

化学反应工程基础

尹芳华 李为民 主编

中国石化出版社

化学反应工程基础

尹芳华 李为民 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书以反应器原理为主要线索,简明扼要地讲述了化学反应工程的基本概念、基本原理及反应器设计的基本方法。全书共分九章,即绪论、均相反应动力学、等温过程均相反应器、变温过程均相反应器、反应器内的流体流动、非均相流固催化反应器、气液两相反应器、聚合反应器、生物反应器。除后二章外,其余每章均附有大量习题,以利于读者进一步掌握基本原理及内容。

本书为化工类本科专业教材,也可供其它相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程基础/尹芳华,李为民主编. - 北京:中国石化出版社,2000
ISBN 7-80043-927-5

I. 化… II. ①尹…②李… III. 化学反应工程-基本知识 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 03740 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

北京金剑排版厂排版

北京迪鑫印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 12 印张 305 千字 印 2001-4000

2000 年 4 月第 1 版 2000 年 11 月第 2 次印刷

定价:17.00 元

序

化学反应工程课程自 80 年代至今,一直是我国化工高等教育的一门主干课程,为了适应我国石油化工事业的发展,迫切需要有一本既有本专业特色,又能适应交叉学科相互渗透需要的教材。本书以化学反应器原理为主要线索,均相反应器部分着重论述化学反应动力学和反应器分析;多相反应器重点介绍反应器实际应用和设计方法;聚合物反应器和生化反应器的介绍有助于拓宽化工专业学生的知识面。

全书共分九章,尹芳华负责编写第二、三、四章,徐以撒负责编写第一、五、七章及固定床部分内容,李为民负责编写第六章及全书的校核,杨利民负责编写第八章,在此要特别提到的是清华大学袁乃驹教授应邀编写了第九章生化反应器部分,使全书大为增色。高广达教授为全书的构思提出了很多指导性意见,石油大学徐春明教授对全书进行了审核,并提出了许多宝贵意见。另外,吴荷平、张卫红、苏跃增等老师也为编写此书提供了可贵的帮助,在此表示深深的谢意。

由于编者学识所限及时间仓促等原因,书中缺点、错误在所难免,欢迎读者不吝赐教和指正,在此预先致以深切的谢意。

编 者

于江苏石油化工学院

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 化学反应器形式举例	(2)
1.3 化学反应工程学的基本方法	(4)
第2章 均相反应动力学	(6)
2.1 反应速率方程	(6)
2.2 单一反应	(9)
2.3 可逆反应	(12)
2.4 复合反应	(13)
2.5 自催化反应	(16)
2.6 反应前后分子数变化的气相反应	(17)
2.7 动力学的实验和数据处理	(20)
习 题	(23)
第3章 均相等温反应器	(26)
3.1 概述	(26)
3.2 简单反应器	(27)
3.3 组合反应器	(36)
3.4 反应器选型与操作方式	(42)
习 题	(57)
第4章 变温过程均相反应器	(60)
4.1 热量衡算方程	(61)
4.2 通用图解法设计	(62)
4.3 最佳温度控制	(63)
4.4 间歇釜式反应器的计算	(64)
4.5 平推流反应器	(65)
4.6 全混流反应器的热稳定性分析	(66)
习 题	(70)
第5章 非理想流动	(72)
5.1 概述	(72)
5.2 停留时间分布函数	(72)
5.3 停留时间分布的实验测定	(73)
5.4 停留时间分布的特征	(76)
5.5 流动模型	(79)
习 题	(92)

第6章 非均相流固催化反应器	(94)
6.1 概述	(94)
6.2 气固相催化反应动力学	(94)
6.3 固定床催化反应器	(97)
6.4 流化床反应器	(112)
6.5 滴流床反应器	(126)
习 题	(133)
第7章 气液两相反应器	(136)
7.1 概述	(136)
7.2 气液相反应动力学	(140)
7.3 化学吸收填料塔的计算	(148)
习 题	(152)
第8章 聚合反应器	(154)
8.1 聚合反应的类型	(155)
8.2 聚合方法和聚合反应器	(156)
8.3 聚合反应器内流体的流动与传热	(161)
8.4 聚合反应器的设计和放大	(173)
第9章 生化反应器	(177)
9.1 概述	(177)
9.2 生化反应过程的动力学	(178)
9.3 生化反应器和它的操作	(183)

第一章 绪 论

1.1 概 述

化学反应工程是关于如何在工业规模上实现化学反应过程，以期最有效地把原料转化为尽可能多的目标产品，争取实现经济效益，满足国民经济需要的一门学科。凡是涉及物质分子结构变化的过程都属化学反应的范畴，故而广义的化学反应工程涉及面十分广阔，诸如无机化工、有机化工、精细化工、高分子化工、冶金工程、环保工程、生物化工等等。在许多发达国家，化学工业及与之相关的工业它成为国民经济中占主要地位的产业部门。所以研究化学反应过程的放大规律，具有十分重要的意义。

一个典型的化工生产过程大致可分为原料预处理-反应-分离三大部分，如图 1.1-1 所示：

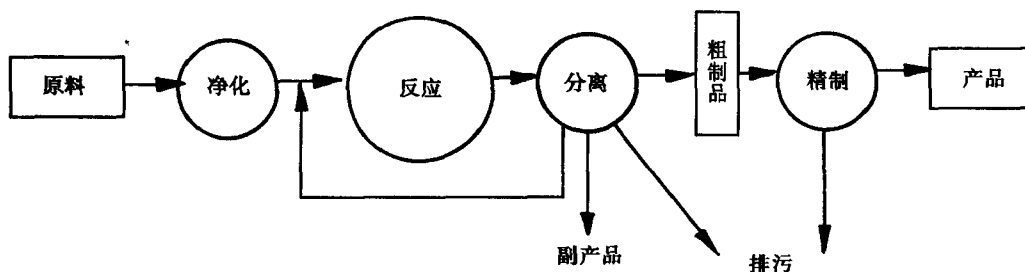


图 1.1-1 化工过程示意图

在现代化大规模连续操作的化工厂中，化学反应器约占生产设备总投资的 15% ~ 20%，分离设备的投资占生产设备总投资的大部分。但是反应器设计的优劣、反应结果的好坏，常常是决定整个生产过程效益的关键所在。在现代生产体系中，社会分工较细，一个工厂的产品常常又是另一个工厂的原料，所以构成化工产品成本的诸因素中，原料所占的比重常常是决定性的。如何在一个化学反应过程中，最大限度地利用原料生产出最多的目标产品，就成为至关重要的因素，而这一问题正是化学反应工程所要研究解决的。

早期的化学反应过程的放大，遵循物理相似或化学相似的原则，属于经验放大法。由于难以在放大后同时做到物理相似和化学相似，所以放大后的反应效果常与放大前有较大的差异，因而放大的倍数不能很大。往往采取“逐级放大”的设计方法，耗费的时间、人力、资金较多，效率较低。后来出现了模型设计法，即把一个实际的复杂的生产过程，合理地简化为反应、传递、流动等过程的组合，分别用一些数学方程来描述这些过程。通过实验或生产获得数据，回归得到待定的常数，借助于计算机等现代化手段，模拟出放大后过程的预期结果。用实验手段给予验证，再作为高倍数放大的依据。合理、可靠的模型设计法大大促进了化学工业的发展。

1940年以后,世界石油及石油化学工业的飞速发展,促成了化学反应工程学科新体系的建立。石油化工过程中涉及的有机化学反应,常常是速度较慢,副产品较多,又需要有特定的催化剂参与的反应,因此反应速度成为工业反应器设计的一个关键因素。Hougen 和 Watson 在这方面做了大量工作,奠定了化学反应工程的速率论基础。

化学反应器设计是反应工程学科研究的主要目的之一。工业反应器形式多样,外形各异,大小悬殊,操作方式也不一样。但是也有共性,是为反应过程提供传热传质等外部条件的,可根据产量、转化率要求确定反应器形式及其体积大小。随着化工生产规模的不断扩大,用间歇式分批操作的反应器难以满足产量扩大和质量稳定的要求,于是就出现了连续操作的反应器。英国的 Donbigh 教授等首先引入了全混流反应器和活塞流(平推流)反应器的概念,提出了理想反应器的模型及其设计计算方法。实际连续流动反应器的性能与理想流动反应器的差异,则归结为非理想流动的影响。1950 年英国科学家 Dankwarts 提出了“返混”等非理想流动的概念,用示踪-应答技术给出了定量描述返混程度的方法,为建立流动模型、更准确地预测实际反应器的反应结果作出了重大贡献。

许多重要的化学反应过程都需要用到催化剂,催化剂的研究开发与应用往往成为化工开发过程的关键之一。多孔性颗粒状固体催化剂的反应性能受到化学反应和相间传递过程的双重影响。涉及催化剂应用的非均相反应器设计成为化学反应工程研究的一个重要组成部分。在这方面 Damkohler 和 Thiele 等科学家为多相催化反应理论研究作出了重大贡献。

反应器数学模型方法是 1950~1960 年期间发展起来的。这一领域中的学术贡献首推美国学者 Amundson 和 Aris 教授。60 年代以后,随着计算机科学的飞速发展,使得以往无法用解析法求解的复杂的反应器数学模型方程可以用数值方法求解。现在,气-固相、气-液相或气-液-固三相反应系统都可以获得相当精确的数学模型解。例如美国 Mobil 公司开发的石油催化重整反应器设计与分析模型,自 1974 年以来广泛应用于工业催化剂的优化、监控和评估,用于设计新的重整反应器,预测芳烃收率,均取得了优异的成绩。

1957 年首次召开了欧洲化学反应工程学术会议,确定了化学反应工程的学科名称,此后每隔数年即召开国际反应工程学术会议。全世界的化工杂志、化工专著中都有大量有关反应工程的论文发表,大多数化工类院校都开设有关课程和研究方向。近年来反应工程学的基本原理在环境保护工程和生物化学工程中,正在发挥着越来越大的作用。

1.2 化学反应器形式举例

化学反应器大小和形式各异,操作方式也不相同,可以有多种分类方法。如按反应物的聚集状态分,有均相反应器(图 1.2-1)和非均相反应器;按反应器的操作方式分,有间歇式反应器、半间歇半连续式反应器和连续流动反应器;按反应器的外形分,有管式反应器、塔式反应器和釜式反应器;按反应器与外界的传热方式分,则有等温式反应器、绝热式反应器、对外换热式反应器和自热式反应器等。

在这些分类方法中,按反应物的聚集状态分类,可以反映出反应物料之间有无相间传递问题,这对反应器设计影响较大,因而是一种比较基本的分类方法。下面是一些科学研究和工业上常用的反应器类型举例。

最常用的多相反应器为气-固相催化反应器,固体催化剂堆积在反应器内构成床层,反应原料气体从一端流入,通过床层发生催化反应,反应生成气由另一端离开反应器,见图 1.2-2。

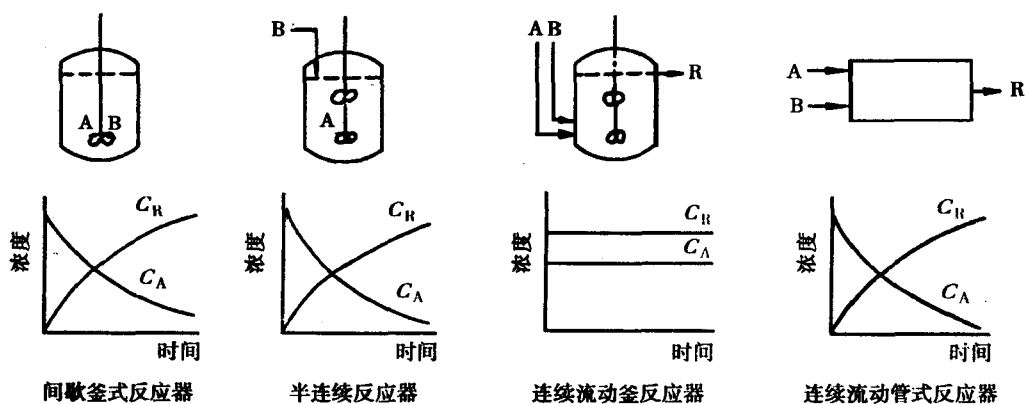
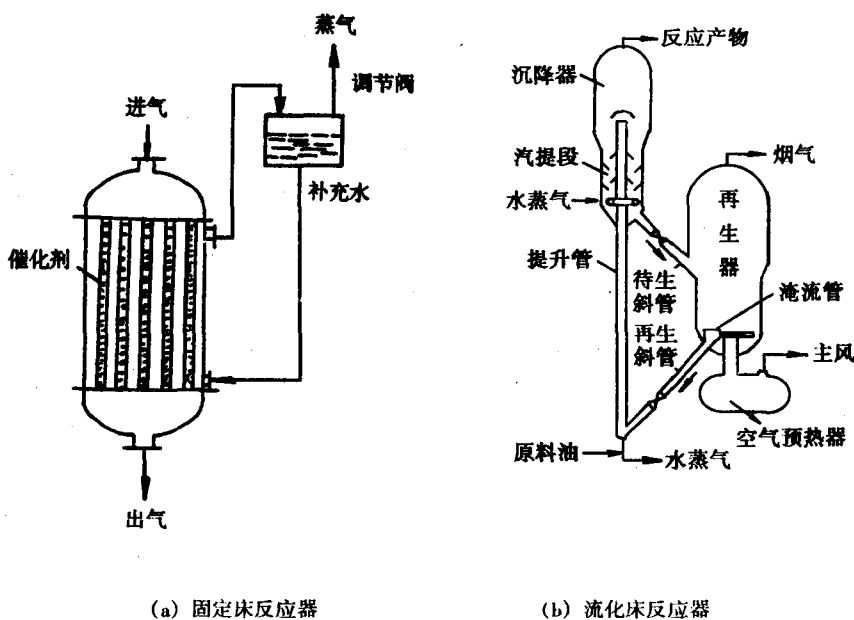


图 1.2-1 均相反应器示意图



(a) 固定床反应器

(b) 流化床反应器

图 1.2-2 气-固相催化反应器

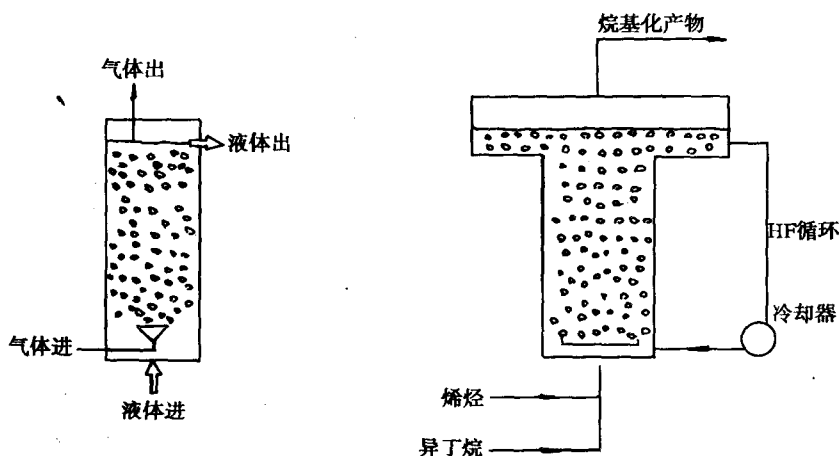
气-液相反应器和不可互溶的液-液非均相反应器也有广泛的用途，如图 1.2-3 所示。

有些反应过程需要用气-液-固三相反应器，通常是气相和液相反应物借助于固相催化剂进行的反应，分为浆态床和滴流床反应器，见图 1.2-4 所示。

在这些反应器的基础上，为满足特定反应条件的需要，常在反应器操作方式、内部结构、催化剂运动方式等方面作调整，派生出各式各样的反应器，如图 1.2-5 所示。

图 1.2-5 (a) 中管式反应器外加物料循环管，调节循环流量可使反应器性能具有连续搅拌反应器的特性；(b) 是列管式反应管，可视为许多根管式反应器并联而成，使单位反应器容积具有较大的传热面积；(c) 是径向反应器，使反应流体沿径向通过催化剂床层，减少流动阻力。

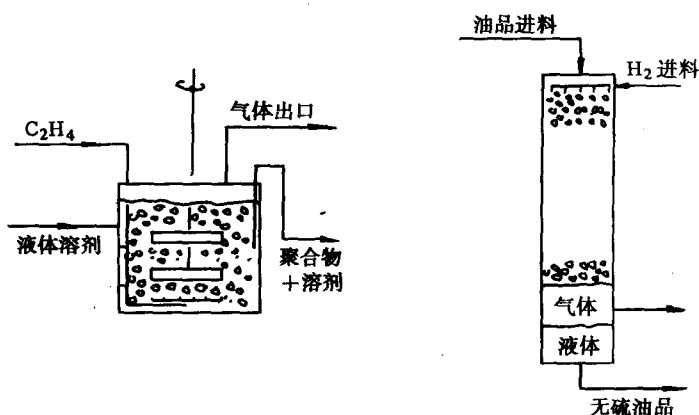
反应器的类型还有许多。一般地说，均相气相反应常用管式反应器；而液相反应或液-固相反应较多采用搅拌釜式反应器；高压反应应用管式反应器较多，而浆态反应则一般采用搅



(a) 气-液相鼓泡式反应器

(b) 液-液相并流反应器

图 1.2-3 气-液与液-液非均相反应反应器示例



(a) 淤浆聚合反应器

(b) 滴流床反应器

图 1.2-4 气-液-固三相反应器

拌釜式反应器。间歇操作的釜式反应器具有灵活可变的特点，多用于精细化工产品的生产。

1.3 化学反应工程学的基本方法

不论是设计、放大或控制，都需要对研究对象作出定量的描述，也就是要用数学方程来表达各参数之间的关系，或称为建立数学模型。反应工程学中的数学模型主要包括以下内容：

(1) 动力学方程式；(2) 物料衡算式；(3) 热量衡算式；(4) 动量衡算式；(5) 参数计算式。

在设计反应器时，如果流体通过反应器前后的压力变化不大，则常作为等压处理，而不列出动量衡算式。对于等温反应，就不需要列出热量衡算式。当然大部分实际化学反应过程中，放热量或吸热量常是很可观的，必须考虑热量的平衡。反应器设计过程中的参数，一般

可从有关手册中查到，也可自己实验测定。任何反应器的设计计算，都需要物料衡算式和动力学方程式。对于非均相反应或非理想流动，则需要分别列出相间传递方程和流动模型方程，这些方程本质上也是属于物料衡算的范畴。

建立模型方程所用的参数，特别是动力学参数和传递参数等，一般需要用实验方法进行测定和回归。实验的规模有实验室小试、中试。小试提供最基础的数据，要求的精度较高。中试的投资较大，除了验证小试所得参数的准确性外，还可提供流动、传递等方面的数据，故对于放大成为生产装置是很有益的。如果有生产装置的系统记录数据，则可根据小试、中试所得出的模型框架，回归得到更为实用和可靠的参数。

本课程所学习的是有关化学反应工程学科的基本知识，许多是在理想的、简化的条件下所提出来的问题。这有助于掌握学科的基本知识和概貌，但实际的反应器设计中涉及的问题要复杂得多。一般要用数值方法求得近似解，这方面的内容需要花费较多的时间去学习，可根据实际需要和条件进一步学习和掌握。

第2章 均相反应动力学

化学反应能否进行, 它能进行到怎样的程度, 这是热力学所要回答的问题。但是一个化学反应以怎样的方式进行, 进行的快慢程度如何, 则是化学动力学的研究范畴。怎样使化学反应在工业上有效地实现, 这是化学反应工程学的主要目的。为此, 必须掌握有关化学反应热力学和动力学的知识。在这一章里, 我们将从化学反应工程的需要出发, 阐述化学动力学中最基本的概念和原理。

2.1 反应速率方程

化学动力学研究的核心问题, 就是反应速率。反应速率是一个化学反应进行得快慢的一种数量表示。因为单位时间的反应量或产量与化学反应进行时所用的原料量有关, 所以, 定义化学反应速率时, 必须考虑这一因素。

2.1.1 反应速率定义及其表示方法

化学反应可以分为两大类: 均相反应与非均相反应。所有反应组分均处于同一相态中时, 它们之间的反应称为均相反应。若反应组分处于不同的相态称为非均相反应。

均相反应的速率定义为: 单位时间内, 单位体积反应混合物中, 某一组分 i 的反应量(或生成量)。

$$r_i \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{dn_i}{Vdt}$$

例如, 有一简单反应 $A \longrightarrow P$

$$(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{dn_A}{Vdt} = \frac{\text{由于反应而消耗 A 的物质的量}}{(\text{单位体积}) \cdot (\text{单位时间})} \quad (2.1-1)$$

$$r_P \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_P}{Vdt} = \frac{\text{由于反应而生成 P 的物质的量}}{(\text{单位体积}) \cdot (\text{单位时间})} \quad (2.1-2)$$

注意以下几点:

(1) 反应速率 r_i 始终是正值

如果是等分子单一反应

$$(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{dn_A}{Vdt} \stackrel{\text{def}}{=} r_P \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_P}{Vdt} \quad (2.1-3)$$

(2) 对于任一不可逆反应 $aA + bB \longrightarrow pP + sS$

各组分的反应速率与它的计量系数成比例

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{r_P}{p} = \frac{r_S}{s} \quad (2.1-4)$$

(3) 定义 $(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{dn_A}{Vdt}$ 是个微分关系式。对于气相反应, 其中 V 可以表示成时间的

函数 $V(t)$, 即随反应进程体积膨胀或收缩。

如改用通常形式 C_A 表示: $C_A = \frac{n_A}{V}$

$$(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dn_A}{Vdt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{d(C_A \cdot V)}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{C_A}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (2.1-5)$$

如果是恒容系统 $\frac{dV}{dt} = 0$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dt} \quad (2.1-6)$$

(4) 在多相体系中, 反应是在相界面或某相内部进行的。

例如液-固相反应中,

$$(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)] \quad (2.1-7)$$

$$(-r'_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{W} \cdot \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})] \quad (2.1-8)$$

$$(-r''_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)] \quad (2.1-9)$$

$$(-\tilde{r}_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V_P} \cdot \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)] \quad (2.1-10)$$

$$(-\tilde{\tilde{r}}_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)] \quad (2.1-11)$$

$$V \cdot (-r_A) = W \cdot (-r'_A) = S \cdot (-r''_A) = V_P \cdot (-\tilde{r}_A) = V_R \cdot (-\tilde{\tilde{r}}_A) \quad (2.1-12)$$

式中 V_P ——固相占体积;

V ——液相占体积;

V_R ——反应器的有效体积, $V_R = V_P + V$ 。

在以后的章节里, 要用到以上定义。

(5) 转化率

如对于反应 $A \rightarrow P$, 转化率

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{\text{反应掉的 A 的物质的量}}{\text{反应开始时 A 的物质的量}} \quad (2.1-13)$$

对上式微分得

$$dn_A = -n_{A0} dx_A \quad (2.1-14)$$

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{n_{A0}}{V} \cdot \frac{dx_A}{dt} \quad (2.1-15)$$

如果恒容,

$$(-r_A) = C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{dt}$$

式中 C_{A0} ——A 的初始浓度。

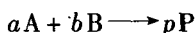
2.1.2 均相反应动力学方程

反应物系中, 所有反应物及生成物 (包括催化剂在内) 都处于同一相中的, 则称为均相

反应。

影响反应速率的参数有浓度、温度、催化剂等，因此，反应速率与上述这些参数成函数关系。

设一均相不可逆反应



在一定温度、一定催化剂的条件下，反应速率与浓度的关系可表示为：

$$(-r_A) = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.1-16)$$

式中， α 和 β 叫做对反应物 A 和 B 的级数， $n = \alpha + \beta$ 为总级数。 α 、 β 的数值通常由实验来确定，它与反应方程式的计量系数并不一致，只有基元反应时， $\alpha = a$ ， $\beta = b$ 。

式(2.1-16)中的比例常数 k 叫反应速率常数，当催化剂一定时，它是温度的函数，与反应物浓度无关。其量纲决定于反应的总级数，为 $[\text{浓度}]^{1-n} \cdot [\text{时间}]^{-1}$ 。

对于气相反应，式(2.1-16)尚可改写成反应速率与组分分压的幂指数关系，即

$$(-r_A) = k_p p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad (2.1-17)$$

式中 k_p 的量纲为 $[\text{浓度}] \cdot [\text{时间}]^{-1} [\text{压力}]^{-n}$ 。

2.1.3 速率常数 k 与温度的关系——Arrhenius 式

式(2.1-16)中的温度效应项经常用一反应速率常数 k 表示。它与反应温度之间的关系对多数化学反应可表示为温度的负指数函数式，即

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.1-18)$$

式中 k ——反应速率常数；

k_0 ——频率因子；

E ——反应活化能；

R ——通用气体常数。

式(2.1-18)是由阿累尼乌斯(Arrhenius)总结了大量实验数据而提出的，因而称为 Arrhenius 公式。其中的活化能 E 是一个重要的动力学参数，它在一定温度范围内是一常数。

将式(2.1-18)取对数，则有

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \quad (2.1-19)$$

将式(2.1-19)对温度 T 微分

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.1-20)$$

将式(2.1-20)积分 ($T_1 \rightarrow T_2$ ，相应地 $k_1 \rightarrow k_2$)，得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.1-21)$$

【例 2-1】邻硝基氯苯的氨解反应是二级反应。由实验测得该反应的速率常数与温度的关系如下：

表 2.1-1 反应常数 k 与温度 T 的关系

T/K	$k/10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	T/K	$k/10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	T/K	$k/10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
413	2.24	423	3.93	433	7.10

试根据以上数据, 确定该反应的速率常数与温度的关系式, 并求出反应的活化能。

解: 由表 2.1-1 数据可得

$\frac{1}{T}/10^{-3}\text{K}^{-1}$	2.421	2.364	2.310
$\ln k$	-8.404	-7.842	-7.250

采用以 $\ln k$ 为纵坐标, 以 $\frac{1}{T} \times 10^3$ 为横坐标的作图法得:

$$\begin{aligned}\ln k &= -\frac{10322}{T} + 16.58 \\ E &= 10322\text{K} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 85.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2.2 单一反应

用一个化学计量式即能表达反应物间量的关系的反应称单一反应。首先考察单一、等温恒容过程。

2.2.1 一级反应 $A \longrightarrow P$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (2.2-1)$$

当 $t=0$ 时, $C_A = C_{A0}$, 积分上式, 得

$$\ln(C_A/C_{A0}) = \ln(1 - x_A) = -kt \quad (2.2-2)$$

即

$$C_A = C_{A0}e^{-kt} \quad (2.2-3)$$

$\ln(C_A/C_{A0})$ 对时间 t 作图, 直线的斜率为 $-k$ 。

2.2.2 二级反应

类型 I $A + A \longrightarrow P$

$$\begin{aligned}(-r_A) &= kC_A^2 \\ -\frac{dC_A}{dt} &= kC_A^2\end{aligned} \quad (2.2-4)$$

当 $t=0$ 时, $C_A = C_{A0}$, 积分上式得

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (2.2-5)$$

或

$$\frac{1}{C_{A0}} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} = kt \quad (2.2-6)$$

类型 II $A + B \longrightarrow P$

$$(-r_A) = kC_A C_B \quad (2.2-7)$$

$$C_{A0}x_A = C_{B0}x_B$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}(1-x_A)(C_{B0}-C_{A0}x_A) \quad (2.2-8)$$

令初始浓度比

$$M = C_{B0}/C_{A0}$$

$$C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}^2(1-x_A)(M-x_A) \quad (2.2-9)$$

积分得: $k(C_{B0}-C_{A0})t = \ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_A \cdot C_{B0}} = \ln \frac{C_B}{M \cdot C_A} \quad (2.2-10)$

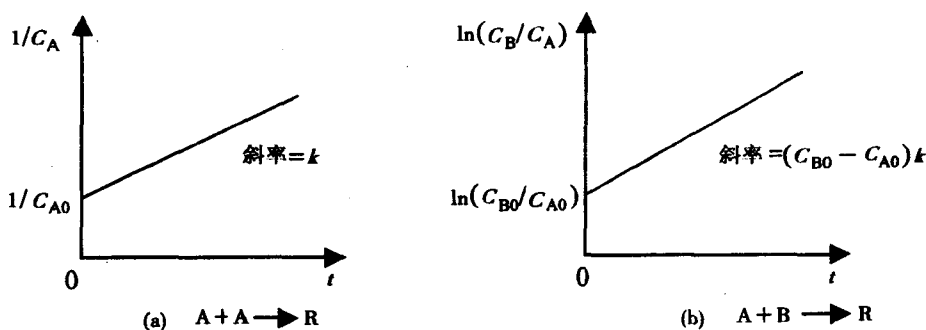
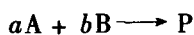


图 2.2-1 二级反应的线性回归

如果初始浓度比 $M=1$, 即 $C_{A0}=C_{B0}$ 的情况与类型 I 相同。

如果



$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B = kC_{A0}^2(1-x_A)(M - \frac{b}{a}x_A)$$

$$\ln \frac{C_B C_{A0}}{C_A C_{B0}} = \ln \frac{M - (b/a)x_A}{M(1-x_A)} = C_{A0}(M - \frac{b}{a})kt \quad (2.2-11)$$

类型 I 中 $1/C_A$ 对 t 的关系见图 2.2-1 (a), 类型 II 中 $\ln \frac{C_B}{C_A}$ 对 t 的关系见图 2.2-1 (b)。

2.2.3 n 级反应 $nA \rightarrow P$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1)kt \quad (n \neq 1) \quad (2.2-12)$$

或

$$(1-x_A)^{1-n} - 1 = (n-1)kC_{A0}^{n-1}t \quad (2.2-13)$$

表 2.2-1 为单一反应的速率方程的积分形式。

表 2.2-1 单一反应的速率方程的积分形式^①

反应系统	反应速率方程	积分形式	半衰期 $t_{1/2}$
0 级	$(-r_A) = k$	$kt = (C_{A0} - C_A)$	$C_{A0}/(2k)$
1/2 级	$(-r_A) = kC_A^{1/2}$	$kt = 2(C_{A0}^{1/2} - C_A^{1/2})$	$2(1 - 1/\sqrt{2}) \cdot \sqrt{C_{A0}}/k$
1 级	$(-r_A) = kC_A$	$kt = \ln(C_{A0}/C_A)$	$\ln 2/k$
2 级 I 型	$(-r_A) = kC_A^2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$	$1/(kC_{A0})$
2 级 II 型	$(-r_A) = kC_A C_B$	$kt = \frac{a \ln [(C_{A0}/C_A)(C_B/C_{B0})]}{(aC_{B0} - bC_{A0})}$	$\frac{a}{k(aC_{B0} - bC_{A0})} \ln(2 - \frac{bC_{A0}}{aC_{B0}})$
3 级 I 型	$(-r_A) = kC_A^3$	$kt = \frac{1}{2} (\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2})$	$\frac{3}{2kC_{A0}^2}$
3 级 II 型	$(-r_A) = kC_A^2 C_B$	$kt = \frac{-a}{(bC_{A0} - aC_{B0})} (\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}) + \frac{ab}{(bC_{A0} - aC_{B0})^2} \ln \frac{C_A C_{B0}}{C_B C_{A0}}$	$-\frac{a}{kC_{A0}(bC_{A0} - aC_{B0})} - \frac{ab \ln(2 - bC_{A0}/aC_{B0})}{k(bC_{A0} - aC_{B0})^2}$
n	$(-r_A) = kC_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1} (\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}})$	$\frac{(2^{n-1} - 1)}{kC_{A0}^{n-1}(n-1)}$

①a、b 为计量系数

【例 2.2-1】 气相反应 $A \rightarrow 3P$ 为一级反应，速度常数 $k = 0.5 \text{ min}^{-1}$ ，反应在恒容间歇式反应器中进行。求 1min 后体系的总压。进料状况如下：

- a) 纯 A, 0.1MPa; b) 纯 A, 1MPa;
c) 10% 的 A 和 90% 的 I (惰性组分) 混合物, 1MPa。

解：

$$(-r_A) = -\frac{dn_A}{Vdt} = kC_A$$

$$C_A = n_A/V = p_A/RT$$

$$(-r_A) = -\frac{dp_A}{RT \cdot dt} = kp_A/RT$$

即

$$-dp_A/dt = kp_A \quad (1)$$

任意时刻的总压 π 为各组分分压 p_A , p_P , p_I 之和

$$\begin{aligned} \pi &= p_A + p_P + p_I \\ &= p_A + 3(p_{A0} - p_A) + p_I \\ &= 3p_{A0} - 2p_A + p_I \end{aligned}$$

$$p_A = \frac{3p_{A0} + p_I - \pi}{2}$$