



化学反应工程 例题与习题

朱炳辰 房鼎业 姚佩芳 编著

HUAXUE FANYING GONGCHENG LITI YU XITI
ZHUBINGCHEN FANGDINGYE YAOPEIFANG BIANZHU

华东理工大学出版社 ●

化学反应工程例题与习题

朱炳辰 房鼎业 姚佩芳 编

~~华东化工学院出版社~~

(沪)新登字 208 号

化学反应工程例题与习题
朱炳辰 房鼎业 姚佩芳 编
华东理工大学出版社出版发行
(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行经销

上海新文印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 7 字数 155 千字

1993 年 4 月第 1 版 1996 年 2 月第 2 次印刷

印数 6001-10000

ISBN 7-5628-0278-5 / TQ · 36

定价 7.50 元

内 容 提 要

本书是化工工艺类专业《化学反应工程》教材(朱炳辰主编)配套的例题与习题集。本书设置化学动力学、理想流动与非理想流动反应器、气-固相催化反应宏观动力学、气-固相催化反应器、流-固相非催化反应及反应器、气-液相反应和反应器、气-液-固三相反应和反应器、实验室反应器等章节。每章配置例题与习题,力求做到开阔读者的思路,理论联系实际,学以致用。

本书由朱炳辰、房鼎业、姚佩芳编写。可供大学本科无机化工、有机化工、煤化工、石油加工、工业化学等专业师生使用。

目 录

第1章 化学动力学	1
1.1 物料衡算	1
1.1.1 概念	1
1.1.2 例题	1
[例 1.1] 甲醇(CH_3OH)合成反应物料衡算	1
[例 1.2] 连串-平行反应物料衡算	2
1.1.3 习题	3
1.2 反应速率与动力学方程	7
1.2.1 概念	7
1.2.2 例题	8
[例 1.3] 等温间歇反应器反应时间与转化率的关系	8
[例 1.4] 等温间歇反应器反应时间与反应物浓度的关系	9
1.2.3 习题	9
1.3 气-固相催化反应动力学	20
1.3.1 概念	20
1.3.2 例题	21
[例 1.5] 催化反应机理与动力学方程	21
[例 1.6] 均匀表面吸附动力学方程	22
[例 1.7] 不均匀表面吸附动力学方程	23
1.3.3 习题	23
第1章 习题答案	25
第2章 理想流动与非理想流动反应器	29
2.1 活塞流反应器与全混流反应器	29
2.1.1 概念	29

43621

• 1 •

2.1.2 例题	30
[例 2.1] PFR 的操作特点	30
[例 2.2] CSTR 的操作特点	31
[例 2.3] 由实验数据设计工业反应器体积	32
[例 2.4] 间歇反应器的操作优化	33
[例 2.5] 在 PFR 与 CSTR 中进行可逆反应	35
[例 2.6] 串联 CSTR 的反应体积	36
[例 2.7] PFR 与 CSTR 的体积比较	37
[例 2.8] 变摩尔反应的动力学方程推导	39
[例 2.9] PFR 中进行变摩尔反应	40
[例 2.10] PFR 与 CSTR 的串联	42
[例 2.11] 在流动循环反应器中进行自催化反应	43
[例 2.12] CSTR 的操作优化	45
2.1.3 习题	47
2.2 平行反应与串联反应的选择率	58
2.2.1 概念	58
2.2.2 例题	59
[例 2.13] 平行-串联反应的最佳操作方式	59
[例 2.14] 平行反应主产物出口最大浓度	60
[例 2.15] 平行反应主产物产量最大时的温度	61
[例 2.16] 平行反应主产物的最大收率	62
[例 2.17] PFR 与 CSTR 中平行反应最大收率	63
[例 2.18] 串联反应分析	64
[例 2.19] 平行-串联反应的最佳反应时间	65
2.2.3 习题	67
2.3 逗留时间分布与非理想流动反应器	78
2.3.1 概念	78
2.3.2 例题	79
[例 2.20] 由逗留时间分布计算反应转化率	79

