



研究生教育“十二五”规划教材

反应工程原理解析

罗康碧 罗明河 李沪萍 编著



科学出版社

研究生教育“十二五”规划教材

反应工程原理解析

罗康碧 罗明河 李沪萍 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是《反应工程原理(第二版)》(罗康碧等, 科学出版社, 2016)的配套习题解析, 包括绪论、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。除绪论外, 每章均由内容框架、知识要点、主要公式、习题解答和练习题组成。书后有期末考试题和研究生入学考试题及参考答案, 使本书具有相对的独立性。本书内容丰富, 结构新颖, 适用性强, 理论联系实际, 帮助读者掌握解题思路并学以致用。

本书可作为高等学校化工类专业本科生、研究生的辅助教材, 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。

图书在版编目(CIP)数据

反应工程原理解析/罗康碧, 罗明河, 李沪萍编著. —北京: 科学出版社, 2017.8

研究生教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-054221-2

I. ①反… II. ①罗…②罗…③李… III. ①化学反应工程-研究生教育-教材 IV. ①TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 206040 号

责任编辑: 陈雅娴 李丽娇/责任校对: 桂伟利

责任印制: 吴兆东/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>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 8 月第 一 版 开本: 720 × 1000 B5

2018 年 1 月第二次印刷 印张: 11 3/4

字数: 298 000

定价: 39.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

《反应工程原理》自 2005 年面世和 2016 年再版以来，一直受到众多高等学校师生和化工技术人员的青睐，特别是第二版，无论在结构、内容和适用性上都上了一个新台阶。

为了方便读者学习和使用《反应工程原理》教材，在昆明理工大学“研究生百门核心课程”项目的资助下，作者编著了配套辅导书《反应工程原理解析》。本书所列章节以教材为主线，除绪论外，每章内容包括内容框架、知识要点、主要公式、习题解答和练习题，书后附有期末考试题和研究生入学考试题及参考答案。通过习题解答过程的解析，帮助读者理解教材中所阐述的基本概念，掌握和应用化学反应工程基本原理，提高分析与解决实际工程问题的能力。

本书编写分工如下：第 2、3、6、8、9 章由罗康碧编著，绪论、第 1、4、5 章由罗明河、罗康碧编著，第 7 章和附录由李沪萍、罗康碧编著。在本书编写过程中，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 4 位老师的支持和帮助，得到“化学高分子材料创新团队”梅毅、苏毅、李国斌、廉培超 4 位老师的关心和支持。本书的出版还得到昆明理工大学研究生院的大力支持，在此一并表示衷心的感谢！

