

第二章 化学反应动力学

化学反应动力学是研究化学反应速率和机理的科学。研究化学反应速率，包含了对反应速率及影响反应速率的各种因素的研究。研究化学反应机理，则是在分子水平上，研究基元反应规律及相应的反应机理。

化学反应是以分子尺度进行的物质转化过程。排除了一切物理传递过程的影响，得到的化学反应动力学称之为微观动力学或本征动力学，这也是物理化学所讨论的化学动力学内容。一般而言，化学反应动力学的研究内容是化学工艺研究人员更感兴趣的，从中可以寻求新的工艺开发方向。而化学反应工程研究人员更侧重于影响化学反应速率的各种因素，并将各种因素影响程度的实验结果，归纳为简化且等效的数学模型方程，从而有效地掌握化学反应规律，实现工业反应过程的优化。

本章将从化学反应工程的角度，阐述化学反应动力学的基本概念和原理，并就均相反应、非均相催化和非均相非催化反应，讨论它们最常见的动力学表达式，为以后各章学习作必要的准备。

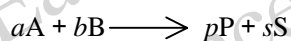
2.1 化学反应速率的工程表示^[1,2]

化学反应速率的定义为：反应系统中，某一物质在单位时间、单位反应区内的反应量。

$$\text{反应速率} = \frac{\text{反应量}}{(\text{反应时间})(\text{反应区})} \quad (2-1)$$

反应速率是对于某一物质而言的。这种物质可以是反应物，也可以是产物。一般用物质的摩尔数来表示，也可用物质的质量数或分压等单位表示。如果是反应物，其量总是随反应进行而减少，反应速率前赋予负号，如 $(-r_A)$ 表示反应物A的消失速率。如果是产物，则随反应进行而增加，反应速率取正号，如 r_P 表示产物P的生成速率。因此，有必要指出的是，在一般情况下，按不同物质计算的反应速率在数值上常常是不相等的。

对于多组分反应系统，各个组分反应速率受化学计量关系的约束，存在一定的比例关系。对于反应



a, b, p, s 分别表示各组分的化学计量系数。根据化学反应计量学可知，各组分的变化量符合下列关系

$$\frac{n_{A0} - n_A}{a} = \frac{n_{B0} - n_B}{b} = \frac{n_P - n_{P0}}{p} = \frac{n_S - n_{S0}}{s} \quad (2-2)$$

则各组分的反应速率必须满足

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{r_P}{p} = \frac{r_S}{s} \quad (2-3)$$

式中 $(-r_A)$ 、 $(-r_B)$ ——分别表示 A、B 的消失速率；

r_P 、 r_S ——分别表示 P、S 的生成速率。

由式(2-1)可知，反应速率的单位取决于反应量、反应区和反应时间的单位。均相液相反应过程的反应区是取液相反应体积，反应速率单位往往以 $kmol/(m^3 \cdot h)$ 表示。气固催化反应过程的反应区取法通常有下述几种：

(1) 选用催化剂体积。反应速率 r_S 单位为 $kmol/(m^3 \cdot cat \cdot h)$ ；

(2) 选用催化剂重量。反应速率 r_W 单位为 $kmol/(kg \cdot cat \cdot h)$ ；

(3) 选用催化剂堆积体积。反应速率 r_V 单位为 $kmol/(m^3 \cdot 床层 \cdot h)$ 。由此可见，即使描述同一反应过程，反应区的取法不同，反应速率的数值大小和单位均可不同。若催化剂颗粒密度 ρ_s ，堆积密度 ρ_b ，则有

$$W = \rho_s V_s = \rho_b V_b \quad (2-4)$$

式中 W ——为催化剂重量

V_s 、 V_b ——重量 W 的催化剂颗粒体积、堆积体积。

上述三种速率之间存在关系为：

$$r_V = \rho_b \cdot r_W = \frac{\rho_b}{\rho_s} \cdot r_S \quad (2-5)$$

气液非均相反应过程的反应区取法通常有两种：

(1) 选用液相体积。反应速率 r_L 单位为 $kmol/(m^3 \cdot h)$ ；

(2) 选用反应器体积。反应速率 r_V 单位为 $kmol/(m^3 \cdot 床层 \cdot h)$ 。

气液反应系统中气体占气液混合物的体积分数，称为气含率，用 ε 表示。液相体积 V_L 与气液混合物体积 V 之间关系为

$$V_L = V(1 - \varepsilon) \quad (2-6)$$

所以

$$r_V = r_L(1 - \varepsilon) \quad (2-7)$$

由此可见，在反应速率定义式(2-1)中，对于不同的反应系统，其反应区取法常不一致，导致反应速率数值上的不同，这是应该注意的。有时反应区甚至用相界面积表示，例如气液反应系统的气液相界面。应当指出，反应区应该是实际反应进行的场所，而不包括与其无关

的区域。

工业化学反应器中不仅发生着化学反应过程，而且还伴随着大量的物理过程。物理过程与化学过程的相互影响、相互渗透，使整个过程大为复杂，必然导致工业反应过程的结果与纯粹化学过程不一样。基本的物理过程有返混、传质、传热等。

在包含物理过程影响的条件下所测得的反应速率称为表观反应速率（或称宏观反应速率）。例如，在气固催化反应过程中，在排除外扩散阻力但包含内扩散阻力的情况下，测得的反应速率称为催化剂颗粒表观反应速率，也称为颗粒动力学。若包含内外扩散阻力及床层不均匀流动等宏观因素在内，这时的表观动力学则称为床层动力学。相反，在排除一切物理过程的影响下所测得的反应速率，称为本征反应速率，相应的动力学称为本征动力学。如在均相反应过程中，反应物达到分子尺度均匀时测得的反应速率，以及气固催化反应过程中，排除内外扩散阻力时测得的反应速率，均为本征反应速率。

当物理传质过程与化学反应过程为串连过程时，通常认为其中最慢一步速率决定表观反应速率。该步骤称为过程速率的控制步骤。例如对于气固催化反应过程，反应物通过外扩散过程到达催化剂颗粒表面，然后在颗粒表面进行反应。这时反应物在气膜内扩散传递是物理过程，气膜内无反应，这是典型的扩散-反应串连过程。若此时反应物 A 在气膜内传质速率比反应速率小得多，则称为外扩散控制，表观反应速率 R 由气膜传质速率决定，即：

$$R = k_g a C_b \quad (2-8)$$

式中 k_g —— 气膜传质系数；

a —— 催化剂颗粒比表面积；

C_b —— 反应物在气相主体中的浓度。

另外，在物理化学中常用反应组分浓度随着时间的变化率来表示反应速率，即：

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (2-9)$$

应该注意，此式仅适用于等容间歇反应过程。工业反应过程的操作方式可以采用间歇、连续和半连续等，反应速率表达式应该由物料衡算式导出。如对于稳态连续流动过程，系统中的工艺参数与时间无关，只决定于空间位置。这时对物料变化的考察将从间歇过程的时间因素转化为反应器空间位置，对反应器微元作衡算则是有效的的基本方法。

2.2 均相反应动力学

2.2.1 均相与预混合^[3]

均相反应动力学，是研究反应在同一相中进行的规律性。均相反应的前提是参与反应的所有物料达到分子尺度上的均匀，成为均一的气相或液相。若反应在均一的气相中进行，则称为气相均相反应，如烃类的热裂解反应；若反应在均一的液相中进行，则称为液相均相反应，如溶液中进行的酸碱中和反应等。从工程观点考虑，均相反应的基本特点是反应系统已

达到分子尺度的均匀混合，也就意味着已排除了反应物和反应产物的扩散传递问题。两种或两种以上的反应物之间可以是互溶的，或者可以溶解于某一反应介质中，是均相反应得以实现的可能性。在实际反应器中还存在这个可能性能否变为现实性，即反应系统是否实际上达到分子尺度上的均匀？也就是是否具有充分的预混合。所谓预混合问题是指物料在进行反应之前能否达到分子尺度上的均匀问题。

实现预混合可以由机械搅拌或是高速流体造成的射流混合，其原理都是利用产生的湍流将流体破碎成微团，微团尺寸的大小取决于湍流的尺度。激烈的湍动可以使微团的尺寸减小，例如减小到若干微米，但是最强烈的湍动也决不可能将两股流体直接混合到分子尺度上的均匀。达到分子尺度上的均匀，最终还得借助于分子扩散。显然，微团尺寸愈小，由分子扩散达到分子尺度上均匀的过程进行得愈快。但这一分子扩散总得花费一定的时间，即使是若干分之一秒。应该指出的是，就在这一预混合过程的时间内，反应同时在进行。如果反应速率较为缓慢，预混合时间又极为短暂，那么，在预混合时间内所进行的反应可以忽略不计，整个反应过程可以认为是均相反应过程。反之，如果反应进行得极快，有可能在最终达到分子尺度均匀的时间内，反应实际上也已经完成，整个预混合过程实际上也就是反应过程，这时，反应系统尽管是均相系统，但整个反应场所的物料配比还未达到均匀，过程仍属于非均相范围。对于快速反应必须充分注意这一点。当然对于快速反应，当反应的产物取决于反应物的配比时，预混合的影响就更为突出，反应的成败将主要取决于它。

