

第十章

反应动力学的实验测定



化学反应动力学

物理化学领域——主要着重于化学反应历程和反应机理。

化学反应工程的角度——掌握化学反应规律，建立可用于反应器数学模型计算的动力学方程，以便实现工业反应过程的优化。

化学反应动力学的分类

微观动力学和宏观动力学

微观动力学：从分子尺度出发，考察化学反应进行的动力学规律，反应速率方程常常采用基于简化的反应机理假设而得到的指数形式和双曲线形式，可以被用于反应工程计算，或与传递过程相结合，

宏观动力学：包含了传递过程的影响

均相动力学和非均相动力学

对于复杂的反应过程的动力学研究，工业过程开发的重点在于掌握反应规律和选择率的影响因素，而不在于反应机理的剖析，动力学研究的目的是为工业反应器选型、设计、操作和控制提供依据。

反应动力学研究必须解决准确的**实验测定技术**和**有效的实验方案**。

实验测定技术：包括组成、温度、流量和压力等测量。

实验方案：指测定反应动力学的实验反应器类型、实验条件及数据处理方法等。另外，在测定反应动力学时，必须对测量误差的大小及参数精度作出估计。

测定反应动力学的任务是研究化学反应的特征和规律。

反应动力学的一般表达式

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**。一般都可写成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**：

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

反应速率的浓度效应通常采用三种形式:

幂函数型 $(-r_A) = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots$

首选——简单明确，应用方便，数据处理简单，模型参数容易确定

常用于均相以及非理想吸附的气固催化反应

双曲线型 $(-r_A) = \frac{kC_A^\alpha C_B^\beta \dots}{[1 + k_A C_A + k_B C_B + \dots]^n}$

在理想吸附的气固催化反应中应用

级数型 $(-r_A) = a_0 + a_1 C_A + a_2 C_A^2 + \dots$

在对反应特征了解甚少时采用的数值回归模型

10.1 反应动力学的实验测定方法

反应动力学实验实际上是测定在一定温度、一定浓度下的反应速率，从而获得反应活化能与反应级数。

反应动力学实验测定与一般的工艺试验的区别：

两者具有不同的目的及与之相应的不同的实验设备。

一般的工艺试验：目的在于考察所选择的工艺方案的可行性与经济性，设备和反应工艺条件等一般尽可能和工业条件相近，由此获得的是不同条件下的转化率和选择率。但是为了达到一定的工艺指标，其工艺条件和转化率等往往只取很窄的区间；另一方面，反应器内通常会存在温度分布与浓度分布。因此，在这种设备中获得的实验数据，很难获得反应速率和浓度的函数关系。

10.1 反应动力学的实验测定方法

反应动力学测定：通常要求反应器内具有单一的浓度和单一的温度，并能获得该条件下的反应速率（不是转化率）。为满足实验数据的精度要求，反应动力学测定往往是独立于工艺试验之外单独进行。

根据反应速率的温度效应与浓度效应的相互独立性，动力学方程的确定可以分为二步：

首先固定反应温度，取得浓度与时间的函数关系；然后确定温度与反应速率常数间的函数关系，从而获得完整的反应动力学方程。

10.1.1 反应动力学实验的准备

要获得反应动力学数据，应该注意到两方面的问题：精确的测定技术和合理的实验方案。

预实验包括以下几方面：

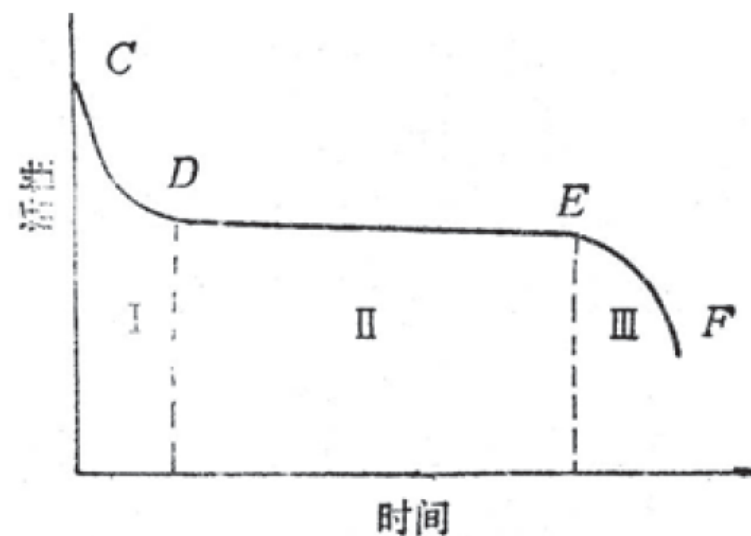
1. 空白试验。

考察反应器材质对反应过程可能存在的催化作用或阻滞作用。对均相反应，可在相同实验条件下，观察不同反应器体积的实验结果。对非均相反应，则可在相同条件下，考察未加催化剂时反应的实验结果，以判明材质的影响。

10.1.1 反应动力学实验的准备

2. 催化剂稳定性试验。

对于催化反应过程，催化剂活性随反应时间的变化。即存在初活性阶段Ⅰ、活性稳定阶段Ⅱ及失活阶段Ⅲ。催化剂失活往往由催化剂中毒或结炭等造成，与初活性阶段一样属活性不稳定阶段。动力学测定应在催化剂活性稳定的条件下进行。



催化剂活性与时间

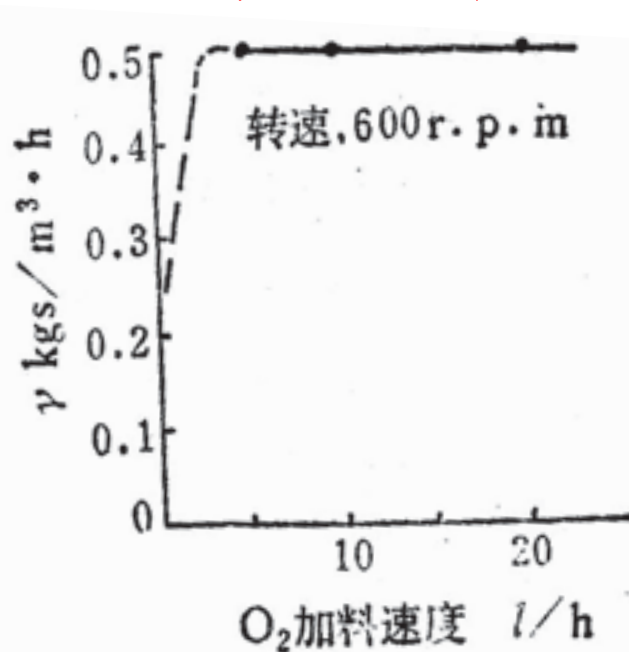
10.1.1 反应动力学实验的准备

3. 扩散影响的消除。

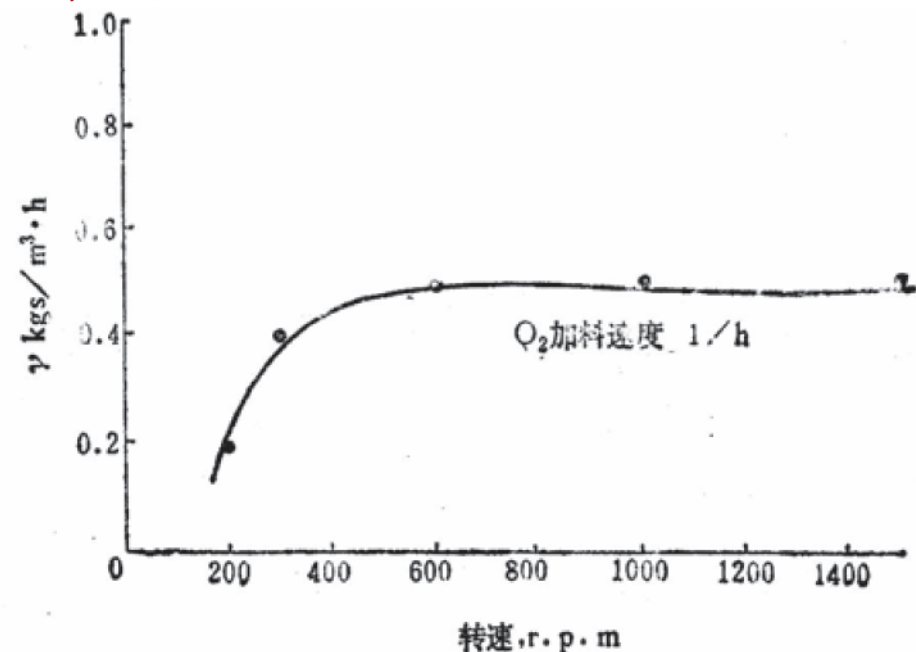
由非均相反应过程分析可知，反应分子经扩散传递过程后才能相互发生反应。为测定反应本征动力学，必须排除传递过程的影响。对气液相反应，为了消除气液界面的传质阻力，应选择一定的搅拌速度和气体流速。

10.1.1 反应动力学实验的准备

正丁基硫醇的空气氧化动力学研究



(a)

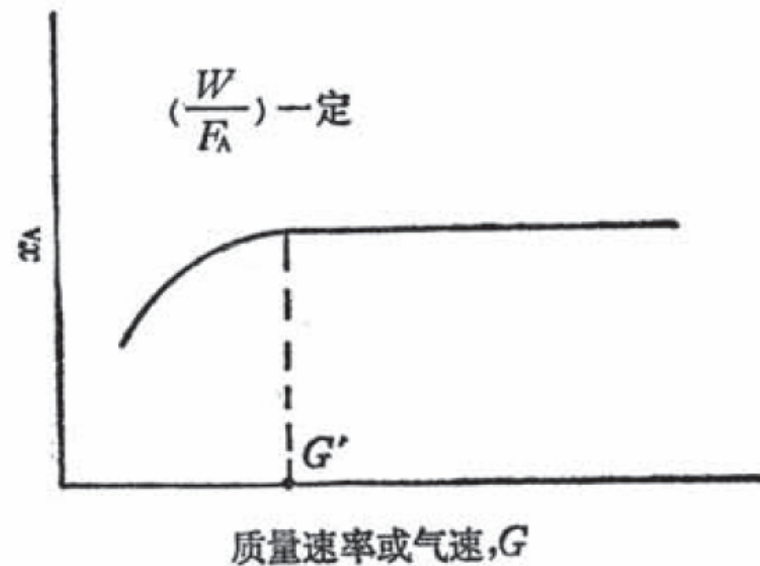


(b)

进料速度、搅拌转速对反应速率的影响

10.1.1 反应动力学实验的准备

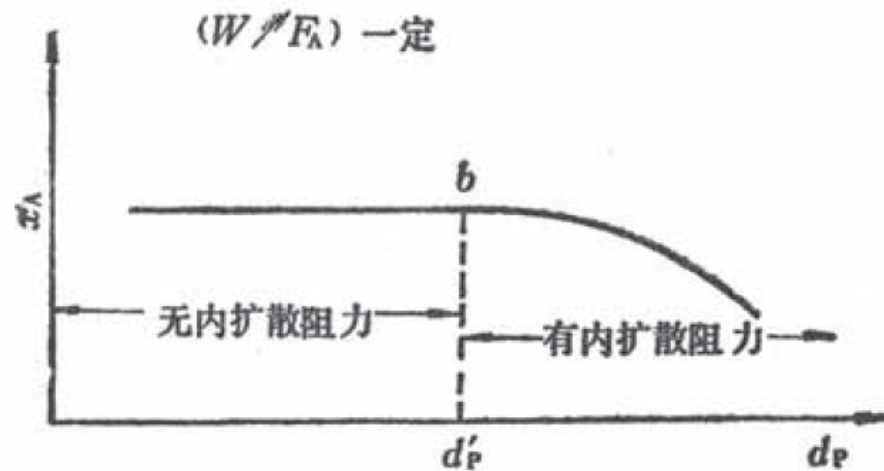
消除外扩散影响的实验，应在保持接触时间不变（即 $W/F_A = \text{定值}$ ）的条件下，考察气体通过床层线速度或质量流率与反应转化率的关系。



外扩散影响的检验

10.1.1 反应动力学实验的准备

消除内扩散的实验，也应在接触时间不变（即 $W/F_A = \text{定值}$ ）的条件下，考察颗粒直径变化与反应转化率的关系



内扩散影响的检验

10.1.1 反应动力学实验的准备

4. 传热条件。

对于传热而言，应采用不存在明显温度梯度的等温反应器，或者采用绝热反应器。

5. 流动条件。

反应器内流动状态应尽量接近平推流，或者接近全混流状态下进行实验。

10.1.2 动力学实验测定方法

确定反应速率方程式分作两步：

首先反应温度不变，确定反应速率与浓度的函数关系；然后确定反应温度与反应速率常数间的函数关系，就可以得到完整的反应速率方程式。

确定动力学参数的方法主要有二种：微分法和积分法。

1. 积分法

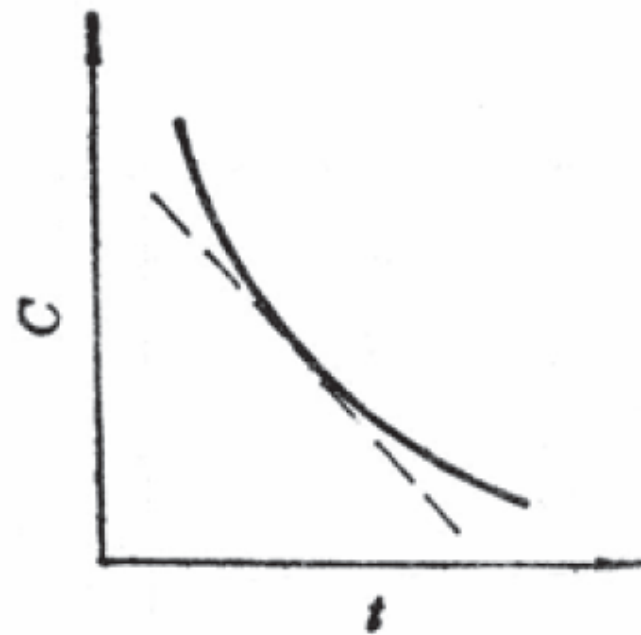
在动力学实验时，不同条件下测得的组分浓度（或转化率）及产品组分生成率与停留时间关系的数据，是经历了一定反应历程累积的结果，这种方法称积分法。

10.1.2 动力学实验测定方法

搅拌釜中进行间歇均相反应

反应速率应为图上曲线在该点处的导数

实验曲线本身是实验点的拟合结果，无论是实验点还是拟合方法都难免存在误差，而这些误差引起的斜率的误差可以很大

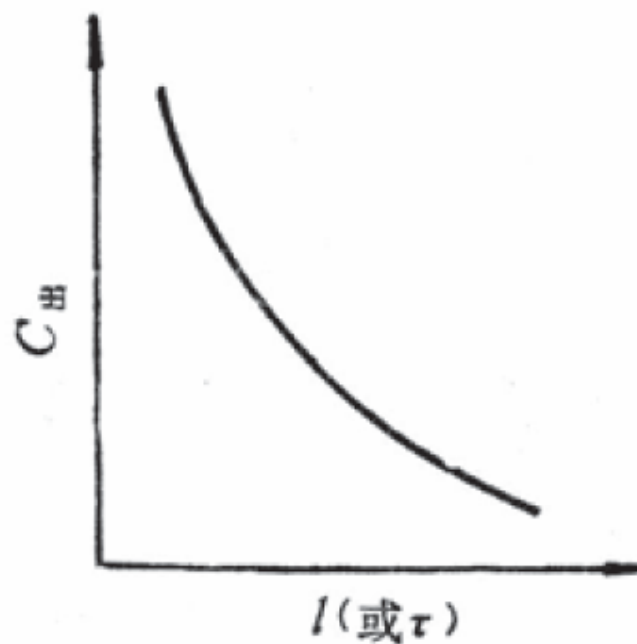


间歇实验曲线

10.1.2 动力学实验测定方法

管式反应器内进行非均相催化反应

浓度仍然沿管长变化，
得到的实验数据是出口浓度
对反应管长（即停留时间）
的曲线



连续实验曲线

10.1.2 动力学实验测定方法

反应结果唯一地由化学动力学决定——可以将预先假设的、例如幂函数形式的反应动力学进行积分，得到浓度与时间的函数关系。（表10-1）

可以对假定的函数关系采用实验数据进行标绘，若符合线性关系就可以进一步确定反应级数和反应速率常数。

图解法的优点：

容易地显示线性关系与线性偏差，可以方便地识别实验误差引起的离散点。

10.1.2 动力学实验测定方法

I 恒容系统简单反应的反应速率及其积分式

反应系统		反应速率式	反应速率积分式	直线方程		
n	反应式			函数关系	斜率	截距
0	$A \longrightarrow P$	$(-r_A) = k$	$C_A = C_{A0} - kt$	$C_A \propto t$	$-k$	C_{A0}
1	$A \longrightarrow P$	$(-r_A) = kC_A$	$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt$	$\ln C_A \propto t$	$-k$	$\ln C_{A0}$
2	$A \longrightarrow P$ $A+B \longrightarrow P$	$(-r_A) = kC_A^2$ $(-r_A) = kC_A C_B$ ($C_{A0} = C_{B0}$)	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_B} = kt$	$\frac{1}{C_A} \propto t$	k	$\frac{1}{C_{A0}}$
	$A+B \longrightarrow P$	$(-r_A) = kC_A C_B$ ($C_{A0} \neq C_{B0}$)	$\ln \left(\frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B} \right) = (C_{A0} - C_{B0})kt$	$\ln \frac{C_A}{C_B} \propto t$	$(C_{A0} - C_{B0})k$	$\ln \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$
n	$A \longrightarrow P$	$(-r_A) = kC_A^n$	$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt$ ($n \neq 1$)	$C_A^{1-n} \propto t$	$(n-1)k$	C_{A0}^{1-n}

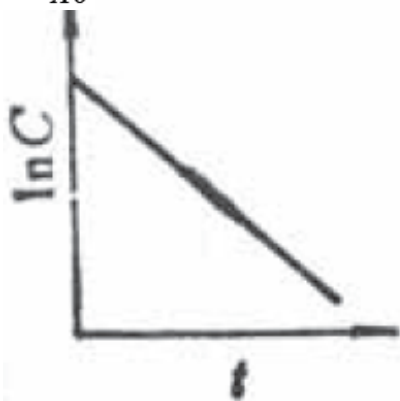
10.1.2 动力学实验测定方法

一级反应

$$\ln C_A \sim t$$

$$-k$$

$$\ln C_{A0}$$

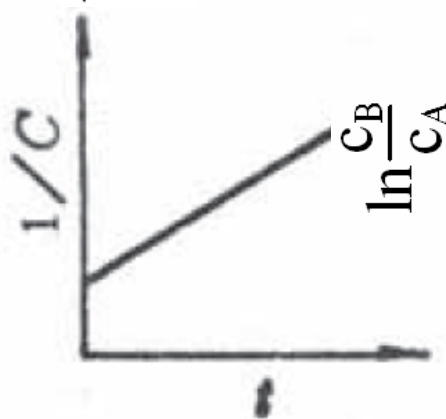


单一反应物的二级反应

$$1/C_A \sim t$$

$$k$$

$$1/C_{A0}$$

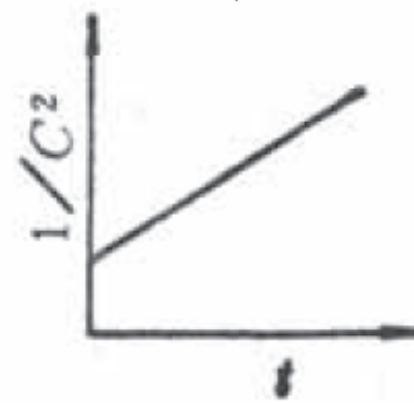


双组分组成的二级反应

$$\ln C_B/C_A \sim t$$

$$(C_{A0} - C_{B0})k$$

$$\ln C_{B0}/C_{A0}$$



幂函数型动力学方程式的积分标绘

例10-1

反应速率方程式的求取

在等温间歇反应器中进行如下液相反应：



实验数据如表所示：

$$C_{A0} = 0.307 \text{ kmol} / \text{m}^3, \quad C_{B0} = 0.585 \text{ kmol} / \text{m}^3$$

$t(\text{h})$	0	1.15	2.90	5.35	8.70
$C_A(\text{kmol} / \text{m}^3)$	0.307	0.211	0.130	0.073	0.038

求：反应动力学方程

例10-1

1. 计算法

根据实验结果，计算

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

假设该反应为二级反应

$$(-r_A) = kC_A C_B$$

$$C_{A0} \neq C_{B0}$$

$$\ln\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \cdot \frac{C_A}{C_B}\right) = (C_{A0} - C_{B0})kt$$

例10-1

计算结果

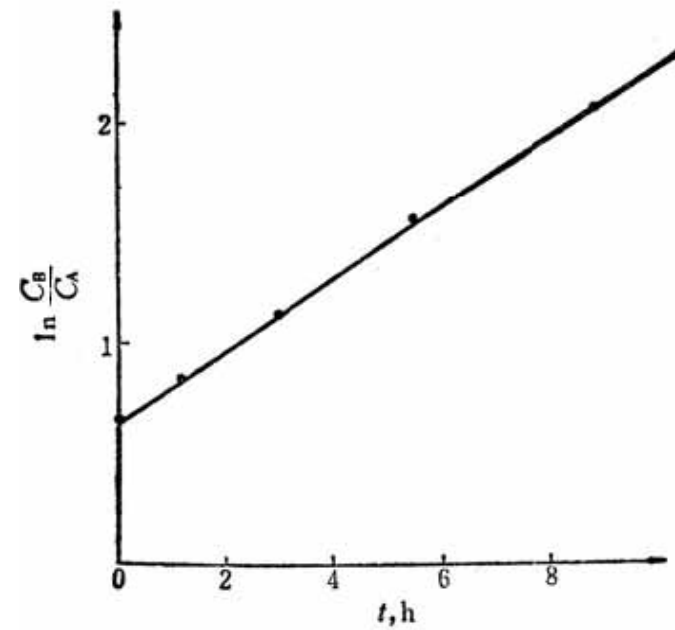
t	0	1.15	2.90	5.35	8.7
C_A	0.307	0.211	0.130	0.073	0.038
C_B	0.585	0.489	0.408	0.351	0.316
$-\ln \frac{C_A}{C_B}$	0.645	0.841	1.144	1.570	2.118
k		0.6123	0.6189	0.6223	0.6092

例10-1

2. 作图法

$$-\ln \frac{C_A}{C_B} \sim t$$

$$k = 0.6187$$



10.1.2 动力学实验测定方法

积分法的数据处理是用积分式直接拟合实验数据，采用积分法必须具备如下的条件：

(1) 无返混或返混极小；(2) 反应动力学较简单。

积分法也适用于双曲线型速率式，此时待定的参数是反应速率常数 k 与吸附平衡常数 K_A 。通常，无论幂函数式还是双曲线式，积分法所确定的参数不能超过两个，如幂函数式的 k 、 n ，双曲线式的 k 、 K_A 。

当反应级数为分数级，或同时存在多个反应，积分法非常麻烦，结果的可靠性显著降低——用最优化方法进行参数估值，通过计算机编程运算，确定参数并作出误差分析。

10.1.2 动力学实验测定方法

2. 微分法

根据不同实验条件下测得的反应速率，直接由速率方程确定参数值。

非均相管式反应器中，可以采用高空速操作的手段，使反应物的进出口浓度差只有很小的变化， $\Delta C = C_{\text{出}} - C_{\text{进}}$

进出口浓度变化远小于浓度值 $\Delta C < C$

反应器内的反应物浓度可近似地认为： $C \approx C_{\text{出}} \approx C_{\text{进}}$ 或 $C = \frac{C_{\text{出}} + C_{\text{进}}}{2}$

等容过程的反应速率
$$(-r) = \frac{v\Delta C}{V_R}$$

10.1.2 动力学实验测定方法

微分法得到的是各种不同浓度下的反应速率值，然后，根据所选动力学方程确定相应的参数。

以幂函数型方程为例

$$(-r_A) = kC_A^n$$



$$\ln(-r_A) = n \ln C_A + \ln k$$

10.1.2 动力学实验测定方法

采用微分法测定动力学数据时，存在二个問題：

(1) 由于必须配制成各种可能的包括反应物和产物的浓度——在实际操作中有一定困难。

(2) 实验的精确度问题——更为棘手。

$$C_{\text{进}} = 1.52 \pm 0.05 \text{ mol} / \text{m}^3 \quad \text{其相对误差 } 3.3\%$$

$$C_{\text{出}} = 1.32 \pm 0.05 \text{ mol} / \text{m}^3 \quad \text{其相对误差 } 3.7\%$$

进出口浓度差的相对误差

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta(\Delta C)}{\Delta C} = \frac{1 \pm 0.051 + 1 \pm 0.051}{1.52 - 1.32} = 50\%$$

10.1.2 动力学实验测定方法


实现微分法的最好途径是采用全混流反应器。因为全混流反应器内温度和浓度均一，并且反应器出口浓度等于反应器内浓度，反应速率仍可用式(10-1)求取。这时不要求进出口浓度相近，对分析精度也就不会有苛求。而且通过改变进料量，即改变平均停留时间，就可以改变反应器内的浓度状态，不存在配料问题

当动力学参数较多时，微分法也不能用图解方法进行参数估值，这时可以用最优化方法等进行实验数据处理，确定动力学参数。

10.1.2 动力学实验测定方法

3. 反应活化能与频率因子的确定

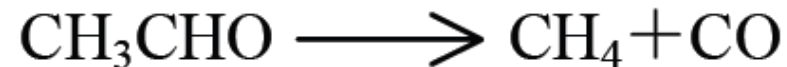
在等温条件下确定反应级数的同时，也获得了该温度下的反应速率常数 k 。改变实验测定的温度水平，可以得到一组反应速率常数 k 与温度 T 的实验数据。

$$k = k_0 e^{-E/(RT)}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

例10-2

反应动力学数据处理方法

在518℃及10330 MPa下于管式反应器中进行乙醛分解反应。



实验在内径为0.330m，床层长度0.80m的积分反应器管中进行。反应管置于温度为518℃的保温炉中，乙醛经汽化后通入反应系统。加料速度由气化温度控制，自反应器出口分析产物。实验结果如下：

流速 ($\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$)	0.130	0.050	0.021	0.0108
乙醛分解率	0.05	0.13	0.24	0.35

试求反应速率方程式。

例10-2

1. 积分法处理

(1) 假设动力学模型 $(-r_A) = kC_A^2$

(2) 写出 $-r_A$ 与转化率关系 x_A

$$\delta_A = \frac{2-1}{1} = 1 \quad \delta_A y_{A0} = 1 \quad C_A = C_{A0} \left(\frac{1-x_A}{1+x_A} \right)$$

低压下视为理想气体

$$C_{A0} = \frac{RT}{P} \quad (-r_A) = k \left(\frac{RT}{P} \right)^2 \left(\frac{1-x_A}{1+x_A} \right)^2$$

代入管式反应器基本方程式

例10-2

积分
$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{k\left(\frac{P}{RT}\right)^2} \int_0^{x_A} \frac{dx}{\left(\frac{1-x_A}{1+x_A}\right)^2}$$

$$k\left(\frac{P}{RT}\right)^2 \cdot \frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{4}{1-x_A} + 4\ln(1-x_A) + x_A - 4$$

转化率 x_A	加料速度		V_R/F_{A0} $m^3 \cdot s \cdot mol^{-1}$	k $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
	$kg \cdot h^{-1}$	$mol \cdot s^{-1}$		
0.05	0.130	8.26×10^{-4}	0.828	3.2×10^{-4}
0.13	0.050	3.18×10^{-4}	2.151	3.3×10^{-4}
0.24	0.021	1.31×10^{-4}	5.220	3.2×10^{-4}
0.35	0.0108	6.82×10^{-5}	10.03	3.3×10^{-4}

例10-2

2. 微分法处理

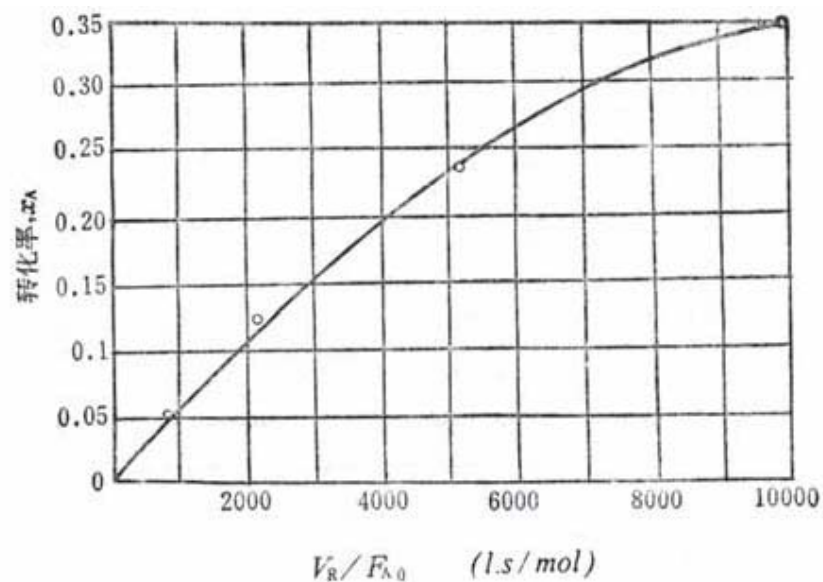
(1) 假设动力学模型

$$(2) \frac{V_R}{F_{A0}} \sim x_A$$

(3) 图解微分

$$\frac{dx_A}{d\left(\frac{V_R}{F_{A0}}\right)}$$

该点转化率的反应速率



例 11-2 图 乙醛分解反应的 $V_R/F_{A0} \sim x_A$ 关系

例10-2

转化率 x_A	图解微分斜率 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	k $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0.05	6.2×10^{-8}	3.2×10^{-4}
0.13	4.9×10^{-8}	3.5×10^{-4}
0.24	2.8×10^{-8}	3.3×10^{-4}
0.35	2.0×10^{-8}	3.5×10^{-4}

用微分法处理数据，所得 k 值也很相近，说明二级反应的假设正确

10.2 测定反应动力学用实验室反应器

根据反应特性，如热效应大小、反应产物的种类、转化率范围等，选用甚至设计合适的实验室反应器。有时还必须考虑一些其他因素，如可靠的取样和分析方法，维持等温，物料停留时间的测准，反应过程的稳定性等。

对于均相反应过程，通常采用间歇反应器、带循环或不带循环的流动管式反应器或全混流反应器。

10.2 测定反应动力学用实验室反应器

对于连续操作的全混釜、带循环流动的管式反应器以及微分反应器，实现等温并不困难。但对间歇反应器或积分操作的管式反应器而言，若不能做到与外界恰当的热交换以维持等温，则可能随时间或位置而呈较大的温度梯度。

如果不能实现等温，则往往采用绝热反应器操作方式，因为此时可将温度梯度与转化率随时间（间歇式反应器）或位置（流动管式反应器）的变化过程明确地关联起来。

10.2.1 均相反应的实验反应器

间歇反应器、管式流动反应器和连续流动搅拌反应器

可用于均相反应动力学实验，反应器操作简单，容易获得反应物浓度对停留时间的关系，然后进行微分处理或积分处理，从而确定反应动力学。

10.2.1 均相反应的实验反应器

1. 间歇反应器

结构简单，一般只需对温度进行恰当调节。充分混合的条件可以保证反应器内达到相同的浓度和温度。因此，反应初始阶段实现相同温度和浓度是一个关键问题，特别是当反应时间与混合时间的数量级可比较时，产生的误差将显著影响动力学实验的准确性。高速搅拌可以有效消除流体内的温度与浓度差异，必要时还可采用外部循环的方法进行强化。

10.2.1 均相反应的实验反应器

1. 间歇反应器

为了获取浓度与时间的变化关系，最好的方法是在反应器内直接测量浓度，可使反应时间与分析测量间不产生时间滞后，也避免取样误差。通常可利用物系某一物性与浓度的关系，间接确定反应物浓度。

例如：对液体用电导或粘度测量，或用光度测量方法。对有分子数变化的气相反应，可由恒压时的体积变化或恒容时的压力变化求得浓度或分压变化。如果只能通过取样然后分析，则必须保证在样品中反应不再进行。

10.2.1 均相反应的实验反应器

2. 管式流动反应器

可以**微分操作**也可**积分操作**。与间歇操作不同的是，这种反应器操作必须保证精确的流体流量，以保证反应器内恒定的停留时间。在不同条件下进行实验时，必须使系统达到稳定状态后才能进行数据测取。

如采用积分法测定反应动力学，必须保证反应器内达到平推流状态，以便应用假设动力学关系的积分式，确定动力学参数。一般要求反应器高的长径比和大的 Re 数。但这会造成较高的压降，对气相反应而言会带来一定的误差。

10.2.1 均相反应的实验反应器

2. 管式流动反应器

对于强放热反应而言，管式反应器常常不能做到等温操作，需要采取恰当的恒温措施。如管外冷却或加热，反应物稀释等方法。反应物循环也是一种常用的操作方式，当循环比很大时，如循环比在20以上，这种反应器的特性实际上就与下述的连续流动釜式反应器相同。

10.2.1 均相反应的实验反应器

3. 连续流动搅拌釜式反应器

只要精确调节进出反应器物料流量，釜内达到全混流要求，可以方便地获得一定温度和浓度下的化学反应速率，因而特别适合于微分法处理实验数据。

除了温度控制、流量调节和组分分析等问题外，这种反应器的一个特殊问题是达到稳定状态所需的时间可能较长，获取大量数据所需的工作量会很大。

10.2.2 非均相反应的实验反应器

气液相反应所采用的实验反应器与均相反应相似，气固相反应的实验反应器在功能上可分为**积分反应器**和**微分反应器**以及**无梯度反应器**。

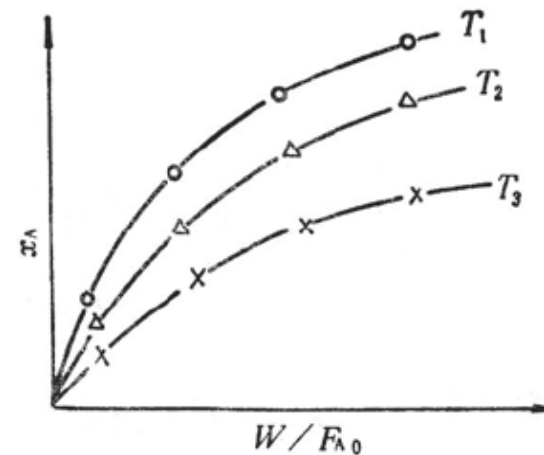
1. 积分反应器和微分反应器

积分反应器的转化率较大。反应物料以一定流速，在恒温下流过反应器，物料浓度沿床层轴向变化，反应器出口组成是整个反应器的积分结果。这种反应器的转化率一般大于20%，**必须保证平推流**以便实验数据的处理。积分反应器不能直接测得反应速率，只能得到出口处浓度（转化率）与停留时间的关系，必须对所获得的数据积分后，才能对实验结果加以分析。

10.2.2 非均相反应的实验反应器

1. 积分反应器和微分反应器

实验方法：
固定反应器体积，如催化剂重量 W ，改变反应物料流量，可以得到转化率 x_A 与 W/F_{A0} 的关系曲线



不同温度下的 $x_A \sim W/F_{A0}$ 曲线

用积分法处理实验数据,可以根据假定动力学的积分式进行分析,用计算或图解确定相应参数。

10.2.2 非均相反应的实验反应器

1. 积分反应器和微分反应器

用微分法处理，则由物料衡算

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dW \quad (11-6)$$

$$(-r_A) = \frac{dx_A}{d(W/F_{A0})} \quad (11-7)$$

$x_A \sim \frac{W}{F_{A0}}$ 求取不同转化率下的反应速率值，然后由微分法或拟合法确定动力学参数。

10.2.2 非均相反应的实验反应器

微分反应器的结构与积分反应器基本相似，只是催化剂较少，反应转化率较低，一般控制在10%以下。由于整个反应器转化率较低，反应器中各截面上的温度、压力、浓度变化都非常小，以致于可视作恒定值。

因此可认为在该转化率范围内，即从反应器进口 x_{A1} 的到出口的 x_{A2} ，反应器内反应速率都一样，即可由下式计算：

$$(-r_A) = \frac{F_{A0}}{W} (x_{A1} - x_{A2})$$

在平均转化率 $\frac{(x_{A1} + x_{A2})}{2}$ 的反应速率

10.2.2 非均相反应的实验反应器

若要测定全部所需转化率范围内的反应速率值，则需由预反应器经过预转化配制进料组成，再与其余物料混合后进入微分反应器，便可获得不同进料组成。

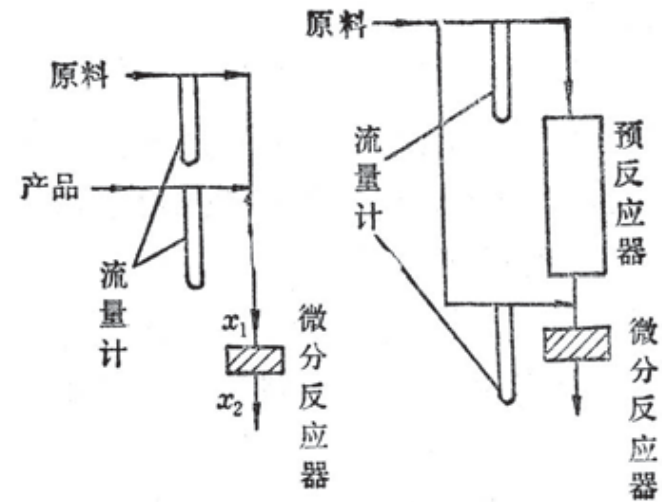


图 11-9 微分反应器进料组成的调节

另一种方法：在积分反应器的恰当位置设置一系列取样口，使相邻取样口间的浓度变化达到可以作微分反应器处理的程度，这种方法对于复杂反应动力学测定特别有用。

10.2.2 非均相反应的实验反应器

为了保证反应物料在反应器中达到平推流，在气固催化反应过程中，床层长度 L 与催化剂颗粒直径 d_p 的比值应满足 $L/d_p \geq 100$ 。同时，为保证良好的流动状态及传质传热要求，应使反应器直径 d_t 与颗粒直径 d_p 之比在6~10之间，并避免沟流、局部不均匀及壁效应影响。

10.2.2 非均相反应的实验反应器

积分反应器:

结构简单，转化率较高，所以容易满足分析测试要求，同时易于全面考察副反应和产物对反应过程的影响，对过程开发研究颇为适用。缺点是数据处理较为繁复，若用图解微分法处理会带来较大误差。

微分反应器:

优点是可以直接得到反应速率，数据处理较简单，容易实现等温要求。但对分析精度要求较高，往往成为主要困难，而配料的复杂性则是微分反应器的另一难点。

10.2.2 非均相反应的实验反应器

2. 无梯度反应器

循环反应器:

为了消除温度梯度和浓度梯度，提高实验准确性，克服由于转化率低而造成的取样分析困难，可采用把反应后的部分气体循环返回反应器的循环流动式反应器。循环反应器综合了微分反应器和积分反应器的优点，摒弃了它们的主要缺点。

根据循环方式不同，可分为外循环无梯度反应器和内循环无梯度反应器。

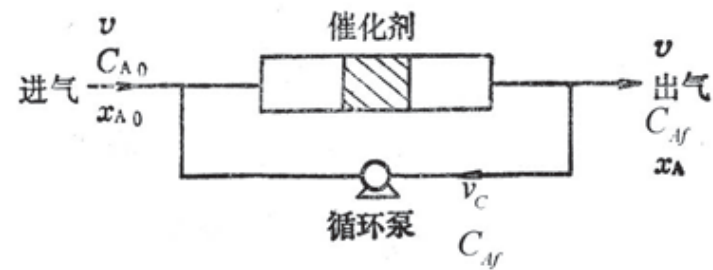
10.2.2 非均相反应的实验反应器

2. 无梯度反应器

外循环反应器：将大量气体物料在反应器出口处循环返回流动。这部分气体物料与新鲜进料气体混合后，再通过催化剂层。在稳态、恒容条件下，离开系统的气体量等于新鲜气体进料量。

循环比为：

$$R = \frac{v_c}{v}$$



外循环反应器示意图

10.2.2 非均相反应的实验反应器

2. 无梯度反应器

如果循环比足够大，则催化剂床层进出口间转化率差很小，可看作在恒定的反应组分浓度下操作。同时，新鲜物料与反应器出口物料之间的浓度差可以很大。其反应速率为：

$$(-r_A) = \frac{F_{A0}}{W} (x_{Af} - x_{A0})$$

外循环反应器的缺点：由于整个系统的自由体积较大，反应器操作达到定常状态所需时间较长，而且当催化反应与其它均相反应并存时，会造成较大的误差。

10.2.2 非均相反应的实验反应器

内循环反应器是反应气体在反应器内部进行循环流动的反应器。结构紧凑，反应器内自由体积很小，克服了外循环反应器的缺点，得到了较快发展，成为气固催化反应动力学研究最常用的装置之一。

大致可分为两大类：

- *固体催化剂颗粒处于运动状态的
- *催化剂颗粒固定不动的

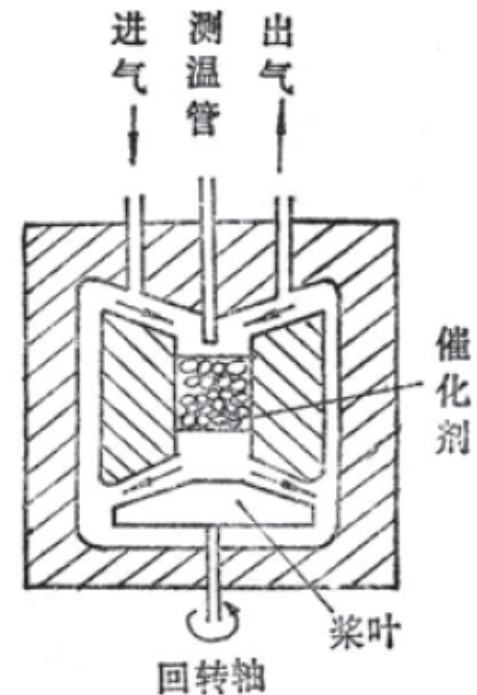


图 11-11 内循环反应器示意图

10.2.2 非均相反应的实验反应器

固体催化剂颗粒处于运动状态：

催化剂装载于篮筐内，随搅拌轴一起旋转，搅拌轴上下设有搅拌叶轮，以搅拌反应物料，造成气体的充分混合和气固相间的相对运动，达到气相主体浓度均一和温度均一，并消除外扩散的影响。

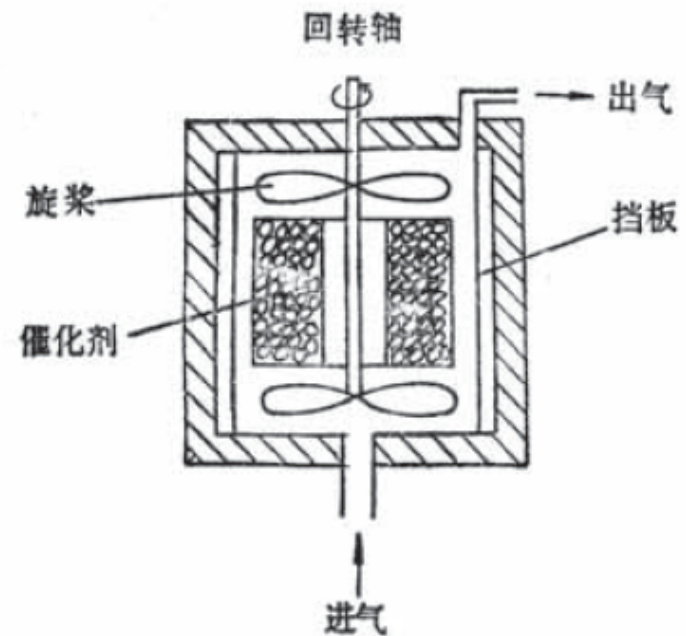


图 11-12 转筐式反应器示意图

10.2.2 非均相反应的实验反应器

催化剂颗粒固定不动:

采用涡轮搅拌器使气体在催化剂与自由空间内循环流动，高速搅拌足以排除外扩散的影响，并使反应器内温度与浓度均匀。

所有循环反应器都必须检验返混程度是否充分，也即反应器内是否消除了浓度梯度。这种无梯度反应器的特性与连续流动搅拌釜式反应器并无二致，数据处理方法也完全一样。

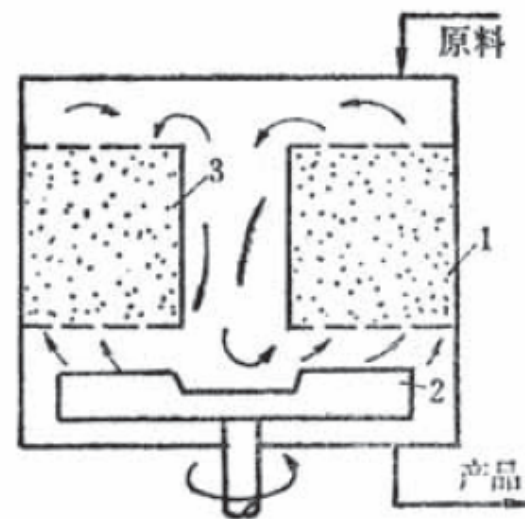


图 11-13 内循环反应器

1-催化剂层；2-离心叶轮；3-中心管

10.3 动力学测试的精度

了解内容

10.4 模型的检验和模型参数的估值

对于由实验反应器得到的实验数据进行动力学数据处理时，需要解决两个问题：

一是确定合适的动力学模型，包括模型建立和模型识别；二是确定动力学模型参数，包括反应级数、反应速率常数及平衡常数等，也称参数估值，最终建立反应动力学方程式。

如果是复杂反应动力学研究，则还需通过预实验剖析反应过程特征，决定反应基本网络，然后再进行反应动力学研究。

10.4 模型的检验和模型参数的估值

模型的建立和筛选

动力学初步实验测定



确定影响化学反应的相关因素，特别是敏感因素



根据已有的物理化学知识，推断出可能的反应机理



导出一系列可能的函数形式

10.4.1 经典方法

将模型线性化，然后用图解法或数值法处理实验数据，利用直线性来检验模型的正确性，并由此求出模型参数。

若动力学模型为幂函数型的，可用对数的方法线性化

$$(-r_A) = kC_A^n \longrightarrow \ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A$$

满足线性关系则证明幂函数模型的适用性

用积分法处理实验数据，利用表10-1列出的积分关系式进行线性标绘，并获得相应的参数值。

10.4.1 经典方法

对于反应速率的温度效应

$$k = k_0 e^{-E/(RT)} \longrightarrow \ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0$$

如果不能在全定义域获得线性关系，也可分段近似作线性处理，并认为在不同的浓度范围内反应级数将发生变化或在不同温度范围内活化能将有所变化。

分段的幂函数对单调函数有广泛的适用性，它是幂函数广泛地作为经验模型而使用的主要原因。

10.4.1 经典方法

动力学模型为双曲线型时

$$(-r_A) = \frac{k \cdot P_A}{1 + K_A P_A} \longrightarrow \frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{P_A} + \frac{K_A}{k}$$

若动力学函数的变量多于一个，虽然可对变量进行单个线性化，但必须保证其它变量恒定不变，这实际上是难以做到的。

↑
经典的动力学处理方法难以奏效

10.4.2 统计学方法进行模型识别和参数估计

无论动力学的复杂与否，都可以通过基于统计学的数据处理方法来解决，包括参数回归、模型检验及方差分析等。

必须从经典的方法开始动力学分析，使统计的方法得到最好的应用。

基于统计学原理发展的数据处理方法，如残差分析方法、最小二乘法等

10.4.2 统计学方法进行模型识别和参数估计

对于一般的函数关系

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2^2 + \dots$$

b_0 , b_1 , b_2 为待定参数, x , y 分别为自变量与因变量。

最小二乘法的原则是使残差的平方和最小

$$S = \sum_{i=1}^M (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min$$

目标函数值

实验数据组数

实验测定值

模型计算值

变量 y 可以是反应速率或反应产物收率等。

10.4.2 统计学方法进行模型识别和参数估计

残差分析法：将残差与各有关独立变量，如分压、时间等进行标绘，观察残差与各有关独立变量有无相关关系，可以判断模型的适用性，并发现其中的缺陷。

对于特别复杂的反应体系如烃类裂解、重整等往往涉及上百种组分，这时动力学模型本身已极为复杂，更无从进行检验，对于这样的体系已发展成各种**集总 (lumping) 方法**，将上百种组分重新组成若干个有效组分，然后按此建立简化了的动力学模型。

10.5 反应动力学测定的必要性

反应动力学的精确测定是一项独立于工艺试验之外的专门实验。它不但要求满足实验精度的特定设备，并且在具体进行时又有相当可观的实际工作量——在进行动力学测定之前必须首先判定其测定的必要性。

精确的反应动力学和大型工业反应器内的各种传递模型——采用基本的理论和计算方法即数学模型方法——进行反应器的精确设计和过程优化。

从化学反应工程的观点出发，机理的、定性的、半定量的动力学特征研究应当是结合工艺试验进行的重要任务。只有当工业反应器的传递模型足够可靠时，精确的动力学实验才是必要的，并可用于数学模拟放大。

本章小结

1. 化学反应动力学研究和测定是反应器选型、反应过程优化及确定操作条件的基础。在工业应用上则要求获得实用且可靠的反应动力学规律。
2. 反应动力学测定方法主要有二种，一种是积分法，另一种是微分法。
3. 动力学测定的实验室反应器大致可分为积分反应器和微分反应器，无梯度反应器是一种特殊设计的、常用的微分反应器。一般而言，积分反应器设备简单，但数据处理困难；微分反应器则设备复杂，而数据处理较为简单。

本章小结

4. 反应动力学模型方法包括反应动力学模型的建立、模型筛选及参数估值。在反应动力学研究中，应着重把握反应动力学特征，探索影响反应过程技术指标的关键因素，为工业反应器的优化和放大提供依据。

