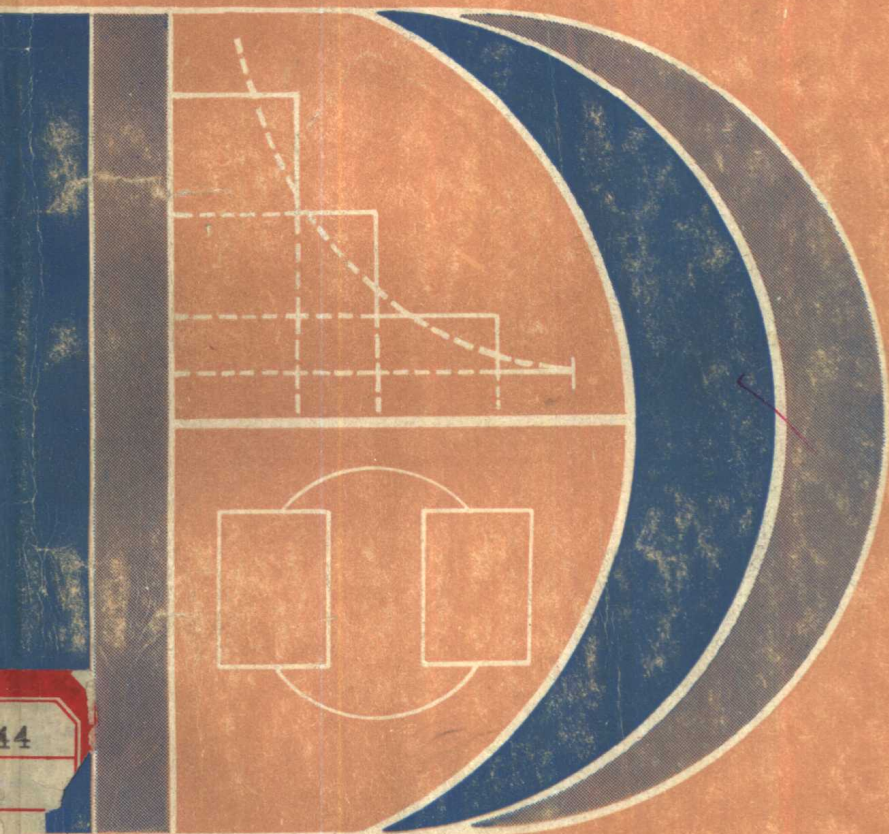


化学反应工程习题题解

〔美〕奥·列文斯比尔著

施百先 张国泰 译



上海科学技术文献出版社

化学反应工程习题题解

[美] 奥·列文斯比尔 著

施百先 张国泰 译

上海科学技术文献出版社

化学反应工程习题题解

[美] 奥·列文斯比尔 著

施百先 张国泰 译

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海武康路2号)

新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 12.375 字数 295,000

1983年1月第1版 1983年1月第1次印刷

印数: 1—9,200

书号: 15192·225 定价: 1.51 元

《科技新书目》35-254

译 者 的 话

奥·列文斯比尔(Octave Levenspiel)教授编著的《化学反应工程》(原名《Chemical Reaction Engineering》系美国 John Wiley 和 Sons 公司出版)是一本享有盛名的,为从事研究化学反应工程人们所熟悉的著作。为了便于我国读者的阅读,我们特将该书的例题和题解译成中文。另外,特别使我们高兴的是,本书还包括奥·列文斯比尔教授所提供的奇数习题题解手稿的译文,这部分内容原书中是没有的。奥·列文斯比尔教授还为本书撰写了前言,在此特表深切的谢意。

由于原书中的一、四两部分无习题故略去,对章节编号重新进行了编排,而且根据具体情况对个别习题作了删节。本书承顾其威副教授和支玉珍讲师的审阅,特此致谢。

1982 年 10 月

为中译文写的前言

没有理论的实践是盲目的,没有实践的理论也是无意义的,而以理论为基础的实践才会有真正的进步。

我认为要真正通晓一门学科,则必须要把该学科的概念应用于新的、不同的、预想不到的情况中去,而只学理论是不够的。因此我在教学中准备了这些习题,用来作为基本的教学工具以便促进和帮助学生的学习。

我了解到有些中国学者和学生在使用这些习题,这使我很高兴,希望这些习题对他们是有用的。

最后应该提一下,我对华东化工学院(译此习题的两名学者所在的学校)怀有特殊的感情,因为它的前身是我最初大学时代的学习和进入化学工程领域的院校——震旦大学。

Octave Levenspiel

奥·列文斯比尔

目 录

一、均相反应动力学·····	(1)
二、间歇式反应器的数据分析·····	(16)
三、单一理想反应器·····	(50)
四、单一反应的反应器设计·····	(79)
五、复杂反应的反应器设计·····	(113)
六、温度和压力效应·····	(145)
七、非理想流动·····	(176)
八、流体的混合·····	(225)
九、非均相反应系统设计导论·····	(235)
十、流体-固体粒子反应·····	(240)
十一、流体-流体反应·····	(271)
十二、固体催化反应·····	(315)
十三、失活催化剂·····	(362)

一、均相反应动力学

例题 1 探求反应机理

研究不可逆反应



的动力学机理, 所求得的产品生成速率是用下述速率方程式表示的:

$$r_{A_2B} = \frac{0.72C_A^2C_B}{1+2C_A} = \frac{0.72[A]^2[B]}{1+2[A]} \quad (2)$$

假如反应的中间物是由反应物分子的缔合而构成, 并且没有链反应发生, 那么由这个速率式可提出什么样的反应机理?

解 假如这是一基元反应, 速率式应该是:

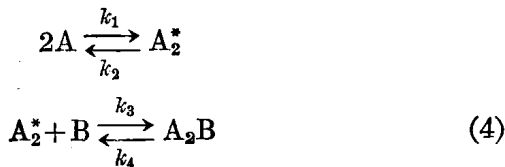
$$r_{A_2B} = kC_A^2C_B = k[A]^2[B] \quad (3)$$

因为方程(2)和(3)不是同类型的, 因此很明显反应不是基元反应。故试验各种机理, 看哪一种机理得到的速率式与实验求得的速率式相似。我们从简单的两步模型开始, 假如这些模型不成功, 再试较复杂的三、四或五步模型。

模型 1

假设是一个包括中间物 A_2^* 生成的两步可逆模型, 而中间物 A_2^* 实际上未看到, 因此可认为只是少量存在的。

因此,



实际上包括四个基元反应:



令 k 值是对消失的组分而言, 因此 k_1 适用于 A , k_2 适用于 A_2^* 等。现在写出 A_2B 生成的速率式, 因为在方程 (7) 和 (8) 中都有 A_2B 的组分, 所以它的总的变化速率是单独变化速率的和。

因此,

$$r_{A_2B} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A_2B] \quad (9)$$

因为中间物 A_2^* 的浓度不能测得, 因此不能用现在的形式来检验上面的速率式, 所以需用可测量的浓度如 $[A]$ 、 $[B]$ 或 $[AB]$ 来代替 $[A_2^*]$, 从包括 A_2^* 的四个基元反应中, 可以求得:

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2}k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A_2B] \quad (10)$$

因为 A_2^* 的浓度总是非常小的, 可以假设它的变化速率等于 0, 即:

$$r_{A_2^*} \doteq 0 \quad (11)$$

这是稳定态近似法则。结合方程 (10) 和 (11), 求得:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2}k_1[A]^2 + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (12)$$

式 (12) 代入式 (9), 可得到根据可测得的量表示的 A_2B 的生成速率式:

$$r_{A_2B} = \frac{\frac{1}{2}k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (13)$$

在探求与观察的动力学式相符合的模型时, 可以任意选择不同的速率常数。因为方程(13)与方程(2)不相符, 让我们来看看是否有何较简单的形式能与方程(2)相符。假如 k_2 非常小, 表达式可简化为:

$$r_{A_2B} = \frac{1}{2} k_1 [A]^2 \quad (14)$$

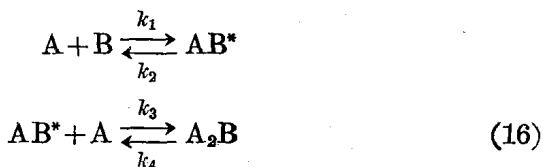
假如 k_4 非常小, r_{A_2B} 简化成:

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1 k_3 / 2 k_2) [A]^2 [B]}{1 + (k_3 / k_2) [B]} \quad (15)$$

这两种特殊式(14)和(15)都与实验求得的速率式(2)不符, 因此(4)式所假设的机理不正确。

模型 2

由于第一次假设的模型提出的速率式(15)与式(2)有些相似, 所以第二次设想提出一个类似于模型 1 的机理, 即:



参照模型 1 中的步骤, 产物的速率式为:

$$r_{A_2B} = k_3 [AB^*] [A] - k_4 [A_2B] \quad (17)$$

消去式中 $[AB^*]$ 项。用稳定态近似法得:

$$\begin{aligned} r_{AB^*} &= k_1 [A] [B] - k_2 [AB^*] - k_3 [AB^*] [A] + k_4 [A_2B] = 0 \\ [AB^*] &= \frac{k_1 [A] [B] + k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]} \end{aligned} \quad (18)$$

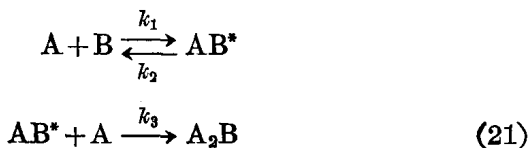
将方程(18)代入方程(17), 消去中间物浓度后得到:

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]} \quad (19)$$

如果假设 k_4 非常小, 即得到:

$$r_{A,B} = \frac{(k_1 k_3 / k_2) [A]^2 [B]}{1 + (k_3 / k_2) [A]} \quad (20)$$

比较式(2)和式(20), 这两个方程式是相同的, 因此反应可用这机理表示, 即:



在这个例子中, 用方程式的形式描述我们的数据, 这方程与从理论机理所获得的方程很相符。常常有好几个方程式同时与一组实验数据相符, 特别是有些离散的数据。为避免遗漏正确的机理, 可用统计判断法检验各种理论上推导的方程式与原始数据的拟合程度。

习 题

1. 某反应的化学计量方程式为 $A + B = 2R$, 问此反应的级数为多少?

解 因为没有速率式的实验数据, 所以不能回答这个问题, 级数不需要与化学计量关系相符, 而且常常是不相符的。

3. 某反应的化学计量方程式为 $\frac{1}{2}A + B = R + \frac{1}{2}S$, 其速率式为 $-r_A = 2C_A^{0.5}C_B$, 假如化学计量式写成 $A + 2B = 2R + S$, 问这反应的速率式是什么?

解 化学计量关系式不应该影响速率式, 所以此反应的速率式不变。

5. 某气相反应在 $400^\circ K$ 时的速率式为 $-\frac{dp_A}{dt} = 3.66p_A^2$ (大气压/时),

(a) 问速率常数的单位是什么?

(b) 假如速率式写成 $-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A^2$ (克分子/升·时), 此反应的速率常数为多少?

解 (a) 速率式为: $\frac{-dp_A}{dt} = k_c p_A^2$, $\frac{-dp_A}{dt}$ 的单位是大气压/时, p_A 的单位是大气压, 平衡因次, 可求得 $k_c = 3.66$ (大气压⁻¹·时⁻¹)

(b) 对于理想气体: $p_A V = n_A RT$, 即 $p_A = \frac{n_A}{V} RT = C_A RT$, 因此 $\frac{-dp_A}{dt} = 3.66 p_A^2$, 变为 $\frac{-d(C_A RT)}{dt} = 3.66 (C_A RT)^2$, 即:

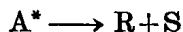
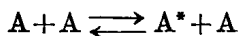
$$\frac{-dC_A}{dt} = 3.66 (\text{大气压}^{-1} \cdot \text{时}^{-1}) RT C_A^2$$

新的速率常数

$$\begin{aligned} k' &= 3.66 (\text{大气压}^{-1} \cdot \text{时}^{-1}) RT \\ &= 3.66 \left(\frac{1}{\text{大气压} \cdot \text{时}} \right) 0.0826 \left(\frac{\text{升} \cdot \text{大气压}}{\text{克分子} \cdot ^\circ\text{K}} \right) \cdot 400 (^\circ\text{K}) \\ &= 120 (\text{时})^{-1} \left(\frac{\text{克分子}}{\text{升}} \right)^{-1} \end{aligned}$$

7. 压力在 1 大气压和 10 大气压间, 反应物 A 在 400°C 时的分解反应是一级反应。

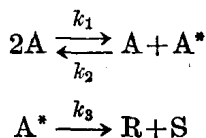
(a) 求证此反应机理类似于偶氮甲烷分解反应的机理



与实测的动力学式相符。

(b) 可以提出不同的反应机理来解释一级反应动力学, 假设这种机理是正确的而不象其他机理需要另外的证据, 为此, 再进行哪些实验, 预期能得到什么结果?

解 (a) 假设反应机理为:



则可写出速率方程式。

反应物 A 为:

$$-r_A = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] \quad (1)$$

中间物为:

$$-r_{A^*} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*]$$

按稳定态近似法则 $-r_{A^*} = 0$, 所以

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad (2)$$

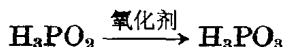
(2)式代入(1)式得:

$$-r_A = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (3)$$

当 $k_2[A] \gg k_3$ 时, $-r_A = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2}$, 即为一级动力学式。

(b) 当 A 的浓度很低时, $k_2[A] \ll k_3$, 此时方程 (3) 为 $-r_A = k_1[A]^2$, 即为二级动力学式。因此 $[A]$ 越来越小时, 反应级数从一级开始升高, 最终为二级。

9. 在氧化剂影响下, 次磷酸(H_3PO_2)转化成磷酸(H_3PO_3)。



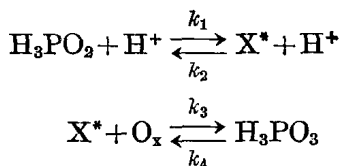
这个转化动力学式的特点是, 在氧化剂浓度较低时: $r_{H_3PO_2} = k[\text{氧化剂}][H_3PO_2]$, 在氧化剂浓度较高时:

$$r_{H_3PO_2} = k'[H^+][H_3PO_2]。$$

为了解释所观察的动力学式, 假设用氢离子作为催化剂, 正常的未活化的 H_3PO_2 转化成活化态, 其性质不知道, 然后中间物与氧化剂反应生成 H_3PO_3 。证明这个模型确实能解释所观

察的动力学式。

解 假设



式中 X^* 是不稳定的中间物; O_x 为氧化剂, 因此速率式为:

$$\begin{aligned} r_{\text{H}_3\text{PO}_3} &= k_3[\text{X}^*][\text{O}_x] - k_4[\text{H}_3\text{PO}_3] \quad (1) \\ r_{\text{X}^*} &= k_1[\text{H}_3\text{PO}_2][\text{H}^+] - k_2[\text{X}^*][\text{H}^+] \\ &\quad - k_3[\text{X}^*][\text{O}_x] + k_4[\text{H}_3\text{PO}_3] \end{aligned}$$

按稳定态法则 $r_{\text{X}^*} = 0$, 则

$$[\text{X}^*] = \frac{k_1[\text{H}_3\text{PO}_2][\text{H}^+] + k_4[\text{H}_3\text{PO}_3]}{k_2[\text{H}^+] + k_3[\text{O}_x]} \quad (2)$$

假设 $k_4 = 0$, 并将式(2)代入式(1), 则

$$r_{\text{H}_3\text{PO}_3} = k_3[\text{X}^*][\text{O}_x] = k_3 \frac{k_1[\text{H}_3\text{PO}_2][\text{H}^+]}{k_2[\text{H}^+] + k_3[\text{O}_x]} \cdot [\text{O}_x] \quad (3)$$

当 $k_3[\text{O}_x] \gg k_2[\text{H}^+]$, 即氧化剂浓度较高时,

$$r_{\text{H}_3\text{PO}_3} = k_1[\text{H}_3\text{PO}_2][\text{H}^+] \quad (4)$$

当 $k_2[\text{H}^+] \gg k_3[\text{O}_x]$, 即氧化剂浓度低时,

$$r_{\text{H}_3\text{PO}_3} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{H}_3\text{PO}_2][\text{O}_x] \quad (5)$$

方程式(4)和(5)符合论据, 所以所假设的模型是正确的。

11. A_2B 按化学计量式 $\text{A}_2\text{B} = \text{AB} + \frac{1}{2} \text{A}_2$ 分解, 为寻找这

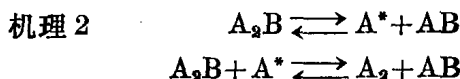
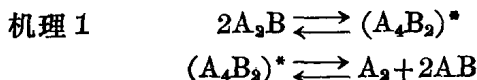
反应的动力学方程已做了许多工作, 但结果是失望的, 没有找到
一个简明的速率式与数据相符, 然而从数据中可看出:

1. 任何实验开始时, 对反应物而言, 反应似乎都是一级的。
2. 当反应物刚反应完时, 数据可用二级反应方程式关联。

3. 产物 AB 加到进料中后, 对速率没有影响。

4. 产物 A₂ 加到进料中后, 反应速率减慢, 而加入的 A₂ 量与减慢的速率无比例关系。

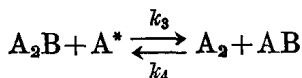
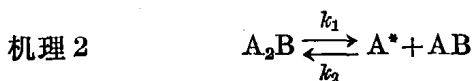
希望能根据理论推导, 提出一个满意的速率式, 考察下面的机理:



(a) 这二种机理是否都与实验数据相符? 如果其中一机理被否定的话, 说明理由。

(b) 假如这二种机理都不满意, 能否确定一个与实验结果相符的机理。

解 (a) 经观察因为在机理 1 方程式中反应产物的对称性, 即在相同点出现, 实验论据(第 3 点和第 4 点)表明事实上不存在这样的情况, 所以机理 1 被否定。



$$r_{A_2} = k_3[A_2B][A^*] - k_4[A_2][AB] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} r_{A^*} = & k_1[A_2B] - k_2[A^*][AB] - k_3[A_2B][A^*] \\ & + k_4[A_2][AB] \end{aligned}$$

按稳定态近似法则 $r_{A^*} = 0$, 则

$$[A^*] = \frac{k_1[A_2B] + k_4[A_2][AB]}{k_2[AB] + k_3[A_2B]} \quad (2)$$

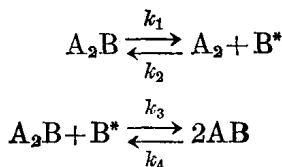
将式(2)代入式(1), 并令 $k_4 = 0$, 则

$$\tau_{A_2} = \frac{k_1 k_3 [A_2 B]^2}{k_2 [AB] + k_3 [A_2 B]} \quad (3)$$

因为 AB 的浓度确实会影响速率, 不符合所观察到的第 3 点, 所以这方程式也被否定。

结论是机理 1 和 2 均不满意。

(b) 方程 (1) 符合观察到的第 1 点和第 2 点, 然而就观察到的第 3 点和第 4 点而论, 看来产物 A_2 和 AB 的作用是相反的, 所以要假设一个新的机理。假设新的机理为:



$$\tau_{AB} = k_3 [A_2 B] [B^*] - k_4 [AB]^2$$

$$\tau_{B^*} = k_1 [A_2 B] - k_2 [A_2] [B^*] - k_3 [A_2 B] [B^*] + k_4 [AB]^2$$

按稳定态近似法则 $\tau_{B^*} = 0$, 则

$$[B^*] = \frac{k_1 [A_2 B] + k_4 [AB]^2}{k_2 [A_2] + k_3 [A_2 B]}$$

令 $k_4 = 0$, 则

$$\tau_{AB} = \frac{k_1 k_3 [A_2 B]^2}{k_2 [A_2] + k_3 [A_2 B]}$$

此式符合所有观察到的各点, 所以假设的机理是满意的。

13. 乙烷进行热裂解, 其活化能为 75000 卡, 问 650°C 时的分解速率比 500°C 时的快多少?

解 按阿累尼乌斯 (Arrhenius) 定律,

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{650}}{\tau_{500}} &= \frac{k_0 e^{-E/R \times 923}}{k_0 e^{-E/R \times 773}} = e^{\frac{75000}{1.987} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{923} \right)} \\ &= e^{7.935} = 2794.7 \approx 2800 \end{aligned}$$

所以 650°C 时的反应速率比 500°C 时的快 2800 倍。

15. 实验表明氧化亚氮 (N_2O) 均相分解的主反应的化学计量关系为 $\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$, 速率式为:

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}]^2}{1 + k_2 [\text{N}_2\text{O}]} \text{ [克分子/升} \cdot \text{分]}$$

式中: $k_1 = 10^{19.39} e^{-81800/RT}$

$$k_2 = 10^{8.69} e^{-28400/RT}$$

(a) 问这反应的活化能是多少?

(b) 绘出 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 的曲线。

解 (a) 因为速率式中有二个速率常数, 因此在所有的情况下都不能用一个 E 值来描述此反应, 所以不能讨论活化能的问题。

(b) 速率式的分母为: $1 + k_2 [\text{N}_2\text{O}]$, 在低温和低浓度时, 即 $1 \gg k_2 [\text{N}_2\text{O}]$, 速率式变为:

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = k_1 [\text{N}_2\text{O}]^2 = 10^{19.39} e^{-81800/RT} [\text{N}_2\text{O}]^2$$

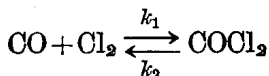
因此在低温、低浓度时活化能 $E = 81800$ 卡。在高温和高浓度时, 即 $1 \ll k_2 [\text{N}_2\text{O}]$, 速率式为:

$$\begin{aligned} -r_{\text{N}_2\text{O}} &= \frac{k_1}{k_2} [\text{N}_2\text{O}] = 10^{(19.39-8.69)} e^{-(81800-28400)/RT} [\text{N}_2\text{O}] \\ &= 10^{10.7} e^{-53400/RT} [\text{N}_2\text{O}] \end{aligned}$$

因此在高温、高浓度时活化能 $E = 53400$ 卡。

图 1-1 是 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 的曲线图。

17. 光气的生成与分解是按下式进行的:



正反应: $r_{\text{COCl}_2} = k_1 [\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}} [\text{CO}]$

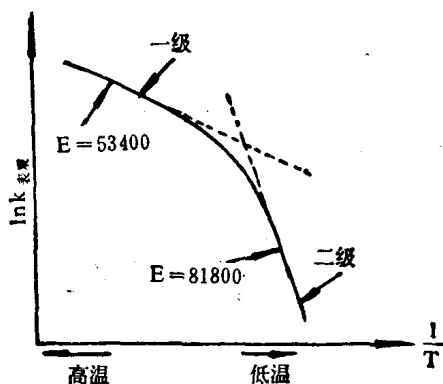


图 1-1

逆反应: $-r_{\text{COCl}_2} = k_2 [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{COCl}_2]$

(a) 这些速率式在热力学上是否一致?

(b) 确定下列哪一种机理与实验找到的速率式相符

机理 1 $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^*$ 快, 处于平衡
 $\text{Cl}^* + \text{CO} \rightleftharpoons \text{COCl}^*$ 快, 处于平衡
 $\text{COCl}^* + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2 + \text{Cl}^*$ 慢, 速度控制步骤

机理 2 $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^*$ 快, 处于平衡
 $\text{Cl}^* + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_3^*$ 快, 处于平衡
 $\text{Cl}_3^* + \text{CO} \rightleftharpoons \text{COCl}_2 + \text{Cl}^*$ 慢, 速度控制步骤

解 (a) 假如分别求得的正反应和逆反应速率完全处于平衡, 则

$$r_{\text{正}} = r_{\text{逆}}$$

即: $k_1 [\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}} [\text{CO}] = k_2 [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{COCl}_2]$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{CO}]} \quad (1)$$

而对于总反应:

