

应用化工动力学

郭汉贤 著



化学工业出版社

应用化工动力学

郭汉贤 著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

应用化工动力学/郭汉贤著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 7

ISBN 7-5025-3543-8

I. 应… II. 郭… III. 化工动力学 IV. 0643.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 015021 号

应用化工动力学

郭汉贤 著

责任编辑: 白艳云 李晓文

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 20 字数 537 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3543-8/TQ · 1463

定 价: 38.00 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

序

郭汉贤教授从事化工教育和科技研究及开发 40 余年，积累了丰富的经验，对化工教学、科研及开发中的问题都有深刻的了解。

化工过程基本包括两个方面，一是化工热力学，二是化工动力学。前者主要涉及化学反应的限度问题，后者主要涉及反应速度包括“三传”问题。一个化工过程能否在工业上实现决定于该过程的经济效益，即单位时间内最大限度地获得所需要的产品，这正是化工动力学所要解决的问题。换言之，化工动力学直接关系到一个化工过程是否能成功地实现产业化。现代计算技术的发展使化工动力学得到了巨大的推动，不仅大大提高了效率而且提高了可靠性，使化工过程的开发及产业化大大缩短了时间。

作者深入浅出地阐述了有关化工动力学的基本理论及应用，重点介绍了气固体系包括催化及非催化反应。在阐述动力学规律中突出了补偿效应及表面能量分布函数的重要性，并对等效粒子模型做了重点论述。

本书可作为从事化工教学、科研、设计及生产方面科技人员的参考书籍，也可用作大专院校本科生和研究生的教材及参考书。

中国科学院院士 

二〇〇三年六月

前 言

众所周知，化工热力学和化工动力学是化工科技工作者理论基础的两大支柱。化工热力学研究化学反应平衡和相平衡，化工动力学研究化学反应速率，二者缺一不可。但多年来前者已有比较完整的书籍可供学习与参考，而后者却不是这样。其原因是化工动力学的研究远没有化工热力学的研究来得充分和成熟。热力学只研究一个过程的起始状态与结束状态，动力学则研究反应进行的历程，它的复杂性与不确定性决定了这一学科的建设如同尚未拆去脚手架的一座高楼一样，每天都在添砖加瓦，发生着变化。由于研究动力学规律通常是和反应器的优化与设计联系在一起的，现在将化工动力学的内容放到化学反应工程或化学反应工程学中进行介绍，这样做的好处是将动力学研究与化工反应器更紧密的结合起来。但由于反应器理论已经有了比较丰硕的内容，有关化工动力学的成就不可能更深入的加以阐述。

作者 1963 年莫斯科门捷列夫化工学院研究生毕业，曾在原苏联国立氮素工业及有机合成研究院进行了加压苯加氢催化反应动力学及过程优化的研究。回国后一直从事高等教育和催化及非催化反应领域的动力学研究和新技术开发，并将研究成果成功用于生产。从教学和科研的实践中，深深感到化工动力学有着它本身丰富的内涵，与其同“反应工程”放在一起讲述，不如单独进行讲解更好。本人赞赏 G. F. 弗罗门特等在专著《反应器分析与设计》中将“化工动力学”与“化学反应器的分析和设计”独立分篇的做法，多年来就是如此进行研究生教学的，化工动力学的部分内容也在工厂向科技人员做过讲述，收到较好的效果。

《应用化工动力学》一书介绍了化工动力学的基本理论和在化工中的具体应用。结合作者的工作实践，重点放在有气、固体参加

的非均相催化反应和非催化反应上。努力体现理论与实际结合、由浅入深、循序渐进、与时俱进的特色。收集了我国学者近年来在化工动力学领域中所取得的大量研究成果。考虑到“应用化工动力学”介乎“化学动力学”与“化学反应工程”之间，为了便于读者阅读与参考，避免工作时花费过多时间翻阅其他资料，书中对一些有关动力学常用的概念和一些床层的动力学行为也做了必要的阐述。

全书共分七章。第一章论述了化工动力学在化工生产中的重要性，与化学动力学的区别、基本研究方法和与自然辩证法的关系。第二章阐述了化工动力学的理论基础，提出动力学的三条定律。除了质量作用定律、阿累尼乌斯方程外，突出了补偿效应的重要地位，并用相当篇幅论述了简单反应、复杂反应乃至集总反应网络的一些基本动力学规律。第三、第四章介绍了非均相气固催化反应动力学。指出了均匀表面与不均匀表面中能量分布函数的重要性，从吸附、反应两个方面进行了全面讨论和评价，并对非均相催化的研究方法做了系统的论述。第五章在前两章催化本征动力学的讨论基础上介绍了传递过程在非均相流（气）固催化反应中的作用和宏观动力学的一般规律。第六章介绍了主要非催化反应动力学模型的发展变化，详细讨论了各个模型的优缺点及应用范围，并对提出的等效粒子模型及应用重点进行了论述。第七章分四个类型介绍了催化剂失活动力学，探讨了催化中这一重要的非催化过程的动力学规律。除了均匀失活外，突出讨论了不均匀表面的中毒失活动力学及结焦失活动力学，并将失活函数与表面能量分布联系起来。

由于篇幅和时间限制，本书不可能包括化工动力学的全部内容，诸如气液反应、结晶生成以及酶催化反应等在液体中进行过程的动力学，留待以后有条件时再做补充。

本书是在多年为研究生授课内容的基础上撰写的，可供从事化工生产、设计、科研和教学的科技人员在工作时参考，也可作为大专院校研究生和本科生的教材和教学参考书。

在本书的编写和出版过程中，得到了许多同志的关心和帮助。

中国科学院资深院士彭少逸先生、全国著名老化工专家凌大琦教授一直关心该书的写作。天津大学赵九生教授和刘邦荣教授、中国科学院煤炭化学研究所陈振华研究员、大连理工大学赵修仁教授和郑州工业大学刘庆教授对书稿分别进行了认真审阅，提出了不少宝贵意见，与作者做了许多有益的讨论，在此向他们一并表示深切的谢意。山西科灵催化净化技术发展公司、太原理工大学煤化工研究所化工催化研究室和材料学院的我的学生们对本书编写提供了大力支持，并逐章检查了书稿中的疏漏，协助进行了修改，对此深感欣慰。最后，应该提到我的夫人和战友张琇莹女士多年来对我无微不至的关怀、鼓励和支持，这次全书书稿是经她一手以机代笔打印出来的，没有她的关心鼓励和辛勤劳动，本书的面世是不可能的。

多年来在对研究生的教学和新技术的研究开发中深感国内缺乏专门介绍化工动力学理论与应用并适合读者阅读的书籍，希望《应用化工动力学》一书的出版能多少弥补这一不足，为化工界同仁和青年科技工作者提供一份有用的资料，对化工的教学及科研发挥积极的作用。但由于作者的水平有限，本书虽多次修改，谬误之处在所难免，恳请读者们批评指正，使其日趋完善。

作者

二〇〇三年

目 录

第一章 绪论	1
一、化工动力学在化工生产中的重要地位	1
二、化工动力学与化学动力学及化学反应工程学的联系与区别	3
三、化工动力学的基本研究方法	5
四、化工动力学与自然辩证法的关系	7
参考文献	9
第二章 化工动力学理论基础	10
第一节 反应速度与反应速率	10
一、间歇反应物系	11
二、连续反应系统	13
三、反应速率的测定	16
第二节 反应分子数与反应级数	19
一、反应分子数	19
二、反应级数	20
三、反应级数的测定	24
第三节 简单反应和复杂反应	39
一、复杂反应类型	39
二、平行反应动力学	43
三、连串反应动力学	45
四、自催化反应动力学	48
五、平行连续反应动力学	52
六、复杂反应网络动力学	61
第四节 温度对反应速率的影响——阿累尼乌斯 (Arrhenius)	
方程	67
一、阿累尼乌斯方程的发展过程	67
二、阿累尼乌斯方程与活化能的多样性	68
第五节 分子碰撞理论——对 Arrhenius 方程解释之一	74

一、气体分子碰撞理论及在动力学研究中的应用	74
二、有关指前因子的两个问题	79
第六节 过渡状态理论——Arrhenius 方程的解释之二	82
一、位能分析	83
二、动力学表征	85
三、评价	87
第七节 化学反应中的补偿效应	88
一、实验例证	90
二、补偿效应特征的进一步引申	92
三、理论分析	96
第八节 化工动力学研究中的传递因素	102
参考文献	104
第三章 非均相催化反应动力学 (上)	107
第一节 催化原理简介	107
一、从活化能的变化看催化	107
二、中间化合物理论	109
三、活性中心理论	111
四、多位催化理论	113
(一) 几何对应性	113
(二) 能量对应性	116
五、酸碱催化理论	116
六、半导体电子催化理论	118
(一) 电子催化	118
(二) 半导体催化	120
七、络合催化理论	124
第二节 吸附及吸附动力学	127
一、吸附本质及分类	127
(一) 吸附本质	128
(二) 吸附分类	128
二、吸附平衡等温线及吸附等温方程	133
(一) 均匀表面	134
(二) 不均匀表面	137
三、吸附动力学	146

(一) 均匀表面吸附动力学	146
(二) 不均匀表面吸附动力学	147
(三) 可逆吸附动力学	154
四、吸附方程的比较及应用	155
第三节 均匀表面催化反应动力学	159
一、表面质量作用定律	159
二、反应动力学模型	161
(一) 两种机理模型	161
(二) 两种动力学方法	166
参考文献	199
第四章 非均相催化反应动力学(下)	201
第一节 不均匀表面催化反应动力学	201
一、不均匀表面催化动力学模型的特点	201
二、建立反应数学模型的 4 个基本假设	204
(一) 催化剂表面有序、无序的辩证关系	204
(二) 布朗斯特得(Bronsted)规则及非均相催化反应	206
(三) 控制段法的选用	208
三、不均匀表面催化反应动力学模型的建立	208
(一) 反应组分 A 吸附为控制段的情况	208
(二) 表面反应是控制段的情况	212
(三) 脱附是控制段的情况	213
四、用稳态近似法建立无控制段动力学模型	214
五、反应模型中的级数变化及与补偿效应的内在联系	220
(一) 苯催化加氢	221
(二) 合成氨	222
六、反应阶段的化学计量数及其应用	225
(一) 问题的提起	225
(二) 反应阶段化学计量数	227
(三) 热力学分析	227
(四) 具体应用	230
第二节 非均相表面能量分布和催化反应动力学模型的比较	231
第三节 非均相催化动力学研究方法	238
一、实验装置的建立	239

(一) 流动反应器	242
(二) 循环流动反应器	244
(三) 间歇式内循环液相反应器	247
二、动力学模型的设定	247
三、实验数据的采集	252
(一) 保证数据的可靠程度	253
(二) 采集数据的实验设计	261
四、模型优选及参数估值	271
(一) 作图法	272
(二) 回归分析法	284
参考文献	294
第五章 非均相流固反应的传递过程	296
第一节 传递过程及其在化学反应中的作用	296
第二节 多相催化反应过程的步骤	298
第三节 外扩散影响下的反应动力学规律及外效率因子	301
一、外扩散的基本方程	301
(一) 扩散系数	302
(二) 层流边界层厚度	307
二、外效率因子及动力学规律	311
(一) 外效率因子	311
(二) 动力学规律	313
第四节 固体催化剂的孔结构及其表征	317
一、固体催化剂颗粒的孔结构	317
二、颗粒的孔分布	318
三、孔结构的表征	321
第五节 气体在多孔颗粒中的扩散	325
一、孔扩散与颗粒内扩散	325
二、有效扩散系数	327
(一) 有效扩散系数的基本表征	327
(二) 不同孔径下的孔扩散系数	328
(三) 反应状态下的孔扩散系数	332
(四) 有效扩散系数与孔结构	334
三、内效率因子-内表面利用率	340

(一) 不同形状颗粒内效率因子的数学表征	341
(二) 内效率因子与齐勒模数	346
(三) 内效率因子的普遍化模式	350
第六节 综合效率因子及综合传质下的动力学规律	359
一、综合效率因子	359
二、综合传质下的动力学规律	362
(一) 内扩散控制区的动力学规律	362
(二) 内、外扩散控制下动力学规律的比较	369
(三) 不同控制区之间的过渡和影响参数	371
(四) 反应进行过程中内效率因子随转化率的变化规律	377
(五) 内/外扩散控制区内复杂反应的选择性	383
第七节 催化反应中的传热过程	388
一、外部传热	389
二、内部传热	395
三、内外同时传热	399
参考文献	405
第六章 非催化流(气)固相反应动力学	407
第一节 概述	407
第二节 气固相反应步骤及固体颗粒中的反应物浓度分布	409
一、气固相反应步骤	409
二、反应物浓度分布	409
第三节 非催化气固反应动力学的研究方法	412
一、实验数据采集	412
(一) 热重法	412
(二) 固定床流动法	413
二、数据模型拟合	414
(一) 模型有解析解或近似解	414
(二) 模型只有数值解	414
第四节 均相反应模型	415
第五节 未反应收缩核模型	417
一、未反应收缩核模型的反应特点	417
二、反应动力学模型的建立	417
三、不同控制区的缩核模型	421

(一) 气膜扩散控制区	422
(二) 表面反应控制区	422
(三) 内扩散控制区	422
四、数学模型的简化	423
五、控制区的判别	423
(一) 实验考查	424
(二) 理论分析	426
六、不同形状颗粒缩核模型的表现形式	431
(一) 固体转化率	431
(二) 化学反应控制区的模型公式	431
(三) 内扩散控制区的模型公式	432
(四) 颗粒粒度与粒度分布	433
七、收缩核模型的应用实例	435
(一) 氧化铁加氢还原	435
(二) 氧化锌脱硫	437
(三) 催化剂烧炭	439
(四) 盐类热分解	440
第六节 非催化气固反应的普遍化模型——层式反应模型	442
一、第一反应阶段	444
二、第二反应阶段	449
第七节 粒子反应模型	457
一、反应步骤	458
二、非催化气固相反动力学基本方程	459
三、模型的无因次化	464
四、粒子反应模型图线的特点	466
第八节 粒子模型近似解与等效粒子模型	468
一、Szekely 提出的两个近似解	468
(一) 第一近似解	468
(二) 第二近似解	469
二、粒子反应模型近似解的实验检验	469
(一) 内扩散控制区直线截距随温度的变化关系	469
(二) $t^* / g(x) - P(x) / g(x)$ 关系的线性化	470
(三) 不同控制区的活化能与固体颗粒粒度的关系	471

(四) 反应后期的停滞或“熄灭”现象	471
三、等效粒子模型	472
(一) 建立模型的基本思考	472
(二) 等效粒子模型的数学表征及特点	474
(三) 等效粒子模型的进一步完善	479
第九节 孔反应模型	485
一、平行孔模型	485
二、随机孔模型	489
(一) 随机孔模型的提出	489
(二) 模型的建立	491
(三) 随机孔模型在煤气化动力学研究中的应用	496
第十节 床层反应动力学——金属氧化物脱硫为模板	499
一、床层动力学模型的建立	500
二、吸收床的固体硫分布规律	502
三、吸收床的气体硫分布规律	504
四、吸收床的穿透曲线与工作硫容	505
五、实验验证	507
第十一节 颗粒反应中的非等温过程	508
一、非等温颗粒反应过程的描述	508
(一) 固体转化率沿径向的分布	509
(二) 温度沿径向的分布	510
二、不等温颗粒内温度分布的动力学研究	511
(一) 层式反应模型的温度分布	512
(二) 收缩核模型的温度分布	513
第十二节 小结	515
参考文献	518
第七章 催化剂失活动力学	520
第一节 失活的类型及特点	521
一、中毒失活	521
二、堵塞失活	524
三、烧结失活	526
四、升华失活	529
第二节 均匀表面本征中毒失活动力学	531

一、本征中毒失活动力学的基本特征	532
二、动力学模型的拓宽及应用	534
(一) 不可逆中毒——合成甲醇铜基催化剂的硫中毒	535
(二) 可逆中毒——CO 变换铁基催化剂的硫中毒	537
第三节 宏观中毒失活的动力学分析	540
一、均匀中毒	541
二、孔口中毒	543
三、渐近中毒	548
第四节 失活速率方程与反应机理的关系	550
第五节 不均匀表面的本征中毒失活动力学	555
一、中毒失活动力学机理模型的建立	556
(一) $-da/dC_p$ 失活模型	556
(二) dC_p/dt 失活速率模型	558
二、中毒失活模型的优选及参数估值	559
(一) 硫中毒失活模型	561
(二) 积硫速率模型	564
三、均匀表面与不均匀表面 $-\frac{da}{dt}$ 失活速率模型的比较	567
第六节 堵塞失活——结焦失活动力学	569
一、催化剂结焦动力学	569
(一) 单层结焦	569
(二) 多层结焦	572
(三) 结焦速率与反应条件	575
二、催化剂活性与结焦量的关系——失活曲线	579
(一) 主反应的失活函数 (或相对活性)	579
(二) ϕ_H (或 α) 与 Thiele 模数和结焦机理的关系	581
三、催化剂颗粒结焦失活的宏观动力学特征	583
(一) 工业催化剂颗粒结焦失活情况描述	583
(二) 催化剂颗粒内结焦过程的数学模拟	584
第七节 催化剂烧结失活动力学	588
一、单一幂数烧结速率方程	590
二、普遍化幂数烧结速率方程	591
三、烧结机理及影响因素	595

(一) 烧结机理	595
(二) 影响因素	597
四、小结	601
第八节 升华失活动力学	602
一、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ /活性炭催化剂上乙炔、乙酸合成乙酸乙烯反应的 失活动力学	603
二、碘/活性炭催化剂上碘的升华流失动力学	604
三、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上钼的升华流失动力学	606
第九节 催化剂床失活的动力学分析	608
一、催化剂床失活的一般情况	608
二、催化剂床中毒失活行为的动力学分析	610
三、催化剂床结焦失活行为的动力学分析	611
参考文献	615

第一章 绪 论

一、化工动力学在化工生产中的重要地位

化工生产从原料加工到生成化工产品都是由若干物理单元操作和化学过程组成的生产链。物理单元操作有原料破碎、流体输送、换热、混合、过滤、分馏、压缩等；化学过程则有原料的分解、气化、燃烧、气体净化和催化反应等。二者相比，以化学反应为特征的过程始终占据核心位置，而物理单元操作只是附属组成部分，围绕着化学过程欲完成的任务而同各种各样的反应器（包括气化炉、合成塔等）组合在一起。这一概念对化学反应有关的更大范围的环境保护工程、化工冶金工程也都是适用的。

在化工生产中最最重要的一个指标是技术经济指标，生产要求原料必须最合理的利用，能源等费用必须最大程度的降低，产品质量必须尽可能的保证，环境必须很好的保护，使人与自然和谐共处，以实现稳产、高产、优质、低耗以及洁净生产的目的。要做到这一点，各种化工过程都应该加以优化，使在最佳的生产条件下进行。化学反应器当然尤其如此。

反应器作为化学反应实现工业化的核心装置，最优化是个十分复杂的任务。它们的研究开发、设计、制造一直到正常运转，无不经过一个漫长的过程，涉及到的知识面很广。化工动力学的知识在其中占有极其重要的位置。没有对反应动力学规律的理解和掌握。没有化工动力学研究提供必要的反应速率模型和条件优化的数据，一个先进反应器的诞生是不可想像的。以催化反应器为例，要使反应器的结构合理和在生产中顺利运行，必须知道温度、压力、气体组成和空间速度（接触时间）以及催化剂粒度等条件对反应的具体影响。这不仅是单一因素，而且是若干因素相互关联的综合结果。只有建立了动力学模型，对反应速率与各影响因素的函数关系有一