由此可知，工程上实际的均相反应应当满足以下两个条件：

- (1) 反应系统可以成为均相；
- (2) 预混合过程的时间远小于反应时间。

通常，预混合所需时间在若干分之一秒的数量级。因此，对以分计或若干秒计的反应，可以忽略预混合过程的影响，直接认为是均相反应。

显然，满足均相条件下所测得的反应动力学，是排除了物理过程影响的反应动力学，即为本征反应动力学。

2.2.2 反应动力学表达式^[4,5]

影响化学反应速率的因素主要有反应温度、组成、压力、溶剂的性质、催化剂的性质等。然而对于绝大多数的反应，影响化学反应最主要的因素是反应物的浓度和温度。因而一般都可写成：

$$r_i = f(\bar{C}, T) \quad (2-10)$$

式中 r_i ——组分 i 的反应速率；

\bar{C} ——反应物料的浓度向量；

T ——反应温度。

式(2-10)表示反应速率与温度及浓度的关系，称为反应动力学表达式，或称动力学方程。对一个由几个组分组成的反应，其反应速率与各个组分的浓度都有关系。当然，各个反应组分的浓度并不都是相互独立的。它们受化学计量方程和物料衡算关系的约束，从而可以减少反应

系统独立变量的数目。

对于多组分的简单反应 $aA + bB \longrightarrow pP + sS$ ，如果反应物料的原始组成给定，则由于化学计量关系的约束，在反应过程中只要某一组分的浓度确定，其他组分的浓度也相应确定。这时，反应物系的组分仅由一个组分浓度来表示，组成的浓度变化可由一个组分的浓度来代表。对于上述多组分简单反应，若各组分初始摩尔数已知，设 A 为主组分（或称着眼组分，关键组分），则由化学计量关系可得在 t 时刻其他组分与主组分 A 的摩尔数关系：

$$n_B = n_{B0} - \frac{b}{a}(n_{A0} - n_A) = n_{B0} - \frac{b}{a}n_{A0}x_A \quad (2-11)$$

$$n_P = n_{P0} + \frac{p}{a}(n_{A0} - n_A) = n_{P0} + \frac{p}{a}n_{A0}x_A \quad (2-12)$$

$$n_S = n_{S0} + \frac{s}{a}(n_{A0} - n_A) = n_{S0} + \frac{s}{a}n_{A0}x_A \quad (2-13)$$

这里 x_A 表示关键组分 A 的转化率， $x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$ 。

对于多组分的反应系统，情况将略趋复杂，但只要物料的原始组成和目的产物的收率已知，上述原则同样适用。因此在以下的讨论中，无论是简单反应还是复杂反应都采用上述假设，以使反应速率表示为某一组分的浓度函数，即可写成

$$r_i = f(C_j, T) \quad (2-14)$$

式中 C_j 为某一组分 j 的浓度。

大量实验测定的结果表明，在多数情况下浓度和温度可以进行变量分离，即式(2-14)可以表示为

$$r_i = f_T(T)f_C(C_j) \quad (2-15)$$

式(2-15)表示反应速率 r_i 分别受到温度和浓度的影响。其中， $f_T(T)$ 称为反应速率的温度效应， $f_C(C_j)$ 称为反应速率的浓度效应。作这样的变量分离，对于动力学数据的测取和整理带来了很大方便，使工程因素对反应影响的分析讨论更为清晰。但是应当指出，这种处理方法并无理论上的必然性，实际上亦已发现在不同的温度范围内，反应的浓度效应呈现不同的规律性，表明不同温度范围的反应机理可能不同。此时，原则上就不能作变量分离，但是为了方便起见，仍可以分段地用式(2-15)表示动力学。

例 2-1 溴代异丁烷与乙醇钠在乙醇溶液中按下式进行反应：



已知反应物的初始浓度分别为 $C_{A0} = 50.5 \text{ mol} / \text{m}^3$ 和 $C_{B0} = 76.2 \text{ mol} / \text{m}^3$ ，原料中无产物存在。在 95 °C 下反应一段时间后，分析得知 $C_B = 37.6 \text{ mol} / \text{m}^3$ ，试确定此时其余组分的浓度。

解：由化学计量关系可知

$$\frac{C_{A0} - C_A}{a} = \frac{C_{B0} - C_B}{b} = \frac{C_P - C_{P0}}{p} = \frac{C_S - C_{S0}}{s}$$

本题 $a = b = p = s = 1$ ，且 $C_{P0} = C_{S0} = 0$

由题意可知，B 的反应量

$$C_{B0} - C_B = 76.2 - 37.6 = 38.6(\text{mol}/\text{m}^3)$$

则从计量关系可知：

$$C_A = C_{A0} - (C_{B0} - C_B) = 50.5 - 38.6 = 11.9(\text{mol}/\text{m}^3)$$

$$C_P = (C_{B0} - C_B) = 38.6(\text{mol}/\text{m}^3)$$

$$C_S = (C_{B0} - C_B) = 38.6(\text{mol}/\text{m}^3)$$

例 2-2 已知例 2-1 中反应对溴代异丁烷和乙醇钠都是一级， $(-r_A) = kC_A C_B$ ，试分别用反应物 A 和 B 的浓度来表达该反应的动力学方程。

解：若以反应物 A 的浓度表示，则因

$$C_B = C_{B0} - (C_{A0} - C_A) = 76.2 - (50.5 - C_A) = C_A + 25.7$$

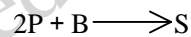
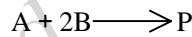
$$(-r_A) = kC_A C_B = kC_A (C_A + 25.7)$$

同理，若以反应物 B 的浓度表示，则，

$$C_A = C_{A0} - (C_{B0} - C_B) = 50.5 - (76.2 - C_B) = C_B - 25.7$$

$$(-r_A) = kC_A C_B = kC_B (C_B - 25.7)$$

例 2-3 设两个独立液相反应



若反应初始浓度 C_{A0} ， C_{B0} ， C_{P0} ， C_{S0} 。其中 A 为关键组分，其转化率为 x_A ，目的产物 P 的收率为 φ ，假定反应过程中物料密度变化可忽略不计，求反应组分 B 和产物 P、S 的浓度。

解：关键组分 A 的浓度 C_A 由转化率 A 直接导出

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A)$$

组分 B 的浓度 C_B 等于初始浓度 C_{B0} 减去两个反应所消耗的 B 的量。第一个反应消耗 B 的量为

$$2C_{A0}x_A$$

第二个反应消耗 B 的量可由 P 的消耗量导出。根据收率的定义

$$\varphi = \frac{C_P - C_{P0}}{C_{A0}}$$

目的产物 P 的浓度为

$$C_P = C_{P0} + C_{A0}\varphi$$

这里表示两个反应中 P 的净生成量，而第一个反应生成 P 的量为 $C_{A0}x_A$ ，则第二个反应消耗 P 的量为：

$$(C_{A0}x_A - C_{A0}\varphi)$$

故第二个反应消耗 B 的量为

$$\frac{1}{2}C_{A0}(x_A - \varphi)$$

所以反应组分 B 的浓度为

$$C_B = C_{B0} - 2C_{A0}x_A - \frac{1}{2}C_{A0}(x_A - \varphi)$$

组分 S 的浓度为

$$C_S = C_{S0} + \frac{1}{2}C_{A0}(x_A - \varphi)$$

2.2.3 反应速率的温度效应和反应活化能

式(2-15)中温度效应项常用反应速率常数 k 表示, 即

$$r_i = kf_c(C_j) \quad (2-16)$$

对大多数化学反应, 速率常数 k 与反应温度关系可由阿累尼乌斯(Arrhenius)公式表示

$$k = k_0 e^{\frac{E}{RT}} \quad (2-17)$$

式中 k —— 反应速率常数;

k_0 —— 频率因子;

E —— 反应活化能;

R —— 气体普适常数 ($R = 8.314 J / (mol \cdot K) = 1.987 cal / (mol \cdot K)$)

其中活化能 E 是一重要的动力学参数。式(2-17)还可表示为

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (2-18)$$

或

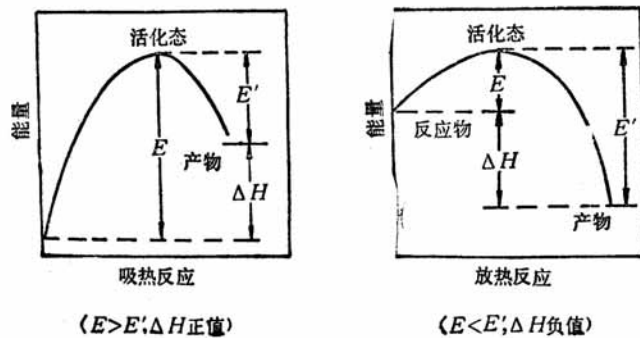
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2-19)$$

活化能的实验测定方法, 即在不同温度下测得反应速率常数后, 按式(2-18)以 $\ln k$ 对 $1/T$ 进行标绘, 应得一直线, 直线斜率为 $-E/R$, 由此可获得活化能 E 。

