

1. 绪 论

用化学方法将原料加工成产品，不仅是化学工业而且也是其他过程工业如冶金、石油炼制、能源及轻工等所采用的手段。无论是哪一个工业部门，还是哪一种产品的生产，采用化学方法加工时，都可概括为三个组成部分，即（1）原料的预处理；（2）进行化学反应；（3）反应产物的分离与提纯。第二步为整个加工过程的核心，其余则是从属于他的。第一、三两步属于单元操作范畴，而第二步则是化学反应工程学科的研究对象。

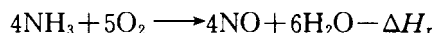
1.1 化学反应工程

化学反应工程是化学工程学科的一个分支，通常简称为反应工程。其内容可概括为两个方面，即反应动力学和反应器设计与分析。

反应动力学主要研究化学反应进行的机理和速率。为了获得进行工业反应器的设计和操作所必需的动力学知识，如反应模式、速率方程及反应活化能等等，动力学研究是必不可少的。由于化学反应过程十分复杂，在动力学处理上往往要进行合理的简化，才能得到便于应用的定量关系。当然，简化只是忽略事物的次要方面，简化后的处理仍能反映事物的本质。一般说来，对于一定的反应物系（如果需要使用催化剂或溶剂，也保持一定），化学反应速率只取决于反应物系的温度、浓度和压力。反应动力学所要寻求的正是它们之间的定量关系。但是，在反应器内进行化学反应时，反应物系的组成、温度及压力总是随着时间或空间而改变，或者同时随二者而变。所以，反应过程中反应速率是变化的。反应工程学科的另一任务就是研究反应器内这些因素的变化规律，找出最优工况和反应器的最好型式，以获得最大的经济效益，这就是反应器设计与分析的内容。如果说反应动力学是处理“点”的问题，那么，反应器分析与设计则是将这些“点”进行综合，或者说处理的是“体”的问题。

化学反应是各式各样的，然而它们之间并非毫无相似之处。为了研究上的方便，需要将化学反应进行分类。反应工程学科一般是按反应物系的相态来分类，将化学反应分为均相反应和多相反应两大类。这两大类反应还可进一步细分：均相反应分为气相均相、液相均相及固相均相三类；多相反应分为气固、气液、液液、液固、固固以及气液固等六类。此外，根据反应过程是否使用催化剂，尚有催化反应和非催化反应之分。使用固体催化剂的反应为多相催化反应。例如，在钨催化剂上二氧化硫氧化为三氧化硫的反应，虽然反应物和反应产物均为气相，但并不把它归入均相反应之列，而是气固相催化反应。

化学反应过程不仅包含化学现象，同时也包含物理现象，即传递现象。传递现象包括动量、热量和质量传递，再加上化学反应，这就是通常所说的三传一反。下面以铂铑丝上进行氨的氧化反应



为例，说明反应过程中的化学现象和传递现象。由于化学反应是在催化剂表面上进行的，反应物氨和氧必须从气相主体中向铂铑丝表面传递，然后在其上进行反应。反应生成的一氧化氮和水蒸气则从铂铑丝表面向气相主体中传递。可见与化学反应进行的同时还存在气固相间的传质过程。另一方面，这个反应是放热的，由于反应的结果，铂铑丝表面温度升高，以致

催化剂表面与气相主体间存在一定的温度差，于是发生热量传递。这里只是从“点”的角度分析反应与传递问题，从反应器的角度看，与化学反应进行的同时，同样地存在各式各样的传递现象。所以，需要将化学反应与传递现象综合起来研究，了解它们之间的相互关系，掌握各种现象的规律，及其在反应过程中所起的作用，这样才能分清主次，针对主要矛盾解决问题。

化学反应工程对化学产品及过程的开发和反应器的设计放大起着重要的作用，正是由于充分运用了化学反应工程的知识，使反应器放大的倍数大大增加，不同规模的试验阶段次数可以减少，从而大大地缩短了新产品的开发周期。对于现有的生产企业，反应装置工况的改善和操作优化，同样需要用化学反应工程方面的知识去分析和寻找问题的解决途径。由此可见，无论是从实验室研究开始到一个新的化学产品生产厂的建成，或是一个现有的化工厂改造挖潜，从事这方面工作的科技工作者都需具备化学反应工程知识。此外，环境保护、燃料燃烧以及人工脏器等非化学产品生产部门，在某些方面，化学反应工程的作用也是十分明显的。

化学反应工程是建立在数学、物理及化学等基础学科上而又有着自己特点的应用学科分支，是化学工程学科的一个组成部分。它萌芽于 20 世纪 30 年代，丹克莱尔 (Damköhler) 在当时实验数据十分贫乏的情况下，较系统地论述了扩散、流体流动和传热对反应器产率的影响，为化学反应工程奠定了基础。与此同时，梯尔 (Thiele) 和史尔多维奇 (Зельдович) 对扩散反应问题作了开拓性的工作。40 年代末期，霍根 (Hougen) 和华生 (Waston) 的著作——《化学过程原理》及法兰克-卡明涅斯基 (Франк-Каменецкий) 的著作——《化学动力学中的扩散与传热》相继问世，总结了化学反应与传递现象的相互关系，探讨了反应器设计问题，对化学反应工程学科的形成起一定的作用。直到 1957 年，欧洲几个国家从事这一领域研究工作的学者，在荷兰阿姆斯特丹召开的一次学术会议上首次使用了化学反应工程这一术语，并阐明了这一学科分支的内容与作用，至此化学反应工程学科初步形成，并处于发展壮大阶段。此后，研究化学反应工程的人们与日俱增。任何科学的发展都归因于生产发展的需要和要求，化学反应工程学科的发展自不能例外。正是由于 60 年代石油化工的大发展，生产日趋大型化和单机化，以及原料的加工不断向纵深发展，从而向化学反应工程领域提出了一系列的课题，加速了这一学科的发展，而步入其黄金时代并日趋成熟。这一发展得助于电子计算机的应用，使许多化学反应工程问题得以量化，解决了不少复杂的反应器设计与控制问题。经过了半个多世纪的研究与实践，化学反应工程的理论与方法已日臻完善与丰富。到了 80 年代，随着高技术的发展与应用，如微电子器件的加工、光导纤维生产、新材料以及生物技术等，向化学反应工程工作者提出了新的研究课题，使化学反应工程形成新的分支，如生化反应工程、聚合反应工程和电化学反应工程等，扩大了化学反应工程研究领域，从而使化学反应工程的研究进入一个新的阶段。

1.2 化学反应的转化率和收率

1.2.1 反应进度

在化学反应进行过程中，反应物的消耗量和反应产物的生成量之间存在一定的比例关系，即所谓化学计量关系。例如，化学反应



式中 ν_A 、 ν_B 及 ν_R 分别为反应组分 A、B 和 R 的化学计量系数。如果起反应的 A 量为 $\nu_A \text{mol}$ ，则

相应起反应的 B 量为 $\nu_B \text{mol}$ ，生成的 R 量必为 $\nu_R \text{mol}$ 。由此可知，反应物的消耗量和反应产物生成量之间的比例，等于各自的化学计量系数之比。设反应物系中开始时含有 $n_{A0} \text{molA}$ ， $n_{B0} \text{molB}$ 和 $n_{R0} \text{molR}$ ，由于反应 (1.1) 的结果物系中 A、B 及 R 的量分别变为 n_A 、 n_B 和 $n_R \text{mol}$ ，因之，以终态减去初态即为反应量，且有

$$(n_A - n_{A0}) : (n_B - n_{B0}) : (n_R - n_{R0}) = \nu_A : \nu_B : \nu_R$$

显然 $n_A - n_{A0} < 0$ ， $n_B - n_{B0} < 0$ ，因之， ν_A 和 ν_B 必然为负，说明反应过程中反应物的量是减少的。而反应产物的量则是增加的，故 ν_R 为正值。本书规定反应物的化学计量系数一律取负值，而反应产物则取正值，这样做对于多反应系统的计算会方便些。上式也可写成

$$\frac{n_A - n_{A0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{n_R - n_{R0}}{\nu_R} = \xi \quad (1.2)$$

即任何反应组分的反应量与其化学计量系数之比恒为定值。这里的 ξ 叫做反应进度。式 (1.2) 可推广到任何反应，并表示成

$$n_i - n_{i0} = \nu_i \xi \quad (1.3)$$

由此可见，只要用一个变量便可描述一个化学反应的进行程度。知道 ξ 即能计算所有反应组分的反应量。由式 (1.2) 知， ξ 永远为正值。根据我们对化学计量系数正负号所作的规定，按 (1.3) 式算出的反应量，对反应物为负值，习惯上称之为消耗量；对反应产物则为正值，称为生成量。

最后还需指出，上面所说的反应进度 ξ 系一具有广度性质的量，为了计算上的方便，还可以定义一些具有强度性质的反应进度，如单位反应物系体积的反应进度，单位质量反应物系的反应进度等等。此外，反应进度是对一个化学反应而言，如果反应物系中同时进行数个化学反应时，各个反应各自有自己的反应进度，设为 ξ_j ，则任一反应组分 i 的反应量应等于各个反应所作贡献的代数和，即

$$n_i - n_{i0} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j \quad (1.4)$$

ν_{ij} 为第 j 个反应中组分 i 的化学计量系数， M 为化学反应数。

1.2.2 转化率

普遍使用转化率来表示一个化学反应进行的程度。所谓转化率是指某一反应物转化的百分率或分率，其定义为

$$X = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \quad (1.5)$$

由定义式 (1.5) 知，转化率是针对反应物而言的。如果反应物不只一种，根据不同反应物计算所得的转化率数值可能是不一样的，但它们反映的都是同一客观事实。因此按哪种反应物来计算转化率都是可以的。然而这还存在按哪一种反应物计算更为方便和获得更多有用信息的问题。工业反应过程所用的原料中，各反应组分之间的比例往往是不符合化学计量关系的，通常选择不过量的反应物计算转化率。这样的组分称为关键组分或着眼组分。按关键组分计算的转化率，其最大值为 100%。若按过量组分计算，其最大值永远小于 100%。这里需要指出，如果原料中各反应物间的比例符合化学计量关系，对于同一状态，无论按哪一种反应物来计算转化率，其数值都是相同的。

通常关键组分是反应物中价值最高的组分，其他反应物相对来说比较便宜，同时也是过量的。因此，关键组分转化率的高低直接影响反应过程的经济效果，对反应过程的评价提供更直观的信息。

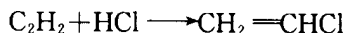
计算转化率还有一个起始状态的选择问题，即定义式 (1.5) 右边的分母起始量的选择。对于连续反应器，一般以反应器进口处原料的状态作为起始状态；而间歇反应器则以反应开始时的状态为起始状态。当数个反应器串联使用时，往往以进入第一个反应器的原料组成作为计算基准，而不以各反应器各自的进料组成为基准，这样作有利于计算和比较。

一些反应系统由于化学平衡的限制或其他原因，原料通过反应器后的转化率甚低，为了提高原料利用率以降低产品成本，往往将反应器出口物料中的反应产物分离出来，余下的物料再送回反应器入口处，与新鲜原料一起进入反应器再反应，然后再分离、再循环等等。这样的系统属于有循环物料的反应系统。由氮气和氢气合成氨，由一氧化碳和氢合成甲醇及由乙烯和水蒸气合成乙醇等都是这样的反应系统。对于这种系统，有两种含义不同的转化率。一种是新鲜原料通过反应器一次所达到的转化率，叫做单程转化率。这可以理解为以反应器进口物料为基准的转化率。另一种是新鲜原料进入反应系统起到离开系统止所达到的转化率，称为全程转化率，或者说是以新鲜原料为基准计算的转化率。显然，全程转化率必定大于单程转化率，因为物料的循环提高了反应物的转化率。

只要知道关键组分的转化率，其他反应组分的反应量便可根据原料组成和化学计量关系一一算出。转化率与反应进度的关系，可把式 (1.3) 和式 (1.5) 两式合并而得。

$$X_i = -\frac{\nu_i \xi}{n_{i0}} \quad (1.6)$$

例 1.1 合成聚氯乙烯所用的单体氯乙烯，多是由乙炔和氯化氢以氯化汞为催化剂合成得到，反应式如下：



由于乙炔价格高于氯化氢，通常使用的原料混合气中氯化氢是过量的，设其过量 10%。若反应器出口气体中氯乙烯摩尔分数为 90%，试分别计算乙炔的转化率和氯化氢的转化率。

解：氯化氢与乙炔的化学计量系数比为 1，但由于氯化氢过量 10%，因此原料气中乙炔与氯化氢的摩尔比为 1 : 1.1。当进入反应器的乙炔为 1mol 时，设反应了 x mol，则

	反应器进口	反应器出口
C_2H_2	1	$1-x$
HCl	1.1	$1.1-x$
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	0	x
总计	2.1	$2.1-x$

题给反应器出口气体中氯乙烯摩尔分数为 90%，故

$$\frac{x}{2.1-x} = 0.9$$

解之得

$$x = 0.9947 \text{ mol}$$

由于系以 1mol C_2H_2 为计算基准，因之乙炔转化率

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0.9947}{1} = 0.9947 \text{ 或 } 99.47\%$$

氯化氢的反应量与乙炔相同，故氯化氢的转化率

$$X_{\text{HCl}} = 0.9947/1.1 = 0.9043 \text{ 或 } 90.43\%$$

可见按不同反应物计算的转化率数值上是不相同的。若氯化氢不过量则两者相同。

1.2.3 收率与选择性

转化率系针对反应物而言，收率则是对反应产物而言，其定义为

$$Y_R = \left| \frac{\nu_A}{\nu_R} \right| \frac{\text{反应产物的生成量}}{\text{关键组分的起始量}} \quad (1.7)$$

ν_A 和 ν_R 分别为关键组分 A 和反应产物 R 的化学计量系数。式 (1.7) 中引入化学计量系数比的原因是使收率的最大值为 100%。显然，式 (1.7) 又可改写成如下的形式：

$$Y = \frac{\text{生成反应产物所消耗的关键组分量}}{\text{关键组分的起始量}} \quad (1.8)$$

对比 (1.5) 和 (1.8) 两式不难看出，对于单一反应，转化率与收率数值上相等，且无论按哪一个反应产物计算的收率，数值上都相等。但是，反应系统中进行的反应不只一个时，情况就不是这样。例如，在银催化剂上进行乙烯氧化反应：



这时乙烯既可转化为环氧乙烷，也可转化成二氧化碳，乙烯的转化率自然不会等于环氧乙烷的收率，也不会等于二氧化碳的收率。

工业生产上有时采用质量收率这个概念，其定义与式 (1.7) 相似，差别是不计入化学计量系数比，此外，不以摩尔作为质量计算单位，而是用其他，如克，千克等等。因此质量收率的最大值可以超过 100%。对于有物料循环的反应系统，与转化率一样，收率也有单程收率和全程收率之分，前者指的是原料通过反应器一次时反应产物的收率，后者则是多次循环后所达到的收率。同样也可从计算基准的不同去理解。前者以反应器入口物料为基准，后者则以新鲜原料为基准。因此也是全程收率大于单程收率。

一个反应变量（反应进度、转化率或收率）只能描述一个反应的进行程度，若多个反应，则反应变量要相应增多。例如前面所述的乙烯氧化反应式 (1.9) 和式 (1.10)，如果只知道乙烯的转化率，它只说明两个反应总的结果，而不能说明有多少转化成环氧乙烷，又有多少转化成二氧化碳。所以需要再增加一个反应变量，比如说环氧乙烷的收率，才能对该反应系统作完整的描述和进行反应物料组成的计算。

评价复合反应时，除了采用转化率和收率外，还可应用反应选择性这一概念，其定义为

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{已转化的关键组分量}} \quad (1.11)$$

由于复合反应中副反应的存在，转化了的反应物不可能全都变为目的产物，因此由式 (1.11) 知选择性恒小于 1。反应选择性说明了主副反应进行程度的相对大小。结合式 (1.5) 式 (1.8) 及式 (1.11) 三式可得转化率、收率和选择性三者的关系：

$$Y = SX \quad (1.12)$$

文献上关于收率和选择性的定义比较混乱，例如有人将本书所定义的选择性称之为收率，而选择性则使用另外的定义。所以，使用时需要注意。

例 1.2 在银催化剂上进行乙烯氧化反应以生产环氧乙烷，进入催化反应器的气体中各组分的摩尔分数分别为 C_2H_4 15%， O_2 7%， CO_2 10%，Ar 12% 其余为 N_2 。反应器出口气体中含 C_2H_4 和 O_2 的摩尔分数分别为 13.1%，4.8%。试计算乙烯的转化率、环氧乙烷收率和反应选择性。

解：以 100mol 进料为计算基准，并设 x 和 y 分别表示环氧乙烷和二氧化碳的生成量，根

据题给的进料组成和该反应系统的化学计量式 (1.9) 和式 (1.10), 可列出下表:

	反应器进口	反应器出口
C ₂ H ₄	15	15-x-y/2
O ₂	7	7-x/2-3y/2
C ₂ H ₄ O	0	x
CO ₂	10	10+y
H ₂ O	0	y
Ar	12	12
N ₂	56	56
总计	100	100-x/2

由于反应器出口气体中乙烯和氧的摩尔分数已知, 所以可列出下面两个方程:

$$\frac{15-x-y/2}{100-x/2}=0.131$$

及

$$\frac{7-x/2-3y/2}{100-x/2}=0.048$$

解之得

$$x=1.504\text{mol}, y=0.989\text{mol}$$

乙烯的转化量为

$$1.504+0.989/2=1.999\text{mol}$$

所以, 乙烯的转化率等于

$$1.999/15=0.1333 \text{ 或 } 13.33\%$$

环氧乙烷的收率

$$1.504/15=0.1003 \text{ 或 } 10.03\%$$

将乙烯转化率及环氧乙烷收率代入式 (1.12), 得反应选择性为

$$S=0.1003/0.1333=0.7524 \text{ 或 } 75.24\%$$

由此可见, 乙烯转化率和环氧乙烷收率都很低, 实际生产中是将反应器出来的气体用水吸收以除去环氧乙烷, 用碱吸收除去二氧化碳, 余下的气体用循环压缩机压缩后与新鲜乙烯和氧相混合, 送入反应器中继续反应, 这样便构成了一个循环过程。显然由于未反应的乙烯再循环, 从而提高了乙烯的转化率和环氧乙烷的收率。

1.3 化学反应器的类型

工业反应器是化学反应工程的主要研究对象, 其类型繁多, 根据不同的特性, 可以有不同的分类。按结构原理的特点可分为如下几种类型, 图 1.1 为各类反应器的示意图。

(1) 管式反应器 其特征是长度远较管径为大, 内部中空, 不设置任何构件, 如图 1.1 (a) 所示。多用于均相反应, 例如由轻油裂解生产乙烯所用的裂解炉便属此类。

(2) 釜式反应器 又称反应釜或搅拌反应器。其高度一般与其直径相等或稍高, 约为直径的 2~3 倍, 见图 1.1 (b)。釜内设有搅拌装置及挡板, 并根据不同的情况在釜内安装换热器以维持所需的反应温度。也可将换热器装在釜外通过流体的强制循环而进行换热。如果反应的热效应不大, 可以不装换热器。釜式反应器是应用十分广泛的一类反应器, 可用于进行均相反应 (绝大多数情况是液相均相反应), 也可用于进行多相反应, 如气液反应、液液反应、

液固反应以及气液固反应。许多酯化反应、硝化反应、磺化反应以及氯化反应等等，用的都是釜式反应器。

(3) 塔式反应器 这类反应器的高度一般为直径的数倍以至十余倍，内部设有为了增加两相接触的构件如填料、筛板等。图 1.1 (c) 为板式塔，图 1.1 (d) 则为填料塔。塔式反应器主要用于两种流体相反应的过程，如气液反应和液液反应。鼓泡塔〔图 1.1 (e)〕也是塔式反应器的一种，用以进行气液反应，内部不设置任何构件，气体以气泡的形式通过液层。喷雾塔也属于塔式反应器〔图 1.1 (f)〕，用于气液反应，液体成雾滴状分散于气体中，情况正好与鼓泡塔相反。无论哪一种型式的塔式反应器，参与反应的两种流体可以成逆流，也可以成并流，视具体情况而定。

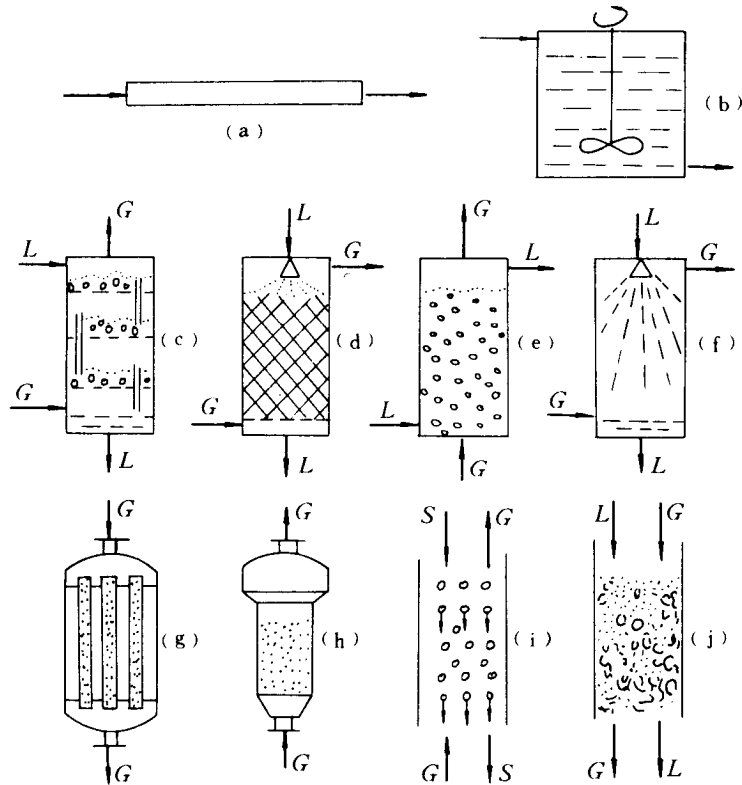


图 1.1 不同类型的反应器示意图

(a) 管式反应器；(b) 釜式反应器；(c) 板式塔；(d) 填料塔；(e) 鼓泡塔；
 (f) 喷雾塔；(g) 固定床反应器；(h) 流化床反应器；(i) 移动床反应器；(j) 滴流床反应器
 G—气体；L—液体；S—固体

(4) 固定床反应器 其特征为反应器内填充有固定不动的固体颗粒，这些固体颗粒可以是固体催化剂，也可以是固体反应物。固定床反应器是一种被广泛采用的多相催化反应器，如氨合成、甲醇合成、苯氧化以及邻二甲苯氧化等等。图 1.1 (g) 所示为一列管式固定床反应器，管内装催化剂，反应物料自上而下通过床层，管间则为载热体与管内的反应物料进行换热，以维持所需的温度条件。对于放热反应，往往使用冷的原料作为载热体，借此将其预热至反应所要求的温度，然后再进入床层，这种反应器称为自热反应器。此外，也有在绝热条件下进行的固定床反应器。除多相催化反应外，固定床反应器还用于气固及液固非催化反应。

(5) 流化床反应器 是一种有固体颗粒参与的反应器，与固定床反应器不同，这些颗粒系处于运动状态，且其运动方向是多种多样的。一般可分为两类，一类是固体被流体带出，经分离后固体循环使用，称为循环流化床；另一类是固体在流化床反应器内运动，流体与固体颗粒所构成的床层犹如沸腾的液体，故又称沸腾床反应器。这种床层具有与液体相类似的性质，有人又把它叫做假液化层。图 1.1 (h) 是这种反应器的示意图，反应器下部设有分布板，板上放置固体颗粒，流体自分布板下送入，均匀地流过颗粒层。当流体速度达到一定数值后，固体颗粒开始松动，再增大流速即进入流化状态。反应器内一般都设置有挡板、换热器以及流体与固体分离装置等内部构件，以保证得到良好的流化状态和所需的温度条件，以及反应后的物料分离。流化床反应器可用于气固、液固以及气液固催化或非催化反应，是工业生产中较广泛使用的反应器，典型的例子是催化裂化反应装置，采用循环流化床，还有一些气固相催化反应，如萘氧化，丙烯氨氧化和丁烯氧化脱氢等采用的是沸腾床反应器。流化床反应器用于固相加工也是十分典型的，如黄铁矿和闪锌矿的焙烧，石灰石的煅烧等等。

(6) 移动床反应器 这也是一种有固体颗粒参与的反应器，与固定床反应器相似，不同的地方是固体颗粒自反应器顶部连续加入，自上而下移动，由底部卸出，如固体颗粒为催化剂，则用提升装置将其输送至反应器顶部后返回反应器内。反应流体与颗粒成逆流，此种反应器适用于催化剂需要连续进行再生的催化反应过程和固相加工反应，图 1.1(i) 为其示意图。

(7) 滴流床反应器 又称涓流床反应器，如图 1.1 (j) 所示。从某种意义上说，这种反应器也属于固定床反应器，用于使用固体催化剂的气液反应，如石油馏分加氢脱硫用的就是此种反应器。通常反应气体与液体自上而下成并流流动，有时也有采用逆流流动操作的。

以上简要地介绍了化学反应器的主要类型，由于反应器是各式各样的，显然不可能都一一包括在内。例如用于气固反应和固相反应的回转反应器，靠反应器自身的转动而将固相物料连续地由反应器一端输送到另一端，也是有自身特征的一类反应器，而上面并未提及，只能择其要而加以阐述。

1.4 化学反应器的操作方式

工业反应器有三种操作方式： 间歇操作； 连续操作； 半间歇（或半连续）操作。

(1) 间歇操作 采用间歇操作的反应器叫做间歇反应器，其特点是进行反应所需的原料一次装入反应器内，然后在其中进行反应，经一定时间后，达到所要求的反应程度便卸出全部反应物料，其中主要是反应产物以及少量未被转化的原料。接着是清洗反应器，继而进行下一批原料的装入、反应和卸料。所以间歇反应器又称为分批反应器。

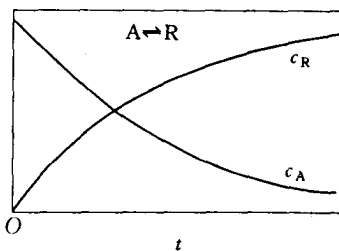


图 1.2 间歇反应过程反应物系浓度与时间的关系

间歇反应过程是一个非定态过程，反应器内物系的组成随时间而变，这是间歇过程的基本特征。图 1.2 系间歇反应器中反应物系的浓度随时间而变的示意图。随着时间的增加，反应物 A 的浓度从开始反应时的起始浓度 c_{A0} 逐渐降低至零（不可逆反应），若为可逆反应则降至极限浓度，即平衡浓度。对于单一反应，反应产物 R 的浓度则随着时间的增长而增高。若反应物系中同时存在多个化学反应，反应时间越长，反应产物的浓度不一定就越高，连串反应 $A \rightarrow R \rightarrow Q$ 便属于这种情况，产物 R 的浓度随着时间的增加而升高，达一极大值后又随时间而降低。所以说不是反应时间越长就越好，需作具体分析。

所以说不是反应时间越长就越好，需作具体分析。

间歇反应器在反应过程中既没有物料的输出，也没有物料的输出，即不存在物料流动。整个反应过程都是在恒容下进行的。反应物系若为气体，则必充满整个反应器空间，体积不变自不待言；若为液体，虽不充满整个反应器空间，由于压力的变化而引起液体体积的改变通常可以忽略，因之按恒容处理也足够准确。

采用间歇操作的反应器几乎都是釜式反应器，其余类型均极罕见。间歇反应器适用于反应速率慢的化学反应，以及产量小的化学品生产过程。对于那些批量少而产品的品种又多的企业尤为适宜，例如医药工业往往就属于这种情况。

(2) 连续操作 这一操作方式的特征是连续地将原料输入反应器，反应产物也连续地从反应器流出。采用连续操作的反应器叫做连续反应器或流动反应器。前边所述的各类反应器都可采用连续操作，对于工业生产中某些类型的反应器，连续操作是唯一可采用的操作方式。

连续操作的反应器多属于定态操作，此时反应器内任何部位的物系参数，如浓度及温度等均不随时间而改变，但却随位置而变，图 1.3 表示反应器内反应物系浓度随反应器轴向距离而变化的情况。反应物 A 的浓度从入口处的浓度 c_{A0} 沿着反应物料流动方向而逐渐降低至出口处的浓度 c_{AL} 。与此相反，反应产物 R 的浓度则从入口处的浓度（通常为零）逐渐升高至出口处的浓度 c_{RL} 。对于可逆反应，无论 c_{AL} 或 c_{RL} 均以其平衡浓度为极限，但要达到平衡浓度，反应器需无穷长。对不可逆反应，反应物 A（不过量）虽可

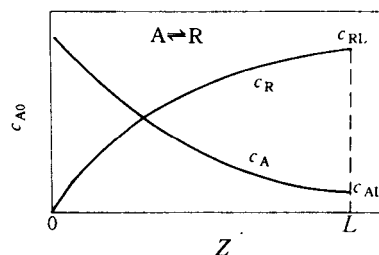


图 1.3 连续反应器中反应物系浓度随轴向距离的变化

转化殆尽，但某些反应同样需要无限长的反应器才能办到。图 1.3 与图 1.2 有些类似，但一个是随时间而变，另一个是随位置而变，这反映了两种操作方式的根本区别。

大规模工业生产的反应器绝大部分都是采用连续操作，因为它具有产品质量稳定，劳动生产率高，便于实现机械化和自动化等优点。这些都是间歇操作无法与之相比的。当然连续操作系统一旦建成，要改变产品品种是十分困难的事。有时甚至要较大幅度地改变产品产量也不易办到。但间歇操作系统则较为灵活。

(3) 半连续操作 原料与产物只要其中的一种为连续输入或输出而其余则为分批加入或卸出的操作，均属半连续操作，相应的反应器称为半连续反应器或半间歇反应器。例如，由氯气和苯生产一氯苯的反应器就有采用半连续操作的。苯一次加入反应器内，氯气则连续通入反应器，未反应的氯气连续从反应器排出，当反应物系的产品分布符合要求时，停止通氯气，卸出反应产物。

由此可见，半连续操作具有连续操作和间歇操作的某些特征。有连续流动的物质，这点与连续操作相似；也有分批加入或卸出的物质，因而生产是间歇的，这反映了间歇操作的特点。由于这些原因，半连续反应器的反应物系组成必然既随时间而改变，也随反应器内的位置而改变。管式、釜式、塔式以及固定床反应器都有采用半连续操作的。

1.5 反应器设计的基本方程

反应器设计最基本的内容是：(1) 选择合适的反应器型式；(2) 确定最佳的操作条件；(3) 针对所选定的反应器型式，根据所确定的操作条件，计算完成规定的生产任务所需的反应体积。所谓反应体积是指进行化学反应的空间，然后由此确定反应器的主要尺寸。这三个方面的内容正是化学反应工程的研究范围，只有充分运用这个学科的观点和方法，才能得到

妥善的解决。但是，这三个方面不是各自孤立的，而是相互联系的，需要进行多方案的反复比较，才能作出合适的决定。譬如说，反应器型式简单，需要的反应体积往往就较大，这样，大与小，简单与复杂之间就需要作出合理的权衡。一般而言，其权衡的原则应是经济效益最大，指导思想应是整体优化，即反应器的优化应服从于整个生产过程的优化。

反应体积的确定是反应器设计的核心内容。那么，在反应器型式和操作条件已定的前提下，如何来确定反应体积呢？这种情况下反应体积的大小系由反应组分的转化速率来决定，而反应组分的转化速率又取决于反应物系的组成、压力和温度。但是，就大多数反应器而言，反应器内反应物系的组成、温度和压力总是随位置或时间而改变的，或随两者同时而变。所以，在反应器内化学反应是以变速进行的。为了确定反应体积，就需要找出这些物理量在反应器内变化的数学关系式，即反应器设计的基本方程。

反应器设计的基本方程共三类：描述浓度变化的物料衡算式，或称连续方程；描述温度变化的能量衡算式，或称能量方程；描述压力变化的动量衡算式。建立这三类方程的依据分别是质量守恒定律、能量守恒定律和动量守恒定律。

应用三大定律来建立基本方程之前，首先需要确定变量，其次是确定控制体积。变量分因变量和自变量两种，前者又称状态变量。在反应器设计和分析中，建立物料衡算式时通常以关键组分的浓度 c_i 作因变量，根据需要也可采用关键组分的转化率 X_i 或收率 Y_i 以至分压 p_i 来作因变量。能量衡算式及动量衡算式则分别以反应物系的温度和压力作因变量。

至于自变量，有时间自变量和空间自变量两种。对于定态过程，由于状态变量与时间无关，因此在建立衡算式时，无须考虑时间变量，非定态过程则两种自变量均要考虑。空间自变量的数目取决于空间的维数，本书有关问题的数学处理只限于一维情况，即只考虑一个空间自变量，通常是以反应器的轴向距离为空间自变量。

所谓控制体积是指建立衡算式的空间范围，即在多大的空间范围内进行各种衡算。其选择原则是以能把化学反应速率视作定值的最大空间范围作为控制体积。例如，假定反应区内浓度均匀和温度均一的釜式反应器，就可取整个反应体积作为控制体积，因为此时反应体积内任何位置的化学反应速率都是一样的。如果这个假定不成立，则反应体积内各点的反应速率就未必相同，这时只能取微元体积而不是取整个反应体积作控制体积了。

变量和控制体积确定之后，即可着手建立各种衡算式。首先讨论物料衡算式，它是围绕控制体积对关键组分 i ，根据质量守恒定律而建立的，其通式为：

$$\left(\begin{array}{c} \text{关键组分 } i \\ \text{的输入速率} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{关键组分 } i \\ \text{的输出速率} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{关键组分 } i \\ \text{的转化速率} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{关键组分 } i \\ \text{的累积速率} \end{array} \right) \quad (1.13)$$

上式是对关键组分 i 为反应物而言，如关键组分为反应产物，则式 (1.13) 右边第二项改为关键组分的生成速率并将它移至式子的左边。当反应器只进行一个反应时，关键组分的转化率或收率的改变，便已反映了化学反应的进程，其他非关键组分的浓度由此便能推算出来。但若反应器中同时进行多个化学反应，这就需要根据具体情况，决定描述反应过程所需的关键组分的数目，然后选定合适的反应组分作为关键组分，分别对它们建立类似式 (1.13) 的物料衡算式。这就是说，对于复合反应系统，需建立多个物料衡算式。反应器中存在多相而各相间的差别又不能忽略时，应分别对各个相作物料衡算式，这样相应地增加了物料衡算式的数目，一般情况下，多一个物相，式子就增加一倍。

其次是建立能量衡算式。对于大多数反应器，常常可把位能、动能及功等略去，实质上只作热量衡算，所以直截了当地称这一基本方程为热量衡算式，通式为

$$\left(\begin{array}{c} \text{单位时间内} \\ \text{输入的热量} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{单位时间内} \\ \text{输出的热量} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{单位时间} \\ \text{的反应热} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{单位时间内} \\ \text{累积的热量} \end{array} \right) \quad (1.14)$$

与物料衡算式不同的是热量衡算式是对整个反应混合物列出的，而物料衡算式则是针对各关键组分分别列出。因此，一般情况下无论其中进行的化学反应数目多少，只有一个热量衡算式。但是，反应系统存在多相而各相温度又不相同时，则需分别对各相作热量衡算，而且还要考虑到相间热量传递。式(1.14)右边第二项为所有化学反应热的代数和，吸热反应的热效应取正号，放热反应则取负号。

至于动量衡算式，与物料、热量衡算式类似，可写成如下的通式：

$$\left(\begin{array}{c} \text{输入的} \\ \text{动量} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{输出的} \\ \text{动量} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{消耗的} \\ \text{动量} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{累积的} \\ \text{动量} \end{array} \right) \quad (1.15)$$

此式系根据牛顿第二定律针对运动着的流体而建立。对于流动反应器的动量衡算，只需考虑压力降及摩擦力。压力降不大而作恒压反应处理时，动量衡算式可略去。通常许多常压反应器都可以这样处理。

综观上述三种衡算式，根据各自的守恒定律，都符合下列模式：

$$(\text{输入}) = (\text{输出}) + (\text{消耗}) + (\text{累积}) \quad (1.16)$$

即各种衡算式都包括四大项，但根据不同的情况还可作简化，有些项可能不存在，有些大项也可以包括若干小项，这就要作具体分析了。

这三类基本方程都是耦联的，必须同时求解。为此还需要根据具体情况确定初始条件和边界条件。

具体到某个反应器，这三类方程的建立，除了对这个反应器的结构和性能有所了解之外，还必须具备化学动力学、热力学以及传递过程原理等方面的知识，掌握这些方面的数据，方能奏效。

上面对反应器基本方程建立的基本思路和依据作了概括性的介绍，然而由于反应过程极其错综复杂，要如实无遗地建立起反映整个反应过程所有方面的基本方程是困难的，甚至是不可能的。事实上也无必要这样做，只要基本方程能反映过程的实质就可以了，丢掉一些次要的东西并无损于大局。具体地说就是对过程作出合理的简化，抓住主要矛盾，建立起描述反应过程实质的物理模型。然后，以此物理模型为依据，建立各类基本方程，这也就是反应器的数学模型。在以后的各个章节里，将要介绍各式各样的模型，但其模型方程的建立仍共同遵循这里所阐明的基本思路与原则。

1.6 工业反应器的放大

一个新的化学产品从实验室研究成功到工业规模生产，一般都要经历几个阶段，即需进行若干次不同规模的试验。显然，随着规模的增加，反应器也要相应地增大，但到底要增到多大才能达到所预期的效果，这便是工业反应器放大问题。这是一个十分重要而又困难的化学工程问题。化学加工过程不同于物理加工过程，前者规模的变化不仅仅是量变，同时还产生质变；而后者规模的改变往往只发生量变。对于只发生量变的过程，按比例放大在技术上不会发生什么问题，只不过是数量上的重复。

以相似理论和因次分析为基础的相似放大法，在许多行业中的应用是卓有成效的，如造船、飞机制造和水坝建筑等。但是，这种方法用于反应器放大则无能为力。因为要保证反应器同时做到扩散相似、流体力学相似、热相似和化学相似是不可能的。例如，保持化学相似

就必须保持反应器的长度与反应混合物线速度之比为定值。对于流体力学和扩散相似则要求反应器的长度与反应混合物线速度的乘积为定值。显然，要同时满足这两个条件是不可能的。还可以举出其他相似准则不相容的例子。所以，长期以来反应器放大采取的是逐级经验放大。

所谓逐级经验放大，就是通过小型反应器进行工艺试验，优选出操作条件和反应器型式，确定所能达到的技术经济指标。据此再设计和制造规模稍大一些的装置，进行所谓模型试验。根据模型试验的结果，再将规模增大，进行中间试验，由中间试验的结果，放大到工业规模的生产装置。如果放大倍数太大而无把握时，往往还要进行多次不同规模的中间试验，然后才能放大到所要求的工业规模。由此可见，逐级放大既费事又费钱，不是一种满意的放大方法。这种放大方法的主要依据是实验，是每种规模的宏观实验结果而没有深入到事物的内部，没有把握住规律性的东西，所以是经验性的，难以做到高倍数放大。

20 世纪 60 年代发展起来的数学模型方法是一种比较理想的反应器放大方法。其实质是通过数学模型来设计反应器，预测不同规模的反应器工况，优化反应器操作条件。所建立的数学模型是否适用取决于对反应过程实质的认识，而认识又来源于实践，因此，实验仍然是数学模型法的主要依据。但是，这与逐级经验放大实验无论是方法或是目的却迥然不同。

数学模型法一般包括下列步骤：（1）实验室规模试验，这一步骤包括新产品的合成，新型催化剂的开发和反应动力学研究等等。这一阶段的工作属于基础性的，着重过程的化学方面的问题。（2）小型试验。仍属于实验室规模，但要比上一步实验来得大，且反应器的结构大体上与将来工业装置要使用的相接近，例如，采用列管式固定床反应器时，就可采用单管试验。这一阶段的目的在于考察物理过程对化学反应的影响，工业原料的影响等等。（3）大型冷模试验，目的是探索传递过程的规律。前已指出，化学反应过程总是受到各种传递过程的干扰，而传递过程的影响往往又是随着设备规模而改变的。（4）中间试验，这一阶段的试验不但在于规模上的增大，而且在流程及设备型式上都与生产车间十分接近了。其目的的一方面是对数学模型的检验与修正，提供设计大厂的有用信息；另一方面要对催化剂的寿命、使用过程中的活性变化进行考察，研究设备材料在使用过程中的腐蚀情况等等需要经过长时间考察的项目。（5）计算机试验，这一步贯穿在前述四步之中，对各步的试验结果进行综合与寻优，检验和修正数学模型，预测下一阶段的反应器性能，最终导致能够预测大型反应器工况的数学模型的建立，从而完成工业反应器的设计。

数学模型法的核心是数学模型的建立，而模型的建立并不是一蹴而就的。上述各阶段实验的最终目的也就为了获得可用于工业反应器设计的数学模型。图 1.4 为反应器模型实际建立的程序框图。由图可见，根据实验室试验所得到的信息和有关资料提出反应过程的化学模型和物理模型，然后进行综合和按上一节所述的原则建立反应器的数学模型。通过小型试验的验证，对模型进行修改和完善，构成了新的数学模型。这个新的模型再通过中间试验的考验，根据反馈的信息进一步对数学模型作修改和完善，最后获得设计大厂所需的数学模型。

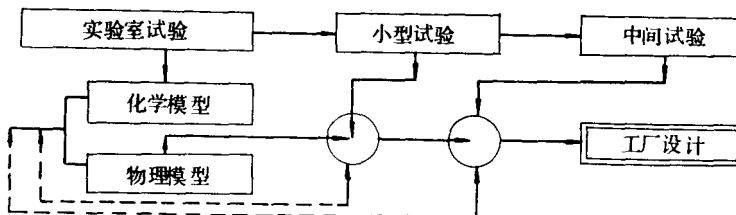


图 1.4 反应器模型的实际建立程序

数学模型法系建筑在广泛的实验基础上的一种反应器放大方法，不实践就无法认识反应过程的本质；但更离不开反应工程理论的指导，否则将是盲目的实践；还有通过计算机进行大量的计算和评比，以去伪存真，择优舍劣。所以，反应器的数学模型应是理论、实验和计算三者的结晶。

前边提到的几个实验阶段，系就一般反应器而言。对于某些具体反应也许不需做这么多次试验。有过不经中试而由小试结果实现高倍数放大的报道，丙烯二聚制异戊二烯的反应器就是这样的例子，放大倍数高达 17000 倍。但这毕竟是凤毛麟角，而更普遍存在的情况是由于反应过程的极其错综复杂，纵使采用数学模型法放大也还会存在这样或那样的问题，甚至会以失败而告终。当然，这不能归罪于数学模型法，因为这个方法本身是建立在可靠的科学基础上的。

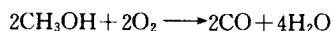
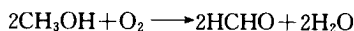
最后再次指出，工业反应器的设计应以经济效益和社会效益最大为前提。对反应器进行投入产出分析，建立经济衡算式，其形式仍可用式 (1.16) 表示，对投资、投资的回收、原料成本、操作费用、产品成本及利润等作核算。忽视社会效益而盲目地追求经济效益的设计是不允许的。对于化学品的生产，首要的社会效益问题是生产过程中产生的有害物质和噪声对环境的污染。设计过程中应采取有效的措施使排放的有害物质浓度完全符合卫生标准，所产生的噪声降低到允许的程度。此外，反应器的安全操作也是一个十分重要的问题。设计者需要妥善选择安全的操作条件，考虑各种防火和防爆措施。总之，实际反应器的设计所要考虑的问题是多种多样的，本书只侧重在技术方面的考虑。

主要参考文献

- 1 Weterterp K R, Van Swaaij W P M, Beenackers A A C M. *Chemical Reactor Design and Operation*. New York: John Wiley & Sons, 1984
- 2 陈敏恒, 袁渭康. 工业反应过程的开发方法, 北京: 化学工业出版社, 1985
- 3 Franks R G E. *Modeling and Simulation in Chemical Engineering*. New York: John Wiley & S, 1972
- 4 Levenspiel O. *Chem. Eng. Sci.* 1980, **35** (6): 4
- 5 Damkohler G. *Int. Chem. Eng.* 1988, **28** (1): 432

习 题

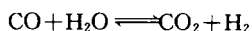
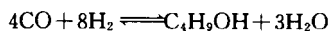
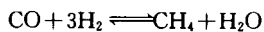
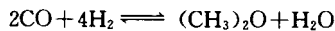
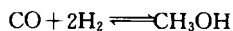
1.1 在银催化剂上进行甲醇氧化为甲醛的反应



进入反应器的原料中，甲醇：空气：水蒸气 = 2：4：1.3(摩尔比)，反应后甲醇的转化率达 72% 甲醛的收率为 69.2%。试计算

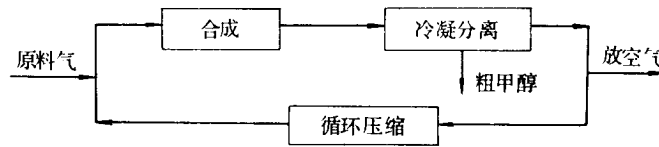
- (1) 反应的选择性；
- (2) 反应器出口气体组成。

1.2 工业上采用铜锌铝催化剂由一氧化碳和氢合成甲醇，其主副反应如下



由于化学平衡的限制，反应过程中一氧化碳不可能全部转化成甲醇。为了提高原料的利用率，生产上采用循

环操作，即将反应后的气体冷却，可凝组分离为液体即为粗甲醇，不凝组分如氢及一氧化碳等部分放空，大部分经循环压缩机压缩后与原料气混合返回合成塔中。下面是生产流程示意图。



原料气和冷凝分离后的气体中各组分的摩尔分数如下

组成	原料气	冷凝分离后气体
CO	26.82	15.49
H ₂	68.25	69.78
CO ₂	1.46	0.82
CH ₄	0.55	3.62
N ₂	2.92	10.29

粗甲醇中各组分的质量分数分别为 CH₃OH 89.15%、(CH₃)₂O 3.55%、C₄H₉OH 1.1%、H₂O 6.2%。在操作压力及温度下，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 1kg 粗甲醇而言，其溶解量为 CO₂ 9.82g，CO 9.38g，H₂ 1.76g，CH₄ 2.14g，N₂ 5.38g。若循环气与原料气之比为 7.2（摩尔比），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。

2. 反应动力学基础

化学反应工程的主要研究对象是工业反应器，即如何使化学反应在工业上有效地付诸实现。这就需要多方面的知识，其中化学动力学则是所需的最基本的知识之一。本章将在物理化学的基础上，从反应工程学科的角度阐明某些常用的反应动力学概念和动力学问题的处理方法，其中包括均相反应动力学及多相催化反应动力学。

2.1 化学反应速率

任何化学反应都以一定速率进行，通常以单位时间内单位体积反应物系中某一反应组分的反应量来定义速率。反应



的反应速率，根据上述定义可分别以反应组分 A、B 及 R 的反应量表示如下：

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}, \quad r_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}, \quad r_R = \frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt} \quad (2.2)$$

由于 A 和 B 为反应物，其量总是随时间而减少的，故时间导数 $dn_A/dt < 0$, $dn_B/dt < 0$, R 为反应产物，情况则相反， $dn_R/dt > 0$ 。因此，按反应物反应量来计算反应速率时，需加上一负号，以使反应速率恒为正值。显然，按不同反应组分计算的反应速率数值上是不相等的，即 $r_A \neq r_B \neq r_R$ ，除非各反应组分的化学计量系数相等。所以在实际应用时，必须注意是按哪一个反应组分计算的。数值上虽不相同，但说明的都是同一客观事实，只是表示方式不同而已。

由化学计量学知，反应物转化量与反应产物生成量之间的比例关系应符合化学计量关系，即

$$dn_A : dn_B : dn_R = \nu_A : \nu_B : \nu_R$$

因此，

$$(-r_A) : (-r_B) : r_R = \nu_A : \nu_B : \nu_R$$

或

$$\frac{-r_A}{\nu_A} = \frac{-r_B}{\nu_B} = \frac{r_R}{\nu_R} = \text{常数 } \bar{r} \quad (2.3)$$

这说明无论按哪一个反应组分计算的反应速率，其与相应的化学计量系数之比恒为定值，于是，反应速率的定义式又可写成：

$$\bar{r} = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.4)$$

根据反应进度的定义，式 (2.4) 变为

$$\bar{r} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.4a)$$

式 (2.4) 或式 (2.4a) 是反应速率的普遍定义式，不受选取反应组分的限制。 \bar{r} 知道后，乘以化学计量系数即得按相应组分计算的反应速率。在复杂反应系统的动力学计算中，应用 \bar{r} 的概念最为方便。

因为

$$n_A = V c_A$$

代入式 (2.2) 中的第一式则得

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{d(c_A V)}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} - \frac{c_A dV}{V dt} \quad (2.5)$$

对于恒容过程， V 为常数，式 (2.5) 便变成了经典化学动力学所常用的反应速率定义式：

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (2.6)$$

该式以浓度对时间的变化率来表示化学反应速率。对于变容过程，式 (2.5) 中右边第二项不为零，式 (2.6) 不成立，这种情况下组分浓度的变化不仅是由于化学反应的结果，也是由于反应混合物体积改变而引起。

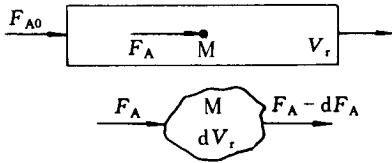


图 2.1 流动系统的反应速率

图 2.1 为一流动反应器的示意图，反应物 A 连续地以摩尔流量 F_{A0} 通入反应器进行反应，如果达到定常态，则反应器内任何一点处的物系参数将不随时间而变。这时无论用显含时间 t 的式 (2.2) 或是式 (2.5) 来表示反应速率都是不适宜的。为此，需改用隐含时间的反应速率表示式。设 M 为反应器内任意“点” (参见图 2.1)，该

“点”的体积为 dV_r ， V_r 为反应体积，所谓反应体积是指进行化学反应的空间。由于 dV_r 取得那么小，可以认为此体积内的物系参数是均匀的。若进入该体积的反应物 A，其摩尔流量为 F_A ，通过该体积后变为 $F_A - dF_A$ ，这种变化完全是由于化学反应的结果，因此，单位时间内单位体积中反应物的转化量，即反应速率应为：

$$r_A = -\frac{dF_A}{dV_r} \quad (2.7)$$

式 (2.7) 与式 (2.2) 中的第一式具有相同的含义，只是前者为隐含时间而已。

对于多相反应，也有用相界面积 a 代替反应体积 V_r 来定义反应速率的，此时，反应速率式表示为

$$r'_A = -\frac{dF_A}{da} \quad (2.8)$$

当反应有固相参予时，特别是那些采用固体催化剂的反应，往往基于固体的质量 W 来定义反应速率，此时的表示式为

$$r''_A = -\frac{dF_A}{dW} \quad (2.9)$$

均相反应一般都是基于反应体积来表示其反应速率，多相反应则三种方式都有采用，所以在应用时必须注意。特别是采用反应体积表示时，应分清是指一个相的体积还是所有相的体积之和。这三种方式表示的反应速率可以进行换算。例如，采用固体催化剂的反应，若 V_c 为催化剂的堆体积， ρ_b 为堆密度， a_v 为比外表面积，则

$$r_A = a_v r'_A = \rho_b r''_A \quad (2.10)$$

例 2.1 在 350°C 等温恒容下纯的丁二烯进行二聚反应，测得反应系统总压 p 与反应时间 t 的关系如下：

t/min	0	6	12	26	38	60
p/kPa	66.7	62.3	58.9	53.5	50.4	46.7

试求时间为 26min 时的反应速率。

解：以 A 和 R 分别代表丁二烯及其二聚物，则该二聚反应可写成：



由于在恒温恒容下进行反应 而反应前后物系的总摩尔数改变 因之总压的变化 可反映反应进行的程度。设 $t=0$ 时, 丁二烯的浓度为 c_{A0} 时间为 t 时则为 c_A 由化学计量关系知一聚物的浓度相应为 $(c_{A0}-c_A)/2$ 。于是, 单位体积内反应组分的总量为 $(c_{A0}+c_A)/2$ 。由理想气体定律得

$$\frac{c_{A0}}{(c_{A0}+c_A)/2} = \frac{p_0}{p} \quad (\text{A})$$

p_0 为 $t=0$ 时物系的总压。

(A) 式又可写成

$$c_A = c_{A0} \left(2 \frac{p}{p_0} - 1 \right) \quad (\text{B})$$

由于是恒容下反应, 故可用式 (2.6) 表示反应速率, 将式 (B) 代入式 (2.6) 化简后有

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{2c_{A0}}{p_0} \frac{dp}{dt} \quad (\text{C})$$

由理想气体定律得

$$c_{A0} = \frac{p_0}{RT}$$

故式 (C) 可改写成

$$r_A = -\frac{2}{RT} \frac{dp}{dt} \quad (\text{D})$$

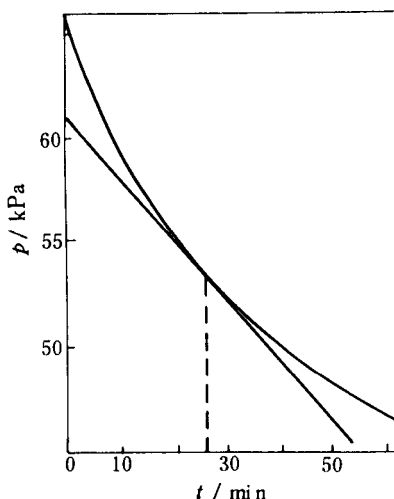


图 2A 总压与反应时间关系

根据题给数据, 以 p 对 t 作图如图 2A 所示。于 $t=26\text{min}$ 处作曲线的切线, 切线的斜率即为 $\frac{dp}{dt}$ 值, 该值等于 $-1.11\text{kPa}/\text{min}$ 。将有关数据代入式 (D) 即得以丁二烯转化量表示的反应速率值。

$$r_A = -\frac{2 \times (-1.11)}{8.314(350+273)} = 4.29 \times 10^{-4} \text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$$

若以生成的二聚物表示, 反应速率则为 $2.15 \times 10^{-4} \text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$ 。

以上是用作图法求导数值, 精度较低。如将所给数据用合适的经验公式关联, 然后再求导数值, 可以避免人为误差, 相应可提高精度。

2.2 反应速率方程

影响化学反应速率的因素很多, 主要的有温度、浓度、压力、溶剂以及催化剂的性质等。其中对任何化学反应的速率都发生影响的是温度和浓度这两个因素, 溶剂和催化剂并不是任何化学反应都必须采用, 反应压力也不是普遍发生影响的。所以, 通常是在溶剂及催化剂 (如果采用的话) 和压力一定的情况下, 定量描述反应速率与温度及浓度的关系, 这一关系式叫做速率方程或动力学方程, 即

$$r = f(c, T) \quad (2.11)$$

式中 c 为浓度向量, 它表示影响反应速率的反应组分浓度不限于 1 个。速率方程随反应而异, 纵使形式相同而参数值也不会完全相同。对于化学反应工程学, 速率方程之所以重要, 是因为它是进行反应器分析和设计的重要依据之一。

如果化学反应为基元反应, 由质量作用定律不难写出其速率方程。例如, 基元反应 (2.1) 的速率方程为

$$r_A = kc_A^{\alpha} c_B^{\beta} \quad (2.12)$$