

## 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：在分子水平上，研究基元反应规律及相应的反应机理。

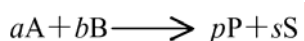
### 2.1 化学反应速率的工程表示

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

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

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。

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。



各组分的变化量符合下列关系（化学反应计量学）：

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

各组分的反应速率

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

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

#### 均相液相反应

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

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

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

(3) 选用催化剂堆积体积。反应速率  $r_V$  单位为  $kmol/(m^3 \cdot h)$

若催化剂颗粒密度  $\rho_S$ ，堆积密度  $\rho_b$ ，则有：

$$W = \rho_S V_S = \rho_b V_b$$

三种速率之间存在的关系为：

$$r_V = \rho_b \cdot r_W = \frac{\rho_b}{\rho_S} \cdot r_S$$

#### 气液非均相反应

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  $kmol/(m^3 \cdot h)$ 。

**气含率：**气液反应系统中气体占气液混合物的体积分率，称为气含率，用  $\varepsilon$  表示。

液相体积  $V_L$  与气液混合物体积  $V$  之间关系为：

$$V_L = V(1 - \varepsilon) \quad r_V = r_L(1 - \varepsilon)$$

**注意：**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。有时反应区用相界面积表示，例如气液反应系统的气液相界面。

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。

**表观反应速率：**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）。

**本征反应速率：**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

**过程速率的控制步骤：**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。

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——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：

$$R = k_g a C_b$$

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：

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt}$$

**注意：**此式仅适用于等容间歇反应过程。

## 2.2 均相反应动力学

**均相反应动力学：**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。

**气相均相反应：**反应在均一的气相中进行，如烃类的热裂解反应；

**液相均相反应：**反应在均一的液相中进行，如溶液中进行的酸碱中和反应等。

**均相反应的基本特点：**从工程观点，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，已排除了反应物和反应产物的扩散传递问题。

**均相反应得以实现的可能性：**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。

### 2.2.1 均相与预混合

**预混合问题：**指物料在进行反应之前能否达到分子尺度上的均匀问题。

**预混合的实现：**由机械搅拌或高速流体造成的射流混合。

**原理：**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。

**预混合过程的时间：**

如果反应速率较为缓慢，预混合时间又极为短暂——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。

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。

**工程上实际的均相反应应当满足以下两个条件：**

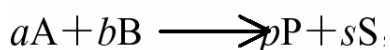
- (1) 反应系统可以成为均相；
- (2) 预混合过程的时间远小于反应时间

### 2.2.2 反应动力学表达式

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：

$$r_i = f(\bar{C}, T)$$

对于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。各个反应组分的浓度受化学计量方程和物料衡算关系的约束。



如果反应物料的原始组成给定，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。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。

多组分简单反应，若各组分初始摩尔数已知，设 A 为主组分（着眼组分，关键组分），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：

$$\begin{aligned} n_B &= n_{B0} - \frac{b}{a}(n_{A0} - n_A) = n_{B0} - \frac{b}{a}n_{A0}x_A \\ n_P &= n_{P0} + \frac{p}{a}(n_{A0} - n_A) = n_{P0} + \frac{p}{a}n_{A0}x_A \\ n_S &= n_{S0} + \frac{s}{a}(n_{A0} - n_A) = n_{S0} + \frac{s}{a}n_{A0}x_A \end{aligned}$$

$x_A$  表示关键组分 A 的转化率：

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

只要物料的原始组成和目的产物的收率已知，无论是简单反应还是复杂反应，反应速率可表示为某一组分的浓度函数，即可写成：

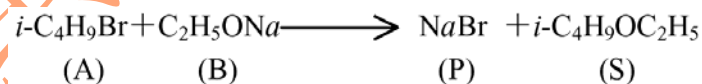
$$r_i = f(C_j, T)$$

多数情况下浓度和温度可以进行变量分离：

$$r_i = f_T(T)f_C(C_j)$$

#### 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：



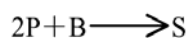
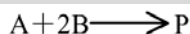
已知反应物的初始浓度分别为  $C_{A0}=50.5\text{mol}/\text{m}^3$  和  $C_{B0}=76.2\text{mol}/\text{m}^3$ ，原料中无产物存在。在  $95^\circ\text{C}$  下反应一段时间后，分析得知  $C_B=37.6\text{mol}/\text{m}^3$ ，试确定此时其余组分的浓度。

#### 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， $-r_A=(k_C C_B)$ ，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。

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  $\phi$ , 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。

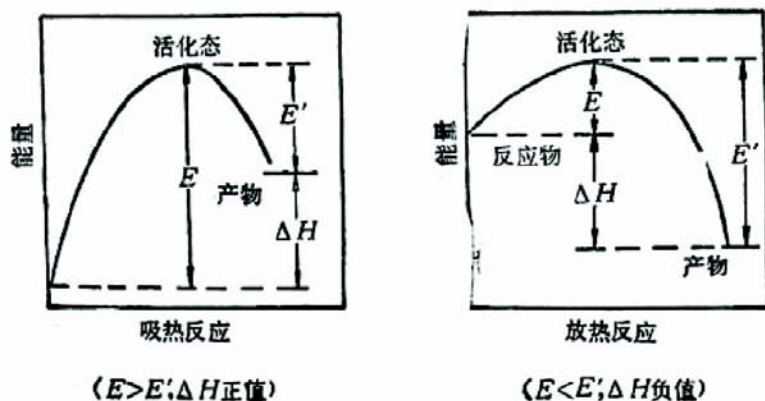
2.2.3 反应速率的温度效应和反应活化能

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

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

**反应活化能:** 反应物分子“激发”为活化分子所需的能量。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。

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。



阿累尼乌斯参数

$$\frac{dk}{k} = \frac{E}{RT} \frac{\partial r_i}{r_i} = \frac{E}{RT} \frac{\partial r_i}{\partial T} = \frac{E}{RT} \frac{\partial r_i}{r_i} \frac{\partial T}{T}$$

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。

**活化能的工程意义:**

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。

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 °C		11 °C	3 °C	2 °C
400 °C		70 °C	17 °C	9 °C
1000 °C		273 °C	62 °C	37 °C
2000 °C		1073 °C	197 °C	107 °C

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。

理解反应的重要特征——活化能时，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。这表明在反应动力学测定时，实验精度与温度水平有关。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。

### 反应速率常数 $k$ 的因次

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的因次。

## 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：

幂函数型常用于均相以及非理想吸附的气固催化反应

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

双曲线型在理想吸附的气固催化反应中应用

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

级数型在对反应特征了解甚少时采用的数值回归模型

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

均相不可逆反应



幂函数型动力学方程式表示为

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

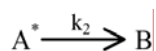
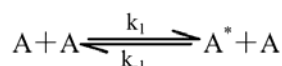
反应级数必须通过实验来确定，通常是 0, 1 和 2 整数级，但也可能是非整数级。

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。

单分子分解反应：



反应步骤可以由下面基元反应组成



B 的生成速率为

$$r_B = k_2 C_A^*$$

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，反应平衡常数为：

$$K = \frac{C_A^* C_A}{C_A^2}$$

$$r_B = k_2 K C_A = k' C_A$$

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，此时 B 的生成速率为

$$r_B = k_1 C_A^2$$

表示分解反应的总速率表现为二级

**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。

**反应级数的工程意义：**表示反应速率对于反应物浓度变化的敏感程度。

对反应物 A，由反应速率对反应物 A 的浓度  $C_A$  求导得

$$\frac{\frac{\partial(-r_A)}{\partial C_A}}{(-r_A)/C_A} = \alpha$$

反应物 A 的级数是反应速率对反应物 A 浓度的相对变化率的大小

**理解反应级数时必须注意二点：**

- (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 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

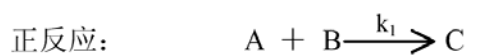
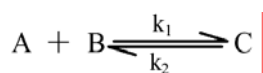
\* 用相对速率，即与初速率之比表示。 $r_{10}$  和  $r_{20}$  分别为一级和二级反应初速率。  
幂函数形式表达均相反应动力学的缺陷

### 2.2.5 复杂反应的反应速率表达式

**组成复杂反应的基本类型：**

- \* 可逆反应
- \* 平行反应
- \* 串连反应

**可逆反应：**指正方向和逆方向同时以显著速度进行的反应



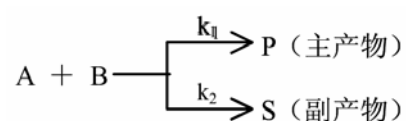
正反应速率  $(-r_A)_1 = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta$

逆反应速率  $r_{A2} = k_2 C_C^\gamma$

对反应组分 A 的净反应速率为

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

**平行反应：**反应物同时独立地进行两个或两个以上的反应



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

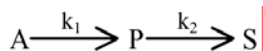
P 的生成速率  $r_P = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}$

S 的生成速率  $r_S = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}$

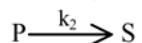
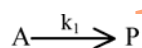
则反应物 A 或 B 的消耗速率为

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

**串联反应：**反应产物能进一步反应生成其他产物的反应



假定 P 为主反应产物，S 为副反应产物。实际反应分二步进行



对反应物 A 的消失速率为

$$(-r_A) = k_1 C_A^\alpha$$

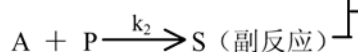
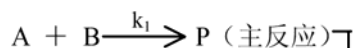
对产物 P 的生成速率为

$$r_P = k_1 C_A^\alpha - k_2 C_P^\beta$$

对产物 S 的生成速率为

$$r_S = k_2 C_P^\beta$$

**平行串联反应**



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

$$(-r_A) = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_P$$

对 P、B 和 S 分别为

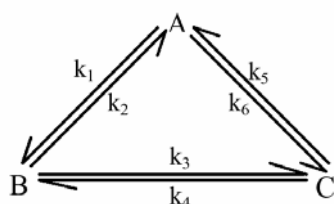
$$r_P = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_P$$

$$(-r_B) = k_1 C_A C_B$$

$$r_S = k_2 C_A C_P$$

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：

$$(-r_A) = (k_1 + k_6)C_A - k_2 C_B - k_5 C_C$$

$$(-r_B) = (k_2 + k_3)C_B - k_1 C_A - k_4 C_C$$

$$(-r_C) = (k_4 + k_5)C_C - k_3 C_B - k_6 C_A$$

## 2.3 气固相催化反应本征动力学

### 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。

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。

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。

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。

**气固相催化反应的基本特征：**

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。

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  $\Delta F^0$ (状态函数)的变化，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。

3. 催化剂具有选择性(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。

### 2.3.3 化学吸附的速率与平衡

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

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

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

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。

吸附速率

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

解吸速率与已吸附分子数目成正比

$$r_d = k_d \theta_A$$

净吸附速率

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

当吸附达到平衡时，理想吸附等温方程（朗格缪尔吸附等温式）

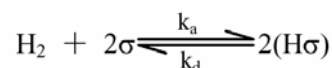
$$k_a P_A (1 - \theta_A) = k_d \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{k_a P_A}{1 + K_A P_A}$$

吸附平衡常数

$$K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

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



吸附速率

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

解吸速率

$$r_d = k_d \theta_A^2$$

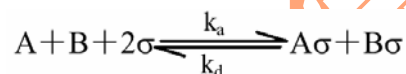
净吸附速率

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

当吸附达到平衡时

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A P_A}}{1 + \sqrt{K_A P_A}}$$

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：



$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

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。

对于有几种不同分子同时被吸附，则分子  $i$  的覆盖率为：

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i P_i}$$

## 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。以焦姆金和弗隆德里希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，解吸活化能则随覆盖率的增加而线性降低，即：

$$E_a = E_a^0 + \alpha\theta_A$$

$$E_d = E_d^0 + \beta\theta_A$$

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

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。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  $\theta_A$  与  $\ln p_A$  是否呈线性关系。

### 弗隆德里希吸附模型

$$\theta_A = K P_A^{1/e}$$

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。

### 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。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。

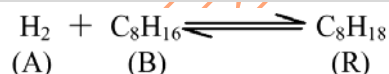
#### 1. 双曲线型的动力学表达式

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: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。

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：

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

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。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。

#### 2. 幂函数型的动力学表达式

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

**不均匀表面吸附理论:** 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。

焦姆金导出的铁催化剂上氨合成反应动力学方程式:

$$r_{NH_3} = k_1 P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}}$$

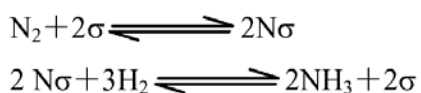
这种模型为幂函数型 (在大多数情况下)。幂函数型仅有反应速率常数, 不包含吸附平衡常数, 在进行反应动力学分析和反应器设计中, 显示其优越性。

### 例 2-5

根据焦姆金吸附模型, 推导合成氨反应的动力学方程式

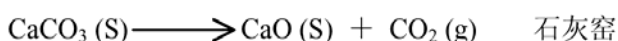
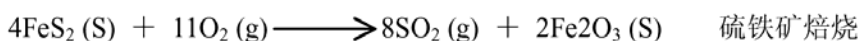
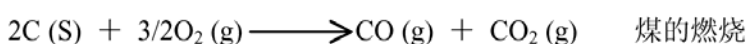


由实验测定在铁催化剂上合成氨的反应机理为



## 2.4 流固相非催化反应动力学

流固相非催化反应, 简称流固相反应。在工业反应过程中的实例:

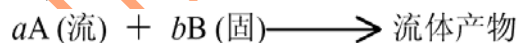


**流固相反应与气固相催化反应的最大区别:**

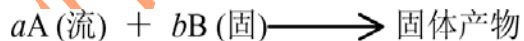
催化反应中固体催化剂虽然参与反应, 但从理论上讲催化剂并不消耗或变化; 而在流固相反应中, 固体物料则直接参与反应, 并转化为产物。

**根据反应产物的相态, 一般分为三种情况:**

1 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



2 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



3 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



**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。

## 2. 收缩未反应芯模型

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。

简单讨论流固相非催化反应的宏观动力学(收缩未反应芯模型)



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。

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。

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。

微分形式的动力学方程式(流固相反应的表观动力学方程)

$$R_i = f[T_b, (C_b)_j]$$