

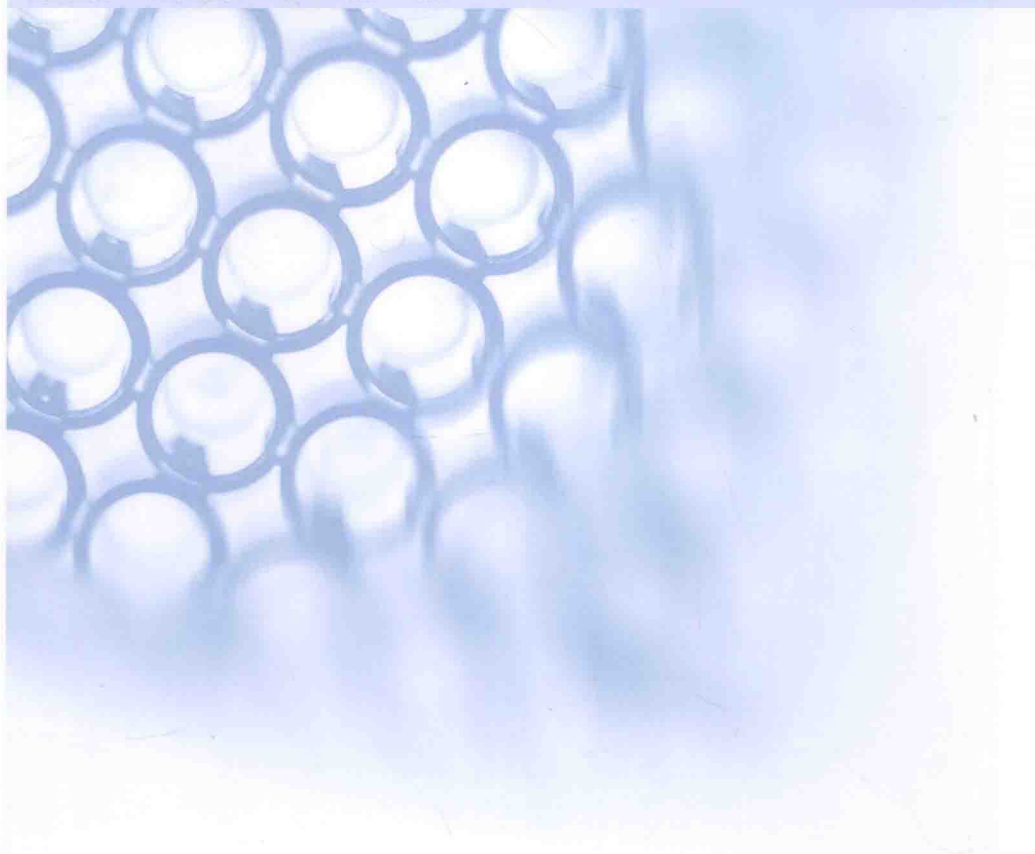
高等学校教材

反应工程

解析与设计指导

配套吴元欣等编《反应工程简明教程》

薛永萍 吴元欣 张珩 编



高等教育出版社

高等学校教材

反应工程解析与设计指导

Fanying Gongcheng Jiexi yu Sheji zhidao

配套吴元欣等编《反应工程简明教程》

薛永萍 吴元欣 张 珩 编

高等教育出版社·北京

内容提要

化学反应工程是一门以工程学及其相关理论和技术为基础来研究化学反应的工程问题的应用性工程学科,主要解决反应器的设计、反应技术的开发、反应过程的放大及优化。本书将化学反应工程的基本概念、重要观点和工程分析方法加以再现,并将理论与实践相结合,进行了反应器的设计与性能分析。全书共8章,包括:绪论、均相反应动力学、理想反应器的设计、非理想流动、多相系统中的化学反应与传递现象、多相反应器的设计与分析、反应器的选型与操作方式、反应器的设计与性能分析。

本书可作为高等学校化学工程与工艺、制药工程、应用化学等相关专业的化学反应工程系列教材,亦可供化工与制药行业从事设计、生产的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

反应工程解析与设计指导 / 薛永萍, 吴元欣, 张珩
编. -- 北京: 高等教育出版社, 2015. 3

ISBN 978-7-04-042013-5

I. ①反… II. ①薛… ②吴… ③张… III. ①化学反
应工程-高等学校-教学参考资料 IV. ①TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 019015 号

策划编辑 刘 佳 责任编辑 刘 佳 封面设计 于文燕 版式设计 马敬茹
插图绘制 杜晓丹 责任校对 陈 杨 责任印制 张福涛

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京市鑫霸印务有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 13.5
字 数 320 千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2015 年 3 月第 1 版
印 次 2015 年 3 月第 1 次印刷
定 价 20.20 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
物 料 号 42013-00

前 言

化学反应工程是一门以工程学及其相关理论和技术为基础,进行化学反应工程问题研究的应用性工程学科。反应器是化工过程的核心设备,被誉为化工厂的“心脏”。随着科学技术的快速发展,我国化学工业整体水平需要全面提升,进一步提高化工生产的关键设备——反应器的技术水平势在必行,这就对反应工程理论的阐述与实践应用提出了更高的要求。

化学反应器理论只有与实践相结合才能更加有效地掌握其基本内容,为此作者编写了《反应工程解析与设计指导》。本书作为《反应工程简明教程》的系列教材,将化学反应工程的基本概念、重要观点和工程分析方法加以再现,并在每章前面列出提要,便于读者深入理解。

本书是2010年国家精品课程“化学反应工程”与2012年第二批国家级精品资源共享课配套教材《反应工程简明教程》的系列教材,该教材于2014年荣获中国石油和化学工业优秀出版物(教材奖)一等奖。全书共8章,前面7章主要包括化学反应动力学分析、反应器中的返混、非均相反应过程中的传质与传热和反应器的热稳定性等方面的内容。第8章介绍典型反应器设计与性能分析的相关知识。全书的编写是按照知识点归纳、示例解析和习题解答的顺序展开,选择了一些有代表性或有一定难度的例题和实例进行解析,最后选取了几类具有代表性的反应器,进行反应器的设计与性能分析。本书内容紧扣化学反应器设计与分析的工程问题。

本书在编写过程中力求注重例题与习题的代表性和条理性,重视化学反应器的分析、比较与设计。在简明扼要地列出基本概念、基本知识及处理各种问题的思想方法时,努力做到思路清晰,文字精练,通俗易懂,循序渐进。通过学习,让学生打下扎实的反应工程基础,学会反应工程分析与解决问题的方法。

本书由武汉工程大学和武汉工程大学邮电与信息工程学院的薛永萍、吴元欣、张珩共同撰写,薛永萍主编。编写分工如下:绪论,吴元欣;第1章,张珩;第2章,薛永萍;第3章,张珩;第4章,薛永萍;第5章,吴元欣;第6章,张珩;第7章,薛永萍。全书由薛永萍统稿和定稿。

本书学习和借鉴了国内外教材和专著的精华内容与经验。在编写过程中得到了武汉工程大学和武汉工程大学邮电与信息工程学院领导与教师的大力支持,另外还得到了2012年度教育部人文社会科学研究专项项目(编号12JDGC018)的大力支持,在此一并表示衷心的感谢!

限于编者水平,加之时间仓促,书中不妥及错误恐难避免,恳切希望专家和读者不吝赐教,批评指正。

薛永萍

2014年10月

于武汉工程大学邮电与信息工程学院

目 录

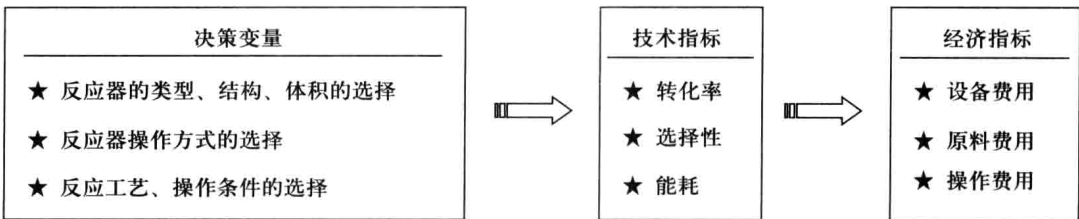
绪论	1	2.1.7 反应器设计步骤	35
0.1 提要	1	2.2 例题	35
0.1.1 化学反应工程的研究内容	1	2.3 思考与分析	55
0.1.2 化学反应工程的任务	1	2.4 习题	58
0.1.3 化工生产过程	1	第3章 非理想流动	66
0.1.4 反应器的开发与设计过程	2	3.1 提要	66
0.1.5 技术指标	2	3.1.1 混合现象	66
0.2 例题	2	3.1.2 停留时间分布和分布密度	66
0.3 习题	7	3.1.3 停留时间分布的数字特征	67
第1章 均相反应动力学	10	3.1.4 非理想流动模型	68
1.1 提要	10	3.2 例题	68
1.1.1 反应速率及其速率方程	10	3.3 思考与分析	79
1.1.2 反应速率常数与反应活化能	10	3.4 习题	80
1.1.3 恒容反应体系速率方程及 解析结果	10	第4章 多相系统中的化学反应与 传递现象	84
1.1.4 复合反应体系的选择性和收率	12	4.1 提要	84
1.1.5 非恒容体系速率方程及解析 结果	12	4.1.1 固体催化剂的宏观结构与特性	84
1.2 例题	13	4.1.2 多相催化过程与步骤	84
1.3 思考与分析	23	4.1.3 气固相催化反应机理及其速率 方程	84
1.4 习题	26	4.1.4 多相催化反应的宏观动力学	86
第2章 理想反应器	31	4.2 例题	86
2.1 提要	31	4.3 思考与分析	97
2.1.1 间歇反应器设计方程	31	4.4 习题	99
2.1.2 单级连续搅拌釜式反应器 设计方程	31	第5章 多相反应器的设计与分析	103
2.1.3 多级连续搅拌釜式反应器 串联设计方程	33	5.1 提要	103
2.1.4 管式反应器设计方程	33	5.1.1 固定床反应器的设计模型	103
2.1.5 反应器体积、转化率的比较	33	5.1.2 多相催化反应催化剂的用量	103
2.1.6 反应收率的比较	34	5.1.3 鼓泡塔反应器的设计与分析	104
		5.2 例题	104
		5.3 思考与分析	118

5.4 习题	119	7.2.10 变换炉的计算	159
第6章 反应器的选型与操作方式	123	7.2.11 煤气换热器的计算	161
6.1 提要	123	7.2.12 主要设备一览表	167
6.1.1 PFR 与 CSTR 的比较	123	7.3 列管式固定床反应器的工艺	
6.1.2 反应过程的优化	123	设计	167
6.1.3 反应过程的温度效应	123	7.3.1 聚氯乙烯合成工艺	167
6.1.4 可逆反应的平衡温度和最适宜		7.3.2 聚氯乙烯合成原理	168
温度	123	7.3.3 设计条件	168
6.1.5 反应器的热稳定性	124	7.3.4 主要设备物料衡算	169
6.2 例题	124	7.3.5 主要设备热量衡算	177
6.3 思考与分析	138	7.3.6 典型反应器的设计与选型	182
6.4 习题	139	7.3.7 主要设备一览表	185
第7章 反应器的设计与性能分析	143	7.4 滴流床反应器与填充鼓泡床	
7.1 概述	143	反应器的性能分析	187
7.2 多段绝热式固定床反应器的		7.4.1 化学反应体系的选择	187
工艺设计	143	7.4.2 不同操作模式的比较	189
7.2.1 变换气的反应原理	144	7.4.3 同一操作模式下压力对反应器	
7.2.2 变换气的变换工艺	144	行为的影响	191
7.2.3 设计条件	145	7.4.4 同一操作模式下浓度对反应器	
7.2.4 第一变换炉催化剂床层物料		行为的影响	193
与热量衡算	146	7.5 滴流床反应器的设计	195
7.2.5 第二变换炉第一段催化剂床		7.5.1 烃类液相加氢反应工艺	195
层物料及热量衡算	150	7.5.2 碳三馏分液相加氢反应原理	195
7.2.6 第二变换炉第二段催化剂床		7.5.3 设计条件	196
层物料及热量衡算	153	7.5.4 催化剂床层设计计算	196
7.2.7 煤气换热器热量衡算	156	习题参考答案	197
7.2.8 变换气换热器热量衡算	157	主要符号一览表	204
7.2.9 第一变换炉的计算	157	参考文献	207

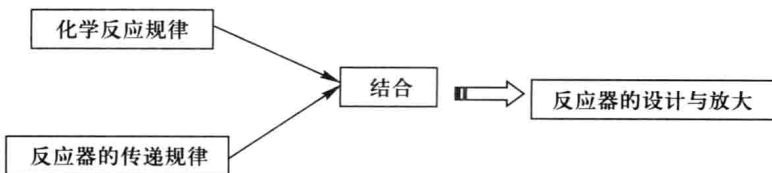
绪 论

0.1 提要

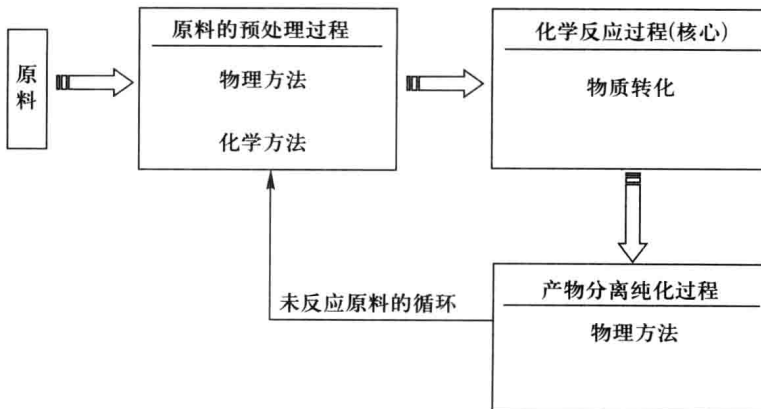
0.1.1 化学反应工程的研究内容



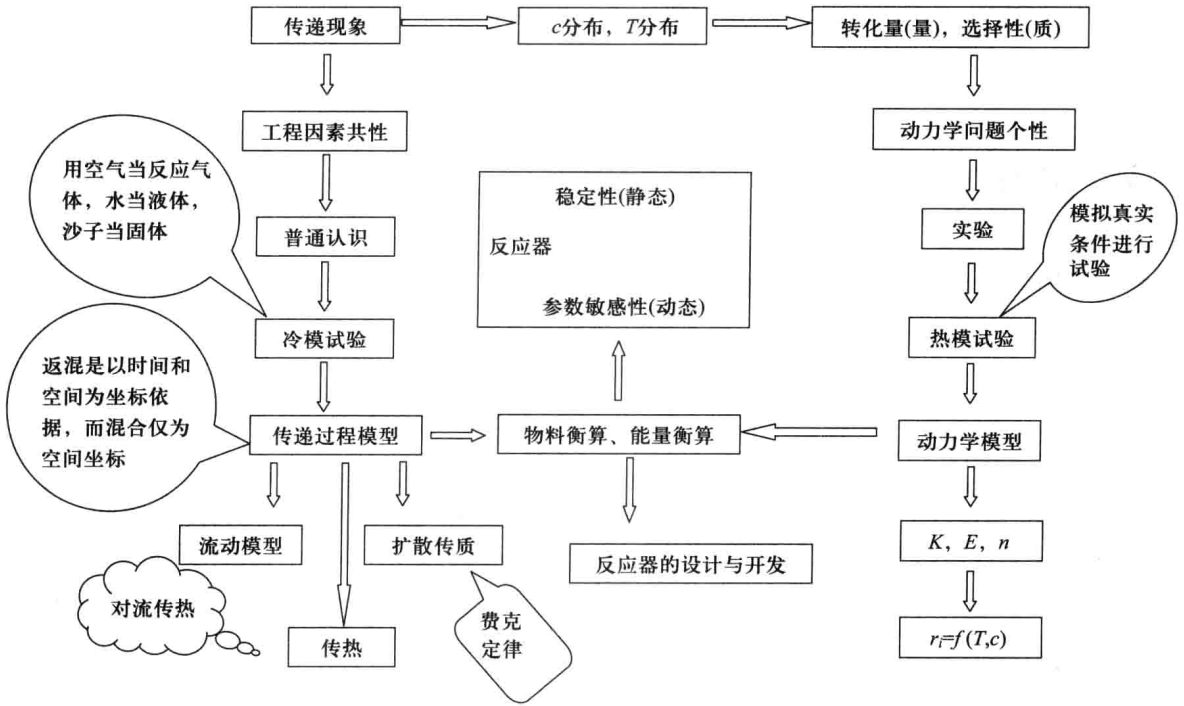
0.1.2 化学反应工程的任务



0.1.3 化工生产过程

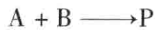


0.1.4 反应器的开发与设计过程



0.1.5 技术指标

对下列反应：



反应物 A 的转化率：
$$X_A = \frac{\text{反应物 A 的转化量}}{\text{初始 A 的总量}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

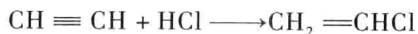
产物 P 的收率：
$$Y_P = \frac{\text{反应生成 P 消耗的 A 量}}{\text{初始 A 的总量}} = \frac{n_P - n_{P0}}{n_{A0}} \times \frac{v_A}{v_P}$$

产物 P 的积分选择性：
$$S_P = \frac{\text{反应生成 P 消耗的 A 量}}{\text{消耗 A 的总量}} = \frac{n_P - n_{P0}}{n_{A0} - n_A} \times \frac{v_A}{v_P}$$

0.2 例题

转化率、选择性及收率的求解

【例 0.1】 以下为合成氯乙烯的化学反应方程式：



在其合成过程中,常采用来源丰富且经济的氯化氢过量,现设其过量 8%。假设反应器出口

气体中氯乙烯的摩尔分数为 90%，试计算乙炔和氯化氢的转化率分别为多少？

解：由题意可知，原料气体中乙炔和氯化氢的摩尔比为 1:1.08。假设进入反应器的乙炔为 1 mol，已反应的乙炔和氯化氢各为 x mol，则

组成	反应器进口	反应器出口
$\text{CH} \equiv \text{CH}$	1	$1 - x$
HCl	1.08	$1.08 - x$
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	0	x
合计	2.08	$2.08 - x$

根据题意，反应器出口气体中氯乙烯的摩尔分数为 90%，则有

$$\frac{x}{2.08 - x} = 0.9$$

解之得 $x = 0.9853$

由于按 1 mol $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 为基准进行计算，故乙炔的转化率为

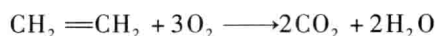
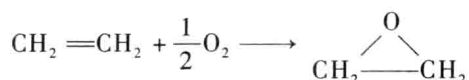
$$X_{\text{CH} \equiv \text{CH}} = \frac{0.9853}{1} = 0.9853$$

同理，氯化氢的转化率为

$$X_{\text{HCl}} = \frac{0.9853}{1.08} = 0.9123$$

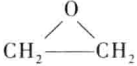
通过此例可知，按不同的反应物所计算的转化率在数值上是不同的，如上述过程中氯化氢不过量则两者相同。

[例 0.2] 在银催化剂上进行乙烯氧化反应以制备环氧乙烷，其反应方程式如下：



假设进入反应器的气体各组分 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 、 O_2 、 CO_2 和 Ar 的摩尔分数分别为 20%、12%、14%、15%，其余为 N_2 占 39%。反应器出口气体中乙烯和氧气分别为 12%、4%。试计算乙烯的转化率、环氧乙烷的收率和选择性。

解：现以 100 mol 进料为基准进行计算，设 x 和 y 分别为生成的环氧乙烷和水的生成量，由题意可知

组分	反应器进口物质的量/mol	反应器出口物质的量/mol
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	20	$20 - x - \frac{y}{2}$
O_2	12	$12 - \frac{x}{2} - \frac{3y}{2}$
	0	x
CO_2	14	$14 + y$

续表

组分	反应器进口物质的量/mol	反应器出口物质的量/mol
H ₂ O	0	y
Ar	15	15
N ₂	39	39
合计	100	$100 - \frac{x}{2}$

由于反应器出口气体中乙烯和氧气的摩尔分数已知,因此可列出相应的方程

$$\frac{20 - x - \frac{y}{2}}{100 - \frac{x}{2}} = 0.12$$

$$\frac{12 - \frac{x}{2} - \frac{3y}{2}}{100 - \frac{x}{2}} = 0.04$$

解之得 $x = 6.838, y = 3.145$

乙烯的转化量为 $x + \frac{y}{2} = 8.411$, 则乙烯的转化率为

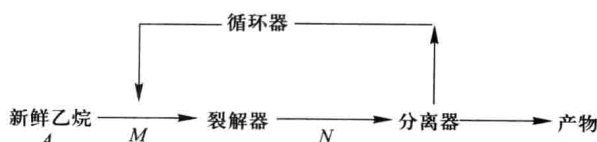
$$X_{C_2H_4} = \frac{8.411}{20} = 0.4206$$

环氧乙烷的收率: $Y_{C_2H_4O} = \frac{x}{20} = 0.3419$

环氧乙烷的选择性: $S_{C_2H_4O} = \frac{Y_{C_2H_4O}}{X_{C_2H_4}} = 0.8129$

[例 0.3] 100 kg 纯乙烷在裂解炉反应器中进行裂解反应,得到 45 kg 乙烯,假定乙烷的单程转化率为 0.6。裂解气经分离后,产物乙烷为 4 kg,其余未反应的乙烷返回裂解炉。求乙烯的选择性、收率、总收率和乙烷的总转化率。

解:经分析,该反应过程可简化如下图所示,以 M 点的混合气体为基准进行计算,即得到单程转化率和单程收率,而以对 A 点的新鲜气体为基准进行计算得到全程转化率和全程收率。



现对 M 点进行计算,设 M 点进入裂解器的乙烷为 100 kg。

由于乙烷的单程转化率为 0.6,所以反应掉的原料乙烷量为

$$m_H = 100 \times 0.6 = 60 \text{ (kg)}$$

乙烷的循环量为

$$m_Q = 100 - m_H - 4 = 100 - 60 - 4 = 36 \text{ (kg)}$$

补充的新鲜乙烷量为

$$m_F = 100 - m_Q = 100 - 36 = 64 \text{ (kg)}$$

乙烯的选择性为

$$S_{C_2H_4} = \frac{45/28}{m_H/30} = \frac{45/28}{60/30} = 0.8036$$

乙烯的单程收率为

$$Y_{C_2H_4} = \frac{45/28}{100/30} = 0.4821$$

乙烯的总收率(摩尔收率)为

$$Y_{C_2H_4} = \frac{45/28}{m_F/30} = \frac{45/28}{64/30} = 0.7533$$

乙烷的总转化率为

$$X_{C_2H_6} = \frac{m_H}{m_F} = \frac{60}{64} = 0.9375$$

[例 0.4] 在银催化剂上进行甲醇氧化为甲醛的反应:



进入反应器的原料气中,甲醇、空气和水蒸气的摩尔比为 2:4:1.5,反应后甲醇的转化率为 0.72,甲醛的收率为 0.7。计算:

- (1) 反应的选择性。
- (2) 反应器出口气体的组成。

解:(1) 甲醛的选择性

$$S_{HCHO} = \frac{Y_{HCHO}}{X_{CH_3OH}} = \frac{0.7}{0.72} = 0.9722$$

(2) 假设进入反应器的原料气总量为 100 mol,则进料组成为

组分	摩尔分数	物质的量/mol
CH ₃ OH	$\frac{2}{2+4+1.5} = 0.2667$	26.67
空气	$\frac{4}{2+4+1.5} = 0.5333$	53.33
水蒸气	$\frac{1.5}{2+4+1.5} = 0.2$	20
合计	1	100

设甲醇的转化率为 X_A ,甲醛的收率为 Y_P ,根据上述反应,可计算反应器出口中甲醇(A)、甲醛(P)、二氧化碳(C)的物质的量 n_A 、 n_P 、 n_C 分别为

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A) = 26.67 \times (1 - 0.72) = 7.4676 \text{ (mol)}$$

$$n_p = n_{A0} Y_p = 26.67 \times 0.7 = 18.669 \text{ (mol)}$$

$$n_c = n_{A0} (X_A - Y_p) = 26.67 \times (0.72 - 0.7) = 0.5334 \text{ (mol)}$$

结合上述反应的化学计量数,水蒸气、氧气和氮气的物质的量 n_w 、 n_o 和 n_N 分别为

$$n_w = n_{w0} + n_p + 2n_c = 39.7358 \text{ (mol)}$$

$$n_o = n_{o0} - \frac{1}{2}n_p - \frac{3}{2}n_c = 53.33 \times 0.21 - \frac{1}{2} \times 18.669 - \frac{3}{2} \times 0.5334 = 1.0647 \text{ (mol)}$$

$$n_N = n_{N0} = 53.33 \times 0.79 = 42.1307 \text{ (mol)}$$

因此,反应器出口气体的组成为

组分	物质的量/mol	摩尔分数
CH ₃ OH	7.4676	0.0681
HCHO	18.669	0.1703
H ₂ O	39.7358	0.3625
CO ₂	0.5334	0.0049
O ₂	1.0647	0.0097
N ₂	42.1307	0.3844

[例 0.5] 在间歇反应器中进行下列平行-连串液相反应:



原料液初始浓度分别为 $c_{A0} = 2 \text{ mol/L}$, $c_{B0} = 3 \text{ mol/L}$, $c_{R0} = c_{S0} = 0$ 。反应一段时间后,测得 $c_A = 0.2 \text{ mol/L}$, $c_B = 1.4 \text{ mol/L}$ 。此时,组分 R 和 S 的浓度各为多少? 以 B 为基准,产物 R 的选择性和收率分别为多少?

解:反应(1)所消耗的 A 的浓度为

$$3 - 1.4 = 1.6 \text{ (mol/L)}$$

反应(2)所消耗的 A 的浓度为

$$2 - 0.2 - 1.6 = 0.2 \text{ (mol/L)}$$

因此,产物 S 的浓度为

$$c_S = 0.2 \text{ mol/L}$$

产物 R 的浓度为

$$c_R = 1.6 - 0.2 = 1.4 \text{ (mol/L)}$$

产物 R 的收率为

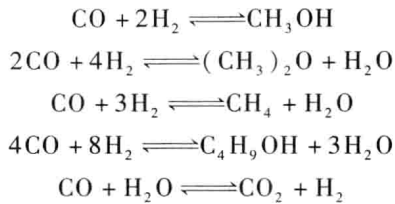
$$Y_R = \frac{c_R - c_{R0}}{c_{B0}} = \frac{1.4}{3} = 0.467$$

产物 R 的选择性为

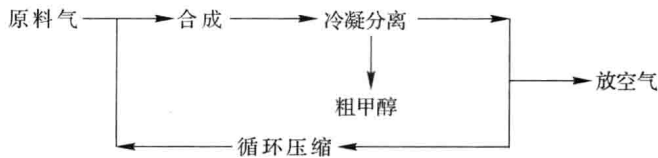
$$S_R = \frac{c_R - c_{R0}}{c_{B0} - c_B} = \frac{1.4}{1.6} = 0.875$$

0.3 习题

1. 反应过程的主要技术指标有哪些? 与经济指标有何关系? 举例说明。
2. 试说明化学反应工程的研究内容和研究方法。
3. 通过查阅资料, 简要说明石油炼制的催化裂解反应器的操作条件有哪些。
4. 工业上采用铜锌铝催化剂由一氧化碳和氢合成甲醇, 其反应方程式如下。



由于化学反应平衡的限制, 在反应过程中一氧化碳不可能全部转化为甲醇。为了提高原料的利用率, 在生产上采用循环操作, 将反应后的气体冷却, 可凝组分分离为液体即为粗甲醇, 不凝组分如氢和一氧化碳等放空, 大部分经循环压缩后与原料气混合返回合成塔。以下为生产流程示意图。



原料气和冷凝分离后的气体中各组分的物质的量如下。

组分	原料气的物质的量/mol	冷凝分离后气体的物质的量/mol
CO	26.82	15.49
H ₂	68.25	69.78
CO ₂	1.46	0.82
CH ₄	0.55	3.62

粗甲醇中 CO、H₂、CO₂、CH₄ 的质量分数分别为 89.15%、3.55%、1.1%、6.2%。在操作压力和温度下, 其余组分均为不凝组分, 但在冷却冷凝中可部分溶解于粗甲醇中, 对 1 kg 粗甲醇而言, 其溶解量为 9.82 g、9.38 g、1.76 g、2.14 g、5.38 g。假设循环气与原料气的摩尔比为 7.2:1, 试计算:

- (1) 一氧化碳的单程转化率和全程转化率。
- (2) 甲醇的单程收率和全程收率。
5. 今有下列化学反应: $2\text{A} + \text{I} \longrightarrow \text{S} + \text{I}$, 其中 I 为惰性物质。在含有 A 和 I 各 1 kmol/L 的混

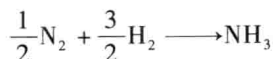
合气中,在 644 K 和 30 atm^① 下 A 聚合为 S,试求当 A 的转化率为 0.75 时:

(1) 各组分的摩尔分数。

(2) A 的分压。

(3) A 的浓度。

6. 建立等温等压流动系统中的等摩尔比进料,并进行下列反应:

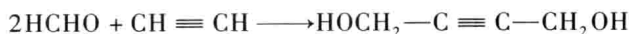


假设入口总压为 16.4 atm,入口温度为 1 727℃,试计算:

(1) N₂ 的转化率为 0.6 时氨和氢气的浓度。

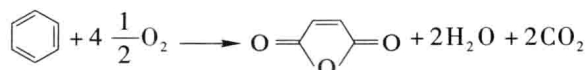
(2) N₂ 的转化率能达到 0.6 吗?

7. 工业上采用甲醛和乙炔的反应来制备丁炔二醇(C₄H₆O₂),反应方程式如下:



原料分离回收循环操作。某工厂生产中测得如下数据:反应器的甲醛含量为 10% (质量分数,下同),出反应器的甲醛浓度为 1.6%,丁炔二醇的初始含量为 0,出口含量为 7.65%。假设在分离回收过程中无损失,试计算此反应过程中的转化率、选择性、单程收率和总收率。

8. 化工厂以苯催化氧化生产顺丁烯二酸酐(C₄H₂O₃),原料不加回收。若每天进苯量为 8.52 t,获得顺丁烯二酸酐质量分数为 36.8% 的酸液 22.52 t,问该反应质量收率和摩尔收率各为多少? 其反应方程式为



9. 进入二氧化硫氧化反应器的气体及其摩尔分数为:SO₂ 3.07%, SO₃ 4.6%, O₂ 8.44%, N₂ 83.89%,离开反应器的气体中 SO₂ 的摩尔分数为 1.5%,试计算二氧化硫的转化率。

10. 丁二烯是制备合成橡胶的重要原料。其中工业制备丁二烯的方法之一是将正丁烯和空气及水蒸气的混合气体在磷钼铋催化剂上进行氧化脱氢,其主要反应为



此外,还有许多副反应,如生成酮、醛及有机酸等。该反应在温度为 350℃,压力为 0.202 6 MPa 的条件下进行。根据分析,得到反应前后的物料组成(摩尔分数)如下。

组分	组成(摩尔分数)/%		组分	组成(摩尔分数)/%	
	反应前	反应后		反应前	反应后
正丁烷	0.63	0.61	异丁烯	0.13	0
正丁烯	7.05	1.7	正戊烷	0.02	0.02
丁二烯	0.06	4.45	氧气	7.17	0.64
异丁烷	0.5	0.48	氮气	27	26.1

^① 1 atm = 101 325 Pa。

续表

组分	组成(摩尔分数)/%		组分	组成(摩尔分数)/%	
	反应前	反应后		反应前	反应后
水蒸气	57.44	62.07	有机酸	—	0.2
一氧化碳	—	1.2	醛、酮	—	0.1
二氧化碳	—	1.8			

根据表中的数据计算正丁烯的转化率、丁二烯的收率以及反应的选择性。

第 1 章 均相反应动力学

1.1 提要

1.1.1 反应速率及其速率方程

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \times \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{反应物(或产物)减少(或增加)的量}}{\text{反应区} \times \text{反应时间}} = kc_A^n \geq 0 \quad (1.1)$$

1.1.2 反应速率常数与反应活化能

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (1.2)$$

1.1.3 恒容反应体系速率方程及解析结果

大多数单一不可逆反应动力学方程可用解析积分求解。表 1.1 给出了进料中不含产物时不可逆反应动力学方程的解析过程结果。

表 1.1 等温恒容不可逆反应动力学方程及积分表达式

反应	动力学方程	动力学方程的积分式
零级 $A \longrightarrow \text{产物}$	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$kt = c_{A0} - c_A$
一级 $A \longrightarrow \text{产物}$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$kt = \ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right)$
二级 $2A \longrightarrow \text{产物}$ $A + B \longrightarrow \text{产物}$ $c_{A0} = c_{B0}$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = \frac{1}{c_{A0}} \left(\frac{X_A}{1-X_A} \right)$
二级 $A + B \longrightarrow \text{产物}$ $c_{A0} \neq c_{B0}$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$	$kt = \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_B c_{A0}}{c_A c_{B0}} = \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \left(\frac{1-X_B}{1-X_A} \right)$
三级 $2A + B \longrightarrow \text{产物}$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 c_B$	$kt = \frac{2}{c_{A0} - 2c_{B0}} \left(\frac{1}{c_{A0}} - \frac{1}{c_A} \right) + \frac{2}{(c_{A0} - 2c_{B0})^2} \ln \frac{c_{B0} c_A}{c_{A0} c_B}$

反应	动力学方程	动力学方程的积分式
$A + B + D \longrightarrow \text{产物}$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B c_D$	$kt = \frac{1}{(c_{A0} - c_{B0})(c_{A0} - c_{D0})} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$ $+ \frac{1}{(c_{B0} - c_{D0})(c_{B0} - c_{A0})} \ln \frac{c_{B0}}{c_B}$ $+ \frac{1}{(c_{D0} - c_{A0})(c_{D0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{D0}}{c_D}$

同样,对于典型的可逆反应动力学方程解析结果如表 1.2 所示,其结果为假定产物初始浓度为 0 的条件下导出的。若产物初始浓度不为 0,则可以用类似的方法进行解析。

表 1.2 等温恒容可逆反应动力学解析结果

反应	动力学方程	动力学方程的积分式
一级 $A \xrightleftharpoons[k]{k} P$	$-\frac{dc_A}{dt} = \bar{k}c_A - \bar{k}c_P$ $= (\bar{k} + \bar{k})c_A - \bar{k}c_{A0}$	$(\bar{k} + \bar{k})t = \ln \frac{c_{A0} - c_{Ae}}{c_A - c_{Ae}}$
一、二级 $A \xrightleftharpoons[k]{k} P + S$	$-\frac{dc_A}{dt} = \bar{k}c_A - \bar{k}c_P c_S$ $= \bar{k} \left[c_A - \frac{1}{K_c} (c_{A0} - c_A)^2 \right]$	$\bar{k}t = \left(\frac{c_{A0}c_{Ae}}{c_{A0} + c_{Ae}} \right) \ln \frac{c_{A0}^2 - c_{Ae}c_A}{c_{A0}(c_A - c_{Ae})}$
二、一级 $A + B \xrightleftharpoons[k]{k} P$ ($c_{A0} = c_{B0}$)	$-\frac{dc_A}{dt} = \bar{k}c_A c_B - \bar{k}c_P$ $= \bar{k} \left[c_A^2 - \frac{1}{K_c} (c_{A0} - c_A)^2 \right]$	$\bar{k}t = \frac{c_{A0} - c_{Ae}}{c_{Ae}(2c_{A0} - c_{Ae})}$ $\times \ln \frac{c_{A0}c_{Ae}(c_{A0} - c_{Ae}) + c_A(c_{A0} - c_{Ae})^2}{(c_A - c_A^*)c_{A0}^2}$
二级 $A + B \rightleftharpoons P + S$ ($c_{A0} = c_{B0}$)	$-\frac{dc_A}{dt} = \bar{k}c_A c_B - \bar{k}c_P c_S$ $= K_c \left[c_A^2 - \frac{1}{K_c} (c_{A0} - c_A)^2 \right]$	$\bar{k}t = \frac{\sqrt{K_c}}{2c_{A0}} \ln \left[\frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A} \right]$
二级 $2A \rightleftharpoons 2P$	$-\frac{dc_A}{dt} = \bar{k}c_A^2 - \bar{k}c_P^2$ $= K_c \left[c_A^2 - \frac{1}{K_c} (c_{A0} - c_A)^2 \right]$	$\bar{k}t = \frac{\sqrt{K_c}}{2c_{A0}} \ln \left[\frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A} \right]$