

《化学工程手册》编辑委员会

24

化 学 反 应 工 程

2-62

4

本书是《化学工程》手册第24篇。针对化学反应技术开发和反应器设计的目标，全面而扼要地陈述了有关的理论、概念、方法、计算公式和资料来源。全书共分10章。第1章为总述，第2章为反应动力学，第3章叙述理想流动的反应器，第4章论述非理想流动，第5章至第8章分别为固定床、流化床、气-液相及其它的多相流反应器，第9章简述最优化问题而第10章则为反应技术开发的方法论。

本书第7章（气-液相反应器）由施立才编写，其它各章均由陈甘棠编写。

本书可供与化学反应有关的各工业部门的科技人员和高等院校的师生参考。

化学工程手册

第 24 篇

化学反应工程

编写人 陈甘棠 浙江大学
施立才 上海医药设计院
审校人 陈家镛 中国科学院化工冶金研究所

责任编辑：施承薇

封面设计：许立

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16字数398千字印数1—5,370

1986年11月北京第1版1986年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3857定价3.30元

《化学工程手册》总篇目

1. 化工基础数据
2. 化工应用数学
3. 化工热力学
4. 流体流动
5. 搅拌及混合
6. 流体输送机械及驱动装置
7. 传热
8. 传热设备及工业炉
9. 蒸发及结晶
10. 传质
11. 蒸馏
12. 气体吸收
13. 气液传质设备
14. 萃取及浸取
15. 增湿与减湿
16. 干燥
17. 吸附及离子交换
18. 薄膜过程
19. 颗粒及颗粒系统
20. 流态化
21. 气态非均一系分离
22. 液固分离
23. 粉碎、分级及团聚
24. 化学反应工程
25. 化工自动控制
26. 化工系统工程

《化学工程手册》编辑委员会成员

主任

冯伯华 化学工业部

副主任

陈自新 化学工业部橡胶司 李步年 陕西省化工设计院
苏元复 华东化工学院 蔡剑秋 化学工业出版社
汪家鼎 清华大学

委员

卢焕章 化学工业部化工设计公司 林纪方 大连工学院
区灿棋 中国石油化工总公司 杨友麒 化学工业部计算中心筹备处
邓颂九 华南工学院 张洪沅 成都科技大学
朱亚杰 华东石油学院 张剑秋 北京燕山石油化学总公司
朱自强 浙江大学 研究院
余国琮 天津大学 郑 焜 上海医药设计院
时 钧 南京化工学院 郭慕孙 中国科学院化工冶金研究所
沈 复 华东石油学院 傅举孚 北京化工学院
吴锡军 南京化学工业公司化工研究院 萧成基 化学工业部第六设计院

第24篇《化学反应工程》编审人员

编写人

陈甘棠 浙江大学 施立才 上海医药设计院

审校人

陈家镛 中国科学院化工冶金研究所

前 言

化学工程是研究化工类型生产过程共性规律的一门技术科学，是化工类型生产重要的技术和理论基础。化学工程学科的内容主要包括：传递过程原理及化工单元操作；化学反应工程；化工热力学及化工基础数据；化工系统工程学等。研究和掌握化学工程，对于提高化工生产效率和经济效益，加速新技术的开发，提高科研、设计和生产技术水平，有着十分重要的作用。因此，对化学工业来说，化学工程是涉及提高技术水平的主要环节之一。

建国以来，我国的化学工程技术工作逐步发展，已经初步具有一定的基础，并取得了一定的成果。但是，目前国内还缺少一套较为完整实用的化学工程参考资料。编辑出版一套适合国内需要的，具有一定水平的《化学工程手册》，是化工技术工作者多年来的宿愿。早在五十年和六十年代，国内的化学工程专家就曾酝酿和筹备组织编写《化学工程手册》，一九七五年化学工程设计技术中心站又曾组织讨论过编写计划。今天，在党中央提出加快实现四个现代化宏伟目标的鼓舞下，在化学工业部和中国化工学会的领导下，于一九七八年正式组成《化学工程手册》编委会，经过化工界许多同志的共同努力，《化学工程手册》终于与广大读者见面了。

希望这部手册的出版，将有助于国内的化工技术人员在工作中掌握和运用化学工程的科学技术原理，更好地处理和解决设计、科研和生产中遇到的化工技术问题。

本手册是一本通用性的工作手册。内容以实用为主，兼顾理论；读者对象为具有一定化工专业基础知识的工程技术人员和教学人员；内容取材注意了结合国内的情况和需要，并反映国内工作已取得的成果；对于国外有关的技术及数据，也尽量予以吸收。

根据当前国内的实际情况，计量单位一律采用“米-公斤(力)-秒”工程制(MKfS制)。但是考虑到我国将逐步过渡到采用国际单位制(SI)，除了在第一篇中列出详细的单位换算表外，并在每篇之末加列简明的MKfS制-SI换算表。

参加本手册编写工作的，有全国各有关的设计、科研和高等院校等共二十多个单位，近二百人。此外，还有其它许多单位和人员提供资料或间接参与手册的有关工作。《化学工程手册》编辑委员会负责指导手册工作的开展，研究和确定编审工作中一些原则问题，并负责书稿的最后审定工作。手册编写的日常组织工作，由化工部化学工程设计技术中心站负责。

本手册系按篇分册陆续出版，今后还将定期修订再版并出版合订本。希望广大读者对本手册提出宝贵意见，以便再版时改进。

《化学工程手册》编辑委员会

1979年7月

目 录

24.1 总述	1	24.3.2 连续流动搅拌(全混)式反应器 (CSTR)	62
24.1.1 化学反应工程和反应器的设计	1	(1) 单釜	62
24.1.2 化学反应器的基本类别	1	(2) 多釜串联	62
24.1.3 传递现象和反应动力学	2	24.3.3 循环反应器	64
24.1.4 反应器设计的基本方法	3	24.3.4 组合式反应器	66
参考文献	4	24.3.5 半连续(或半分批)操作的反应器	66
24.2 化工反应动力学	5	24.3.6 非等温反应器的计算	67
24.2.1 反应速度的定义	5	(1) 分批式反应器	67
24.2.2 均相反应动力学	5	(2) 平推流式反应器	67
(1) 反应速度理论简述	5	(3) 连续流通的全混流反应器	68
(2) 单一反应	7	(4) 非等温操作的图解法	69
(3) 复杂反应	9	24.3.7 全混釜的热稳定性	69
(4) 链锁反应	9	24.3.8 反应器型式与操作条件的评选	71
(5) 聚合反应	12	(1) 单一反应	71
(6) 动力学方程和参数的确定	23	(2) 复合反应	74
24.2.3 气-固催化反应动力学	23	24.3.9 反应器中的搅拌	77
(1) 吸附	23	(1) 搅拌器	77
(2) 反应速率式	23	(2) 搅拌功率	83
(3) 外扩散及总括速率	30	(3) 搅拌釜中的传热	86
(4) 内扩散	31	(4) 放大准则	90
(5) 催化剂的失活	43	参考文献	90
(6) 实验方法及数据处理	44	24.4 非理想流动	91
24.2.4 气-固相非催化反应动力学	44	24.4.1 停留时间分布	91
(1) 缩核模型	45	24.4.2 流动模型	94
(2) 缩粒模型	46	(1) 分散模型	94
24.2.5 气-液相反应动力学	47	(2) 多釜串联模型	103
(1) 相间传质理论简述	47	(3) 速度分布(对流)模型	105
(2) 反应速度式	48	(4) 组合模型	109
(3) 实验测定方法	53	24.4.3 流体的混合态及其对反应的影响	113
(4) 动力学特性与反应器型式的选定	53	参考文献	115
24.2.6 其它多相反应的动力学	53	24.5 固定床反应器	116
(1) 液-液相反应	53	24.5.1 流体的流动和压降	116
(2) 气-液-固相反应	54	(1) 固体粒子和床层空隙率	116
参考文献	59	(2) 床层压降	117
24.3 理想流动的反应器	60	24.5.2 固定床中的传质和传热	118
24.3.1 平推(柱塞)流式反应器(PFR)	60	(1) 粒子与流体间的传质	118
(1) 等温等容的情况	60		
(2) 等温变容的情况	60		

(2) 粒子与流体间的传热·····	120	(1) 粒子与流体间的传质·····	166
(3) 粒子与流体间的浓度梯度和 温度梯度·····	120	(2) 床层与壁或浸没物体间的传质···	166
(4) 固定床的有效导热系数·····	120	(3) 相间的传质·····	167
(5) 固定床与器壁间的传热膜 系数 h_w 及 h_0 ·····	123	24.6.5 流化床反应器的数学模型 ·····	168
24.5.3 薄层催化剂的反应器计算 ·····	125	(1) 概述·····	168
24.5.4 等温床的计算 ·····	125	(2) 气泡两相模型·····	169
24.5.5 绝热床的计算 ·····	126	(3) 鼓泡床模型·····	170
24.5.6 自己换热式反应器的计算 ·····	129	(4) 气泡集团模型·····	170
24.5.7 拟均相二维模型 ·····	130	(5) 四区模型·····	172
(1) 基础方程组·····	130	(6) 自由空间模型·····	174
(2) 基础方程组的解法·····	131	参考文献·····	174
24.5.8 非均相模型 ·····	133	24.7 气-液相反应器 ·····	176
(1) 粒子与流体间有梯度的一维模型 ·····	133	24.7.1 结构型式及其选择 ·····	174
(2) 粒内及粒子与流体间均有梯度的 一维模型·····	133	24.7.2 气-液反应器中的传递过程 ·····	177
(3) 非均相二维模型·····	134	(1) 鼓泡流型·····	177
24.5.9 模型的选用和参数的影响 ·····	135	(2) 分布器的开孔率·····	177
(1) 从床层径向温度梯度进行的判别 ·····	135	(3) 气泡尺寸·····	178
(2) 从床层稳定性进行的判别·····	136	(4) 气含率·····	178
(3) 参数的效应·····	137	(5) 比表面积·····	183
参考文献·····	137	(6) 传质系数·····	183
24.6 流化床反应器 ·····	138	(7) 扩散系数·····	188
24.6.1 概述 ·····	138	(8) 气体的溶解度·····	188
24.6.2 流化床的流体力学行为 ·····	139	(9) 鼓泡液中的传热·····	190
(1) 粒子的流态化性能·····	139	24.7.3 气-液鼓泡系统的返混与流动 模型 ·····	194
(2) 几个特征速度·····	140	(1) 微分型模型·····	194
(3) 床层的膨胀·····	142	(2) 阶梯型模型·····	196
(4) 气体分布器·····	144	(3) 流动模型参数的求得·····	197
(5) 气泡·····	146	24.7.4 鼓泡反应器的设计计算 ·····	203
(6) 乳相的动态·····	150	24.7.5 气-液相生物化学反应器 ·····	210
(7) 内部构件的影响·····	150	(1) 生化反应动力学的特征·····	210
(8) 夹带与扬析·····	151	(2) 氧的传质·····	211
(9) 沉降分离高度与粒子浓度分布···	151	(3) 动量传递·····	212
(10) 粒子的捕集·····	153	(4) 传热问题·····	212
24.6.3 流化床中的传热 ·····	160	(5) 生化反应器的混和与流动型态···	212
(1) 床层与外壁间的给热·····	160	参考文献·····	213
(2) 床层与浸没表面间的给热·····	161	24.8 其它的多相流反应器 ·····	215
(3) 最大给热系数·····	165	24.8.1 液-液相反应器 ·····	215
(4) 粒子与流体间的给热·····	165	(1) 分批操作·····	215
24.6.4 流化床中的传质 ·····	166	(2) 并流连续搅拌釜·····	216
		(3) 逆流操作的连续搅拌釜系统·····	216
		(4) 并流塔式操作·····	216
		(5) 逆流塔式操作·····	218
		(6) 有传质阻力时的情况·····	218

(7) 液-液相反应器的放大	219
24.8.2 滴流床(或称涓流床)	220
(1) 宏观动力学	220
(2) 流体力学的情况	220
(3) 传质系数	223
(4) 数学模型	225
24.8.3 三相流化床	227
(1) 起始流化液速	228
(2) 气泡	228
(3) 床层的膨胀或收缩	228
(4) 各相的存留率	229
(5) 压降	229
(6) 分散系数	230
(7) 气-液传质系数与给热系数	230
24.8.4 浆料反应器	231
参考文献	232

24.9 反应装置的最优化	233
24.9.1 反应装置的稳定性与参数敏感性	233
24.9.2 反应装置的最优化	235
(1) 微分法	235
(2) 拉格朗日乘法	236
(3) 迭代法(爬山法)	237
(4) 线性规划法	237
(5) 变分法	238
(6) 动态规划法	238
(7) 最大(小)值原理法	239
参考文献	241
24.10 反应技术的开发	243
24.10.1 反应技术开发的方法	243
24.10.2 技术开发各阶段的任务	245
附录 MKS制和SI制的换算表	246

24.1 总 述

24.1.1 化学反应工程和反应器的设计

化学反应工程是一门研究在生产装置中进行化学反应过程的工程科学，它是把反应的化学特性和装置的传递特性有机地结合起来而形成的学科。其主要任务是：

- (1) 对已有的反应过程进行解析，从而进一步改进或强化这些过程，
- (2) 开发新的反应技术和装备，
- (3) 设计反应器。

为此，从事化学反应工程的工作者除需掌握一般的工艺知识外，还需深入了解：

(1) 化学反应动力学——包括均相的、非均相的，催化的与非催化的。这是对反应转化程度进行定量计算的基础。

(2) 化工传递过程——主要是管式、塔式及釜式反应器中物料的流动、混合、传热和传质规律，包括均相的和多相体系。这是解决放大问题的关键。

(3) 数学方法——包括简单过程的数式化，复杂过程的数学模型化和计算方法。这是从定性上升到定量，从经验升华到科学以及进行模拟研究和实现最优化的必要手段。

反应工程的重点是设计反应器。这包括确定：

- 反应器的选型；
- 适用于生产的工艺条件；
- 实现适宜的反应条件所必需采取的技术措施；
- 反应器的结构及工艺尺寸；
- 必要的控制手段。

国内、外已出版的化学反应工程书籍不少。较通用的列于文献[1~15]中可供查考。

24.1.2 化学反应器的基本类别

反应器的基本类型如表1.1所示，应根据化学反应的特性来恰当地选型。

表 1-1 化学反应器的类型与特性

型 式	适用的反应	优 缺 点
搅拌槽，一级或多级串联	液相，液-液相，液-固相，气-液固相	适用性大，操作弹性大，连续操作时温度、浓度容易控制，产品质量均一，但高转化率时，反应器容积大
管式	气相，液相	返混小，所需反应器容积较小，比传热面大，但对慢速反应，管要很长，压降大
空塔或搅拌塔	液相，液-液相	结构简单，返混程度与高/径比及搅拌有关，轴向温差大
鼓泡塔或挡板鼓泡塔	气-液相，气-液-固(催化剂或其它)相	气相返混小，但液相返混大，温度较易调节，气体压降大，流速有限制，有挡板可减少返混

型 式	适用的反应	优 缺 点
填料塔	液相, 气-液相	结构简单, 返混小, 压降小, 有温差, 填料装卸麻烦
板式塔	气-液相	逆流接触, 气、液返混均小, 流速有限制, 如需传热, 常在板间另加传热面
喷雾塔	气-液相快速反应	结构简单, 液体表面积大, 停留时间受塔高限制, 气流速度有限制
湿壁塔	气-液相	结构简单, 液体返混小, 温度及停留时间易调节, 处理量小
固定床	气-固(催化及非催化)相	返混小, 高转化率时催化剂用量少, 催化剂不易磨损, 传热控温不易, 催化剂装卸麻烦
流化床	气-固(催化或非催化)相, 特别是催化剂失活很快的反应	传热好, 温度均匀, 易控制, 催化剂有效系数大, 粒子输送容易, 但磨损大, 床内返混大, 对高转化率不利, 操作条件限制较大
移动床	气-固(催化非催化)相, 催化剂失活很快的反应	固体返混小, 固气比可变性大, 粒子传送较易, 床内温差大, 调节困难
滴流床	气-液-固(催化剂)相	催化剂带出少, 分离易, 气液分布要求均匀, 温度调节较困难
蓄热床	气相, 以固相为热载体	结构简单, 材质容易解决, 调节范围较广, 但切换频繁, 温度波动大, 收率较低
回转筒式	气-固相, 固-固相, 高粘度液相, 液-固相	粒子返混小, 相接触界面小, 传热效能低, 设备容积较大
载流管	气-固(催化及非催化)相	结构简单, 处理量大, 瞬间传热好, 固体传送方便, 停留时间有限制
喷嘴式	气相, 高速反应的液相	传热和传质速度快, 流体混合好, 反应物急冷易, 但操作条件限制较严
螺旋挤压机式	高粘度液相	停留时间均一, 传热较困难, 能连续处理高粘度物料

24.1.3 传递现象和反应动力学

由于反应过程中的物料几乎都是运动着的, 因此计算流动压降, 泵送功率或搅拌功率是基本任务。又因物料的统一程度和浓度对于反应速度和收率有重大影响, 因此混合问题有其特殊重要性。除某些特殊的内容外, 均请参考本手册第4篇(“流体流动”)及第5篇(“搅拌及混合”)。

反应器中的流动模式(Flow pattern)有重要意义。理想流动模式有: 平推流(或活塞流)——流体质点均齐头并进, 没有返混的流动。管式反应器近之。全混流——器内浓度均一, 且等于出料浓度的那种流动, 搅拌釜近之。介乎其间的称非理想流动。

传热是许多反应器设计的中心议题。一般均相流体的传热请见第7篇(“传热”)。传热设备见第8篇(“传热设备及工业炉”)。本篇只对多相系统中的传热作一些专门的介绍。

关于一般的扩散和相间传质均请见第10篇(“传质”)。第12篇(“气体吸收”)中包括有化学反应的气体吸收。在本篇中将只限于介绍与反应有关的某些专门的传质问题。

此外, 本手册的第19篇(“颗粒及颗粒系统”)及第20篇(“流态化”)亦与本篇的流化床反应器部分有密切关联, 读者可以参看。

鉴于反应动力学是分析反应过程和进行定量化处理的前提和基础, 是反应工程的重要组成部分, 因此本篇中有相应的叙述, 但因手册性质所限, 关于实验研究性的内容只能从略。

24.1.4 反应器设计的基本方法

设计反应器要尽可能对下列种种作全面的了解：

- (1) 主反应的反应速度与温度、浓度或压力的关系。一般以曲线或动力学方程式的形式表示。
- (2) 催化剂的粒度与反应速度的关系。催化剂的强度和耐磨性。
- (3) 催化剂的失活速度及失活原因。
- (4) 副反应的种类，速度和选择性。
- (5) 原料中的杂质可能对反应的影响。
- (6) 反应的热效应。
- (7) 反应混合物的爆炸范围。
- (8) 反应物料的物理性质。
- (9) 拟选用反应器中物料的流动和返混特性。
- (10) 反应器的允许压降。
- (11) 反应的温度范围和合适的传热介质。
- (12) 反应器的传热特性和传热面的布置方式。
- (13) 搅拌釜中搅拌浆的操作特性。
- (14) 多相流中分散相的分散方法和分散装置特性。
- (15) 多相流中分散相的聚并特征。
- (16) 气—固流态化系统中粒子的磨损和带出。
- (17) 开、停工时必需的辅助设施。
- (18) 进行操作、控制的方法。

设计或放大时所用的方法可分为：

经验法——以经验为主，仿照已有装置设计。要扩大生产常采取简单地增加数量的方法。本法对复杂的新过程或既缺乏可借鉴的经验、又缺乏深厚的理论认识时甚为有用。其缺点是不能进行充分的放大。

相似放大法——这对有化学反应的过程不相宜，只有当过程的控制步骤十分明确时才可相应地运用。

半经验法——是用数式计算与经验判断相结合的方法，也是现实中最常用的方法。

数学模型法——藉数学模型来定出各项主要参数的方法。对反应动力学资料详尽、装置中的流动模式是理想的均相反应过程最为合适，可进行高倍数的放大。对于动力学资料不

够详尽、多相流动体系或非理想流动的情况，则需通过试验（模试或中试），先建立初步的或预测性的数学模型，以后再经扩大试验或由实际生产提供更多充分和可靠的数据后，再修正参数或改进模型以获得设计用的数学模型。反应器的数学模型的结构如图 1.1 所示。对于

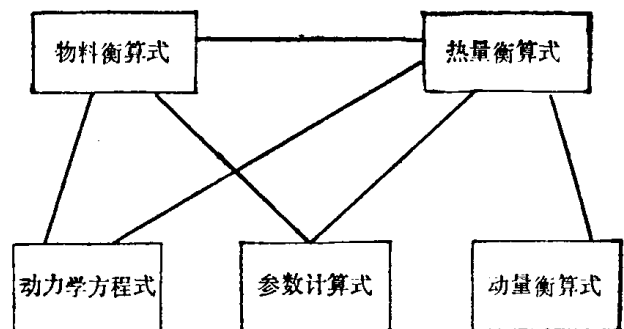


图 1.1 反应器数学模型结构

复杂的情况用电子计算机联解之。

本法的好处是对过程有深刻的了解，设计时更有把握，放大倍数可以较大，特别是对复杂的新过程，本法有其本质上的优点。

参 考 文 献

- [1] 陈甘棠, 梁玉衡, “化学反应技术基础”, 科学出版社 (1981.2)
- [2] 陈甘棠主编, “化学反应工程”, 化学工业出版社, (1981.7)
- [3] 邹仁鋈主编, “基本有机化工反应过程”, 化学工业出版社, (1981.9)
- [4] 坂井渡, 楠浩一郎, 中盐文行, “反应操作设计”, 朝仓书店 (1966)
- [5] 大竹伝雄, “反应装置の设计”, 化学技术社, 1957; 又“化学工学, 卷3”第二版 岩波, (1978)
- [6] Smith, J. M., “Chemical Engineering Kinetics,” McGraw-Hill, 2nd. ed., (1970)
- [7] Aris, R., “Elementary Chemical Reactor Analysis”, Prentice-Hall, (1969)
- [8] Levenspiel, O., “Chemical Reaction Engineering”, John Wiley, 2nd. ed., (1972)
- [9] Cooper, A. R. G. V. Jeffereys, “Chemical Kinetics and Reactor Design”, Prentice-Hall, (1971)
- [10] Fogler, H. S., “The Elements of Chemical Kinetics and Reactor Calculations”, Prentice-Hall, (1974)
- [11] Carberry, J. J., “Chemical and Catalytic Reaction Engineering”, McGraw-Hill (1976)
- [12] Hill, C. G., Jr., “An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design”, Wiley, (1977)
- [13] Rase, H. F., “Chemical Reactor Design for Process Plants”, Wiley, (1977)
- [14] Levenspiel, O., “The Chemical Reactor Omnibook”, OSU Book Store, Inc. (1979)
- [15] Rose, I. M., “Chemical Reactor Design in Practice”, Elsevier, (1981)

24.2 化工反应动力学

关于动力学方面全面的、详细的资料可见文献^[1]。

24.2.1 反应速度的定义

反应速度定义的一般形式为

$$r_A = \frac{1}{B} \frac{dn_A}{dt} = \frac{\text{A组分生成的摩尔数}}{\text{(定义用的基准)}(\text{时间})} \quad (2-1)$$

式中 r_A ——着眼组分 A 的反应速度；

n ——摩尔数；

t ——时间；

B ——定义用的基准。它可以是反应器体积 V_r ，反应物料的容积 V ，催化剂体积 V_c ，
催化剂的重量 W 或催化剂的表面积 S 等。

对均相反应，常以 V 为基准，对气-固相催化反应，以用 W 为多。如着眼组分为反应物，它在反应中减少，则定义式为

$$(-r_A) = -\frac{1}{B} \frac{dn_A}{dt} \quad (2-2)$$

“-”号表示减少之意。

反应速度也有以反应程度 ξ 来表示的。如对反应

$$\sum_{i=1}^p \nu_i A_i = 0 \quad (2-3)$$

式中 ν 是分子计量数，对产物为正，对反应物为负，则反应速度可定义为

$$r = \frac{1}{B} \frac{d\xi}{dt} \quad (2-4)$$

对任一组分而言，其摩尔数的变化与 ξ 间的关系为

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (2-5)$$

下标 0 表示初始值。

式 (2.4) 与式 (2.1) 间的关系为

$$r = \frac{1}{\nu_i} r_i \quad (2-6)$$

下标 i 表示任一组分。

24.2.2 均相反应动力学

(1) 反应速度理论简述

(1.1) Arrhenius 方程

这表示反应速度常数 k 与温度 T 之间的关系式：

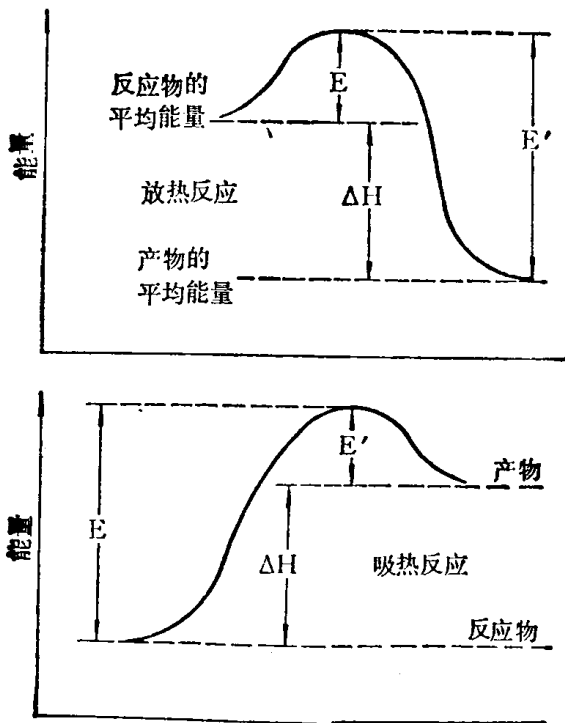


图 2-1 放热与吸热反应的活化能

Z——1 毫升物料中 1 秒内 A 与 B 的分子的碰撞数。

对于理想气体，根据分子运动学说，可得

$$r = f C_A C_B \sigma_{AB}^2 \left(8 \pi R T \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{1/2} \quad (2-9)$$

式中 C——浓度 分子/毫升 (不是摩尔/毫升)；

σ_{AB} ——A 与 B 碰撞的有效直径；

M——分子量。

与用 Arrhenius 式表示的反应速度式

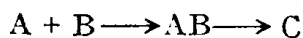
$$r = A e^{-E/RT} C_A C_B \quad (2-10)$$

比较，并根据 $f = e^{-E/RT}$ 的关系，可知

$$k = \sigma_{AB}^2 \left(8 \pi R T \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{1/2} e^{-E/RT} \quad (2-11)$$

(1.3) 绝对速度理论 (或活性络合物理论)

A 与 B 反应生成 C 时，需先生成中间络合物 AB。



设第一步是平衡的，总速度取决于 AB 的分解速度，最后得出结果为

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (2-12)$$

式中 k_B ——Boltzmann 常数 = 1.380×10^{-16} erg/K；

h——Plank 常数 = 6.624×10^{-27} erg-s；

Q_A, Q_B ——A 与 B 的分配函数；

Q_{AB}^* ——络合物中除振动频率以外各自由度对分配函数的贡献；

ΔE_0 ——活性络合物的能量减去反应物的能量。

$$k = A e^{-E/RT} \quad (2-7)$$

式中 A——频率因子 (或称指前因子)；

E——活化能；

R——气体常数。

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，应是直线，其截距为 $\ln A$ ，斜率为 $-E/R$ 。(2-7) 式对各种反应都能良好符合。

活化能的含义即为要进行反应所需要的能升，从图 2-1 中可以明瞭。又从式 (2-7) 还可看出 E 愈大，则 k 值 (或反应速度) 对温度愈敏感。

(1.2) 碰撞理论

单位体积单位时间内生成产物的分子数 (反应速度) 等于反应物分子间的有效碰撞数。

以反应 $A + B \longrightarrow C + D$ 为例，则

$$r = Z f \quad (2-8)$$

式中 f——有效碰撞系数；

尽管式(2-11)及(2-12)的指数项前面的部分分别含 $T^{1/2}$ 及 T ,与式(2-7)的情况不同,但因指数项中温度的影响远远大于这部分中的影响,所以三者实际上是类似的。

实用的 k 值通常都由实验测定。其单位随反应速度的定义及反应级数而定。

(2) 单一反应

(2.1) 定容反应

均相一级反应 $A \rightarrow \nu P$

恒容时的反应速度式:

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_c C_A \quad (2-13)$$

等温下的积分式:

$$t = \frac{1}{k_c} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k_c} \ln \left(\frac{1}{1-x_A} \right) \quad (2-14)$$

式中 k_c ——以浓度为基准的反应速度常数;

C_{A0} ——A组分的初始浓度;

x_A ——A组分的转化率。

对于其它各种情况的结果见表2-1。

表 2-1 等温恒容均相反应的动力学积分式
(分批操作或平推流)

反 应	微分速度式	接触时间的积分式
1. $A \rightarrow \nu P$	$(-r_A) = k_c C_A$	$t = \frac{1}{k_c} \ln \left[\frac{1}{1-x_A} \right] = \frac{1}{k_c} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$
2. $2A \rightarrow \nu P$	$(-r_A) = k_c C_A^2$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}} \left[\frac{x_A}{1-x_A} \right]$
3. $A+B \rightarrow \nu P$ $M_{AB} \neq 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}(M_{BA}-1)} \ln \left[\frac{M_{BA}-x_A}{M_{BA}(1-x_A)} \right]$
4. $A+B \rightarrow \nu P$ $M_{BA} = 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}} \left[\frac{x_A}{1-x_A} \right] = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$
5. $A+2B \rightarrow \nu P$ $M_{BA} \neq 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}(M_{BA}-2)} \ln \left[\frac{M_{BA}-2x_A}{M_{BA}(1-x_A)} \right]$
6. $A+2B \rightarrow \nu P$ $M_{BA} = 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{2k_c C_{A0}} \left[\frac{x_A}{1-x_A} \right]$
7. $aA+bB \rightarrow \nu P$ $M_{BA} = b/a$	$(-r_A) = k_c C_A^a C_B^b$	$t = \frac{1}{k_c M_{BA}(a+\beta-1)C_{A0}^{a+\beta-1}} \left[\frac{1}{(1-x_A)^{a+\beta-1}} - 1 \right]$
8. $aA+bB \rightarrow \nu P$ $a+\beta=1$ $M_{BA} \neq b/a$	$(-r_A) = k_c C_A^a C_B^b$	$t = \frac{1}{(M_{BA})^\beta k_c} \ln \frac{1}{1-x_A}$
9. $aA+bB \rightarrow \nu P$ $M_{BA} = b/a$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c M_{BA} C_{A0}} \left[\frac{x_A}{1-x_A} \right]$
10. $aA+bB \rightarrow \nu P$ $M_{BA} \neq b/a$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}(M_{BA}-(b/a))} \ln \left[\frac{M_{BA}-(b/a)x_A}{M_{BA}(1-x_A)} \right]$

反 应	微分速度式	接触时间的积分式
11. $A \rightarrow \nu P$	$(-r_A) = k_c C_A^n$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}^{n-1} (n-1)} [(1-x_A)^{1-n} - 1] \quad n \neq 1$
12. $A + 2B \rightarrow \nu P$ $M_{BA} = 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B^2$	$t = \frac{1}{3k_c C_{A0}^2} \left[\frac{1}{(1-x_A)^2} - 1 \right]$
13. $A + 2B \rightarrow \nu P$ $M_{BA} \neq 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B^2$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}^2 (2 - M_{BA})^2} \left[\ln \frac{M_{BA} - 2x_A}{M_{BA}(1-x_A)} + \frac{2x_A(2 - M_{BA})}{M_{BA}(M_{BA} - 2x_A)} \right]$
14. $A + B + C \rightarrow \nu P$ $M_{BA} \neq 1$ $M_{CA} \neq 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B C_C$	$k_c t = \frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{C0})} \ln \left(\frac{1}{1-x_A} \right) + \frac{1}{(C_{B0} - C_{A0})(C_{B0} - C_{C0})} \times \ln \frac{M_{BA}}{M_{BA} - x_A} + \frac{1}{(C_{C0} - C_{A0})(C_{C0} - C_{B0})} \ln \frac{M_{CA}}{M_{CA} - x_A}$
15. $A + B \rightarrow \nu P$ $M_{BA} = 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B^2$	$t = \frac{1}{2k_c C_{A0}^2} \left[\frac{1}{(1-x_A)^2} - 1 \right]$
16. $A + B \rightarrow \nu P$ $M_{BA} \neq 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B^2$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}^2 (1 - M_{BA})^2} \left[\ln \frac{M_{BA} - x_A}{M_{BA}(1-x_A)} + \frac{x_A(1 - M_{BA})}{M_{BA}(M_{BA} - x_A)} \right]$
17. $A \rightleftharpoons R$	$(-r_A) = k_c \left(C_A - \frac{C_R}{K_C} \right)$	$t = \frac{K_C}{k_c (K_C + 1)} \ln \left[\frac{K_C - M_{RA}}{K_C - M_{RA} - (K_C + 1)x_A} \right]$

式中 $M_{BA} = C_{B0}/C_{A0}$, $M_{CA} = C_{C0}/C_{A0}$, $M_{RA} = C_{R0}/C_{A0}$

速度式也常用压力 P 来表示, 如对 n 级反应

$$(-r_A) = k_p p_A^n \quad (2-15)$$

因 $p_A = C_A RT$, 故 k_p 与 k_c 的关系为

$$k_c = k_p (RT)^n \quad (2-16)$$

对各种均相反应的动力学资料可查文献^[2,3]。

(2.2) 变容反应

对于变容反应, 可用膨胀率 ε 来表示, 如 ε_A 即为 A 组分全部转化时物料体积改变的分率。故转化率为 x 时的体积 V 与初始体积 V_0 的关系为

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A x_A) \quad (2-17)$$

也可用膨胀因子 δ 表示, δ_A 即每消耗一摩尔 A 时反应体系总摩尔数的变化。故系统总摩尔数 n_t 与初始摩尔数 n_0 的关系为

$$n_t = n_0 + \delta_A n_{A0} x_A \quad (2-18)$$

δ_A 与 ε_A 间的关系为

$$\delta = (n_0/n_{A0}) \varepsilon_A = \varepsilon_A / Z_{A0} \quad (2-19)$$

式中 n_0 ——体系的初始总摩尔数;

n_{A0} ——A 组分的初始摩尔数;

Z_{A0} ——初始时 A 组分的分子分率。

对各级反应的动力学积分式如表 2-2 所示。

表 2-2 等温定压均相反应的动力学积分式

(分批操作)

反应级数	微分速度式	积 分 式
0	$(-r_A)=k$	$t = \frac{1}{k_c} \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \ln(1+\varepsilon_A x_A)$
1	$(-r_A)=k_c C_A$	$t = \frac{1}{k_c} \ln(1-x_A)$
2	$(-r_A)=k_c C_A^2$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}} \left[\frac{(1+\varepsilon_A)}{1-x_A} x_A + \varepsilon_A \ln(1-x_A) \right]$
n	$(-r_A)=k_c C_A^n$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)^{n-1}}{(1-x_A)^n} dx_A$

(3) 复杂反应

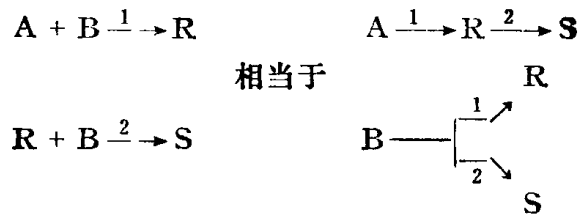
(3.1) 等温定容反应

微分速度式及积分式见表2-

关于复杂反应进一步的动力学资料可参看[4, 5]。

在分析有多个反应同时并存的情况时可遵循以下原则：

1. 增高温度有利于活化能较高的反应，降低温度则反之。
2. 如A组分浓度高，则有利于对A反应级数较高的反应，反之A组分浓度低，则有利于对A反应级数较低的反应。
3. 要使中间产物（如A→R→S中的R）生成最多，勿使不同A浓度或R浓度的物料混在一起，故以分批式或平推流为宜。
4. 对复合反应，可按其组成的串联或平行反应来分析，如：



(4) 链锁反应

燃烧、爆炸、烃类的裂解、游离基聚合以及许多氧化、卤化反应都是链锁反应。反应通常包括链的引发、生长、转移和终止等步骤。以 $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ 为例

