器的数学模型	291
一、流型转变	260	二、鼓泡三相淤浆床甲醇合成的数学模型和试验验证	292
二、循环流化床的工业应用	261	三、三相床 F-T 合成	294
第五节 讨论与分析	266	第七节 讨论与分析	296
参考文献	267	参考文献	297
习题	268	习题	300
第九章 气-液-固三相反应工程	270	主要符号一览表	301
第一节 气-液-固三相反应器的类型及宏观反应动力学	270		
一、气-液-固三相反应器的类型	270		
二、气-液-固三相反应的宏观反应动力学	273		
第二节 三相滴流床反应器	275		

绪 论

一、物质转化过程工业中的化学加工

工业行业可以分为两大类：一类以物质转化为核心，从事物质的化学转化，生产新的物质产品，生产环节具有一定的不可分性，形成生产流程并多数连续操作，如石油加工、石油化工、煤化工、非金属矿与金属矿的化学加工、化肥、基本无机及有机化工、精细化工、高分子化工、生物化工等，可以统称为过程工业；另一类以物件的加工和组装为核心，不改变物质的内在形态，多属非连续操作，可以统称为装备与产品制造业。

过程工业包含进行物理转化和化学转化两类过程。进行物理转化的过程，如流体输送、液体搅拌、固体的破碎、过滤、结晶、换热、蒸发、干燥、吸收、精馏、萃取、吸附、增湿、减湿及膜分离等单元操作。进行化学转化的过程，如按参与反应物质的相的类别来区分，可分为均相和多相（又称为非均相）反应，均相反应含气相反应和液相反应，而多相反应含液-液相反应、气-液相反应、液-固相反应、气-固相反应、固-固相反应和气-液-固三相反应。进行化学转化的过程，即化学反应过程，是产品生产的关键过程。在进行化学反应过程的装置或化学反应器中进行反应时，必然伴有放热或吸热的热效应。对于多相反应，必然存在处于不同相的物质间的质量传递。在反应装置中必然存在着流体流动或固体颗粒的流动，不同结构的反应器中，又存在着不同的流动形式。例如，进行气-固相的反应，有多种形式的反应器。①固定床反应器，在操作期间，固体颗粒以固定的形态放置在反应器中，气体反应混合物通过颗粒层流动与反应。②移动床反应器，固体颗粒逐渐自上而下流动，流出反应器外，并且同时补充固体。当固定床与移动床反应器中气体混合物沿着反应器的轴向流动时，称为轴向流动反应器；当反应气体沿反应器径向横穿过颗粒层时，称为径向流动反应器。显然，二者的流体流动形式有所区别，必然引起反应器有不同的结构设计。③流化床反应器，流化床反应器的特征是流体自下而上使颗粒在反应器中浮起而运动，流体和颗粒的物性不同，通过床层的流体流速不同，流化床可以在处于不同的流化状态下操作，对产物的产量和质量造成重大影响。

另外，气-固相催化反应中反应组分必须扩散到催化剂外表面，再扩散进入催化剂颗粒内部，方能与分布在催化剂内表面上的活性组分接触发生催化反应。催化剂颗粒的粒度及孔结构，必然影响反应组分在催化剂孔道中同时扩散与反应的反应速率。反应热由颗粒内部传至催化剂颗粒外表面，再与气相主体发生热量传递，气相的热量、质量传递过程速率必然与气体的流动状况有关。

综上所述，化学反应过程是一个综合化学反应与动量、质量、热量传递交互作用的宏观反应过程，这也就是 20 世纪初期国际化工学术界确立的“三传一反”的概念。

在书籍方面，1937 年 Damköhler^[1]在“Der Chemie Ingenieur”第三卷中写了扩散、流动与传热对化学反应收率影响的专章。1947 年 Франк-Каменецкий^[2]发表了论述化学动力学中扩散与传热的专著。1947 年 Hougen 及 Watson^[3]所著《化学过程原理》第三卷专门讲述动力学与催化过程。上述著作都是早期讲述化学反应工程的开拓性学术专著。

1957 年第一次欧洲化学反应工程会议系统地总结并论述了上述有关宏观反应动力学及反应过程工程分析的若干基本问题，确定了“化学反应工程学”的名称。50 多年来，化学反应工程学有了很大的发展，成为“化学工程学”的重要学科分支，尤其是随着电子计算技

术的应用、数值计算方法和现代测试技术的发展, 化学反应工程的基础理论和实际应用都有了

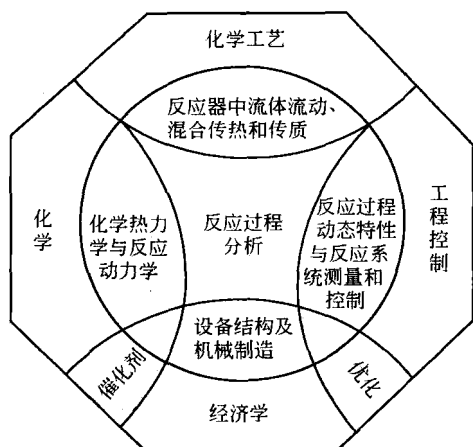


图 0-1 化学反应工程学与有关学科间的关系

了很大的飞跃。化学反应工程学广泛地应用了化学动力学、化工热力学、计算数学、现代测试技术、流体力学、传热、传质以及生产工艺、环境保护与安全、经济学等各方面的理论知识和经验, 综合应用于工业反应器的结构和操作参数的设计和优化。图 0-1 概括地表达了化学反应工程学与有关学科间的关系。其中化学反应器, 尤其是单系列大型及超大型高压反应器与机械工程中的金属材料、高压容器的设计和制造, 甚至于超大型设备的运输等各方面存在着密切的依赖关系。

二、化学反应工程与多尺度及多学科的联系

近年来, 国内外学术界倡导物质转化过程中的时空多尺度 (multi-scale) 效应^[4], 归纳其要点如下: 化工过程同时发生在很宽的时间尺度和空间尺度, 即以分子振动的纳秒至污染物消失所需长达世纪的时间尺度。

①纳尺度, 即分子化学键振动的纳秒尺度及纳米尺度; ②微尺度, 即流体力学和传递中的滴、粒、泡、旋涡运动的微尺度; ③介尺度, 即反应器、换热器、分离器、泵等反应和单元操作的装置; ④宏尺度, 即生产单元和工厂; ⑤宇尺度, 即环境、大气、海洋、土壤。

以管式催化反应器中气-固相催化反应为例, 反应物与催化剂的载体上所负载的活性组分间的分子反应属于纳秒及纳米尺度; 反应组分在催化剂颗粒孔道内的扩散属于微尺度; 反应组分连续流过长达数米的反应管的停留时间一般为 $10 \sim 10^3$ s, 属于介尺度; 反应器及有关原料制备和产物分离的装备组合成的生产单元和工厂属于宏尺度; 而生产过程的污染物经长时间才能消除属于宇尺度。

三、数学模拟方法

早期研究进行物理变化的化工单元操作的传统方法是经验归纳法, 将实验数据用量纲分析和相似方法整理而获得经验关联式。这种方法在研究管道内单向流体流动的压力降、对流给热及不带化学反应的气-液两相间的传质等方面都得到了广泛的应用。由于化学反应工程涉及多种影响参数及参数之间相互作用的复杂关系, 如化学反应与流体流动、传质、传热过程的相互交织, 连续流动反应器中流体流动状况影响到同一截面反应物的转化率和选择率的不均匀性, 化学反应速率与温度的非线性关系等, 传统的量纲分析和相似方法已不能反映化学反应工程的基本规律。反映和描述工业反应器中各参数之间的关系, 称为物理概念模型。表达物理概念模型的数学式称为数学模型, 用数学方法来模拟反应过程的模拟方法称为数学模拟方法。用数学模拟方法来研究化学反应工程, 进行反应器的放大与优化, 比传统的经验方法能更好地反映其本质。

数学模型按处理问题的性质可分为化学动力学模型、流动模型、传递模型、宏观反应动力学模型。工业反应器中宏观反应动力学模型是化学动力学模型、流动模型及传递模型的综合, 是本书所要讨论的核心内容。

例如气-固相催化反应过程, 有三个层次的数学模型。①化学动力学模型, 即反应组分在催化剂颗粒内表面上进行的催化反应动力学的模型, 或称为本征动力学模型, 其中有关分子振动的内容, 是一般化学反应工程科技工作者没有条件也不必要进行研究的。但是, 催化反应的本征动力学模型是最基础的模型, 缺少时, 应由反应工程工作者对所采用的工业催化

