

丁富新 袁乃驹 编

化学反应工程 例题与习题

清华大学出版社

化学反应工程 例题与习题

丁富新 袁乃驹 编

清华大学出版社

内 容 提 要

本书是配合《化学反应工程基础》(清华大学出版社, 1988年)一书编写的教学参考书, 也可以单独使用。内容涉及化学反应工程的主要方面: 化学反应的热力学基础、均相反应动力学、均相反应器、非均相反应动力学、固定床反应器、流化床反应器、非均相流体反应器以及生化反应器。

书中精选了例题200道、习题263道。例题给出了详细的解题过程和解题的思路与方法, 习题均有答案。

本书适于大专院校化工、生化、医药、食品、化学、水法冶金以及材料等专业的教师和学生参考。

化学反应工程例题与习题

丁富新 袁乃驹 编



清华大学出版社出版

北京 清华园

国防科工委印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行



开本: 850×1168 1/32 印张: 13.5 字数: 350千字

1991年3月第1版 1991年3月第1次印刷

印数: 0001~4000

ISBN 7-302-00489-7/TQ·7

定价: 5.90 元

前 言

本书是配合《化学反应工程基础》(清华大学出版社, 1988年)一书而编写的。全书共包括有例题200道, 习题 263 道。例题部分给出了详细的解题过程, 习题部分给出了最后答数。

演算习题是学习化学反应工程这门课程必不可少的重要环节。书中所编例题与习题涉及化学反应工程的各主要方面, 力求使学生通过演算这些题目进一步掌握本课程的基本原理和概念, 并与实际操作过程相结合。在叙述解题过程中, 除了阐明所涉及的基本原理外, 也尽可能对解题的思路与方法做出解释, 使学生能举一反三。

在编写过程中, 得到清华大学化工系反应工程教研组的帮助和支持。张春洁、刘德华等同志为部分例题和习题进行了核算。在此特致谢意。由于编者水平有限, 书中错误在所难免, 恳请读者不吝指教。

丁富新 袁乃驹

一九八八年五月 于清华园

符 号 表

A	面积	d_p	催化剂颗粒的直径
A_r	反应器截面积	E	活化能
a	外表面积, 单位体积 气液混合物的相界面 积	F	物料的摩尔流量
C_i^0	气相本体中组分的浓 度	$F(\tau)$	停留时间分布函数
C_r	在反应器出口处组分 的浓度	f	逸度
C_i	i 组分的浓度	G	质量流速
C_0	初始浓度, 在反应器 入口处物料的浓度	H	亨利常数
C_s	催化剂颗粒外表面上 物料的浓度	ΔH	反应热效应
c_p	热容	i	抑制程度
D_{AB}	本体扩散系数, 分子 扩散系数	j_D	传质因子
D_{eff}	有效扩散系数	j_H	传热因子
D_k	Knudsen扩散系数	K	平衡常数
D_L	轴向混合系数	$(K_{b,0})_b$	气泡与气泡云之间的 传质系数
d	管径	$(K_{b,r})_b$	气泡与乳相之间的传 质系数
d_b	气泡直径	$(K_{c,0})_b$	气泡云与乳相之间的 传质系数
d_{or}	分布板上开孔的直径	K_G	总传质系数
		K_i	i 组分的吸附平衡常数
		K_m	Michaelis-Menten 常数
		k	反应速度常数

k_a	吸附速度常数	S_x	催化剂颗粒的几何外 表面积
k_d	脱附速度常数	T	温度
k_G	气膜内传质系数	t	时间
k_L	液膜内传质系数	U	总传热系数
k_m	传质系数	u	流速
L	床层高度	u_b	气泡群上升速度
L_f	流化床高度	u_{br}	单个气泡上升速度
L_{mf}	临界流化高度	u_{ch}	噎塞速度
M	分子量	u_{cs}	沉降速度
N_i	传质速度; 吸收速度	u_{mf}	临界流化速度
Nu	Nusselt准数 ($Nu = hD/\lambda$)	u_s	空床速度; 线速度
P_i	i 组分的分压	u_t	带出速度
P_s	催化剂颗粒外表面上 的压力	V	体积
P_t	总压	V_o	孔体积
Q	热流量	V_m	Michaelis-Menten 常数
R	反应器半径; 循环比; 膨胀比; 气体常数	v	体积流速
Re	Reynolds 准数 ($Re = du\rho/\mu$)	v_m	单分子层吸附体积
r	反应速度; 径向坐标	W	催化剂重量
r	催化剂颗粒内的平均 孔径	x_i	i 组分的转化率
Sc	Schmidt准数 ($Sc = \mu\rho/D$)	x_e	平衡转化率
S_g	比表面积	y	分子分数; 摩尔分数
S_p	选择性	Z	轴向坐标; 沿扩散方 向坐标
		β	热效参数; 增强系数
		γ	E/R_oT (Arrhenius)

