

## 第十章 反应动力学的实验测定

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。

### 10.1 反应动力学的实验测定方法

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。

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。

##### 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。

##### 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。

##### 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。

##### 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

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

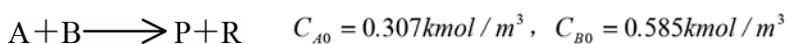
间关系的数据，是经历了一定反应历程累积的结果，这种方法称积分法。

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。

### 例 10-1

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：

$t(\text{h})$	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

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  $k$ 、 $K_A$ 。

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。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。

采用微分法测定动力学数据时，存在二个问题：

(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。

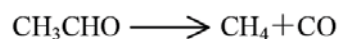
实现微分法的最好途径是采用全混流反应器。因为全混流反应器内温度和浓度均一，并且反应器出口浓度等于反应器内浓度，反应速率仍可用式(10-1)求取。这时不要求进出口浓度相近，对分析精度也就不会有苛求。而且通过改变进料量，即改变平均停留时间，就可以改变反应器内的浓度状态，不存在配料问题

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。

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

### 例 10-2

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。

## 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。

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。

### 10.2.2 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。

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。

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。

## 10.3 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。

### 10.4.1 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，满足线性关系则证明幂函数模型的适用性。

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。

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。

#### 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。

基于统计学原理发展的数据处理方法，如残差分析方法、最小二乘法等对于一般的函数关系

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2^2 + \dots$$

最小二乘法的原则是使残差的平方和最小

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

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。