



面向21世纪课程教材

化学反应工程

(第三版)

朱炳辰 主编

化学工业出版社
教材出版中心



7003
281a(3)

面向 21 世纪课程教材

化学反应工程

(第 三 版)

朱炳辰 主编

化学工业出版社
教材出版中心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应工程/朱炳辰主编. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2001.1
ISBN 7-5025-2802-4

I. 化… II. 朱… III. 化学反应工程 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 45707 号

面向 21 世纪课程教材

化 学 反 应 工 程

(第 三 版)

朱炳辰 主编

责任编辑: 骆文敏 赵玉清

责任校对: 凌亚男

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982511

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市东柳装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 34 字数 604 千字

2001 年 1 月第 3 版 2001 年 1 月北京第 7 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2802-4/G·721

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第三版 前言

《化学反应工程》第三版经教育部化工类专业人才培养及课程内容体系改革的研究与实践项目组批准立项,按照1998年4月《面向21世纪“化学工程与工艺”专业培养方案》编写,力求培养基础厚、专业宽、能力强、素质高,具有创新精神的化工专业人才,加强实践环节,强调教学手段现代化和教学方法改革。其主要内容由面向化学工程、石油化工、石油炼制、基本有机化工、无机化工、精细化工、工业催化及化工冶金中的化学加工过程扩充到面向高分子化工、生物化工及电化学工业中的化学加工过程。

全书的主线是化学反应与质量、热量传递交互作用的共性归纳综合的宏观反应过程,着重讲述反应工程的研究方法,便于读者深入钻研。本书所讲述的化学反应工程属工程学科,用自然科学的原理考察、解释和处理工程实际问题。化学反应工程的研究方法是应用理论推演和实验研究工业反应工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,强调工程观念,提倡理论与实际的结合。对学生进行定量计算和设计能力的训练,提高学生分析问题和解决问题的能力及创新精神。本书反映了我国学者在化学反应工程方面的研究工作。

本书共十二章:绪论,第一章气-固相催化反应本征动力学,第二章气-固相催化反应宏观动力学,第三章理想流动反应器,第四章反应器中的混合及对反应的影响,第五章气-固相催化反应工程,第六章气-液反应及反应器,第七章气-液-固三相反应工程,第八章流-固相非催化反应,第九章聚合反应工程,第十章生物反应工程,第十一章电化学反应工程,第十二章实验室反应器。前八章针对化学工程和石油加工、基本有机化工、无机化工、精细化工、工业催化及化工冶金的工业生产,讨论工业生产中宏观反应过程的普遍规律,其后第九、十和十一章则针对高分子化工、生物化工及电化学工业生产,讨论运用化学反应工程的普遍规律解决特殊工艺背景的反应工程问题,第十二章则按化学反应工程的要求,阐述如何建立多种类型的实验室反应器及数据处理的基本内容,以指导读者进行研究工作。

本书第一版由化学工业出版社于1993年出版,获1996年全国高等学校化工类优秀教材二等奖和1998年化工科技进步三等奖;第二版由化工出版社于1998年出版,为上海普通高等学校“九五”重点教材,获1999年上海普通高等学校优秀教材一等奖。

本书由我国化学工程学科著名学者浙江大学陈甘棠教授和化学工艺学科著名学者华南理工大学黄仲涛教授审稿，两位教授对书稿严格把关，精心润色，提高了书稿的质量，作者深表感谢。

本书由华东理工大学朱炳辰教授主编。各章执笔人为：绪论，第一章，第二章，第五章，第七章和第十二章（部分）——朱炳辰；第三章及第四章——张濂；第六章及第十二章（部分）——张成芳；第八章——房鼎业；第九章——曹贵平；第十章——张元兴、许学书；第十一章——张新胜。

徐懋生、潘银珍、王弘轼、丁百全、姚佩芳、应卫勇、王挹薇、徐志刚、曹发海、陈闵松、高崇、李涛、刘殿华、张海涛、甘霖、王元顺、王存文、周飞、樊蓉蓉、范兆馨、倪燕惠等参加了资料的整理和部分例题的编写及运算工作。

主编 朱炳辰

2000年7月1日

第一版 前言

本书是根据1989年12月化学工业部在天津召开的化工工艺类专业教学指导委员会会议讨论通过的高等学校本科《化学反应工程》(化工工艺类适用)课程教学基本要求编写的。

本书的主要内容是以无机化工、有机化工、煤化工和石油加工生产中的化学加工过程为背景,按化学反应与动量、热量、质量传递交互作用的共性归纳综合的宏观反应过程。化学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和放大。本书强调工程观点,提倡理论与实际的结合,对学生进行定量计算和设计能力的训练;提高学生分析问题和解决问题的能力。

本书主要讨论各类反应过程的共性和基本内容,并介绍一些我国学者在化学反应工程方面的成就。本书各章均列有较丰富的参考文献,以便读者进一步学习和研究。

本书由华东化工学院朱炳辰主编。各章编写人为:绪论、化学动力学、气-固相催化反应宏观动力学、气-固相催化反应器、流-固相非催化反应及反应器、气-液-固三相反应及反应器和实验室反应器(部分)——朱炳辰;理想流动与非理想流动反应器——房鼎业;气-液反应及反应器和实验室反应器(部分)——张成芳。姚佩芳,应卫勇,孙启文和杜智美参加了资料整理和部分例题的编写、运算工作。

本书由浙江大学陈甘棠主审,编者对主审提出的许多宝贵的意见和积极的建议,帮助编写人提高了书稿质量,表示衷心的感谢。对于书中存在的问题及缺点;殷切地希望广大读者批评指正。

编者

1991年8月

第二版 前言

本书第一版由化学工业出版社于1993年出版,其主要内容是以无机化工、有机化工、煤化工和石油加工生产中的化学加工过程为背景,按化学反应与质量、热量传递交互作用的共性归纳综合的宏观反应过程,强调工程观点,提倡理论联系实际,实例丰富。印刷了三次,共23000册,获得使用者的好评,被评为1996年化工部优秀教材。

本书第二版按照化学工程与工艺专业的主要课程“化学反应工程”的要求修订,并被确定为上海普通高等学校“九五”重点教材。

本书第二版主线清晰,便于学习,主要内容是以石油化工和石油加工、无机化工、基本有机化工、煤化工、精细化工、高分子化工和工业催化等生产中的化学加工过程为背景,按化学反应与质量、热量传递交互作用的共性归纳综合的宏观反应过程,着重讲述反应工程的研究方法,便于读者深入钻研。本书所讲述的化学反应工程属工程科学,用自然科学的原理考察、解释和处理工程实际问题。化学反应工程的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,强调工程观点,提倡理论与实际的结合。对学生进行定量计算和设计能力的训练,提高学生分析问题和解决问题的能力。为了深化读者对化学反应工程的理解,第二版比第一版较多地增加了我国学者在反应工程方面的部分成就和实例,反映我国学者的研究水平,激发读者钻研精神。

本书由我国化学反应工程学科的著名学者浙江大学陈甘棠教授审稿,陈教授对书稿严格把关,精心润色,提高了书稿的质量,作者深表感谢。

本书由华东理工大学朱炳辰主编。各章执笔人为:绪论,第一章化学动力学,第三章气-固相催化反应宏观动力学,第四章气-固相催化反应器,第五章流-固相非催化反应及反应器,第七章气-液-固三相反应及反应器和第八章实验室反应器(部分)——朱炳辰;第二章理想流动与非理想流动反应器——房鼎业;第六章气-液反应及反应器和第八章实验室反应器(部分)——张成芳。

宋维端、孙文粹、骆赞椿、朱子彬、钦淑钧、潘银珍、丁百全、王弘轼、姚佩芳、应卫勇、孙启文、王挹薇、徐国文、杜智美、陈闵松、娄伟中、秦惠芳、薛从军、李涛、何文军、刘殿华、甘霖、王元顺、柳巧越、王应虎参加了资料整理和部分例题的编写、运算工作。

主编 朱炳辰

1998年3月

绪 论

化学工业生产过程包括进行物理变化和化学反应的过程，化学反应过程是生产的关键。

在工业规模的化学反应器中，化学反应过程与质量、热量及动量传递过程同时进行，这种化学反应与物理变化过程的综合，称为宏观反应过程。研究宏观反应过程的动力学称为宏观反应动力学。化学动力学，或称为本征动力学，是在理想条件下研究化学反应进行的机理和反应物系组成、温度、压力等参数，但不包括传递过程及反应器结构等参数对反应速率的影响。宏观动力学与本征动力学不同之处在于：除了研究化学反应本身以外，还要考虑到质量、热量、动量传递过程对化学反应的交联作用及相互影响，这显然与反应器的结构设计和操作条件有关。

为了研究反应过程的共同规律，有必要将化学反应按照反应的特性或过程进行的条件分类。反应的特性是指反应机理、反应的可逆性、反应分子数、反应级数、反应物系中相的类别与数目和反应的热效应等。反应过程进行的条件则包括温度、压力和操作方法等各个方面。某些典型的分类方法见表 1。

表 1 化学反应的分类

I、按化学反应的特性分类		
1. 反应机理		(1) 单一反应；(2) 多重反应（平行反应、同时反应、连串反应、连串-平行反应、集总反应）
2. 反应的可逆性		(1) 可逆反应；(2) 不可逆反应
3. 反应分子数		(1) 单分子反应；(2) 双分子反应；(3) 三分子反应
4. 反应级数		(1) 一级反应；(2) 二级反应；(3) 三级反应；(4) 零级反应；(5) 分数级反应
5. 反应热效应		(1) 放热反应；(2) 吸热反应
II、按反应物系相的类别与数目分类		
6. 均相	催化反应	(1) 气相反应；(2) 液相反应
	非催化反应	
7. 多相	催化反应	(1) 液-液相反应；(2) 气-液相反应；(3) 液-固相反应；(4) 气-固相反应；(5) 固-固相反应；(6) 气-液-固三相反应
	非催化反应	
III、按反应过程条件分类		
8. 温度		(1) 等温反应；(2) 绝热反应；(3) 非绝热变温反应
9. 压力		(1) 常压反应；(2) 加压反应；(3) 减压反应
10. 操作方法		(1) 间歇过程；(2) 连续过程（平推流、全混流、中间型）；(3) 半间歇过程

应予说明，上述分类方法是按化学反应某一方面的特征来分类的，而工业反应过程综合了几个方面的分类特征，例如，天然气蒸气催化转化反应是一个在加压、变温、连续流动管式反应器中进行的气-固相催化、可逆、吸热、多重反应。

进行宏观反应动力学分析，应注意按相的类别、温度条件和操作方法来分类。多相反应，或又称为非均相反应，涉及反应物及生成物在相际的质量传递；变温反应涉及反应物系的相际及与外界的热量传递；而流体的流动特征对质量传递和热量传递有着重大的影响。反应设备的型式和设计方法都与反应的操作状态是间歇还是连续密切相关。

石油加工、有机化工、无机化工、煤化工、化工冶金等化工生产过程中的重要化学反应，如催化裂化，煤的气化、焦化和加氢液化，矿物的焙烧和酸解、碱解，烃类的蒸气转化，甲醇合成，氨的合成，二氧化硫的催化氧化，芳烃的催化氧化，羰基合成，烃类液相氯化，活化 MDEA 溶液洗涤二氧化碳，水吸收氮氧化物制硝酸等均属流动系统多相反应，石油裂解生产乙烯属流动系统均相反应。进行反应的主要设备有固定床、流化床和气流床气-固相反应器，固定床和流化床气-固相催化反应器，填料塔、板式塔和鼓泡塔气-液相反应器，搅拌槽式液相反应器，液-固相反应器和气-液-固三相反应器，管式均相反应器等。研究这些反应器中进行的多相反应除了反应分子间的反应速率外，还必须包括相际和相内的质量、热量和动量的传递过程，反应器内物料流动状态等，即宏观动力学。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、放大、优化等进行研究，以期应用于生产实践时获得良好的技术经济效果。

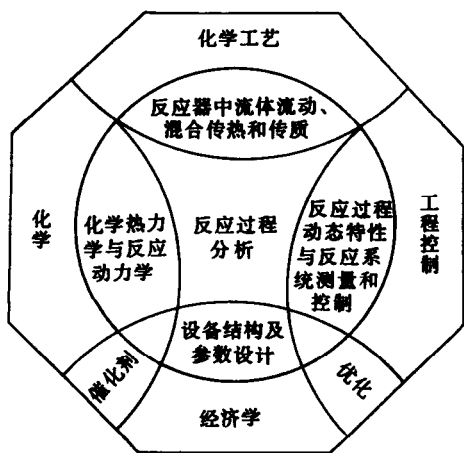


图1 化学反应工程学与有关学科间的关系

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，尤其是电子计算技术的应用，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

程的联立代数方程组、非线性常微分及偏微分方程组能求得数值解，化学反应工程的基础理论和实际应用都有了很大的飞跃。化学反应工程学广泛地采用了化工热力学、化学动力学、流体力学、传热、传质以及生产工艺、环境保护、经济学等方面的理论知识和经验综合应用于工业反应器的结构和操作参数的设计和优化。图1概括地表达了化学反应工程与有关学科间的关系。

早期研究进行物理变化的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关联式。这种方法在管道内单向流体流动的压力降、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和选择率的不均匀性，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多种影响过程特性的因素的分析或称为物理模型。数学模型按处理问题的性质可分为化学动力学模型、流动模型、传递模型、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-固相催化反应和流-固相非催化反应着重讨论单颗粒固相粒内和相际的宏观反应动力学，气-液相反应则着重讨论液相内的化学反应，其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。若讨论的是整个反应器，宏观动力学模型还应包括流动模型在内。

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及固相反应物内的宏观反应过程，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不能实现。因此，将宏观反应过程的规律进行去粗取精的加工，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。合理地简化模型要达到以下要求：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。

数学模型的建立是通过实验研究得到的对于客观事物规律性的认识，并

且在一定条件下进行合理简化的工作。不同的条件下其简化内容是不相同的，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。

数学模型大都是各种形式的联立代数方程、常微分方程、偏微分方程或积分方程。这些方程组往往难以求得解析解，但由于近年来发展了各种数值计算方法和电子计算机，给定边界条件和有关热力学数据和操作条件后，可以在计算机上迅速求取数值解，便于进行多方案评比及优化计算，这些都是数学向化学反应工程渗透而获得的成果。

通过小型实验所获得的科研成果可迅速可靠地应用于大型工业装置，并综合各方面的有关因素提出优化设计和操作方案，即“工程放大”。一般说来，化工生产的单元操作设备，如换热设备，由于其影响因素比较少，其放大及优化还比较易于收效；而反应器由于其中所进行过程涉及化学反应、流动状况、传热及传质等错综复杂、相互关联和非线性的多参数，它的工程放大和优化往往是整个生产系统的工程放大和优化的关键。

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，掌握各种工业规模设备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多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。由于工业反应装置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。

某些催化反应器的催化床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空时产率（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，往往在催化剂的动力学特性不明

的情况下使用，例如缺乏本征动力学方程，或者虽有本征动力学方程但缺乏工业粒度催化剂的宏观动力学研究。经验放大法一般用于相近似的条件下估算催化剂用量。应用经验放大法时，应注意所适用的条件：反应器的型式及结构参数、催化剂的型号及粒度、操作压力、反应物系初始组成、最终转化率和选择率、气体净化程度及催化剂使用时间等。经验放大法的局限性很大，只可以在相近似的条件下用来估算催化剂用量，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，或者进一步优化反应器的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。数学模拟放大法比传统的经验方法能更好地反映反应过程的本质。由于掌握了工业反应过程的内在规律，用数学模拟放大法可以增大放大倍数，缩短放大周期，可以根据数学模拟方法来评比各类反应器的结构及预期所达到的效果，从而寻求反应器的优化设计。此外，用数学模型还可以研究反应过程中操作参数改变时反应装置的行为，从而达到操作优化，而某些状态往往是工业中难以实现或具有破坏性质的。因此，数学模拟方法既是进行工程放大和优化设计的基础，也是制订优化操作和控制方案的基础。

用数学模拟方法进行工程放大及寻求优化，能否精确地进行预计，决定于数学模型是否失真，也决定于过程中各种影响参数间的相互关系的复杂性。由于反应过程中存在许多复杂的因素，建立合适的数学模型并不是轻而易举的事。例如，对于单颗粒多孔催化剂的宏观反应动力学模型，要在本征动力学模型的基础上计入反应物和生成物在催化剂孔隙中的内扩散过程的影响，这就涉及催化剂的孔结构，在长期使用过程中催化剂的孔结构及所形成的内表面对反应物系的吸附和脱附能力会由于中毒及衰老而逐渐改变，因此，催化剂的宏观反应速率随催化剂的使用时间而变。又例如，在流态化床层内进行高温气-固相反应，小型实验装置流化床中气相与颗粒的流动状况与大型装置不同，根据小型实验装置流化床的研究数据而获得的数学模型用于大型流化床装置，会由于流动状况不同而得不到预期的效果。因此，对于某些参数之间关系复杂的反应系统，从实验装置获得的数学模型，必须通过建立中间试验装置来检验和修正模型，使数学模型更为合理，再将经过修正的数学模型用来进行大型装置的放大设计；投产后，还应从生产实践进一步检验数学模型。对于某些比较成熟的反应装置，例如固定床绝热反应器，对其中各种规律认识得比较充分，经过多次生产实践的检验，证明所建立的模型能比较真实地反映客观实际，可以较大幅度地提高放大倍数，甚至可省去中间试验，直接根据小型实验数据用数学模拟方法来进行大型装置的工程放大。

上述用数学模拟放大方法来设计或开拓新的生产过程，可以用示意图 2 来表示。

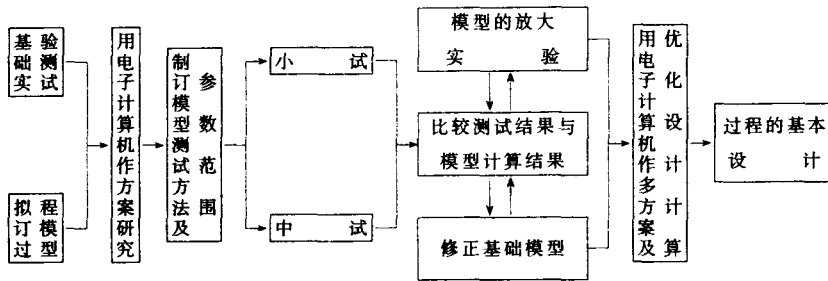


图2 数学模拟放大方法示意图

在反应器的设计和放大过程中，应注意流体在反应器中的分布问题，例如填料塔气-液反应器的液体分布和气体入口分布器设计，气-液鼓泡反应器和气-液-固三相淤浆反应器的气体分布器设计，多段间接换热式和冷激式气-固相催化反应器的段间气体入口分布器和冷激气与部分反应气体的混合器设计，气-固相流化床反应器的气体分布器和挡网、挡板、捕集催化剂的旋风分离器及料腿、进料喷嘴等有关部件的设计，它们都直接影响到工业反应器的操作效果。作为化学反应工程的本科生教材，本书除了讨论径向流动反应器中流体的分布外，并未讨论上述其他反应器中流体分布和流化床反应器的部件设计和工程问题，而这些问题往往需要很多经验积累，希望读者在工作岗位上多加注意和向有经验的前辈学习，进一步发展和创新。

我国众多的学术界及工业界的科学技术工作者在充分开展有关反应过程的化学反应特征、热力学、催化剂的组成和制备方法、工程设计及宏观反应动力学研究的基础上，通过实验及理论分析，运用数学模拟方法，成功地开发了多种具有我国特色的反应过程及反应器，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、乙苯脱氢等多种型式的催化反应器，固定床绝热-管式大型甲醇合成反应器，流化床丙烯腈，流化床萘氧化制苯酐反应器，乙烯裂解炉，煤气化炉，湿法冶金中的气体提升搅拌反应器，三相床1,4-丁炔二醇炔化反应器，丙烯氯醇化制备环氧丙烷的气-液反应器，活化MDEA溶液脱除二氧化碳过程开发，环氧丙烷水合反应制丙二醇管式反应器，气-液-固三相床环氧乙烷合成和甲醇合成过程研究等。应予强调的是，流体力学和流场结构的研究是许多新型反应器的基础，如径向及轴径向固定床反应器和射流携带床水煤浆及渣油气化炉；高温辐射传热理论是天然气蒸气转化炉的基础；流化床中的流体力学、传热、传质及流体分布和气体分布、流-固分离构件又是各种新型流化床反应器的基础。

由于化学反应工程是涉及多尺度 (multi-scale) 的学科，即催化剂和固相颗粒、液滴、气泡等微尺度，各种反应器的介尺度和生产单元的宏尺度，每扩大一个尺度，就相应地扩大了与图1所示的多学科的相互联系，因此化学

反应工程必须与化学、生产工艺、机械设备、工程控制及经济等多学科相结合，才能促进反应过程、装备和生产工艺的不断发展、深化和优化。

关于化工产品的原料路线、生产方法、流程设置、生产规模及操作条件等方面的确定和优选是有关工艺学运用系统的观点所讨论的问题，不是本书所阐述的内容，但是化学反应工程必须与化学工艺相结合，反应器的结构选型和操作条件必须立足于化学工艺。某些有关化学反应工程深化的内容或特殊的反应器的分析将在研究生的有关反应工程课程或专门著作中讨论。

第一章 气-固相催化反应本征动力学

鉴于化学工业中大多数反应过程是连续过程,气-固相催化反应又是其中的重要反应,本章在《物理化学》课程的基础上重点讨论连续过程中化学反应速率的有关问题和气-固相催化反应的化学动力学,即本征动力学。

第一节 化学计量学

1-1 化学计量式

化学计量学是研究化学反应系统中反应物和产物组成改变关系的数学表达式。化学计量学的基础是化学计量式,化学计量式与化学反应方程式不同,后者表示反应的方向,而前者表示参加反应的各组分的数量关系,所以采用等号代替化学反应方程式中表示反应方向的箭头。习惯上规定化学计量式等号左边的组分为反应物,等号右边的组分为产物。

化学计量式的通式可表示为

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \cdots = \cdots + v_{n-1} A_{n-1} + v_n A_n \quad (1-1)$$

或
$$-v_1 A_1 - v_2 A_2 - \cdots + v_{n-1} A_{n-1} + v_n A_n = 0 \quad (1-2)$$

或
$$\sum_{i=1}^n v_i A_i = 0 (i = 1, 2, \cdots, n) \quad (1-3)$$

式中 A_i 为组分 A_i (简称组分 i); v_i 为组分 i 的化学计量系数。

一般将反应物的化学计量系数取负值,产物的化学计量系数取正值。如果反应系统中存在 m 个反应,则第 j 个反应的化学计量式的通式可写成

$$v_{1j} A_1 + v_{2j} A_2 + \cdots = \cdots + v_{(n-1)j} A_{n-1} + v_{nj} A_n \quad (1-4)$$

或
$$\sum_{i=1}^n v_{ij} A_i = 0 (j = 1, 2, \cdots, m) \quad (1-5)$$

式中 v_{ij} 为第 j 个反应中组分 i 的化学计量系数。

1-2 反应程度、转化率及化学膨胀因子

一、反应程度

对于间歇系统中单反应

$$v_A A + v_B B = v_R R \quad (1-6)$$

各组分的起始物质的量分别为 n_{A0} 、 n_{B0} 及 n_{R0} , 反应的终态物质的量分别为 n_A 、

n_B 及 n_R , 由化学计量关系可知

$$\frac{n_A - n_{A0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{n_R - n_{R0}}{\nu_R} = \xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (1-7)$$

上式中反应物的 $n_A - n_{A0}$ 及 ν_A 均为负值, 而产物的 $n_R - n_{R0}$ 及 ν_R 均为正值, ξ 称为“反应程度”, 上式亦可写成

$$n_i - n_{i0} = \Delta n_i = \nu_i \xi \quad (1-8)$$

$-\Delta n_i = n_{i0} - n_i$, 即 i 组分反应物质的量, 由此可见, 知道反应程度即可知道所有反应物及产物的反应的物质的量。

二、转化率

反应物 A 的反应物质的量 $-\Delta n_A$ 与其初态物质的量 n_{A0} 之比称为转化率, 用符号 x_A 表示, 即

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = -\frac{\Delta n_A}{n_{A0}} = -\frac{\nu_A \xi}{n_{A0}} \quad (1-9)$$

工业反应过程的原料中各反应组分之间往往不符合化学计量系数关系, 通常选择不过量的反应物计算转化率, 这样的组分称为关键组分。

三、化学膨胀因子

在恒温恒压下进行的连续系统中 ($\nu_A A + \nu_B B = \nu_L L + \nu_M M$) 气相均相反应或气-固相催化反应, 由于进行化学反应, 反应前后总物质的量有所变化的反应必然引起连续系统中反应物系体积流量的改变, 所以瞬时体积流量 V 应等于初态体积流量 V^0 加上化学反应所引起的体积流量的变化, 若以 c_{A0} 、 c_{B0} 及 c_{I0} 分别表示组分 A、B 及惰性组分 I 的初态浓度, 则

$$V = V^0 + \left(\frac{c_{A0} x_A \delta_A}{c_{A0} + c_{B0} + c_{I0}} \right) V^0 \quad (1-10)$$

式中 δ_A 为转化 1mol 组分 A 时, 反应混合物增加或减少的物质的量, 称为化学膨胀因子, 即

$$\delta_A = \frac{1}{\nu_A} [(\nu_L + \nu_M) - (\nu_A + \nu_B)] \quad (1-11)$$

由式 (1-11), 式 (1-10) 可写成

$$V = V^0 (1 + \delta_A y_{A0} x_A) \quad (1-12)$$

式中 y_{A0} 为组分 A 的初始摩尔分数, 组分 A 的瞬时浓度 c_A 可根据下式进行转换, 即

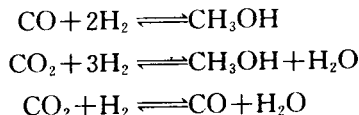
$$c_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - x_A)}{V^0(1 + \delta_A y_{A0} x_A)} \quad (1-13)$$

式中 N_{A0} 及 N_A 为组分 A 的初态摩尔流量及瞬时摩尔流量, mol/s。

1-3 多重反应系统中独立反应数的确定

单反应可以通过参数转化率将反应过程中任意两个组分关联, 但多重反

应体系需要多个参数才能进行关联。参数的数目应等于独立反应数。例如，CO、CO₂、H₂、CH₃OH 和 H₂O 五个反应组分可以写出三个反应方程，即



不难看出，第一式与第三式相加即为第二式，成为线性相关反应，上述系统中明显地只存在着两个独立反应，即只存在着两个关键组分。根据两个关键组分和两个独立反应便可以进行反应系统的物料衡算和化学平衡计算，至于选取哪两个组分作为关键组分，往往要根据组分在反应物系中的作用和组成的分析方便和精确性而定。但是上述反应过程究竟根据哪两个独立反应来进行，即反应模式如何，要根据反应动力学的研究来确定，如使用同位素标记物，或根据动力学数据进行筛选。

可以采用原子矩阵法来确定独立反应数^[1]。原子矩阵法的基本根据是封闭物系中各个元素的原子数目守恒。设反应物系中含有 n 个反应组分 A_1 、 A_2 …… A_n ，它们之中共包含 l 种元素。若 β_{ji} 为组分 A_i 的分子式中元素 j 的系数， n_i 为组成 A_i 的物质的量，则反应物系中元素 j 的原子数 b_j 为

$$\sum_{i=1}^n \beta_{ji} n_i = b_j, j = 1, 2, \dots, l \quad (1-14)$$

写成 $l \times n$ 阶的系数矩阵 $[\beta_{ji}]$ ，即

$$[\beta_{ji}] = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{l1} & \beta_{l2} & \dots & \beta_{ln} \end{bmatrix} \quad (1-15)$$

系数矩阵 $[\beta_{ji}]$ 又称原子矩阵。如果原子矩阵的秩等于 R_β ，则由线性代数的定理可知，方程组的自由未知量应为 $n - R_\beta$ ，也就是关键组分数或独立反应数等于 $n - R_\beta$ 。

[例 1-1] 反应物系中包含下列反应组分：CH₄、H₂O、CO、CO₂ 及 H₂，试求独立反应数及可能的反应方程式。

解 将这个物系写成 $[(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}) (\text{H}, \text{C}, \text{O})]$ ，前面括号内为反应组分，后面括号内为所含的元素。写出原子矩阵

$$[\beta_{ji}] = \begin{array}{ccccc} & \text{CO}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{H}_2 & \text{CH}_4 & \text{CO} \\ \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 2 & 2 & 4 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] & \text{H} \\ & & & & & \text{C} \\ & & & & & \text{O} \end{array}$$

将 $[\beta_{ji}]$ 进行初等变换，可得