剂进行在工业操作条件范围内、消除了扩散影响的本征反应速率测试，并经整理得出本征动力学模型方程，即可用于反应器设计和分析的等效模型。②颗粒宏观反应动力学模型，工业催化剂是具有一定粒度和形状的颗粒，反应组分和产物都必须在气流气体和颗粒外表面间扩散，然后在催化剂内进行同时扩散与反应的催化反应过程，某些反应热大的反应，还会造成催化剂颗粒内的温度分布。这些过程与催化剂的粒度、孔结构和本征动力学、反应温度和压力、气体混合物的物理性质和气体流动状态有关。上述以催化剂颗粒为基础的反应动力学称为颗粒宏观反应动力学。③反应器或床层宏观反应动力学模型，即使是固定床催化反应器，气体与固定床中的颗粒间的相对流动状态是最简单的，但还存在例如气体入口及出口部件对床层内气体分布的影响。管式固定床反应器由于管径与颗粒直径比较小的壁效应而影响径向流体分布，并且存在管内流化床与管外载热体换热而形成的径向温度和浓度分布等问题。此外，还存在催化剂在使用过程中会由于各种原因逐渐失去活性，气体混合物中某些固体粉末或催化剂粉化沉积在固定床的颗粒间等问题。上述这些因素综合起来，称为反应器或床层宏观反应动力学。

对于气-固流化床反应器，气-固两相的流动，造成流化床反应器轴向及径向催化剂颗粒和气体流速、温度、压力及浓度的很大的不均匀性和复杂性，在颗粒宏观反应动力学的基础上再考虑反应器或床层宏观反应动力学时还有许多研究工作有待深入。

各种工业反应过程的实际情况是复杂的，尤其是反应器内流体和固体的运动状况及多孔固相催化剂和固相反应物颗粒内的物理结构和宏观反应过程，一方面由于对过程还不能全部地观测和了解；另一方面由于数学知识和计算手段的限制，用数学模型来完整地、定量地反映事物全貌目前还不能实现。因此，将宏观反应过程的规律进行去粗取精的加工，根据主要的矛盾和矛盾的主要方面，并在一定的条件下将过程合理简化，是十分必要的。简化是数学模拟方法的重要环节。合理地简化模型要达到以下要求：①不失真；②能满足应用的要求；③能适应当前实验条件，以便进行模型鉴别和参数估值；④能适应现有计算机的运算能力。

数学模型的建立是通过实验研究得到的对于客观事物规律性的认识，并且在一定条件下进行合理简化的工作。不同的条件下其简化内容是不相同的，各种简化模型是否失真，要通过不同规模的科学实验和生产实践去检验和考核，对原有的模型进行修正，使之更为合理。

数学模型大都是各种形式的联立代数方程、常微分方程、偏微分方程或积分方程组。这些方程组往往难以求得解析解，但由于发展了各种数值计算方法和电子计算机运算能力的提高，给定边界条件和有关数据及操作条件后，可以在计算机上迅速求取数值解，便于进行多方案评比及优化计算，这些都是数学向化学反应工程渗透而获得的成果。

四、工程放大与优化

以往将实验室和小规模生产的研究成果推广到大型工业生产装置，要综合各方面的有关因素提出优化设计和操作方案，即“工程放大和优化”，难度比换热等物理过程大得多，需要经历一系列的中间试验，通过中间试验来考核不同规模的生产装置能否达到小型试验所预期的效果。中间试验不仅耗费大量的人力、物力和财力，并且试验的周期相当长，一般要三五年甚至更长一些，这就会延误大型装置的建设。如果没有掌握反应过程的规律，未能从分析反应器结构和各种参数对反应过程的影响中找到关键所在，即使小规模试验成功，而较大规模的生产试验往往会失败。因此，要求尽可能地掌握反应过程的基本规律，尽可能地减少中试的层次和增加放大的倍数。人们在实践中提出了各种化工生产的工程放大方法，主要有相似放大法、经验放大法和数学模拟放大法，并不断地改进工程放大和优化的方法。

生产装置以模型装置的某些参数按比例放大，即按相同准数对应的原则放大，称为相似放大法。例如，按照设备的几何尺寸比例放大，称为几何相似放大；按照量纲分析得出的准

数来比拟，如按照表征流体流动的雷诺数相同放大，称为准数相似放大。由于工业反应装置中化学反应过程与流体流动过程、热量及质量传递过程交织在一起，而它们之间的关系又是非线性的，用单一的相似放大法无法在保持反应器内物理相似的同时满足化学相似，因而顾此失彼而失败。

经验放大法是按小型生产装置的经验计算或定额计算，即在单位时间内，在某些操作条件下，由一定的原料组成来生产规定质量和产量的产品。对于某些过程简单的反应器，如搅拌反应器内进行单一液相均相反应，而物料又是通过一般搅拌易于达到均匀的物质，在机械制造许可的条件下，大倍数的放大还可奏效。对于某些气-固相催化反应器，积累了多年的操作经验，可以采用经验放大法，如根据催化反应的空间速度放大、按单管的根数放大。如果放大倍数不太大，这种经验放大法还可用以放大设计。如果放大倍数太大，即使对于结构简单的单段或多段绝热型固定床催化反应器，由于反应器直径放大后，催化剂床层高度与反应器直径比变得相当小，也会由于反应气体的分布情况恶化而导致达不到预期的效果。

如果要求通过改变反应过程的操作条件和反应器的结构来改进反应器的设计，或者进一步优化反应器的操作方案，经验放大法是不适用的，应该用数学模拟放大法。数学模拟放大法比传统的经验方法能更好地反映反应过程的本质，可以增加放大倍数，缩短放大周期，可以根据数学模拟方法来评比各类反应器的结构及预期所达到的效果，从而寻求反应器的优化设计。此外，用数学模型还可以研究反应过程中操作参数改变时反应装置的行为，从而达到操作优化，而某些参数的改变往往是工业中难以实现或具有破坏性质的。因此，数学模拟放大法既是进行工程放大和优化设计的基础，也是制定、优化操作和控制方案的基础。

用数学模拟方法进行工程放大及寻求优化，能否精确地进行预计，取决于数学模型是否失真，也取决于过程中各种影响参数间的相互关系的复杂性。由于反应过程中存在许多复杂的因素，建立合适的数学模型并不是轻而易举的事。

对于某些参数之间关系复杂的反应器，如气-固流化床，待突破的技术瓶颈主要是多相湍流的速度场、浓度场和温度场的试验研究和模拟方法。要进行大型冷模试验研究和反应器的热模试验研究，并依靠测量技术的发展及开发新测量仪器和探头^[5]，以进一步检验和修正气-固流化床中诸多有关微尺度与反应之间的“三传一反”规律，取得可靠的能反映过程实质的数学模型。装置投产后，还应从生产实践进一步检验数学模型。

上述用数学模拟放大方法来设计或开拓新的生产过程，可以用图 0-2 来表示。

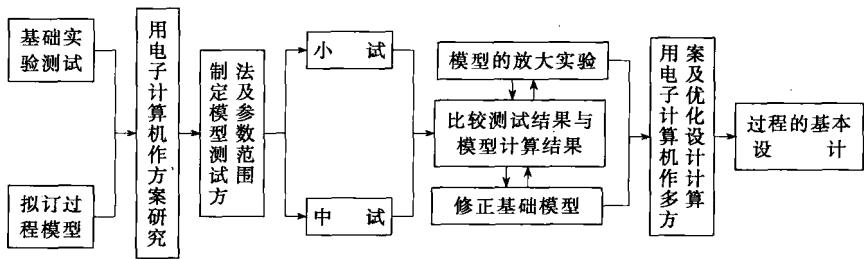


图 0-2 数学模拟放大方法示意图

我国众多的学术界及工业界的科学技术工作者在充分开展有关反应过程的化学反应特征、催化剂的组成和制备方法研究、工程设计及宏观反应动力学研究的基础上，通过实验及理论分析，运用数学模拟方法，成功地开发了多种具有我国特色的反应过程及反应器。例如流态化催化裂化工业装置，流化床丙烯腈合成，流化床萘氧化制苯酐反应器，固定床径向及轴径向氨合成、甲醇合成、丁烯氧化脱氢、乙苯脱氢等多种形式的催化反应器，轻质烃热裂解炉，高温煤气化炉，湿法冶金中的气体提升搅拌反应器，三相床 1,4-丁炔二醇热化反应

器, 丙烯氯醇化制备环氧丙烷的气-液反应器, 活化 MDEA 溶液脱除二氧化碳过程开发, 环氧丙烷水合反应制丙二醇反应器等。应予强调的是, 流体力学和流场结构的研究是许多新型反应器的理论基础, 如径向及轴径向固定床反应器、气流床水煤浆及粉煤气化炉; 高温辐射传热理论是天然气蒸气转化炉的基础; 流化床中的流体力学、传热、传质及流体分布和固体颗粒分布、流-固分离构件又是各种新型流化床反应器的基础。

由于化学反应工程学是涉及多尺度的学科, 即催化剂和固相颗粒、液滴、气泡等微尺度, 各种反应器的介尺度和生产单元的宏尺度, 每扩大一个尺度, 就相应地扩大了与图 0-1 所示的多学科的相互联系。因此化学反应工程必须与化学、生产工艺、机械设备、工程控制及经济等多学科相结合, 在科学发展观的指导下, 促进反应过程、装备和生产工艺的不断发展、深化和优化。

化学工业出版社出版的《展望 21 世纪的化学工程》^[5], 反映了国内外学术界关于 21 世纪化学工程学科的发展趋势。化学工程的研究方法由以实验、分析为主, 逐步形成理论、实验和计算三者结合, 21 世纪化学工程将不断提升量化水平, 依靠学术交叉, 扩展应用领域。

关于化工产品的原料路线、生产方法、流程设置、生产规模及有关原料组成、转化率、选择率等操作条件等方面的确定和优选主要是有关工艺学运用科学发展观和系统的观点所讨论的问题, 不是本书所阐述的内容, 但是化学反应工程必须与化学工艺相结合, 反应器的结构选型和操作条件必须立足于化学工艺。某些有关化学反应工程深化的内容或特殊的反应器的分析将在研究生的有关反应工程课程或专门著作中讨论。

参 考 文 献

- [1] Damköhler G. Der Chemie-Ingenieur//Eucken A, Jakob M. Band III. Akat Verlagsges, 1937; Int Chemical Engineering, 1988, 28 (1): 132-198.
- [2] Франк-Каменецкий. Диффузия и Теплопередача В химической кинетике. Изд. АН СССР, 1947.
- [3] Hougen O A, Watson K M. Chemical Process Principles; Vol 3. Kinetics and Catalysis. New York; Wiley, 1947.
- [4] 郭慕孙, 胡英, 王夔, 李静海编著. 物质转化过程中的多尺度效应. 哈尔滨: 黑龙江教育出版社, 2002.
- [5] 李静海, 胡英, 袁权, 何鸣元主编. 展望 21 世纪的化学工程. 北京: 化学工业出版社, 2004.

第一章 应用化学反应动力学及 反应器设计基础

本章在回顾物理化学、化工热力学等教材有关内容的基础上，阐述物质转化工业过程中化学反应和工业反应器的分类、单一及多重气相反应的化学计量学、加压下气相反应的反应焓和化学平衡常数、化学反应速率的表达方式、温度对反应速率常数及反应速率的影响，并强调化学反应器的设计要以化学反应的特性和生产工艺为基础。

第一节 化学反应和工业反应器的分类

为了研究物质转化工业过程中化学反应过程的共同规律，有必要将化学反应分类，一种是按照反应的化学特性或反应过程进行的条件分类；另一种是按化学反应的功能分类，即化学反应单元分类。

一、化学反应的分类

化学反应按反应的化学特性分类 [表 1-1 之 (一)]，或按反应过程进行的条件分类 [表 1-1 之 (二)]，后一种分类方法主要是计入了工业反应的特点。

表 1-1 化学反应的分类

(一)按反应的化学特性分类		
反应机理		①单一反应；②多重反应(平行反应、连串反应、连串-平行反应、集总反应)
反应的可逆性		①可逆反应；②不可逆反应
反应分子数		①单分子反应；②双分子反应；③三分子反应
反应级数		①一级反应；②二级反应；③三级反应；④零级反应；⑤分数级反应
反应热效应		①放热反应；②吸热反应
(二)按反应过程进行的条件分类		
均相	催化反应	①气相反应；②液相反应
	非催化反应	
多相	催化反应	①液-液相反应；②气-液相反应；③液-固相反应；④气-固相反应；⑤固-固相反应；⑥气-液-固三相反应
	非催化反应	
温度		①等温反应；②绝热反应；③非绝热变温反应
压力		①常压反应；②加压反应；③减压反应
操作方法		①间歇过程；②连续过程(平推流、全混流、中间型)；③半间歇过程
		①定态过程；②非定态过程
流动模型		①理想流动模型(平推流，全混流)；②非理想流动模型

注：本教材讨论的反应大多数是连续过程中的多相反应。

化学反应按功能的共性分类，即按化学反应单元分类，见表 1-2^[1]。

表 1-2 中所列同一类单元中不同的反应在反应工程原理和生产装置中有许多共性，如氮的催化加氢合成氨与一氧化碳加氢合成甲醇，如苯的磺化与萘的磺化等反应。按化学反应单元分类，便于进行反应过程的工程分析与反应器设计。