由于作者的水平有限，书中不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

作 者

2017 年 6 月

主要符号表

拉丁文字母

A	组分; 传热面积; 单位产量的经费	C_p	定压热容
A_R	填充床横截面积; 鼓泡塔横截面积; 反应器横截面积	CSTR	全混流反应器; 连续搅拌槽式反应器
Ar	阿基米德数	c	浓度
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; 活性表面; 系数	c'_{BL}	临界浓度
a_c	单位填充床体积内填料的总表面积	D	综合扩散系数; 扩散系数
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	Da	丹克莱尔数
a_{GL}	气液比相界面	D_K	克努森扩散系数
a_m	单位质量催化剂颗粒的有效外表面积	D_t	反应器(管)直径; 催化床直径; 鼓泡塔直径
a_p	有效比相界面	D_{te}	反应器(管)当量直径; 催化床当量直径
a_r	传热比表面积	d	直径
a_s	填料的比表面积	d_a	等面积相当直径
a_{st}	与静态持液量相对应的单位填充床的相界面	d_b	气泡直径
a_t	鼓泡塔内气液混合物总相界面; 冷管外径	d_c	床层当量直径
a_w	单位填料体积的润湿面积	d_i	第 i 级分的气泡长短轴直径平均值
B	组分	d_o	气体分布器喷孔直径
Bi_m	拜俄特数	d_p	颗粒直径; 填料的名义尺寸
Bo	邦德数	d_{rs}	质量比表面积平均直径
BR	间歇反应器	d_s	等比表面积相当直径
b	化学计量系数; 筛孔净宽	d_v	等体积相当直径
C	系数; 校正系数; 常数; 积分常数	E	活化能
C_D	阻力系数	$E(\tau)$	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	\sqrt{M}	液膜转化系数
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	\bar{M}_n	数均相对分子质量
f'	摩擦系数	\bar{M}_v	黏均相对分子质量
f_c	校正系数	\bar{M}_w	重均相对分子质量
f_m	修正摩擦系数	\bar{M}_Z	Z 均相对分子质量
$f_n(j)$	瞬间数均聚合度分布	m	质量
G	单位面积质量流量; 气相	m_t	冷管根数
Ga	伽利略数	N	扩散通量; 槽数; 多孔板上的孔数
g	重力加速度	n	反应总级数; 物质的量; 组分数; 气泡数; 微孔数; 管子数
H	高度; 溶解度系数; 分离高度	n_b	单位体积床层中的气泡数
ΔH	焓差	P^*	自由基
ΔH_r	反应热效应	$[P^*]$	活性链的总浓度
h	总传热系数	$[P]$	死聚体的浓度
h'	校正系数	$[P_j]$	聚合度为 j 的分子的浓度
I	惰性组分; 引发剂	Pe	贝克来数
I_0	零阶一类变形贝塞尔函数	PFR	平推流反应器; 管式反应器
(I)	光的强度	Pr	普朗特数
J	组分; J 因子	\bar{P}_n	数均聚合度
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	\bar{P}_v	黏均聚合度
K_p	化学平衡常数	\bar{P}_w	重均聚合度
K_s	表面反应平衡常数	\bar{P}_Z	Z 均聚合度
K_i	i 组分的吸附平衡常数	p	压力; 组分; 聚合物; 化学计量系数; 功率
k	速率常数; 传质系数	Δp	压降; 阻力
k_0	指前因子或频率因子	\bar{p}_n	瞬间数均聚合度
k_t	总反应速率常数	\bar{p}_w	瞬间重均聚合度
L	组分; 长度; 距离; 液相; 厚度; 高度	\bar{p}_Z	瞬间 Z 均聚合度
L_0	流化床的静止高度	Q	组分; 传热量; 体积流量
l	化学计量系数; 坐标距离	q	气体穿流量
Δl	步长	q_a	放热速率
M	相对分子质量; 组分; 示踪物总量; 单体	q_r	移热速率
		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

Re	雷诺数	x	液相摩尔分数; 颗粒的质量分数
Re_m	修正雷诺数	Y	收率; 气相物质的量比
r	本征反应速率; 吸附速率; 孔半径; 径向坐标	y	摩尔分数
\bar{r}_p	催化剂微孔的平均孔半径	Z	压缩因子; 厚度; 高度; 杂质
S	瞬时选择性; 相界面; 反应表面积; 溶剂	希腊字母	
Sc	施密特数	α	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
S_c	床层比表面积	α_F	设备折旧费
S_g	颗粒比表面积	α_0	单位辅助时间能耗
Sh	舍伍德数	β	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
S_p	颗粒外表面积	γ	反应级数; 粒子的体积比
S_v	空速	δ	厚度; 后备系数; 实验误差; 体积分
\bar{S}	总选择性	δ_A	关键组分 A 的膨胀因子
T	温度 (K)	ε	空隙率; 孔隙率
t	温度 (°C); 时间	ε_A	关键组分 A 的膨胀率
t'	辅助时间	ε_G	气含率
u	(线)速度	η	容积效率; 效率因子; 有效因子
u_0	流体的平均流速	θ	覆盖率; 无因次停留时间
u_b	单个气泡上升速度	$\bar{\theta}$	无因次平均停留时间
$u_{O(G,L)}$	空塔线速度; 喷口气速	θ_v	空位率
u_s	滑动速度	Λ	绝热温升
u_t	带出速度	λ	反应级数; 导热系数; 平均自由程; 特征方程的根
V	物料体积; 扩散体积; 体积流量	μ	黏度
V_g	孔容积	μ_i	i 次矩, $i=0, 1, 2, \dots$
V_m	饱和吸附量	ν	运动黏度; 化学计量系数
V_p	颗粒体积	ξ	扬析系数
V_R	反应体积	ρ	密度
W	质量流量; 质量; 质量分数; 重力	σ	活性中心; 方差; 表面张力
We	韦伯数		
$W(j)$	重均聚合度分布		
$w(j)$	瞬间重均聚合度分布		
X	反应率; 固相转化率; 液相物质的量比		
X_M	极值点对应的转化率; 聚合率		

