

化学反应器设计

第一卷

原理与方法

〔美〕霍华德·F·拉塞 著

化学工业出版社

化 学 反 应 器 设 计

第 一 卷

原 理 与 方 法

〔美〕 霍华德.F. 拉塞 著

华东石油学院

北京化工研究院 译

上海化工设计院

化 学 工 业 出 版 社

全书共分五篇。第一篇为基础数据和设计原理；介绍反应动力学的理论和应用；从化学和物理方面讨论非均相催化作用和固体催化剂；介绍动力学模型和收集放大设计所需数据的方法，第二篇为反应器设计通论；介绍反应器类型和操作方式的选择和一般设计问题。第三篇讨论几种主要类型的单相反应器；介绍均相管式、搅拌式、固定床和流化床反应器的设计程序。第四篇为多相过程反应器的设计，包括气液反应器和液液反应器。第五篇为实例讨论。全书分两卷出版，前四篇为第一卷，第五篇为第二卷。

参加本书（第一卷）翻译单位有：华东石油学院、北京化工研究院、上海化工设计院。前言、第一章至第七章翻译人员有：沈复、杨继涛、赵兰玉、李象蓉、陆邦庆、贾宽和、林世雄、钱家麟（华东石油学院）。第八章至第十三章翻译人员有：谢立凡、缪雪如、赵文斌、蒋学权、彭成中（北京化工研究院）。第十四、十五章翻译人员有：施立才、甘宽、吴锦明、李康翎（上海化工设计院）。译稿最后由华东石油学院陆庆邦和杨光华统一审校。

本书可供化工、炼油、轻工等工业部门的工程技术人员和高等学校有关专业师生参考。

Howard F. Rase
CHEMICAL REACTOR DESIGN
FOR
PROCESS PLANTS
vol. one

PRINCIPLES AND TECHNIQUES

John Wiley & Sons, Inc.

New York, London, Sydney, Toronto, 1977

化学反应器设计

第一卷 原理与方法

华东石油学院 北京化工研究院 上海化工设计院 译

化学工业出版社出版

（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发行

开本787×1092¹/₁₆印张29¹/₂字数746千字印数1—6,500

1982年12月北京第1版1982年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3406定价3.00元

前 言

本书系为从事化学反应器设计或操作的专业工程技术人员而写的。除可作为专业人员参考资料外,本书亦可作为高级设计课程,包括进修课程的教材。

本书的内容、书写方式和编排是以熟练专业技术人员的需要为基础。他们不仅要在期限紧迫的情况下决定复杂的设计方案时找到可靠的依据,而且还希望能对已有的数据和有关原理有全面的了解。有了这种透彻的理解之后,才能满怀信心地作出对一个可靠的设计来说必不可少的、困难而苛求的判断。

基于这样的构思,本书的内容就自然地分成以下五篇。

第一篇讨论热力学和反应动力学,并对反应器设计所需要的数据作了专门介绍。主要考虑的内容是:具有实用价值的原理、实验技术和催化剂的特性,对此作了详细的介绍;同时还介绍了不少有用的图和表,包括为选用工业上可用的催化剂所需的实用指南;以及催化剂毒物的明细表。由于理论上涉及动力学模型在内的、令人满意的设计程序并非总是可能做到或在经济上可行,故本书考虑了收集放大数据的各种方法。各类反应器的实际放大程序则分别在以下各章中叙述。

第二篇讨论选择反应器类型和操作方式的一般程序,包括所有反应器的某些共同设计问题。重点讨论安全性、可靠性和收率,包括判断这些重要问题的方法。

第三篇讨论适用于单相流体的反应器的主要类型。介绍均相管式、搅拌式(连续或间歇)、固定床和流化床反应器的设计程序。由于这些系统化学反应现象通常占优势,所以动力学及热力学数据用于这些系统最为成功。

相反,第四篇中所叙述的多相流体反应,则往往是受输运过程(传递过程)的控制,故主要取决于特定反应器类型的具体特征。表面效应极为重要,所以在许多情况下,用中间试验装置的数据来进行小心的放大,可能是唯一可靠的设计程序。对于这种多相系统的设计问题本书将分别就每一种特定的反应器类型加以介绍,而对其放大程序则特别作了重点讨论。

对所有概念的最终检验,特别在工程技术领域中,在于把它们应用于实际问题。有关这方面的问题本书将在第二卷的第五篇中用14种实例加以论证说明。这些讨论全是关于工业上重要的反应和反应器的类型,并且直接涉及到许多现实中常见的难度较大的决定。在这种场合下,往往会出现许多可引起争议的地方,但为了节约篇幅,本书对不同方案的讨论将有所限制,可以如此理解,即这些问题可如同例题所述作类似的处理。

本书第一卷叙述的是主要的原理和方法,第二卷介绍的是应用于工业上的重要设计问题的实例。两卷内容的划分则是考虑了有利于各卷发挥其作用。一卷中常引用的实例讨论以及符号说明和附录都一并放在第二卷中。这样的安排有利于将两卷并行使用,从而就无须从书的正文跳到第一卷末去查对符号说明或者去审查有关实例讨论和附录。不过在第一卷之后还是收进了符号说明部分以使其本身完整。第一卷的索引则包括了两卷的全部内容^①。

虽然本书的内容是如上所述按逻辑次序编排的,但在编写中还是做了很大的努力以便读

① 译本中索引从略。——译注

者有可能根据其需要和兴趣而随时选读两卷中的任何部分。为此，当读者要寻找某一有关的具体题时，可以根据参见注查阅本书中有关的讨论和理论阐述部分，也可以根据引用的书刊去查阅其他丰富的文献。

作者对得克萨斯大学过去的许多研究生表示感谢，他们在本人的设计课程中担任了助教，参加了拟订学生用的计算机程序的工作，某些程序已编入本书的实例中。

作者还对其同事们M. 范 温克尔和D. R. 保罗两教授所提出的建议表示真诚感谢，以前的同事G. W. 道林博士创立了若干较为复杂的计算机程序。孟山都化学公司的 J. R. 费尔博士在作者开始打算为满足专业工作人员的需要而编写本书时就给予了鼓励。

H. F. 拉塞 1977年1月

导 言

虽然在工艺装置中反应器并不总是最费钱的部分，但它总是关系最大的部分。任何工艺过程在经济上是否能成立，受到其产物的收率和质量的影响极大，而这些因素在很大程度上受反应步骤的支配。即使反应器之后有一些分离装置，而反应器的设计和性能仍会极大地影响循环物料的质量和数量，而物料循环是关系操作费和能量费的一个很重要的方面。所以在工艺设计和模拟工作中，反应器的设计和分析必须遵循正确无误的程序，并采用一致而可靠的数据。

在工厂设计和过程模拟工作中广泛使用计算机的结果会造成许多“千篇一律的”（“canned”）设计程序和数据库，如果不有意识地加以防止，则很有可能使设计者对于所设计的问题得不到理解和“感受”（“feel”），而且还不能判断所用的数据和方法的各种误差所引起的后果^①。数据不精确和错用设计程序都会对工厂的运行及其经济效果产生严重的影响。对于其他设备来说，留有余地的设计往往可以弥补所用数据和方法的不当之处，但对反应器来说，这样做就可能很危险。它可能导致过度的反应产生不希望的杂质，甚至可能使这个工艺过程失去存在的价值。

任何一个从事反应器设计、操作或事故处理的人员必须要对这些反应和所用的催化剂有透彻的了解；必须要对那些作为反应速率数据和放大数据来源的实验过程很熟悉，以便对计算的精确性和可靠性心中有数；还必须对用于发展数学模型的放大程序中的原理和假设具有精辟的知识。本书第一篇中讨论了上述目的所必需的理论 and 必要的实验方法。本书第一卷的其余三篇则涉及这些原理应用于设计特定反应器的方法。正如对其他工艺设备一样，为了解决操作问题或改进收率和产量，反应器设计所用的数学模型和放大程序也可以有效地用来作过程模拟和对现有装置作运转分析。

① 见D. Zudkeritch, Hydrocarbon Process, 54(3), 97 (1975)。

目 录

第 一 卷

导言

第一篇 基础数据 and 设计原理	1
第一章 反应速率·理论与应用.....	1
第二章 非均相催化作用的化学特性.....	26
第三章 固体催化剂的物理性质.....	64
第四章 理想化模型, 实用的速率式及解析求解.....	92
第五章 获取设计数据的实验方法和设备.....	117
第二篇 反应器设计通论	159
第六章 反应器的类型和操作方式的选择.....	159
第七章 一般设计考虑.....	184
第三篇 单相反应器	201
第八章 搅拌-槽式连续反应器 (均相).....	201
第九章 管式反应器的通用设计模型.....	239
第十章 管式均相反应器.....	255
第十一章 固定床催化反应器.....	298
第十二章 间歇与半间歇反应器.....	339
第十三章 气体流化床反应器.....	354
第四篇 多相过程反应器的设计	383
第十四章 气-液反应器.....	383
第十五章 液-液反应器.....	438
符号说明.....	449

第 二 卷

导言

第五篇 实例讨论	1
实例讨论101 苯乙烯聚合.....	2
实例讨论102 乙烷裂解生产乙烯.....	8
实例讨论103 急冷器.....	22
实例讨论104 甲苯脱烷基.....	25
实例讨论105 变换反应.....	30
实例讨论106 氨合成.....	43
实例讨论107 二氧化硫氧化.....	60
实例讨论108 催化重整.....	68

实例讨论109	氮氧化	78
实例讨论110	苯二甲酸酐生产	84
实例讨论111	水蒸汽转化	90
实例讨论112	氯乙烯聚合	94
实例讨论113	棉子油间歇加氢	107
实例讨论114	加氢脱硫	120
附录		123
附录 A	常用常数和系数	123
附录 B	容器设计和成本	125
附录 C	压缩机功率及费用	133
附录 D	传热系数、填充床的有效导热系数及扩散系数	139
附录 E	物性数据来源选介	142
附录 F	水的管侧传热系数	144
附录 G	催化剂床层的惰性支承物	145
符号说明 ^❶		146

