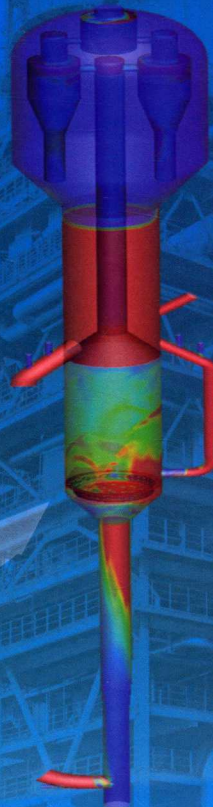
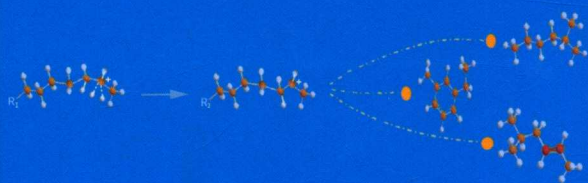


变径流化床反应器 理论与实践

许友好 鲁波娜 何鸣元 王维 著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

变径流化床反应器 理论与实践

许友好 鲁波娜 何鸣元 王维 著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书从催化反应工程的角度系统总结了变径流化床反应器的发明构想、理论研究、工业实践与应用推广。详细阐述重大需求推动创新,创新源于实践以及对实践的深入的认识。通过变径流化床反应器构思形成、实验开发、理论模拟计算、规模化实施及其在石油炼制与化工技术开发中的应用,进而构建了基于变径流化床反应器的复杂气固催化反应技术平台。其自主创新历程及合作开发模式可作为我国科学技术自主创新的典型范例,值得借鉴。

本书内容新,数据翔实,构思独特,是一本具有较高理论水平和实用价值的学术专著,将会促进变径流化床反应器在未来化工新技术开发中的应用。本书的主要读者对象是从事复杂气固催化反应的教学、研究、设计和生产等方面的专业人员。

图书在版编目(CIP)数据

变径流化床反应器理论与实践 / 许友好等著. —北京:中国石化出版社, 2019. 2
ISBN 978-7-5114-5181-1

I. ①变… II. ①许… III. ①流化床反应器-研究
IV. ①TQ051. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 025026 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号
邮编:100020 电话:(010)59964500
发行部电话:(010)59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail:press@sinopec.com
北京富泰印刷有限责任公司印刷
全国各地新华书店经销

*

710×1000 毫米 16 开本 22.75 印张 430 千字
2019年2月第1版 2019年2月第1次印刷
定价:280.00元

序

大约 90% 的能源、环境及化学品生产过程伴随着催化反应过程。随着资源和环境的挑战愈为严峻，化工产品多样性的需求也不断提高，通过化工原料的定向转化以实现资源高效利用，亦就成为工业催化技术创新的重要方向。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。反应器开发和设计与高性能催化剂的研制一直处于相辅相成发展中。

本书作者之一许友好博士曾在华东理工大学联合反应工程研究所完成硕士阶段学习，在我与张廉教授指导下，从事催化反应工程研究。毕业后就职于中国石化石油化工科学研究院，此后在该院获得博士学位。他长期致力于流化床反应器及工艺研究与开发，取得了多项基础研究和工业应用成果。我的印象是，他把学生时代的那种艰苦求实的作风保持至今。本书另一位作者何鸣元院士是我相识多年的朋友，何先生在催化材料和催化反应方面造诣极深，成果丰硕。其他两位作者鲁波娜、王维是中国科学院过程工程研究所李静海院士项目团队的青年精英，李先生提出 EMMS 模型已在气固流态化模拟中取得公认的成功，他们两位是实施的参与者。这几位作者合作写成本书应该可说是珠联璧合之举。

许友好博士领导的研究开发团队发明了一种变径流化床反应器，开发出多项炼油与化工技术，在催化裂化工艺技术中已取得广泛的工业应用，并已产生巨大经济效益和广泛的社会好评，在重油加工技术中也已完成工业试验，正在推广应用，并且可望在其他化工技术领域中也很有很广泛的应用前景。我国催化裂化技术是由闵恩泽、陈俊武、

