

Chemical Reaction Engineering

化学反应工程原理

例题与习题

编著 许志美 张濂 袁向前

华东理工大学出版社

化学反应工程原理

例题与习题

许志美 张濂 袁向前 编著

华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程原理例题与习题/许志美等编著. —上海:
华东理工大学出版社, 2002. 12

ISBN 7 - 5628 - 1346 - 9

I. 化... II. 许... III. 化学反应工程—高等学校
—教学参考资料 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 097690 号

化学反应工程原理例题与习题

许志美 张谦 袁向前 编著

出版	华东理工大学出版社	开本	890 × 1240 1/32
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	8
邮编	200237 电话(021)64250306	字数	244 千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	版次	2002 年 12 月第 1 版
经销	新华书店上海发行所	印次	2002 年 12 月第 1 次
印刷	常熟市华顺印刷有限公司	印数	1 - 3050 册

ISBN 7 - 5628 - 1346 - 9/TQ·90

定价: 15.00 元

内 容 提 要

化学反应工程是一门将化学反应和传递过程相结合的学科。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,便于读者深入理解。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与传热和反应器的热稳定性等。涉及的内容全部是化学反应器中的工程问题,可以和《化学反应工程原理》教材配套使用,也可供化工生产、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科研成果与教学经验,并以张濂等编写的《化学反应工程原理》所列章节为主线,编写了《化学反应工程原理例题与习题》。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。习题的编排力求做到由易到难,循序渐进,逐步深入。

本书由华东理工大学许志美主编。全书共12章,其中第1章至第6章由许志美编写,第7,9,10,11,12章由张濂编写,第8章由袁向前编写。全书由许志美统稿。在编写过程中,作者根据多年的化学反应工程科研和教学经验,着重于对化学反应工程基本原理和处理方法的训练,以便举一反三,学以致用。我们以此奉献给读者。对于书中的问题和缺点,恳请广大读者指正。

本书付梓过程中,承蒙华东理工大学出版社同仁的帮助,作者谨表示由衷的感谢。

编 者

2002年8月

ABS30/06

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 提要	(1)
1.2 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)
例 1-4 复杂反应的收率	(5)
1.3 习题	(6)
第 2 章 化学反应动力学	(8)
2.1 提要	(8)
2.2 例题	(9)
例 2-1 化学计量关系	(9)
例 2-2 动力学方程的表达	(9)
例 2-3 反应转化量计算	(10)
例 2-4 复合反应的计算	(10)
例 2-5 反应速率方程式及反应时间计算	(11)
例 2-6 速率常数的变换	(13)
例 2-7 反应活化能的估计	(13)
例 2-8 理想吸附模型的动力学方程	(14)
例 2-9 非理想吸附模型的动力学方程推导	(15)
例 2-10 弗隆德里希 (Freundlich) 吸附模型的动力学方程推导	(17)
2.3 习题	(17)
第 3 章 理想间歇反应器与典型化学反应的基本特征	(21)
3.1 提要	(21)
3.2 例题	(24)
例 3-1 反应过程转化率和反应时间的关系	(24)
例 3-2 末期反应时间与转化率	(25)

例 3-3	初浓度对反应的影响	(27)
例 3-4	初浓度对反应时间的影响	(28)
例 3-5	自催化反应的计算	(28)
例 3-6	反应时间与转化率	(29)
例 3-7	双分子可逆反应的计算	(30)
例 3-8	液相可逆反应速率方程的求取	(31)
例 3-9	反应特性分析	(32)
例 3-10	间歇反应器中反应的实验研究	(33)
例 3-11	反应动力学方程推导	(34)
例 3-12	自催化反应的动力学方程	(35)
例 3-13	间歇反应器的设计	(36)
例 3-14	复杂反应的转化率和收率	(37)
例 3-15	复杂反应的最大收率	(38)
例 3-16	复合反应的收率计算	(40)
3.3	习题	(42)
第 4 章	理想管式反应器	(47)
4.1	提要	(47)
4.2	例题	(49)
例 4-1	PFR 与间歇反应器的比较	(49)
例 4-2	关于膨胀因子与膨胀率的概念	(50)
例 4-3	空时与停留时间比较	(51)
例 4-4	PFR 中的气相反应过程计算	(52)
例 4-5	气相反应的动力学参数	(52)
例 4-6	变分子反应的计算比较	(54)
例 4-7	变分子反应的计算	(55)
4.3	习题	(58)
第 5 章	连续流动釜式反应器	(64)
5.1	提要	(64)
5.2	例题	(66)
例 5-1	反应器体积的计算	(66)
例 5-2	反应器生产能力的比较	(67)
例 5-3	CSTR 与 PFR 的比较	(68)

例 5-4	多釜串联的计算	(68)
例 5-5	不同釜数的比较	(69)
例 5-6	可逆反应的计算	(69)
例 5-7	CSTR 中反应过程的计算	(70)
例 5-8	组合反应器计算	(72)
例 5-9	循环反应器计算	(72)
5.3	习题	(74)
第 6 章	反应过程中的混合现象及其对反应的影响	(79)
6.1	提要	(79)
6.2	例题	(80)
例 6-1	从实验结果求取合适的模型与模型参数	(80)
例 6-2	实验数据与平均停留时间 \bar{t} , 方差 σ_t^2 的关系	(81)
例 6-3	脉冲示踪法求取的 $f(t)$ 的特征参数	(83)
例 6-4	由模型参数计算反应结果	(84)
例 6-5	流动状态的判别	(85)
例 6-6	宏观流体反应计算	(86)
例 6-7	无因次方程的计算	(86)
例 6-8	停留时间分布与反应器模型	(87)
例 6-9	非理想反应器计算	(89)
例 6-10	轴向扩散模型参数的计算	(90)
例 6-11	层流流动反应器中转化率的计算	(91)
6.3	习题	(92)
第 7 章	反应器选型与操作方式	(97)
7.1	提要	(97)
7.2	例题	(98)
例 7-1	平行反应过程反应器选择	(98)
例 7-2	平行反应过程优化分析	(100)
例 7-3	自催化反应过程的优化	(101)
例 7-4	不同类型反应器中进行自催化反应的比较	(103)
例 7-5	CSTR 中串联反应过程计算	(104)
例 7-6	不同反应器中进行串联反应的比较	(105)
例 7-7	反应器组合方式的选择	(107)

例 7-8	复杂反应在两种反应器中的对比	(109)
例 7-9	组合反应器用于自催化反应分析	(110)
例 7-10	复合反应过程的计算	(111)
例 7-11	平行反应的选择性	(113)
例 7-12	串联反应的选择性	(114)
例 7-13	反应器性能比较	(115)
例 7-14	自催化反应过程的最优循环比	(117)
例 7-15	平行反应的最大收率	(118)
例 7-16	操作方式的选择	(120)
例 7-17	串联反应过程的优化	(121)
7.3	习题	(123)
第 8 章	气固催化反应过程的传递现象	(135)
8.1	提要	(135)
8.2	例题	(137)
例 8-1	气体和液体的表观流速和传质系数	(137)
例 8-2	二元液体的传质系数	(137)
例 8-3	外扩散过程影响的分析	(138)
例 8-4	绝热温升的计算	(138)
例 8-5	过程单位时间最大反应量的计算	(139)
例 8-6	表面温度与表面浓度	(140)
例 8-7	内扩散阻力存在下的表观反应速率常数 k	(141)
例 8-8	颗粒直径与内扩散	(142)
例 8-9	内部效率因子计算	(142)
例 8-10	内扩散影响实验判别	(143)
例 8-11	内扩散影响程度实验研究	(143)
例 8-12	颗粒内、外扩散影响的计算	(144)
例 8-13	颗粒内、外扩散影响的判断	(146)
例 8-14	颗粒内、外扩散影响实例分析	(146)
例 8-15	颗粒的温度估算	(148)
例 8-16	颗粒外表面温度与浓度	(149)
例 8-17	气-固催化反应过程分析	(151)
例 8-18	工业粒度催化剂动力学研究中内扩散影响	(152)

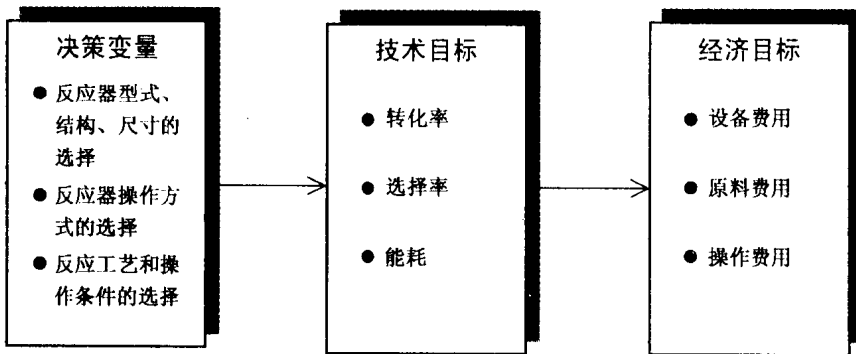
8.3 习题	(153)
第9章 反应过程的温度特征和反应器的温度分布	(162)
9.1 提要	(162)
9.2 例题	(162)
例9-1 最优温度与转化率	(162)
例9-2 平衡转化率与温度的关系	(164)
例9-3 根据动力学数据绘出反应速率~转化率~温度图	(165)
例9-4 可逆反应的最优操作温度	(166)
例9-5 复合反应的操作温度选择	(168)
例9-6 平行反应的最优温度分析	(168)
例9-7 串联反应的最优温度	(169)
例9-8 平行反应的最优温度	(170)
9.3 习题	(172)
第10章 热量传递与反应器的热稳定性	(176)
10.1 提要	(176)
10.2 例题	(178)
例10-1 全混流反应器的热稳定性计算	(178)
例10-2 管式固定床反应器的最大允许放热强度	(179)
例10-3 绝热反应器的定态	(180)
例10-4 CSTR 绝热操作状态分析	(182)
例10-5 多段绝热反应器计算	(182)
例10-6 CSTR 的定态计算	(184)
例10-7 CSTR 的稳定操作状态	(185)
例10-8 CSTR 中可逆反应的操作状态	(185)
例10-9 反应器操作条件	(189)
10.3 习题	(192)
第11章 反应动力学的实验测定	(195)
11.1 提要	(195)
11.2 例题	(195)
例11-1 反应速率方程式的求取	(195)
例11-2 反应动力学数据处理方法	(196)
例11-3 估算反应速率常数的相对误差	(199)

例 11-4	液相可逆反应速率方程的求取	(199)
例 11-5	可逆反应动力学分析	(200)
例 11-6	气相反应的动力学参数	(202)
例 11-7	间歇反应器中反应的实验研究	(203)
例 11-8	串联反应过程特征	(205)
例 11-9	CSTR 实验求取动力学方程	(206)
例 11-10	双曲型动力学方程参数估值	(207)
例 11-11	恒容反应器中气相反应动力学研究	(208)
例 11-12	气相反应动力学分析	(211)
例 11-13	可逆反应动力学关系	(212)
例 11-14	二级可逆反应动力学	(213)
例 11-15	催化反应动力学机理分析	(215)
例 11-16	积分法处理动力学数据	(216)
例 11-17	微分法处理动力学数据	(217)
11.3	习题	(219)
第 12 章	反应过程研究实例分析	(227)
12.1	提要	(227)
12.2	例题	(227)
实例讨论 12-1	邻二甲苯氧化生产邻苯二甲酸酐	(227)
实例讨论 12-2	异辛烯醛加氢生产异辛醛	(228)
符号表		(231)
习题参考答案		(235)
参考文献		(244)

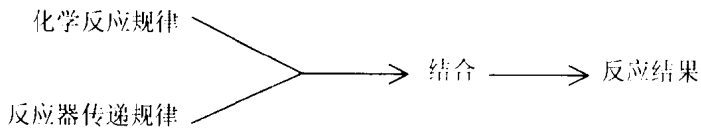
第1章 绪 论

1.1 提 要

1.1.1 化学反应工程研究内容

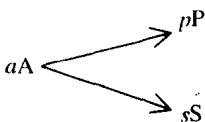


1.1.2 化学反应工程的任务



1.1.3 优化技术指标

对反应



转化率

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}; \quad x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad (1-1)$$

选择性

$$\beta = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{(n_{A0} - n_A)/a}; \quad \beta = \frac{(c_P - c_{P0})/p}{c_{A0}/a} \quad (1-2)$$

收率

$$\phi = \frac{(n_P - n_{P0})/p}{n_{A0}/a}; \quad \phi = \frac{(c_P - c_{P0})/p}{c_{A0}/a} \quad (1-3)$$

式中 x —— 转化率;

n_{A0}, n_{P0} —— 物料 A, P 的初始摩尔量 (mol);

n_A, n_P —— 物料 A, P 的终点摩尔量 (mol);

n_{A0}, c_{P0} —— 物料 A, P 的初始浓度 (mol/L);

c_A, c_P —— 物料 A, P 的终点浓度 (mol/L)。

1.2 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实验,每小时进空气量 2 000L (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 0.010 9 (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} :

$$c_{A0} = \frac{79 \times 0.88}{78} \times 22.4 / 2\ 000 = 9.98 \times 10^{-3} \text{ (体积分数)}$$

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 0.010 9。因生成 1mol 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 0.010 9 时, 相当于消耗的 C_6H_6 量为

$$0.010\ 9 \times \frac{4}{6} = 7.258 \times 10^{-3}$$

$C_4H_2O_3$ 的平均选择性为:

$$\beta = \frac{7.258 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}} = 0.749\ 7$$

