

化工動力學與 反應器設計

(上 冊)

An Introduction to
Chemical Engineering Kinetics
and Reactor Design

原著者：Charles G. Hill, Jr.

譯述者：黃 柳 青

科技圖書股份有限公司

化工動力學與 反應器設計

(上册)

An Introduction to
Chemical Engineering Kinetics
and Reactor Design

原著者：Charles' G. Hill, Jr.

譯述者：黃 柳 青

科技圖書股份有限公司

化學工程師的教育特點，在於涵蓋化工動力學與化學反應器設計的基本觀念。本書依此目標作為主題編寫，以供培養化學工程師教育之用。承黃柳青碩士在美國百忙中譯為中文，以補充我國缺乏此類課本的急需。本譯文通暢明快，極為難得特茲數言為介。

本公司經新聞局核准登記
登記證局版台業字第1123號

書名：化工動力學與反應器設計（上册）
原著者：C. G. Hill, Jr.
譯述者：黃柳青
發行人：趙國華
發行者：科技圖書股份有限公司

台北市重慶南路一段49號四樓之

電話：3118308・311879

郵政劃撥帳號 0015697-3

七十四年十一月初版

特價新台幣160元

序

化學工程師的教育，有別於他類工程教育的特點之一為，前者涵蓋化學反應動力學與化學反應器設計的基本觀念。本書將概括介紹這些主題，將論述重點放在化學動力學，與質能平衡中構成反應器設計實務的基礎等部分。

本書撰寫的主旨為供教學用。將本書作為教材，可使初學者對化工動力學與反應器設計由認識而得瞭解，並建立閱讀其他的有關文獻與更深入的能力。由於從事反應器設計的化學工程師必需對反應動力學的化學方面具有較深入認知，故用相當多的篇幅探討此主題。現代化學製造工業對這個以科技為基礎的社會發展，貢獻極大。而此種化學工業的進步實得力於工程師能將科學家在實驗室中的研究成果作商業化。欲安全而經濟地進行由實驗室邁向工業界所需的放大程序，設計反應器者在相關的化學上必需有健全的知識。就面對反應器設計問題的化學工程師的需要而言，目前物理化學的介紹性課程，在反應動力學方面所探討的廣度，與處理的深度通常都嫌不足；而由物理化學教授擔任的較高深動力學課程，自然地反映出其個人的研究興趣，並不注重對從事反應器設計最有助益知識的傳授；對於異相催化反應方面與催化程序，在工業界的重要性亦常予適當重視。

第三章至第七章講述化學工程師應該瞭解的化工動力學。為進一步強調其中涉及化學問題的重要性，以及使與真實世界發生關連，許多例題與習題均儘可能使用真實的化學反應與動力參數。但為能保持較高的通用性，基本觀念的提出與基礎方程式的推導，均以下具名的化學物質 A、B、C、U、V 等來表示。例題中用到的化學反應，必要時也改寫成這些符號的形式，俾能顯示通用關係的應用方式。

第八至第十三章介紹化學反應器設計的觀念與方法。首先介紹具有特定的混合特性，且操作在等溫下的理想化反應器的觀念，然後討

論一些較複雜的主題，如反應器的組合應用，多種反應的處理法，溫度與能量效應，滯留時間效應，以及使用異相催化劑時常會遭遇的熱傳與質傳限制。論述的重點在於強調化學反應器設計乃為化學工程師的謀生工具——物質平衡與能量平衡——的直接應用。本書後半部所用的基本設計方程式，即為通用的物質平衡方程式：

$$\text{進料速率} = \text{出料速率} + \text{累積速率} + \text{經由反應的消耗速率} \quad (\text{P.1})$$

的一種代數形式。在非等溫系統的情況下，必需對能量與有關的化學物質都寫出這種形式的方程式組，然後將這些方程式組聯立求解以獲知流出物的組成與反應器操作相關的熱效應。當反應器中沒有溫度變化發生時，雖然物質平衡與能量平衡兩個方程式不為相容的方程式對。設計工程師仍需求解能量平衡方程式以確定反應系統具有足夠的能量轉移能力，而反應器確實可在等溫下操作。書中強調，設計程序只是前面所學觀念的延伸應用。設計過程中使用的方程式有些或許與通常在質能平衡的介紹性課程中所遇見的代數式稍有不同的數學形式，但所依據的原理是一樣。本書在反應器設計部分所舉的例題，亦儘可能用化學實例與真實的動力數據為本。第十三章的例題顯示用電腦語言來表達或應用各種基本觀念的便捷處；但這部分材料只宜在學生已完全熟悉這些觀念，且已學會利用它們來解決反應器設計問題後再行提出。我認為“用電腦協助設計”這個主題的探討，應延到反應器設計的研究所課程中或較高深的教科書中。

構成本書主體的筆記，曾在 Wisconsin 大學的大學部課程「化學動力學與反應器設計」中試教多年。該課程的授予，係將重點放在三至六章與八至十二章，但省略對許多方程式的數學推演過程的詳細教室討論。我的同僚與我都要求學生應對其中包含的由現象發展出透徹的感受力，並發展依本書所導出的設計體系來分析定量問題的能力。

第六、十二、及十三章中有關催化作用與異相反應資料對催化作用與化學反應器設計方面的中級研究所課程而言為一有用的架構。該課程教授的重點在於發展學生用批評的態度來分析獲自文獻中的真實

動力數據的能力，如此可使其熟悉許多一不留神就會踏入的陷阱。第十二章的一些習題與第十三章的個案研究例題，即係來自這課程。

本書中大部分例題與習題均得自動力學文獻的真實數據作為基礎；不但有許多速率常數、反應熱、活化能以及其他參數，已從其他各種單位制轉換成SI單位。為能活用浩瀚的動力學文獻從事反應器設計。必需發展將參數由一種單位制靈活而適當地轉換到另一單位制的能力。因此，在本書中也使用SI單位以外的單位制。

如同大學教科書的其他作者一樣，我很感謝啟蒙我這方面知識的教師與助我瞭解這些觀念的書籍作者以及研究者。我在學生時代，曾由 R. C. Reid, C. N. Satterfield 與 I. Amdur 的教導中與 Walas, Frost 與 Pearson, 及 Benson 的著作中獲益良多。第六章的部分材料係來自 MIT 的 C. N. Satterfield 教授的授課筆記，經他同意再經改寫編入書中。Satterfield 教授對我思考方式的直接與間接影響。從第六章與第十二章的若干數據闡釋問題中更可明顯的看出來。作為一個教師，我發現 Levenspiel 與 Smith 所寫的書以大學程度而言特別有用；而 Denbigh, Laidler, Hinshelwood, Aris, 及 Kramers 與 Westerterp 諸人的著作亦有助於我塑造自己在化學動力學與反應器設計上的觀點。撰寫本書時，我已儘量將這些學者的觀念精華與我從授課經驗知其為特別有用的方法一併收入書中。本書的主題最吸引我的在於其可用許多不同方式來觀察。若未接觸到數種不同觀點，就不可能開始對這個主題的整體有所領會。唯有經過這樣的接觸，學生質疑的衝擊，與多時的深思後，才能開始蘊釀自己的動力哲學。對人文學者而言，這種用哲學方法來探討動力學的說法可能有誤用名詞之嫌，但對已在不同學校甚或不同科系修過動力課程的以及對已博覽動力文獻者而言，很顯然確實存在幾種這類的方法，且動力學方面的專家確實都有他們個人處理這個主題的哲學。

我衷心地感謝所有對本書的出版給予精神上的支持與鼓勵以及實質上協助的人們。

Charles G. Hill, Jr. 希爾
於 Madison 市 Wisconsin 州

化工動力學與反應器設計(上冊)

目 錄

序

第一章 化學量係數與反應進行變數

1.0 緒 論	1
1.1 基本的化學量觀念	2
1.2 引用文獻	6

第二章 化學反應熱力學

2.0 緒 論	7
2.1 化學勢與標準狀態	8
2.2 化學反應的能量效應	9
2.3 熱力數據的資料來源	13
2.4 平衡常數及其與 ΔG° 的關係	14
2.5 溫度與壓力的改變對反應平衡常數的影響	16
2.6 平衡組成的決定	17
2.7 反應情況對平衡產量的影響	22
2.8 異相反應	24
2.9 同時反應的平衡處理	25
2.10 補充參考讀物	30
2.11 引用文獻	31
2.12 習 題	31

第三章 化學動力學的基本觀念 ——反應速率式的決定

2 化工動力學與反應器設計 (上冊)

3.0 緒 論	39
3.1 簡單反應系統的數學描述	45
3.2 動力學研究的實驗方面	56
3.3 解釋反應速率數據的方法	65
3.4 引用文獻	106
3.5 習 題	107

第四章 化學動力學的基本觀念 ——動力現象的分子解釋

4.0 緒 論	125
4.1 反應機構	128
4.2 連鎖反應	148
4.3 化學反應動力學的分子理論	172
4.4 引用文獻	192
4.5 習 題	196

第五章 含多種反應的化學系統

5.0 緒 論	209
5.1 可逆反應	209
5.2 平行反應	230
5.3 不可逆連續反應	249
5.4 複雜反應	257
5.5 引用文獻	264
5.6 習 題	265

第六章 異相催化作用的基本原理

6.0 緒 論	275
6.1 吸附現象	278
6.2 吸附等溫線	283

6.3	異相催化反應的反應速率式	292
6.4	異相催化劑的物理描述	315
6.5	催化劑的準備、製造與活化	322
6.6	催化劑的毒化與失去活性	330
6.7	引用文獻	332
6.8	習 題	334

第七章 液相反應

7.0	緒 論	352
7.1	液體溶液中的靜電效應	356
7.2	液體溶液中反應的壓力效應	359
7.3	液體溶液中的單相催化反應	360
7.4	動力數據的相關性尋求法——線性自由能關係	379
7.5	引用文獻	390
7.6	習 題	393

附錄A	熱力學數據	400
-----	-------------	-----

附錄B	純氣體與液體的廣義飛散性係數 ($Z_0=0.27$)	404
-----	--	-----

附錄C	符號意義對照表	405
-----	---------------	-----

第一章 化學量係數與反應進行變數

1.0 緒 論

沒有化學反應，我們的世界將只是一個不毛的行星，任何生命都無法存留。即使允許生命過程所需的基礎反應存在，我們的生活也將與今日所見大不相同；沒有火用來溫暖及烹飪，沒有鐵與鋼用來製造那些即使是最粗陋的器具，沒有合成纖維可織布裁衣，也沒有引擎來發動車輛。

化學工程師與其他工程師不同的一個特點，為其對一包含化學反應的系統具有分析能力並能善加應用分析結果以造福社會。因此，化學工程師必需熟習化學動力學 (chemical kinetics) 的基礎知識，知道如何使用這些知識設計化學反應器 (chemical reactor)。本書對這些方面將作有系統的介紹。

化學動力學，包含化學程序發生速率的定量研究，影響這些速率的因素的研究以及反應過程中分子行為的探討。用參與反應分子的行為來描述此反應，即為所稱的反應機構 (the mechanism of the reaction)。物理化學者與有機化學者對化學動力學有興趣的主要原因是透過它來探究分子的特性；他們用分子機構 (molecular mechanisms) 來解釋巨觀的動力學數據，由此可深入瞭解反應系統的本質，化學鍵形成與斷裂的過程，以及生成物的結構。化學工程師雖然也發現反應機構的觀念在速率數據 (rate data) 的內插 (interpolation)、外插 (extrapolation) 與相關性尋求 (correlation) 等方面均很有用，他們還是比較關心如何應用化學動力學去發展有利可圖的製程。

長久以來，化學工程師研究動力學的目標，就是使用溫度、壓力、化學組成及 Reynolds 數等巨觀可測得的量來描述反應系統的行為。

2 化工動力學與反應器設計 (上冊)

這種實驗性的研究方法收穫甚大，促使化學反應器技術的發展遠超過化學動力學的理論研究所涉及之點。

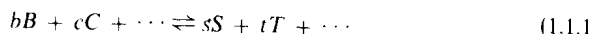
我們可將化學動力學的動態觀點與熱力學的靜態觀點作一對照。所謂動力系統 (kinetic system) 是指單方向朝着熱力平衡 (thermodynamic equilibrium) 狀態移動的系統，其化學組成隨時間不斷地改變。已達熱力平衡狀態的系統，則經過長時間也無淨變化 (net change)。研究熱力學者，只對系統變化的始態 (initial state) 與終態 (final state) 感到興趣，並不關心需要多少時間才能完成這樣的變化，或分子變換過程；而此點正是研究化學動力學的主要興趣所在。

由於化學反應的平衡狀態，正相當於其前向反應速率等於逆向反應速率的情況。故原則上，我們可以動力學為基礎來討論化學反應熱力學；由此點觀之，動力學比熱力學更為基本。其實熱力學對動力學研究與反應器設計提供許多不可或缺的知識，特別是當計劃從某種反應物製造某種產品時，決定此製程經濟上是否可行的首要步驟，乃為決定在反應器出口狀態下，反應系統達成熱力平衡時的產量。因為此平衡狀態代表動力程序 (kinetic process) 移動的最終目標，故亦同時限定可能獲致的最大產量。此外，化學工程師也需使用熱力學來設計反應器所需的熱傳遞裝置。

1.1 基本的化學量觀念

1.1.1 化學量係數 (Stoichiometric Coefficient)

考慮下面這個反應通式：



此處 b 、 c 、 s 、 t 分別為 B 、 C 、 S 、 T 等物質的化學量係數。(stoichiometric coefficient)。現將上式重寫成：

$$0 = \nu_B B + \nu_C C + \cdots + \nu_S S + \nu_T T + \cdots \quad (1.1.2)$$

此處，

$$\begin{aligned}v_B &= -b & v_S &= s \\v_C &= -c & v_T &= t\end{aligned}$$

廣義化學量係數 (generalized stoichiometric coefficient) ν_i 被定義如下：屬於生成物的係數為正量，屬於反應物者為負量；若一物質既非由此反應產生亦未在反應中消耗掉，其係數定為零。式 (1.1.2) 採用倒轉寫法，將零放在式的最前面，這是為了強調上述的正負號使用習慣。實際上很少使用此種倒轉寫法。

通式 (1.1.2) 可進一步寫成：

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1.1.3)$$

此式取的總和包括反應系統中所有的成分 A_i 。

一個反應的化學量方程式 (stoichiometric equation) 自然有多種意義相同的寫法。例如可將一氧化碳的氧化反應依上述方式寫成：



不用反應物放在左邊，生成物放在右邊的傳統性寫法：



若能記住化學量係數正負號的正確使用法：

$$\nu_{\text{CO}} = -2 \quad \nu_{\text{O}_2} = -1 \quad \nu_{\text{CO}_2} = 2$$

則用第二種寫法較佳。

上述反應亦可寫成：



式中

$$\nu_{\text{CO}} = -1 \quad \nu_{\text{O}_2} = -\frac{1}{2} \quad \nu_{\text{CO}_2} = 1$$

採用何種寫法完全視個人方便而定。但要注意，對一化學反應而言，其化學量係數間的比率應為一個定數 { 例如， $\nu_{\text{CO}}/\nu_{\text{O}_2} = -2/(-1) =$

$[-1(-1/2)] = 2$ }。由於一個反應的化學量方程式表示法很多，故當研究某一反應時，應在分析之初，就寫出其化學量方程式，隨後的計算都以此式為根據。若能在整個計算過程中使用一致的化學量係數，則研究結果將易為他人所瞭解及應用。

1.1.2 反應進行變數 (Reaction Progress Variable)

為測量反應的進行情況，先定義一參數 (parameter) 作為反應物轉化程度的量度。我們將引用反應進展程度的觀念以便定義。此觀念源自 de Donder 寫的一篇熱力學論文(1)。

考慮在一封閉系統 (closed system) (即在此系統與外界之間沒有物質的交流) 中發生一化學反應如式 (1.1.3) 所示。若反應之初，系統中含有 n_{i0} mole 的成分 A_i ，經過一段時間的反應後，剩下 n_i mole 的 A_i ，則此時的 molar 反應程度 (molar extent of reaction) 可定義為

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (1.1.4)$$

此式對反應系統中的所有物質 A_i 均能成立，此乃定比定律 (law of definite proportions) 的結果。molar 反應程度 ξ 為用 mole 量度隨時間而變的展延性變數 (extensive variable)。它之所以對測量反應進行情況有用，是因它的定義未被局限在任一特殊的物質 A_i 上。系統中兩個不同物質 j 與 k 在反應前後的 mole 數改變量是互相關聯的。由式 (1.1.4) 導出的兩式消去 ξ ，即可獲得兩者間的關係式：

$$n_k = n_{k0} + \left(\frac{\nu_k}{\nu_j} \right) (n_j - n_{j0}) \quad (1.1.5)$$

當可能發生的反應不止一種時，每個反應都可定義其個別的反應程度。假設 ξ_k 為第 k 個反應的反應程度， ν_{ki} 為物質 i 在第 k 個反應中的化學量係數，則物質 A_i 在所有的 R 個反應中產生的總 mole 數變量為：

$$n_i - n_{i0} = \sum_{k=1}^{k=R} \nu_{ki} \xi_k \quad (1.1.6)$$

使用反應程度的觀念還有一個優點，就是可用唯一的方式來表明

某一反應的反應速率。此點將在 3.0 節中討論。這個觀念的主要缺點在於反應程度是展延性變數，因此其值與整個系統的質量成正比。

轉化分率 (fraction conversion) f ，為一量測反應進行狀況的強度性變數 (intensive variable)，與反應程度間呈一簡單關係。當封閉系統中發生一化學反應時，反應物 A_i 的轉化分率被定義為：

$$f = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} = 1 - \frac{n_i}{n_{i0}} \quad (1.1.7)$$

此 f 值決定於何種物質被選為參考物質 (reference substance)。通常在反應之初，諸反應物間 mole 數的比，並非恰好等於其反應化學量的比 (stoichiometric ratios)，故產品的生成量將會受到某一反應物含量的限制。假若反應程度不受熱力平衡限制的影響，則決定反應程度可能達到的最大值 ($\zeta_{\max}$) 者，即為此限制性反應物 (limiting reactant)。為將 f 值定義在零與一之間，應用此化學量的限制性反應物作為參考物質；因此在以後各章中，將用限制性反應物來定義轉化分率。

推導反應程度與轉化分率間的關係式，可先由式 (1.1.4) 與式 (1.1.7) 各得一表示限制性反應物 mole 數 n_{lim} 的數學式，再置此兩數學式相等即得：

$$n_{\text{lim}} = n_{\text{lim},0} + v_{\text{lim}}\zeta = n_{\text{lim},0}(1 - f) \quad (1.1.8)$$

或

$$\zeta = -\frac{fn_{\text{lim},0}}{v_{\text{lim}}} \quad \text{及} \quad \zeta_{\max} = -\frac{n_{\text{lim},0}}{v_{\text{lim}}} \quad (1.1.9)$$

有時，反應進行的程度受到化學平衡位置 (position of chemical equilibrium) 的限制。因此，能達到的反應程度 ζ_e 小於 $\zeta_{\max}$ 。不過，經常是約等於 $\zeta_{\max}$ ，而在這種情況下，反應平衡非常有利於生成物的構成。當平衡達成時，系統中只有極少量的限制性反應物存在；稱這類反應為不可逆反應 (irreversible reaction)。若一反應達平衡時，其反應程度與 $\zeta_{\max}$ 間有相當可觀的差距，則稱為可逆反應 (reversible reaction)。由熱力學論點，所有反應均為可逆的。無論如何，常我們分析一反應系統時，為求簡化分析過程，往往可忽略逆向反應。對

6 化工動力學與反應器設計（上冊）

可逆反應而言，如此處理即可獲得與正確答案極為接近的結果。

1.2 引用文獻

1. De Donder, Th., *Lecons de Thermodynamique et de Chemie-Physique*, Paris, Gauthier-Villius, 1920.

第二章 化學反應熱力學

2.0 緒 論

化學動力 (chemical kinetics), 主要是研究化學變化, 與隨之產生的能量與質量變動。熱力學, 則係用平衡系統 (即不隨時間產生淨變化的系統) 為研究對象。本章將複習若干應該熟習的熱力學原理, 重點放在平衡反應程度 (equilibrium extent of reaction) 與化學反應所引起的焓變量 (enthalpy changes) 等的計算方面。

在任何化學反應平衡的討論中, 首要考慮者為該系統受到的限制。為使平衡組成 (equilibrium compositions) 的計算與實驗的觀察具有一致性。在從事分析時必需將此時間架構 (time frame) 內進行速率相當明顯的所有反應, 都包括進去, 如此可將算得的平衡轉化率 (equilibrium conversion) 作為標準供反應器的真實操作情況比較。舉例來說, 若一已知反應系統的平衡產率 (equilibrium yield), 是 75%, 由其反應器觀測所得的產率只有 30%, 則顯然有可能對此程序的產率作大幅度的改進。從另一方面來說, 如果此程序的實際產率已經接近 75%, 則其可供改進的潛力極小, 此時再費工夫尋求產率的改進, 可能非明智之舉。如無平衡產率的知識, 雖然使用中的催化劑已使反應足夠迅速的接近平衡, 可能對此事實茫然不知, 而仍受誘惑去找尋提高產率更有效的催化劑。

化學反應平衡達成的基本標準為：

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2.0.1)$$

此處, μ_i 為反應混合物中各成分的化學勢 (chemical potential)。若系統中有 r 個反應發生, 且每一反應都達成平衡, 則必需滿足：

$$\sum_i \nu_{ki} \mu_i = 0 \quad k = 1, 2, \dots, r \quad (2.0.2)$$

這些方程式，即相當於平衡時每一反應的 Gibbs 自由能 (Gibbs free energy) 變量 (ΔG) 為零的要求：

$$\text{在平衡時 } \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2.0.3)$$

2.1 化學勢與標準狀態

物質 i 的活性 (activity) a_i ，與其化學勢 (chemical potential) 的關係式為：

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.1.1)$$

此處， R 為氣體常數， T 為絕對溫度， μ_i^0 為物質， i 在其活性值定為 i 的參考狀態下的標準化學勢 (standard chemical potential)。

標準狀態 (standard state) 的選擇，大體上無嚴格規定，主要的根據是實驗的方便與再現性 (reproducibility) 的良好。標準狀態的溫度與系統的溫度相同。在某些情況下，標準狀態可代表一實驗無法獲致，但易由計算得到可再現結果的假設狀態。雖然不同物質可採用不同的標準狀態，但要注意，在每組的計算過程中，同一物質的標準狀態必需從頭至尾保持一致，方能使誤差產生的可能性減至最小。

有些標準狀態的選擇，因使用者衆多，已建立其公認的地位。特別是列在表 2.1 中的，適於用來計算化學反應的平衡。在所有情況中，標準狀態的溫度，均與反應混合物的溫度相同。

一旦決定各物質的標準狀態後，假設所有的反應物與生成物均處於其個別的標準狀態之下。如此即可着手計算由反應物轉變為生成物，這個程序的某些標準能量改變量。例如，此程序的 Gibbs 自由能改變量為：