武宝琛等老一辈科学家所开创，目前技术水平已处于国际先进。许友好博士在此领域中技术创新、著书育人方面贡献良多，已被业内公认为正成为催化裂化技术一位优秀的继承者。

本书从催化反应工程的角度系统地总结了变径流化床反应器的发明构想、理论研究、工业实践与应用推广，实现了基于变径流化床反应器构建复杂气固催化反应技术平台，必将对炼油和化工行业技术进步产生积极的影响，丰富和发展复杂气固催化反应领域的研究内容。鉴于本书的学术价值和变径流化床反应器已成为我国催化裂化技术自主创新的成功案例这一事实，我乐于为本书作序。



2018年12月24日

前 言

变径流化床反应器的发明可溯源至 1998 年 5 月，当时我国正推行车用汽油清洁化进程。1999 年颁布了 GB 17930—1999 车用无铅汽油质量标准，要求车用汽油烯烃体积含量降低到 35% 以下，我国车用汽油是以催化裂化汽油为主，而当时催化裂化汽油烯烃体积含量在 40%~65%。因此，催化裂化技术面临着汽油质量升级的严峻挑战。基于实验结果和对烃类化学反应的分析，我们提出了裂化和转化两个反应区概念，在实验装置上取得了预期的结果。并于 1999 年 4 月 9 日申请了“一种用于流化催化转化的提升管反应器”和“一种制取异丁烷和富含异构烷烃汽油的催化转化方法”两件中国发明专利。将工艺方法和反应器分别申请专利是考虑到，在流化床反应器中构成多个反应区可以应用到其他复杂催化反应体系中，有可能解决气固流化床难以应对复杂催化反应体系这一国际化工领域中未能有效解决的科学问题。因此，在反应器专利申请中，除保护反应器独特结构的权利外，还有意识地扩展反应器的应用领域。

何鸣元先生时任中国石化石油化工科学研究院总工程师，随着研究工作的深入，他越来越坚定认为流化床变径可以用来构建多反应区，以满足在复杂催化反应体系实现高选择性转化这一目标。2000 年他在担任科技部“973 计划”项目“石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学”(G200004800, 2000.10—2005.9)首席科学家时，将这一领域研究内容列入第一子课题。借助“973 计划”项目平台，在何鸣元先生指导下，科研团队对烃类在催化剂上发生平行/串联化学反应进行了系统研究，获得一些有价值的研究成果。在随后两个“973 计划”项目中，科研团队继续深入开展石油分子水平表征及反应研究，由此构建了烃类催化反应、扩散、热力学和动力学协同模式，开创了复杂气固催化反应实现定向转化的创新技术途径。

2000年前后，在深入研究烃类复杂催化反应同时，中国石化项目开发团队与中国科学院过程工程研究所李静海先生领导的过程模拟研究团队紧密合作，对变径流化床的气固流动状态进行模拟计算和实验研究，进一步发现了变径流化床中的气固两相流动特性，并揭示了“噎塞”的发生和存在条件。在此基础上，国家设计大师郝希仁先生领导的设计团队确定了工业反应器放大实施方案；时任高桥分公司炼油厂总工程师徐惠先生领导的生产管理团队评估认为，将等直径提升管更换为变径流化床的风险可控；时任中国石化副总经理曹湘洪先生果断决策，实现了从实验室规模直接一步放大到大型工业装置，并取得了满意的工业应用结果。在首次工业试验中，虽然解决了变径流化床反应器平稳运行的问题，但第二反应区底部难以形成密相流化段。郝希仁设计大师领导的设计团队根据过程工程研究所对“噎塞”现象的理论和模拟研究成果，不断摸索，采用多项技术措施，最终在工业变径流化床第二反应区底部形成稳定理想的密相流化段，避免了气固流动出现“噎塞”现象。

针对变径流化床优化设计与大型化问题，2007年以后，项目开发团队(包括中国石化工程建设有限公司)继续与中国科学院过程工程研究所反应器模拟研究团队合作，参与两项国家科技支撑计划。经过不断的工程实践，开发出更合适的分配器，成功解决了大型变径流化床内气固流体合理分配和流动等系列问题，应用到最大直径为5.5米的变径流化床(国内最大的480万吨/年催化裂化装置)，在第二反应区底部能够形成稳定的流化床，避免了气固流动出现危险的“噎塞”现象，同时可减少气固流动对催化剂磨损和保障分配器长周期运转。