	数)	θ	无因次时间, 表面覆
γ_b	气泡中的粒子与气泡 的体积比		盖率
γ_c	气泡晕中的粒子与气 泡的体积比	λ	导热系数
γ_r	乳相中的粒子与气泡 的体积比	λ_e	有效导热系数
		μ	粘度
		ρ	密度
		ρ_B	床层密度
γ_f	液膜转化系数	ρ_p	颗粒密度
δ	膨胀因子, 膜厚度	τ	平均停留时间, 迷宫 因子
δ_L	液膜厚度		
ϵ_B	床层空隙率	ϕ	Thiele模数
ϵ_p	催化剂颗粒的孔隙率	Φ	Weisz模数
η	催化剂的有效系数		

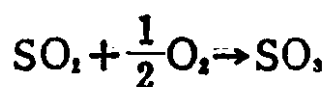
目 录

本书所用符号表	V
第一章 化学反应的热力学基础	1
1. 例题部分	1
2. 习题部分	26
第二章 均相反应动力学	38
1. 例题部分	38
2. 习题部分	84
第三章 均相反应器	100
1. 例题部分	100
2. 习题部分	163
第四章 非均相反应动力学	178
1. 例题部分	178
2. 习题部分	222
第五章 固定床反应器	237
1. 例题部分	237
2. 习题部分	278
第六章 流化床反应器	291
1. 例题部分	291
2. 习题部分	317
第七章 非均相流体反应器	326
1. 例题部分	326
2. 习题部分	355
第八章 生化反应器	362
1. 例题部分	362
2. 习题部分	398
附录 习题答案	403

第一章 化学反应的热力学基础

1. 例题部分

【例1-1】 以铂或五氧化二钒作催化剂，二氧化硫和氧气可以发生如下反应：

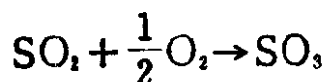


已知各物质的标准生成热和热容如下：

	$\Delta H_f^\circ, 298 \text{ /J/mol}$	$C_p/\text{J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$
SO_2	-297095	$212.01 + 39.82 \times 10^{-3}T + 14.70 \times 10^{-6}T^2$
SO_3	-395443	$25.44 + 98.54 \times 10^{-3}T - 2.88 \times 10^{-6}T^2$
O_2	0	$25.74 + 12.99 \times 10^{-3}T - 3.86 \times 10^{-6}T^2$

试根据上表所列的数据计算该氧化反应在 473K 和 673K 的反应热。

【解】 对于反应：



在298K的反应热为：

$$\Delta H_{298}^\circ = (-395443) - (-297095) = -98348 (\text{J/mol})$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$= -98348 + \int_{298}^T \left[\left(25.44 - 212.01 - \frac{1}{2} \times 25.44 \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \left(98.54 - 39.82 - \frac{1}{2} \times 12.99 \right) \times 10^{-3} T \\
& + \left(-2.88 - 14.70 + \frac{1}{2} \times 3.86 \right) \times 10^{-6} T^2 \Big] dT \\
& = -95396 - 17.22T + 26.11 \times 10^{-3} T^2 - 5.212 \\
& \quad \times 10^{-6} T^3 \\
\therefore \Delta H_{173}^\circ & = -95396 - 17.22 \times 473 + 26.11 \times 10^{-3} \times 473^2 \\
& \quad - 5.212 \times 10^{-6} \times 473^3 \\
& = -98253 (\text{J/mol}) \\
\Delta H_{673}^\circ & = -95396 - 17.22 \times 673 + 26.11 \times 10^{-3} \times 673^2 \\
& \quad - 5.212 \times 10^{-6} \times 673^3 \\
& = -96749 (\text{J/mol})
\end{aligned}$$

