

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

.化许化学反应工程—高等学校
—教学参考资料 . 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 张濂 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	

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。

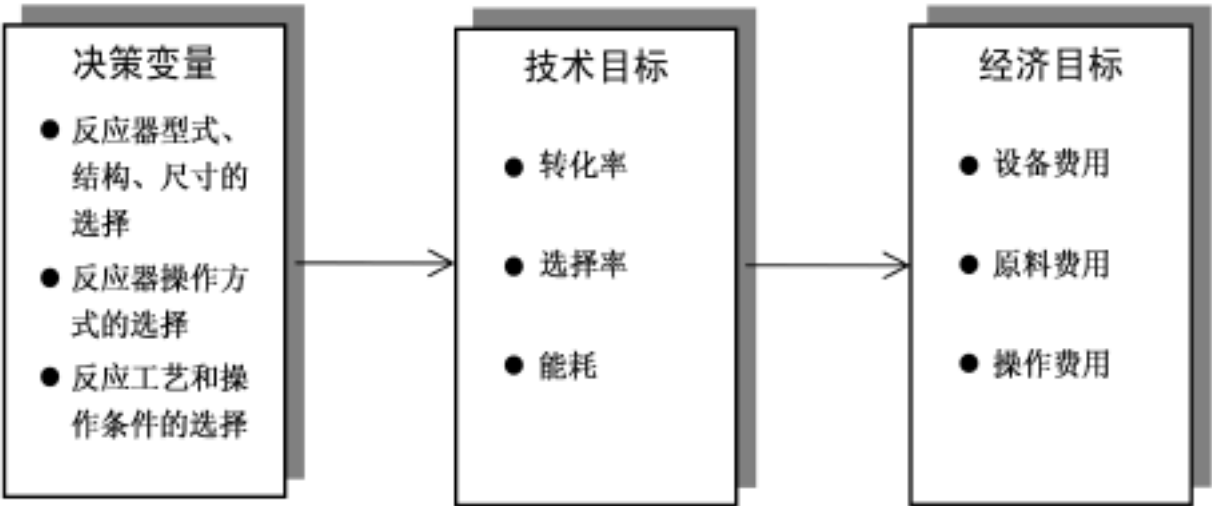
编 者

2002 年 8 月

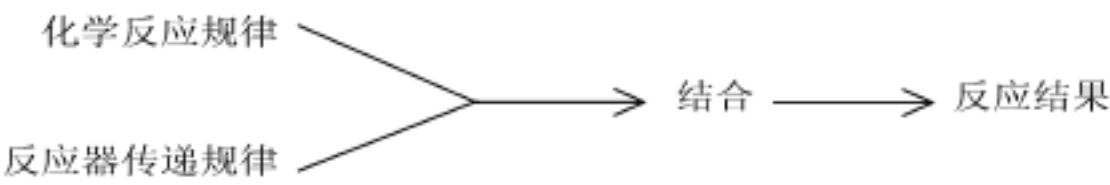
第 1 章 绪 论

1 .1 提 要

1 1 .1 化学反应工程研究内容

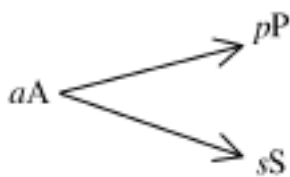


1 1 .2 化学反应工程的任务



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

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

收率

$$= \frac{(n_P - n_{P0})}{n_{A0}} \frac{p}{a}; \quad = \frac{(C_P - C_{P0})}{C_{A0}} \frac{p}{a} \quad (1-3)$$

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 79mL h,反应器出口气体中 C_6H_6 含量为 3×10^{-4} (体积分率),CO 和 CO_2 含量为 0.015(体积分率), $C_4H_2O_3$ 含量为 0.010 9(体积分率),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} :

$$C_{A0} = \frac{79 \times 0.88}{78} \times \frac{1}{22.4} \times \frac{1}{2000} = 9.98 \times 10^{-3} \text{ (体积分率)}$$

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 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 0.0109 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:

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

$C_4H_2O_3$ 的收率为

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

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

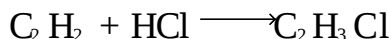
$$\frac{0.015}{6} = 2.5 \times 10^{-3}$$

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

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

$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} = 1.1$ (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 1mol, 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	$1.1 - z$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	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

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

所以反应掉的量 z 为:

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

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

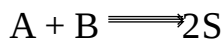
$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0.965}{1} = 0.965$$

相应的 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

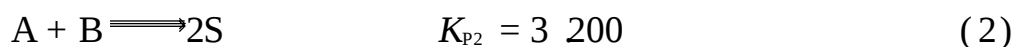
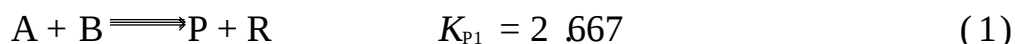
在一个反应器内进行如下两个气相反应



在反应温度下, $K_{\text{P1}} = 2.667$, $K_{\text{P2}} = 3.200$, 反应时总压 $p = 1.0133 \text{MPa}$, 反应器进料组成 A 为 2mol, B 为 1mol, 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:

$$\left. \begin{aligned} n_A &= 2 - n_1 - n_2 \\ n_B &= 1 - n_1 \\ n_P &= n_1 - n_2 \\ n_R &= n_1 \\ n_S &= 2 n_2 \end{aligned} \right\} \tag{3}$$
$$\underline{\sum = 3}$$

所以

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

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

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
$\sum$	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 $c_{A0} = 2.0\text{mol L}$, $c_{B0} = 4.0\text{mol L}$, $c_{P0} = c_{S0} = 0$ 。在间歇反应器中反应,测得 $c_A = 0.3\text{mol L}$, $c_B = 2.4\text{mol L}$,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 $A = (c_{B0} - c_B) = 4.0 - 2.4 = 1.6\text{mol L}$

反应(b)消耗的 $A = (2.0 - 0.3) - 1.6 = 1.7 - 1.6 = 0.1\text{mol L}$

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

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

1.3 习 题

1-1 化学反应工程的研究对象和目的是什么?

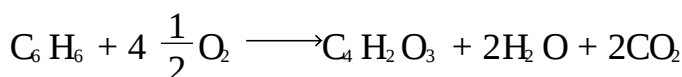
1-2 试说明化学反应工程的主要研究内容和研究方法。

1-3 工业反应工程优化的决策变量是什么?

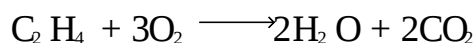
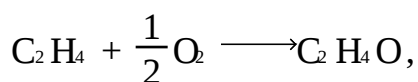
1-4 反应过程的主要技术指标是什么? 与经济指标有何关系? 举例说明。

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

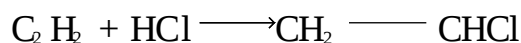


1-7 在银催化剂上进行乙烯氧化反应生产环氧乙烷: 即



进入催化反应器中的气体组成为: 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 - 8 合成聚乙烯所用的单体氯乙烯, 多是由乙炔和氯化氢以氯化汞为催化剂合成而得, 反应式如下:



由于乙炔价格高于氯化氢, 通常使用的原料混合气中氯化氢是过量的, 设其过量 10%。若反应器出口气体中氯乙烯含量为 90% (mol), 试分别计算乙炔的转化率和氯化氢的转化率。

1 - 9 乙苯脱氢反应在一绝热式固定床反应器中进行。生产流程采用原料分离回收循环操作。某工厂生产中测得如下数据: 原料乙苯的进料量为 100 kg/h, 而反应器出口物料经分析得知其中乙苯的流量为 46 kg/h, 产品苯乙烯的流量为 48 kg/h。假设分离回收中无损失, 试计算反应过程转化率、选择率、单程摩尔收率和质量收率、总摩尔收率和质量收率及单耗等指标。

第 2 章 化学反应动力学

2.1 提 要

2.1.1 化学反应速率的定义

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

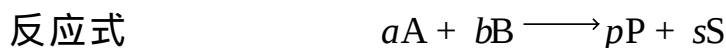
2.1.2 反应速率的浓度效应 $f_c(c)$ 和温度效应 $f_T(T)$

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

式中 n ——反应级数；

E ——反应活化能。

2.1.3 反应系统中用不同组分表达的化学反应速率关系



则反应速率关系为

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

2.1.4 根据实验数据判断和计算反应活化能及反应级数

已知两个温度下的反应速率常数 k_1 、 k_2 ，可以按下式计算活化能 E ：

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

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (2-5)$$

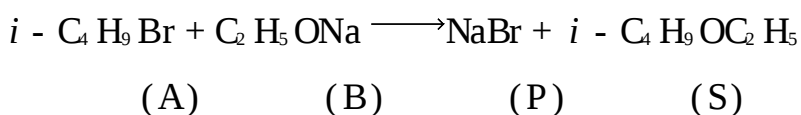
2.1.5 气固催化反应的双曲线型动力学表达式

$$\text{反应速率} = \frac{(\text{动力学项}) \times (\text{推动力})}{(\text{吸附项})^n} \quad (2-6)$$

2.2 例 题

例 2-1 化学计量关系

溴代异丁烷与乙醇钠在乙醇溶液中按下式进行反应：



已知反应物的初始浓度分别为 $c_{A0} = 50.5 \text{ mol m}^{-3}$ 和 $c_{B0} = 76.2 \text{ mol m}^{-3}$ ，原料中无产物存在。在 95℃ 下反应一段时间后，分析得知 $c_B = 37.6 \text{ mol m}^{-3}$ ，试确定此时其余组分的浓度。

解：由化学计量关系可知

$$\frac{c_{A0} - c_A}{a} = \frac{c_{B0} - c_B}{b} = \frac{c_P - c_{P0}}{p} = \frac{c_S - c_{S0}}{s}$$

本题 $a = b = p = s = 1$ ，且 $c_{P0} = c_{S0} = 0$

由本题意可知，B 的反应量

$$c_{B0} - c_B = 76.2 - 37.6 = 38.6 (\text{mol m}^{-3})$$

则从计量关系可知：

$$c_A = c_{A0} - (c_{B0} - c_B) = 50.5 - 38.6 = 11.9 (\text{mol m}^{-3})$$

$$c_P = (c_{B0} - c_B) = 38.6 (\text{mol m}^{-3})$$

$$c_S = (c_{B0} - c_B) = 38.6 (\text{mol m}^{-3})$$

例 2-2 动力学方程的表达

已知例 2-1 中反应对溴代异丁烷和乙醇钠都是一级， $(-r_A) = k c_A c_B$ ，试分别用反应物 A 和 B 的浓度来表达该反应的动力学方程。

解：若以反应物 A 的浓度表示，则因

$$c_B = c_{B0} - (c_{A0} - c_A) = 76.2 - (50.5 - c_A) = c_A + 25.7$$

$$(-r_A) = k c_A (c_A + 25.7)$$

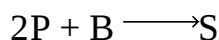
同理，若以反应物 B 的浓度表示，则，

$$c_A = c_{A0} - (c_{B0} - c_B) = 50.5 - (76.2 - c_B) = c_B - 25.7$$

$$(-r_A) = kc_A c_B = kc_B (c_B - 25.7)$$

例 2 - 3 反应转化量计算

设两个独立液相反应



若反应初浓度 c_{A0} , c_{B0} , c_{P0} , c_{S0} 。其中 A 为关键组分, 其转化率为 x_A , 目的产物 P 的收率为 φ , 假定反应过程中物料密度变化可忽略不计, 求反应组分 B 和产物 P, S 的浓度。

解: 关键组分 A 的浓度 c_A 由转化率 A 直接导出

$$c_A = c_{A0} (1 - x_A)$$

组分 B 的浓度 c_B 等于初始浓度 c_{B0} 减去两个反应所消耗的 B 的量。第一个反应消耗 B 的量为

$$2 c_{A0} x_A$$

第二个反应消耗 B 的量可由 P 的消耗量导出。根据收率的定义

$$\varphi = \frac{c_P - c_{P0}}{c_{A0}}$$

目的产物 P 的浓度为

$$c_P = c_{P0} - \varphi c_{A0}$$

这里表示两个反应中 P 的净生成量, 而第一个反应生成 P 的量为 $c_{A0} x_A$, 则第二个反应消耗 P 的量为:

$$(c_{A0} x_A - c_{A0} \varphi)$$

故第二个反应消耗 B 的量为

$$\frac{1}{2} c_{A0} (x_A - \varphi)$$

所以反应组分 B 的浓度为

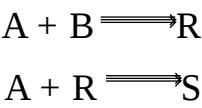
$$c_B = c_{B0} - 2 c_{A0} x_A - \frac{1}{2} c_{A0} (x_A - \varphi)$$

组分 S 的浓度为

$$c_S = c_{S0} + \frac{1}{2} c_{A0} (x_A - \varphi)$$

例 2 - 4 复合反应的计算

在间歇反应器中进行下列液相反应



原料混合物浓度为

$$\begin{aligned} c_{A0} &= 2\text{mol L} \\ c_{B0} &= 4\text{mol L} \\ c_{R0} &= c_{S0} = 0 \end{aligned}$$

在反应时间为 t , 得到 $c_A = 0.3\text{mol L}$, $c_R = 1.5\text{mol L}$, 求此组分 B 和 S 的浓度为多少?

解: 设 t 时 B 和 S 的浓度分别为 c_B 和 c_S

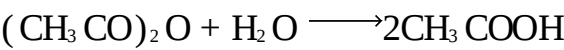
列出物料衡算表如下:

组分	$t = 0$	$t = t$
A	2.0	$2 - (4 - c_B) - c_S = 0.3$
B	4.0	c_B
R	0	$(4 - c_B) - c_S = 1.5$
S	0	c_S
Σ	6	

解得 $c_B = 2.4\text{mol L}$
 $c_S = 0.1\text{mol L}$

例 2 - 5 反应速率方程式及反应时间计算

醋酐稀水溶液的液相水合为二级不可逆反应



进行水合的间歇反应器温度为 15°C , 初浓度为 $2.16 \times 10^{-4} \text{mol cm}^{-3}$, 装料 200L, 反应混合物密度为 1.05g cm^{-3} , 反应速率的典型结果如下表所示, 表中 c_A 为醋酐浓度(mol cm^{-3})

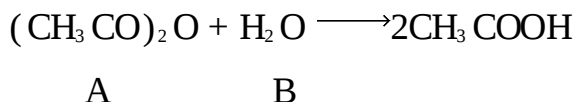
$T(^{\circ}\text{C})$	10	15	25	40
$(-r_A),$ [$\text{mol (cm}^3 \cdot \text{min)}]$]	$0.0567 c_A$	$0.0806 c_A$	$0.1580 c_A$	$0.380 c_A$

- 求(1) 说明为什么二级反应速率可写成如表所示的表达式;
(2) 如反应在 15°C 下等温操作, 醋酐转化率达到 0.7 需要多长时间

间？

(3) 确定以温度和浓度表示的反应速率方程式。

解：反应式



已知：间歇反应器的体积 $V_R = 200\text{L}$

$$\begin{aligned} c_{A0} &= 2.16 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3} \\ (1) \quad c_{B0} &= \frac{1.05 - (2.16 \times 10^{-4}) M_A}{M_B} \\ &= 5.71 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3} \end{aligned}$$

式中 M_A —— 醋酐的分子量；

M_B —— 水的分子量。

因为 $c_{A0} \ll c_{B0}$ ， c_B 在反应过程中基本不变，所以

$$(-r_A) = k' c_A c_B = k c_A$$

表示为一级反应。

(2) 在 15℃ 下等温反应

$$k = 0.0806 \text{ min}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A} = \frac{1}{0.0806} \ln \frac{1}{0.3} = 14.94 \text{ min}$$

(3) 根据 $k - T$ 关系，由

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

求出 E 与 k_0 ，计算结果如下表：

$T(^\circ\text{C})$	10	15	25	40
$k(1/\text{min})$	0.0567	0.0806	0.1580	0.380
E/R	573.3 577.7 545.7			

$$\left(\frac{E}{R} \right)_{\text{平均}} = 5.656$$

$$E_{\text{平均}} = 47.020 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$k_0 = k e^{-5.656/T}$	2.712×10^7	2.725×10^7	2.764×10^7	2.676×10^7
------------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------

$$(k_0)_{\text{平均}} = 2.72 \times 10^7$$

所以

$$k = 2.72 \times 10^7 e^{-47020/(RT)}$$

即

$$(-r_A) = 2.72 \times 10^7 e^{-47020/(RT)} c_A$$

例 2 - 6 速率常数的变换

在 400K 之下,某气相反应速率表达式为:

$$-\frac{dp_A}{dt} = 3.709 p_A^2 \quad \text{MPa} \cdot \text{h}$$

问:

(a) 速率常数的单位是什么?

(b) 如速率方程式表达为:

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k c_A^2 \quad \text{mol} \cdot (\text{l} \cdot \text{h})^{-1}$$

速率常数等于多少?

解:(a) k 的单位是

$$[k] = [\text{MPa} \cdot \text{h}] [\text{MPa}]^{-2} = [\text{MPa} \cdot \text{h}]^{-1}$$

(b) 设气体服从理想气体状态方程,则

$$p_A V = N_A RT, \quad p_A = c_A RT$$

求导:

$$dp_A = \frac{dN_A}{V} RT$$

故:

$$-\frac{dp_A}{dt} = -\frac{dN_A}{V dt} \cdot RT$$

$$-\frac{dN_A}{V dt} \cdot RT = 3.709 p_A^2$$

$$-\frac{dN_A}{V dt} = 3.709 \cdot \frac{1}{RT} \cdot (c_A RT)^2$$

$$-\frac{dN_A}{V dt} = 3.709 \cdot RT \cdot c_A^2$$

所以 $k = 3.709 RT = 3.709 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 400 = 12.34 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}]$

例 2 - 7 反应活化能的估计

在温度为 25℃ 时,当温度升高 10℃ 反应速率增加一倍,则该反应活化能应为多少?

解:设 $(-r_A)_1$ 为温度 T_1 时的反应速率; $(-r_A)_2$ 为温度 T_2 时的反

应速率。在同样条件下,

$$\ln \frac{(-r_A)_2}{(-r_A)_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

解得

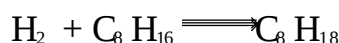
$$E = RT_1 \left[1 + \frac{T_1}{\Delta T} \right] \ln \frac{k_2}{k_1}$$

将 $\Delta T = 10$, $T_1 = 298.1\text{K}$ $\frac{k_2}{k_1} = 2$ 代入上式则

$$E = 8.314(298.1) \left[1 + \frac{298.1}{10} \right] \ln 2 = 52928\text{J mol}^{-1}$$

例 2 - 8 理想吸附模型的动力学方程

在 Ni 催化剂上的混合异辛烯加氢生成异辛烷



(A) (B) (R)

假设反应机理是分子态吸附的氢和吸附的异辛烯反应,按均匀表面吸附模型对不同控制步骤导出相应的动力学方程式。

解:该反应的反应机理由下列四个步骤组成:



式(A)和(B)表示气相组分 A、B 在表面吸附,与活性中心 σ 形成表面化合物 $\text{A}\sigma$ 和 $\text{B}\sigma$,式(C)为表面反应过程,生成产物表面化合物 $\text{R}\sigma$,式(D)为产物表面化合物的解吸过程,释放出气相产物 R 和活性中心。

对上述四个过程,可分别写出速率方程:

$$r_A = k_{aA} p_A \theta_v - k_{dA} \theta_A \quad (\text{E})$$

$$r_B = k_{aB} p_B \theta_v - k_{dB} \theta_B \quad (\text{F})$$

$$r = k_s \theta_A \theta_B - k_{-s} \theta_R \theta_v \quad (\text{G})$$

$$r_R = k_{dR} \theta_R - k_{aR} p_R \theta_v \quad (\text{H})$$

$$\theta_v = 1 - \theta_A - \theta_B - \theta_R \quad (\text{I})$$

当反应过程属表面反应控制时,其他三步非速率控制步骤均达到平衡,即 $r_A = r_B = r_R = 0$,可得: