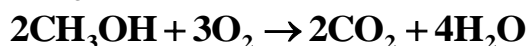
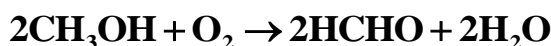


1 绪 论

1.1 在银催化剂上进行甲醇氧化为甲醛的反应：



进入反应器的原料气中，甲醇：空气：水蒸气=2：4：1.3（摩尔比），反应后甲醇的转化率达 72%，甲醛的收率为 69.2%。试计算

(1) (1) 反应的选择性；

(2) (2) 反应器出口气体的组成。

解：(1) 由 (1.7) 式得反应的选择性为：

$$S = \frac{Y}{X} = \frac{0.629}{0.720} = 0.9611 = 96.11\%$$

(2) 进入反应器的原料气中，甲醇：空气：水蒸气=2：4：1.3（摩尔比），当进入反应器的总原料量为 100mol 时，则反应器的进料组成为

| 组分 | 摩尔分率 y_{i0} | 摩尔数 n_{i0} (mol) |
|--------------------|--------------------------|--------------------|
| CH ₃ OH | 2 / (2+4+1.3) = 0.2740 | 27.40 |
| 空气 | 4 / (2+4+1.3) = 0.5479 | 54.79 |
| 水 | 1.3 / (2+4+1.3) = 0.1781 | 17.81 |
| 总计 | 1.000 | 100.0 |

设甲醇的转化率为 X_A ，甲醛的收率为 Y_P ，根据 (1.3) 和 (1.5) 式可得反应器出口甲醇、甲醛和二氧化碳的摩尔数 n_A 、 n_P 和 n_C 分别为：

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A) = 7.672 \text{ mol}$$

$$n_P = n_{A0}Y_P = 18.96 \text{ mol}$$

$$n_C = n_{A0}(X_A - Y_P) = 0.7672 \text{ mol}$$

结合上述反应的化学计量式，水 (n_W)、氧气 (n_O) 和氮气 (n_N) 的摩尔数分别为：

$$n_W = n_{W0} + n_P + 2n_C = 38.30 \text{ mol}$$

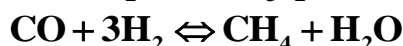
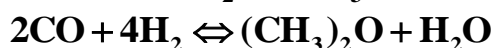
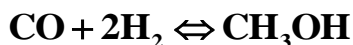
$$n_O = n_{O0} - 1/2n_P - 3/2n_C = 0.8788 \text{ mol}$$

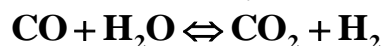
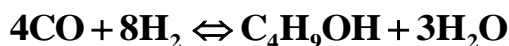
$$n_N = n_{N0} = 43.28 \text{ mol}$$

所以，反应器出口气体组成为：

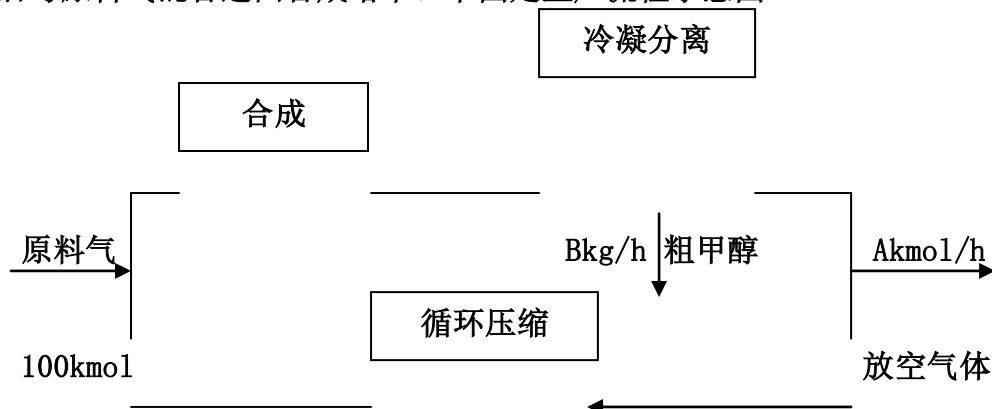
| 组分 | 摩尔数 (mol) | 摩尔分率% |
|--------------------|-----------|--------|
| CH ₃ OH | 7.672 | 6.983 |
| HCHO | 18.96 | 17.26 |
| H ₂ O | 38.3 | 34.87 |
| CO ₂ | 0.7672 | 0.6983 |
| O ₂ | 0.8788 | 0.7999 |
| N ₂ | 43.28 | 39.39 |

1.1.2 工业上采用铜锌铝催化剂由一氧化碳和氢合成甲醇，其主副反应如下：





由于化学平衡的限制，反应过程中一氧化碳不可能全部转化成甲醇，为了提高原料的利用率，生产上采用循环操作，即将反应后的气体冷却，可凝组份变为液体即为粗甲醇，不凝组份如氢气及一氧化碳等部分放空，大部分经循环压缩机后与原料气混合返回合成塔中。下图是生产流程示意图



原料气和冷凝分离后的气体组成如下：(mol)

| 组分 | 原料气 | 冷凝分离后的气体 |
|-----------------|-------|----------|
| CO | 26.82 | 15.49 |
| H ₂ | 68.25 | 69.78 |
| CO ₂ | 1.46 | 0.82 |
| CH ₄ | 0.55 | 3.62 |
| N ₂ | 2.92 | 10.29 |

粗甲醇的组成为 CH₃OH 89.15%, (CH₃)₂O 3.55%, C₃H₈OH 1.10%, H₂O 6.20%，均为重量百分率。在操作压力及温度下，其余组分均为不凝组分，但在冷凝冷却过程中可部分溶解于粗甲醇中，对 1kg 粗甲醇而言，其溶解量为 CO₂ 9.82g, CO 9.38g, H₂ 1.76g, CH₄ 2.14g, N₂ 5.38g。若循环气与原料气之比为 7.2（摩尔比），试计算：

- (1) 一氧化碳的单程转换率和全程转化率；
- (2) 甲醇的单程收率和全程收率。

解：(1) 设新鲜原料气进料流量为 100kmol/h，则根据已知条件，计算进料原料气组成以质量分率表示如下：

| 组分 | 摩尔质量 | y _{i0} (mol%) | F _{i0} (kmol/h) | 质量分率 x _{i0} % |
|-----------------|------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| CO | 28 | 26.82 | 26.82 | 72.05 |
| H ₂ | 2 | 68.25 | 68.25 | 13.1 |
| CO ₂ | 44 | 1.46 | 1.46 | 6.164 |
| CH ₄ | 16 | 0.55 | 0.55 | 0.8443 |
| N ₂ | 28 | 2.92 | 2.92 | 7.844 |
| 总计 | | 100 | 100 | 100 |

其中 $x_i = y_i M_i / \sum y_i M_i$ 。进料的平均摩尔质量 $M_m = \sum y_i M_i = 10.42 \text{ kg/kmol}$ 。

经冷凝分离后的气体组成（亦即放空气体的组成）如下：

| 组分 | 摩尔质量 | 摩尔分率 y _i |
|----|------|---------------------|
| CO | 28 | 15.49 |

| | | |
|-----------------|----|-------|
| H ₂ | 2 | 69.78 |
| CO ₂ | 44 | 0.82 |
| CH ₄ | 16 | 3.62 |
| N ₂ | 28 | 10.29 |
| 总计 | | 100 |

其中冷凝分离后气体平均分子量为

$$M'_m = \sum y_i M_i = 9.554$$

又设放空气体流量为 A kmol/h, 粗甲醇的流量为 B kg/h。对整个系统的 N₂ 作衡算得:

$$5.38B/28 \times 1000 + 0.1029A = 2.92 \quad (A)$$

对整个系统就所有物料作衡算得:

$$100 \times 10.42 = B + 9.554A \quad (B)$$

联立 (A)、(B) 两个方程, 解之得

$$A = 26.91 \text{ kmol/h} \quad B = 785.2 \text{ kg/h}$$

反应后产物中 CO 摩尔流量为

$$F_{CO} = 0.1549A + 9.38B / (28 \times 1000)$$

将求得的 A、B 值代入得

$$F_{CO} = 4.431 \text{ kmol/h}$$

故 CO 的全程转化率为

$$X_{CO} = \frac{F_{CO,0} - F_{CO}}{F_{CO,0}} = \frac{26.82 - 4.435}{26.82} = 83.48\%$$

由已知循环气与新鲜气之摩尔比, 可得反应器出口处的 CO 摩尔流量为

$$F'_{CO,0} = 100 \times 0.2682 + 7.2 \times 100 \times 0.1549 = 138.4 \text{ kmol/h}$$

所以 CO 的单程转化率为

$$X'_{CO} = \frac{F_{CO,0} - F_{CO}}{F_{CO,0}} = \frac{26.82 - 4.435}{138.4} = 16.18\%$$

产物粗甲醇所溶解的 CO₂、CO、H₂、CH₄ 和 N₂ 总量 D 为

$$D = \frac{(9.82 + 9.38 + 1.76 + 2.14 + 5.38)B}{1000} = 0.02848B \text{ kmol/h}$$

粗甲醇中甲醇的量为

$$(B - D) X_{\text{甲}} / M_{\text{甲}} = (785.2 - 0.02848B) \times 0.8915 / 32 = 21.25 \text{ kmol/h}$$

所以, 甲醇的全程收率为

$$Y_{\text{总}} = 21.25 / 26.82 = 79.24\%$$

甲醇的单程收率为

$$Y_{\text{单}} = 21.25 / 138.4 = 15.36\%$$

2 反应动力学基础

2.1 在一体积为 4L 的恒容反应器中进行 A 的水解反应, 反应前 A 的含量为 12.23% (重量), 混合物的密度为 1g/mL, 反应物 A 的分子量为 88。在等温常压下不断取样分析, 测的组分 A 的浓度随时间变化的数据如下:

| | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 反应时间 (h) | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 | 7.0 | 8.0 | 9.0 |
| C _A (mol/L) | 0.9 | 0.61 | 0.42 | 0.28 | 0.17 | 0.12 | 0.08 | 0.045 | 0.03 |

试求反应时间为 3.5h 的 A 的水解速率。

解：利用反应时间与组分 A 的浓度变化数据，作出 $C_A \sim t$ 的关系曲线，用镜面法求得 $t=3.5h$ 时该点的切线，即为水解速率。

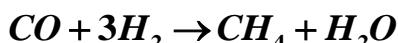
切线的斜率为

$$\alpha = \frac{-0.76}{6.1} = -0.125 \text{ mol/l.h}$$

由 (2.6) 式可知反应物的水解速率为

$$r_A = \frac{-dC_A}{dt} = 0.125 \text{ mol/l.h}$$

2.2 在一管式反应器中常压 300℃ 等温下进行甲烷化反应：



催化剂体积为 10ml，原料气中 CO 的含量为 3%，其余为 N_2, H_2 气体，改变进口原料气流量 Q_0 进行实验，测得出口 CO 的转化率为：

| | | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| $Q_0(\text{ml/min})$ | 83.3 | 67.6 | 50.0 | 38.5 | 29.4 | 22.2 |
| $X(\%)$ | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |

试求当进口原料气体流量为 50ml/min 时 CO 的转化速率。

解：是一个流动反应器，其反应速率式可用 (2.7) 式来表示

$$r_A = \frac{-dF_A}{dV_R}$$

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) = Q_0 C_{A0}(1 - X_A)$$

$$dF_A = -Q_0 C_{A0} dX_A$$

故反应速率可表示为：

$$r_A = Q_0 C_{A0} \frac{dX_A}{dV_R} = C_{A0} \frac{dX_A}{d(V_R/Q_0)}$$

用 $X_A \sim V_R/Q_0$ 作图，过 $V_R/Q_0=0.20\text{min}$ 的点作切线，即得该条件下的 $dX_A/d(V_R/Q_0)$ 值 α 。

| | | | | | | |
|-----------------------|------|-------|------|------|------|------|
| $V_R/Q_0 \text{ min}$ | 0.12 | 0.148 | 0.20 | 0.26 | 0.34 | 0.45 |
| $X_A\%$ | 20.0 | 30.0 | 40.0 | 50.0 | 60.0 | 70.0 |

$$\alpha = \frac{0.65 - 0.04}{0.34} = 1.79$$

故 CO 的转化速率为

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{0.1013 \times 0.03}{8.314 \times 10^{-3} \times 573} = 6.38 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{d(V_R/Q_0)} = 6.38 \times 10^{-4} \times 1.79 = 1.14 \times 10^{-3} \text{ mol/l.min}$$

2.3 已知在 Fe-Mg 催化剂上水煤气变换反应的正反应动力学方程为：

$$r = k_w y_{CO}^{0.85} y_{CO_2}^{-0.4} \text{ kmol/kg} \cdot h$$

式中 y_{CO} 和 y_{CO_2} 为一氧化碳及二氧化碳的瞬间摩尔分率，0.1MPa 压力及 700K 时反应速率常数 k_w 等于 0.0535 kmol/kg. h。如催化剂的比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ ，堆密度为

1. $13\text{g}/\text{cm}^3$, 试计算:

- (1) (1) 以反应体积为基准的速率常数 k_v 。
- (2) (2) 以反应相界面积为基准的速率常数 k_g 。
- (3) (3) 以分压表示反应物系组成时的速率常数 k_p 。
- (4) (4) 以摩尔浓度表示反应物系组成时的速率常数 k_c 。

解: 利用 (2.10) 式及 (2.28) 式可求得问题的解。注意题中所给比表面的单位换算成 m^2/m^3 。

$$(1) k_v = \rho_b k_w = 1.13 \times 10^3 \times 0.0535 = 60.46 \text{ kmol} / \text{m}^3 \cdot \text{h}$$

$$(2) k_g = \frac{\rho_b}{a_v} k_w = \frac{\rho_b}{\rho_b \times 30 \times 10^3} k_w = 1.78 \times 10^{-6} \text{ kmol} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$$

$$(3) k_p = \left(\frac{1}{P}\right)^n k_w = \left(\frac{1}{0.1013}\right)^{0.45} \times 0.0535 = 0.1508 \frac{\text{kmol}}{\text{kg} \cdot \text{h} \cdot (\text{MPa})^{0.45}}$$

$$(4) k_c = \left(\frac{RT}{P}\right)^n k_w = \left(\frac{8.31 \times 10^{-3} \times 700}{0.1}\right)^{0.45} \times 0.0535 = 0.333 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^{0.45} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{kg} \cdot \text{h}}\right)$$

2.4 在等温下进行液相反应 $A+B \rightarrow C+D$, 在该条件下的反应速率方程为:

$$r_A = 0.8 C_A^{1.5} C_B^{0.5} \text{ mol} / \text{l} \cdot \text{min}$$

若将 A 和 B 的初始浓度均为 $3\text{mol}/\text{l}$ 的原料混合进行反应, 求反应 4min 时 A 的转化率。

解: 由题中条件知是个等容反应过程, 且 A 和 B 的初始浓度均相等, 即为 $1.5\text{mol}/\text{l}$, 故可把反应速率式简化, 得

$$r_A = 0.8 C_A^{1.5} C_B^{0.5} = 0.8 C_A^2 = 0.8 C_{A0}^2 (1 - X_A)^2$$

由 (2.6) 式可知

$$r_A = \frac{-dC_A}{dt} = -\frac{d[C_{A0}(1 - X_A)]}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

代入速率方程式

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = 0.8 C_{A0}^2 (1 - X_A)^2$$

化简整理得

$$\frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = 0.8 C_{A0} dt$$

积分得

$$0.8 C_{A0} t = \frac{X_A}{1 - X_A}$$

解得 $X_A = 82.76\%$ 。

2.5 氨合成塔入口的气体组成为 $3.5\%\text{NH}_3, 20.8\%\text{N}_2, 62.6\%\text{H}_2, 7.08\%\text{Ar}$ 及 $5.89\%\text{CH}_4$ 。该塔是在 30MPa 压力下操作。已知催化剂床层中某处的温度为 490°C , 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:

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

逆反应的活化能 $\overline{E} = 17.58 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。450℃时 $k_2 = 2277 \text{ m}^3(\text{MPa})^{0.5} / \text{m}^3 \cdot \text{h}$ ，且 $k_1/k_2 = K_p^2$ ，490℃时， K_p 可按下式计算：

$$\log K_p = 2047.8/T - 2.4943 \log T - 1.256 \times 10^{-4} T + 1.8564 \times 10^{-7} T^2 + 3.206$$

注： m^3 为标准立方米。

解：题中给出 450℃时的 k_2 值，而反应是在 490℃下，故首先要求出 490℃时的 k_2 值。

利用 (2.27) 试，求出频率因子 A：

$$k_2 = A \exp\left(\frac{-\overline{E}}{RT}\right)$$

$$A = k_2 \exp\left(\frac{\overline{E}}{RT}\right) = 2277 / e^{-17.58 \times 10^4 / 8.314 \times 723} = 1.145 \times 10^{16}$$

$$k_2' = A \exp\left(\frac{-\overline{E}}{RT}\right) = 1.145 \times 10^{16} e^{-17.58 \times 10^4 / 8.314 \times 723} = 1.055 \times 10^4 \text{ m}^3(\text{MPa})^{0.5} / \text{m}^3 \cdot \text{h}$$

490℃的 K_p 值由题给公式计算出

$$\log K_p = 2047.8/763 - 2.4943 \log 763 - 1.256 \times 10^{-4} \times 763 + 1.8564 \times 10^{-7} \times 763^2 + 3.206 = -1.2524$$

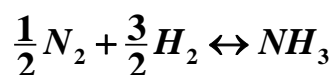
$$K_p = 5.592 \times 10^{-2}$$

求 k_1 值：

$$K_p^2 = \frac{k_1}{k_2'} \quad k_1 = K_p^2 k_2'$$

$$k_1 = (5.592 \times 10^{-2})^2 \times 1.055 \times 10^4 = 33 \text{ m}^3(\text{MPa})^{-1.5} / \text{m}^3 \cdot \text{h}$$

求各组分的分压值：



$$p_i = \frac{p_{i0} - \frac{v_i}{v_A} p_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$$

$$y_i = \frac{y_{i0} - \frac{v_i}{v_A} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}, \quad p_i = y_i P$$

$$y_{A0} = 20.87\%, \quad \delta_A = \frac{1 - (\frac{1}{2} + \frac{3}{2})}{\frac{1}{2}} = -2$$

$$y_R = \frac{y_{R0} - \frac{v_R}{v_A} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$$

$$0.10 = \frac{0.035 - \frac{1}{-\frac{1}{2}} * 0.2087 * X_A}{1 + 0.2087 * (-2) * X_A}$$

$$45.914 X_A = 6.5$$

$$X_A = 0.1416$$

$$\begin{aligned} y_A &= \frac{y_{A0} - y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A} \\ &= \frac{0.2087(1 - 0.1416)}{1 + 0.2087 * (-2) * 0.1416} \\ &= 0.1904 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_H &= \frac{y_{H0} - \frac{3}{1} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A} \\ &= \frac{0.626 - 3 * 0.2087 * 0.1416}{1 + 0.2087 * (-2) * 0.1416} = 0.5716 \end{aligned}$$

$$p_i = y_i P$$

各组分的分率及分压值为

| | | |
|---------------------|--------|--------------------------------|
| NH ₃ | 10% | p _{NH3} =3MPa |
| N ₂ | 19.06% | p _{N2} =5.718MPa |
| H ₂ | 57.18% | p _{H2} =17.15MPa |
| Ar+ CH ₄ | 13.79% | p _{Ar+ CH4} =4.137MPa |

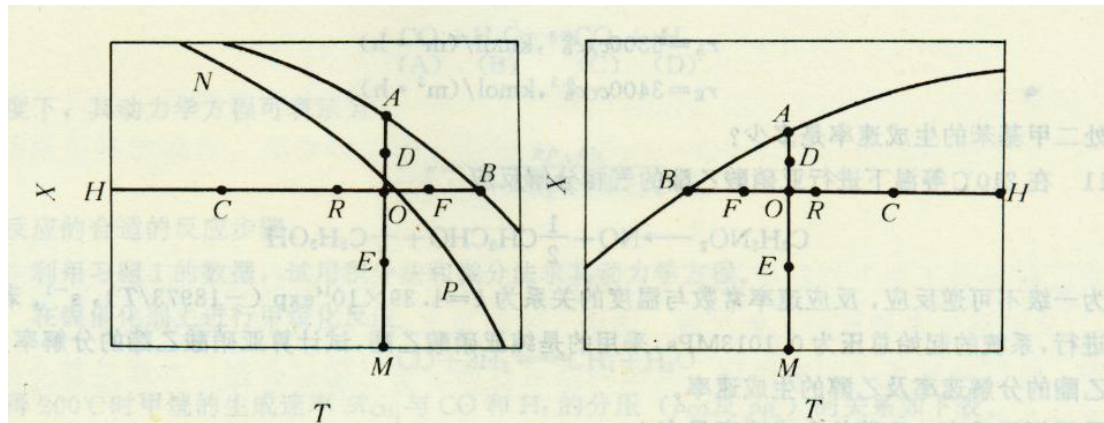
反应速率为:

$$r = k_1 p_{N_2} \frac{p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} - k_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}} = 33.0 \times 5.718 \times \frac{17.15^{1.5}}{3} - 1.055 \times 10^4 \times \frac{3}{17.15^{1.5}}$$

$$= 4.023 \times 10^3 m^3 / m^3 cat.h (179.6 kmol / m^3 cat.h)$$

2.6 下面是两个反应的 T-X 图, 图中 AB 是平衡曲线, NP 是最佳温度曲线,

AM 是等温线，HB 是等转化率线。根据下面两图回答：



- (1) (1) 是可逆反应还是不可逆反应？
- (2) (2) 是放热反应还是吸热反应？
- (3) (3) 在等温线上，A, D, O, E, M 点中哪一点速率最大，哪一点速率最小？
- (4) (4) 在等转化率线上，H, C, R, O, F 及 B 点中，哪一点速率最大，哪一点速率最小？
- (5) (5) 在 C, R 两点中，谁的速率大？
- (6) (6) 根据图中所给的十点中，判断哪一点速率最大？

解：图 2.1

- (1) 可逆反应
- (2) 放热反应
- (3) M 点速率最大，A 点速率最小
- (4) O 点速率最大，B 点速率最小
- (5) R 点速率大于 C 点速率
- (6) M 点速率最大

图 2.2

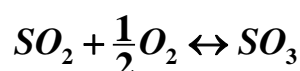
- (1) 可逆反应
- (2) 吸热反应
- (3) M 点速率最大，A 点速率最小
- (4) H 点速率最大，B 点速率最小
- (5) C 点速率大于 R 点速率
- (6) 根据等速线的走向来判断 H, M 点的速率大小。

2.7 在进行一氧化碳变换反应动力学研究中，采用 B106 催化剂进行试验，测得正反应活化能为 $9.629 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，如果不考虑逆反应，试问反应温度是 550°C 时的速率比反应温度是 400°C 时的速率大多少倍？

解：从题中可知，反应条件除了温度不同外，其它条件都相同，而温度的影响表现在反应速率常数 k 上，故可用反应速率常数之比来描述反应速率之比。

$$\frac{r_{550}}{r_{400}} = \frac{k_{550}}{k_{400}} = \frac{A \exp\left(\frac{-E}{RT_{550}}\right)}{A \exp\left(\frac{-E}{RT_{400}}\right)} = e^{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{400}} - \frac{1}{T_{550}}\right)} = e^{\frac{96290}{8.314}\left(\frac{1}{673} - \frac{1}{823}\right)} = 23(\text{倍})$$

2.8 常压下，在钒催化剂上进行 SO_2 氧化反应，原料气组成为 $7\% \text{O}_2$ 及 $82\% \text{N}_2$ 。试计算转化率为 80% 时的最佳温度。二氧化硫在钒催化剂上氧化的正反应活化能为 $9.211 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，化学计量数等于 2，反应式为：



其平衡常数与温度的关系为：

$$\log K_p = 4905.5/T_e - 4.6455$$

该反应的热效应 $-H_r = 9.629 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

解：(1) 求出转化率为 80% 时各组分的分压：

以 100mol 为基准

| x | SO ₂ | O ₂ | SO ₃ | N ₂ | Σ |
|------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-------|
| 0 | 7.0 | 11.0 | 0 | 82.0 | 100.0 |
| 0.80 | 7(1-0.80)=1.4 | 11-5.6×0.5=8.2 | 5.60 | 82.0 | 97.2 |

$$p_{\text{SO}_2} = Py_{\text{SO}_2} = 0.1013 \times 1.4 / 97.2 = 1.46 \times 10^{-3} (\text{MPa})$$

$$p_{\text{O}_2} = Py_{\text{O}_2} = 0.1013 \times 8.2 / 97.2 = 8.55 \times 10^{-3} (\text{MPa})$$

$$p_{\text{SO}_3} = Py_{\text{SO}_3} = 0.1013 \times 5.6 / 97.2 = 5.84 \times 10^{-3} (\text{MPa})$$

$$p_{\text{N}_2} = Py_{\text{N}_2} = 0.1013 \times 82 / 97.2 = 8.55 \times 10^{-2} (\text{MPa})$$

(2) 求与上述组成对应的平衡常数 K_p 值：

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5}} = \frac{5.84 \times 10^{-3}}{1.46 \times 10^{-3} (8.55 \times 10^{-3})^{0.5}} = 43.26$$

(3) 求平衡温度 T_e

$$\log K_p = 4905.5 / T_e - 4.6455$$

$$T_e = \frac{4905.5}{6.282} = 780.9 \text{ K}$$

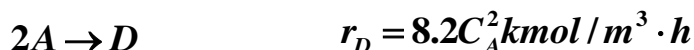
(4) 利用 (2.31) 式求逆反应活化能 \bar{E} 值

$$\bar{E} = \bar{E} - \frac{\Delta H_r}{\nu_r} = 9.211 \times 10^4 - \frac{-9.629 \times 10^4}{2} = 1.403 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

(5) 利用 (2.31) 式求最佳温度 T_{op}

$$T_{op} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{\bar{E} - \bar{E}} \ln \frac{\bar{E}}{\bar{E}}} = \frac{780.9}{1 + \frac{8.314 \times 780.9}{(14.03 - 9.211) \times 10^4} \ln \frac{14.03}{9.211}} = 739.004 \text{ K}$$

2.9 在一恒容反应器中进行下列液相反应：



式中 r_R , r_D 分别表示产物 R 及 D 的生成速率。反应的原料为 A 与 B 的混合物，其中 A 的浓度为 2 kmol/m^3 ，试计算 A 的转化率达到 95% 时所需的反应时间。

解：反应物 A 的消耗速率应为两反应速率之和，即

$$R_A = r_R + 2r_D = 1.6C_A + 16.4C_A^2 = 1.6C_A(1 + 10.25C_A)$$

利用 (2.6) 式

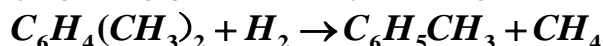
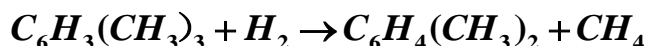
$$-\frac{dC_A}{dt} = 1.6C_A(1 + 10.25C_A)$$

积分之

$$1.6t = \int_{C_{A0}}^{C_A} -\left(\frac{1}{C_A} - \frac{10.25}{10.25C_A + 1}\right) dC_A = -\ln(1 - X_A) + \ln \left[\frac{(1 - X_A) + \frac{1}{10.25C_{A0}}}{1 + \frac{1}{10.25C_{A0}}} \right]$$

$$t = 0.6463/1.6 = 0.4038h$$

2. 10 在催化剂上进行三甲基苯的氢解反应:



反应器进口原料气组成为 66.67% H_2 , 33.33%三甲基苯。在 0.1Mpa 及 523K 下等温反应, 当反应器出口三甲基苯的转化率为 80%时, 其混合气体的氢含量为 20%, 试求:

- (1) (1) 此时反应器出口的气体组成。
(2) (2) 若这两个反应的动力学方程分别为:

$$r_A = 6300C_A C_B^{0.5} kmol/m^3 \cdot h$$

$$r_E = 3400C_C C_B^{0.5} kmol/m^3 \cdot h$$

则出口处二甲基苯的生成速率是多少?

解: 以 100mol 为计算基准, 设 X 为三甲基苯的转化率, Y 为生成的甲苯摩尔数。

- (1) (1) 用物料衡算求出口气体组成:

| 组分名称 | X=0 时 | X=0.8 时 |
|----------|-------|----------------|
| 三甲基苯(A) | 33.33 | 33.33 (1-X) |
| 氢(B) | 66.67 | 66.67-33.33X-Y |
| 二甲基苯(C) | 0 | 33.33X-Y |
| 甲烷(D) | 0 | 33.33X+Y |
| 甲基苯(E) | 0 | Y |
| Σ | 100.0 | 100.0 |

由题给条件可知, 混合气中氢的含量为 20%, 所以有:

$$66.67 - 33.33X - Y = 20$$

解得 $Y = 66.67 - 33.33 \times 0.8 - 20 = 20.01 kmol$ (甲苯量)

生成的二甲基苯量: $33.33 \times 0.8 - 20.01 = 6.654 kmol$

生成的甲烷量: $33.33 \times 0.8 + 20.01 = 46.67 kmol$

剩余的三甲基苯量: $33.33 \times (1 - 0.8) = 6.666 kmol$

氢气含量为: 20kmol

故出口尾气组成为: 三甲基苯 6.666%, 氢气 20%, 二甲基苯 6.654%, 甲烷 46.67%, 甲基苯 20.01%。

- (2) (2) 由题给条件可知, 三甲基苯的出口浓度为:

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{0.1 \times 0.3333}{8.314 \times 10^{-3} \times 523} = 7.669 \times 10^{-3} kmol/m^3$$

$$C_A = C_{A0}(1 - 0.8) = 7.669 \times 10^{-3}(1 - 0.8) = 1.534 \times 10^{-3} kmol/m^3$$

$$C_B = \frac{0.20}{0.06666} \times 1.534 \times 10^{-3} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

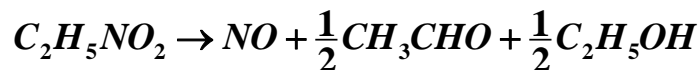
$$C_C = \frac{0.06654}{0.06666} \times 1.534 \times 10^{-3} = 1.532 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$C_D = \frac{0.4667}{0.06666} \times 1.534 \times 10^{-3} = 1.074 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$C_E = \frac{0.2001}{0.06666} \times 1.534 \times 10^{-3} = 4.603 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$\begin{aligned} R_C &= r_A - r_E = 6300C_A C_B^{0.5} - 3400C_C C_B^{0.5} \\ &= 6300 \times 1.534 \times 10^{-3} \times (4.6 \times 10^{-3})^{0.5} - 3400 \times 1.532 \times 10^{-3} \times (4.6 \times 10^{-3})^{0.5} \\ &= 0.6555 - 0.3533 = 0.3022 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h} \end{aligned}$$

2. 11 在 210℃ 等温下进行亚硝酸乙脂的气相分解反应:

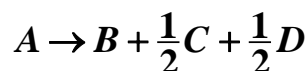


该反应为一级不可逆反应, 反应速率常数与温度的关系为

$k = 1.39 \times 10^{14} \exp(-1.897 \times 10^4 / T) (\text{s}^{-1})$, 若反应是在恒容下进行, 系统的起始总压为 0.1013 MPa, 采用的是纯亚硝酸乙脂, 试计算亚硝酸乙脂分解率为 80% 时, 亚硝酸乙脂的分解速率及乙醇的生成速率。

若采用恒压反应, 乙醇的生成速率又是多少?

解: (1) 恒容过程, 其反应式可表示为:



反应速率式表示为:

$$r_A = kC_A = kC_{A0}(1 - X_A)$$

设为理想气体, 反应物 A 的初始浓度为:

$$C_{A0} = \frac{Py_{A0}}{RT} = \frac{0.1013}{8.314 \times 10^{-3} \times 483} = 2.523 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\begin{aligned} r_A &= kC_{A0}(1 - X_A) = 1.39 \times 10^{14} \exp(-18973/T) \times C_{A0}(1 - X_A) \\ &= 1.39 \times 10^{14} \exp(-18973/483) \times 2.523 \times 10^{-2} \times (100.8) = 6.112 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s} \end{aligned}$$

亚硝酸乙脂的分解速率为:

$$R_A = r_A = 6.112 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s}$$

乙醇的生成速率为:

$$R_D = \frac{1}{2}r_A = 3.056 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s}$$

(2) 恒压过程, 由于反应前后摩尔数有变化, 是个变容过程, 由 (2.49) 式可求得总摩尔数的变化。

$$\delta_A = \sum \nu_i / \nu_A = \frac{1 + 0.5 + 0.5 - 1}{1} = 1$$

由于反应物是纯 A, 故有: $y_{A0} = 1$ 。

由 (2.52) 式可求得组分的瞬间浓度:

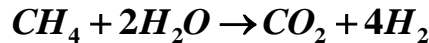
$$C_A = \frac{C_{A0}(1 - X_A)}{1 + \delta_A y_{A0} X_A} = \frac{2.523 \times 10^{-2}(1 - 0.8)}{1 + 1 \times 1 \times 0.8} = 2.803 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$r_A = kC_A = 1.39 \times 10^{14} \exp(-18973/483) \times 2.803 \times 10^{-2} = 3.395 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s}$$

乙醇的生成速率为:

$$R_D = \frac{1}{2} r_A = 1.698 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s}$$

2. 12 甲烷与水蒸气在镍催化剂及 750℃ 等温下的转化反应为:



原料气中甲烷与水蒸气的摩尔比为 1: 4, 若这个反应对各反应物均为一级, 已知 $k=21/\text{mol} \cdot \text{s}$, 试求:

(1) (1) 反应在恒容下进行, 系统的初始总压为 0. 1013MPa, 当反应器出口的 CH_4 转化率为 80% 时, CO_2 和 H_2 的生成速率是多少?

(2) (2) 反应在恒压下进行, 其他条件如 (1), CO_2 的生成速率又是多少?

解: (1) 由题意可将反应速率表示为:



对于恒容过程, 则有

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_B = C_{B0} - 2C_{A0}X_A$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{0.1013 \times 0.2}{8.314 \times 10^{-3} \times 1023} = 2.382 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$C_{B0} = 4C_{A0} = 4 \times 2.382 \times 10^{-3} = 9.528 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

当 $X_{A0}=0.8$ 时

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 2.382 \times 10^{-3} \times 0.2 = 4.764 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$C_B = C_{B0} - 2C_{A0}X_A = 9.528 \times 10^{-3} - 2 \times 2.382 \times 10^{-3} \times 0.8 = 5.717 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$R_C = r_C = kC_A C_B = 2 \times 4.764 \times 10^{-4} \times 5.717 \times 10^{-3} = 5.447 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s}$$

$$R_D = 4r_C = 4 \times 5.447 \times 10^{-6} = 2.179 \times 10^{-5} \text{ mol/l.s}$$

(2) 对于恒压过程, 是个变容反应过程, 由 (2. 49) 式可求得总摩尔数的变化

$$\delta_A = \sum \nu_i / \nu_A = \frac{1+4-1-2}{1} = 2$$

反应物 A 的原始分率:

$$y_{A0} = \frac{1}{1+4} = 0.2$$

由 (2. 52) 式可求得转化率为 80% 时的浓度:

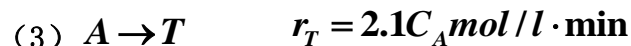
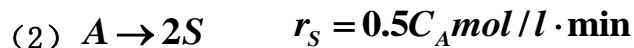
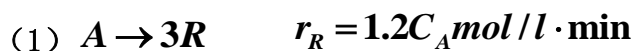
$$C_A = \frac{C_{A0}(1 - X_A)}{1 + \delta_A y_{A0} X_A} = \frac{2.382 \times 10^{-3}(1 - 0.8)}{1 + 2 \times 0.2 \times 0.8} = 3.609 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$C_B = \frac{C_{B0} - 2C_{A0}X_A}{1 + \delta_A y_{A0} X_A} = \frac{9.528 \times 10^{-3} - 2 \times 2.382 \times 10^{-3} \times 0.8}{1 + 2 \times 0.2 \times 0.8} = 4.331 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$r_A = kC_A C_B = 2 \times 3.609 \times 10^{-4} \times 4.331 \times 10^{-5} = 3.126 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s}$$

$$R_C = r_C = 3.126 \times 10^{-6} \text{ mol/l.s}$$

2.13 在 473K 等温及常压下进行气相反应:



式中 C_A 为反应物 A 的浓度 (mol/l), 原料中 A 和惰性气体各为一半 (体积比), 试求当 A 的转化率达 85% 时, 其转化速率是多少?

解: 方法 (1), 先求出总摩尔变化数 δ_A 。

首先将产物的生成速率变为对应的反应物的转化速率:

$$r_{AR} = \frac{1}{3}r_R = 0.4C_A$$

$$r_{AS} = \frac{1}{2}r_S = 0.25C_A$$

$$r_{AT} = r_T = 2.1C_A$$

总反应速率为:

$$R_A = r_{AR} + r_{AS} + r_{AT} = 2.75C_A$$

以一摩尔反应物 A 为基准, 总摩尔变化数为:

$$\delta_A = \frac{0.4}{2.75} \times 3 + \frac{0.25}{2.75} \times 2 + \frac{2.1}{2.75} - 1 = 0.382$$

初始浓度为:

$$C_{A0} = \frac{P_0 y_{A0}}{RT} = \frac{0.1013 \times 0.5}{8.314 \times 10^{-3} \times 473} = 1.288 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

则有

$$C_A = \frac{C_{A0}(1 - X_A)}{1 + \delta_A y_{A0} X_A} = \frac{1.288 \times 10^{-2} \times 0.15}{1 + 0.5 \times 0.38 \times 0.85} = 1.6625 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$R_A = 2.75C_A = 2.75 \times 1.6625 \times 10^{-3} = 4.572 \times 10^{-3} \text{ mol/l.min}$$

方法 (2), 可将 C_A 表示为:

$$C_A = \frac{C_{A0}(1 - X_A)}{1 + y_{A0} \sum \delta_{Aj} X_{Aj}}$$

$$\delta_{AR} = \frac{3-1}{1} = 2$$

$$\delta_{AS} = \frac{2-1}{1} = 1$$

$$\delta_{AT} = 0$$

$$\sum \delta_{Aj} X_{Aj} = 2 \times \frac{0.4}{2.75} \times 0.85 + 1 \times \frac{0.25}{2.75} \times 0.85 = 0.3245$$

$$C_A = \frac{1.288 \times 10^{-2} \times 0.15}{1 + 0.3245 \times 0.5} = 1.6623 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$R_A = 2.75 C_A = 2.75 \times 1.6623 \times 10^{-3} = 4.571 \times 10^{-3} \text{ mol/l.min}$$

方法 (3), 利用物料衡算可分别求出反应物 A 生成 R 及 S 的瞬间选择性 S_R, S_S , 因而可求出产物 R 及 S 的收率 y_R, y_S , 求得 A 转化率为 85% 时的分率:

$$y_A = \frac{y_{A0}(1 - y_R - y_S - y_T)}{1 + 2y_{A0}y_R + y_{A0}y_S} = 0.06453$$

$$C_A = 2C_{A0}y_A = 1.288 \times 10^{-2} \times 0.06453 \times 2 = 1.6623 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$R_A = 2.75 C_A = 2.75 \times 1.6623 \times 10^{-3} = 4.571 \times 10^{-3} \text{ mol/l.min}$$

其中:

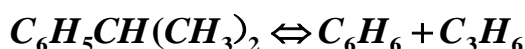
$$S_R = \frac{0.4 C_A}{(0.4 + 0.25 + 2.1) C_A} = \frac{0.4}{2.75}$$

$$S_S = \frac{0.25 C_A}{(0.4 + 0.25 + 2.1) C_A} = \frac{0.25}{2.75}$$

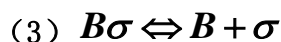
$$y_R = \frac{0.4}{2.75} \times 0.85 = 0.1236$$

$$y_S = \frac{0.25}{2.75} \times 0.85 = 0.07727$$

2.14 在 Pt 催化剂上进行异丙苯分解反应:



以 A, B 及 R 分别表示异丙苯, 苯及丙烯, 反应步骤如下:



若表面反应为速率控制步骤, 试推导异丙苯分解的速率方程。

解: 根据速率控制步骤及定态近似原理, 除表面反应外, 其它两步达到平衡, 描述如下:

$$A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma \quad K_A = \frac{p_A \theta_V}{\theta_A} \quad \theta_A = K_A p_A \theta_V$$

$$A\sigma \rightleftharpoons B\sigma + R \quad r_A = \vec{k} \theta_A - \bar{k} p_R \theta_B$$

$$B\sigma \rightleftharpoons B + \sigma \quad K_B = \frac{p_B \theta_V}{\theta_B} \quad \theta_B = K_B p_B \theta_V$$

以表面反应速率方程来代表整个反应的速率方程:

$$r_A = \vec{k} \theta_A - \bar{k} p_R \theta_B$$

由于 $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$

将 θ_A, θ_B 代入上式得:

$$K_A p_A \theta_V + K_B p_B \theta_V + \theta_V = 1$$

整理得:

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

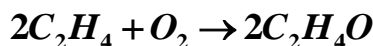
将 $\theta_A, \theta_B, \theta_V$ 代入速率方程中

$$r_A = \frac{\vec{k} K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} - \frac{\bar{k} p_R K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} = \frac{k(p_A - p_B p_R) / K_P}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

其中

$$k = \vec{k} K_A \quad K_P = \vec{k} K_A / \bar{k} K_B$$

2.15 在银催化剂上进行乙烯氧化反应:



化作 $2(A) + (B_2) \rightarrow 2(R)$

其反应步骤可表示如下:

- (1) $A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma$
- (2) $B_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2B\sigma$
- (3) $A\sigma + B\sigma \rightleftharpoons R\sigma + \sigma$
- (4) $R\sigma \rightleftharpoons R + \sigma$

若是第三步是速率控制步骤, 试推导其动力学方程。

解: 根据速率控制步骤及定态近似原理, 除表面反应步骤外, 其余近似达到平衡, 写出相应的覆盖率表达式:

$$(1) A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma \quad \theta_A = K_A p_A \theta_V$$

$$(2) B_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2B\sigma \quad \theta_B = \sqrt{K_B p_B} \theta_V$$

$$(4) R\sigma \rightleftharpoons R + \sigma \quad \theta_R = K_R p_R \theta_V$$

整个反应的速率方程以表面反应的速率方程来表示:

$$r_A = \vec{k} \theta_A \theta_B - \bar{k} \theta_R \theta_V$$

根据总覆盖率为 1 的原则, 则有:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_R + \theta_V = 1$$

或

$$K_A p_A \theta_V + \sqrt{K_B p_B} \theta_V + K_R p_R \theta_V + \theta_V = 1$$

整理得:

$$\theta_V = \frac{1}{K_A p_A + \sqrt{K_B p_B} + K_R p_R}$$

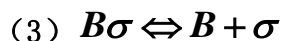
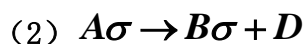
将 $\theta_A, \theta_B, \theta_R, \theta_V$ 代入反应速率方程, 得:

$$r_A = \tilde{k} K_A p_A \sqrt{K_B p_B} \theta_V^2 - \tilde{k} p_R K_R \theta_V^2 = \frac{k(p_A \sqrt{p_B} - p_R / K)}{(1 + K_A p_A + \sqrt{K_B p_B} + K_R p_R)^2}$$

其中

$$k = \tilde{k} K_A \sqrt{K_B} \quad K = k / \tilde{k} K_R$$

2.16 设有反应 $A \rightarrow B + D$ ，其反应步骤表示如下：



若 (1) 速率控制步骤，试推导其动力学方程。

解：先写出各步的速率式：

$$(1) A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma \quad r_1 = k_{aA} p_A \theta_V - k_{dA} \theta_A$$

$$(2) A\sigma \rightarrow B\sigma + D \quad r_2 = k_S \theta_A$$

$$(3) B\sigma \rightleftharpoons B + \sigma \quad r_3 = k_{dB} \theta_B - k_{aB} p_A \theta_V$$

