

〔美〕O. 列文斯比尔 著

# 化 学 反应器

*THE CHEMICAL  
REACTOR OMNIBOOK*



化学工业出版社

11.18  
11

# 化 学 反 应 器

〔美〕O.列文斯比尔 著

郑远扬 赵永丰 等译

315.3561

烃 [加 压 出] 版 社

## 译 者 的 话

本书是作者用其手写稿影印出版的，为便于读者阅读和适应制版印刷的要求，我们在翻译过程中作了以下工作：

1. 原书章号是以10为单位分组编排的，不分篇。译本将全书各章划分为七篇和一个附录，章号亦作相应改变；但各章排列次序保持不变。

2. 原书公式号不全，无图号和表号，译本均加以编号，并在译文中予以适当呼应；原书个别地方章节层次前后不一致，译本尽可能予以统一。

3. 原书的附图均系徒手画的，且有的图内文字注释太多，译本重新绘制了所有附图，并视情况，将图中过多的文字注释移于正文中。

4. 原书无符号表，译本编制了统一的符号表，作为附录，便于查阅。

5. 在保持原意的基础上，对原书中不够连贯和赘述之处进行了适当的处理（例如：作者前言采用节译的方式）。

参加本书翻译的有：殷慧龄（第一篇）、郑远扬（第二篇和第三篇）、文联奎（第四篇）、赵兰玉（第五篇）、赵永丰（第六篇和第七篇），由郑远扬统编，赵永丰校订，冯琪绘图。

对于译文中的不恰当和错误之处，热诚希望读者给予指出。

## 前 言

本书从一批习题开始，加上一些关键公式，再结合几个实际问题，配上几段说明：当你这一学科感到迷惑，也不清楚如何深入时，可以求助于“全书”一类书籍。这就是本书希望起的作用。

本书适于作为：

- 反应器设计方法的参考书；
- 课程学习的补充教材；
- 自学本学科课程的基础。

我主张学习一定要结合实践，并尝试将概念应用于新情况。因此，本书侧重在解决问题方面。当试着运用碰到困难时，可再参阅教科书。本书强调原理，对问题力求简化，大多数解答只有一页或更小的篇幅。

对于本教科书我想提醒读者，尽管内容较长但已进行了浓缩，多数情况下都省略了中间详细推导，而是从假设或起始点直接导出最终有用的表达式。这种简化的处理方法，在前面几章特别明显。

在回顾我的第一本书送去出版时，我曾自信它是正确而没有错误的，但后来我得知该书竟有400多处错误（该书附有勘误表，在翻译过程中已进行了更正——译者注）。因此，如有读者对本书的论证提出问题（书中有大量基础性的分析），或者发现书中有错误，无论大小均请指出，我将不胜感激。

O. 列文斯比尔

1979年5月于俄勒冈

# 说 明

## 基本思想

对于化学反应器特性的研究的深度和复杂程度有所不同，我总是采用简单的模型，因为简单的模型不但容易求解，而且一般都能说明过程的主要特性。当然，假如需要的话，简单模型也可以进一步精炼和扩展，但如果扩展后得到不同的结果，此时就应小心。Albert Einstein曾指出：“对任何事物的分析，应该尽可能简单，但也不应过于简化”。

总之，考虑到有很多的重要内容应首先学习，所以在本书中，作者避免采用一些复杂的内容和处理方法。

## 本书的讲授

本书部分章节适于作为反应器初级课程的教材，其余章节则可作为提高课程的教材。具体建议是：

作为主要基础，反应器初级课程可包括以下各章节：第一篇的第一章到第四章和第五章的前五节，第二篇的第一章、第二章、第四章的前两节和第五章的前三节，第五篇的第一章和第二章的前三节，第六章的第一章和第二章。将这些章节合并，即可单独成为一化学反应器的缩型本。

学习以上内容后，余下章节即可根据需要按不同次序学习。例如：

气-固系统，包括第二篇的第三章和第六章，第三篇，第五篇的其余各章，

第四篇，第六篇的其余各章，第七篇；

第一篇的第六章、第七章，第二篇的第四章和第五章的其余各节。

## 初级课程的学习安排

包括作者在内的许多教师已采用本书作为自学课程的基本教材（有时也增加一些内容）。每位教师的教授方法各不相同，以下是我采用的方法：

1. 告诉学生：凡完成十二章学习的，得分可为优；而完成七章学习的，则为一般通过。
2. 学生学完每一章，并作了该章的一些习题后，自己认为已准备好，即可参加考查。考查是从每章所附的习题中选出两个题，让学生作，如果学生考查通过，则可进行下一章的学习；否则，重新学习该章。
3. 每周可进行二至三次考查。
4. 教师是作为顾问来帮助学生学习的，帮助学生掌握课程内容，并通过考查。当然，如果学生能将每章所附的习题全部完成，考查是一定能通过的。
5. 每周进行一次课堂讲授，讲授内容是这一部分课程的主要思路，其发展历程中的最主要点，以及工业上的重要经验等等。

学生喜欢这种方法，因为他们事先就明确了要求，因而自己可作相应的学习安排。但对教师来说，工作份量是加重了。有时我也不能满意，因为有时学生掌握不了这种形式的学习方法，而把精力放在较窄范围里所遇到的问题中；对此，应细心加以引导。

## 习题

习题在本书中占有很大篇幅，故有必要加以说明。

首先应当指出, 解答这些习题没有什么秘诀, 其方法和公式均可在本书中找到 (事实上, 往往是先有习题, 然后安排教材内容作为配合)。大部分习题要求的解答都很简短, 只有少数习题需要解答的篇幅长一些。

习题按不同内容分组, 用A、B、C、……字母表示; 对Z组习题, 则只要求讨论。带有•号的习题表示较难, 带有••号的习题份量较大, 一般都不适于作考查题。在学生学习时, 每一组习题可只选作一个。

### 参 考 文 献

下列参考书在本书正文中均以简化方式出现, 即只用著者姓名或用缩写书名下加横线表示。

- J.J. Carberry "*Chemical and Catalytic Reactors*" McGraw-Hill, 1976.  
W.H. Corcoran and W.N. Lacey "*Introduction to Chemical Engineering Problems*" McGraw-Hill, 1970.  
P.V. Danckwerts "*Gas-Liquid Reactions*" McGraw-Hill, 1970.  
J.F. Davidson and D. Harrison "*Fluidized Particles*" Cambridge Univ. Press, 1963.  
K.G. Denbigh and J.C.R. Turner "*Chemical Reactor Theory; an Introduction*" 2nd ed., Cambridge Univ. Press, 1971.  
M. Dixon and E.C. Webb "*Enzymes*" 2nd ed., Academic Press, 1964.  
C.G. Hill, Jr. "*An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*" Wiley, 1977.  
A. Husain and K. Gangiah "*Optimization Techniques for Chemical Engineers*" Macmillan of India, Delhi, 1976.  
L.T. Fan "*The Continuous Maximum Principle; a Study of Complex Systems Optimization*" Wiley, 1966.  
L.T. Fan and C.Y. Wen "*Models for Flow Systems and Chemical Reactors*" Dekker, 1975.  
D. Kunii and O. Levenspiel "*Fluidization Engineering*" Wiley, 1969.  
CRE<sup>2</sup>: O. Levenspiel "*Chemical Reactor Engineering*" 2nd ed., Wiley, 1972.  
B.G. Levich "*Physicochemical Hydrodynamics*" Prentice Hall, 1962.  
J. Monod "*Recherches sur la Croissance des Cultures Bacteriennes*" 2nd ed., Herman, Paris, 1958.  
J.H. Perry "*Chemical Engineers' Handbook*" McGraw-Hill; 3rd ed., 1950; 5th ed., 1973.  
C.N. Satterfield "*Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*" M.I.T. Press, 1970.  
T.K. Sherwood, R.L. Pigford and C.R. Wilke "*Mass Transfer*" McGraw-Hill, 1975.  
J.M. Smith "*Chemical Engineering Kinetics*" 2nd ed., McGraw-Hill, 1970.

# 目 录

译者的话

前言

说明

|                                                      |         |
|------------------------------------------------------|---------|
| 第一篇.....                                             | ( 1 )   |
| 第一章 均相化学反应器概述.....                                   | ( 1 )   |
| 第二章 间歇反应器.....                                       | ( 13 )  |
| 第三章 稳定状态活塞流反应器.....                                  | ( 24 )  |
| 第四章 稳定状态全混流反应器.....                                  | ( 37 )  |
| 第五章 理想反应器的扩展.....                                    | ( 49 )  |
| 第六章 复合反应的定性分析.....                                   | ( 65 )  |
| 第七章 一步反应——平行反应、并列反应.....                             | ( 77 )  |
| 第二篇.....                                             | ( 88 )  |
| 第一章 多相反应器概述.....                                     | ( 88 )  |
| 第二章 固体催化反应概述.....                                    | ( 98 )  |
| 第三章 多孔催化剂颗粒——动力学状况的辨识.....                           | ( 110 ) |
| 第四章 反应器中的微孔扩散效应.....                                 | ( 125 ) |
| 第五章 填充床反应器.....                                      | ( 143 ) |
| 第六章 细颗粒催化剂流化床反应器.....                                | ( 162 ) |
| 第三篇.....                                             | ( 177 ) |
| 第一章 多孔颗粒催化剂的降活——颗粒催化剂间歇装料反应器的动力学和操<br>作方程式.....      | ( 177 ) |
| 第二章 间歇装料慢速降活颗粒催化剂的反应器.....                           | ( 192 ) |
| 第三章 连续流动降活颗粒催化剂的反应器.....                             | ( 207 ) |
| 第四章 在固体催化剂上的气/液反应——滴流床反应器、悬浮催化剂反应器<br>及三相流化床反应器..... | ( 216 ) |
| 第四篇.....                                             | ( 223 ) |
| 第一章 气-液和液-液反应动力学.....                                | ( 223 ) |
| 第二章 气-液和液-液反应器的设计.....                               | ( 234 ) |
| 第五篇.....                                             | ( 251 ) |
| 第一章 气-固反应动力学,不变粒径颗粒的缩核模型 ( SCM ).....                | ( 251 ) |
| 第二章 气-固反应器, 固体粒径不变, 气体环境恒定, 缩核模型.....                | ( 258 ) |
| 第三章 气-固反应器, 固体粒径不变, 气体环境改变, 缩核模型.....                | ( 274 ) |
| 第四章 变径颗粒模型.....                                      | ( 281 ) |
| 第五章 固体反应动力学模型.....                                   | ( 301 ) |
| 第六篇.....                                             | ( 319 ) |

