

上海研究生教育用书

# 催化反应工程

朱炳辰 翁惠新 朱子彬 编著

中国石化出版社

上海研究生教育用书

# 催化反应工程

朱炳辰 翁惠新 朱子彬 编著

(本教材得到上海市研究生教育专项经费资助)

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书的主要内容是以石油加工、基本有机化工和合成氨生产中的催化反应过程为背景,重点讨论石油加工中催化裂化多重反应的集总动力学,催化剂失活反应动力学,催化反应器设计概论,气-固相多段绝热式和连续换热式反应器,径向及轴向流动气-固相反应器,气-液-固三相反应及反应器;考虑到今后的发展,书中还介绍了催化反应过程进展。

本书根据化学工艺专业和工业催化专业硕士研究生学位课程“催化反应工程”的教学大纲编写,是该学位课程的教材,同时也是学术专著,可供科研单位、设计院、企业的工程技术人员使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

催化反应工程/朱炳辰等编著. —北京:中国石化出版社,1999

ISBN 7-80043-854-6

I . 催… II . 朱… III . 石油炼制-催化 IV . TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 68010 号

### 中国石化出版社出版发行

北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

东远先行照排公司

中国纺织出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

★

787×1092 毫米 16 开本 21.25 印张 538 千字 印 1—3000

2000 年 2 月第 1 版 2000 年 2 月第 1 次印刷

定价:40.00 元

# 序

本书根据化学工艺专业和工业催化专业硕士研究生学位课程“催化反应工程”的教学大纲编写,是该学位课程的教材,同时也是学术专著,可供科研单位、设计院、企业的工程技术人员使用。本书的编写得到 1998 年上海市研究生教育专项经费资助。

本书的主要内容是以石油加工、基本有机化工和合成氨生产中的催化反应过程为背景,重点讨论石油加工中的催化裂化多重反应的集总动力学,催化剂失活反应动力学,催化反应器设计概论,气-固相多段绝热式和连续换热式反应器,径向及轴向流动气-固相反应器,气-液-固三相反应及反应器,并考虑到今后的发展,介绍了催化反应过程进展。

催化反应工程属工程科学,用自然科学的原理考察、解释和处理工程实践问题;研究方法是应用理论推演和实验研究工业反应过程的规律而建立的数学模拟方法;结合工程实践的经验应用于工程设计。

本书以原无机化工及有机化工专业硕士学位课程“催化反应工程”在华东理工大学使用多年的讲义为基础,加以修改,扩充,充实和提高。本书作者多年来在石油加工中的催化裂化多重反应的集总动力学和催化剂的失活,多种形式及规模的轴向、径向和轴径向氨合成、甲醇合成催化反应器开发及负压操作的轴径向乙苯脱氢反应器开发等方面获得丰硕的科研成果,正在开展气-液-固三相床甲醇合成和环氧乙烷合成过程研究。

本书作者的上述科研成果已获国家级科技进步二等奖一项,1978 年全国科技大会奖一项,1978 年化工部重大科技成果奖一项,1977 年上海市重大科技成果奖一项,国家教委科技进步二等奖四项及三等奖二项,中国石化总公司科技进步一等奖一项、二等奖二项及三等奖三项,上海市科技进步一等奖一项及二等奖一项。本书反映了作者多年从事科研工作的学术心得和成果。

本书由华东理工大学房鼎业教授审稿,提出了宝贵的意见和积极的建议,提高了书稿的质量,作者深表感谢。

各章的执笔人为:绪论、第二章催化剂失活反应动力学中例 2-2,第三章催化反应器设计概论,第四章多段绝热式催化反应器,第五章连续换热式催化反应器,第七章气-液-固三相反应及反应器和第八章催化反应过程进展——朱炳辰;第一章多重反应动力学和第二章催化剂失活反应动力学——翁惠新;第六章径向及轴径向二维流动反应器——朱子彬。

王弘轼、姚佩芳、应卫勇、陈闽松、杜智美、曹发海、王元顺、徐志刚、张海涛、甘霖、薛从军、胡新辉、樊蓉蓉、吴江英、江洪波参加了资料整理和例题编写、运算工作。

朱炳辰 翁惠新 朱子彬

1999 年 6 月

## 绪 论

石油加工、基本有机化工和合成氨是我国的重要工业,其中的核心过程是催化反应过程,绝大多数使用固体催化剂和气-固相催化反应器。中华人民共和国建立五十年来,我国与上述工业有关的广大科技工作者在老一辈科学家领导下,经过多年的艰辛奋斗、发展和创新,自力更生,在关键催化剂开发方面,获得丰硕成果,如催化裂化、加氢裂化、催化重整、丙烯腈合成、环氧乙烷合成、乙苯脱氢、甲醇合成和合成氨装置的成套催化剂的研究成果,已基本达到国际同步水平,关键的工业催化剂,全部使用国产产品;同时相应地研究了有关的催化反应动力学和传递过程,对工业多相反应器的操作条件进行了与工业催化剂相适应的修改,改进了工业催化反应器的设计,自行开发了新型催化反应器,如径向流动丁烯催化氧化脱氢和负压操作的轴径向流动乙苯脱氢催化反应器等正在研究三相淤浆床甲醇合成和环氧乙烷合成反应器等。

催化反应动力学和催化反应器的研究组成了催化反应工程,而催化反应工程是化学反应工程的最主要内容。在多相催化反应器中进行的多相反应除了反应分子在催化剂表面上的反应外,还必须包括相际和催化剂颗粒内的质量、热量和动量的传递过程。研究反应分子间的反应机理和反应速率的化学反应动力学称为本征动力学;研究工业规模化学反应器中化学反应过程与质量、热量、动量传递过程同时进行的化学反应与物理变化过程综合的过程动力学称为宏观动力学。以宏观动力学为基础,还要进一步对工业反应装置的结构设计、最佳操作条件的确定及控制、模拟放大等进行研究,以期应用于生产实践,获得良好的技术经济效果。

1957年第一次欧洲化学反应工程会议系统地总结并论述了上述有关宏观动力学及反应过程的工程分析的若干基本问题,确定了“化学反应工程学”的名称。40多年来,化学反应工程学有了很大的发展,成为“化学工程学”的重要学科分支,尤其是60年代电子计算机技术的应用,数值计算方法和现代测试技术的发展,能够洞察许多反应相内的物理与化学现象,使得许多表征宏观反应过程的联立代数方程、非线性常微分及偏微分方程能求得数值解,化学反应工程的基础理论和实际应用都有了很大的飞跃。化学反应工程及其中的催化反应工程广泛地应用了化学、化工热力学、流体力学、传热、传质以及生产工艺、经济学等方面的理论知识和经验,是这些理论知识和经验在工业反应器设计和最佳化方面的综合。

早期研究化工单元操作的传统方法是经验归纳法,将实验数据用因次分析和相似方法整理而获得经验的关联式。这种方法在管道内单相流体流动的压力降、对流给热及不带化学反应的气、液两相间的传质等方面都得到了广泛的应用。由于化学反应工程涉及多种影响参数及参数之间的相互作用的复杂关系,例如化学反应与传质、传热过程的相互交织,连续流动反应器中流体流动状况影响到同一截面反应物的转化率的不均匀性,化学反应速率与温度的非线性关系等,传统的因次分析和相似方法已不能反映化学反应工程的基本规律,而必须用数学方法来描述工业反应器中各参数之间的关系。这种数学表达式称为数学模型。有了数学模型,才可能用数学方法来模拟反应过程,这种模拟方法称为数学模拟方法。用数学模拟方法来研究化学反应工程,比传统的经验方法能更好地反映其本质。

数学模拟方法的基础是数学模型,数学模型的基础是对过程多种影响因素的分析或称为物理模型。数学模型按照处理问题的性质可以分为:化学动力学模型、流动模型、传递模型及

宏观动力学模型。

工业反应器中宏观动力学模型是化学动力学模型、流动模型及传递模型的综合,是本书所要讨论的核心内容。如果气-固相催化反应着重讨论单颗粒的宏观反应动力学,则宏观动力学模型是化学动力学模型与传递过程模型的综合。如果讨论的是整个反应器,那么宏观动力学模型还应将流动模型包括在内。

各种工业反应过程的实际情况是复杂的,尤其是流动反应器内流体和固体的运动状况和多孔固相催化剂内的宏观反应过程和固相催化剂由于某种原因而失活,一方面由于对过程还不能全部地观测和了解;另一方面由于数学知识和计算手段的限制,用数学模型来完整地、定量地反映事物全貌目前还是不现实的。因此,将宏观反应过程的规律加以去粗取精的加工,根据主要的矛盾和矛盾的主要方面提出一定的模型,并在一定的条件下将过程加以合理简化,是十分必要的。简化是数学模拟方法的重要环节。合理简化模型要能达到下列四方面的要求:(1)不失真;(2)能满足应用的要求;(3)能适应当前实验条件,以便进行模型鉴别和参数估值;(4)能适应现有计算机的能力。

数学模型的建立是以来源于实验研究对于客观事物规律性的认识而在一定的条件下加以合理简化的工作,在不同的条件下其简化内容也是不相同的。各种简化模型是否失真,要通过不同规模的科学实验和生产实践去检验和考核,对原有的模型进行修正,使之更为合理。物理化学中的理想气体定律,化工单元操作中吸收过程的双膜论,都是在一定条件下建立的行之有效的合理的简化模型。

将小型实验获得的科研成果应用于工业装置,并综合各方面的有关因素提出最佳化设计和操作方案,这就是“工程放大”和“最佳化”。一般来说,化工产品生产的单元操作设备,如换热设备,由于影响因素比较少,放大及最佳化还比较易于收效,而催化反应器由于其中所进行的过程涉及化学反应、流动状况、传热及传质等错综复杂、相互关联的多参数,它的工程放大和最佳化的难度比进行物理过程的单元操作设备要大得多,成为整个生产系统的工程放大和最佳化的关键。

以往要把小型实验的研究成果推广到工业生产中使用,需要经历一系列的中间试验,通过中间试验来考核不同规模的生产装置能否达到小型实验所预期的效果。中间试验不仅耗费大量的人力、物力和财力,并且试验的周期相当长,一般要三五年甚至更长一些,这就会延误大型装置的建设。如果没有掌握反应过程的规律,未能从分析反应器结构和各种参数对反应过程的影响中找到关键所在,即使小型规模试验成功,而较大规模的生产试验往往也会失败。因此,要求尽可能地掌握反应过程的基本规律,掌握各种工业反应器中有关结构参数和操作参数对反应器操作性能的影响,以求尽可能地减少中试的层次和增大放大的倍数。人们在实践中提出了各种化工生产的工程放大方法,主要有相似放大法、经验放大法和数学模拟放大法。

生产装置以模型装置的某些参数按比例放大,即按相同准数对应的原则放大,称为相似放大法。例如,按照设备的几何尺寸比例放大,称为几何相似放大;按照因次分析得出的准数来比拟,如按照表征流体流动的雷诺准数相同,称为准数相似放大。由于工业反应器中化学反应过程与流体流动过程、热量及质量传递过程交织在一起,而它们之间的函数关系又是非线性的,用单一的相似放大法往往是片面的,会顾此失彼而失败。

某些催化反应器的反应体积往往采用经验计算或定额计算的方法来放大,也就是根据催化剂的时空产率(单位体积催化床在单位时间内获得的产品量)或空间速度来放大,称为经验放大。这种方法往往在某些复杂的过程,特别是多相流动过程,对其流动掌握甚少,或者某些

多重反应网络,其动力学模型不明,很难奏效。采用经验放大法一般只适用于相同或相近似的条件下进行小倍数的工程放大。

经验放大法的局限性很大,只可以在相近似的条件下使用,如果希望通过改变反应过程的操作条件和反应器的结构来改进反应器的设计,或者进一步确定反应器的最佳设计方案或操作方案,经验放大法是不适用的,应该用数学模拟放大法。数学模拟放大方法由于掌握了工业反应过程的内在规律,可以增大放大倍数,缩短放大周期,可以用来评比各类反应器的结构及操作参数,寻求反应器的最佳设计。还可以用数学模型来研究反应过程中操作参数改变时反应装置的行为,从而达到操作最佳化。因此,数学模拟方法既是进行工程放大和最佳化设计的基础,也是制订最佳操作和控制方案的基础。

我国在充分开展有关催化反应过程的化学特征、热力学、催化剂的组成和制备方法和催化剂工程设计、反应动力学及流体力学研究的基础上,通过实践及理论分析,运用数学模拟方法,成功地开发了多种具有我国特色的催化反应器,如流态化催化裂化工业装置,固定床径向及轴径向氨合成、甲醇合成、丁烯氧化脱氢、乙苯脱氢等催化反应器,固定床轴向内冷自热式及绝热-管式复合型大型甲醇合成反应器,丙烯腈流化床反应器,流化床萘氧化制苯酐反应器等。应予以强调的是,流体力学和流场结构的研究是许多新型反应器如径向及轴径向固定床反应器开发的基础,流化床和气-液-固三相床的流体力学、传热、传质及气体分布和分离构件又是各种新型流化床和三相床反应器的基础。工程与工艺相互结合与渗透,必将推进催化反应过程、装备和生产工艺的不断创新、发展和深化。

# 目 录

## 绪论

<b>第一章 多重反应动力学</b> .....	(1)
<b>第一节 可逆单分子系统多重反应动力学</b> .....	(2)
一、三组元可逆单分子系统 .....	(2)
二、特征方向法 .....	(4)
三、丁烯异构化反应动力学实例.....	(10)
<b>第二节 含有不可逆反应步骤的单分子系统多重反应动力学</b> .....	(15)
一、与可逆系统的比较.....	(16)
二、用虚拟直线反应轨迹求特征向量.....	(17)
三、用正交关系求特征向量.....	(18)
四、特征根比 $\lambda_i/\lambda_r$ 的求取 .....	(19)
五、含有不可逆反应步骤单分子系统实例.....	(19)
<b>第三节 等时间法测定速率常数</b> .....	(25)
一、等时间法的理论基础.....	(25)
二、等时间法的可行性.....	(27)
三、己烷异构化反应网络动力学模型的建立.....	(29)
<b>第四节 催化裂化动力学模型</b> .....	(30)
一、催化裂化的化学反应.....	(31)
二、催化裂化反应的热力学和动力学特征.....	(33)
三、催化裂化三集总动力学模型.....	(36)
四、催化裂化十集总动力学模型.....	(42)
<b>第五节 催化裂化十一集总动力学模型的开发和应用</b> .....	(52)
一、模型的建立.....	(52)
二、工业应用软件的开发和验证.....	(54)
三、模型的工业应用.....	(58)
<b>第六节 多重反应体系的集总理论和原则</b> .....	(62)
一、集总理论分析.....	(62)
二、实际集总的一般原则.....	(69)
<b>参考文献</b> .....	(70)
<b>第二章 催化剂失活反应动力学</b> .....	(73)
<b>第一节 催化剂失活原因</b> .....	(74)
一、中毒引起的失活.....	(74)
二、结焦和堵塞引起的失活.....	(76)
三、烧结和热失活(固态变换).....	(77)
<b>第二节 失活动力学方程和不同失活机理的动力学方程</b> .....	(78)



一、催化剂失活动力学方程	(79)
二、不同机理的失活表达式	(81)
三、分离失活动力学表达式	(83)
第三节 各种催化剂活性曲线和活性关联式	(85)
一、各种催化剂活性曲线	(85)
二、各种活性关联式	(90)
第四节 实验设计和失活动力学方程的求取	(91)
一、实验设计及步骤	(91)
二、实验装置及失活动力学方程的求取 <sup>[7]</sup>	(92)
第五节 典型过程——催化裂化过程失活分析	(98)
第六节 毒物化学吸附在催化剂表层上的失活过程分析	(106)
参考文献	(116)
<b>第三章 催化反应器设计概论</b>	(119)
第一节 催化反应器的基本类型及基本设计原则	(119)
一、催化反应器的基本类型	(119)
二、合成氨工业中的催化反应器	(120)
三、炼油工业中的催化反应器	(130)
四、基本有机化学工业中的催化反应器	(139)
第二节 催化反应器的基础数学模型和基本计算方法	(143)
一、基本设计原则	(143)
二、基础数学模型	(144)
三、基本计算方程	(145)
第三节 催化反应器的操作参数	(147)
一、气-固相催化反应的最佳反应温度	(147)
二、温度对多重反应收率及选择率的影响	(153)
三、其它最佳操作参数	(156)
四、催化剂的形状、尺寸和反应混合物的质量流速	(162)
参考文献	(163)
<b>第四章 多段绝热式催化反应器</b>	(165)
第一节 绝热催化床反应体积的计算	(165)
一、绝热温升	(165)
二、催化剂的相对活性校正系数	(166)
三、绝热催化床活塞流一维模型	(167)
四、单段绝热催化床的最佳进口温度	(172)
第二节 多段换热式催化反应器及其优化	(173)
一、多段换热式催化反应器的特征	(174)
二、多段间接换热式各段始末温度及转化率的优化设计	(177)
三、多段冷激式反应器各段始末温度及转化率和段间冷激气量的优化设计	(184)
四、多段球形催化床甲醇合成反应器的非均相数学模型及优化设计	(187)

五、吸热反应的多段绝热催化反应器 .....	(194)
参考文献 .....	(197)
<b>第五章 连续换热式催化反应器</b> .....	(199)
第一节 自热式连续换热催化反应器 .....	(199)
一、自热式连续换热催化反应器的冷管结构及传热能力分析 .....	(199)
二、连续换热催化床的一维模型 .....	(202)
三、连续换热式氨合成反应器的自热平衡 .....	(213)
第二节 管式连续换热催化反应器 .....	(217)
一、管式催化反应器的特征 .....	(217)
二、连续换热管式催化反应器的催化床一维模型 .....	(219)
三、管式反应器的工程分析 .....	(219)
四、强放热多重反应的温度控制 .....	(223)
第三节 连续换热式催化床的二维模型 .....	(224)
一、偏微分方程组数学模型的建立 .....	(224)
二、偏微分方程化为差分方程用数值积分法求解 .....	(226)
三、正交配置法求解 .....	(229)
第四节 管式催化床流体力学及传热 .....	(237)
一、管式催化床流体力学 .....	(238)
二、管式催化床的传热参数 .....	(239)
<b>第六章 径向反应器和轴径向二维流动反应器</b> .....	(241)
第一节 径向反应器的流体均布 .....	(241)
一、流体径向流动的流体力学问题 .....	(241)
二、径向流体分布的形式和分布器的开孔设计 .....	(245)
第二节 轴径向反应器的流体二维流动 .....	(253)
一、轴径向床中的流体二维流动 .....	(254)
二、轴径向床中流体二维流流动模型 .....	(257)
参考文献 .....	(264)
<b>第七章 气-液-固三相反应及反应器</b> .....	(265)
第一节 气-液-固三相反应器的类型及宏观动力学 .....	(265)
一、气-液-固三相反应器的类型 .....	(265)
二、气-液-固三相反应器的应用 .....	(269)
三、气-液-固三相反应的宏观动力学 .....	(269)
第二节 涓流床三相反应器 .....	(272)
一、气、液并流向下通过固定床的流体力学 .....	(272)
二、涓流床三相反应器中的传递过程 .....	(273)
三、涓流床三相催化反应过程开发研究 .....	(275)
第三节 机械搅拌鼓泡悬浮式三相反应器 .....	(279)
一、机械搅拌鼓泡悬浮式三相反应器的主要型式 .....	(279)
二、反应器中固体的悬浮 .....	(280)
三、机械搅拌反应器中三相床甲醇合成 .....	(281)

第四节	淤浆床鼓泡反应器	(285)
一、	淤浆床鼓泡反应器的流体力学	(285)
二、	淤浆床鼓泡反应器中的传递过程	(291)
第五节	气液并流向上三相流化床反应器	(295)
一、	气-液并流向上三相流化床流体力学	(295)
二、	并流向上三相流化床中的传递过程	(297)
第六节	三相悬浮床中的相混合	(299)
一、	三相流化床中的相混合	(299)
二、	三相淤浆鼓泡床、三相淤浆携带床及二相气-液鼓泡床中的液相和气相混合	(301)
第七节	压力对三相悬浮床反应器操作性能的影响	(303)
一、	压力及气体密度对气-液鼓泡床流体力学的影响	(303)
二、	压力及气体密度对气-液传质系数的影响	(304)
三、	压力对气-液鼓泡床液相轴向返混的影响	(305)
第八节	气-液-固三相悬浮床反应器的数学模型	(305)
一、	实验装置及实验数据	(306)
二、	数学模型的简化假定及模型方程	(308)
	参考文献	(310)
<b>第八章</b>	<b>催化反应过程进展</b>	<b>(315)</b>
第一节	强制振荡非定态周期操作催化反应过程	(315)
一、	强制周期操作	(315)
二、	流向周期变换操作	(315)
三、	循环流化床反应器	(315)
第二节	催化-吸收耦联	(317)
第三节	催化-吸附耦联	(317)
第四节	催化-催化耦联	(318)
第五节	催化-蒸馏	(318)
第六节	膜催化	(320)
一、	烃类脱氢反应	(321)
二、	烃类加氢反应	(321)
三、	烃类氧化反应	(321)
四、	CO 水蒸气变换反应	(321)
第七节	超临界化学反应	(322)
一、	超临界流体作为反应介质所具有如下优良特性	(322)
二、	在超临界流体中化学反应的特点	(322)
	参考文献	(323)

# 第一章 多重反应动力学

在化学反应工程课程中,已经对不可逆反应、可逆反应、平行反应和串联反应等基本多重反应(multiple reaction)动力学行为进行过讨论。通过对某一化学反应过程的动力学分析,可以了解到:

- (1)产品的产率和性质;
- (2)最优化的生产条件;
- (3)对反应器进行选型和设计。

所以,人们对于化学反应动力学非常重视,如原化学工业部明确规定:开发一个新催化剂必须有完整的化学动力学数据。

但是,在石油加工和基本有机化工等过程中,长期缺少对过程的动力学研究。主要原因在于:

(1)这些过程尤其像炼油过程中的原料或产物组成复杂。例如铂重整原料中有 280 多种单体烃,而催化裂化原料和产物有近万种单体化合物。由于体系中组分复杂,往往使研究工作无从着手。

(2)每种单体又可进行形形色色的反应,使反应过程异常复杂。

所以,长期以来炼油过程的开发和设计都是采用小型→中型→半工业化→大型工业化一步步逐级放大过程。如果开发一个新催化剂,往往需要 8~10 年才能在工业上应用。要找出最佳操作条件,也只能在大型装置上摸索和试验。

组分较多的反应体系称为多重反应体系。研究多重反应体系的动力学规律时,将面临二个方面的困难<sup>[1]</sup>:

(1)反应体系各组分间的强偶联。例如二甲苯异构化反应(见图 1-1):体系中三个组分互相影响,每个组分的浓度变化均受其它二个组分影响。

(2)参与反应的组分数可能多至成千上万,难以处理每种化合物的反应。

本章将介绍在工程实践中是如何处理这类

多重反应动力学问题的,其中第一、二、三节着重介绍如何解决面临的第一个困难问题,即用线性代数学过的知识,对多重反应体系进行数学处理,把各组分高度偶联的系统变为非偶联系统。第四、五、六节将着重介绍在炼油催化过程中如何采用集总分族的方法来解决面临的第二个困难问题。

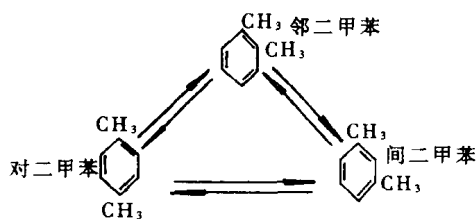


图 1-1 二甲苯异构化反应

# 第一节 可逆单分子系统多重反应动力学

## 一、三组元可逆单分子系统

对于有  $n$  个组分参加的系系统,如果每对组分分子之间的相互反应都是一级反应,定义该反应系统为单分子反应系统。

先来研究一个具有三个组元的可逆单分子反应系统(如图 1-2 所示)。

对于这样一个一级可逆反应系统,用  $A_i$  表示第  $i$  种组元,

它的浓度用摩尔分率表示为  $a_i$ 。由  $i$  组元到  $j$  组元的反应速率常数用  $k_{ji}$  表示。注意速率常数的下标,第一个数字为产物,第二个数字为反应物。则图 1-2 所示该反应系统各组元浓度变化的速率为:

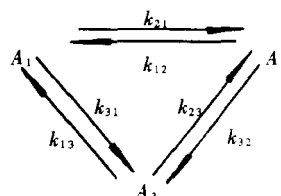


图 1-2 可逆单分子系统

$$\frac{da_1}{dt} = -(k_{21} + k_{31})a_1 + k_{12}a_2 + k_{13}a_3$$

$$\frac{da_2}{dt} = k_{21} - (k_{12} + k_{32})a_2 + k_{23}a_3 \quad (1-1)$$

$$\frac{da_3}{dt} = k_{31}a_1 + k_{32}a_2 - (k_{13} + k_{23})a_3$$

式(1-1)中的负项表示由某组元  $i$  反应生成其它组元的反应速率的总和(即  $a_i$  的消失速率),而正项则表示由各其它组元  $j$  返回生成某组元  $i$  的速率(即  $a_i$  的生成速率)。

式(1-1)是一组一阶线性常微分方程,它的通解为:

$$a_1 = c_{10} + c_{11}e^{-\lambda_1 t} + c_{12}e^{-\lambda_2 t}$$

$$a_2 = c_{20} + c_{21}e^{-\lambda_1 t} + c_{22}e^{-\lambda_2 t}$$

$$a_3 = c_{30} + c_{31}e^{-\lambda_1 t} + c_{32}e^{-\lambda_2 t}$$

其中  $c, \lambda$  为与速率常数有关的常参数。

如果已知速率常数  $k_{ji}$ ,则在解式(1-1)过程中,可计算出常数  $c, \lambda$ ,问题容易解决。但是,通常的动力学问题是要由实验取得的浓度和时间关系,即用  $a-t$  来求出  $k_{ji}$ ,则就存在困难了。这是因为  $c, \lambda$  不能通过实验直接测得,而是由  $a-t$  关系值按曲线拟合法用上面通解式子拟合而得到的。在上述三组元系统中,有 15 个待定的  $c, \lambda$  参数,需要大量的试验数据才能进行拟合,拟合的结果仍不准确,而且不能外推到其它初始组成的反应浓度。

此外,由于速率常数  $k$  和  $c, \lambda$  之间无明确的关系,所以即使求得  $c, \lambda$  再求  $k$  也不能求出。

如果按式(1-1)由纯组分  $i$  生成各组分  $j$  的初速来求  $k$ ,则也因为转化率低使分析误差较大,而无法正确求取  $k$ 。

对于最简单的三组元系统已经如此,可见对于比三组元更复杂的反应系统,则困难会更大。

下面再从矩阵的概念来讨论多重反应动力学按传统的方法遇到困难的原因。可以把式(1-1)用矩阵形式来表示:

$$\begin{pmatrix} \frac{da_1}{dt} \\ \frac{da_2}{dt} \\ \frac{da_3}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & -(k_{12} + k_{32}) & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & -(k_{13} + k_{23}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (1-2)$$

式(1-2)中列矩阵  $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$  为组成向量,可用  $\mathbf{a}$  表示。等号右边的方阵是速率常数矩阵,用

$\mathbf{K}$  表示。等号左边的浓度变化速率的列矩阵可用  $\frac{d\mathbf{a}}{dt}$  表示。

这样,式(1-2)可变为简写的形式,

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{K}\mathbf{a} \quad (1-3)$$

对于这样的单分子可逆反应系统,有二个约束条件,即:

(1)质量守恒。反应系统总质量恒定不变,其摩尔分率之和总是为1。

即, 
$$\sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad (1-4)$$

可用图1-3表示质量守恒。图1-3中坐标轴为直角坐标轴,称为A坐标系统(或称自然坐标系统)。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>三个纯组分,即A坐标系统的(1 0 0),(0 1 0),(0 0 1)三点处。由于质量守恒,

$\sum_{i=1}^n a_i = 1$ ,故OA<sub>1</sub>、OA<sub>2</sub>、OA<sub>3</sub>构成组成空间,向量 $\mathbf{a}$ 的终端必定在A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>A<sub>3</sub>组成的平面上。

例如图1-3中任意组成向量 $\mathbf{a}$ ,它的终端在A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>A<sub>3</sub>平面上。它对A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>的各坐标轴分量为a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>,而且a<sub>1</sub> + a<sub>2</sub> + a<sub>3</sub> = 1

A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>A<sub>3</sub>构成的三角形称为反应三角形。它所处的平面称为反应平面。

向量的终点在三角形边线上则必有一个分量为0,如图1-3中  $\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} 0.7 \\ 0 \\ 0.3 \end{pmatrix}$

(2)不会发生负向量。即a<sub>i</sub> ≥ 0。故生成向量 $\mathbf{a}$ 必在三者均为正的正卦限中。

由动力学方程(1-1)知,a<sub>1</sub>随时间的变化速率 $\frac{da_1}{dt}$ 不仅与a<sub>1</sub>有关,而且与a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>有关。

按照线性代数的知识,可把 $\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{K}\mathbf{a}$ 式中的 $\mathbf{K}$ 看作为一个线性变换,把 $\frac{d\mathbf{a}}{dt}$ 看作为一个新的向量 $\mathbf{a}'$ ,这时上式则变成

$$\mathbf{a}' = \mathbf{K}\mathbf{a} \quad (1-5)$$

即组成向量 $\mathbf{a}$ 在矩阵 $\mathbf{K}$ 的作用下发生变换,

产生了一个新的向量 $\mathbf{a}'$ ,使原来的组成向量 $\mathbf{a}$ 不但长度发生了变化,而且发生了转动,方向也发生了变化。如图1-4所示。

这说明在多重反应系统中某一组分的变化速率不仅与本身浓度变化有关,而且还与体系中其它组分的浓度有关,所以组分高度偶联的性质是多重反应动力学难于求解的原因之一。美籍华人著名学者韦潜光教授<sup>[2,3]</sup>对于这类体系,利用矩阵的特征方向,开发了一个十分有价值的研究方法,为研究多重反应动力学作出了杰出的贡献。

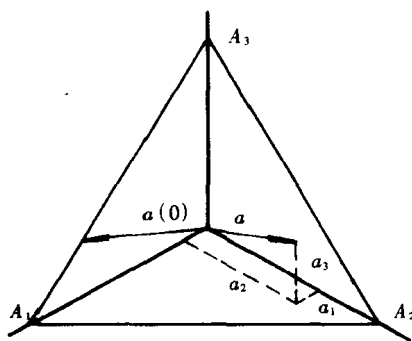


图 1-3 三维空间的反应三角形

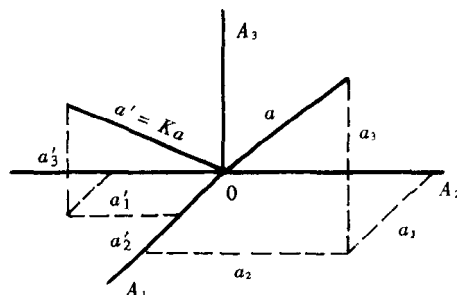


图 1-4 向量  $a$  在  $K$  矩阵作用下发生转动

## 二、特征方向法

### (一) 找出非偶联关系式

特征向量的定义:对  $n$  阶方阵  $A$  和  $n$  维非零列向量  $a$ ,如有一个数  $\lambda$ ,使得  $Aa = \lambda a$  成立,则  $\lambda$  称为矩阵的特征值(特征根), $a$  为矩阵  $A$  的特征值所对应的特征向量。

可把特征向量的概念用于多重反应系统。按照线性代数理论,在组成空间中常存在几个独立方向,使位于这些方向上的向量在矩阵  $K$  的作用下只发生长度变化,不发生方向变化,这些独立方向称为特征方向。

今设  $\alpha_j^+$  为第  $j$  个特征方向上的一个向量,则按特征向量的概念:

$$K\alpha_j^+ = -\lambda_j\alpha_j^+ \quad (1-6)$$

式中  $\alpha_j^+$  是以  $A$  为坐标轴表示的特征向量,  $-\lambda_j$  是一个纯量常数,  $-\lambda_j$  称为矩阵  $K$  的特征值,它为非正实数,故前加一负号。由式(1-3)可得:

$$\frac{d\alpha_j^+}{dt} = K\alpha_j^+ \quad (1-7)$$

联立式(1-6)和(1-7)得:

$$\frac{d\alpha_j^+}{dt} = -\lambda_j\alpha_j^+ \quad (1-8)$$

从式(1-8)可以看到特征向量具有非常可贵的性质,即特征向量  $\alpha_j^+$  的变化速率仅与  $\alpha_j^+$  本身有关,而与其它方向上的向量无关,即完全非偶联。因而可以利用这一特点,用几个独立的特征方向构成新的组成空间坐标轴(该新的坐标系统称为  $B$  坐标系统或特征坐标系统)来实现解偶。原来的  $A$  坐标系统是把纯组分  $A_i$  作为坐标轴。而  $B$  坐标系统,则把假象的新的特征物质  $B_j$  作为坐标轴。

### (二) $b$ 的定义

选取第  $j$  个特征方向上的特征向量作为该方向上的单位向量,新的每一个特征物质  $B_j$  的量表示为第  $j$  方向上的单位量的乘数,该乘数用  $b_j$  表示。这样,用  $B$  坐标系统表示的组成向量为  $b$ ,它

也是一个列向量,对三组元系统来说:  $b = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$

现在,如令第  $j$  个特征方向上的单位向量表示成  $A$  坐标系的列矩阵为  $X_j$ ,  $X_j = \begin{pmatrix} x_{1j} \\ x_{2j} \\ x_{3j} \end{pmatrix}$ 。那么在

第  $j$  个特征方向上的任意向量  $a_j^*$  为:

$$a_j^* = b_j X_j \quad (1-9)$$

把式(1-9)代入式(1-8)得:  $\frac{db_j}{dt} X_j = \frac{db_j}{dt} X_j = -\lambda_j X_j$

由于单位向量  $X_j$  是常数,所以

$$\frac{db_j}{dt} = -\lambda_j b_j \quad (1-10)$$

这样,每种假象的纯物质  $B_j$  量的变化速率完全与其它  $B$  物质无关,由于每一个特征方向可得到一个微分方程,对于三组元系统,有:

$$\begin{aligned} \frac{db_0}{dt} &= -\lambda_0 b_0 \\ \frac{db_1}{dt} &= -\lambda_1 b_1 \end{aligned} \quad (1-11)$$

$$\frac{db_2}{dt} = -\lambda_2 b_2$$

写成矩阵形式为:

$$\frac{db}{dt} = \Lambda b \quad (1-12)$$

式中  $\Lambda$  是  $B$  系统的速率常数矩阵,它是一个对角方阵,它相当于  $A$  系统的速率常数矩阵  $K$

$$\Lambda = - \begin{pmatrix} \lambda_0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

### (三) $\lambda$ 的求取

将式(1-11)的一阶常微分方程组求解得:

$$\begin{aligned} b_0 &= b_0^0 e^{-\lambda_0 t} \\ b_1 &= b_1^0 e^{-\lambda_1 t} \\ b_2 &= b_2^0 e^{-\lambda_2 t} \end{aligned} \quad (1-13)$$

对  $B$  系统,质量守恒定律也必须满足。在式(1-13)中当  $t \rightarrow \infty$  时,  $b_0, b_1, b_2$  均趋于零,这样就不符合质量守恒定律了。所以,  $B$  物种的量  $b_j$  不能同时为零。因此,必定至少有一个特征根,例如  $-\lambda_0$  其值为零,使得所有时间时  $b_0 = b_0^0$ , 以符合质量守恒。

$-\lambda_0$  等于 0 的物理意义如下:

在体系达到平衡时,对每个平衡组分  $a_i^*$  来说,它们的变化速率为零,即:

$$\frac{da_i^*}{dt} = 0$$

对于单分子可逆系统,有:  $\frac{da}{dt} = ka$

平衡时  $\frac{da^*}{dt} = 0$ , 则  $ka^* = 0$

上式可以看作:

$$ka^* = 0 \cdot a^* \quad (1-14)$$



前面推出的式(1-6)为  $ka_j^* = -\lambda_j a_j^*$

比较式(1-6)与式(1-14)可见:0 相当于特征值  $-\lambda_j$ , 平衡组成向量  $\mathbf{a}^*$  相当于特征向量  $\mathbf{a}_j^*$ 。所以,从上面的分析可以看到,平衡向量是系统的特征向量,它的特征值为零。因此,  $-\lambda_0 = 0$  的物理意义是用平衡向量作为一个特征向量的特征根。现令  $\mathbf{a}^* = X_0$ , 即把平衡向量作为一个特征方向的单位向量。

对于可逆体系,只要反应条件不变,平衡点是唯一的。所以只有一个  $-\lambda_0 = 0$  的特征向量,不可能还有一个  $-\lambda_i = 0$  的特征向量。该平衡向量已经考虑了体系的全部质量,其它各特征向量不贡献质量。

由于  $-\lambda_0 = 0$ , 则对于一个三组元系统:

$$\mathbf{A} = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad (1-15)$$

将式(1-15)每个元素除以  $\lambda_2$  的得:

$$\mathbf{A} = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1/\lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1-16)$$

即  $\mathbf{A} = \lambda_2 \mathbf{A}'$

将式(1-13)的第2,第3个式子两边分别取对数得:

$$\ln b_1 = \ln b_1^0 - \lambda_1 t \quad (1-17)$$

$$\ln b_2 = \ln b_2^0 - \lambda_2 t \quad (1-18)$$

由式(1-17)(1-18)联立,消去  $t$  并重新整理后可得直线方程:

$$\ln b_1 = \ln \frac{b_1^0}{(b_2^0)^{\lambda_1/\lambda_2}} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \ln b_2^0 \quad (1-19)$$

用实验方法,在不同的反应时间  $t$  测得组成向量  $\mathbf{a}$  值,再由  $\mathbf{a}$  求得  $\mathbf{b}$  值,则可用不同时间的  $\ln b_1$  对  $\ln b_2$  作图,直线的斜率即为  $\lambda_1/\lambda_2$ ,由此可求得  $\mathbf{A}'$ 。

式(1-19)推广到  $n$  组元单分子可逆系统时即变成:

$$\ln b_i = \ln \frac{b_i^0}{(b_j^0)^{\lambda_i/\lambda_j}} + \frac{\lambda_i}{\lambda_j} \ln b_j^0 \quad (1-20)$$

(四)由  $\mathbf{a}$  求取  $\mathbf{b}$

从前面的讨论中知道,采用 B 坐标系统具有非偶联的优点。因此,需要找到一个方法,使组成向量能从 A 坐标系统转化到 B 坐标系统,反过来也能从 B 坐标系统转化为 A 坐标系统。

任意向量  $\mathbf{a}$  是等于沿着特征方向的一组向量  $\mathbf{a}_j^*$  之和,对于组成向量  $\mathbf{a}$  也不例外。即

$$\mathbf{a} = \sum_{j=0}^{n-1} \alpha_j^* \mathbf{a}_j^*$$

由式(1-9)知,  $\alpha_j^* = b_j X_j$  代入上式得

$$\mathbf{a} = \sum_{j=0}^{n-1} b_j X_j \quad (1-21)$$

按向量分量形式写上式得: