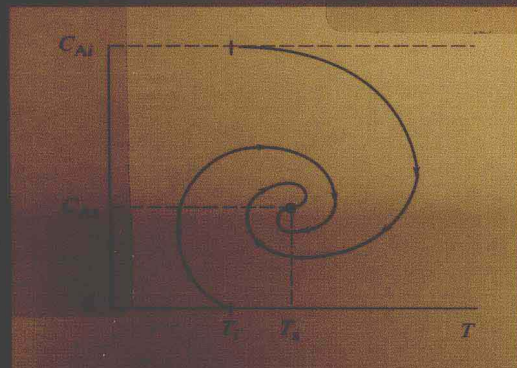
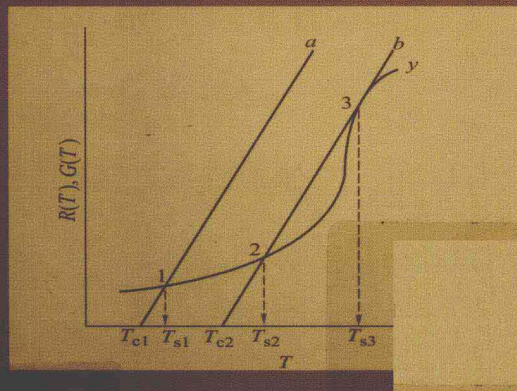
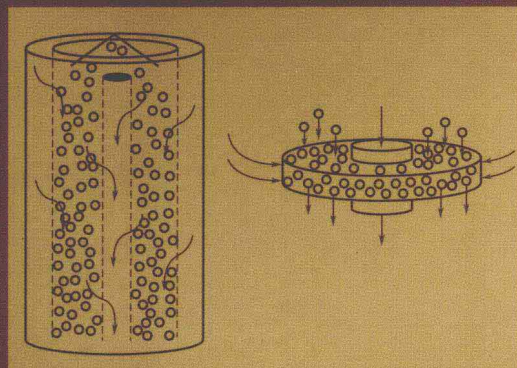




Fundamentals of
Catalytic Reaction Engineering

陈诵英 编著

催化反应工程基础



Fundamentals of
Catalytic Reaction Engineering



化学工业出版社



Fundamentals of
Catalytic Reaction Engineering

催化反应工程基础

陈诵英 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

催化剂高效益的产生非常依赖于催化过程的发展,催化过程的核心是催化反应器的设计和优化。而催化反应器的选择和优化,以及进一步的发展,需要催化科技人员和催化反应工程技术人员,包括大学高年级本科生、研究生和教师,对催化反应工程涉及的基础知识以及发展趋势有深入的了解和掌握。选择一个操作最安全最有效的催化反应体系是一个化工企业成功的关键。催化反应工程在本质上就是要提高生产效率、节约能量消耗和减少废物,包括废气、废液和废弃固体物质的排放,以最小的能量消耗达到获得最高经济效益的目的。而能量的节约也就意味着污染物特别是二氧化碳排放的减少,达到环境保护的目的,这正是当前低碳经济所大力倡导的。

随着催化科学和工程科学的高度发展,愈来愈要求把催化剂的研究发展与适用反应器的研究发展从串联模式向平行模式过渡。例如,由于环境法规愈来愈严格,对污染物处理的要求愈来愈高,应运而生的是结构催化剂如独居石催化剂的发展,这类催化剂与反应器之间的界线变得愈来愈模糊。

这就需要有一本有别于已有的催化反应工程的书,既有结合多个实例介绍催化反应工程基础知识的内容,又有介绍催化反应工程发展新趋势的内容。作者期望以自身的知识和经验的积累以及教学心得来编写这一本催化反应工程基础的书。希望能够成为催化科技人员和催化反应工程技术人员,包括大学高年级本科生、研究生和教师的参考书,有助于他们快速掌握这方面的内容。

众所周知,催化反应工程是建立在物料平衡或摩尔平衡、反应速率方程、反应的化学计量式、能量或热量平衡等基础知识之上的。但是,对催化反应工程而言,扩散(边界层内和固体催化剂颗粒内)和接触(流体力学或水力学或压力降)有其特别的重要性。催化反应工程最重要的内容之一——催化反应器的设计是建立在这些规律以及它们间相互作用的基础之上的。因此,本书除详细介绍催化反应工程的基础知识外,还较为详细地介绍催化反应器设计的基本思路和方法,即如何组合这些基础知识建立设计方程以计算达到所希望生产能力的催化剂体积或质量以及反应器体积。为了使读者容易理解和掌握,辅以大量的例子。全书共分5章,第1章绪论,强调催化反应工程是节能、提高效率也就是实现低碳经济的重要手段和工具。第2~5章分别介绍催化反应工程的基本内容。第2章介绍催化反应速率方程的建立,测量催化反应速率的实验室催化反应器和实验测量方法,实验数据的处理加工以及速率方程的建立和速率参数的计算等内容。第3章介绍催化反应过程中的传递现象,包括多相催化传递过程基本规律,传递

参数的实验测量方法和理论估算方法，相间传质和传热的经验关联，催化过程中传递和动力学过程的相互作用，催化剂效率因子计算和三相催化过程动力学分析等内容。第4章重点介绍等温理想反应器设计的思路和方法，并辅以多个具体例子来说明催化反应器设计中可能碰到的问题，以及设计所需要的数值计算方法。第5章介绍非等温反应器设计思路和方法，重点介绍如何把能量平衡结合到设计方程中，以及非等温反应器所碰到的一些特别问题，也辅以说明性和实际应用的催化反应器设计例子，同时简要介绍催化反应器非理想性的表述和校正。

由于编者的水平所限，肯定会存在不尽人意的地方，不足之处在所难免，敬请同行专家学者和广大读者批评指正，不胜感谢。

编著者

2011年1月于浙江大学

第1章 绪论

1

1.1 催化与国民经济	2
1.2 催化反应过程	3
1.3 催化反应工程与节能减排和环境保护	4
1.4 催化反应工程的主要内容	5
1.5 催化反应器的分类	8
参考文献	10

第2章 催化反应速率方程

11

2.1 化学动力学基础	11
2.1.1 速率定律和化学计量式	11
2.1.2 反应速率方程和反应速率常数	13
2.1.3 化学计量式	14
2.1.4 带相变的反应	17
2.2 实验室催化反应器	17
2.2.1 引言	17
2.2.2 实验室反应器的分类	18
2.2.3 实验室反应器选择的要素	22
2.2.4 催化反应本征动力学研究实验室反应器选择的实际准则	23
2.2.5 常用实验室催化反应器	24
2.2.6 实验室催化反应器小结	28
2.3 催化反应动力学数据的测量和加工	29
2.3.1 引言	29
2.3.2 本征动力学数据的测量	31
2.3.3 把 $C-t$ (W/F) 数据转化为 $r-C$ 数据的常用方法	34
2.4 催化反应速率方程的建立	38
2.4.1 引言	38
2.4.2 速率控制步骤和准稳态假设	40
2.4.3 指数律动力学方程	41
2.4.4 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型	41
2.4.5 氧化还原机理和动力学	43
2.4.6 复杂反应体系的动力学	43
2.4.7 催化反应网络	44
2.4.8 速率方程中参数的计算	48
2.5 催化反应速率方程建立的例子	55
2.5.1 第一类例子：用两步机理获得动力学方程	55
2.5.2 反应级数和速率常数的确定	58

2.5.3	速率方程中参数的计算——乙醇脱氢	63
2.5.4	第三类例子：综合性例子	67
2.6	催化剂失活动力学	77
2.6.1	引言	77
2.6.2	催化剂失活的物理化学	77
2.6.3	催化剂失活动力学	77
2.6.4	温度-时间轨线	83
2.6.5	失活对催化剂性能的影响	84
2.6.6	失活反应级数的确定	85
	参考文献	88

第3章 催化过程中的传递及其与反应间的相互作用

89

3.1	传递过程的基本规律	89
3.1.1	基本定律	89
3.1.2	传递参数	90
3.1.3	气体中的扩散系数	95
3.1.4	液体中的扩散系数	96
3.2	多孔催化剂中的扩散	97
3.2.1	大孔中的扩散	97
3.2.2	细孔中的扩散	98
3.2.3	表面扩散	98
3.2.4	微孔中的流动	100
3.2.5	分子筛中的扩散	100
3.3	多孔固体中扩散系数测量的实验方法	102
3.3.1	Wicke-Kallenbach 法	102
3.3.2	吸附速率测量法	103
3.3.3	色谱测量法	105
3.3.4	示踪剂交换法	109
3.3.5	核磁共振 (NMR) 法	109
3.3.6	单粒子反应器法	111
3.3.7	液体扩散系数的测量方法	112
3.4	流固间的传质和传热系数的实验关联	114
3.4.1	外扩散阻力	114
3.4.2	传质系数和传热系数	115
3.4.3	流固间的传质和传热关联	117
3.4.4	填料床层中的压力降	119
3.4.5	填料床层中的轴向扩散	121

3.4.6	与床层壁间的传热	122
3.5	多孔催化剂中的扩散和反应	123
3.5.1	引言	123
3.5.2	等温球形催化剂颗粒中的扩散和反应	123
3.5.3	等温反应催化剂粒子的效率因子	125
3.5.4	非等温反应效率因子	126
3.5.5	扩散限制反应的一些特征	127
3.5.6	总效率因子	128
3.5.7	催化剂颗粒中的多稳态现象	129
3.5.8	例子	132
3.6	三相催化反应动力学和反应器效率	141
3.6.1	引言	141
3.6.2	三相体系的催化反应动力学	142
3.6.3	三相反应体系本征动力学数据的分析	143
3.6.4	总效率因子	147
3.6.5	零级反应	153
3.6.6	可逆反应	156
3.6.7	两个反应物都是限制速率情形的分析	157
3.6.8	反应器效率	160
参考文献	167

第4章 等温催化反应器设计

169

4.1	概述	169
4.1.1	引言	169
4.1.2	催化反应器设计的一般方法	170
4.1.3	反应器中的物料平衡和设计方程	170
4.2	等温反应器设计	172
4.2.1	等温反应器设计结构	172
4.2.2	间歇反应器的设计	172
4.2.3	管式反应器设计	180
4.2.4	压力降	183
4.2.5	可逆反应	191
4.2.6	反应器的非稳态操作	193
4.2.7	例子	197
4.2.8	反应分离	202
参考文献	202

5.1 设计原理和操作	204
5.1.1 能量平衡	204
5.1.2 稳态下的非等温连续流动催化反应器	210
5.1.3 平衡转化	223
5.1.4 非稳态操作	227
5.1.5 非绝热操作：二氧化硫氧化	232
5.1.6 多稳态	240
5.2 复杂反应体系分析	250
5.2.1 在平行反应中希望产物最大化	251
5.2.2 串联反应希望产品最大化	255
5.2.3 复杂反应中用转化率表示的化学计量式	256
5.2.4 使用转化率表示的另一种处理方法	260
5.2.5 小结	267
5.2.6 非等温化学反应	268
5.3 非理想反应器分析	269
5.3.1 基本思路	269
5.3.2 单参数模型	270
5.3.3 两参数模型	278
5.3.4 检验模型和确定模型参数	280
5.3.5 使用 CSTR 和 PFR 组合描述非理想反应器的其他模型	284
5.3.6 小结	284
参考文献	288

第1章 绪论

催化反应是使用催化剂的化学反应，在化学反应中占了一大类，也是最重要和很特殊的化学反应。它的特点是为了加快反应速率而使用催化剂。这类反应由于催化剂的存在，虽然使化学反应的速率有极大改变，但催化剂的存在并不改变化学反应的平衡状态，即它不会改变化学反应的热力学。例如，由 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 合成 NH_3 在热力学上是非常有利的，但是没有催化剂存在时其反应速率是非常慢的，一旦有催化剂存在则其合成氨的速率大大加快，这是第一个实现大规模工业化的催化反应；又如，由氢气和氧气生成水的反应，在热力学上看是非常有利的，但是其速率极慢，几乎无法感知，加了催化剂后就可以很快发生反应生成水。在自然界中广泛地存在催化反应和催化过程，例如，植物利用光把二氧化碳和水合成有机物是由于叶绿素的催化作用，因此如果没有太阳光的存在，整个地球上的生物世界是难以存在的；又如，各类生物体，包括植物和动物，低至细菌高到人类，其有机体内都存在着多种多样的催化反应过程，起催化作用的物质是各种各样的酶，生物体内的酶是非常高效的催化剂，只有它们的存在，各类生物反应才能得以进行，各类生物包括人类才能生存和繁衍后代。因此，催化反应是非常重要的一大类反应，不仅广泛存在于自然界中，而且在整个国民经济中也占有极为重要的地位，在许多不同的工业领域中有非常广泛的应用。例如，规模巨大的能源工业如石油炼制工业和整个化学工业都是建立在催化反应的基础之上的。

据有关部门估计，各类产品的 85% 以上都是直接或间接与催化过程有关的。已有的统计资料显示：广泛意义上的化学品的 80% 以上、运输燃料的 90% 以上都与催化过程密切相关。因此，催化反应不仅是化学工业、石油炼制工业和石油化学工业的支柱和基础，而且在精细化学工业，包括专用化学品、药品、农药和除草剂等制造中也愈来愈重要，因为可以为精细化学品生产节能降耗，大幅度减少污染物的排放，同时在能源和环境工业中愈来愈离不开催化剂的支持和帮助，特别是在全球能源问题和环境问题非常突出的 21 世纪的今天。与人类生存息息相关的三大合成工业：合成橡胶、合成塑料和合成纤维都依赖于催化反应；同样环境保护工业，如汽车尾气的净化，废气、废液和固体废物的治理也有赖于催化过程。当前热门研究领域之一的绿色化学，催化过程是其支柱之一。今天，为了保持地球温度上升不超过 2°C 而提出的低碳经济，其实现更离不开催化过程。以上简要的叙述充分说明，催化反应及过程的普遍存在和它们的极端重要性。

可以想见，催化反应工程虽然在内容上是化学反应工程的一个重要组成部分，

可能占到内容的 70% 以上, 甚至 85%。但是, 由于工业上使用的催化剂绝大多数是固体催化剂, 因此在反应体系中至少包含有两个相: 一个是反应物的流体相, 另一个是催化剂固相。因而催化反应工程的内容涉及的几乎都是多相催化反应体系, 也就是多相反应工程。

1.1 催化与国民经济

催化加工工艺在燃料特别是石油炼制、基本化学品(如氨甲醇和硫酸等)、精细和特殊化学品和药品制造中有极其广泛的应用。催化工艺在环境污染物的处理例如 NO_x 的还原和 VOC 的处理中发挥着同样重要的作用。在食品和饲料的生产中多使用酶和生物催化过程。

前面已经指出, 80% 以上的化学品和 90% 以上的液体燃料与多相催化反应密切相关, 我们日常生活用品也多数是与催化过程直接和间接相关的。据报道, 全世界 2000 年固体催化剂的市场交易额达到 85 亿美元, 除市场交易外, 2000 年世界各大公司厂家自产自用的催化剂达到 10 亿美元。在我国, 仅中国石油化学工业公司 2004 年催化剂生产的内部销售额就达 40 亿, 而现在可能已经远远超过 50 亿。应该特别提到的还有, 由于催化剂工业是典型的技术驱动型工业, 因此与催化剂相关的专利使用费、技术转让费和特许费等在 2000 年也达到了 30 亿美元。三项总计达到 100 亿美元。催化剂工业是快速发展的工业之一, 按 5% 的年增长率, 2009 年这三项总计已经达到 200 亿美元(不包括中国)。虽然催化剂工业本身的市场销售额并不是很大, 但是其创造的价值是非常大的。2000 年 100 亿美元的投入, 创造的产品价值达 3 万多亿美元, 也就是说投入产出比在 200~300 之间。

以催化剂和催化过程作为关键技术的化学和油品加工工业在国民经济中占有相当大的比重, 对我们国家的国内生产总值(GDP)的贡献是有相当大分量的。我们国家自六五计划以来, 一直把催化作为重点的发展学科和重点的技术关键加以扶植和支持。自进入 21 世纪以来, 我国原油加工工业和石油化学工业有很大的发展。2008 年原油的加工能力接近 4 亿吨。而作为石油化工发展标志的乙烯的生产量在我国得到更加高速的发展, 按国家的统计, 2009 年已经超过 1000 万吨。近几年还将在每个重要的省份扩大原有的石化企业或新建大型的石油化工企业, 如上海、浙江、福建、山东等, 很快我国乙烯的年产量会达到世界第一。

石油加工和炼制工业主要是生产油品的, 特别是液体运输燃料。它是交通运输工业特别是汽车工业和航空工业发展的基础。随着国民经济的快速发展, 对运输燃料的需求快速增长, 例如我国私人轿车拥有量近几年来快速增长导致对汽油、柴油的需求急剧增长。而石油化学工业生产的三大合成产品: 塑料、纤维和树脂不仅我们的日常生活离不开, 也是下游产品工业如涂料、纺织、建筑和装潢材料、家用电器等工业的基础。除了基础的石油化工和石油炼制工业使用数量大品种多的炼制催化剂、石油化工催化剂以及相应的催化过程外, 在非常重要的基础化学工业, 例

如三酸（硫酸、硝酸和盐酸）和农药化肥（特别是氮肥的氨合成工业）的生产都极度地依赖于固体催化剂和催化过程。

随着现代文明的发展和普及消耗的能源资料愈来愈多，污染物的排放也愈来愈多，对环境的影响愈来愈大，环境问题愈来愈严重。环境问题日益引起人们的关注。为更加有效地解决环境污染问题，在 20 世纪 90 年代提出了“绿色化学”也就是“可持续发展化学”的概念，并很快得到普遍赞同。绿色化学的 12 原理中最关键的是原子经济性和催化技术。催化是达成绿色化学目标的关键技术，也是达成社会和经济目标的必不可少和极端重要的工具。最近提出的“低碳经济”是绿色经济和“可持续发展”的进一步深化和具体化。催化也是达到“低碳经济”目标不可或缺的重要工具和关键技术之一。

催化剂高效益的产生非常依赖于催化过程的发展，催化过程的核心是高效催化剂的研发和催化反应器的设计和优化。

1.2 催化反应过程

在 20 世纪后半叶，化学反应工程的主要内容就是所谓“三传一反”。三传指质量传递、热量传递和动量传递，由于它们在数学处理上的相似性统称为“传递现象”。一反指化学反应和化学反应器。对催化反应工程而言，就是催化反应和催化反应器，这是核心。

催化反应工程的目标是节能减排降耗、大幅提升经济效益和环境效益。在目前的大环境下，催化反应工程具有非常大的实际意义。催化反应工程主要包括和综合了催化反应动力学、多相催化过程中的传递和催化反应器三部分内容，以设计出耗能最少、产生效益最大的用于进行催化反应的容器。它是化学反应工程中最重要和最核心的部分。

催化反应器一般是为特定催化反应和催化剂量身定做的，而不是要求催化剂和催化反应来适应催化反应器。例如，氨合成催化剂的研究和发展带动了有不同换热装置的固定床催化反应器的发展和完善；分子筛催化裂化催化剂的研究和发展导致流化床催化反应器的开发；兰尼镍催化剂的开发导致浆态床反应器的发展；第三代重整催化剂的发展导致移动床催化反应器的发展等等。因此详细了解催化反应的特点以及所用催化剂的特性是选择和设计催化反应器所必需的。催化技术经过数十甚至上百年的研究和发展，已经发展出不少类型的经典催化反应器，它们能够适合于多种类型的催化反应。

在固体催化剂上发生的气固两相催化反应过程，需要经过如下的几个过程（如图 1-1 所示）。

- ① 反应物从流体主体到催化剂粒子外表面的扩散：外扩散；
- ② 反应物从催化剂粒子外表面向孔内表面的扩散：内扩散；
- ③ 反应物在催化剂粒子内表面的吸附；

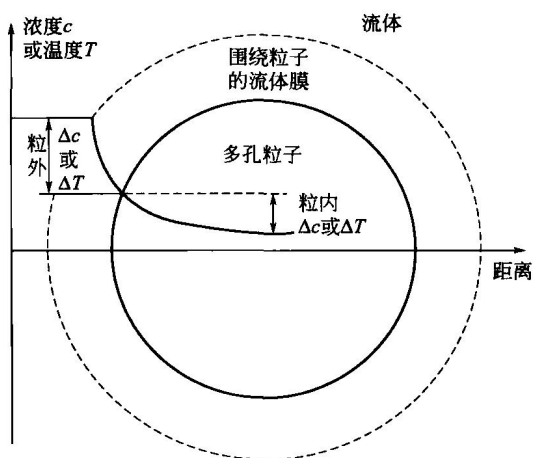


图 1-1 催化反应过程包含的步骤

的扩散过程。

催化反应是一类非常重要的表面现象，它发生于表面，一般是固体催化剂的表面。因此，反应物或产物必须在流体主体和催化剂表面之间进行传递，同样反应过程中所需要或释放出的热量也需要在流体和催化剂固体表面间进行传递。这里已经包含了两个层次的问题：催化剂表面和催化剂颗粒。对催化反应工程问题而言，需要有大量的催化剂粒子以获得所需要量的产物，这些粒子如何放在一起形成所谓催化反应器以达到生产所需要产物的量的目的，这是与单个催化剂颗粒上的催化反应问题不同的另一个层次的问题。而对催化反应工程而言，解决的是后一个层次的问题，但是它与前一个层次问题紧密相连而不能分割的。因此，这两个层次的问题是催化反应工程所研究和解决的对象。

催化剂表面是发生催化反应的地方，它的速率问题需要催化反应动力学来解决；而包括对单个催化剂粒子上的传递反应问题和催化反应器中的工程问题是要由催化反应工程来解决的。影响催化反应过程的主要因素有：反应物浓度；反应温度；催化剂的表面性质和组成结构性质；反应热；传递过程，包括流体性质如黏度、分子性质等；传递过程与催化反应间的相互作用，如结焦、中毒、烧结、流失以及多稳态、振荡、飞温等。

1.3 催化反应工程与节能减排和环境保护

催化反应动力学和催化反应器设计是大部分生产化学产品的工艺过程的核心。催化反应工程师与其他工程师的最大区别就在于前者同时具有催化反应动力学和催化反应器设计的基础知识。选择一个操作最安全最有效的催化反应体系是一个化工企业在经济上成功的关键。例如，如果一个催化反应体系的选择性不好，生产大量的不需要的副产品，接着再进行费钱的分离和纯化所希望的产品。很显然这样做使

④ 吸附态反应物通过反应转化形成吸附态的产物；

⑤ 吸附态产物从催化剂内表面的脱附；

⑥ 产物从内表面到外表面的扩散：内扩散；

⑦ 产物从外表面到流体主体的扩散：外扩散。

其中，③～⑤步为催化反应的三个基元步骤：吸附、表面反应和脱附；其余为传质步骤。而对气-液-固三相催化反应，还有气体在液体中的溶解和在主体液体的

整个过程在经济上毫无竞争能力。从这个意义上说，催化反应工程工作就是提高效率、节约能耗和减少废物，包括废气、废液和废弃固体物质的排放。

催化反应工程的主要目标是利用催化反应动力学和催化反应过程中发生的传递过程的指示设计出最能发挥催化反应效果的催化反应器，也就是以最小的能量消耗达到获得最高经济效益的目的。这说明，催化反应工程是为节能降耗而发展的。能量的节约也就意味着污染物特别是二氧化碳排放的减少，达到环境保护的目的，这正是当前低碳经济所大力倡导的。举一个例子，氨合成反应使用的铁催化剂，氨合成工厂的经济考核指标是吨氨的能量消耗，这就要求有详细的氨合成反应动力学的知识和对铁催化剂中传递过程的详细了解。这不仅是经济竞争力的问题，也是节能降耗和减排的问题。

当然，在环境工业领域也大量使用催化反应，也有催化反应工程的用武之地。其中特别应该提出的是，汽车尾气的排放已经成为城市空气污染物的最大来源。因为汽车产生的空气污染是现今社会和人们非常关注的问题，而且愈来愈受到关注。随着汽车拥有量的大幅增加，据统计，世界上的汽车从20世纪40年代的4亿辆增加到21世纪初的7亿辆，现在估计已经超过9.2亿辆。汽车大量燃烧燃料，由不完全燃烧产生的汽车尾气中含有许多污染物，如果不加以处理，将严重污染城市中的空气。现在在每辆汽车上都装有能把其污染物转化掉的汽车尾气净化器，使用的是所谓三效催化剂，也就是能够同时转化其中的一氧化碳、烃类气体和氮氧化物的催化剂。目前净化汽车尾气的催化剂的销售量和金额已经大大超过石油炼制催化剂，成为最重要和销售额最大的催化剂。汽车尾气净化器也就是一个催化反应器，该催化反应器每年的生产量和消耗量已经远超传统的炼油催化剂。其他重要的环境保护催化剂包括脱 SO_x 脱 NO_x 催化剂、有机废气完全燃烧催化剂、处理水中污染物的催化剂，如快速发展中的光催化剂等。由于处理环境问题与一般化学工业不同的是污染物的浓度一般比较低，但是要处理的量非常大，因此使用的催化剂和反应器须满足一些特别的要求。例如，对汽车尾气净化催化剂，需要满足不影响汽车发动机的输出功率和运行（要求很低的压力降和大的空速），同时能够适应处理气体的多变化（包括温度和污染物浓度），因此采用的是所谓结构催化剂或结构反应器。

1.4 催化反应工程的主要内容

传统上，化学家对催化的关心集中于催化剂，它的制备、活性相、活性、活性位、转化频率、动力学和可能危害它的毒物等等。而化学工程师特别是催化过程工程师主要关心的是：如何使反应物与所选用的催化剂的活性位有效地接触，如何提供或移去随反应进展而带来的反应热，反应器如何放大以及如何能够在大规模的工业装置中重复实验室实验得到的催化剂的活性和选择性。催化反应工程作为一个方法学，用于定量说明不同规模反应器上的传递现象与催化反应动力学间的相互作用；为不同反应器性能测量如生产速率、转化率和选择性建立定量模型公式以及建

立反应器性能和输入和操作条件间的定量联系,在设计中正确地选择反应器和进行设计放大,以及正确说明和研究中间工厂工作数据以优化生产中的操作条件。因此工程师们学习催化剂反应工程的目的是掌握任何一个化工过程特别是反应器中质量、能量、动量传递和催化反应动力学的基本规律,以及它们在催化反应器中的相互作用,以便能够设计出满足催化剂特定要求的最优也就是消耗包括反应物料能量消耗最少而产出最大的催化反应器和相应的化工过程。

由于催化反应是使用催化剂的化学反应,鉴于催化反应过程在化学工业中特别重要和非常特殊的地位,因此催化反应工程虽然是化学反应工程中的一部分,但除了有相同的一般规律之外,还有其特殊性,例如多为多相反应。与化学反应工程类似,催化反应工程的基础也是物料平衡或摩尔平衡、反应速率方程、反应的化学计量式、能量或热量平衡,但是对催化反应工程而言,扩散(边界层内和固体催化剂颗粒内)和接触(流体力学或水力学或压力降)有其特别的重要性。催化反应器的设计是建立在这些规律以及它们间相互作用的基础之上的。这些部分的基本内容都将在本书中作介绍。

在多相体系的催化加工工艺中,特定催化剂上动力学层次的改进肯定会推动在反应器中传输和流动的改进。来自催化反应工程的这类改进在石油炼制工业中非常明显。因为与它相关的催化研究和反应器类型发展有很长的研发历史。通过催化反应工程的一小步改进在生产量极大的炼油工业中可以产生很大的经济效益,例如在石油炼制工业中,油品收率提高一个百分点就可以产生数百亿甚至更大的经济效益。相反,在精细化学品生产中,催化反应工程处理带来的效益则刚刚开始显现。

在回答什么是催化反应工程的新内容和新的发展趋势时,Dudukovic 教授说,基本上是三件事情:①对催化剂发展和反应器的选择和设计考虑,从过去的顺序也就是串行方式(化学家先发展催化剂,然后工程师来进行反应器选择和设计)转变为平行方式(也就是催化剂开发与反应器选择和设计同时进行,最好把催化化学家和催化反应工程师组织在一个组内,以利于互相讨论、相互参考和促进);②提高用于描述质量和能量平衡方程中各项知识的层次;③考虑反应器操作的新模式。催化反应工程的一般处理方式是顺序的,通常是化学家课题组研发所需要的催化剂,而另一个化学工程师课题组的任务是提出合适反应器以及要使用的催化剂形状。概念的证明在中间工厂完成,常常需要多层次多尺度的中间工厂实验。如果处理的是新过程,常常要分开进行训练,这种处理既费时间又费钱。新的平行处理把不同学科的专家包括化学家、化工环境机械工程师和物理学家组成一个课题组,不同的人承担不同的任务解决各自的问题。从催化反应工程角度考虑,最重要的是催化剂研发、反应器选择和设计肩并肩进行。基于该平行处理,从实验室到工业化常常能一步完成。但是这并不是催化反应工程专家本身能够说了算的,需要各方面的协调,而且一般需要在工业企业中进行,另外还有知识产权问题需要解决。对第二和第三件事情,有赖于测量技术和计算技术的提高以及适应新环境的不同特殊类型催化反应器的研究和发展,特别是各种结构(催化剂)反应器的发展。对催化反应工程文

文献的新近检索结果指出, 研究和发展相对成熟的多相催化反应器如固定床报道的文献非常少; 流化床有关燃烧应用方面的文献占绝大多数; 三相催化反应器的文献相对多一些, 如有关涓流床的, 但也不是很多; 文献报道最多的是所谓结构型催化反应器, 尤其是独居石催化剂, 由于其在环境领域内的成功应用, 如何在其他领域特别是化学品合成和三相催化反应领域发挥其突出的优点已经成为近期催化反应工程研究的一个重要的热点; 此外还有不少光催化、光电催化和电催化反应器(这类反应器也应该是另外一类结构催化反应器)、生物催化反应器等的文献也很多。

有鉴于此, 结合催化反应工程的基础和基本内容与催化反应工程发展的新趋势, 这本《催化反应工程基础》重点要介绍的内容包括作为催化反应器设计所需要基础知识(催化反应工程基础)的催化反应动力学、固体催化剂中的传递过程(质量能量和动量)的规律和相关的传递参数、催化反应器设计, 这三者的关系示于图 1-2 中。而在《催化反应器工程》一书中则要介绍重要工业反应器工程、结构催化剂和结构反应器, 重点是蜂窝独居石反应器、酶催化和生物催化反应工程以及电催化和光催化反应工程, 这是该书的一个特别之处。《催化反应工程基础》的具体内容分为 5 章, 除绪论外, 还有:

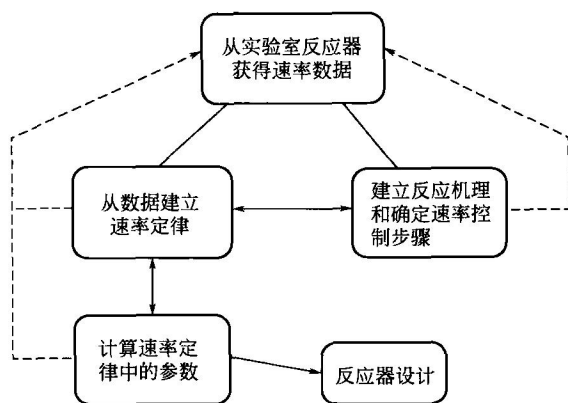


图 1-2 催化反应器设计与动力学研究关联图

第 2 章 催化反应速率方程的建立, 也就是非均相催化反应动力学, 包括实验室反应器及其选择、催化反应动力学实验、速率数据的分析、催化剂失活动力学等。

第 3 章 催化反应过程中的传递现象的规律, 包括扩散率的测量、外扩散、内扩散、扩散反应问题、三相催化反应动力学等。

第 4 章 等温催化反应器设计, 论述催化反应器设计的基本思路和方法, 即如何结合摩尔平衡、催化反应速率方程和化学计量方程形成催化反应器设计方程, 并辅以大量的一些例子来说明和熟练使用该设计思路和方法。

第 5 章 非等温催化反应器设计, 在等温催化反应器设计思路和方法的基础上, 详细论述能量平衡方程以及如何把它结合到设计方程中去, 形成非等温催化反

反应器设计的方程组，也辅以大量的例子来说明和熟练这个设计思路和过程，并介绍对非理想催化反应器进行校正的一些方法。

而《催化反应器工程》的具体内容共有 6 章：

第 1 章 重要工业气固两相催化反应器，包括气固固定床催化反应器和流化床催化反应器，主要内容包括反应器模型、重要参数和反应器设计以及重要的伴随现象。

第 2 章 三相催化反应器，包括滴流床和淹没床催化反应器、填料鼓泡塔和机械搅拌浆态床及三相流化床反应器，主要内容有流体流动的流区、流体力学特征和压力降、不同相间的传质和传热关联、反应器设计等。

第 3 章 结构催化剂和结构反应器，主要内容包括结构填料及它们的结构和几何性质，特别是它们的低压力降大流体流速的特点，气体和液体的流动特性、压力降、相间传质和传热关联，以及纤维、布催化剂的制备和催化反应器结构，它们在废气处理液相反应和多功能等方面的实际应用。

第 4 章 蜂窝独居石催化剂和反应器 (monolith reactor)，主要内容包括它们的结构和流体力学特点，特别是极低压力降和极大的流体流速，金属和陶瓷独居石的性质和制备技术，它们在环境工业中的应用，最后详细叙述在汽车尾气净化器和烟道气脱氮氧化中实际工业应用的例子。

第 5 章 酶和生物催化剂及反应器，主要内容包括酶催化反应的特点、游离酶和固定化酶的催化反应动力学机理以及它们的反应器的设计。微生物细胞的基础知识、细胞生长动力学和生物催化反应器的设计放大。

第 6 章 电催化和光催化反应工程，主要内容有催化反应和电极动力学、燃料电池和蓄电池中的电极动力学和电催化有机合成以及它们的电极结构反应器、复杂数学模型的 AMD 求解方法；半导体光催化反应热力学和动力学、光催化水处理反应器中的传递现象以及光催化反应工程系统的分析等。

在介绍有关内容时，为了有利于读者对内容的理解和方法的掌握，会在相应的地方给出大量的例子并给出一些必要的数学计算方法。

1.5 催化反应器的分类

催化反应器可以以多种方式进行分类，大致可以按物相、流体流动类型、温度分布、催化剂的流动状况、反应器容量大小和传递过程确定程度等来分类。

(1) 按反应器的存在相状态分

① 均相催化反应器。催化剂和反应物流均属于同一个相，如以气体催化剂催化的气相反应或以过渡金属络合催化剂（一般是液相）催化的液相反应如烯烃聚合反应器。

② 多相反应器。以固体催化剂催化的反应所用的反应器都是多相催化反应器，因为反应物几乎都是流体。多相反应器可以分为气-固、液-固、液-液、气-液-固催

化反应器等多种。

(2) 按流体流动类型分

① 连续流动催化反应器。反应物流在催化剂床层中是连续流动的，反应物一边进入，产物一边流出。大规模的能源工业和化学工业中都使用这类反应器以提高生产效率。

② 间歇式反应器。反应物料是一批一批加工的，精细化学品生产中多使用这类反应器，以能快速改变所生产产品的品种。

(3) 按温度分布分

① 等温反应器。在催化反应进行过程中整个催化反应器都处于同一温度，它属于理想状态的一端。

② 绝热反应器。在催化反应进行过程中催化反应器完全没有与外界进行热交换，这属于理想状态的另一端。

③ 非等温非绝热反应器。一般工业催化反应器几乎都是这类反应器。

④ 循环反应器。反应物流依靠循环与催化剂多次接触，一方面可以达到一定的转化率，另一方面可以大大改进传递过程的效率。循环反应器可分为内循环反应器和外循环反应器。

(4) 按催化剂的流动状况分

① 固定床催化反应器。催化剂颗粒固定不动，反应物流体流过催化剂颗粒的间隙，流体可以是连续相也可以处于间断相，有气-固、液-固和气-液-固（如滴流床、淹没床）固定床催化反应器之分。

② 流化床催化反应器（包括提升管反应器）。反应物流使粉末催化剂呈悬浮状态，整个反应器基本上处于全混状态，温度分布比较均匀。

③ 移动床催化反应器。催化剂颗粒在床层缓慢移动，其方向可以与反应物流的流动同向或逆向。

④ 浆态床催化反应器。粉末催化剂悬浮于液体反应物或溶剂中，可以通或不通气体反应物，温度均匀，基本处于全混状态，多用于精细化学品生产。

(5) 按反应器容量大小分

① 实验室反应器。催化剂的装量很小，一般从不到 1mL 到数十毫升，在实验室中用于评价催化剂或进行催化反应动力学研究的催化反应器，分为消除了传递过程影响的或可以确定传递过程影响的理想催化反应器，如全混釜式反应器、活塞流反应器、连续搅拌釜式反应器（CSTR）、内循环物无梯度或恒梯度催化反应器、外循环催化反应器等理想反应器，以及微分连续流动管式、微分或积分间歇和半间歇釜式反应器。

② 工业催化反应器。用于工业上大规模生产产品的催化反应器，视工业部门的不同，反应器的体积可以从数立方米到数百上千立方米。

③ 中试（或模试）反应器。用于获得工业催化反应器设计所需的工程数据而特别设计的催化反应器，其体积介于实验室反应器和工业反应器之间。