

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

催化反应工程 (修订版)

*Catalytic Reaction
Engineering*

朱炳辰 翁惠新 朱子彬 编著

中国石化出版社

第一章 多重反应体系动力学

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复杂反应体系。研究复杂反应体系的动力学规律时，将面临二个方面的困难^[1]：

(1) 反应体系各组分间的强耦联。例如二甲苯异构化反应(见图 1-1)，

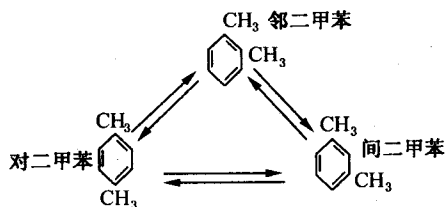


图 1-1 二甲苯异构化反应

体系中三个组分互相影响，每个组分的浓度变化均受其他二个组分影响。

(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，把各组分高度耦合的系统变为非耦联系统。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。

第一节 可逆单分子系统多重反应体系动力学

一、三组元可逆单分子系统

对于有 n 个组分参加的系统，如果每对组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。

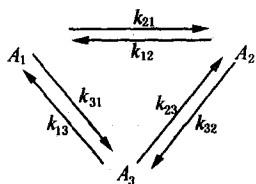


图 1-2 可逆单分子系统

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：

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

式(1-1)中的负项表示由某组元 i 反应生成其他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他组元 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 、 λ 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 、 λ , 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 、 λ 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拟合而得到的。在上述三组元系统中, 有 15 个待定的 c 、 λ 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, 而且不能外推到其他初始组成的反应浓度。

此外, 由于速率常数 k 和 c 、 λ 之间无明确的关系, 所以即使求得 c 、 λ 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，有两个约束条件，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
$$\sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad (1-4)$$

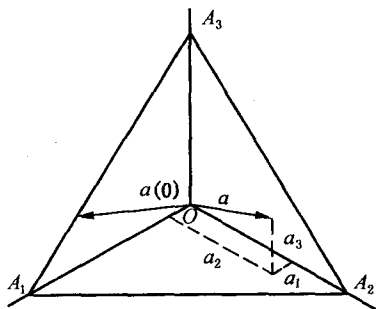


图 1-3 三维空间的反应三角形

例如图 1-3 中任意组成向量 a ，它的终端在 $A_1A_2A_3$ 平面上。它对 A_1 、 A_2 、 A_3 的各坐标分量为 a_1 、 a_2 、 a_3 ，而且 $a_1 + a_2 + a_3 = 1$

$A_1A_2A_3$ 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

$$a_1 = \begin{pmatrix} 0.7 \\ 0 \\ 0.3 \end{pmatrix}$$

(2) 不会发生负向量。即 $a_i \geq 0$ 。故生成向量 a 必在三者均为正的正卦限中。

由动力学方程[式(1-1)]知， a_1 随时间的变化速率 $\frac{da_1}{dt}$ 不仅与 a_1 有关，而且与 a_2 、 a_3 有关。

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

$$a' = Ka \quad (1-5)$$

即组成向量 a 在矩阵 K 的作用下发生变换，产生了一个新的向量 a' ，使原来的组成向量 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。

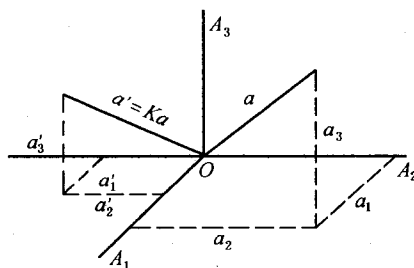


图 1-4 向量 a 在 K 矩阵作用下发生转动

这说明在多重反应体系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，所以组分高度耦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^[2,3]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。

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 λ ，使得 $Aa = \lambda a$ 成立，则 λ 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 a_j^+ 为第 j 个特征方向上的一个向量，则按特征向量的概念：

$$Ka_j^+ = -\lambda_j a_j^+ \quad (1-6)$$

式中， a_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：

$$\frac{da_j^+}{dt} = Ka_j^+ \quad (1-7)$$

联立式(1-6)和(1-7)得：

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

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 \mathbf{a}_j^+ 的变化速率仅与 \mathbf{a}_j^+ 本身有关, 而与其他方向上的向量无关, 即完全非耦联。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)来实现解耦。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, 则把假想的新的特征物质 B_j 作为坐标轴。

