

# 反应工程原理

(第二版)

罗康碧 罗明河 李沪萍 编著



科学出版社

# 反应工程原理

(第二版)

罗康碧 罗明河 李沪萍 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书在介绍化工动力学及流动模型的基础上主要讨论反应器的设计和应用,其内容包括:化学反应动力学、停留时间分布与流动模型、均相反应器、气固相催化反应动力学、气固相固定床催化反应器、气固相流化床催化反应器、气固相非催化反应器、气液相反应器、聚合反应器。全书编写兼顾思维上的逻辑性和教学上的系统性,强调反应过程的基本原理,突出工程因素对反应结果的影响。本书的特点是条理清晰,内容新颖,突出少而精思想,具有较强的可读性和适用性。

本书可作为高等学校化工类专业本科、研究生教材,适合60~90学时的授课安排,也可供化工、生物、石油、冶金等领域从事生产、科研和设计工作的工程技术人员参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

反应工程原理/罗康碧,罗明河,李沪萍编著.—2版.—北京:科学出版社,2016

ISBN 978-7-03-048762-9

I. ①反… II. ①罗… ②罗… ③李… III. ①化学反应工程—高等学校—教材 IV. ①TQ03

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第131809号

责任编辑:陈雅娴/责任校对:于佳悦

责任印制:徐晓晨/封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2005年3月第一版 开本:787×1092 1/16

2016年6月第二版 印张:23 1/2

2016年6月第三次印刷 字数:573 000

定价:59.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 第二版前言

本书第一版自 2005 年 3 月面世以来, 10 余年间受到了省内外众多高等学校师生和化工技术人员的青睐, 并于 2010 年 10 月被评为云南省高等学校优秀教材。随着化工技术的不断发展和使用对象的拓宽, 书中内容亟待更新, 在昆明理工大学研究生百门核心课程的资助下, 启动再版编写工作。

本次修订吸收和借鉴了近年来国内外相关教材中许多优秀的内容和经验, 与时俱进地增加了一些反应工程研究方面的自创性研究成果, 在保持原书基本框架不变的前提下, 修改和摒弃了一些次要内容, 增加了气固相流化床催化反应器一章, 以适应化工生产发展的需要。

全书保持了编者在长期教学工作中形成的循序渐进、由浅入深、由表及里及注意教学的条理性、系统性和思维上的逻辑性等优良传统。在着重介绍反应工程基本原理的同时, 突出介绍返混、预混合、质量传递和热量传递等工程因素(物理过程)对反应结果的影响, 强调指出工程因素通过影响反应浓度与温度而改变反应结果, 使读者了解反应过程中的分解与综合、个性与共性间的关系。书中附有大量的例题和习题, 可帮助读者应用所学的理论分析和解决实际问题。

全书共 9 章, 其中绪论、第 1、2、4 章着重介绍基础知识和化学反应工程的基本原理, 第 3、5~9 章分析典型反应器的特性和设计。第 2、3、6、8、9 章由罗康碧编写, 绪论、第 1、4、5 章由罗明河编写, 第 7 章、全书插图的绘制和公式的修改由李沪萍编写。

在本书撰写过程中, 得到昆明理工大学核心课程“化工动力学及反应器”团队成员王亚明、贾庆明、陕绍云、赵文波老师的支持和帮助, 得到“化学高分子材料创新团队”梅毅、苏毅、李国斌、廉培超老师的关心和支持, 在此表示衷心的感谢。本书的出版得到昆明理工大学的大力支持, 在此表示衷心的感谢!

由于编者的水平有限, 虽屡经修改, 疏漏仍然在所难免, 恳切希望广大读者批评指正。

编 者

2016 年 3 月

# 第一版前言

本书是根据教育部 1998 年 4 月《面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业培养方案》的教学要求编写的，仅在编排顺序上有所不同，内容上也略有增减。针对全国普通院校化工类专业本科教学计划的情况，教材内容按 60~80 学时编写，具体执行时可适当选择，有的内容不必讲解，可供自学参考。

本书编写时力求培养基础厚，专业广，能力强，素质高的化工创新人才，在贯彻少而精原则的基础上注意删繁就简，重点放在化工专业领域内共通性的基本问题上。同时为体现其教学性，首先着重阐明基本概念和基本原理，然后结合生产实际，详细地论述了各种常用反应器的设计计算方法，并设有不少例题和习题，以帮助读者应用所学的原理去分析和解决实际问题。

为了保证教材的系统性和完整性，全书共分十章，其中第一至三章着重介绍基础知识和化学反应工程的基本原理，第四至十章分析典型反应器的特性和设计。书中第三、四、八、十章由罗康碧编著，第一、二、五、六、七章由罗明河编著，第九章和全书的插图由李沪萍编著。

毋庸讳言，本书在编写过程中吸收和借鉴了近年来国内外相关教材中的许多好内容和好经验，增添了一些反应工程研究方面的最新成果，但这些内容和成果一般都尽可能加以“同化”，以便保持我国在长期教学工作中形成的循序渐进、由浅入深，注意教学内容的条理性，系统性和逻辑性等优良传统。在着重介绍反应工程基本原理的同时，突出地介绍了返混、预混合、质量传递和热量传递等工程因素(即物理过程)对反应结果的影响，强调指出工程因素通过影响反应浓度与温度而改变反应结果，使读者了解反应过程中的分解与综合，个性与共性间的关系，从而可增强工程分析和解决工程问题的能力，所以本书除可作为教材外，还可供从事化工，生物，冶金生产、科研和设计工作的工程技术人员使用。

由于编者水平有限，缺点、错误在所难免，恳切希望广大读者批评指出。

编者

2005 年 1 月

## 主要符号表

### 拉丁文字母

$A$	组分；传热面积；下标；单位产量的经费
$A_R$	填充床横截面积；鼓泡塔横截面积；反应器横截面积
$Ar$	阿基米德数
$a$	比表面积；化学计量系数；比相界面；以单位液相体积为基准的相界面积；活性表面；系数
$a_c$	单位填充床体积内填料的总表面积
$a_d$	与动态持液量相对应的单位填充床体积的动态相界面积
$a_{GL}$	气液比相界面
$a_m$	单位质量催化剂颗粒的有效外表面积
$a_p$	有效比相界面
$a_r$	传热比表面积
$a_s$	填料的比表面积
$a_{st}$	与静态持液量相对应的单位填充床的相界面积
$a_t$	鼓泡塔内气液混合物总相界面积；冷管外径
$a_w$	单位填料体积的润湿面积
$B$	组分；下标
$Bi_m$	拜俄特数
$Bo$	邦德数
$BR$	间歇反应器
$b$	化学计量系数；筛孔净宽
$C$	系数；校正系数；常数；积分常数
$C_D$	阻力系数
$C_p$	定压热容
$CSTR$	全混流反应器；连续搅拌槽式反应器
$c$	浓度
$c'_{BL}$	临界浓度

$D$	综合扩散系数；扩散系数
$Da$	丹克莱尔数
$D_K$	克努森扩散系数
$D_t$	反应器(管)直径；催化床直径；鼓泡塔直径
$D_{te}$	反应器(管)当量直径；催化床当量直径
$d$	直径
$d_a$	等面积相当直径
$d_b$	气泡直径
$d_c$	床层当量直径
$d_i$	第 $i$ 级分的气泡长短轴直径平均值
$d_o$	气体分布器喷孔直径
$d_p$	颗粒直径；填料的名义尺寸
$d_{rs}$	质量比表面积平均直径
$d_s$	等比表面积相当直径
$d_v$	等体积相当直径
$E$	活化能
$E(\tau)$	停留时间分布密度
$E(\theta)$	无因次停留时间分布密度
$F$	组分；摩尔流量
$F(\tau)$	停留时间分布函数
$F(\theta)$	无因次停留时间分布函数
$F_n$	流化数
$F_n(j)$	数均聚合度分布
$Fr$	弗劳德数
$f$	静态与动态比表面的吸收速率之比；体积分数校正系数；摩擦系数；引发效率
$f'$	摩擦系数
$f_c$	校正系数
$f_m$	修正摩擦系数
$f_n(j)$	瞬间数均聚合度分布
$G$	质量流速；气相

$Ga$	伽利略数	$[P^*]$	活性链的总浓度
$g$	重力加速度	$[P]$	死聚体的浓度
$H$	高度; 溶解度系数; 分离高度	$[P_j]$	聚合度为 $j$ 的分子的浓度
$\Delta H$	焓差	$Pe$	贝克来数
$\Delta H_r$	反应热效应	PFR	平推流反应器; 管式反应器
$h$	总传热系数	$\bar{P}_n$	数均聚合度
$h'$	校正系数	$Pr$	普朗特数
$I$	惰性组分; 引发剂	$\bar{P}_v$	黏均聚合度
$I_0$	零阶一类变形贝塞尔函数	$\bar{P}_w$	重均聚合度
$(I)$	光的强度	$\bar{P}_Z$	Z 均聚合度
$J$	组分; $J$ 因子	$p$	压力; 组分; 聚合物; 化学计量系数; 功率
$K$	液体模数; 总传热系数; 开氏温度; 总传质系数; 平衡常数; 交换系数	$\Delta p$	压力降; 阻力
$K_p$	化学平衡常数	$\bar{p}_n$	瞬间数均聚合度
$K_s$	表面反应平衡常数	$\bar{p}_w$	瞬间重均聚合度
$K_i$	$i$ 组分的吸附平衡常数	$\bar{p}_Z$	瞬间 Z 均聚合度
$k$	速率常数; 传质系数	$Q$	组分; 传热量; 体积流量
$k_0$	指前因子或频率因子	$q$	气体穿流量
$k_f$	总反应速率常数	$q_q$	放热速率
$L$	组分; 长度; 距离; 液相; 厚度; 高度	$q_r$	移热速率
$L_0$	流化床的静止高度	$R$	半径; 宏观反应速率; 中间化合物; 床层膨胀比; 摩尔气体常量
$l$	化学计量系数; 坐标距离	$Re$	雷诺数
$\Delta l$	步长	$Re_m$	修正雷诺数
$M$	相对分子质量; 组分; 示踪物总量; 单体	$r$	本征反应速率; 吸附速率; 孔半径; 径向坐标
$\sqrt{M}$	液膜转化系数	$\bar{r}_p$	催化剂微孔的平均孔半径
$\bar{M}_n$	数均相对分子质量	$S$	瞬时选择性; 相界面; 反应表面积; 溶剂
$\bar{M}_v$	黏均相对分子质量	$Sc$	施密特数
$\bar{M}_w$	重均相对分子质量	$S_e$	床层比表面积
$\bar{M}_Z$	Z 均相对分子质量	$S_g$	颗粒比表面积
$m$	质量	$Sh$	舍伍德数
$m_t$	冷管根数	$S_p$	颗粒外表面积
$N$	扩散通量; 槽数; 多孔板上的孔数	$S_v$	空速
$n$	反应总级数; 物质的量; 组分数; 气泡数; 微孔数; 管子数	$\bar{S}$	总选择性
$n_b$	单位体积床层中的气泡数	$T$	温度 (K)
$P^*$	自由基	$t$	温度 (°C); 时间

$t'$	辅助时间	$\varepsilon_A$	关键组分 A 的膨胀率
$u$	(线)速度	$\varepsilon_G$	气含率
$u_0$	流体的平均流速	$\eta$	容积效率; 效率因子; 有效因子
$u_b$	单个气泡上升速度	$\theta$	覆盖率; 无因次停留时间
$u_{O(G,L)}$	空塔线速度; 喷孔气速	$\bar{\theta}$	无因次平均停留时间
$u_s$	滑动速度	$\theta_v$	空位率
$u_t$	带出速度	$A$	绝热温升
$V$	物料体积; 扩散体积; 体积流量	$\lambda$	反应级数; 导热系数; 平均自由程; 特征方程的根
$V_g$	孔容积	$\mu$	黏度
$V_m$	饱和吸附量	$\mu_i$	$i$ 次矩, $i=0, 1, 2, \dots$
$V_p$	颗粒体积	$\nu$	运动黏度; 化学计量系数
$V_R$	反应体积	$\zeta$	扬析系数
$W$	质量流速; 质量; 质量分数; 重力	$\rho$	密度
$We$	韦伯数	$\sigma$	活性中心; 方差; 表面张力
$W(j)$	重均聚合度分布	$\tau$	时间; 接触时间; 停留时间; 空时; 曲节因子
$w(j)$	瞬间重均聚合度分布	$\tau_M$	平均停留时间
$X$	反应率; 固相转化率; 液相物质的 量比	$\Phi$	反应物料流量与总原料流量之比
$X_M$	极值点对应的转化率; 聚合率	$\Phi_L$	平均生产强度
$x$	液相摩尔分数; 颗粒的质量分数	$\varphi$	蒂勒模数; 装填系数
$Y$	收率; 气相物质的量比	$\varphi_s$	颗粒的形状系数
$y$	摩尔分数	$\psi$	系数
$Z$	压缩因子; 厚度; 高度; 杂质		

## 希腊文字母

$\alpha$	反应物 A 的级数; 复合反应主反应的 级数; 给热系数; 比速率; 表面不均 匀系数; 吸附质分子的覆盖面积; 单 位反应时间能耗; 体积比; 参数
$\alpha_F$	设备折旧费
$\alpha_0$	单位辅助时间能耗
$\beta$	反应物 B 的级数; 复合反应副反应的 级数; 增强因子; 表面不均匀系数; 循环比; 换热系数
$\gamma$	反应级数; 粒子的体积比
$\delta$	厚度; 后备系数; 实验误差; 体积 分数
$\delta_A$	关键组分 A 的膨胀因子
$\varepsilon$	空隙率; 孔隙率

## 下标

0	初始态, 进料; 标准状况
1	塔上部出口气相或进口液相
2	塔下部进口气相或出口液相
A,B,...	不同组分
a	吸附; 内外冷管环隙
ad	绝热
b	化学计量系数; 床层; 气泡
bc	气泡与气泡晕
be	气泡与乳相
c	浓度; 冷流体; 中心; 冷却段; 气 泡云
ce	气泡晕与乳相
D	传质; 扩散
d	脱附



e	有效; 平衡; 乳相	min	极小值
eq	平衡	opt	最佳
f	出口; 完全; 流体; 流化(床)	p	平推流; 管式反应器; 颗粒; 压力; 化学平衡
G	气相; 气体; 气膜	R	反应层; 反应器
GL	气液混合物	r	径向; 循环
g	气相主体	S	表面化学反应; 面积
H	传热	s	颗粒; 颗粒骨架; 面积; 固相; 球体; 表面
h	横截面; 绝热段	T	总量
I	内扩散; 惰性组分	t	总量
i	进口; 内冷管, 组分 $i$	V	体积
l	轴向; 液相	w	质量; 尾涡
L	液相主体; 液体; 液膜	X	外扩散
m	全混流; 槽式反应器; 平均		
max	极大值		
mf	临界流化		

# 目 录

第二版前言

第一版前言

主要符号表

绪论	1
0.1 化学反应工程学的历史沿革和发展趋势	1
0.2 化学反应及化学反应器的分类	2
0.2.1 化学反应的工程分类	2
0.2.2 工业化学反应器的分类	3
0.3 化学反应工程学的内容与任务	5
0.3.1 反应器的分析与设计	5
0.3.2 反应器的优化	5
0.3.3 反应器的放大	5
0.4 化学反应工程学的研究方法	6
0.4.1 研究方法	6
0.4.2 数学模型分类	7
0.4.3 数学模型的建立程序	7
0.4.4 数学模型的内容	7
0.5 反应器设计的一般原则及方法	8
第1章 化学反应动力学	10
1.1 化学计量学	10
1.1.1 化学计量方程	10
1.1.2 转化率	11
1.1.3 收率和选择性	11
1.2 化学反应速率	13
1.2.1 化学反应速率的定义	13
1.2.2 化学反应速率方程	16
1.3 简单反应的动力学分析	18
1.3.1 恒容过程	18
1.3.2 变容过程	20
1.4 复合反应的动力学分析	25
1.4.1 平行反应	25
1.4.2 连串反应	27
1.5 反应速率的浓度效应	29
1.5.1 浓度和反应级数	30

1.5.2	浓度对反应速率的影响	30
1.6	反应速率的温度效应	32
1.6.1	反应速率常数	32
1.6.2	温度对反应速率的影响	34
	习题	39
<b>第2章</b>	<b>停留时间分布与流动模型</b>	<b>42</b>
2.1	停留时间分布	42
2.1.1	停留时间分布的定量描述	42
2.1.2	停留时间分布的实验测定	45
2.1.3	停留时间分布的应用	48
2.2	理想流动模型	50
2.2.1	理想置换模型	50
2.2.2	理想混合模型	51
2.3	非理想流动现象及模型	52
2.3.1	非理想流动现象	52
2.3.2	非理想流动模型	54
2.4	返混及其影响	66
2.4.1	返混等混合现象	66
2.4.2	返混的影响	67
2.4.3	返混的限制	68
	习题	69
<b>第3章</b>	<b>均相反应器</b>	<b>71</b>
3.1	间歇槽式反应器	71
3.1.1	间歇槽式反应器的物料衡算	71
3.1.2	间歇槽式反应器的热量衡算	76
3.2	半间歇槽式反应器	78
3.2.1	半间歇槽式反应器的物料衡算	79
3.2.2	半间歇槽式反应器的热量衡算	81
3.3	连续槽式反应器	82
3.3.1	连续槽式反应器的物料衡算	82
3.3.2	连续槽式反应器的热量衡算	84
3.3.3	连续槽式反应器的热稳定性	85
3.4	串联连续槽式反应器	90
3.4.1	串联连续槽式反应器的物料衡算	91
3.4.2	串联连续槽式反应器的优化	93
3.5	管式反应器	97
3.5.1	管式反应器的物料衡算	97
3.5.2	管式反应器的热量衡算	102
3.5.3	管式反应器的最佳温度序列	104

3.6	循环管式反应器	106
3.6.1	循环管式反应器的物料衡算	106
3.6.2	循环管式反应器的循环比	107
3.7	反应器型式与操作方式的筛选	109
3.7.1	反应体积的比较	109
3.7.2	反应选择性的比较	115
	习题	119
<b>第4章</b>	<b>气固相催化反应动力学</b>	<b>122</b>
4.1	固体催化剂颗粒的表征	123
4.1.1	相当直径及形状系数	123
4.1.2	固定床的空隙率和当量直径	125
4.1.3	其他结构参数	127
4.2	气固相催化反应的表面反应过程	129
4.2.1	化学吸附与脱附	129
4.2.2	表面化学反应	132
4.2.3	本征速率方程	133
4.3	气固相催化反应的外扩散过程	140
4.3.1	流动特性及床层压降	140
4.3.2	传质与传热	144
4.3.3	外扩散效率因子	151
4.3.4	外扩散的影响与消除	152
4.4	气固相催化反应的内扩散过程	154
4.4.1	多孔催化剂内的扩散	154
4.4.2	等温内扩散效率因子	158
4.4.3	内扩散的影响与消除	163
4.5	气固相催化反应的宏观动力学	166
4.5.1	总效率因子	167
4.5.2	宏观速率方程	168
4.5.3	浓度关系和反应速率	169
	习题	170
<b>第5章</b>	<b>气固相固定床催化反应器</b>	<b>173</b>
5.1	固定床催化反应器的设计方法	173
5.1.1	经验法	173
5.1.2	数学模型法	174
5.2	绝热式固定床催化反应器	175
5.2.1	绝热式催化反应器的分类	175
5.2.2	绝热式催化反应器的数学模型	176
5.2.3	单段绝热式催化反应器的设计	177
5.2.4	多段绝热式催化反应器的设计	183

5.3	连续换热式固定床催化反应器	195
5.3.1	连续换热式反应器的分类	195
5.3.2	连续换热式反应器的数学模型	198
5.3.3	连续换热式反应器的设计	201
5.4	实验室催化反应器	208
5.4.1	实验室催化反应器的分类	208
5.4.2	实验室催化反应器的应用	210
5.5	固定床催化反应器的最佳操作参数和工程问题	217
5.5.1	最佳操作参数	217
5.5.2	设计和操作的工程问题	220
	习题	222
<b>第 6 章</b>	<b>气固相流化床催化反应器</b>	<b>224</b>
6.1	流化床设计基础	224
6.1.1	流化现象	225
6.1.2	流化床操作条件	226
6.1.3	流化床分类	233
6.2	流化床催化反应器的传递特性	235
6.2.1	流化床的流动特性	236
6.2.2	流化床的传质特性	239
6.2.3	流化床的传热特性	240
6.3	流化床催化反应器的数学模型	242
6.3.1	拟均相模型	242
6.3.2	非均相模型	243
6.4	流化床催化反应器的设计	250
6.4.1	反应器壳体	250
6.4.2	气体分布装置	252
6.4.3	换热装置	255
6.4.4	内部构件	255
6.4.5	颗粒回收装置	256
6.4.6	固体供给和循环装置	258
	习题	259
<b>第 7 章</b>	<b>气固相非催化反应器</b>	<b>260</b>
7.1	气固相非催化反应	260
7.1.1	气固相非催化反应类型	260
7.1.2	气固相非催化反应的物理模型	262
7.2	气固相非催化反应宏观动力学	264
7.2.1	粒径不变缩芯模型的宏观速率方程	264
7.2.2	粒径缩小缩芯模型的宏观速率方程	269
7.2.3	速率控制步骤的判别	272

7.3 气固相非催化反应器的设计	275
7.3.1 固体颗粒呈理想置换流动	276
7.3.2 固体颗粒呈理想混合流动	277
习题	282
<b>第8章 气液相反应器</b>	<b>284</b>
8.1 气液反应	284
8.1.1 气液反应的传质模型	284
8.1.2 气液反应过程	285
8.1.3 气液反应类型	285
8.2 气液反应宏观动力学	287
8.2.1 气液反应宏观动力学基础方程	287
8.2.2 气液反应宏观动力学方程的解	288
8.2.3 气液反应的重要参数	295
8.3 气液反应器	299
8.3.1 气液反应器的主要类型	299
8.3.2 气液反应器的特性与选型	301
8.4 气液反应器的设计	301
8.4.1 填料反应器	301
8.4.2 鼓泡反应器	312
习题	328
<b>第9章 聚合反应器</b>	<b>330</b>
9.1 聚合物的表征	330
9.1.1 相对分子质量	330
9.1.2 聚合度	331
9.1.3 瞬间聚合度	333
9.1.4 聚合度分布	333
9.2 聚合反应动力学	334
9.2.1 均相自由基聚合反应	335
9.2.2 逐步聚合反应	344
9.3 聚合方法与设备	348
9.3.1 聚合方法	348
9.3.2 聚合设备	349
9.4 聚合反应器的分析与设计	351
习题	354
参考文献	356

# 绪 论

反应工程原理是化学反应工程学的核心内容，而化学反应工程学是使化学反应实现工业化的一门学科。因此，化学反应工程的研究，一方面要认识、判断各种类型化学反应的化学热力学和动力学规律，另一方面还要归纳各种物理因素(工程因素)对化学反应过程的影响，然后综合和总结出一些具有普遍意义的观点和概念，用以指导工业反应过程的生产 and 开发研究。本书将阐述化学反应工程中最基本的概念和理论，提供反应工程的基本研究方法，讨论反应器的设计和优化，以使化工专业的学生和从事化工生产和化工技术开发研究的科技人员掌握必要的化学反应工程知识。本章将主要介绍化学反应工程学的发展趋势、内容、任务和研究方法，并介绍化学反应器设计的一般原则及方法。

## 0.1 化学反应工程学的历史沿革和发展趋势

化工生产过程是物理过程和化学过程组成的综合体。在 20 世纪 30 年代以前，化学工程学的研究主要集中在质量、热量和动量传递方面的化工单元操作上，基本上属于物理过程的研究。直到 1937 年，德国科学家丹克莱尔(Danköehler)在 *Der Chemie Ingeniem* 第三卷中才谈到了扩散、流动与传递对化学反应收率的影响问题，该书也成为化学反应工程的先导。1947 年，苏联学者弗兰克-卡明涅茨基(Фрэнк-Каменецкий)在所著的《化学动力学的扩散和传递》一书中就流动、扩散和热现象对化学反应的影响作了重要的论述。同年，豪根(Hougen)与沃林(Watson)在编写的 *Chemical Process Principles* 第三卷中阐述了化学动力学与催化过程，该书成为化学反应工程的首批专著之一，对化学反应工程学的发展起到了巨大的推动作用。

1940 年以后，原子能工业的发展提出了高倍率放大反应器的的问题，推动了对工业化学反应器的研究。1950 年后，石油化学工业的发展使反应器规模不断扩大，促进了化学反应特性与传递特性的研究，特别是对流体的流动与混合，流体在反应器内的停留时间分布和宏观动力学等方面的研究成果为化学反应工程学奠定了基础。于是在 1957 年荷兰阿姆斯特丹举行的第一届欧洲化学反应工程会议上，正式确立了“化学反应工程学”这一学科的名称。

1960 年后，数学模型方法在化学反应工程的研究中日益深入。1970 年前后相继出现了全面、系统地论述化学反应工程学的专著和教材，如《气液反应器》、《气液固三相反应器设计》等，这些著作的出版标志着化学反应工程学日趋成熟。1970 年，在美国华盛顿举行了第一届国际化学反应工程大会，此后每隔两年举行一次，促进了化学反应工程学的迅速发展，特别是电子计算机的应用，使许多化学反应工程问题得以量化，解决了不少复杂反应器的设计与控制问题，使化学反应工程的理论和方法日臻完善。1980 年后，随着高新技术的发展和应用(如微电子器件的加工、光导纤维生产、新材料及生物技术等)，扩大了化学反应工程研究的领域，使化学反应工程形成了新的分支，如电化学反应工程、聚合反应工程和生化反应工程等，把化学反应工程的研究推到了一个崭新的阶段。

## 0.2 化学反应及化学反应器的分类

化学反应的分类方法很多。从化学反应工程的角度看,主要着眼于化学反应的宏观速率、反应的选择性、转化率及操作的稳定性等。工业反应器是化学反应工程的主要研究对象,其基本特性可归结为流动及传递特性。

### 0.2.1 化学反应的工程分类

为了研究反应过程的共同规律,将化学反应按反应的特性和反应过程的条件进行分类。

#### 1. 反应的特性

反应的特性是指反应物系的相态、选择性、反应机理、反应级数、反应的热特性等。

##### 1) 相态

化学反应按相态分为均相反应和非均相反应两类。

均相反应是指反应物及生成物在反应过程中处于同一个相内的反应,它不存在相间的传递问题,因此宏观反应速率就是本征反应速率,设计时可采用本征反应速率进行计算。这类反应常指气相反应或液相反应。

非均相(或多相)反应是反应物及生成物处于两相或三相状态的反应,它存在相间的传递问题,因此宏观反应速率不等于本征反应速率,设计时必须考虑反应与传递的统一,采用宏观反应速率进行计算。这类反应通常指气固、气液、液固、液液、固固及气液固等。使用固体催化剂的反应为多相反应,需将固体催化剂视为一相。

##### 2) 选择性

化学反应按选择性分为简单反应和复合反应两类。

简单或单一反应是指一组反应物只生成一组特定生成物的反应。它不存在反应的选择性问题。反应器设计时,可取反应速率最大为目标函数来处理,通过转化率的高低即可衡量这类反应的深度和好坏。

复合或多个反应是指一组反应物可同时向几个方向进行,生成几组不同产物或者生成的产物又能够进一步反应生成其他产物的反应,如平行反应、连串反应等。这类反应的选择性十分突出,反应器设计时应以选择性最高为目标函数,以尽可能降低反应物的消耗。

##### 3) 反应机理

化学反应实际进行的步骤及先后顺序称为反应机理,按反应机理将其分为基元反应和非基元反应两类。

基元反应是指由反应物分子直接作用生成产物的反应,其满足

$$\text{化学计量系数} = \text{反应级数} = \text{反应分子数}$$

非基元反应是指由两个以上的基元反应组合而成的反应,一般表示为

$$\text{化学计量系数} \neq \text{反应级数} \neq \text{反应分子数}$$

##### 4) 动力学级数

化学反应的动力学级数反映了反应速率对反应物浓度的敏感程度,所以反应级数是影响



反应速率及选择性的重要因素之一。一般可把化学反应分为零级、一级、二级、三级及分数级等反应。反应总级数是指反应速率方程中各项浓度指数的代数和，可正可负。应当指出，实际生产中相当多的反应可视为一级或拟一级反应，因此讨论问题时常以一级反应为例。

### 5) 热特性

化学反应的热效应不同，反应的动力学规律也不同，按热特性将其分为吸热反应和放热反应两类。

吸热反应就是在化学变化中，需要不断吸收大量热量的反应，随着反应的进行，温度不断下降，如电离、盐类水解及多数的分解反应等。

放热反应就是在化学变化中，不断放出大量热量的反应，随着反应的进行，温度不断上升，如燃烧或爆炸、酸碱中和及多数化合反应等。

## 2. 反应过程的条件

反应过程进行的条件主要包括温度和压力。

### 1) 温度

化学反应按温度可分为等温反应和变温反应，变温反应又分为绝热反应和非绝热反应。

### 2) 压力

化学反应按压力可分为常压反应、加压反应、减压反应等。

可以认为，化学反应的工程分类是想抓住化学对工程方面的突出要求。因此，在实际工作中处理某一化学反应工程问题时，应首先弄清该反应的工程类型。它将告诉我们，处理该反应时是否要考虑选择性问题，是否要考虑传递问题等。

## 0.2.2 工业化学反应器的分类

将工业反应器按工程特性进行分类，则为某一类具有特定工程要求的化学反应选择一个能满足其基本要求的反应器类型提供了基本线索。因此，常将反应器按下述方法分类。

### 1. 相态

反应器按反应的相态进行分类是最常用的，这类分类方法的实质在于突出相间传递特性对反应器性能的影响，可分为均相反应器(通常指气相或液相反应器)、非均相反应器(包括气固、气液、液固、液液、固固及气液固反应器等)，表 0.1 列出了工业生产上应用最广泛的几种反应器型式。

### 2. 流动状况

按反应器内物料的流动状况将其分为理想流动反应器和非理想流动反应器两类。

#### 1) 理想流动反应器

理想流动反应器又分为理想置换反应器和理想混合反应器，前者返混为零，后者返混最大，属两种极限情况。

#### 2) 非理想流动反应器

非理想流动反应器又称为实际反应器，其返混介于理想置换和理想混合之间。

事实上，不同几何形状及不同操作形式的反应器的实质性差异也就主要表现在物料流动