

# 第 4 篇 目 录

<b>4.1 反应动力学与反应器设计</b> ..... 4-6	放大方法.....4-80
一般参考文献..... 4-6	反应器设计.....4-81
导论..... 4-6	化学速率数据.....4-81
<b>4.1.1 化学反应系统基础</b> ..... 4-6	物理速率数据.....4-83
一、反应动力学原理..... 4-6	
二、简单反应与复杂反应速率方程 的总结..... 4-9	
三、非催化非均相反应系统..... 4-9	
四、均相与非均相系统中的催化.....4-20	
五、固体催化反应速率方程式的总结...4-24	
<b>4.1.2 动力学数据采集的实验技术</b> .....4-26	
一、方法与实验反应器的形式.....4-27	
二、分析与监测的技术和设备.....4-28	
<b>4.1.3 反应动力学数据的分析</b> .....4-30	
一、机理的试探.....4-30	
二、速率方程的推导.....4-32	
三、速率常数及 Arrhenius 参数的求定...4-34	
四、速率控制步骤的鉴定.....4-35	
<b>4.1.4 放大方法</b> .....4-37	
一、化学相似.....4-37	
二、数学模型.....4-38	
三、实践中的放大例子.....4-40	
例1 异戊二烯过程.....4-40	
例2 .....4-40	
例3 连续搅拌槽反应系统.....4-41	
<b>4.1.5 反应器设计：基本原理和数据</b> ...4-42	
一、反应器类型.....4-43	
二、基础的设计方程.....4-45	
三、反应器的特性.....4-49	
四、影响选择反应器类型的因素.....4-54	
五、非催化非均相反应器.....4-58	
六、固体催化反应的反应器.....4-61	
七、化学速率的数据.....4-70	
八、物理速率的数据：传质.....4-70	
九、物理速率的数据：传热.....4-77	
参考文献.....4-79	
基础.....4-79	
反应动力学数据的分析.....4-80	
	<b>4.2 热力学</b> .....4-84
	一般参考文献.....4-84
	<b>4.2.1 导论</b> .....4-84
	一、假设1 .....4-85
	二、假设2 .....4-85
	三、假设3 .....4-85
	四、假设4 .....4-36
	五、假设5 .....4-86
	<b>4.2.2 热力学变量、定义和关系式</b> .....4-86
	一、恒组成系统.....4-88
	二、变组成系统.....4-92
	三、辅助的热力学函数.....4-97
	<b>4.2.3 溶液热力学</b> ..... 4-100
	一、混合过程的性质变化..... 4-100
	二、理想溶液和标准态..... 4-101
	三、溶液的超额性质..... 4-103
	四、偏摩尔性质..... 4-107
	五、二元液相溶液的热力学行为..... 4-108
	<b>4.2.4 热力学性质值的计算和表示</b> ... 4-112
	一、概论..... 4-112
	二、从状态方程计算派出性质..... 4-115
	三、超额吉布斯自由焓的表达式..... 4-126
	<b>4.2.5 平衡</b> ..... 4-130
	一、准则..... 4-130
	二、相律..... 4-131
	例4 ..... 4-132
	三、汽液平衡..... 4-133
	四、液液平衡..... 4-137
	五、化学平衡..... 4-138
	例5 ..... 4-140
	例6 ..... 4-143
	<b>4.2.6 其它物系</b> ..... 4-144
	<b>4.2.7 电化学电池</b> ..... 4-144
	一、前言及定义..... 4-144

二、可逆电池的热力学.....	4-146	五、电解质溶液的热力学.....	4-151
例7 .....	4-148	4.2.8 过程的热力学分析 .....	4-153
三、标准电极电位.....	4-149	例8 .....	4-154
四、真实原电池.....	4-150		

# 第4篇 反应动力学, 反应器设计, 热力学

---

作者:

Kuang-Hui Lin 反应动力学, 反应器设计

Hendrick C. Van Ness 热力学

Michael M. Abbott 热力学

译者:

陈甘棠 反应动力学, 反应器设计

侯虞钧 热力学

2010/0104

2010/0104

# 第 4 篇 目 录

<b>4.1 反应动力学与反应器设计</b> ..... 4-6	放大方法.....4-80
一般参考文献..... 4-6	反应器设计.....4-81
导论..... 4-6	化学速率数据.....4-81
<b>4.1.1 化学反应系统基础</b> ..... 4-6	物理速率数据.....4-83
一、反应动力学原理..... 4-6	
二、简单反应与复杂反应速率方程 的总结..... 4-9	
三、非催化非均相反应系统..... 4-9	
四、均相与非均相系统中的催化.....4-20	
五、固体催化反应速率方程式的总结...4-24	
<b>4.1.2 动力学数据采集的实验技术</b> .....4-26	
一、方法与实验反应器的形式.....4-27	
二、分析与监测的技术和设备.....4-28	
<b>4.1.3 反应动力学数据的分析</b> .....4-30	
一、机理的试探.....4-30	
二、速率方程的推导.....4-32	
三、速率常数及Arrhenius参数的求定...4-34	
四、速率控制步骤的鉴定.....4-35	
<b>4.1.4 放大方法</b> .....4-37	
一、化学相似.....4-37	
二、数学模型.....4-38	
三、实践中的放大例子.....4-40	
例1 异戊二烯过程.....4-40	
例2 .....4-40	
例3 连续搅拌槽反应系统.....4-41	
<b>4.1.5 反应器设计：基本原理和数据</b> ...4-42	
一、反应器类型.....4-43	
二、基础的设计方程.....4-45	
三、反应器的特性.....4-49	
四、影响选择反应器类型的因素.....4-54	
五、非催化非均相反应器.....4-58	
六、固体催化反应的反应器.....4-61	
七、化学速率的数据.....4-70	
八、物理速率的数据：传质.....4-70	
九、物理速率的数据：传热.....4-77	
参考文献.....4-79	
基础.....4-79	
反应动力学数据的分析.....4-80	
	<b>4.2 热力学</b> .....4-84
	一般参考文献.....4-84
	<b>4.2.1 导论</b> .....4-84
	一、假设1 .....4-85
	二、假设2 .....4-85
	三、假设3 .....4-85
	四、假设4 .....4-86
	五、假设5 .....4-86
	<b>4.2.2 热力学变量、定义和关系式</b> .....4-86
	一、恒组成系统.....4-88
	二、变组成系统.....4-92
	三、辅助的热力学函数.....4-97
	<b>4.2.3 溶液热力学</b> ..... 4-100
	一、混合过程的性质变化..... 4-100
	二、理想溶液和标准态..... 4-101
	三、溶液的超额性质..... 4-103
	四、偏摩尔性质..... 4-107
	五、二元液相溶液的热力学行为..... 4-108
	<b>4.2.4 热力学性质值的计算和表示</b> ... 4-112
	一、概论..... 4-112
	二、从状态方程计算派出性质..... 4-115
	三、超额吉布斯自由焓的表达式..... 4-126
	<b>4.2.5 平衡</b> ..... 4-130
	一、准则..... 4-130
	二、相律..... 4-131
	例4 ..... 4-132
	三、汽液平衡..... 4-133
	四、液液平衡..... 4-137
	五、化学平衡..... 4-138
	例5 ..... 4-140
	例6 ..... 4-143
	<b>4.2.6 其它物系</b> ..... 4-144
	<b>4.2.7 电化学电池</b> ..... 4-144
	一、前言及定义..... 4-144