(二) \mathbf{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 方向上的单位向量的乘数, 该乘数用 b_j 表示。这样, 用 B 坐标系统表示的组成向量为 \mathbf{b} , 它也是一个列

$$\text{向量, 对三组元系统来说, } \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

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

$$\text{为 } \mathbf{X}_j, \mathbf{X}_j = \begin{pmatrix} x_{1j} \\ x_{2j} \\ x_{3j} \end{pmatrix}, \text{ 那么在第 } j \text{ 个特征方向上的任意向量 } \mathbf{a}_j^+ \text{ 为:}$$

$$\mathbf{a}_j^+ = b_j \mathbf{X}_j \quad (1-9)$$

把式(1-9)代入式(1-8)得:

$$\frac{db_j \mathbf{X}_j}{dt} = \frac{db_j}{dt} \mathbf{X}_j = -\lambda_j b_j \mathbf{X}_j$$

由于单位向量 \mathbf{X}_j 是常数, 所以

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

这样, 每种假想的纯物质 B_j 量的变化速率完全与其他 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:

$$\begin{aligned} \frac{db_0}{dt} &= -\lambda_0 b_0 \\ \frac{db_1}{dt} &= -\lambda_1 b_1 \\ \frac{db_2}{dt} &= -\lambda_2 b_2 \end{aligned} \quad (1-11)$$

写成矩阵形式为

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

式中, Λ 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) λ 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 $ka^* = 0$

上式可以看作是: $ka^* = 0 \cdot a^*$ (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 a^* 相当于特征向量 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 $a^* = X_0$, 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，其他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 λ_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)与(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 λ_1/λ_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

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

由式(1-9)知， $\mathbf{a}_j^* = b_j \mathbf{X}_j$ 代入上式得

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

按向量分量形式写上式得:

$$a_1 = \sum_{j=0}^{n-1} b_j x_{1j} = b_0 x_{10} + b_1 x_{11} + b_2 x_{12} + \cdots + b_{n-1} x_{1(n-1)}$$

$$a_2 = \sum_{j=0}^{n-1} b_j x_{2j} = b_0 x_{20} + b_1 x_{21} + b_2 x_{22} + \cdots + b_{n-1} x_{2(n-1)}$$

⋮

$$a_n = \sum_{j=0}^{n-1} b_j x_{nj} = b_0 x_{n0} + b_1 x_{n1} + b_2 x_{n2} + \cdots + b_{n-1} x_{n(n-1)}$$

用矩阵形式可表示为:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{10} & x_{11} & \cdots & x_{1,(n-1)} \\ x_{20} & x_{21} & \cdots & x_{2,(n-1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{n0} & x_{n1} & \cdots & x_{n,(n-1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_{n-1} \end{pmatrix}$$

这是矩阵 X 与向量 b 的乘法方程式, 即

$$a = Xb \quad (1-22)$$

式中, X 矩阵每一列可表示成:

$$X_j = \begin{pmatrix} x_{1j} \\ x_{2j} \\ \vdots \\ x_{nj} \end{pmatrix}$$

X 也可写成:

$$X = ((X_0)(X_1)(X_2)\cdots(X_{n-1}))$$

式中, 每一个向量两边的圆括号用来强调它们是写成 A 坐标系统的一个列矩阵, 而不是一个行矩阵。

由式(1-22)可以看出, 由单位特征向量 X_j 形成的矩阵 X 把 B 坐标系统的 b 组成向量变换成 A 坐标系统的 a 组成向量。

实际应用中, 从 A 坐标系统变换到 B 坐标系统也是需要的。在式(1-22)的等式两边乘特征向量矩阵 X 的逆矩阵 X^{-1} , 则

$$X^{-1}a = XX^{-1}b$$

$$\text{由于} \quad X^{-1}X = 1$$

$$\text{则} \quad X^{-1}a = b$$

这样, 特征向量矩阵 X 的逆矩阵 X^{-1} 把 A 坐标系统的 a 组成向量变换成 B 坐标系统的 b 组成向量。

(五) 由 Λ 、 X 求 K

由前面讨论可知道, 矩阵 Λ 是 B 坐标系统的速率常数矩阵, 它类似于 A 坐标系统的 K 矩阵。为了求得 K 矩阵, 需要找出把矩阵 Λ 变成矩阵 K 的变换。

单位特征向量 X_j 在矩阵 K 的特征方向上, 所以在该方向上, 任意长度的向量在 K 矩阵作用下只发生长度的变化, 所以

$$KX_j = -\lambda_j X_j$$

对于 n 个特征方向可写成矩阵形式:

$$K[(X_0)(X_1)(X_2)\cdots(X_{n-1})] = KX \quad (1-23)$$

$$K[(X_0)(X_1)(X_2)\cdots(X_{n-1})] =$$

$$(0(X_0) - \lambda_1(X_1) - \lambda_2(X_2)\cdots - \lambda_{n-1}(X_{n-1})) = X\Lambda \quad (1-24)$$

注意矩阵 Λ 必须写在矩阵的 X 右边, 以保证 X 中第 j 列向量将与 Λ 矩阵中的对角元素 $-\lambda_j$ 相乘。

由式(1-23)和式(1-24)得:

$$KX = X\Lambda$$

式中, X 为速率常数矩阵 K 的特征向量矩阵, Λ 为它的特征值矩阵。

上式两边分别右乘矩阵 X^{-1} , 得:

$$KXX^{-1} = X\Lambda X^{-1}$$

所以

$$K = X\Lambda X^{-1} \quad (1-25)$$

在实际应用时, 求 Λ 较困难, 而求 Λ' 很方便, 不需要精确的反应时间。利用 Λ' , 可以求出相对速率常数矩阵 K' 。

例如, 对于一个三组元可逆单分子反应体系

$$\Lambda = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad \Lambda' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1/\lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

则 $\Lambda = \lambda_2 \Lambda'$, 其中 λ_2 是纯量。

代入 $K = X\Lambda X^{-1}$ 中

得 $K = \lambda_2 X\Lambda' X^{-1}$

令 $K' = X\Lambda' X^{-1}$

则 $K = \lambda_2 K'$

K' 称为相对速率常数矩阵。

(六) 求取 X

前面介绍了求取 b 、 Λ' 和 K' 的方法，要求得这些向量和矩阵，必须先求出特征向量矩阵 X 。

到现在为止，仅知道一个单位特征向量 X_0 ，它就是平衡组成向量 a^* 。由于平衡组成向量已代表了系统的全部质量，所以其它的特征向量对于系统的质量没有贡献，也即它们不可能有垂直于反应平面的分量，而必须平行于反应平面，如图 1-5 所示。

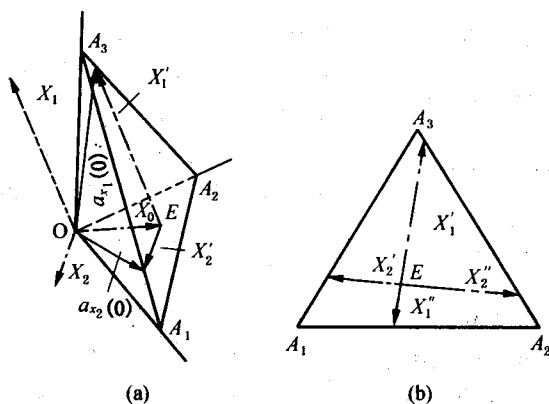


图 1-5 A 坐标系统与 B 坐标系统

图 1-5 中， A_1 、 A_2 、 A_3 是原来的自然坐标系统。 X_0 、 X_1 、 X_2 组成 B 坐标系统，即速率常数矩阵 K 的特征方向所构成的坐标系统。由于 X_1 和 X_2 平行于反应平面，也就是平行于反应三角形 $A_1A_2A_3$ ，所以可把 X_1 和 X_2 平行移动到位于平衡点 E 的 X_0 的终端，如图 1-5 中的 X'_1 和 X'_2 ，它们将完全在反应平面上。 X'_1 和 X'_2 即为经过平衡点的直线反应轨迹。在反应三角形的边界和直线反应轨迹交点的初始组成 $a_{x_1}(0)$ 和 $a_{x_2}(0)$ 将分别沿这两根直线反应轨迹反应到平衡点 E 。图 1-5 (b) 中的 X''_1 和 X''_2 分别是 X'_1 和 X'_2 的延长线，也代表了直线反应轨迹。两根直线反应轨迹中，一根称为慢直线反应轨迹，另一根称为快直线反应轨迹。

由图 1-5(a) 可知，向量和：

$$a_{x_1}(0) = X_0 + X_1$$

$$a_{x_2}(0) = X_0 + X_2$$

由上两式得

$$\begin{aligned} X_1 &= a_{x_1}(0) - X_0 \\ X_2 &= a_{x_2}(0) - X_0 \end{aligned} \quad (1-26)$$

平衡组成 X_0 已知, 现在只要通过实验求出直线反应轨迹, 即可求得 $a_{x_1}(0)$ 和 $a_{x_2}(0)$, 从而可求得单位特征向量 X_1 和 X_2 。

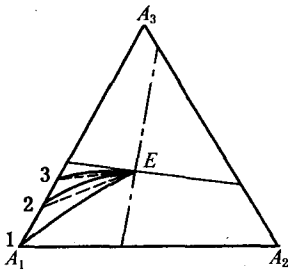


图 1-6 用实验方法求慢
直线反应轨迹

在确定直线反应轨迹时, 可以利用任意组成的混合物进行第一次实验。通常, 采用纯物质(如图 1-6 中的 A_1)进行第一次实验, 将反应历程中组成的变化标绘在组成图上, 得一曲线反应轨迹, 如图 1-6 中第一条曲线所示。由于所有曲线反应轨迹都和慢直线轨迹相切于平衡点 E , 故可以把平衡点附近的实验点近似拟合合成直线并外推到边界, 得到新的初始组成点 2。用新的初始组成点 2

出发进行第二次实验, 它的反应轨迹较接近直线反应轨迹一些了。如此重复数次, 直至反应轨迹基本上为一直线为止。一般通过三、四次实验即可确定该直线反应轨迹。这样, 就求得了直线反应轨迹的初始组成 $a_{x_1}(0)$, 从而由式(1-26)即可求出 X_1 。

至于 X_2 的求取, 可以不另做实验, 而是通过一个变换使快、慢直线反应轨迹互相正交来求取。先把已求得的 X_0 、 X_1 转化成正交 B 坐标系统的 \bar{X}_0 、 \bar{X}_1 , 利用正交关系求出 \bar{X}_2 , 然后再把 \bar{X}_2 化为一般的非正交 B 系统的 \bar{X}_2 , 具体做法如下:

把单位向量 X_j 变到正交 B 系统的单位向量 \bar{X}_j 所需的变换为:

$$\bar{X}_j = D^{-1/2} X_j \quad (1-27)$$

利用式(1-27)可求得

$$\begin{aligned} \bar{X}_0 &= D^{-1/2} X_0 \\ \bar{X}_1 &= D^{-1/2} X_1 \end{aligned}$$

式中, $D^{-1/2}$ 是对角阵
$$D^{-1/2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{a_1^*}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{a_2^*}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{a_3^*}} \end{pmatrix} \quad (1-28)$$

\bar{X}_j 的长度须调整到 A 坐标系统的单位长度:

$$\text{由 } \bar{X}_j^T \bar{X}_j = l_j \quad \text{可得 } l_1 = \bar{X}_1^T \bar{X}_1$$

$$\text{由 } \bar{X}_j = \frac{1}{\sqrt{l_j}} \bar{X}_j \quad \text{故 } \bar{X}_1 = \frac{1}{\sqrt{l_1}} \bar{X}_1$$

\bar{X}_j 和 \bar{X}_1 是用 A 坐标系统单位长度表示的正交 B 系统的特征向量。

令向量 \bar{r}_1 为 \bar{X}_0 一个正交向量。由向量的性质可知, 两向量正交, 它们的内积为 0。所以, 只要把 \bar{X}_0 前面的两个元素互换位置, 且把第一个元素改变符号, 第三个元素变为 0, 即可实现, 即

$$\bar{X}_0 = \begin{pmatrix} x_{10} \\ x_{20} \\ x_{30} \end{pmatrix} \quad \bar{r}_1 = \begin{pmatrix} x_{20} \\ x_{10} \\ 0 \end{pmatrix}$$

\bar{r}_1 正交于 \bar{X}_0 , 当然也正交于 \bar{X}_1 的单位向量 \bar{X}_0 。

现在, 利用 \bar{r}_1 来计算正交于 \bar{X}_1 的向量 \bar{r}_2 。

$$\text{令 } \bar{X}_1^T \bar{r}_1 = \epsilon_{11} \quad (1-29)$$

$$\text{则 } \bar{r}_2 = \bar{r}_1 - \epsilon_{11} \bar{X}_1 \quad (1-30)$$

其中, \bar{r}_2 是正交于 \bar{X}_j 的向量。这可用上式等号两边同时左乘 \bar{X}_1^T 证实:

$$\bar{X}_1^T \bar{r}_2 = \bar{X}_1^T \bar{r}_1 - \epsilon_{11} \bar{X}_1^T \bar{X}_1$$

因为 $\bar{X}_1^T \bar{r}_1 = \epsilon_{11}$, 而 \bar{X}_1 是正交单位向量, 也可看作是正交单位列矩阵, 由线性代数知, 矩阵 A 若是正交矩阵, 则满足 $A^T \cdot A = A \cdot A^T = 1$, 所以 $\bar{X}_1^T \bar{X}_1 = 1$ 。

这样 $\bar{X}_1^T \bar{r}_2 = \epsilon_{11} - \epsilon_{11} = 0$ 。

由此证实 \bar{r}_2 是 \bar{X}_1 的正交向量。

把正交 B 系统的向量 \bar{X}_j 变换到非正交 B 系统的向量, 可以利用下式:

$$X_j = D^{1/2} \bar{X}_j \quad (1-31)$$

其中, $D^{1/2}$ 是对角阵

$$D^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{a_1^*} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{a_2^*} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{a_3^*} \end{pmatrix} \quad (1-32)$$

把 \bar{r}_2 变换回非正交 B 系统: $\bar{r}_2 = D^{1/2} \bar{r}_2$

当 \bar{r}_2 与 X_0 相加所得的向量终端不在反应三角形的边界上时, 则

r_2 的长度须乘一个比例因子 s 进行调整, 该比例因子必须使 r_2 在 X_0 加入后, 所得的 $u_x(0)$ 的一个元素为 0, 其他元素必须大于或等于 0。这样, 经过比例因子 s 调整的 r_2 即为向量 X_2 , $X_2 = sr_2$ 。

这样, 对于一个三组元可逆单分子系统的特征向量矩阵 X 的三个列向量都已求得。

$$X = ((X_0)(X_1)(X_2))$$

矩阵 X 的逆矩阵 X^{-1} 可用通常的线性代数求逆的方法算得。现在在计算机比较普及, 矩阵求逆都有标准程序, 也可采用韦潜光教授介绍的简便方法, 即

令

$$L = X^T D^{-1} X$$

式中, L 是一个对角阵, 它的逆矩阵 L^{-1} 也是一个对角阵, 其对角线上各元素即为 L 矩阵中的对角线上相应元素的倒数。

则

$$X^{-1} = L^{-1} X^T D^{-1}$$

上述方法也可推广至四组元或四组元以上的可逆单分子系统。

三、丁烯异构化反应动力学实例

前面介绍了如何用特征方向, 把高度偶联的多重反应系统变为非偶联的系统, 从而求出可逆单分子体系多重反应的相对速率常数, 下面举

丁烯异构化的实际例子进一步加以说明^[4]。

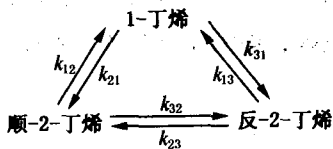


图 1-7 丁烯的异构化反应

丁烯在纯氧化铝催化剂上的反应如图 1-7 所示。丁烯的三个异构体 1-丁烯、顺-2-丁烯和反-2-丁烯发生相互转化反应, 现在要求求出丁烯三个异构体的相互转化反应的相对

速率常数。丁烯的组成向量为:

$$a = \begin{pmatrix} 1\text{-丁烯摩尔分数} \\ \text{顺-2-丁烯摩尔分数} \\ \text{反-2-丁烯摩尔分数} \end{pmatrix}$$

(一) 由实验确定第 1 和第 2 特征向量

可用实验的方法, 求得丁烯异构化反应的平衡值为:

$$a^* = X_0 = \begin{pmatrix} 0.1436 \\ 0.3213 \\ 0.5351 \end{pmatrix}$$

它就是第一特征向量。为了求第二特征向量，可以用任意方便的初始组成，如纯的顺-2-丁烯进行反应，用实验方法确定到平衡附近的反应轨迹。用平衡点附近处接近直线部分的数据拟合成一直线，外推到反应三角形的边上，得到一个新的初始组成向量

$$a(0) = \begin{pmatrix} 0.240 \\ 0.760 \\ 0.000 \end{pmatrix}$$

如图 1-8 所示。

该组成被用作一个新的初始组成。然后从这个初始组成出发，进行第二次实验会聚。表 1-1 列出了第二次会聚时接近平衡点处的 12 个组成点。由于它们非常接近直线反应轨迹，故可以用最小二乘法把它们拟合成直线。用最小二乘法求会聚后拟合直线边界处组成的公式为：

$$\frac{a_m - a_m^*}{a_j - a_j^*} = \frac{\langle a_m \rangle - a_m^*}{\langle a_j \rangle - a_j^*}$$

式中， a_m^* 、 a_j^* 为第 m 、 j 组分的平衡浓度； $\langle a_m \rangle$ 和 $\langle a_j \rangle$ 为第 m 、 j 组分的算术平均值，如表 1-1 最后一行表所列； a_m^* 和 a_j^* 为边界处的浓度。因为它们位于边界处，则必有一个组分浓度为零，另一个组分的浓度

即可用上式求出。用这个方法求得的新的初始组成为 $\begin{pmatrix} 0.3286 \\ 0.6714 \\ 0.0000 \end{pmatrix}$ 。

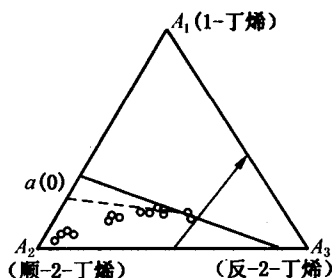


图 1-8 对三组分系统会聚新的初始组成向量

表 1-1 用于第二次会聚的组成系列

1-丁烯	顺-2-丁烯	反-2-丁烯
0.1622	0.3604	0.4775
0.1776	0.3769	0.4455
0.1664	0.3595	0.4741
0.1654	0.3622	0.4724
0.1690	0.3671	0.4639
0.1603	0.3441	0.4955

续表

1-丁烯	顺-2-丁烯	反-2-丁烯
0.1537	0.3471	0.4992
0.1571	0.3464	0.4965
0.1542	0.3431	0.5027
0.1521	0.3451	0.5028
0.1525	0.3408	0.5067
0.1532	0.3416	0.5052
总和 1.9237	4.2343	5.8420
平均值 0.16031	0.35286	0.48683

上述过程可重复进行,直到连续直线外推所得边界值接近一致(第三位小数的数值不大于2)。此时求得的直线反应轨迹的边界组成为:

$$a_{x_1}(0) = \begin{pmatrix} 0.3492 \\ 0.6508 \\ 0.0000 \end{pmatrix}$$

则第2特征向量 X_1 为:

$$X_1 = a_{x_1}(0) - X_0 = \begin{pmatrix} 0.3492 \\ 0.6508 \\ 0.0000 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.1436 \\ 0.3213 \\ 0.5351 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.2056 \\ 0.3295 \\ -0.5351 \end{pmatrix}$$

(二) 从第一、二特征向量计算第三特征向量
向量 X_2 可用正交关系从向量 X_0 和 X_1 进行计算。

$$D^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{a_1^*} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{a_2^*} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{a_3^*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.3789 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5668 & 0 \\ 0 & 0 & 0.7315 \end{pmatrix}$$

$$D^{-1/2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{a_1^*}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{a_2^*}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{a_3^*}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.6389 & 0 & 0 \\ 0 & 1.7642 & 0 \\ 0 & 0 & 1.3670 \end{pmatrix}$$

把向量 X_0 和 X_1 转化成正交 B 系统的单位特征向量: