

“化学反应工程”中动力学参数确定方法探索

齐 济,周 泉,张 伟

(大连民族大学 生命科学学院,辽宁大连 116605)

摘 要:“化学反应工程”是化学工程与工艺专业的核心课程,难度大、专业性强,为适应新工科培养的需求,“化学反应工程”课程改革正在进行,课程内容的深入与拓展以及融入创新思维日益重要。以动力学参数的确定方法为例,在传统积分法和微分法的基础上,利用最小二乘法、Excel 做图、相关系数分析,讨论反应级数确定中存在的问题、分析反应级数的计算以及确定方法的适用范围。为课程改革中其他教学内容的深入探讨、创新整合及适应时代需求奠定先行基础。

关键词:教学改革;化学反应工程;动力学参数

中图分类号:G642

文献标志码:A

Exploration of Determination of Kinetic Parameters in Chemical Reaction Engineering

QI Ji, ZHOU Quan, ZHANG Wei

(School of Life Science, Dalian Minzu University, Dalian Liaoning 116605, China)

Abstract: Chemical reaction engineering is the core course of chemical engineering and technology specialty, which is difficult and professional. In order to meet the needs of new engineering training, the curriculum reform of chemical reaction engineering is under way, and the deepening and expansion of curriculum content and the integration of innovative thinking are becoming more and more important. Taking the determination method of kinetic parameters as an example, based on the traditional integral and differential methods, the problems existing in the determination of reaction order, the calculation of reaction order and the scope of application of the determination method are discussed by using the least square method, Excel and correlation coefficient analysis. It can provide a basis for the in-depth discussion of other teaching contents, innovation integration and keeping pace with the times in the curriculum reform of chemical reaction engineering.

Key words: teaching mode reform; chemical reaction engineering; kinetic parameters

2017年2月18日,教育部在复旦大学召开了高等工程教育发展战略研讨会,正式提出“新工科”的概念,随后各高校的新工科探索实践陆续开展。2019年5月,教育部提出要从五个方面推动新工科建设,第五项即“大学教学组织创新再深化”。新工科建设的快速推进^[1],使高等院校面临

新旧工科的双重挑战,在新工科的浪潮中,旧工科不进则退,获得国际专业认证^[2]、教育部专业认证^[3]成为各大学工科专业的努力方向。“化学反应工程”是化工专业的核心课程,目前课程改革主要包括四方面:一是设备操作通过多媒体(仿真)动画生动化^[4-7];二是计算内容通过计算机和软

收稿日期:2021-07-29;最后修回日期:2021-08-25

基金项目:大连民族大学专业建设认证试点-化学工程(070301-201003)。

作者简介:齐济(1964-),女,辽宁辽中人,教授,博士,主要从事化学工程与工艺教学研究。

件科学化简化^[8-10];三是实验辅助理论内容^[11-13];四是设计、实习和竞赛辅助理论内容^[14-16]。所有改革都是以课程内容为核心,以培养符合时代要求的应用型人才为目的而展开的。“化学反应工程”中动力学参数的确定,是动力学中很重要的部分,动力学参数确定后,才能得出实用的反应速率方程,对反应器的体积进行设计计算,从而实现反应时间和生产周期的精确设计。动力学参数的传统确定方法是通过数据处理后进行反复绘图试验估出,本文在传统积分法和微分法的基础上,通过简单易得的 Excel 绘图,实现最小二乘法拟合,通过相关系数分析,对参数确定方法的适用范围进行了分析与讨论。

1 动力学参数的概念

“化学反应工程”中的动力学参数,是指速率方程中所包含的参数,如吸附平衡常数、反应速率常数以及反应级数。平衡常数和反应速率常数均是温度的函数,可以用阿伦尼乌斯方程表示,方程中的活化能、指前因子和吸附热也属于动力学参数。动力学参数的数学模型有两种:双曲线型和幂函数型。双曲线型需要确定反应速率常数和吸附平衡常数;幂函数型需要确定反应级数和反应速率常数。这些动力学参数确定后,其他参数均能随之确定。动力学参数的确定方法是在实验数据的基础上进行估值,有两种方法:积分法和微分法。化学反应工程要解决的重要问题是反应速率方程的确定,而反应级数的确定是确定反应速率方程的先决条件。

2 反应级数的估值方法

以恒容反应速率方程为幂函数为例,反应速率方程如式(1)。

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kc_A^\alpha \quad (1)$$

积分法估计反应级数,积分后得到式(2),先假设一个 α 值,以 t 为横坐标,以 $\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}}$ 为纵坐标绘图,如果为一直线,假设成立,否则重新计算。

$$\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} = (\alpha - 1)kt, (\alpha \neq 1) \quad (2)$$

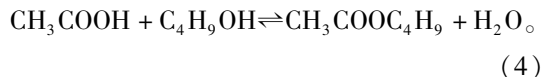
微分法估计反应级数,先对式(1)两边取自然对数得式(3),以 $\ln C_A$ 为横坐标,以 $\ln r_A$ 为纵坐标

绘图,斜率为反应级数。

$$\ln r_A = \alpha \ln C_A + \ln k \quad (3)$$

3 实验数据的选择

以李绍芬《化学反应工程》(第三版)例 2.2 中的实验数据为例,醋酸和丁醇在等温条件下进行酯化反应如式(4)。



醋酸的初始浓度 C_{A0} 为 $0.2332 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$,丁醇的初始浓度为 $1.16 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$,测得反应时间 t 和醋酸转化量 $C_{A0} - C_A$ 的数据见表 1。

表 1 反应时间与醋酸转化量实验数据

| 时间/h | 醋酸转化量/($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) |
|------|---|
| 0 | 0.000 00 |
| 1 | 0.016 36 |
| 2 | 0.027 32 |
| 3 | 0.036 62 |
| 4 | 0.045 25 |
| 5 | 0.054 05 |
| 6 | 0.060 86 |
| 7 | 0.068 33 |
| 8 | 0.073 98 |

4 结果与讨论

4.1 积分法估值

将表 1 中的实验数据通过 Excel 函数进行换算,结果见表 2。

表 2 积分法实验数据处理

| 时间/h | $C_{A0} - C_A /$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) | $C_A /$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) | $(1/C_A - 1/C_{A0}) /$ ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$) |
|------|---|--|---|
| 0 | 0.000 00 | 0.233 20 | 0.000 00 |
| 1 | 0.016 36 | 0.216 84 | 0.323 53 |
| 2 | 0.027 32 | 0.205 88 | 0.569 03 |
| 3 | 0.036 62 | 0.196 58 | 0.798 82 |
| 4 | 0.045 25 | 0.187 95 | 1.032 40 |
| 5 | 0.054 05 | 0.179 15 | 1.293 75 |
| 6 | 0.060 86 | 0.172 34 | 1.514 32 |
| 7 | 0.068 33 | 0.164 87 | 1.777 22 |
| 8 | 0.073 98 | 0.159 22 | 1.992 45 |

假设逆反应可忽略,反应速率方程符合幂函数型,反应级数 α 为 2,以 t 为横坐标, $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ 为纵坐标,利用 Excel 得到一条相关系数为 0.996 的直线(Excel 直线拟合原理运用最小二乘法)如图 1。

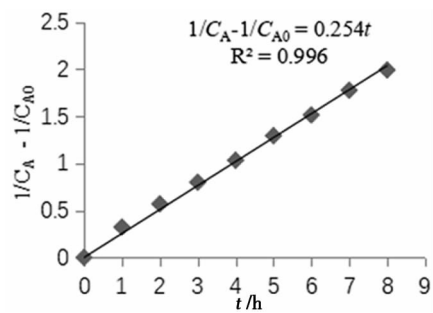


图 1 $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ 与 t 关系图

故反应级数为 2 的假设在实验范围内成立,根据直线斜率得反应速率常数 k 为 0.254,得出反应速率方程如式(5)。

$$r_A = 0.254C_A^2 \tag{5}$$

4.2 微分法估值

将表 1 中的实验数据通过 Excel 函数计算完成换算,处理后的结果见表 3。

以 $\ln C_A$ 为横坐标, $\ln r_A$ 为纵坐标, Excel 绘图如图 2。

表 3 微分法实验数据处理

| 时间/h | $C_{A0} - C_A / (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})$ | $C_A / (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})$ | $\ln C_A$ | $r_A / (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1})$ | $\ln r_A$ |
|------|--|---|-----------|---|-----------|
| 0 | 0.000 00 | 0.233 20 | -1.455 86 | 0.000 00 | 0.000 00 |
| 1 | 0.016 36 | 0.216 84 | -1.528 60 | 0.016 36 | -4.112 92 |
| 2 | 0.027 32 | 0.205 88 | -1.580 46 | 0.010 96 | -4.513 50 |
| 3 | 0.036 62 | 0.196 58 | -1.626 69 | 0.009 30 | -4.677 74 |
| 4 | 0.045 25 | 0.187 95 | -1.671 58 | 0.008 63 | -4.752 51 |
| 5 | 0.054 05 | 0.179 15 | -1.719 53 | 0.008 80 | -4.733 00 |
| 6 | 0.060 86 | 0.172 34 | -1.758 29 | 0.006 81 | -4.989 36 |
| 7 | 0.068 33 | 0.164 87 | -1.802 60 | 0.007 47 | -4.896 86 |
| 8 | 0.073 98 | 0.159 22 | -1.837 47 | 0.005 65 | -5.176 10 |

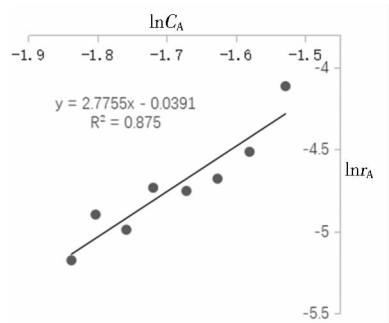


图 2 $\ln r_A$ 与 $\ln C_A$ 的关系图

得到的直线相关系数只有 0.875,由斜率可估出反应级数为 2.775 5 级,由截距可估出反应速率常数 k 为 0.962,反应速率与浓度的关系式如式 6。

$$r_A = 0.962C_A^{2.7755} \tag{6}$$

4.3 分析与讨论

基于表 1 的实验数据,运用积分法,首先需要假设反应级数,然后绘图试差,若假设不正确,需要反复绘图试验;运用微分法拟合度不高,估出的反应级数与反应速率常数与积分法差异很大,说明微分法的适用是有条件的。在学习过程中,有的同学会感到迷茫,为什么这种两边取对数画直线的方法叫微分法呢? 其中并没有运用微分方

程,用的是幂函数型反应速率方程。通过上述实例数据处理分析,可以让学生直观明了地理解应用微分法进行动力学参数估值,反应速率的函数模型和实验数据都是有条件的,双曲线型积分困难更适合微分法,微分法要求实验测试点必须密集,本文采用的数据为每间隔一小时测定一次,不适合微分法估值。另外,在不需要深入分析反应机理,单一因素考查反应速率的情况下,也可首先绘出关键反应组分的浓度 C_A 与反应时间 t 的关系,如图 3。

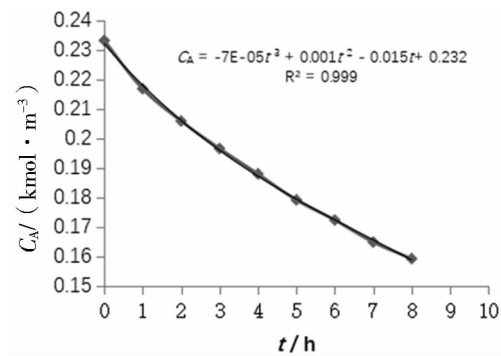


图 3 浓度 C_A 与反应时间 t 的关系

曲线通过多项式拟合的相关系数为 0.999,接近 1,拟合度较好。对拟合方程求导,得出恒容反应速率方程如式(7)。这种求解反应速率方程的

方法,抛开了幂函数型和双曲线型反应速率数学模型的限制,不用对反应级数等动力学参数进行估值,直接拟合出反应速率方程,在实验范围内应用较方便。

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 7 \times 10^5 \times 3t^2 - 0.001 \times 2t + 0.015 \quad (7)$$

5 结 语

“化学反应工程”是化工类的专业基础课,在新工科不断探索、教学改革不断深入、工程教育认证不断推进的进程中,均需要真正理解复杂工程问题的内涵,对工程问题的复杂性形成全面而准确的认识,强化培养学生在面对普遍存在的冲突场景时解决问题的能力。在解决复杂工程问题能力的培养方面,学校需要着重从课程体系、教学内容和教学模式上进行变革,其中教学内容的融会贯通、深入拓展、整合创新、学以致用是教学改革的坚实基础。

参考文献:

- [1] 王茹洁,张盼,李明,等. 新工科背景下《化学反应工程》课程的教学改革和探索[J]. 山东化工, 2021, 50(6): 211-212.
- [2] 孙伟振,许志美,刘涛,等. 化学反应工程课程教学的量化评价体系建设——国际认证背景下的教学改革与探索[J]. 化工高等教育, 2018, 164(6): 15-18.
- [3] 杨海燕. “互联网+工程教育认证”化学反应工程教学改革[J]. 化工时刊, 2019, 33(12): 54-55.
- [4] 官叶斌,汪小红,孔学军,等. 反应工程课程教学改革探索[J]. 安庆师范大学学报(自然科学版), 2018, 24(1): 26-28.
- [5] 陈晓,张嫦,刘东,等. 基于虚拟仿真技术的化学反应工程课程教学改革[J]. 广州化工, 2015, 43(21): 183-184.
- [6] 李健,高艳清. 农林高校林产化工专业《化学反应工程》课程改革探讨[J]. 广州化工, 2019, 47(17): 80-81.
- [7] 李倩,杨西萍. 现代化教学手段在《化学反应工程》课程中的应用[J]. 山东化工, 2019, 48(20): 207-209.
- [8] 陆江银,李娜. 浅析化学反应工程教学的改革[J]. 广州化工, 2019, 47(2): 120-121.
- [9] 代骏,张嫦,冉茂飞,等. 基于卓越工程师计划的“化学反应工程”课程教改的初探讨[J]. 广东化工, 2018, 45(17): 236-237.
- [10] 谢瑞刚,兰翠玲,赵金和,等. 西部应用型本科高校“化学反应工程”课程教学改革与实践[J]. 化工时刊, 2021, 35(3): 57-59.
- [11] 汤正河,谭蕾,徐梅松,等. 化学反应工程精品课程建设与教学改革实践[J]. 广东化工, 2018, 45(1): 183, 193.
- [12] 梁克中,黄美英,赖庆柯,等. 化学反应工程课程教学改革与实践[J]. 山东工业技术, 2017, 35(8): 228-229.
- [13] 陈艳红,石会龙,姚媛媛. 化学反应工程实践教学探索[J]. 广州化工, 2020, 48(1): 121-122.
- [14] 王方阔,武琦,李潇潇,等. 基于实践能力培养的“化学反应工程”课程教学改革探索[J]. 2020, 38(6): 67-69.
- [15] 辛志玲,张萍,郭文瑶,等. 化学反应工程教学改革与实践[J]. 广东化工, 2017, 44(4): 147-148.
- [16] 刘清,豆振江,倪焯阳. 针对“00后”大学生的化学反应工程教学策略思考[J]. 化工时刊, 2021, 35(6): 50-52.

(责任编辑 赵环宇)