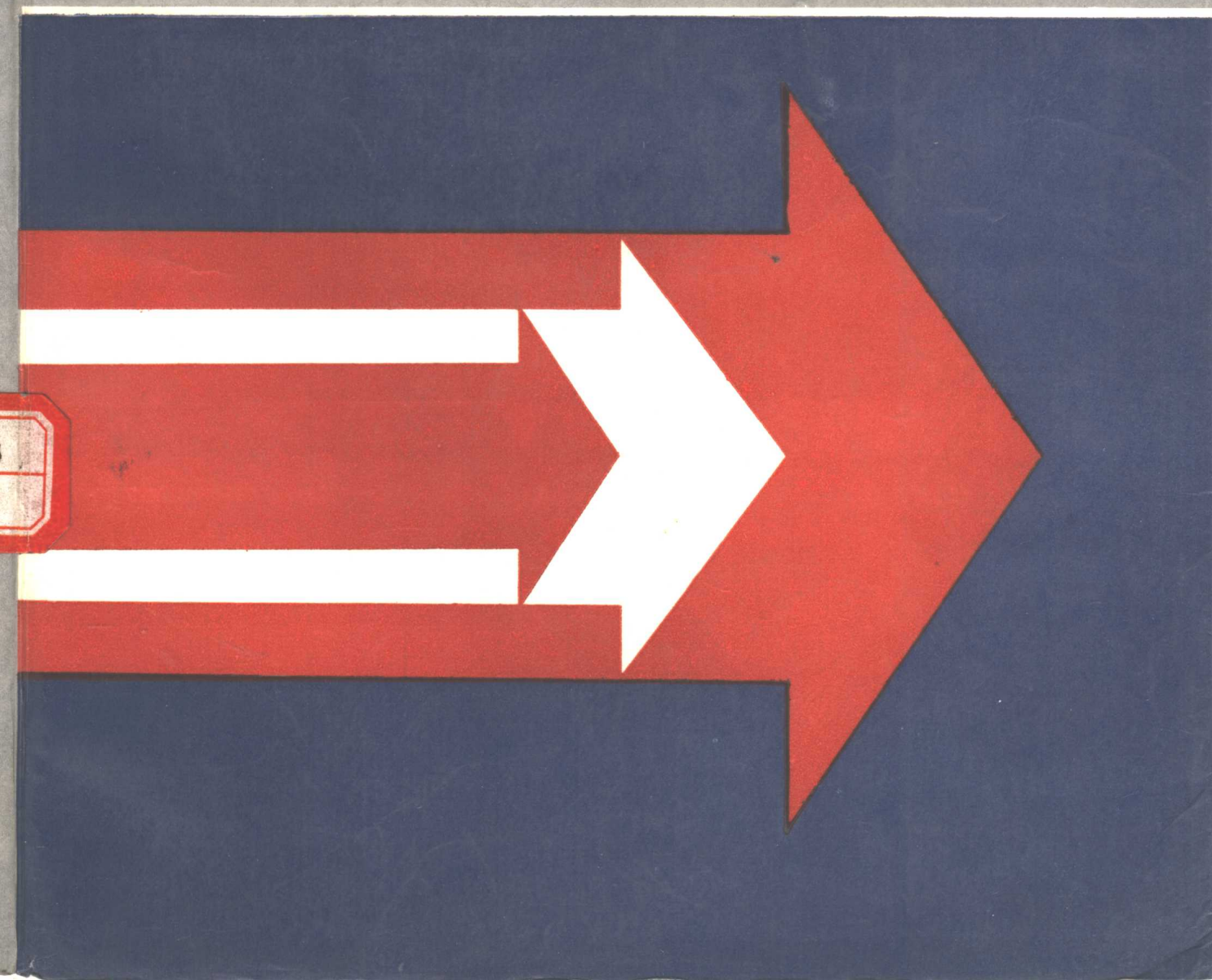


化工动力学

● 第三版

● 【美】J.M.史密斯 著

● 化学工业出版社 成都科技大学出版社



化 工 动 力 学

第三版

〔美〕 J.M.史密斯 著
王建华 许学书 黄世英 译
刘栋昌 江礼科
苏裕光 校

化学工业出版社
成都科技大学出版社

内 容 提 要

本书是化工动力学专著。全书共分十四章。前三章阐述化学动力学与理想反应器的基础理论,第四章、第五章结合实例论述等温、非等温的均相理想反应器,第六章讲述非理想反应器。第七、八、九章介绍非均相过程(催化与吸附,固体催化剂)及其速率、催化反应过程的基础。第十、十一章讨论传递过程(外部与颗粒内部的热量、质量传递)与化学动力学的关系,十二章是实验数据的整理,十三章专门研究非均相催化反应器的设计,特别介绍了三相反应器(料浆床、滴流床);十四章讨论流-固非催化反应器。

本书第一、二、三、六及十四章由王建华翻译,第四、五章由许学书翻译,第七、八章由黄世英翻译,第九、十二、十三章由刘栋昌翻译,第十、十四章由江礼科翻译。全书经苏裕光校订。

本书概念清晰,内容全面,理论结合实例,可作为化工及有关大专院校教师,学生的参考书,也可作为教材,而且可供有关化工的科研、设计及生产部门的技术人员参考。

J. M. Smith

CHEMICAL ENGINEERING KINETICS

Third Edition

McGraw-Hill Book Company 1981

化工动力学

第三版

王建华 许学书 黄世英 译

刘栋昌 江礼科

苏裕光 校

责任编辑:陈 丽

封面设计:任 辉

化学工业出版社 出版发行
成都科技大学出版社

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $31^{1/4}$ 字数 789 千字印数1—5,000

1988年3月北京第1版1988年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-0047-2/TQ·9 定价6.40元

