

高等学校教材

化工基础

(第三版) 下册

上海师范大学 福建师范大学 编

高等教育出版社

高 等 学 校 教 材

化 工 基 础

(第三版)

下 册

上海师范大学 福建师范大学 编

高等教育出版社

内容提要

本书是在保留第二版特色的基础上进行修订的,为高等师范院校化工基础课程教材,分上下两册出版。

本书引导学生了解和理解实验室研究与规模生产的区别与联系、了解化工新产品开发过程中思考和方法,指导学生掌握化学工程和化学工艺学的重要概念和基本原理,并为拓宽知识面引入化学工业近年来开发的科研成果。

本书下册共3篇分12章,内容包括:第二篇化学反应工程,有化学反应动力学基础、典型反应器、多相反应过程、停留时间分布;第三篇化工工艺学,有化工工艺计算、硫酸工艺学、合成氨工艺学、氯碱工艺学、石油化工、生化工程及工艺学;第四篇化工开发,有化工过程开发、化学工业的可持续发展等。每篇后有主要参考书刊,书后有索引。本书适用于高等师范院校化学专业、应用化学专业等本科生作教材,也可供综合性大学化学专业、应用化学专业等学生作参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化工基础.下册/上海师范大学 福建师范大学 编.
—3版.—北京:高等教育出版社,(2002重印)
高等学校教材
ISBN 7-04-009328-6

I. 化… II. ①上… ②福… III. 化学工业—高等学校—教材
IV. TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 08134 号

化工基础 (第三版) 下册
上海师范大学 福建师范大学 编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598

邮政编码 100009
传 真 010-64014048
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京地质印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 17.75
字 数 420 000

版 次 1981 年 1 月第 1 版
2001 年 5 月第 3 版
印 次 2002 年 5 月第 2 次印刷
定 价 15.30 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

目 录

第二篇 化学反应工程

第七章 化学反应动力学基础	2	8-3.2 搅拌器的类型	27
§ 7-1 化学动力学的基本概念	2	8-3.3 搅拌时液体的流动形态和搅拌 功率	30
7-1.1 化学计量方程式	2	§ 8-4 管式反应器	31
7-1.2 化学反应速率	3	8-4.1 管式反应器的特点	31
7-1.3 均相反应与非均相反应	5	8-4.2 反应器容积的计算	32
7-1.4 反应速率方程式	5	§ 8-5 全混流反应器	35
7-1.5 反应速率的温度效应和反应 活化能	6	§ 8-6 返混及其对化学反应的影响	37
§ 7-2 简单反应的速率方程式	8	§ 8-7 多釜串联反应器	38
7-2.1 一级反应	8	§ 8-8 反应器类型的比较和选择	43
7-2.2 二级反应	9	复习题	44
7-2.3 可逆反应	10	习 题	44
§ 7-3 简单反应和复杂反应	11	第九章 多相反应过程	47
7-3.1 转化率、选择性和收率	12	§ 9-1 工业催化简介	47
7-3.2 复杂反应的速率方程式	13	9-1.1 固体催化剂及其构成	47
§ 7-4 本征动力学和宏观动力学	15	9-1.2 工业生产对催化剂的要求	48
7-4.1 反应过程和传递过程	15	§ 9-2 气固相催化反应的步骤	49
7-4.2 反应速率控制步骤	17	9-2.1 气固相催化反应的步骤	49
复习题	18	9-2.2 表面动力学控制	50
习 题	19	9-2.3 外扩散过程	53
第八章 典型反应器	20	9-2.4 内扩散过程	56
§ 8-1 化学反应器的类型	20	9-2.5 反应过程的控制阶段	60
8-1.1 按物料的相态分类	20	§ 9-3 非等温过程	61
8-1.2 按反应器的结构形式分类	20	9-3.1 温度对可逆反应的影响	62
8-1.3 理想流动和理想反应器	22	9-3.2 热量衡算与绝热反应器	64
§ 8-2 间歇釜式反应器	22	9-3.3 绝热反应器的容积计算	67
8-2.1 间歇釜式反应器的结构与操作 特点	22	§ 9-4 气固相催化反应器	68
8-2.2 反应器容积的计算	23	9-4.1 固定床反应器	69
§ 8-3 间歇反应釜中的搅拌	26	9-4.2 流化床反应器	70
8-3.1 混合机理	26	复习题	71

习 题	72	§ 10-3 非理想流动反应器的停留时间分布	82
第十章 停留时间分布	74	10-3.1 多釜串联模型	82
§ 10-1 停留时间分布	74	10-3.2 扩散模型	86
§ 10-2 停留时间分布的测定	76	§ 10-4 停留时间分布的应用	89
10-2.1 脉冲输入法	76	复习题	90
10-2.2 阶跃输入法	78	习 题	91
10-2.3 停留时间分布的数字特征	78	本篇主要参考书刊	93
10-2.4 典型反应器的停留时间分布	80		

第三篇 化工工艺学

第十一章 化工工艺计算	97	12-5.3 炉气净化	131
§ 11-1 物料衡算	97	§ 12-6 成酸过程	132
11-1.1 物料衡算的基本方程式	98	12-6.1 反应特点和成酸过程	132
11-1.2 物料衡算的步骤	98	12-6.2 吸收设备与工艺条件	133
11-1.3 系统中不包含化学反应时的物料衡算	99	12-6.3 吸收流程	133
11-1.4 系统中包含化学反应的物料衡算	101	§ 12-7 生产全流程	134
11-1.5 系统中带循环和旁路时的物料衡算	105	§ 12-8 硫酸生产的技术经济指标	136
§ 11-2 能量衡算	108	§ 12-9 硫酸生产技术展望	137
11-2.1 能量衡算的基本方程式	109	复习题	139
11-2.2 热量衡算的步骤	110	第十三章 合成氨工艺学	141
11-2.3 物料衡算和能量衡算的综合应用	112	§ 13-1 概述	141
复习题	115	13-1.1 合成氨的重要性	141
第十二章 硫酸工艺学	116	13-1.2 原料路线	141
§ 12-1 概述	116	13-1.3 氨合成原则流程和各化学反应过程间相互关系	142
12-1.1 硫酸的用途和产品规格	116	§ 13-2 氨合成的热力学基础	143
12-1.2 硫酸生产的历史	117	13-2.1 氨合成反应与反应热	143
§ 12-2 原料	118	13-2.2 氨合成反应的平衡常数	143
§ 12-3 接触法生产硫酸原则流程	119	13-2.3 影响平衡时氨浓度的因素	144
§ 12-4 二氧化硫的催化氧化过程	120	§ 13-3 氨合成动力学	145
12-4.1 平衡常数与平衡转化率	120	13-3.1 氨合成催化剂	145
12-4.2 反应速率	121	13-3.2 氨合成反应动力学过程	146
12-4.3 工艺条件的优化	123	§ 13-4 氨的合成和分离	147
12-4.4 反应器	126	13-4.1 氨合成工艺条件的优化	147
§ 12-5 造气过程	130	13-4.2 氨的分离	149
12-5.1 硫铁矿焙烧反应	130	13-4.3 合成塔	149
12-5.2 沸腾炉	130	13-4.4 合成和分离循环流程	152
		§ 13-5 原料气的生产与净化	153
		13-5.1 生产原料气的原料	153
		13-5.2 以煤焦为原料的造气过程及其	

优化	154	14-8.5 生产流程	180
13-5.3 以轻质烃为原料的造气过程及其优化	156	复习题	180
13-5.4 变换	158	第十五章 石油化工	181
13-5.5 原料气的净化	160	§ 15-1 概述	181
§ 13-6 氨生产全流程	161	15-1.1 石油化工在国民经济中的重要性	181
§ 13-7 合成氨生产的发展趋势	163	15-1.2 原油、天然气	182
13-7.1 生产规模大型化	163	15-1.3 石油加工方案	182
13-7.2 降低能耗	164	§ 15-2 常减压蒸馏	185
13-7.3 原料多样化	165	§ 15-3 催化裂化	186
13-7.4 氨的深加工	165	15-3.1 催化裂化反应及其特点	186
§ 13-8 尿素的合成	166	15-3.2 工艺条件的优化	187
13-8.1 合成反应的物理化学基础	166	15-3.3 流化床反应器	188
13-8.2 原则流程	166	§ 15-4 裂解与冷冻分离	189
13-8.3 工艺条件的优化	166	15-4.1 裂解过程中的化学反应	189
13-8.4 尿素合成塔	168	15-4.2 工艺条件的优化	191
13-8.5 分离和回收利用	168	15-4.3 裂解炉与裂解流程	193
13-8.6 尿素生产流程	168	15-4.4 裂解气的净化冷冻分离	194
复习题	170	§ 15-5 重整与萃取分离	195
第十四章 氯碱工艺学	172	15-5.1 重整反应	195
§ 14-1 概述	172	15-5.2 工艺条件的优化	196
§ 14-2 析出电压	173	15-5.3 重整反应器与重整工艺流程	198
§ 14-3 食盐水电解反应的主要优化目标	173	15-5.4 萃取分离	198
§ 14-4 电解槽	174	§ 15-6 氯乙烯的生产工艺	200
14-4.1 复极式单元电解槽的组合	174	15-6.1 氧氯化法的合成路线	200
14-4.2 复极式单元电解槽的结构	175	15-6.2 乙烯的氯化	201
14-4.3 金属阳极	175	15-6.3 乙烯的氧氯化	202
14-4.4 阳离子交换膜	176	15-6.4 二氯乙烷的裂解	203
§ 14-5 工艺条件的优化	176	§ 15-7 聚氯乙烯的生产工艺	204
§ 14-6 氯碱生产工艺流程	177	15-7.1 氯乙烯的聚合反应和优化目标	204
§ 14-7 后处理	178	15-7.2 悬浮聚合法	204
14-7.1 烧碱	178	15-7.3 悬浮聚合的工艺条件	205
14-7.2 氯	178	15-7.4 悬浮聚合的反应器	205
14-7.3 氢	178	15-7.5 生产流程	206
§ 14-8 合成盐酸	178	复习题	207
14-8.1 合成反应的物理化学基础	178	第十六章 生化工程及工艺学	208
14-8.2 反应特点和主要优化目标	179	§ 16-1 概述	208
14-8.3 工艺条件的优化	179	16-1.1 生化工程的应用范围	208
14-8.4 合成炉与烧嘴	179	16-1.2 生化产品生产的特点	209
		16-1.3 生化产品生产的原则流程	209

§ 16-2 微生物	209	§ 16-5 生化反应器	222
16-2.1 工业生产中常用的微生物	209	16-5.1 工业发酵罐	222
16-2.2 微生物的营养	210	16-5.2 酶生化反应器	224
16-2.3 微生物菌种的获得	211	§ 16-6 几种生化产品生产工艺简介	225
16-2.4 微生物的代谢	212	16-6.1 乙醇的发酵生产	225
16-2.5 菌种生长的优化条件	213	16-6.2 氨基酸——味精的发酵生产	226
16-2.6 微生物群体的生长规律	215	16-6.3 抗生素的发酵生产	228
16-2.7 菌种的准备和扩大培养	216	16-6.4 单细胞蛋白的发酵生产	229
§ 16-3 基因工程	217	§ 16-7 微生物处理污水	230
§ 16-4 酶	220	16-7.1 污水中的主要污染物	230
16-4.1 酶的化学本质	220	16-7.2 有机污水最主要的污染指标	230
16-4.2 酶催化剂的特性	220	16-7.3 微生物处理污水的代谢过程	231
16-4.3 酶催化专一性的机制	220	16-7.4 微生物处理污水的工艺条件	233
16-4.4 酶的分类及命名	220	16-7.5 微生物处理废水的基本流程	234
16-4.5 酶的应用	221	复习题	234
16-4.6 酶的提取	221	本篇主要参考书刊	236
16-4.7 酶的固(态)化	222		

第四篇 化工开发

第十七章 化工过程开发	239	§ 18-1 概述	257
§ 17-1 研究开发是化工企业活力的源泉	239	§ 18-2 原料的合理利用	257
17-1.1 化学工业的技术经济特点	239	18-2.1 合理选择原料	257
17-1.2 实验室研究与工业生产的差别	241	18-2.2 提高原料的利用率 and 产品收率	258
17-1.3 化学工业与化工过程开发	242	18-2.3 原料的综合利用	258
§ 17-2 化工开发的基本步骤	243	§ 18-3 能源的合理利用	260
17-2.1 市场的需要是科技开发的前提	243	18-3.1 热能的综合利用	261
17-2.2 化工过程开发的程序	244	18-3.2 可再生能源	261
§ 17-3 化工过程开发的技术经济评价	247	18-3.3 实施西能东输战略	262
17-3.1 技术经济评价的内容和指标	247	§ 18-4 水资源	262
17-3.2 投资估算	248	18-4.1 我国水资源概况	263
17-3.3 成本估算	249	18-4.2 为解决水资源匮乏需采取的措施	263
17-3.4 风险条件下的技术经济评价	249	§ 18-5 环境保护	265
§ 17-4 化工过程开发举例	250	18-5.1 基本概念	265
17-4.1 水解反应的开发	250	18-5.2 环境污染的特点	265
17-4.2 间歇搅拌釜式反应器的放大	251	18-5.3 环境容量	266
17-4.3 丁烯氧化脱氢反应器的开发	252	18-5.4 环境保护的目标	266
复习题	256	18-5.5 污染物排放标准	266
第十八章 化学工业的可持续发展	257	复习题	267
		本篇主要参考书刊	268
		索引	269

第二篇 化学反应工程

大部分化工生产过程都包含化学反应,通常化学反应是整个化工过程的核心。本书上册所叙述的传递过程:包括动量传递、热量传递和质量传递都是物理过程,并不涉及化学反应。化学工业发展至今已有二百多年,传递过程和单元操作早已形成自身的体系,但对化学反应过程的研究却直到 20 世纪 50 年代中,即 1957 年举行的第一届欧洲反应工程会议上才确立了“化学反应工程”这一学科名称,究其原因主要是生产过程中化学反应的复杂性。工业化学反应过程的实现是化学反应过程和热量传递、质量传递等物理过程共同作用的结果。也就是说在实验室中已实现的化学反应过程,如要扩大到生产规模就必须同时兼顾化学反应放大的规律和传递过程的放大规律。

化学反应工程的研究对象是以工业规模进行的化学反应过程。它的任务是研究反应器的正确选型,合理设计,有效放大和优化控制等化工设计和生产问题。

第七章 化学反应动力学基础

化学动力学是研究化学反应速率(包括主反应和副反应)与影响化学反应速率的各个变量(如温度,反应物和产物的浓度,压力以及催化剂等)之间的定量关系。化学动力学的基本任务是:第一,确定化学反应的速率以及影响化学反应速率的各因素,从而确定合理的反应条件和操作方法。第二,研究化学反应的机理。其中第一个任务是本章研究的主要对象,也是化学反应工程的重要内容。而化学反应机理的研究则不在本书的范围内。在实际生产过程中为了实现某一化学反应,要选择合适的反应条件,确定反应器的类型和生产规模等。这些生产要素的确定都与化学动力学有十分密切的关系。化学动力学是化学反应工程的重要基础;传递过程和化学动力学构成了化学反应工程的最基本的两个方面。

化学动力学的研究工作,一般都是在实验室中进行的。从追求对未知世界认识的角度考虑问题,科学家希望详细地了解反应的历程(反应机理),即反应过程中旧键是如何破裂的,新键又是如何形成的,反应物经过了哪些步骤才转变成产物。但遗憾的是到目前为止真正弄清反应历程的化学反应还不多。大部分反应的动力学方程式和反应参数都必须通过实验来测定。

§ 7-1 化学动力学的基本概念

7-7.1 化学计量方程式

发生化学反应时,反应物系中各组分之间存在着一定的定量关系。这一定量关系是工程中物料衡算的基础。化学计量方程式表示了化学反应过程中反应物和产物之间的这一定量关系。

设某一反应体系中存在 n 个反应组分 $B_1, B_2, \dots, B_n$, 则这一化学反应的计量关系可用下式表示:

$$0 = \sum_n \nu_i \cdot B_i \quad (7-1)$$

式中: ν_i 为组分 B_i 的化学计量系数。根据约定,反应物的化学计量数为负,产物的化学计量数为正。式中 B 表示包含在反应中的分子,原子或离子。例如对于化学反应



这是一个化学计量方程式,用式(7-1)的形式表示,可写作

$$-0.5N_2 - 1.5H_2 + NH_3 = 0$$

$$\text{对氮原子} \quad -0.5 \times 2 + 1 = 0$$

$$\text{对氢原子} \quad -1.5 \times 2 + 3 = 0$$

对于计量关系复杂的化学反应过程,应用式(7-1)的表述方法是有利的。对于不太复杂的化学计量方程式则常用较为直观的表达形式



后一种形式的化学计量方程式在本书中较为常用。

7-1.2 化学反应速率

化学反应速率是指反应体系中,参与反应的物质在单位时间,单位反应区域内的变化量。对反应



组分 S 的生成速率可写成

$$r_S = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (7-4)$$

在这一表示式中反应区域是指反应体积,用 $V(\text{m}^3)$ 表示, dn/dt 为在 dt 时间内 S 物质的变化量,其单位为 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这是最为常用的表示方法。在实际生产中,有时用反应体积表示反应区域并不方便。例如非均相的液-液反应是在两相界面上发生的,而气固催化反应则发生在催化剂表面的活性中心。因而反应区域也可以用单位相界面积或单位质量催化剂来表示。此外,反应速率也可以用反应物质的变化量来表示,如对反应物 A,则反应速率可写成

$$r_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (7-5)$$

因反应物在反应过程中渐减,为保持反应速率恒为正值,按规定在用反应物表示反应速率时前面要加负号。

对于多组分反应系统,以不同组分表示的反应速率受化学计量方程式的约束,它们之间存在着固定的比例关系。如对式(7-3)的反应,存在如下关系:

$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dn}{Vdt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dn}{Vdt} = \frac{1}{s} \cdot \frac{dn}{Vdt} \quad (7-6)$$

或者写成

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_S}{s} \quad (7-7)$$

采用以上化学反应速率的定义方法,同一个化学反应中的反应物和产物的反应速率是不相等的,即

$$r_A \neq r_B \neq r_S$$

为了避免同一个反应中,以不同的反应物或产物为基准的反应速率不相等的缺点,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出了反应进度的概念(extent of reaction)。反应进度 ξ 定义为

$$d\xi = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_S}{\nu_S} \quad (7-8)$$

式中： ν_A, ν_B, ν_S 分别是反应方程式中反应物和产物 A, B, S 的化学计量数。根据约定，反应物的化学计量数为负，产物为正。反应进度 ξ 的单位为 mol。这样反应速率也可以用反应进度来表示

$$r = \frac{\nu}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (7-9)$$

或

$$\frac{r}{\nu} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (7-10)$$

采用了反应进度的概念后，反应速率除以化学计量数的商就与所选择的反应物或产物无关。所有反应物和产物的反应进度都是相等的。考虑到反应进度的概念尚未被广泛应用，本教材仍采用原化学反应速率的表达式，必要时，则将两种表达式同时列出。

反应速率也常用反应物的转化率表示。设反应组分 A 在反应开始时的量为 $n_{A,0}$ ，经过 t 秒反应后，组分 A 的量变为 n_A ，则组分 A 的转化率 x_A 为：

$$x_A = \frac{\text{反应消耗掉的反应物 A 的量}}{\text{反应开始时反应物 A 的量}} \quad (7-11)$$

或

$$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \quad (7-12)$$

或

$$n_A = n_{A,0}(1 - x_A) \quad (7-13)$$

对于反应前后反应体积不变的化学反应（如大部分液液反应）上式可以写成浓度与转化率的关系式

$$c_A = c_{A,0}(1 - x_A) \quad (7-14)$$

反应速率也可以用转化率表示：

$$r_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n_{A,0} dx_A}{dt} \quad (7-15)$$

同样，反应进度也可以用转化率表示

$$\xi = \frac{n_{A,0} \cdot x_A}{\nu_A} \quad (7-16)$$

在实际的化学反应中，尤其在化工生产中，常有几种反应物同时加入。如反应物不是严格地按反应方程式中的化学计量关系存在于反应混合物中，在反应中不同反应物的转化率是不等的。

在工业生产过程中，很多化学反应都是在连续操作的反应器内进行的。连续操作能提高生产效率，产品的质量也较易控制。对于流动系统，由于反应时间不易确定，反应速率可表示为：

$$r_i = \pm \frac{dq_{n,i}}{dV_R} \quad (7-17)$$

式中: r_i 为组分 i 的反应速率;

$q_{n,i}$ 为组分 i 的摩尔流量。

在图(7-1)所示的反应体系中,反应物A以 $q_{n,A,0}$ 的摩尔流量流入反应器,反应器的容积为 V_R 。在反应器中,取一体积为 dV_R 的微元,流入微元的A的摩尔流量为 $q_{n,A}$,流出的为 $q_{n,A} + dq_{n,A}$ 。对微元进行物料衡算,得

$$q_{n,A} = q_{n,A} + dq_{n,A} + r_A \cdot dV_R$$

式中: r_A 为物料A的反应速率,由于微元的体积很小,可认为微元中反应速率是均一的,反应掉的A的量就是 $r_A dV_R$ 。因而推导出式(7-17)。

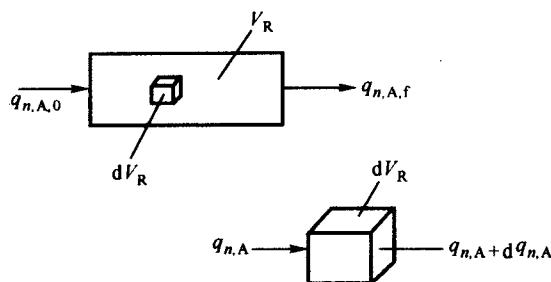


图 7-1 流动体系的化学反应速率

7-1.3 均相反应与非均相反应

从发生化学反应所在的相来分类,化学反应可分为均相反应和非均相反应两类。如反应仅在单一的相内发生,这类反应就是均相反应。一些气相反应,如乙烷的高温裂解和另一些液相反应,如蔗糖在稀酸溶液中的水解,都可看成是均相反应。均相反应的速率取决于反应物的温度和浓度。但很多工业上常用的化学反应都是非均相反应,反应中采用了固体催化剂,反应在催化剂的表面发生。本书第三篇“化工工艺学”中叙述的硫铁矿的焙烧、二氧化硫的催化氧化、氨的合成、水煤气的变换等都是非均相反应。非均相反应的发生至少需要两个相的存在,反应在两个相的界面上发生。因此,非均相体系的化学反应速率与两相之间的接触情况有关。

均相反应与非均相反应之间的界限并不十分明确,其间存在着重叠的灰色区域。如有酶参与的生化反应,酶可看作为合成蛋白质的催化剂。酶是一种具有胶体颗粒尺度的复杂大分子,酶的溶液就可看作介于均相与非均相之间的一种状态。

7-1.4 反应速率方程式

影响化学反应速率的因素很多,温度、浓度和催化剂等是最主要的影响因素。反应速率方程式(或称动力学方程式)定量地描述了反应速率与温度及浓度等影响因素的关系。在化学反应工程学中,反应速率方程式是分析反应过程和设计反应器的重要依据。由于温度和浓度对反应速率的影响最直接,常将反应速率表示为温度和浓度的函数。

$$r = f(c, T) \quad (7-18)$$

由于大部分化学反应的机理尚不十分清楚,目前主要使用实验的方法来确定化学反应的速率方程式。速率方程式常表示成幂级数的形式。这种表示形式比较容易将浓度和温度对反应速率的影响分离开来。因而反应速率方程式又可写成:

$$r = f(T) \cdot \phi(c) \quad (7-19)$$

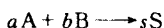
式中: $f(T)$ 称反应速率的温度效应; $\phi(c)$ 称反应速率的浓度效应。作这样的变量分离,为动力

学数据的整理带来了方便。但应当指出,通过试验得到的化学反应速率方程式,仅反映了所测范围内的规律;在不同温度范围内,反应物的浓度效应可能呈现不同的规律;传递过程在很大程度上也会影响反应速率方程式。因而在使用时,要注意速率方程式的使用范围,不能随意外推。

式(7-19)的前一项 $f(T)$ 常表示为反应速率常数 k ,其值可以由阿累尼乌斯方程来表示,于是

$$k = A \exp(-E/RT)$$

对均相反应

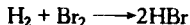


它的浓度项可用幂级数的形式表示为:

$$\phi(c) = c_A^\alpha c_B^\beta \quad (7-20)$$

式中: c_A, c_B 分别表示为反应物 A 和 B 的浓度。对于反应物 A, 反应为 α 级; 对反应物 B, 反应为 β 级。总的反应级数为 $(\alpha + \beta)$ 级。反应级数也是一个重要的动力学参数, 反应级数的高低不能独立预示反应速率的大小, 但反映了反应速率对浓度的敏感程度。反应级数越高, 浓度的变化对反应速率的影响就越显著。

幂级数形式的反应速率方程式具有形式简明, 处理方便的优点。但并不是所有的反应都适合用幂级数的形式来表示。例如, 对下列反应的研究表明



从实验测得它的反应速率方程式为

$$r_H = \frac{k_1 \cdot c_H \cdot \sqrt{c_{Br}}}{k_2 + c_{HBr}/c_{Br}} \quad (7-21)$$

这一反应速率方程式就不是幂级数形式, 也看不出明确的反应级数。非幂级数形式的反应速率方程式通常意味着较为复杂的反应机理。很多非均相反应的反应速率方程式都不能表示为幂级数的形式。

7-1.5 反应速率的温度效应和反应活化能

温度对化学反应速率的影响表现为反应速率常数 k 与温度的关系。 k 是温度的函数, 它的数值可通过阿累尼乌斯公式求算。

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (7-22)$$

式中: 活化能 E 是一个重要的动力学参数。从化学反应工程的角度来看, 活化能 E 有三个重要特性:

(1) 活化能不能独立预示反应速率的大小, 因为反应速率常数同时受到指前因子 A 、活化能 E 和用绝对温度

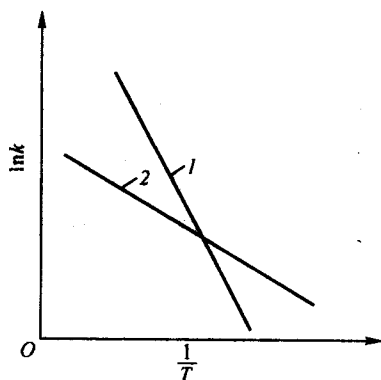


图 7-2 反应速率与温度的关系

$$1 \quad \ln k_1 = \ln A_1 - \frac{E_1}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$2 \quad \ln k_2 = \ln A_2 - \frac{E_2}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

表示的温度 T 三者的影响。

(2) 活化能越大, 温度对反应速率的影响越显著。图 7-2 中直线 1 的斜率为 $-E_1/R$, 直线 2 的斜率为 $-E_2/R$ 。由于 $E_1 > E_2$, 直线 1 比直线 2 陡。也就是说, 温度的变化对直线 1 所表示的化学反应速率影响更大, 即反应速率对温度的变化更为敏感。

(3) 对于同一反应, 即活化能 E 一定时, 反应速率对温度的敏感度, 随温度升高而降低。表 7-1 中所表示的是为使化学反应速率提高一倍, 所需要提高的反应温度。

表 7-1 反应速率提高一倍所需提高的温度(单位: $^{\circ}\text{C}$)

t	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
	41.87	167.5	293.1
0	11	3	2
400	70	17	9
1000	273	62	37
2000	1037	197	107

运用上述概念, 可以根据化学反应的活化能对化学反应速率的温度效应作出正确的判断。表 7-2 列出了某些化学反应的指前因子 A 和活化能 E 。有了反应的指前因子和活化能的数据, 就可以计算反应速率常数。不言而喻, 如果反应速率采用不同的单位, 反应速率常数 k 也就有不同的数值和单位。

在一定的温度范围内, 如反应机理不变, 活化能的值也是不变的。如图 7-3 所示 $\ln k \sim 1/T$ 作图可以得到一条直线。但是在对非均相反应的研究过程中, 根据实验结果绘制 $\ln k \sim 1/T$ 的关联曲线时常会发现在某一温度范围内, 两者并非直线关系。这种现象说明, 在非均相反应中, 反应物在相界面附近的扩散对化学反应的影响。这种情况在本章第 4 节中将进一步讨论。

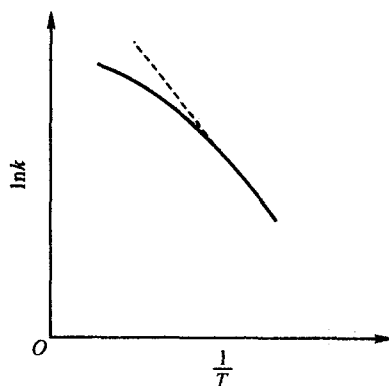


图 7-3 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 图

表 7-2 某些常见反应的指前因子 A 和活化能 E

	化 学 反 应	A	$\frac{E}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
一级气相 分解反应	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	5.0×10^{12}	263.8
	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$	1.2×10^{14}	242.8
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	2.0×10^{13}	324.5
	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1.0×10^{12}	144.5
	CH_3I	3.9×10^{12}	180
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	1.6×10^{14}	25.0
一级异构 反 应	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HC}-\text{Cl} \\ \\ \text{HC}-\text{Cl} \end{array}$	4.9×10^{12}	175.4

续表

	化 学 反 应	A	$\frac{E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
一级异构 反 应	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{C}-\text{COOH} & \longrightarrow & \text{CH}_3\text{C}-\text{COOH} \\ & & \\ \text{HC}-\text{COOH} & & \text{HOOCCH} \end{array}$	6.8×10^{15}	111.0
	$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{H} & \longrightarrow & \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{H} & & \text{HC}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	6.0×10^{12}	179.2
	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{CH}_2 & & \end{array} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	1.5×10^{15}	272.2
二级气相 反 应	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$	1×10^8	167.5
	$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	6×10^7	184.2
	$\text{HI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{I}_2$	4×10^8	124.8
	$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	8×10^5	10.5
二聚反应	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	7.1×10^4	157.8
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	1.6×10^4	159.1
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2.0×10^6	180.0
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	4.7×10^4	105.9

一级反应的指前因子单位为: s^{-1} ; 二级反应的指前因子单位为: $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

§ 7-2 简单反应的速率方程式

不可逆的一级反应与二级反应的速率方程式的形式比较简单。有关动力学的内容已在物理化学中讨论过, 本节从反应工程的角度作一概括。

7-2.1 一级反应

一级反应是工业上常见的一种反应。许多有机化合物的热分解和分子重排反应都属于一级反应。如偶氮甲烷和丙酮的分解, 丁烯二酸的顺反异构反应, 乙烷脱氢制乙烯等。一级反应的动力学方程表示为:

$$r_A = kc_A \quad (7-23)$$

或

$$r_A = kc_{A,0}(1 - x_A) \quad (7-24)$$

在等温条件下, 对间歇操作的一级反应, 可获得以下具体结果。

将式(7-23)或(7-24)代入式(7-5), 对反应前后体积基本不变的反应, 在初始条件为 $t = 0, c_A = c_{A,0}$ 时, 进行积分。得:

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt \quad \text{或} \quad c_A = c_{A,0} \cdot e^{-kt} \quad (7-25)$$

如用转化率表示,则式(7-25)可写成:

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = kt \quad \text{或} \quad x_A = 1 - e^{-kt} \quad (7-26)$$

采用这两种表达形式可以适应生产中的两种不同要求,即为达到规定的单程转化率,或着眼于反应物料的利用率和减轻反应后分离的任务,此时用式(7-26)较为方便。如要求达到规定的残余浓度,则用式(7-25)较为方便。

反应中各参数间的关系也可用图解表示,如图7-4。

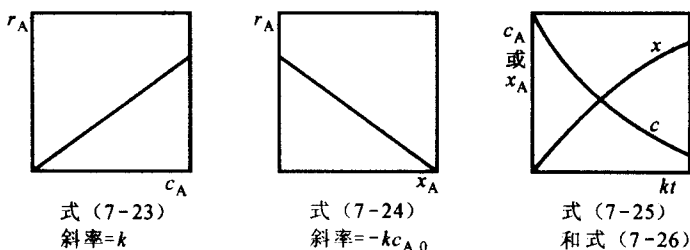
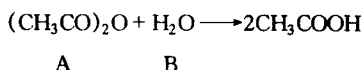


图7-4 一级反应的反应结果

有些化学反应,有两个反应物参与反应,若某一反应物极大地过量,则该反应物的浓度在反应过程中,仅有很小的变化,因而可视为定值。这时,所观察到的反应级数即为另一反应物的反应级数。如在常温下的乙酐水解反应:



反应为二级反应:

$$r_A = k \cdot c_A \cdot c_B$$

如反应中水大大过量,则反应过程中水的浓度仅有很小的变化, c_B 几乎是一个常数,于是其二级反应的速率方程式可写成:

$$r_A = k' c_A \quad \text{其中:} \quad k' = k c_B$$

该反应表现为对乙酐的一级反应。这样的一级反应称作拟一级反应。在实际生产过程中,很多化学反应都不是按化学计量方程式的比例进料的,由于生产工艺或技术经济上的原因,会使某种反应物过量,在反应过程的计算时要引起注意。

7-2.2 二级反应

二级反应是工业上最为常见的反应。如乙烯、丙烯、异丁烯及环戊二烯的二聚反应,烯烃的加成反应等。二级反应的反应速率与反应物的浓度的乘积成正比。有些二级反应有两种反应物参加反应,但这两种反应物的初始浓度相等,并在反应过程中A,B两种反应物消耗的物质的量也相等,即 $c_{A,0} = c_{B,0}$ 且 $c_A = c_B$ 。此时,其动力学方程式为

$$r_A = k c_A^2 \quad (7-27)$$

或
$$r_A = kc_{A,0}^2(1-x_A)^2 \quad (7-28)$$

如反应间歇操作,反应开始时, $t=0, c_{A,0} = c_{B,0}$, 通过变量分离可解得其结果。

$$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \quad (7-29)$$

或
$$kt = \frac{x_A}{c_{A,0}(1-x_A)} \quad (7-30)$$

上述二级反应的 $c_A - r_A, x_A - r_A$ 等关系,如图 7-5 所示

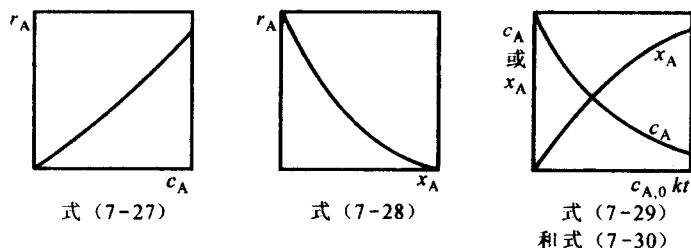
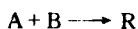


图 7-5 二级反应的反应结果

二级反应中更常见的是双分子型的。将这类反应表示为



$c_{A,0} \neq c_{B,0}$, 反应速率方程式为:

$$r_A = \frac{-dc_A}{dt} = kc_A \cdot c_B$$

由于反应物 A 与 B 的初始浓度不等,它们在反应某一时刻的转化率也是不相等的,即 $x_A \neq x_B$,但它们必然能满足下列条件 $c_{A,0} \cdot x_A = c_{B,0} \cdot x_B$ (因 A, B 的化学计量数均是 1, 因此发生反应的 A 和 B 的物质的量是相等的)。

$$\begin{aligned} r_A &= \frac{c_{A,0} \cdot dx_A}{dt} = k(c_{A,0} - c_{A,0}x_A)(c_{B,0} - c_{B,0}x_B) \\ &= kc_{A,0}(1-x_A)(c_{B,0} - c_{A,0}x_A) \end{aligned} \quad (7-31)$$

令 $c_{B,0}/c_{A,0} = M$, M 为反应开始时反应物 B 和 A 的物质的量比。

$$r_A = c_{A,0} \cdot \frac{dx_A}{dt} = kc_{A,0}^2(1-x_A)(M-x_A) \quad (7-32)$$

分离变量并积分得

$$\ln \frac{1-x_B}{1-x_A} = c_{A,0}(M-1)kt = (c_{B,0} - c_{A,0})kt \quad (M \neq 1) \quad (7-33)$$

在应用时,这一式子更具有普遍性。

7-2.3 可逆反应

可逆反应也属简单反应,它是指那些正方向和逆方向同时以显著速率进行的化学反应。工业生产上的合成氨、水煤气变换和某些酯化反应等就是常见的可逆反应。