τ	时间; 接触时间; 停留时间; 空时; 曲节因子	G	气相; 气体; 气膜
τ_M	平均停留时间	GL	气液混合物
Φ	反应物料流量与总原料流量之比	g	气相主体
Φ_L	平均生产强度	H	传热
φ	蒂勒模数; 装填系数	h	横截面; 绝热段
φ_s	颗粒的形状系数	I	内扩散; 惰性组分
ψ	系数	i	进口; 内冷管, 组分 i
下标		l	轴向; 液相
0	初始态, 进料; 标准状况	L	液相主体; 液体; 液膜
1	塔上部出口气相或进口液相	m	全混流; 槽式反应器; 平均
2	塔下部进口气相或出口液相	max	极大值
A, B, ...	不同组分	mf	临界流化
a	吸附; 内外冷管环隙	min	极小值
ad	绝热	opt	最佳
b	床层; 气泡	p	平推流; 管式反应器; 颗粒; 压力; 化学平衡
bc	气泡与气泡晕	R	反应层; 反应器
be	气泡与乳相	r	径向; 循环
c	浓度; 冷流体; 中心; 冷却段; 气泡云	S	表面化学反应; 面积
ce	泡晕与乳相	s	颗粒; 颗粒骨架; 面积; 固相; 球体; 表面
D	传质; 扩散	T	总量
d	脱附	t	总量
e	有效; 平衡; 乳相	V	体积
eq	平衡	w	质量; 尾涡
f	出口; 完全; 流体; 流化(床)	X	外扩散

目 录

前言

主要符号表

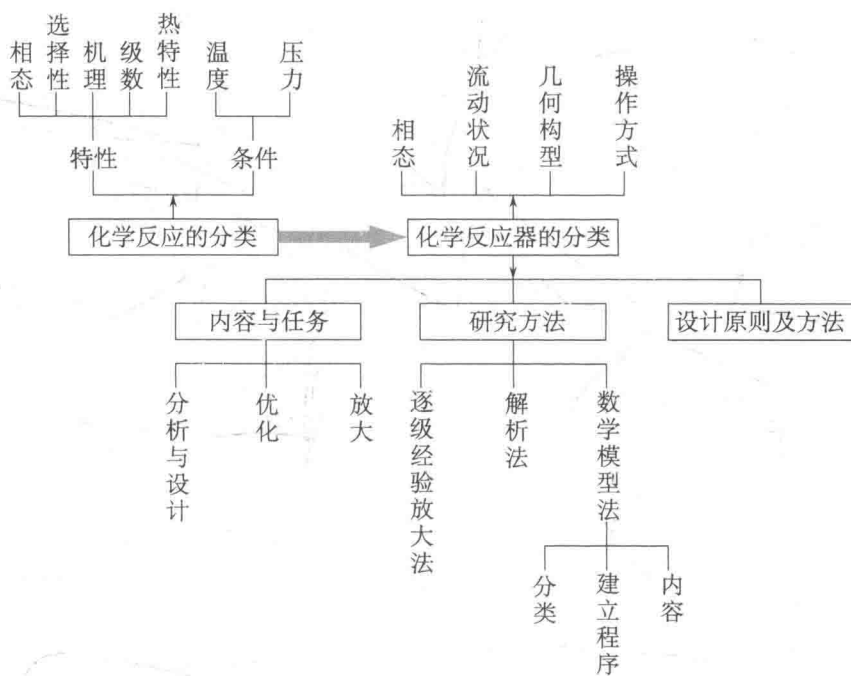
绪论	1
0.1 内容框架	1
0.2 知识要点	1
第 1 章 化学反应动力学	2
1.1 内容框架	2
1.2 知识要点	2
1.3 主要公式	3
1.4 习题解答	5
1.5 练习题	16
第 2 章 停留时间分布与流动模型	19
2.1 内容框架	19
2.2 知识要点	19
2.3 主要公式	20
2.4 习题解答	21
2.5 练习题	26
第 3 章 均相反应器	28
3.1 内容框架	28
3.2 知识要点	28
3.3 主要公式	29
3.4 习题解答	31
3.5 练习题	45
第 4 章 气固相催化反应动力学	50
4.1 内容框架	50
4.2 知识要点	50
4.3 主要公式	51
4.4 习题解答	54
4.5 练习题	73
第 5 章 气固相固定床催化反应器	77
5.1 内容框架	77

5.2	知识要点	77
5.3	主要公式	78
5.4	习题解答	79
5.5	练习题	92
第 6 章	气固相流化床催化反应器	94
6.1	内容框架	94
6.2	知识要点	94
6.3	主要公式	95
6.4	习题解答	99
6.5	练习题	106
第 7 章	气固相非催化反应器	109
7.1	内容框架	109
7.2	知识要点	109
7.3	主要公式	109
7.4	习题解答	110
7.5	练习题	116
第 8 章	气液相反应器	118
8.1	内容框架	118
8.2	知识要点	118
8.3	主要公式	119
8.4	习题解答	121
8.5	练习题	130
第 9 章	聚合反应器	132
9.1	内容框架	132
9.2	知识要点	132
9.3	主要公式	132
9.4	习题解答	134
9.5	练习题	143
附录 A	概念题	144
A.1	0~4 章填空题	144
A.2	0~4 章填空题答案	150
A.3	1~4 章简答题	154
A.4	1~4 章简答题提示	159
附录 B	化学反应工程期末考试题	160
B.1	试卷	160
B.2	参考答案	162

附录 C 化学反应工程研究生入学考试题	167
C.1 试卷	167
C.2 参考答案	169
参考文献	174

绪 论

0.1 内容框架

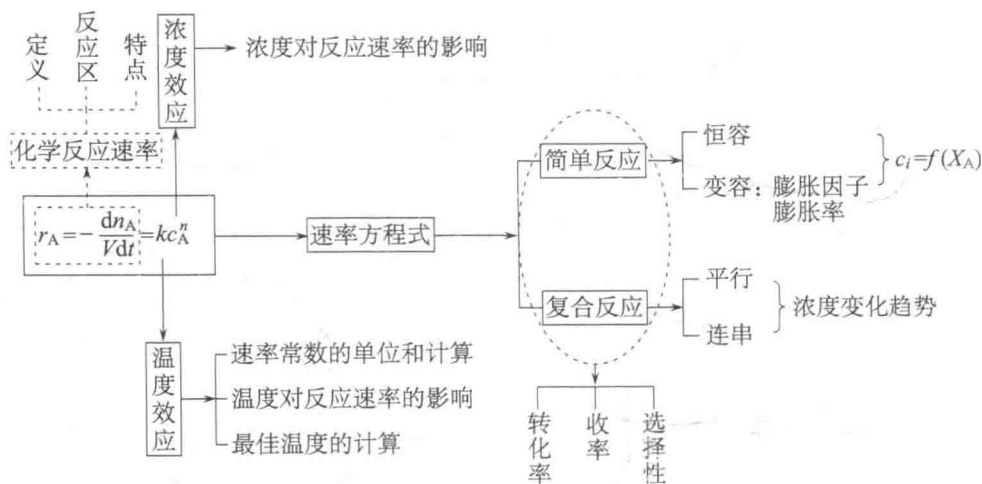


0.2 知识要点

- 0-1 掌握化学反应的工程分类。
- 0-2 掌握工业化学反应器的分类。
- 0-3 了解数学模型分类。
- 0-4 了解数学模型的内容。

第 1 章 化学反应动力学

1.1 内容框架



1.2 知识要点

- 1-1 掌握转化率、收率及选择性的定义、关系及它们表明的意义。
- 1-2 掌握反应速率 r_A 的定义，式中各项的意义、特点。
- 1-3 了解不同速率的表示方法、空间时间与速度的定义、相对反应速率、速率方程的形式。
- 1-4 掌握膨胀因子和膨胀率的定义、物理意义和计算。
- 1-5 掌握速率方程的推导及恒容和变容过程 c_i 和转化率 X_A 的关系式。
- 1-6 掌握复合反应浓度的变化趋势。
- 1-7 掌握影响速率常数 k 的单位及 k 的计算，即阿伦尼乌斯公式的应用。
- 1-8 掌握转化率和温度对各类反应速率的影响。
- 1-9 掌握最佳温度与平衡温度的计算。

1.3 主要公式

转化率

$$X_A = \frac{\text{间歇}}{n_{A0} - n_A} = \frac{\text{恒容}}{c_{A0} - c_A} = \frac{\text{连续}}{F_{A0} - F_A} \frac{F_{A0}}{F_{A0}} \quad (1.1)$$

瞬时选择性

$$S = -\frac{dc_L/dt}{dc_A/dt} = -\frac{dc_L}{dc_A} \quad (1.2)$$

总选择性

$$\bar{S} = \frac{1}{c_{A0} - c_{Af}} \int_{c_{A0}}^{c_{Af}} -S dc_A \quad (1.3)$$

收率

$$Y = \frac{c_L}{c_{A0}} \quad (1.4a)$$

$$Y = \bar{S} X_A \quad (1.4b)$$

空时

$$\tau = V_R / Q_0 \quad (1.5)$$

空速

$$S_v = Q_{ON} / V_R \quad (1.6)$$

空时和空速的关系式

$$\tau = \frac{1}{S_v} \frac{pT_0}{p_0T} \quad (Q_0 \neq Q_{ON}) \quad (1.7a)$$

$$\tau = \frac{1}{S_v} \quad (Q_0 = Q_{ON}) \quad (1.7b)$$

状态方程

$$c_i = \frac{p_i}{RT} = \frac{p_T y_i}{RT} \quad (1.8)$$

相对反应速率(对于反应 $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_L L + \nu_M M$)

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{r_L}{\nu_L} = \frac{r_M}{\nu_M} = \bar{r} \quad (1.9)$$

等温恒容零级反应的速率方程积分式

$$kt = c_{A0} - c_A = c_{A0} X_A \quad (1.10)$$

等温恒容一级反应的速率方程积分式

$$kt = \ln(c_{A0}/c_A) = -\ln(1 - X_A) \quad (1.11)$$

等温恒容二级反应的速率方程积分式

$$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = \frac{1}{c_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (1.12)$$

阿伦尼乌斯公式

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.13)$$

膨胀因子

$$\delta_A = \frac{\sum \text{产物的化学计量系数} - \sum \text{反应物的化学计量系数}}{\text{关键组分A的化学计量系数}} \quad (1.14)$$

膨胀率的定义式

$$\varepsilon_A = \frac{V_f - V_0}{V_0} \quad \text{或} \quad V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad (1.15)$$

膨胀率的计算式

$$\varepsilon_A = \delta_A \nu_{A0} \quad (1.16)$$

变容浓度关系式

$$c_A = c_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad (1.17)$$

$$c_B = \frac{c_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{A0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad (1.18)$$

$$c_L = \frac{\frac{\nu_L}{\nu_A} c_{A0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad (1.19)$$

一级平行反应浓度式($A \xrightarrow{k_1} L, A \xrightarrow{k_2} M$)

$$c_A = c_{A0} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (1.20)$$

$$c_L = \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (1.21)$$

$$c_M = \frac{k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (1.22)$$

速率换算关系式

$$r_{iV} = a r_{iS} = \rho_b r_{iW} \quad (1.23)$$

气相反应速率常数关系式

$$k_c = k_p (RT)^n = k_y (RT/p_T)^n \quad (1.24)$$

活化能

$$E = \frac{R(\ln k_1 - \ln k_2)}{1/T_2 - 1/T_1} = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (1.25)$$

压力平衡常数(对于反应 $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_L L$)

$$K_p = \frac{P_L^{\nu_L}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \quad (1.26)$$

最佳温度

$$T_{\text{opt}} = \frac{T_{\text{eq}}}{1 + T_{\text{eq}} \frac{R}{E_2 - E_1} \ln \left(\frac{E_2}{E_1} \right)} \quad (1.27)$$

1.4 习题解答

1.1 丁二烯是制造合成橡胶的重要原料。制取丁二烯的工业方法之一是将正丁烯和空气及水蒸气的混合气在磷钼铋催化剂上进行氧化脱氢而得到, 其主反应为



此外还有许多副反应, 如生成酮、醛以及有机酸的反应。反应在温度约 350°C , 压力 2 atm ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 左右下进行。根据分析得到反应前后的物料组成(摩尔分数)如下

组成	反应前/%	反应后/%	组成	反应前/%	反应后/%
正丁烷	0.63	0.61	氮	27	26.10
正丁烯	7.05	1.70	水蒸气	57.44	67.070
丁二烯	0.06	4.45	一氧化碳	—	1.20
异丁烷	0.50	0.48	二氧化碳	—	1.80
异丁烯	0.13	0	有机酸	—	0.20
正戊烷	0.02	0.02	酮、醛	—	0.10
氧	7.17	0.64			

试根据表中的数据计算正丁烯的转化率、丁二烯的收率以及反应的选择性。

【解】 由正丁烯氧化反应知, 反应过程中, 反应混合物的总物质的量发生变化。如果进料为 100 mol , 则由氮平衡可算出反应后混合气的量为

$$100 \times 27 / 26.1 = 103.448 (\text{mol})$$

其中, 正丁烯的量 $= 103.448 \times 1.70\% = 1.759 (\text{mol})$, 丁二烯的量 $= 103.448 \times 4.45\% = 4.603 (\text{mol})$ 。

若以反应器进料为基准, 由式(1.1)得正丁烯的转化率

$$X_A = \frac{7.05 - 1.759}{7.05} \times 100\% = 75.05\%$$

由式(1.4a)得丁二烯的收率为

$$Y = \frac{4.603 - 0.06}{7.05} \times 100\% = 64.44\%$$

由式(1.4b)得反应的选择性为

$$\bar{S} = \frac{64.44\%}{75.05\%} \times 100\% = 85.86\%$$

由计算可知,已转化的正丁烯中只有 85.86%变成丁二烯,其余则转变成不希望的产物,如 CO 、 CO_2 、有机酸及酮、醛等。这些杂质的存在是由于反应过程中存在着一系列副反应。

1.2 某氨合成塔,入塔体积流量 $Q_{\text{ON}}=10^5 \text{ m}^3/\text{h}$,入塔气中氨含量为 5%(体积分数),出塔气氨含量为 15%,催化剂装填量 $V_R=5 \text{ m}^3$,操作压力 $p=300 \text{ atm}$,操作平均温度 470°C ,求:

(1) 进反应器空速; (2) 氨分解基空速; (3) 出反应器空速; (4) 虚拟标准空时; (5) 实际空时。

【解】 空速由式(1.6)计算,空时由式(1.5)计算,即

(1) 进反应器空速

$$S_v = \frac{10^5}{5} = 2 \times 10^4 (\text{h}^{-1})$$

(2) 氨分解基空速

$$S_v = \frac{10^5(1+0.05)}{5} = 2.1 \times 10^4 (\text{h}^{-1})$$

(3) 出反应器空速

$$S_v = \frac{10^5[(1+0.05)/(1+0.15)]}{5} = 1.826 \times 10^4 (\text{h}^{-1})$$

(4) 虚拟标准空时

$$\tau_0 = \frac{3600}{2.1 \times 10^4} = 0.171(\text{s})$$

(5) 实际空时

$$\tau = \frac{3600}{2.1 \times 10^4} \frac{300 \times 273}{1 \times 743} = 18.896(\text{s})$$

1.3 在 223°C 等温下进行亚硝酸乙酯的气相分解反应:



设反应为一级不可逆反应,反应速率常数与温度的关系为

$$k=1.39 \times 10^{14} \exp(-37700/RT) \text{ s}^{-1}, R=1.987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$