|     |                               |         |
|-----|-------------------------------|---------|
| 第一章 | 流动模型 (接触模型) .....             | ( 319 ) |
| 第二章 | 组合模型 .....                    | ( 342 ) |
| 第三章 | 示踪物曲线的平均值与方差 .....            | ( 354 ) |
| 第四章 | 分散模型 .....                    | ( 362 ) |
| 第五章 | 多釜串联模型 .....                  | ( 382 ) |
| 第六章 | 层流对流模型 .....                  | ( 389 ) |
| 第七篇 | .....                         | ( 399 ) |
| 第一章 | 酶发酵 .....                     | ( 399 ) |
| 第二章 | 细菌发酵概述 .....                  | ( 413 ) |
| 第三章 | 细菌发酵——底物控制, 无中毒Monod动力学 ..... | ( 417 ) |
| 第四章 | 细菌发酵——产物致毒系统 .....            | ( 432 ) |
| 附录  |                               |         |
|     | 物理量的因次、单位、单位换算和数量级 .....      | ( 443 ) |
|     | 部分习题答案 .....                  | ( 449 ) |
|     | 符号表 .....                     | ( 450 ) |

# 第一篇

## 第一章 均相化学反应器概述

反应器具有各种形式及规格,适用于各种类型的反应,如炼油厂中大型催化裂化反应器,炼铁用的巨型高炉,处理污水的活性污泥池,生产塑料、涂料和纤维用的聚合釜,制造各种药品如阿斯匹林、盘尼西林、节育药品的制药反应器以及酿酒发酵罐等等。

为了了解反应器的性能,必须知道反应动力学、流动模型(接触模型)及操作方程式。如图1-1-1所示。

操作方程式关联了进料和出料的关系;接触模型描述反应器中物料的流动和相互接触的状况,例如是先混合还是后混合以及它们的聚集状态(由于物料性质的不同固体粒子容易聚集而液滴则不聚结);动力学方程描述反应的快慢,如反应很快,则反应器出口达到平衡组成,如反应很慢,则化学反应速度及热量和质量的传递将决定反应器中发生的情况。

本书主要讨论对于各种动力学及接触模型建立的关联出、入口关系的表达式,或称为操作方程式,即

$$\text{出料} = f[\text{入料}, \text{动力学}, \text{接触状况}]$$

操作方程之所以重要,是因为可以根据它来比较各种设计及条件,选择最佳者。同时也可以用它进行设备放大。

首先考虑单相系统,在该系统中,流经反应器进行反应的物料为单一的气体或液体(1-9章)●。所学到的基本原理,很大一部分将用在解决更为困难和重要的非均相反应系统的设计问题,这种系统中有两个或两个以上的相互相接触及反应。

### 1. 简单反应器的型式

理想流动模型如图1-1-2所示。我们经常试图使实际反应器尽可能接近理想反应器。

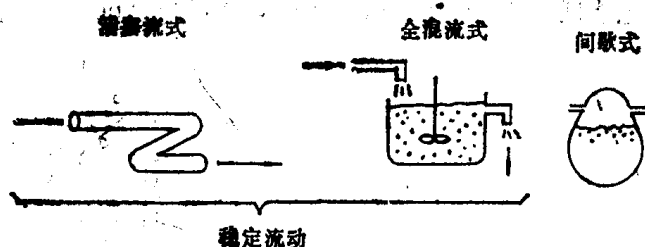


图 1-1-2

(1) 间歇式 反应器内各处组成均一, 但组成随反应时间而变化。

(2) 活塞流式 流体通过反应器时, 不存在早混合或迟混合以及返混现象, 流体在反应器内依次由入口向出口移动。

(3) 全混流式 流体在反应器内均匀混合, 反应器内各处及出口组成相同。我们对上述三种反应器特别感兴趣, 是因为容易建立操作方程, 而且经常是最佳模型。后面, 我们将考虑循环式、多级式(图1-1-3)和其他流动形式结合的反应器、以及实际反应器对理想反应器的偏离等情况。

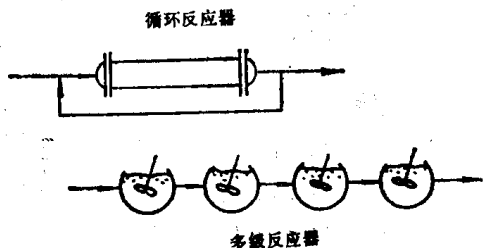


图 1-1-3

## 2. 速度方程

在单相反应系统中, 最经常用来表达反应速度的方程式为:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{(\text{A消失的摩尔数})}{(\text{反应器单位体积})(\text{时间})}$$

