注: 红色底色为需注意的题目; 黄色为无答案的题目

- 1. 对于热效应不大,反应温度的允许变化范围又比较宽的情况,用<mark>单级</mark>反应器最方便。
- 2. 气固催化平行反应,若主、副反应均为一级不可逆反应,且粒子等温,则内扩散不影响其选择性,在粒子内任意位置,反应速率之比均为<mark>速率常数之比</mark>。

选择题

1. 在 V=100L/min 流量下对三只反应器分别进行示踪实验,测得如下数据:

反应器	A	В	С		
体积 (L)	1000	2000	3000		
$\sigma_{\rm t}^{2}$ (min)	50	100	250		
口公的己海上。	1. 据 😝 / p)				

则三只釜的反混大小顺序(B)

- A. A > B > C B. A > C > B C. C > B > A D. C > A > B
- 2. 乙苯在催化剂上脱氢反应生成苯乙烯,经过一段时间反应后,苯乙烯生成量 不再增加,但乙苯仍大量存在,表明这是一个(B)反应。
 - A. 慢速 B. 可逆 C. 自催化 D. 不可逆
- 3. 反应器中等温进行着 A→P(1)和 A→R(2)两个反应,当降低 A 的浓度后,发现 反应生成 P 的量显著降低,而 R 的生成量略降低,表明(A)
 - A. 反应(1)对 A 的反应级数大于反应(2)
 - B. 反应(1)对 A 的反应级数小于反应(2)
 - C. 反应(1)的活化能小于反应(2)
 - D. 反应(1)的反应速率常数大于反应(2)
- 4. 在间歇反应器中等温进行一级不可逆反应A→R,当转化率达90%时,所需反应时间为2h若反应改在管式反应器中进行,空时为2h,其它条件同间歇反应器,则转化率为(B))
 - A. 60% B. 90% C. 45% D. 75%
- ☆两个等体积的全混流反应器进行串联操作,反应为一级不可逆,则第一釜的反应速率-rA1与第二釜的反应速率-rA2之间的关系为(A)。两釜反应温度相同。

A. -rA1 > -rA2 B. -rA1 = -rA2 C. -rA1 < -rA2 D.不能确定何者为大

5. 四只相同体积的全混釜串联操作,其无因次停留时间分布的方差值 σ_{θ}^2 为 (B)

A. 1.0 B. 0.25 C. 0.50 D. 0

6. 对一平行一连串反应 $\stackrel{A \xrightarrow{(1)}}{\longrightarrow} P \xrightarrow{(2)} Q$,P为目的产物,若活化能次序为:

$E_2 < E_1 < E_3$,为了目的产物的收率最大,则最佳操作温度序列为(B)。 A. 先高后低 B .先低后高 C . 高温操作 D . 低温操作
对气固催化反应A→R,当外扩散阻力已消除时,若为一级不可逆反应,C _{AG} 增加,则内扩散有效因子 <u>B</u> (A.增大 B.不变 C.降低)。若为二级不可逆反应,C _{AG} 增加,则内扩散有效因子 <u>C</u> (A.增大 B.不变 C.降低)。
7. 已知一闭式反应器的 $\frac{D_a}{uL_r}=0.1$,该反应器若用多釜串联模型来描述,则模型
参数 N 为 (B)。 A. 4.5 B. 5.6 C. 3.5 D. 4.0
8. 由示踪法测得一反应器的停留时间分布密度函数 $E(t)=\frac{1}{10}e^{-t/10}\min^{-1}$,可判别该
反应器的流型为(B) A. 平推流 B. 全混流 C. 轴向分散 D. 多级混合
9. 在气固催化反应动力学研究中,为了消除内扩散阻力,一般采用(D)方法。 A. 增大器内流速 B. 改变反应器流型 C. 改变反应器结构 D. 减小催化剂粒径
10. 下图中阴影面积表示为(C) A. $F(t)$ B. $E(t)$ C. \bar{t} D. σ_{θ}^2
11.包括粒内微孔体积在内的全颗粒密度称之为(B) A. 堆(积)密度 B. 颗粒密度 C. 真密度 D. 平均密度
12. 对于气固催化反应,催化剂粒径B(A.增大 B.减小)反应温度(A.升高,B.降低)可使催化剂的 η 增大。
13. 在气固催化反应动力学研究中,内循环式无梯度反应器是一种(C.)。 A. 平推流反应器 B. 轴向流反应器 C. 全混流反应器 D. 多釜串联反应器
14. 某液相反应,其反应式可写成 A+CR+C 这种反应称为(B) A. 均相催化反应 B. 自催化反应 C. 链锁反应 D.可逆反应
☆ 高径比不大的气液连续鼓泡搅拌釜,对于其中的气相和液相的流动常可近似 看成(B)

A. 气、液均为平推流	B. 气、液均为全混流
C. 气相平推流、液相全混剂	流 D. 气相全混流、液相平推流
应器最为方便。 A. 单段绝热床 I	医的允许变化范围又比较宽的情况,用 <u>A</u> 反 3.多段绝热床 D.自热式固定床
•	
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	中进行某液相反应,当转化率达到 95%时所需的个 5m³的间歇反应器中进行,其它条件不变,则
(① 物料的停留时间分布 搅拌 ④ 死区、沟流和短距	一个重要工程因素,其产生原因是 ②③④ ②流速分布不均匀、分子扩散和涡流扩散 ③ 路 ⑤ 物料的浓度分布)
19. 在气固催化反应动力学研究	究中可由 $r_A = \frac{F_{A0}(x_{A2} - x_{A0})}{W}$ 式处理实验数据
得到反应速度的实验反应器 A. 积分反应器 B. C. 无梯度反应器 D.	:应是(C) 微分反应器
观反应速率的阻力主要集中	应,若 H ₂ SO ₄ 浓度大于临界浓度,则该过程的宏中在A。 C. 相界面和气膜内 D. 液膜内
A. 相等的	
21. 间歇釜反应器中进行如下原	 反应:
$A \rightarrow P$ (1) $-r_{A1} = k$	${}_{1}C_{A}{}^{a1}$

$A \rightarrow S$ (2) $-r_{A2}=k_2C_A^{a2}$

在 CAO 和反应时间保持不变下,降低反应温度、釜液中 Cp/Cs 增大,表明(C) A. al>a2 B. al<a2 C. 活化能 E1<E2 D. 活化能 El>E2

22. 等温恒容下进行各步均为一级不可逆串联反应 $A \xrightarrow{kl} P \xrightarrow{kl} S$

若保持相同的转化率 x_A ,调节反应温度使 k2/k1 降低,则 P 的最大得率将 (A)

A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 先增后减

23. 有两个有效容积不等的全混流反应器串联操作,反应为二级不可逆反应 A →P, 若大釜在先, 小釜在后, 出口转化率为 x_{A1}, 小釜在先、大釜在后, 则出口转化率为 x_{A2}, 两种情况下, 进料流速、进料浓度和反应温度均相同, 比较 x_{A1} 和 x_{A2} 的相对大小为(**B**)

A. x_{A1}>x_{A2} B. x_{A1}<x_{A2} C. x_{A1}=x_{A2} D. 不确定

- 24.已知一反应器用轴向分散模型描述,其 Pe>100,可判别该反应器返混(B) A. 很大 B. 很小 C. 中等 D. 无返混
- 25.气固催化反应本征速率是指排除(C)阻力后的反应速率。 A 外扩散 B. 内扩散 C. 内、外扩散 D. 吸附和脱附
- 26.所谓固定床积分反应器是指反应物一次通过后,转化率大于(B)的情况。

A. 10% B. 25% C. 40% D. 50%

27.列管式固定床反应器填充的催化剂为了消除壁效应其粒径应小于反应管径的 (B)倍。

A. 100 B. 8 C. 3 D. 50

- 28.反应器中等温进行着 $A \xrightarrow{(1)} P$ 和 $A \xrightarrow{(2)} R$ 两个反应,当降低 A 的浓 后,发现反应生成 P 的量显著降低,而 R 的生成量略降低,表明(A) A. 反应(1)的反应级数大于反应(2) B. 反应(1)的反应级数小于反应(2) C. 反应(1)的活化能小于反应(2) D. 反应(1)的反应速率常数大于反应(2)
- 29. 纯二甲醚气相分解反应 CH₃OCH₃→C+3H₂+CO 在恒温恒压下进行, 当分 解率达 100%时, 反应物系的体积为(D)
 - A. 与原体积相同 B. 为原体积的 1/3
 - C. 为原体积的2倍 D. 为原体积的3倍
- 🔂 两个有效容积不等的全混流反应器串联操作,进行二级不可逆反应 $A \xrightarrow{k} P$, 出口转化率要求一定,可采取两种串联顺序:

(1)大釜在先,小釜在后,进料流量为 Q ₀₁ ; (2)小釜在先,大釜在后,进料流量为 Q ₀₂ 。 两种情况下,进料浓度、反应温度相同,则进料流量 Q ₀₁ ,和 Q ₀₂ 的比较为(D) A. Q ₀₁ >Q ₀₂ B. Q ₀₁ =Q ₀₂ C. 无确定关系 D. Q ₀₁ <q<sub>02</q<sub>
30. 全混流反应器进行放热反应时,要使反应器操作在稳定的定常态,则必须满足以下条件(C) A. 移热速率>放热速率 B. 移热速率<放热速率 C. 移热速率随温度变化率>放热速率随温度的变化率 D. 移热速率随温度变化率<放热速率随温度的变化率
31.幂数型反应速率方程式中以(A)表示各组分浓度变化对反应速率影响。
32.平推流反应器内进行等温零级不可逆反应,则自进口起沿反应器长度方向,其反应速率(C) A. 逐渐增大 B. 逐渐减小 C. 保持不变 D. 存在最大值
33.一个全混流反应器,其有效容积 $v_1=1m^3$,进行一级不可逆反应,出口转化率为 x_{A1} ,现用二个有效容积各为 $0.5m^3$ 的全混流反应器串联操作进行同上反应,进料容积流速 v_0 和反应温度与上相同,出口转化率为 x_{A2} ,则 x_{A1} 与 x_{A2} 的相对比较为 (C.) A. $x_{A1}>x_{A2}$ B. $x_{A1}=x_{A2}$ C. $x_{A1}< x_{A2}$ D. 视进料浓度 C_{A0} 而定 (若为 0 级,则 C_{A0} 的。
$34.$ 液相等温反应: P $r_p=k_l$ P 为目的产物 $r_R=k_2C_A$ $r_s=k_3C_A^2$ 可有四种反应器可供选择: (1)平推流反应器,(2)全混流反应器,(3)分批式完全混合反应器,(4)三台全混流反应器串联。从有利于目的产物 P 的选择性出发,宜选用(B) A. (1) B. (2) C. (3) D. (4)
35.由示踪法测得一反应器的停留时间分布密度函数 E(t)二去 e—t / lOmin",可判别该反应器的流型为(B) A. 平推流 B. 全混流 C. 轴向分散 D. 多级混合 36.固体催化剂之所以能起催化作用,是由于它能与反应组分的气体分子主要发

A. 物理吸附 B. 化学反应 C. 化学吸附 D. 质量传递

生(C)

37.在气固催化反应动力学研究中可由 $V_{AO} = \frac{F_{AO}(x_{A2} - x_{A0})}{1}$ 上正式处理实验数据得

到反应速度的实验反应器应是(C)

- A. 积分反应器 B. 微分反应器
- C. 无梯度反应器 D. 脉冲反应器
- 38.气固催化反应 A+B→R+S, A、B、R、S 均吸附于同一类活性点上,双活性之 间发生反应,已知其反应速率方程 $r = \frac{k(P_A P_B - P_R P_S / k)}{(1 + K_A P_A + P_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)}$,则其控

制步骤为(B)

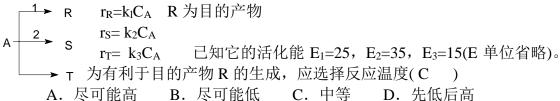
- A. $A+\sigma \longrightarrow A\sigma$ B. $A\sigma+B\sigma \longrightarrow R\sigma+S\sigma$
- C. $R\sigma \Longrightarrow R+\sigma$ D. $S\sigma \Longrightarrow S+\sigma$
- 39. 乙烷在催化剂上脱氢生成乙炔, 经一段时间反应后, 乙炔生成量不再 增加,但乙烷仍大量存在,表明这是一个(B)反应。

- A. 慢速 B. 可逆 C. 自催化 D. 不可逆
- 40.在一平推流反应器中进行等温一级不可逆反应 A->P, 现有反应器体积下, 出 口转化率为 45%, 若将反应器体积增加一倍, 则出口转化率将为(D), 操 作条件均保持相同。

- A. 90% B. >90% C. 45% D. <90%, >45%
- 41.等温一级不可逆液相反应,采用下列三种方案进行:
 - (1)一个分批式完全混合反应器,容积 V₁(仅考虑反应时间所需),
 - (2)一个平推流反应器,容积 V2,
 - (3)二个等体积全混流反应器串联,总容积为 V₃。

上述三种情况反应温度、物料处理量及转化率相同,则容积比较为(B)

- A. $V_1 < V_2 < V_3$ B. $V_1 = V_2 < V_3$ C. $V_2 < V_1 < V_3$ D. $V_2 < V_1 = V_3$
- 42.在全混流反应器中进行反应:

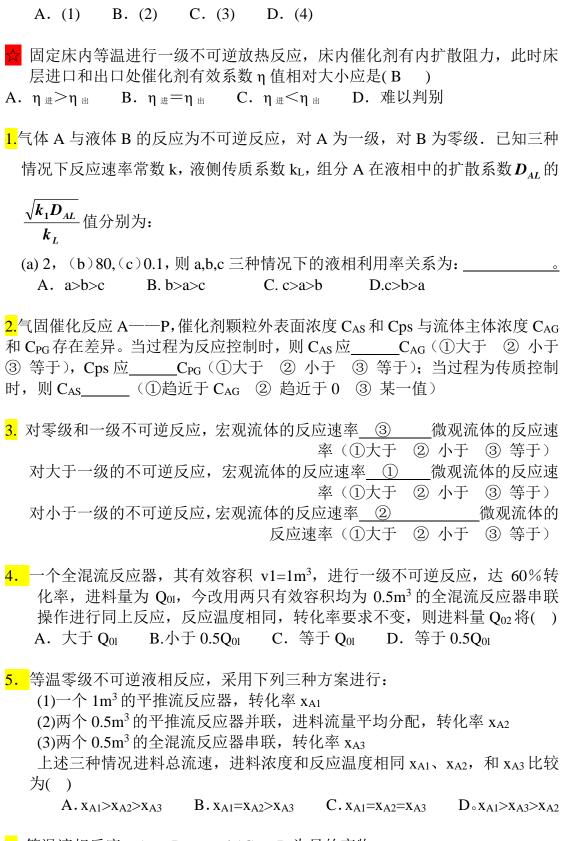


- 43.等温液相反应 A+B→P r_p=k₁C_AC_B P 为目的产物 $2A \rightarrow R$ $r_R = k_2 C_A^2$

有下列四种方案可供选择:

- (1)分批式完全混合反应器, A和B一批加入;
- (2)半分批式完全混合反应器, A一批加入, B 连续滴加;
- (3)半分批式完全混合反应器, B一批加入, A 连续滴加;
- (4)全混流反应器。

从提高 P 的收率着眼适宜选用(C)



6. 等温液相反应: $A \rightarrow R$ $r_R = k1C_A$ R 为目的产物 $2R \rightarrow D$ $r_D = k2C_R^2$;

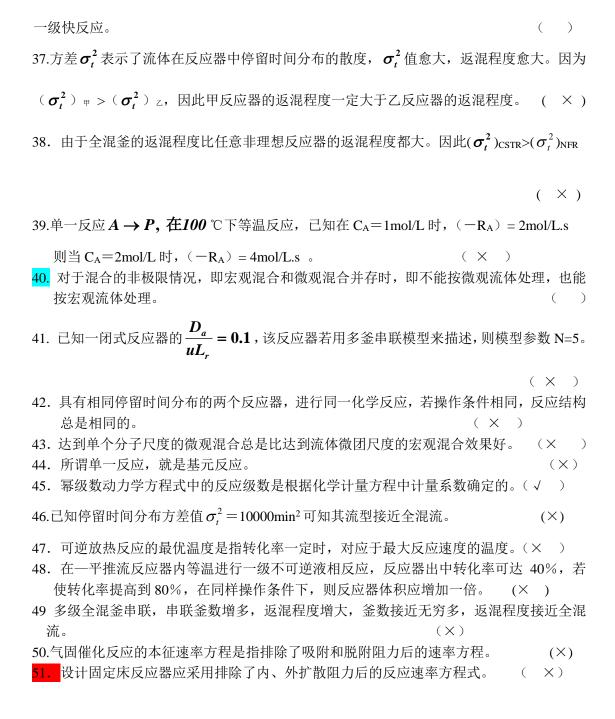
现有如下四种方案可供选择

(1)平推流反应器高转化率 (2)平推流反应器低转化率

从提高 R 的选择性着眼,适宜选择() A. (1) B. (2) C. (3) D. (4)
7. 气体分子与固体表面间发生物理吸附时,其吸附热一般在() A. 40~200KJ / mol B. 大于 400KJ / mol C. 8~25KJ / mol D. 4KJ / mol 以下
 8 间歇釜中进行各步均为一级不可逆串联反应 Ak1 → Pk2 → S , 等温下进行, 为了提高 p 的选择性() A. 应使 A 的转化率接近 100% B. 应保持高的转化率 C. 应保持较低的转化率 D. 转化率高低无妨
9. 对于气膜扩散控制的气液反应,其宏观反应速率就等于() A. 气膜扩散速率 B. 液膜扩散速率 C. 液相主体反应速率 D. 取决于 B 和 C
是非题: (正确的打"√", 错误的打"×")
1. 用乙醇胺吸收某酸性气体,该过程为中速反应,因而吸收采用板式塔较鼓泡塔 有利于气体的吸收。 (✓)
2. 对于基元反应 2AP, 因此反应物 A 的反应级数与化学计量系数是相同的。 (√)
3. 由于零级反应中反应速率与浓度无关,故流体的混合态对反应结果无影响。 (×)
4. 对于一级气固催化 APS 反应, (P 为目的产物), 由于扩散阻力的存在, 使得 As <ac, (×)<="" td="" 因此必定使反应的选择性下降。=""></ac,>
5. 设计流化床反应器时,催化剂颗粒很小,一般不必考虑内扩散的影响,可按全混流反应器进行计算。 (√)
6. 用空气液相氧化甲苯,该过程为极慢反应,因而采用鼓泡塔较板式塔有利于氧化反应。 (√)
7. 在管式反应,物料所经历的反应时间可由反应管的体积和进料流量计算得到。 (×) 8. 采用无梯度反应器进行催化剂性能测试,一般可采用较大颗粒催化剂,管径/
粒径可小于 8. $(√)$ 9. 在气液多相反应 $A(g)+B(1)=D(1)$, 当反应速率与气相 A 的分压无关时,可认为
消除了液膜阻力。 (×) 10. 在全混流和平推流反应器中进行液相反应,由于全混流反应器反混程度最大,故在全
混流反应器的反应速率比平推流反应器要小。 (×) 11. 对化学反应来说,温度越高,反应速率越大,因此高温操作,可使反应器体积最小。(×)

(3)全混流反应器低转化率 (4)两个等容积全混流反应器串联,高转化率。

- 12. 多个 PFR 串联或多个 CSTR 串联,其流型仍为活塞流或全混流。 (X)13. 对于零级反应,由于反应速率与反应物浓度无关,因此催化剂内扩散阻力对宏观反应速 率无影响。 14. 在进行均相反应动力学实验时,既可以在间歇反应器中进行,也可以在连续流动反应器 中进行,但由于反应器操作方式不同,因此所得的反应动力学方程形式也是不同的。 (X)15 间歇釜式反应器改成连续操作后,由于省去了辅助时间,因此一定能提高产量。 16. 在绝热式固定床反应器中进行一级不可逆反应,由于西勒(Thiele)模数与反应物浓度 无关, 因此内扩散有效因子在床内为常数。 17. 由于全混釜的停留时间分布比任意非理想流动反应器的都宽,因此 $(\sigma_t^2)_{CSTR} > (\sigma_t^2)_{NFR}$ 。 (X)18. 在一绝热反应器中,仅当进行一级反应时,其反应温度和转化率的关系才呈线性。 19.在任意转化率下,一级不可逆连串反应在全混流反应器中进行的收率总是低于在间歇釜 中进行的收率。 20.在相同的温度下,一级连串不可逆反应 $A \rightarrow P \rightarrow Q$,在间歇反应器中进行时 P 的收率总是 高于在全混流中进行的 P 的收率。 21. 在全混流釜式反应器中进行液相反应,由于返混程度最大,故反应速率一定最小。(×) 22.因为单一反应就是基元反应,因此反应级数与化学计量系数相同。 23.一自催化反应 $A \xrightarrow{k} P$.若(-R_A)=kC_AC_P,由于反应级数大于零,则在达到相同的转化率 时,所需的 VPFR 总是小于 VCSTR。 24.在间歇反应器(BR)中和活塞流反应器(PFR)中等温进行同一反应,若 C_{A0} 、 x_{Af} 相同 时,则 t_{BR} = τ_{PFR}。 25. 无论是一级反应还是二级反应,流体的混合态对反应结果无影响。 26.对气固催化反应,由于外扩散阻力的存在,使得 C_{AS} < C_{AG},因此必定使反应的选择性下降。 (X) 27. 设计固定床反应器时需考虑内扩散对反应的影响,而设计流化床反应器时,则不必考虑 内扩散的影响。 (X)28.多段绝热式固定床反应器的最优化结果是各段催化剂用量相等。 (X)29. 可逆反应在管式反应器中进行时,反应温度应沿着最佳温度线操作,使反应器体积最小。 30. 可逆反应在固定床反应器中进行时,反应温度应沿着最佳温度线操作,使催化剂用量最 小。 (\checkmark) 31.在流化床中,气泡是贮存反应物料和进行化学反应的主要场所。 32. 对气液反应,由于化学反应使液膜阻力减小,故一般为气膜控制过程。 33.填料塔具有较大的相界面积,适用于快速反应,而鼓泡塔储液量大,适用于慢速反应。 34. 气液反应, 当气膜阻力最大成为控制步骤时, 反应发生在相界面和气膜内。 (X) 35. 一气液反应, $m{\gamma}^2 = \mathbf{100}, m{eta}_m = \mathbf{50}$,则该反应为瞬间不可逆反应。
- 36 . 一气液反应,在一定操作条件下,膜内转化系数 $\gamma^2 = 100, oldsymbol{eta}_{\infty} = 100$,则该反应为拟



三、填空题

1. 一气固催化反应 $A_{1,+}B \rightarrow R$, 若反应机理为:

$$A_2 + 2\sigma \Leftrightarrow 2A\sigma$$
 $B + \sigma \Leftrightarrow B\sigma$
 $A_{\sigma +} B_{\sigma \to} R_{\sigma +} \sigma$,此步为控制步骤
 $R_{\sigma \Leftrightarrow} R_{+\sigma}$

则本征反应速率方程为:

$$r = \frac{k_s K_B p_B \sqrt{K_A p_A}}{\left(\sqrt{K_A p_A} + K_B p_B + K_B p_B + 1\right)^2}$$

- 2. 要使固定床反应器所用催化剂量最少,对简单不可逆反应,应尽可能在 <u>高温</u>度下操作;对可逆放热反应,应尽可能在<u>最佳</u>温度下操作;对可逆吸热反应,应尽可能在 高温 温度下操作。
 - 3. 间歇釜反应器中进行如下反应:

- (1) C (2) A
- 4. 某二级不可逆气固催化反应,本征反应活化能为 80kj/mol,当过程为内扩散 控制时,表观反应级数为 1.5 ,表观反应活化能为 40 kj/mol
- 4. 1/(-R_A)对 X_A的曲线上存在极小值的情况是 <u>可逆放热</u> 反应和 <u>自催化反</u>应的特征。
- 5. 己知一实际流动反应器,Pe=20,该反应器若用多级混合模型描述,则模型参数 N=_10.53_。
- 基不可逆反应,反应活化能为 9.63×10⁴J/mol,问反应温度是 550℃时的反应速率比反应 温度是 400℃时的反应速率快 23 倍。

 $(\ r550/r400 = k550/k400 = Aexp(-E/RT_{550})/Aexp(-E/RT_{400}) = exp[E/R(1/T4_{00}-1/T_{550})] = 23(倍) \)$

- 2. 一不可逆反应,当反应温度从 150℃升高到 200℃时,反应速率增加一倍,则该反应的活化能为 23.06kJ/mol 。
- 3. 一不可逆反应,当反应温度从 25℃升高到 35℃时,反应速率增加一倍,则该反应的活化能为 52894 J / mol 。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) = \ln 2$$

$$\frac{E}{8.314} = (\frac{1}{298} - \frac{1}{308}) = \ln 2$$

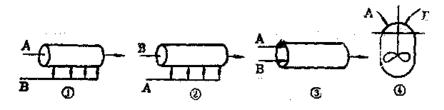
$$\therefore E = 52894J / mol$$

 $A \xrightarrow{k_1} P$ - 液相复合反应 $A \xrightarrow{k_2} Q$,均为基元反应。在单一连续釜中等温反应,已知该温度下, $A \xrightarrow{k_2} Q$

- 择性为: ______。(若 k_1 =7 k_2 ,则.P 的瞬时选择性为 0.875,总选择性为 0.875) 5. 对一闭式反应器,已测知 Pe(Peclet 准数)为 10,若该反应器用多级串联模型来描述,则模型参数 N 为 5.56 。
- 7. 液相反应:

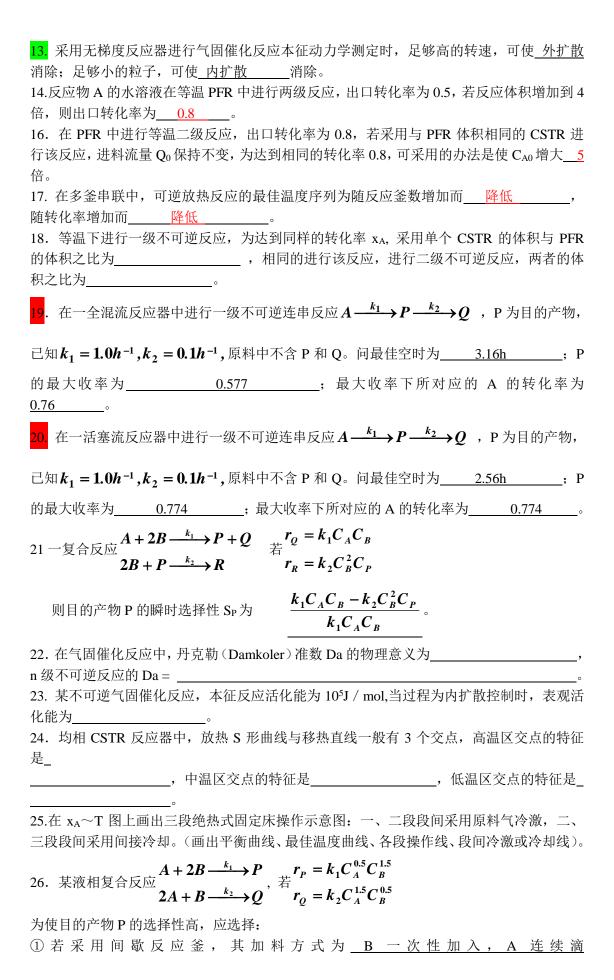
$$A + B$$
 〈 R (主) $r_R = k_1 c_A^{0.6} c_B^{1.2}$
 (副) $r_S = k_2 c_A^{2.0} c_B^{0.2}$

从有利于产品分布的观点,将下列接触方式按优劣顺序排列为 2431



8.从反应器停留时间分布测定中,求得无因次方差 $\sigma_{\theta}^2 = 0.98$,反应器可视为<u>全混流反应</u>

- **9.** 在 CSTR 中,物料平均停留时间为 1h,停留时间大于 10h 的物料粒子占全部物料粒子的 ______%。
- 10. 在流化床中进行固相加工反应,固体颗粒在反应器中流动状态可看成 CSTR,固体颗粒平均停留时间为 1min,停留时间小于 1min 的固体颗粒占流出的全部颗粒的_63.2 %。
- 11. 在 PFR 中,停留时间大于平均停留时间的流体粒子占全部粒子的____0 %,在 CSTR 中,停留时间大于平均停留时间的流体粒子占全部粒子的 36.8 %。
- 12. 某气相反应 A+3B →R,则膨胀因子 $\delta_{\scriptscriptstyle A}$ 为______。



加 ;
②若采用管式反应器, 其进料方式为 <u>B 从反应器进口处加入, A 沿管长多处加</u>
<u>\(\) \(\) \(\)</u>
27. 液相复合反应 $A+B \xrightarrow{k_1} P$, $T_P = k_1 C_A^2 C_B^{0.5}$, $T_Q = k_2 C_A^{0.5} C_B^2$
为使目的产物 P 的选择性高,应选择:
(1)若采用间歇反应釜,其加料方式为 A一次性加入,B连续滴加 ;
(2) 若采用管式反应器, 其进料方式为 <u>A 从反应器进口处加入, B 沿管长多处加入</u> ;
(3)若 E ₁ >E ₂ ,则反应温度应采用。
28. 一气固催化反应 $A+B_2 o R$,若反应机理为:
$B_2 + 2\sigma \Leftrightarrow 2B\sigma$
$A + B\sigma \rightarrow R\sigma$ (此步为速率控制步骤)
$R\sigma \Leftrightarrow R+\sigma$
则本征反应速率方程为: $r = \frac{k_S P_A \sqrt{K_B P_B}}{(1 + \sqrt{K_B P_B} + K_R P_R)}$
. 一气固催化反应 $A+B \to R$,若本征反应速率方程为: $r = \frac{k_S K_A K_B P_A P_B}{(1+K_A P_A + K_R P_R)(1+K_B P_B)}$
则该反应可能的反应机理为。
29. 化学反应速率可分为温度效应和浓度效应,对简单反应而言,温度对反应速率的影响程度取决于
30. 在间歇搅拌釜中,进行一可逆放热反应时,其最佳反应温度的序列
是。
31. 在管式反应器中,进行一可逆放热反应时,其最佳反应温度的序列是。
32. 在 BR 中等温进行一级不可逆反应,当转化率达 95%时,反应时间为 2h; 若反应在 PFR 或 CSTR 中等温进行,温度同 BR,空时均为 2h,则转化率分别为: PFR:。 CSTR:。
33. 三个平推流反应器串联,进行一液相均相反应,其流程如下图所示。
V_1 V_2 V_3

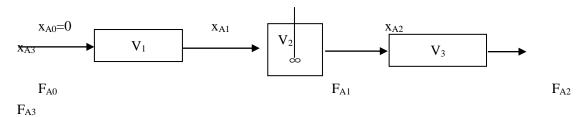
 F_{A3}

若反应速率(- R_A)= kC_A^2 ,则 V_2 的计算式为:

若 x_{A1} - x_{A0} = x_{A2} - x_{A1} = x_{A3} - x_{A2} ,则三个反应器体积大小之间的关系为:

$$V_1 < V_2 < V_3$$

34. 两台平推流和一台全混流反应器串联,进行一液相均相反应,其流程如下图所示。

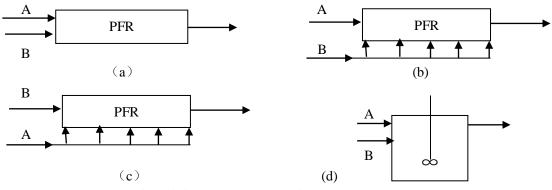


若反应速率 $(-R_A)=kC_A^2$,则 V_2 的计算式为:

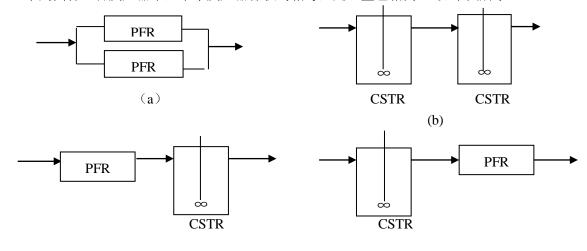
:

A+B $\stackrel{k_1}{\longrightarrow} P$ (主反应), $r_P=k_1C_AC_B^{0.3}$ A+B $\stackrel{k_1}{\longrightarrow} Q$ (副反应), $r_Q=k_1C_A^{0.5}C_B^{1.8}$

从有利于提高 P 的选择性出发,将下列操作方式按优劣顺序排列: (b) > (d) > (a) > (c)



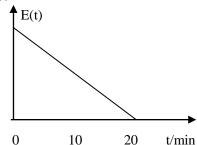
36.下列四种组合反应器中,单个反应器体积均相等,处理量也相同。(如下图所示)



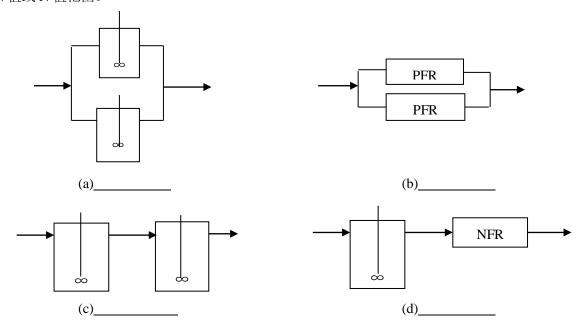
- (1)试比较返混程度大小次序为: (b)>(c)=(d)>(a)
- (2)当进行二级反应时,各组合反应器最终转化率高低次序为:(a)>(c)>(d)>(b)。。

37.对一闭式反应器进行停留时间分布实验测定,在 Q=300L/min 下,得到 E(t)~t 关系如下 图所示。由于该图放置已久,纵坐标模糊不清。试根据 E(t)函数性质确定并计算:

- (1) $E(t) = \frac{-1/200(t-20)}{t}$
- (2) $F(t) = \frac{-t^2/400+0.1t}{}$
- (3) $V = 2 \text{ m}^3$
- (4) 多级串联模型参数 N= 2



38.下列几种组合反应器,经脉冲示踪测其停留时间分布,若用多釜串联模型描述,试写出 N 值或 N 值范围。



非理想流动反应器, σ_{θ}^2 介于_________; σ_{θ}^2 值越大,停留时间分布_________; 返混程度________。

40. CSTR 定常态热稳定性的必要条件为: _____。

41. 在固定床反应器中,进行二级不可逆气固催化反应,试比下列情况下催化剂有效系数 n值的大小(a 处靠近反应器的进口,b 处靠近反应器的出口)。

(1) 等温操作, dp不变: <u>η ь> η a</u>



(2) 吸热反应, 绝热操作: η_b>η_a

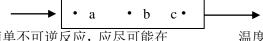
在固定床反应器中,进行二级不可逆气固催化反应,试比下列情况下催化剂有效系数 \mathfrak{n} 值的大小(\mathfrak{a} 、 \mathfrak{c} 处靠近反应器的进口, \mathfrak{b} 处靠近反应器的出口)。

- (1) 等温操作, d_P不变: <u>η c> η ь> η</u> a
- a b
- (2) 吸热反应,绝热操作: <u>η c> η ь> η a</u>
- (3) d_P 由 3mm 改为 5mm、7mm,则 η_{a3} 、 η_{a5} 、 η_{a7} 的大小次序为: $\underline{\eta_{a3} > \eta_{a5} > \eta_{a7}}$ (均为 a 点位置,且假定温度相等)。

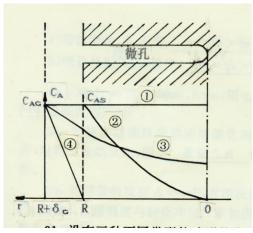
42.在一台 PFR 中进行一平行反应
$$A \xrightarrow{k_1} P$$
 , P 为目的产物, $E_1 < E_2$,两反应均为一级吸 $A \xrightarrow{k_2} Q$

热反应。试比较在下列操作条件下,反应器中各点的瞬时选择性的大小。

- (1) 等温操作: <u>Sa=Sb=Sc__</u>_



- 43. 要使固定床反应器所用催化剂量最少,对简单不可逆反应,应尽可能在_____温度下操作;对可逆放热反应,应尽可能在_____温度下操作;对可逆吸热反应,应尽可能在_____温度下操作。
- 44. 一级不可逆气固催化反应 $A \longrightarrow P$,在不同条件下操作,粒内外反应物 A 浓度变化情况如下图所示:



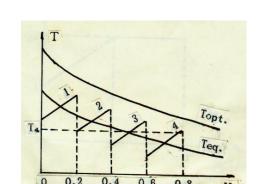
a)试判别图中四种情况的宏观动力学类别

- ① 本征动力学控制
- ② 内扩散控制
- ③ 内外扩散和本征动力学同时控制
- ④ 外扩散控制
- b)四种情况下的内扩散有效因子 η 值的大小次序为:

$\eta 1 > \eta 3 > \eta 2 > \eta 4 = 0$

<mark>45.</mark> 可逆放热反应A ──── P,在四段

绝热式固定床中进行,床层温度与转化率的关系 如图所示。试比较各段床层的



填重比原米 <u>(1)</u> ((1)增多(2)减少)(假定各段绝 热温升相同)	
46. 右图为可逆放热反应的 T~x _A 图。图中 ABC 为平衡曲线,DEF 为最佳以下问题:	温度曲线。试回答
(1) A、B 两点反应速率谁大: <u>相同</u> (2) B、E、F 三点速率大小次序: F>E>B	
(3) D、G、H 三点速率大小次序: <u>H>G>D</u>	
(4) 图上哪一点反应速率最大: <u>F</u>	
G E	B
47. 画出活塞流反应器、全混流反应器、活塞流和 H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	FC
停留时间分布函数与分布密度函数。	71
48. 乙烷进行热裂解,其活化能为 314025J/mol。试 ————————————————————————————————————	*
<u> </u>	
49. A 和 B 按下式反应,其速率式为: $2A$ →R r_R = k_1C_A ² , R 的瞬间收率	为。
$A+B→S$ $r_S=k_2C_AC_B$ 若 R 为目的产物,则配料时 A 和 B 的浓度应	则与应沮丧应
石 K /Ŋ日 Ŋ) 初,则癿件的 A 和 B 的称/及巡; 石 E ₁ >E ₂	,则又巡侐没巡_
———— 50.在 Q=100 l/min 下对三只反应器分别进行示踪实验,测得数据如下:	
反应器 A B C	
反应体积(1)1000 2000 3000	
σ_{t}^{2} 50 100 150	
(1)三只反应器返混程度大小顺序为	
②若在上述反应器中均等温进行一级不可逆反应,k=12min ⁻¹ ,则各只反原	应器的转化率分别
为 x _A =x _B =x _C =	
51. 已知一闭式反应器的 $rac{oldsymbol{D_A}}{uL_r}$ = $oldsymbol{0.05}$,该反应器若用多级全混釜模型来:	描述,则模型参数
52. 在进行示踪实验时,示踪剂的选择应满足以下条件:	
53. 停留时间分布实验测定的准确性可用以下	
<u>刀</u> 伝木位验。 54. 在工业反应装置中反应流体往往偏离两种理想的流动模式, 也就是说	在反应器出口的反

(1)进出口温差大小 $\Delta T_1 = \Delta T_2 = \Delta T_3 = \Delta T_4$

(3)若整个床层以 T_4 等温操作,则催化剂总装

(2)催化剂用量多少 <u>WI<W2<W3<W4</u>

应物料中存在明显的				
55. 气固催化平行反应,若主、付	· 反应均为一级不可;	· 逆反应,且料	立子等温,则口	内扩散不影响
其选择性, 在粒内任意位置, 反应	返速率之比均为		_ 0	
56. 对于热效应不大,反应温度的	允许变化范围又比较	 宽的情况,	用反应	器最为方便。
57. 针对2NO ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂ = N ₂ O ₅ 5	反应. <i>NO</i>っ、<i>O</i>っ消 非	毛速率与N	, 0 ,生成速率	区的
-	2,1102,102,113,1	u.c. 511,	20 3 7 7 7 7 7	H 4
关系为:				
		生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生 生	. 其原因可能	。 6.是•
	7月 在問題召及工	.44 <i>/// ></i> / =	, XWE 110	°
59.反应速率常数 k 与温度的关系	美为 $\lg k = -\frac{10000}{T}$	+10.2,贝	反应活化能为	J:
60. 某反应在 500K 时的反应速率		5 1000 倍,	则 600K 时的点	。 反应速率常数
是 400K 时的				
61.气体分子在固体催化剂微孔中扩	广散的主要形式有_		, <u>=</u>	á
	D _{AB} ,当			$D_e \approx D_K \circ$
62.当分子扩散的平均自由程远大于	于催化剂微孔直径时	†,分子在微	孔中的扩散为	J
扩散,其扩散系数与压力的关系为	์ ป	,与温度的	关系为	0
63.下列反应分别在 CSTR 中进行,	在动力学方程、进	料量、最终	转化率等均确	定的情况下,
试选择合适的操作温度:				
a. $A \square B$, $\Delta H_A < 0$ (最份	記題度、最高允许温	度、较低温	度)	
1 A - D - D - C - AII - 4	0 / 目42:31 亩、目立	シンケ 油 南	松何温度〉	
b. $A+B \rightarrow R+S$, $\Delta H_A < 0$	J (取饥温及、取尚	兀阡温度、	牧低温度)	
64. 己知在某一体积为 200L 的反	这应器进行停留时间	分布测定,	在流量为 10L	/min,条件下
测得停留时间分布函数的方差 σ_t^2	=100min ² ,若用多	级混合模型	描述,则模型	参数 N=
65. 某一气固催化复合反应为平征	厅反应,其本征速率	区分别为:		
$A \xrightarrow{k_{v1}} B(\pm)$ $r_{p} = k_{v1} C_{A}^{2}$	$A \xrightarrow{k_{v2}} S(\overline{\mathbb{H}})$	$r_s = k$	$_{v_2}$ C _A	
为提高反应选择性应选择(大颗料		~		
が近向及歴処弁に歴過算、入級型 66. 均相反应 A+B→P+S, C _{B0} =				: =
67. 固定床内进行一级不可逆气固				
时床层进口和出口的 η 值相对大小		**************************************	1	// HXP±/ J , μ∟
68. 某两段间接换热式气固相催化		——。 执反应,各E	5讲出口转化2	
最佳分配原则,操作线见下图。(W/X/_Z / [] 1.		一 ,
	M 点反应速率_	> N	点反应速率	
׆ <	B 点反应速率			
	C 点反应速率_			
P/D	M 点反应速率_			
$C \longrightarrow B$				
/ / / / / / / / / / / / / / / / / / /				
$T_{\rm m}$ $T_{\rm c}$				
A/	-			
	T			

- 69. 某气固催化反应 A+B→R+S, 已知 A, B, R, S 均吸附于同一类活性中心点, 表面反 应为控制步骤
- 1) 试按 L-H 机理推导该反应的机理方程
- 2) 若反应过程中 B 过量, A, B 吸附很弱, A 的转化率很低时, 此时表现为几级反应。
- 70. 气固催化平行反应, 若主、付反应均为一级不可逆反应, 且粒子等温, 则内扩散不影响 其选择性, 在粒内任意位置, 反应速率之比均为 。
- 71. 对于热效应不大,反应温度的允许变化范围又比较宽的情况,用 反应器最为 方便。
- 72. 固定床内等温进行一级不可逆放热反应,床内催化剂有内扩散阻力,此时床层进口和出 口处催化剂有效系数 n 值相对大小应是
- 73. 要得到最大的目的产物 B, 对反应:

$$\begin{cases} A + B \rightarrow R & r_1 = k_{10}e^{-125526/(RT)}c_A^2 c_B \\ R + B \rightarrow S & r_2 = k_{20}e^{-167368/(RT)}c_R c_B \end{cases}$$

试选取最佳的操作方式:

74.减少催化剂颗粒内扩散影响的主要措施有 减小催化剂颗粒或者提高反应物浓度 76.应用双膜理论,对下列情况分别绘出气相及液相中反应物浓度分布示意图。

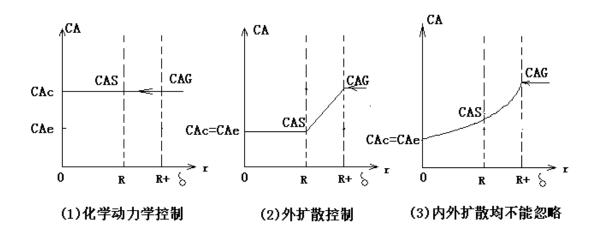
- (1) 苯与氯气反应, $\sqrt{M} \ll 1$, $\eta = I$
- (2) 纯氨气与硫酸水溶液反应,硫酸浓度等于临界浓度。

78. 在半径为 R 的球形催化剂上,等温进行气相反应 $m{A} \Longleftrightarrow m{B}$ 。试以反应物 A 的浓度 CA 为纵座标, 径向距离 r 为横座标, 针对下列三种情况分别绘出反应物 A 的浓度分布示意图。 P187 6-1 类似

- (1)化学动力学控制
- (2)外扩散控制
- (3)内、外扩散的影响均不能忽略

图中要示出 CAG, CAS 及 CAC 的相对位置,它们分别为气相主体、催化剂外表面、催化剂颗 粒中心处 A 的浓度, CAe 是 A 的平衡浓度。

解: 以反应物 A 的浓度为纵座标



四、问答题

- 1. 均相 CSTR 反应器中,放热 S 形曲线与移热直线一般有 3 个交点,高温区交点、中温区交点、低温区交点的特征分别是什么?工业上一般选择什么区交点为操作点?为什么?
- 解:高温区交点:热稳定点,反应温度高,反应速度快,能达到的转化率高中温区交点:热不稳定点

低温区交点:热稳定点,反应温度低,反应速度慢,能达到的转化率低工业上一般选择高温区交点为操作点,因为反应温度高,反应速度快,能达到的转化率高

2. 为什么说对于反应级数大于零的反应,反应温度越高,消除内扩散影响所需的粒度越小? 反应物浓度越高,消除内扩散影响所需的粒度越小?

同理 C_{AG} $\uparrow \to C_{AS}$ $\uparrow \to \phi \uparrow \to \eta \downarrow$,为了使 η 个,必须使 C_{AG} $\downarrow \to C_{AS}$ $\downarrow \to \phi \downarrow \to \eta \uparrow$

- **I..** 在固定床反应器中,分别进行一级和二级不可逆气固催化反应,试比 $a \times b$ 两处的 n 值大小(a 处靠近反应器的进口,b 处靠近反应器的出口),并说明理由。
- (1) 一级放热反应,绝热操作; ¶_a>¶_b
- (2) 二级反应, 等温操作。 na<nb

- 2. 在一绝热式管式反应器中,进行一气相反应 A→2P,反应器进口温度为 650℃,反应物 A 进口浓度为 8%(mol.),出口温度为 750℃, A 出口浓度为 1.6%(mol.)。在反应器内 A、B 两点分别进行测定。
 - (1) 测得 A 点的温度为 780°C, 你认为正确吗? 为什么?
 - (2) 测得 B 点的转化率为 90%, 你认为正确吗? 为什么?
 - 答: (1) 不对, 因为最高温度为出口温度 750℃。
 - (2) 不对, 因为最高转化率为(8-1.6)/8=0.8
- 3. 在绝热式固定床反应器中,进行一不可逆气固催化反应 $A \rightarrow P$,反应器入口气体温度为 $400 \, ^{\circ}$ 、A 的浓度为 $5 \, \text{mol/L}$,出口浓度为 $1.5 \, \text{mol/L}$ 。出口温度为 $480 \, ^{\circ}$ 。在催化剂床层内 A、B、C 三点分别进行测定。
- (1) 测得 A 点的温度为 600℃, 你认为正确吗? 为什么?
- (2) 测得 B 点的转化率为 90%, 你认为正确吗? 为什么?
- (3) 测得 C 点的转化率为 50%, 经再三检验正确无误, 计算一下 C 点的温度。
- 4. 设有三种不同类型的球状催化剂: A.活性组分均匀分布型 B.活性组分分布于表面的"蛋壳"型 C.活性组分集中于中心的"蛋黄"型。若R为目的产物,则
- (1) 对反应 A+B→R, 当内扩散阻力可忽略不计时,选用什么型为好?为什么?
- (2) 对有内扩散阻力的串联基元反应 A→R→S, 选用什么型为好? 为什么?
- 答: (1)A

(2)B

- 5. 厂里闲置着两台反应釜,反应体积分别为 5m³和 3m³。现欲用来生产乙酸乙酯,由于乙醇大大过量,该反应对乙酸为二级反应,现要求乙酸乙酯的产量尽可能大,你认为应采用什么样的连接方式?为什么?
- 6. 已知物料在某连续流动反应器中的停留时间分布密度函数为: E(t)=0.01exp(-0.01t) L/s 试求这个流动体系中停留时间为(1)90~110s (2) 0~100s (3) >100s 的物料在总物料中所占的比例,并判断该分布密度是否正确?
- 7. 试述绝热式和换热式气一固相催化反应器的特点,并举出应用实例。
- 8. 试述多段间接换热式和多段直接换热式气——固相催化反应器的特点,并举出应用实例。
- 9. 简述绝热温升(或温降)概念,在工厂实际生产中有何用途?
- 10. 在四段绝热式固定床反应器中进行 n 级不可逆放热反应,各段的催化剂装量相同,且控制进入各段的反应物料温度相等。若 n>0,试问:
- (1) 哪一段净转化率最大?哪一段最小?为什么? 第一段最大,第四段最小。
- (2) 若段间采用冷却方法进行降温,试问哪一段间需加入的冷激剂量多?为什么?因为第一段反应量大于第二段反应量,所以 1-2 段间要取走的热量比 2-3 段间取走的热量要大,因此 1-2 段间需要的冷激剂量比 2-3 段间需要的多。

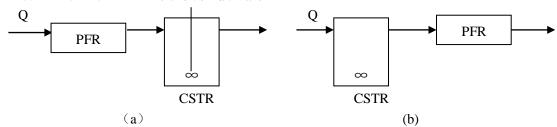
- 11. 试分析下列说法是否正确? 为什么?
- (1) 在一绝热反应器中进行零级反应,热效应可忽略不计,则其转化率与反应器长度的关系是线性的。
- (2) 在一绝热反应器中,仅当进行一级反应时,其反应温度与转化率的关系才呈线性。
- (3) 多段绝热反应器最优化的结果是各段的催化剂量相等。
- 12. 在等温固定床反应器中进行一级不可逆反应,床内充填颗粒直径为 6mm 的球形催化剂,反应组分在其中的扩散系数为 0.02cm²/s,在操作温度下,反应速率常数为 0.1min⁻¹。有人建议改用 3mm 的球形催化剂以提高产量,你认为采用此建议能否增产?增产幅度有多大?假定催化剂的理化性质均不随颗粒大小而改变,并且改换粒度后仍保持同一温度操作。

$$d_P = 6mm, \quad \phi = \frac{d_P}{6} \sqrt{\frac{k_P}{D_{eA}}} = 0.02887, \quad \eta = 0.9995$$

$$\text{\mathfrak{M}}; \quad d_P = 3mm, \quad \phi = \frac{d_P}{6} \sqrt{\frac{k_P}{D_{eA}}} = 0.01444, \quad \eta = 0.9995$$

所以,采用此建议产量的增加是极有限的。

13. 一台 PFR 和一台 CSTR 的串联方式分别为:



在 Q=100L/s 时,对(a)进行脉冲示踪,对(b)进行阶跃示踪。问得到的 E(t)曲线是否相同? F(t)曲线是否相同?若在两个系统内分别进行一级不可逆反应,反应条件相同,则出口转化率哪个大或相等?若进行二级不可逆反应,则出口转化率哪个大或相等?

14. 对于乙炔法氯乙烯生产工艺:

$$HgCl_2$$

$$C_2H_2 + HC1 \rightarrow C_2H_3C1$$

采用流化床反应器串联固定床反应器的装置已经获得成功,你认为该装置设计的基本考虑是什么?

15.今有固定床、填料塔、板式塔、鼓泡塔、喷雾塔、流化床等各类反应器可供选用,试判断下列各反应宜采用何种反应器?并简述理由。

- (4) 重质油催化裂化反应
- 16. 在流化床内设置内部构件的目的是 _在于打碎气泡,改善气固接触,减小返混._

17.现有下列反应:

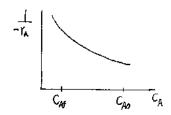
$$A+B$$
 $\xrightarrow{(1)}$ P $\mathbf{r}_1=\mathbf{k}_{10}\mathbf{e}^{-125520/RT}\mathbf{C}_A^2\mathbf{C}_B$ $P+B$ $\xrightarrow{(1)}$ P $\mathbf{r}_2=\mathbf{k}_{20}\mathbf{e}^{-188280/RT}\mathbf{C}_P\mathbf{C}_B$ P 为目的产物,为了使 P 的收率尽可能高,应选用何种形式的反应器? 采用什么样的加料方式和操作条件?解:

17. 在排除了内、外扩散的影响下,两个不可逆气一固催化反应在组成各自一定的情况下,测得其反应速率与温度的变化关系如图中的曲线①及②所示,①呈指数型式增加,②先升后降。则其速率控制步骤可逆是:

反应①:	;	因为
反应②:	;	因为

18. 液相 n 级不可逆反应,其 $\frac{1}{r_A}$ 和 C_A 具有图示曲线关系,将此反应分别在平推流和全混流 $\frac{1}{r_A}$

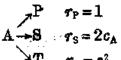
两种反应器内进行起始浓度 C 加和终了浓度 C_{Af} 相同,反应温度也相同,试在图上表示两种反应器所需空时大小。



19.对动力学控制、液膜扩散阻力控制及气膜阻力控制的气液反应,如何选择吸收设备?

五、证明题

1. 平行反应:



其中 P 为目的产物,在等温操作中,证明:采用 CSTR, Cpmax=

CAO; 采用 PFR 操作, Cpmax=CAO/(1+ CAO)。

2.证明一级反应在等温条件下转化率达 99.9%时所需的反应时间为转化率 50%时所需时间的十倍。

$$kt_1 = -\ln(1 - x_{AI})$$

证明: 一级反应: $kt_2 = -\ln(1 - x_{A2})$
$$\therefore \frac{t_2}{t_1} = \frac{-\ln(1 - x_{AI})}{-\ln(1 - x_{A2})} = \frac{\ln(1 - 99.9\%)}{\ln(1 - 50\%)} = 9.97 \approx 10$$

P 3.反应物 A 进行如下反应: A Q ,反应均为一级,各反应的活化能依次为:

 $E_2 < E_1 < E_3$, P是目的产物。证明:从有利于P的选择性角度出发,最佳温度为

$$T_{opt} = \frac{E_3 - E_2}{R \ln(\frac{k_{03}}{k_{02}} \frac{E_3 - E_1}{E_1 - E_2})}$$

证明:

六、计算题

1. 在一反应体积为 3m3的 CSTR 中等温进行下列液相反应:

$$A+B \rightarrow P$$
 $r_P = 1.6C_A$ $kmol/m^3.h$
 $2A \rightarrow Q$ $r_Q = 0.2C_A^2$ $kmol/m^3.h$

 r_P 及 r_Q 分别为产物 P 和 Q 的生成速率,P 为目的产物。反应用的原料为 A 和 B 的混合液,其中 $C_{A0}=2kmol/m^3$,每小时处理混合液 $6m^3$ 。求:反应器出口 A, P, Q 的浓度,P 的收率及总选择性。

解:
$$(-R_A) = r_P + r_O$$

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-R_A)} = \frac{C_{A0} - C_A}{1.6C_A + 0.4C_A^2} = 3/6h^{-1}$$

$$C_A = 1 \frac{kmol}{m^3}$$

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_P}{R_P} = \frac{C_P}{1.6C_A} = \frac{C_P}{1.6 \times 1} = 3/6h^{-1}$$

$$C_p = 0.8 kmol/m^3$$

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_Q}{R_Q} = \frac{C_Q}{0.2 \, C_A^2} = \frac{C_P}{0.2 \times 1^2} = 3 \, / \, 6 \, h^{-1}$$

$$C_o = 0.1 kmol/m^3$$

$$Y_P = \frac{C_P}{C_{40}} = 0.4$$

$$S_P = \frac{Y_P}{x_A} = 0.8$$

2. 已知一闭式液相反应器在流量位5L/s下进行脉冲示踪,测得停留时间分布密度函数为

 $E(t) = \frac{1}{20}e^{-\frac{t}{20}}s^{-1}$,试求: (1) 平均停留时间; (2) 该反应器的反应体积为多少? (3) $E(\theta)$, $F(\theta)$ 和

 σ_{θ}^{2} (4)若将该反应器用多釜串联模型描述,其模型参数N为多少?

解: (1)
$$\bar{t} = \int_0^\infty t E(t) dt = \int_0^\infty t \frac{1}{20} e^{-\frac{t}{20}} dt = 20s$$

(2) $\tau = \bar{t} = 0.5 \text{ min}$

$$V_r = Q_0 \tau = 5 \times 20 = 100$$

(3)
$$E(\theta) = 20E(t) = e^{-\frac{t}{20}} = e^{-\theta}$$
, 全混流反应器

$$F(\theta) = 1 - e^{-\theta}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = 1$$

模型参数 N=1

3. 一级气固催化反应 $A(g) \xrightarrow{cat} R(g)$, 在消除了内、外扩散阻力后,测得如下数据:

T (°C)
$$C_A(kmol/m^3)$$
 $(-R_A)(kmol/m^3cat.s)$
400 1 0.1
450 1 2

现将这种催化剂装在固定床中进行等温反应(400°C),可视为活塞流。在进料流量为 $3.6 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ (此时外扩散可忽略不计)时,反应器出口转化率为 80%。已知催化剂装填量为 $200 \,\mathrm{kg}$,颗粒密度 $\rho_p = 2000 \,\mathrm{kg}/m^3$,求:(1)400°C时的内扩散有效因子的值;(2)若将反应温度提高到 450°C,进行等温反应,出口转化率仍为 80%,求催化剂装填量。

解: (1) 400℃时,
$$k_p = \frac{(-R_A)}{C_A} = \frac{0.1}{1} = 0.1s^{-1}$$

$$\frac{W/\rho_p}{Q_0 C_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{\eta k_p C_{A0} (1 - X_A)}$$

$$\mathrm{EP}\colon\;\frac{W\,/\,\rho_{_{\mathrm{P}}}}{Q_{\mathrm{0}}} = \frac{-\ln(1-\mathrm{x_{_{\mathrm{Af}}}})}{\eta k_{_{\mathrm{P}}}}$$

$$\frac{200/2000}{3.6/3600} = \frac{-\ln(1-0.8)}{\eta \times 0.1}$$

 $\eta = 0.16$,属于严重内扩散。

(2) 温度升高到 450℃时, 仍属于严重内扩散

$$k_p = 2/1 = 2s^{-1}$$

$$\frac{\eta^{\,\prime}}{\eta} = \frac{\phi}{\phi^{\,\prime}} = \sqrt{\frac{k_p}{k_p^{\,\prime}}} = 0.22$$

$$\frac{\overline{W}}{W} = \frac{\eta k_p}{\eta' k_p'} = \frac{1}{0.22} \frac{0.1}{2} = 0.2236$$

$$W' = 0.2236W = 44.72kg$$

1. 一级不可逆反应,在 150℃等温 PFR 中可得转化率 60%,现改用同样大小的 CSTR 中操作,处理量不变,要求转化率为 70%。问此时 CSTR 应在什么温度下操作?已知反应活化能为 83.7 kJ/mol。

解:
$$PFR$$
中: $k\tau = -\ln(1-x_A) = -\ln(1-0.6)$

$$CSTR$$
中: $\tau = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{k'C_{Af}} = \frac{x_{Af}}{k'(1-x_{Af})}$

$$\frac{k'}{k} = \frac{x_{Af}}{(1-x_{Af})(-\ln(1-x_A))} = \frac{0.7}{0.3(-\ln 0.4)} = 2.546$$

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E}{R} (\frac{1}{T} - \frac{1}{T'})$$

$$\ln 2.546 = \frac{83.7 \times 10^3}{8.314} (\frac{1}{423} - \frac{1}{T'})$$

$$T' = 440.3(K)$$

2. 在一等温操作的间歇反应器中进行某液相一级反应,13 分钟后反应物转化掉 70%。今若把此反应移到活塞流管式反应器或全混流釜式反应器中进行,为达到相同的转化率,所需的空时各为多少?

解:

$$kt = -\ln(1 - x_A)$$

$$\therefore k = -\frac{1}{t}\ln(1 - x_A) = -\frac{1}{13}\ln(1 - 0.70) = 0.0926 \text{min}^{-1}$$

(1) 活塞流反应器: $\tau = t = 13$ min

(2) 全混流反应器:
$$\tau = \frac{C_{A0}x_A}{kC_{A0}(1-x_A)} = \frac{x_A}{k(1-x_A)} = \frac{0.7}{0.0926(1-0.7)} = 25.2 \text{ min}$$

3. 一气相反应 $2A \rightarrow R + S$, 在间歇反应器中温度 373K 下等温进行, 测到动力学数据为:

T/s	0	20	40	60	80	100	140	200	260	300	420
P _A atm	1.00	0.8	0.68	0.56	0.45	0.37	0.25	0.14	0.08	0.04	0.02

现欲改在 PFR 中等温进行,反应温度仍为 373K,进料 F_{A0} =100mol/h,进料中含有 20%惰气,最终转化率要求 95%,求 PFR 的体积。(PFR 的操作压力为 1atm)

$$\therefore \mathbf{x}_{Af} = \frac{P_{A0} - P_{Af}}{P_{A0}} = \frac{0.8 - P_{Af}}{0.8} = 0.95$$

$$P_{Af} = 0.04atm$$

对照本题中所列数据, P_A 从0.8atm降低到0.04atm, 所需要的时间为t=300-20=280s。

解:因为是等温恒容反应,因此间歇反应所需的反应时间等于PFR的空时,即 $\tau=280s$ 。

$$\begin{split} C_{A0} &= \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{0.8}{0.08206 \times 373} = 0.026 mol/L \\ Q_0 &= \frac{F_{A0}}{C_{A0}} = \frac{100/3600}{0.026} = 1.068 L/s \\ V_r &= \tau Q_0 = 280 \times 1.068 = 299 (L) \end{split}$$

一均相反应 $A\longrightarrow R$,其动力学方程式为 $(-R_A)=kC_A mol/L.min$,其中 $k=1 min^{-1}$,要求 $x_{Af}=90\%$,若反应分别在等体积的 BR、PFR 和 CSTR 中在相同的条件下等温进行,已知 BR 的辅助时间为 10 min,求:

- (1) 这三种反应器生产强度之比值(生产强度是指单位时间内生产R的摩尔数)
- (2) 求在 BR 中,生产强度最大时的最佳反应时间及此时的转化率。(提示:最佳反应时间在 $2\sim5 \min$ 范围内)。

$$BR: t = -\frac{1}{k}ln(1 - x_{Af}) = -ln(1 - 0.90) = 2.3min$$

$$F_R = \frac{n_R}{t + t_0} = \frac{n_{A0}x_{Af}}{t + t_0} = \frac{0.90}{2.3 + 10}V_rC_{A0} = 0.073V_rC_{A0}$$

$$PFR: \tau = \frac{V_r}{Q_0} = -\frac{1}{k}ln(1 - x_{Af}) = -ln(1 - 0.90) = 2.3min$$

$$\Re: F_R = F_{A0}x_{Af} = Q_0C_{A0}x_{Af} = \frac{V_r}{2.3}C_{A0} \times 0.90 = 0.39V_rC_{A0}$$

$$CSTR: \tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_{A0}x_{Af}}{(-R_A)} = \frac{0.90C_{A0}}{kC_{A0}(1 - 0.90)} = 9$$

$$F_R = F_{A0}x_{Af} = Q_0C_{A0}x_{Af} = \frac{V_r}{9}C_{A0} \times 0.90 = 0.1V_rC_{A0}$$

$$(F_R)_{BR}: (F_R)_{PFR}: (F_R)_{CSTR} = 0.073: 0.39: 0.1 = 1: 5.34: 1.37$$

$$(2)(F_R)_{BR} = \frac{n_R}{t + t_0} = \frac{V_rC_{A0}x_{Af}}{t + t_0} = \frac{V_rC_{A0}(1 - e^{-t})}{10 + t}$$

$$\Leftrightarrow J = \frac{1 - e^{-t}}{10 + t}$$

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{e^{-t}(10 + t) - (1 - e^{-t})}{(10 + t)^2} = 0$$

$$e^{-t}(11 + t) = 1$$

$$t = 2.6min$$

$$x_{Af} = 1 - e^{-t} = 1 - e^{-2.6} = 0.926$$

- 4. 某二级不可逆液相反应 A+B→P,已知 C_{A0} =C_{B0},在间歇反应器中达到 x_{Af}=0.99 时,需反应时间 10min。问:
 - (1) 在全混流釜式反应器中进行时, 所需的空时为多少?
 - (2) 在两个串联的全混流釜式反应器中进行,当第一釜的出口转化率达 50%时,所需的 总空时又为多少?
 - (3) 在两个串联的体积相等的全混流釜式反应器中进行,所需的总空时又为多少?

5.在间歇釜中进行如下反应 A P+R O

实验测得 50°C 时 $\frac{C_P}{C_Q}$ 恒为 2。当反应 10 分钟后,A 的转化率为 0.5,反应时间延长一倍,转

化率为 0.75。求 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 的值。又当温度升高 10° 、测得 $\frac{C_P}{C_Q}=3$,试问哪个反应活化能大?

两个活化能差多少?

解:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_P}{C_Q} = 2$$

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1 - x_A}$$

$$10 = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1 - 0.5}$$

$$k_1 + k_2 = 0.0693$$

$$3k_2 = 0.0693$$

$$k_2 = 0.0231(\min^{-1})$$

$$k_1 = 0.0462(\min^{-1})$$

$$T \uparrow \rightarrow \frac{k_1}{k_2} \uparrow$$

$$\therefore E_1 > E_2$$

$$\frac{k_1'}{k_2'} = 3$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{01}}{k_{02}} e^{-(E_1 - E_2)/RT}$$

$$\frac{k_1'}{k_2'} = e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})} = e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{8.314}(\frac{1}{333} - \frac{1}{323})} = \frac{3}{2}$$

$$\therefore E_1 - E_2 = 36258J / mol$$

6.一气相反应,实验测得在 400K 时的反应物 A 的消耗速率为:

$$-\frac{dP_A}{dt} = 3.66P_A^2 \qquad atm/h$$

若反应速率方程用如下型式表示

$$-r_A = kC_A^2$$
 mol/L.h

求相应的速率常数k的数值和因次。

8.一台全混流釜式反应器,其反应体积为5m³,拟在等温下进行下列液相反应:

 $A+B\rightarrow P$ (主反应) $r_P=1.6C_A$ $kmol/m^3.h$

 $2A\rightarrow Q$ (副反应) $r_0=0.2C_A^2$ kmol/m³.h

每小时处理 A 和 B 的混合液为 10m^3 , 其中 $C_{A0}=2 \text{ kmol/m}^3$ 。

求: 反应器出口 P 的总选择性及 A、P、Q 的浓度。

解:
$$(-R_A) = r_P + 2r_Q$$

$$S_P = \frac{R_P}{(-R_A)} = \frac{1.6C_A}{1.6C_A + 0.4C_A^2} = \frac{4}{4 + C_A}$$

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-R_A)} = \frac{C_{A0} - C_A}{1.6C_A + 0.4C_A^2} = \frac{5}{10}$$

$$\frac{2 - C_A}{1.6C_A + 0.4C_A^2} = \frac{1}{2}$$

$$\therefore C_A = 1 \quad kmol/m^3$$

$$\therefore S_P = \frac{4}{5}$$

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_P}{R_P} = \frac{C_P}{1.6C_A} = \frac{C_P}{1.6 \times 1} = 0.5$$

$$C_P = 0.8 \quad kmol/m^3$$

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_Q}{R_Q} = \frac{C_Q}{0.2C_A^2} = \frac{C_Q}{0.2 \times 1^2} = 0.5$$

$$C_Q = 0.1 \quad kmol/m^3$$

- 9. 某液相均相反应 $A \rightarrow P$ 为一级不可逆反应,当反应温度 100 ℃时,反应速率常数为 $0.4h^{-1}$,进料物料中 A 的初始浓度为 2mol/L。要求 P 的产量为 480mol/h,最终转化率为 80%。求下列几种情况下的反应体积:
- (1) 反应在间歇釜式反应器中进行,辅助时间为 1h;
- (2) 反应在全混流釜式反应器中进行;
- (3) 反应在活塞流管式反应器中进行。

$$(1)t = -\frac{1}{k}\ln(1-x_A) = -\frac{1}{0.4}\ln(1-0.8) = 4h$$

$$Q_0 = F_{A0}/C_{A0}$$

$$F_{A0} = \frac{F_P}{x_{Af}} = \frac{480}{0.80} = 600 mol/h$$

$$Q_0 = F_{A0}/C_{A0} = 600/2 = 300 L/h$$

$$V_r = Q_0(t+t_0) = 300(4+1) = 1500(L)$$

$$(2)\frac{V_r}{F_{A0}} = \frac{x_{Af}}{kC_{A0}(1-x_{Af})} = \frac{0.8}{0.4 \times 2 \times (1-0.8)} = 5$$

$$V_r = 5 \times 600 = 3000(L)$$

$$(3)\tau = -\frac{1}{k}\ln(1-x_A) = -\frac{1}{0.4}\ln(1-0.8) = 4h$$

$$V_r = Q_0\tau = 300 \times 4 = 1200(L)$$

10. 一级反应 $A \to P$,进料温度为 150℃,活化能为 83.684kJ/mol 。在 PFR 中进行反应,反应器体积为 V_P ,如改为 CSTR,其体积为 V_M ,为达到同样的转化率 90%,则 V_M / V_P 之值 应 如 何 ? 为 使 V_M / V_P = 1 , 反 应 温 度 应 如 何 变 化 ?

解: 对PFR,
$$n = 1$$
: $V_P = \frac{Q_0}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A}$

对CSTR, $n = 1$: $V_M = \frac{Q_0 C_{A0} x_A}{k C_{A0} (1 - x_A)} = \frac{Q_0 x_A}{k (1 - x_A)}$

$$\frac{V_M}{V_P} = \frac{\frac{x_A}{(1 - x_A)}}{\ln \frac{1}{1 - x_A}} = \frac{\frac{0.9}{(1 - 0.9)}}{\ln \frac{1}{1 - 0.9}} = 3.909$$

为使 $\frac{V_M}{V_P} = I$, $\frac{Q_0}{k_P} \ln \frac{1}{1 - x_A} = \frac{Q_0 x_A}{k_M (1 - x_A)}$

$$\frac{k_P}{k_M} = \frac{\ln \frac{1}{1 - x_A}}{\frac{x_A}{(1 - x_A)}} = exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{I}{T_M} - \frac{I}{T_P} \right) \right]$$

$$\frac{\ln \frac{1}{1 - 0.9}}{\frac{0.9}{(1 - 0.9)}} = exp \left[\frac{83684}{8.314} \left(\frac{I}{T_M} - \frac{I}{273 + 150} \right) \right]$$

$$T_M = 448.7 \quad K = 175.7 \quad C$$

11.今有二级反应 A→P,拟用两台活塞流反应器串联操作。已知 C_{A0} =1mol/L, V_{r1} =120 L,温度 T_1 时, k_1 =1L/(h^{\bullet} mol),温度 T_2 时, k_2 =2L/(h^{\bullet} mol),进料流量 Q_0 =60L / h。试问下列两种操作何种为优?

 C_{A0} C_{A1} C_{A2}

解:
$$(1)k_1\tau_1 = \frac{1}{C_{A1}} - \frac{1}{C_{A0}}$$

或 $C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}k_1\tau_1} = \frac{1}{1 + 1 \times 1 \times \frac{120}{60}} = \frac{1}{3}$
 $C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + C_{A1}k_2\tau_2} = \frac{\frac{1}{3}}{1 + \frac{1}{3} \times 2 \times \frac{240}{60}} = \frac{\frac{1}{3}}{1 + \frac{8}{3}} = \frac{1}{11}$
 $(2)C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}k_2\tau_2} = \frac{1}{1 + 1 \times 2 \times \frac{240}{60}} = \frac{1}{9}$
 $C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + C_{A1}k_1\tau_1} = \frac{\frac{1}{9}}{1 + \frac{1}{9} \times 1 \times \frac{120}{60}} = \frac{\frac{1}{9}}{1 + \frac{2}{9}} = \frac{1}{11}$

12.现有一台 $2m^3$ 的全混流反应器,进行液相一级不可逆反应: $A \longrightarrow 2R$,当处理量 Q_0 = $1m^3/h$ 时,出口转化率达 80% 。现在原反应器后串联一只反应器,反应温度相同。若为了使处理量增加一倍,则问:

- (1) 串联一只全混流反应器,总出口转化率仍为80%,该反应体积为多大?
- (2) 若串联一只 2 m³ 的全混流反应器,总出口转化率可达多少?解:

$$\begin{aligned} &(-R_A) = kC_A \\ &\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{(-R_A)} = \frac{C_{A0}(x_{Af} - x_{A0})}{kC_{A0}(1 - x_{Af})} = \frac{x_{Af}}{k(1 - x_{Af})} \\ &k = \frac{x_{Af}}{\tau(1 - x_{Af})} \\ &\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{2}{1} = 2h \\ &k = \frac{0.8}{2(1 - 0.8)} = 2h^{-1} \\ &(1) \ \tau_I = \frac{V_r}{Q_0'} = \frac{2}{2 \times 1} = 1h \\ &\tau_I = \frac{x_{A1}}{k(1 - x_{A1})} = \frac{x_{A1}}{2(1 - x_{A1})} = 1 \\ &x_{A1} = 2/3 \\ &\frac{V_{r2}}{Q_0'} = \frac{x_{A2} - x_{A1}}{k(1 - x_{A2})} = \frac{0.8 - \frac{2}{3}}{2(1 - 0.8)} = \frac{1}{3} \\ &V_{r2} = \frac{2}{3} \quad (m^3) \\ &(2)\tau_2 = \frac{V_{r2}}{Q_0'} = \frac{2}{2} = 1h \\ &\tau_2 = C_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{kC_{A0}(1 - x_A)} = \frac{1}{k} \ln \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A2}} \\ &\ln \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A2}} = k\tau_2 = 2 \times 1 = 2 \\ &\frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A2}} = 7.39 \\ &x_{A2} = 1 - \frac{1 - x_{A1}}{7 \cdot 30} = 1 - \frac{1 - 2/3}{7 \cdot 30} = 0.955 \end{aligned}$$

13. 某液相均相反应 $A + B \rightarrow P$, $(-R_A)=kC_AC_B$; 当反应温度 100℃时,反应速率常数为 0.5 $(mol/L)^{-1}.h^{-1}$,进料混合物中 $A \cdot B$ 的初始浓度均为 2mol/L。要求 P 的产量为 80mol/h,最终转化率为 80%。求下列几种情况下的反应体积:

- (1) 反应在间歇釜式反应器中进行,辅助时间为 1h;
- (2) 反应在全混流釜式反应器中进行;
- (4) 反应在活塞流管式反应器中进行。

解:

一液相基元反应 $2A \longrightarrow B + C$,在两只串联的搅拌釜(可视为 CSTR)中等温反应,经分析

$$(1) : C_{A0} = C_{B0}, v_A = v_B$$

$$: (-R_A) = kC_A C_B = kC_A^2$$

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_{Af}} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{0.5} \left(\frac{1}{0.4} - \frac{1}{2} \right) = 4h$$

$$C_{Af} = C_{A0} (1 - x_{Af}) = 2(1 - 0.8) = 0.4$$

$$Q_0 = F_{A0} / C_{A0}$$

$$F_{A0} = \frac{F_P}{x_{Af}} = \frac{80}{0.80} = 100 \text{mol } / h$$

$$Q_0 = F_{A0} / C_{A0} = 100 / 2 = 50 L / h$$

$$V_r = Q_0 (t + t_0) = 50(4 + 1) = 250(L)$$

$$(2) \frac{V_r}{F_{A0}} = \frac{x_{Af}}{kC_{A0}^2 (1 - x_{Af})^2} = \frac{0.8}{0.5 \times 2^2 \times (1 - 0.8)^2} = 10$$

$$V_r = 10 \times 100 = 1000(L)$$

$$(3)\tau = t = 4h$$

$$V_r = Q_0 \tau = 50 \times 4 = 200(L)$$

测试,得到如下数据:

解:

第一只釜: 体积 30L, 进料流量 900L/h (纯 A), 出口转化率 60%;

第一只釜:体积 40L,出口转化率 80%。

- (1) 求该反应的动力学方程式。
- (2) 先采用一只 40L 的釜(在前)和一只新釜(在后)串联,在反应温度和总出口转化率不变的情况下,是纯 A 处理量提高一倍,求新釜的体积。
- (3) 若采用一活塞流反应器来完成与(2)相同的生产任务,求该反应器的体积。

$$(1)(-R_A) = kC_A^2$$

$$(-R_A)_1 = \frac{C_{A0}x_{A1}}{\frac{V_{r1}}{Q_0}} = kC_{A0}^2(1-x_{A1})^2$$
(1)

$$(-R_A)_2 = \frac{C_{A0}(x_{A2} - x_{A1})}{\frac{V_{r2}}{Q_0}} = kC_{A0}^2(1 - x_{A2})^2$$
 (2)

由式(1),得 $kC_{A_0} = \frac{x_{A1}}{(1-x_{A1})^2} \times \frac{Q_0}{V_{r1}} = \frac{0.6}{(1-0.6)^2} \times \frac{900}{30} = 112.5 h^{-1}$

由式(2),得 $kC_{A_0} = \frac{x_{A2} - x_{A1}}{(1 - x_{A2})^2} \times \frac{Q_0}{V_{r2}} = \frac{0.8 - 0.6}{(1 - 0.8)^2} \times \frac{900}{40} = 112.5 h^{-1}$

$$\therefore (-R_A) = kC_A^2 = \frac{112.5}{C_{A0}}C_A^2$$

$$(2)(-R_A)_1 = \frac{C_{A0}x'_{A1}}{\frac{V'_{r1}}{Q'_0}} = kC_{A0}^2(1-x'_{A1})^2$$
(3)

曲式(3),得
$$\frac{x'_{A1}}{(1-x'_{A1})^2} = kC_{A0} \cdot \frac{V'_{r1}}{Q'_{0}} = 112.5 \times \frac{40}{1800} = 2.5$$

即:
$$2.6-6x'_{A1}+2.5x'_{A1}=0$$

 $x'_{A1} = 53.67$

$$(-R_{A})_{2} = \frac{C_{A0}(x_{A2} - x'_{A1})}{\frac{V'_{r2}}{O'_{0}}} = kC_{A0}^{2}(1 - x_{A2})^{2}$$
(4)

$$\frac{0.8 - 0.5367}{\frac{V^{'}_{r^2}}{1800}} = 112.5(1 - 0.8)^2$$

$$V'_{r2} = 105.3(L)$$

(3)PFR:二级反应

$$\frac{1}{C_{A}} \cdot \frac{1}{C_{A0}} = k\tau$$

$$\frac{\mathbf{x}_{\mathbf{A}}}{1-\mathbf{x}_{\mathbf{A}}} = \mathbf{k}\mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{0}}\boldsymbol{\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{kC_{A0}} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{1}{112.5} \cdot \frac{0.8}{(1 - 0.8)} = 0.0356$$

$$V_r = \tau Q_0' = 0.0356 \times 1800 = 64(L)$$

在一体积为 120L 的全混釜中进行一液相反应:

14. 在反应体积为 1m^3 的釜式反应器中,进行 $A + B \xrightarrow{k} P$ 的反应,该反应为一级反应,反应速率常数 k 为 0.98h^{-1} , C_{A0} 为 2.1 kmol/h, A 的最终转化率为 90%。

- (1) 采用间歇操作,辅助时间为 0.65h,则 P 的日产量是多少?
- (2) 若改用单釜连续操作,其它条件不变,则P的日产量又是多少?
- (3) 为什么这两种操作方式产量不同?

15.在直径为5cm,长为200cm的闭式反应器中进行一级不可逆反应A→P。进料流量为200cm³/s,若将该反应器作全混釜处理,得出口转化率为80%。

- (1) 若用轴向扩散模型处理,已知轴向扩散系数 D_a 为5.5cm²/s,则在相同反应条件下,反应器的出口转化率为多少?
- (2) 若用多釜模型处理,出口转化率又为多少? 解:

全混釜一级不可逆反应:

$$C_{_A} = \frac{C_{_{A0}}}{1 + k\tau}$$

$$\mathbb{P}_{1} = \frac{1}{1 + k\tau}$$

$$1-0.8=\frac{1}{1+k\tau}$$

$$k\tau = 4$$

$$\mathbf{Q}_0 = \mathbf{u} \cdot \frac{1}{4} \pi \mathbf{d}_t^2$$

$$u = \frac{Q_0}{\frac{1}{4}\pi d_t^2} = \frac{0.2*1000/60}{0.25*3.14*5^2} = 0.17 cm/s$$

$$\therefore \frac{1}{Pe} = \frac{D_a}{uL_r} = \frac{5.5}{0.17 * 200} = 0.162$$

$$\begin{cases} k\tau = 4 \\ \frac{D_a}{uL_r} = 0.162 \xrightarrow{\underline{\Phi \boxtimes 5.22}} 1 - x_A = 0.06 \rightarrow x_A = 0.94 \end{cases}$$

$$(2) :: \sigma_{\theta}^{2} = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^{2}} (1 - e^{-Pe}) = \frac{2}{6.18} - \frac{2}{6.18^{2}} (1 - e^{-6.18}) = 0.2713$$

$$\therefore N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} = \frac{1}{0.2713} = 3.69$$

$$1 - x_A = \frac{1}{(1 + k\tau_S)^N} = \frac{1}{(1 + \frac{4}{3.60})^{3.69}} = 0.0666$$

$$\therefore \mathbf{x}_{\mathbf{A}} = \mathbf{0.9334}$$

16. 已知一闭式液相反应器在流量为 5L/s 下进行脉冲失踪,得到停留时间分布密度函数

$$E(t) = \frac{1}{20}e^{-\frac{t}{20}}$$
 s⁻¹, 试求:

- (1) 平均停留时间:
- (2) 该反应器的反应体积为多少?
- (3) E(θ), F(θ) $\pi \sigma_{\theta}^2$
- (4) 若将该反应器用多釜串联模型描述,其模型参数 N 为多少?

$$\text{MF: } (1) \ \ \bar{t} = \int_0^\infty t E(t) dt = \int_0^\infty t \frac{1}{20} e^{-\frac{t}{20}} dt = 20s$$

(2)
$$\tau = \bar{t} = 0.5 \text{min}$$

$$V_r = Q_0 \tau = 5 \times 20 = 100L$$

(3)
$$E(\theta) = 20E(t) = e^{-\frac{t}{20}} = e^{-\theta}$$
, 全混流反应器
$$F(\theta) = 1 - e^{-\theta}$$

 $\sigma_{\theta}^2 = 1$

模型参数 N=1

对一闭式反应器进行脉冲失踪,瞬时加入示踪剂量为3克,在反应器出口测定示踪剂浓度与时间关系如图所示,求:

- (1) 该反应器的反应体积为多少?
- (3) 若用多釜模型描述,其模型参数 N 为多少?
- (4) 若在此装置内进行二级不可逆反应, $(-R_A) = 3C_A^2$ mol/L·min, $C_{A0} = 1$ mol/L,物料处理量于示踪时流体流量相同,若该装置用轴向扩散模型处理,则反应器的出口转化率为多少?
- 解: 由 C(t)~t 图,可知

$$C(t) = -15t + 300 \qquad 0 \le t \le 20$$

$$m = Q \int_0^\infty C(t) dt$$

$$\int_0^\infty C(t) dt = \int_0^{20} (-15t + 300) dt$$

$$= 3000$$

$$\therefore Q = \frac{m}{\int_0^\infty C(t) dt} = \frac{3 \times 1000}{3000} = 1m^3 / \min$$

$$E(t) = \frac{QC(t)}{m} = \frac{1}{3000} (-15t + 300) = -\frac{1}{200}t + 0.1$$

$$\bar{t} = \int_0^\infty tE(t) dt = \int_0^{20} t(-\frac{1}{200}t + 0.1) dt = \frac{20}{3} (\min)$$

$$V_r = Q_0 \tau = 1 \times \frac{20}{3} = 6.67(m^3)$$

$$\sigma_t^2 = \int_0^\infty t^2 E(t) dt - \bar{t}^2 = \int_0^{20} t^2 (-\frac{1}{200}t + 0.1) dt - (\frac{20}{3})^2 = \frac{200}{9}$$

$$\sigma_{\theta}^{2} = \frac{\sigma_{t}^{2}}{\bar{t}^{2}} = \frac{\frac{200}{9}}{(\frac{20}{3})^{2}} = \frac{1}{2}$$

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^{2}} = 2$$

$$\sigma_{\theta}^{2} = \frac{2}{\text{Pe}} \cdot \frac{2}{\text{Pe}^{2}} (1 \cdot e^{-\text{Pe}})$$
试差,得Pe=2.55
$$\therefore \frac{1}{\text{Pe}} = \frac{D_{a}}{uL_{r}} = \frac{1}{2.55} = 0.392$$

$$kC_{A0}\tau = 3 \times 1 \times \frac{20}{3} = 20$$

$$\begin{cases} kC_{A0}\tau = 20 \\ \frac{D_a}{uL_r} = 0.392 & \xrightarrow{\underline{\Delta} \otimes 5.23} 1 - x_A = 0.09 \rightarrow x_A = 0.91 \end{cases}$$

17.某一级不可逆气固催化反应,在反应温度 150℃下,测得 $k_P=5s^{-1}$,有效扩散系数 $D_{eA}=0.2cm^2/s$ 。求:

- (1)当颗粒直径为 0.1mm 时,内扩散影响是否已消除?
- (2)欲保持催化剂内扩散有效因子为 0.8, 则颗粒直径应不大于多少?

18. 在实验室固定床管式反应器中,等温进行一级不可逆反应 A→P,采用球形颗粒催化剂,颗粒直径为 1.72mm。颗粒总体积为 11.7cm³。当气体 A 以 $100\text{cm}^3/\text{s}$ 通过催化剂床层时,出口转化率达 50%。若外扩散阻力可忽略不计, D_{eA} 为 $7.71\times10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ 。试求在上述反应条件下,催化剂的内扩散有效因子 η 值和反应速率常数 k_P 值。

19.磷化氢的分解反应
$$(A)$$
 (B) (B) (B) (B) 可视为一级不可逆吸热反应。在一活

塞流管式反应器中反应,进料温度为 680℃, k 为 0.0155s⁻¹,F_{A0} 为 0.47kmol/h, 操作压力为 0.1013MP_a。求:

- ①若在 680℃下等温操作, 当反应体积为 1m³ 时, 可达到的转化率为多少?
- ②若绝热操作,进口温度为680℃,求出口转化率为13%时的出口温度。

已知 18 \mathbb{C} 时该反应的反应热为 23720 kJ/kmol,各组份在上述温度范围内的热容分别为: PH₃(g) 52.6, H₂ 30.1, P₄(g) 62.3 kJ/kmol • \mathbb{C} 。

解:

$$Q_{0} = \frac{F_{A0}}{C_{A0}} = \frac{F_{A0}RT}{P_{A0}} = \frac{0.47*0.08206*(680 + 273)}{1} = 36.8m^{3}/h$$

$$\frac{V_{r}}{F_{A0}} = \int_{0}^{x_{Af}} \frac{dx_{A}}{kC_{A0}\left(\frac{1-x_{A}}{1+0.75x_{A}}\right)}$$

$$\frac{kV_{r}}{Q_{0}} = -1.75\ln(1-x_{Af}) - 0.75x_{Af} = \frac{1\times0.0155\times3600}{36.8}$$

$$\therefore \quad x_{Af} = 68.3\%$$
(2)
$$4PH_{3}(g) \rightarrow P_{4}(g) + 6H_{2}$$

$$^{\Delta}H=0$$

$$T_{0}=953K, x_{A0}=0 \rightarrow T, x_{A}=13\%$$

$$^{\Delta}H_{2}$$

$$T_{r}=291K, x_{A0}=0 \rightarrow T_{r}=291K, x_{A}=13\%$$

$$^{\Delta}H_{1} \rightarrow H_{2} \rightarrow H_{2} \rightarrow H_{2}$$

$$^{\Delta}H_{1} \rightarrow H_{2} \rightarrow H_{2} \rightarrow H_{2} \rightarrow H_{2}$$

$$^{\Delta}H_{1} \rightarrow H_{2} \rightarrow H_{2$$

- 20. 一气固催化反应 A→P,为一级不可逆反应。采用球形颗粒催化剂,颗粒直径为 2.5mm,在 450°C时 k_P 为 $0.46s^{-1}$, D_{eA} 为 $2.4 \times 10^{-6} m^2/s$ 。求:
- ①内扩散有效因子值 n 为多少?

T=882.5(K)=609.5 (°C)

:.

- ②若 k_P 为 $0.92s^{-1}$, D_{eA} 为 $1.4 \times 10^{-6} m^2/s$,则此时催化剂的用量为原用量的多少?
- ③若 k_P 为 $0.92s^{-1}$, D_{eA} 为 $1.4 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$,要求 η 同①,则此时催化剂颗粒大小为多少?

$$\Re : (1)\Phi_{S} = R\sqrt{\frac{k_{P}}{D_{eA}}} = 0.125\sqrt{\frac{0.46}{2.4 \times 10^{-2}}} = 0.547$$

$$\eta_{1} = \frac{3}{\Phi_{S}}(\frac{1}{\tanh \Phi_{S}} - \frac{1}{\Phi_{S}}) = 0.981$$

$$(2)\Phi_{S} = R\sqrt{\frac{k_{P}}{D_{eA}}} = 0.125\sqrt{\frac{0.92}{1.4 \times 10^{-2}}} = 1.013$$

$$\eta_{2} = \frac{3}{\Phi_{S}}(\frac{1}{\tanh \Phi_{S}} - \frac{1}{\Phi_{S}}) = 0.938$$

$$\frac{W_{2}}{W_{1}} = \frac{\eta_{1}k_{P_{1}}}{\eta_{2}k_{P_{2}}} = \frac{0.981 \times 0.46}{0.938 \times 0.92} = 0.523$$

$$(3)\Phi_{S} = R\sqrt{\frac{k_{P}}{D_{eA}}} = R\sqrt{\frac{0.92}{1.4 \times 10^{-2}}} = 0.547$$

$$d_{P} = 2R = 0.135cm = 1.35mm$$

- 21. 在一固定床反应器中等温进行一级不可逆气固催化反应 $A \rightarrow P$,在消除外扩散阻力和 $C_{AG}=10 \text{ mol/m}^3$ 时测得某处宏观反应速度($-R_A$)= $1 \text{mol/} (m^3$ 床层·s)。以催化剂床层计的本征反应速率常数 k_V 为1.0s⁻¹,床层空隙率为0.3。催化剂有效扩散系数 $D_{eA}=10^{-8}$ m^2 /s。求:
- (1)该处催化剂的内扩散有效因子 n 值
- (2)反应器中所装催化剂颗粒的半径。

解: (1)
$$\eta = \frac{(-R_A)_V}{k_V C_{AG}} = \frac{1}{1 \times 10} = 0.1 < 0.2$$
,属于严重内扩散

(2) $\phi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{0.1} = 10$

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_p}{D_{eA}}} = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_V}{(1 - \varepsilon)D_{eA}}}$$

$$10 = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{1}{(1 - 0.3)10^{-8}}}$$

$$R = 2.5 \times 10^{-3} m = 2.5 mm$$

- 22.在一固定床反应器中等温进行一级不可逆气固催化反应 $A \rightarrow P$,催化剂为球形 dp=6mm, $D_{eA}=10^{-8}$ m^2/s ,在消除外扩散阻力和 $C_{AG}=10$ mol/m^3 时测得某处宏观反应速度(- R_A)=1 $mol/(m^3$ 床层·s)。以催化剂床层计的本征反应速率常数 k_V 为,床层空隙率为 0.3。 求:
- (1)该处催化剂的内扩散有效因子 n 值
- (2)在进料量为 $20 \, \text{L/s}$, $\rho_p = 1200 \, \text{kg/m}^3$,反应器出口转化率为 80%时催化剂的装填量。
- 23.某一级不可逆气固催化反应,在反应温度 150℃下,测得 $k_P=5s^{-1}$,有效扩散系数 $D_{eA}=0.2cm^2/s$ 。求:

- (1) 当颗粒直径为 0.1mm 时,内扩散影响是否已消除?
- (2) 欲保持催化剂内扩散有效因子为 0.8,则颗粒直径应不大于多少?

(1)
$$\phi = \frac{d_P}{6} \sqrt{\frac{k_P}{D_{eA}}} = \frac{0.01}{6} \sqrt{\frac{5}{0.2}} = 0.00833 << \frac{1}{3}$$

解: (2)
$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{3\phi} \right) = 0.8$$

试差,得 ϕ=0.68

$$\phi = \frac{d_P}{6} \sqrt{\frac{k_P}{D_{eA}}} = \frac{d_P}{6} \sqrt{\frac{5}{0.2}} = \frac{5}{6} d_P = 0.68$$

 $d_P \leq 0.816$ cm

24. 一级不可逆气固催化反应 A—>R,在不同反应条件下测得如下数据(外扩散阻力已排除):

dp(mm)	$C_A(\text{mol} / \text{m}^{3)}$	T(k)	(—r _A)(mol / LS, m3 催化剂)
6	1	400	1
0. 1	1	400	10
0. 2	0. 5	430	20(内扩阻力已排除)
试求:			

- (1)本征速率常数,本征反应活化能,
- (2)粒径为 6mm 时的催化剂有效系数 η , 在进料量为 20 L/s, ρ_p =1200kg/m³,反应器出口转化率为 80%时催化剂的装填量。
- 25. 拟设计一固定床反应器,在 350°C下等温进行一气固催化反应 A(g) $^{cat.}$ \to 3R(g) ,可视为一级不可逆反应。纯 A 气体以 $Q_0=100$ m³/h 的流量通过催化剂床层。此时外扩散阻力可忽略不计。已知催化剂为球形颗粒,直径为 4mm,床层堆积密度 ρ_B 为 1300kg/m³,床层空隙率为 0.4。

26. 一级气固催化反应 A(g) $\xrightarrow{cat.}$ R(g), 在消除了内、外扩散阻力后,测得如下数据:

T(°C)	C _A (mol/L)	(-R _A)(mol/Lcat.s)
300	1	0.1
350	1	2

现将这种催化剂装在固定床中进行等温反应(300℃),可视为活塞流。在进料流量为 3.6m³/h (此时外扩散可忽略不计)时,反应器出口转化率为 80%。已知颗粒直径为 5mm,球形,

催化剂量为 100kg, 颗粒密度 $\rho_P = 1000kg/L$, 求:

- (1)300℃时的内扩散有效因子 η 值
- (2) 若将反应温度提高到 350℃,出口转化率仍为 80%,求催化剂装填量。解:

$$\begin{split} & \left(1\right)\!300^0 C \text{FJ}, \ k_v = \!\frac{(-R_A)}{C_A} \!=\! \frac{0.1}{1} \!=\! 0.1 \text{s}^{-1} \\ & \frac{W/\rho_P}{Q_0 C_{A0}} \!=\! \int_0^{x_{Af}} \!\frac{dx_A}{\eta k_V C_{A0} (1\!-\!x_A)} \\ & \text{EP:} \ \frac{W/\rho_P}{Q_0} \!=\! \frac{-\ln(1\!-\!x_{Af})}{\eta k_V} \\ & \frac{100/1000}{3.6/3600} \!=\! \frac{-\ln(1\!-\!0.80)}{\eta \!\times\! 0.1} \end{split}$$

 $\eta = 0.16$, 属于严重内扩散。

(2)温度升高到 350° C时,仍应为严重内扩散

$$k'_{v} = \frac{2}{1} = 2s^{-1}$$

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{\phi}{\phi'} = \sqrt{\frac{k_{v}}{k'_{v}}} = \sqrt{\frac{0.1}{2}} = 0.22$$

$$\frac{W'}{W} = \frac{\eta k_{v}}{\eta' k'_{v}} = \frac{1}{0.22} \cdot \frac{0.1}{2} = 0.2236$$

$$W' = 0.2236W = 22.36 \text{ (kg)}$$

(1)400° C时,
$$k_P = \frac{(-R_A)}{C_A} = \frac{0.1}{1} = 0.1s^{-1}$$

$$\frac{W/\rho_P}{Q_0C_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{\eta k_P C_{A0}(1-x_A)}$$
即: $\frac{W/\rho_P}{Q_0} = \frac{-\ln(1-x_{Af})}{\eta k_P}$

$$\frac{200/2000}{3.6/3600} = \frac{-\ln(1-0.80)}{\eta \times 0.1}$$
 $\eta = 0.16$,属于严重内扩散。

(2)温度升高到 450^{0} C时,仍应为严重内扩散

$$k'_{P} = \frac{2}{1} = 2s^{-1}$$

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{\phi}{\phi'} = \sqrt{\frac{k_{P}}{k'_{P}}} = \sqrt{\frac{0.1}{2}} = 0.22$$

$$\frac{W'}{W} = \frac{\eta k_{P}}{\eta' k'_{P}} = \frac{1}{0.22} \cdot \frac{0.1}{2} = 0.2236$$

$$W' = 0.2236W = 44.72 \text{ (kg)}$$

d _P (mm)	C _A (mol/L)	(-R _A)(mol/gcat • s)	$T(^{\circ}\mathbb{C})$
1	20	1	480
2	40	1	480
2	40	3	500

假设外扩散阻力可忽略不计,A 在颗粒内的有效扩散系数 D_{eA} 不随温度变化。求:反应活化能。

解:

$$(-R_A) = \eta k_W C_{AG}$$

由第一、二行数据可知, T相同, k, 应相同。

$$\therefore \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(-R_A)_1 C_{AG2}}{(-R_A)_2 C_{AG1}} = \frac{1 \times 40}{1 \times 20} = 2 = \frac{d_{P2}}{d_{P1}} = 2 = \frac{\phi_2}{\phi_1}$$

 η 与 ϕ 成反比, 说明属于严重内扩散。

: T = 480K时是严重内扩散,

∴ T = 500K时更是严重内扩散

由二、三行数据可得:

$$\frac{(-R_A)_2}{(-R_A)_3} = \frac{\eta_2 \mathbf{k}_{w2}}{\eta_3 \mathbf{k}_{w3}} = \frac{\phi_3 \mathbf{k}_{w2}}{\phi_2 \mathbf{k}_{w3}} = \frac{\mathbf{d}_{P3} \sqrt{\mathbf{k}_{P3}}}{\mathbf{d}_{P2} \sqrt{\mathbf{k}_{p2}}} \frac{\mathbf{k}_{w2}}{\mathbf{k}_{w3}} = \frac{\mathbf{d}_{P3}}{\mathbf{d}_{P2}} \sqrt{\frac{\mathbf{k}_{w2}}{\mathbf{k}_{w3}}}$$

$$\frac{1}{3} = \frac{2}{2} \left(\frac{k_{w2}}{k_{w3}} \right)^{1/2}$$

$$\frac{k_{w2}}{k_{w3}} = \frac{1}{9} = \frac{Aexp(-E/RT_2)}{Aexp(-E/RT_3)} = exp(-\frac{E}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3})) = exp(-\frac{E}{8.314}(\frac{1}{480} - \frac{1}{500}))$$

E = 219.2k.I/mol

29. 一级气固催化反应 A(g) — $cat. \to R(g)$,在 50atm 下,测得如下数据:

C _A (mol/L)	(-R _A)(mol/Lcat.s)	T(°C)	d _P (mm)
1	20	667	粉末
1	1	625	粉末
1	1	667	6

已知催化剂为粉末状时已消除了内扩散的影响,催化剂密度为 1000kg/m³。求:

- (1) 反应的活化能
- (2) 为使 d_P =6mm 时也能消除内扩散阻力的影响,则应采用什么反应温度?解

(1)由前两行数据可见同为粉末状的催化剂,反应速度的改变是由于温度的变化所致。

$$\begin{aligned} &\frac{(-R_A)_1}{(-R_A)_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0 exp(-E/RT_1)}{k_0 exp(-E/RT_2)} = 20\\ &\ln 20 = -\frac{E}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \end{aligned}$$

E = 247.09 (kJ/mol)

(2)比较第一行与第三行数据,可知在相同的温度(667K)下,粉末状催化剂

$$\eta$$
=1,而 $d_P = 6$ mm催化剂, $\eta = \frac{(-R_A)_3}{k_1 C_{A1}} = \frac{1}{20 \times 1} = 0.05$

属于严重内扩散,此时 $\phi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{0.05} = 20$

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_{667K}}{D_{eA}}}$$

$$20 = \frac{0.003}{3} \sqrt{\frac{20}{D_{eA}}}$$

$$D_{eA} = 5 \times 10^{-8} \text{ (m}^2/\text{s)}$$

当dp为6mm,而要消除内扩散影响时

31. 某气固催化反应 A(g) — cat. $\rightarrow R(g)$,为一级不可逆反应,在绝热式固定床反应器(可视为活塞流)中进行,如图所示。已知催化剂为球形颗粒,直径为 4mm, D_{Ea} 为 10^{-5} cm²/s,以颗粒体积计的本征反应速率常数 $k_P=3.0e^{-1000/T}$ (s^{-1})。若在反应器中绝热温升 λ 可作为常数,求转化率为 20% 处的催化剂有效因子 η 值。解:

32. 在实验室全混流反应器内装有 10g 粒径为 1.5mm 的催化剂,进料为纯 A、1atm、336°C,进料速度为 4mL / s,对于一级反应 A — cat — $rac{cat}$ — $rac{ca$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{1}{0.08206 \times 609} = 0.02 \text{mol/L}$$

实验室全混流反应器:

$$\begin{split} \frac{W/\rho_{P}}{Q_{0}C_{A0}} &= \frac{x_{Af}}{\eta k_{P}C_{A0}(1 - x_{Af})} \\ \frac{W/\rho_{P}}{Q_{0}} &= \frac{x_{Af}}{\eta k_{P}(1 - x_{Af})} \\ \# \colon \frac{10/2}{4} &= \frac{0.8}{\eta k_{P}(1 - 0.80)} \\ \eta k_{P} &= 3.2 \ (s^{-1}) \\ \Phi_{S} &= \phi_{S}^{2} \eta = \frac{R^{2}k_{P}}{D_{eA}} \eta = \frac{(0.75 \times 10^{-3}) \times 3.2}{3 \times 10^{-6}} = 0.6 \\ \Phi_{S} &< 1, \ \eta \approx 1 \\ k_{P} &= 3.2 \ (s^{-1}) \end{split}$$

流化床: 气相按全混流 且 $d_p = 1$ mm, $\eta = 1$

$$\begin{split} \frac{W/\rho_{P}}{Q_{0}} &= \frac{x_{Af}}{k_{P}(1 - x_{Af})} \\ \frac{W}{Q_{0}} &= \frac{0.8}{3.2/2000(1 - 0.8)} = 2500 \text{ (kg.s/m}^{3}) \end{split}$$

固定床: dp = 15mm

$$\phi_{S} = R \sqrt{\frac{k_{P}}{D_{eA}}} = 0.0075 \sqrt{\frac{3.2}{3 \times 10^{-6}}} = 7.746$$

$$\eta = \frac{3}{\phi_{S}} \left(\frac{1}{\tanh \phi_{S}} - \frac{1}{\phi_{S}}\right) = \frac{3}{7.746} \left(\frac{1}{\tanh 7.746} - \frac{1}{7.746}\right) = 0.337$$

$$\frac{W}{Q_0} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{\eta k_P / \rho_P (1-x_{Af})} = \int_0^{0.8} \frac{dx_A}{0.337(3.2/2000(1-x_{Af}))} = 2985 \text{ (kg.s/m}^3)$$

所以,为使催化剂用量最省,应采用流化床反应器。

33. 现有两种球形催化剂粒子,直径分别为 0.2cm 和 0.8cm,分别在等温的固定床反应管中进行测试,床层体积为 150cm³,床层空隙率均为 0.4,所用反应物流量均为 3cm³/s,反应为一级不可逆。对直径为 0.2cm 的催化剂,达到的转化率为 66%,而直径为 0.8cm 的催化剂,则转化率只能达 30%。求这两种催化剂的内扩散有效系数各为多少? (外扩散阻力已消除。)

34. 一级不可逆气固催化反应A→R, 在不同反应条件下测得如下数据(外扩散阻力已排除):

dp(mm)	$C_A(\text{mol/m}^3)$	T(k)	(-r _A)(mol / l·S·m³催化剂)
6	1	400	1
0.1	1	400	10
0.2	0.5	430	20(内扩阻力2排除)

试求: (1)本征速率常数 (2)本征反应活化能, (3)粒径为 6mm 时的催化剂有效系数 n

35.一级气固催化反应A→R,	实验测得加下数据	Ē.
		_ 0

序号	d _P (mm)	$C_{AG}(\text{mol/m}^3)$	(-R _A)(mol/gcat.s)	T(K)
1	1	20	1	480
2	2	40	1	480
3	2	40	3	500

求:反应活化能。(假定外扩散阻力已消除,DeA 不随温度变化。)

36.在等温与外扩散阻力已消除的情况下,在某实验室催化反应器中测得 ds 为 6mm 的催化剂的一级不可逆反应的宏观反应速率常数为 $100s^{-1}$,已知有效扩散系数为 $2\times10^{-5}m^2/s$,试求直径为 9mm 时的催化剂的内扩散有效因子与宏观反应速率常数。

37.一级不可逆气固催化反应A一一>P在固定床中等温进行,催化剂为球形dp=6mm, $D_{eA}=10^{-8}$ m²/s,在消除外扩散阻力和 $C_A=10$ mol/m³时测得宏观反应速度(-r_A)=1mol/s·m³ $_{\text{@}\ell,\text{Pl}}$,求

- (1)该催化剂的m值
- (2)在进料量为201/s, $\rho_p = 1.2 \text{ g/cm}^3$,反应器出口转化率为80%时反应器催化剂装填量。

38.在 0.5065MPa(即 5atm)及 50℃下,气体在高度湍流的气一固相催化反应器中操作,外扩散阻力可不计,反应为一级可逆反应,50℃时平衡转化率为 85%,在该反应条件下, D_{eA} 为 0.03cm²/s,催化剂的颗粒密度为 $1g/cm^3$,不同颗粒大小时反应速率如下:

d _P /mm	3.175	6.35	9.525
(-R _A)/(mol/gcat.s)	4.85×10^{-4}	4.01×10^{-4}	3.54×10^{-4}

为减少固定床反应器压降,克服内扩散阻力,希望采用的最大颗粒直径为多少?

39. 氨合成塔入口的气体组成为 3.5%NH₃,20.8%N₂,62.6%H₂,7.08%Ar 及 5.89%CH₄。该 塔是在 30MPa 压力下操作, $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \leftrightarrow NH_3$ 。已知催化剂床层中某处的温度为 500℃,反应气体中氨含量为 10%(mol),试计算该处的反应速率。在 Fe 催化剂上氨合成反应速率式为:

$$r = k_1 p_{N_2} \frac{p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} - k_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}} kmol/m^3 \cdot h$$

已知 500℃时:

 $k_1 = 33kmol(MPa)^{-1.5} / m^3.h$, $k_2 = 1.055 \times 10^4 kmol(MPa)^{0.5} / m^3.h$

解: 求各组分的分压值:

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \leftrightarrow NH_3$$

$$\begin{split} p_i &= \frac{p_{i0} - \frac{v_i}{v_A} p_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A} \\ y_i &= \frac{y_{i0} - \frac{v_i}{v_A} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A} \quad , \quad p_i = y_i P \\ y_{A0} &= 20.87\%, \quad \delta_A = \frac{1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\right)}{\frac{1}{2}} = -2 \\ y_R &= \frac{y_{R0} - \frac{v_R}{v_A} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A} \\ 0.035 - \frac{1}{-\frac{1}{2}} * 0.2087 * X_A \\ 0.10 &= \frac{1 + 0.2087 * (-2) * X_A}{1 + 0.2087 * (-2) * X_A} \\ 45.914X_A &= 6.5 \\ X_A &= 0.1416 \\ y_A &= \frac{y_{A0} - y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A} \\ &= \frac{0.2087 (1 - 0.1416)}{1 + 0.2087 * (-2) * 0.1416} \\ &= 0.1904 \\ y_H &= \frac{y_{H0} - \frac{3}{1} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A} \\ &= \frac{0.626 - 3 * 0.2087 * 0.1416}{1 + 0.2087 * (-2) * 0.1416} = 0.5716 \end{split}$$

各组分的摩尔分率及分压值为:

NH ₃	10%	рмнз=3МРа
N_2	19.04%	p _{N2} =5.712MPa
\mathbf{H}_2	57.16%	рн2=17.15МРа

反应速率为:

$$r = k_1 p_{N_2} \frac{p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} - k_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}}$$

$$= 33.0 \times 5.718 \times \frac{17.15^{1.5}}{3} - 1.055 \times 10^4 \times \frac{3}{17.15^{1.5}}$$

$$= 4.023 \times 10^3 \ kmol/m^3 \cdot h$$

40. 在一个有效容积为 300L 的反应器中,90℃等温下将浓度为 4 kmol/m³ 的过氧化氢异丙苯溶液分解:

$$C_6H_5C(CH_3)_2COH \rightarrow CH_3COCH_3 + C_6H_5OH$$
(A) (P) (R)

生产苯酚和丙酮。该反应为一级反应,反应温度下反应速率常数等于 0.1s⁻¹,最终转化率达 99%,试计算苯酚的产量。

- (1) 如果这个反应器是间歇操作反应器,并设辅助操作时间为 10min;
- (2) 如果是全混流反应器:
- (3) 试比较上二问的计算结果;
- (4) 若过氧化氢异丙苯浓度增加一倍,其他条件不变,结果怎样?

解: (1) 间歇反应器, 一级反应:

$$t = -\frac{1}{k}ln(1-x_{Af}) = -\frac{1}{0.1}ln(1-0.99) = 46.05s$$

$$V_r = Q_0(t+t_0) = Q_0(46.05+10\times60) = 300L$$

$$Q_0 = 0.4644L/s$$
苯酚产量F_R = F_{A0}x_{Af} = Q₀C_{A0}x_{Af} = 0.4644×4×0.99 = 1.839mol/s

(2) 全混流反应器

$$\begin{split} V_r &= \frac{Q_0 C_{A0} x_{Af}}{k C_{A0} (1 - x_{Af})} = \frac{Q_0 x_{Af}}{k (1 - x_{Af})} \\ 300 &= \frac{Q_0 \times 0.99}{0.1 (1 - 0.99)} \\ Q_0 &= 0.3030 L/s \\ \\ 苯酚产量F_R &= F_{A0} x_{Af} = Q_0 C_{A0} x_{Af} = 0.3030 \times 4 \times 0.99 = 1.20 \text{mol/s} \end{split}$$

- (3) 说明全混釜的产量小于间歇釜的产量,这是由于全混釜中反应物浓度低,反应速度慢的原因。
- (4) 由于该反应为一级反应,由上述计算可知,无论是间歇反应器或全混流反应器,其原料处理量不变,但由于 C_{AB} 增加一倍,故 C_{*} 也增加一倍,故上述两个反应器中苯酚的产量均增加一倍。
- 41. 原料浓度 C_{A0} 为 10kmol/m³, 在等温流动反应器中进行下列液相反应:

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} Q$$

为一级不可逆反应,已知:
$$k_1 = 1.7 \times 10^{18} \exp(-52718/RT) \qquad \mathbf{h^{\text{-}1}}$$

$$k_2 = 6.9 \times 10^{14} \exp(-125520/RT) \qquad \mathbf{h^{\text{-}1}}$$

要求转化率 $x_A=0.90$,而目的产物 P 的浓度为最大。按全混流和活塞流反应器分别计算应在什么温度下操作?

在全混流反应器中:

42.在一实验室无梯度反应器中进行等温催化反	应动力学研究,	测得下列数据:
------------------------	---------	---------

序号	粒径 d _P /mm	C _{AG} /(mol/L)	转速 / (r/min)	(-R _A)/(mol/min)
1	0.1	0.1	1000	1
2	0.25	0.1	1000	1
3	1	0.1	800	0.6
4	1	0.1	1000	0.6

试说明: (1) 当粒径 dp 为 0.25mm 时,内扩散影响是否已消除?简述理由。

(2) 当转速为 800r/min 时,外扩散影响是否已消除? 简述理由。

43.某气液吸收化学反应 $A(g) + B(l) \longrightarrow P(l)$, 已知

$$H_A = 12atm.m^3/kmol, \ k_{LA} = 2 \times 10^{-4} \, m/s, \ k_{GA} = 0.2kmol/m^2 \cdot h \cdot atm, \ p_{AG} = 0.2atm.$$

由于采用化学吸收,液膜阻力下降,其值仅为总阻力的 6.5%,试求增降系数 β 和化学吸收的宏观速率。

的宏观速率。
$$\mathbf{解}: (-R_A)' = k_{GA}(P_{AG} - P_{Ai}) = \beta k_{LA}C_{Ai} = \frac{P_{AG} - P_{Ai}}{\frac{1}{k_{GA}}} = \frac{H_AC_{Ai}}{\frac{H_A}{\beta k_{LA}}}$$

$$= \frac{P_{AG}}{\frac{1}{k_{GA}} + \frac{H_A}{\beta k_{LA}}}$$

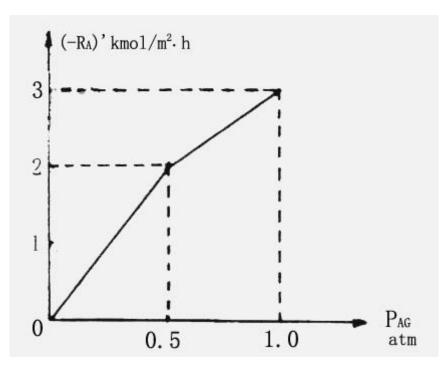
$$\frac{\overline{\overline{M}}}{\overline{\overline{M}}} = \frac{\frac{H_A}{\beta k_{LA}}}{\frac{1}{k_{GA}}} = \frac{H_Ak_{GA}}{\beta k_{LA}} = \frac{6.5\%}{93.5\%}$$

$$\frac{12 \times 0.2}{\beta \times 2 \times 10^{-4} \times 3600} = \frac{6.5}{93.5}$$

$$\beta = 47.95$$

$$\frac{12}{\sqrt{3}} + \frac{12}{\sqrt{3}} = \frac{0.2}{\sqrt{3}} = 0.0374 \quad (kmol/m^2 \cdot h)$$

44. 在一双混釜中,进行一气液瞬间不可逆反应,A(g)+2B(l) — → 2P(l) 。当温度为 50°C,液相 B 的浓度为 5kmol/m³ 时,宏观反应速率与气相中 A 的分压之间的关系如图所示。



- (1) 说明 $P_{AG} \ge 0.5atm$ 时的反应场所;
- (2) 求出k_{GA}、k_{LA}的值;
- (3) 求 $P_{AG} = 1.0$ atm时的增强系数。(已知 $D_{LA} = D_{LB}$)

解:(1)假设反应面为相界面,此时属于气膜控制, $(-R_A)=k_{GA}P_A$,则为经过原点的一条直线,但从图上可见,当 $P_{AG}\geq 0.5atm$ 时,直线并不经过原点。所以,反应场所为液膜内的某一个面上。

(2)
$$\cong P_{AG} = 0 \sim 0.5$$
atm, $(-R'_A) = k_{GA}P_{AG}$
 $k_{GA} = \frac{(-R'_A)}{P_{AG}} = \frac{2}{0.5} = 4 \ (kmol / m^2 \cdot h \cdot atm)$

图上当 $P_{AG}=0.5$ atm时的点为反应面从液膜内转移到相间面的临界点,此时 $(C_{BL})_C=5\,kmol\,/\,m^3$

$$(C_{BL})_C = \frac{k_{GA}}{k_{LA}} \frac{P_{AG}}{D_{LB}} \cdot \frac{1}{|v_B|}$$

$$5 = \frac{4}{k_{LA}} \times \frac{0.5}{1 \times \frac{1}{2}}$$

$$k_{LA} = 0.8(m/h)$$

(3)
$$(-R'_{A}) = \beta_{\infty} k_{LA} C_{Ai} = \left(1 + \frac{D_{LB}}{D_{LA}} \cdot \frac{C_{BL}}{|\nu_{B}| C_{Ai}}\right) k_{LA} C_{Ai}$$

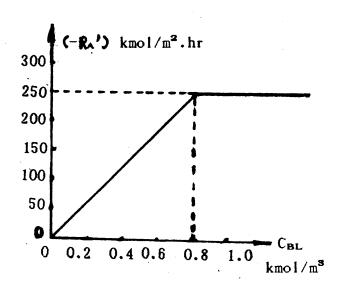
$$= k_{LA} C_{Ai} + \frac{D_{LB}}{D_{LA}} \cdot \frac{C_{BL}}{|\nu_{B}|} k_{LA}$$

$$3 = 0.8 C_{Ai} + 1\frac{5}{2} \times 0.8$$

$$C_{Ai} = 1.25 \text{kmol/m}^{3}$$

$$\beta_{\infty} = 1 + 1 \times \frac{5}{2 \times 1.25} = 3$$

45. 在一双混釜中,测定气液不可逆反应 A(g)+2B(l) — $\to P(l)$ 的有关传质系数,测定时保持 P_{AG} 为常数(P_{AG} =0.2atm),改变液相中 B 的浓度 C_{BL} ,测得宏观反应速率与 C_{BL} 之间的关系如图所示。已知: $D_{LA}=1.5\times 10^{-9}m^2/S$, $D_{LB}=1.0\times 10^{-9}m^2/S$ 。



求: k_{GA} 、 k_{LA} 、 H_A 、 K_{GA} 的值。

解:由图可见,

$$(C_{BL})_C = 0.8kmol/m^3$$

当 $(C_{BL})_C \ge 0.8kmol/m^3$,反应属于气膜控制,此时
 $(-R'_A) = k_{GA}P_{AG}$
 $k_{GA} = \frac{(-R'_A)}{P_{AG}} = \frac{250}{0.2} = 1250(kmol/m^2 \cdot h \cdot atm)$
 $(C_{BL})_C = \frac{k_{GA}}{k_{LA}} \frac{P_{AG}}{D_{LB}} \cdot \frac{1}{|v_B|} = \frac{1250}{k_{LA}} \frac{0.2}{1.5 \cdot \frac{1}{2}} = 0.8$
 $k_{LA} = 937.5(m/h)$

当 $(C_{BL})_C = 0 \sim 0.8 kmol/m^3$,反应发生在液膜内某一个面上。此时

$$(-R'_{A}) = \frac{P_{AG} + \frac{D_{LB}}{D_{LA}} \frac{C_{BL}}{|v_{B}|}}{\frac{1}{k_{GA}} + \frac{H_{A}}{k_{LA}}}$$
当 $(C_{BL})_{C} = 0, \ (-\frac{1}{A}) = 50 kmol/m^{3} \cdot h$ 代入上式,得
$$50 = \frac{0.2 + 0}{\frac{1}{1250} + \frac{H_{A}}{937.5}}$$

解得: $H_A=3$ (atm.m 3 /kmol)

$$\frac{1}{K_{OG}} = \frac{1}{k_{GA}} + \frac{H_A}{k_{LA}} = \frac{1}{1250} + \frac{3}{937.5} = 0.004$$

 $K_{OG} = 250 (kmol / m^2 \cdot h \cdot atm)$

46. 在一填料塔中,进行气液化学吸收 $A(g) + B(l) \longrightarrow P(l)$,在进塔气体中含 A 1%,要求出塔气体中仅含 A 5ppm。已知反应为瞬间不可逆反应,

$$k_{GA}a = 3 \times 10^4 \, mol \, / \, m^3 \, .h. atm, \ k_{IA} = 0.5 h^{-1}$$

$$\frac{D_{LB}}{D_{LA}} = 1$$
, G = 1×10⁵ mol/m².h, H_A = 1×10⁻⁴ atm.m³/mol

 $C_T = 5 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$, $P = 1 \text{ atm}_{\odot}$

求:最小填料高度和相应的液相进料浓度。

解: 当塔内反应都处在界面时, 塔高最小。

$$H_{min} = \frac{G}{Pk_{GA}a} ln \frac{P_{A1}}{P_{A2}} = \frac{1 \times 10^5}{1 \times 3 \times 10^4} ln \frac{0.01}{5 \times 10^{-6}} = 25.34(m)$$

若塔底反应处于界面,则全塔反应都处于界面。

$$C_{BL1} = (C_{BL})_C = \frac{k_{GA}}{k_{LA}} \frac{P_{A1}}{\frac{D_{LB}}{D_{LA}} \frac{1}{b}} = \frac{3 \times 10^4}{0.5} \frac{0.01}{1} = 600 \text{ mol/m}^3$$

$$\begin{split} &\frac{G}{P}(P_1 - P_{A2}) = \frac{L}{bC_T}(C_{LB2} - C_{LB1}) \\ &\frac{1 \times 10^5}{1}(0.01 - 5 \times 10^{-6}) = \frac{5 \times 10^5}{1 \times 5 \times 10^4}(C_{LB2} - 600) \\ &C_{BL2} = 700 \; (mol/m^3) \end{split}$$

- 47. CSTR 中进行一液相反应 A→R, r_A =Kc $_A$ 2, X_A f=50%。试问: (1) 如果反应体积为原来的 6 倍,其他保持不变,则转化率为多少? (2) 如果是体积相同的 PFR,其他保持不变,则转化率为多少?
- 48. 今有一液相平行反应, $A+B\to R$ $r_R=1.0C_AC_B{}^{0.3}$ kmol/m³.min $A+B\to S \quad r_S=1.0C_A{}^{0.5}C_B{}^{1.8} \text{ kmol/m³.min}$ 当 $C_{A0}=C_{B0}=20\text{Kmol/m³}, X_{Af}=90\%$ 时,试求下列情况下产品的收率。(1)PFR.(2)CSTR.
- 49. 某一分解反应 A→P r_P=2C_A mol/(s.l)

 $A \rightarrow S$ $r_S=1 \text{ mol/(s.l)}$

 $A \rightarrow R$ $r_R = C_A^2 \text{ mol/(s.l)}$

已知 $C_{A0}=1$ mon/l,S 为目的产物,当转化率为 80% 时,求 A 组分生成 S 的总选择性和总收率。

50. 在 CSTR 中进行液相反应 $A+B \Leftrightarrow R+S$,反应速率方程为(-R_A)= k_1 C_AC_B- k_2 C_RC_S, k_1 =7 m^3 /kmol.min , k_2 =3 m^3 /kmol.min,进料体积流量为 0.008 m^3 /min,加料中 C_{A0}=1kmon/ m^3 ,C_{B0}=0.8kmon/ m^3 ,现要求 X_A=0.43,求该反应器的有效体积为多少?

均相气体反应 A→3P,服从二级反应动力学。在 5kg/cm²、350°C和 4m³/h 下,采用一个 2.5cm 内径、2m 长的实验反应器,能

- 51. 应 $A \rightarrow B$ 为一级不可逆,在间歇釜式反应器中进行,若反应温度为 300K,则转化率 x_A =0.2 时,需反应时间 12.6 分,若反应温度为 340K 时,则 x_A =0.2 时,需反应时间为 3.2 分,求该反应的活化能。
- 52. 反应器的有效容积为 500L,在进料量 Q=10 L/min 时进行示踪实验,测得停留时间分布的方差值 $\sigma_t^2=1250$ min²,若在该反应器中等温进行一级不可逆液相反应,处理量仍为 10

L/min,按全混流反应器计算,求得出口转化率为80%,试问按多级混合模型处理反应器出口转化率为多少?

3. 一级不可逆气固催化反应 A→R,在不同反应条件下测得如下数据(外扩散阻力已排除):

dp(mm)	$C_A(\text{mol/m}^3)$	T(K)	(-r _A)(mol / s • m³ 催化剂)
6	1	400	1
0.1	1	400	10
0.2	0.5	430	20(内扩阻力已排除)

试求: (1)本征速率常数,

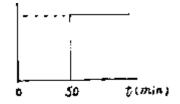
- (2)本征反应活化能,
- (3)粒径为 6mm 时的催化剂有效系数 n
- (4)用上述粒径为 6mm 的催化剂在进料量为 20L/s, ρ_p =1.2g/cm³, C_{A0} =1.5 mol/m³ 反应器出中转化率为 80%的催化剂的装填量。

54. 在一个全混流反应器中进行等温二级不可逆液相反应, $A \rightarrow R$,转化率 $x_A = 50\%$,若反应器的反应容积增大为原来的 6 倍,其余条件均与原来相同,则 A 的转化率将为多少?

55. 下图是一反应器的停留时间分布实验曲线,实验时流体流量为 10 1/min。

试求: (1)该反应器的流动型态,

- (2)反应器的有效容积,
- (3)若在该反应器中进行一级不可逆等温反应,处理量仍为 10 1/min,反应速度常数 $k=0.04min^{-1}$,试求出口转化率。



解:由分布曲线可知,为理想流动的停留时间分布曲线,该反应器为PFR,所流动为平推流,t=50min

Vr=Qo*t=500L Xaf=1-exp(-kt)=0.865

56. 一级不可逆气固催化反应 A—P 在固定床中等温进行,催化剂为球形 dp=6mm, $D_{eA}=10^{-8}$ m²/s,在消除外扩散阻力和 $C_{AG}=10$ mol/m³ 时测得宏观反应速度(- R_A)=lmol/s • m³cat。求:

- (1)催化剂的内扩散有效因子 n 值
- (2)在进料量为 20 L/s, $\rho_p=1200 \text{kg/m}^3$,反应器出口转化率为 80%时催化剂的装填量。

解: 排除了外扩散:
$$(-R_A) = \eta k C_{AS} = \eta k C_{AG} = 1 \text{ mol/s} \cdot \text{m}^3 \text{cat}$$

$$\eta k = 0.1$$

$$\Phi s = \eta \phi_s^2 = \eta R^2 \frac{k}{D_{eA}} = 90 > 45 \text{ 内扩散严重}$$

$$\eta = \frac{9}{\Phi s} = 0.1$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{0.8} \frac{dx}{(-R_A)} = \int_0^{0.8} \frac{dx}{\eta k C_{A0} (1 - x_A)} = 1.6$$

$$W = V \rho_P = 1200 \times 0.32 = 384 kg cat$$