❶ 全书所有符号的定义均见本节。正文中第一次使用时也有定义。

第一篇 基础数据和设计原理

设计反应器所需要的主要数据部分必须在实验室或中间试验装置上针对某个具体反应或某些具体反应进行研究而得。由实验数据得出的速率方程式可用来与热力学数据和传递数据相结合以发展成为设计模型，否则可使用放大程序来求得工业反应器的适宜结构和尺寸。

本篇的目的是讨论某些适用的反应理论并对应用于反应器设计的方法作出建议。为此，必须依次对反应速率理论、热力学、固体催化剂的性能和选择、反应器的理想化模型、和取得实验数据的方法进行讨论。各种放大方法对每一类型反应器来说都是独特的，故在第三、四篇中分别就每一类型反应器进行讨论较为方便。

第一章 反应速率·理论与应用

反应动力学的研究开始于百余年前。1850年威尔海姆(Wilhelmy)观测到蔗糖水解为葡萄糖及果糖的速率与存在的蔗糖浓度成比例。这个概念在1863年由古德伯格(Guldberg)及瓦格(Waage)概括为质量作用定律。按照现代的术语，这个定律可叙述为：化学反应的速率与每种反应物的浓度成比例^[1]。在这些早期发现之后，随之而来的是进行多年的实验与理论研究。这些研究对于认识化学反应的基本规律作出了重大的贡献。这种成就的一个重要“副产物”就是发展了求取反应速率的精确数据和以数学形式表示这些数据的方法，因此能够预测所研究条件之外的其他条件下的反应速率，关于这方面本书将着重予以考虑。扩大有限实验数据的能力，在化学反应器的设计和操作中具有不可估量的价值。如果以适当方法把单位体积反应混合物的反应速率对整个反应时间加以平均，就可算出预期产率下所需的反应器尺寸，或者，用已知尺寸的反应器也可确定其产率。霍根(Hougen)和沃森(Watson)在他们为化学工程师所撰写的应用动力学经典著作^[2]中，系统地发展了运用动力学达到这些目的的方法。他们的工作是立足于对当时化学动力学和化学反应机理的充分研究之上，因而应当提醒人们，只有同样致力于认识有关特定系统的化学规律时，才能有把握设计反应器。

和一切工程上的努力一样，人们必须在把问题彻底弄通和受时间及措施的限制之间加以权衡。大多数工业上化学反应的复杂性，往往迫使在运用动力学关系时进行高度的简化或求助于逐级放大。在任何一种情况下，熟悉化学动力学的基本概念对于决定方案能有很大的价值。扼要叙述一些较重要的概念正是本章的目的。

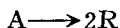
一、定 义

复习一下若干最普通的术语及概念的定义，有助于回忆或消化任何科学领域（特别是一种古老领域）的丰富基础知识。

1. 速率方程式或速率定律

正如威尔海姆及古德伯格与瓦格最初所提出的那样, 反应速率仍然被表示为反应物瞬时浓度或与浓度有关参数(例如分压)的函数。虽然方程的形式最初可以根据机理从理论上推演出来, 但最终还必须通过实验加以证实。在这个意义上, 所有的速率方程都是经验式。

通过一个正向速率基元反应(elementary reaction)的简单例子, 可以用浓度 C_A 及 C_R 、时间 t 、速率常数 k_c 及 k_p 表示组成速率方程的各个部分:



$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_c C_A = \frac{1}{2} \frac{dC_R}{dt} = \frac{1}{2} r_R \quad (1.1)$$

式中 $(-r_A)$ 是 A 的消失速率, 单位为, A 转化的摩尔数/(体积)(时间); (r_R) 是 R 的生成速率, 单位为, R 生成的摩尔数/(体积)(时间)。

另一方面, 对于气体则通常用分压代替浓度。由于理想气体的 $C_A = n_A/V$; $V = n_T R T / P$ (式中 n_A 为 A 的摩尔数, n_T 为总摩尔数), 故方程式 1.1 成为

$$(-r_A) = k_c \frac{n_A P}{n_T R T} = \frac{k_c}{R T} P_A = k_p P_A \quad (1.2)$$

式中 P_A 系 A 的分压; R 是以压力和体积单位表示的气体定律常数; T 是绝对温度。在反应级数为 n 和非理想气体混合物的压缩因子为 z_m 的一般情况下:

对于一个反应物

$$(-r_A) = \frac{k_c}{(z_m R T)^n} P_A^n = k_p P_A^n \quad (1.3)$$

对于数个反应物

$$(-r_A) = \frac{k_c}{(z_m R T)^n} P_A^a P_B^b = k_p P_A^a P_B^b \quad (1.4)$$

在式 1.4 中, 反应级数 $n = a + b$ 。

因此, 两个比例常数之间的关系为

$$k_p = \frac{k_c}{(z_m R T)^n} \quad (1.5)$$

这些常数有各种不同的称呼, 如速率常数、反应速度常数、比反应速率或速率系数。它们的单位取决于方程式的形式, 对于以浓度表示的方程式, 速率常数的下标规定用 C, 对于以分压表示的方程式则规定用 P。

对于可逆反应的每一步骤, 可根据质量作用定律来表示动态平衡, 这样, 在平衡时正、逆反应速率相等:



式中 k'_c 是逆反应速率常数。平衡时, $(-r_A) = 0$, 且

$$\frac{C_R C_S}{C_A C_B} = K_c = \frac{k_c}{k'_c} \quad (1.7)$$

式中 K_c 是用浓度表示的平衡常数。因此, 将方程式 1.6 与 1.7 相结合得:

$$(-r_A) = k_c \left(C_A C_B - \frac{C_R C_S}{K_c} \right) \quad (1.8)$$

对于以分压表示的速率, 同样可得:

$$(-r_A) = k_p \left(P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K_p} \right) \quad (1.9)$$

式中 K_p 是以分压为单位的平衡常数。

2. 反 应 级 数

反应级数 n 只不过是速率方程式中浓度项的指数和。因为速率方程式必须由实验数据确定, 所以应选择与实验数据拟合最好的指数组合作为反应级数。正如下面将要讨论的那样, 只有当反应是基元反应时, 级数才与反应方程式的系数有关。习惯上也把速率方程式中某一反应物浓度项的指数说成是该反应物的级数。

3. 机 理

大多数反应都包含一系列复杂的步骤, 这些步骤称为反应机理。每一步骤称为一个基元反应。除一些单分子反应外, 每一步骤的速率以该步骤中反应物的浓度表示, 浓度的指数为反应方程式中相应的系数。某一给定反应物消失的净速率或某一给定产物生成的净速率都是由最慢的一步或几步所控制。化学家对动力学最感兴趣的大多与反应机理有关。反应、速率应当根据正确的机理表示出对浓度的依赖关系。显然, 速率方程式与机理的一致可能是偶然的, 或者仅能适用于较窄的条件范围, 其他方法如同位素标记以及各种光谱分析对于发展一个明确的机理也是必需的^[3]。

有一个这样的反应机理, 它是链式反应的一个典型例子, 已经研究了多年, 而其最新说法之一如下^[3]:

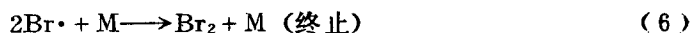
总反应



机理



式中 M 是任何其他分子



甚至这种经过多次研究的反应机理, 由于不断获得新的见解而一再受到怀疑。大多数工业上的反应机理, 特别是非均相催化反应 (heterogeneous catalyzed reaction) 的机理, 在细节上达不到如此详尽的认识。就其他更为关键的技术及科学需要而论, 努力发展工业条件下的反应机理很难说是值得的。然而, 不论是根据他人对同一反应系统的有限研究, 或是根据对类似系统研究的推论, 应用动力学家总会得到关于反应机理的一些有价值的看法。这种背景为速率方程式的理论推导从概念上提供有用的构想, 并且提出了可用实验数据检验的、合理的速率表达式。

虽然, 反应器设计只需要能够拟合有关操作范围内的数据的速率方程式, 但是, 一种既

能与有关数据拟合，又能与现有反应机理知识有某些关联的速率方程式却是更为有力的工具。以这种知识为基础的速率方程式可能产生相当惊人的更为深刻的认识，而当采取完全经验方法时，则这些认识可能被忽略。参考前面给出的HBr反应机理，如果因为不存在溴原子的净消耗，而认为反应（2）和（6）达到平衡，则可应用下述简化的反应机理：



根据这一机理，HBr的净生产速率可以表示如下^[2]：

$$\begin{aligned} r_{\text{HBr}} &= \frac{2k_{c4}k_{c2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}K_{c1}^{1/2}[\text{Br}_2]}{k_{c3}[\text{HBr}] + k_{c4}[\text{Br}_2]} \\ &= \frac{2k_{c4}(k_{c2}/k_{c3})[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}K_{c1}^{1/2}}{\{[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]\} + (k_{c4}/k_{c3})} \end{aligned} \quad (1.10)$$

式中带方括弧的各项代表浓度。

将各常数合并，采用两个新的常数 k_{c0} 和 k_{cm} ，则式1.10可简化为

$$r_{c4} = \frac{k_{c0}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_{cm} + \{[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]\}} \quad (1.11)$$

对于这个反应，式1.11是一个由实验确定的典型经验表达式。显然，式1.10包含着更多的内容，并对常数和反应的本质提供较深入的认识。例如， k_{c0} 随温度的变化，在较大范围内将不一定遵循一般的对温度的依赖关系，因为它含有一个放热平衡常数。

即使为了方便起见，在设计计算中采用式1.11，但由式1.10以及由有关反应机理对此反应提供的认识仍然具有很大的价值。在一些期刊、书籍以及各种定期专题述评中，如能找到这些反应机理的知识，反应器设计者应当尽量加以利用。

4. 反应的半寿期

动力学家常常根据消耗掉50%反应物所需要的时间（ $t_{0.5}$ ），对反应进行比较。在比较自由基聚合反应的引发剂中，在工业上使用半寿期一词是非常普遍的。

5. 转化率，选择性与收率

转化率、选择性与收率对于说明催化剂的性能以及减少速率方程式中变量的数目是几个很方便实用的名词。转化率 X_A 表示加入每一摩尔的A所转化掉的A的摩尔数；或表示对进料总摩尔数所转化掉的A的摩尔数，以 X_{AT} 表示。选择性及收率的定义见（162—163）页。

二、温度对反应速率的影响（阿雷尼厄斯方程）

十九世纪后期，阿雷尼厄斯（Svante Arrhenius）首先发表了描述反应速率常数与温度间依赖关系的方程式^[4]。它是以反应物与其活化态之间达到平衡的假定为依据的。从此以后，活化态的概念就在所有的主要理论中流传下来。根据阿雷尼厄斯最初进行的蔗糖转化实验，平衡常数可利用活化糖的浓度 $C^\ddagger$ 表示如下：

$$K_c^\ddagger = \frac{C^\ddagger}{C} = e^{-\Delta H^\ddagger/R'T} e^{\Delta S^\ddagger/R'} \quad (1.12)$$

式中 $\Delta H^\ddagger$ 及 $\Delta S^\ddagger$ 分别为活化焓及活化熵， R' 是以热量单位表示的气体定律常数。将上式进行微分，得

$$\frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R'T^2} \quad (1.13)$$

在 T 和某一基准温度 T_0 之间积分，得

$$K_{cT}^\ddagger = K_{cT_0}^\ddagger e^{\Delta H^\ddagger(T-T_0)/R'T_0T} \quad (1.14)$$

如果反应速率 $\propto C^\ddagger \propto CK_c^\ddagger$ ，且速率 $= k_c C$ ，则

$$\frac{r_T}{r_{T_0}} = \frac{(k_c)_T}{(k_c)_{T_0}} = \frac{(K_c^\ddagger)_T}{(K_c^\ddagger)_{T_0}} = e^{\Delta H^\ddagger(T-T_0)/R'T_0T} \quad (1.15)$$

因此，

$$(K_c)_T = (K_c)_{T_0} e^{\Delta H^\ddagger/R'T_0} e^{-\Delta H^\ddagger/R'T} \quad (1.16)$$

否则用活化能 E 和指数前因子 (preexponential factor) 或频率因子 (frequency factor) A 表示，就可以写成更普遍的形式：

$$k_c = A e^{-E/R'T} \quad (1.17)$$

阿雷尼厄斯发现：式1.16与他的试验数据相符，而且其普遍形式（式1.17）随后已成功地应用于数千种反应。严格说来， E 项既可以是内能，也可以是焓，就气体反应来说，它与化学计算式有关。但它照例是要由实验来确定的。

三、反应速率理论

对于大多数反应，预测反应机理和具有准确速率常数的相应速率方程的理想一直还没有实现。尤其是工业反应通常过于复杂，不采用迄今为止所发展的各种理论方法。但是，有两个重要的理论（或模型）作为推理中的概念构想是有价值的，而且它们对于指导实验以及决定设计和操作方案可能是有用的。

1. 碰撞理论（模型）

碰撞理论 (Collision theory) 本质上是力学性质的理论，它建立在两个分子通过碰撞发生反应以及反应速率是与活化碰撞数目成比例的概念之上。属于这种概念的若干方法已为人们所接受，其中，硬球模型 (hard-sphere model) 用于说明化学反应是最通行的。按此模型，分子可以用单个分子的直径来表示。这就把反应分子想象为多少类似于撞击着的台球，故此模型具有形象化的优点。

对硬球模型主要有以下几点假设^[5]：

1. 分子是坚硬的弹性圆球，因而，彼此的运动仅受碰撞的影响。未电离的分子之间的引力在非常短的距离内才发生作用，而且，忽略了这种引力的硬球模型足以胜任测量碰撞的速率；

2. 可以忽略两个以上分子发生的碰撞数。实际上，这就把理论的阐述限制到低密度气体系统；

3. 反应速率等于全部碰撞数与一个分率 J_R 的乘积， J_R 表示引起反应的那一部分碰撞。 A 和 B 两种分子间的总碰撞数由半径为 σ_{AB} 的一个圆球所扫过的体积乘以单位体积内 B 分子

的数目来计算。A 与 B 间的相对质量速度可从气体分子运动理论获得。

对于 A 与 B 间的双分子反应，详尽的推导^[5]得出的速率表达式为 $(-r_A) = k_c C_A C_B$ ，而对于 k_c 则为下列表达式

$$k_c = J_R N_0 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \sigma_{AB}^2 \quad (1.18)$$

式中 N_0 为阿伏加德罗常数 (Avogadro's number); M_A 及 M_B 是表示化合物的分子量; σ_{AB} 系碰撞时两分子间的距离。

影响 J_R 的主要因素是碰撞分子的取向以及具有能量为 E 的碰撞分子的碰撞分率。反应分子必须按一定的方位取向，以使相互作用的基或键彼此接近。这种情况在数学上传统地用符号 p ——即空间因子 (steric factor)——表示。空间因子表示具有适当取向的碰撞分子的碰撞分率。虽然不能计算出 p ，但它已经证明是推理的一个有用的工具。

活化能是通过下述假定引入的，即仅当碰撞分子的相对动能超过最小能量 E 时反应才能发生。

具有这种过剩能量的部分已被证明为 $e^{-E/RT}$ ^[6]，因此 J_R 成为

$$J_R = p e^{-E/RT} \quad (1.19)$$

所以

$$k_c = p N_0 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \sigma_{AB}^2 e^{-E/RT} \quad (1.20)$$

因而，阿雷尼厄斯方程式中的因子 A 看来略受温度的影响，即与 $T^{1/2}$ 有关。但是，这种影响还不足以改变阿雷尼厄斯图形的直线性，而且在大多数情况下可予以忽略。

由于不能求出 p 的值，而 σ_{AB} 则一般由粘度数据计算。近年来常常把这两个参数并在一起^[5]：

$$\sigma_c = \sigma_{AB} p^{1/2} \quad (1.21)$$

因子 σ_c 与碰撞截面有关，已经利用高能反冲原子技术 (hot-atom techniques) 及分子束实验确定出一些反应的碰撞截面。这些实验是复杂的，并且是为阐明那些可以进行这种试验的的空间因子本性而设计的。尚不能指望这种数据可供各种工业反应所用。

碰撞模型的评价

虽然对于碰撞模型已经做出了比较详尽的阐述，但是，除了为数甚少的简单反应外，一切形式的碰撞理论均告失败。失败的原因可概述如下^[1,3]。

1. 没有包括反应分子的取向，对于大分子这种取向是重要的。没有一种先验的方法可以预测空间因子 p 的较低值。

2. 转动和振动的自由度应该是重要的，但它们都未被考虑。

3. 碰撞概念不能用于催化表面，因为非均相催化反应速率与气相中的碰撞无关。

4. 势能表达式过于简单。

这种模型在概念上是有意义的，并且可以估算出一些数据的数量级。表1-1列出以 $p=1$ 为基准的频率因子是很典型的。尽管不能估算出空间因子的恰当数值，但碰撞模型确实给我们以这样的启示：即低压下简单气体反应的速率应与反应物的浓度成比例。多年来，很多实验结果证实了这种比例关系以及在恒温下 k_c 值的不变性。用于理想气体的碰撞模型，在这个意义上取得的早期成功，使得在速率方程式中采用浓度已成为一种传统，这种传统即使在理论上未必能证明这是正确的，但一直还是推广到各类反应的经验方程式中。在许多情况下，

表 1-1 频率因子的范围⁽⁵⁾

浓度单位	频率因子		
	分子个数/毫升	摩尔/毫升	摩尔/升
单分子反应	$10^{13}-10^{14}\text{秒}^{-1}$	$10^{13}-10^{14}\text{秒}^{-1}$	$10^{13}-10^{14}\text{秒}^{-1}$
双分子反应	$10^{-10}-10^{-9}\text{毫升}\cdot\text{分子个数}^{-1}\text{秒}^{-1}$	$10^{14}-10^{15}\text{毫升}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{秒}^{-1}$	$10^{11}-10^{12}\text{升摩尔}^{-1}\text{秒}^{-1}$
叁分子反应	$10^{-32}-10^{-31}\text{毫升}^2\cdot\text{分子个数}^{-2}\text{秒}^{-1}$	$10^{15}-10^{16}\text{毫升}^2\text{摩尔}^{-2}\cdot\text{秒}^{-1}$	$10^9-10^{10}\text{升}^2\text{摩尔}^{-2}\text{秒}^{-1}$

只有压力或溶液浓度在一个很小的范围内, 给定温度下的 k_c 值才是常数, 这表明本来应该采用一种更加复杂但尚属未知的关系。

2. 过渡状态理论或绝对反应速率理论

过渡状态理论 (transition state theory) 或绝对反应速率理论 (theory of absolute reaction rates) 有赖于对一个反应势能表面的估定和活化络合物处于热力学动态平衡的假设。

(1) 势能表面

随着量子力学的出现, 计算化学反应的势能表面至少在理论上已经成为可能。但是, 这种计算是如此的繁琐, 以至于必须做出各种简化假定, 而得到的也只能是半经验的结果。用电子计算机进行计算, 应能获得较严格的结果, 但是, 在过去25年中风行的半经验性资料, 对于本章所要阐述的论题而言, 仍将证明是有用的。

艾林 (Henry Eyring)^[7-9] 把这理论发展成目前的形式, 并且通过他那演说和写作方面的非凡才能, 他做了许多宣传使这一理论成为化学家和化学工程师进行推理的有力工具。

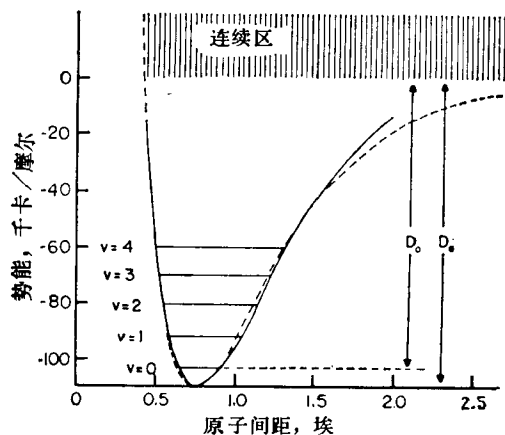


图 1-1 氢在其基态的势能曲线⁽⁷⁾ (D_0 、 D_e 表示离解热, v 为振动能级)

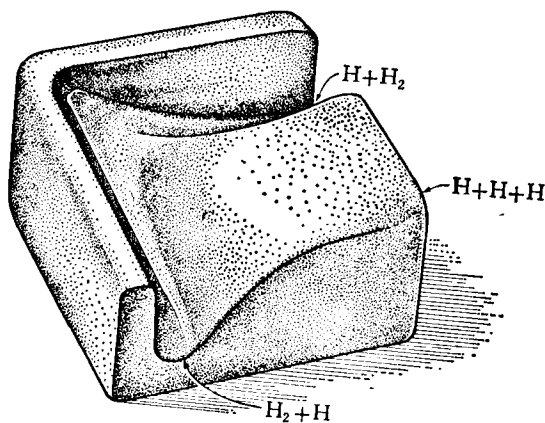


图 1-2 三个氢原子的势能表面透视图⁽⁹⁾

双原子分子, 例如氢的势能可以用图 1-1 所示的二维空间来描述。曲线的左半部分表示斥力, 曲线的右半部分表示吸力。在原子间隔为0.75埃处的最小势能表示两个氢原子的平衡核间距。那么, 如果我们要考虑 $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ (正-仲氢变换) 反应的话, 为了充分描绘势能图的形状, 就必须使用三维空间坐标的图形。

图1-2是一个透视图,它表示根据最初计算的等值线所得出的势能表面^[9]。轴 r_1 和轴 r_2 间成 60° 夹角,能以单个粒子沿表面运动的形式表示三个氢原子的相对动能。这样,图1-2中沿表面运动的粒子的轨迹即表示反应途径。图中左上方及右下方的两个谷表示 $H + H_2$ 及 $H_2 + H$ (分别为反应物及产物),而右上方的高台表示此体系离解为三个氢原子^[8]。

如果想像有一个弹子位于右下方的谷内,那么,就可以对反应途径及能量关系作进一步的了解。停留于谷口的弹子正对着一个朝图形外侧急剧升起的陡坡,这是由于当氢原子被迫靠近到小于平衡间距 0.75 埃时它们之间的斥力引起的。弹子到达左上方另一谷口的最合理路径是沿平行于 r_1 轴的直线途径,滚过通道的顶点(活化态),然后沿平行于 r_2 轴的途径下降到谷底,在此处反应便已经发生。为使这一过程发生,显然小球必须具有高于它所要越过的势垒的能量。同样,只有那些能量等于或超过活化态(活化能)的反应物才能反应。用碰撞理论的力学术语来说,类似的概念可以这样来论述,即将要反应的仅仅是那些分子,它们以足够的能量碰撞,使其原子重排为新的产物分子。在上述两种理论中,把这种反应所需的最低能量均称为活化能。当反应温度增加时,具有越过势垒所必需的能量的分子或原子,其数目也将增加,这种增加通常以阿雷尼厄斯方程式来表示^①。

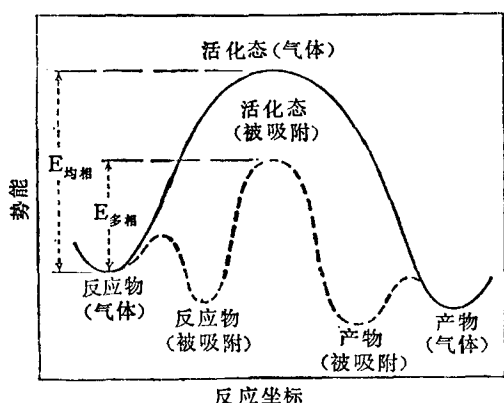


图 1-3 同样反应在均相与非均相过程中的势能曲线^[8]

把图1-2中所示的反应途径拉直成一个二维平面,沿反应途径或坐标的横截面即为图1-3(实线),这种图形往往用于讨论反应的能量变化。

图1-2及图1-3并不代表反应体系的唯一势能表面,因为每一体系的每一电子能态均会有单独的势能表面。在大多数实用场合下,最低能态是最有意义的。氢原子-分子体系不一定直接沿最低能量线前进,有可能由于分子的振动而沿一条曲折的路径前进。产物分子也可能发生振动^[8,9]。当势能曲线如图1-3那样表示在一个二维坐标上时,要描述这些因素就大受局限。为了精确表示起见,需要在势能曲线上

表示出初态、过渡态和终态的最低能态。

三个原子以上的反应需要 $3n - 6$ 个坐标(此处 n 是原子数)来表示势能表面。因此,对于大多数工业反应无法设想势能表面的图象。但是,从比较简单的氢原子-分子反应体系所得到的认识,通过提供有用的类比和直观图象,有助于弥补物理意义理解不够的缺陷。二维图形常常用于讨论复杂的体系(见10页)。

(2) 绝对反应速率方程式

可以用越过势垒的活化络合物的分率表示推导出速率方程式,此分率与波尔茨曼(Boltzmann)常数及绝对温度成正比,与势垒的宽度成反比。假设反应物与活化络合物之间达到平衡从而引入平衡常数。这样做是为了得到一个用经典热力学术语而不用力学^②概念表示的方程式。在这种方法中,“通过运用平衡概念和把一切不定因素归入一个传递系数(transmission coefficient)(κ)的方式解决了力学中一个十分棘手的问题”^[7]。得出的 k_c 方程为

① 对温度的这种依赖关系存在着若干明显的例外,主要是在酶反应中发现的。

$$k_c = \kappa \cdot \frac{kT}{h} K_c^\ddagger \quad (1.22)$$

式中 $K_c^\ddagger$ 是反应物与活化络合物间的浓度平衡常数, 此常数未计入对反应坐标的配分函数 (parfition function); k 是波尔茨曼常数; h 是普兰克 (plank) 常数。

$$\begin{aligned} K^\ddagger &= \frac{a^\ddagger}{a_A^a a_B^b \dots} = \frac{\gamma^\ddagger}{(\gamma_A^a \gamma_B^b \dots)(v_m)^{n-1}} \frac{C^\ddagger}{C_A^a \cdot C_B^b \dots} \\ &= \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots} \frac{K_c^\ddagger}{(v_m)^{n-1}} = e^{-\Delta G_L^\ddagger / R'T} \\ &= (e^{\Delta S_L^\ddagger / R'}) (e^{-\Delta H_L^\ddagger / R'T}) \end{aligned} \quad (1.23)$$

式中 a_A 、 a_B 和 $a^\ddagger$ 为所示组分的活度; $\Delta G_L^\ddagger$ 、 $\Delta S_L^\ddagger$ 和 $\Delta H_L^\ddagger$ 为标准活化自由能、活化熵及活化焓 (以系统的压力及温度下的状态作为标准态); v_m 为混合物的平均摩尔体积; γ 为活度系数; n 为正反应的总级数。

$$\begin{aligned} k_c &= \kappa \frac{kT}{h} v_m^{n-1} \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots}{\gamma^\ddagger} e^{\Delta S_L^\ddagger / R'} e^{-\Delta H_L^\ddagger / R'T} \\ &= \kappa \frac{kT}{h} v_m^{n-1} \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots}{\gamma^\ddagger} e^{-\Delta G_L^\ddagger / R'T} \end{aligned} \quad (1.24A)$$

与此类似, 对于形成理想溶液的真实气体, 宜采用逸度为 1 的标准状态,

$$\frac{k_c}{(z_m RT)^n} = k_p = \kappa \frac{k}{hR} (f_i^\circ)^{1-n} \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots}{z_m \gamma^\ddagger} e^{\Delta S_p^\ddagger / R'} e^{-\Delta H_p^\ddagger / R'T} \quad (1.24B)$$

式中 (f_i°) 为 1 大气压的参考态或标准态逸度; γ_A 、 γ_B 及 $\gamma^\ddagger$ 为逸度系数。

(3) E 与 A 对 $\Delta H^\ddagger$ 与 $\Delta S^\ddagger$ 的关系

因为阿雷尼厄斯方程式通常用于关联数据, 所以, 考虑阿雷尼厄斯方程式中的 E 及 A 对过渡状态理论中 $\Delta H^\ddagger$ 及 $\Delta S^\ddagger$ 之间的关系是有意义的。将式 1.24 改写为对数形式, 并对温度微分, 同时假定热力学性质及 v_m 不变时, 可得

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_L^\ddagger}{R'T^2} = \frac{\Delta H_L^\ddagger + R'T}{R'T^2} \quad (1.25)$$

同样, 由阿雷尼厄斯方程式得

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{E}{R'T^2} \quad (1.26)$$

比较式 1.25 与 1.26 可得

$$E = \Delta H_L^\ddagger + R'T \quad (1.27)$$

并且, 当活度系数的比值为 1 时,

$$A = \kappa \frac{k}{h} v_m^{n-1} e^{\Delta S_L^\ddagger / R'} \quad (1.28)$$

对于具有逸度等于 1 的标准态的气体反应, 按类似推导:

$$\text{对 } k_c, E = \Delta H_p^\ddagger + n z_m R'T \quad (1.29)$$

$$\text{对 } k_p, E = \Delta H_p^\ddagger \quad (1.30)$$

在逸度系数之比为 1 时, k_p 的 A 为

① 应指统计量子力学。——译者注