

化工反应动力学

[美] 斯坦萊·韦拉斯 著

化学工业出版社

本书扼要地叙述化学反应动力学基本原理，而着重阐明化学反应器的工艺设计计算方法。书中包括以下主要的章次：均相反应，非等温系统，管式反应器，非均相反应，固定床和流化床，催化，模拟扩大方法。还辟有叙述性章节，简要地介绍工业催化过程和反应器的各种类型。书中各章附有数字例题和习题。

译本中物理量的计量单位采用的是国际单位制。在附录中列出国际单位制中一些物理量的因次以及不同计量单位制度的换算因数。

本书供化学、石油、食品等工业部门的设计、研究及生产人员阅读，也可供高等院校化工系师生参考。

Stanley M. Walas
Reaction Kinetics
for

Chemical Engineers

McGraw-Hill Book Company
New York Toronto London, 1959

*

化工反应动力学

*

化学工业出版社出版（北京安定门外和平里七区八号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第120号

北京市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行。各地新华书店经售

开本：850×1168毫米 1/32 1968年1月北京第1版

印张：11 1/2

1968年1月北京第1版第1次印刷

字数：291,000

印数：1—3,200

定价：（科六）1.70 元

书号：15063·1067

符 号 說 明

只在一个地方使用而就地說明的符号例如常数,沒有列在表內。某些不常用的下标沒有在这里說明,而完整地列出了附有这些下标的符号。为便于查閱更詳尽的說明,某些符号注有正文引用的地方。对少数符号介紹了其代表性的单位。第六章另有該章专用的符号表。

- a 活度; 活性
- a 界面面积, $\text{米}^2/\text{米}^3$
- A 組份 A ; 組份 A 的量或浓度
- A 面积
- A_p 单一顆粒的面积
- B 組份 B (見 A)
- C 組份 C (見 A)
- C 浓度、公斤分子/ 米^3
- C_p 等压比热
- d 容器直径
- D_a A 的扩散系数
- D_b B 的扩散系数
- D_e 在一填充床內的有效扩散系数
- D_p 顆粒直径; 在不同粒度的混合物內, 則表示表面平均直径
- D_t 容器直径
- D_v 扩散系数, $\text{米}^2/\text{小时}$
- E 活化能
- f 轉化分率 $= (n_{a0} - n_a) / n_{a0} = x_a / n_{a0}$
- f 摩擦因数
- f 逸度
- f 函数符号, 例如 $f(x)$, 指 x 的函数式
- F 体积流量, $\text{米}^3/\text{小时}$
- g 函数符号, 例如 $g(x)$, 指 x 的函数式

- g_c 重力常数
- G 空塔质量速率, 公斤·米⁻²·小时⁻¹
- G_f 在流化情况下的空塔质量速率, 公斤·米⁻²·小时⁻¹
- G_m 衡分子空塔质量速率, 公斤分子·米⁻²·小时⁻¹
- G_{mf} 开始流化时的空塔质量速率, 公斤·米⁻²·小时⁻¹
- h 传热系数
- h 微分方程式数值解内独立变数的增量(見第 78 节)
- h_e 流化床外表面(壁)上的传热系数
- h_i 流化床内表面上的传热系数
- H 热焓
- ΔH_r 反应热, 放热反应为負值, 吸热反应为正值
- ΔH_{r0} 初始或进口情况下的反应热
- I 被积函数, 例如 $\int Idx$
- j_d 传质因子(式 6-4、6-6 和 8-15)
- j_h 传热因子(式 8-16)
- k 反应比速(式 1-5 和 1-8)
- k 导热系数
- k_c 反应比速, 浓度基准单位(見第 5 节)
- k_e 在顆粒床内的有效导热系数
- k_N 反应比速, 衡分子分数基准单位(見第 5 节)
- k_p 反应比速, 分压基准单位(見第 5 节)
- K_c 化学反应平衡常数(式 2-36)
- K_a A 的吸附平衡常数, 对 K_b 、 K_c 等亦相同
- L 填充床高度
- L 反应器沿程的长度
- L_f 流化床高度
- M 分子量
- n 在間歇反应器内所具有的衡分子数
- n 在流动反应器内相当于每单位进料量所具有的物料的衡分子数
- n 反应級数
- N 分子分数
- N_f 流化床的膨胀比

- p 分压, 牛頓/米²(或大气压)
- p_{bm} 非扩散組份的分压
- P 总压强, 牛頓/米²(或大气压)
- Pe 彼克列准数, $D_p G s / k$
- r 反应速率 $= -(1/V) dn/dt$, 公斤分子·米⁻³·小时⁻¹
- r 固相催化反应速率 $= -(1/w_c) dn/dt$, 公斤分子·小时⁻¹·公斤⁻¹ 催化剂
- r_c 反应速率(用以強調和质量传递速率的区别)
- r_d 质量扩散传递的速率
- R 理想气体的气体常数 $= PV/RT$
- R 径向位置
- Re 雷諾准数, $du\rho/\mu$
- s 比热或热容
- S 熵
- S 相間界面
- t 时间
- $t_{1/2}$ 半变期或达到 50% 轉化率所需时间
- T 温度, °C 或 °K
- T_m 传热介质的温度
- u 綫速度
- U 总传热系数
- V 在間歇反应器內物系的体积
- V 在流动反应器內每单位进料量的物系的体积
- V_r 反应器容积
- W 质量流量, 公斤/小时
- x 物料轉化量 $= n_0 - n$; 通常指組份 A
- x_e 在平衡情况下的物料轉化量

希腊符号

- α 阿列紐斯公式內的頻率因数
- α 式 5-22 所表示的数群
- γ 活度系数
- δ_a 每单位衡分子組份 A 轉化时物系相应的衡分子增加数值

- Δ 差值, 例如 $\Delta T = T_1 - T_2$
- ϵ 空隙分率或未被固体颗粒占有的容积分率
- ϵ_f 在流化情况下的空隙分率
- ϵ_{mf} 在开始流化时的空隙分率
- η 流化效率(式 8-38)
- θ 停留时间 V_r/F
- θ_a 为被吸附组份 A 所覆盖的表面积分数; 同样, 对组份 B 、 C 为 θ_b 、 θ_c 等等
- θ_v 为未被吸附组份覆盖的表面积分数 $= 1 - \theta_a - \theta_b - \dots$
- λ 颗粒的形状因数, 等于与体积和颗粒相等之球状颗粒的面积和该颗粒面积之比
- μ 粘度
- π 总压强
- ρ 密度
- ρ_B 床层密度, 包括流体和固体
- σ 固体表面的活化点
- ϕ_f 在流化情况下的松散函数(式 8-31)

下 标 符 号

- a 组份 A
- b 组份 B
- c 组份 C
- e 有效值, 例如 k_e 指有效导热系数
- f 流体
- f 流化情况
- g 气体
- i 相间界面, 例如 p_{ai} 指相间界面组份 A 的分压
- i 数列中第 i 个, 例如 $\sum C_i = C_a + C_b + \dots$
- L 液体
- m 组份 m
- m 最小值, 例如 G_{mf} 指最小流化时的空塔质量速率
- m 衡分子, 例如 ρ_m 指衡分子密度(公斤分子/米³)
- p 颗粒, 例如 D_p 指颗粒直径
- s 固体, 例如 k_{as} 指固体的有效导热系数
- t 总计值, 例如 n_t 指所存在的衡分子总数
- 0 初始状态或进口处

目 次

符号說明

第 一 章 基本原理	1
1. 引言	1
2. 反应分类	4
3. 化学反应速率	5
4. 质量作用定律	6
5. 反应速率方程式	7
6. 物料量或浓度以外的其他变量	12
7. 温度的影响	13
8. 活化能	16
9. 反应机理和化学計量式	18
10. 反应理論, 碰撞理論	20
11. 能量分布	22
12. 活化絡合物	24
习题	29
第 二 章 均相等溫反应	32
13. 恒容或恒压簡單反应	32
14. 速率方程式的常数	36
15. 可逆反应	42
16. 复杂反应的物料衡算	47
17. 連串反应和联立反应	48
18. 均相催化	56
习题	60
第 三 章 絕热反应和溫度程序反应	67
19. 非等溫情况	67
20. 絕热反应	68

IV

21. 热量輸入速率	73
22. 热量輸入速率恒定	76
23. 传热系数恒定	79
24. 对于等溫系統的传热速率	83
习题	86
第 四 章 連續攪拌反应器	89
25. 流动过程的类型	89
26. 流动情况下的物料衡算	92
27. 攪拌反应器組, 图解法	94
28. 代数法	98
29. 不稳定情况	105
习题	109
第 五 章 均相流动反应	114
30. 管式流动反应器	114
31. 管式反应器中的压强降	119
32. 层流	122
33. 非等溫流动反应	124
34. 半流动过程	135
习题	137
第 六 章 非催化非均相反应	144
35. 非均相反应	144
36. 非均相反应举例	145
37. 质量扩散传递	148
38. 伴有化学反应的吸收	154
39. 化学反应中的传质系数	154
40. 研究吸收反应的經驗方法	155
41. 液膜內的慢速反应	157
42. 二級反应动力学	159
符号表	163
习题	164
第 七 章 用固体催化的气液相反应	169
43. 非均相催化机理	169

44. 化学吸附与物理吸附	171
45. 吸附速率与平衡	174
46. 表面反应速率控制(吸附平衡)	177
47. 快速表面反应(吸附速率控制)	182
48. 扩散与组合机理	184
49. 简化方程式	188
50. 数据的解释	189
习题	196
第 八 章 粒状物的固定床和流化床	204
51. 颗粒状物料内的传递过程	204
52. 方程式的解	208
53. 流化过程	214
54. 固定床和移动床内的压强降	218
55. 流化床内的压力降	222
56. 热量传递	229
57. 质量传递	242
58. 固定床反应器设计	245
59. 流化床反应器设计	251
习题	257
第 九 章 非均相催化	260
60. 固相催化	260
61. 固体催化剂的若干物理性质	263
62. 催化剂的选择原则	267
63. 催化剂的制备	269
64. 工业催化过程	276
第 十 章 实验结果的模拟扩大	290
65. 模拟扩大方法	290
66. 化学相似	291
67. 反应器单元概念	298
习题	300
第十一章 工业反应器	302
68. 搅拌槽反应器	303

69. 管式反应器	308
70. 窑炉	312
71. 固定床反应器	316
72. 移动床	320
73. 流化床	323
74. 特殊型式的反应器	328
第十二章 数学复习	331
75. 引言	331
76. 常微分方程	332
77. 数值及图解计算	335
78. 微分方程的数值解	340
习题	345
附录 1. 反应动力学参考文献	347
79. 本书引用文献	347
80. 补充读物	354
81. 著作和评论	358
附录 2. 常数和换算因数	361

第一章 基本原理

1. 引言

对于从事化学反应研究、設計或操作的工程技术人员来讲，往往要考虑关于化学反应的两个重要問題：

1. 反应所能进行的限度，或平衡状态是怎样的？
2. 要达到某一接近平衡的状态有多快？

要得到恰当的答案是比较困难的，因为一个化学系統內許多性质和条件都影响平衡和反应速率。虽然二者相互牽連，但至今还没有統一的定量处理方法，在很大程度上需分別地由热力学和反应动力学加以处理。

在其中，热力学是研究有关平衡問題。幸而在目前的科学水平下，对于非常多的反应借助于量热法、光谱法和状态方程式測定法所得到的数据和普遍关系，可使問題 1 得以解决。

虽然热力学能指出，某反应在特定溫度和压力下的轉化率很有利，但是却一点也不能保証这些反应能在可測出的速率范围内进行。事实上有不少例子，在平衡状态时几乎接近完全轉化，然而此时反应物却保持不变。例如：完全干燥的氧气和氢气能始終保持为混合物；碳和空气沒有显著的作用；鋁和水沒有起应有的反应——但是以上任何一个例子，在平衡状态下理应近于完全轉化。又如把在高溫下生成的氧化氮或用碳还原氧化鎂所得到的鎂迅速冷却，能够阻止回复至热力学稳定的状态。故寻找热力学上为可能的反应能以相当快的速度进行的条件，是反应动力学科学和技术的主要任务之一。

化学反应速率除了也受影响平衡的一些因素如溫度、压力以及反应組份的相对数量的影响之外，可能还受象流动情况、相間

边界以及其他物质的存在与否等这类因素的影响。由于問題的复杂性，甚至从数量級上預測有工业价值的反应的速率，至今尚沒有能研究出一种理論，也沒有能得出一种数据的关联方法来。

因此，对每一个新問題來說，虽然有时可根据原理进行一些外推的运算，但是主要必須依靠直接試驗，并且通常試驗要包括可能的操作条件的全部范围。

从工程技术上的角度来看，反应动力学至少具有以下的主要作用：

1. 确定反应的化学机理
2. 收集反应速率的實驗数据
3. 用数学方程式或其他方法关联反应速率数据
4. 設計合适的反应器
5. 規定操作条件、控制方法和所需的輔助設備

这个領域內的工程技术人员工作的主要任务是，設計以工业規模进行反应的工艺过程和設備，或根据需要改进現有設備或設計。上述反应动力学的作用可以从这一目的的角度加以簡單的論述。

从化学机理的知識出发，可以写出适当的数学方程式，以用来綜合反应速率数据并由此外推在實驗条件以外的情况，这一課題虽由化学工作者来研究較為适宜，但在本书內介紹了这种研究方法。

虽然化学工程技术人員通常不必自己做反应速率的實驗工作，但他仍需要对某些方面作出規劃，同时为了恰当地权衡和应用这些数据，他們亦必須領会旁人所用的方法。再者，工业反应器常是从中間試驗設備或實驗室模型放大。反应速率数据可能来自間歇或連續設備。在前一种情况下，反应物料成批地加入一攪拌容器，并对反应进行觀察；但对后一种情况，反应物料以一定流量連續地加入，經過一相当长而細的管子或經過一个或几个攪拌容器，而在达到稳定的情况下进行觀察。管式連續反应器可以是微分式的，即它是如此之短，以致只能达到一个很小的但又是

可以測定的轉化率，这样就使瞬間反应速度的直接測定成为可能；或者也可以是积分式的，在其中可达到較大的轉化率。以上两种形式都有它們的用途。

为了达到簡练并簡化設計計算，一般希望将反应速率数据以数学方程式的形式表达出来。为此，可假定某种类型的方程式，或假定可据以推导出数学方程式的反应机理，然后檢驗实验数据是否和方程式相符合。假如第一次尝试沒有成功，以另一个方程式重复进行，直到結果一致为止。当实验数据的应用受到限制或者假如系統非常复杂时可把数据进行各种不同标繪和交叉标繪，以符合設計的要求。

正如已經強調指出的，最后一步是工艺設計。这是与机械設計有所区别的。后者涉及工厂的下述問題，例如：容器厚度、配管、保温、构架和基础。而工艺設計則包括：流程設計，指出流程中的主要設備、操作条件、流量和主要控制仪表；热量和物料衡算；公用工程；表示出反应器的尺寸和內部結構和其他主要工艺設備的草图；以及工厂成本的估算。本书不能着重叙述所有这些方面，但工程技术人員應該随时把这些項目記在心中。

虽然本书讀者所需数学知識的广度不超出最基本的微分方程式和一些数值計算技术，但全书中經常用到数学方法。为了便于复习和学习，所需的一些数学知識材料摘要地列在第12章。对所有的工程領域而言，近似法通常得认为是“足够好了”。由于数据有时可能不完全或不准确，或者为要得到精确的解答，在有限的時間內，数学上的困难太大，因此，通常采用数值計算法来求得动力学的数学近似解。即便可能得到精确的解答，但应用近似解更为方便，因为非專門人員可应用此方法于許多类型的問題，而若要应用分析方法求解这些問題，往往需由数学人員来做。

虽然近似方法在概念上通常是簡單的，但是有应用起来非常繁瑣的缺点，幸而应用电子計算机日益增多，正在減輕工程技术人員的負担。同时利用可能小的計算間距，計算机能获得完全和数学分析法同样精确的解答。

2. 反应分类

化学反应可以用几种方法分类，按照反应机理可分为：

1. 不可逆反应
2. 可逆反应
3. 联立反应
4. 連串反应

从机理观点出发还有一种以实际参与反应的分子数即所謂“分子数”来分类：

5. 单分子反应
6. 双分子反应

和以上有关的分类方法是反应級数分类法，这一分类方法系建筑在数学概念上。正如以后将提到的，簡單反应的速率同各浓度或各有效质量的几次方的乘积成正比，以方程式表示即为：反应速率 $= k C_a^p C_b^q$ 。每一反应物浓度的指数即为这一物料的級数，如 p 或 q ，而所有指数的总和， $p+q$ 是这个反应的級数。有时級数和分子数相同，又有不少反应根据实验結果出現零級或分数級。若进一步分类反应可有：

7. 整数級，例如一級、二級等
8. 分数級或零級

从操作情况分，主要有：

9. 在恒容积时的等溫反应
10. 在恒压强下的等溫反应
11. 絕热反应
12. 非絕热和非等溫反应（溫度程序反应或調热反应）

反应又可以按相态分类：

13. 均相：气相、液相或固相
14. 非均相：
 - a. 质量传递扩散控制
 - b. 化学反应阻力控制

此外，区别以下两类也是很重要的：

15. 非催化反应

16. 催化反应

设备型式也是分类的基准，可有：

17. 搅拌槽或槽组

18. 单管或多管反应器

19. 惰性或催化固体颗粒充填的反应器

a. 固定床

b. 移动床

c. 流化床，密相或稀相

最后，广义的分类有：

20. 间歇

21. 连续

22. 半间歇或半连续

很明显，以上分成的各组并非互相排斥的。因此，一个反应可能是可逆二级，并在绝热以及近乎等压情况下在一个载有粒状固相催化剂的连续反应器内进行。从工程角度看，主要区分在于均相和非均相以及间歇和连续反应。这些对选择设备和操作条件以及设计方法都是主要的影响因素。

3. 化学反应速率

一个化学反应是反应分子间的原子重排过程。这个重排过程的速率和参与反应物料的本质和周围环境有关。这些较重要的因素已在第一节内述及。

定量地讲，反应速率是以某个参与反应的物料每单位时间单位系统体积内形成或转变的物质的数量来表示的。当系统的体积维持不变时，反应速率便成为单位时间内的浓度变化。这些定义的数学式为：

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad \text{一般式} \quad (1-1)$$

$$r = -\frac{d(n/V)}{dt} = -\frac{dC}{dt} \quad \text{仅在恒容情况下} \quad (1-2)$$

式中 n 是在时间 t 时反应物料存在的衡分子数。若反应速率以此时反应物料转变的量 $x = n_0 - n$ 表示，则为：

$$r = +\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad (1-3)$$

对某几类反应，可以把组份的量 n_i (衡分子数) 对反应速度的影响和其他因素的影响分开，因此，反应速率方程式可写成下式：

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = kf(n_a, n_b, \dots) \quad (1-4)$$

式中 k 称为反应比速(SRR)、速率系数或速率常数。按定义讲它和参与反应物料的量无关，但受到其他影响反应速率因素的影响。然而，当操作条件使所牵涉的气体或溶液处于非理想情况下时，按式 1-4 的定义 k 就和浓度有关。根据热力学观点，此时应以活度代替浓度，因此，

$$r = kf(a_a, a_b, \dots) \quad (1-5)$$

此外，在其他的一些例子中，特别是包括离子的反应，为了保证 k 值恒定，需要作更进一步的校正，如此则：

$$r = k\beta f(a_a, a_b, \dots) \quad (1-6)$$

式中 β 和浓度有关，根据布娄斯坦(Brønsted)的解释， β 是一个中间络合物的活度系数的倒数[见第 18 节和(1)]。

函数 f 的性质是建立在质量作用定律的基础上，在本章将对这一定律加以讨论。但无论如何，必须强调指出这些公式只适用于简单反应。当一个反应系由几个化学或物理过程所组成时，为了说明反应速率的特点可能需要不止一个常数 k ，并且如要按照式 1-4—1-6 那样把它们同浓度或有关数量分开，常是不可能的。

4. 质量作用定律

质量作用定律指出，一个化学反应的速率和参与反应物料的

“活性质量”成正比。它是首先被古德堡(Guldberg)和韦格(Waage)在1864年到1867年在实验基础上得到的[見(2)]。随后,从气体和液体的分子碰撞理論推导而得。最初“活性质量”指的是浓度或单位体积质量,但随着时间的推移,又提出其他各种解释。在早期的研究者中,阿列紐斯(Arrhenius)建議渗透压力,而范特霍夫(van't Hoff)认为溶解度和浓度一样具有“活性质量”的意义。

从研究可逆反应(第15节)可知,热力学活度应该看作是“活性质量”。然而,正如第3节所示,对离子反应仍需予以修正。再者,若不考虑刚才提出的离子反应的情况,还没有能从实验来证明热力学和动力学活度的一致性。非均相催化反应,通常和理想情况相差頗为显著,在这些情况下,不可能把活度系数同速率方程式的其他参数分开。而且,动力学数据一般并不精确,因此如果和理想情况有較大偏差时,可能觉察不出来。

然而,在理論上能看到碰撞过程(用浓度来测定的)和分子間力(部分可以从活度系数計算)二者对反应速率都有影响。通常采用以下所示的几种活度系数,它們与活度 a 及逸度 f 的关系如下:

$a = \gamma C$, 此处 C 为浓度,公斤分子/米³溶液

$a = \gamma m$, 此处 m 为重量克分子浓度,公斤分子/米³溶剂

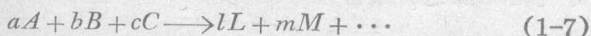
$a = \gamma N$, 此处 N 为衡分子分率

$f = \gamma p$, 此处 p 为分压,牛頓/米²或大气压

本书内的反应速率公式大部分以浓度表示,当有活度数据时,可按以上关系或第5、13节列出的关系予以置換。

5. 反应速率方程式

从数学上讲,质量作用定律是一微分方程式。茲考虑以下化学反应式所表达的三种物料之間的反应:



設 n_{a0} 、 n_{b0} 、 n_{c0} 为这些物料的初始量,設 $x = n_{a0} - n_a$ 为在时间