$C_4H_2O_3$ 的收率为

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

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

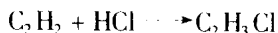
$$\frac{0.015}{6} = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$x_A = \frac{7.258 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-4}}{9.98 \times 10^{-3}} = 0.977$$

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:



该厂所用的原料混合气中

$C_2H_2:HCl = 1:1.1$ (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, 反应掉的量为 z mol, 则:

	反应器进口	反应器出口
C_2H_2	1	$1 - z$
HCl	1.1	$1.1 - z$
C_2H_3Cl	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

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

所以反应掉的量 z 为:

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

C_2H_2 转化率为 $x_{C_2H_2}$

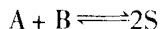
$$x_{C_2H_2} = \frac{0.965}{1} = 0.965$$

相应的 HCl 转化率为 x_{HCl}

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

例 1-3 反应过程物料的组成

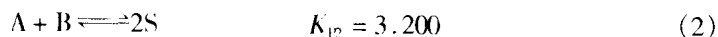
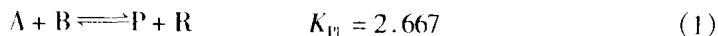
在一个反应器内进行如下两个气相反应



在反应温度下, $K_{p1} = 2.667$, $K_{p2} = 3.200$, 反应时总压 $p = 1.013 \text{ MPa}$, 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)中组分 A 转化的物料量为 n_2 mol。达到平衡时各组分的物料量(mol)为:

$$\left. \begin{aligned} n_A &= 2 - n_1 - n_2 \\ n_B &= 1 - n_1 \\ n_P &= n_1 - n_2 \\ n_R &= n_1 \\ n_S &= 2n_2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\frac{\quad}{\Sigma = 3}$$

所以

$$K_{P1} = \frac{n_1(n_1 - n_2)}{(1 - n_1)(2 - n_1 - n_2)} = 2.667 \quad (4)$$

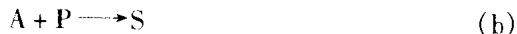
$$K_{P2} = \frac{(2n_2)^2}{(2 - n_1 - n_2)(n_1 - n_2)} = 3.200 \quad (5)$$

联立解式(4)和(5), 得到 $n_1 = 0.834$, $n_2 = 0.46$ 。将此值代入式(3)中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)
n_A	0.706	0.235 3
n_B	0.166	0.055 3
n_P	0.374	0.124 7
n_R	0.834	0.278 0
n_S	0.920	0.306 6
Σ	3.000	0.999 9

例 1-4 复杂反应的收率

在液相复杂反应



原料初始浓度为 $c_{A0} = 2.0$ mol/L, $c_{B0} = 4.0$ mol/L, $c_{P0} = c_{S0} = 0$ 。在间歇反应器中反应, 测得 $c_A = 0.3$ mol/L, $c_B = 2.4$ mol/L, 问组分 P, S 浓度各为多少? 以 B 为基准, 反应物 B 的选择性、产物 P 的收率为多少?

解: 反应(a)消耗的 $A = (c_{B0} - c_B) = 4.0 - 2.4 = 1.6$ mol/L

反应(b)消耗的 $A = (2.0 - 0.3) - 1.6 = 1.7 - 1.6 = 0.1$ mol/L

故

$$c_s = 0.1 \text{ mol/L}$$

产物 P 的浓度等于反应(a)生成的 P 减掉反应(b)消耗的 P

$$c_p = 1.6 - 0.1 = 1.5 \text{ mol/L}$$

以 B 为基准, 反应选择性为

$$\beta = \frac{c_p}{c_{B0} - c_B} = \frac{1.5}{4.0 - 2.4} = 0.9375$$

产物 P 的收率为

$$\phi = \frac{c_p}{c_{B0}} = \frac{1.5}{4.0} = 0.375$$

1.3 习 题

1-1 化学反应工程的研究对象和目的是什么?

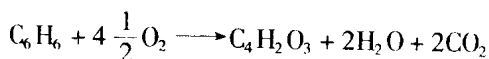
1-2 试说明化学反应工程的主要研究内容和研究方法。

1-3 工业反应工程优化的决策变量是什么?

1-4 反应过程的主要技术指标是什么? 与经济指标有何关系? 举例说明。

1-5 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: 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。

1-6 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, 问该反应质量收率和摩尔收率各为多少? 反应方程式为



1-7 在银催化剂上进行乙烯氧化反应生产环氧乙烷: 即