由于 (1) 是速率控制步骤，第 (2) 步是不可逆反应，其反应速率应等于 (1) 的吸附速率，故有：

$$k_{aA} p_A \theta_V - k_{dA} \theta_A = k_S \theta_A$$

整理得：

$$\theta_A = \frac{k_{aA} p_A \theta_V}{k_S + k_{dA}}$$

根据定态近似原则

$$\frac{d\theta_B}{dt} = k_S \theta_A - k_{dB} \theta_B + k_{aA} p_A \theta_V = 0$$

$$k_{dB} \theta_B = k_S \theta_A + k_{aA} p_A \theta_V = \left(\frac{k_S k_{aA} p_A}{k_S + k_{dA}} + k_{aB} p_B \right) \theta_V$$

$$\theta_B = \left(\frac{k_S k_{aA} p_A}{k_S + k_{dA}} + k_{aB} p_B \right) \theta_V / k_{dB}$$

因为 $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$

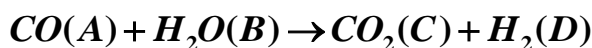
将 θ_A, θ_B 代入上式，化简后得：

$$\theta_V = \frac{1}{1 + \frac{k_{aA} p_A}{k_S + k_{dA}} + K_B p_B}$$

最后将 θ_A, θ_V 代入吸附速率式，即为该反应的动力学方程式。

$$r_1 = \frac{k_{aA} p_A - k_{dA} \frac{k_{aA} p_A}{k_S + k_{dA}}}{1 + \frac{k_{aA} p_A}{k_S + k_{dA}} + K_B p_B} = \frac{k_S k_{aA} p_A}{k_S + k_{dA} + k_{aA} p_A + (k_S + k_{dA}) K_B p_B}$$

2.17 一氧化碳变换反应:

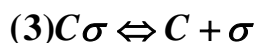
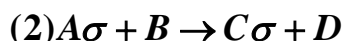


在较低温度下, 其动力学方程可表示为:

$$r = \frac{kp_A p_B}{1 + K_A p_A + K_C p_C}$$

试拟定该反应的合适的反应步骤。

解: 根据题意, 假设反应步骤如下:



并假设第二步是控制步骤, 其速率方程就代表了整个反应的速率方程:

$$r = k_s \theta_A p_B$$

其余的两步可认为达到平衡, 则有:

$$\theta_A = K_A p_A \theta_V$$

$$\theta_C = K_C p_C \theta_V$$

由于 $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$, 有:

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_C p_C}$$

将 θ_A, θ_V 代入速率式, 得:

$$r = \frac{k_s K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_C p_C} = \frac{kp_A p_B}{1 + K_A p_A + K_C p_C}$$

式中 $k = k_s K_A$ 。故上述假定与题意符合。但上述假定的反应步骤不是唯一的。

2.18 利用习题 2.1 的数据, 试用积分法和微分法求其动力学方程。

解: 先用积分法求其动力学方程。

设为一级不可逆反应, 其速率表达式为:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

积分得:

$$kt = \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$$

用 $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) \sim t$ 作图。

| t (h) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ | 0 | 0.44 | 0.83 | 1.25 | 1.60 | 2.10 | 2.45 | 2.86 | 3.43 | 3.84 |
| | | 2 | 1 | 3 | 9 | 8 | 7 | 2 | 8 | 3 |

作图得一直线, 其斜率为 $0.425h^{-1}$, 故假设一级反应是合理的, 其动力学方程可

表示为:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0.425C_A \text{ mol/l.h}$$

用微分法求解动力学方程

首先用 $C_A \sim t$ 曲线, 在曲线上取时间为 0, 1, 2, ……9h 所对应点的切线, 为了准确可采用镜面法, 求得各切线的斜率即为对应的 dC_A/dt 之值, 然后再以 $dC_A/dt \sim C_A$ 作图, 所求的 dC_A/dt 值如下表所示:

| | | | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| C_A (mol/l) | 1.40 | 0.90 | 0.61 | 0.40 | 0.28 | 0.17 | 0.12 | 0.08 | 0.04 | 0.03 |
| dC_A/dt (mol/l.h) | 0.70 | 0.45 | 0.29 | 0.19 | 0.14 | 0.09 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.01 |

设为一级不可逆反应, 用 $dC_A/dt \sim C_A$ 作图得一直线, 其斜率为 $0.5h^{-1}$, 其动力学方程可表示为:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0.5C_A \text{ mol/l.h}$$

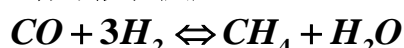
或将速率方程直线化, 即两边取对数, 得:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A$$

可简化为 $y=b+ax$ 形式, 利用多元回归, 可求得反应级数 $n=1.004 \approx 1$, 反应速率常数值为 $k=0.4996$ 。

还可用一数学公式来拟合 $C_A \sim t$ 曲线, 然后再将该数学公式对 t 求导, 求得 dC_A/dt 之值, 此法会比作图法来的准确。

2.19 在 Ni 催化剂上进行甲烷化反应:



由实验测得 200℃ 时甲烷的生成速率 R_{CH_4} 及 CO 和 H_2 的分压 p_{CO} , p_{H_2} 的关系如下:

| | | | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| p_{CO} (MPa) | 0.10 | 0.18 | 0.408 | 0.72 | 1.05 |
| p_{H_2} (MPa) | 0.1013 | 0.1013 | 0.1013 | 0.1013 | 0.1013 |
| R_{CH_4} ($\frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{min}}$) | 7.33×10^{-3} | 1.32×10^{-2} | 3.00×10^{-2} | 5.28×10^{-2} | 7.70×10^{-2} |

若该反应的动力学方程可用幂函数表示, 试用最小二乘法求一氧化碳的反应级数及正反应速率常数。

解: 由题意可写出速率方程式:

$$r_{CH_4} = k' p_{CO}^a p_{H_2}^b$$

但由于氢的分压保持为 0.1013MPa 的恒定值, 反应速率式可简化为:

$$r_{CH_4} = k p_{CO}^a$$

式中 $k = k' p_{H_2}^b$ 。将速率式直线化:

$$\ln r_{CH_4} = \ln k + a \ln p_{CO} \quad \text{或} \quad y = b + ax$$

式中 $y = \ln r_{CH_4}$, $b = \ln k$, $x = \ln p_{CO}$, 由残差平方和最小而导出最小二乘法的系数计算式:

$$a = \frac{\sum x \sum y - m \sum xy}{[\sum x]^2 - m \sum x^2}$$

$$b = \frac{1}{m} [\sum y - a \sum x]$$

| 序号 | y | x | x^2 | xy |
|----------|--------|--------|-------|--------|
| 1 | -4.916 | -2.303 | 5.302 | 11.32 |
| 2 | -4.328 | -1.715 | 2.941 | 7.421 |
| 3 | -3.507 | -0.897 | 0.804 | 3.144 |
| 4 | -2.941 | -0.329 | 0.108 | 0.966 |
| 5 | -2.564 | -0.049 | 0.002 | -0.125 |
| Σ | -18.26 | -5.293 | 9.157 | 22.73 |

将累加值代入 a, b 系数式中, 得:

$$a = \frac{(-18.26) \times (-5.293) - 5 \times 22.73}{(-5.293)^2 - 5 \times 9.157} = 0.957 \approx 1$$

$$b = \frac{1}{5} [-18.26 - 0.957 \times (-5.293)] = -2.639$$

$$k = 7.144 \times 10^{-2}$$

$$R_{CH_4} = r_{CH_4} = 7.144 \times 10^{-2} p_{CO} \text{ kmol} / \text{g} \cdot \text{min}$$

2.20 在铂催化剂上, 乙烯深度氧化的动力学方程可表示为:

$$r = \frac{kp_A p_B}{(1 + K_B p_B)^2}$$

式中 p_A , p_B 分别表示乙烯及氧的分压。在 473K 等温下的实验数据如下:

| 号 | $p_A \times 10^3 \text{ MPa}$ | $p_B \times 10^3 \text{ MPa}$ | $r \times 10^4 \text{ mol/g} \cdot \text{min}$ |
|----|-------------------------------|-------------------------------|--|
| 1 | 8.990 | 3.230 | 0.672 |
| 2 | 14.22 | 3.000 | 1.072 |
| 3 | 8.860 | 4.080 | 0.598 |
| 4 | 8.320 | 2.030 | 0.713 |
| 5 | 4.370 | 0.890 | 0.610 |
| 6 | 7.750 | 1.740 | 0.834 |
| 7 | 7.750 | 1.820 | 0.828 |
| 8 | 6.170 | 1.730 | 0.656 |
| 9 | 6.130 | 1.730 | 0.694 |
| 10 | 6.980 | 1.560 | 0.791 |
| 11 | 2.870 | 1.060 | 0.418 |

试求该温度下的反应速率常数 k 和吸附平衡常数 K_B 。

解：首先将动力学方程式直线化：

$$r = \frac{k p_A p_B}{(1 + K_B p_B)^2} \Rightarrow \sqrt{\frac{p_A p_B}{r}} = \frac{1}{\sqrt{k}} + \frac{K_B}{\sqrt{k}} p_B$$

或 $y = b + ax$ 。其中

$$y = \sqrt{\frac{p_A p_B}{r}}, b = \frac{1}{\sqrt{k}}, a = \frac{K_B}{\sqrt{k}}, x = p_B$$

| 序号 | y | $x \times 10^3$ | $x^2 \times 10^5$ | $xy \times 10^3$ | $r'' \times 10^4$ | $\delta, \%$ |
|----------|-------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|----------------------|
| 1 | 0.657 | 3.320 | 1.043 | 2.123 | 0.678 | 0.90 |
| 2 | 0.631 | 3.000 | 0.900 | 1.892 | 1.126 | 5.0 |
| 3 | 0.778 | 4.080 | 1.665 | 3.172 | 0.568 | 5.0 |
| 4 | 0.487 | 2.020 | 0.412 | 0.988 | 0.829 | 16.3 |
| 5 | 0.253 | 0.890 | 0.079 | 0.225 | 0.582 | 4.6 |
| 6 | 0.402 | 1.740 | 0.303 | 0.700 | 0.833 | 0.1 |
| 7 | 0.413 | 1.820 | 0.331 | 0.751 | 0.816 | 1.4 |
| 8 | 0.403 | 1.730 | 0.299 | 0.698 | 0.665 | 1.4 |
| 9 | 0.391 | 1.730 | 0.299 | 0.676 | 0.661 | 4.8 |
| 10 | 0.371 | 1.560 | 0.243 | 0.579 | 0.787 | 0.5 |
| 11 | 0.270 | 1.060 | 0.112 | 0.286 | 0.369 | 11.7 |
| Σ | 5.056 | 22.87 | 5.668 | 12.09 | | $\bar{\delta} = 4.7$ |

$$a = \frac{2.287 \times 10^{-2} \times 5.056 - 11 \times 1.209 \times 10^{-2}}{2.287^2 \times 10^{-4} - 11 \times 5.688 \times 10^{-5}} = 169.1$$

$$b = \frac{1}{11} [5.056 - 169.1 \times 2.287 \times 10^{-2}] = 0.108$$

$$k = \frac{1}{b^2} = 85.73$$

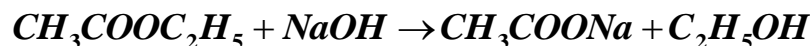
$$K_B = a \sqrt{k} = 169.1 \times \sqrt{85.73} = 1.566 \times 10^3$$

$$r = \frac{85.73 p_A p_B}{(1 + 1.566 \times 10^3 p_B)^2}$$

平均偏差 $\bar{\delta} = 4.7\%$ ，结果是令人满意的。

3 釜式反应器

3.1 在等温间歇反应器中进行乙酸乙酯皂化反应：



该反应对乙酸乙酯及氢氧化钠均为一级。反应开始时乙酸乙酯及氢氧化钠的浓度均为 0.02 mol/l ，反应速率常数等于 $5.61 / \text{mol} \cdot \text{min}$ 。要求最终转化率达到 95%。

试问：

- (1) (1) 当反应器的反应体积为 1m^3 时，需要多长的反应时间？
 (2) (2) 若反应器的反应体积为 2m^3 ，所需的反应时间又是多少？

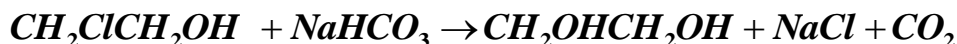
$$t = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{k_{A0}^2 C_{A0}^2 (1-X_A)^2} = \frac{1}{k C_{A0}} \times \frac{X_A}{1-X_A}$$

$$= \frac{1}{5.6 \times 0.02} \times \frac{0.95}{1-0.95} = 169.6\text{min}(2.83\text{h})$$

解：(1)

- (2) 因为间歇反应器的反应时间与反应器的大小无关，所以反应时间仍为 2.83h。

3.2 拟在等温间歇反应器中进行氯乙醇的皂化反应：



以生产乙二醇，产量为 20 kg/h ，使用 15%（重量）的 NaHCO_3 水溶液及 30%（重量）的氯乙醇水溶液作原料，反应器装料中氯乙醇和碳酸氢钠的摩尔比为 1：1，混合液的比重为 1.02。该反应对氯乙醇和碳酸氢钠均为一级，在反应温度下反应速率常数等于 $5.21/\text{mol} \cdot \text{h}$ ，要求转化率达到 95%。

- (1) (1) 若辅助时间为 0.5h，试计算反应器的有效体积；
 (2) (2) 若装填系数取 0.75，试计算反应器的实际体积。

解：氯乙醇，碳酸氢钠，和乙二醇的分子量分别为 80.5, 84 和 62kg/kmol ，每小时产乙二醇： $20/62=0.3226\text{ kmol/h}$

$$\text{每小时需氯乙醇: } \frac{0.3266 \times 80.5}{0.95 \times 30\%} = 91.11\text{kg/h}$$

$$\text{每小时需碳酸氢钠: } \frac{0.3266 \times 84}{0.95 \times 15\%} = 190.2\text{kg/h}$$

$$\text{原料体积流量: } Q_0 = \frac{91.11 + 190.2}{1.02} = 275.8\text{l/h}$$

$$\text{氯乙醇初始浓度: } C_{A0} = \frac{0.3266 \times 1000}{0.95 \times 275.8} = 1.231\text{mol/l}$$

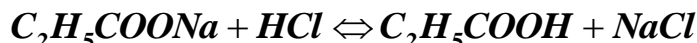
反应时间：

$$t = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{k C_A C_B} = \frac{1}{k C_{A0}} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = \frac{1}{5.2 \times 1.231} \times \frac{0.95}{1-0.95} = 2.968\text{h}$$

$$\text{反应体积: } V_r = Q_0(t + t') = 275.8 \times (2.968 + 0.5) = 956.5\text{l}$$

$$\text{(2) (2) 反应器的实际体积: } V = \frac{V_r}{f} = \frac{956.5}{0.75} = 1275\text{l}$$

3.3 丙酸钠与盐酸的反应：



为二级可逆反应（对丙酸钠和盐酸均为一级），在实验室中用间歇反应器于 50°C 等温下进行该反应的实验。反应开始时两反应物的摩尔比为 1，为了确定反应进

行的程度，在不同的反应时间下取出 10ml 反应液用 0.515N 的 NaOH 溶液滴定，以确定未反应盐酸浓度。不同反应时间下，NaOH 溶液用量如下表所示：

| 时间, min | 0 | 10 | 20 | 30 | 50 | ∞ |
|-------------|------|------|------|------|------|----------|
| NaOH 用量, ml | 52.2 | 32.1 | 23.5 | 18.9 | 14.4 | 10.5 |

现拟用与实验室反应条件相同的间歇反应器生产丙酸，产量为 500kg/h，且丙酸钠的转化率要达到平衡转化率的 90%。试计算反应器的反应体积。假定（1）原料装入以及加热至反应温度（50℃）所需的时间为 20min，且在加热过程中不进行反应；（2）卸料及清洗时间为 10min；（3）反应过程中反应物密度恒定。

解：用 A, B, R, S 分别表示反应方程式中的四种物质，利用当量关系可求出任一时刻盐酸的浓度（也就是丙酸钠的浓度，因为其计量比和投量比均为 1: 1）为：

$$C_A = C_B = \frac{0.515}{10} \times V_{NaOH} \text{ mol/l}$$

于是可求出 A 的平衡转化率：

$$X_{Ae} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0}} = \frac{52.5 - 10.5}{52.5} = 0.8$$

$$X_A = X_{Ae} \times 90\% = 0.8 \times 90\% = 0.72$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = \frac{0.515}{10} \times 52.5 \times (1 - 0.72) = 0.0515 \times 14.7 \text{ mol/l}$$

现以丙酸浓度对时间作图：

由上图，当 $C_A = 0.0515 \times 14.7 \text{ mol/l}$ 时，所对应的反应时间为 48min。由于在同样条件下，间歇反应器的反应时间与反应器的大小无关，所以该生产规模反应器的反应时间也是 48min。

丙酸的产量为：500kg/h=112.6mol/min。

所需丙酸钠的量为：112.6/0.72=156.4mol/min。

原料处理量为： $Q_0 = F_{A0} / C_{A0} = 156.4 / (0.0515 + 52.5) = 57.84 \text{ l/min}$

反应器体积： $V_r = Q_0(t + t_0) = 57.84 \times (18 + 20 + 10) = 4512 \text{ l}$

实际反应体积： $4512 / 0.8 = 5640 \text{ l}$

3.4 在间歇反应器中，在绝热条件下进行液相反应：



$$r_A = 1.1 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{11000}{T}\right) C_A C_B \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h}$$

其反应速率方程为：

式中组分 A 及 B 的浓度 C_A 及 C_B 以 kmol/m^3 为单位，温度 T 的单位为 K。该反应的热效应等于 -4000kJ/kmol。反应开始时溶液不含 R，组分 A 和 B 的浓度均等于 0.04 kmol/m^3 ，反应混合物的平均热容按 $4.102 \text{ kJ/m}^3 \cdot \text{K}$ 计算。反应开始时反应混合物的温度为 50℃。

（1）（1）试计算 A 的转化率达 85% 时所需的反应时间及此时的反应温度。

（2）（2）如果要求全部反应物都转化为产物 R，是否可能？为什么？

解：（1）

$$T = T_0 + \frac{C_{A0}(-\Delta H_r)}{C_{F0}}(X_A - X_{A0}) = 323 + \frac{0.04 \times [-(-4000)]}{4.102} X_A = 323 + 39.01 X_A$$

$$t = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{k C_A C_B}$$

$$= C_{A0} \int \frac{dX_A}{1.1 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{11000}{323 + 39.01 X_A}\right) C_{A0}^2 (1 - X_A)^2} = 91.32h$$

(由数值积分得出)

$$T = 323 + 39.01 \times 0.85 = 356.2K$$

(2) 若 A 全部转化为 R, 即 $X_A=1.0$, 则由上面的积分式知, $t \rightarrow \infty$, 这显然是不可能的。

3.5 在间歇反应器中进行液相反应:



A 的初始浓度为 0.1 kmol/m^3 , C, D 的初始浓度为零, B 过量, 反应时间为 t_1 时, $C_A=0.055 \text{ kmol/m}^3$, $C_C=0.038 \text{ kmol/m}^3$, 而反应时间为 t_2 时, $C_A=0.01 \text{ kmol/m}^3$, $C_C=0.042 \text{ kmol/m}^3$, 试求:

- (1) (1) k_2/k_1 ;
- (2) (2) 产物 C 的最大浓度;
- (3) (3) 对应 C 的最大浓度时 A 的转化率。

解: (1) 因为 B 过量, 所以:

$$r_A = k_1' C_A, r_D = k_2' C_C, r_C = r_A - r_D = k_1' C_A - k_2' C_C$$

恒容时:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1' C_A \quad (A)$$

$$-\frac{dC_C}{dt} = k_1' C_A - k_2' C_C \quad (B)$$

(B) 式除以 (A) 式得:

$$-\frac{dC_C}{dC_A} = 1 - \frac{k_2' C_C}{k_1' C_A}$$

解此微分方程得:

$$C_C = \frac{C_{A0}}{1 - \frac{k_2'}{k_1'}} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_2'}{k_1'}} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right] \quad (C)$$

将 t_1, C_A, C_C 及 t_2, C_A, C_C 数据代入 (C) 式化简得:

$$0.42 \times 0.55^x - 0.38 \times 0.1^x = 0.42 \times 0.55 - 0.38 \times 0.1$$

解之得:

$$x = \frac{k_2'}{k_1'} = 0.525 = \frac{k_2}{k_1}$$

(2) 先求出最大转化率:

$$X_{A,\max} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{k_2-1}} = 0.7425$$

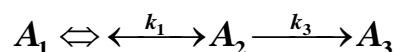
(3) 产物 C 的最大收率:

$$Y_{C,\max} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[(1 - X_A)^{\frac{k_2}{k_1}} - (1 - X_A) \right] = 0.4905$$

产物 C 的最大浓度:

$$C_{C,\max} = C_{A0} Y_{C,\max} = 0.1 \times 0.4905 = 0.0491 \text{ kmol/m}^3$$

3.6 在等温间歇反应器中进行液相反应



初始的反应物料中不含 A_2 和 A_3 , A_1 的浓度为 2mol/l , 在反应温度下 $k_1=4.0\text{min}^{-1}$, $k_2=3.6\text{min}^{-1}$, $k_3=1.5\text{min}^{-1}$ 。试求:

(1) (1) 反应时间为 1.0min 时, 反应物系的组成。

(2) (2) 反应时间无限延长时, 反应物系的组成。

(3) (3) 将上述反应改为 $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \rightleftharpoons \xleftarrow{k_3} A_3$ 反应时间无限延长时, 反应物系的组成。

解: 根据题中给的两种反应情况, 可分别列出微分方程, 然后进行求解。但仔细分析这两种情况, 其实质是下述反应的特例:



当 $k_2' = 0$ 时, (A) 式变为 $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightarrow A_3$ (B)

当 $k_1' = 0$ 时, (A) 式变为 $A_1 \rightarrow A_2 \rightleftharpoons A_3$ (C)

当 $k_1' = 0, k_2' = 0$ 时, (A) 式变为 $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ (D)

其中式 (D) 即为书讲的一级不可逆连串反应。可见只要得到 (A) 式的解, 则可容易化简得到 (B), (C) 及 (D) 式的解。

对于 (A) 式, 可列出如下微分方程组:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1 - k_1' C_1 \quad (1)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 + k_2' C_3 - k_1' C_2 - k_2 C_2 \quad (2)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_2 C_2 - k_2' C_3 \quad (3)$$

由题意知初始条件为:

$$C_1(0) = C_{10}, C_2(0) = C_3(0) = 0 \quad (4)$$

联立求解此微分方程组可得：

$$C_1 = C_{10} \left\{ \frac{k_2' k_1'}{\alpha \beta} + \frac{k_1 k_1'}{\alpha - \beta} \left[\frac{(\alpha + k_2') e^{\alpha t}}{\alpha(\alpha + k_1)} - \frac{(\beta + k_2') e^{\beta t}}{\beta(\beta + k_1)} \right] \right\} \quad (5)$$

$$C_2 = C_{10} \left\{ \frac{k_1 k_2'}{\alpha \beta} + \frac{k_1}{\alpha - \beta} \left[\frac{(\alpha + k_2') e^{\alpha t}}{\alpha} - \frac{(\beta + k_2') e^{\beta t}}{\beta} \right] \right\} \quad (6)$$

$$C_3 = C_{10} \left\{ \frac{k_1 k_2}{\alpha \beta} + \frac{k_1 k_2}{\alpha - \beta} \left[\frac{e^{\alpha t}}{\alpha} - \frac{e^{\beta t}}{\beta} \right] \right\} \quad (7)$$

式中， α, β 由如下式确定：

$$\alpha \beta = k_1 k_2' + k_1 k_2 + k_2' k_1' \quad (8)$$

$$\alpha + \beta = -(k_1 + k_1' + k_2 + k_2') \quad (9)$$

现在可用上述结果对本题进行计算：

$$(1) \quad k_1 = 4.0 \text{ min}^{-1}, k_1' = 3.6 \text{ min}^{-1}, k_2 = 1.5 \text{ min}^{-1}, k_2' = 0, t = 1 \text{ min}$$

由 (5) ~ (9) 式得

$$C_{A1} = 0.5592 \text{ mol/l}$$

$$C_{A2} = 0.5098 \text{ mol/l}$$

$$C_{A3} = 0.931 \text{ mol/l}$$

(2) 当 $t \rightarrow \infty$ 时，由 (5) ~ (9) 式得

$$C_{A1} = C_{A2} = 0 \quad C_{A3} \rightarrow 2.0 \text{ mol/l}$$

(3) 此时为 $k_1' = 0$ 的情况，当 $t \rightarrow \infty$ 时，由 $k_1 = 4.0 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 1.5 \text{ min}^{-1}, k_2' = 3.6 \text{ min}^{-1}$ 得：

$$C_{A1} = 0$$

$$C_{A2} = 1.412 \text{ mol/l}$$

$$C_{A3} = 0.588 \text{ mol/l}$$

3.7 拟设计一反应装置等温进行下列液相反应：



目的产物为 R，B 的价格远较 A 贵且不易回收，试问：

- (1) (1) 如何选择原料配比？
- (2) (2) 若采用多段全混流反应器串联，何种加料方式最好？
- (3) (3) 若用半间歇反应器，加料方式又如何？

$$S = \left| \frac{v_A}{v_B} \right| \left| \frac{r_R}{R_A} \right| = \frac{k_1 C_A C_B^2}{k_1 C_A C_B^2 + 2k_2 C_A^2 C_B} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2 C_A}{k_1 C_B}}$$

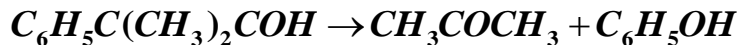
解：(1)

由上式知，欲使 S 增加，需使 C_A 低， C_B 高，但由于 B 的价格高且不易回收，故应按主反应的计量比投料为好。

(2) 保证 C_A 低， C_B 高，故可用下图所示的多釜串联方式：

(3) 用半间歇反应器，若欲使 C_A 低， C_B 高，可以将 B 一次先加入反应器，然后滴加 A 。

3.8 在一个体积为 300l 的反应器中 86℃ 等温下将浓度为 3.2 kmol/m³ 的过氧化氢异丙苯溶液分解：



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 0.08 s⁻¹，最终转化率达 98.9%，试计算苯酚的产量。

- (1) (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 15min；
- (2) (2) 如果是全混流反应器；
- (3) (3) 试比较上二问的计算结果；
- (4) (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)

$$t = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{k_{A0} C_{A0} (1 - X_A)} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

$$= \frac{1}{0.8} \ln \frac{1}{1 - 0.989} = 56.37 s = 0.94 min$$

$$V_r = Q_0(t + t_0) = Q_0(0.94 + 15) = 300 l$$

$$Q_0 = 300 / 15.94 = 18.82 l / min$$

$$\text{苯酚浓度 } C_{\text{苯酚}} = C_{A0} X_A = 3.2 \times 0.989 = 3.165 mol / l$$

$$\text{苯酚产量 } Q_0 C_{\text{苯酚}} = 18.82 \times 3.165 = 59.56 mol / min = 335.9 kg / h$$

(2) 全混流反应器

$$V_r = \frac{Q_0 C_{A0} X_{Af}}{k C_{A0} (1 - X_{Af})} = \frac{Q_0 X_{Af}}{k (1 - X_{Af})}$$

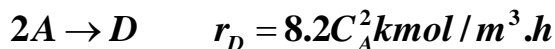
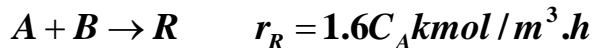
$$Q_0 = \frac{V_r k (1 - X_{Af})}{X_{Af}} = \frac{300 \times 0.08 (1 - 0.989)}{0.989} = 0.2669 l / s = 16.02 l / min$$

$$\text{苯酚产量 } Q_0 C_{\text{苯酚}} = 16.02 \times 3.2 \times 0.989 = 50.69 mol / min = 285.9 kg / h$$

(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_{A0} 增加一倍，故 $C_{\text{苯酚}}$ 也增加一倍，故上述两个反应器中苯酚的产量均增加一倍。

3.9 在间歇反应器中等温进行下列液相反应:



r_D 及 r_R 分别为产物 D 及 R 的生成速率。反应的原料为 A 及 B 的混合液, 其中 A 的浓度等于 2 kmol/m^3 。

- (1) (1) 计算 A 的转化率达 95% 时所需的反应时间;
- (2) (2) A 的转化率为 95% 时, R 的收率是多少?
- (3) (3) 若反应温度不变, 要求 D 的收率达 70%, 能否办到?
- (4) (4) 改用全混反应器操作, 反应温度与原料组成均不改变, 保持空时与 (1) 的反应时间相同, A 的转化率是否可达到 95%?
- (5) (5) 在全混反应器中操作时, A 的转化率如仍要求达到 95%, 其它条件不变, R 的收率是多少?
- (6) (6) 若采用半间歇操作, B 先放入反应器内, 开始反应时 A 按 (1) 计算的时间均速加入反应器内。假如 B 的量为 1 m^3 , A 为 0.4 m^3 , 试计算 A 加完时, 组分 A 所能达到的转化率及 R 的收率。

解: (1) 第二章 2.9 题已求出 $t = 0.396 \text{ h} = 24.23 \text{ min}$

(2)

$$S_R = \left(\frac{dC_R}{dt} \right) / \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \frac{-dC_R}{dC_A} = \frac{1.6C_A}{1.6C_A + 16.4C_A^2} = \frac{1}{1 + 10.25C_A}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 2(1 - 0.95) = 0.1 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_R = \int_{C_{A0}}^{C_A} -S_R dC_A = \int_2^{0.1} -\frac{1}{1 + 10.25C_A} = \frac{1}{10.25} \ln(1 + 10.25C_A) \Big|_{0.1}^2$$

$$= 0.2305 \text{ kmol/m}^3$$

$$Y_R = \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{0.2305}{2} = 0.1153$$

(3) 若转化率仍为 0.95, 且温度为常数, 则 D 的瞬时选择性为:

$$S_D = \frac{2 \times 8.2C_A}{1.6 + 16.4C_A} = \frac{32.8(1 - X_A)}{34.4 - 32.8X_A}$$

D 的收率:

$$Y_D = \int_0^{X_{Af}} S_D dX_A = \int_0^{0.95} \frac{32.8(1 - X_A)}{34.4 - 32.8X_A} dX_A = 0.8348 > 0.7$$

这说明能使 D 的收率达到 70%

(4) 对全混流反应器, 若使 $\tau = t = 0.3958 \text{ h}$, 则有

$$0.3958 = \frac{C_{A0} - C_A}{1.6C_A + 16.4C_A^2}$$

解之得: $C_A = 0.4433$

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 0.7784 < 0.95$$

所以:

这说明在这种情况下转化率达不到 95%。

(5) (5) 对全混流反应器, 若 $X=0.95$, 则 R 的收率为:

$$Y_R = SX_{Af} = \frac{X_{Af}}{1 + 10.25C_{A0}(1 - X_{Af})} = \frac{0.95}{1 + 10.25 \times 2(1 - 0.95)} = 0.4691$$

(6) 依题意知半间歇式反应器属于连续加料而间歇出料的情况。为了求组分 A 的转化率及 R 的收率, 需要求出 A 及 R 的浓度随时间的变化关系, 现列出如下的微分方程组:

$$\text{对 A: } \frac{d(VC_A)}{dt} + (1.6C_A + 16.4C_A^2)V = Q_0C_{A0} \quad (1)$$

对 R:

$$\frac{d(VC_R)}{dt} - 1.6C_A V = 0 \quad (2)$$

$$V = V_0 + Q_0 t \quad (3)$$

$$V_0 = 1m^3$$

在反应时间 ($t=0.4038h$, 为方便起见取 $t \approx 0.4h$) 内将 $0.4 m^3$ 的 A 均速加入反

$$\text{应器内, 故 } Q_0 = \frac{0.4}{0.4} = 1m^3/h$$

采用间歇釜操作时, 原料为 A 与 B 的混合物, A 的浓度为 $2kmol/m^3$ 。现采用半间歇釜操作, 且 $V_B = 1m^3, V_A = 0.4m^3$, 故可算出原料 A 的浓度为:

$$C_{A0} = \frac{(1+0.4) \times 2}{0.4} kmol/m^3$$

由于:

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = C_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_A}{dt}$$

$$\frac{d(VC_R)}{dt} = C_R \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_R}{dt}$$

$$\frac{dV}{dt} = Q_0$$

代入 (1), (2) 式则得如下一阶非线性微分方程组:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{7 - C_A}{1 + t} - 1.6C_A - 16.4C_A^2 \quad (4)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = 1.6C_A - \frac{C_R}{1 + t} \quad (5)$$

初始条件: $t=0, C_A=0, C_R=0$

可用龙格——库塔法进行数值求解。取步长 $\Delta t=0.02h$, 直至求至 $t=0.4h$ 即可。

用 $t=0.4\text{h}$ 时的 C_A 和 C_R 可以进行 A 的转化率和 R 的收率计算:

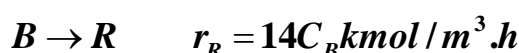
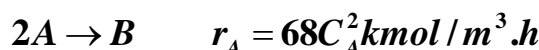
$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{C_{A0}V_A - C_A V}{C_{A0}V_A}$$

式中 V_A 为所加入的 A 的体积, 且 $V_A=0.4\text{m}^3$; C_{A0} 为所加入的 A 的浓度, 且 $C_{A0}=7\text{kmol/m}^3$; V 为反应结束时物系的体积, $V=1.4\text{m}^3$ 。

$$Y_R = \frac{C_R V}{C_{A0} V_A}$$

同理可以计算出 R 的收率:

3.10 在两个全混流反应器串联的系统中等温进行液相反应:



加料中组分 A 的浓度为 0.2kmol/m^3 , 流量为 $4\text{m}^3/\text{h}$, 要求 A 的最终转化率为 90%, 试问:

- (1) (1) 总反应体积的最小值是多少?
- (2) (2) 此时目的产物 B 的收率是多少?
- (3) (3) 如优化目标函数改为 B 的收率最大, 最终转化率为多少? 此时总反应体积最小值是多少?

解: (1)

$$V_r = V_{r1} + V_{r2} = \frac{Q_0 C_{A0} X_{A1}}{k_1 C_{A0}^2 (1 - X_{A1})^2} + \frac{Q_0 C_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{k_2 C_{A0}^2 (1 - X_{A2})^2}$$

$$\frac{1 + X_{A1}}{1 - X_{A1}} - \frac{1}{(1 - X_{A2})^2} = 0$$

对上式求 $dV_r/dX_{A1}=0$ 可得:

$$\text{将 } X_{A2}=0.9 \text{ 代入上式, 则 } 100(1 - X_{A1})^3 = 1 + X_{A1}$$

解之得 $X_{A1}=0.741$

所以总反应体积的最小值为

$$V_r = V_{r1} + V_{r2} = \frac{4}{68 \times 0.2} \left[\frac{0.741}{(1 - 0.741)^2} + \frac{0.9 - 0.741}{(1 - 0.9)^2} \right] = 3.249 + 4.676 = 7.925 \text{ m}^3$$

(2)

$$R_B = 34C_A^2 - 14C_B$$

$$C_{A1} = C_{A0}(1 - X_{Af}) = 0.0518$$

$$R_{B1} = 34C_{A1}^2 - 14C_{B1} = 0.09123 - 14C_{B1}$$

$$\tau_1 = \frac{V_{r1}}{Q_0} = \frac{C_{B1} - C_{B0}}{R_{B1}}$$

$$\frac{3.249}{4} = \frac{C_{B1}}{0.09123 - 14C_{B1}}$$

即

$$\text{解得 } C_{B1} = 0.005992 \text{ kmol/m}^3$$

$$\tau_2 = \frac{4.676}{4} = \frac{C_{B2} - C_{B1}}{34C_{A2}^2 - 14C_{B2}} = \frac{C_{B2} - 0.005992}{34C_{A0}(1 - X_{A2})^2 - 14C_{B2}}$$

同理
解得 $C_{B2} = 0.00126 \text{ kmol/m}^3$

$$Y_B = 2 \frac{C_{B2}}{C_{A0}} = \frac{2 \times 0.00126}{0.2} = 1.26\%$$

B 的收率:

(3) 目标函数改为 B 的收率, 这时的计算步骤如下: 对于第 i 个釜, 组分 A, B 的衡算方程分别为:

$$\frac{C_{Ai-1} - C_{Ai}}{68C_{Ai}^2} = \tau_i$$

对 A:

$$\frac{C_{Bi} - C_{Bi-1}}{34C_{Ai}^2 - 14C_{Bi}} = \tau_i$$

对 B:

当 $i=1$ 时,

$$\frac{C_{A0} - C_{A1}}{68C_{A1}^2} = \tau_1 \quad (1)$$

$$\frac{C_{B1}}{34C_{A1}^2 - 14C_{B1}} = \tau_1 \quad (2)$$

当 $i=2$ 时,

$$\frac{C_{A1} - C_{A2}}{68C_{A2}^2} = \tau_2 \quad (3)$$

$$\frac{C_{B2}}{34C_{A2}^2 - 14C_{B2}} = \tau_2 \quad (4)$$

由 (1) 式解出 C_{A1} 代入 (2) 式可解出 C_{B1} ; 由 (1) 式解出 C_{A1} 代入 (3) 式可解出 C_{A2} ; 将 C_{B1} 及 C_{A2} 代入 (4) 式可解出 C_{B2} , 其为 τ_1, τ_2 的函数, 即

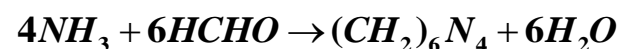
$$C_{B2} = f(C_{A0}, \tau_1, \tau_2) \quad (5)$$

式中 C_{A0} 为常数。由题意, 欲使 C_{B2} 最大, 则需对上述二元函数求极值:

$$\frac{\partial C_{B2}}{\partial \tau_1} = 0, \frac{\partial C_{B2}}{\partial \tau_2} = 0$$

联立上述两个方程可以求出 τ_1 及 τ_2 。题中已给出 Q_0 , 故由 $V_r = Q_0(\tau_1 + \tau_2)$ 可求出 C_{B2} 最大时反应器系统的总体积。将 τ_1, τ_2 代入 (5) 式即可求出 B 的最高浓度, 从而可进一步求出 Y_{Bmax} 。将 τ_1, τ_2 代入 C_{A2} , 则由 $X_{A2} = (C_{A0} - C_{A2}) / C_{A0}$ 可求出最终转化率。

3.11 在反应体积为 490cm^3 的 CSTR 中进行氨与甲醛生成乌洛托品的反应:



式中 (A) --NH_3 , (B) --HCHO , 反应速率方程为:

$$r_A = kC_A C_B^2 \quad \text{mol/l.s}$$

式中 $k = 1.42 \times 10^3 \exp(-3090/T)$ 。氨水和甲醛水溶液的浓度分别为 1.06mol/l 和 6.23mol/l, 各自以 1.50cm³/s 的流量进入反应器, 反应温度可取为 36℃, 假设该系统密度恒定, 试求氨的转化率 X_A 及反应器出口物料中氨和甲醛的浓度 C_A 及 C_B 。

解:

$$C_{A0} = \frac{4.06}{2} = 2.03 \quad \text{mol/l}$$

$$C_{B0} = \frac{6.32}{2} = 3.16 \quad \text{mol/l}$$

$$Q_0 = 2 \times 1.5 = 3.0 \quad \text{cm}^3/\text{s}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_B = C_{B0} - \frac{6}{4}C_{A0}X_A = 3.16 - 1.5 \times 2.03X_A$$

$$k = 1.42 \times 10^3 \exp(-3090/309) = 0.06447$$

$$V_r = \frac{Q_0 C_{A0} X_{Af}}{k C_A C_B^2} = \frac{Q_0 C_{A0} X_{Af}}{k C_{A0} (1 - X_A) (C_{B0} - \frac{6}{4} C_{A0} X_A)^2}$$

$$490 = \frac{3 X_{Af}}{0.06447 (1 - X_{Af}) (3.16 - 1.5 \times 2.03 X_{Af})^2}$$

即得:

$$\text{整理得: } X_{Af}^3 - 3.075 X_{Af}^2 + 3.162 X_{Af} - 1.077 = 0$$

$$\text{解得: } X_{Af} = 0.821$$

反应器出口 A, B 得浓度分别为:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 2.03 \times (1 - 0.821) = 0.3634 \quad \text{mol/l}$$

$$C_B = C_{B0} - \frac{6}{4}C_{A0}X_A = 3.16 - 1.5 \times 2.03 \times 0.821 = 0.6602 \quad \text{mol/l}$$

3.12 在一多釜串联系统, 2.2kg/h 的乙醇 和 1.8kg. h 的醋酸进行可逆反应。各个反应器的体积均为 0.01m³, 反应温度为 100℃, 酯化反应的速率常数为 4.76 × 10⁻⁴l/mol.min, 逆反应 (酯的水解) 的速率常数为 1.63 × 10⁻⁴ l/mol.min。反应混合物的密度为 864kg/m³, 欲使醋酸的转化率达 60%, 求此串联系统釜的数目。

解: 等体积的多釜串联系统

$$\tau = \frac{C_{Ai-1} - C_{Ai}}{k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D} \quad (A)$$

A, B, C, D 分别代表乙酸, 乙酸乙酯和水。由计量关系得:

$$C_B = C_{B0} - (C_{A0} - C_A)$$

$$C_C = C_D = C_{A0} - C_A$$

从已知条件计算出：

$$C_{A0} = \frac{1.8 \times 864}{4.0 \times 60} = 6.48 \quad \text{mol/l}$$

$$C_{B0} = \frac{2.2 \times 864}{4.0 \times 46} = 10.33 \quad \text{mol/l}$$

$$\tau = \frac{0.01 \times 864 \times 60}{4.0} = 129.6 \quad \text{min}$$

将上述数据代入 (A) 式，化简后得到：

$$C_{Ai-1} = 0.04056C_{Ai}^2 + 1.5113C_{Ai} - 0.887 \quad (B)$$

若 $i=1$ ，则 (B) 式变为： $0.04056C_{A1}^2 + 1.5113C_{A1} - 0.887 = C_{A0} = 6.48$

解之得： $C_{A1} = 4.364 \quad \text{mol/l}, X_{A1} = 0.326$

若 $i=2$ ，则 (B) 式变为： $0.04056C_{A2}^2 + 1.5113C_{A2} - 0.887 = C_{A1} = 4.364$

解之得： $C_{A2} = 3.20 \quad \text{mol/l}, X_{A1} = 0.506$

若 $i=3$ ，则 (B) 式变为： $0.04056C_{A3}^2 + 1.5113C_{A3} - 0.887 = C_{A2} = 3.2$

解之得： $C_{A3} = 2.53 \quad \text{mol/l}, X_{A1} = 0.609$

即：三釜串联能满足要求。

3.13 以硫酸为催化剂，由醋酸和丁醇反应可制得醋酸丁酯。仓库里闲置着两台反应釜，一台的反应体积为 3m^3 ，另一台则为 1m^3 。现拟将它们用来生产醋酸丁酯，初步决定采用等温连续操作，原料中醋酸的浓度为 0.15kmol/m^3 ，丁醇则大量过剩，该反应对醋酸为 2 级，在反应温度下反应速率常数等于 $1.2\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{kmol}$ ，要求醋酸的最终转化率不小于 50%，这两台反应釜可视为全混反应器，你认为采用怎样的串联方式醋酸丁酯的产量最大？为什么？试计算你所选用的方案得到的醋酸丁酯产量。如果进行的反应是一级反应，这两台反应器的串联方式又应如何？

解：因为反应级数大于 1，所以联立方式应当是小釜在前，大釜在后才能使醋酸丁酯产量最大。现进行计算：

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

$$\frac{V_{r2}}{Q_0} = \frac{C_{A0}(X_{A2} - X_{A1})}{kC_{A0}^2(1-X_{A2})^2} = \frac{3}{Q_0}$$

二式联立化简后得到：(将 $X_{A2}=0.5$ 代入)

$$0.5 - 2.75X_{A1} + 2.5X_{A1}^2 - X_{A1}^3 = 0$$

解之得： $X_{A1}=0.223$

$$Q_0 = \frac{kC_{A0}(1-X_{A1})^2}{X_{A1}} V_{r1} = \frac{1.2 \times 0.15(1-0.223)^2 \times 1}{0.223} = 0.4873 \quad \text{m}^3/\text{h}$$

$$\text{醋酸丁酯产量} = Q_0 C_{A0} X_{A2} = 0.4873 \times 0.15 \times 0.5 = 36.55 \quad \text{mol/h}$$

如果进行的是一级反应，可进行如下计算：

(1) (1) 小反应器在前，大反应器在后：

$$\frac{V_{r1}}{Q_0} = \frac{C_{A0}X_{A1}}{kC_{A0}(1-X_{A1})} = \frac{1}{Q_0}$$

$$\frac{V_{r2}}{Q_0} = \frac{C_{A0}(X_{A2}-X_{A1})}{kC_{A0}(1-X_{A2})} = \frac{3}{Q_0}$$

联立二式，且将 $X_{A2}=0.5$ 代入，化简后得到：

$$X_{A1}^2 - 3X_{A1} + 0.5 = 0$$

解得： $X_{A1}=0.1771$

$$Q_0 = \frac{k(1-X_{A1})}{X_{A1}} = \frac{1.2(1-0.1771)}{0.1771} = 5.576 \quad m^3/h$$

所以有：

$$\text{醋酸丁酯产量} = Q_0 C_{A0} X_{A2} = 5.576 \times 0.15 \times 0.5 = 0.4182 \quad kmol/h$$

(2) 大反应器在前，小反应器在后：

$$\frac{V_{r1}}{Q_0} = \frac{C_{A0}x_{A1}}{kC_{A0}(1-x_{A1})} = \frac{3}{Q_0}$$

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

解得 $X_{A1}=0.3924$

$$Q_0 = \frac{3k(1-X_{A1})}{X_{A1}} = \frac{3 \times 1.2(1-0.3924)}{0.3924} = 5.575 \quad m^3/h$$

所以有：

产量同前。说明对此一级反应，连接方式没有影响。

3.14 等温下进行 1.5 级液相不可逆反应： $A \rightarrow B + C$ 。反应速率常数等于 $5m^{1.5}/kmol^{1.5} \cdot h$ ，A 的浓度为 $2kmol/m^3$ 的溶液进入反应装置的流量为 $1.5m^3/h$ ，试分别计算下列情况下 A 的转化率达 95% 时所需的反应体积：(1) 全混流反应器；(2) 两个等体积的全混流反应器串联；(3) 保证总反应体积最小的前提下，两个全混流反应器串联。

解：(1) 全混流反应器

$$V_r = \frac{Q_0 C_{A0} X_A}{k C_{A0}^{1.5} (1-X_A)^{1.5}} = \frac{1.5 \times 2 \times 0.95}{5 \times 2^{1.5} \times (1-0.95)^{1.5}} = 18.02 \quad m^3$$

(2) (2) 两个等体积全混流反应器串联

$$V_{r1} = \frac{Q_0 C_{A0} X_{A1}}{k C_{A0}^{1.5} (1-X_{A1})^{1.5}}$$

$$V_{r2} = \frac{Q_0 C_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{k C_{A0}^{1.5} (1-X_{A2})^{1.5}}$$

由于 $V_{r1} = V_{r2}$ ，所以由上二式得：

$$\frac{X_{A1}}{(1-X_{A1})^{1.5}} = \frac{(X_{A2}-X_{A1})}{(1-X_{A2})^{1.5}}$$

将 $X_{A2}=0.95$ 代入上式, 化简后得到 $X_{A1}=0.8245$, 所以:

$$V_{r1} = \frac{Q_0 C_{A0} X_{A1}}{k C_{A0}^{1.5} (1-X_{A1})^{1.5}} = 2.379 \quad m^3$$

串联系统总体积为: $V_r = 2V_{r1} = 4.758 \quad m^3$

(3) (3) 此时的情况同 (1), 即 $V_r = 18.03 \quad m^3$

3.15 原料以 $0.5 m^3/min$ 的流量连续通入反应体积为 $20 m^3$ 的全混流反应器, 进行液相反应:



C_A, C_R 为组分 A 及 R 的浓度。 r_A 为组分 A 的转化速率, r_D 为 D 的生成速率。原料中 A 的浓度等于 $0.1 kmol/m^3$, 反应温度下, $k_1=0.1 min^{-1}$, $k_2=1.25 m^3/kmol \cdot min$, 试计算反应器出口处 A 的转化率及 R 的收率。

解:

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{2.0}{0.5} = 40 min$$

$$\tau = \frac{C_{A0} X_A}{k_1 C_{A0} (1-X_A)} = \frac{X_A}{0.1(1-X_A)}$$

所以:

$$X_A = 0.80, C_A = C_{A0}(1-X_A) = 0.02 kmol/m^3$$

$$\tau = \frac{C_R}{k_1 C_A - 2k_2 C_R^2} = 40$$

即为:

$$100C_A^2 + C_R - 0.08 = 0$$

$$C_R = 0.02372 kmol/m^3$$

$$Y_R = \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{0.02372}{0.1} = 0.2372$$

3.16 在全混流反应器中等温进行下列液相反应:



进料速率为 $360 l/h$, 其中含 25%A, 5%C (均按质量百分率计算), 料液密度等于 $0.69 g/cm^3$ 。若出料中 A 的转化率为 92%, 试计算:

(1) (1) 所需的反应体积;

(2) (2) B 及 D 的收率。已知操作温度下, $k_1=6.85 \times 10^{-5} l/mol \cdot s$;

$k_2=1.296 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$; $k_3=1.173 \times 10^{-5} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$; B 的分子量为 140; D 的分子量为 140。

解: 因 $M_B=M_D=140$, 所以 $M_A=M_C=70$

$$F_{A0} = \frac{Q_0 \rho W_A}{M_A} = \frac{360 \times 0.69 \times 0.25}{70} = 0.8871 \text{ kmol/h}$$

$$C_{A0} = \frac{F_{A0}}{Q_0} = \frac{0.8871 \times 1000}{360} = 2.46 \text{ mol/l}$$

$$F_{C0} = \frac{Q_0 \rho W_C}{M_C} = \frac{360 \times 0.69 \times 0.05}{70} = 0.1774 \text{ kmol/h}$$

$$C_{C0} = \frac{0.1774 \times 1000}{360} = 0.4929 \text{ mol/l}$$

$$\tau = \frac{C_{A0} X_A}{2(k_1 C_A^2 - k_2 C_B) + k_3 C_A C_C} \quad (1)$$

$$\tau = \frac{C_B}{k_1 C_A^2 - k_2 C_B} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{C_{C0} - C_C}{k_3 C_A C_C} \quad (3)$$

由 (2), (3) 式分别得:

$$C_B = \frac{k_1 \tau C_A^2}{1 + k_2 \tau} \quad (4)$$

$$C_C = \frac{C_{C0}}{1 + k_3 \tau C_A} \quad (5)$$

将 (4), (5) 式及上述数据代入 (1) 式, 可整理为 τ 的代数方程式, 解之得 $\tau = 3.831 \times 10^5 \text{ s} = 106.4 \text{ h}$

(1) (1) 反应体积 $V_r = \tau Q_0 = 106.4 \times 360 = 38300 \text{ l} = 38.30 \text{ m}^3$

(2) (2) 将 τ 代入 (4) 式得 $C_B = 1.016 \text{ mol/l}$, 所以 B 的收率为:

$$Y_B = \frac{2C_B}{C_{A0}} = \frac{2 \times 1.016}{2.46} = 82.60\%$$

对 A 作物料衡算: $C_{A0} - C_A = 2C_B + C_D$

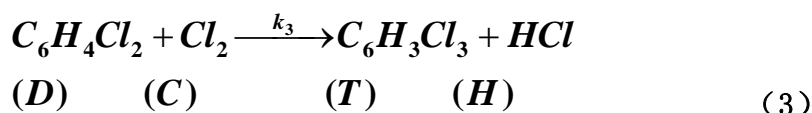
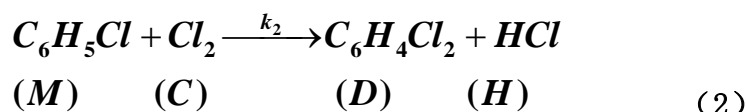
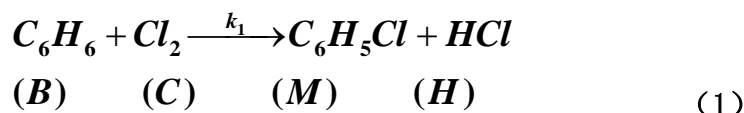
所以有:

$$C_D = C_{A0} - C_A - 2C_B = C_{A0} X_A - 2C_B = 2.46 \times 0.92 - 2 \times 1.016 = 0.2312 \text{ mol/l}$$

$$Y_D = \frac{C_D}{C_{A0}} = \frac{0.2312}{2.46} = 9.40\%$$

所以 D 的收率为:

3. 17 在 CSTR 中进行下述反应:



如果 $k_1/k_2=8$, $k_2/k_3=30$, $C_{B0}=10.0\text{mol/l}$, 氯对苯的加料比=1.4, $k_1\tau=1\text{ l/mol}$, (τ 为空时), 试计算反应器出口 B, M, D, T, C 的浓度。各个反应对各反应物均为一级。

解: $C_{B0}=10\text{kmol/m}^3, k_1/k_2=8, k_2/k_3=30, C_{C0}/C_{B0}=1.4, k_1\tau=1$

分别列出组分 B, M, D, T, C 的物料衡算式:

$$B:\tau = \frac{C_{B0} - C_B}{k_1 C_B C_C}, C_B = \frac{C_{B0}}{1 + C_C} \quad (1)$$

$$M:\tau = \frac{C_M}{k_1 C_B C_C - k_2 C_M C_C}, C_M = \frac{8 C_B C_C}{8 + C_C} \quad (2)$$

$$D:\tau = \frac{C_D}{k_2 C_C C_M - k_3 C_D C_C}, C_D = \frac{30 C_C C_M}{240 + C_C} \quad (3)$$

$$T:\tau = \frac{C_T}{k_3 C_C C_D}, C_T = \frac{1}{30} C_C C_D \quad (4)$$

$$C:C_C = C_{C0} - C_M - 2C_D - 3C_T \quad (5)$$

由 (5) 式得:

$$1.4 C_{B0} = C_C + C_M + 2C_D + 3C_T = C_C + \frac{8 C_B C_C}{8 + C_C} + \frac{60 C_C C_M}{240 + C_C} + \frac{1}{10} C_C C_D \quad (6)$$

联立 (1), (2), (3), (4), (6) 式 (五个方程, 五个未知数):

由 (2) 式得:

$$C_M = \frac{8 C_B C_C}{8 + C_C} = \frac{8 C_{B0} C_C}{(1 + C_C)(8 + C_C)} \quad (7)$$

由 (3) 式得:

$$C_D = \frac{30 C_C C_M}{240 + C_C} = \frac{240 C_{B0} C_C^2}{(240 + C_C)(1 + C_C)(8 + C_C)} \quad (8)$$

将 (1), (7), (8) 式代入 (6) 得:

$$1.4 C_{B0} = C_C + \frac{8 C_{B0} C_C}{(1 + C_C)(8 + C_C)} + \frac{480 C_{B0} C_C^2}{(240 + C_C)(1 + C_C)(8 + C_C)} + \frac{24 C_{B0} C_C^3}{(240 + C_C)(1 + C_C)(8 + C_C)}$$

$$\text{整理得: } C_C^4 + 475 C_C^3 + 3562 C_C^2 - 9232 C_C - 26880 = 0$$

$$\text{解得: } C_C = 0.908 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{代入 (1) 式得: } C_B = \frac{10}{1 + 3.345} = 2.301 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{代入 (7) 式得: } C_M = \frac{8 \times 2.301 \times 3.345}{8 + 3.345} = 5.427 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{代入 (8) 式得: } C_D = \frac{30 \times 3.345 \times 5.427}{240 + 3.345} = 2.238 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{代入 (4) 式得: } C_T = \frac{1}{30} \times 3.345 \times 2.238 = 0.0312 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{验证: } 1.4C_{B0} = C_C + C_M + 2C_D + 3C_T$$

$$\text{即: } 1.4 \times 10 = 3.345 + 5.427 + 2 \times 2.238 + 3 \times 0.0312 \quad 14.0 = 14.0$$

3. 18 根据例题 3. 12 中规定的条件和给定数据, 使用图解法分析此反应条件下是否存在多定态点? 如果为了提高顺丁烯二酸酐的转化率, 使原料以 $0.001 \text{ m}^3/\text{s}$ 的流速连续进入反应器, 其它条件不变, 试讨论定态问题, 在什么情况下出现三个定态点? 是否可能实现?

解: 由例 3. 11, 3. 12 知:

$$-R_A = kC_A C_B = 1.37 \times 10^{12} \exp(-12628/T) C_A C_B \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s}$$

$$T_0 = 326 \text{ K}, Q_0 = 0.01 \text{ m}^3/\text{h}, V_r = 2.65 \text{ m}^3$$

$$C_{A0} = 4.55 \text{ kmol/m}^3, C_{B0} = 5.34 \text{ kmol/m}^3$$

$$\Delta H_r = -33.5 \text{ kJ/mol} = -33.5 \times 10^3 \text{ kJ/kmol}$$

$$\rho \bar{C}_{pt} = 1980 \text{ kJ/m}^3 \cdot \text{K}$$

$$\text{移热速率方程: } q_r = Q_0 \rho \bar{C}_{pt} (T - T_0) = 19.8(T - 326) \quad (1)$$

放热速率方程:

$$q_g = (-\Delta H_r)(-R_A)V_r$$

$$= 33.5 \times 10^3 \times 1.37 \times 10^{12} \exp(-12628/T) C_{A0}(1 - X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A) \times 2.65 \quad (2)$$

$$\text{绝热操作方程: } T - T_0 = \frac{C_{A0}(-\Delta H_r)}{\rho \bar{C}_{pt}} X_A \quad (3)$$

由 (3) 式得:

$$X_A = \frac{\rho \bar{C}_{pt}}{C_{A0}(-\Delta H_r)} (T - T_0) \quad (4)$$

(4) (4) 代入 (2) 式得:

$$q_g = 33.5 \times 10^3 \times 1.37 \times 10^{12} \exp(-12628/T) C_{A0} \left[1 - \frac{\rho \bar{C}_{pt}}{C_{A0}(-\Delta H_r)} (T - T_0) \right] \left[C_{B0} - \frac{\rho \bar{C}_{pt}}{(-\Delta H_r)} (T - T_0) \right] \times 2.65 = 553.3 \times 10^{15} \exp(-12628/T) (128.8 - 0.6291T + 7.677 \times 10^{-4} T^2) \quad (5)$$

由 (1) 式及 (5) 式作图得:

| | | | | | | | | | |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T | 326 | 330 | 340 | 350 | 360 | 362.5 | 365 | 367.5 | 370 |
| q_g | 44.1 | 63.87 | 149.7 | 314.8 | 586.7 | 670.8 | 756.8 | 851.8 | 942.1 |

由上图可知, 此反应条件下存在着两个定态点。如果为了提高顺丁烯二酸酐的转化率, 使 $Q_0=0.001\text{m}^3/\text{s}$, 而保持其它条件不变, 则这时的移热速率线如 q'_r 所示。由图可知, q'_r 与 q_g 线无交点, 即没有定态点。这说明采用上述条件是行不通的。从例 3.11 可知, 该反应温度不得超过 373K, 因此从图上知, 不可能出现三个定态点的情况。

3.19 根据习题 3.3 所规定的反应及给定数据, 现拟把间歇操作改为连续操作。试问:

(1) (1) 在操作条件均不变时, 丙酸的产量是增加还是减少? 为什么?

(2) 若丙酸钠的转换率和丙酸产量不变, 所需空时为多少? 能否直接应用 3.3 中的动力学数据估算所需空时?

(3) 若把单釜操作改变三釜串联, 每釜平均停留时间为 (2) 中单釜操作时平均停留时间的三分之一, 试预测所能达到的转化率。

解: (1) 在操作条件均不变时, 用习题 3.3 中已算出的 $V_r=4512\text{l}$, $Q_0=57.84\text{l}/\text{min}$, 则可求出空时为 $\tau=4512/57.84=78\text{min}$ 。此即间歇操作时的 $(t+t_0)$ 。当改为连续操作时, 转化率下降了, 所以反应器出口丙酸的浓度也低于间歇反应器的结果。因 Q_0 维持不变, 故最后必然导致丙酸的产量下降。这是由于在连续釜中反应速率变低的缘故。

(2) 若维持 $X_A=0.72$, 则可由 3.3 题中的数据得出 $X_A=0.72$ 时所对应的反应速率, 进而求出这时对应的空时 $\tau=246.2\text{min}$ 。因题意要求丙酸产量不变, 故 Q_0 不能变, 必须将反应器体积增大至 14240 l 才行。

(3) 这时 $\tau_1=\tau/3=82.1\text{min}$ 。利用 3.3 题中的数据, 可求出 $R_A\sim X_A$ 之关系, 列表如下:

| | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|---------|---------|-----|
| X_A | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
| $-R_A$ | 0.1719 | 0.1391 | 0.1096 | 0.06016 | 0.02363 | 0 |

故可用作图法求此串联三釜最终转化率。第三釜出口丙酸钠的转化率为: $X_{A3}=0.787$ 。

3.20 根据习题 3.8 所规定的反应和数据, 在单个全混流反应器中转化率为 98.9%, 如果再有一个相同大小的反应釜进行串联或并联, 要求达到同样的转化率时, 生产能力各增加多少?

解: (1) 二个 300 l 全混串联釜, $X_{A2}=0.989$,

$$V_{r1} = \frac{Q_0 X_{A1}}{k(1 - X_{A1})} = 300 \quad (1)$$

$$V_{r2} = \frac{Q_0 (X_{A2} - X_{A1})}{k(1 - X_{A2})} = 300 \quad (2)$$

解得: $X_{A1}=0.8951$

代入 (1) 式求出此系统的体积流量:

$$Q_{0,2} = \frac{300 \times 0.08(1 - 0.8951)}{0.8951} = 2.812 \text{ l/s} = 168.7 \text{ l/min}$$

3.8 题中已算出 $Q_{0,1} = 16.02 \text{ l/min}$ 。因为最终转化率相同，故生产能力增加 $168.7/16.02=10.53$ 倍。

(2) 二个 300l 釜并联，在最终转化率相同时， Q_0 增加一倍，生产能力也增加一倍。

3.21 在反应体积为 0.75 m^3 的全混流反应器中进行醋酐水解反应，进料体积流量为 $0.05 \text{ m}^3/\text{min}$ ，醋酐浓度为 0.22 kmol/m^3 ，温度为 25°C ，出料温度为 36°C ，该反应为一级不可逆放热反应，反应热效应等于 -209 kJ/mol ，反应速率常数与温度的关系如下：

$$k = 1.8 \times 10^{-7} \exp(-5526/T), \text{ min}^{-1}$$

反应物料的密度为常数，等于 1050 kg/m^3 ，热容可按 $2.94 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ 计算。该反应器没有安装换热器，仅通过反应器壁向大气散热。试计算：

- (1) (1) 反应器出口物料中醋酐的浓度；
- (2) (2) 单位时间内反应器向大气散出的热量。

解：

$$T_0 = 298 \text{ K}, T = 309 \text{ K}, Q_0 = 0.05 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$\Delta H_r = -209 \times 10^3 \text{ kJ/kmol}$$

$$k = 1.8 \times 10^{-7} \exp(-5526/309) = 0.308$$

- (1) (1) 求转化率：

$$V_r = \frac{Q_0 X_{Af}}{k(1 - X_{Af})} = \frac{0.05 X_{Af}}{0.308(1 - X_{Af})} = 0.75$$

解得： $X_{Af} = 0.8221$

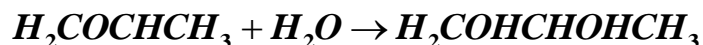
反应器出口物料中醋酐浓度：

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 0.22(1 - 0.8221) = 0.03914 \text{ kmol/m}^3$$

- (2) 单位时间内反应器向大气散出的热量：

$$\begin{aligned} Q' &= Q_0 \rho \bar{C}_{pt}(T - T_0) + (\Delta H_r)(-R_A)V_r \\ &= 0.05 \times 1050 \times 2.94(309 - 298) + (-209 \times 10^3)0.308 \times 0.22(1 - 0.8221)0.75 \\ &= -191 \text{ kJ/min} \end{aligned}$$

3.22 在反应体积为 1 m^3 的釜式反应器中，环氧丙烷的甲醇溶液与水反应生产丙二醇-1, 2：



该反应对环氧丙烷为一级，反应温度下反应速率常数等于 0.98 h^{-1} ，原料液中环氧丙烷的浓度为 2.1 kmol/m^3 ，环氧丙烷的最终转化率为 90%。

- (1) 若采用间歇操作，辅助时间为 0.65 h ，则丙二醇-1, 2 的日产量是多少？
- (2) 有人建议改在定态下连续操作，其余条件不变，则丙二醇-1, 2 的日产量又是多少？
- (3) 为什么这两种操作方式的产量会有不同？

解: $V_r = 1\text{m}^3, r_A = kC_A, k = 0.98\text{h}^{-1}, C_{A0} = 2.1\text{kmol/l}, X_A = 0.9$

(1) (1) 一级不可逆反应:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X_{Af}} = \frac{1}{0.98} \ln \frac{1}{1 - 0.9} = 2.35\text{h}$$

$$V_r = Q_0(t - t_0) = Q_0(2.35 + 0.65) = 1$$

所以 $Q_0 = 0.109\text{m}^3/\text{h}$

丙二醇的浓度 $= C_{A0}X_A = 2.1 \times 0.9 = 1.89\text{kmol/m}^3$

丙二醇的产量 $= 1.89 \times 1/3 = 0.63\text{kmol/h} = 15.15\text{kmol/日}$

(2) 采用定态下连续操作

$$V_r = \frac{Q_0 X_{Af}}{k(1 - X_{Af})} = \frac{Q_0 \times 0.9}{0.98(1 - 0.9)} = 1$$

所以 $Q_0 = 0.109\text{m}^3/\text{h}$

丙二醇的产量 $= 0.109 \times 1.89 = 0.2058\text{kmol/h} = 4.939\text{kmol/日}$

(3) 因连续釜在低的反应物浓度下操作, 反映速率慢, 故产量低。

3. 23 根据习题 3. 11 所规定的反应和数据, 并假定反应过程中溶液密度恒定且等于 1.02g/cm^3 , 平均热容为 $4.186\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$, 忽略反应热随温度的变化, 且为 -2231kJ/kg 乌洛托品, 反应物料入口温度为 25°C 。问:

(1) (1) 绝热温升是多少? 若采用绝热操作能否使转化率达到 80%? 操作温度为多少?

(2) (2) 在 100°C 下等温操作, 换热速率为多少?

解: $C_{A0} = 2.03\text{mol/l}, \rho = 1.02\text{kg/l}$

$$\begin{aligned} (-\Delta H_r) &= 2231\text{kJ/kg}(\text{乌洛托品}) = 312.3\text{kJ/mol}(\text{乌洛托品}) \\ &= 78.09\text{kJ/mol}(\text{氨}) \end{aligned}$$

$$\bar{C}_{pt} = 4.186\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$$

$$\lambda = \frac{C_{A0}(-\Delta H_r)}{\rho \bar{C}_{pt}} = \frac{2.03 \times 78.09}{1.02 \times 4.186} = 37.13\text{K}$$

(1) 绝热升温:

由物料衡算式 (见 3. 11 解答):

$$\tau = \frac{X_A}{\left[1.42 \times 10^3 \exp(-3090/T) \right] (1 - X_A)(3.16 - 3.045 X_A)^2}$$

由热量衡算式得: $T = 298 + 37.13 X_A$ 。

联立求解可得: $X_A = 0.8578 > 0.8$, $T = 329.9\text{K}$

可见, 绝热操作时转化率可以达到 80%。

(2) $T_0 = 298\text{K}$, 在 $T = 373\text{K}$ 下等温操作, 由物料衡算式可求出转化率:

$$\tau = \frac{430}{3} = \frac{X_A}{\left[1.42 \times 10^3 \exp(-3090/373) \right] (1 - X_A)(3.16 - 3.045 X_A)^2}$$

所以有: $X_A = 0.9052$

由 (3.87) 式可得物系与环境交换的热量:

$$\begin{aligned} q &= UA_h(T_0 - T) = Q_0 \rho \bar{C}_{pt}(T - T_0) + Q_0 C_{A0} X_{Af}(\Delta H_r) \\ &= 3 \times 10^{-3} \times 1.02 \times 4.186(373 - 298) + 3 \times 10^{-3} \times 2.03 \times 0.9052 \times 78.09 \\ &= 0.5302 \text{ kJ/s} \end{aligned}$$

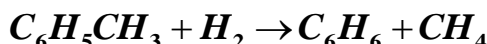
由上式知 $T_c > T$, 说明应向反应器供热。

3. 24 某车间采用连续釜式反应器进行己二酸和己二醇的缩聚反应, 以生产醇酸树脂。在正常操作条件下 (反应速度, 进出口流量等), 己二酸的转化率可达 80%。某班从分析知, 转化率下降到 70%, 检查发现釜底料液出口法兰处漏料, 经抢修后, 温度流量均保持正常操作条件。但转化率仍不能提高, 试分析其原因。如何使转化率提高到 80%?

解: 根据上述情况, 可能是反应器的搅拌系统有些问题, 导致反应器内部存在死区或部分物料走了短路, 这些均可导致反应器的效率降低, 从而使转化率下降。

4 管式反应器

4. 1 在常压及 800℃ 等温下在活塞流反应器中进行下列气相均相反应:



在反应条件下该反应的速率方程为:

$$r = 1.5C_T C_H^{0.5}, \text{ mol/l.s}$$

式中 C_T 及 C_H 分别为甲苯及氢的浓度, mol/l, 原料处理量为 2 kmol/h, 其中甲苯与氢的摩尔比等于 1。若反应器的直径为 50 mm, 试计算甲苯最终转化率为 95% 时的反应器长度。

解: 根据题意可知甲苯加氢反应为恒容过程, 原料甲苯与氢的摩尔比等于 1, 即:

$$C_{T0} = C_{H0}, \text{ 则有: } C_T = C_H = C_{T0}(1 - X_T)$$

式中下标 T 和 H 分别代表甲苯与氢, 其中:

$$C_{T0} = \frac{p_{T0}}{RT} = \frac{0.5 \times 1.013 \times 10^5}{8.314 \times 10^3 \times 1073} = 5.68 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$F_{T0} = Q_0 C_{T0} = 2/2 = 1 \text{ kmol/h} = 0.278 \times 10^{-3} \text{ kmol/s}$$

所以, 所需反应器体积为:

$$\begin{aligned} V_r &= Q_0 C_{T0} \int_0^{X_T} \frac{dX_T}{1.5C_T C_H^{0.5}} = Q_0 C_{T0} \int_0^{X_T} \frac{dX_T}{1.5C_T^{1.5}} \\ &= 0.278 \times 10^{-3} \int_0^{0.95} \frac{dX_T}{1.5(5.68 \times 10^{-3})^{1.5} (1 - X_T)^{1.5}} = 0.4329 \times \frac{(1 - 0.95)^{-2.5} - 1}{1.5 - 1} = 3.006 \text{ m}^3 \\ &\quad \frac{3.006}{0.05^2 \times 3.14/4} = 1531.1 \text{ m} \end{aligned}$$

所以, 反应器的长度为: $0.05^2 \times 3.14/4$

4. 2 根据习题 3. 2 所规定的条件和给定数据, 改用活塞流反应器生产乙二醇,

试计算所需的反应体积，并与间歇釜式反应器进行比较。

解：题给条件说明该反应为液相反应，可视为恒容过程，在习题 3.2 中已算出：

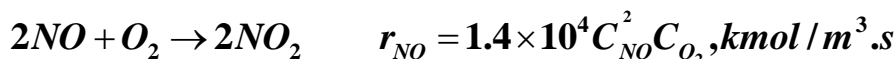
$$Q_0 = 275.8 \text{ l/h} \quad C_{A0} = 1.231 \text{ mol/l}$$

所以，所需反应器体积：

$$\begin{aligned} V_r &= Q_0 C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k C_{A0} (1 - X_A) (C_{B0} - C_{A0} X_A)} \\ &= \frac{Q_0}{k C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{275.8}{5.2 \times 1.231} \frac{0.95}{1 - 0.95} = 818.6 \text{ l} \end{aligned}$$

由计算结果可知，活塞流反应器的反应体积小，间歇釜式反应器的反应体积大，这是由于间歇式反应器有辅助时间造成的。

4.3 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 及 20°C 下在反应体积为 0.5 m^3 的活塞流反应器进行一氧化氮氧化反应：



式中的浓度单位为 kmol/m^3 。进气组成为 10%NO, 1%NO₂, 9%O₂, 80%N₂，若进气流量为 $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ （标准状况下），试计算反应器出口的气体组成。

解：由 NO 氧化反应计量方程式可知此过程为变容过程，其设计方程为：

$$\frac{V_r}{Q_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1.4 \times 10^4 C_A^2 C_B} \quad (\text{A})$$

式中 A, B 分别代表 NO 和 O₂。由题意可知，若能求得出出口转化率，由 (2.54) 式得：

$$y_i = \frac{y_{i0} - \frac{\nu_i}{\nu_A} y_{A0} X_A}{1 + \delta_A y_{A0} X_A}$$

便可求出反应器出口气体组成。已知：

$$\delta_A = \frac{\sum \nu_i}{|\nu_A|} = -\frac{1}{2}, y_{A0} = 0.10, y_{B0} = 0.09$$

$$Q_0 = 0.6(273 + 20)/273 = 0.644 \text{ m}^3/\text{h} = 1.7888 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$F_{i0} = \frac{0.6}{22.4} = 2.677 \times 10^{-2} \text{ kmol/h}$$

$$C_{A0} = \frac{2.677 \times 10^{-2} \times 0.1}{0.644} = 4.159 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{B0} = \frac{2.677 \times 10^{-2} \times 0.09}{0.644} = 3.743 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

所以，反应速率为：

$$r_A = 1.4 \times 10^4 \frac{C_{A0}^2 (1 - X_A)^2 (C_{B0} - \frac{1}{2} C_{A0} X_A)}{(1 - 0.05 X_A)^2 (1 - 0.05 X_A)}$$

$$= 1.4 \times 10^4 \frac{(1 - X_A)^2 (3.743 - 2.078 X_A) \times 10^{-3}}{(1 - 0.05 X_A)^3}$$

再将有关数据代入 (A) 式:

$$\frac{0.5 \times 14 \times 4.159 \times 10^{-3}}{1.789 \times 10^{-4}} = \int_0^{X_A} \frac{(1 - 0.05 X_A)^3}{(1 - X_A)^2 (3.743 - 2.078 X_A)} dX_A \quad (B)$$

用数值积分试差求得: $X_A = 99.7\%$

因此,

$$y_A = \frac{y_{A0} - y_{A0} X_A}{1 - 0.05 X_A} = \frac{0.1(1 - 0.997)}{1 - 0.05 \times 0.997} = 0.032\%$$

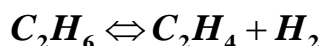
$$y_B = \frac{0.09 - \frac{1}{2} \times 0.1 \times 0.997}{1 - 0.05 \times 0.997} = 4.227\%$$

$$y_{NO_2} = \frac{0.1 + \frac{2}{2} \times 0.1 \times 0.997}{1 - 0.05 \times 0.997} = 11.546\%$$

$$y_{N_2} = \frac{0.8}{1 - 0.05 \times 0.997} = 84.197\%$$

另: 本题由于惰性气体 N_2 占 80%, 故此反应过程可近似按恒容过程处理, 也不会有太大的误差。

4.4 在内径为 76.2mm 的活塞流反应器中将乙烷热裂解以生产乙烯:



反应压力及温度分别为 $2.026 \times 10^5 \text{Pa}$ 及 815°C 。进料含 50% (mol) C_2H_6 , 其余为水蒸汽。进料量等于 0.178kg/s 。反应速率方程如下:

$$-\frac{dp_A}{dt} = kp_A$$

式中 p_A 为乙烷分压。在 815°C 时, 速率常数 $k = 1.0 \text{s}^{-1}$, 平衡常数 $K = 7.49 \times 10^4 \text{Pa}$, 假定其它副反应可忽略, 试求:

- (1) (1) 此条件下的平衡转化率;
- (2) (2) 乙烷的转化率为平衡转化率的 50% 时, 所需的反应管长。

解: (1) 设下标 A—乙烷, B—乙烯, H—氢。此条件下的平衡转化率可按平衡式求取:

$$K_p = \frac{p_B p_H}{p_A}$$

$$p_i = \frac{p_{i0} - \frac{v_i}{v_A} p_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$$

$$y_i = \frac{y_{i0} - \frac{v_i}{v_A} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}, \quad p_i = y_i P$$

$$y_{A0} = 0.5, \quad \delta_A = \frac{1+1-1}{1} = 1$$

$$y_A = \frac{y_{A0} - y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A} = \frac{0.5(1 - X_{Ae})}{1 + 0.5 X_{Ae}}$$

$$y_B = y_H = \frac{y_{B0} - \frac{v_B}{v_A} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$$

$$= \frac{0 - \frac{1}{-1} * 0.5 * X_{Ae}}{1 + 0.5 X_{Ae}} = \frac{0.5 * X_{Ae}}{1 + 0.5 X_{Ae}}$$

$$K = \frac{p_B p_H}{p_A} = \frac{y_B y_H P^2}{y_A P} = \frac{0.5 X_{Ae}^2}{(1 + 0.5 X_{Ae})(1 - X_{Ae})} P = 7.49 * 10^4$$

$$X_{Ae} = 0.61$$

若以 1 摩尔 C_2H_6 为基准，反应前后各组分的含量如下：

| | | | | | |
|-----|--|-------|-------|---|-----------|
| | $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2, H_2O, \Sigma$ | | | | |
| 反应前 | 1 | 0 | 0 | 1 | 2 |
| 平衡时 | $1 - X_e$ | X_e | X_e | 1 | $2 + X_e$ |

因此，平衡时各组分分压为：

$$p_B = \frac{P_1 X_e}{2 + X_e}, p_H = \frac{P_1 X_e}{2 + X_e}, p_A = \frac{P_1(1 - X_e)}{2 + X_e}$$

将其代入平衡式有：

$$\left(\frac{X_e}{2 + X_e}\right)^2 \times 2.026 \times 10^5 / \frac{1 - X_e}{2 + X_e} = 7.49 \times 10^4$$

解此一元二次方程得： $X_e = 0.61$

(2) (2) 所需的反应管长：首先把反应速率方程变为

$$-\frac{d(p_A / RT)}{dt} = \frac{kp_A}{RT}, kmol / m^3 \cdot s$$

以保证速率方程的单位与物料衡算式相一致。已知：

$$F_{A0} = \frac{0.178 \times 0.5}{30 \times 0.5 + 18 \times 0.5} = 0.0037 kmol / s$$

$$X_{Af} = 0.5 X_{Ae} = 0.305$$

代入物料衡算式有

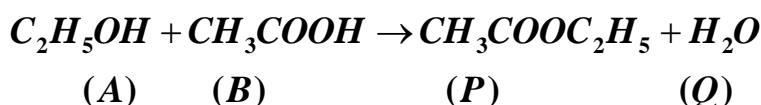
$$V_r = F_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{k \left(\frac{1-X_A}{2+X_A} \right) \frac{P_1}{RT}}$$

$$= \frac{0.0037 \times 8.314 \times 10^3 \times 1088}{1 \times 2.026 \times 10^5} \int_0^{0.305} \frac{2+X_A}{1-X_A} dX_A = 0.13 m^3$$

其反应管长:

$$L = \frac{0.13}{(0.0762)^2 \times 3.14/4} = 28.8 m$$

4.5 于 277℃, $1.013 \times 10^5 Pa$ 压力下在活塞流反应器进行气固相催化反应:



催化剂的堆密度为 $700 kg/m^3$, 在 277℃ 时, B 的转化速率为:

$$r_B = \frac{4.096 \times 10^{-7} (0.3 + 8.885 \times 10^{-6} p_Q)(p_B - p_P p_Q / 9.8 p_A)}{3600(1 + 1.515 \times 10^{-4} p_P)}, kmol/kg.s$$

式中的分压以 Pa 表示, 假定气固两相间的传质阻力可忽略不计。加料组成为 23%B, 46%A, 31%Q (均为重量%), 加料中不含酯, 当 $X_B=35\%$ 时, 所需的催化剂量是多少? 反应体积时多少? 乙酸乙酯的产量为 2083kg/h。

解: 由反应计量方程式知反应过程为恒容过程, 将速率方程变为 B 组分转化率的函数, 其中:

$$p_B = p_{B0}(1 - X_B), p_A = p_{A0} - p_{B0}X_B$$

$$p_P = p_{B0}X_B, p_Q = p_{Q0} + p_{B0}X_B$$

为求各组分初始分压, 须将加料组成的质量百分比化为摩尔百分比, 即 12.34%B, 32.1%A, 55.45%Q。于是有:

$$p_{B0} = 0.1234 \times 1.013 \times 10^5$$

$$p_{A0} = 0.3220 \times 1.013 \times 10^5$$

$$p_{Q0} = 0.5545 \times 1.013 \times 10^5$$

$$F_{B0} = \frac{2083}{3600 \times 88 \times 0.35} = 0.0188 kmol/s$$

将上述有关数据代入设计方程:

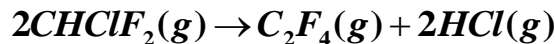
$$W = F_{B0} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{r_B}$$

采用数值积分便可得到所需的催化剂量: $W = 1.01 \times 10^4 kg$

其反应体积为:

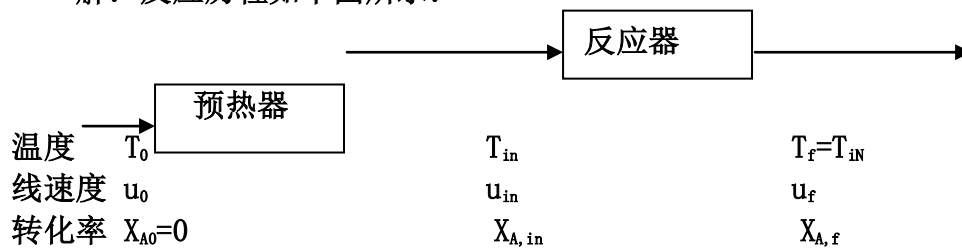
$$V_r = \frac{W}{\rho} = \frac{1.01 \times 10^4}{700} = 14.5 m^3$$

4.6 二氟一氯甲烷分解反应为一级反应:

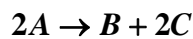


流量为 2kmol/h 的纯 CHClF_2 气体先在预热器预热至 700°C , 然后在一活塞流反应器中 700°C 等温下反应。在预热器中 CHClF_2 已部分转化, 转化率为 20% 。若反应器入口处反应气体的线速度为 20m/s , 当出口处 CHClF_2 的转化率为 40.8% 时, 出口的气体线速度是多少? 反应器的长度是多少? 整个系统的压力均为 $1.013 \times 10^5\text{Pa}$, 700°C 时的反应速率常数等于 0.97s^{-1} 。若流量提高一倍, 其余条件不变, 则反应器长度是多少?

解: 反应历程如下图所示:



该反应为变容过程, 其中 $y_{A0} = 1, \delta_A = 1/2$,



$$F'_{A0} = F_{A0}(1 - X'_{A0}) = 2(1 - 0.20) = 1.6$$

$$F'_{B0} = -\frac{\nu_B}{\nu_A} F_{A0} X'_{A0} = \frac{1}{2} * 2 * 0.2 = 0.2$$

$$F'_{C0} = 0.4$$

$$\therefore F'_{t0} = 2.2$$

$$F_{Af} = F_{A0}(1 - X_{Af}) = 2(1 - 0.408) = 1.184$$

$$F_{Bf} = -\frac{\nu_B}{\nu_A} F_{A0} X_{Af} = \frac{1}{2} * 2 * 0.408 = 0.408$$

$$F_{Cf} = 2 * 0.408 = 0.816$$

$$\therefore F_t = 2.408$$

$$\frac{u_f}{u'_0} = \frac{F_t}{F'_{t0}} = \frac{2.408}{2.2} = 1.0945$$

$$u_f = 1.0945 * 20 = 21.89\text{m/s}$$

由 (2.50) 式知:

$$Q = Q_0(1 + y_{A0}\delta_A X_A)$$

$$u = u_0(1 + y_{A0}\delta_A X_A)$$

由已知条件, 且考虑温度的影响可算出转化率为零时的线速度:

$$u_0 = \frac{u_{in}}{(1 + y_{A0}\delta_A X_{A,in}) \frac{T_{in}}{T_0}} = \frac{20}{1 + 0.5 \times 0.20 \frac{T_{in}}{T_0}} \frac{T_0}{T_{in}} = 18.18\text{m/s}$$

其出口处气体线速度为:

$$u_j = u_0(1 + y_{A0} \delta_A X_A) \frac{T_j}{T_0} = 18.18(1 + 0.5 \times 0.408) = 21.89 \text{ m/s}$$

由设计方程计算出反应器长度:

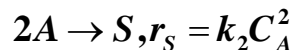
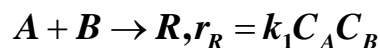
$$\frac{L}{u_{in}} = V_r / Q_{in} = C_{A,in} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{k C_{A,in} \frac{1 - X_A}{1 + 0.5 X_A}}$$

那么需求出以反应器入口为基准的出口转化率 X_{Af} 。据 $X_A = (F_{A0} - F_A) / F_{A0}$, 可求出 $F_{A,in} = 1.6 \text{ kmol/h}$, $F_{Af} = 1.184 \text{ kmol/h}$, 所以, $X_{Af} = (1.6 - 1.184) / 1.6 = 0.26$ 。因而有:

$$L = \frac{u_{in}}{k} \left[(1 + 0.5) \ln \frac{1}{1 - X_A} - 0.5 X_A \right] \Bigg|_0^{0.26} = \frac{20}{0.97} (0.452 - 0.13) = 6.63 \text{ m}$$

这是由于反应器的截面积没有固定, 固定的是反应气体的线速度等条件, 因此, 当流量提高一倍时, 而其余条件不变, 则反应器的长度并不变, 只是其截面积相应增加。

4.7 拟设计一等温反应器进行下列液相反应:



目的产物为 R, 且 R 与 B 极难分离。试问:

- (1) (1) 在原料配比上有何要求?
- (2) (2) 若采用活塞流反应器, 应采用什么样的加料方式?
- (3) (3) 如用间歇反应器, 又应采用什么样的加料方式?

解: 对于复合反应, 选择的原则主要是使目的产物 R 的最终收率或选择性最大, 根据动力学特征, 其瞬时选择性为:

$$S = \frac{1}{1 + 2k_2 C_A / k_1 C_B}$$

由此式可知要使 S 最大, C_A 越小越好, 而 C_B 越大越好, 而题意又给出 R 与 B 极难分离, 故又要求 C_B 不能太大, 兼顾二者要求:

- (1) 原料配比, 如果 R 与 B 极难分离为主要矛盾, 则除去第二个反应所消耗的 A 量外, 应按第一个反应的化学计量比配料, 而且使 B 组分尽量转化。
- (2) 若采用 PFR, 应采用如图所示的加料方式, 即 A 组分沿轴向侧线分段进料, 而 B 则在入口处进料。
- (3) 如用半间歇反应器, 应采取 B 一次全部加入, 然后慢慢加入 A 组分, 直到达到要求的转化率为止。

4.8 在管式反应器中 400°C 等温下进行气相均相不可逆吸热反应, 该反应的活化能等于 39.77 kJ/mol 。现拟在反应器大小, 原料组成及出口转化率均保持不变的前提下 (采用等温操作), 增产 35%, 请你拟定一具体措施 (定量说明)。设气体在反应器内呈活塞流。

解: 题意要求在反应器大小, 原料组成和出口转化率均保持不变, 由下式:

$$V_r/Q_0 = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kf(X_A)}$$

可知, Q_0 与反应速率常数成正比, 而改变反应温度又只与 k 有关, 所以, 提高反应温度可使其增产。具体值为:

$$Q_{02}/Q_{01} = k_2/k_1 = \frac{Ae^{\frac{39770}{8.314T_2}}}{Ae^{\frac{39770}{8.314 \times 673}}} = \frac{1+0.35}{1} = 1.35$$

解此式可得: $T_2=702.7K$ 。即把反应温度提高到 702.7K 下操作, 可增产 35%。

4.9 根据习题 3.8 所给定的条件和数据, 改用活塞流反应器, 试计算苯酚的产量, 并比较不同类型反应器的计算结果。

解: 用活塞流反应器:

$$V_r/Q_0 = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-X_A}$$

将已知数据代入得:

$$\frac{0.3}{Q_0} = \frac{1}{0.08} \ln \frac{1}{1-0.989}$$

解得: $Q_0 = 0.319m^3/min$, 所以苯酚产量为:

$$F_{A0}X_A = Q_0C_{A0}X_A = 0.319 \times 3.2 \times 0.989 = 1.01kmol/min$$

$$= 1.09 \times 94kg/min = 94.99kg/min$$

由计算可知改用 PFR 的苯酚产量远大于全混流反应器的苯酚产量, 也大于间歇式反应器的产量。但间歇式反应器若不计辅助时间, 其产量与 PFR 的产量相同 (当然要在相同条件下比较)。

4.10 根据习题 3.9 所给定的条件和数据, 改用活塞流反应器, 反应温度和原料组成均保持不变, 而空时与习题 3.9 (1) 的反应时间相同, A 的转化率是否可达到 95%? R 的收率是多少?

解: 对于恒容过程, 活塞流反应器所需空时与间歇反应器的反应时间相同, 所以 A 的转化率是可以达到 95%的。R 的收率与间歇反应器时的收率也相同, 前已算出收率为 11.52%。

4.11 根据习题 3.14 所给定的条件和数据, 改用活塞流反应器, 试计算: (1) 所需的反应体积; (2) 若用两个活塞流反应器串联, 总反应体积是多少?

解: (1) 用 PFR 时所需的反应体积:

$$V_r = Q_0C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}^{1.5}(1-X_A)^{1.5}} = \frac{Q_0C_{A0}^{-0.5}}{0.5k} [(1-X_A)^{-0.5} - 1]$$

$$= \frac{1.5 \times 2000^{-0.5}}{0.5 \times 0.1581} [(1-0.95)^{-0.5} - 1] = 1.47m^3$$

(2) 若用两个 PFR 串联, 其总反应体积与 (1) 相同。

4.12 在管式反应器中进行气相基元反应: $A + B \rightarrow C$, 加入物料 A 为气相,

B 为液体, 产物 C 为气体。B 在管的下部, 气相为 B 所饱和, 反应在气相中进行。已知操作压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, B 的饱和蒸汽压为 $2.532 \times 10^4 \text{ Pa}$, 反应温度 340°C , 反应速率常数为 $10^5 \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{min}$, 计算 A 的转化率达 50% 时, A 的转化速率。如 A 的流量为 $0.1 \text{ m}^3/\text{min}$, 反应体积是多少?

解: 此反应为气相反应, 从化学计量方程式看, 是变容反应过程, 但气相中 p_B 为常数, 故可看成恒容过程。假定为理想气体, 其中:

$$p_B = 2.532 \times 10^4 \text{ Pa}, k = 100 \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{min} = 10^5 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{min}$$

$$p_{A0} = (1.013 - 0.2532) \times 10^5 \text{ Pa}, p_A = p_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_B = \frac{p_B}{RT} = 2.532 \times 10^4 / (8.314 \times 10^3 \times 613) = 4.97 \times 10^{-3} \text{ kmol}/\text{m}^3$$

$$C_A = \frac{p_A}{RT} = \frac{0.7598 \times 10^5 (1 - X_A)}{8.314 \times 10^3 \times 613} = 0.0149 \times (1 - X_A)$$

当 $X_A=50\%$ 时, A 的转化速率为:

$$R_A = k C_A C_B = 10^5 \times 4.97 \times 10^{-3} \times 0.0149 \times (1 - 0.5) = 3.7 \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$$

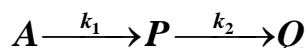
当 $Q_{0A} = 0.1 \text{ m}^3/\text{min}$ 时, $Q_{0B} = 0.1 \times 0.2532 / 0.7598 = 0.033 \text{ m}^3/\text{min}$

所以, $Q_0 = Q_{0A} + Q_{0B} = 0.133 \text{ m}^3/\text{min}$

此时所需反应体积为:

$$\begin{aligned} V_r &= Q_0 C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k C_A C_B} = \frac{Q_0}{k C_B} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} \\ &= \frac{0.133}{4.97 \times 10^{-3} \times 10^5} \ln \frac{1}{1 - 0.5} = 1.85 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 0.185 \text{ l} \end{aligned}$$

4.13 在一活塞流反应器中进行下列反应:



两反应均为一级, 反应温度下, $k_1=0.30 \text{ min}^{-1}$, $k_2=0.10 \text{ min}^{-1}$ 。A 的进料流量为 $3 \text{ m}^3/\text{h}$, 其中不含 P 和 Q, 试计算 P 的最高收率和总选择性及达到最大收率时所需的反应体积。

解: 对一级连串反应可得如下关系是:

$$Y_P = \frac{1}{1 - k_2/k_1} \left[(1 - X_A)^{k_2/k_1} - (1 - X_A) \right] \quad (\text{A})$$

若求最高收率, 即令:

$\partial Y_P / \partial X_A = 0$, 可得到:

$$(X_A)_m = 1 - (k_2/k_1)^{\frac{1}{1-k_2/k_1}} = 1 - \left(\frac{0.1}{0.3} \right)^{\frac{1}{1-0.1/0.3}} = 0.8076$$

将 $(X_A)_m$ 代入 (A) 式得最高收率:

$$(Y_P)_{\max} = \frac{1}{1 - 0.1/0.3} \left[(1 - 0.8076)^{0.1/0.3} - (1 - 0.8076) \right] = 57.84\%$$

P 的总选择性:

$$S_0 = \frac{(Y_P)_{\max}}{(X_A)_m} = \frac{0.5784}{0.8076} = 71.62$$

达到最大收率时的反应体积为:

$$V_r = Q_0 C_{A0} \int_0^{(X_A)_m} \frac{dX_A}{k_1 C_{A0} (1 - X_A)} = \frac{3}{60 \times 0.30} \ln \frac{1}{1 - 0.8076} = 0.275 m^3$$

4.14 液相平行反应:



式中 a 为化学计量系数。目的产物为 P。

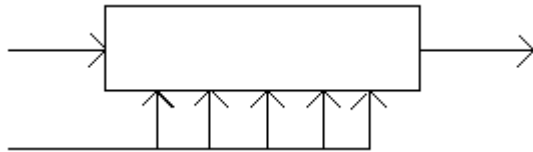
(1) (1) 写出瞬时选择性计算式。

(2) (2) 若 $a=1$, 试求下列情况下的总选择性。

(a) (a) 活塞流反应器 $C_{A0}=C_{B0}=10 \text{ kmol/m}^3$, $C_{Af}=C_{Bf}=1 \text{ kmol/m}^3$;

(b) (b) 连续釜式反应器, 浓度条件同 (a);

(c) (c) 活塞流反应器, 反应物 A 和 B 的加入方式如下图所示。反应物 A 从反应器的一端连续地加入, 而 B 则从不同位置处分别连续加入, 使得器内处处 B 的浓度均等于 1 kmol/m^3 , 反应器进出口处 A 的浓度分别为 19 和 1 kmol/m^3 。



解: (1) 设 A 为关键组分, 目的产物 P 的瞬时选择性为:

$$S_P = \frac{\frac{v_A}{v_P} r_P}{(-R_A)} = \frac{C_A C_B^{0.3}}{C_A C_B^{0.3} + \alpha C_A^{0.5} C_B^{1.3}} = \frac{1}{1 + \alpha C_A^{-0.5} C_B}$$

(2) 若 $a=1$, 求下列情况下的总选择性。

(a) 活塞流反应器, 因为 $C_{A0}=C_{B0}$, 其化学计量系数相同, 所以 $C_A=C_B$, 则有

$$S_P = \frac{1}{1 + C_A^{0.5}}, \text{ 因此}$$

$$S_{OP} = \frac{1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{Af}}^{C_{A0}} (-S_P) dC_A = \frac{1}{10 - 1} \int_1^{10} \frac{dC_A}{1 + C_A^{0.5}} = 0.326$$

(b) 连续釜式反应器

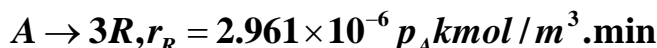
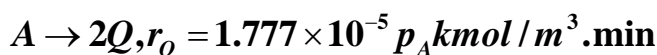
$$S_{OP} = S_{Pj} = \frac{1}{1 + C_A^{0.5}} = \frac{1}{2} = 0.5$$

(c) PFR, 且 B 侧线分段进料, 器内 B 的浓度均等于 1 kmol/m^3 , 则

$$S_P = \frac{1}{1 + C_A^{-0.5}}$$

$$S_{OP} = \frac{1}{19-1} \int_1^{19} \frac{dC_A}{1+C_A^{-0.5}} = 0.732$$

4.15 在活塞流反应器中等温等压 ($5.065 \times 10^4 \text{Pa}$) 下进行气相反应:



式中 P_A 为 A 的分压 Pa, 原料气含量 A10% (mol), 其余为惰性气体。若原料气处理量为 1800 标准 m^3/h , 要求 A 的转化率达到 90%, 计算所需的反应体积及反应产物 Q 的收率。

解: 此反应为复合反应系统, 一般需要多个物料衡算式联立求解, 方能解决问题。但这里三个平行反应均为一级, 可简化处理。其组分 A 的总转化速率为:

$$R_A = r_P + \frac{1}{2} r_Q + \frac{1}{3} r_R = (0.5922 + \frac{1}{2} \times 1.777 + \frac{1}{3} \times 0.2961) \times 10^{-5} P_A = 1.5794 \times 10^{-5} P_A$$

又为变容过程:

$$\delta_A = \frac{0.5922}{1.5794} \delta_1 + \frac{1.777}{2 \times 1.5794} \delta_2 + \frac{0.2961}{3 \times 1.5794} \delta_3$$

其中 $\delta_1 = 0, \delta_2 = 1, \delta_3 = 2$, 所以有 $\delta_A = 0.6875$

$$p_A = \frac{p_{A0}(1 - X_A)}{1 + \delta_A y_{A0} X_A} = \frac{5.065 \times 10^4 \times 0.1(1 - X_A)}{1 + 0.6875 \times 0.1 X_A} = \frac{5.065 \times 10^3(1 - X_A)}{1 + 0.06875 X_A}$$

$$F_{A0} = \frac{1800 \times 0.1}{22.4 \times 60} = 0.1339 \text{ kmol/min}$$

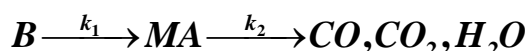
所需反应体积为:

$$\begin{aligned} V_r &= F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1.5794 \times 10^{-5} p_A} = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{1 + 0.06875 X_A dX_A}{1.5794 \times 10^{-5} \times 5.065 \times 10^3 (1 - X_A)} \\ &= \frac{0.1339}{8 \times 10^{-2}} \left\{ \left[(1 + 0.06875) \ln \frac{1}{1 - 0.9} - 0.06875 \times 0.9 \right] - 0 \right\} = 4.22 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$Y_Q = \frac{\frac{v_A}{v_Q} r_Q}{R_A} = \frac{\frac{1}{2} \times 1.777 \times 10^{-5} p_A}{1.5794 \times 10^{-5} p_A} = 0.5626$$

产物 Q 的收率:

4.16 在充填钒催化剂的活塞流反应器中进行苯 (B) 氧化反应以生产顺丁烯二酸酐 (MA):



这三个反应均为一级反应, 反应活化能 (kJ/mol) 如下:

$$E_1=70800, E_2=193000, E_3=124800$$

指前因子 (kmol/kg. h. Pa) 分别为

$$A_1=0.2171, A_2=1.372 \times 10^8, A_3=470.8$$

反应系在 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 和 704K 等温进行。原料气为苯蒸汽与空气的混合气, 其中含苯 1.8% (mol)。现拟生产顺丁烯二酸酐 1000kg/h , 要求其最终收率为 42%。假设 (1) 可按恒容过程处理; (2) 可采用拟均相模型。试计算

(1) 苯的最终转化率;

(2) 原料气需用量;

(3) 所需的催化剂量。

解: (1) 由题意知:

$$-dC_B/d\tau = (k_1 + k_3)C_B, \text{ 解之得:}$$

$$C_B = C_{B0} e^{-(k_1+k_3)\tau}$$

或:

$$1 - X_B = \frac{C_B}{C_{B0}} = e^{-(k_1+k_3)\tau}$$

且:

$$\frac{dC_{MA}}{d\tau} = k_1 C_B - k_2 C_{MA} = k_1 C_{B0} e^{-(k_1+k_3)\tau} - k_2 C_{MA}$$

解此一阶线性微分方程有:

$$Y_{MA} = \frac{C_{MA}}{C_{M0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} \left[e^{-k_2\tau} - e^{-(k_1+k_3)\tau} \right] = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} \left[(1 - X_B)^{\frac{k_2}{k_1+k_3}} - (1 - X_B) \right]$$

已知:

$$k_1 = 0.2171 e^{\frac{70800}{8.314 \times 704}} = 1.212 \times 10^{-4} \text{ kmol/kg.h.Pa}$$

$$k_2 = 1.372 \times 10^8 e^{\frac{193000}{8.314 \times 704}} = 6.559 \times 10^{-7} \text{ kmol/kg.h.Pa}$$

$$k_3 = 470.8 e^{\frac{124800}{8.314 \times 704}} = 2.587 \times 10^{-7} \text{ kmol/kg.h.Pa}$$

$$Y_{MA} = 0.42$$

代入上式化简得到:

$$0.2823 = \left[(1 - X_B)^{0.4466} - (1 - X_B) \right]$$

通过试差求出: $X_B = 83.45\%$

(2) 原料气需用量。由收率定义知: $Y_{MA} = n_{MA}/n_{B0} = F_{MA}/F_{B0}$

$$F_{B0} = \frac{F_{MA}}{Y_{MA}} = \frac{1000}{0.42 \times 98} = 24.295 \text{ kmol/h}$$

总原料气为: $F_t = 24.295/0.018 = 1349.75 \text{ kmol/h}$

(3) 欲使 X_B 达到 83.45%, 所需催化剂量由物料衡算式求得:

$$W = F_{B0} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{(k_1 + k_3)p_B} = \frac{F_{B0}}{(k_1 + k_3)p_{B0}} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{(1 - X_B)}$$

$$= \frac{24.295}{(1.212 + 0.2587) \times 10^{-6} \times 1.013 \times 10^5 \times 0.018} \ln \frac{1}{1 - 0.8345} = 16296.3 \text{ kg}$$

4.17 (1) 写出绝热管式反应器反应物料温度与转化率关系的微分方程;

(2) 在什么情况下该方程可化为线性代数方程, 并写出方程。回答问题(1),

(2) 时必须说明所使用的符号意义;

(3) 计算甲苯氢解反应 $C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$ 的绝热温升。原料气温度为 873K, 氢及甲苯的摩尔比为 5。反应热 $\Delta H_{298} = -49974 \text{ J/mol}$ 。热容 (J/mol K) 数据如下:

$$H_2: C_p = 20.786 \quad CH_4: C_p = 0.04414T + 27.87$$

$$C_6H_6: C_p = 0.1067T + 103.18 \quad C_6H_5CH_3: C_p = 0.03535T + 124.85$$

(4) 在(3)的条件下, 如甲苯最终转化率达到 70%, 试计算绝热反应器的出口温度。

解: (1) 绝热管式反应器反应物料温度 T 与转化率 X_A 的微分方程:

$$dT = \frac{w_{A0}(-\Delta H_r)_{T_r}}{M_A C_{pt}} dX_A \quad (A)$$

式中 $(-\Delta H_r)_{T_r}$ 为基准温度下的热效应; C_{pt} 为反应物料在基准温度下与反应温度 T 之间的热容; w_{A0} 为组分 A 的初始质量分率; M_A 为组分 A 的分子量。

(2) 如果不考虑热容 C_{pt} 随物料组成及温度的变化, 即用平均温度及平均组成下的热容 \bar{C}_{pt} 代替, 则积分(A)式得:

$$T - T_0 = \lambda(X_A - X_{A0}) \quad (B)$$

式中: T_0 为反应入口; X_{A0} 为初始转化率:

$$\lambda = \frac{w_{A0}(-\Delta H_r)_{T_r}}{M_A \bar{C}_{pt}}$$

此时(A)式化为线性方程。当 $X_{A0}=0$ 时, 又可写成:

$$T = T_0 + \lambda X_A$$

(3) 求绝热温升。已知 $T_0=873\text{K}$, $X_{A0}=0$, A 表示关键组分甲苯, 其初始摩尔分率 $y_{A0}=1/6$, 为计算方便将(B)式改写成:

$$T - T_0 = \frac{y_{A0}(-\Delta H_r)_{T_0}}{\bar{C}'_{pt}} \quad (C)$$

此时 \bar{C}'_{pt} 是以摩尔数为基准的。选入口 T_0 为基准温度, 需求出反应热 $(-\Delta H_r)_{873}$, 以转化 1mol 甲苯为计算基准, 则有:

$$(-\Delta H_r)_{873} = 49974 + 20.786(298 - 873) + \int_{873}^{298} (0.03535T + 124.85)dT$$

$$+ \int_{873}^{298} (0.04414T + 27.87)dT + \int_{873}^{298} (0.1067T + 103.18)dT = 80468.2 \text{ J/mol}$$

从基准温度 T_0 到出口温度反应物料的平均热容为:

$$\overline{C'}_{pt} = \frac{4}{6}\overline{C}_{pH_2} + \frac{1}{6}\overline{C}_{pCH_4} + \frac{1}{6}\overline{C}_{pC_6H_6} \quad (D)$$

式中各组分热容为各组分从基准温度至出口温度的平均热容。其绝热温升:

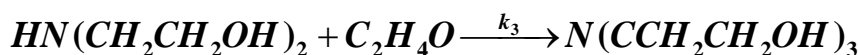
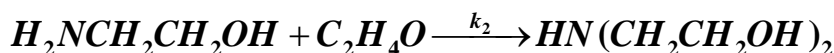
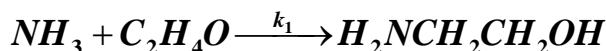
$$\lambda = \frac{y_{A0}(-\Delta H_r)_{873}}{\overline{C'}_{pt}} = \frac{1/6 \times 80468.2}{\overline{C'}_{pt}} \quad (E)$$

因为反应出口未知, 所以需将 (C), (D) 及 (E) 式联立试差求解得: $\lambda = 222K$

(4) 在 (3) 的条件下, 当 $X_A=0.7$ 时, 绝热反应器的出口温度:

$$T_j = 873 + 222 \times 0.70 = 1028.4K$$

4.18 氨水 (A) 与环氧乙烷 (B) 反应以生产一乙醇胺 (M), 二乙醇胺 (D) 及三乙醇胺, 反应如下:



反应速率方程为:

$$r_1 = k_1 C_A C_B, r_2 = k_2 C_M C_B, r_3 = k_3 C_D C_B$$

该反应系在等温下进行, 目的产物为一乙醇胺。

- (1) (1) 请你提出原料配比的原则, 并说明理由。
- (2) (2) 选定一种合适的反应器型式和操作方式。
- (3) (3) 根据 (2) 的结果, 说明原料加入方式。
- (4) (4) 反应时间是否有所限制? 为什么?

解: (1) 若提出原料配比原则, 应分析其动力学特征。这里以 B 为关键组分, 目的产物 M 的瞬间选择性:

$$S = \frac{1 - \frac{k_2 C_M}{k_1 C_A}}{1 + \frac{k_2 C_M}{k_1 C_A} + \frac{k_3 C_D}{k_1 C_A}}$$

由此看出 C_A 增大时, 则 S 也增大, 无疑, 相对来说 C_B 减少。也就是说配比原则是: 允许的条件下, 尽量使 A 过量。

(2) 根据 (1) 的结果, 可选活塞流反应器, 并使 B 从侧线分段进料, 而 A 从进口进料, 采用连续操作, 如图所示:

(3) 加料方式如 (2) 中的图示。

(4) 反应时间即停留时间有限制, 因为目的产物 M 为中间产物, 存在最佳收率, 为达到最大收率, 须控制最佳反应时间。

4.19 现有反应体积为 $1m^3$ 的活塞流反应器两个, 拟用来分解浓度为 $3.2kmol/m^3$ 的过氧化氢异丙苯溶液以生产苯酚和丙酮。该反应为一级不可逆反应, 并在 $86^\circ C$ 等温下进行, 此时反应速率常数等于 $0.08s^{-1}$ 。过氧化氢异丙苯溶

液处理量为 $2.4 \text{ m}^3/\text{min}$ 。试计算下列各种情况下过氧化氢异丙苯溶液的转化率。

- (1) (1) 两个反应器串联操作；
- (2) (2) 两个反应器并联操作，且保持两个反应器的原料处理量相同，即均等于 $1.2 \text{ m}^3/\text{min}$ ；
- (3) (3) 两个反应器并联操作，但两者原料处理量之比为 1:2，即一个为 $0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ ，另一个则为 $1.6 \text{ m}^3/\text{min}$ ；
- (4) (4) 用一个反应体积为 2 m^3 的活塞流反应器替代；
- (5) (5) 若将过氧化氢异丙苯的浓度提高到 $4 \text{ kmol}/\text{m}^3$ ，其余条件保持不变，那么，上列各种情况的计算结果是否改变？相应的苯酚产量是否改变？
- (6) (6) 比较上列各项的计算结果并讨论之，从中你得到哪些结论？

解：(1) 两个反应器串联操作如图示：



总反应体积为：

$$V_r = V_{r1} + V_{r2} = F_{A0} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(-R_A)} + F_{A0} \int_{X_{A1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)} = F_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)}$$

将有关数据代入即得：

$$X_{Af} = 1 - e^{-k\tau} = 1 - e^{\frac{-0.08 \times 2}{2.4/60}} = 98.17\%$$

(2) 结果同 (1)。

(3) 第一个反应器， $Q_{01} = 0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ ，

$$X_{A1} = 1 - e^{\frac{-0.08}{0.8/60}} = 0.9975$$

而第二个反应器， $Q_{02} = 1.6 \text{ m}^3/\text{min}$ ，

$$X_{A2} = 1 - e^{\frac{-0.08}{1.6/60}} = 0.9502$$

两个反应器出口混合后：

$$X_A = \frac{1}{3} \times 0.9975 + \frac{2}{3} \times 0.9502 = 0.9660$$

(4) 用一个反应体积为 2 m^3 代替，其结果同 (1)。

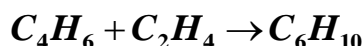
(5) 当 C_{A0} 提高到 $4 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 时，由 $X_{Af} = 1 - e^{-k\tau}$ 可知，转化率与 C_{A0} 无关，所以，上列各种情况计算结果不变，而对苯酚产量：(以摩尔流量表示)

$$F = F_{A0} X_A = Q_0 C_{A0} X_A$$

说明苯酚产量与 C_{A0} 成正比，即产量增加。

(6) 从上列各种计算结果比较看出：(a) 几个 PFR 串联与用一个大的 PFR，只要保持二者的总体积相同，其效果是一样的。(b) 在并联时，只要保持 $V_{r1}/Q_{01} = V_{r2}/Q_{02}$ ，其结果也是相同的。但 $V_{r1}/Q_{01} \neq V_{r2}/Q_{02}$ 时，其总转化率是下降的。(c) 对一级反应最终转化率与 C_{A0} 无关，但目的产物的产量与 C_{A0} 成正比关系。

4.20 在活塞流反应器中绝热进行丁二烯和乙烯合成环乙烯反应：



该反应为气相反应，反应速率方程为：

$$r_A = kC_A C_B$$

$$k = 3.16 \times 10^7 \exp(-13840/T), l/mol.s$$

进料为丁二烯与乙烯的等摩尔混合物，温度为 440℃。操作压力 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 。该反应的热效应等于 $-1.256 \times 10^5 \text{kJ/mol}$ 。假定各气体的热容为常数，且 $C_{PA}=154$, $C_{PB}=85.6$, $C_{PR}=249$, 单位为 $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ 。要求丁二烯的转化率达 12%，试计算

- (1) (1) 空时，平均停留时间及出口温度；
- (2) (2) 若改在 440℃ 下等温进行，重复 (1) 的计算；
- (3) (3) 440℃ 下等温反应时所需移走的热量。

解：(1) 此反应为绝热变温变容反应，空时：

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A C_B} = \frac{1}{C_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{(1 + \delta_A y_{A0} X_A)^2 dX_A}{k(1 - X_A)^2 (T_0/T)^2}$$

平均停留时间：

$$\bar{t} = \frac{V_r}{Q} = \frac{V_r}{Q_0(1 + \delta_A y_{A0} X_A)(T/T_0)} = \frac{1}{C_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{(1 + \delta_A y_{A0} X_A) dX_A}{k(1 - X_A)^2 (T_0/T)}$$

出口温度： $T = T_0 + \lambda X_A$ ，已知： $y_{A0} = 0.5, C_{A0} = C_{B0}, \delta_A = 1 - 2/1 = -1$ ，

并假定选入口温度 440℃ 为基准温度，题给 ΔH_r 为 440℃ 下的热效应。若以 1molA 为基准，则：

| | A | + | B | → | R | Σ |
|-------|-----------|---|-----------|---|-------|-----------|
| 反应前 | 1 | | 1 | | 0 | 2 |
| X_A | $1 - X_A$ | | $1 - X_A$ | | X_A | $2 - X_A$ |

所以，当 $X_A = 0.12$ 时，

$$y_A = y_B = (1 - 0.12)/(2 - 0.12) = 0.468$$

$$y_R = 0.12/(2 - 0.12) = 0.064$$

$$\bar{C}_{pt} = 154 \times 0.468 + 85.6 \times 0.468 + 229 \times 0.064 = 128.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$-\Delta H_r = 1.256 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\lambda = \frac{y_{A0}(-\Delta H_r)}{\bar{C}_{pt}(1 + \delta_A y_{A0} X_A)} = \frac{0.5 \times 1.256 \times 10^5}{128.1(1 - 0.5 \times 0.12)} = 521.5$$

$$C_{A0} = \frac{p_{A0}}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 0.5}{8.314 \times 10^3 \times 713} = 8.544 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

将数据代入并用数值积分得：

$$\tau = \frac{1}{8.544 \times 10^{-3}} \int_0^{0.12} \frac{(1 - 0.5X_A)^2 dX_A}{3.16 \times 10^7 \exp\left(-\frac{13840}{713 + 521.5X_A}\right)(1 - X_A)^2 \left(\frac{713}{713 + 521.5X_A}\right)^2}$$

$$= 68.1s$$

$$\bar{t} = \frac{1}{8.544 \times 10^{-3}} \int_0^{0.12} \frac{(1 - 0.5X_A) dX_A}{3.16 \times 10^7 \exp\left(-\frac{13840}{713 + 521.5X_A}\right)(1 - X_A)^2 \left(\frac{713}{713 + 521.5X_A}\right)}$$

$$= 67.5s$$

$$T = 273 + 440 + 521.5 \times 0.12 = 775.6K$$

(2)

在 440°C 下等温反应

$$k = 3.16 \times 10^7 \exp(-13840/713) = 0.117$$

$$\tau = \frac{1}{8.544 \times 10^{-3} \times 0.117} \int_0^{0.12} \frac{(1 - 0.5X_A)^2 dX_A}{(1 - X_A)^2}$$

$$= \frac{1}{8.544 \times 10^{-3} \times 0.117} \left[2(-0.5)(1 - 0.5) \ln(1 - X_A) + (-0.5)^2 X_A + \frac{(1 - 0.5)^2 X_A}{1 - X_A} \right] \Big|_0^{0.12} = 128s$$

$$\bar{t} = \frac{1}{8.544 \times 10^{-3} \times 0.117} \int_0^{0.12} \frac{(1 - 0.5X_A) dX_A}{(1 - X_A)^2}$$

$$= \frac{1}{8.544 \times 10^{-3} \times 0.117} \left[\frac{(1 - 0.5)X_A}{1 - X_A} + 0.5 \ln \frac{1}{1 - X_A} \right] \Big|_0^{0.12} = 132s$$

$$T = 440 + 273 = 713K$$

(3)

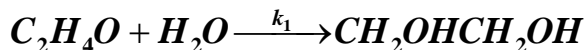
440°C 等温反应，需移走热量，如果忽略由于反应造成的各组分的变化所引起的热容量变化，则若维持等温反应必须移走反应所放出的热量：

$$q = (-\Delta H_r)_{713} (-R_A) dV_r = (-\Delta H_r)_{713} F_{A0} dX_A$$

$$= 1.256 \times 10^5 \times 0.12 F_{A0} = 1.507 \times 10^4 F_{A0} J/h$$

其中 F_{A0} 的单位为 mol/h

4. 21 环氧乙烷与水反应生成乙二醇，副产二甘醇：



这两个反应对各自的反应物均为一级，速率常数比 k_2/k_1 为 2，原料中水与环氧乙烷的摩尔比为 20，且不含产物。

(1) (1) 选择何种型式的反应器好？

(2) (2) 欲使乙二醇的收率最大，转化率为多少？

(3) 有人认为采用活塞流反应器好，乙二醇收率高但环氧乙烷转化率低，故建议采用循环反应器以提高总转化率，你认为这种建议是否可行？如果循环比 $\psi = 25$ ，并使空时与第 (2) 问的空时相等，则此时总转化率及乙二醇的收率是提

高还是降低？

解：(1) 为解决问题方便，选 $H_2O(B)$ 为关键组分，环氧乙烷，乙二醇分别用 A 和 Q 表示。则乙二醇的瞬时选择性为：

$$S = 1 - \frac{k_2 C_Q}{k_1 C_B}$$

分析可知欲使 $S \uparrow$ 必须使 $C_B \uparrow$ ，即使 H_2O 过量，因而选 PFR，且水从反应器入口进料，而环氧乙烷从侧线分段进料，相对来讲可使 C_B 更大。

(2) 对水，乙二醇，二甘醇 (E) 为连串反应，存在最大收率 (对乙二醇而言)，此反应为液相反应可视为恒容过程，根据速率方程有：

$$\frac{-dC_Q}{dC_B} = 1 - \frac{k_2 C_Q}{k_1 C_B} \quad (A)$$

因 $C_B = C_{B0}(1 - X_B)$, $C_Q = C_{Q0}Y_Q$ ，故上式又可写成：

$$\frac{dY_Q}{dX_B} = 1 - \frac{k_2 Y_Q}{k_1 (1 - X_B)} \quad (B)$$

初始条件 $X_B=0, Y_Q=0$ ，解此一阶线性常微分方程有：

$$Y_Q = \frac{1}{1 - k_2/k_1} \left[(1 - X_B)^{k_2/k_1} - (1 - X_B) \right] \quad (C)$$

$$\frac{\partial Y_Q}{\partial X_B} = 0$$

令 $\frac{\partial Y_Q}{\partial X_B} = 0$ 有：

$$X_{Bm} = 1 - \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/(1 - k_2/k_1)} = 1 - 2^{1/(1-2)} = 0.5$$

本题给原料中水与环氧乙烷的摩尔比为 20，其转化率是不可能达到这最佳转化率的。但它告诉我们，当 $C_A=0$ 时，为乙二醇的最大收率，即：

$$C_A = C_{A0} - [C_{B0}X_B + C_{B0}(X_B - Y_Q)] = 0 \quad (D)$$

$$1 = 2 \frac{C_{B0}}{C_{A0}} X_B - \frac{C_{B0}}{C_{A0}} Y_Q$$

解：

$$\frac{C_{B0}}{C_{A0}} = 20$$

又因为： $n_B:n_A=20:1$ ，所以有 $\frac{C_{B0}}{C_{A0}}$

代入可得：

$$Y_Q = 2X_B - 0.05 \quad (E)$$

将 (E) 式代入 (C) 式化简后可得：

$$X_B^2 + X_B - 0.05 = 0$$

解此一元二次方程得： $X_B=0.048$ ，也就是说欲使乙二醇收率最大，关键组分水的转化率为 4.8%。

(3) 有人建议采用循环反应器，以提高转化率是不行的，因为增加了返混，降低了反应速率，反而使 X_B 降低。如 $\Psi=25$ 时，可视为 CSTR，当空时与 (2) 中的

空时相等时，使总转化率下降，且使乙醇收率降低。

4.22 有一自催化液相反应 $A \rightarrow P$ ，其速率方程为 $R_A = kC_A C_P \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{min}$ ，反应温度下， $k = 1 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{min}$ ， $C_{A0} = 2 \text{ kmol/m}^3$ 每小时处理 1000mol 原料，其中 A 占 99% (mol)，其余为 P。要求最终转化率为 90%。

- (1) (1) 为使所需反应体积最小，采用何种型式反应器好？并算出你所选用的反应体积。
- (2) (2) 如果采用循环反应器，请确定最佳循环比及反应体积。
- (3) (3) 当循环比 $\psi = \infty$ 时，反应体积为多少？
- (4) (4) 当循环比 $\psi = 0$ 时，反应体积为多少？

解：(1) 从自催化反应动力学特性可知，速率 R_A 随 C_A 的变化存在极大值，

$$\frac{\partial(-R_A)}{\partial C_A} = k(C_{A0} + C_{P0}) - 2kC_A = 0$$

令：

$$(C_A)_{\infty} = \frac{C_{A0} + C_{P0}}{2} = \frac{2 + 0.02}{2} = 1.01 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{或：}(X_A)_{\infty} = 1 - C_A / C_{A0} = 1 - 1.01/2 = 0.495$$

其最大速率：

$$(-R_A)_{\infty} = kC_A C_P = kC_A (C_{A0} + C_{P0} - C_A) = 1.01(2.02 - 1.01) = 1.02 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{min}$$

故采用两器串联可使反应体积最小，如图示，以极值处为两器的分界线。

$$V_{r1} = \frac{F_{A0}(X_A)_{\infty}}{kC_{A0}(1 - X_{A\infty})(C_{P0} + C_{A0}X_{A\infty})} = \frac{1 \times 0.99 \times 0.495}{60 \times 2(1 - 0.495)(0.02 + 2 \times 0.495)} = 0.008 \text{ m}^3$$

$$V_{r2} = F_{A0} \int_{X_{A\infty}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{2(1 - X_A)(0.02 + 2X_A)} = \frac{F_{A0}}{2 \times 2} \int_{0.495}^{0.9} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(0.01 + X_A)}$$

$$= \frac{0.99}{60 \times 4 \times 1.01} \ln \frac{0.01 + X_A}{1 - X_A} \bigg|_{0.495}^{0.9} = 0.009 \text{ m}^3$$

$$\text{所需最小总体积：} V_r = V_{r1} + V_{r2} = 0.008 + 0.009 = 0.017 \text{ m}^3$$

(2) 如采用循环反应器，如图示：

其基本设计式：

$$V_r = F_{A0}(1 + \psi) \int_{X_{A1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)} = F_{A0}(1 + \psi) \int_{X_{A1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2(1 - X_A)(\beta + X_A)} \quad (\text{A})$$

式中 $\beta = C_{P0}/C_{A0} = 0.01$ ，为求最佳循环比，令：

$$\frac{\partial V_r}{\partial \psi} = F_{A0} \int_{X_{A1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)} - F_{A0}(1 + \psi) \frac{1}{-R_A(X_{A1})} \frac{dX_{A1}}{d\psi} = 0 \quad (\text{B})$$

$$X_{A1} = \frac{\psi X_{Af}}{1 + \psi}, \text{ 所以}$$

$$\frac{dX_{A1}}{d\psi} = \frac{(1 + \psi)X_{Af} - \psi X_{Af}}{(1 + \psi)^2} \quad (C)$$

将式 (C) 代入式 (B) 整理得:

$$\int_{X_{A1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)} = (X_{Af} - X_{A1}) \frac{1}{-R_A(X_{A1})}$$

$$\text{即: } \int_{X_{A1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2(1 - X_A)(\beta + X_A)} = \frac{X_{Af} - X_{A1}}{kC_{A0}^2(1 - X_{A1})(\beta + X_{A1})}$$

积分化简后得:

$$\frac{1}{1 + \beta} \ln \frac{\beta + X_A}{1 - X_A} \Big|_{X_{A1}}^{X_{Af}} = \frac{X_{Af} - X_{A1}}{(1 - X_{A1})(\beta + X_{A1})} \quad (D)$$

将 $X_{A1} = \frac{\psi X_{Af}}{1 + \psi}$ 代入 (D) 式, 整理得:

$$\ln \frac{(\beta + X_{Af})[1 + \psi(1 - X_{Af})]}{(1 - X_{Af})[\beta + \psi(\beta + X_{Af})]} = \frac{(1 + \psi)(1 + \beta)X_{Af}}{[\beta + \psi(\beta + X_{Af})][1 + \psi(1 - X_{Af})]} \partial y \quad (E)$$

将 $\beta = 0.01, X_{Af} = 0.9$ 代入 (E) 式化简得:

$$\ln \frac{0.91(1 + 0.1\psi)}{0.001 + 0.091\psi} = \frac{0.909(1 + \psi)}{(0.01 + 0.91\psi)(1 + 0.1\psi)}$$

试差求得: $\psi = 0.41$, 即为最佳循环比。所以, 对 (A) 式积分得 $\psi = 0.41$ 时的反应体积:

$$V_r = \frac{F_{A0}(1 + \psi)}{kC_{A0}^2(1 + \beta)} \ln \frac{0.909(1 + \psi)}{(0.01 + 0.91\psi)(1 + 0.1\psi)} = \frac{0.99 \times 1.41}{60 \times 2^2 \times 1.01} \times 3.21 = 0.018 m^3$$

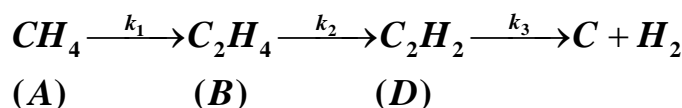
(3) 当循环比 $\psi = \infty$ 时, 即为 CSTR, 反应体积为

$$V_r = \frac{0.99 \times 0.9}{60 \times 2^2(1 - 0.9)(0.01 + 0.9)} = 0.04 m^3$$

(4) 当循环比 $\psi = 0$ 时, 即为 PFR, 反应体积为

$$V_r = F_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{2^2(1 - X_A)(0.01 + X_A)} = \frac{0.99}{60 \times 2^2(1 + 0.01)} \ln \frac{0.01 + X_A}{1 - X_A} \Big|_0^{0.9} = 0.028 m^3$$

4.23 在常压和 2300°C 下在管式反应器中进行纯度为 90% 的甲烷高温热裂解反应:



其速率方程为:

$$\begin{aligned}\frac{-dC_A}{d\tau} &= k_1 C_A \\ \frac{dC_B}{d\tau} &= \frac{1}{2} k_1 C_A - k_2 C_B \\ \frac{dC_D}{d\tau} &= k_2 C_B - k_3 C_D\end{aligned}$$

其速率常数为:

$$\begin{aligned}k_1 &= 4.5 \times 10^{13} \exp(-45800/T), s^{-1} \\ k_2 &= 2.6 \times 10^8 \exp(-20100/T), s^{-1} \\ k_3 &= 1.7 \times 10^6 \exp(-15100/T), s^{-1}\end{aligned}$$

试问:

- (1) (1) 若以 C_2H_4 为目的产物, 忽略第三步反应, C_2H_4 的最大收率为多少?
- (2) (2) 若考虑第三步反应, C_2H_4 的最大收率是否改变?
- (3) (3) 用图表示各组分浓度随空时的变化关系。
- (4) (4) 若改变甲烷的进料浓度, 产物分布曲线是否改变?
- (5) (5) 若改变反应温度, 产物分布曲线是否改变? 若提高反应温度, C_2H_4 的收率是增加还是减少? 乙炔的收率是增加还是减少?

解: 由化学反应计量关系式可知, 本反应是一个复杂的变容过程, 计算是较复杂的。但是, 实际上该高温裂解反应, 为得到中间目的产物, 通常 X_A 只有百分之几, 所以为便于计算和讨论, 本题可近似看成恒容过程。

- (1) (1) 若忽略第三步, C_2H_4 的最大收率:

$$Y_{B\max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)} = \left(\frac{8.37 \times 10^5}{1.05 \times 10^5}\right)^{1.05 \times 10^5 / (8.37 \times 10^5 - 1.05 \times 10^5)} = 7.97^{0.143} = 0.743$$

- (2) (2) 若考虑第三步反应, C_2H_4 的最大收率不变, 与 (1) 相同。
(3) (3) 用图表示各组分随空时的变化关系, 由动力学数据可导出

$$\begin{aligned}C_A &= C_{A0} e^{-k_1 \tau} \\ C_B &= \frac{\frac{1}{2} C_{A0} k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 \tau} - e^{-k_1 \tau}) \\ C_D &= \frac{\frac{1}{2} C_{A0} k_1 k_2}{k_1 - k_2} \left(\frac{e^{-k_3 \tau} - e^{-k_2 \tau}}{k_2 - k_3} - \frac{e^{-k_3 \tau} - e^{-k_1 \tau}}{k_1 - k_3} \right)\end{aligned}$$

因题中未给出原料的其他组分, 现假定原料中不含产物, 则最终产物 C 或 H_2 的浓度据物料衡算导出, 如 C (这里假定碳的拟浓度, 用 C_C 表示)

$$C_C = C_{A0} - C_A - 2C_B - 2C_D$$

$$Y_C = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} - 2 \frac{C_B}{C_{A0}} - 2 \frac{C_D}{C_{A0}} = X_A - Y_B - Y_D$$

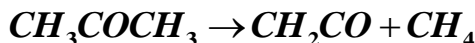
或:

因此, 各组分 $C_i/C_{A0} \sim \tau$ 的关系可据上式做出, 其示意图如下:

(4) 若改变甲烷的进料浓度, 产物相对浓度分布曲线趋势不变, 但产物浓度的绝对量是变的。

(5) 若改变反应温度, 产物分布曲线改变。若提高反应温度, 有利于活化能大的反应, 所以 C_2H_4 的收率增加, 而乙炔收率减少。

4. 24 温度为 1000K 的纯丙酮蒸汽以 8kg/s 的流量流入内径为 26mm 的活塞流反应器, 在其中裂解为乙烯酮和甲烷:



该反应为一级反应, 反应速率常数与温度的关系为:

$$\ln k = 34.34 - 34222/T$$

k 的单位为 s^{-1} 。操作压力为 162kPa。反应器用温度为 1300K 的恒温热源供热, 热源与反应气体间的传热系数等于 $110W/m^2K$, 要求丙酮的转化率达 20%。

各反应组分的热容 ($J/mol \cdot K$) 与温度 (K) 的关系如下:

$$CH_3COH_3 : C_p = 26.63 + 0.183T - 45.86 \times 10^{-6}T^2$$

$$CH_2CO : C_p = 20.04 + 0.0945T - 30.95 \times 10^{-6}T^2$$

$$CH_4 : C_p = 13.39 + 0.077T - 18.71 \times 10^{-6}T^2$$

298K 时的反应热等于 $80.77kJ/mol$ 。

(1) (1) 计算所需的反应体积;

(2) (2) 绘制轴向温度分布及轴向丙酮浓度分布图。

解: 此反应为非绝热变容变温反应。其中

$$T_0 = 1000K; T_C = 1300K; d_t = 0.026m; M_A = 58; F_{A0} = 8000/58 = 137.93mol/s;$$

$$U = 110W/m^2 \cdot K \cdot s; (\Delta H_r)_{298} = 80.77kJ/mol$$

。现选入口温度 T_0 为基准温度, 需求出:

$$(\Delta H_r)_{T_0} = (\Delta H_r)_{298} + \int_{298}^{1000} C_{pA} dT + \int_{298}^{1000} C_{pB} dT - \int_{298}^{1000} C_{pC} dT$$

$$(\Delta H_r)_{T_0} = 81544.4J/mol$$

将有关数据代入得

然后将所需数据代入基本设计方程得微分方程组:

$$(1) \frac{dX_A}{dz} = 3.847 \times 10^6 (-R_A)$$

$$(2) \frac{dT}{dz} = -\frac{43.272}{F_t C_{pt}} (-R_A) + \frac{8.980}{F_t C_{pt}} (T_C - T)$$

$$(3) (-R_A) = 1.597 \times 10^{16} \exp(-34222/T) \frac{1-X_A}{1+X_A}$$

$$z = 0, T = T_0, X_A = 0$$

式中 $\delta_A = 1, y_{A0} = 1, F_t C_{pt} = \sum F_i C_{pi}$, 此方程组用数值法求解。这里为方便学生用手算采用改良欧拉法, 计算结果列入表中:

丙酮裂解反应器的轴向 X_A 和 C_A 及 T 的分布

| T, K | Z, m | X_A | C_A, mol |
|--------|-------|--------|------------|
| | 0.0 | 0.0 | 19.485 |
| 1000.0 | 100.0 | 0.0097 | 19.296 |

| | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| 1003.5 | 200.0 | 0.0204 | 19.088 |
| 1006.3 | 500.0 | 0.0643 | 18.232 |
| 1018 | 800.0 | 0.1122 | 17.299 |
| 1027 | 1100.0 | 0.1658 | 16.254 |
| 1032.2 | 1400.0 | 0.2205 | 15.189 |

达到 20%转化率所需反应体积，可按线性内插法确定反应器轴向长度：

$$L = 1400 - \frac{1400 - 1100}{0.2205 - 0.1658}(0.2205 - 0.1658) = 1400 - 112.43 = 1287.57m$$

再求反应体积：

$$V_r = \frac{\pi}{4} d_t^2 L = \frac{3.14 \times 0.026^2}{4} \times 1287.57 = 0.6833m^3$$

显然，气体流过如此长的管道压力降是不可忽略的。而上述计算是基于等压情况处理的，较准确的计算应考虑压降的影响，应再加一个动量衡算式，然后再联立求解。不过，实际上如此长的管道是不可取的，应考虑很多根管子并联，即列管式反应器，这里不再多述。

(2) 可根据表中数据绘制轴向反应温度及丙酮浓度分布图。(这里从略)

4.25 在等温活塞流反应器中进行一级不可逆反应，正逆反应的反应速率常数 \bar{k} 和 \bar{k} 与温度的关系如下：

$$\bar{k} = 2 \times 10^6 \exp\left(-\frac{5000}{T}\right), \bar{k} = 3.5 \times 10^9 \exp\left(-\frac{9000}{T}\right)$$

要求最终转化率为 90%，试问在什么温度下操作所需的反应体积最小？

解：由 (2.31) 式：

$$\bar{E} - \bar{E} = \frac{1}{\nu} \Delta H_r$$

可知，当 $\bar{E} = 5000R, \bar{E} = 9000R$ 时，即 $\bar{E} > \bar{E}$ ，所以 $\Delta H_r < 0$ ，故可判定此反应为可逆放热反应。据式 (2.37)

$$T_{op} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{\bar{E} - \bar{E}} \ln \frac{\bar{E}}{\bar{E}}}$$

求最佳温度，其中 T_e 为对应于转化率为 90% 时的平衡温度，对一级可逆反应有：

$$T_e = \frac{\bar{E} - \bar{E}}{R \ln \left[\frac{\bar{A}}{\bar{A}} \frac{X_A}{1 - X_A} \right]} = \frac{9000 - 5000}{\ln \left[\frac{3.5 \times 10^9}{2 \times 10^6} \frac{0.9}{1 - 0.9} \right]} = 413.9K$$

$$T_{op} = \frac{413.9}{1 + \frac{413.9}{9000 - 5000} \ln \frac{9000}{5000}} = 390.2K$$

所以：

即，在 390.2K 下操作所需的反应体积最小。

5 停留时间分布与反应器

5.1 设 $F(\theta)$ 及 $E(\theta)$ 分别为闭式流动反应器的停留时间分布函数及停留时间分布密度函数, θ 为对比时间。

(1) (1) 若该反应器为活塞流反应器, 试求

(a) (a) $F(1)$ (b) $E(1)$ (c) $F(0.8)$ (d) $E(0.8)$ (e) $E(1.2)$

(2) 若该反应器为全混流反应器, 试求

(a) $F(1)$ (b) $E(1)$ (c) $F(0.8)$ (d) $E(0.8)$ (e) $E(1.2)$

(3) 若该反应器为一个非理想流动反应器, 试求

(a) $F(\infty)$ (b) $F(0)$ (c) $E(\infty)$ (d) $E(0)$ (e) $\int_0^\infty E(\theta) d\theta$ (f) $\int_0^\infty \theta E(\theta) d\theta$

解: (1) 因是活塞流反应器, 故符合理想活塞流模型的停留时间分布, 由 (5.33-5.36) 式可得:

(a) $F(1)=1.0$ (b) $E(1)=\infty$ (c) $F(0.8)=0$ (d) $E(0.8)=0$ (e) $E(1.2)=0$

(2) (2) 因是全混流反应器, 故符合理想全混流模型的停留时间分布, 由 (5.33-5.36) 式可得:

(a) $F(1)=1-e^{-1}=0.6321$ (b) $E(1)=e^{-1}=0.3679$ (c) $F(0.8)=1-e^{-0.8}=0.5507$

(d) $E(0.8)=e^{-0.8}=0.4493$ (e) $E(1.2)=0.3012$

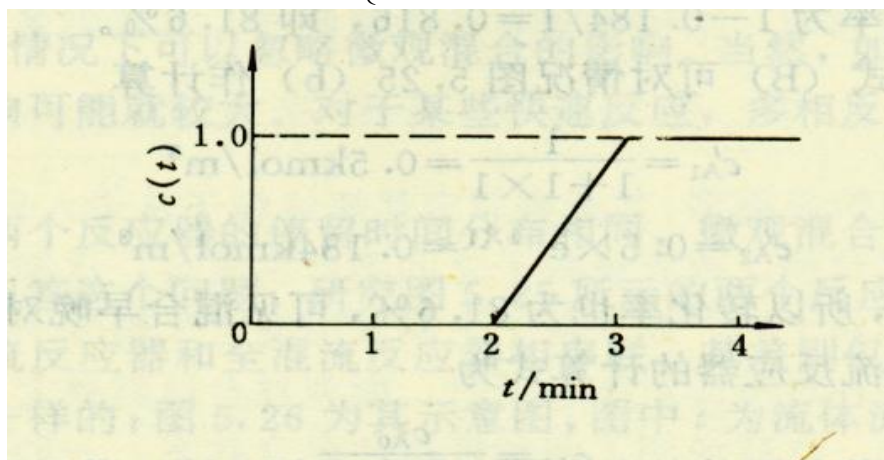
(3) (3) 因是一个非理想流动反应器, 故可得:

(a) $F(\infty)=1$ (b) $F(0)=0$ (c) $E(\infty)=0$ (d) $E(0)>1$ (e) $\int_0^\infty E(\theta) d\theta =1$

(f) $\int_0^\infty \theta E(\theta) d\theta =1$

5.2 用阶跃法测定一闭式流动反应器的停留时间分布, 得到离开反应器的示踪剂与时间的关系如下:

$$c(t) = \begin{cases} 0 & t \leq 2 \\ t-2 & 2 \leq t \leq 3 \\ 1 & t \geq 3 \end{cases}$$



试求:

(1) (1) 该反应器的停留时间分布函数 $F(\theta)$ 及分布密度函数 $E(\theta)$ 。

(2) (2) 数学期望 $\bar{\theta}$ 及方差 σ_θ^2 。

- (3) (3) 若用多釜串联模型来模拟该反应器, 则模型参数是多少?
 (4) (4) 若用轴相扩散模型来模拟该反应器, 则模型参数是多少?
 (5) 若在此反应器内进行一级不可逆反应, 反应速率常数 $k=1\text{min}^{-1}$, 且无副反应, 试求反应器出口转化率。

解: (1) 由图可知 $C_0=C(\infty)=1.0$, 而 $F(\theta)=F(t)=C(t)/C(\infty)$, 所以:

$$F(\theta)=F(t)=\begin{cases} 0 & t \leq 2, & \theta \leq 0.8 \\ t-2 & 2 \leq t \leq 3, & 0.8 \leq \theta \leq 1.2 \\ 1 & t \geq 3, & \theta \geq 1.2 \end{cases}$$

如下图所示:

由 (5.20) 式可得平均停留时间:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^1 t dF(t) = \int_0^1 [F(t) + 2] dF(t) = 2.5\text{min}$$

即为上图中阴影面积。由 (5.5) 式得:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \begin{cases} 0 & t < 2 \\ 1 & 2 \leq t \leq 3 \\ 0 & t > 3 \end{cases}$$

所以:

$$E(\theta) = \bar{t}E(t) = \begin{cases} 0 & \theta < 0.8 \\ 2.5 & 0.8 \leq \theta \leq 1.2 \\ 0 & \theta > 1.2 \end{cases}$$

如右图所示:

(2) 由于是闭式系统, 故 $\bar{t} = V_r/Q = \tau$, 所以 $\bar{\theta} = 1$
 由式 (5.23) 可得方差:

$$\sigma_{\theta}^2 = \int_0^{\infty} \theta^2 E(\theta) d\theta - \bar{\theta}^2 = \int_{0.8}^{1.2} 2.5\theta^2 d\theta - 1 = 0.01333$$

(3) 由 (5.20) 式可得模型参数 N 为: $N = 1/\sigma_{\theta}^2 = 1/0.01333 = 75$

(4) (4) 由于返混很小, 故可用 $\sigma_{\theta}^2 \approx 2/Pe$, 所以:

$$Pe \approx 2/\sigma_{\theta}^2 = 2/0.01333 = 150$$

(5) 用多釜串联模型来模拟, 前已求得 $N=75$, 应用式 (3.50) 即可计算转化率:

$$X_A = 1 - 1/(1 + k \frac{\tau}{N})^N = 1 - 1/(1 + \frac{1 \times 2.5}{75})^{75} = 0.9145$$

同理, 亦可用扩散模型即 (5.69) 式得 $X_A=0.9146$ 。两种方法计算结果相当吻合。

5.3 用阶跃法测定一闭式流动反应器的停留时间分布, 得到离开反应器的示踪剂与时间的关系如下:

| | | | | | | | | | | |
|------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| t, s | 0 | 15 | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 | 75 | 90 | 100 |
|------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| C(t), g/cm ³ | 0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 5.5 | 6.5 | 7.0 | 7.7 | 7.7 |
|-------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

- (1) (1) 试求该反应器的停留时间分布及平均停留时间。
 (2) 若在该反应器内的物料为微观流体, 且进行一级不可逆反应, 反应速率常数 $k=0.05\text{s}^{-1}$, 预计反应器出口处的转化率。
 (3) 若反应器内的物料为宏观流体, 其它条件均不变, 试问反应器出口处的转化率又是多少?

解: (1) 由式 (5.17) 计算出反应器的停留时间分布, 即:

$$F(t)=C(t)/C(\infty)=C(t)/7.7$$

所得数据见下表所示:

| | | | | | | | | | | |
|------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|
| t, s | 0 | 15 | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 | 75 | 95 | 100 |
| F(t) | 0 | 0.064 | 0.129 | 0.259 | 0.519 | 0.714 | 0.844 | 0.909 | 1.0 | 1.0 |
|) | | 9 | 9 | 7 | 5 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 |

将上述数据作图即为反应器停留时间分布。

根据 $\bar{t} = \int_0^1 t dF(t) = \bar{t} \times 1$

由右图可知, 可用试差法得到 \bar{t} , 使两块阴影面积相等。由图试差得 $\bar{t} = 46\text{s}$ 。

(2) 因进行的是一级反应, 故可采用离析流模型预计反应器出口转化率。
 由式 (3.12) 可得间歇反应器中进行一级不可逆反应时转化率与反应时间的关系: $X_A = 1 - \exp(-kt) = 1 - \exp(0.05t)$

代入离析流模型可得反应器出口处平均转化率:

$$\overline{X_A} = \int_0^{\infty} X_A E(t) dt = \int_0^1 X_A dF(t) = \int_0^1 [1 - \exp(-0.05t)] dF(t) \quad (A)$$

采用图解积分法对 (A) 式进行积分, 其中不同时间 t 下的 $F(t)$ 如上表所示, $[1 - \exp(-0.05t)]$ 的值列于下表中:

| | | | | | | | | | | |
|------------------|---|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t | 0 | 15 | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 | 75 | 95 | 100 |
| $1 - e^{-0.05t}$ | 0 | 0.52 | 0.71 | 0.82 | 0.894 | 0.936 | 0.961 | 0.976 | 0.991 | 0.993 |
| | | 76 | 35 | 62 | 6 | 1 | 2 | 5 | 3 | 3 |

以 $F(t) \sim (1 - e^{-0.05t})$ 作图, 计算积分面积得:

$$\overline{X_A} = 84.5\%$$

- (3) (3) 由于是一级反应, 所以混合态对反应速率无影响, 故反应器出口转化率#与微观流体时相同, 即 $\overline{X_A'} = \overline{X_A} = 84.5\%$ 。

5.4 为了测定一闭式流动反应器的停留时间分布, 采用脉冲示踪法, 测得反应器出口物料中示踪剂浓度如下:

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|---|---|---|---|---|-----|---|---|---|----|
| t, min | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| C(t), g/l | 0 | 0 | 3 | 5 | 6 | 6 | 4.5 | 3 | 2 | 1 | 0 |

试计算:

- (1) (1) 反应物料在该反应器中的平均停留时间 \bar{t} 和方差 σ_{θ}^2 。
 (2) (2) 停留时间小于 4.0min 的物料所占的分率。

解: (1) 根据题给数据用 (5.13) 式即可求出 $E(t)$, 其中 m 可由 (5.14)

式求得。本题可用差分法。

$$m = \sum QC(t)\Delta t = (3+5+6+6+4.5+3+2+1)Q\Delta t$$

$$= (3+5+6+6+4.5+3+2+1) \times 1 \times Q = 30.5Q$$

$$E(t) = \frac{QC(t)}{m} = \frac{QC(t)}{30.5Q} = \frac{C(t)}{30.5}$$

然后按照 (5.20) 和 (5.21) 式算出平均停留时间和方差。此处用差分法，即：

$$\bar{t} = \frac{\sum tE(t)\Delta t}{\sum E(t)\Delta t} \quad (A)$$

$$\sigma_t^2 = \sum t^2 E(t)\Delta t - \bar{t}^2 \quad (B)$$

为了计算 \bar{t} 和 σ_t^2 ，将不同时间下的几个函数值列与下表中：

| t min | C(t) g/l | E(t) min ⁻¹ | E(t)Δt | tE(t)Δt min | t ² E(t)Δt min ² |
|----------|-------------|---------------------------|---------|----------------|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 3 | 0.09836 | 0.09836 | 0.1967 | 0.3934 |
| 3 | 5 | 0.1639 | 0.1639 | 0.4917 | 1.475 |
| 4 | 6 | 0.1967 | 0.1967 | 0.7968 | 3.147 |
| 5 | 6 | 0.1967 | 0.1967 | 0.9835 | 4.918 |
| 6 | 4.5 | 0.1475 | 0.1475 | 0.8850 | 5.310 |
| 7 | 3 | 0.09836 | 0.09836 | 0.6885 | 4.8195 |
| 8 | 2 | 0.06557 | 0.06557 | 0.5246 | 4.197 |
| 9 | 1 | 0.03279 | 0.03279 | 0.2951 | 2.656 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Σ | | | 0.99988 | 4.852 | 26.92 |

将上述数据代入 (A) 和 (B) 式得平均停留时间和方差：

$$\bar{t} = 4.852/0.99988 = 4.853 \text{ min}$$

$$\sigma_t^2 = 26.92 - 4.853^2 = 3.372 \text{ min}$$

$$\sigma_\theta^2 = \sigma_t^2 / \bar{t}^2 = 3.372 / 4.853^2 = 0.1432$$

(2) 以 E(t)~t 作图 (略)，用图解积分法的：

$$F(4.0) = \int_0^{4.0} E(t)dt = 0.362$$

所以，停留时间小于 4.0min 的物料占的分率为 36.2%。

5.5 已知一等温闭式液相反应器的停留时间分布密度函数 E(t)=16texp(-4t), min⁻¹，试求：

- (1) (1) 平均停留时间；
- (2) (2) 空时；

- (3) (3) 空速;
 (4) (4) 停留时间小于 1min 的物料所占的分率;
 (5) (5) 停留时间大于 1min 的物料所占的分率;
 (6) 若用多釜串联模型拟合, 该反应器相当于几个等体积的全混釜串联?
 (7) 若用轴向扩散模型拟合, 则模型参数 Pe 为多少?
 (8) 若反应物料为微观流体, 且进行一级不可逆反应, 其反应速率常数为 6min^{-1} , $C_{A0}=1\text{mol/l}$, 试分别采用轴向扩散模型和多釜串联模型计算反应器出口转化率, 并加以比较;
 (9) 若反应物料为宏观流体, 其它条件与上述相同, 试估计反应器出口转化率, 并与微观流体的结果加以比较?

解: (1) 由 (5.20) 式得:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^{\infty} t16te^{-4t}dt = 0.5\text{min}$$

(2) 因是闭式系统, 所以:

$$\tau = \bar{t} = 0.5\text{min}$$

(3) (3) 空速为空时的倒数, 所以:

$$S_v = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{0.5} = 2\text{min}^{-1}$$

$$F(1) = \int_0^1 E(t)dt = \int_0^1 16te^{-4t}dt = -4te^{-4t} \Big|_0^1 + 4 \int_0^1 e^{-4t}dt = 0.9084$$

(4)

所以, 停留时间小于 1min 的物料所占的分率为 90.84%。

(5) $1 - F(1) = 1 - 0.9084 = 0.0916$ 。停留时间大于 1min 的物料占 9.16%。

(6) 先计算方差:

$$\begin{aligned}\sigma_{\theta}^2 &= \int_0^{\infty} (\theta - \bar{\theta})^2 E(\theta)d\theta = \int_0^{\infty} \theta^2 E(\theta)d\theta - \bar{\theta}^2 = \int_0^{\infty} \theta^2 4\theta e^{-2\theta}d\theta - 1 \\ &= -\frac{3}{2}e^{-2\theta} \Big|_0^{\infty} - 1 = 0.5\end{aligned}$$

根据多釜串联模型参数与方差的关系得:

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} = \frac{1}{0.5} = 2$$

(7) 因 $\sigma_{\theta}^2 = 0.5$, 所以返混程度较大, 故扩散模型参数 Pe 与方差关系应用:

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

采用试差法得: $Pe=2.56$ 。

(8) 因是一级不可逆反应, 所以估计反应器出口转化率既可用扩散模型, 也可用多釜串联模型或离析流模型, 其结果应近似。

采用多釜串联模型, 由 (3.50) 式得:

$$1 - X_{Af} = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{(1 + k\tau/N)^N} = \frac{1}{(1 + 6 \times 0.5/2)^2} = 0.16$$

所以有: $X_{Af} = 1 - 0.16 = 0.84$

采用扩散模型, 前已得到 $Pe = 2.56$, 所以:

$$\alpha = (1 + 4k\tau/Pe)^{0.5} = (1 + 4 \times 6 \times 0.5 / 2.56)^{0.5} = 2.385$$

代入 (5.69) 式得:

$$\begin{aligned}\frac{C_A}{C_{A0}} &= 4\alpha / \left\{ (1 + \alpha)^2 \exp\left[-\frac{Pe(1 - \alpha)}{2}\right] - (1 - \alpha)^2 \exp\left[-\frac{Pe(1 + \alpha)}{2}\right] \right\} \\ &= 4 \times 2.385 / \left\{ (1 + 2.385)^2 \exp\left[-\frac{2.56(1 - 2.385)}{2}\right] - (1 - 2.385)^2 \exp\left[-\frac{2.56(1 + 2.385)}{2}\right] \right\} \\ &= 0.1415\end{aligned}$$

$$X_{Af} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - 0.1415 = 0.8585$$

所以有:

(9) 用离析流模型, 因一级不可逆反应, 故间歇反应器的 $C_A(t) = C_{A0}e^{-6t}$, 所以:

$$\frac{\overline{C_A}}{C_{A0}} = \int_0^\infty \frac{C_A(t)}{C_{A0}} E(t) dt = \int_0^\infty e^{-6t} \cdot 16e^{-4t} dt = \int_0^\infty 16te^{-10t} dt = 0.16$$

反应器出口转化率为 $X_A = 0.84$, 计算结果同前题用多釜串联模型与扩散模型结果相近。

5.6 微观流体在全长为 10m 的等温管式非理想流动反应器中进行二级不可逆液相反应, 其反应速率常数 k 为 $0.2661/\text{mol} \cdot \text{s}$, 进料浓度 C_{A0} 为 1.6mol/l , 物料在反应器内的线速度为 0.25m/s , 实验测定反应器出口转化率为 80%, 为了减小返混的影响, 现将反应器长度改为 40m, 其它条件不变, 试估计延长后的反应器出口转化率将为多少?

解: 当反应器长度 $L = 10\text{m}$ 时, 其空时为

$$\tau = \frac{V_r}{Q} = \frac{L}{U} = \frac{10}{0.25} = 40\text{s}$$

$$kC_{A0}\tau = 0.266 \times 1.60 \times 40 = 17.02$$

已知有 $X_A = 0.80$ 所以: $1 - X_A = 0.20$ 。

由上述 $kC_{A0}\tau$ 与 $1 - X_A$ 值, 利用图 5.23 可查得: $Da/UL = 4$ 。所以轴向有效扩散系数:

$$Da = 4UL = 4 \times 0.25 \times 10 = 10\text{m}^2/\text{s}$$

当反应器长度改为 40m, 其空时应为

$$\tau' = \frac{L'}{U} = \frac{40}{0.25} = 160\text{s}$$

所以, $kC_{A0}\tau' = 0.266 \times 1.60 \times 160 = 68.10$

而反应器长度改变, 轴向有效扩散系数 Da 值不变, 所以:

$$Da/UL' = 10/0.25/40 = 1$$

再利用图 5.23, 由 $kC_{A0}\tau'$ 与 Da/UL' 值查得: $1-X_A=0.060$ 。

所以反应器出口转化率应为: $X_A=1-0.060=0.94$ 。

显然是由于反应器长度加大后, 轴向返混减小, 致使出口转化率提高。

5.7 在一个全混流釜式反应器中等温进行零级反应 $A \rightarrow B$, 反应速率 $r_A=9\text{mol/min.l}$, 进料浓度 C_{A0} 为 10mol/l , 流体在反应器内的平均停留时间 \bar{t} 为 1min , 请按下述情况分别计算反应器出口转化率:

(1) (1) 若反应物料为微观流体;

(2) (2) 若反应物料为宏观流体。

并将上述计算结果加以比较, 结合题 5.5 进行讨论。

解: (1) 因是微观流体, 故可用全混流反应器的物料衡算式 (5.24), 且又是闭式系统, $\tau = \bar{t} = 1\text{min}$, 所以:

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{R_A} = \frac{10 - C_A}{9} = 1$$

解得: $C_A = 1\text{mol/l}$ $X_A = 1 - C_A/C_{A0} = 1 - 1/10 = 0.90$

(2) 宏观流体且是零级反应, 故只能用离析流模型 (5.38) 式, 先确定式中 $C_A(t)$ 与 t 的关系。在间歇反应器中:

$$\frac{-dC_A}{dt} = 9\text{mol/min.l}$$

积分上式得:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \begin{cases} 1.0 - 0.9t & t \leq \frac{10}{9} \\ 0 & t > \frac{10}{9} \end{cases}$$

上式中 $t=10/9\text{min}$ 为完全反应时间。而全混流反应器的停留时间分布为:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau) = \frac{1}{t} \exp(-t/\bar{t})$$

代入 (5.38) 式中得:

$$1 - X'_A = \int_0^{\infty} (C_A/C_{A0}) E(t) dt = \int_0^{10/9} (1.0 - 0.9t) \frac{1}{t} \exp(-t/\bar{t}) dt = 0.396$$

所以出口转化率 $X'_A = 0.604$

由此可见, 对于零级反应, 其他条件相同, 仅混合态不同, 则出口转化率是不同的。且宏观流体的出口转化率为 0.604, 低于同情况下微观流体的出口转化率。但习题 5.5 是一级反应, 所以混合态对出口转化率没有影响。

5.8 在具有如下停留时间分布的反应器中, 等温进行一级不可逆反应 $A \rightarrow P$, 其反应速率常数为 2min^{-1} 。

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < 1 \\ \exp(1-t) & t \geq 1 \end{cases}$$

试分别采用轴向扩散模型及离析流模型计算该反应器出口的转化率，并对计算结果进行比较。

解：（1）用轴向扩散模型，故先确定模型参数 Pe 。为此需确定该反应器的停留时间分布特征—— \bar{t} 与 σ_θ^2 。

$$\bar{t} = \int_0^\infty tE(t)dt = \int_0^\infty t \exp(1-t)dt = 2.0 \text{ min}$$

$$\begin{aligned}\sigma_t^2 &= \int_0^\infty t^2 E(t)dt - \bar{t}^2 = \int_0^\infty t^2 \exp(1-t)dt - \bar{t}^2 \\ &= \int_0^\infty t^2 \exp(1-t)dt - \int_0^1 t^2 \exp(1-t)dt - \bar{t}^2 = 5 - 4 = 1 \text{ min}^2\end{aligned}$$

$$\sigma_\theta^2 = \sigma_t^2 / \bar{t}^2 = 1/2^2 = 0.25$$

而
$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2}(1 - e^{-Pe}) = 0.25$$

迭代解得： $Pe=6.8$ 。代入（5.69）式中，得：

$$\alpha = (1 + 4k\tau/Pe)^{1/2} = (1 + 4 \times 2 \times 2/6.8)^{1/2} = 1.831$$

所以有：

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{4 \times 1.831}{(1 + 1.831)^2 \exp\left[-\frac{6.8}{2}(1 - 1.831)\right] - (1 - 1.831)^2 \exp\left[-\frac{6.8}{2}(1 + 1.831)\right]} = 0.0542$$

反应器出口转化率为： $X_A = 1 - 0.0542 = 0.9458$

（2）用离析流模型，对于一级反应：

$$\left. \frac{C_A(t)}{C_{A0}} \right|_{\text{出口}} = (-kt) = \exp(-2t)$$

所

以

：

$$1 - X_A = \int_0^\infty \frac{C_A(t)}{C_{A0}} E(t)dt = \int_1^\infty \exp(-2t) \exp(1-t)dt = \int_1^\infty \exp(1-3t)dt = 0.04511$$

反应器出口转化率为： $X_A = 1 - 0.04511 = 0.9549$

上述两种计算方法极为近似，这是由于在反应器中进行的是一级不可逆反应，混合态对其无影响。

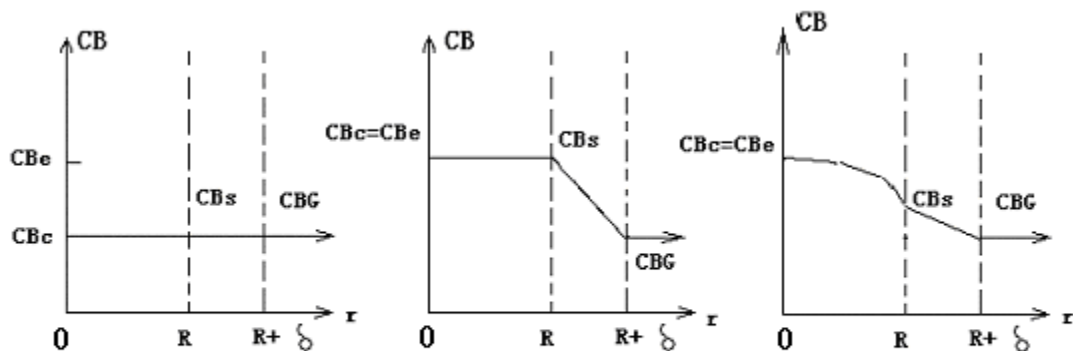
6.多相系统中的化学反应与传递现象

6.1、在半径为 R 的球形催化剂上，等温进行气相反应 $A \rightleftharpoons B$ 。试以产物 B 的浓度 C_B 为纵坐标，径向距离 r 为横坐标，针对下列三种情况分别绘出产物 B 的浓度分布示意图。

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

图中要示出 C_{BG} , C_{BS} 及 C_{Be} 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 B 的浓度， C_{Be} 是 B 的平衡浓度。如以产物 A 的浓度 C_A 为纵坐标，情况又是如何？

解(1)以产物 B 的浓度为纵坐标



(1)化学动力学控制

(2)外扩散控制

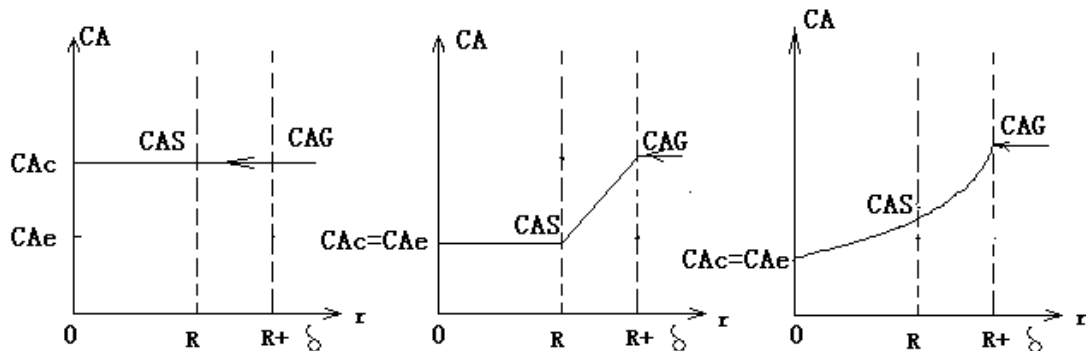
(3)内外扩散均不能忽略

$$C_{Be} \gg C_{Bc} \approx C_{Bs} \approx C_{BG}$$

$$C_{Be} \approx C_{Bc} \approx C_{Bs} \gg C_{BG}$$

$$C_{Be} \approx C_{Bc} > C_{Bs} > C_{BG}$$

(2)以产物 A 的浓度为纵坐标



(1)化学动力学控制

(2)外扩散控制

(3)内外扩散均不能忽略

6.2 已知催化剂颗粒外表面的气膜传热系数为 $117 \text{ W/m}^2\text{K}$ ，气体的密度和热容分别为 0.8 kg/m^3 和 2.4 J/kgK ，试估算气膜的传质系数。

解：

$$1 = J_D / J_H = (k_G \rho C_p / h_s) (S_c / \text{Pr})^{2/3}, \text{ 又 } S_c / \text{Pr} = 1$$

$$k_G = h_s / \rho C_p = 117 / 0.8 \times 2.4 \times 10^3 = 6.094 \times 10^{-2} \text{ m/s} = 219.4 \text{ m/h}$$

6.3 某催化剂，其真密度为 3.60 g/cm^3 ，颗粒密度为 1.65 g/cm^3 ，比表面积为 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。试求该催化剂的孔容，孔隙率和平均孔半径。

解：

由 $\rho_p = \rho_t(1 - \varepsilon_p)$, 得 $\varepsilon_p = 0.542$

由 $\langle r_a \rangle = 2\varepsilon_p / S_r \rho_p$, 得 $\langle r_a \rangle = 65.6 \text{ \AA}$

由 $V_g = \varepsilon_p / \rho_p = 0.542 / 1.65 = 0.328 \text{ cm}^3 / \text{g 催化剂}$

6.4 已知铁催化剂的堆密度为 2.7 g/cm^3 , 颗粒密度为 3.8 g/cm^3 , 比表面积为 $16 \text{ m}^2/\text{g}$, 试求每毫升颗粒和每毫升床层的催化剂表面积.

解:

每毫升颗粒的表面积 $= \rho_p S_g = 60.8 \text{ m}^2 / \text{ml}$

每毫升床层的表面积 $= \rho_b S_g = 43.2 \text{ m}^2 / \text{ml}$

6.5 试推导二级反应和半级反应的扩散有效因子表达式(6.23)和(6.24).

解:(1)二级反应,

$$\alpha = 2, (-R_A) = k_w C_{AS}^2, k_G a_m (C_{AG} - C_{AS}) = k_w C_{AS}^2$$

$$\text{由上解得: } C_{AS} = \left(-k_G a_m \pm \sqrt{k_G^2 a_m^2 + 4k_w k_G a_m C_{AG}} \right) / 2k_w$$

$$\text{按定义 } \eta_x = k_w C_{AS}^2 / k_w C_{AG}^2$$

$$= \left[-k_G a_m \left(1 \pm \sqrt{1 + 4k_w C_{AG} / k_G a_m} \right) / 2k_w C_{AG} \right]^2$$

$$= \left(\sqrt{1 + 4Da} - 1 \right)^2, \text{此即 (6.23) 式}$$

$$\text{式中 } Da = k_w C_{AG} / k_G a_m$$

(2)半级反应

$$\alpha = 1/2, (-R_A) = k_w C_{AS}^{1/2}, k_G a_m (C_{AG} - C_{AS}) = k_w C_{AS}^{1/2}$$

$$\text{由上解得: } C_{AS}^{1/2} = \left(-k_w \pm \sqrt{k_w^2 + 4k_G^2 a_m^2 C_{AG}} \right) / 2k_G a_m$$

$$\text{按定义: } \eta_x = k_w C_{AS}^{1/2} / k_w C_{AG}^{1/2}$$

$$= (-k_w + \sqrt{k_w^2 + 4k_G^2 a_m^2 C_{AG}}) / 2k_G a_m C_{AG}^{1/2}$$

$$= -\frac{Da}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{Da^2 + 4} = \left(1 + \frac{Da^2}{2} - Da \sqrt{1 + Da^2 / 4} \right)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{2 + Da^2}{2} - \sqrt{\frac{(2 + Da^2)^2}{4} - 1} \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{2 + Da^2}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4}{(2 + Da^2)^2}} \right) \right]^{1/2}$$

此即(6.24)式, 式中: $Da = k_w C_{AG}^{-1/2} / k_G a_m$

6.6 在充填 ZnO-Fe₂O₃ 催化剂的固床反应器中, 进行乙炔水合反应:



已知床层某处的压力和温度分别为 0.10Mpa, 400℃, 气相中 C₂H₂ 含量为 3%(mol), 该反应速率方程为 $r = kC_A$, 式中 C_A 为 C₂H₂ 的浓度, 速率常数 $k = 7.06 \times 10^7 \exp(-61570/RT), h^{-1}$, 试求该处的外扩散有效因子. 数据: 催化剂颗粒直径 0.5cm, 颗粒密度 1.6g/cm³, C₂H₂ 扩散系数 $7.3 \times 10^{-5} m^2/s$, 气体粘度 $2.35 \times 10^{-5} Pa \cdot s$, 床层中气体的质量流速 $0.2 kg/m^2 \cdot s$.

解: 由已知条件可得

$$G = 0.24 kg / m^2 \cdot s$$

$$Re = 0.005 \times 0.24 / 2.35 \times 10^{-5} = 51.06$$

$$\rho = \frac{(26 \times 0.03 + 18 \times 0.97) 273}{22.4(400 + 273)} = 0.3303 kg / m^3$$

$$j_D = 0.357 / (\epsilon_b Re^{0.359}) = 0.2485$$

$$S_c = 2.35 \times 10^{-5} / (0.3303 \times 7.3 \times 10^{-5}) = 0.9746$$

$$k_G = j_D \frac{G}{\rho(S_c)^{2/3}} = 0.1837 m / s$$

$$k = 7.06 \times 10^7 \exp \left[\frac{-61570}{8.314 \times 673} \right] = 1174.6 l / h = 0.3263 l / s$$

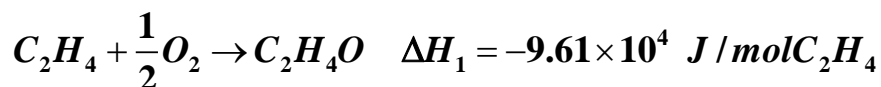
$$k_w = k / \rho_p = 0.2039 \times 10^{-3} m^3 / kg \cdot s$$

$$a_m = \pi (0.005)^2 / \left[\frac{1}{6} \pi (0.005)^2 \times 1600 \right] = 0.75 m^2$$

$$Da = k_w / k_G a_m = 0.00148$$

$$\eta_\pi = \frac{1}{1 + Da} = 0.9985$$

6.7 实验室管式反应器的内径 2.1cm,长 80cm,内装直径 6.35mm 的银催化剂进行乙烯氧化反应,原料气为含乙烯 2.25%(mol)的空气,在反应器内某处测得 $P=1.06 \times 10^5 \text{Pa}$, $T_G=470\text{K}$,乙烯转化率 35.7%,环氧乙烷收率 23.2%,已知



颗粒外表面对气相主体的传热系数为 $58.3 \text{W/m}^2\text{K}$,颗粒密度为 1.89g/cm^3 .设乙烯氧化的反应速率为 $1.02 \times 10^{-2} \text{kmol/kg} \cdot \text{h}$,试求该处催化剂外表面与气流主体间的温度差.

解:

$$(-R_A) = 10.2 \text{ mol/kg} \cdot \text{h}$$

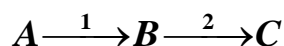
$$(-\Delta H_r) = (-\Delta H_1) \frac{23.2}{35.7} + (-\Delta H_2) \left(1 - \frac{23.2}{35.7}\right) = 5.001 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$h_s = 58.3 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K} = 2.099 \times 10^5 \text{ J/m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{h}$$

$$a_m = \frac{S_p}{V_p \rho_p} = \frac{\pi d_p^2}{\frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho_p} = 0.50 \text{ m}^2/\text{kg}$$

$$T_g - T_G = (-R_A)(-\Delta H_r)/h_s a_m = 48.59 \text{ K}$$

6.8 一级连串反应:



在 0.1Mpa 及 360°C 下进行,已知 $k_1=4.368 \text{ s}^{-1}$, $k_2=0.417 \text{ s}^{-1}$,催化剂颗粒密度为 1.3g/cm^3 , $(k_G a_m)_A$ 和 $(k_G a_m)_B$ 均为 $20 \text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s}$.试求当 $C_{BG}/C_{AG}=0.4$ 时目的产物 B 的瞬时选择性和外扩散不发生影响时的瞬时选择性.

解:外扩散无影响时,由(6.35)式得:

$$S' = 1 - \frac{0.4173 \times 0.4}{4.368} = 0.9618$$

外扩散有影响时,由(6.34)式得:

$$S = \frac{1}{1 + 0.01605} - \frac{0.4173 \times 0.4(1.168)}{4.368(1.01605)} = 0.9403$$

上式中所用的

$$D_{a1} = \frac{k_1/\rho}{k_G a_m} = 0.168$$

$$D_{a2} = \frac{k_2/\rho}{k_G a_m} = 0.01605$$

6.9 在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上于 200°C 用空气进行微量一氧化碳反应,已知催化剂的孔容为 $0.3 \text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $200 \text{m}^2/\text{g}$,颗粒密度为 1.2g/cm^3 ,曲折因子为 3.7. CO -

空气二元系统中 CO 的正常扩散系数为 $0.192\text{cm}^2/\text{s}$. 试求 CO 在该催化剂颗粒中的有效扩散系数.

$$\text{解: } \langle r_a \rangle = 2V_g / S_g = 30\text{Å}, \lambda = 10^{-5} \text{ cm}, \varepsilon_p = V_g \rho_p = 0.36$$

$$\lambda / 2 \langle r_a \rangle = 16.6 \geq 10, \text{ 为努森扩散, 故有:}$$

$$D_k = 9.7 \times 10^3 (30 \times 10^{-8}) \sqrt{473/28} = 1.196 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$De = D_k \varepsilon_p / \tau = 1.164 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

6.10 试推导球形催化剂的内扩散有效因子表达式(6.60).

解:

令 $C_A = u$, 可得:

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2}$$

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = \frac{1}{r} \frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{du}{dr} + \frac{2u}{r^3}$$

用以上各式对教材中(6.55)式进行变量置换得:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = b^2 u$$

$$\text{式中 } b^2 = k_p De \quad (\text{A})$$

(A) (A) 式为二阶常系数齐次微分方程, 边界条件:

$$r=0 \quad du/dr=0; \quad r=R_p \quad u=C_{AS}R_p \quad (\text{B})$$

结合边界条件(B)式解(A)得:

$$C_A = C_{AS} \frac{R_p \sinh(br)}{r \sinh(bR_p)} \quad (\text{C})$$

有内扩散影响时的反应速率为:

$$(-R_A) = De 4\pi R_p^2 \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R_p} \quad (\text{D})$$

由(C)式求出 $\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R_p}$, 代入(D)式得:

$$(-R_A) = 4\pi R_p \phi_s C_{AS} De \left(\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right)$$

按内扩散有效因子的定义:

$$\eta = \frac{4\pi R_p \phi_s C_{AS} De}{\frac{3}{4} \pi R_p^3 k_p C_{AS}} \left(\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right) = \frac{3}{\phi_s} \left(\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right) \quad (\text{E})$$

$$\text{式中 } \phi_s = bR_p = R_p \sqrt{k_p / De}$$

若令 $\phi = \phi_s / 3 = \frac{R_p}{3} \sqrt{k_p / De}$, 则(E)式可改写为:

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (F)$$

(F)即为教材(6.60)式,(E)式是(6.60)的又一形式.

6.11 在球形催化剂上进行气体 A 的分解反应,该反应为一级不可逆放热反应.已知颗粒直径为 0.3cm,气体在颗粒中有效扩散系数为 $4.5 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{h}$,颗粒外表面气膜传热系数为 $44.72 \text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$,气膜传质系数为 $310 \text{m}/\text{h}$,反应热效应为 $-162 \text{kJ}/\text{mol}$,气相主体 A 的浓度为 $0.20 \text{mol}/\text{l}$,实验测得 A 的表观反应速率为 $1.67 \text{mol}/\text{minl}$,试估算:

- (1) (1) 外扩散阻力对反应速率的影响;
- (2) (2) 内扩散阻力对反应速率的影响;
- (3) (3) 外表面与气相主体间的温度差.

解:

$$R_A^* = 1.67 \text{mol} / \text{min} \cdot \text{l} = 1.002 \times 10^5 \text{mol} / \text{m}^3 \cdot \text{h}$$

(1)判别外扩散阻力的影响用(6.79)式:

$$\frac{R_A^* L}{C_{AG} k_G} = \frac{1.67 \times \frac{3}{6} \times 10^{-3}}{0.2(310/60)} = 0.8081 \times 10^{-3} < 0.15$$

故仅从传质考虑,外扩散影响可不计.

(2)判别内扩散阻力的影响用(6.82)式,先求出 ϕ_s :

$$\phi_s = \frac{R_A^* L^2}{De C_{AG}} = 2.783$$

因有 $\phi^2 \eta = \phi_s$,从 $\phi_s = 2.783$,可借助(6.60)式估算出 $\phi = 3.1, \eta = 0.288$,由此可知内扩散阻力影响严重.

(3)计算外表面与气相主体间温度差 ΔT_m :

$$\Delta T_m = T_G - T_s = R_A^* \cdot \text{颗粒体积} \cdot (\Delta H_r) / h_s \cdot \text{颗粒外表面积} = 50.4 \text{K}$$

6.12 在固体催化剂上进行一级不可逆反应



已知反应速率常数 k ,催化剂外表面积对气相的传质系数为 $k_G a_m$,内扩散有效因子 η . C_{AG} 为气相主体中组分 A 的浓度.

(1)试推导:

$$(-R_A) = \frac{C_{AG}}{\frac{1}{k\eta} + \frac{1}{k_G a_m}} \quad (B)$$

(2)若反应式(A)改为一级可逆反应则相应的(B)式如何?

解:(1)一级不可逆反应 $A \longrightarrow B$:

$$(-R_A) = k_G (C_{AG} - C_{AS}) a_m = \eta k C_{AS}$$

$$\text{由上可解得 } C_{AS} = k_G a_m C_{AG} / (\eta k + k_G a_m)$$

$$\text{解得 } (-R_A) = \eta k C_{AS} = \frac{C_{AG}}{\frac{1}{\eta k} + k_G a_m}$$

(2)一级可逆反应 $A \rightleftharpoons B$:

$$\text{由 } (-R_A) = k_G a_m (C_{AG} - C_{AS}) = \eta (\bar{k} + \bar{k})(C_{AS} - C_{Ae})$$

$$\text{解得 } C_{AS} = \frac{k_G a_m C_{AG} + \eta k C_{Ae}}{k_G a_m + \eta k}$$

$$\text{则有 } (-R_A) = \eta (\bar{k} + \bar{k})(C_{AS} - C_{Ae}) = \frac{C_{AG} - C_{AS}}{\frac{1}{\eta (\bar{k} + \bar{k})} + \frac{1}{k_G a_m}}$$

6.13 在 150°C , 用半径 $100 \mu\text{m}$ 的镍催化剂进行气相苯加氢反应, 由于原料中氢大量过剩, 可将该反应按一级(对苯)反应处理, 在内、外扩散影响已消除的情况下, 测得反应速率常数 $k_p = 5 \text{ min}^{-1}$, 苯在催化剂颗粒中有效扩散系数为 $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$, 试问:

- (1) (1) 在 0.1 Mpa 下, 要使 $\eta = 0.8$, 催化剂颗粒的最大直径是多少?
- (2) (2) 改在 2.02 Mpa 下操作, 并假定苯的有效扩散系数与压力成反比, 重复上问的计算.
- (3) (3) 改为液相苯加氢反应, 液态苯在催化剂颗粒中的有效扩散系数 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 而反应速率常数保持不变, 要使 $\eta = 0.8$, 求催化剂颗粒的最大直径.

解:

$$(1) \phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = 0.1076 d_p$$

$$\text{由 (6.60) 式 } \eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right)$$

用试差法从上二式可解得当 $\eta = 0.8$ 时, 需 $d_p < 6.36 \text{ cm}$

(2) 2.02 Mpa 时, $De \approx 0.2 \times 0.101 / 2.02 = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$, 与此相对应:

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = 0.418 d_p$$

同上法可求得当 $\eta = 0.8$ 时, 需 $d_p < 1.42 \text{ cm}$

(3) 液相反应时, $De = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 与此相应的 ϕ 为 $21.51 d_p$, 同上法可求得当 $\eta = 0.8$ 时, 需 $d_p < 0.0142 \text{ cm}$.

6.14 一级不可逆反应 $A \longrightarrow B$, 在装有球形催化剂的微分固定床反应器中进行温度为 400°C 等温, 测得反应物浓度为 $0.05 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 时的反应速率为 $2.5 \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$, 该温度下以单位体积床层计的本征速率常数为 $k_v = 50 \text{ s}^{-1}$, 床

层孔隙率为 0.3, A 的有效扩散系数为 $0.03\text{cm}^2/\text{s}$, 假定外扩散阻力可不计, 试求:

(1) (1) 反应条件下催化剂的内扩散有效因子

(2) (2) 反应器中所装催化剂颗粒的半径

$$\text{解 } k_p V_p = k_v V_B$$

$$k_p = k_v \frac{V_B}{V_p} = k_v \frac{V_B}{V_B - V_\varepsilon} = k_v \frac{1}{1 - \varepsilon} = 71.43 \text{ l/s}$$

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = 8.13 d_p$$

$$(-R_A) = \eta k_v C_{AS} = \eta \times 50 \times 0.05 \text{ kmol/s} \cdot \text{m}^3 \text{ 床层}$$

实验测得 $(-R_A) = 0.0417 \text{ kmol/s} \cdot \text{m}^3 \text{ 床层}$,

解上二式得 $\eta = 0.0167$, 可见内扩散影响严重。

由 $\eta = 1/\phi = 1/8.13 d_p = 0.0167$, 可解出 $d_p = 7.38 \text{ cm}$, 即反应器所装催化剂的颗粒半径为 3.69 cm 。

6.15 在 0.10 Mpa , 530°C 进行丁烷脱氢反应, 采用直径 5 mm 的球形铬铝催化剂, 此催化剂的物理性质为: 比表面积 $120 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$, 颗粒密度 1.2 g/cm^3 , 曲折因子 3.4。在上述反应条件下该反应可按一级不可逆反应处理, 本征反应速率常数为 $0.94 \text{ cm}^3/\text{gs}$, 外扩散阻力可忽略, 试求内扩散有效因子。

解: 丁烷分子量为 58, $\lambda = 10^{-5} \text{ cm}$, $\langle r_a \rangle = 2 V_g / S_g = 58.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$,

$\lambda / 2 \langle r_a \rangle = 8.576$, 此值与 10 接近, 故可近似扩散是以努森扩散为主:

$$D_k = 9700 \times 58.3 \times 10^{-8} \sqrt{(530 + 273)/58} = 2.104 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$De = D_k \varepsilon_p / \tau_m = 2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\phi = \frac{0.5}{6} \sqrt{\frac{0.94 \times 1.2}{2.6 \times 10^{-3}}} = 1.736$$

由 (6.60) 式算得 $\eta = 0.465$ 。

6.16 在固定床反应器中等温进行一级不可逆反应, 床内填充直径为 6 mm 的球形催化剂, 反应组分在其中的扩散系数为 $0.02 \text{ cm}^2/\text{s}$, 在操作温度下, 反应式速率常数等于 0.01 min^{-1} , 有人建议改有 3 mm 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? 假定催化剂的物理性质及化学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。

解:

$$d_p = 0.6 \text{ cm}, \phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = 0.02887, \eta = 0.9995,$$

$$d_p = 0.3 \text{ cm}, \phi = 0.01444, \eta = 0.9998$$

故采用此建议产量的增加是很有限的。

6.17 在 V_2O_5/SiO_2 催化剂上进行萘氧化制苯酐的反应, 反应在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 350°C 下进行, 萘-空气混合气体中萘的含量为 $0.10\% (\text{mol})$, 反应速率式

为:

$$r_A = 3.821 \times 10^5 p_A^{0.38} \exp\left(-\frac{135360}{RT}\right), \text{kmol/kg} \cdot \text{h}$$

式中 p_A 为萘的分压, Pa. 已知催化剂颗粒密度为 1.3g/cm^3 , 颗粒直径为 0.5cm , 试计算萘氧化率为 80% 时萘的转化速率 (假定外扩散阻力可忽略), 有效扩散系数等于 $3 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$.

解: 因外扩散阻力可不计, 故 $C_{AS} \approx C_{AG}$,

$$(-R_A) = \eta k_p C_{AG}^{0.38} \quad \text{kmol/kg} \cdot \text{h}$$

式中 η 由教材 (6.66) 式计算, 为此先计算以下数据:

$$a_p/V_p = 12 \text{cm}^{-1}, De = 3 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}, k_p \text{ 的值由:}$$

$$\begin{aligned} r_A &= 3.82 \times 10^5 p_{AG}^{0.38} \exp\left(-\frac{135360}{RT}\right) \text{kmol/kg} \cdot \text{h} \\ &= 3.82 \times 10^5 \rho_p p_{AG}^{0.38} \exp\left(-\frac{135360}{RT}\right) \text{kmol/m}^3 \text{颗粒} \cdot \text{h} \end{aligned}$$

将此 $p_{AG} = C_{AG}RT$, $\rho_p = 1300 \text{kg/m}^3$ 颗粒, $T = (350 + 273) \text{K}$ 代入上式, 并将小时换为秒计则得:

$$r_A = 2.196 \times 10^{-4} C_{AG}^{0.38} \text{kmol/m}^3 \text{颗粒} \cdot \text{s}$$

由上式得 $k_p = 2.196 \times 10^{-4}$

$$\text{又: } C_{AS} = C_{AG} = p_{AG}/RT = 10^5 \times 0.1\% (1 - 0.8) / (8314 \times 623) = 3.861 \times 10^{-6} \text{kmol/m}^3$$

将有关数值代入 (6.66) 式得:

$$\eta = \frac{a_p \sqrt{2De}}{V_p \sqrt{k_p} f(C_{AS})} \left[\int_{C_{AC}}^{C_{AS}} f(C_A) dC_A \right]^{1/2} = 1.12$$

$$\text{式中: } f(C_{AS}) = f(C_{AG}) = C_{AG}^{0.38} = 8.769 \times 10^{-3} \left[\int_{C_{AC}}^{C_{AS}} f(C_A) dC_A \right]^{1/2}$$

$$= \left[\int_0^{C_{AS}} C_A^{0.38} dC_A \right]^{1/2} = 1.5663 \times 10^{-4}$$

最后得萘氧化率为 80% 时的萘的转化速率为:

$$(-R_A) = \eta k_p C_{AG}^{0.38} = 2.157 \times 10^{-6} \text{kmol/m}^3 \text{颗粒} \cdot \text{s}$$

6.18 乙苯脱氢反应在直径为 0.4cm 的球形催化剂上进行, 反应条件是 0.10Mpa , 600°C , 原料气为乙苯和水蒸汽的混合物, 二者摩尔比为 1:9, 假定该反应可按拟一级反应处理.

$$r = k'_w p_{EB} \quad k'_w = 0.1244 \exp\left(-\frac{91300}{RT}\right), \text{kmol 苯乙烯/kg} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa}$$

(1) 当催化剂的孔径足够大, 孔内扩散属于正常扩散, 扩散系数 $D' = 1.5 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$, 试计算内扩散有效因子.

(2) 当催化剂的平均孔径为 100\AA 时, 重新计算内扩散有效因子.

已知: 催化剂颗粒密度为 1.45g/cm^3 , 孔率为 0.35, 曲折因子为 3.0.

解: 为计算内扩散有效因子, 先求取 K_p :

$$\text{由 } r = k p_{EB} \quad \text{kmol/kg} \cdot h = k \rho_p p_{EB} \quad \text{kmol/m}^3 \text{颗粒} \cdot h$$

将 $P_{EB} = RT C_{EB}$, $T = (600 + 273)$ 代入上式得:

$$r = 4.508 \times 10^3 C_{BE} \quad \text{kmol/m}^3 \text{颗粒} \cdot h = 1.252 C_{EB} \quad \text{kmol/m}^3 \text{颗粒} \cdot s$$

由此得 $K_p = 1.252 \text{ s}^{-1}$

(1) (1) 孔径足够大, 属正常扩散时,

$$De = D \varepsilon_p / \tau_m = 1.75 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / s$$

由此求得 $\Phi = 0.564$, 由 (6.60) 式算得 $\eta = 0.85$

(2) (2) 孔半径为 100 \AA 时:

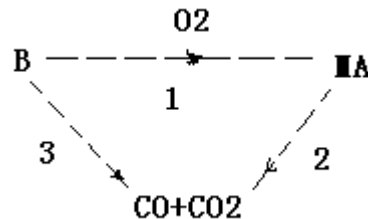
$\lambda / 2 < r_a > = 10^{-5} / 200 \times 10^{-8} = 5$, 属于过渡区扩散, 由教材 (6.36) 式可算得乙苯的 $D_k = 2.784 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / s$.

$$D = \frac{1}{\frac{1}{2.784 \times 10^{-2}} + \frac{1}{0.15}} = 2.348 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / s$$

$$De = \frac{D \varepsilon_p}{\tau_m} = 2.739 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / s = 2.739 \times 10^{-7} \text{ m}^2 / s$$

由上数据可算得 $\phi = 1.425$, 由教材 (6.60) 式算得 $\eta = 0.528$

6.19 苯(B)在钒催化剂上部分氧化成顺酐(MA), 反应为:



这三个反应均为一级反应. 实验测得反应器内某处气相中苯和顺酐的浓度分别为 1.27% 和 0.55% (均为 $\text{mol}\%$), 催化剂外表面温度为 623K , 此温度下, $k_1 = 0.0196 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.0158 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 1.98 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 苯与顺酐的 $k_G a_m$ 均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{skg}$. 催化剂的颗粒密度为 1500 kg/m^3 , 试计算反应的瞬间选择性并与外扩散无影响时的瞬时选择性相比较.

解

由 $k_w = k / \rho_p$ 可算出 $k_{w1} = 1.307 \times 10^{-5}$, $k_{w2} = 1.053 \times 10^{-5}$, $k_{w3} = 0.132 \times 10^{-5}$

单位均为 $\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$.

由 $Da = k_w / k_G a_m$ 可算得 $Da_1 = 0.1307$, $Da_2 = 0.1053$, $Da_3 = 0.0132$

为简化起见以 A 表示顺酐, C 表示 ($\text{CO} + \text{CO}_2$), 由教材 (6.18) 式可写出:

$$k_G a_m (C_{BG} - C_{BS}) = (k_{w1} + k_{w2}) C_{BS} \quad (\text{A})$$

$$k_G a_m (C_{AS} - C_{AG}) = k_{w1} C_{BS} - k_{w2} C_{AS} \quad (\text{B})$$

$$k_G a_m (C_{CS} - C_{CG}) = k_{w2} C_{AS} - k_{w3} C_{BS} \quad (\text{C})$$

由(1)得 $C_{BS} = C_{BG} / (1 + D_{a1} + D_{a2})$

由(2)得 $C_{AS} = C_{AG} / (1 + D_{a2}) + D_{a1} C_{BG} / [(1 + D_{a1} + D_{a2})(1 + D_{a1})]$

有外扩散影响时的瞬时选择性:

$$S = (k_{w1} C_{BS} - k_{w2} C_{AS}) / (k_{w1} + k_{w3}) C_{BS}$$

$$= \frac{k_{w1}}{k_{w1} + k_{w3}} - \frac{k_{w2}}{k_{w1} + k_{w3}} \left[\frac{C_{AG}}{1 + D_{a2}} + \frac{D_{a1} C_{BG}}{(1 + D_{a1} + D_{a3})(1 + D_{a2})} \right] \left[\frac{1 + D_{a1} + D_{a3}}{C_{BG}} \right]$$

$$= \frac{k_{w1}}{k_{w1} + k_{w3}} - \frac{k_{w2}}{k_{w1} + k_{w3}} \left[\frac{(1 + D_{a1} + D_{a3}) C_{AG}}{(1 + D_{a2}) C_{BG}} + \frac{D_{a1}}{1 + D_{a2}} \right]$$

$= 0.4742$

无外扩散影响时的瞬时选择性:

$$S' = \frac{k_{w1}}{k_{w1} + k_{w3}} - \frac{k_{w2}}{k_{w1} + k_{w3}} \frac{C_{CG}}{C_{BG}} = 0.5726$$

6.20 原题见教材,今补充如下:实验测得 A 的气相浓度为 $1.68 \times 10^{-5} \text{mol/cm}^3$ 时的反应速率为 $1.04 \times 10^{-5} (\text{mol/cm}^3 \text{床层} \cdot \text{s})$.

解:已知

$$(-R_A^*) = 1.04 \times 10^{-5} / (1 - 0.4) = 1.733 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{颗粒} \cdot \text{s}$$

若不计外扩散阻力,则 $C_{AS} = C_{AG} = 1.68 \times 10^{-5} \text{mol/cm}^3$

由教材 312 页:

$$\phi_s = (-R_A^*) L^2 / De C_{AG}$$

$L = dp/6 = 0.04 \text{cm}$, 可算得 $\phi_s = 0.1375$, 由(6.82)式 $\phi_s = \phi^2 \eta$, 将此式与(6.60)式用试差法联立求解可得: $\phi = 0.387$ $\eta = 0.92$

7.多相催化反应器的设计与分析

7.1 若气体通过固定床的线速度按空床计算为 0.2m/s , 则真正的线速度为多少? 已知所填充的固体颗粒的堆密度为 1.2g/cm^3 , 颗粒密度为 1.8g/cm^3

解:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} = 1 - \frac{1.2}{1.8} = 0.3333$$

$$u_{\text{真正}} = \frac{u_{\text{空床}}}{\varepsilon} = \frac{0.2}{0.3333} = 0.6 \text{m/s}$$

7.2 为了测定形状不规则的合成氨用铁催化剂的形状系数, 将其填充在内径为 98mm 的容器中, 填充高度为 1m , 然后连续地以流量为 $1 \text{m}^3/\text{h}$ 的空气通过床层, 相应测得床层的压力降为 101.3Pa , 实验操作温度为 298K , 试计算该催化剂颗粒的

形状系数.已知催化剂颗粒的等体积相当直径为 4mm,堆密度为 1.45g/cm³,颗粒密度为 2.6 g/cm³.

解:

$$\Delta p = 101.3 \text{ Pa} = 101.3 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2, L_r = 1 \text{ m}, \rho = 1.185 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = 1.87 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1.87 \times 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}, d_v = 4 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$u_0 = \frac{1}{3600 \times 0.785 (0.098)^2} = 0.03685 \text{ m/s}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} = 1 - \frac{1.45}{2.60} = 0.4423$$

$$\text{由 (7.1) 式 } \Delta p = f \frac{L_r u_0^2 \rho (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3}$$

根据(6.4)式可推导出 $\psi_a = dp/dv$, 式中 dp 为等比外表面面积相当直径, dv 为等体积相当直径.

$$\therefore \Delta p = f \frac{L_r u_0^2 \rho (1 - \varepsilon)}{\psi_a d_v \varepsilon^3} \quad \text{即} \quad \frac{f}{\psi_a} = \frac{\Delta p d_v \varepsilon^3}{L_r u_0^2 \rho (1 - \varepsilon)} \quad (1)$$

$$\text{由 (7.2) 式} \quad f = \frac{150}{\text{Re}} + 1.75 = 150 \times \frac{\mu (1 - \varepsilon)}{\psi_a d_v u_0 \rho} + 1.75 \quad (2)$$

将有关数值代入(1)和(2)式得:

$$\frac{f}{\psi_a} = 101.3 (4 \times 10^{-3}) (0.4423)^3 / 1 \times 1.185 (0.03685)^2 (1 - 0.4423) = 39.07 \quad (3)$$

$$f = 150 \times \frac{1.83 \times 10^{-5} (1 - 0.4423)}{\psi_a (4 \times 10^{-3}) \times 0.03685 \times 1.185} + 1.75 = \frac{8.778}{\psi_a} + 1.75 \quad (4)$$

(3),(4)式联立: $8.778/\psi_a + 1.75 = 39.07\psi_a$, 将此式变为:

$$39.07 \psi_a^2 - 1.75 \psi_a - 8.778 = 0$$

解此方程得: $\psi_a = 0.4969$

7.3 由直径为 3mm 的多孔球形催化剂组成的等温固定床, 在其中进行一级不可逆反应, 基于催化剂颗粒体积计算的反应速率常数为 0.8 s^{-1} , 有效扩散系数为 $0.013 \text{ cm}^2/\text{s}$, 当床层高度为 2m 时, 可达到所要求的转化率. 为了减小床层的压力降, 改用直径为 6mm 的球形催化剂, 其余条件均不变, 流体在床层中流动均为层流, 试计算:

(1) (1) 催化剂床层高度;

(2) (2) 床层压力降减小的百分率.

解 (1) 求 dp 为 6mm 的床层高度 L_2 , 已知数据: $dp_1 = 3 \text{ mm} = 0.3 \text{ cm}$, $dp_2 = 0.6 \text{ cm}$, $L_1 = 2 \text{ m}$, $kp = 0.8 \text{ s}^{-1}$, $De = 0.013 \text{ cm}^2/\text{s}$

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{V_{r1}}{V_{r2}} = \frac{F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{1}{\eta_1 R_A} dx_A}{F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{1}{\eta_2 R_A} dx_A} = \frac{\eta_2}{\eta_1}$$

$$\varphi_1 = \frac{R_1}{3} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = \frac{1}{3} \times \frac{0.3}{2} \sqrt{\frac{0.8}{0.013}} = 0.3922$$

求得 $\eta_1 = 0.92$

$$\varphi_2 = \frac{R_2}{3} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = \frac{1}{3} \times \frac{0.6}{2} \sqrt{\frac{0.8}{0.013}} = 0.7845$$

求得 $\eta_2 = 0.756$

$$\therefore L_2 = \frac{\eta_1}{\eta_2} L_1 = \frac{0.92}{0.756} \times 2 = 2.43m$$

(2)求床层压力降减小的百分率:

$$\Delta p_1 = f_1 \frac{L_1 \rho u_0^2 (1-\varepsilon)}{d_{p1} \varepsilon^3}, \quad \Delta p_2 = f_2 \frac{L_2 \rho u_0^2 (1-\varepsilon)}{d_{p2} \varepsilon^3}$$

假定床层的空隙率不变,则有:

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \frac{f_1 L_1 d_{p2}}{f_2 L_2 d_{p1}} \quad (1)$$

层流流动时:

$$f = \frac{150}{Re} = 150 \times \frac{1-\varepsilon}{d_p u_0 \rho} \mu$$

$$\therefore \frac{f_1}{f_2} = d_{p2} / d_{p1} \quad (2)$$

(1),(2)式联立:

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \frac{L_1 d_{p2} d_{p2}}{L_2 d_{p1} d_{p1}} = \frac{L_1}{L_2} \left(\frac{d_{p2}}{d_{p1}} \right)^2 = \frac{2}{2.43} \left(\frac{0.6/2}{0.3/2} \right)^2 = 3.225$$

床层压力降减少的百分率为:

$$\frac{\Delta p_1 - \Delta p_2}{\Delta p_1} = \frac{3.225 - 1}{3.225} = 0.6899 = 68.99\%$$

7.4 拟设计一多段间接换热式二氧化硫催化氧化反应器,每小时处理原料气 35000m³(标准状况下),组成为 SO₂:7.5%;O₂:10.5%;N₂:82%.采用直径 5mm 高 10mm 的圆柱形催化剂共 80m³,取平均操作压力为 0.1216Mpa,平均操作温度为 733K,混合气体的粘度等于 3.4×10⁻⁵Pa.s,密度按空气计算.

解:由(7.1)式

$$\Delta p = f \frac{L_r u_0^2 \rho (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3}$$

根据题给条件有:

$$u_0 = \frac{35000 \times \frac{733}{273} \times \frac{0.1013}{0.1213}}{3600A} = 21.75 A^{-1} m/s$$

上式中 A—床层截面积, m².

$$L = 80/A = 80 A^{-1} m$$

$$d_p = \frac{6V_p}{a_p} = \frac{6 \times 0.785(0.005)^2 \times 0.01}{2 \times 0.785(0.005)^2 + 4.14 \times 0.005 \times 0.01} = 6.005 \times 10^{-3} m$$

$$d_v = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{1/3} = \left[\frac{6 \times 0.785(0.005)^2 \times 0.01}{3.142} \right]^{1/3} = 7.215 \times 10^{-3} m$$

在题(7.1)中已推导出 $\psi_a = d_p/d_v$, 因此有:

$$\psi_a = \frac{6.005 \times 10^{-3}}{7.215 \times 10^{-3}} = 0.8323$$

查“无机化工反应工程”P108 图 4-1 得 $\varepsilon = 0.45$, 混合气的物性数据按空气计算误差
不大, 733K 下, $\rho = 0.4832 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 0.034$ 厘泊 $= 3.4 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$, 因此有:

$$f = \frac{150}{\text{Re}} + 1.75 = 150 \times \frac{\mu(1 - \varepsilon)}{d_p u_0 \rho} + 1.75 = \frac{150 \times 3.4 \times 10^{-5} (1 - 0.45)}{6.005 \times 10^{-3} (21.75 A^{-1}) \times 0.4832} + 1.75$$

$$= 0.04444A + 1.75$$

$$\therefore \Delta p = (0.04444A + 1.75) \frac{80 A^{-1} \times 0.4832 (21.75 A^{-1})^2 (1 - 0.45)}{6.005 \times 10^{-3} \times 0.45^3} = 1.838$$

$$\times A^{-3} (0.04444A + 1.75) \text{ Pa}$$

要求 $\Delta P < 4052 \text{ Pa}$ 则有 $4052 > 1.838 \times 10^7 A^{-3} (0.04444A + 1.75)$

试差求解床径:

| 床层直径 D (m) | 床层截面积 A (m ²) | 等式右边的值 (Pa) |
|---------------|------------------------------|----------------|
| 5.3 | 22.05 | 4678 |
| 5.4 | 22.89 | 4239 |
| 5.45 | 23.32 | 4039 |
| 5.50 | 23.75 | 3849 |

所以床层直径应大于或等于 5.45m, 直径为 5.45m 所对应床层高度为:

$$L = \frac{80}{23.32} = 3.431 m$$

7.5 多段冷激式氨合成塔的进塔原料气组如下:

组分 NH₃ N₂ H₂ Ar CH₄

% 2.09 21.82 66.00 2.45 7.63

(1) (1) 计算氨分解基(或称无氨基)进塔原料气组成:

(2) (2) 若进第一段的原料气温度为 407℃,求第一段的绝热操作线方程,方程中的组成分别用氨的转化率及氨含量来表示.反应气体的平均热容按 33.08 J/molK 计算.反应热 $\Delta H_r = -5358 \text{ J/molNH}_3$

(3) (3) 计算出口氨含量为 10%时的床层出口温度,按考虑反应过程总摩尔数变化与忽略反应过程总摩尔数变化两种情况分别计算,并比较计算结果.

解:(1)计算氨分解基气体组成:

100mol 原料气中含 NH_3 2.09mol,相当于 2.09/2mol N_2 及 $(1.5 \times 2.09) \text{ molH}_2$,因此,无氨基气体组成如下:

| NH ₃ | | N ₂ | | H ₂ | | CH ₄ | | Ar | | Σ | |
|-----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|-----------------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| Mo l | Mol % | Mol | Mol % | Mol | Mol % | Mo l | Mol % | Mo l | Mol % | Mol | Mol % |
| 0 | 0 | 22.86 5 | 69.14 | 67.7 2 | 7.63 | 7.6 3 | 7.474 | 2.4 5 | 2.4 | 102. 1 | 100 |

(2)绝热操作线方程:

(A) (A) 考虑反应过程中气体总摩尔数的变化.

以 y 代表氨基气体 mol%, F_t 表示混合气体总摩尔流量,由 $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ 可以看出,每生成 1 摩尔 NH_3 ,混合气体总摩尔数减少 1,所以生成氨的摩尔数 $= F_t y_A - F_{t0} y_{A0}$, (下标 A 代表 NH_3 , 0 代表进口处, y_{A0} 和 y_A 均指有氨基的 mol%) 因此有:

$$F_{t0} - (F_t y_A - F_{t0} y_{A0}) = F_t$$

$$\text{化简得: } F_t = \frac{1 + y_{A0}}{1 + y_A} F_{t0} \quad (1)$$

(a) (a) 以 N_2 的转化率表示组成时的绝热操作线方程:

$$F_{N_2,0} \Delta x_{N_2} (-\Delta H_r)_{T_0} = F_T \bar{C}_p \Delta T$$

上式中 $(-\Delta H_r)$ 以反应每 kmol 的 N_2 计.

$$\therefore F_{N_2,0} \Delta x_{N_2} (-\Delta H_r)_{T_0} = \frac{1 + y_{A0}}{1 + y_A} F_{t0} \bar{C}_p \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{F_{N_2,0}}{F_{t0}} \frac{(-\Delta H_r)_{T_0}}{\bar{C}_p} \frac{1 + y_A}{1 + y_{A0}} \Delta x_{N_2}$$

以进口处 N_2 的转化率为 0 作基准计算,则有:

$$T = T_0 + \frac{y_{N_2,0} (-\Delta H_r)}{\bar{C}_p} \left(\frac{1 + y_A}{1 + y_{A0}} \right) x_{N_2}$$

$$-\Delta H_r = (2 \times 53581) \text{ kJ/kmolN}_2$$

代入有关数据:

$$T = 680 + \frac{0.2182 \times 53581 \times 2}{33.08} \frac{1 + y_A}{1 + 0.0209} x_{N_2}$$

化简得: $T = 680 + 692.4(1 + y_A)x_{N_2}$ (2)

又,生成的 NH_3 mol 数为:

$$y_A F_t - y_{A0} F_{t0} = y_A F_{t0} \frac{1 + y_{A0}}{1 + y_A} - y_{A0} F_{t0}$$

反应消耗 N_2 的 mol 数为: $\frac{1}{2} \left(y_A F_{t0} \frac{1 + y_{A0}}{1 + y_A} - y_{A0} F_{t0} \right)$

$$x_{N_2} = \frac{\frac{1}{2} F_{t0} \left(y_A \frac{1 + y_{A0}}{1 + y_A} - y_{A0} \right)}{0.2182 F_{t0}}$$

$\therefore \text{N}_2$ 的转化率: $x_{N_2} = \frac{\frac{1}{2} \left(y_A \frac{1 + 0.0209}{1 + y_A} - 0.0209 \right)}{0.2182}$

代入数据: $y_A = \frac{x_{N_2} + 0.04788}{2.291 - x_{N_2}}$

化简得: (3)

$$T = 680 + 692.4 x_{N_2} \left(1 + \frac{x_{N_2} + 0.04788}{2.291 - x_{N_2}} \right)$$

(3)代入(2)式得:

化简后得到以 x_{N_2} 表示组成的绝热方程为:

$$T = 680 + \frac{1620 x_{N_2}}{2.291 - x_{N_2}}$$

(b) (b) 以 NH_3 含量表示组成的绝热操作线方程:

$$(F_t y_A - F_{t0} y_{A0})(-\Delta H_r) = F_t \bar{C}_p \Delta T$$

式中 $(-\Delta H_r)$ 以每生成 1 kmol NH_3 计,

$$\left(F_t \frac{1 + y_{A0}}{1 + y_A} y_A - F_{t0} y_{A0} \right) (-\Delta H_r) = F_t \bar{C}_p \Delta T$$

$$\therefore \Delta T = \frac{(-\Delta H_r)}{\bar{C}_p} \frac{1 + y_A}{1 + y_{A0}} \left(\frac{1 + y_{A0}}{1 + y_A} y_A - y_{A0} \right) = \frac{(-\Delta H_r)}{\bar{C}_p} \left(y_A - \frac{y_{A0}(1 + y_A)}{1 + y_{A0}} \right)$$

$$-\Delta H_r = 53581 \text{ kJ/kmolNH}_3$$

代入数据: $T = 680 + \frac{53581}{33.08} \left[y_A - \frac{0.0209(1 + y_A)}{1 + 0.0209} \right]$

化简得到以 y_A 表示组成的绝热操作线方程如下:

$$T = 680 + 1620[y_A - 0.02047(1 + y_A)]$$

(B) (B) 忽略反应过程中气体总摩尔数的变化

(a) 以 N_2 转化率表示组成时的绝热操作线方程:

$$F_{N_2,0}(-\Delta H_r)\Delta x_{N_2} = F_t \bar{C}_p \Delta T$$

式中 $-\Delta H_r$ 以每反应 $1\text{kmol}N_2$ 计.

$$\therefore \Delta T = \frac{F_{N_2,0}(-\Delta H_r)}{F_t \bar{C}_p} \Delta x_{N_2} = \frac{F_{N_2,0}(-\Delta H_r)}{F_{t0} \bar{C}_p} \Delta x_{N_2}$$

$$\text{即 } T = T_0 + \frac{y_{N_2,0}(-\Delta H_r)}{\bar{C}_p} \Delta x_{N_2} = 680 + \frac{0.2182 \times 2 \times 53581}{33.08} x_{N_2}$$

化简之 $T = 680 + 707.1 x_{N_2}$

(b) 以 NH_3 含量表示组成的绝热操作线方程:

$$F_t(y_A - y_{A0})(-\Delta H_r) = F_t \bar{C}_p \Delta T$$

式中 $-\Delta H_r$ 以每反应 $1\text{kmol}N_2$ 计:

$$\Delta T = \frac{-\Delta H_r}{\bar{C}_p}(y_A - y_{A0})$$

$$-\Delta H_r = 53581 \text{ kJ/mol } NH_3$$

$$T = 680 + \frac{53581}{33.08}(y_A - y_{A0}) \quad T = 680 + 1620(y_A - 0.0209)$$

(3) 计算出口氨含量为 10% 的床层出口温度, 考虑反应总摩尔数变化时:

$$T = 680 + 1620[y_A - 0.02047(1 + y_A)] = 680 + 1620[0.1 - 0.02047(1 + 0.1)] = 805.5K$$

忽略反应总摩尔变化时:

$$T = 680 + 1620(y_A - 0.0209) = 680 + 1620(0.1 - 0.0209) = 808.1K$$

$808.1 - 805.5 = 2.6K$, 温度相差并不大, 这是由于合成氨反应体系总转化率不高的缘故, 若转化率高则两种方法计算出来的床层出口温度将会有较大的差别.

7.6 在绝热催化反应器中进行二氧化硫氧化反应, 入口温度为 420°C , 入口气体中 SO_2 浓度为 7%(mol); 出口温度为 590°C , 出口气体中 SO_2 含量为 2.1%(mol), 在催化剂床层内 A, B, C 三点进行测定.

(1) (1) 测得 A 点的温度为 620°C , 你认为正确吗? 为什么?

(2) (2) 测得 B 点的转化率为 80%, 你认为正确吗? 为什么?

(3) (3) 测得 C 点的转化率为 50%, 经再三检验结果正确无误, 估计一下 C 点的温度.

解(1) 绝热床内的温度是呈线性上升的, 出口处温度最高, 床内任一点温度不可能高于出口温度, 故 620°C 是不可能的.

(2) 出口处 SO_2 的转化率为 $(0.07 - 0.021) \times 100\% / 0.07 = 70\%$. 床层内部任一点处转化率不可能高于 70%, 故转化率为 80% 是不可能的.

$$(3) \Delta t = \lambda \Delta X_A, \quad 590 - 420 = \lambda \times 0.7 \quad \lambda = (590 - 420) / 0.7 = 242.86$$

$$\text{故 C 点温度为: } t = t_0 + \lambda \Delta X_A = 420 + 242.86 \times 0.5 = 541.4^\circ\text{C}$$

7.7 乙炔水合生产丙酮的反应式为:



在 $ZnO-Fe_2O_3$ 催化剂上乙炔水合反应的速率方程为:

$$r_A = 7.06 \times 10^7 \exp(-7413/T) C_A \quad kmol/m^3 \text{床层} \cdot h$$

式中 C_A 为乙炔的浓度,拟在绝热固定床反应器中处理含量为 3% C_2H_2 (mol)的气体 $1000m^3$ (STP)/h,要求乙炔转化 68%,若入口气体温度为 $380^\circ C$,假定扩散影响可忽略,试计算所需催化剂量.反应热效应为 $-178kJ/mol$,气体的平均恒压热容按 $36.4J/molK$ 计算.

解:原料气中乙炔浓度很低,可忽略反应过程总摩尔数的变化.

$$C_A = \frac{F_{A0}(1-x_A)}{Q} = F_{A0} \frac{(1-x_A)273}{Q_0(273+t)}$$

式中 Q_0 为以标准状态计的体积流量, Q 为温度 t 时垢体积流量.

$$r_A = 7.06 \times 10^7 \exp(-7413/T) C_A = 7.06 \times 10^7 \exp(-7413/T) F_{A0} \frac{273(1-x_A)}{Q_0(273+t)}$$

$$V_r = F_{A0} \int_0^{0.68} \frac{1}{r_A} dx_A = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{Q_0(273+t) dx_A}{F_{A0}(1-x_A) 273 \times 7.06 \times 10^7 \exp(-7413/T)}$$

$$= Q_0 \int_0^{0.64} \frac{(273+t) dx_A}{7.06 \times 10^7 (1-x_A) 273 \exp(-7413/T)}$$

$$\text{已知: } -\Delta H = 178kJ/mol = 1.78 \times 10^5 J/mol \quad \bar{C}_p = 36.4J/mol \cdot K$$

$$\lambda = \frac{y_{A0}(-\Delta H_r)}{\bar{C}_p} = \frac{0.03 \times 1.78 \times 10^5}{36.4} = 146.5K$$

绝热操作线方程为:

$$t = t_0 + \lambda(x_A - x_{A0}) = 380 + 146.5x_A$$

$$\text{令: } f(x_A) = \frac{273+t}{7.06 \times 10^7 (1-x_A) 273 \exp(-7413/T)}$$

算出一系列 $f(X_A)-X_A$ 的值如下表:

| X_A | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.33 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| $t/^\circ C$ | 380 | 395 | 409 | 424 | 438 | 452 | 468 | 482 |
| $F(X_A) \times 10^3$ | 2.86 | 2.52 | 2.28 | 2.09 | 2.02 | 2.01 | 2.1 | 2.39 |

图解积分得:

$$\int_0^{0.68} f(x_A) dx_A = 1.5 \times 10^{-3} \quad \text{所以} \quad V_r = 1000 \times 1.5 \times 10^{-3} = 1.5m^3$$

7.8 题 7.7 所述乙炔水合反应,在绝热条件下进行,并利用反应后的气体预热原料,其流程如图 7A 所示.所用预热器换热面积 $50m^2$,乙炔浓度为 3%的原料气以 $1000m^3$ (STP)/h 的流量首先进入预热器预热,使其温度从 $100^\circ C$ 升到某一定值后进

入体积为 1m^3 的催化剂床层中绝热反应,反应速率方程见题 7.7,预热器总传热系数为 $17.5\text{W}/\text{m}^2\text{K}$,反应气体热容按 $36.4\text{J}/\text{molK}$ 计算,试求:

(1) (1) 绝热温升(可不考虑反应过程中反应气体总摩尔数的变化).

(2) (2) 计算反应器出口可能达到的乙炔转化率(列出方程式,并用文字说明求解过程).

解:(1)绝热温升.按题意,在计算绝热温升时可忽略反应过程总摩尔数的变化.

$$y_{A0} = 0.03, -\Delta H_r = 1.78 \times 10^5 \text{ J/mol}, \bar{C}_p = 36.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\lambda = \frac{y_{A0}(-\Delta H_r)}{\bar{C}_p} = \frac{0.03 \times 1.78 \times 10^5}{36.4} = 146.5 \text{ K}$$

(2)列方程求解转化率:

$$(A) \text{ 由绝热床热量衡算得: } T_f = T_0 + 146.5 X_{Af} \quad (1)$$

$$(B) \text{ 由预热器热量衡算得: } T_0 - 373 = T_f - T_2 \quad (2)$$

(C) (C) 预热器中,传热的对数平均温度差为:

$$\Delta T_m = \frac{(T_2 - 373) - (T_f - T_0)}{\ln \frac{T_2 - 373}{T_f - T_0}}$$

传热速率方程:

$$F_t \bar{C}_p (T_f - T_2) = UA \Delta T_m$$

$$\text{而 } F_t = PQ/RT, P = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}, T = 273 \text{ K}, Q = 1000 \text{ m}^3/\text{h},$$

$$R = 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}$$

$$F_t = \frac{1.013 \times 10^5 \times 1000}{8.314 \times 10^3 \times 273} = 44.63 \text{ kmol/h} = 1.24 \times 10^{-2} \text{ kmol/s}$$

$$\text{又 } U = 17.5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K} = 17.5 \text{ J/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K} \quad A = 50 \text{ m}^2$$

$$T_f - T_2 = \frac{17.5 \times 50 \Delta T_m}{1.241 \times 10^{-2} \times 36.4 \times 10^3} = 1.938 \Delta T_m = 1.938 \frac{(T_2 - T_0) - (T_f - 373)}{\ln \frac{T_2 - T_0}{T_f - 373}} \quad (3)$$

(D)绝热床反应体积:

$$V_r = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{1}{k C_A} dx_A$$

$$\delta_A = \frac{2 + 1 + 1 - 2 - 3}{2} = -0.5 \quad y_{A0} = 0.03 \quad C_A = \frac{C_{A0}(1 - x_A)T_0}{1 + y_{A0}\delta_A x_A T}$$

式中 C_{A0} 为床层进口处浓度,而 $C_{A0} = P_{A0}/RT_0 = 0.03 \times 1.013 \times 10^5 / (8.314 \times 10^3 T_0) = 0.36655/T_0 \quad \text{kmol/m}^3$

$$C_A = \frac{0.3655}{T_0} \frac{(1-x_A)T_0}{(1-0.015x_A)T} \text{ kmol/m}^3$$

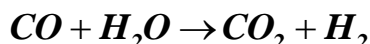
$$F_{A0} = 0.03 \times 44.67 = 1.34 \text{ kmol/h}$$

故有:

$$V_r = 1.34 \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{7.06 \times 10^7 \exp(-7413/T) \frac{(1-x_A) T_0}{1-0.015x_A} \frac{0.3655}{T}} = 1 \quad (4)$$

联立解方程(1)-(4)便可解出 T_0, T_f, T_2, X_{Af}

7.9 某合氨厂采用二段间接换热式绝热反应器在常压下进行如下反应:



热效应 $\Delta H_r = -41030 \text{ J/mol}$, 进入预热器的半水煤气与水蒸汽之摩尔比 1:1.4, 而半水煤气组成(干基)为:

| 组成 | CO | H ₂ | CO ₂ | N ₂ | CH ₄ | 其他 | Σ |
|------|------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|------|-----|
| mol% | 30.4 | 37.8 | 9.46 | 21.3 | 0.79 | 0.25 | 100 |

图 7b 为流程示意图, 图上给定了部分操作条件, 假定各股气体的热容均可按 33.51 J/molK 计算, 试求 II 段绝热床层的进出口温度和一氧化碳转化率, 设系统对环境的热损失为零.

解:(1)预热器热量衡算:

$$FC_p t_0 + FC_p t'_2 = FC_p T_f + FC_p \times 300$$

$$105 + t'_2 = 250 + 300 \quad t'_2 = 445 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(2)第一段绝热床热量衡算:

$$t'_1 - t_1 = \lambda \Delta x_A = \lambda (x_1 - x_0)$$

$$\lambda = \frac{y_{A0}(-\Delta H_r)}{\bar{C}_p} = \frac{0.304 \times 141030}{1 + 1.4 \times 33.49} = 155.2$$

$$x_1 - x_0 = 0.8 \quad t'_1 - t_1 = 155.2 \times 0.8 = 124.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(3)由 I, II 段绝热床的中间换热器热量衡算得:

$$FC_p 300 + FC_p t'_1 = FC_p t_1 + FC_p t_2$$

$$t'_1 - t_1 = t_2 - 300$$

上面已算出 $t'_1 - t_1 = 124.1 \text{ } ^\circ\text{C}$, 所以, $t_2 - 300 = 124.1$, 故有:

$$t_2 = 124.1 + 300 = 424.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

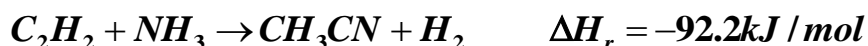
(4)列第二段绝热床热量衡算:

$$t'_2 = t_2 + \lambda (x_2 - x_1) \quad t'_2 - t_2 = \lambda (x_2 - x_1)$$

把 t_2, t'_2, x_1 的值代入上式: $445 - 424.1 = 155.2(x_2 - 0.8)$

解得: $x_2 = 0.9347$

7.10 在氧化铝催化剂上进行乙腈的合成反应:



设原料气的摩尔比为 $C_2H_2:NH_3:H_2=1:2.2:1$, 采用三段绝热式反应器, 段间间接冷却, 使每段出口温度均为 $550^\circ C$, 而每段入口温度亦相同, 已知反应速率式可近似地表示为:

$$r_A = k(1 - x_A) \quad kmol C_2H_2 / kg \cdot h \quad k = 3.08 \times 10^4 \exp(-7960/T)$$

式中 x_A 为乙炔的转化率, 液体的平均热容为 $\bar{C}_p = 128 J/mol \cdot K$, 如要求乙炔转化率达到 92%, 并且日产乙腈 20 吨, 问需催化剂量多少?

解: 以 A 表示乙炔,

$$F_{A0} = \frac{20 \times 10}{24 \times M_{乙腈} \times 0.92} = \frac{20 \times 10^3}{24 \times 41 \times 0.92} = 22.09 kmol/h$$

在热衡算中忽略反应过程总摩尔数的变化, 并把各段的 \bar{C}_p 视为相等, 对每一段均有:

$$F_t \bar{C}_p \Delta T = (-\Delta H_r) F_{A0} \Delta x_A$$

$$\text{则有: } \Delta T = \frac{(-\Delta H_r) F_{A0}}{F_t \bar{C}_p} \Delta x_A = \frac{(-\Delta H_r)}{\bar{C}_p} \frac{F_{A0}}{F_{t0}} \Delta x_A = \frac{(-\Delta H_r) y_{A0}}{\bar{C}_p} \Delta x_A$$

$$-\Delta H_r = 92.2 kJ/mol = 9.22 \times 10^4 J/mol$$

$$\Delta T = \frac{1}{1 + 2.2 + 1} \frac{9.22 \times 10^4}{128} \Delta x_A = 171.5 \Delta x_A$$

依题意, 各段进出口温度相等即各段 ΔT 相等, 所以各段转化率差 Δx_A 亦相等, 因此有:

$$\Delta x_A = 1/3 \times 0.92 = 0.3067$$

各段 ΔT 为: $\Delta T = 171.5 \Delta x_A = 171.5 \times 0.3067 = 52.59 K$

因而各段进口温度 $= 823 - 52.59 = 770.4 K$

各段进出口温度和转化率如下表所列:

| 段数 | 进口 | | 出口 | |
|----|-------|--------|------|--------|
| | T(K) | x_A | T(K) | x_A |
| 一 | 770.4 | 0 | 823 | 0.3067 |
| 二 | 770.4 | 0.3067 | 823 | 0.6134 |
| 三 | 770.4 | 0.6134 | 823 | 0.92 |

第一段 $T = 770.4 + 171.5 \Delta x_A$ $k = 3.08 \times 10^4 \exp(-7960/T)$

$$w_1 = F_{A0} \int_0^{0.3067} \frac{1}{r_A} dx_A = 22.09 \int_0^{0.3067} \frac{1}{k(1 - x_A)} dx_A$$

| | | | | | | | | |
|----------------|-------|--------|--------|------|--------|--------|--------|--------|
| x_A | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.3067 |
| T | 770.4 | 779 | 787.6 | 796 | 804.7 | 813.3 | 821.9 | 823 |
| k | 1.003 | 1.124 | 1.257 | 1.40 | 1.558 | 1.729 | 1.915 | 1.941 |
| $1/k(1 - x_A)$ | 0.997 | 0.9365 | 0.8839 | 0.84 | 0.8032 | 0.7711 | 0.7459 | 0.7431 |

图解积分求得:

$$\int_0^{0.3067} \frac{dx_A}{k(1-x_A)} = 0.2576$$

因此, $w_1 = 22.09 \times 0.2576 = 5.690 \text{ Kg}$

第二段, $T = 770.4 + 171.5(X_A - 0.3067)$

| | | | | | | | | |
|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| X_A | 0.3067 | 0.35 | 0.40 | 0.45 | 0.50 | 0.55 | 0.60 | 0.613 |
| T | 770.4 | 777.8 | 786.8 | 794.9 | 803.6 | 812.1 | 820.7 | 823 |
| k | 1.003 | 1.107 | 1.238 | 1.378 | 1.537 | 1.705 | 1.859 | 1.941 |
| $1/k(1-X_A)$ | 1.438 | 1.389 | 1.247 | 1.318 | 1.310 | 10.303 | 1.323 | 1.333 |

$$\int_{0.3067}^{0.6134} \frac{1}{k(1-x_A)} dx_A = 0.4212$$

故有: $w_2 = 22.09 \times 0.4212 = 9.304 \text{ Kg}$

第三段, $T = 770.4 + 171.5(X_A - 0.6134)$

| | | | | | | | | |
|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X_A | 0.6034 | 0.65 | 0.70 | 0.75 | 0.80 | 0.85 | 0.90 | 0.92 |
| T | 770.4 | 776.7 | 785.2 | 793.8 | 802.4 | 810.9 | 819.5 | 823 |
| k | 1.003 | 1.091 | 1.219 | 1.360 | 1.514 | 1.680 | 1.865 | 1.941 |
| $1/k(1-X_A)$ | 2.579 | 2.619 | 2.735 | 2.941 | 3.303 | 3.968 | 5.362 | 6.440 |

$$\int_{0.6134}^{0.92} \frac{1}{k(1-x_A)} dx_A = 1.04$$

$w_3 = 22.09 \times 1.04 = 22.96 \text{ Kg}$

催化剂总重量 = $5.69 + 9.304 + 22.96 = 37.95 \text{ Kg}$

7.11 例 7.3 所述的两段绝热式水煤气变换反应器,若第一段出口一氧化碳的转化率为 84%,为使该段的催化剂用量最少,则第一段进口气体的温度应为多少?试利用题 7.3 所给的数据计算并与该题给定的第一段入口温度值相比较。

解:用 T_0 表示第一段入口温度,第一段绝热操作线方程为:

$$T = T_0 + 155.2X_A \quad (1)$$

例 7.3 中(G)式:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{1}{(-R_A)} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} = \frac{6542(1.674\beta - 1)}{k^* p_{A0}(1-x_A)(1-\beta)^2 T^2}$$

例 7.3 中(B)式: $k^* = 2.172 \times 10^{-4} \exp(-6542/T) \text{ mol/g} \cdot \text{min} \cdot \text{Pa}$

将(B)式代入(G)式得:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{1}{(-R_A)} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} = \frac{6542(1.674\beta - 1)}{2.172 \times 10^{-4} \exp(-6542/T) p_{A0}(1-x_A)(1-\beta)^2 T^2} \quad (2)$$

将(1)式代入(2)式得:

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{(-R_A)} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} \\
&= \frac{6542(1.674\beta - 1)}{2.172 \times 10^{-4} \exp \left[-6542 / (T_0 + 155.2x_A) \right] P_{A0} (1 - x_A) (1 - \beta)^2 (T_0 + 155.2x_A)^2} \quad (3)
\end{aligned}$$

而 $P_{A0}=0.1267P_t=0.1267 \times 101325=1.284 \times 10^4 \text{ Pa}$ 代入(3)式得:

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{(-R_A)} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} \\
&= \frac{6542(1.674\beta - 1)}{2.172 \times 10^{-4} \times 1.284 \times 10^4 (1 - x_A) (1 - \beta)^2 (T_0 + 155.2x_A)^2 \exp \left(\frac{-6542}{T_0 + 155.2x_A} \right)} \\
&= 2.346 \times 10^3 \frac{1.674\beta - 1}{(1 - x_A) (1 - \beta)^2 (T_0 + 155.2x_A)^2 \exp \left(\frac{-6542}{T_0 + 155.2x_A} \right)} \quad (4)
\end{aligned}$$

为使第一段催化剂用量最小,需符合(7.30)所表示的最佳化条件:

$$\int_{x_A}^{x_{A_{i+1}}} \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{R_A(x_A, T)} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} dx_A = 0; i = 1, 2, \dots, N \quad (7.30)$$

(4)式代入(7.30)式得:

$$\begin{aligned}
& \int_0^{0.84} \frac{2.346 \times 10^3 (1.674\beta - 1) \exp \left(\frac{-6542}{T_0 + 155.2x_A} \right)}{(1 - x_A) (1 - \beta)^2 (T_0 + 155.2x_A)^2} dx_A = 0 \\
& \text{令 } f(x_A) = \frac{(1.674\beta - 1) \exp \left(\frac{-6542}{T_0 + 155.2x_A} \right)}{(1 - x_A) (1 - \beta)^2 (T_0 + 155.2x_A)^2} \quad (5)
\end{aligned}$$

上式变为:

$$\begin{aligned}
& 2.346 \times 10^3 \int_0^{0.84} f(x_A) dx_A = 0 \\
& \text{即 } \int_0^{0.84} f(x_A) dx_A = 0 \quad (6)
\end{aligned}$$

符合(6)式的 T_0 即为所求的最佳第一段入口温度。
上面有关式子中的 β , 可用例 7.3 中(C)式求得:

$$\beta = \frac{(3.991 \times 10^3 + 1.283 \times 10^4 x_A)(1.594 \times 10^4 + 1.283 \times 10^4 x_A)}{1.283 \times 10^4 (1 - x_A)(5.909 \times 10^4 - 1.283 \times 10^4 x_A) Kp}$$

$$Kp = 0.0165 \exp(4408/T) \quad \text{例7.3中(A)式}$$

将(1)式代入例 7.3(A)式得:

$$Kp = 0.0165 \exp[4408/(T_0 + 155.2X_A)] \quad (7)$$

将(7)式代入例 7.3 中(C)式得:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{(3.991 \times 10^3 + 1.283 \times 10^4 x_A)(1.594 \times 10^4 + 1.283 \times 10^4 x_A)}{1.283 \times 10^4 (1 - x_A)(5.909 \times 10^4 - 1.283 \times 10^4 x_A) \times 0.165 \exp\left(\frac{4408}{T_0 + 155.2x_A}\right)} \\ &= 478.3 \frac{(0.394 + 0.1267x_A)(0.1575 + 0.1276x_A)}{(1 - x_A)(0.5833 - 0.1267x_A) \exp\left(\frac{4408}{T_0 + 155.2x_A}\right)} \quad (8) \end{aligned}$$

用(8)式计算 β , (5)式计算 $f(X_A)$, 通过试差便可求得符合(6)式的 T_0 , 设 $T_0=670K$, 得到不同 X_A 值的 β 和 $f(X_A)$ 值如下表:

| X_A | β | $f(X_A)$ |
|-------|------------------------|----------|
| 0 | 7.068×10^{-3} | -0.03886 |
| 0.2 | 0.02357 | -0.02893 |
| 0.4 | 0.06812 | -0.02893 |
| 0.6 | 0.1970 | -0.02358 |
| 0.7 | 0.3533 | 0.02392 |
| 0.8 | 0.7024 | 0.05948 |
| 0.84 | 0.9784 | 47.29 |

作 $f(X_A) \sim X_A$ 图, 过 $f(X_A)=0$ 处划一水平线, 以此线为界, 线下的阴影面积代表:

$$\int_0^{x_{op}} f(x_A) dx_A \quad \text{其值为负}$$

线以上的阴影面积代表:

$$\int_{x_{op}}^{0.84} f(x_A) dx_A \quad \text{其值为正}$$

两块阴影面积几乎相等, 说明

$$\int_0^{0.84} f(x_A) dx_A = 0$$

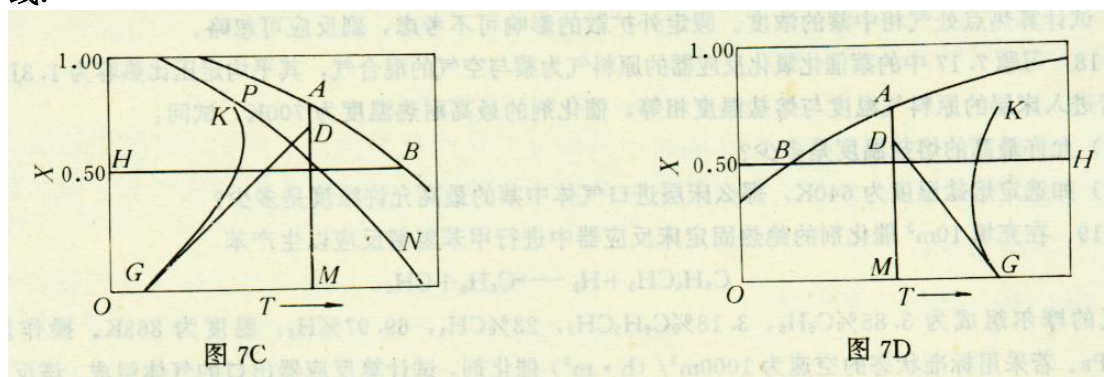
符合(6)式, 因此所设 $T_0=670K$ ($397^\circ C$) 即为所求。

<讨论> 与例 7.3 的计算结果相比较. 例 7.3—在规定的二段入口温度(663K)和最终转化率(91.8%)下, 各段温度和转化率的最佳分配是: 一段出口转化率为85%, 二段入口温度为 663K. 但这样的一段入口温度(633K)并非最佳, 因它不能保证第一段符合最佳化条件, (7.30)式. 若要使第一段符合(7.30)式, 则一段入口

温度就不是 633K.

本题——在规定的一段出口转化率(84%)下,一段出口温度的最佳值是 670K,这样的分配符合(7.30)式.第二段的入口温度可用最佳化条件(7.30)式,若要第二段也符合(7.30)式,则最终转化率就不是 91.8%.

7.12 图 7. C 和图 7. D 分别为两个化学反应的 T-X 图,图中 AB 为平衡曲线, NP 为最佳温度曲线, AM 为等温线, GD 为绝热线, GK 为非绝热变温操作线, HB 为等转化率线.



- (1) 试比较这两个图的差异,并说明造成这些差异的根本原因.
- (2) 采用固定床反应器进行图 7. C 所示反应,分别按 MA, GD 和 GK 操作线操作,要求最终转化率达到 50%,试比较这三种操作所需催化剂量大小,说明原因.
- (3) 对图 7. D 所示的反应,重复(2)的比较.
- (4) 对于(2)和(3)的比较结果,你认为是普遍规律呢还是个别情况.

解:(1):

图 7. C

- A. T 升高,平衡转化率减小
- B. 有最佳温度曲线
- C. 绝热操作线斜率为正
- D. 非绝热变温操作线有热点

图 7. D

- T 升高,平衡转化率增大
- 无最佳温度曲线
- 绝热操作线斜率为负
- 非绝热变温操作线有“冷点”

造成以上差异的根本原因是:图 7. C 是可逆放热反应的 X-T 关系,而图 7. D 是可逆吸热反应的 X-T 关系.

(2) 因是可逆放热反应,操作线接近 T_{OP} 线的程度越大,催化剂用量越小,从图 7. C 看,在转化率从 0 到 50% 这一范围内,MA 线最接近 T_{OP} 曲线,所以等温操作所需催化剂最少,绝热操作(GD 线)居中,非绝热变温操作(GK 线)催化剂用量最大.

(3) 对图 7. D,是吸热反应,反应温度高则催化剂用量小,从图 7. D 看,GK 线的操作温度最高,催化剂用最最小,绝热操作居中,等温操作温度最低,因而催化剂用量最大.

(4) 等温操作线的位置(即等温操作所维持的温度)对(2),(3)的比较结果有很大影响,例如图 7. C 的等温操作线 MA 左移(即降低等温操作的操作温度),它与 T_{OP} 曲线的接近程度就会发生变化,与 GD 线和 DK 线相比,在转化率 0 到 50% 范围内,MA 线不一定最接近 T_{OP} 线,因而不一定是等温操作所需催化剂用量最小.对图 7. D,如果等温操作线 MA 右移,即提高等温操作的温度,可使 MA, GD 和 GK 各线的操作温度的高低顺序发生变化.另外,如果最终转化率不是 50%,例如是 70%,对图 7. C,在反应后期(即转化率接近 70% 的部分)最接近 T_{OP} 线的是 GD 线,绝热操

作的催化剂用量最小(反应后期接近 T_{OP} 线的程度对催化剂用量大小起关键作用。所以说,(2),(3)比较结果,并非普遍规律。

7.13 在一系列管式固定床反应器中进行邻二甲苯氧化制苯酐反应,管内充填高及直径均为 5mm 的园柱形五氧化二钒催化剂,壳方以熔盐作冷却剂,熔盐温度为 370℃,该反应的动力学方程为:

$$r_s = 0.0417 p_A p_B^0 \exp(-13636/T) \quad \text{kmol/kg} \cdot \text{h}$$

式中 p_A 为邻二甲苯的分压 Pa, p_B^0 为 O_2 的初始分压 Pa, 反应热效应 $\Delta H_r = -1285 \text{ kJ/mol}$, 反应管内径为 25mm, 原料气以 $9200 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 的流速进入床层, 其中邻二甲苯为 0.9%, 空气为 99.1% (mol), 混合气平均分子量 $M_m = 29.45$, 平均热容为 $1.072 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$, 床层入口温度为 370℃, 床层堆密度为 1300 kg/m^3 , 床层操作压力为 0.1013 MPa (绝对), 总传热系数为 $69.8 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, 试按拟均相一维活塞流模型计算床层轴向温度分布, 并求最终转化率为 73.5% 时的床层高. 计算时可忽略副反应的影响。

解: 以 A 表示邻二甲苯, 对邻二甲苯作物料衡算得:

$$-dF_A = -\rho_b r_s A dl$$

式中 r_s 为邻二甲苯的反应速率, 因邻二甲苯含量很小, 系统总摩尔数可看作成恒定不变, F_t 是常数且等于 F_{t0} , 故有:

$$-dF_{t0} dy_A = \rho_b r_s A dl$$

$$\text{因 } y_A = p_A / p_t, \text{ 则有: } -\frac{F_{t0}}{p_t A} \frac{dp_A}{dl} = \rho_b r_s$$

$$\text{即 } -\frac{1}{p_t} \frac{F_{t0} M_m}{A} \frac{dp_A}{dl} = \rho_b r_s M_m$$

$$\text{而 } \frac{F_{t0} M_m}{A} = G$$

$$\therefore -\frac{dp_A}{dl} = \frac{M_m \rho_b}{G} p_t r_s = \frac{M_m \rho_b}{G} p_t \times 0.04017 p_A p_E^0 \exp(-13636/T) \quad (1)$$

已知数据:

$$M_m = 29.45 \quad \rho_b = 1300 \text{ kg/m}^3 \quad G = 9200 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h} \quad p_t = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_E^0 = 0.991 \times 0.21 \times 1.013 \times 10^5 = 2.108 \times 10^4 \text{ Pa}$$

将已知数据代入(1)式得:

$$\begin{aligned} -\frac{dp_A}{dl} &= \frac{29.45 \times 1300}{9200} \times 1.013 \times 10^5 \times 0.04017 p_A \times 2.108 \times 10^4 \exp(-1363/T) \\ &= 3.570 \times 10^8 p_A \exp(-13636/T) \quad \text{Pa/m} \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)便是物料衡算方程, 式中 p_A 的单位是 Pa.

热量衡算方程: 按(7.10)式

$$GC_p \frac{dT}{dl} = \eta_0 \rho_b r_s (-\Delta H_r) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c)$$

$$\text{若 } \eta_0 = 1, \text{ 则有: } \frac{dT}{dl} = \frac{\rho_b (-\Delta H_r)}{GC_{pt}} r_s - \frac{4U}{d_t GC_{pt}} (T - T_c) \quad (3)$$

已知数据: $T_c = 643\text{K}$, $dt = 0.025\text{m}$, $\Delta H_r = -1285\text{kJ/mol} = -1.285 \times 10^6\text{kJ/mol}$,
 $C_{pt} = 1.072\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$, $U = 69.8\text{W/m}^2 \cdot \text{K} = 2.513 \times 10^2\text{kJ/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K}$. 代入(3)式有:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dl} &= \frac{1300 \times 1.285 \times 10^6}{9200 \times 1.071} \times 0.04017 \times 2.108 \times 10^4 p_A \exp(-13636/T) \\ &\quad - \frac{4 \times 2.513 \times 10^2}{0.025 \times 9200 \times 1.071} (T - 643) \\ &= 1.436 \times 10^3 p_A \exp(-13636/T) - 4.080(T - 643) \text{ K/m} \end{aligned} \quad (4)$$

(4)式中 P_A 的单位是 Pa, 式(2),(4)是一常微分方程组, 可采用数值解法, 初值条件为:
 $l=0$; $T=643\text{K}$; $P_A = y_{A0} P_t = 0.009 \times 1.013 \times 10^5 = 911.7\text{Pa}$
 计算结果如下:

| 邻二甲苯分压 P_A (Pa) | 床层温度 (K) | 床层高度 l (m) | 邻二甲苯转化率 x_A (%) |
|----------------------|-------------|-----------------|-------------------------|
| 911.7 | 643 | 0 | 0 |
| 827.5 | 663.6 | 0.3 | 9.233 |
| 700.9 | 678.9 | 0.6 | 23.12 |
| 556.9 | 688 | 0.9 | 38.91 |
| 430.3 | 686.1 | 1.2 | 52.28 |
| 344.9 | 674.9 | 1.5 | 62.17 |
| 295.4 | 663.4 | 1.8 | 68.6 |
| 241.6 | 657 | 2.0 | 73.5 |

7.14 试分析下列说法是否正确:

(1) 在一绝热反应器中进行无热效应的零级反应, 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相等.

解: (1) 从(7.9)式得:

$$dx_A/dZ = \rho_b M_A y_0 r_A / G w_{A0}$$

绝热条件下的无热效应反应, 床层各处等温, 而且由于是零级反应, r_A 与 C_A 无关, 所以对于不同的 Z , r_A 为常数, 若忽略内、外扩散的影响, $\eta_0 = 1$, 则 $dx_A/dZ = \text{常数}$, 即 x_A 与 Z 呈线性关系. 若系统存在扩散影响, 则还需考虑 C_A 对 η_0 的影响问题.

(2) 不对, 对绝热反应, 有如下热量衡算式:

$$GC_{pt} \frac{dT}{dZ} = \eta_0 \rho_b r_A (-\Delta H_r) \quad (7.21)$$

固定床反应器的物料衡算式为:

$$\frac{Gw_{A0}}{M_A} \frac{dx_A}{dZ} = \eta_0 \rho_b r_A \quad (7.9)$$

两式相除得:

$$\frac{dT}{dx_A} = \frac{w_{A0}(-\Delta H_r)}{M_A C_{pt}} \quad (7.22)$$

$$T - T_0 = \frac{w_{A0}(-\Delta H)}{M_A \bar{C}_{pt}} (x_A - x_{A0}) \quad (7.23)$$

积分之

若将 $(-\Delta H_r)$ 视为常数则(7.23)式表明 T 与 x_A 呈线性关系,从上面推导过程可以看出(7.23)式不受一级反应的限制,非一级反应一样可以使用。

(3)无此结论。

7.15 常压下用直径为 6mm 的球形氧化铝为催化剂进行乙腈合成反应,操作条件与习题 7.10 同,此时内扩散影响不能忽略,而外扩散影响可不计,氧化铝的物理性质如下:孔容 $0.45\text{cm}^3/\text{g}$,颗粒密度 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积 $180\text{m}^2/\text{g}$,曲折因子等于 3.2.试计算第一段的催化剂用量。

解: r'_A ---反应速率, kmol/m^3 粒子 $\cdot \text{h}$ ρ_b ---颗粒密度, kg/m^3 粒子

$r'_A = \rho_b \times 3.08 \times 10^4 \exp(-7960/T)(1-x_A) \text{ kmol}/\text{hm}^3 \text{ 粒子}$, 而 $r'_A = kpC_A = kpC_{A0}(1-x_A)T_0/T$,

kp 是以颗粒体积计的反应速率常数,因此,

$$\begin{aligned} k_p &= \frac{\rho_p (1-x_A) \times 3.08 \times 10^4 \exp(-7960/T)}{C_{A0}(1-x_A)T_0/T} \\ &= \frac{\rho_p (1-x_A) \times 3.08 \times 10^4 \exp(-7960/T)}{(1-x_A) \frac{p_{A0}T_0}{RT_0T}} \\ &= \rho_p \frac{RT}{p_{A0}} \times 3.08 \times 10^4 \exp(-7960/T) \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

$$\rho_p = 1100 \text{ kg}/\text{M}^3 \quad y_{A0} = \frac{1}{1+2.2+1} \quad p_t = 101325 \text{ Pa}$$

$$R = 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{kmol} \cdot \text{K}$$

代入数据得:

$$k_p = 1100 \frac{8.314 \times 10^3}{1} T \times 3.08 \times 10^4 \exp(-7960/T) \text{ s}^{-1} \times 101325$$

化简之

$$k_p = 1.167 \times 10^7 T \exp(-7960/T) \text{ h}^{-1} = 3.242 \times 10^3 T \exp(-7960/T) \text{ s}^{-1}$$

题给: $V_g = 0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ $S_g = 180 \text{ m}^2/\text{g} = 180 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$

平均孔径 $\langle r_a \rangle = 2V_g/S_g = 2 \times 0.45/180 \times 10^4 = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}$

常压下气体分子运动的平均自由程近似等于 10^{-5} cm , 因此, $\lambda/2 \langle r_a \rangle = 10^{-5}/(2$

$\times 5 \times 10^{-7} = 10$, 可见以努森扩散为主, 乙炔分子量为 26, 故:

$$D_k = 9700 \times 5 \times 10^{-7} \sqrt{T/26} = 9.511 \times 10^{-4} \sqrt{T} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\varepsilon_p = V_g \rho_p = 0.45 \times 1.1 = 0.495 \quad \tau_m = 3.2$$

$$De = \frac{\varepsilon_p}{\tau_m} D_k = \frac{0.495}{3.2} \times 9.511 \times 10^{-4} \sqrt{T} = 1.471 \times 10^{-4} \sqrt{T} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = \frac{0.3}{3} \sqrt{\frac{3.242 \times 10^3 T}{1.471 \times 10^{-4}}} \frac{\exp(-3980/T)}{T^{1/4}} = 469.5 T^{1/4} \exp(-3980/T)$$

由 7.10 题解知, 第一段绝热热线方程是 $T = 770.4 + 171.5 x_A$

$$\text{进口处 } \phi = 469.5 (577)^{1/4} (\exp(-3980/577)) = 19.96$$

出口处

$$\phi = 469.5 (770.4 + 171.5 \times 0.3067) \exp[-3980/(770.4 + 171.5 \times 0.3067)] = 19.96$$

可见, 第一段床层各处内扩散影响严重, 因此有 $\eta_0 = 1/\phi$

第一段催化剂用量:

$$\begin{aligned} w_1 &= F_{A0} \int_0^{0.3067} \frac{1}{\eta_0 r_A} dx_A = F_{A0} \int_0^{0.3067} \frac{1}{\frac{1}{\phi} r_A} dx_A \\ &= F_{A0} \int_0^{0.3067} \frac{469.5 T^{1/4} \exp(-3980/T)}{3.08 \times 10^4 \exp(-7960/T) (1-x_A)} dx_A \\ &= \int_0^{0.3067} \frac{0.0152 T^{1/4} \exp(3980/T)}{(1-x_A)} dx_A \end{aligned}$$

$$\text{令 } f(x_A) = \frac{0.0152 T^{1/4} \exp(3980/T)}{(1-x_A)} \quad \text{则 } w_1 = F_{A0} \int_0^{0.3067} f(x_A) dx_A$$

计算得到 X_A 与 $f(X_A)$ 的一系列数值如下:

| X_A | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.3067 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| T(K) | 770.4 | 779 | 787.6 | 796 | 804.7 | 813.3 | 821.9 | 823 |
| F(X_A) h · kg/kmol | 14.03 | 13.99 | 14.01 | 14.10 | 14.23 | 14.44 | 14.74 | 14.79 |

图解积分求得:

$$\int_0^{0.3067} f(x_A) dx_A = 4.311 \text{ h} \cdot \text{kg/kmol}$$

(7.10) 题已算出 $F_{A0} = 22.09 \text{ kmol/h}$, 因此有:

$$w_1 = 22.09 \times 4.311 = 95.23 \text{ Kg}$$

7.16 在三段绝热式固定床反应器中进行 n 级不可逆反应, 各段的催化剂量相同, 且控制进入各段的反应物料温度相等. 若 $n > 0$, 试问

(1) (1) 哪一段的净转化率最大? 哪一段最小?

(2) (2) 若段间采用冷激方法进行降温,试问第一段与第二段之间和第二段与第三段之间
哪处需加入的冷激剂量多?为什么?

(3) (3) 若 $n < 0$,对问题(1),(2)是否还能作出肯定性的回答?为什么?

解:(1)虽然各段进口温度相等,在催化剂量相同的情况下,净转化率也按 1 至 3 段的顺序递减,第一段最大,第二段次之,第三段最小。

(2)因第一段反应量大于第二段反应量,所以 1-2 段间要取出的热量比 2-3 段间要取出的热量大,因而 1-2 段间需要的冷激量也大于 2-3 段间需要的冷激剂量。

(3)若 $n < 0$,则反应速率按 1 至 3 段的顺序递增,第一段净转化率最小,第三段最大.1-2 段间的冷激剂量小于 2-3 段间的冷激剂量。

7.17 在内径为 5.1cm 的固定床反应器中常压下进行萘氧化反应:采用直径为 0.318cm 的球形钒催化剂,该反应可按拟一级反应处理,以床层体积为基准的反应速率常数为: $k = 5.74 \times 10^{13} \exp(-19000/T) \text{ s}^{-1}$ 反应热效应 $\Delta H_r = -1796 \text{ kJ/m}^2 \text{ K}$,萘在钒催化剂内的有效扩散系数等于 $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$,若床层的热点温度为 641K,试计算热点处气相中萘的浓度.假定外扩散的影响可不考虑,副反应可忽略。

解:球形粒子

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_p}{De}}$$

$$k_p = k / (1 - \varepsilon) = \frac{5.74 \times 10^{13}}{1 - \varepsilon} \exp(-19000/T) = \frac{5.74 \times 10^{13}}{1 - 0.4} \exp(-19000/T) \\ = 9.566 \times 10^{13} \exp(-19000/T) \text{ s}^{-1}$$

$$\phi = \frac{0.318}{2 \times 3} \sqrt{\frac{9.566 \times 10^{13}}{1.2 \times 10^{-3}}} \exp(-9500/T) = 1.496 \times 10^7 \exp(-9500/T)$$

热点处 $T_{\max} = 641 \text{ K}$

$$\phi = 1.496 \times 10^7 \exp(-9500/641) = 5.476 (> 3)$$

$$\therefore \eta = \frac{1}{\phi} = \frac{1}{5.476} = 0.1826$$

外扩散影响可忽略,因此 $\eta_0 = \eta = 0.1823$

热量衡算式:

$$GC_{pt} \frac{dT}{dZ} = \eta (-R_A) (-\Delta H_r) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c)$$

式中 $(-R_A)$ 是以床层体积为基准的反应速率. 热点处 $dT/dZ = 0$, 因此有:

$$\eta_0 (-R_A) (-\Delta H_r) = \frac{4U}{d_t} (T_{\max} - T_c)$$

所以, 热点处的反应速率为:

$$(-R_A) = \frac{4U}{d_t} \frac{T_{\max} - T_c}{\eta_0(-\Delta H_r)} = \frac{4 \times 180(641 - 630)}{5.1 \times 10^{-2} \times 0.1826(790 \times 1000)} = 0.4735 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$$

$$= 4.735 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s}$$

而 $(-R_A) = kC_A$ 则 $C_A = (-R_A)/k$

热点处 $k = 5.74 \times 10^{13} \exp(-19000/641) = 7.689 \text{ s}^{-1}$

因此, 热点处 C_A 的值为:

$$C_A = \frac{(-R_A)}{k} = \frac{4.735 \times 10^{-4}}{7.689} = 6.159 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

7.18 习题 7.17 中的萘催化氧化反应器的原料气为萘与空气的混合气, 其平均定压热容为 1.3 kJ/KgK , 若进入床层的原料气温度与熔盐温度相等. 催化剂的最高耐热温度为 700 K , 试问:

(1) (1) 允许最高的熔盐温度是多少?

(2) (2) 如选定熔盐温度为 640 K , 那么床层进口气体中萘的最高允许浓度是多少?

解: (1) 因是一级反应, 且进床层原料气温度与冷却介质温度相等, 故可用 (7.62) 式:

$$\frac{RT_{\max}}{E} \leq \frac{1}{2} [1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_c}{E}}] \text{ 可改写为 } \sqrt{1 - \frac{4R}{E} T_c} = 1 - \frac{2R}{E} T_{\max} \quad (1)$$

已知 $E/R=19000$ $T_{\max}=700 \text{ K}$, 代入 (1) 式得:

$$\sqrt{1 - \frac{4T_c}{19000}} = 1 - \frac{2}{19000} \times 700$$

解得: $T_c=674 \text{ K}$

所以最高熔盐温度为 674 K

(2) 最大时料浓度由 (7.63) 式求得:

$$\frac{\lambda}{T_{\max} - T_c} \leq 1 + \sqrt{\frac{N_c}{e}} + \frac{N_c}{e} \quad (7.63)$$

式中

$$N_c = 4U / \rho C_{pt} d_t k_c$$

$$\lambda = \frac{(-\Delta H_r) w_{A0}}{M_A C_{pt}} = (-\Delta H_r) C_{A0} / \rho C_{pt}$$

已知数据: $T_c=640 \text{ K}$ $T_{\max}=700 \text{ K}$ $U=180 \text{ W/m}^2 \text{ K}$

$$\rho = PM/RT = 101325 \times 29 / (8.314 \times 10^3 \times 640) = 0.5522 \text{ Kg/m}^3$$

$$C_{pt}=1.3 \text{ kJ/KgK} \quad d_t=5.1 \times 10^{-2} \text{ m}$$

K_c 是按冷却介质温度计算的反应速率常数, 因此

$$K_c = 5.74 \times 10^{13} \exp(-19000/640) = 7.341 \text{ s}^{-1}$$

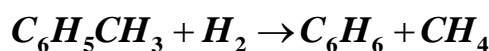
$$\therefore N_c = \frac{4 \times 180}{0.5522 \times 0.3 \times 10^3 \times 5.1 \times 10^{-2} \times 7.341} = 2.679$$

将有关数据代入(7.63)式:

$$\frac{\lambda}{700 - 640} = 1 + \sqrt{\frac{2.679}{e}} + \frac{2.679}{e} \quad \text{解得: } \lambda = 178.9 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \therefore C_{A0} &= \frac{\lambda \rho C_{pt}}{(-\Delta H_r)} = \frac{178.9 \times 0.5522 \times 1300}{1796 \times 10^3} = 0.07151 \text{ mol/m}^3 \\ &= 7.15 \times 10^3 \text{ kmol/m}^3 \end{aligned}$$

7.18 在充填 10m^3 催化剂的绝热固定床反应器中进行甲苯氢解反应以生产苯:



原料气的摩尔组成为 3.85% C_6H_6 , 3.18% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 69.97% H_2 ; 温度为 863K, 操作压力为 6.08MPa; 若采用空速为 $1000\text{m}^3(\text{STP})/\text{hm}^3$ 催化剂, 试计算反应器出口的气全组成. 该反应的速率方程如下:

$$r_T = 5.73 \times 10^3 \exp(-17800/T) C_T C_H^{0.5}$$

式中 C_T 和 C_H 分别为甲苯和氢的浓度, kmol/m^3 , 甲苯转化速率 r_T 的单位为 $\text{kmol/m}^3\text{s}$, 反应热效应 = -49974 J/mol, 为简化计, 反应气体可按理想气体处理, 平均定压热容为常数, 等于 4.23J/molK.

解:

$$p_t = 6.08 \text{ MPa} \quad R = 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{kmol} \cdot \text{K}$$

$$C_{T0} = \frac{p_{T0}}{RT_0} = \frac{0.0318 \times 6.08 \times 10^6}{8.314 \times 10^3 \times 863} = 0.02695 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{H0} = \frac{p_{H0}}{RT_0} = \frac{0.6997 \times 6.08 \times 10^6}{8.314 \times 10^3 \times 863} = 0.5929 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_T = C_{T0} (1 - x_T) \frac{T_0}{T} = \frac{0.02695 \times 863}{T} (1 - x_T) = 23.25 \frac{1 - x_T}{T}$$

$$C_H = (C_{H0} - C_{T0} x_T) \frac{T_0}{T} = (0.5929 - 0.02695 x_T) \frac{T_0}{T} = (511.7 - 23.25 x_T) \frac{1}{T}$$

$$\begin{aligned} r_T &= 5.73 \times 10^6 \exp(-17800/T) C_T C_H^{0.5} \\ &= 5.73 \times 10^6 \exp(-17800/T) \times 23.25 \frac{1 - x_T}{T^{1.5}} (511.7 - 23.25 x_T)^{0.5} \\ &= 1.332 \times 10^8 \frac{1 - x_T}{T^{1.5}} (511.7 - 23.25 x_T)^{0.5} \exp(-17800/T) \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s} \end{aligned}$$

$$\text{又 } T = T_0 + \lambda x_T = 863 + \frac{(\Delta H_r) y_{T0}}{\bar{C}_{pt}} x_T = 863 + \frac{49974 \times 0.0318}{42.3} x_T = 863 + 37.57 x_T$$

$$\text{总摩尔流量 } F_t = 1000 \times 10 / 22.4 = 446.4 \text{ kmol/h} = 0.124 \text{ kmol/s}$$

$$\text{所以有: } F_{T0} = y_{T0} F_t = 0.0318 \times 0.124 = 3.943 \times 10^{-3} \text{ kmol/s}$$

$$V_r = F_{T0} \int_0^{x_T} \frac{1}{r_T} dx_T \quad \therefore \frac{V_r}{F_{T0}} = \int_0^{x_T} \frac{1}{r_T} dx_T \quad (1)$$

$$\frac{V_r}{F_{T0}} = \frac{10}{3.943 \times 10^{-3}} = 2536 \text{ m}^3 \cdot \text{s/kmol}$$

$$\int_0^{x_T} \frac{1}{r_T} dx_T = \int_0^{x_T} \frac{T^{1.5} \exp(17800/T)}{1.332 \times 10^8 (1 - x_T) (511.7 - 23.25 x_T)^{0.5}} dx_T \quad \text{m}^3 \cdot \text{s/kmol} \quad (2)$$

(2)式代入(1)式得:

$$\int_0^{x_T} \frac{T^{1.5} \exp(17800/T)}{1.332 \times 10^8 (1 - x_T) (511.7 - 23.25 x_T)^{0.5}} dx_T = 2536$$

$$\text{令 } f(x_T) = \frac{T^{1.5} \exp(17800/T)}{1.332 \times 10^8 (1 - x_T) (511.7 - 23.25 x_T)^{0.5}}$$

$$\text{则有: } \int_0^{x_T} f(x_T) dx_T = 2536$$

计算得到不同 x_T 下的 $f(x_T)$ 值如下表:

| x_T | 0 | 0.1 | 0.05 | 0.2 | 0.25 | 0.30 |
|------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T | 863 | 866.8 | 868.6 | 870.5 | 872.4 | 874.3 |
| F(x_T) | 7632 | 7822 | 7965 | 8128 | 8329 | 8575 |

从图解积分得知:

$$\int_0^{x_T} f(x_T) dx_T = 2536$$

所以,反应器出口甲苯转化率为 33%,反应器出口气体组成计算如下:(以 100mol 原料气为基准)

| 组分 | 床层进口摩尔数 | 床层出口摩尔数 | 床层出口 mol% |
|----------------|---------|-----------------------|--------------|
| 甲苯 | 3.18 | 3.18(1-0.33)=2.131 | 2.131% |
| H ₂ | 69.97 | 69.97-3.18×0.33=68.92 | 68.92% |
| 苯 | 3.85 | 3.85+3.18×0.33=4.899 | 4.899% |
| 甲烷 | 23 | 23+3.18×0.33=24.05 | 24.05% |
| Σ | 100 | 100 | 100% |

7.20 充填新鲜催化剂的绝热床反应器当进口原料的温度控制为 460℃时,出口物料温度为 437℃,转化率符合要求;操作数月后,由于催化剂的活性下降,为了

保持所要求的转化率,将原料进口温度提高到 470℃,出口物料温度相应升至 448℃;若反应的活化能为 83.7kJ/mol,试估计催化剂活性下降的百分率。

$$\text{解: } v_r = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{1}{kf(x_A)} dx_A$$

式中 $f(x_A)$ 只是与动力学方程式中的浓度项有关,而与催化剂活性无关,在催化剂活性下降后, $f(x_A)$ 是不变的,但 k 值减小了(对相同温度而言),为了在 v_r 不变的情况下保持要求达到的转化率,就需要提高操作温度,在较高的操作温度下,活性必低后的催化剂仍能维持原来的 k 值,从而保持所要求的转化率。

阿累尼乌斯方程式 $\ln k = \ln A - E/RT$, 以下标 1 代表催化剂活性好时,下标 2 代表活性下降后,假定催化剂失活其活化能不发生改变。

$$\text{活性好时: } \ln k_1 = \ln A_1 - E/RT_1$$

$$\text{活性下降后: } \ln k_2 = \ln A_2 - E/RT_2$$

床层处处都应存在如下关系: $\ln k_1 = \ln k_2$, 则有:

$$\ln A_1 - \frac{E}{RT_1} = \ln A_2 - \frac{E}{RT_2}$$

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

也可写成

由 $\Delta T = \lambda \Delta x_A$ 关系可知,对于某一 Δx_A 值,活性降低前与降低后的 ΔT 相等的,取 ΔT 的不同数值计算 A_1/A_2 , 结果如下:

在 $\Delta T = -5K$ 处,

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{83700}{8.314} \left(\frac{1}{273 + 460 - 5} - \frac{1}{273 + 470 - 5} \right) = 0.1874$$

$$A_1 / A_2 = 1.206$$

在 $\Delta T = -10K$ 处,

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{83700}{8.314} \left(\frac{1}{273 + 460 - 10} - \frac{1}{273 + 470 - 10} \right) = 0.1899$$

$$A_1 / A_2 = 1.209$$

床层出口处

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{83700}{8.314} \left(\frac{1}{273 + 460} - \frac{1}{273 + 470} \right) = 0.2163$$

$$A_1 / A_2 = 1.242$$

以上计算结果表明,在床层的不同高度(即不同的 x_A 处), A_1/A_2 的值并不相等,即催化剂活性下降的百分数不相等,但差别不大,床层进出口处活性下降的百分数为:

$$\frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\% = \frac{1.242 - 1}{1.24} \times 100\% = 19.42\%$$

7.21 在实验室中用外循环式无梯度反应器研究二级气相反应 $2A \rightarrow P + Q$

原料为纯 A; 设 $kC_{A0}\tau = 1$. 试计算 A 的转化率, 当:

- (1) (1) 循环比为 5;
- (2) (2) 循环比为 30;
- (3) (3) 按全混流模型处理;
- (4) (4) 比较上列各问题的计算结果并讨论之.

解: 是二级等摩尔反应, 因此有:

$$-R_A = kC_{A0}^2(1 - x_A)^2$$

循环反应器反应体积的计算式:

$$V_r = (1 + \psi)Q_0C_{A0} \int_{\frac{\psi x_{Af}}{1+\psi}}^{x_{Af}} \frac{1}{(-R_A)} dx_A \quad (4.24)$$

(4.24) 式可写为:

$$kC_{A0}\tau = (1 + \psi) \int_{\frac{\psi x_{Af}}{1+\psi}}^{x_{Af}} \frac{1}{(1 - x_A)^2} dx_A$$

其中 $\tau = V_r/Q_0$, 把 $kC_{A0}\tau = 1$ 代入得:

$$1 = (1 + \psi) \int_{\frac{\psi x_{Af}}{1+\psi}}^{x_{Af}} \frac{1}{(1 - x_A)^2} dx_A$$

由上式解得:

$$\frac{1 + \psi}{1 - x_{Af}} - \frac{(1 + \psi)^2}{1 + \psi - \psi x_{Af}} = 1$$

(1) (1) 当 $\psi = 5$ 时,

$$\frac{1 + 5}{1 - x_{Af}} - \frac{(1 + 5)^2}{1 + 5 - 5x_{Af}} = 1$$

化简得: $5x_{Af}^2 - 17x_{Af} + 6 = 0$

解得: $x_{Af1} = 3$ (不合理舍去) $x_{Af2} = 0.4$

因此, A 的转化率为 40%

(2) 当 $\psi = 30$ 时,

$$\frac{1 + 30}{1 - x_{Af}} - \frac{(1 + 30)^2}{1 + 30 - 30x_{Af}} = 1$$

化简得: $30x_{Af}^2 - 92x_{Af} + 31 = 0$

解得: $x_{Af1} = 0.3853$ $x_{Af2} = 2.68$ (不合理舍去)

得 A 的转化率为 38.53%

(3) 全混流:

$$V_r = \frac{Q_0(C_{A0} - C_A)}{-R_A} = \frac{Q_0 C_{A0} x_{Af}}{-R_A} = \frac{Q_0 C_{A0} x_{Af}}{k C_{A0}^0 (1 - x_{Af})^2}$$

$$V_r / Q_0 = \tau$$

$$\therefore k C_{A0} \tau = \frac{x_{Af}}{(1 - x_{Af})^2}$$

把 $k C_{A0} \tau = 1$ 代入上式得:

$$1 = \frac{x_{Af}}{(1 - x_{Af})^2}$$

则有: $x_{Af}^2 - 3x_{Af} + 1 = 0$

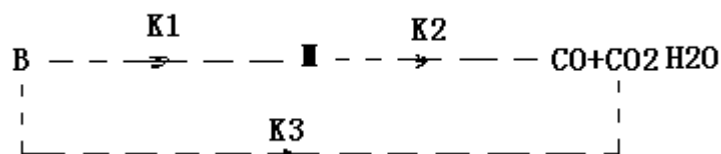
解得: $x_{Af1} = 2.618$ (不合理舍去) $x_{Af2} = 0.382$

所以, A 的转化率为 38.2%

(4) 当循环比为 30 时, 计算得到的转化率与全混流的计算结果很相近, 可见大循环比的循环反应器可达到全混流操作.

7.22 列管式催化氧化反应器所用的催化剂管的内径为 34mm, 管内充填钨钼催化剂, 床层高度 1.6m, 含量为 1.2% (mol) C_6H_6 的苯空气混合气以 0.4m/s 的速度 (按空床计算) 送入催化剂床, 温度为 673K; 管外用 673K 的恒温盐浴冷却; 床层与熔盐间的传热系数等于 $100 \text{ W/m}^2 \text{ K}$; 操作压力为 0.213MPa; 有关苯氧化反应的模型及动力学数据见习题 4.16. 试计算床层出口的气体组成及顺丁烯二酸酐的收率. 催化剂床层的堆密度为 1500 kg/m^3 , 混合气的热容可近似按空气计算.

解: 用 B 代表苯, M 代表顺酐, C 代表 CO 和 CO_2 等.



根据习题(4.16)的题给条件:

$$\begin{aligned} r_1 - k_1 p_B, k_1 &= A_1 \exp(-E_1 / RT) = 0.2171 \exp(-70800 / 8.314T) \\ &= 0.2171 \exp(-8515.7 / T) \text{ kmol/kg} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_2 - k_2 p_M, k_2 &= 1.372 \times 10^8 \exp(-193000 / 8.314T) \\ &= 1.372 \times 10^8 \exp(-23213.8 / T) \text{ kmol/kg} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_3 - k_3 p_B, k_3 &= 470.8 \exp(-124800 / 8.314T) \\ &= 470.8 \exp(-15010.8 / T) \text{ kmol/kg} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa} \end{aligned}$$

上面各式中 r_1, r_2, r_3 均以每小时, 每 Kg 催化剂转化的苯的 kmol 数来表示, p_B 和 p_M 的单位用 Pa; 以 r_M 表示对每小时, 每 Kg 催化剂来说, 转化为顺酐的苯的 kmol 数, r_C 表示对每小时, 每 Kg 催化剂来说, 转化 CO 和 CO_2 的苯的 kmol 数, 则有:

$$r_M = r_1 - r_2, r_C = r_2 + r_3$$

又 Y_M 表示顺酐的收率, Y_C 表示 CO 和 CO_2 的收率.

(一)物料衡算方程:对顺酐作物料衡算

$$\begin{aligned} r_M \rho_b dV_r &= F_{B0} dY_M, r_M \rho_b A dZ = F_{B0} dY_M \\ \frac{dY_M}{dZ} &= \frac{1}{F_{B0}/A} \rho_b r_M = \frac{1}{\frac{Q_0 C_{B0}}{A}} \rho_b r_M = \frac{1}{u_0 C_{B0}} \rho_b r_M \end{aligned} \quad (1)$$

已知

$$p_t = 0.203 \text{ MPa} = 2.03 \times 10^5 \text{ Pa} \quad T_0 = 673 \text{ K} \quad y_{B0} = 0.012$$

$$R = 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{kmol} \cdot \text{K}$$

$$\therefore C_{B0} = \frac{p_{B0}}{RT_0} = \frac{y_{B0} p_t}{RT_0} = \frac{0.012 \times 2.03 \times 10^5}{8.314 \times 10^3 \times 673} = 4.354 \times 10^{-4} \text{ kmol} / \text{m}^3$$

$$u_0 = 0.4 \text{ m} / \text{s} = 1440 \text{ m} / \text{h} \quad \rho_b = 1500 \text{ kg} / \text{m}^3$$

代入(1)式得:

$$\frac{dY_M}{dZ} = \frac{1500}{1440 \times 4.345 \times 10^{-4}} r_M = 2392.4 r_M \quad (2)$$

同理,对 CO, CO_2 作物料衡算得:

$$r_C \rho_b dV_r = F_{B0} dY_C$$

$$\therefore \frac{dY_C}{dZ} = \frac{1}{u_0 C_{B0}} \rho_b r_C$$

$$\text{代入数据得: } \frac{dY_C}{dZ} = 2392.4 r_C \quad (3)$$

(1),(2),(3)式中, r_M, r_C 的单位用 $\text{kmol} / \text{kg} \cdot \text{h}$, Z 的单位用 m .

原料气中苯的含量很小,可认为反应过程中总摩尔数不变,因此,

$$\begin{aligned} p_B &= p_{B0} (1 - Y_C - Y_M) = y_{B0} p_t (1 - Y_C - Y_M) = 0.012 \times 2.03 \times 10^5 (1 - Y_C - Y_M) \\ &= 2463 (1 - Y_C - Y_M) \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$p_M = p_{B0} Y_M = y_{B0} p_t Y_M = 0.012 \times 2.03 \times 10^5 Y_M = 2436 Y_M \text{ Pa}$$

$$r_M = r_1 - r_2 = 2436 k_1 (1 - Y_C - Y_M) - 2436 k_2 Y_M \text{ kmol} / \text{kg} \cdot \text{h} \quad (4)$$

$$r_C = r_2 + r_3 = 2463 k_2 Y_M + 2463 k_3 (1 - Y_C - Y_M) \text{ kmol} / \text{kg} \cdot \text{h} \quad (5)$$

$$\begin{cases} k_1 = 0.2171 \exp(-8515.7/T) \text{ kmol} / \text{kg} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa} \\ k_2 = 1.372 \times 10^8 \exp(-23213.8/T) \text{ kmol} / \text{kg} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa} \\ k_3 = 470.8 \exp(-15010.8/T) \text{ kmol} / \text{kg} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa} \end{cases} \quad (6)$$

(二)热量衡算方程

$$GC_{pt} \frac{dT}{dZ} = \rho_b r_1 (-\Delta H_r)_1 + \rho_b r_2 (-\Delta H_r)_2 + \rho_b r_3 (-\Delta H_r)_3 - \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \quad (7)$$

混合气体平均分子量:

$$M_m = \frac{100 - 1.2}{100} \times 0.21 \times 32 + \frac{100 - 1.2}{100} \times 0.79 \times 28 + 0.012 \times 78 = 29.43$$

$$\text{又 } p_t Q_0 = F_{t0} RT_0 \quad M_m p_t u_0 = (M_m F_{t0}) RT_0 \quad Q_0 M_m p_t = (GA) RT_0$$

$$\therefore G = \frac{\frac{Q_0}{A} M_m p_t}{RT_0} = \frac{u_0 M_m p_t}{RT_0} = \frac{0.4 \times 29.43 \times 2.03 \times 10^5}{8.314 \times 10^3 \times 673} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} = 1538 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$C_{pt} = 1.059 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \quad T_c = 673 \text{ K} \quad U = 100 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K} = 3.6 \times 10^2 \text{ kJ/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}$$

$$d_t = 34 \text{ mm} = 0.034 \text{ m}$$

反应 1,2,3 的热效应分别为:

$$(-\Delta H_r)_1 = 1850 \text{ kJ/mol} \quad (-\Delta H_r)_2 = 1340 \text{ kJ/mol} \quad (-\Delta H_r)_3 = 3169 \text{ kJ/mol}$$

将有关数据代入(7)式:

$$1538 \times 1.059 \frac{dT}{dZ} = 1500(1850 \times 1000)r_1 + 1500(1340 \times 10^3)r_2 + 1500(3169 \times 10^3)r_3 - \frac{4 \times 3.6 \times 10^2}{0.034} (T - 673)$$

化简得

$$\frac{dT}{dZ} = 1.073 \times 10^6 r_1 + 1.234 \times 10^6 r_2 + 2.918 \times 10^6 r_3 - 26(T - 673) \quad (8)$$

(8)式中 Z 的单位用 m, r[1], r[2], r[3] 的单位用 kmol/kg·h, 根据题给的条件得:

$$\begin{cases} r_1 = 2436k_1(1 - Y_M - Y_C) & \text{kmol/kg} \cdot \text{h} \\ r_2 = 2436k_2 Y_M & \text{kmol/kg} \cdot \text{h} \\ r_3 = 2436k_3(1 - Y_M - Y_C) & \text{kmol/kg} \cdot \text{h} \end{cases} \quad (9)$$

联立求解(2)(3)(4)(5)(6)(8)(9)各方程,即可求出 Y_M 和 Y_C 及 T 沿床高 Z 的分布,微分方程的初值条件为: $Z=0, T=673\text{K} \quad Y_M=0 \quad Y_C=0$

(1) (1) 床层出口气体组成:

找出 $Z=1.6\text{m}$ 处的 Y_M 和 Y_C 的值,若以 100mol 进口气体为基准,则出口气体中苯的

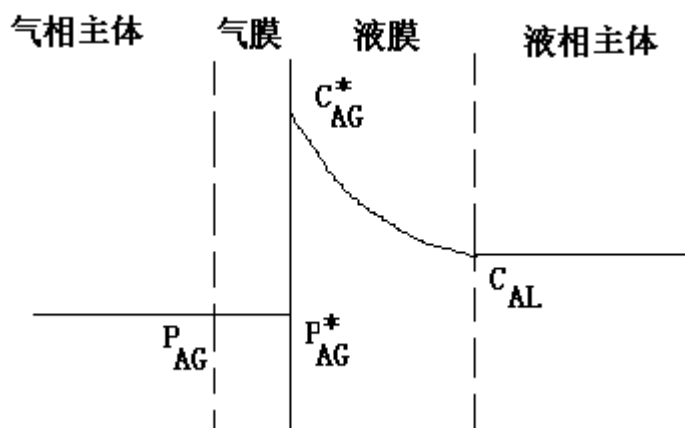
mol 数为 $1.2(1 - Y_M - Y_C)$, 生成的顺酐 mol 数为 $1.2Y_M$, 生成 CO, CO_2 的 mol 数为 $6 \times 1.2Y_M$, 由以上基本数据便可计算出口气体的组成.

(2) $Z=1.6$ 处的 Y_M , 即为床层出口的顺丁烯二酸酐收率.

8. 多相反应器

8.1 纯二氧化碳与氢氧化钠水溶液进行反应,假定液相上方水蒸汽分压可不计,试按双膜模型绘出气相及液相中二氧化碳浓度分布的示意图。

解:



8.2 用 1.2M 的氨水吸收某生产装置出口气中的二氧化碳,当气流主体中二氧化碳分压为 $1.013 \times 10^{-3} \text{ Mpa}$ 时,该处的二氧化碳吸收速率为多少?

已知:液相中 CO_2 和 NH_3 的扩散系数均为 $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,二级反应速率常数为 $38.6 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mols}$,二氧化碳的溶解度系数为 $1.53 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3 \text{ Pa}$, $k_L = 0.04 \text{ cm/s}$, $k_G = 3.22 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \text{ s Pa}$,相界面积 $a_L = 2.0 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 。

解:

$$P_{AG} = 1.013 \times 10^{-3} \text{ MPa} = 1.013 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$C_B = 1.2 \text{ M} = 1.2 \text{ mol/l} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$$

$$D_{AL} = D_{BL} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_2 = 38.6 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

$$H_A = 1.53 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{Pa}$$

$$k_L = 0.04 \text{ cm/s}, \quad a_L = 2.0 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

$$k_G = 3.22 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$$

按拟一级反应处理,反应速率常数:

$$k = k_2 C_B = 38.6 \times 10^5 \times 1.2 \times 10^{-3} = 4.632 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{八田数: } \sqrt{M} = \sqrt{k D_{AL}} / k_L = \sqrt{4.632 \times 10^3 \times 3.5 \times 10^{-5}} / 0.04 = 10.06$$

属于快速反应,其增大因子: $\beta = \sqrt{M} = 10.06$

因此:

$$(-R_A) = k_G (p_{AG} - p_{AG}^*) = \beta k_L p_{AG} H_A$$

亦即:

$$3.22 \times 10^{-10} (1.013 \times 10^3 - p_{AG^*}) = 10.06 \times 0.04 p_{AG^*} \times 1.53 \times 10^{-10}$$

$$p_{AG^*} = 5.23 \times (1.013 \times 10^3 - p_{AG^*})$$

$$p_{AG^*} = \frac{5.23 \times 1.013 \times 10^3}{6.23} = 850 Pa$$

$$(-R_A) = \beta k_L p_{AG^*} H_A = 10.06 \times 0.04 \times 850 \times 1.53 \times 10^{-10} \\ = 5.233 \times 10^{-8} mol/cm^2 \cdot s$$

8.3 气体 A 与液体 B 的反应为不可逆反应,对 A 为一级,对 B 为零级,已知三种情况下反应速率常数 k ,液侧传质系数 k_L ,组分 A 在液相中的扩散系数 D_{AL} 以及液相体积与液膜之比 α 值如下:

| k s^{-1} | k_L cm/s | $D_{AL} \times 10^5$ cm^2/s | α |
|-----------------|-----------------|----------------------------------|----------|
| 400 | 0.001 | 1.6 | 40 |
| 400 | 0.04 | 1.6 | 40 |
| 1 | 0.04 | 1.6 | 40 |

试分别计算这三种情况下的增大因子和有效因子值,并对计算结果进行比较与讨论.

解:

$$\sqrt{M_1} = \frac{\sqrt{k_1 D_{AL1}}}{k_{L1}} = \frac{\sqrt{400 \times 1.6 \times 10^{-5}}}{0.001} = 80$$

$$\beta_1 = \sqrt{M_1} = 80$$

$$\eta_1 = \frac{1}{\alpha \sqrt{M_1}} = \frac{1}{40 \times 80} = 3.125 \times 10^{-4}$$

$$\sqrt{M_2} = \frac{\sqrt{k_2 D_{AL2}}}{k_{L2}} = \frac{\sqrt{400 \times 1.6 \times 10^{-5}}}{0.04} = 2$$

$$\beta_2 = 2 \times \frac{2 \times (40 - 1) + \tanh(2)}{2 \times (40 - 1) \tanh(2) + 1} = \frac{2(2 \times 39 + 0.964)}{2 \times 39 \times 0.964 + 1} = 2.073$$

$$\eta_2 = \frac{\sqrt{M}(\alpha - 1) + \tanh \sqrt{M}}{\alpha \sqrt{M} [\sqrt{M}(\alpha - 1) \tanh \sqrt{M} + 1]} = \frac{2(40 - 1) + \tanh(2)}{40 \times 2 [2 \times (40 - 1) \tanh(2) + 1]} \\ = \frac{2 \times 39 + 0.964}{80(2 \times 39 \times 0.964 + 1)} = 1.295 \times 10^{-2}$$

$$\sqrt{M_3} = \frac{\sqrt{k_3 D_{AL3}}}{k_{L3}} = \frac{\sqrt{1 \times 1.6 \times 10^{-5}}}{0.04} = 0.1 \square 1$$

$$\beta_3 = \frac{\alpha M_3}{\alpha M_3 - M_3 + 1} = \frac{40 \times 0.01}{40 \times 0.01 - 0.01 + 1} = 0.2878$$

$$\eta_3 = \frac{1}{\alpha M_3 - M_3 + 1} = \frac{1}{1.39} = 0.7194$$

上述三组数据,随 \sqrt{M} 的变小, β 也变小,表示化学反应速率依次变慢,故液相利用率 η 依次增加.

8.4 在机械拌釜中于 0.891Mpa 及 155℃等温下用空气氧化环己烷.液相进料中环己烷浓度 7.74kmol/m³,氧含量为零.液体与空气的进料量分别为 26.76m³/h 和 161m³/h,要求出口的液体中环己烷浓度为 6.76kmol/m³,假定气相及液相均呈全混流,气相阻力可忽略不计,试计算所需的反应体积.

已知数据:该反应对氧及环己烷均为一级,操作条件下的反应速率常数 $k=0.2\text{m}^3/\text{mols}$,氧的溶解度 $=1.115 \times 10^{-4}\text{kmol}/\text{m}^3$.液侧传质系数 $k_L=0.416\text{cm}/\text{s}$,比相界面积 $=6.75\text{cm}^{-1}$,气含率 $\varepsilon_G=0.139$,氧在液相中扩散系数 $D_{AL}=2.22 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$.

解:题给出的反应器出口液体中环己烷浓度值 6.76kmol/m³太小了,即使气体中的氧完全反应,也不能使环己烷浓度低到 6.76kmol/m³,为此假定反应器出口环己烷浓度为 7.65 kmol/m³;

$$P = 0.891 \text{ MPa} \quad T = 155^\circ\text{C} \quad C_{B0} = 7.74 \text{ kmol}/\text{m}^3 = 7.74 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{cm}^3$$

$$C_{A0} = 0 \text{ mol}/\text{m}^3 \quad Q_L = 26.7\text{m}^3/\text{h} = 7.433 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$Q_g = 161\text{m}^3/\text{h} \quad C_B = 7.65\text{kmol}/\text{m}^3 = 7.65 \times 10^3 \text{ mol}/\text{cm}^3$$

$$k_L = 0.416\text{cm}/\text{s} \quad k = 0.2\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

$$\text{氧的溶解度} = 1.115 \times 10^{-4} \text{ kmol}/\text{m}^3 = 1.115 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$$

$$\text{比相界面积} a = 6.75\text{cm}^{-1} \quad \text{气含率} \varepsilon_G = 0.139 \quad D_{AL} = 2.22 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

由于环己烷大量过剩,按拟一级反应处理:

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{k C_B D_{AL}}}{k_L} = \frac{\sqrt{0.2 \times 10^3 \times 7.65 \times 2.22 \times 10^{-4}}}{0.416} = 1.4001$$

$$\alpha = \frac{1}{a \delta_L} = \frac{k_L}{a D_{AL}} = \frac{0.416}{6.75 \times 2.22 \times 10^{-4}} = 277.6$$

由(8.15)式

$$\beta = \sqrt{M} \frac{\sqrt{M}(\alpha - 1) + \tanh \sqrt{M}}{\sqrt{M}(\alpha - 1) \tanh \sqrt{M} + 1} = 1.4 \times \frac{1.4(277.6 - 1) + 0.8854}{1.4(277.6 - 1) \times 0.8854 + 1} = 1.580$$

$$C_{Ai} = 1.115 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3 = 1.115 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$F^0 = \frac{Q_g}{22.4} = \frac{161 \times 10^3}{22.4} = 7187.5 \text{ mol/h} = 1.9965 \text{ mol/s}$$

$$N_2 : F_g = 0.79 F^0 = 1.5773 \text{ mol/s}$$

$$O_2 : F_A^0 = 0.21 F^0 = 0.4193 \text{ mol/s}$$

代入(8.31)-(8.33)式

$$1.5773 \left(\frac{0.21}{0.79} - f_{ALr} \right) = 0.416 \times 6.75 \times V_r \times 1.58 (1.115 \times 10^{-7} - C_{ALr})$$

$$0.416 \times 6.75 \times V_r \times 1.58 (1.115 \times 10^{-7} - C_{ALr}) = 7.433 \times 10^3 (C_{ALr} - 0) +$$

$$V_r (1 - 0.139) 2 \times 10^5 \times 7.65 \times 10^{-3} C_{ALr}$$

$$7.433 \times 10^{-3} (7.74 \times 10^{-3} - 7.65 \times 10^{-3}) = 1 V_r (1 - 0.139) 2 \times 10^5 \times 7.65 \times 10^{-3} C_{ALr}$$

化简得:

$$\begin{cases} 0.2658 - f_{ALr} = 2.8128 V_r (1.115 \times 10^{-7} - C_{ALr}) \\ 4.4366 V_r (1.115 \times 10^{-7} - C_{ALr}) = 7.433 \times 10^{-3} C_{ALr} + 1.3173 \times 10^{-3} V_r C_{ALr} \\ 0.6689 = 2.6347 \times 10^{-3} V_r C_{ALr} \end{cases}$$

解之得:

$$f_{ALr} = 0.05446$$

$$V_r = 6.761 \times 10^5 \text{ cm}^3 = 0.676 \text{ m}^3$$

$$C_{ALr} = 3.7552 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3 = 3.755 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$$

8.5 采用直径为 1m 的鼓泡塔用空气氧化环己烷,压力为 0.912Mpa 的空气自塔底送入,,其他条件同习题 8.4,假定气体呈活塞流,液体呈全混流,试问塔高应为多少?

已知数据: $a=2.5\text{cm}^{-1}$; $k_L=0.12\text{cm/s}$; $\varepsilon_G=0.12$,其他数据见习题 8.4.

解:在计算鼓泡塔时,需要知道溶解度常数,而题 8.4 是无此数据,在这里,查得常温时 $\rho_L=0.7785\text{g/cm}^3$,设反应条件下:

$$\rho_L=0.65\text{g/cm}^3; a=2.5\text{cm}^{-1}; k_L=0.12\text{cm/s}; \varepsilon_G=0.12$$

$$\text{八田数} \sqrt{M} = \frac{\sqrt{k C_B D_{AL}}}{k_L} = \frac{\sqrt{0.2 \times 10^3 \times 7.65 \times 2.22 \times 10^{-4}}}{0.12} = 4.857 > 3$$

$$\beta = \sqrt{M}$$

$$(-R_A) = \beta k_L C_{Ai} = \sqrt{k C_B D_{AL}} C_{Ai}$$

对气相作物料衡算:

$$-F_g df_A = aA_c C_{Ai} \sqrt{kC_B D_{AL}} dZ \quad (1)$$

$$\text{其中: } C_{Ai} = H_A p_{Ai} = H_A p_{AG} = \frac{f_A}{1+f_A} H_A p (1-rZ) \quad (2)$$

将(2)代入(1)式得:

$$-\frac{f_A}{1+f_A} df_A = \frac{aA_c H_A p \sqrt{kC_B D_{AL}}}{F_g} (1-rZ) dZ \quad (3)$$

(3)式的边界条件:

$$X=0 \quad f_A = f_{A0}$$

$$Z = Lr \quad f_A = f_{ALr}$$

积分(3)式得:

$$-\left[f_{ALr} - f_{A0} + \ln \frac{f_{ALr}}{f_{A0}} \right] = \frac{aA_c H_A p \sqrt{kC_B D_{AL}}}{F_g} \left(Lr - \frac{r}{2} Lr^2 \right) \quad (4)$$

$$\text{上式中 } F_g = 1.5773 \text{ mol/s} \quad f_{A0} = \frac{0.21}{0.79} = 0.2658$$

若进入液相的氧均参加反应:

$$2F_g (f_{A0} - f_{ALr}) = Q(C_{B0} - C_B)$$

$$2 \times 1.5773 (0.2658 - f_{ALr}) = 7.433 \times 10^3 (7.74 \times 10^{-3} - 7.65 \times 10^{-3})$$

$$f_{ALr} = 0.05374$$

$$A_c = \frac{\pi}{4} d_t^2 = \frac{3.14159}{4} \times 100^2 = 7.854 \times 10^3 \text{ cm}^2$$

$$\rho_m = \rho_t (1 - \varepsilon_G) = 0.65 (1 - 0.12) = 0.572 \text{ g/cm}^3$$

$$r = \frac{0.572 \times 0.101325 \times 10^6}{1033.6 \times 0.912 \times 10^6} = 6.1484 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

代入(4)式得:

$$-[0.05374 - 0.2658 + \ln \frac{0.05374}{0.2658}] = \frac{2.5 \times 7.854 \times 10^3 \times 0.912 \times 10^6 H_A}{1.5773} \left(Lr - \frac{6.1484 \times 10^{-5}}{2} Lr^2 \right)$$

化简,得:

$$1.8106 = 6.166 \times 10^9 H_A \left(Lr - \frac{6.1484 \times 10^{-5}}{2} Lr^2 \right)$$

$$1.8106 = 6.166 \times 10^9 \times 6.8446 \times 10^{-13} \left(Lr - \frac{6.1484 \times 10^{-5}}{2} Lr^2 \right)$$

解之得: $Lr = 395 \text{ cm} = 3.95 \text{ m}$

$$\frac{Lr}{d_t} = \frac{3.95}{1} = 3.95$$

故处于 3~12 之间.

8.6 在充填直径为 4mm 的 $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的滴流床反应器中,于 0.1013Mpa , 50°C 等温下进行 α -甲基苯乙烯加氢反应,液相进料 α -甲基苯乙烯的浓度为 $4.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$;床层入口处纯氢及液体的线速度分别等于 12cm/s 和 1cm/s ;若液相中 α -甲基苯乙烯转化率为 90%;试计算床高,假定气相和液相均呈活塞流,且床层压力降可忽略不计.已知数据:该反应对氢为一级,对 α -甲基苯乙烯为零级,操作条件下,基于床层体积计算的数据如下: $k=16.8 \text{ s}^{-1}$; $k_L a_L = 0.203 \text{ s}^{-1}$; $k_L a_s = 0.203 \text{ s}^{-1}$;氢在催化剂中的有效扩散系数 $= 1.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$;氢在液相中的溶解度系数 $= 0.6 \text{ cm}^3 \text{ 气}/\text{cm}^3 \text{ 液}$;床层孔隙率 $\varepsilon = 0.42$.

解:

$$d_p = 4\text{mm} \quad p = 0.1013\text{Mpa} \quad T = 50^\circ\text{C} \quad C_{B0} = 4.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

$$u_{g0} = 12\text{cm/s} \quad u_{L0} = 1\text{cm/s} \quad x_{Lf} = 0.9 \quad k = 16.8\text{s}^{-1}$$

$$k_L a_L = 0.203\text{s}^{-1} \quad \varepsilon = 0.42$$

$$k_L a_g = 0.203\text{s}^{-1} \quad De = 1.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad H = 0.6 \text{ cm}^3 \text{ 气}/\text{cm}^3 \text{ 液}$$

反应器入口处氢的浓度:

$$C_{A0} = \frac{p}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5}{8.314(273 + 50)} = 37.705 \text{ mol/m}^3 = 3.7705 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

当苯乙烯转化率达到 90%时,氢的转化率 x_{gL} :

$$u_{g0} C_{A0} x_{gL} = u_{L0} C_{B0} x_{BL} \quad (\text{计量系数 } 1:1)$$

$$12 \times 3.7705 \times 10^{-5} x_{gf} = 1 \times 4.3 \times 10^{-4} \times 0.9 \quad x_{gf} = 85.53\%$$

由于所给动学参数以床层为基准,故以颗粒为基准的

$$k_p = \frac{k}{1 - \varepsilon} = 16.8 / 1 - 0.42 = 28.97\text{s}^{-1}$$

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = \frac{0.2}{3} \sqrt{28.97 / 1.02 \times 10^{-6}} = 355.3$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} = 2.8146 \times 10^{-3}$$

由于反应只与氢有关,且为一级反应,因此有:

$$\frac{d(u_{0g}C_{A0}x_g)}{dZ} = K_{OG}C_{AG} \quad (1)$$

本题中,由于是纯氢, $C_{AG}=C_{A0}$,

$$u_{0g} \frac{dx_g}{dZ} = K_{OG} \quad (2)$$

从氢的溶解度系数的单位可知,(8.40)式

$$K_{OG}^{-1} = \frac{1}{H} \left(\frac{1}{k_L a_l} + \frac{1}{k_s a_s} + \frac{1}{k\eta} \right) = \frac{1}{0.6} \left(\frac{1}{0.203} + \frac{1}{0.203} + \frac{1}{16.8 \times 2.8146 \times 10^{-3}} \right)$$

$$= 51.67 \text{ s}$$

$$K_{OG} = 1.935 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

代入(2)式

$$12 \frac{dx_g}{dZ} = 1.935 \times 10^{-2}$$

$$dZ = \frac{12}{1.935 \times 10^{-2}} dx_g$$

$$Z = \frac{12}{1.935 \times 10^{-2}} x_{gf} = \frac{12 \times 0.8553}{1.935 \times 10^{-2}} = 530 \text{ cm} = 5.3 \text{ m}$$

8.7 在反应体积为 5m^3 的机械搅拌釜中,采用直径为 0.9mm 的催化剂于 25°C 等温下进行亚油酸甲酯的加氢反应,氢的分压保持为 0.81Mpa ;亚油酸甲酯的处理量等于 1.5kmol/min ,要求酯的 40% 被加氢,试根据例 8.5 所给的数据和计算结果,计算催化剂用量。

解: $V_r=5\text{m}^3$ $dp=0.9\text{mm}$ $T=298.15\text{K}$ $p_H=0.81\text{Mpa}$

$Q_0=1.5\text{kmol/min}$ $x_{Af}=40\%$

$$(-R_A^*) = Q_0 x_{Af} / V_r = 1.5 \times 0.4 / 5 = 0.12 \text{ kmol} / \text{min} \cdot \text{m}^3$$

假设此时液膜阻力可忽略,由(8.51)式

$$(-R_A^*) = C_A^* \left(\frac{1}{W_s k_{Ls} a_s} + \frac{1}{W_s k\eta} \right) \quad (1)$$

参考例 8.5 可知

$$C_{AL}^* = \frac{0.007}{0.303} \times 0.81 = 0.0187 \text{ kmol} / \text{m}^3$$

又由于 $k_{Ls} \propto d_p^{-0.5}$,故 0.9mm 催化剂的

$$k_{Ls} = \frac{1}{6} \left(\frac{750 \times 10^{-6}}{0.9 \times 10^{-3}} \right)^{0.5} = 0.1521 \text{ m} / \text{min}$$

$$a_s = \frac{6}{d_p \rho_p} = \frac{6}{0.9 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^3} = 3.333 \text{ m}^2 / \text{kg}$$

$$k = \frac{2}{3} m^3 / kg \cdot \min$$

$$\phi = 3 \times \frac{0.9}{0.75} = 3.6$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} = 0.2778$$

代入 (1) 式:

$$0.12 = 0.0187 \left(\frac{1}{W_s \times 0.1521 \times 3.333} + \frac{1}{W_s \times 0.2778 \times 2/3} \right)^{-1}$$

$$W_s = \frac{0.12}{0.0187} \left(\frac{1}{0.1521 \times 3.333} + \frac{1}{0.2778 \times 2/3} \right) = 47.31 kg / m^3$$

8.8 苯胺催化加氢反应对氢为一级, 对苯为零级; 1.01Mpa 和 130℃下, 采用直径为 4mm 的催化剂和纯氢进行反应, $k=51.5 cm^3 / gs$, $k_L s=0.008 cm/s$, $k_L a_L=0.12 s^{-1}$, 纯氢的溶解度 $3.56 \times 10^{-6} mol / cm^3$, 氢在催化剂上的有效扩散系数为 $8.35 \times 10^{-6} cm^2 / s$, 试求宏观反应速率。

解: $P=1.01 Mpa$ $T=130^\circ C$ $dp=4 mm$ $k=51.5 cm^3 / gs$, $k_L s=0.008 cm/s$ $k_L a_L=0.12 s^{-1}$

$$C_{AL}^* = 3.5 \times 10^{-6} mol / cm^3 \quad Q_0 = 8.35 \times 10^{-6} cm^2 / s$$

本题中缺少一个重要参数, 即颗粒密度, 设 $\rho_p = 2 g / cm^3$;

$$a_s = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R} = \frac{6}{d_p} = \frac{6}{0.4} = 15 cm^{-1} \quad k_p = k \rho_p = 51.5 \times 2 = 103 s^{-1}$$

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_p}{De}} = \frac{0.2}{3} \sqrt{\frac{103}{8.35 \times 10^{-6}}} = 234 \quad \eta = 4.2709 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} (-R_A^*) &= C_{AL}^* \left(\frac{1}{k_L a_L} + \frac{1}{k_L s a_s} \frac{1}{k_p \eta} \right)^{-1} \\ &= 3.56 \times 10^{-6} \left(\frac{1}{0.12} + \frac{1}{0.008 \times 15} + \frac{1}{103 \times 4.2709 \times 10^{-3}} \right)^{-1} \\ &= 1.8796 \times 10^{-7} mol / cm^3 \cdot s \end{aligned}$$

8.9 在浆态反应器中用纯氢将丁炔二醇加氢为丁烯二醇, 该反应对氢及丁炔均为一级; 进反应器的丁炔二醇溶液浓度为 $2.5 kmol / m^3$; 反应条件下, $k=4.8 \times 10^{-5} m^3 / kg \cdot s \cdot mol$, $k_L a_L=0.3 s^{-1}$, $k_L s=0.005 cm/s$, 氢在液相中的溶解度 $=0.01 kmol / m^3$; 液相中催化剂含量为 $0.1 kg / m^3$, $\rho_0=1.5 g / cm^3$, $d's=40 m^2 / kg$, 气液均呈活塞流。

(1) 试计算液体转化率为 95% 时过程各步阻力占总阻力的百分率, 设内扩散阻力可以忽略。

(2) 计算液相转化率达 95% 时的空速

(3) 在最终转化率保持不变的情况下, 提出提高液空速所采取的措施。

解: $C_{B0}=2.5\text{mol/m}^3$ $k=4.8\times 10^{-5}\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}$, $k_L a_L=0.3\text{s}^{-1}$,

$k_{LS}=0.005\text{cm/s}=0.005\times 10^{-2}\text{m/s}$ $W_s=0.1\text{kg/m}^3$ $a'_s=40\text{m}^2/\text{kg}$

$C_{AL}^*=0.01\text{kmol/m}^3=10\text{mol/m}^3$ $\rho_p=1.5\text{g/cm}^3=1500\text{kg/m}^3$

(1) (1) 此时 $C_{BL}=C_{B0}(1-0.95)=0.05\times 2.5=0.125\text{kmol/m}^3=125\text{mol/m}^3$

各步阻力:

$$\text{液膜阻力 } \frac{1}{k_L a_L} = \frac{1}{0.3} = 3.333 \text{ s}$$

$$\text{液固阻力 } \frac{1}{W_s a_L k_{LS}} = \frac{1}{0.1 \times 40 \times 0.00005} = 5000 \text{ s}$$

$$\text{反应阻力 } \frac{1}{W_s k C_{BL}} = \frac{1}{0.1 \times 4.8 \times 10^{-5} \times 125} = 1667 \text{ s}$$

各步阻力所占的分率:

气膜 $3.333/(3.333+5000+1667)=0.05\%$

液固 $5000/(3.333+5000+1667)=74.96\%$

反应 $1667/(3.333+5000+1667)=24.99\%$

$$(2) -R_A^* = C_{AL}^* \left[\frac{1}{k_L a_L} + \frac{1}{W_s a_L k_{LS}} + \frac{1}{W_s k C_{B0}(1-x_B)} \right]^{-1}$$

$$\begin{aligned} \tau &= C_{B0} \int_0^{x_{Bf}} \frac{dx_B}{(-R_A^*)} = \int_0^{x_{Bf}} \frac{C_{B0}}{C_{AL}^*} \left[\frac{1}{k_L a_L} + \frac{1}{W_s a_L k_{LS}} + \frac{1}{W_s k C_{B0}(1-x_B)} \right] dx_B \\ &= \frac{2500}{10} \int_0^{0.95} \left[3.333 + 5000 + \frac{83.35}{1-x_B} \right] dx_B \\ &= \frac{2500}{10} \left[5003 \times 0.95 - 83.35 \ln(1-x_B) \right]_0^{0.95} \\ &= \frac{2500}{10} [4753 + 249.7] = 1250000 \text{ s} = 347.2 \text{ h} \end{aligned}$$

$$S_v = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{347.2} = 0.00288 \text{ h}^{-1}$$

(3) 提高反应温度, 增加溶液中催化剂的含量。

8.10 今有含 SO_2 的空气需要净化处理, 采用以活性炭为催化剂, 以水为液体介质

的滴流床反应器在 0.101Mpa , 25°C 下将 SO_2 氧化为 SO_3 , 溶于水而成稀硫酸从反应器底部流出, 反应的控制步骤是氧在催化剂表面的吸附, 反应速率可用下式表示:

$$r_A = \eta \rho_p k C_{A0} \text{ mol/cm}^3 \text{ 床层} \cdot \text{s}$$

式中 r_A 为以 O_2 表示的反应速率, C_{A0} 为催化剂表面处的 O_2 浓度, 单位为 mol/cm^3 ; 已知: 内扩散有效因子 $\eta = 0.6$, 堆密度 $\rho_b = 1.0 \text{g}/\text{cm}^3$, 一级反应速率常数 $k = 0.06 \text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s}$, 床层孔隙率 $\varepsilon = 0.3$, $k_L a_s = 0.3 \text{s}^{-1}$, $k_L a_L = 0.03 \text{s}^{-1}$, 气体的流量 $= 100 \text{cm}^3/\text{s}$, O_2 在水中溶解度的亨利常数 $H = 5.0$; 反应器直径 10cm , 塔顶入口处气体组成 $SO_2 2\%$, $O_2 19\%$, $N_2 79\%$, 试求 SO_2 的转化率为 80% 时滴流床反应器的床层高度。

$$\text{解: } P = 0.101 \text{Mpa} \quad T = 25^\circ \text{C} \quad \eta = 0.6 \quad \rho_b = 1.0 \text{g}/\text{cm}^3 \quad k = 0.06 \text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s} \\ \varepsilon = 0.3 \quad k_L a_s = 0.3 \text{s}^{-1} \quad k_L a_L = 0.03 \text{s}^{-1} \quad Q_g = 100 \text{cm}^3/\text{s} \quad H = 5.0$$

$$d_t = 10 \text{cm} \quad y_{SO_2}^0 = 2\% \quad y_{O_2}^0 = 19\% \quad y_{N_2}^0 = 79\% \quad x_{Af} = 80\%$$

整个反应的宏观动力学方程:

$$(-R_A) = K_{OG} C_{AG}$$

其中

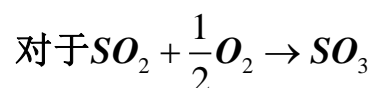
$$K_{OG}^{-1} = H_A \left(\frac{1}{k_L a_s} + \frac{1}{k_{Ls} a_s} + \frac{1}{\eta \rho_b k} \right) \\ = 5.0 \left(\frac{1}{0.03} + \frac{1}{0.30} + \frac{1}{0.6 \times 1.0 \times 0.06} \right) = 322.2$$

$$K_{OG} = 3.1037 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

$$G = \frac{P}{RT} = \frac{0.101 \times 10^6}{8.314 \times 298.15} = 40.75 \text{mol}/\text{m}^3$$

$$C_{A0} = G y_{SO_2}^0 = 40.75 \times 2\% = 0.8149 \text{mol}/\text{m}^3$$

$$C_{AG} = \frac{C_{A0}(1 - x_A)}{1 + \delta_A y_{A0} x_A}$$



$$\delta_A = \frac{1 - 1.5}{1} = -0.5$$

$$C_{AG} = \frac{C_{A0}(1 - x_A)}{1 - 0.5 \times 0.02 x_A} = \frac{1 - x_A}{1 - 0.01 x_A} C_{A0}$$

$$A_c = \frac{\pi}{4} d_t^2 = \frac{\pi}{4} (10)^2 = 78.54 \text{ cm}^2$$

$$A_c L_r = Q_0 C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{K_{OG} C_{AG}} = \frac{Q_0}{K_{OG}} \int_0^{x_{Af}} \frac{1 - 0.01x_A}{1 - x_A} dx_A$$

$$\begin{aligned} L_r &= \frac{Q_0}{A_c K_{OG}} \int_0^{x_{Af}} \frac{1 + 0.01(1 - x_A) - 0.01}{1 - x_A} dx_A = \frac{Q_0}{A_c K_{OG}} [-0.99 \ln(1 - x_A) + 0.01x_{Af}] \\ &= \frac{100}{78.54 \times 3.1037 \times 10^{-3}} [-0.99 \ln 0.2 + 0.01 \times 0.8] \\ &= 656.9 \text{ cm} = 6.57 \text{ m} \end{aligned}$$

8.11 在以甲苯为液相介质，骨架镍为催化剂的浆式反应器中，进行乙烯加氢反应，反应条件：P=1.52Mpa，T=50℃，进料 C₂H₄/H₂=1/1.5（摩尔比），H₂的进料速率为 1.386mol/s，已知 α_L=1.5cm²/cm³，k_L=0.015cm/s，α_s=200m²/kg，k_{LS}=0.02cm/s，W_s=0.1kg/m³，H₂在甲苯中溶解的亨利常数为 9.4，液相可视为全混流；反应过程的速率决定于氢从气液相界面处向液固相界面间的传递，试求乙烯转化率为 50%时所需的反应体积。

解：P=1.52Mpa T=50℃ C₂H₄/H₂=1/1.5 F_{H₂}⁰=1.386mol/s
α_L=1.5cm²/cm³ k_L=0.015cm/s α_s=2000cm²/g k_{LS}=0.02cm/s
H=9.4

$$W_s = 0.1 \text{ kg/m}^3 = 0.1 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

乙烯转化率为 50%时，设氢转化率为 x_H；

$$1 \times 50\% = 1.5x_H \quad \text{解得：} x_H = 0.3333$$

设反应的宏观动力学

$$(-R_A^*) = K_{OG} C_{AG}$$

$$\begin{aligned} K_{OG}^{-1} &= H_A \left(\frac{1}{k_L a_L} + \frac{1}{W_s a_s k_{LS}} \right) = 9.4 \left(\frac{1}{1.5 \times 0.015} + \frac{1}{0.1 \times 10^{-3} \times 2000 \times 0.02} \right) \\ &= 2.767 \times 10^3 \text{ s} \end{aligned}$$

$$K_{OG} = 3.613 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$V_r = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-R_A)} = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{K_{OG} C_{AG}}$$

$$F_{A0} = F_{H_2}^0 = 1.386 \text{ mol/s}$$

$$C_{AG} = \frac{p}{RT} = \frac{1.52 \times 10^6}{8.314 \times 323.15} = 565.76 \text{ mol/m}^3$$

$$V_r = \frac{F_{A0}}{K_{OG} C_{AG}} x_{Af} = \frac{1.386 \times 0.3333}{3.613 \times 10^{-4} \times 565.76} = 2.26 \text{ m}^3$$