项目开发团队，十几年如一日奋战在研究、设计、调控、运行的一线，并多次与李静海先生领导的过程模拟团队合作，实现了变径流化床可以作为复杂气固催化反应的通用反应器；已开发出多项催化裂化新工艺，取得了广泛的应用，产生了巨大的经济效益和良好的社会效益。例如，渣油催化裂化工艺从等直径提升管发展到变径流化床时，其技术指标增加幅度与馏分油催化裂化工艺从无定形硅铝催化剂发展到分子筛催化剂时的技术指标增加幅度基本相当。后者采用以分子筛为活性组元的催化剂来提高反应速率和选择性，而前者采用变径流化

床更进一步提高分子筛利用率，从而提高反应速率和选择性。两者的技术发明点不同，但技术指标增加幅度基本相同，均实现了阶跃式的进步。前者在液体收率和汽油辛烷值方面进步更突出，并对催化剂活性的要求降低，从而降低分子筛和稀土使用量。目前，变径流化床反应器已广泛应用到渣油催化裂化装置，中国石化催化裂化装置 80% 以上加工量已选用变径流化床作为反应器。

国内外化工领域同行对变径流化床反应器及相应的工艺也给予了积极评价。中国科学院大连化学物理研究所辛勤教授在《中国催化进展：理论和技术创新》一文中将基于变径流化床反应器的多产异构烷烃的催化裂化工艺(MIP)列为中国炼油重大技术创新。王基铭先生主编的《中国炼油技术新进展》一书在序言中将 MIP 工艺列为我国自主创新的技术，在文中第 6 页将 MIP 工艺作为提升炼油工业效益水平的重大技术进行阐述，并安排专题介绍 MIP 工艺。Joachim Werther 等在纪念 *Ullmann Encyclopedia* 100 周年专刊上介绍了变径流化床反应器。由来自世界三大石油公司著名专家 Steven A. Treese (Philips)、Peter R. Pujado (UOP) 和 David S. J. Jones (Fluor) 主编的 *Handbook of Petroleum Processing* (第 2 版, Springer, 2015) 一书中给予变径流化床反应器 (Dual diameter riser) 较高的评价，被列为流化催化裂化工艺 70 年发展历程中的重大创新 (Major innovation) 之一。*Hydrocarbon Processing's 2011 Refining Processes Handbook* 推介基于变径流化床反应器的多产异构烷烃的催化裂化工艺 (MIP) 和生产清洁汽油和丙烯的催化裂化工艺 (CGP) 技术，并以封面文章刊登变径流化床反应器。2016 年，国家知识产权局和世界知识产权组织授予“一种用于流化催化转化的提升管反应器 (ZL99105903.4, 变径流化床反应器母专利)”中国发明专利金奖。2003 年，国家知识产权局授予“一种制取异丁烷和富含异构烷烃汽油的催化转化方法 (ZL99105904.2, MIP 工艺方法专利)”中国发明专利优秀奖。预计在变径流化床反应器技术平台上，将开发出更多高效的石油炼制、石油化工以及其他化工领域的化工新技术，为复杂气固催化反应提供更合适的催化反应工程技术，促进石油炼制与化工等学科建设与发展。

在本项目 20 多年研究与开发过程中，得到了陈俊武、曹湘洪、李

大东、汪燮卿、舒兴田、杨启业、戴厚良、谢在库、郭志雄、赵日峰、陈尧煊、杨哲等多位院士、专家在不同阶段给予的指导与帮助，在此表示衷心感谢；中国石化科技部、炼油事业部在立项和实施过程中给予许多具体的支持与帮助，在此表示衷心感谢；袁渭康先生拨冗为本书作序，在此表示衷心感谢；同时，感谢参与本项目研究、设计和生产管理的各位同仁，感谢中国石化、中国石油、中国海油、延长集团、中国化工以及民营炼油企业等采用变径流化床反应器的催化裂化工艺技术。特别要感谢的是，自始至终与我们合作的李静海先生长期给予的无私指导与帮助。

为了促进变径流化床反应器在未来化工新技术开发中的应用，中国石化石油化工科学研究院和中国科学院过程工程研究所再次联手合作，对20多年来变径流化床反应器的研究成果进行系统总结与梳理，编撰成本书。许友好和何鸣元撰写第1, 4, 5, 6, 7章；鲁波娜撰写第2章；鲁波娜和王维撰写第3章。第2章中冷态实验素材来自陈丙瑜、夏麟培、高士秋和王向辉所编写的变径流化床气固流动冷态实验研究报告，理论计算素材来自程从礼博士论文；崔守业提供了第5章第3节和第7章第3节部分素材。这本书撰写过程中，得到了李静海先生和谢在库先生的精心指导，在此表示衷心的感谢；石油化工科学研究院达志坚院长等领导对本书出版提供了诸多支持和帮助，在此表示衷心的感谢。鲁维民、刘鸿洲、王新、白旭辉、张博函、左严芬等同志对本书进行了审读和校订，在此表示衷心的感谢。

限于作者学术水平和实践经历的局限性，书中定有不当之处，恳请读者赐教和指正。

许友好

2018年12月17日

目 录

第1章 导论	(1)
1.1 催化科学与技术	(1)
1.2 催化反应工程	(4)
1.3 复杂气固催化反应	(6)
1.4 复杂气固催化反应反应器设计与优化	(13)
1.5 变径流化床反应器结构	(28)
参考文献	(35)
第2章 变径流化床冷态流动实验和理论计算	(38)
2.1 冷态变径流化床实验装置	(38)
2.2 测量方法	(43)
2.3 实验结果及讨论	(46)
2.4 工业变径流化床的理论计算	(55)
2.5 实验小结	(60)
参考文献	(61)
第3章 变径流化床多尺度模拟放大	(62)
3.1 数学模型	(62)
3.2 模型验证	(68)
3.3 工业变径流化床的参数分析	(77)
3.4 工业变径流化床的三维热态模拟	(102)
参考文献	(124)
第4章 变径流化床反应器结构、工程技术及应用效果	(126)
4.1 反应器结构及关键内构件	(126)
4.2 配套工程技术	(137)
4.3 专用催化剂	(143)
4.4 变径流化床反应器技术平台	(150)
4.5 变径流化床反应器应用效果及分析	(153)
4.6 变径流化床反应器工业应用以及经济效益分析	(162)
4.7 社会效果及分析	(172)

参考文献	(180)
第5章 催化裂化系列工艺技术	(182)
5.1 多产异构烷烃的催化裂化工艺	(182)
5.2 生产清洁汽油组分并增产丙烯的催化裂化工艺	(214)
5.3 生产高辛烷值汽油的催化裂化工艺	(243)
5.4 降低干气和焦炭的催化裂化工艺技术	(261)
5.5 精细催化裂化工艺	(273)
参考文献	(287)
第6章 重油高效加工技术	(289)
6.1 重油加工技术概述	(289)
6.2 重质石油烃中的碳和氢有效利用	(290)
6.3 选择性催化裂化与选择性加氢处理集成工艺研究与开发	(297)
6.4 工业试验	(306)
6.5 小结与展望	(311)
参考文献	(312)
第7章 化工及其他领域的应用	(313)
7.1 高选择性催化裂解工艺	(313)
7.2 碳四烯烃转化为丙烯的催化裂化工艺	(336)
7.3 甲醇制取低碳烯烃工艺	(340)
7.4 展望	(352)
参考文献	(353)

第 1 章 导 论

1.1 催化科学与技术

催化科学是研究催化作用的原理，而催化技术则是催化作用原理的具体应用。催化科学研究催化剂为何能使参加反应的分子活化、怎样活化以及活化后的分子的性能与行为。催化剂的存在虽然使化学反应的速率有极大改变，但并不改变化学反应的热力学平衡状态。例如，由 N_2 和 H_2 合成 NH_3 的反应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合成氨反应的速率大大加快。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。催化剂对化学反应之所以能起加速作用，原因在于加入催化剂后，反应沿一条所需要活化能较低的途径进行，如图 1-1 所示。图 1-1 中的 $E_{\text{非}}$ 和 $E_{\text{催}}$ 分别代表均相非催化方式和多相催化方式的反应活化能； Q_a 和 Q_d 分别代表吸附热和脱附热， E_a 和 E_d 分别为反应物吸附活化能和产物脱附活化能； ΔH 代表总反应的热效应^[1]。

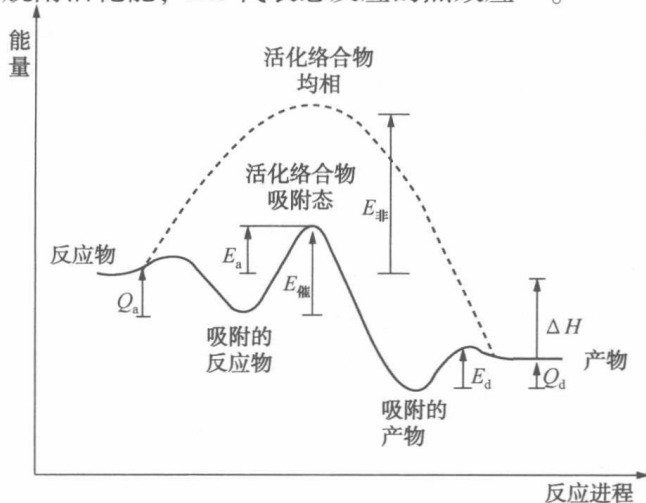


图 1-1 催化与非催化反应中的能量变化

催化作用原理的重要性是由催化技术的广泛应用来体现。催化技术在人类文明进步与世界经济的发展中扮演着非常重要的角色。它能够以一种高效、绿色和经济的方式将原材料转变为具有高附加值的化工产品和燃料等，因而被广泛应用于能源、化工、食品、医药、电子等多个领域。毋庸置疑，催化技术的每一次重大突破，都极大地改变了人类的生产与生活方式。1746年，由硝石产生的氧化氮实际上是一种气态的催化剂，这是利用催化技术从事工业规模生产的开端。1875年，第一套生产发烟硫酸的接触法装置第一次使用含铂的催化剂，这是催化技术首次使用固体工业催化剂。1906年，Ostward以Pt/Rh合金网作为催化剂，开发了氨气接触氧化工艺，用于生产硝酸。Ostward因在此领域中对催化作用、化学平衡以及化学反应速率的基本原理的研究作出的杰出贡献获得了1909年诺贝尔化学奖。合成氨工业使氮肥生产量大幅度提高，从而提高了粮食产量，解决了人类数以亿计人的吃饭问题。因此，工业合成氨技术被认为是20世纪最伟大的化学发明，是多相催化反应中的先导。由于合成氨技术发明意义重大，诺贝尔化学奖三次授予该领域的杰出研究者：Fritz Haber因单质合成氨的研究成果获1918年诺贝尔化学奖；Bosch因发明与发展高压催化反应合成氨技术获1931年诺贝尔化学奖；Gerhard Ertl由于在固体表面化学研究上的杰出贡献获2007年诺贝尔化学奖。1913年开发出煤液化技术，煤直接液化工业被称为Bergius-Pier工艺。Bergius研究出煤炭在高温高压条件下加氢液化反应，使用含铁催化剂，生成液体燃料。Bergius因发明与发展化学高压技术获1931年诺贝尔化学奖。1923年开发出F-T合成技术，同年开发出合成气制甲醇技术，1930年开发出乙烯环氧化技术。20世纪30年代后，石油工业迅速发展，1932年开发出烷基化技术，1936年开发出催化裂化技术，1939年开发出催化重整技术，随后加氢精制与加氢裂化技术相继开发成功。1950年开发出烯烃聚合技术，Ziegler和Natta两人因在高聚物化学性质和技术领域中做出开创性的研究，获1963年诺贝尔化学奖。1959年开发出丙烯氨氧化制丙烯腈技术。1964年开发出烯烃复分解技术，Y. Chauvin、R. Schrock和R. Grubbs因发展了有机合成中的复分解法获2005年诺贝尔化学奖。1964年，G. Wilkinson开发了一种 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化剂，在烷烃溶液中实现了烯烃的催化氢化，开创了均相络合催化反应的新时代。G. Wilkinson和E. Fisher由于对金属有机化合物化学性质的开创性研究获1973年诺贝尔化学奖。在不对称均相催化领域中，Knowles, Noyori和Sharpless因在手性催化氢化/氧化反应方面的研究获2001年诺贝尔化学奖。1979年开发出甲醇制烯烃技术，1989年开发出三效催化剂等^[2]。

200年的工业催化技术开发历程比喻为一棵大树，开枝散叶是上述划时代的催化技术，根基是催化剂及催化材料，主树干是反应器。催化剂、反应器和工艺

过程三者之间的关系如图 1-2 所示。催化剂高效地发挥作用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。

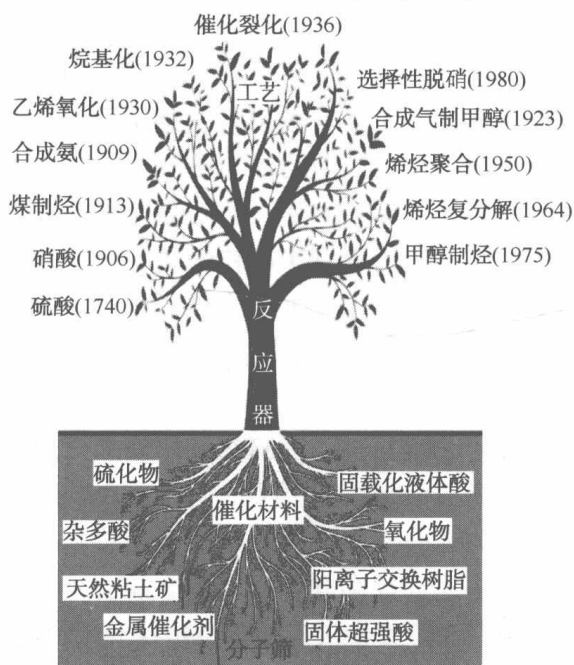


图 1-2 催化剂、反应器和工艺过程三者之间的关系

催化技术在石油炼制、基本化学品（如氨、甲醇和硫酸等）、精细与特殊化学品和药品制造中有极其广泛的应用；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，对使用酶和生物催化过程起重要作用^[3]。

石油炼制工业主要生产油品，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，汽车保有量大幅度提高，对运输燃料的需求快速增长。石油化学工业生产的三大合成产品：塑料、纤维和树脂，不仅成为我们日常生活的用品，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需要使用数量大、品种多的石油炼制催化剂、石油化工催化剂以及相应的催化过程外，在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）的生产都极度依赖于固体催化剂和催化过程。

环境工业领域也广泛涉及到催化反应，也是催化反应工程的用武之地。其中特别应该指出的是，汽车尾气的排放已经成为城市空气污染物的最大来源。汽车产生的空气污染是现今社会和人们非常关注的问题，而且愈来愈受到重视。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，估计现在已经超过 10 亿辆。汽车大量燃烧燃料，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，将严重污染空气。即使每辆汽车都装有能转化污染物的汽车尾气净化器，使用三效催化剂，即能够同时转化其中的一氧化碳、烃类气体和氮氧化物，但二氧化碳排放量仍是巨大的。汽车尾气净化器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石油炼制催化剂。环境处理问题与一般化学工业不同的是其处理的污染物浓度一般较低，但所需处理量非常巨大，因此使用的催化剂和反应器需满足一些特别要求，如其催化剂的使用不能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性（包括温度和污染物浓度），因而汽车尾气净化器常采用结构催化剂和结构反应器。

随着现代文明的发展，污染物的排放也愈来愈多，环境问题日益严重，同时信息时代的到来使得环境问题越发引起人们的关注。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。绿色化学的十二原则中最关键的是原子经济性和催化技术。催化技术是实现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其重要的工具。“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。催化也是达成“低碳经济”目标的不可或缺的重要工具和关键技术之一。

概括而言，能源、环境及化学品生产过程中大约 90% 伴随着催化反应过程。催化领域中的每一次重大突破都极大地改变人类生产与生活方式。随着资源和环境挑战愈为严峻，化工产品多样性需求不断提高，通过化工原料的定向转化以实现资源的高效利用，是化学工程和工业催化技术创新的重大方向。

1.2 催化反应工程

催化作用原理的研究方向集中于催化剂，涉及催化剂制备、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。而化学工程特别是催化反应工程研究方向主要是如何使反应物与所选用的催化剂的活性位有效接触，如何提供或移去随反应进程而带来的反应热，反应器如何放大以及如何能够在大规模工业装置中获得实验室阶段得到的催化剂的活性和选择性。化学反应工程的主要研究内容就是所谓“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”），而一反指化学反应和化学反应器^[3]。

催化反应是非常重要的两大类化学反应，不仅广泛存在于自然界中，而且在许多不同的工业领域中有着非常广泛的应用，例如，规模巨大的能源工业如石油

炼制工业是建立在催化反应基础之上的。石油炼制工业主要涉及到碳氢化合物催化反应，这类催化反应是以正碳离子反应机理为基础，研究碳氢化合物在酸性固体催化剂活性中心上是如何从反应物转化成产物的学科，其中包括碳氢化合物的吸附和活化方式，活化后的吸附物(正碳离子)通过表面反应转化为反应产物的所有基元反应步骤，反应产物的脱附过程等。由于催化反应是在催化剂作用下进行的化学反应，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的一部分，但除了有相同的一般规律之外，还有其特殊性，涉及到气-固两相催化反应或气-固-液三相催化反应。与化学反应工程类似，催化反应工程的基础也是物料平衡、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。催化反应工程包括催化反应动力学、多相催化过程中的传递和催化反应器三部分内容，其中催化反应和催化反应器是催化反应工程的核心研究内容。

非均相催化反应一般发生于固体催化剂的表面，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，涉及到两个层次的问题：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颗粒以获得足量的产物，这些颗粒如何堆放形成反应器内催化剂床层以达到生产所需产量的目的，这是与单个催化剂颗粒上的催化反应不同，属于另一个层次的问题。催化反应工程虽然解决的是后一个层次的问题，但它与前一个层次的问题紧密相连不能分割。因此，这两个层次的问题是催化反应工程需要研究和解决的对象。催化剂表面(外表面、孔道内表面)是发生催化反应的场所，反应速率问题需要催化反应动力学来描述；而对单个催化剂颗粒上的传递反应问题和催化反应器中的工程问题需要由催化反应工程来解决。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)等以及传递过程与催化反应间的相互作用，如结焦、中毒、烧结、流失、多稳态、振荡、飞温等。

催化反应工程作为一个方法学，用于定量描述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反应速率、转化率和选择性建立定量数学模型以及建立反应器性能与操作条件间的定量关系，同时，用于在设计中合理选择反应器类型和进行设计放大，以及准确关联工业装置数据以优化生产中的操作条件。通过确定催化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相互作用之间的定

量关系,以便能够设计出满足催化剂特定要求的最佳催化反应器以及相应的工艺过程,使得催化反应工程在本质上能够提高生产效率、节约能量消耗和减少废物排放,以最小能耗达到获得最高经济效益的目的,也就是反应物料、能量消耗最少而产出最大。石油炼制工业显著体现催化反应工程学科的这一特点,因为通过催化反应工程的微小进步可使生产量极大的炼油工业产生巨大的经济效益,例如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。

催化反应工程发展趋势体现在以下三个方面:

(1) 对催化剂发展和反应器的选择和设计,从过去的串行研究与开发方式(化学家先发展催化剂,然后工程师进行反应器选择和设计)转变为平行研究与开发方式(催化剂开发与反应器选择和设计同时进行,相互参考与促进);

(2) 随着测量技术和计算技术水平的提高,描述催化反应过程的质量和能量平衡方程中各项信息更加准确和清晰;

(3) 随着人工智能技术发展,反应器操作与控制更加智能化和智慧化,生产过程安全得到更好保障。

基于平行方式开发催化技术,从实验室到工业化是按一步完成的,研究与开发工作主要集中在生产企业。因此,生产企业将成为催化技术创新的主体,但诸多问题亟待解决,例如,技术创新与生产安全、知识产权分享等。

1.3 复杂气固催化反应

1.3.1 气固催化反应

在固体催化剂上发生的气固两相催化反应,其催化反应速率通常受扩散、吸附、表面反应和脱附速率的影响,其中速率最慢步骤称为速率控制步骤,如图1-3所示。气固两相催化反应过程分为7个步骤:

步骤1:反应物从流体主体到催化剂颗粒外表面的扩散,称为反应物外扩散,其速率取决于系统的流体动力学特性;

步骤2:反应物从催化剂颗粒外表面向孔内表面的扩散,称为反应物内扩散,其速率取决于催化剂的孔隙率、催化剂颗粒的尺寸和形状以及所发生的表面反应;

步骤3:反应物在催化剂颗粒内表面的吸附,称为反应物吸附,其速率取决于反应物分子与催化剂表面的相互作用;

步骤4:吸附态反应物在催化剂表面上进行催化反应,通过中间过渡态转化形成吸附态的产物;