二、可逆电池的热力学·····	4-146	五、电解质溶液的热力学·····	4-151
例7 ·····	4-148	4.2.8 过程的热力学分析 ·····	4-153
三、标准电极电位·····	4-149	例8 ·····	4-154
四、真实原电池·····	4-150		

## 命名及单位

符号	定义	SI制单位	美国习用单位	符号	定义	SI制单位	美国习用单位
$A$	频率因子	可变的	可变的	$N$	搅拌器轴转速	$S^{-1}$	$\text{min}^{-1}$
$A_w$	传热面积	$\text{m}^2$	$\text{ft}^2$	$P$	总压力	$\text{N}/\text{m}^2$	$\text{lb力}/\text{in}^2$ 或 $\text{atm}$
$\bar{A}$	反应器管子的截面积	$\text{m}^2$	$\text{ft}^2$	$P$	混合中耗散的功率	$\text{J}/\text{s}$	$(\text{ft}\cdot\text{lb力})/\text{s}$
$a$	两相间的界面积	$\text{m}^2/\text{m}^3$ 两相	$\text{ft}^2/\text{ft}^3$ 两相	Pr	Prandtl数	无量纲	无量纲
$a$	单位反应器体积的壁表面积	$\text{m}^2/\text{m}^3$	$\text{ft}^2/\text{ft}^3$	$\Delta P$	压力降	$\text{N}/\text{m}^2$	$\text{lb力}/\text{m}^2$ 或 $\text{atm}$
$a_m$	单位质量催化剂的外表面积	$\text{m}^2/\text{kg}$	$\text{ft}^2/\text{lb}$	$p$	分压	$\text{N}/\text{m}^2$	$\text{lb力}/\text{m}^2$ 或 $\text{atm}$
Bi	Biot数	无量纲	无量纲	$Q$	反应产生的热	$\text{J}/\text{mol}$	$\text{Btu}/\text{mol}$
$C$	反应组分的浓度	$\text{mol}/\text{m}^3$	$\text{mol}/\text{ft}^3$	$Q$	传热数	无量纲	无量纲
$C_p$	热容量	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	$\text{Btu}/(\text{lb}\cdot^\circ\text{F})$	$q_0$	热产生的速率	$\text{J}/\text{s}$	$\text{Btu}/\text{h}$
$D$	扩散系数	$\text{m}^2/\text{s}$	$\text{ft}^2/\text{s}$	$q_p$	热产生势	无量纲	无量纲
$D_c$	有效扩散系数	$\text{m}^2/\text{s}$	$\text{ft}^2/\text{s}$	$q_R$	除热速率	$\text{J}/\text{s}$	$\text{Btu}/\text{h}$
$D_r$	流体相的扩散系数	$\text{m}^2/\text{s}$	$\text{ft}^2/\text{s}$	$R$	气体常数	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	$\text{Btu}/(\text{lb}\cdot\text{mol}\cdot^\circ\text{R})$
$D_p$	颗粒直径	$\text{m}$	$\text{ft}$	$R$	固体颗粒的外半径	$\text{m}$	$\text{ft}$
$\bar{D}$	反应器直径	$\text{m}$	$\text{ft}$	$R$	循环比	无量纲	无量纲
$E$	活化能	$\text{J}/\text{mol}$	$\text{cal}/\text{mol}$	$\bar{R}$	反应器半径	$\text{m}$	$\text{ft}$
$F$	进料流量	$\text{mol}/\text{s}$	$\text{mol}/\text{h}$	Re	Reynold数	无量纲	无量纲
$F'$	固体进料的体积流量	$\text{m}^3/\text{s}$	$\text{ft}^3/\text{h}$	$r$	反应速率	$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3$ 反应混合物)	$\text{lb}\cdot\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{ft}^3$ 反应混合物)
$f_v$	分散液体的体积分率	无量纲	无量纲	$r$	球形颗粒中的径向位置	$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2$ 表面积)	$\text{lb}\cdot\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{ft}^2$ 面积)
$G$	表观质量流量	$\text{kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$	$\text{lb}/(\text{h}\cdot\text{ft}^2)$	$r$	球形颗粒中的径向位置	$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g}$ 固体)	$\text{lb}\cdot\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{lb}$ 固体)
$H$	热焓	$\text{J}/\text{mol}$	$\text{Btu}/\text{mol}$	$r$	球形颗粒中的径向位置	$\text{m}$	$\text{ft}$
$\Delta H$	反应热	$\text{J}/\text{mol}$	$\text{Btu}/\text{mol}$	$\bar{r}$	催化剂的平均孔径	$\text{m}$	$\text{ft}$
$h$	对流传热系数	$\text{J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})$	$\text{Btu}/(\text{h}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F})$	$r_c$	未反应固体核的半径	$\text{m}$	$\text{ft}$
$h_c$	单位催化剂外表面的传热系数	$\text{J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})$	$\text{Btu}/(\text{h}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F})$	$S$	空间速度	$\text{s}^{-1}$	$\text{h}^{-1}$
$f_0$	Colburn传质因子	无量纲	无量纲	Sc	Schmidt数	无量纲	无量纲
$K$	化学平衡常数	可变的	可变的	$S_g$	催化剂表面积	$\text{m}^2/(\text{g}$ 催化剂)	$\text{m}^2/(\text{g}$ 催化剂)
$K$	两个不相似的相之间的分配系数	可变的	可变的	St	Stanton数	无量纲	无量纲
$k$	比反应速率或速率常数	可变的	可变的	$T$	温度	$\text{K}$	$\text{K}$ 或 $^\circ\text{R}$
$k'$	单位组合相(2)体积的一个相的传质系数	$(\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}))/(\text{mol}/\text{m}^3)$	$(\text{mol}/(\text{ft}^2\cdot\text{h}))/(\text{mol}/\text{ft}^3)$	$t$	温度	$\text{K}$	$^\circ\text{C}$ 或 $^\circ\text{F}$
$k_m$	固体单位表面积的传质系数	$\text{m}^2/\text{s}$	$\text{ft}^2/\text{h}$	$U$	总括传热系数	$\text{J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})$	$\text{Btu}/(\text{s}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F})$
$L$	反应器的长度	$\text{m}$	$\text{ft}$	$V$	反应流体的体积	$\text{m}^3$	$\text{ft}^3$
$l$	催化剂孔的特征长度	$\text{m}$	$\text{ft}$	$\nabla$	两互不相溶相中每一相的体积分率	无量纲	无量纲
$M_n$	平均分子量	$\text{kg}/\text{kmol}$	$\text{lb}/(\text{lb}\cdot\text{mol})$	$V_g$	催化剂孔容积	$\text{m}^3/\text{g}$ 催化剂	$\text{m}^3/\text{g}$ 或 $\text{ft}^3/\text{lb}$ 催化剂
$N$	反应组分的摩尔数	$\text{mol}$	$\text{lb}\cdot\text{mol}$	$v$	气相的摩尔体积	$\text{m}^3/\text{mol}$	$\text{ft}^3/(\text{lb}\cdot\text{mol})$
				$v$	分散相的体积	$\text{m}^3$	$\text{ft}^3$
				$v_0$	进料的体积流量	$\text{m}^3/\text{s}$	$\text{ft}^3/\text{h}$

续表

符号	定义	SI制单位	美国习用单位	符号	定义	SI制单位	美国习用单位
$W$	固体反应物或催化剂的质量	g	lb	$\theta$	固体反应物完全转化所需的时间	s	h
$x$	转化分率	无量纲	无量纲	$\theta$	空(间)时(间)	s	h
希腊字符号				$\theta$	停留时间	s	h
$\alpha$	Arrhenius 数	无量纲	无量纲	$\theta_i$	活性中心被组分 $i$ 所占据的分率	无量纲	无量纲
$\beta$	反应热参数	无量纲	无量纲	$\lambda$	热导率	J/[(s·m <sup>2</sup> ·K)/m]	Btu/[(h·ft <sup>2</sup> ·°F)/ft]
$\bar{\beta}$	中毒几率	无量纲	无量纲	$\bar{\lambda}$	固体颗粒的热导率	J/[(s·m <sup>2</sup> ·K)/m]	Btu/[(h·ft <sup>2</sup> ·°F)/ft]
$\gamma$	反应混合物的体积变化分率	无量纲	无量纲	$\mu$	粘度	g/(m·s)	lb/(ft·s)或 g/(cm·s)(P)
$e$	流体-固体床的空隙分率	无量纲	无量纲	$\rho$	密度	g/m <sup>3</sup>	lb/ft <sup>3</sup>
$e$	辐射率或吸收率	无量纲	无量纲	$\sigma$	表面张力	N/m	dyn/cm
$e$	停留时间分布 (RTD); 按(4-71)式定义的函数	无量纲	无量纲	$\tau$	无量纲时间	无量纲	无量纲
$e_p$	固体颗粒的空隙率	无量纲	无量纲	$\tau$	固体产物层的厚度	m	in
$\eta$	有效因子	无量纲	无量纲	$\phi$	形状因子	无量纲	无量纲
				$\phi_i$	通过固体反应物表面的反应组分的通量	mol/(m <sup>2</sup> ·s)	lb·mol/(ft <sup>2</sup> ·h)

## 4.1 反应动力学与反应器设计

### 一般参考文献

Bamford and Tipper (eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, vols. 1-22, Elsevier, Amsterdam, 1969-1980. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1976. Churchill, *The Interpretation and Use of Rate Data: The Rate Concept*, McGraw-Hill, New York, 1974. Cramer and Watkins, *Chemical Engineering Practice*, vol. 8: *Chemical Kinetics*, Butterworth, London, 1965. Froment and Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, New York, 1979. Gates, Katzer, and Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979. Hogen and Watson, *Chemical Process Principles*, part 3: *Kinetics and Catalysis*, Wiley, New York, 1947. Lapidus and Amundson (eds.), *Chemical Reactor Theory—A Review*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1977. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2d ed., Wiley, New York, 1972. Lewis (ed.), *Techniques of Chemistry*, vol. VI: *Investigation of Rates and Mechanism of Reactions*, part I—*General Considerations and Reactions at Conventional Rates*, Wiley, New York, 1974. March, *Advanced Organic Chemistry—Reactions, Mechanisms and Structure*, McGraw-Hill, New York, 1977. Rase, *Chemical Reactor Design for Process Plants*, vol. I: *Principles and Techniques*; vol. II: *Case Studies and Design Data*, Wiley, New York, 1977. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1970. Walas, *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1959.

### 导论

为化学工程职业所特有的某些工作是设计与操作化学反应器，以求把特定的原料（或反应物）转化成某种可销售的产品。要完成这些工作，化学工程师必需从多种的设计方案中选择反应器的形式，确定所需的反应器尺寸并规定操作条件。他们必需具有涉及化学反应的速率、最大可能的转化程度、与化学反应相联系的物理过程的本性以及影响上述各项的参数等方面的知识。

在许多情况下，常用的化学反应器中涉及的物理过程（如质量传递和热量传递）的速率可以从参加反应物料的性质、流动特性及反应器的结构形态等来适宜地作出估计。但与之相反，对于大多数工业上重要的反应来说，化学过程的速率数据并不能从理论作出可靠的估计，而必需实验测定。

虽然化学反应器是一个化工厂的“心脏”，但对于那些为实现工厂总目标而起到重大作用的辅助设备系统不能置之不顾。这个目标就是要以尽可能低的代价最有效地生产出产品。这些辅助系统包括像反应器进料准备系统（如混合、预热等）以及对中间产物或最终产物进行分离的系统和后处理系统等等。这些辅助系统的重要性怎么强调也不为过，因为它们常常对产品的收率和质量起到明显的影响。所以对于影响反应器性能的这些辅助系统的特性和限度都需充分了解以保证进行成功的工厂设计和操作。

### 4.1.1 化学反应系统基础

#### 一、反应动力学原理

##### 1. 基本术语

在单位时间和单位参考变量 $y$ 下，一化学反应系统中的一个着眼组分 $A$ 的转化量或生成量定义为反应速率 $r_A$ 。



$$r_A = \frac{1}{y} \frac{dN_A}{d\theta} \quad (4-1a)$$

按定义,如A是指反应物则 $r_A$ 为负,如A指反应产物则 $r_A$ 为正。虽然对着眼组分的量 $N_A$ 通常使用摩尔单位,但也有使用质量单位的。其它与浓度有关的单位在定义速率时也有采用,例如放射性、光的一种性质及压力等。在均相流体反应中,参考变量 $y$ 通常就是反应流体的体积 $V$ 或反应器容积 $V_R$ 。对于非均相系统,液-固反应中可取固体质量 $W$ 以及固体表面积 $S$ 作为 $y$ ,而在液-液反应中则取相界面积作为 $y$ 。当反应流体系统的体积维持恒定时,方程(4-1a)便简化成

