

941339

化学反应工程基本原理

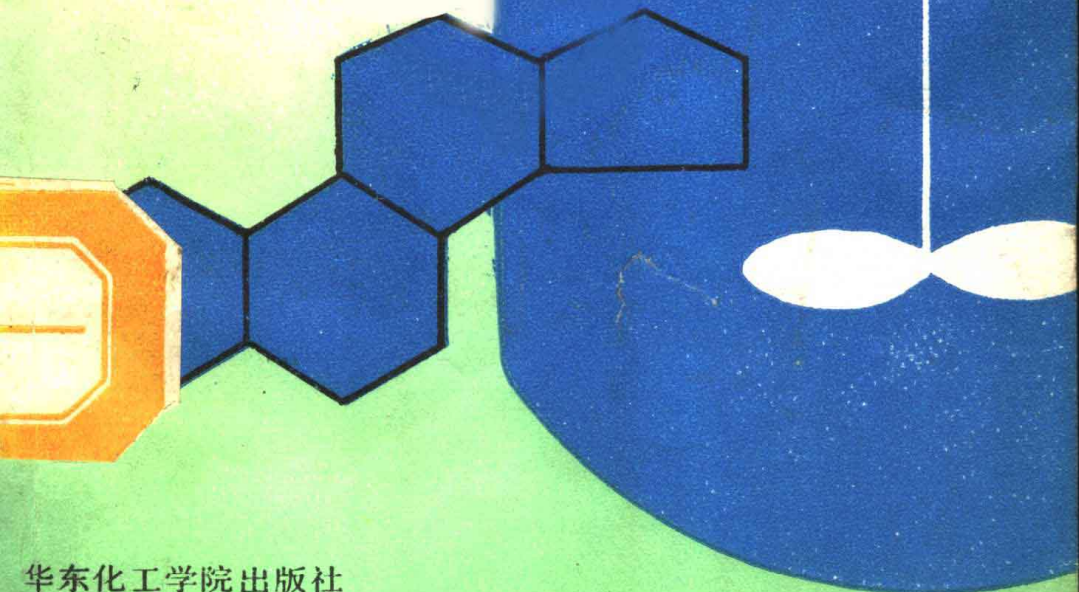
HAI XUE FAN YING GONG CHENG JI BEN YUAN LI

T003
1230

例题与习题

LITI YU XITI

● 张 濂 谢声礼 毛之候 编



华东化工学院出版社

HUADONG HUAGONG XUEYUAN CHUBANSHE

化学反应工程基本原理 例题与习题

张 谦 毛之侯 谢声礼 编

华东化工学院出版社

(沪)新登字 208 号

化学反应工程基本原理例题与习题

Huaxue Fanyin Gongcheng Jiben Yuanli Liti yu Xiti

张 濂 谢声礼 毛之侯 编

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

江苏常熟市文化印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.25 字数 116 千字

1992 年 4 月第 1 版 1992 年 4 月第 1 次印刷

印数 1-5000 册

ISBN 7-5628-0182-7/TQ·30 定价 1.40 元

内 容 提 要

化学反应工程是一门化学反应和传递过程两者相结合的学科。它涉及面广且问题复杂，只有理论与实践相结合才能有效地掌握其基本内容。为此，本书以例题和习题的形式把化学反应工程的基本概念、重要观点和工程分析方法加以再现。在每章前面列出提要，便于读者加深理解。例题和习题的内容包括化学反应动力学分析、反应器中的返混、非均相反应过程中的传质和反应器的热稳定性等。涉及的内容全系化学反应器中的工程问题，可和《化学反应工程基本原理》教材配套使用。本书可以作为大专院校教材、教学参考书，也可供从事化工生产、设计和科研人员参考。

前 言

理论联系实际，才会有真正的进步。要真正掌握一门学科，必须能熟练运用该学科的基本概念，进行工程分析和解决实际问题。为此，我们根据多年积累的教学经验与科研成果，并以陈敏恒等编写的《化学反应工程基本原理》(第二版)所列章节为主线，编写了《化学反应工程基本原理例题与习题》。每章列出内容提要、主要计算关系以及例题与习题。通过例题解答过程的示范，可以帮助读者加深理解基本观点，掌握和应用化学反应工程基本概念，提高分析与解决实际工程问题的能力。习题的编排力求做到由易到难，循序渐进，逐步深入。

编 者

20048/13

目 录

第一章 绪论

一、本章提要

- (一) 化学反应工程研究内容 1
- (二) 化学反应工程的任务 1
- (三) 优化技术指标 1

二、例题..... 2

- [例 1-1] 技术指标的计算..... 2
- [例 1-2] 化学计量系数与转化率..... 3
- [例 1-3] 反应过程物料的组成..... 4

三、习题..... 6

第二章 化学反应动力学和理想化学反应器

一、本章提要..... 7

- (一) 化学反应速率 7
- (二) 理想反应器中的简单反应 8
- (三) 理想反应器中的可逆反应10
- (四) 理想反应器中的平行反应12
- (五) 理想反应器中的串联反应12
- (六) 变分子反应13
- (七) 计算内容18

二、例题.....18

- [例 2-1] 反应速率方程式及反应时间计算.....18
- [例 2-2] 反应活化能的估计.....20
- [例 2-3] 反应过程转化率和反应时间的关系..... 20

| | | |
|-----------------------|----------------|----|
| [例 2-4] | 反应时间与转化率 | 22 |
| [例 2-5] | 液相可逆反应速率方程的求取 | 23 |
| [例 2-6] | 反应特性分析 | 24 |
| [例 2-7] | 间歇反应器的设计 | 24 |
| [例 2-8] | 可逆反应的最优温度 | 26 |
| [例 2-9] | 反应动力学方程推导 | 27 |
| [例 2-10] | 确定可逆反应的速率方程 | 28 |
| [例 2-11] | 关于膨胀因子与膨胀率的概念 | 30 |
| [例 2-12] | 变分子反应的计算 | 31 |
| [例 2-13] | 复合反应的计算 | 34 |
| [例 2-14] | PFR 中的气相反应过程计算 | 35 |
| [例 2-15] | 气相反应的动力学参数 | 36 |
| [例 2-16] | 复杂反应的转化率和收率 | 38 |
| [例 2-17] | 复杂反应的最大收率 | 39 |
| [例 2-18] | 间歇反应器中反应的实验研究 | 41 |
| [例 2-19] | 复合反应的收率计算 | 43 |
| 三、习题 | | 45 |
| 第三章 连续流动反应器的返混 | | |
| 一、本章提要 | | 58 |
| (一) 返混 | | 58 |
| (二) 停留时间分布 | | 58 |
| (三) 连续搅拌釜式反应器中的均相反应 | | 59 |
| (四) 连续流动反应器中的固相反应 | | 62 |
| 二、例题 | | 62 |
| [例 3-1] | 由实验数据分析反应特征 | 62 |
| [例 3-2] | 自催化反应过程的优化 | 64 |
| [例 3-3] | CSTR 中反应过程的计算 | 66 |

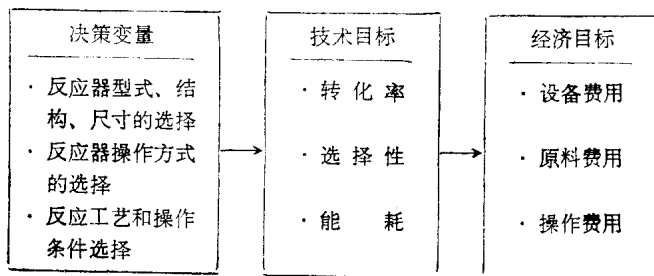
| | | |
|--------------------------|-----------------------|-----|
| [例 3-4] | 循环反应器计算 | 68 |
| [例 3-5] | CSTR 中串联反应的计算 | 69 |
| [例 3-6] | 串联反应过程的计算 | 70 |
| [例 3-7] | 串联反应过程特征 | 73 |
| [例 3-8] | 组合反应器计算 | 74 |
| [例 3-9] | 反应器组合方式的选择 | 75 |
| [例 3-10] | PFR 与 CSTR 中平行反应的收率 | 77 |
| [例 3-11] | 组合反应器用于自催化反应 | 79 |
| [例 3-12] | 复杂反应过程计算 | 80 |
| [例 3-13] | 平行反应的选择性 | 82 |
| [例 3-14] | 串联反应分析 | 83 |
| [例 3-15] | 层流流动反应器中转化率的计算 | 85 |
| [例 3-16] | 从实验结果求取合适的模型与模型 参数 | 85 |
| [例 3-17] | 由停留时间分布计算反应结果 | 87 |
| [例 3-18] | 停留时间分布与反应器模型 | 88 |
| [例 3-19] | 非理想反应器计算 | 90 |
| [例 3-20] | 无因次方差的计算 | 92 |
| 三、习题 | | 93 |
| 第四章 非均相反应过程中的质量传递 | | |
| 一、本章提要 | | 111 |
| 二、例题 | | 113 |
| [例 4-1] | 气体和液体的表观流速和传质系数 | 113 |
| [例 4-2] | 二元液体的传质系数 | 114 |
| [例 4-3] | 外扩散过程影响的分析 | 114 |
| [例 4-4] | 绝热温升的计算 | 115 |
| [例 4-5] | 过程单位时间最大反应量的计算 | 116 |

| | | |
|----------------------------|---------------------------------|-----|
| [例 4-6] | 表面温度与表面浓度 | 117 |
| [例 4-7] | 内扩散阻力存在下的表观反应速率 常数 k | 118 |
| [例 4-8] | 颗粒直径与内扩散 | 119 |
| [例 4-9] | 颗粒内、外扩散影响的计算 | 120 |
| [例 4-10] | 颗粒内、外扩散影响的判断 | 121 |
| [例 4-11] | 颗粒内、外扩散影响实例分析 | 122 |
| [例 4-12] | 催化剂的效率因子 | 124 |
| [例 4-13] | 颗粒的温度估算 | 125 |
| [例 4-14] | 颗粒外表面温度与浓度 | 126 |
| [例 4-15] | 气-固催化反应过程分析 | 128 |
| 三、习题 | | 130 |
| 第五章 热量传递与反应器的热稳定性 | | |
| 一、本章提要 | | 138 |
| (一) 催化剂颗粒的热稳定性 | | 138 |
| (二) 管式固定床反应器的热稳定性 | | 139 |
| (三) 连续搅拌釜式反应器的热稳定性 | | 140 |
| (四) 反应过程放热强弱的判据 | | 140 |
| 二、例题 | | 141 |
| [例 5-1] 热稳定状态和转化率 | | 141 |
| [例 5-2] 绝热温升计算与反应器选型 | | 142 |
| [例 5-3] CSTR 中的多态 | | 143 |
| 三、习题 | | 145 |
| 附录 | | |
| 一、习题答案 | | 149 |
| 二、符号表 | | 155 |
| 三、参考书目 | | 157 |

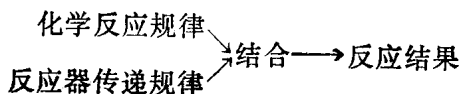
第一章 绪 论

一、本章提要

(一) 化学反应工程研究内容

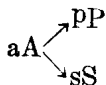


(二) 化学反应工程的任务



(三) 优化技术指标

反应



1. 转化率

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}};$$

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$$

2. 选择性

$$\beta = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{(n_{A0} - n_A)/a}; \quad \beta = \frac{(c_P - c_{P0})/p}{(c_{A0} - c_A)/a}$$

3. 收率

$$\phi = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{n_{A0}/a}; \quad \phi = \frac{(c_P - c_{P0})/p}{c_{A0}/a}$$

式中 x ——转化率;
 n ——物质(mol);
 c_{A0} ——物质 A 的初始浓度;
 c_A ——物质 A 的终点浓度。

二、例 题

【例 1-1】 技术指标的计算

工业生产以 C_6H_6 在 V_2O_5 作活性组分的催化剂上进行催化氧化制 $C_4H_2O_3$ (顺丁烯二酸酐)。为进行开发研究,在单管固定床反应器中进行试验,每小时进空气量 2000 L(S. T. p),进 C_6H_6 量为 79 mL/h,反应器出口气体中 C_6H_6 含量为 3×10^{-4} (体积分数),CO 和 CO_2 含量为 0.015 (体积分数), $C_4H_2O_3$ 含量为 0.0109 (体积分数),其余为空气。求进料混合气中 C_6H_6 的浓度 (以摩尔分率表示)、 C_6H_6 的转化率、 $C_4H_2O_3$ 的收率和平均选择性。

解 C_6H_6 在混合气体中浓度 c_{A0} :

$$\begin{aligned} c_{A0} &= \frac{79 \times 0.88}{78} \times 22.4/2000 \\ &= 9.98 \times 10^{-3} \text{ (体积分数)} \end{aligned}$$

式中 0.88—— C_6H_6 的密度;
78—— C_6H_6 的分子量。

C_6H_6 在反应器出口气体中浓度为 3×10^{-4} (体积分率)。所以 C_6H_6 转化率 x_A 可用下式求得,

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{9.98 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.977$$

空气中 $C_4H_2O_3$ 量为 0.0109。因生成 1 mol 的 $C_4H_2O_3$ 消耗 $\frac{2}{3}$ mol 的 C_6H_6 , 所以反应混合气中 $C_4H_2O_3$ 含量为 0.0109 时, 相当于消耗的 C_6H_6 量为

$$0.0109 \times \frac{4}{6} = 7.258 \times 10^{-3}$$

$C_4H_2O_3$ 的平均选择性为

$$\beta = \frac{7.258 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}} = 0.7497$$

$C_4H_2O_3$ 收率为

$$\phi = \frac{7.258 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.727$$

另外, 根据题意 C_6H_6 转化率还可由混合气中 CO 和 CO_2 含量所消耗的 C_6H_6 及 $C_4H_2O_3$ 所消耗的 C_6H_6 量求得,

CO 和 CO_2 所消耗的 C_6H_6 为

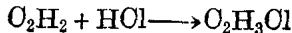
$$\frac{0.015}{6} = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$x_A = \frac{7.258 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.977$$

由计算结果表明, 该实验过程分析数据物料中的碳的损失率为: $1 - 0.977 = 0.023$ 。

【例 1-2】 化学计量系数与转化率

某厂合成聚氯乙烯所用的氯乙烯单体, 由 C_2H_2 和 HCl 以活性炭为载体的氯化汞催化剂上合成得到, 其反应式如下:



该厂所用原料混合气中

$$\text{C}_2\text{H}_2:\text{HCl} = 1:1.1 (\text{摩尔比}).$$

若反应器出口气体中氯乙烯含量为 0.85 (摩尔分率), 试分别计算乙炔和氯化氢的转化率。

解 为便于计算, 假设进入反应器的 C_2H_2 为 1 mol, 反应的物质质量为 Z mol, 则:

| | 反应器进口 | 反应器出口 |
|---------------------------------|-------|---------|
| C_2H_2 | 1 | $1-Z$ |
| HCl | 1.1 | $1.1-Z$ |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ | 0 | Z |
| Σ | 2.1 | $2.1-Z$ |

按题意, 反应器出口气体中氯乙烯含量为 0.85, 则

$$\frac{Z}{2.1-Z} = 0.85$$

所以反应的物质质量 Z 为:

$$Z = 0.965 \text{ mol}$$

C_2H_2 转化率为 $x_{\text{C}_2\text{H}_2}$

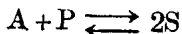
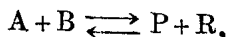
$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0.965}{1} = 0.965$$

相应 HCl 转化率为 x_{HCl} :

$$x_{\text{HCl}} = \frac{0.965}{1.1} = 0.877$$

【例 1-3】 反应过程物料的组成

在一个反应器内进行如下两个气相反应

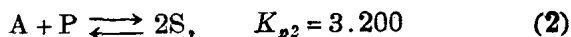
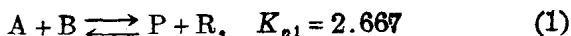


在反应温度下, $K_{p1} = 2.667$, $K_{p2} = 3.200$, 反应时总压 $p = 1.0133 \text{ MPa}$, 反应器进料组成 A 为 2 mol, B 为 1 mol, 若

反应都达到平衡, 计算反应器出口物料的组成。

解

已知



设反应式(1)中A组分转化的物料量为 n_1 mol, 反应式(2)中A组分转化的物料量为 n_2 mol。

达到平衡时各组分的物料量(mol)为:

$$\left. \begin{aligned} A &= 2 - n_1 - n_2, \\ B &= 1 - n_1, \\ P &= n_1 - n_2, \\ R &= n_1, \\ S &= 2n_2 \\ \hline \Sigma &= 3 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

所以

$$K_{p1} = \frac{n_1(n_1 - n_2)}{(1 - n_1)(2 - n_1 - n_2)} = 2.667 \quad (4)$$

$$K_{p2} = \frac{(2n_2)^2}{(2 - n_1 - n_2)(n_1 - n_2)} = 3.200 \quad (5)$$

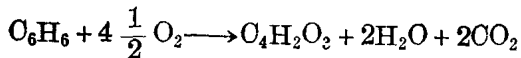
联立解式(4)和式(5), 得到 $n_1 = 0.834$, $n_2 = 0.46$ 。将此值代入式(3)求得达到平衡时反应器出口物料组成为:

| 组成 | mol | mol/mol (摩尔分率) |
|----------|-------|----------------|
| A | 0.706 | 0.2353 |
| B | 0.166 | 0.0553 |
| P | 0.374 | 0.1247 |
| R | 0.834 | 0.2780 |
| S | 0.920 | 0.3066 |
| Σ | 3.000 | 0.9999 |

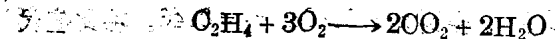
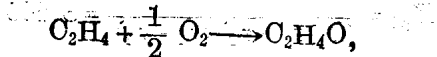
三、习 题

【1-1】 甲醛和乙炔在催化剂作用下生成丁炔二醇 ($2\text{HCHO} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$)。在涓流床反应器中进行,原料分离回收循环操作。某工厂生产中测得如下数据:进反应器的甲醛浓度为 10% (质量比),出反应器的甲醛浓度为 1.6%,丁炔二醇的初浓度为 0,出口浓度为 7.65%。假设分离回收中无损失,试计算此反应过程中的转化率、选择率、单程收率和总收率。

【1-2】 化工厂以苯催化氧化生产顺丁烯二酸酐 ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$),原料不加回收。已知每天进苯量为 7.21 吨,获得顺丁烯二酸酐质量浓度为 34.5% 的酸液 20.27 吨,问该反应的质量收率和摩尔收率各为多少? 反应方程式为



【1-3】 在银催化剂上进行乙烯氧化反应生产环氧乙烷,即



进入催化反应器的气体组成为: C_2H_4 0.15, O_2 0.07, CO_2 0.1, Ar 0.12, 其余为氮气, 出反应器的气体中含 C_2H_4 0.131, O_2 0.048, 试计算乙烯的转化率, 环氧乙烷的收率和选择性。

【1-4】 化学反应过程的优化目标是什么,如何确定?

【1-5】 试说明化学反应工程主要研究内容和研究方法。

【1-6】 工业反应过程优化的决策变量是什么?

第二章 化学反应动力学和理想化学反应器

一、本章提要

(一) 化学反应速率

1. 定义

$$\text{化学反应速率} = \frac{\text{反应转化量}}{\text{反应时间} \times \text{反应区}} \quad (2-1)$$

2. 反应速率的浓度效应 $f_c(c)$ 和温度效应 $f_T(T)$

$$(-r_A) = f_c(c) f_T(T) = k_0 e^{-E/(RT)} c_A^n \quad (2-2)$$

式中 n ——反应级数； E ——反应活化能。

3. 反应系统中用不同组分表达的化学反应速率关系 反应式



则反应速率关系为

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{r_P}{p} = \frac{r_S}{s} \quad (2-3)$$

4. 根据实验数据判断和计算反应活化能和反应级数。

已知二个温度下反应速率常数 k ，可按下列式计算活化能

E ：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2-4)$$

$$E = \frac{R T_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$

式中 R 为通用气体常数。

(二) 理想反应器中的简单反应

简单反应 $A \longrightarrow P$

反应速率

$$(-r_A) = k c_A^n = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot c_A^n \quad (2-5)$$

理想反应器 反应器中没有任何传递过程的因素存在，反应结果唯一地由化学因素决定的反应器称理想反应器，间歇反应器和理想流动管式反应器属理想反应器。

1. 间歇反应器的计算

$$\begin{aligned} (-r_A) &= -\frac{1}{V_R} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^n \\ -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} &= \int_0^t k dt \end{aligned} \quad (2-6)$$

2. 理想管式流动反应器的计算

$$\frac{dV_R}{F_{A0}} = \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (2-7)$$

或

$$V_R = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (2-8)$$

表 2-1 列出了理想反应器中简单反应的计算关系。

理想管式反应器的计算结果与表 2-1 相同，只是反应时间 t 在流动反应器中应为停留时间 τ 。

式中 V_R ——反应器体积；

F_{A0} ——摩尔流量。