[例 2.21] 多级全混流模型计算实际反应器的转化率·····	80
2.3.3 习题·····	81
2.4 反应器热稳定性·····	88
2.4.1 概念·····	88
2.4.2 例题·····	88
[例 2.22] CSTR 中的多重定态·····	88
2.4.3 习题·····	91
第 2 章 习题答案·····	92
第 3 章 气-固相催化反应宏观动力学·····	99
3.1 气-固相催化反应宏观过程·····	99
3.1.1 概念·····	99
3.1.2 例题·····	99
[例 3.1] 反应物组分在催化剂内部与气膜中的浓度分布·····	99
[例 3.2] 催化剂颗粒内有效扩散系数的计算·····	100
[例 3.3] 实验测定催化剂颗粒的有效扩散系数和曲节因子·····	101
3.1.3 习题·····	103
3.2 内、外扩散对宏观速率的影响·····	105
3.2.1 概念·····	105
3.2.2 例题·····	106
[例 3.4] 消除内扩散影响的催化剂粒径确定·····	106
[例 3.5] 粒度和空隙率对催化剂内扩散效率因子的影响·····	107
[例 3.6] 催化剂内扩散与外扩散效率因子·····	108
[例 3.7] 定量计算内、外扩散影响·····	109
3.2.3 习题·····	110
第 3 章 习题答案·····	119
第 4 章 气-固相催化反应器·····	122
4.1 概述·····	122
4.1.1 概念·····	122
4.1.2 例题·····	122

[例 4.1] 可逆放热反应的最佳温度曲线	122
4.1.3 习题	124
4.2 固定床传递过程	127
4.2.1 概念	127
4.2.2 例题	128
[例 4.2] 固定床对壁的给热系数 α_i	128
[例 4.3] 固定床有效导热系数 λ_{or} 与壁膜给热系数 α_w	128
4.2.3 习题	129
4.3 固定床催化反应器	130
4.3.1 概念	130
4.3.2 例题	132
[例 4.4] 绝热催化床体积计算	132
[例 4.5] 多段绝热固定床催化反应器设计	136
[例 4.6] 连续换热式固定床催化反应器设计	137
4.3.3 习题	143
4.4 流化床催化反应器	150
4.4.1 概念	150
4.4.2 例题	150
[例 4.7] 流化床与换热元件间的传热系数	150
[例 4.8] 流化床反应器的计算	151
4.4.3 习题	154
第 4 章 习题答案	156
第 5 章 流-固相非催化反应动力学与反应器	158
5.1 流-固相非催化反应动力学缩芯模型	158
5.1.1 概念	158
5.1.2 例题	159
[例 5.1] 流-固相非催化反应控制步骤的确定	159
[例 5.2] 流-固相非催化反应的完全反应时间	160
[例 5.3] 流-固相非催化反应转化率与反应时间的关系	161

【例 5.4】 在确定反应控制步骤的基础上计算反应时间	162
5.1.3 习题	163
5.2 流-固相非催化反应器	167
5.2.1 概念	167
5.2.2 例题	168
【例 5.5】 固体颗粒呈活塞流动时,转化率与反应时间的关系	168
【例 5.6】 固体颗粒呈全混流时,转化率与反应时间的关系	169
5.2.3 习题	170
第 5 章 习题答案	173
第 6 章 气-液相反应动力学与反应器	175
6.1 伴有化学反应的气-液相平衡	175
6.1.1 概念	175
6.1.2 例题	175
【例 6.1】 化学吸收(吸收组分与溶剂中活性组分作用)的平衡吸收能力	175
【例 6.2】 化学吸收(被吸收组分在溶液中离解)的平衡吸收能力	175
6.1.3 习题	176
6.2 气-液相反应动力学	176
6.2.1 概念	176
6.2.2 例题	177
【例 6.3】 拟一级快反应的吸收速率	177
【例 6.4】 储液量大的拟一级慢反应的吸收速率	178
【例 6.5】 储液量小的拟一级慢反应的吸收速率	178
【例 6.6】 不可逆瞬间反应的吸收速率	179
【例 6.7】 二级不可逆反应的吸收速率	179
6.2.3 习题	180
6.3 气液反应器	182

6.3.1 概念	182
6.3.2 例题	182
[例 6.8] 气膜控制时化学吸收的塔高	182
[例 6.9] 快速拟一级不可逆化学吸收的塔高	183
[例 6.10] 二级不可逆反应化学吸收的塔高	184
6.3.3 习题	187
第 6 章 习题答案	189
第 7 章 气-液-固三相反应及反应器	190
7.1 气-液-固三相反应动力学	190
7.1.1 概念	190
7.1.2 例题	190
[例 7.1] 等温涓流床中气-液-固三相反应宏观反应速率	190
[例 7.2] 等温涓流床床层高度	192
7.1.3 习题	193
7.2 气-液-固三相反应器	193
7.2.1 概念	193
7.2.2 例题	194
[例 7.3] 涓流床中动持液量的计算	194
第 8 章 实验室反应器	195
8.1 实验室反应器	195
8.1.1 概念	195
8.1.2 例题	195
[例 8.1] 用循环流动反应器进行动力学研究	195
[例 8.2] 工业粒度催化剂动力学研究中内扩散影响	196
8.1.3 习题	197
8.2 动力学模型的参数估值	200
8.2.1 概念	200
8.2.2 例题	200
[例 8.3] 用等温间歇反应器实验求取动力学方程	200

[例 8.4]	用等温 PFR 实验求取动力学方程	202
[例 8.5]	用 CSTR 实验求取动力学方程	203
[例 8.6]	双曲型动力学方程的参数估值	205
[例 8.7]	幂函数型动力学方程的参数估值	206
8.2.3	习题	209
第 8 章	习题答案	211

第1章 化学动力学

1.1 物料衡算

1.1.1 概念

(1) 低压下单一反应系统的反应热 ΔH_R 、平衡常数 K_p 、平衡组成 y_{Ae} (或 c_{Ae})分别与哪些因素有关,如何计算?高压下单一反应系统的反应热 ΔH_R 、平衡常数 K_f 、 K_p 、 K_r 、平衡组成 y_{Ae} 分别与哪些因素有关,如何计算?

(2) 复合反应系统在计算化学平衡问题时,如何选取关键反应及关键反应组分?

(3) 以氨的合成和甲醇合成反应为例说明变摩尔气相反应过程的物料衡算方法。

(4) 试对 $2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_5$ 反应写出 NO_2 、 O_2 消耗速率与 N_2O_5 生成速率之间的关系。

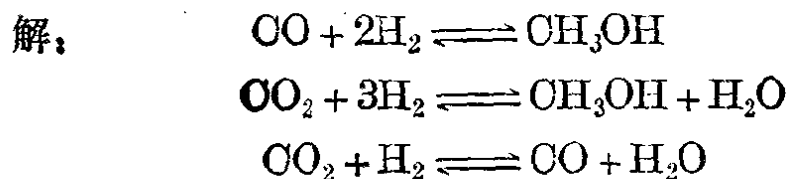
(5) 化学反应方程式前的计量系数变化(如 $\frac{1}{2}\text{A} + \text{B} = \text{R} + \frac{1}{2}\text{S}$, 写成 $\text{A} + 2\text{B} = 2\text{R} + \text{S}$), 则反应速率表达式有何变化?

1.1.2 例题

【例 1.1】 甲醇(CH_3OH)合成反应物料衡算

CO 、 CO_2 加 H_2 合成 CH_3OH , 已知甲醇分解基各组分摩尔分率分别为 y_{CO}^0 , $y_{\text{CO}_2}^0$, $y_{\text{H}_2}^0$, $y_{\text{H}_2\text{O}}^0$, $y_{\text{N}_2}^0$, $y_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$, 反应器出口

CH₃OH 与 CO₂ 摩尔分率分别为 y_m 、 y_{CO_2} ，试推导反应器出口各组分 (CO、H₂、N₂、CH₄) 摩尔分率表达式。



以甲醇分解基气体混合物摩尔流量为 N_{T0} ，反应过程物料衡算如下：

甲 醇 分 解 基			有 甲 醇 基	
	摩尔分率	摩尔流量	摩尔流量	摩尔分率
CO	y_{CO}^0	$N_{T0}y_{CO}^0$	$N_{T0}y_{CO}^0 - N_T y_m + (N_{T0}y_{CO_2}^0 - N_T y_{CO_2})$	y_{CO}
CO ₂	$y_{CO_2}^0$	$N_{T0}y_{CO_2}^0$	$N_T y_{CO_2}$	y_{CO_2}
H ₂	$y_{H_2}^0$	$N_{T0}y_{H_2}^0$	$N_{T0}y_{H_2}^0 - 2N_T y_m - (N_{T0}y_{CO_2}^0 - N_T y_{CO_2})$	y_{H_2}
CH ₃ OH	—	—	$N_T y_m$	y_m
H ₂ O	$y_{H_2O}^0$	$N_{T0}y_{H_2O}^0$	$N_{T0}y_{H_2O}^0 + (N_{T0}y_{CO_2}^0 - N_T y_{CO_2})$	y_{H_2O}
N ₂	$y_{N_2}^0$	$N_{T0}y_{N_2}^0$	$N_{T0}y_{N_2}^0$	y_{N_2}
CH ₄	$y_{CH_4}^0$	$N_{T0}y_{CH_4}^0$	$N_{T0}y_{CH_4}^0$	y_{CH_4}
Σ	1	N_{T0}	$N_T = N_{T0} - 2N_T y_m$	1

$$N_T = \frac{N_{T0}}{1 + 2y_m}$$

因此，

$$y_{H_2} = y_{H_2}^0 (1 + 2y_m) - 2y_m - y_{CO_2}$$

$$y_{CO} = y_{CO}^0 (1 + 2y_m) - y_m - y_{CO_2}$$

$$y_{H_2O} = y_{H_2O}^0 (1 + 2y_m) - y_{CO_2}$$

$$y_{N_2} = y_{N_2}^0 (1 + 2y_m)$$

$$y_{CH_4} = y_{CH_4}^0 (1 + 2y_m)$$

【例 1.2】 连串-平行反应物料衡算

在完成



连串-平行反应中, 所给原料中各组分的浓度为 $c_{A0} = 2.0 \text{ mol/L}$, $c_{B0} = 4.0 \text{ mol/L}$, $c_{R0} = c_{S0} = 0$, 在间歇反应操作了一定时间后, 得到 $c_A = 0.3 \text{ mol/L}$, $c_R = 1.5 \text{ mol/L}$, 设反应系统近似为定容系统, 问此时组分 B 和 S 的浓度为多少?

解: 设此时 B 和 S 的浓度为 c_B, c_S , 物料衡算见下表

组 分	反应前	反 应 后
A	2.0	$2.0 - (4.0 - c_B) - c_S = 0.3$
B	4.0	c_B
R	0	$(4.0 - c_B) - c_S = 1.5$
S	0	c_S

解之, 得

$$c_B = 2.4 \text{ mol/L}$$

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

1.1.3 习题

【1.1】 恒压下, 反应 $A + 2B \rightarrow R$, 原料气组成 $c_{A0} = c_{B0} = 100$, 问当 $c_B = 20$ 时, 反应率 x_A, x_B 及反应物 A 组成 c_A 各为多少? 并对计算的结果进行解释。

【1.2】 试推导 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 反应中的变换率 α 与组成的关系式为,

$$\alpha = \frac{y_{\text{CO}, \text{干}}^0 - y_{\text{CO}, \text{干}}}{y_{\text{CO}, \text{干}}^0 (1 + y_{\text{CO}, \text{干}})}$$

式中 $y_{\text{CO}, \text{干}}^0$ 与 $y_{\text{CO}, \text{干}}$ 分别为反应前后气体混合物中 CO 干基

摩尔分率。

【1.3】 某氨合成塔入塔氨分解基气体混合物流量为 $20000 \text{ Nm}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ ，催化剂体积为 1.5 m^3 ，出塔气体混合物中氨含量是 20% (体积)，试求氨合成催化剂的生产强度 $\text{kgNH}_3/(\text{h} \cdot \text{L})$ 。

【1.4】 N_2 与 H_2 合成 NH_3 ，已知 NH_3 分解基各组分摩尔分率分别为 $y_{\text{H}_2}^0, y_{\text{N}_2}^0, y_{\text{CH}_4}^0, y_{\text{Ar}}^0$ ，反应器出口氨摩尔分率为 y_{NH_3} ，试推导反应器出口各组分($\text{H}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4, \text{Ar}$)摩尔分率表达式。

【1.5】 用水蒸气转化 CO 变换反应的平衡常数

$$K_p = \frac{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,$$

已知原料气中， $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=1:2$ (摩尔比)

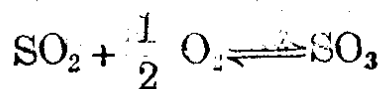
试确定反应混合物的平衡组成的平衡变换率。

【1.6】 在常压、高温及催化剂存在下进行氨分解反应，反应器进口含氨 90% (摩尔)，惰性气 10%，反应器出口含氨 10%，试求反应器出口其他各组分的摩尔百分数。

【1.7】 一氧化碳与氢合成甲醇，已知反应器进口各组分摩尔分率为 $y_{\text{CO}}^0, y_{\text{H}_2}^0, y_{\text{CH}_4}^0$ ，反应器出口甲醇摩尔分率为 y_m ，试推导反应器出口其他各组分($\text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4$)的摩尔分率表达式。

【1.8】 恒压恒温下进行气相分解反应 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ ，原料气中含乙醛 0.60 (摩尔分率)，惰性气体 0.40，当乙醛的分解率为 90% 时，反应物系体积变化为多少？

【1.9】 二氧化硫催化氧化反应为



已知反应中各组分的标准生成热、标准生成自由焓及热容的数据如下

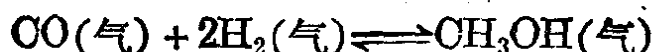
	ΔH_f° , J/mol	C_p (J/(mol·°C))	ΔG_f° , (J/mol)
SO ₂	-297095	$212.01 + 39.82 \times 10^{-3}T + 14.70 \times 10^{-6}T^2$	-300160
SO ₃	-395443	$25.44 + 98.54 \times 10^{-3}T - 2.88 \times 10^{-6}T^2$	-370368
O ₂	0	$25.74 + 12.99 \times 10^{-3}T - 3.86 \times 10^{-6}T^2$	0

(1) 试导出该反应的热效应与温度的关系式, 并计算温度为 750K 时的反应热效应。

(2) 试计算该反应在 750K 下的平衡常数 K。

(3) 在 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ (1 atm) 下, 1mol SO₂ 和 1mol O₂ 反应, 试计算气体混合物的平衡组成。

【1.10】 在 250°C、0.1013MPa (1 atm) 下用摩尔比为 1:2 的 CO 和 H₂ 合成甲醇, 其反应式为



试估算平衡混合物中甲醇的摩尔分数。假设气体服从理想气体状态方程, 在 25°~250°C 范围内反应热和温度无关。已知数据如下

	CO (气)	H ₂ (气)	CH ₃ OH(气)
ΔH_f° , 298 J/mol	-110541	—	-202840
ΔG_f° , 298 J/mol	-137277	—	-162506
S_{298}° J/(mol·K)	197903	130583	239701

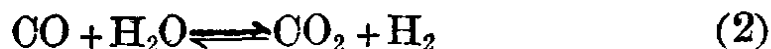
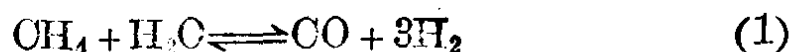
【1.11】 甲醇合成反应在 300°C、300kPa 下进行, 在 H₂ 对 CO 之比符合化学计量的情况下, 反应混合物中甲醇的平衡含量为 37.8% (体积), 试计算反应混合物的平衡组成与平衡常数。

【1.12】 反应物 A 按下列方程发生分解反应 $2A \rightleftharpoons B + C$, 在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa (1 atm)}$ 、温度 600 K 时, A 的平衡转化率为 40% , 已知该反应的反应热为 $\Delta H_R = 8000 \text{ J/mol}$ (忽略反应热随温度的变化), 试求 650°C 时的平衡转化率。

【1.13】 试导出常压下氨分解反应的标准反应热与温度的关系式, 并计算 700 K 时的反应热。已知各组分的热容及标准生成热数据如下

	$C_p = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^{-6}T^2, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$			$\Delta H_{f, 298}^\circ$
	a	b	c	
H_2	29.086	-0.827	2.014	0
N_2	27.315	5.228	-0.0042	0
NH_3	25.481	36.894	-6.305	-47.109

【1.14】 原料气中甲烷与水蒸气的摩尔比为 $1:5$, 在 873 K 下进行常压高温催化反应:



在上述条件下, 已知 $K_{p1} = 0.574$, $K_{p2} = 2.21$, 试计算气体混合物的平衡组成。

【1.15】 原料气中含 H_2 0.60 , N_2 0.20 , Ar 0.20 , 在 450°C 和 $1.013 \times 10^8 \text{ Pa}$ 下进行氨合成反应, 已知在该条件下氢气、氨和氮气的逸度系数分别为 1.33 、 0.865 、 1.38 , 反应平衡常数 $K_f = 8.75 \times 10^{-3}$, 试求各组分的平衡分压。

【1.16】 氨合成反应速率方程为

$$r = k_1 p_{\text{N}_2} \frac{p_{\text{H}_2}^{1.5}}{p_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1.5}},$$

试求出使此反应速率达最大值时的氢氮比。