该式说明A的消耗速度, “-”表示被消耗。设反应物为A、B..., 得到的反应产品为R、S..., 经验说明, 反应速度受流体组成及能量的影响, 所谓能量是指包括温度(分子随机动能)、系统内的光强度(影响原子间键能)及磁场等。一般仅需考虑温度, 可以写成

$$-r_A = f(\text{温度相关项}, \text{浓度相关项})$$

例如

$$-r_A = kC_A^a = k_0 e^{-E/RT} C_A^a \quad (1-1-1)$$

式中  $k$ ——反应速度常数, (摩尔/米<sup>3</sup>)<sup>1-a</sup> · 秒<sup>-1</sup>;

$a$ ——反应级数;

$E$ ——活化能,  $k_0 e^{-E/RT}$  为温度相关项。

下面简单说明反应速度与温度及浓度的关系。

(a) 温度对反应速度的影响

反应速度与温度往往呈指数的关系, 如图1-1-4。

这种关系常常用Arrhenius定律表达:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

式中  $E$  为活化能, 焦耳/摩尔;  $R$  为气体常数, 等于8.314焦耳/摩尔·K或8.314帕·米<sup>3</sup>/摩尔·K或1.987卡/摩尔·K或8.206×10<sup>-5</sup>米<sup>3</sup>·大气压/摩尔·K。

固定 $C_A$ , 用半对数坐标作图, 如图1-1-5, 斜率为 $-\frac{E}{R}$ 。斜率大, 则活化能高, 反应对温度敏感; 斜率小, 则活化能低, 反应对温度不敏感。高 $E$ 值(200~400千焦耳/摩尔)为典型

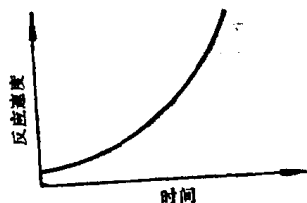


图 1-1-4

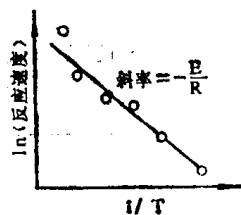


图 1-1-5

的气相反应, 反应仅在高温下进行(如燃烧, 自由基反应)。低 $E$ 值(20~80千焦耳/摩尔)为典型

的酶反应,生物反应等,反应可在室温下进行。

### (b) 组成对反应速度的影响

图1-1-6为组成对速度的关系曲线,其表达式为:

或

$$\begin{aligned} -r_A &= kC_A \\ -r_A &= kC_A^2 \\ -r_A &= kC_A C_B \\ -r_A &= k_1 C_A - k_2 C_B \end{aligned}$$

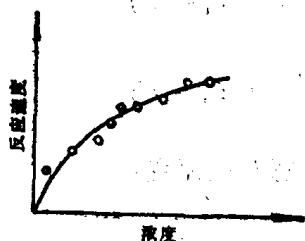


图 1-1-6

但有时需用较复杂的表达式, 如对于下述反应



则

$$-r_{NH_3} = k_1 \frac{C_{N_2} C_{H_2}^{3/2}}{C_{NH_3}^2} - k_2 \frac{C_{NH_3}}{C_{H_2}^{3/2}}$$

该浓度关联式, 只有用猜算的方法确定。一般总是首先由简单形式开始, 然后再用其他特殊形式。用  $-r_A = kC_A$  猜算如图1-1-7(a); 用  $-r_A = kC_A^2$  猜算如图1-1-7(b)。或者使用其他形式, 当使用  $-r_A = kC_A^n$  猜算时,  $n$  可以是任何值。

$$-r_A = kC_A^n$$

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A$$

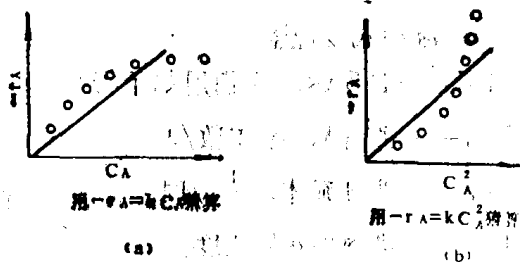


图 1-1-7

作  $\ln C_A$  对  $\ln(-r_A)$  曲线, 见图1-1-8。直线斜率为  $n$ , 截距为  $\ln k$ 。很多其他可使用的实验或研究方法可参考有关的化工动力学或反应器参考书。

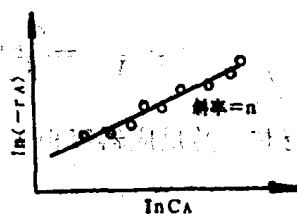


图 1-1-8

### 3. 命名

#### (a) 间歇反应器

采用下列符号:

$N_{A0}$  —— 时间  $t=0$  时反应器内 A 的摩尔数;

$N_A$  —— A 在  $t$  时的摩尔数,  $N_A = N_{A0} (1 - X_A)$ ;

$V$  —— 反应器体积, 实际指反应流体的体积;

$t$  —— 反应时间;

$t_{1/2}$  —— 当  $C_{A0}$  降到  $\frac{C_{A0}}{2}$  时的时间;

$X$  —— 反应物转化率。



图 1-1-9

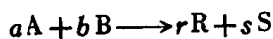
图1-1-9所示反应器, 其体积不变, 但也可以是变的, 如图1-1-10, 为活塞式反应器。



图 1-1-10

对于气体

气体压力与浓度是相关的。对理想气体且反应器容积恒定，当反应进行时，摩尔数发生变化，总压 $\pi$ 随时间而变化。例如



$$\Delta n = r + s - (a + b)$$

对于反应物

$$P_A = C_A RT = P_{A0} + \frac{a}{\Delta n} (\pi_0 - \pi) \quad (1-1-2)$$

对于产物

$$P_R = C_R RT = P_{R0} - \frac{r}{\Delta n} (\pi_0 - \pi) \quad (1-1-3)$$

压力、温度恒定，则反应时摩尔数发生变化，反应器体积随时间而变化：

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)$$

$$\varepsilon_A = \frac{V_{A \text{ 全反应}} - V_{\text{未反应}}}{V_{\text{未反应}}} = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} \quad (1-1-4)$$

(b) 流动式反应器

如图1-1-11所示，我们用如下符号：

$F_{A0}$ ——进料A，摩尔数/时；

$V_0$ ——进料流体，米<sup>3</sup>/时；

$C_{A0}$ ——进料中A的浓度。

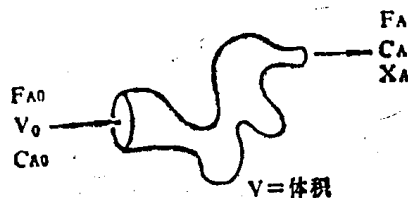


图 1-1-11

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A)$$

$$\tau = \frac{V}{V_0} = \frac{C_{A0} V}{F_{A0}}, \text{ 小时} \quad (1-1-5)$$

$\tau$ 称为空时，是反应器容积大小的度量，或指处理与反应器容积相同的进料体积所需的反应时间。

而 $\bar{t}$ 为流体在反应器内平均停留时间（小时）。对密度恒定系统， $\bar{t} = \tau = \frac{V}{V_0}$ ，对密度变化系统则 $\bar{t} \neq \tau$ ， $\bar{t} \neq \frac{V}{V_0}$ ，很难找出两者的相互关系。

对流动式反应器，反应物浓度与转化率之间的关系并不明显，它取决于多种因素。

例1 密度恒定系统，包括绝大部分液体反应和在恒温、恒压下操作且反应过程中摩尔数不变的气体反应。在此， $C_A$ 与 $X_A$ 的关系如下：

$$\left. \begin{aligned} X_A &= 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} & dX_A &= -\frac{dC_A}{C_{A0}} \\ \frac{C_A}{C_{A0}} &= 1 - X_A & dC_A &= -C_{A0} dX_A \end{aligned} \right\} \varepsilon_A = 0 \quad (1-1-6)$$

A、B与R之间变化关系为：

$$\frac{C_{A0} - C_A}{a} = \frac{C_{B0} - C_B}{b} = \frac{C_{R0} + C_R}{r}$$

或

$$\frac{C_{A0} X_A}{a} = \frac{C_{B0} X_B}{b}$$

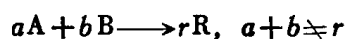
例2 气体密度变化, 但温度与压力恒定, 气体密度的变化是由于反应时摩尔数变化。另外, 单元流体的体积随转化率变化呈线性关系即  $V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)$ 。在此情况下

$$\left. \begin{aligned} X_A &= \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} + \varepsilon_A C_A} & dX_A &= -\frac{C_{A0} (1 + \varepsilon_A)}{(C_{A0} + \varepsilon_A C_A)^2} dC_A \\ \frac{C_A}{C_{A0}} &= \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} & -\frac{dC_A}{C_{A0}} &= -\frac{1 + \varepsilon_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2} dX_A \end{aligned} \right\} \varepsilon_A \neq 0 \quad (1-1-7)$$

对另一种反应物B, 有下面变化

$$\frac{a \varepsilon_A}{C_{A0}} = \frac{b \varepsilon_B}{C_{B0}} \quad \frac{C_{A0} X_A}{a} = \frac{C_{B0} X_B}{b}$$

例3 密度、温度和压力变化, 按下式进行的气相反应 (见图1-1-12):



取某一反应物为基准以决定转化率, 该反应物称为“关键反应物”, 如取A, 对理想气体

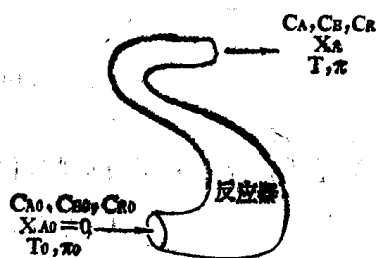


图1-1-12

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)}{1 + \varepsilon_A \frac{C_A}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)} & \text{或} & \quad \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right) \\ X_A &= \frac{\frac{C_{B0} - C_B}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)}{\frac{b}{a} + \varepsilon_A \frac{C_B}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)} & \text{或} & \quad \frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{\frac{C_{B0} - b X_A}{a} \left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right)}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right) \\ X_A &= \frac{\frac{C_R}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right) \frac{C_{R0}}{C_{A0}}}{\frac{r}{a} - \varepsilon_A \frac{C_R}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)} & \text{或} & \quad \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{\frac{C_{R0} + r X_A}{a} \left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right)}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right) \end{aligned}$$

式中  $\varepsilon_A$  可由化学计量关系求得 (温度、压力恒定),  $\left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right)$  项, 在高压和非理想气体情况下可用  $\left( \frac{Z_0 T_0 \pi}{Z T \pi_0} \right)$  代替。

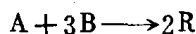
如取另一反应物B为关键反应物, 则

$$\frac{a \varepsilon_A}{C_{A0}} = \frac{b \varepsilon_B}{C_{B0}} \quad \text{及} \quad \frac{C_{A0} X_A}{a} = \frac{C_{B0} X_B}{b}$$

对于液体或恒压恒密度的等温气体,  $\varepsilon_A \rightarrow 0$ ,  $\left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right) \rightarrow 1$ , 则上式可大为简化。

例 气体原料在 720 K 和 1.2 大气压下进入反应器,  $C_{A0} = 100$ ,  $C_{B0} = 150$ ,  $C_{R0} = 50$ ,

$C_{i0} = 100$ ,  $i$  为一惰性物质。在反应器内 A 和 B 按下式化合



反应器出口气体通过一冷却器, 离开系统时温度为 300 K、压力为 1 大气压,  $C_A = 160$ , 求冷却器出口处  $X_A$ 、 $C_B$  及  $C_R$  值, 假设为理想气体。

解 首先作系统的流程图, 如图 1-1-13。

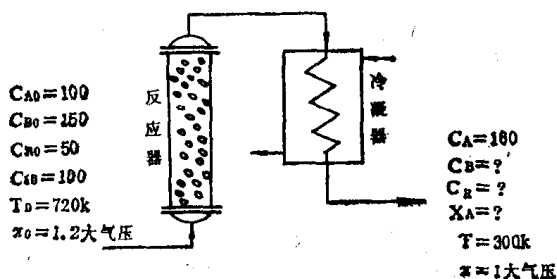


图 1-1-13

在入口条件下, 取 400 体积气体作基准,

求  $\epsilon_A$ 。

$$\text{当 } X_A = 0 \quad V = 100A + 150B + 50R + 100i = 400 \text{ 体积}$$

$$\text{当 } X_A = 1 \quad V = 0A + (-150B) + (50R + 200R) + 100i = 200 \text{ 体积} \\ (\text{温度、压力与 } X_A = 0 \text{ 时相同})$$

$$\epsilon_A = \frac{200 - 400}{400} = -\frac{1}{2}$$

因为取 A 为基准, 上式中 B 反应物可能出现 “-” 号, 对计算无妨碍。代入

$$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)}{1 + \epsilon_A \frac{C_A}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)} = \frac{1 - \frac{160}{100} \left( \frac{300}{720} \cdot \frac{1.2}{1} \right)}{1 + \left( -\frac{1}{2} \right) \frac{160}{100} \left( \frac{300}{720} \cdot \frac{1.2}{1} \right)} = \frac{1}{3}$$

$$C_B = 100 \left( \frac{\frac{150}{100} - \frac{3}{1} \cdot \frac{1}{3}}{1 + \left( -\frac{1}{2} \right) \left( \frac{1}{3} \right)} \right) \left( \frac{720}{300} \cdot \frac{1}{1.2} \right) = 120$$

$$C_R = 100 \left( \frac{\frac{50}{100} + \frac{2}{1} \cdot \frac{1}{3}}{1 + \left( -\frac{1}{2} \right) \frac{1}{3}} \right) \left( \frac{720}{300} \cdot \frac{1}{1.2} \right) = 280$$

#### 4. 压力转换为浓度

在气体反应中, 速度/方程式中组成项往往用反应空间中的分压表示, 在这种情况下, 通常最好先将压力转换为浓度, 然后再进行分析。

$$-r_A = k_p P_A^2 \Rightarrow -r_A = k C_A^2$$

式中  $r_A$  —— [摩尔/升·秒] 或 [摩尔/米<sup>3</sup>·秒]

$k_p$  —— [摩尔/升·大气压<sup>2</sup>·秒] 或 [摩尔/米<sup>3</sup>·帕<sup>2</sup>·秒]

$P_A$  —— [大气压] 或 [帕]

$k$  —— [(升/摩尔)<sup>2</sup>·秒<sup>-1</sup>] 或 [(米<sup>3</sup>/摩尔)<sup>2</sup>·秒<sup>-1</sup>]

$C_A$  —— [摩尔/升] 或 [摩尔/米<sup>3</sup>]

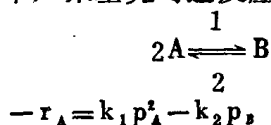
对理想气体可直接用下式换算

$$P_A = C_A R T$$

式中  $P_A$  —— [帕] 或 [大气压]

$C_A$  —— [摩尔/升] 或 [摩尔/米<sup>3</sup>]

$R = 8.314 \text{ 米}^3 \cdot \text{大气压} / \text{摩尔} \cdot \text{K}$  或  $0.082 \text{ 升} \cdot \text{大气压} / \text{摩尔} \cdot \text{K}$   
 例 在  $610 \text{ K}$  及  $1 \text{ 大气压}$  下, 某基元可逆反应如下:



式中  $k_1$  ——  $10^{-3} \text{ 摩尔} / \text{升} \cdot \text{大气压}^2 \cdot \text{时}$

$k_2$  ——  $0.5 \text{ 大气压}^{-1}$

将此速率方程式用浓度单位表示。

解 在  $1 \text{ 大气压}$  下可以假设为理想气体

$$p_A = C_A RT = (C_A \text{ 摩尔} / \text{升}) (0.082 \text{ 升} \cdot \text{大气压} / \text{摩尔} \cdot \text{K}) (610 \text{ K}) = 50 C_A$$

或  $1 \text{ 大气压} = 0.02 \text{ 摩尔} / \text{升}$

$$\begin{aligned} K_c &= (0.5 \text{ 大气压}^{-1}) (1 \text{ 大气压} / 0.02 \text{ 摩尔} / \text{升}) \\ &= 25 \text{ 升} / \text{摩尔} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_1 &= (10^{-3} \text{ 摩尔} / \text{升} \cdot \text{大气压} \cdot \text{时}) (1 \text{ 大气压} / 0.02 \text{ 摩尔} / \text{升})^2 \\ &= 2.5 \text{ 升} / \text{摩尔} \cdot \text{时} \end{aligned}$$

$k_2$  未知, 但可由平衡常数求得

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

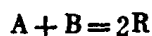
因此 
$$k_2 = \frac{k_1}{K_c} = \frac{2.5 \text{ 升} / \text{摩尔} \cdot \text{时}}{25 \text{ 升} / \text{摩尔}} = 0.1 \text{ 时}^{-1}$$

则所求反应速率方程式为

$$-r_A = 2.5 C_A^2 - 0.1 C_A \quad (K_c = 25 \text{ 升} / \text{摩尔})$$

## 第一章 习 题

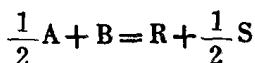
A1. 某反应的化学计量式为:



试求反应级数。

A2. 已知反应  $2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_5$ , 试求反应中三种物质的生成和消失速率关系式。

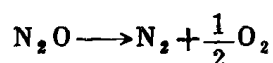
A3. 某反应的化学计量式为:



其反应速度方程式为  $-r_A = 2C_A^{0.5} C_B$ , 试求当反应的化学计量式为  $A + 2B = 2R + S$  时, 该反应的速度方程式。

A4. 实验表明臭氧的均相分解反应速度为  $-r_{\text{O}_3} = \frac{k[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$ . 试问, 对于  $\text{O}_3$  的反应级数是多少? 对于  $\text{O}_2$  的反应级数是多少? 总的反应级数是多少?

A5. 已知  $\text{N}_2\text{O}$  的分解反应如下:



$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}]^2}{1 + k_2 [\text{N}_2\text{O}]}$$

试问, 对于 $N_2O$ 的反应级数是多少? 总的反应级数是多少?

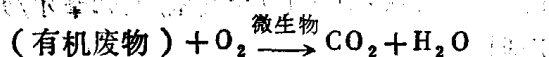
A6. 某火箭发动机, 燃烧按化学计量混合的液态氢(燃料)和液态氧(氧化剂)混合物, 燃烧室是圆筒形, 长75厘米, 直径60厘米, 燃烧产生108公斤/秒的排放气。设氢完全燃烧, 试分别求氢及氧的反应速度。

A7. 人体重75公斤, 每天消耗的食物相当于6000千焦耳, 假设食物全部是葡萄糖, 总的反应为:

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ ,  $-\Delta H_r = 2816$ 千焦耳试求人的代谢速度, 以每秒每米<sup>3</sup>人耗氧的摩尔数表示。

A8. 大型中心发电站(约1000兆瓦)采用流化床燃烧室, 供给240吨煤/天(90% C、10%  $H_2$ ), 其中50%在流化床中燃烧, 其余50%用于系统的其他地方。在某一个设计中, 10个床组成一个流化床组, 每一个长20米, 宽4米, 煤层厚1米。试求流化床内的反应速度(以消耗的氧为基准)。

A9. 考虑某小城镇的污水处理工厂, 废水量32000米<sup>3</sup>/天, 流经工厂的污水平均停留时间8小时, 空气鼓泡通入反应罐, 罐内的微生物使有机物分解:



进料中BOD为200毫克 $O_2$ /升, 出料中BOD可忽略不计, 试求反应罐中反应速度或BOD的减少速度。

B10. 正壬烷热裂解生成小分子的反应, 在1100K时的反应速度较1000K时大20倍, 试求此分解反应的活化能。

B11. 如果一个反应, 500K时的反应速度较400K时大1000倍, 试求600K时的反应速度。

B12. 乙烷裂解反应进行时, 活化能约为300千焦耳, 试问650℃时分解速度较500℃快多少?

B13. 19世纪中叶, 昆虫学家Henri Fabre观察到, 法国蚁在热天非常忙碌地为生活奔走, 而在冬天相当懒惰。观察这一结果, 我发现俄勒冈州蚁奔走的速度和气温的关系如下:

|           |     |     |     |     |     |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 运动速度, 米/时 | 150 | 180 | 230 | 295 | 370 |
| 温度, °C    | 13  | 16  | 22  | 24  | 28  |

表示蚂蚁忙碌程度变化的活化能是多少?

B14. 某反应 $E = 4000$ 千焦耳, 试求反应速度变化的百分率: (a) 温度从300K升到310K; (b) 2000K升到2010K。

B15. 某反应器最高允许温度为800K, 目前操作仪器指示为780K, 有20K的安全余地以防进料波动及操作不灵敏等。如使用更为灵敏的操作系统, 可将温度升至792K, 而且有同样地安全系数。如果在反应器内发生反应的活化能为175千焦耳, 问此变化将使反应速度增加多少?

B16. 某发酵反应, 一般在20℃下进行, 温度升高则反应速度增快, 其数值如下:

|               |    |    |    |
|---------------|----|----|----|
| 温度, °C        | 24 | 27 | 33 |
| 反应速度较20℃时增加 % | 15 | 25 | 50 |

试求该反应的活化能。

B17. 我曾注意到姑娘们聚会的次数, 27℃温暖的天气比15℃天气多二倍, 如果能用“活化能”来表示, 试求其“聚会”活化能。

B18. 牛奶消毒时, 63℃需要30分钟、74℃则15分钟即达到同样效果, 试求该消毒过程的活化能。

B19. 笔者每年5月22日播种西瓜种子, 浇水, 除虫..., 看着它生长, 最后收获的一天来到。当然也有些年生长得不好, 如1970年, 但有六个夏季是好收成, 将西瓜生长期对生长季节的平均日气温制成图表如下:

| 年 份     | 1966 | 1967 | 1972 | 1974 | 1975 | 1978 |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| 生长期, 日  | 87   | 85   | 74   | 78   | 90   | 84   |
| 平均温度, ℃ | 22.0 | 23.4 | 26.3 | 24.3 | 21.1 | 22.7 |

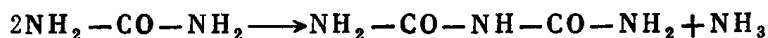
如果气温对西瓜的生长速度确有影响, 试用活化能表示之。

B20. 夏天的晚上, 田野里的蟋蟀聚集在一起鸣叫, 犹如繁忙的市场, 并渐渐形成合声。1897年Dolbear 指出蟋蟀这种联合鸣叫声的速度决定于气温, 关系如下:

$$(15 \text{秒内鸣叫次数}) + 40 = \text{温度}^{\circ}\text{F}$$

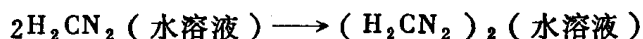
假设这种鸣叫速度是其新陈代谢速度的直接测量, 试求60~80°F温度范围内的活化能(千焦耳)。

B21. 尿素在浓溶液中缓慢的缩合形成缩二脲, 反应如下:



100℃时一昼夜生成少量, 150℃生成同样量只需一小时, 试求此缩合反应的活化能。数据引自M. Butt, Pak. I. Ch. E., 1, 99 (1973)。

B22. 双氰胺(DCD)是医药和炸药的重要原料, 由水相二聚氰化胺制得:



此二聚反应在40℃时需要10小时完成, 60℃需要6小时, 试求80℃时需要多长时间。

某化学计量式A→R, 下列表中各组数据是表示一化学动力学方程式中n级反应的浓度与速度的关系, 试求反应级数。

|      |                 |       |       |       |       |       |
|------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C23. | C <sub>A</sub>  | 6.1   | 8.2   | 8.5   | 9.1   | 13.3  |
|      | -r <sub>A</sub> | 110   | 200   | 220   | 250   | 530   |
| C24. | C <sub>A</sub>  | 420   | 620   | 680   | 910   |       |
|      | -r <sub>A</sub> | 1.9   | 2.8   | 3.0   | 4.0   |       |
| C25. | C <sub>A</sub>  | 2.3   | 2.3   | 2.3   | 6.7   | 6.7   |
|      | -r <sub>A</sub> | 0.038 | 0.044 | 0.041 | 0.064 | 0.072 |