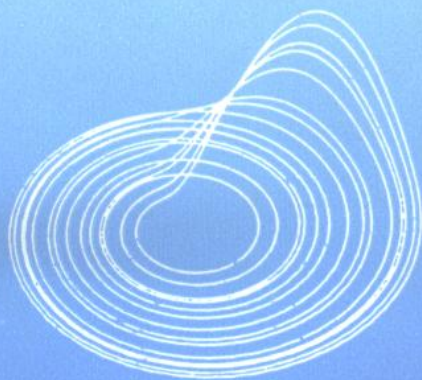


复杂 反应 动力学基础

FOUNDATIONS OF
COMPLEX
REACTION
KINETICS

周 鲁 刘钟海



成都科技大学出版社

复杂反应动力学基础

周 鲁 刘钟海 编著

成都科技大学出版社

(川)新登字 015 号

内 容 提 要

本书较为系统的介绍了复杂化学反应动力学的理论方法基础及其应用。内容包括:复杂反应的机理问题、复杂反应的模型方法、动力学方程的定性理论、复杂反应的网络结构、复杂反应体系的物理问题等内容。

本书可供从事化学、生物、环境、材料专业的科研人员,大学教师及研究生参考,也可作为大学本科有关专业的选修课教材。

复杂反应动力学基础

周 鲁 刘钟海 编著

成都科技大学出版社出版发行

新华书店重庆发行所经销

芙蓉矿务局印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8.3125

1994 年 11 月第 1 版 1994 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—1300 字数 176 千字

ISBN7-5616-2936-2/O·196

定 价:6.70 元

前 言

存在于自然界、实验室和工程系统中的许多化学反应系统都是复杂反应体系。复杂反应体系的基本特征是①反应体系中包含的化学物种和基元反应的数目成百上千；②存在与化学反应过程相耦合的扩散，对流等物理动力学过程；③反应体系中处于非平衡态和边界开放的环境之中。所以与传统的化学动力学相比较，需要从理论上提供新的方法和手段来处理。

复杂反应动力学的研究，不仅在理论上具有重要的意义，而且对基础化工和精细化工、有机和高分子合成、燃烧与爆炸问题、环境问题、材料科学、生物与医学工程等领域具有重要的指导作用，作为一门具有广泛应用的新兴学科正处于迅速发展之中。

复杂反应动力学的理论研究方法包括反应机理的确认，反应模型的建立，动力学系统的定性分析和反应体系的数值模拟。而其研究手段涉及到许多比较专门的知识，这是在相关领域工作的科学工作者不太熟悉的。有鉴于此，我们编写了这本小书，作为希望了解复杂反应动力学研究领域人员的引导性读物。

本书第一、三、四章由周鲁执笔编写、第二、五章由刘钟海执笔编写。由于作者学识水平有限，因此本书从结构布局，到内容细节都还存在许多不足之处，欢迎读者批评指正。

作者于成都科技大学

1994年6月

目 录

第一章 复杂反应的机理问题	1
1.1 烃裂解的自由基反应机理	2
1.2 混合烃的裂解反应机理	10
1.3 烃裂解的分子反应机理	16
1.4 气体燃料燃烧反应机理	27
1.5 液体燃料燃烧反应机理	34
1.6 燃烧中的氮化学与硫化学	42
1.7 光化学烟雾反应机理	51
1.8 硫酸烟雾反应机理	61
1.9 臭氧层化学反应机理	66
第二章 复杂反应的模型方法	75
2.1 化学集总的数学基础	77
2.2 几个典型的复杂反应体系集总	92
2.3 反应体系的敏感度分析	102
2.4 动力学网络的自动生成	118
第三章 动力学方程的定性理论	124
3.1 基本概念	125
3.2 多重定态	135
3.3 化学振荡	150
3.4 混沌现象	163
第四章 复杂反应的网络结构	173
4.1 图与网络的概念	174

4.2 反应网络的概念	181
4.3 反应网络与微分方程	189
4.4 基本定理	201
4.5 子反应网络	212
第五章 复杂反应体系中的物理现象	223
5.1 质量守恒定律——连续性和传质方程	224
5.2 粘性流体的运动描述——奈维—斯托克斯方程	229
5.3 边界层方程	234
5.4 两个例子	238
5.5 热量的传导——能量平衡之一	243
5.6 边界层的能量和质量扩散方程	246
5.7 层流扩散火焰燃烧的例子	253

第一章 复杂反应的机理问题

在工业生产和科学研究中,人们实际感兴趣的化学反应系统常常是非常复杂的。它们一般是由数目巨大的化学物种和基元反应所构成,通常又涉及到多相,扩散,对流等过程以及化学反应过程与这些过程之间的相互耦合,此外反应系统本身远离平衡状态,并且存在与环境之间的能量和物质交换。因此要导出一个“真实”的化学反应机理,对于复杂反应系统来说是非常困难而又艰巨的工作。自化学学科建立的二百多年来,经过数代科学工作者的不断研究与探索,人们已经认识到:无论多么复杂的化学物种都是由有限种类和有限数目的原子所构成;无论多么复杂的化学反应都是由有限种类和有限数目的基元反应所组成,但是化学学科中没有解决的最大的问题是阐明和定量的表征组成化学反应的基元步骤,即化学反应的机理问题。

化学动力学界一直流传着一个古老的格言“可以证明一个反应机理的谬误,而永远无法证明一个反应机理的正确。”化学反应的机理研究历史似乎佐证了这样一个观点,事实上人们正是从最新的实验事实与已有的反应机理之间的内在矛盾出发,不断的改进和完善反应机理,推动研究工作的发展。

在目前的反应机理研究工作中,人们大多是首先建立一个“反应模型”,然后将对这个反应模型的定性分析和定量模拟的结果与实验事实相对比,根据二者之间的差异一步一步

地改善反应模型,最终达到反应模型与实验事实的自洽。

在本章内容中,我们在大量的实际问题中选择一些有意义或感兴趣的复杂反应体系,对其反应机理问题作一初步的介绍。必须说明的是,实际存在的复杂反应体系很多,限于篇幅不可能一一涉及;另一方面是,对于同一个复杂反应体系,关于反应机理的研究也很多,同样限于篇幅也不可能一一介绍。对于化学反应机理这个极为复杂又内容庞大的问题,前人已作了不少工作,但同时还有十分漫长的道路等待后来者开拓。

1.1 烃裂解的自由基反应机理

石油化学工业是利用石油和天然气资源,经过一系列化学和物理加工过程生产化工原料和矿物燃料的工业。

从石油生产基础原料的过程中,最主要的步骤是石油的裂解与产物的分离。尽管产物分离这类物理加工过程是不可或缺的步骤,但裂解反应这种化学加工过程毕竟是整个生产的核心部分,所以研究石油裂解反应机理及其动力学具有十分重要的意义。通过石油裂解反应的机理及动力学研究,弄清其规律及其对工艺参数的影响,为反应器设计,工艺过程开发和运行控制提供可靠的动力学模型和数据。

一般而言,有机物在高温缺氧条件下分子分解的反应过程都称为裂解,而石油化工中所谓裂解是指石油中烃类化合物在隔绝空气和高温条件下分解而生成小分子烯烃和炔烃的过程。在这个过程中还伴随着许多其它反应发生和其它产物生成,在实际工业生产中,由于工艺条件不同,石油裂解又分

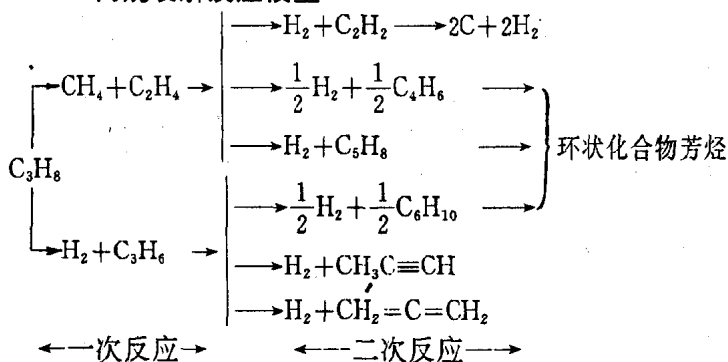
成单纯加热裂解和使用催化剂的催化裂解。

从动力学的观点来看,原料烃在裂解过程中所发生的反应是复杂的。一种烃可以平行地同时发生多种反应,也可以连串地先后发生多种反应。所以裂解反应是一个平行反应和连串反应交叉的反应系统。从整个反应进程来看,是属于比较典型的连串反应,因为随反应进行表现出气态产物分子越来越小,非气态产物分子越来越大的简单趋势。

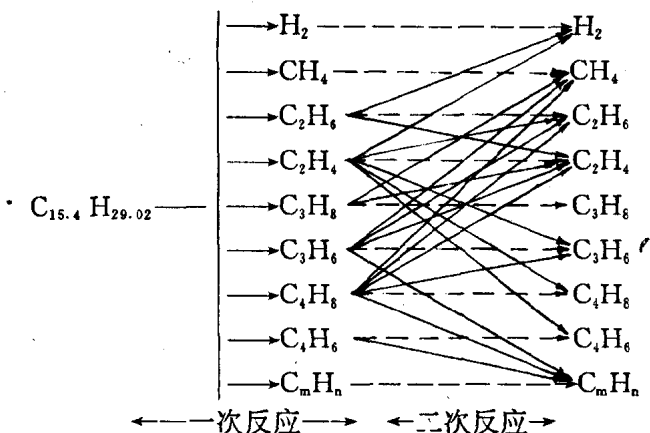
对于这样一个复杂系统,现在国内外广泛应用一次反应和二次反应的概念来处理反应模型建立问题。

所谓一次反应是指原料烃在裂解中首次发生的反应,所谓二次反应是指一次反应的产物发生的后继反应。怎样划分一次反应和二次反应?目前还没有一个严格的界线。各个研究者在建立动力学模型时对具体体系的划分也不尽相同。下面举出两个反应模型对于一次反应和二次反应划分的实例:

1. 丙烷裂解反应模型



2. 轻柴油裂解反应模型



上面虚线表示未反应遗留的，实线代表反应生成的。裂解反应的复杂性表现在下面几个方面：

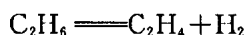
①反应刚开始时，主要发生一次反应，随一次反应产物的增加，二次反应开始发生，同时由于原料尚未反应完全，一次反应仍在进行。所以反应进行一段时间后，一次反应和二次反应同时出现，从反应进程中很难找出一一次反应和二次反应的分界线。

②如果原料中含有某类烃，则该类烃的裂解反应是一次反应。如果原料中不含有某类烃，但它可由其它烃类一次反应生成，则该类烃的裂解反应是二次反应。由于裂解反应中各类烃之间存在相互转化关系，因此不能截然说哪个烃是一次反应的产物，哪个烃是二次反应的产物，这给一次反应和二次反应的划分带来困难。

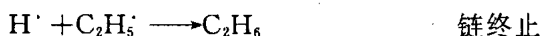
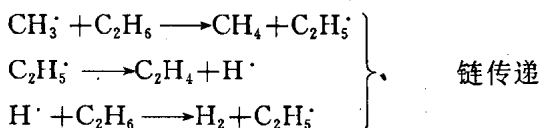
在实际生产中，通常是根据具体问题来简化一次反应和二次反应的划分问题。例如在乙烯，丙烯生产中，一般将生成乙烯，丙烯的反应划属一次反应，并考虑怎样促进其进行；而

将乙烯,丙烯的消耗反应划属二次反应,并考虑怎样抑制其进行。

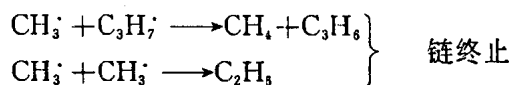
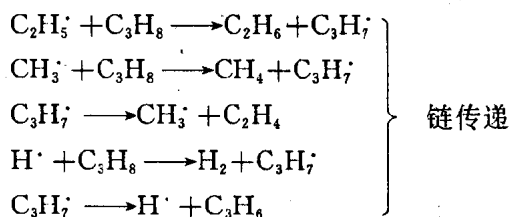
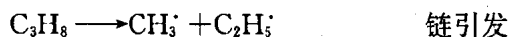
反应动力学的重要内容是关于反应机理的研究。目前的研究认为烷烃、烯烃、环烷烃和芳烃的裂解反应大多是按自由基反应机理进行的,我们从最简单的乙烷脱氢生成乙烯谈起。



这个反应式仅表示了反应物和产物是什么,以及反应的计量关系,并不说明反应进行的途径。实际的乙烷裂解成乙烯的反应比较复杂,这是一个非基元反应,经多方研究,认为可能是按下列自由基反应机理进行的。

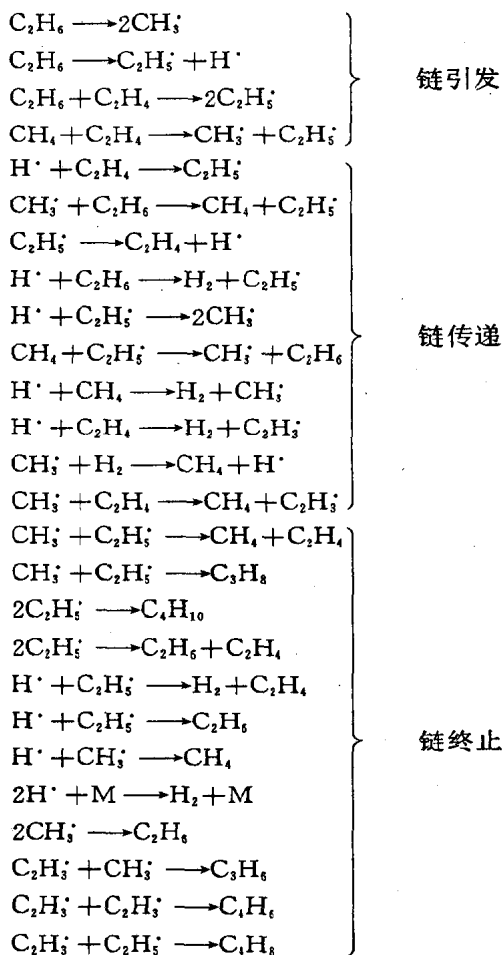


上面带点的分子式代表自由基。丙烷裂解的自由基反应机理为



反应产物包括乙烯、丙烯、甲烷、氢等分子。

上面所述仅是一个高度简化的自由基反应机理。以乙烷裂解为例；比较详细的自由基反应机理为



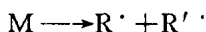
乙烷是各种裂解原料中最简单的一种，如果是碳原子更

多的烃,则反应物种更多,基元反应更为复杂。可见研究一个烃裂解的自由基反应机理的工作量是极大的。

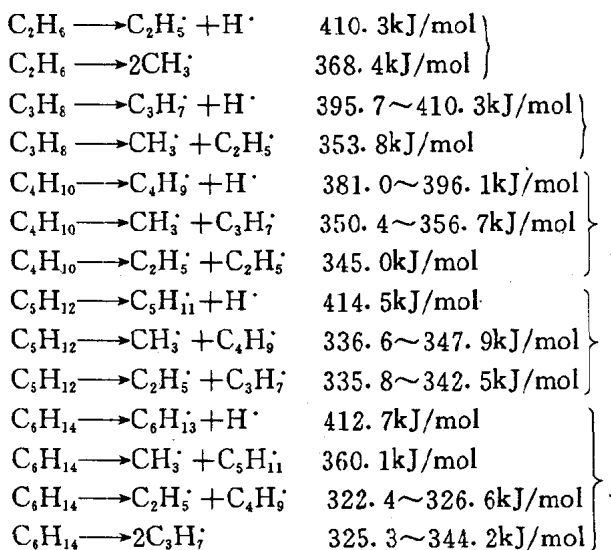
此外,烯烃、环烷烃、芳烃的裂解大多是按自由基反应机理进行的。这方面提出的机理也很多。无法一一列举,下面讨论一下烃裂解自由基反应的一般机理。

1. 链引发反应

烷烃的链引发反应,主要是断裂 C—C 键而生成两个自由基的过程,通式如下



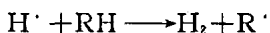
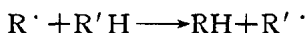
M 是烃稳定分子, $R\cdot$ 和 $R'\cdot$ 是碳原子数较少的自由基,烷烃分子在引发反应中断裂 C—H 键的可能性较小,这是因为 C—H 键能大于 C—C 键能。下面给出 $C_2 \sim C_6$ 烷烃的可能引发反应及有键解离能。



链引发反应活化能较大,一般在 293.1~334.9kJ/mol 以上。

2. 链增长反应

链增长反应是自由基的传递过程。可以归结为两类反应,即自由基夺氢反应和自由基分解反应。夺氢反应的通式为



链传递中的夺氢反应与烃分子中氢原子的位序有关。从烷烃分子中伯、仲、叔氢原子所构成的 C—H 键解离能可看出按下列顺序递减:

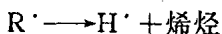
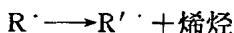
伯氢原子 > 仲氢原子 > 叔氢原子

因此在夺氢反应中被自由基夺走氢原子的容易程度按下列顺序递增:

伯氢原子 < 仲氢原子 < 叔氢原子

夺氢反应的活化能不大,一般为 29.3~46.1kJ/mol。

自由基分解反应的特点是自由基本身进行分解,生成一个烯烃分子和一个碳原子数较少的新自由基,这类反应的通式是



自由基分解反应生成烯烃,这正是裂解的目的,所以这类反应是关键反应。烷烃自由基分解反应有下列规律:

(1) 自由基分解生成与其碳原子数相同的烯烃,反应的活化能较高;自由基分解成一个碳原子数较少的自由基和较小的烯烃,则反应活化能较低。

(2) 自由基中含自由电子的碳原子若连接的氢原子较少,则主要分解成 $H\cdot$ 和同碳原子数的烯烃。否则就分解成碳原

子数少的新自由基和烯烃。

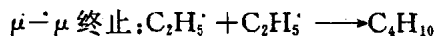
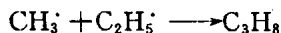
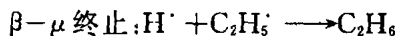
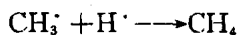
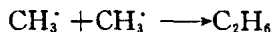
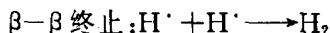
(3)多碳原子的自由基分解会一直进行下去,直到生成 $H\cdot$ 和 $CH_3\cdot$ 为止。

自由基分解反应的活化能一般为 $118.1\sim 176.7\text{kJ/mol}$ 。

3. 链终止反应

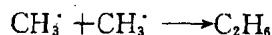
链终止反应是自由基相结合的过程,包括重组反应和歧化反应。在研究链反应机理时,通常把自由基分成两类,一类是链传递中参加夺氢反应的自由基称为 β 自由基。一类是在链传递中参加分解反应的自由基称为 μ 自由基。当然有些自由基同时参与两类反应,则不划归任何一类。

对于明确的 β 或 μ 自由基,进行链终止反应有几种情况,例如



实验常常观察到具有自由基反应机理的裂解反应,其总包反应会因温度、压力、转化率等条件的改变而改变。这就是因为系统中 β 和 μ 类自由基的比例随反应条件改变,从而使得 $\beta\beta$, $\beta\mu$, $\mu\mu$ 终止的比例改变而造成的。

例如丙烷的裂解在反应初期,链终止反应主要是重组反应



这是 $\beta\beta$ 形终止,总包反应级数为 $3/2$ 。而在转化率增大后,链

终止反应主要是岐化反应



这是 $\mu\mu$ 型终止,总包反应级数为 $1/2$ 。所以单凭总包反应级数不能确定反应机理,但是如果所提机理导出的总包反应级数若与实验测定结果不符,则可以判定该机理是不正确的。

自由基反应机理是从基元反应的角度来了解裂解反应的过程,所以其研究不失为揭示裂解反应本质的一种有效手段。但由于裂解反应的复杂性,要从基元反应的角度来了解反应进行的实际情况,虽不能说不可能,但至少是很不容易的。因此在裂解反应的自由基反应机理研究方面,物理化学工作者还有大量有价值的工作要做。

1.2 混合烃的裂解反应机理

本章前面所述的裂解反应,均是讨论单一种烃的裂解反应。这对于阐明每一种烃的裂解规律是必要的,而且也具有一定的现实意义。在实际生产中,几乎是以单一烃为原料进行裂解的情况也是存在的,例如以石油馏份为原料进行的裂解反应。但在绝大多数生产过程中是以混合烃作为裂解原料进行反应的。

如果是单一烃裂解,反应系统已经相当复杂了,这表现在:

①每种烃可以发生多种反应,每种反应可按不同的机理进行。

②一次反应的产物,还可以发生二次反应。在反应后期,裂解原料与各种裂解产物共同进行裂解反应。

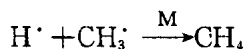
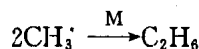
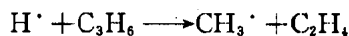
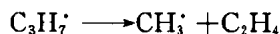
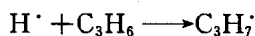
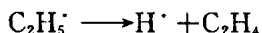
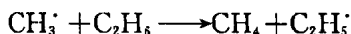
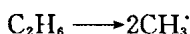
如果是混合烃裂解,反应系统将更加复杂化,这表现在:

①原料中各种烃除进行自己的裂解反应外,有些烃之间还可以发生反应。

②各种烃自身裂解产物之间,不同烃的裂解产物之间,各种裂解产物与各种裂解原料之间还可以发生反应。

因此混合烃裂解反应不是各种烃单独裂解反应的简单迭加,某些组分能加快其它组分的裂解,同时可能又抑制另一些组分的裂解。实际生产证明,各烃混合裂解与各烃单独裂解常常导致不同的裂解结果。

对乙烷—环己烷。丙烷—环己烷的裂解的研究表明丙烯对乙烷、丙烷的裂解有抑制作用。有人认为乙烷—丙烯混合裂解的机理为:



从反应机理来看,乙烷的链传递过程是通过第3和第4个基元反应来进行的。而有关丙烯反应的第5和第7个基元反应夺走了反应系统中的 $\text{H}\cdot$,从而影响了乙烷的链传递的反应速度。而丙烯由于接受了乙烷所提供的 $\text{H}\cdot$ 加快了裂解速度,