严格地说, 频率因子 k_0 也是温度的函数, 它与 T^n 成正比。但具体数据表明, 温度对 k_0 的影响远没有指数项 $e^{-E/(RT)}$ 那样显著。一般情况下, k_0 可以视为与温度无关。

众所周知, 反应物分子只能通过碰撞才有可能发生反应, 但并非所有碰撞都有效, 只有已被“激发”的反应物分子——活化

分子的碰撞才有可能奏效。反应活化能就是反应物分子“激发”为活化分子所需的能量, 因此, 活化能的大小是表征化学反应进行难易程度的标志。活化能大, 反应不易进行; 活化能小, 反应容易进行。但是活化能 E 不是决定反应难易的唯一因素, 它与频率因子 k_0 共同决定反应速



率。

图 2-1 吸热和放热反应能量示意图

图 2-1 为吸热反应和放热反应的能量示意图。“激发”态的活化分子进行反应，转变为产物。若产物分子的能量水平比反应物分子能量水平高，反应为吸热反应。反之，产物分子的能量水平比反应物分子能量的水平低，反应为放热反应。而反应物分子和产物分子的能量水平的差异即为反应的热效应——反应热 ΔH 。可见，反应热 ΔH 与活化能 E 是两个不同的概念，它们之间并无必然的大小关系。

以阿累尼乌斯公式中反应速率常数 k 对温度 T 求导，整理可得

$$\frac{\frac{dk}{k}}{\frac{dT}{T}} = \frac{E}{RT} \quad (2-20)$$

或者在一定浓度的条件下，以反应速率对温度求导，同理可得

$$\frac{\frac{\partial r_i}{r_i}}{\frac{\partial T}{T}} = \frac{E}{RT} \quad (2-21)$$

E/RT 称为阿累尼乌斯参数，表征温度变化率对反应速率变化率的影响程度。其数值由活化能和反应温度水平所决定，活化能愈大，反应温度愈低，参数值越大。由此可见，反应活化能直接决定了反应速率常数对温度的相对变化率大小，因此，活化能的工程意义是反应速率对反应温度敏感程度的一种度量。活化能愈大，表明反应速率对温度变化愈敏感，即温度的变化会使反应速率发生较大的变化。例如，在 25 下，若反应活化能为 40KJ/mol ，则温度每升高 1，反应速率常数约增加 5%；若活化能为 125KJ/mol ，则反应速率将增加 15% 左右。当然，这种影响程度还与反应的温度水平有关，表 2-1 列出了不同活化能时，反应速率常数增加一倍所需提高的温度值。

表 2-1 反应温度敏感性——使速率常数提高一倍所需提高的温度

温度 T \ 活化能 E	41.8KJ/mol	167.2KJ/mol	292.9KJ/mol
0	11	3	2
400	70	17	9
1000	273	62	37
2000	1073	197	107

由表中数字可见，在一定温度下，活化能愈大，速率常数提高一倍时所需提高的温度越小；在相同活化能下，温度愈低，则所需提高的温度也越小。活化能的大小有一个范围，通常均相反应活化能在 $40 \sim 200\text{KJ/mol}$ 之间，若测得非均相反应活化能在 40KJ/mol 以下，则极有可能此反应处于扩散控制区域，因此对于一个实际工作者，应该充分了解活化能的数量级。

在理解反应的重要特征——活化能 E 时，应当注意以下三点：

(1) 活化能 E 不同于反应的热效应，它并不表示反应过程中吸收或放出的热量，而只表示使反应分子达到活化态所需的能量，故与反应热并无直接的关系。

(2) 从反应工程的角度讨论，活化能的本质是表明了反应速率对温度的敏感程度。一般而

言，活化能愈大，表示温度对反应速率的影响愈大，即反应速率随温度上升而增加得愈快。

(3) 对同一反应，即当活化能一定时，反应速率对温度的敏感程度随温度升高而降低。这表明了反应动力学测定时，实验精度与温度水平有关。尤其对于高活化能低反应温度的系统，要正确测定活化能十分困难，必须采取相应的措施，以保证数据的可信度。表 2-2 列出了不同情况下， k 值容许误差 5% 时反应温度容许变化的数值。

表 2-2 k 值容许误差 5% 时温度容许变化的数值

E \ T	25	100	200	300	400	500
41.8KJ / mol	0.9	1.4	2.2	3.3	4.5	5.9
167.2KJ / mol	0.2	0.4	0.6	0.8	1.1	1.5

反应速率常数 k 的因次依反应的总级数而变。反应速率的因次通常为 $kmol / (m^3 \cdot h)$ ，用浓度因次的 n 次方除反应速率的因次可得反应速率常数 k 的因次。即

$$k = \frac{(-r_A)}{C^n} = \frac{kmol / (m^3 \cdot h)}{(kmol / m^3)^n} \quad (2-22)$$

即 $k = (h^{-1})(kmol / m^3)^{1-n}$ 。对一级反应， k 的因次为 h^{-1} ，对快反应常用 S^{-1} ；对二级反应， k 的因次为 $(m^3 / kmol \cdot h)$ ，或 $l / (mol \cdot s)$ 。

对气相反应，反应速率常用分压表示，如 n 级反应为：

$$(-r_A) = k_p P_A^n \quad (2-23)$$

$(-r_A)$ 的因次仍为 $kmol / (m^3 \cdot h)$ ，或 $mol / (l \cdot s)$ ， P_A 的因次为 MPa ，则反应速率常数 k_p 的因次相应为 $kmol / [m^3 \cdot h (MPa)^n]$ ，与浓度表示的反应速率相比较，因 $p_A = C_A RT$ ，故

$$k_p = \frac{k}{(RT)^n} \quad (2-24)$$

因此，动力学中各种参数的因次必须明确，以免在计算中发生错误。

2.2.4 反应速率的浓度效应和反应级数

反应速率的浓度效应通常采用三种形式：

幂函数型

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad (2-25)$$

双曲线型

$$(-r_A) = \frac{k C_A^\alpha C_B^\beta \dots}{[1 + k_A C_A + k_B C_B + \dots]^n} \quad (2-26)$$

级数型

$$(-r_A) = a_0 + a_1 C_A + a_2 C_A^2 + \dots \quad (2-27)$$

幂函数型常用于均相以及非理想吸附的气固催化反应；双曲线型大多在理想吸附的气固催化反应中应用；级数型则在了解反应特征了解甚少时采用的数值回归模型。

对于均相不可逆反应



幂函数型动力学方程式表示为

$$(-r_A) = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2-28)$$

式中 C_A, C_B ——分别为反应组分 A 和 B 的浓度；

α, β ——分别为反应速率对反应物 A 和 B 的反应级数， $(\alpha + \beta)$ 为反应的总级数。

反应级数必须通过实验来确定，通常是 0, 1 和 2 整数级，但也可能是非整数级。反应级数和反应分子数不同，只有按化学计量式进行的基元反应，反应级数和分子数相等，而且级数也一定是整数。实际上绝大多数反应都不是基元反应，它可以是几个基元反应步骤完成的总结果。若知道一个反应的反应机理，则可在一定的假设前提下推导出该反应的速率方程。

例如，单分子分解反应



按活化络合物理论，用实际两个分子碰撞产生高能分子然后分解来解释，反应步骤可以由下面基元反应组成



因此反应速率应是各基元反应速率的综合。对每一个基元反应而言，其反应级数就等于反应分子数，但反应总级数一般不等于该分解反应的分子数，而由两个基元反应速率的竞争决定。

从式(2-30)可知，B 的生成速率为

$$r_B = k_2 C_{A^*} \quad (2-31)$$

因此，当 A 的浓度较高时，活化态 A^* 的分解反应为最慢的控制步骤，式(2-29)的反应很快达到化学平衡，即反应平衡常数为

$$K = \frac{C_{A^*} C_A}{C_A^2} \quad (2-32)$$

或

$$C_{A^*} = K C_A \quad (2-33)$$

代入式(2-31)

$$r_B = k_2 K C_A = k' C_A \quad (2-34)$$

表明在活化态 A^* 的分解为速率控制步骤时，反应总速率表现为一级。

若反应物 A 浓度很低时，A 的碰撞几率大大减少，活化态 A^* 的净速率为零，可以推得此时 B 的生成速率为

$$r_B = k_1 C_A^2 \quad (2-35)$$

即表示分解反应的总速率表现为二级。

因而，这种反应机理表明，在 A 高浓度时活化态 A^* 的分解反应为速率控制步骤，反应总速率表现为一级；在 A 低浓度时，两个 A 分子的碰撞反应为速率控制，则反应总速率表现为二级。介于两者之间，则反应为一级与二级之间的非整数级。这已由实验所证实。

反应级数的工程意义是表示反应速率对于反应物浓度变化的敏感程度。以反应物 A 来说，由反应速率对反应物 A 的浓度 C_A 求导得

$$\frac{\frac{\partial(-r_A)}{(-r_A)}}{\frac{\partial C_A}{C_A}} = \alpha \quad (2-36)$$

表明反应物 A 的级数 α 是反应速率对反应物 A 浓度的相对变化率的大小。

在理解反应级数时必须注意以下二点：

- (1) 反应级数不同于反应的分子数，前者是指动力学意义上讲的，后者是在计量化学意义上讲的。
- (2) 反应级数的高低并不单独决定反应速率的大小，但反映了反应速率对浓度变化的敏感程度。级数愈高，浓度变化对反应速率的影响愈大。

表 2-3 列出了一级和二级反应的反应速率随反应物浓度降低而递减的变化情况。

表 2-3 不同转化率时反应速率的递变趋势

反应物浓度 C	转化率 x	反应速率递变趋势*	
		一级反应(r_1/r_{10})	二级反应(r_2/r_{20})
1	0	1	1
0.7	0.3	0.7	0.49
0.5	0.5	0.5	0.25
0.1	0.9	0.1	0.01
0.01	0.99	0.01	0.0001

* 用相对速率，即与初速率之比表示。 r_{10} 和 r_{20} 分别为一级和二级反应初速率。

从表 2-3 可见，对二级反应，当转化率 $x = 0.99$ 时反应速率与初速率相差 10^4 ，这对工业反应器的传热和温度控制带来不利的影响。

以幂函数形式表达的均相反应动力学，具有形式简明，适应性强，处理方便等优点。它对某些均相反应是机理型的，对于较为复杂的反应，可作为经验模型的函数形式，但也存在明显的缺陷。当反应产物具有阻滞作用时，在动力学方程式中应该包含产物浓度项，这时，如将反应动力学方程式写成

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta C_p^\delta C_s^\gamma \quad (2-37)$$

产物有阻滞作用时， C_p 与 C_s 的指数应为负值。当反应开始时，若产物浓度为零，则反应速率将趋于无穷大，这显然是不合理的。为此，可将式(2-37)改写成

$$(-r_A) = k \cdot \frac{C_A^\alpha C_B^\beta}{1 + k' C_p^\delta C_s^\gamma} \quad (2-38)$$

这时的函数形式已不再是幂函数形式，所以也没有明确的反应级数了。当然，这种形式是否合理，需要实验的检验来证实。

实际上，对一个反应过程可以有不同的机理假设和分析推理，由此会得到一系列不同的速率表达式，究竟哪一个为准，必须通过实验数据的拟合。即使如此，也只能认为这种机理假设可能是正确的，实验数据与速率表达式相符也仅仅考虑了反应的结果，并没有研究其分子变化的过程，因此要判析一个反应机理的正确性，还要用其他实验手段来证实。但是，从工程应用的角度来讨论，或许正确的反应速率式比反应机理方程式更有意义，它是反应器设计

和放大的基础。

2.2.5 复杂反应的反应速率表达式^[4,8]

复杂反应由若干反应组成，对每一个反应来说，可以采用上述简单反应的表示法。若考察某一组分的反应速率或生成速率时，则必须将各个反应速率综合起来。组成复杂反应的基本类型有可逆反应、平行反应和串连反应。

可逆反应是指正方向和逆方向同时以显著速度进行的反应，对于可逆反应



实质上反应由二个反应所组成

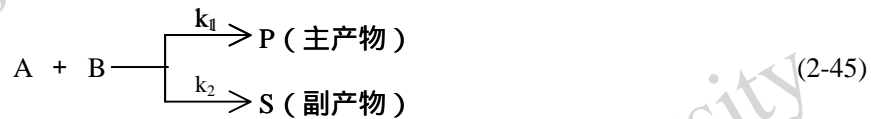


对反应组分 A 的净反应速率为

$$(-r_A) = (-r_A)_1 - r_{A2} = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_C^\gamma \quad (2-44)$$

式中 α 、 β 、 γ 为反应级数。

平行反应是反应物同时独立地进行两个或两个以上的反应。例如



若平行反应中两个反应都不是可逆反应，则产物 P 和 S 的生成速率分别为

$$P \text{ 的生成速率 } r_P = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1} \quad (2-46)$$

$$S \text{ 的生成速率 } r_S = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2} \quad (2-47)$$

则反应物 A 或 B 的消耗速率为

$$(-r_A) = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1} + k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2} \quad (2-48)$$

串连反应是反应产物能进一步反应生成其他产物的反应。许多卤化、水解反应均属此类。

例如



一般假定 P 为主反应产物，S 为副反应产物。实际上反应分二步进行



对反应物 A 的消失速率 $(-r_A)$ 为

$$(-r_A) = k_1 C_A^\alpha \quad (2-52)$$

对产物 P 的生成速率为两个反应速率之差，即

$$r_P = k_1 C_A^\alpha - k_2 C_P^\beta \quad (2-53)$$

对产物 S 的生成速率 r_S 为

$$r_S = k_2 C_P^\beta \quad (2-54)$$

对于平行串连反应例如



对 A 可视为平行反应，对 P 可视为串连反应，假定对反应组分都是一级，则对 A 的消失速率为

$$(-r_A) = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_P \quad (2-56)$$

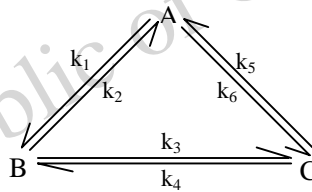
对 P、B 和 S 分别为

$$r_P = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_P \quad (2-57)$$

$$(-r_B) = k_1 C_A C_B \quad (2-58)$$

$$r_S = k_2 C_A C_P \quad (2-59)$$

更为复杂的反应主要还是上述三种基本类型的不同组合，反应速率表示的基本方法是一致的。例如丁烯异构化反应



此反应由 6 个反应组成，假设均为一级反应，则各反应组分的消耗速率为

$$(-r_A) = (k_1 + k_6)C_A - k_2 C_B - k_5 C_C \quad (2-60)$$

$$(-r_B) = (k_2 + k_3)C_B - k_1 C_A - k_4 C_C \quad (2-61)$$

$$(-r_C) = (k_4 + k_5)C_C - k_3 C_B - k_6 C_A \quad (2-62)$$

2.3 气固相催化反应本征动力学^[6,7]

2.3.1 气固相催化反应与热质传递

气固相催化反应是指气体在固体催化剂上进行的催化反应。一般而言，经历以下三个步骤：

- 反应物从气流主体扩散到催化剂表面；
- 反应物在催化剂表面上进行表面反应过程；
- 产物从催化剂表面扩散返回气流主体。

由此可见，气固相催化反应过程包括扩散过程和表面反应过程。单位时间的转化量正比于反应表面积大小，即固体催化剂的表面积大小。为了提高催化剂或反应器的生产能力力求大的催化剂表面积，所以绝大多数催化剂是由多孔物质作为载体，而把一种或几种活性组分负载于多孔载体，以求获得大的催化剂活性表面。一定情况下，催化剂的活性与反应分子能够达到表面的大小成正比。催化剂的总表面由外表面与内表面组成，而且内表面远远大于外表面。如用 $\phi 3\text{mm}$ 活性炭作载体的合成氯乙烯单体催化剂，其内表面比外表面大 10^4 倍以上，而 1 克活性炭的表面积可达 $500 \sim 1500\text{m}^2$ 。

对于绝大多数的多孔颗粒催化剂，扩散过程可进一步分为外扩散和内扩散二个过程，即反

反应物自气流主体扩散到催化剂颗粒外表面的外扩散过程；反应物从颗粒外表面扩散进入颗粒内表面的内扩散过程。产物也经内扩散、外扩散返回气流主体。

化学反应必然伴随一定的热效应。若为放热反应，反应热释放在催化剂表面上；对于吸热反应，自催化剂表面吸收热量。由此造成催化剂表面与流体主体之间的温度差。其值不仅取决于反应速率，而且与颗粒内部以及流体与颗粒之间的传热速率有关。

气固相催化反应中传热、传质过程对反应结果的影响是化学反应工程着重研究的内容，将在第八章中予以讨论。本节将讨论气固催化反应中排除传递过程影响的本征反应动力学。由于排除了非化学因素的影响，反应过程处于动力学控制区域，所获得的动力学方程称为本征动力学或微观动力学。

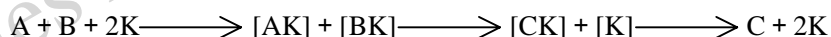
2.3.2 气固相催化反应的基本特征

气固相催化反应的基本特征是：

1. 催化剂的存在改变了反应途径。在催化反应中，催化剂与反应物形成活性络合物，然后活性络合物再反应生产产物，同时释放出催化剂，使催化剂能继续使用。因此催化剂存在改变了反应途径，使反应分成几个阶段，其中每个阶段的反应活化能都较低，加快了反应速率。例如对于反应



原来的反应途径是经过中间活性络合物[AB]，然后生成产物 C。使用催化剂的反应途径变为



式中 K 为催化剂，[AK]、[BK]、[CK]为活性络合物。

2. 催化剂只能改变达到平衡的时间，不能改变反应物系最终能达到的平衡状态。因为平衡常数 K 决定于标准自由能变化 ΔF^0 ，这时一个状态函数，而反应过程中催化剂的状态不发生变化，因此催化剂的存在不会影响标准自由能变化的数值，因而化学平衡常数 K 不会变化。

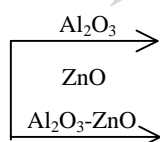
因为平衡常数 K 为正、逆反应速率常数之比，即

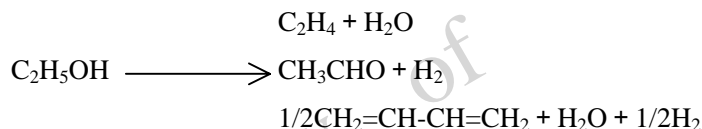
$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (2-63)$$

既然催化剂的存在不能改变 K 值，但改变了达到平衡的时间。当催化剂存在使正反应速率常数 k_1 增大时，必然同时使逆反应速率常数 k_2 以相同倍数增加，以保证平衡常数 K 值不变。由此得出一个重要结论：加速平衡系统正反应速率的催化剂必然是加速逆反应速率的催化剂。即加氢催化剂也必然是脱氢催化剂。例如 Pt、Pd、Ni 可作苯加氢的催化剂，在 200 ~ 240 条件下反应生成环己烷，那么这些催化剂必定也可以用于环己烷脱氢生成苯的反应，只是其反应条件应该是不同的。

3. 催化剂具有选择性，这时催化剂的突出优点。对于复杂反应，催化剂不但能改变反应速率，更重要的是具有选择性，即有定向作用。可以按人们所期望的方向进行，抑制不需要的副反应。

例如以乙醇为原料，使用不同的催化剂在不同的条件下可使反应有选择地进行。但在一定反应条件下，一种催化剂只能加速其中一个或几个反应：





绝大多数催化剂是用作加快反应速率，对于某些反应速率太快的反应，可采用催化剂加以控制其反应速率，称负催化剂。这在实际应用上是不多见的。

2.3.3 化学吸附的速率与平衡

吸附是气固相催化反应必不可少的步骤，讨论吸附速率和平衡是十分重要的。

气相反应组分在固体表面上的吸附，可分为物理吸附和化学吸附两种类型。表 2-4 是物理吸附与化学吸附的比较。

由表可见，化学吸附在催化反应过程中起主要作用。物理吸附的引力是分子间引力，可发生在任何气体分子与固体之间，一般在低温下进行，而一般催化反应的温度较高，此时物理吸附是微不足道的。化学吸附被认为是吸附分子与固体表面间的化学键力所造成，不是所有的固体都能进行化学吸附，具有显著的选择性。与物理吸附相比，化学吸附的活化能较高，数量级为 40KJ/mol ，吸附热也大得多，通常大于 80KJ/mol ，吸附的温度范围可在远高于沸点的高温下发生。对于化学吸附，吸附物与吸附表面之间有化学作用，吸附物的性质不同于气相分子，吸附表面也有变化。因此化学吸附是单层吸附。化学吸附的强弱必须适中，这样可以保证良好的催化效果，起到催化作用，当然这与催化剂组成与表面特性是密切相关的。

表 2-4 物理吸附与化学吸附的比较

	物理吸附	化学吸附
吸附剂	所有固体	某些固体
吸附物	低于临界温度的气体	某些化学上起反应的固体
温度范围	通常低于沸点温度	可远高于沸点温度
活化能	低，吸附时 $< 10\text{KJ/mol}$	高，脱附时 $> 80\text{KJ/mol}$ ，对非活化的化学吸附，此值较低。
吸附热	$8 \sim 25\text{KJ/mol}$ ，很少超过冷凝热	通常 $> 80\text{KJ/mol}$
覆盖度	多层吸附	单层吸附或不满一层
选择性	无，可在全部表面上吸附	有，只有表面上一部分发生吸附
可逆性	可逆	常为不可逆
应用	测定固体表面积及孔径大小；分离或净化气体和液体	测定表面浓度、吸附和解吸速率；估计活性中心的面积；催化反应

化学吸附可以分为活化化学吸附和非活化化学吸附。活化化学吸附速率随温度的变化服从阿累尼乌斯方程；非活化化学吸附的活化能接近于零，吸附速率极快。常常可以观察到化学吸附最初是非活化的，吸附进行得非常快，而随后速率变慢，且与温度有关，属于活化化学吸附。

吸附模型有理想吸附模型和真实吸附模型两类：

1. 理想吸附模型

理想吸附模型是由朗格缪尔(Langmuir)首先提出的, 又称朗格缪尔吸附模型。该模型是一个理想化的吸附模型, 基于如下基本假设:

催化剂表面各处的吸附能力是均匀的, 各吸附位具有相同的能量;

被吸附物仅形成单分子层吸附;

吸附的分子间不发生相互作用, 也不影响分子的吸附作用;

所有吸附的机理是相同的。

气体分子在催化剂表面上的吸附速率与单位时间内碰撞到催化剂自由表面上的气体分子数目成正比。当然这里的碰撞都是指有效的碰撞, 当温度一定时, 有效碰撞数占总碰撞数的分率为常数。气体分子对表面的碰撞速率与气体的分压成正比。因此, 气体的吸附速率与气体的分压成正比。又因吸附是在自由表面上进行, 故又同自由表面成正比。即吸附速率

$$r_a = k_a P_A (1 - \theta_A) \quad (2-64)$$

式中 k_a 为吸附速率常数, 是温度的函数, 可用阿累尼乌斯关系来表示。 P_A 为气相组分 A 的分压。 θ_A 为已吸附分子覆盖的表面所占的分率, 称表面覆盖率。假定化学吸附为单分子层吸附, 则固体表面未被吸附分子占据的自由表面应等于 $(1 - \theta_A)$ 。

解吸速率 r_d 与已吸附分子数目成正比, 所以

$$r_d = k_d \theta_A \quad (2-65)$$

式中 k_d 为解吸速率常数, 也为温度的函数。净吸附速率 r 为

$$r = r_a - r_d = k_a P_A (1 - \theta_A) - k_d \theta_A \quad (2-66)$$

当吸附达到平衡时, $r = 0$, 故 $r_a = r_d$, 因此

$$k_a P_A (1 - \theta_A) = k_d \theta_A$$

或

$$\theta_A = \frac{k_a P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2-67)$$

其中

$$K_A = \frac{k_a}{k_d} \quad (2-68)$$

K_A 称为吸附平衡常数, 式(2-67)为理想吸附等温方程, 即朗格缪尔吸附等温式。式中吸附平衡常数 K_A 为表征吸附强弱的参数, K_A 越大则吸附越强。此外, 吸附组分的分压越高, 覆盖率越大。

在吸附过程中会发生吸附分子解离为原子的情况, 原子各占一个吸附中心, 例如



吸附速率 r_a 为

$$r_a = k_a P_A (1 - \theta_A)^2 \quad (2-70)$$

解吸速率 r_d 为

$$r_d = k_d \theta_A^2 \quad (2-71)$$

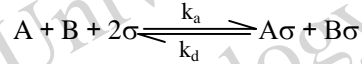
吸附净速率 r 为

$$r = r_a - r_d = k_a P_A (1 - \theta_A)^2 - k_d \theta_A^2 \quad (2-72)$$

当吸附达到平衡时, $r = 0$, 则

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A P_A}}{1 + \sqrt{K_A P_A}} \quad (2-73)$$

对于多组分吸附, 设反应分子 A 和 B 同时吸附在催化剂表面上:



若分子 A 和 B 在催化剂表面的覆盖率分别为 θ_A 及 θ_B , 则催化剂自由表面为 $(1 - \theta_A - \theta_B)$ 。对于 A 分子, 吸附速率 $(r_a)_A$ 和解吸速率 $(r_d)_A$ 分别为

$$(r_a)_A = k_{aA} P_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (2-74)$$

$$(r_d)_A = k_{dA} \theta_A \quad (2-75)$$

A 分子吸附净速率 r_A 为

$$r_A = k_{aA} P_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_{dA} \theta_A \quad (2-76)$$

同理, B 分子的吸附速率 $(r_a)_B$ 和解吸速率 $(r_d)_B$ 分别为

$$(r_a)_B = k_{aB} P_B (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (2-77)$$

$$(r_d)_B = k_{dB} \theta_B \quad (2-78)$$

B 分子吸附净速率 r_B 为

$$r_B = k_{aB} P_B (1 - \theta_A - \theta_B) - k_{dB} \theta_B \quad (2-79)$$

当吸附平衡时, $r_A = 0$, $r_B = 0$, 由(2-76)和(2-79)可得

$$\theta_A = K_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (2-80)$$

$$\theta_B = K_B P_B (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (2-81)$$

联立求解上述二式, 可得

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (2-82)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (2-83)$$

由此可见, 双组分同时吸附时, 一种气体的吸附对另一种气体的吸附会产生抑制作用。

若吸附组分多于两个, 可导得类似的吸附等温式。对于有几种不同分子同时被吸附, 则分子 i 的覆盖率为

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i P_i} \quad (2-84)$$

朗格缪尔吸附模型形式简洁, 能较好地说明化学吸附的作用机理, 具有较大理论意义和实用价值。

2. 真实吸附模型

不满足理想吸附条件的吸附, 都称为真实吸附。以焦姆金(T. Jovanović)和弗隆德里希(Freundlich)为代表提出不均匀表面吸附理论, 真实吸附模型认为固体表面是不均匀的, 各吸附中心的能量不等, 有强有弱。吸附时吸附分子首先占据强的吸附中心, 放出的吸附热大。随后逐渐减弱, 放出的吸附热也愈来愈小。由于催化剂表面不均匀性, 因此吸附活化能 E_a 随覆

盖率的增加而线性增加，解吸活化能 E_d 则随覆盖率的增加而线性降低，即

$$E_a = E_a^0 + \alpha\theta_A \quad (2-85)$$

$$E_d = E_d^0 + \beta\theta_A \quad (2-86)$$

式中 E_a^0 、 E_d^0 为覆盖率等于零时的吸附活化能和解吸活化能， α 、 β 为常数。

将式(2-85)及式(2-86)代入吸附速率一般式，可得

$$r = r_a - r_d = k_{a0} \exp\left(-\frac{E_a^0}{RT} - \frac{\alpha\theta_A}{RT}\right) P_A \cdot f(\theta_A) - k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d^0}{RT} + \frac{\beta\theta_A}{RT}\right) f'(\theta_A) \quad (2-87)$$

式(2-87)中 θ_A 变化在中等覆盖度的范围内， $f(\theta_A)$ 的变化对 r_a 的影响要比 $\exp\left(-\frac{\alpha\theta_A}{RT}\right)$ 的影响小得多， $f(\theta_A)$ 可近似地归并到常数项中去。同理 $f'(\theta_A)$ 对 r_d 的影响要比 $\exp\left(\frac{\beta\theta_A}{RT}\right)$ 的影响小得多， $f'(\theta_A)$ 也可近似并入常数项中去，由此可得

$$r = r_a - r_d = k'_a P_A \exp(-g\theta_A) - k'_d \exp(h\theta_A) \quad (2-88)$$

式中：

$$k'_a = k_{a0} \cdot f(\theta_A) \cdot \exp\left(-\frac{E_a^0}{RT}\right), \quad g = \frac{\alpha}{RT};$$

$$k'_d = k_{d0} \cdot f'(\theta_A) \cdot \exp\left(-\frac{E_d^0}{RT}\right), \quad h = \frac{\beta}{RT};$$

当吸附达到平衡时， $r = 0$ ，故

$$k'_a P_A^* \exp(-g\theta_A) = k'_d \exp(h\theta_A) \quad (2-89)$$

$$(g + h)\theta_A = \ln \frac{k'_a P_A^*}{k'_d} \quad (2-90)$$

$$\text{令 } f = g + h = \frac{\alpha + \beta}{RT}, \quad K_0 = \frac{k'_a}{k'_d}$$

则

$$\theta_A = \frac{1}{f} \ln(K_0 P_A^*) \quad (2-91)$$

式(2-91)为单组分不均匀表面吸附等温方程，又称焦姆金吸附等温式，适用于中等覆盖率的情况。如果 P_A 等于 0 或 1，显然不符合实际情况，表明该模型也有其自身的缺陷。检验吸附过程是否符合焦姆金吸附等温式，须用实验验证，即 θ_A 与 $\ln P_A$ 是否呈线性关系。若符合，则直线的斜率为 $1/f$ ，截距为 $\frac{1}{f} \ln K_0$ 。许多实验数据是符合这一方程的。

另一真实吸附模型为

$$\theta_A = K P_A^{1/e} \quad (2-92)$$

此式称为弗隆德里希吸附模型，与焦姆金模型类似，也认为吸附与解吸随覆盖率不同而有差异，但认为吸附与解吸活化能与覆盖率呈对数指数关系。

因此，根据不同的模型假设可以得到不同的吸附等温方程，具体应用时必须注意实际过

程是否符合或接近所选模型的假设条件，并经过实验验证。

2.3.4 气固相催化反应动力学表达式

气固相催化反应过程往往由吸附、反应和脱附过程串连组成。因此动力学方程式推导方法，可归纳为如下几个步骤：

假定反应机理，即确定反应所经历的步骤；

决定速率控制步骤，该步骤的速率即为反应过程的速率；

由非速率控制步骤达到平衡，列出吸附等温式；如为化学平衡，则列出化学平衡式；

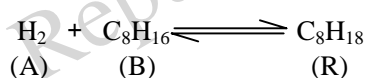
将上列平衡关系得到的等式，代入控制步骤速率式，并用气相组分的浓度或分压表示，即得到动力学表达式。

根据理想表面吸附模型和真实吸附模型可推导出两种不同类型的动力学表达式。

1. 双曲线型的动力学表达式。

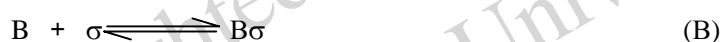
豪根(Hougen)和华生(Watson)根据理想表面吸附模型导出几种不同控制步骤的动力学方程式，前提是假定吸附和解吸均符合朗格缪尔吸附等温式。

例 2-4 在 Ni 催化剂上的混合异辛烯加氢生成异辛烷反应



假定反应机理是分子态吸附的氢和吸附的异辛烯反应，按均匀表面吸附模型对不同控制步骤导出相应的动力学方程式。

该反应的反应机理由下列四个步骤组成：



式(A)和(B)表示气相组分 A、B 在表面吸附，与活性中心 σ 形成表面化合物 $\text{A}\sigma$ 和 $\text{B}\sigma$ ，式(C)为表面反应过程，生成产物表面化合物 $\text{R}\sigma$ ，式(D)为产物表面化合物的解吸过程，释放出气相产物 R 和活性中心 σ 。

对上述四个过程，可分别写出速率方程：

$$r_A = k_{aA} P_A \theta_V - k_{dA} \theta_A \quad (\text{E})$$

$$r_B = k_{aB} P_B \theta_V - k_{dB} \theta_B \quad (\text{F})$$

$$r = k_S \theta_A \theta_B - k_{-S} \theta_R \theta_V \quad (\text{G})$$

$$r_R = k_{dR} \theta_R - k_{aR} P_R \theta_V \quad (\text{H})$$

$$\theta_V = 1 - \theta_A - \theta_B - \theta_R \quad (\text{I})$$

当反应过程属表面反应控制时，其他三步非速率控制步骤均达到平衡，即 $r_A = r_B = r_R = 0$ ，可得

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R} \quad (\text{J})$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R} \quad (K)$$

$$\theta_B = \frac{K_R P_R}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R} \quad (L)$$

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R} \quad (M)$$

过程速率由表面反应速率 r 决定，将上述关系代入式(G)，可得动力学表达式

$$(-r_A) = \frac{k(P_A P_B - P_R / K)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2} \quad (2-93)$$

式中 P_A 、 P_B 、 P_R ——组分 A、B、R 在流体中的分压；
 K_A 、 K_B 、 K_R ——组分 A、B、R 的吸附平衡常数；
 k ——动力学常数；
 K ——反应总平衡常数。

同理，当氢吸附控制时，可求得动力学表达式为

$$(-r_A) = \frac{k(P_A - \frac{P_R}{P_B \cdot K})}{(1 + \frac{K_A P_A}{K P_B} + K_B P_B + K_R P_R)} \quad (2-94)$$

由上述动力学表达式可以看出，基于理想吸附模型的动力学方程均属双曲线型。不论其反应类型如何，吸附形式如何，以及速率控制步骤如何，都可以表示成如下形式：

$$\text{反应速率} = \frac{(\text{动力学项})(\text{推动力})}{(\text{吸附项})^n} \quad (2-95)$$

动力学项即反应速率常数 k ，为温度的函数。吸附项表明了催化剂表面被吸附的组分。若某一组分的吸附相对很弱，则可以在吸附项中略去该项。表 2-5 列出了若干反应机理和相应的控制步骤的速率表达式。从表中可以看出，吸附项中的 n 表示涉及到活性点的数目，当 $n = 2$ 则表示涉及两个活性点之间的反应；吸附项中包含有 $\sqrt{K_i P_i}$ 项，表示其中 i 组分是解离吸附；对

A + B \rightleftharpoons R \leftarrow 反应 \rightleftharpoons 吸附项中含有 $\frac{K_A P_A P_B}{K P_B}$ 项或 $\frac{K_{RS} P_R P_S}{P_S}$ 项，则表示 A 的吸附是控制步骤；如果吸附项中包含有 $(\frac{K_{RS} P_R P_S}{P_B})^{1/2}$ 项，则表示 A 的解离吸附控制步骤。

应当指出，对某一反应而言，由假设的各种反应机理与控制步骤，可以得到多个反应速率表达式。即使通过实验数据关联得到了相符的动力学模型，也不能说明所设的机理步骤是正确的。这是因为双曲线模型包含的参数太多，参数的可调范围较大，因此一般总是能够从众多模型和众多参数的拟合中，获得精度相当高的动力学模型。甚至对同一反应，可以有多个动力学模型均能达到所需的误差要求。

表 2-5 某些气固催化反应速率方程

反应类型	反应步骤	反应速率式
	$A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma$	



A	R	* Aσ	Rσ	$r = \frac{k(P_A - P_R/K)}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$
		Rσ	R + σ	
A	R	A + 2σ	2 A _{1/2} σ	$r = \frac{k(P_A - P_R/K)}{(1 + \sqrt{K_A P_A} + K_R P_R)^2}$
		* 2 A _{1/2} σ	Rσ + σ	
		Rσ	R + σ	
A + B	R + S	* A + σ	Aσ	$r = \frac{k(P_A - P_R P_S / K P_B)}{1 + \frac{K_A P_R P_S}{K P_B} + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S}$
		B + σ	Bσ	
		Rσ + Bσ	Rσ + Sσ	
		Rσ	R + σ	
		Sσ	S + σ	

* 假定该步骤为控制步骤

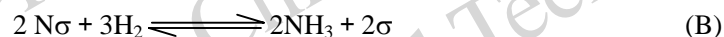
2. 幂函数型的动力学表达式

除上述以理想表面吸附模型为基础的处理方法外, 还有以焦姆金和弗隆德里希的不均匀吸附理论为基础而导出的动力学方程式, 这也许更接近真实吸附过程。不均匀表面吸附理论认为: 由于催化剂表面具有不均匀性, 因此吸附活化能 E_a 与解吸活化能 E_d 都与表面覆盖程度有关。例如焦姆金导出的铁催化剂上氨合成反应动力学方程式为:

$$r_{NH_3} = k_1 P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}} \quad (2-96)$$

可见这种模型为幂函数型 (在大多数情况下)。事实上, 在实际应用中常常以幂函数型来关联非均相动力学参数, 由于其准确性并不比双曲线型方程差, 因而得到广泛应用。而且幂函数型仅有反应速率常数, 不包含吸附平衡常数, 在进行反应动力学分析和反应器设计中, 更能显示其优越性。

例 2-5 根据焦姆金吸附模型, 推导合成氨反应 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 的动力学方程式
解: 由实验测定在铁催化剂上合成氨的反应机理为



第二步(B)不是基元反应, 是为处理方便而写的一个总的反应式。实验测定发现 N_2 的吸附为过程的速率控制步骤, 且吸附符合焦姆金吸附方程, 于是可用式(2-88)来表示反应速率式, 即

$$r_{N_2} = k_a P_{N_2} \exp(-g\theta_{N_2}) - k_d \exp(h\theta_{N_2}) \quad (C)$$

且

$$\theta_{N_2} = \frac{1}{g+h} \ln K_0 P_{N_2}^* \quad (D)$$

第二步反应达到平衡, 所以

$$K_2^2 = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}^*} \quad (E)$$

因为氮的吸附未达到平衡, 所以式(E)中 $P_{N_2}^*$ 不是气相中氮的分压, 而是与 θ_{N_2} 对应的某一

压力，由第二步平衡决定，即

$$P_{N_2}^* = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 K_2^2} \quad (F)$$

代入式(D)得

$$\theta_{N_2} = \frac{1}{g+h} \ln K_0 \cdot \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 K_2^2} \quad (G)$$

将式(G)代入(C)，化简得

$$r_{N_2} = k_a P_{N_2} \cdot \left(\frac{K_0 P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 K_2^2} \right)^{-\alpha} - k_d \left(\frac{K_0 P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 K_2^2} \right)^\beta \quad (H)$$

其中

$$\alpha = \frac{g}{g+h}, \quad \beta = \frac{h}{g+h}, \quad \alpha + \beta = 1 \quad (I)$$

令

$$k_a \left(\frac{K_0}{K_2^2} \right)^{-\alpha} = k_1'; \quad k_d \left(\frac{K_0}{K_2^2} \right)^\beta = k_2' \quad (J)$$

则

$$r_{N_2} = k_1' P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2' \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta \quad (K)$$

对于铁催化剂，由实验测得 $\alpha = \beta = 0.5$ ，所以

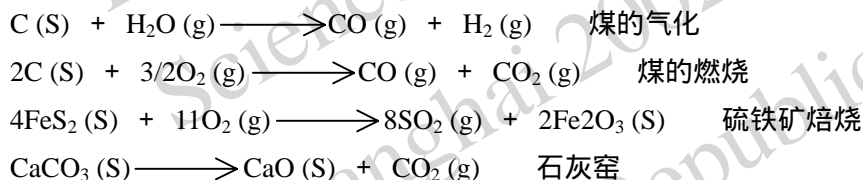
$$r_{N_2} = k_1' P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} - k_2' \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}} \quad (2-97)$$

则

$$r_{NH_3} = 2r_{N_2} = k_1 P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}} \quad (2-98)$$

2.4 流固相非催化反应动力学^[2,8,9]

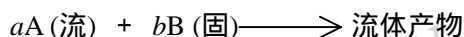
流固相反应除了上述气固相催化反应之外，还有一大类型就是流固相非催化反应，或简称流固相反应。在工业反应过程中的实例有很多，例如：



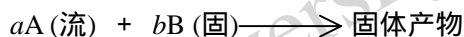
流固相反应与气固相催化反应的最大区别在于：催化反应中固体催化剂虽然参与反应，但从理论上讲催化剂并不消耗或变化；而在流固相反应中，固体物料则直接参与反应，并转化为产物。流固相反应不但常见于气固相反应，还大量应用于液固相反应过程中，如硫及亚硫酸钠制备硫代硫酸钠等。

根据反应产物的相态，一般分为三种情况：

无固体产物产生，产物为流体或能溶解在流体中的物质，如煤的气化燃烧、硫代硫酸钠制取等。反应式可写成



反应产物为固体，如金属表面处理、石灰氮制备等，反应式可写成



反应产物是流体与固体，如硫铁矿焙烧，氧化锌脱硫等。这种反应形式最多，反应式可写成



因此流固相反应中固体变化的形式有两种，一种是固体颗粒大小保持不变，只是一种固体变为另一种固体；另一种是固体颗粒随反应进行而变小，最终消失并转变为流体产物。

根据流固相反应的特征，经过合理简化，由两种常用而简单的流固相反应模型：

1. 整体反应模型

整体反应模型设想流体同时进入整个颗粒，并在颗粒内部各处同时进行反应，因此在反应过程中，整个固体颗粒连续发生变化，反应终了，固体颗粒全部消失，或变为新的固相产物。反应过程如图 2-2 所示。

2. 收缩未反应芯模型

简称缩芯模型。即流体在固体表面发生反应，然后由表及里，反应面不断由颗粒外表面移至中心，未反应芯逐渐缩小，反应终了，如产物仅为流体，则固体颗粒消失；若产物为固体或残留惰性物料，则固体颗粒大小不变。反应过程如图 2-3 所示。大多数流固相反应比较接近缩芯模型，尤其是在固体反应物无孔或孔径很小，反应速率很快而扩散相对较慢时，更适用这一模型。

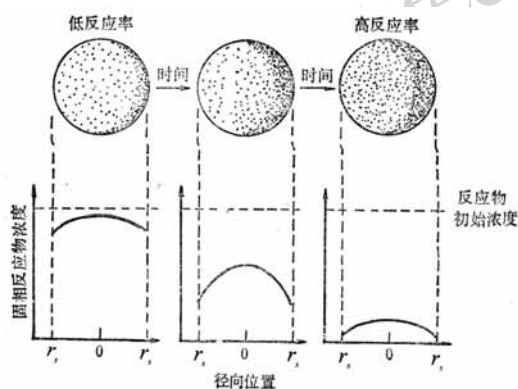


图 2-2 流固相整体反应模型（产物为固体）

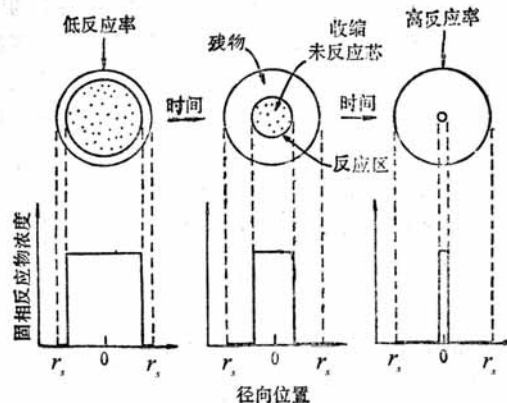
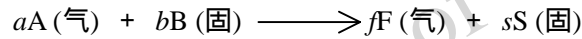


图 2-3 流固相收缩未反应芯模型

上述二种模型是流固相非催化反应的两种理想情况，实际过程往往介于两者之间，固体结构等因素会影响反应与扩散相对速率的大小，因此固体颗粒内的反应过程变得复杂化，已有一些模型可以更好地描述实际反应过程，例如：有限厚度反应模型，微粒模型，单孔模型等。

收缩未反应芯模型是流固相反应最基本的模型，数学处理也比较简单，许多流固相反应都可近似地用此模型描述。下面将根据此模型，简单讨论流固相非催化反应的宏观动力学。

对流固相反应



由于有固体产物，所以固体颗粒大小在反应过程中不变。假定符合收缩未反应芯模型，反应过程按如下步骤进行：

- (1) 气体反应物 A 由气流主体通过气膜扩散到固体颗粒外表面；
- (2) 反应物 A 由颗粒外表面通过产物层扩散到收缩未反应芯的表面；
- (3) 反应物 A 与固体反应物 B 进行化学反应；
- (4) 气体产物 F 通过固体产物层内孔扩散到颗粒外表面；
- (5) 气体产物 F 由颗粒外表面通过气膜扩散到气流主体。

上述步骤与气固相催化反应过程相似。当没有固体产物或惰性残留物时，则没有(2)、(4)两步，颗粒随反应进行不断缩小；当没有气体产物时，则不存在(4)、(5)两步。

根据收缩未反应芯模型，反应界面随反应进行由表及里不断变化，因而是非稳定过程。在推导宏观动力学方程时，假定：

反应界面移动速率远较气相反应物通过产物层的扩散速率为小，反应过程可作拟稳定过程处理。

颗粒内部温度是均匀的。

与流固相催化反应一样，上述流固相反应过程是由一系列串连步骤组成，在稳态下各步骤速率相等。对于一级不可逆反应，按初始条件求解，可以得到固体转化率 x_B 与反应时间的关系，如表 2-5 所示。反应时间和固相转化率 x_B 或颗粒半径比值 R_C / R_S 的关系，如图 2-4 和图 2-5 所示，这也可作为判别流固相反应控制步骤的依据，反应过程可分为气膜扩散控制、化学反应控制和固膜扩散控制三种情况。由表 2-5 和图 2-4、图 2-5 可以看出，固体转化率 x_B 仅仅是反应时间 t 与完全反应时间 t_f 比值的函数。

对流固相反应来说，固体颗粒在整个反应过程中始终保持着它的个体，因而可以把每一个颗粒看作一个间歇的小反应器。固体颗粒在规定的浓度（分压）和温度条件下，其反应转化率必定由反应时间决定，可以实际测定固体转化率 x_B 或残余浓度 $(C_b)_j$ 与反应时间之间的关系，得到

$$(C_b)_j = f(t) \quad (2-99)$$

或 $x_B = \varphi(t) \quad (2-100)$

式中 $(C_b)_j$ ——组分 j 在流体主体中的浓度；

x_B ——固体转化率， $x_B = 1 - \left(\frac{R_C}{R_S}\right)^3$ ；

t ——反应时间

R_C ——颗粒未反应芯半径；

R_S ——固体颗粒反应前半径。

式(2-99)和式(2-100)实际上是宏观动力学方程的积分式，如将上式进行数值微分，则可以得到微分形式的动力学方程式，即

$$R_i = f[T_b, (C_b)_j] \quad (2-101)$$

这就是流固相反应的表观动力学方程。

表 2-5 颗粒大小不变与颗粒缩小时，固体转化率与反应时间关系

类型		气膜扩散控制	固体产物层扩散控制	化学反应控制
颗粒大小不变	球形 $x_B = 1 - (\frac{R_C}{R_S})^3$	$x_B = \frac{t}{t_f}$ $t_f = \frac{\rho_B R_S}{3bk_g C_A M_B}$	$\frac{t}{t_f} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$ $t_f = \frac{\rho_B R_S^2}{6bDeC_A M_B}$	$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$ $t_f = \frac{\rho_B R_S}{bkC_A M_B}$
	小颗粒 斯托克斯区	$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - x_B)^{2/3}$ $t_f = \frac{\rho_B y_i R_S^2}{2bDeC_A M_B}$		$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$ $t_f = \frac{\rho_B R_S}{bkC_A M_B}$
小	大颗粒 $u = \text{常数}$	$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - x_B)^{1/2}$ $t_f = (\text{常数}) (\frac{R_S^{3/2}}{C_A})$		

R_S —— 反应前颗粒半径 x_B —— 固体颗粒转化率 t_f —— 完全反应时间

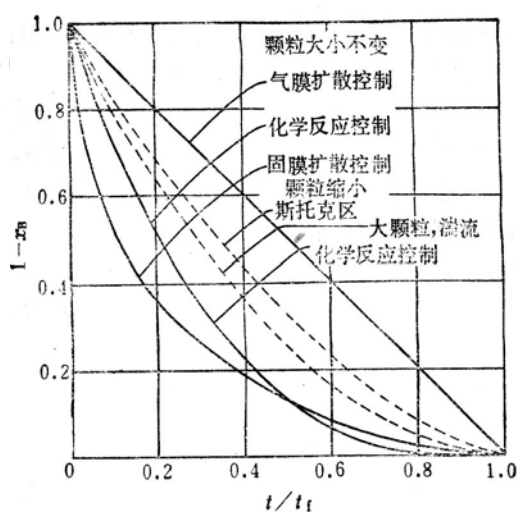


图 2-4 反应时间比值 t/t_f 与固相转化率关系

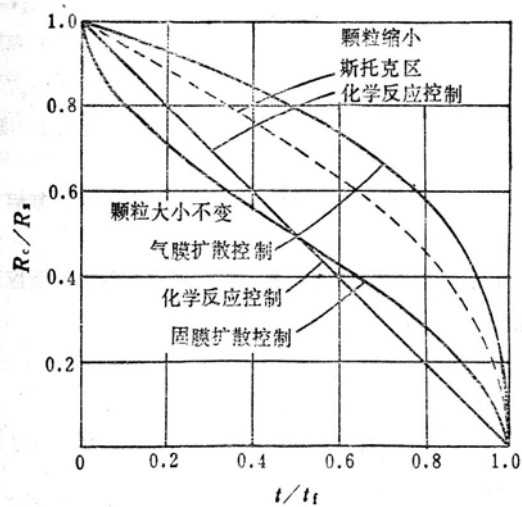


图 2-5 反应时间比值 t/t_f 与 R_c/R_s 关系

本章小结

1. 化学反应过程分为容积反应过程和表面反应过程两类。对于容积反应过程，单位时间的反应转化量与反应相的体积成正比；对于表面反应过程，单位时间的反应转化量与反应相表面积成正比。

2. 排除一切物料传递过程影响的化学反应本身固有的速率和规律称为微观反应速率（或

本征反应速率)和微观动力学(或本征动力学)。包含物料传递过程影响的反应速率和规律称为宏观反应速率(或表观反应速率)和宏观动力学(或表观动力学)。

3. 化学反应动力学的一般形式为

$$r_i = f_C(\bar{C}) \cdot f_T(T)$$

\bar{C} 为浓度向量,代表各组分的浓度。

工业反应过程中,当进料组分给定时,在等温或绝热条件下,由于受化学计量关系的约束,反应动力学规律可表示为:

$$r_i = f_C(C_i) \cdot f_T(T)$$

C_i 为任一组分的浓度。

这是一般化学反应动力学和工程动力学的重要区别之一。

4. 化学反应的速率特征可以概括地表示为反应速率的浓度效应和温度效应。

反应速率的浓度效应以反应级数表征。从工程角度讲,反应级数表示反应速率对组分浓度变化的敏感程度。

反应速率的温度效应以反应活化能表征。活化能的工程意义是表明反应速率对温度变化的敏感程度。

5. 气固相催化反应过程通常由吸附、反应和脱附过程串连组成。动力学表达式可由理想表面吸附模型或真实表面吸附模型推导,分别为双曲线型和幂函数型表达式。

参考文献

- [1] Frost, A.A and Pearson, R.G. :“Kinetics and Mechanism”, 2nd edition, John Wiley&Sons, 1961.
- [2] Levenspiel, O.“Chemical Reaction Engineering”, 2nd edition, John Wiley, New York, 1972.
- [3] 陈敏恒, 翁元垣等编 “ 化学反应工程基本原理 ”, 化学工业出版社, 1982.
- [4] Hill, C.G.“An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design”, John Wiley & Sons. Inc 1977.
- [5] 陈敏恒, 袁渭康 “ 工业反应过程的开发方法 ”, 华东化工学院出版社, 1985.
- [6] Houge, O.A. and Watson K.M. :“Kinetics and Catalysis”, New York Wiley and Sons. Inc 1947.
- [7] 李绍芬编 “ 化学和催化反应工程 ” 化学工业出版社, 1986.
- [8] Smith J.M. “Chemical Engineering Kinetics”, Third Edition, McGraw-Hill Book Company, 1981.
- [9] 黄恩才, 刘国标 “ 化学反应工程 ” 化学工业出版社, 1996.

习题

2-1 某一反应化学计量式为 $A + 2B \longrightarrow 2P$, 若以反应物 A 表示的反应速率为 $(-r_A) = 2C_A^{0.5}C_B$, 试写出以反应物 B 和产物 P 表示的反应速率式。

2-2 反应速率式 $(-r_A) = k_c C_A^n = k_p p_A^n$ 表示, 假定反应速率 $(-r_A)$ 以 $mol/m^3 \cdot h$ 表示, 试写出反应级数 n 为 0, 1, 2 时 k_c 和 k_p 的单位。

2-3 某工厂在间歇反应器中进行两次试验, 初始浓度相同并达到相同的转化率, 第一次试验

在 20 下进行 8 天，第二次试验在 120 下进行 10 分钟，试估计反应活化能。

2-4 有下列两个反应：

(1) C_2H_4 的二聚反应，反应温度 200 ，反应活化能 $E = 156.9KJ/mol$

(2) C_2H_6 的二聚反应，反应温度 200 ，反应活化能 $E = 104.6KJ/mol$

为使反应速率提高一倍，计算所需提高的温度为多少？并讨论所计算的结果。

2-5 一般反应温度上升 10，反应速率增大一倍（即为原来的 2 倍）。为了使这一规律成立，活化能与温度间应保持如何关系？并求出下列温度的活化能。

温度(K)：300，400，600，800，1000。