第三版前言

在第二版出版以来的十年里，反应器设计工作取得的进展，再度需要对本书所有各章进行全面的修订。这提供了一个机会来重新叙述基本概念。这一类的主要改变是在第3章到第5章。第3章的质量守恒方程是按较普遍的形式推导的。这种推导使本书其余部分所要用的特定反应器的设计表达式可以由普遍化方程直接简化而得。第二版中所没有的循环反应器的分析，首次写进第4章中。半间歇反应器（第4章）的内容已经重写，半间歇反应器和循环反应器为第3章推导的普遍化质量守恒方程式的补充例子。为了叙述清楚，质量平衡与能量平衡已完全分开。因此，普遍化能量守恒方程放在第5章推导，用于非等温反应器的设计。

在多相过程，催化作用以及催化剂性质方面，本书在结构上作了进一步的改变。吸附和催化的通性现放在第7章，而在第二版中，多相过程只简单作了介绍。希望这种变化使第7章成为流-固多相过程更重要的引论，流固多相过程是本教材其余部分着重强调的内容。第8章主要讨论固体催化剂的物理性质和制备。还加了一节新的催化作用的例子，为的是对各种反应都通用的催化剂类型提供一个指南。

第三版和前各版的主要目的是就反应器设计和实际化学反应器实验室数据处理给出实例。这通常需要反复的数值计算（求解微分方程）。在第三版中，这种计算主要是以Runge-Kutta法为基础的。不过，在需要把计算方法的物理意义揭示得更清楚的时候，也要采用简单的改进欧拉法。

第10章到第13章的目的仍然未变。三相反应器已需要包括料浆床与滴流床反应器设计原理与应用的内容。此外，在第13章中还有整体（连续的固体催化剂相）反应器的某些讨论。在第10章与第13章中，对流化床反应器，包括简单气泡模型的概念作了较全面的论述。

各章的题材一般仍然与第二版前言所述相同，除了已提到的修改和一些小的补充。本书总的目的仍未改变——这就是提供一个清晰并相当严格的反应器设计的说明，并附以取自实际和真实化学系统的实例。这本书应该使大学化学工程四年级的学生，或者三年级的学生易于掌握。全书可在两个学期内安排得很充裕，而安排在两个季度内则稍紧一点。

感谢许多学生和同事们有意义的讨论和建议，以及C. S. Tan先生的大量数值计算。对他们的贡献表示真挚的感谢。

J. M. Smith

第二版前言

化工动力学第一版出版的时候，正是化学反应器的理论设计作为一种与实验放大相对立的新兴领域露头的时候。从那时以来，在动力学，催化作用以及特别是工程设计方面都已取得很大的进展，使第二版是一个完全重写的版本。考虑到目前的情况，第一版中有关多个反应系统，非理想反应器中的混合，热效应以及多相反应总速率的处理都是不够的。在第二版中对这些题目，已给予特别的注意。没有变的是本书的目的：即根据科学原理对设计方法作清晰的阐述和举例说明。

成功的设计化学反应器，既要求掌握化学动力学，还要掌握质量与能量传递这类物理过程。因此，对化学反应的本征速率给予了格外的注意：第2章讲述一般方法，第8至第9章着重讲催化反应。在第一章中简单复习化工热力学，及早的学习这一原理是有好处的。导论与理论材料放在第二章，不过只是在一定程度上不预修动力学。

反应器设计的概念放在第3章，是按照反应器的几何形状和操作条件对质量与能量守恒方程式的影响来处理的。强调有关塞流和搅拌槽这两种极端特性的假设。在这一章简要介绍与这些理想类型的偏离，而随后在第6章详细考察混合效应对转化率的影响。在第4与第5章对理想均相反应器的设计方法，特别是多个反应系统加以考察。后面这一章是有关非等温行为的。

第7章是多相系统的导论。引入反应总速率的概念，把多相反应器的设计与前面研究过的均相反应器的设计关联起来。第二个目的是初步考察化学与物理过程相结合以得到反应器总速率。

第8章开始，讨论催化作用，特别是固体表面上的催化作用，而且直接介绍多孔固体的吸附和物理性质。后者讨论得相当详细，这是因为固体催化反应的重要性以及它对颗粒内传递的重要性（在第11章讨论）。以此为背景，在第9章列出催化剂的本征速率方程式。

第10与第11章的目的是把本征速率方程与颗粒内以及流体至颗粒的传递速率式结合起来，以得到设计用的总速率方程。正是在这一点，介绍了多孔催化剂颗粒的模型以及有效因子。料浆反应器是化学与物理过程相互关联的一个很好例子，并用这个系统为例列出反应的总速率公式。

本书是按这样的观点来写的，即化学反应器的设计首先需要实验室的研究以建立一个本征反应速率方程式，然后把速率表达式与工业规模反应器的模型结合起来以预测反应器的工作。在第12章，分析了实验室反应器的类型，特别注意在获得总速率和本征速率公式时如何才能减少数据。然后考察模型问题。在此假设已有现成的速率方程，而目的是应用它，还有一个预测大型装置工况的模型。讨论了几种反应器，但主要的注意力是放在固定床反应器上。在最后一章分析了气固非催化反应，同时从单颗粒（总速率）以及反应器的设计两个方面来讨论。这些系统提供了一个瞬态条件下化学反应与物理过程相互作用的例子。

不想涉及所有类型的动力学或反应器。而是力图对一些通用反应器的设计过程的各个方面作尽可能清楚和简明的叙述。此教材应使四年级大学生所易于掌握。全书在两个学期内可安排得很充裕，也可以在两个季度内安排下来。

在本修改版中，许多学生和同事们的建议和指正是很宝贵的，并致以真挚的感谢。与 J. J. Carberry 教授几次有关化学反应工程教学的启发性的讨论是非常有助益的。对 Brabara Dierks 夫人和 Loretta Charles 夫人她们在打印本手稿时所作的辛勤而热心的努力，我表示感谢。最后，将此书献给我的妻子 Essie 以及我的学生们，他们的热心和研究才能是对我的不断鼓励。

J. M. Smith

符 号

下面是本书使用的常见符号。某些专门的符号在使用时定义。

A	阿累尼乌斯方程中的频率因子	k	正向反应速度常数
A	面积, (长度 ²)	k'	逆向反应速度常数
a	活度或孔半径	k_B	波尔兹曼常数, 1.3805×10^{-16} erg/K 或 1.3805×10^{-23} J/K
a_m	单位质量的外表面积, (长度 ² /质量)	k_0	有效导热系数, 能量/(时间)(长度)(温度)
a_v	单位体积的外表面积, (长度) ⁻¹	j	i -因子[见方程(10-9)和(10-11)]
C_i	组分 i 的浓度, 摩尔/体积	k_t	导热系数, 能量/(时间)(长度)(温度)
C_0	出料中的浓度	k_m	传质系数(颗粒—流体), 质量或摩尔/(时间)(面积)(浓度差)
C_0, C_f	进料中的浓度	k_0	总速率常数
C_b	流体主体中的浓度	L	长度
$\overline{C_i}$	催化剂表面吸附组分 i 的浓度, 摩尔/(催化剂质量)	M	分子量, 质量/摩尔
C_s	催化剂表面上的浓度	m	质量
C_p	定压摩尔热容或比热, 能量/(温度)(摩尔或单位质量)	n_i	组分 i 的摩尔数
D	主体与努森综合扩散系数	N_i	组分 i 的摩尔量(或扩散速率), 摩尔/时间
$\mathcal{D}_{AB}$	二元系统中 A 或 B 的主体扩散系数(长度) ² /时间	N_A	阿佛加德罗数 6.023×10^{23} 分子/摩尔
$\mathcal{D}_K$	努森扩散系数(长度) ² /时间	p_i	分压
D_s	表面扩散系数(长度) ² /时间	p_t	总压
D_0	有效扩散系数(以孔表面加非孔表面的总外表面积为基准)(长度) ² /时间	Pe	彼克列准数, uL/D_L 或 ud_p/D_0
D_L	轴向扩散系数, (长度) ² /时间	Pr	普兰德准数, $c_p \mu / k_f$
d	管直径	Q	体积流量, 体积/时间, 或为热、能量的传递速率
d_p	颗粒或丸粒直径	Q'	传热速率, 能量/时间
E	活化能, 能量/摩尔	q	热流通量, 能量/(面积)(时间)
F	进料速率, 质量或摩尔/时间	R	循环比
ΔF	反应自由能变化, 能量/摩尔	R_g	气体常数, 能量/(摩尔)(K)
f	逸度	Re	雷诺准数
G	流体质量流速, 质量/(面积)(时间)	r	半径、径向坐标
H	焓, 能量/质量, 或亨利常数	r_i	组分 i 的反应速率, 摩尔/(体积)(时间)
H'	焓速率, 能量/时间	$\bar{r}_i$	反应平均速率, 摩尔/(体积)(时间)
ΔH	反应的焓变, 能量/摩尔	r_0	总反应速率, 摩尔/(催化剂量)(时间)
h	传热系数, 能量/(时间)(面积)(温度差)	r_v	总反应速率, 摩尔/(反应器体积)(时间)
$J(\theta)$	逗留时间分布函数	S	选择性
K	反应的平衡常数		
K_a	吸附平衡常数		

S_0, S_p 总选择性, 点选择性

S 熵, 能量/(摩尔)(温度)

ΔS 反应的熵变, 能量/(摩尔)(温度)

S_a 单位质量催化剂的孔表面积

Sc 施米特准数, $u/\rho D$

T 温度, 绝对温标

t 时间

U 摩尔内能或总传热系数, 能量/(时间)(面积)(温度差)

u 表观速度, 长度/时间

V_p 催化剂孔体积, 体积/质量

V 反应器体积

v 速度, 长度/时间

v 比容或摩尔体积, 体积/(质量)或体积/(摩尔)

W 催化剂质量

w 重量分数

X 催化剂表面的活性中心

x 转化率, 产率、或距离

y_i 组分 i 的摩尔分数

z 轴向距离

γ 活度系数, 或总速率对按流体主体条件计算的速率之比

ϵ 空隙率

ϵ_s 固体分数

η 有效因子

θ 逗留时间

$\bar{\theta}$ 平均逗留时间

λ 平均自由径, 长度

μ 粘度, 质量/(长度)(时间)

ρ 密度, 质量/体积

ρ_p 催化剂颗粒密度, 质量/体积

Φ 多孔催化剂梯耳模数

ρ_B 催化剂颗粒的床层密度, 质量/体积

δ 弯曲因子 (催化剂颗粒内)

ξ 反应进度

ν_i 化学计量系数

ϕ_i 量子效率

下标

ave 平均

b 主体

c 催化剂或临界点

B 床 (床层)

g 气体

i 相界面

L 液体

p 颗粒或丸粒

s 表面, 固体或球

目 录

第三版前言

第二版前言

符号

第1章 导论..... 1

1-1 速率数据的解释、放大与设计..... 2

1-2 化学动力学..... 3

1-3 动力学与热力学..... 5

1-4 化学反应的热力学..... 6

1-5 反应器分类.....17

参考文献.....22

习题.....23

第2章 化学动力学.....26

2-1 均相反应速率.....26

2-2 速率方程的基础——浓度效应.....27

由反应机理得到速率方程.....28

2-3 速率控制步骤.....29

2-4 稳态近似方法.....30

2-5 温度效应——阿累尼乌斯方程.....31

2-6 反应速率的预测——动力学

理论.....36

2-7 速率与平衡常数.....39

2-8 链反应.....40

由实验数据评定速率方程.....43

2-9 单一、不可逆反应的浓度与时

间方程式.....43

2-10 可逆反应的浓度与时间方

式.....50

复杂速率方程的分析.....58

2-11 一级复杂反应.....59

2-12 动力学测量的精度.....64

参考文献.....65

习题.....65

第3章 理想反应器的设计基础和质量守

恒方程.....72

3-1 反应器设计.....72

3-2 反应器中的质量守恒.....74

3-3 理想搅拌槽反应器.....77

3-4 理想管式流动(塞流)反应器.....79

3-5 理想反应器的偏离.....83

3-6 空间速度.....85

3-7 温度效应.....86

3-8 机械特性.....87

习题.....90

第4章 均相等温反应器.....93

理想间歇反应器.....93

4-1 设计方法——间歇反应器.....94

4-2 用间歇反应器测定速率方程;

气相反应的总压法.....97

理想管式流动(塞流)反应器.....99

4-3 实验管式流动反应器的数据

整理.....99

4-4 设计方法(管式流动反应器)..... 115

理想搅拌槽式流动反应器..... 124

4-5 单槽搅拌反应器..... 124

4-6 串联搅拌槽反应器..... 131

4-7 搅拌槽式反应器与管式流动反

应器的比较..... 133

4-8 非稳定流动(半间歇)反应器..... 140

循环反应器..... 145

4-9 间歇循环反应器..... 146

4-10 流动循环反应器..... 148

习题..... 150

第5章 非等温反应器..... 160

5-1 能量守恒方程..... 162

5-2 间歇、搅拌槽式反应器..... 163

5-3 管式流动反应器..... 168

5-4 连续搅拌槽式反应器..... 178

5-5 搅拌槽式反应器中的稳定操作

条件..... 181

5-6 半间歇反应器..... 184

5-7 最佳温度分布..... 190

习题..... 193

第6章 非理想反应器..... 197

6-1 混合概念与模型..... 197

6-2 逗留时间分布函数..... 198

6-3 由应答测定得到逗留时间分布..... 199

6-4 混合状态反应器的逗留时间		影响	284
分布	201	10-2 填充床中(流体-颗粒)的传	
6-5 扩散模型解释应答数据	205	质系数与传热系数	285
6-6 串联搅拌槽模型解释应答数据	207	10-3 外部传递效应的定量处理	288
6-7 非理想反应器的转化率	210	10-4 稳定操作条件	294
6-8 凝集流模型的转化率	210	10-5 外部传递过程对选择性的	
6-9 扩散模型的转化率	212	影响	296
6-10 串联搅拌槽模型的转化率	213	流化床反应器	299
6-11 循环反应器模型的转化率	214	10-6 颗粒-流体间的传质与传热	299
习题	216	料浆床反应器	301
第7章 非均相过程、催化和吸附	219	10-7 从气泡至液体的传质系数	
非均相过程	219	(k_L)	304
7-1 反应的总速率	220	10-8 液体至颗粒的传质系数(k_c)	308
7-2 非均相反应的类型	222	10-9 传质对观测速率的影响	312
催化	224	滴流床反应器	315
7-3 催化反应的性质	224	10-10 气体至液体的传质系数	
7-4 催化反应的机理	226	($k_L a_g$)	316
吸附	227	10-11 液体至颗粒的传质系数	
7-5 表面化学和吸附	227	($k_c a_c$)	317
7-6 吸附等温线	229	10-12 总速率的计算	317
7-7 吸附速率	233	习题	321
习题	235	第11章 内部传递过程——在多孔催化	
第8章 固体催化剂	238	剂内的反应与扩散	328
8-1 表面积的测定	239	丸粒内的传质	328
8-2 空隙体积和固体密度	243	11-1 单一圆筒孔内的气体扩散	329
8-3 孔体积分布	246	11-2 液体中的扩散	336
8-4 非均相催化的理论	253	11-3 在多孔催化剂内的扩散	337
8-5 催化剂的分类	254	11-4 表面扩散	343
8-6 催化剂的制备	255	丸粒内的传热	346
8-7 促进剂和抑制剂	256	11-5 有效导热系数的概念	346
8-8 催化剂的失活(中毒)	257	11-6 有效导热系数数据	347
习题	258	伴有反应的传质	348
第9章 流固催化反应的速率方程	260	11-7 有效因子	349
9-1 吸附、脱附及表面反应的速率	261	11-8 丸粒内扩散的重要性:有效	
9-2 用催化剂表面流体相浓度表示		因子的计算	353
的速率方程	262	11-9 实验和计算的有效因子	359
9-3 速率方程的定性分析	266	11-10 丸粒内传质对表观动力学的	
9-4 动力学数据的定量处理	269	影响	362
9-5 氧化还原速率方程	272	伴有反应的传质与传热	366
9-6 催化剂失活动力学	276	11-11 非等温有效因子	366
习题	277	11-12 实验的非等温有效因子	369
第10章 非均相反应中的外部传递过程	282	内部传递对选择性与中毒的影响	371
固定床反应器	283	11-13 多孔催化剂的选择性	371
10-1 物理过程对观测反应速率的		11-14 中毒多孔催化剂的速率	375

习题	378
第12章 实验室反应器——实验数据	
的整理	383
12-1 实验室动力学数据的整理	384
12-2 实验室均相反应器	391
12-3 实验室非均相反应器	392
12-4 总反应速率的计算	393
12-5 反应器的结构设计	396
习题	399
第13章 非均相催化反应器的设计	402
固定床反应器	402
13-1 结构和操作	402
13-2 设计问题梗概	405
等温和绝热固定床反应器	406
13-3 等温操作	406
13-4 绝热操作	412
非等温、非绝热固定床反应器	417
13-5 一维模型	417
13-6 二维模型	425
13-7 动态特性	434
13-8 固定床反应器的变型	435
13-9 固定床反应器中传质过程的	

重要性	438
流化床反应器	439
13-10 两相流化床模型	440
13-11 操作特性	443
料浆反应器	444
13-12 料浆反应器模型	444
滴流床反应器	449
13-13 滴流床反应器模型	450
最优化	458
习题	460
第14章 流—固非催化反应	467
14-1 设计概念	467
单颗粒特性	468
14-2 动力学与传质	468
14-3 总速率(缩芯模型)	470
反应器模型	474
14-4 单颗粒(流体浓度为常数)	
的转化率与时间关系	474
14-5 反应器内恒定流体浓度时的	
转化率	476
14-6 变流体组成时的转化率	481
习题	486

第一章 导 论

本书的主要目的是学习如何来设计反应设备,以进行所需要的化学反应。这种设备(即反应器)的设计和操作,需要同时有物理过程和化学过程的速率。支配这些物理过程(诸如能量和质量传递过程)的原理,往往与支配化学动力学的原理同样重要。这种物理与化学作用的结合也是化学工程的一个特点;化学反应器的设计是化学工程师的一个活跃的专门领域。

设计一个反应器,意味着回答下列问题:为了使反应进行到所要求的程度,需要何种类型的设备,以及其大小如何?需要什么样的操作条件(温度,压力,流率)?需要什么样的装置来与外界进行能量(通常是热量)交换?回答这些问题就是反应器的过程设计。用来确定最优设计的成本分析,则进而提出了有关结构材料,腐蚀,利用率以及维持费等问题。为了获得最大的收益,应确定最佳操作的测量手段和控制管理(从手动直到计算机闭路控制)方法。最佳设计也间接地取决于对市场情况,如象反应物与产物的价格——需求量之间这一类情况的估计。尽管这些因素对反应器的总体设计和操作都很重要,在本书中将不予讨论。我们使用设计一词,仅限于过程设计。

为了设计反应器,我们怎样把化学与物理过程的速率结合起来呢?基本之点是根据所选反应器类型,列出其物料与能量^①衡算式。求解这些方程,无论是代数方程还是微分方程,可得到反应进度和操作条件。有两类守恒方程:(1)表示物理过程的各项,即指定化学组分的能量传递与质量传递速率项,及(2)表示由一种化学物质变化为另一种化学物质的速率项。这后一个量是对化学过程,并且对所涉及的每一个反应,都以该反应的本征速率来表示。迄今为止,还不能准确预测这些本征速率,而必须通过实验来测定。尽管如此,已经有了相当多的知识:关于影响本征速率的变量以及关联速率数据的方程。这个课题就是化学动力学。在1-2节作简要的讨论,而在第二章就均相反应,并在第8与第9章就多相催化反应作详尽的定量讨论。这些章节的目的是提供一个本征速率的表达式,以用于守恒方程式。

守恒方程式的形式取决于反应器的类型,而与所涉及的化学组成无关。此外,在这些守恒方程式中,对于既定的反应器,其质量与能量传递形式都是相同的。因此,对于给定的反应器,其设计问题基本上是相同的;一个化学反应体系与另一个化学反应体系之间,唯一的差别就是本征速率式不同。在编写本书时,采取了这种普遍化表达式的方法。因此,各章有关反应器设计的守恒方程,都可用于各类反应器。在第3章,根据几何形状的两种极端情况,介绍了搅拌槽与塞流反应器。接着在第4,5与第13章,讨论了均相反应器与多相催化反应器的应用。在1-5节,对各类反应器作定性介绍。和本征动力学所不同的,就是质量与能量传递过程方面,已经有很多可靠的速率关联式。因此,在守恒方程式中这些项的估算就不需要实验数据了。

虽然本征反应速率必须来自实验数据,但并不是由这些数据就能直接得到速率公式。这

^① 在反应器设计中很少用动量守恒原理。这有两个原因。首先,反应器内压力的变化通常没有组成与温度变化那么重要。其次,对很多反应器来说,其几何结构相当复杂,以致迄今尚不能用动量守恒原理来预测速度分布,即使这些知识可能对反应器的设计是有用的。

是因为容易测量的浓度与温度并不是反应进行时的浓度与温度。这在反应器中存在两个以上的相的时候最容易发生。考虑用空气将二氧化硫气体在五氧化二钒催化剂（一种多孔固体）上氧化成三氧化硫气体。要把二氧化硫送到催化活性固体表面，必须由 SO_2 主体向固体表面传质。由于这种传质要求一个浓度差，气体混合物主体中的 SO_2 浓度必须大于催化剂表面的浓度。因此，测得的反应速率并不等于对应于已知 SO_2 主体浓度时的本征速率，而是对应于催化剂表面上一个未知浓度下的本征速率。这就是一个化学过程（本征动力学）与物理过程（在此例中即为 SO_2 的传质）在点速率水平上耦合的例子。为了由这些数据获得本征速率方程式，必须考虑传质的影响。我们将用总速率（global rate）这个词来描述测得的速率。在第10至12章将详细讨论总速率与本征速率之间的关系。用总速率这一概念的好处，就在于进行反应器设计时，无论均相还是多相催化系统都可以用同样形式的守恒方程式。

在下面这一节，将详细而定性地讨论化学与物理过程的相互作用。

1-1 速率数据的解释、放大与设计

化学工程师根据化学家在实验室、中间实验厂或大型反应器所得到的数据来完成其设计工作。如早先所指出的，由这些资料归纳出所涉及的化学反应本征速率，亦即系统的化学动力学表达式。要这样做，必须从测得的数据中分别出物理过程的影响。仅留下单独的化学变化这一步的资料。然后有可能根据特定的反应器型式和工业操作条件，重新把物理过程的影响考虑进去。物理与化学步骤的相互影响必须考虑两次：一次是由现有的实验室或中间试验厂的数据来得到本征速率表达式，再一次是用这些本征速率式去设计工业规模反应器。第一步即现有数据的整理，是与第二步同样重要的，而且通常需要作同样类型的分析。因此，在以后各章中，实验室数据的整理有时就与反应器设计问题并列的加以讨论。还有第12章专门用来讨论催化反应的实验室数据整理。实验室反应器数据的整理，并不都是与反应器设计的步骤相同（次序相同）。因为没有什么限制（例如，无经济方面的），就更便于实验室反应器的选择。通常实际的情形，是设计一个实验室反应器总是把物理过程的作用减少到最低程度（见第12章）。这可得到更为准确的结果。例如，一个实验室反应器可以在接近等温条件下操作，以消除传热的考虑，而这样的操作用于工业规模则是不经济的。

讨论反应器放大（将实验室或中间试验工厂数据放大到工业反应器）与反应器设计之间的关系是十分重要的。原则上来说，如果化学反应的本征速率已经知道，把合适的物理过程速率引入该类型设备，就可以设计任何类型的反应器。放大就是这种设计步骤的简称。物理阻力没有从测量的实验室数据中分出来，但可以直接的用来放大到一个大型装置上，假设这个装置具有相同的化学与物理过程的关系。如果大型反应器的大小和操作条件可以确保其化学与物理过程的关系和实验室的装置相同，则实验结果可以直接用来预测大型装置的行为。在放大过程中，不必去确定化学步骤的速率，亦即过程的化学动力学。放大可能用得不多，不过只要合适，它可以提供一种快速的方法，以得到尺寸近似的反应器和指出物理与化学过程互相关系中的重要参量（见12-5节）。

如果实验室与工业规模的操作都在相同类型的系统中进行，则放大成功的机会就要多些。假设烃类热裂解的实验数据是在连续流动反应管中得到的。如果工业上也采用这种管式流动反应器，就可按照两种反应器内的温度与浓度梯度相同而将中间试验操作加以放大。则大型反应器的工况——例如，反应物对各种产物的转化率——可以根据实验结果直接预测。当然，如果实验结果得自间歇反应器（即一开始就加入反应物的槽式容器）（见1-6节），要将它们

直接放大到大型管式反应器则很困难。在此情况下,就需要分析实验室数据以获得化学反应的速率方程,然后应用这些结果来设计工业反应器。我们将着重于这样两步:即由实验室数据来得到反应速率,然后使用此速率去进行设计。

上述评论并不意味着由小型装置得到的中间试验数据来复制工业反应器是没有价值的。这种资料提供了一种重要的估计方法来考虑实验室速率数据以及物理过程对中间试验反应器以及有时对最终的反应设备的影响。

我们关于反应器内的化学与物理过程的相互关系已经讨论很多。让我们进一步考虑一个简单的反应系统,即由正氢变为仲氢^①。由于热力学的限制(见1-3节),此反应必须在低温下进行以获得高的仲氢转化率。在低温下必须使用催化剂以得到快的反应速率。比较适合的反应器型式是一种连续稳定系统,氢气流过装有固体催化剂颗粒的填充床管式反应器。现讨论用这类反应器的实验装置所得实验数据的整理。观察的数据包括测得的反应器进出的气流中氢的成分。可能的变量是氢气通过床层的流速,反应器加料中仲氢的摩尔分率以及温度。反应热可以忽略,所以整个反应器能够很容易地维持在等温下操作。

产生仲氢的反应器设计,第一个问题是获得一个在催化剂表面上进行反应的本征动力学速率的定量表达式。特别是,我们必须从观察的数据中分析出扩散阻力的数据即反应器的出口的组分测量点到催化剂的气-固交界面上化学反应发生点之间的扩散阻力。有三种扩散效应可能引起反应器出口测得的转化率与按催化剂表面预计的速率之间的差别。第一种是当流体流过固定床中颗粒时混合特性所引起的。这是可能有一定程度的旁路或短路,以致部分流体未能与催化剂接触;还有就是流体在流经床层时有扩散或返混。结果是观测到的出口气中的仲氢比预期的低。第二个因素是流体有粘附在催化剂颗粒上的倾向,以致颗粒周围或多或少的有一层静止层而阻碍传质。因而在仲氢在运动到气流中去以前必须在颗粒外表面与气体主体之间建立起浓度梯度。这就降低了仲氢可以进入到气体主体相的量。第三个是催化剂的绝大部分活性表面是在颗粒的孔隙内。反应物必须扩散到孔隙内部才能到达内部孔表面上,而产物必须扩散出来。这种过程被颗粒内的阻力所阻碍,引起气流中仲氢浓度的又一种减少。因此,确定催化剂表面反应的本征动力学速率(过程的化学动力学),必须估计出这些扩散效应每一步的浓度变化,在催化剂颗粒内表面上仲氢达到的浓度。此内部浓度可用来建立反应速度方程。

第二个问题是用速率方程来设计工业反应器。现在将各个别的扩散阻力重新引入进来以使我们能够确定反应器出口物料中仲氢的实际组成。一旦知道了表面的速率方程,原则上讲,对于任何类型反应器、任何催化剂的颗粒大小、任何颗粒周围的气体流动条件以及固定床中任何颗粒周围流体的混合条件来预测出口转化率都是可能的。

如果要从放大的观点解决同样的问题,则其方法是试图选择大型反应器的操作条件和反应器大小,以使其扩散阻力与实验装置的相同。

通常速率是按比速率为基准来考虑的;对均反应则以单位体积反应混合物来表示,或对多相,流-固催化反应即以单位质量催化剂为基准。

1-2 化学动力学

化学动力学是研究由一种化学物质转化为另一种化学物质时的速率和机理的。速率就是

① 这种反应器的设计问题已有一些实际的意义,因为以仲氢形式存在的液氢具有特殊的储存性能, Noriaki Wakao and J. M. Smith, *AIChEJ*, 8, 478(1962)。

指单位时间内生成的产物或消失的反应物的质量,以摩尔表示。机理则是指那些个别化学活动的顺序,而这些个别活动其总的结果量形成了表观的反应。Basolo与Pearson^①曾对机理一词作如下描述:

通过机理可以说明所涉及的分子(包括原子,基团及离子)的所有的个别碰撞或基元过程在产生表观总反应速率时是同时或相继发生的。它还可以了解反应机理应给出反应发生时每一步的详细立体化学图形。这就意味着所谓的活化络合物或过度态的知识,它不仅是用分子组元表示而且以几何因素,诸如原子间的距离与角度来表示。在绝大多数情况下,提出的机理是一种理论的设想用来解释实验观察到的最终结果。和其它理论一样,机理乃是随着新的数据或随有关化学作用的新概念的发展而逐年更新的。

在设计反应器时,并不需要知道反应机理。需要的是可靠的本征速率方程式。但是反应机理的知识在外推速率数据时,以及在反应动力学的普遍化与系统化方面是有价值的。确定一个反应的机理是一个非常困难的任务并且常需要很多研究者经过多年的长期工作。真正知道的反应机理仅仅只有很少的几个。但是,提出的机理理论则可用于很广的各种反应,从简单的,均相气相反应到复杂的高聚反应;包括引发,传递与终止步骤。

反应器设计需要可靠的本征速率方程,在第二章详细介绍化学动力学。在没有很好了解反应机理之前,不可能提出有效的预测反应速率的方法。不过,很重要的是在反应器设计中包括的那些问题,这意识到开发这个领域使之随其发展而采取新的化学动力学理论。在第二章对反应的理论与机理作简要的讨论。

化学反应速率可能从接近于无穷大到实际上为零的范围内变化。在离子反应中,诸如照相胶片上所进行的反应,或是高温燃烧反应,其速率是极快的。氢与氧在无催化剂的室温条件下的化合反应,速率慢得无法测出。许多工业上的重要反应都是在这两种极端速度下进行的,设计者必须在这样的条件下应用动力学数据去确定反应设备的有限尺寸。了解反应速率如何随操作参量而变化实际上是很重要的,这些参量中最重要的是温度与反应混合物的组成。

在十九世纪中叶,Wilhelmy^②, Berthelot及St. Gilles^③以及Harcourt与Esson^④等首先对反应速率作定量的测定。1889年Arrhenius^⑤首次提出一种理论来解释物质分子反应的行为。他提出在反应物中同时存在惰性与活性分子,只有活性分子才具有足够的能量可以参与反应。从这种早期的研究以来,已经进行了大量的范围极宽的各种反应速率的实验研究,但直到1920年Eyring与Polanyi^⑥的工作开始以前很少有明显的进展。仅仅应用如象反应分子的构形、大小、及其原子间的作用力这样的基本知识,提出了活化络合物学说以预测反应速率。由于缺乏准确的原子间作用力知识,以及相应的能位关系的知识,对任何甚至最简单的分子,都妨碍着活化络合物理论在工作研究中准确的预测反应速率数据。在这些理论发展到对一个化学反应如何发生以及为什么发生能作出有价值的阐述的同时,速率的定量的估计仍然是一个实验课题。

① F. Basolo and R. G. Pearson "Mechanisms of Inorganic Reactions" John Wiley & Sons, Inc. New York, 1958

② L. Wilhelmy, Pogg. Ann., 81, 413, 499 (1850).

③ M. Berthelot and L. P. St. Gilles, Ann. Chim. Phys. 63, (3), 385, (1862)

④ A. V. Harcourt and W. Esson, Proc. Roy. Soc. (London), 14, 470 (1865).

⑤ S. Arrhenius, Z. Physik. Chem., 4, 226 (1889).

⑥ H. Eyring, and M. Polanyi, Z. Physik. Chem. B, 12, 279 (1931).

化学反应速率的大量实验数据,已经确定了可靠的经验的数学表达式来表示温度与组成对反应速率的影响。在第二章,就各种类型的反应阐述这些结果。

1-3 动力学与热力学

根据热力学原理与一定的热力学数据,可以算出一个化学反应能够进行的最大程度。例如,在1atm及680℃,初始为1mol二氧化硫与 $\frac{1}{2}$ mol的氧,则可有50%的二氧化硫转化为三氧化硫。这种热力学计算最终可得到化学反应的最大转化率,因为他们仅在平衡条件下才是正确的,这种条件就是相对于时间来说不再有进一步的变化倾向。由此得到在此平衡点化学反应的净速度必须为零。因此反应速率[例如,单位克摩尔产物/(秒)(单位反应器体积混合物)]对时间的标绘,当时间趋于无穷大时总是趋于零。这种情况如图1-1的曲线A所示,在该处速率按渐近线趋于零。当然,对某些情况,平衡可很快达到,以致在有效时间内,速率几乎为零。如曲线B所示。

类似的,由热力学数据计算得的转化率(反应物转化或变化的分率)将在转化率与时间曲线的终点上,如图1-2所示。曲线A再次表示达到平衡条件所需的时间很长,而在情况B时平衡转化率很快达到,并且实际上是在有限的时间达到。曲线A与B可应用于同一反应;它们之间的差别表示:在情况B时反应速率,例如,采用了催化剂而加快了,反应速率一开始就增加而超过了非催化反应,但平衡转化率对二者都是相同的,如图1-2所示。

如果一个过程在经济上可行,则工业上进行此化学反应的时间应是有限的。因此图1-1与图1-2中的曲线的实用范围是在很小的时间内。但是,平衡转化率作为估计反应设备实际工况的一个标准是很重要的。假设有一个动力学实验在相当于图1-2的垂直虚线的时间内进行。在这一点,对非催化反应其转化率约为25%(曲线A)。而与50%的平衡值相比,此非催化反应速率是很低的,而去寻找一种催化剂是可取的。曲线B,绘出45%的转化率,表明使用催化剂的好处,同时也说明再寻找更有效的催化剂也是不适当的。没有预先的平衡转化率的知识,从动力学研究所得的曲线A与B可能会产生错误的结论。例如,可能认为催化剂给出的曲线B,只是中等程度的效率,同时花相当多的时间去尝试发现一种新的催化剂以达到70或80%的转化率。对这种动力学与平衡结果的比较,热力学的计算是特别有价值的。不过,反应器的实际设计通常是根据图1-1与图1-2的曲线位置来进行的,因此必须通过动力学研究来确定。

预测平衡转化率,需要有反应标准态自由能变化的知识。显然热力学数据不断增加,但不能准确计算所有反应的平衡转化率。对于气体系统,计算和现有的数据都是最可靠的。应用热力学作这种计算将在下节作简要阐述。要详尽的化学平衡的处理由热力学教材^①给出。

在确定反应器内温度分布时,能量传递速率是很重要的。还有,与平衡计算有关的反应热也是很重要的。下节将涉及反应热的数据与方法。接着是平衡转化率的讨论。

① J. G. Kirkwood and Irwin Oppenheim, "Chemical Thermodynamics," McGraw-Hill Book Company, New York 1961; G. N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics," 2d ed., rev. by K. S. Pitzer and Leo Brewer, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961; J. M. Smith and H. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 3d ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1975; H. C. Van Ness, "Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions," The Macmillan Company, Inc., New York, 1964; F. Van Zeggeren and S. H. Story, "The Computation of Chemical Equilibria," Cambridge University Press, New York, 1970.

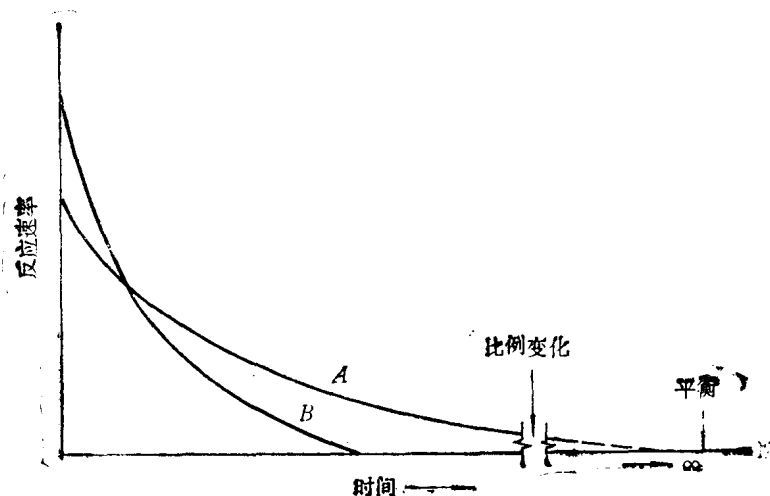


图 1-1 反应速率与时间

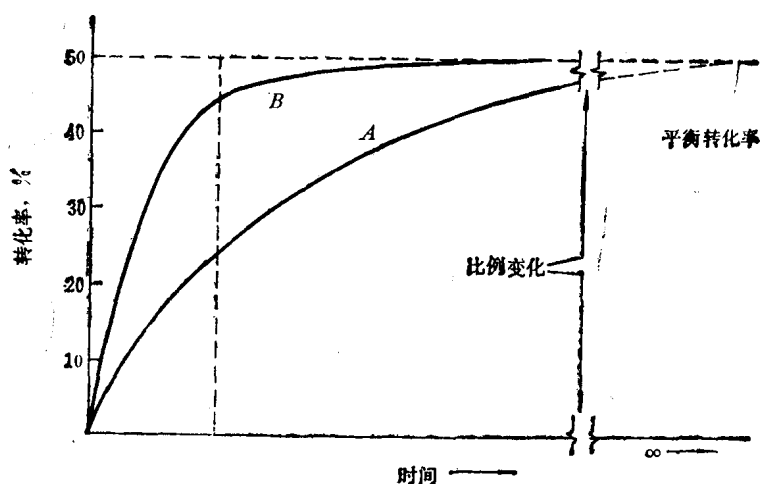


图 1-2 转化率与时间

1-4 化学反应的热力学

反应热 反应热定义为当产物反应后恢复到与反应物相同温度时系统所吸收的能量。对于产物与反应物的热力学状态的定量定义还应该指出压力。如果二者都选择相同的压力,则反应热就等于焓变;这就是传统的反应热的定义。任何反应的反应热可用产物与反应物的生成热或燃烧热的组合来计算。因此,对于反应热计算的必备基本知识是生成热与燃烧热。已积累了大量这类数据,对298 K (25°C)温度下的一些值由表1-1给出。

在缺乏实验数据时,有方法来计算反应热。这都是基于反应物与产物的化学结构上的差异的效应来预测的。Reid, Prausnitz与Sherwood^①曾描述并估算了最可靠的方法。这个方法可适用于包括碳、氢、氧、氮以及卤素在内的化合物。

① R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, "The properties of Gases and Liquids" pp. 223-277. McGraw-Hilly Book Co., New York, 1977.