$$r_A = dC_A/d\theta \quad (4-1b)$$

式中  $C_A$ 是组分A的浓度,  $\theta$ 是时间。

对组分*i*的一个普遍的速率方程可写成

$$r_i = f(C, T, P, m) \quad (4-2)$$

式中 $C$ 是指各反应组分的浓度,  $T$ 是温度,  $P$ 是总压力,  $m$ 是包括除去 $C$ 、 $T$ 及 $P$ 以外所需考虑的参数,特别在非均相反应时(例如在后面将要讨论到的、对系统的传质和传热有影响的各参数)。如用反应组分A, B, C, ..., E等的浓度来表示,则一简单不可逆反应的速率方程为

$$-r_A = kC_A^a C_B^b C_C^c \cdots C_E^e \quad (4-2a)$$

(4-2a)式中的比例常数 $k$ 称为**比反应速率**或简称**速率常数**,它受温度影响显著, $k$ 的单位和数值随 $k$ 所指的着眼组分、反应级数和 $C$ 的单位而变动。**反应级数**是由实验定出的(4-2a)式中各指数之和,并不必一定是整数。反应级数也可对个别的反应组分而言,例如对组分A为*a*级, B为*b*级等。

只有是**基元反应**,反应级数才与反应的**分子数**(即实际参加反应的分子数)相一致。这时速率方程便可直接由计量方程导出,因为它描述了真实的反应机理。例如由基元反应的计量方程 $aA + bB \rightarrow dD$ 可得出速率方程:  $-r_A = kC_A^a C_B^b$ ,这里的*a*及*b*必须为正整数。与之相反,对于**非基元反应**,一般在反应级数及反应的计量数之间没有直接的关系[如见(4-15)式]。

反应速率表达式[(4-2)式]对温度的依赖关系通常是由速率常数通过Arrhenius式来表示:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (4-3)$$

式中  $A$ 称作**频率因子**,其单位与 $k$ 的相同;  $E$ 是**活化能**,据Arrhenius的看法就是为了使反应进行,反应物所必需具有的、超过平均能量水平以上的那部分能量。尽管在通常遇到的中等的温度范围内,活化能不受温度的影响,但也有一些例外的报道。已知的其它一些影响 $E$ 的因素包括压力和催化剂等。

## 2. 复杂反应

工业过程中重要的多数反应本质上是颇复杂的,因为它们的反应机理与计量方程所表示的很不相同。在这种情况下,反应机理往往是通过假相总的反应是经过两个或更多个基元反应步骤、同时借助试差法来加以决定。将所得的总括速率表达式与实验数据来比较以检验两者吻合的接近程度;重复这一程序直到达到所需的精度为止。

复杂反应的反应步骤可以是可逆的、并行的或/和连串的。对任何一种情况,总括反应的净速率可以看成是以着眼组成为基准的所有单个反应速率之和。

(1) 可逆反应 这类反应是指在平衡时反应物向产物的转化远没有达到完全、逆向反

应变得重要的情况。例如对于由两个基元反应组成的可逆反应组：



组分A的净消失速率可表示为

$$-r_A = k_F C_A C_B - k_R C_D C_E \quad (4-5)$$

如反应系统是一理想溶液（即活度与浓度成比例），则下列关系式在平衡时成立：

$$\frac{C_D C_E}{C_A C_B} = \frac{k_F}{k_R} = K = \text{平衡常数} \quad (4-6)$$

(2) 连串反应 简单连串反应可表述如下：



设每一步都是基元反应，则

$$-r_A = k_1 C_A \quad (4-8)$$

$$r_D = k_2 C_B \quad (4-9)$$

及

$$r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (4-10)$$

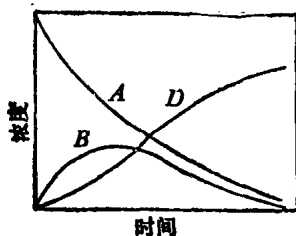


图 4-1 连串反应A→B→D的浓度-时间曲线的形状

图4-1所示就是(4-7)式这类连串反应的浓度-时间曲线图形。曲线的形状则随反应器的类型、速率常数的相对值以及反应级数而变动。

(3) 并行反应 在并行反应过程中，一个或多个反应物遵照一个或多个于一个的反应方式进行反应。简单的例子是



在等容条件下其速率表达式为

$$-r_A = -dC_A/d\theta = k_1 C_A^m + k_2 C_A^n \quad (4-11)$$

$$r_B = dC_B/d\theta = k_1 C_A^m \quad (4-12)$$

$$r_D = dC_D/d\theta = k_2 C_A^n \quad (4-13)$$

由(4-12)及(4-13)式可得相对生成速率为

$$\frac{dC_B}{dC_D} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{m-n} \quad (4-14)$$

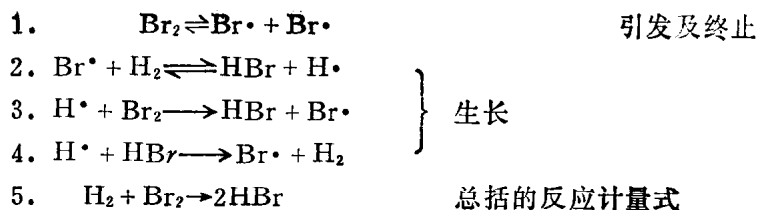
(4-14)式表明当 $m-n>0$ 时，高浓度的A有利于B的生成，而当 $m-n<0$ 时，情况则相反。要获得属意产物所需A的浓度可以通过选择合适的反应器形式而部分地加以调节。另一种并行反应的例子是



它也可用类似于上述的方法加以处理。

等容条件下，可逆、连串和并行反应的一些简单情况的速率方程式[如(4-5)式、(4-8)至(4-10)式， $m=n$ 时的(4-11)至(4-13)式]可以容易地用解析法求解以获得速率常数及浓度-时间关系等(见表4-1)。对于其它的一些情况(为变容、非基元反应步骤等)，解析解会极其复杂甚至不可能求得，因而需使用图解法或数值法。

(4) 混合反应 这类反应是指可逆、连串或/和并行反应组合在一起的情况。链式反应是一种常见的复杂反应，它可用熟知的由氢和溴合成HBr这反应来加以演示，



从这一机理导出的速率方程为

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k_2 C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2}} \quad (4-15)$$

实际上,  $k_1$ 与 $k_2$ 是由二个或更多的、从前述个别基元反应得出的速率常数的不同组合。参考文献4-1对这反应机理作了详细讨论。这一情况也是非基元反应的一个良好例子, 因为其速率方程式与总括反应计量式显然没有直接的关系。

另一些链式反应的例子是CO及Cl<sub>2</sub>生成光气的反应、在热或辐照影响下许多烃类的反应以及聚合的链生长等。通过使用像高分辨光谱这类高精密度的仪器, 游离基作为链式反应的中间物而存在这一点已经得到证实。

### 3. 速率控制步骤

在反应动力学中, 过程的某一步骤可以是决定反应总速率的主要因素并被称作**速率控制步骤**。在均相的复杂反应以及非均相的反应中都会存在速率控制步骤。

例如在前述的HBr气相生成的诸反应步骤中[见方程(4-15)], 初始时的速率控制步骤是反应1(正向反应)和反应2, 但在产物的浓度增高以后, 反应1的逆反应及反应4就成为速率的控制步骤了。

在非均相反应的情况下, 速率控制步骤可由各种物理的和/或化学的阻力而来。在非催化的非均相系统中, 这些阻力经常是当作串联存在的; 但在另一方面, 对非均相的催化反应, 速率控制步骤会以更加复杂的方式联系在一起。金属的气相氧化、液态烃用氯气氯化以及矿还原生产金属都是非催化非均相反应的例子, 其中的控制步骤可根据反应的条件而变化。典型的非均相催化反应可从石油馏分的催化裂化中看到。

关于速率控制步骤的更详细的讨论见“反应动力学数据的分析速率控制步骤的验证”一节。

## 二、简单反应与复杂反应速率方程的总结

在表4-1中列出了恒容下简单级数的反应的速率表达式、速率积分式及典型例子。利用表中所列的微分速率式或积分速率式都可对实验的动力学数据加以分析以确定反应的级数(详见“反应动力学数据的分析”)。类似于表4-1的信息, 在表4-2中总结了典型的复杂反应的情况。

这里并不打算列出所有已知的反应模型, 而只是选出那些可用实例来表明主要的反应类型。表中包括了反应的例子以表明各种反应模型和机理的有用性, 但是每一个模型用于一特定例子的有效性取决于专门的反应条件, 因此, 使用该表的读者应对文献资料中的原始数据加以判断, 以确定模型的适用性。

## 三、非催化非均相反应系统

在一非均相的反应系统中, 总括速率的表达式由于物理过程和化学过程间的相互作用而变得复杂化了。这个复杂性是由于需要把一个相中的反应物传递到含有别的反应组分并在那里进行反应的另一个相中去而引起的。在非催化的非均相系统中, 物理的和化学的速率过程可被看成是串联和/或平行进行的。因此总括速率表达式可以从包含过程各步的各个项加以组

表 4-1 简单反应的速率方程与例子

级数	速率表达式 <sup>②</sup>	积分速率式(恒容)	反应例(对该物的级数) <sup>①</sup>
0	$-r_A = k$	$k\theta = C_{A0} - C_A$	铂催化的 $\text{NH}_3$ 分解 (A-2); 高锰酸钾的热解 (A-3)
1/2	$-r_A = kC_A^{1/2}$	$k\theta = 2 \left( C_{A0}^{1/2} - C_A^{1/2} \right)$	硝酸乙酯的热解 (A-4); 苯已烷的催化脱氢 (A-5)
1	$-r_A = kC_A$	$k\theta = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$	草酸钙的热解 (A-6); $\text{H}_2\text{O}_2$ 的部分分解 (A-7); 乙烷的热解 (A-8)
2	$-r_A = kC_A^2$	$k\theta = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$	乙烯的非催化热聚合 (A-9); 从甲基游离基生成乙烷 (A-10); 二氟酸的碱性水解 (A-11)
2	$-r_A = kC_A C_B$	$k\theta = \frac{1}{\Delta_{BA}^0} \ln \frac{C_{A0}(C_A + \Delta_{BA}^0)}{C_A C_{B0}}$ $C_{A0} \neq C_{B0}$	对硝基甲苯在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 中的硝化 (A-12); 氨基甲酸酯的生成 [异氰酸酯, 醇] (A-13); 尿素与乙醚的缩聚 (A-14)
3	$-r_A = kC_A^3$	$k\theta = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{C_A} \right)^2 - \left( \frac{1}{C_{A0}} \right)^2 \right]$	溶液中 $\text{NH}_4\text{NO}_2$ 的分解 (A-15); 过氧化氮的反应 (A-16)
3	$-r_A = kC_A C_B C_D$	$k\theta = \frac{1}{\Delta_{BA}^0 \cdot \Delta_{DA}^0} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ $+ \frac{1}{\Delta_{BD}^0 \cdot \Delta_{BA}^0} \ln \frac{C_{B0}}{C_A + \Delta_{BA}^0}$ $+ \frac{1}{\Delta_{DB}^0 \cdot \Delta_{DA}^0} \ln \frac{C_{D0}}{C_A + \Delta_{DA}^0}$ $C_{A0} \neq C_{B0} \neq C_{D0}$	$\text{Ag(II)}$ 与连二硫酸盐的反应, ( $\text{H}^+$ , $\text{Ag}$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) (A-17); 环己烯上 $\text{HI}$ 的加成, ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , $\text{HI}$ , $\text{I}_2$ ) (A-18)
3	$-r_A = kC_A C_B^2$	$k\theta = \frac{1}{(C_{A0} + \Delta_{AB}^0)} \ln \frac{C_A C_B}{C_{B0} C_A}$ $+ \frac{C_{B0} - C_B}{(C_{A0} + \Delta_{AB}^0) C_{B0} C_B}$ $C_{B0}/C_{A0} \neq 2$	硫代乙酰胺 (A) 与氨 (B) 反应 (A-19); 丙烯 (B) 与过乙酸 (A) 在 $\text{N}_2$ 或 $\text{Ar}$ 中反应 (A-20)

①见分节末的参考文献表。②恒容下  $r_A = dC_A/d\theta$ 。注: 积分速率式取决于分子计量关系及动力学。总的分子计量数定于各个反应物级数之和。如  $C_0$  为初始浓度。  $\Delta_{BA}^0 = C_{B0} - C_{A0}$ ,  $\Delta_{DA}^0 = C_{D0} - C_{A0}$ ,  $\Delta_{BD}^0 = C_{B0} - C_{D0}$ ,  $\Delta_{DB}^0 = C_{D0} - C_{B0}$ ,  $\Delta_{AB}^0 = B_{A0} - C_{B0}$ 。

表 4-2 典型复杂反应的速率方程与例子

反应机理	速率表达式	积分速率式或推荐的方法	反应例子 <sup>①</sup>
$\begin{matrix} k_1 \\ A \rightarrow B \\ k_2 \\ A \rightarrow D \end{matrix}$	$\begin{matrix} r_B = k_1 C_A, & r_D = k_2 C_A \\ r_A = r_B + r_D \end{matrix}$	$(k_1 + k_2)\theta = -\ln(C_A/C_{A0})$	α-萘烯的液相热分解 (A-21)
$\begin{matrix} k_1 \\ A \rightarrow D \\ k_2 \\ B \rightarrow D \end{matrix}$	$r_D = k_1 C_A + k_2 C_B$	$C_D = (C_{A0} + C_{B0}) - (C_{A0} e^{-k_1 \theta} + C_{B0} e^{-k_2 \theta})$ $C_{D0} = 0$	混合的羧基氯化物的水解 (A-22)
$\begin{matrix} k_1 \\ A \rightarrow D + E \\ k_2 \\ A + B \rightarrow D + F \end{matrix}$	$\begin{matrix} -r_A = k_1 C_A + k_2 C_A C_B \\ -r_B = k_2 C_A C_B \end{matrix}$	$k_2 \theta = \frac{1}{k_1/k_2 + (C_{B0} - C_{A0})} \ln \left( \frac{C_{A0}}{k_1/k_2 + C_{B0}} \cdot \frac{k_1/k_2 + C_B}{C_A} \right)$	伯氯丁烯 (A) 的水解, OH <sup>-</sup> =(B) (A-23). 在氯(B)存在下二氯乙烷(A)的脱氯化氢 (A-24)
$\begin{matrix} k_1 & k_2 \\ A \rightarrow B & \rightarrow D \end{matrix}$	$\begin{matrix} -r_A = k_1 C_A, & r_D = k_2 C_B \\ r_B = k_1 C_A - k_2 C_D \end{matrix}$	$C_B = [C_{A0} k_1 / (k_2 - k_1)] (e^{-k_1 \theta} - e^{-k_2 \theta})$ $C_D = C_{A0} [1 + (k_2 e^{-k_1 \theta} - k_1 e^{-k_2 \theta}) / (k_1 - k_2)]$ $C_{B0} = C_{D0} = 0$	放射衰变; 乙醛(A)的水解 (A-25)
$\begin{matrix} k_1 & k_2 \\ A \rightarrow B & \rightarrow \dots \end{matrix}$	$\begin{matrix} -r_A = k_1 C_A, & r_B = 0 \\ r_D = 0, & r_E = 0, \dots \end{matrix}$	$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \theta}, C_B = (k_1/k_2) C_A$ $C_D = (k_1/k_2) C_A, C_E = (k_1/k_2) C_A$	伴随着稳定生产下一代同位素的放射衰变
$\begin{matrix} k_1 \\ A + B \rightarrow D + E \\ k_2 \\ A + D \rightarrow F + E \end{matrix}$	$\begin{matrix} -r_A = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_D \\ r_D = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_D \\ -r_B = k_1 C_A C_B, & r_E = k_2 C_A C_D \end{matrix}$	关于用各种方法获得速率方程的讨论详见参考文献 A-1	见参考文献 A-1, 又氧分子(A)与氯分子(B)之间的反应 (A-26)
$\begin{matrix} k_1 \\ A \rightleftharpoons B \\ k_2 \end{matrix}$	$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_B$	$(k_1 + k_2)\theta = \ln[(C_{A0} - C_{Ae}) / (C_A - C_{Ae})]$ $C_{B0} = 0, C_{Ae} = A$ 的平衡浓度	酸催化的内酯水解 (A-27)
$\begin{matrix} k_1 \\ A \rightleftharpoons B + D \\ k_2 \end{matrix}$	$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_B C_D$	$k_1 \theta = -\frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0} + C_{Ae}} \ln \frac{C_{A0} C_{Ae} C_A}{(C_A - C_{Ae}) C_{A0}}$	在活性氧化铝存在下乙醇(A)的分解 (A-28)
$\begin{matrix} k_1 \\ A + B \rightleftharpoons D + E \\ k_2 \\ 2A \rightleftharpoons D + E \end{matrix}$	$\begin{matrix} -r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E \\ -r_A = k_1 C_A^2 - k_2 C_D C_E \end{matrix}$	$C_{B0} = C_{D0}$ $k_1 \theta = \frac{x_e}{\gamma C_{A0} (1 - x_e)} \ln \frac{x_e - (2x_e - 1)x}{x_e - x}$ $C_{D0} = C_{E0} = 0, C_{A0} = C_{B0}$ $x = (C_{A0} - C_A) / C_{A0}, x_e =$ 平衡时的 $x$ 值	以 HCl 为催化剂, 乙醇 (A) 与乙酸 (B) 的酯化 (A-29). HCl(A) 相分解成 H <sub>2</sub> (D) 及 I <sub>2</sub> (E) (A-30)

①见分节末的参考文献献表

合而写出来。物理速率的表达式不仅随存在的相的类型而变，还随系统的边界条件以及包括相间接触模式的总的过程条件而变。

### 1. 非催化非均相反应的机理

这一类型的反应可包括下列这些步骤：

a. 反应物从一个相的主体扩散到两相的界面上。如在界面上还有一层固体产物或惰性物质（如固体中的灰分），则反应物在到达存在有别的反应组分的第二个相的表面以前还必需克服这一层的阻力。

b. 反应物从界面扩散到第二个相的主体中去。

c. 从第一个相中来的反应组分与第二个相中的反应组分进行化学反应。

d. 第二个相中的产物扩散和/或出第二相进第一相的主体中。

这四个步骤是相继地抑或并发地进行，它们中的哪一个步骤控制着总括的反应速率都取决于牵涉到的是哪些相、是哪一个专门的反应以及反应的条件等因素。

### 2. 影响非均相反应的因素

由于非均相反应中包括了化学过程与物理过程的相互作用，所以总括速率就受到影响这两类过程的因素的影响。它们包括：

(1) 质量传递因素，如流体相的扩散特性；

(2) 相的接触模式，如每一个相可能是比如平推流或全混流这两种理想流动模式中的一种。还有许多接触模式的可能组合；

(3) 流体动力学因素，如质量速度、湍动程度等；

(4) 相界面积；

(5) 反应槽的几何结构；

(6) 化学动力学因素，即活化能、反应物的浓度等；

(7) 温度和压力。

这些因素中的某一些并不是完全独立的，它们可能会互相作用。例如在流体-流体反应中，因素(3)会影响因素(1)和(4)，并且还因素(2)和(5)有关。

总括的速率方程理应将这些因素加以考虑，然而由于特定的一个非均相系统的形态特征关系，流体-流体系统和流体-固体系统的方程式的形式以及设计步骤都是大不相同的。但若把任何哪一个系统的各个过程步骤的速率方程式组合起来，这些方程必先用相当的形式来表达。故当传质速率以质量通量（单位时间、单位面积上通过的质量）来定义时，化学反应速率亦应以单位面积来代替单位体积作为基准。

### 3. 工业非均相反应的例子

某些在工业中较为重要的非催化非均相反应的例子示于表4-3中。对于气-液反应，由于对这类反应做了广泛的研究，已经有了许多技术数据。但在另一方面，对固-固反应的研究还是相当有限的。

### 4. 流体-固体反应的数学模型

在等温条件下  $aA$ （气或液）+  $bB$ （固）→ 产物这类流体-固体反应的一般情况可以用流体反应物  $A$  及固体反应物  $B$  的微分物料衡算式来分别加以表示：

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_r r^2 \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial r} \right) - r_A \rho_p = \frac{\partial}{\partial \theta} (\varepsilon_p \bar{C}_A) \quad (4-16)$$

$$-r_B \rho_p = \partial C_B / \partial \theta \quad (4-17)$$

表 4-3 工业中的非催化非均相反应①

气-固	17. 氯与氢氧化钠水溶液作用以生成次氯酸钠
1. 氯作用于氧化铀以回收挥发性的氯化铀	18. 氨与硝酸水溶液作用以生成硝酸铵
2. 用氯作用并借挥发除去氧化铀中的氧化铁杂质	19. 水吸收氧化氮而成硝酸
3. 煤的燃烧和气化	20. 二氧化硫作用于碘酸钠水溶液以回收碘
4. 水蒸汽作用于铁以生产氢	21. 用气态氢使植物油加氢
5. 水蒸汽作用于碳以生产水煤气	22. 用乙醇胺的水溶液洗濯气体以脱硫
6. 大气氮作用于碳化钙以生成碳氮化钙	液-液
7. 用空气燃烧硫铁矿	23. 钠汞齐与水反应以生成氢氧化钠
8. 钢的氯化	24. 用硝酸的水溶液使有机物硝化
液-固	25. 碱的水溶液作用于脂肪或脂肪酸以生成肥皂
9. 离子交换	26. 用乙醇胺的水溶液使石油馏分脱硫
10. 水作用于碳化钙以生成乙炔	27. 用硫酸作石油产品的处理
11. 钢的氟化	固-固
12. 石灰的水合	28. 水泥的制造
13. 液体硫酸作用于固体氯化钠、磷矿石或硝酸钠	29. 从氧化硼及碳制取碳化硼
14. 用硫酸浸取铀矿	30. 从石灰及氧化硅制取硅酸钙
气-液	31. 石灰与碳反应生成碳化钙
15. 二氧化硫作用于碳酸钠或硫化钠的水溶液以生成硫代硫酸钠	32. 路布兰法制碱
16. 氧化氮及氧作用于碳酸钠的水溶液以生成亚硝酸钠	气-液-固
	33. 煤在油浆中进行加氢或液化

①选自Wallas, *Reaction kinetics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1959.

式中 $r$ 是球形粒子中的径向位置,  $D$ 及 $\bar{C}_A$ 分别表示在灰层中 $A$ 的有效扩散系数及摩尔浓度,  $\rho_p$ 及 $\varepsilon_p$ 分别为粒子的密度及空隙度,  $C_B$ 则为 $B$ 的摩尔浓度。

一对偏微分方程式的一般解析解(积分)是不可能的,但对(4-16)和(4-17)的方程组,在用了简化假定后,对某些情况的解析解有可能求得。例如用拟定常态假设( $B-1$ ,  $B-2$ ,  $B-3$ )便能将(4-16)式中的非定常项 $\partial(\varepsilon_p \bar{C}_A)/\partial \theta$ 除去。对于流体浓度为一级、扩散系数和固体空隙率恒定的流体-固体反应, (4-16)及(4-17)式可借 $\bar{C}_A$ 及 $C_B$ 的转换而简化成为单一的偏微分方程式( $B-4$ ,  $B-5$ )。在拟定常态的假设下,这一方程式还能进一步转变为常微分方程式,它就能解析求解。应当指出,拟定常态假设是适用于气-固反应的,它不能用于液-固相反应(如离子交换)。

(4-16)及(4-17)式也可用数值法求解( $B-6$ )。例如有下列速率式的流体-固体反应。

$$r_A \rho_p = a k \bar{C}_A^m C_B^n \quad (4-18)$$

$$r_B \rho_p = k \bar{C}_A^m C_B^n \quad (4-19)$$

式中 $a$ 是与1mol固体反应物 $B$ 相反应的流体反应组分 $A$ 的mole数。所得到的结果以图的形式表示。

为描述流体-固体反应(大多为气-固反应)而提出的各种数学模型中,有一种简单型式称作未反应核(或壳层渐进)模型,以实验作基础来看,它是能很好表达大多数情况的真实行为的。本模型是考虑流体的反应物先是在固体颗粒(反应物 $B$ )的外层上引起反应的,把这一层转化为流体和/或固体产物及惰性物质(“灰”),然后往里继续反应进去,使未反应物核的尺寸不断缩小。对于这一模型,可以考虑有两种不同的情况。第一种是假定在连续生成固体产物及惰性物质(灰)时不碎裂下来而能保持颗粒尺寸不变(图4-2)。第二种是由于生成气态产物或固体的碎落等原因,使颗粒尺寸随反应的进行而改变。对这两种情况的附加假设

包括 (1) 球形的颗粒, (2) 为  $aA$  (气或液) +  $bB$  (固)  $\rightarrow$  产物 (流体和/或固体) 型的

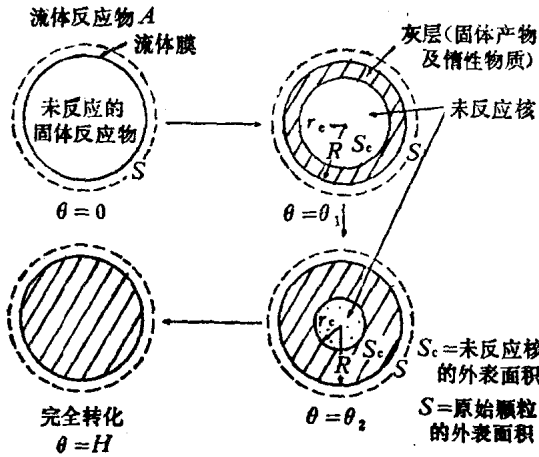


图 4-2 固定颗粒尺寸未反应核模型的示意

反应, 对  $A$  为  $a$  级, 对  $B$  为零级, (3) 等温条件。

情况1 固定尺寸颗粒 过程的三个步骤之一可能是总括反应速率的控制步骤。这就是气膜扩散、灰层 (转化的固体及惰性物质) 扩散或化学反应。这里对于灰层扩散是总括速率的控制步骤的情况加以分析。在该条件下,  $A$  的瞬间反应速度等于  $A$  扩散通过灰层的速率, 即

$$-r_A = -(dN_A/d\theta) = 4\pi r^2 \phi_A = \text{恒值} \quad (4-20)$$

式中  $\phi_A$  是穿过半径为  $r$  的灰层球形表面的  $A$  的通量, 它可用 Fick 定律来表示

$$\phi_A = D_e (dC_A/dr) \quad (4-21)$$

这里的  $D_e$  是  $A$  穿过灰层的有效扩散系数。

还有

$$\frac{dN_A}{d\theta} = \frac{a}{b} \frac{dN_B}{d\theta}$$

以及

$$dN_B = 4\pi r^2 dr_c \rho_B$$

式中,  $r_c$  是指未反应核的半径,  $\rho_B$  是它的密度,  $\text{mol/m}^3$  ( $\text{mol/ft}^3$ )。将这两个表达式与式 (4-20) 及 (4-21) 结合并积分, 得

$$\frac{\theta}{\theta_2} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \quad (4-22)$$

式中的  $\theta_2$  是  $B$  全部转化所需的时间,  $R$  是固定尺寸颗粒的外半径或者是收缩颗粒 (情况 2) 的初始半径而  $x_B$  是在时间  $\theta$  时  $B$  的转化分率。

在其它情况下的积分速率式汇总在表 4-4 中。与固定颗粒尺寸的情况相近的流体-固体反应的例子是 (1) 离子交换, (2) 碳化钙氮化生成碳氮化钙, (3) 在空气中焙烧硫化矿以生产金属氧化物, (4) 钢的氮化以及 (5) 积炭催化剂的氧化再生。

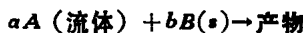
情况2 可变颗粒尺寸 当反应进行时没有灰层 (转化了的固体或惰性物质) 覆盖于未反应核的表面时, 颗粒将随着时间不断收缩。由于不存在灰层, 故只能有两种控制步骤, 即气膜扩散或化学反应控制。当化学反应为总速率的控制步骤时, 情况 1 的速率式 (表 4-4) 可直接应用。当为穿过气膜的扩散控制时, 情况就变得更复杂些了, 因为颗粒的尺寸发生变化而膜的阻力亦随之而发生变化。一般是用半经验的方法导出这种情况下的速率方程式, 它往往得出一个相当复杂的关系。表 4-4 中的速率方程式就是以经验的传质方程式 (B-7) 为基础导出的。

关于以未反应核模型为基础推导速率方程式的进一步细节可以诸如 Carberry (B-8), Froment 与 Bischoff (B-9) 及 Levenspiel (B-10) 的文献中找到。

控制步骤的并进作用 刚才讨论的用简化的未反应核模型对流体-固体反应所作的分析中都假定只有一个控制步骤统治着整个过程。然而在实践中, 所有的控制步骤可能在一定条件下同时起着作用, 而每一步骤的相对重要性可能随着反应的进行而变化。例如在一个过程



表 4-4 流体-固体反应的速率方程式  
(未反应核模型)



情况	控制步骤	速率方程式	情况	控制步骤	速率方程式
固定尺寸 颗粒	气膜扩散	$\frac{\theta}{\theta_1} = 1 - \left(\frac{rc}{R}\right)^3 = x_B$ $\theta_1 = \frac{a\rho_B R}{3bk_m C_{A1}}$	颗粒尺寸变 更, 不生成灰 层	气膜扩散 <sup>①</sup>	小颗粒(stokes流型): $\frac{\theta}{\theta} = 1 - (1-x_B)^{3/2}$ $\theta = \frac{\rho_B \nu R^2}{2bDC_{A1}}$ 大颗粒: $\frac{\theta}{\theta} = 1 - (1-x_B)^{1/2}$ $\theta = KR^{3/2}/C_{A1}$
	灰层扩散	$\frac{\theta}{\theta_2} = 1 - 3\left(\frac{rc}{R_i}\right)^2 + 2$ $\left(\frac{rc}{R}\right)^3$ $= 1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B)$ $\theta_2 = \frac{a\rho_B R^2}{6bD_s C_{A1}}$		化学反应 <sup>①</sup>	$\frac{\theta}{\theta_3} = 1 - \frac{rc}{R} = 1 - (1-x_B)^{1/3}$ $\theta_3 = \frac{a\rho_B R}{bk_s C_{A1}^a}$
	化学反应 (对A为a级)	$\frac{\theta}{\theta_3} = 1 - \frac{rc}{R} = 1 - (1-x_B)^{1/3}$ $\theta_3 = \frac{a\rho_B R}{bk_s C_{A1}^a}$		化学反应 (对A为a级)	$\frac{\theta}{\theta_3} = 1 - \frac{rc}{R} = 1 - (1-x_B)^{1/3}$ $\theta_3 = \frac{a\rho_B R}{bk_s C_{A1}^a}$

注: 各 $\theta$ 是在各个控制步骤下完全转化所需的时间。

$k_m$ 及 $k_s$ 分别为传质系数及反应速率常数(以单体面积为基准); 对于 $k_m$ 为m/s(ft/h), 对 $k_s$ , 则在 $a=1$ (一级反应)时亦同。

$D_s$ 是A在疏松结构中的有效扩散系数, m<sup>2</sup>/s(ft<sup>2</sup>/h),  $C_{A1}$ 是A在主体流中的浓度, mol/m<sup>3</sup>(mol/ft<sup>3</sup>)。

①选自参考文献B-10;  $\nu$ 是流体中A的摩尔分率,  $K$ 是常数。

的早期阶段灰层扩散的控制步骤影响还不显著, 但随着反应程度的提高, 灰层愈来愈厚时, 它也愈来愈是决定性的了。

在等温条件下, 代表所有控制步骤的一个更普遍化的气-固系统的速率方程式可以在拟定常态近似的基础上和引入适当的边界条件下由(4-16)及(4-17)式求得(B-2, B-11)。以达到要求的转化率所需的总时间来表示的普遍速率表达式也可把表4-4所列的各个控制步骤下的表达式加和而得, 因为这些步骤是串连的。

非球形颗粒 对于平片形固体的速率表达式推导的详细讨论已由Carberry及Goring(B-12)作了陈述。所得到的平片形颗粒的速率表达式

$$x_B = -a + \sqrt{a^2 + \delta^2} \quad (4-23)$$

已被证明同样可代表球形颗粒在 $x_B$ 达到约0.3范围的速率表达式。在(4-23)式中,

$$a = 3\left(\frac{1}{Da} + \frac{1}{Bi}\right), \quad \delta^2 = \frac{18\theta b D_s C_{A1}}{\rho_B R^2}$$

式中 $Da$ =Damköhler数= $k_s R/D_s$ 。

$Bi$ =Biot数= $k_m R/D_s$ 。

$C_{A1}$ =主体流中A的浓度, mol/m<sup>3</sup>(mol/ft<sup>3</sup>)

由Sohn及Szekely(B-13)提出的所谓细粒模型是把固体颗粒考虑成为由极细粒子所组成的阵。在这些细粒之间, 流体可以方便地通过孔道而扩散。每一细粒则假定与未反应核模型所描述的有相同的习性。结合细粒与颗粒的几何因素对模型方程所求得的近似解可以用于