【例1-2】 请继续考虑上题。已知上述反应在298K的 $\Delta G_{298}^\circ = -70045 \text{J}$ 。试求该反应在749K的 ΔG_{749}° 和平衡常数 K_{749} 。

【解】 根据Gibbs-Helmholtz关系式：

$$\frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$

并利用上题的结果可有：

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right)_p & = -\frac{1}{T^2} (-95396 - 17.22T + 26.11 \\
& \quad \times 10^{-3} T^2 - 5.212 \times 10^{-6} T^3)
\end{aligned}$$

将上式积分可得：

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta G_T^\circ}{T} - \frac{\Delta G_{298}^\circ}{298} & = \int_{298}^T \left(5.212 \times 10^{-6} T - 26.11 \times 10^{-3} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{T} \times 17.22 + \frac{1}{T^2} \times 95396 \right) dT \\
& = \frac{1}{2} \times 5.212 \times 10^{-6} (T^2 - 298) - 26.11
\end{aligned}$$

$$\times 10^{-3}(T-298) + 17.22(\ln T - \ln 298)$$

$$-95396\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

已知 $T=298\text{K}$, $\Delta G_{298}^{\circ} = -70045\text{J}$, 代入上式可得:

$$\Delta G_T^{\circ} = -95396 - 5.48T - 26.11 \times 10^{-3}T^2$$

$$+ 2.606 \times 10^{-6}T^3 + 17.22T \ln T$$

$$\therefore \Delta G_{749}^{\circ} = -27687(\text{J})$$

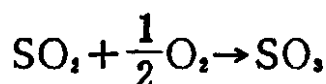
在计算平衡常数时采用下述热力学关系式:

$$-RT \ln K = \Delta G_T^{\circ}$$

所以, 当 $T=749\text{K}$ 时, 应有:

$$\begin{aligned} K_{749} &= \exp\left(-\frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{27687}{8.314 \times 749}\right) \\ &= 85.3 \end{aligned}$$

【例1-3】 请继续考虑 SO_2 与 O_2 的反应:



在工业上是以煅烧硫化矿或燃烧硫所得的混合气体作为原料来生产 SO_3 的。如果该原料中含有12%的 SO_2 、9%的 O_2 和79%的 N_2 , 反应压力为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, 试分别计算在749K和872K时的平衡转化率。

【解】 取100mol的混合气作为计算基准, 并设平衡转化率为 x , 则在 $t=0$ 和反应达到平衡时各组分的摩尔数为:

	SO_2	O_2	SO_3	N_2	总计
$t=0$	12	9	0	79	100
平衡时	$12-12x$	$9-\frac{1}{2} \times 12x$	$12x$	79	$100-6x$

因此在达到平衡时各组分的分压为：

$$p_{\text{SO}_2} = 12(1-x)/(100-6x)$$

$$p_{\text{O}_2} = (9-6x)/(100-6x)$$

$$p_{\text{SO}_3} = 12x/(100-6x)$$

$$\therefore K = \frac{x(100-6x)^{0.5}}{(1-x)(9-6x)^{0.5}}$$

由上题已知，当 $T=749\text{K}$ 时， $K_{749}=85.3$ ，亦即：

$$85.3 = \frac{x(100-6x)^{0.5}}{(1-x)(9-6x)^{0.5}}$$

解得： $x=0.941$

欲求 872K 时的平衡转化率，首先应求出在该温度下的平衡常数。由平衡常数 K 与 ΔG_T° 的关系可得：

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$$

将上题求得的 ΔG_T° 与 T 的关系代入，可得：

$$K = \exp\left[\frac{1}{R}\left(\frac{95396}{T} + 5.48 + 26.11 \times 10^{-3}T - 2.606 \times 10^{-6}T^2 - 17.22 \times \ln T\right)\right]$$

当 $T=872\text{K}$ 时应有：

$$K_{872} = 9.902$$

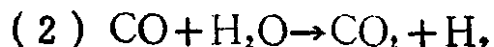
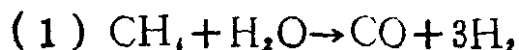
故

$$\frac{x(100-6x)^{0.5}}{(1-x)(9-6x)^{0.5}} = 9.902$$

解得：

$$x=0.691$$

【例1-4】 将5摩尔的水蒸气和1摩尔的甲烷送入反应器中，它们将发生下述反应：



反应器的温度为 600°C ，总压为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ，在该温度下两个反应的平衡常数分别为 $K_1=0.54$ ，和 $K_2=2.49$ 。求在此条件下

达到平衡时混合物的组成。

【解】 设 α 为水蒸气经反应(1)而消耗的摩尔数, β 为其经反应(2)而消耗的摩尔数, 则在达到平衡时各组分的摩尔数为:

H ₂ O	5- α - β
CH ₄	1- α
CO	α - β
H ₂	3 α + β
CO ₂	β
总计	6+2 α

$$\Delta K_1 = \frac{(\alpha - \beta)(3\alpha + \beta)^2}{(5 - \alpha - \beta)(1 - \alpha)(6 + 2\alpha)^2} = 0.54$$

$$K_2 = \frac{\beta(3\alpha + \beta)}{(\alpha - \beta)(5 - \alpha - \beta)} = 2.49$$

联解上述方程得:

$$\alpha = 0.911, \beta = 0.653$$

因此, 平衡混合物的组成为:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5 - \alpha - \beta}{6 + 2\alpha} = 0.4393$$

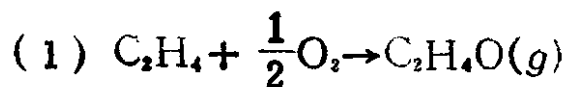
$$y_{\text{CH}_4} = \frac{1 - \alpha}{6 + 2\alpha} = 0.01138$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{\alpha - \beta}{6 + 2\alpha} = 0.03298$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{3\alpha + \beta}{6 + 2\alpha} = 0.4329$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{\beta}{6 + 2\alpha} = 0.08348$$

【例1-5】 在银催化剂固定床反应器中, 乙烯与氧气发生如下反应:



反应原料气由95%的空气和5%的乙烯组成。原料气在进入反应器之前先预热到200℃，反应器的温度为260℃，压力为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 。乙烯在反应器中的转化率为90%，生成环氧乙烷($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)的选择性为55.6%。为使反应器的温度恒定在260℃，相应于1mol的乙烯应当从反应器中转移出多少热量？

【解】 在以下计算中为简便起见，对各气体组分都使用其平均热容。即：

$$\bar{c}_p = \frac{\int_{T_0}^T c_p dT}{T - T_0} = \frac{\int_{T_0}^T (a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^{-6}T^2) dT}{T - T_0}$$

有关数据见下表：

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\bar{c}_p/\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$
C_2H_4	11.85	119.75	-36.53	55.14
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	-9.59	232.24	-140.59	62.01
CO_2	26.77	42.29	-14.26	41.83
N_2	27.00	5.91	-0.34	29.39
O_2	25.52	13.62	-4.26	30.43
$\text{H}_2\text{O}(g)$	30.22	9.94	1.12	34.54

我们把整个过程分成三个步骤来进行，分别求出各步骤的焓变，然后再求出整个过程的焓变。在计算中以1mol乙烯作为基准。

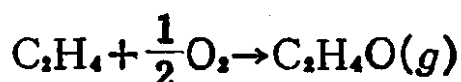
第一步，把反应物(乙烯和空气)从200℃降至25℃。在反应物中，乙烯为1mol，氧气为 $1 \times \frac{95}{5} \times 0.21 = 3.99\text{mol}$ ，氮气则为

$$1 \times \frac{95}{5} \times 0.79 = 15.01 \text{ mol.}$$

$$\Delta H_1 = (1 \times 55.14 + 3.99 \times 30.43 + 15.01 \times 29.39)(25 - 200)$$

$$= -108097.4(\text{J})$$

第二步，乙烯与氧气在25℃发生反应。对于

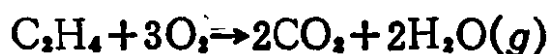


$$\Delta H_{r,1} = (\Delta H_{f,298}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} - (\Delta H_{f,298}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

$$= (-51037.1) - (52318.3)$$

$$= 103355.4(\text{J})$$

对于



$$\Delta H_{r,2} = 2(\Delta H_{f,298}^\circ)_{\text{CO}_2} + 2(\Delta H_{f,298}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_{f,298}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

$$= 2(-241988.7) + 2(-393776.9) - (52318.25)$$

$$= -1323849.5(\text{J})$$

以1mol乙烯作为计算基准，应有 $0.9 \times 55.6\% = 0.5\text{mol}$ 乙烯转化为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ，有 $0.9 - 0.5 = 0.4\text{mol}$ 乙烯转化为 CO_2 和 H_2O ，故有：

$$\Delta H_2 = 0.5 \times \Delta H_{r,1} + 0.4 \times \Delta H_{r,2}$$

$$= 0.5(-103355.4) + 0.4(-1323849.5)$$

$$= -581217.5(\text{J})$$

第三步，将反应混合物自25℃升温至260℃。反应混合物的组成为：

$$\text{C}_2\text{H}_4: 1 - 0.9 = 0.1\text{mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}: 0.5\text{mol}$$

$$\text{H}_2\text{O}(g): 2 \times 0.4 = 0.8\text{mol}$$

$$\text{CO}_2: 2 \times 0.4 = 0.8\text{mol}$$

$$\text{N}_2: 19 \times 79\% = 15.01\text{mol}$$

$$\text{O}_2: 19 \times 21\% - 0.5 \times 0.5 - 3 \times 0.4$$

$$=2.54\text{mol}$$

因此第三步的焓变为:

$$\begin{aligned}\Delta H_3 &= (0.1 \times 55.14 + 0.5 \times 62.01 + 0.8 \times 34.54 \\ &\quad + 0.8 \times 41.83 + 15.01 \times 29.39 + 2.54 \times 30.43) \\ &\quad \times (260 - 25) = 144772.0(\text{J})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore Q &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -108097.4 - 581217.5 + 144772.0 \\ &= -544542.9(\text{J/mol}(\text{C}_2\text{H}_4))\end{aligned}$$

即相应于1mol的乙烯, 应当从反应器中转移出 544542.9J 的热量。

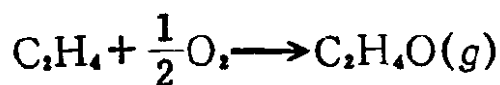
【例1-6】 请继续考虑上题。试推导反应 $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的自由能变 ΔG_T° 与温度的关系, 并计算在 550K 时的 ΔG_{550}° 和平衡常数 K_{550} 。

【解】 C_2H_4 和 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 在 298K 的标准生成自由能和标准生成热分别为:

$$\text{C}_2\text{H}_4: \Delta G_{f,298}^\circ = 68169\text{J/mol}, \Delta H_{f,298}^\circ = 52318\text{J/mol}$$

$$\begin{aligned}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}: \Delta G_{f,298}^\circ &= -11681\text{J/mol}, \Delta H_{f,298}^\circ \\ &= -51037\text{J/mol}\end{aligned}$$

因此, 对于由乙烯和氧生成环氧乙烷的反应:



应有

$$\Delta G_{298}^\circ = -11681 - 68169 = -79850(\text{J/mol})$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -51037 - 52318 = -103355(\text{J/mol})$$

但

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta c_p dT$$

$$= \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3$$

式中:

$$\Delta a = -9.59 - 11.85 - \frac{1}{2} \times 25.52 = -34.20$$

$$\Delta b = \left(232.24 - 119.75 - \frac{1}{2} \times 13.62 \right) \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} \Delta c &= \left(-140.59 - 36.53 - \frac{1}{2} \times 4.26 \right) \times 10^{-6} \\ &= 101.93 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

当 $T = 298\text{K}$, $\Delta H_{f,298}^\circ = -103355\text{J}$, 代入上式得:

$$-103355 = \Delta H_0 - 34.20 \times 298 + \frac{1}{2} \times 105.67 \times 298^2$$

$$- \frac{1}{3} \times 101.93 \times 10^{-6} \times 293^3$$

解得:

$$\Delta H_0 = -96957.5\text{J}$$

由热力学关系式:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_f^\circ}{RT^2}$$

可得:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I$$

式中 I 为积分常数。

$$\therefore \Delta G_f^\circ = -RT \ln K$$

$$= \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 - (RT)I$$

当 $T = 298\text{K}$, $\Delta G_{f,298}^\circ = -79850\text{J}$, 代入上式即可求得积分常数的值为: