

第五次课

复习

➤ 全混流反应器

全混流反应器又称全混釜或连续流动充分搅拌槽式反应器, 简称 CSTR。流入反应器的物料, 在瞬间与反应器内的物料混合均匀, 即在反应器中各处物料的温度、浓度都是相同的。

- ①物料在反应器内充分返混；
- ②反应器内各处物料参数均一；
- ③反应器的出口组成与器内物料组成相同；
- ④连续、稳定流动, 是一定态过程。

物料衡算方程：

$$\text{进入量} = \text{排出量} + \text{反应量} + \text{累积量}$$

$$F_{A0} = v_0 c_{A0} - F_A - (-r_A)V \quad 0$$

$$V = \frac{F_{A0} - F_A}{(-r_A)} = \frac{v_0 c_{A0} - v_0 c_A}{(-r_A)} = \frac{v_0 c_{A0} x_A}{(-r_A)}$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{c_{A0}} = \frac{\Delta x_A}{(-r_A)} = \frac{x_A - x_{A0}}{(-r_A)} = \frac{x_A}{(-r_A)}$$

因为全混釜反应器多用于液相恒容系统, 故上式可简化为

$$\left. \begin{aligned} \frac{V}{F_{A0}} &= \frac{x_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}(-r_A)} \\ \tau &= \frac{V}{v} = \frac{c_{A0} x_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} \end{aligned} \right\}$$

全混流反应器内浓度温度均一, 决定了反应器内反应速率始终是恒定的, 因此物料衡算方程是代数方程

同一化学反应相同转化率所需反应时间比较

反应器类型	间歇釜式反应器	活塞流反应器	全混流反应器
t or $\tau$	$t = c_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_{Af}}{kc_A^\alpha}$	$\tau = c_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_{Af}}{kc_A^\alpha}$	$\tau = \frac{c_{A0} X_{Af}}{kc_{Af}^\alpha}$
所需反应体积 V	$Q_0(t + t_0)$	$Q_0 \tau$	$Q_0 \tau$

$-r_A = kc_A^\alpha$	$V_{BR} > V_{PFR}$	$\alpha > 0$ 时, $V_{CSTR} > V_{PFR}$
		$\alpha = 0$ 时, $V_{CSTR} = V_{PFR}$
		$\alpha < 0$ 时, $V_{CSTR} < V_{PFR}$

➤ 理想管式循环反应器

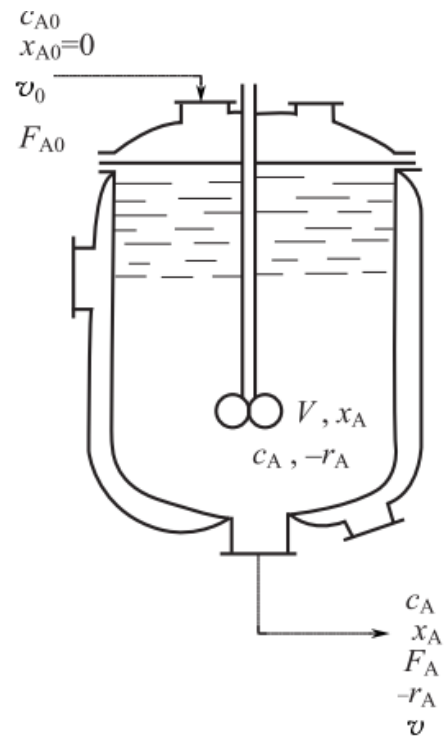


图 3-6 全混流釜式反应器示意图

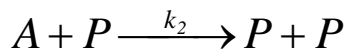
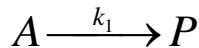
$$\frac{V}{F_{A0}} = (1+R) \int_{\frac{R}{R+1} X_{A2}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{R X_{A2} - r_A}$$

该式即为理想管式循环反应器的设计方程。在反应的动力学已知、初始流量已知、出口转化率已规定好的情况下，给出循环比，则对应循环反应器体积可以依据上式求出。

新的内容

### ➤ 自催化反应

自催化反应是复合反应中的一类。其主要特点是反应产物能对该反应过程起催化作用，加速该反应过程的进行。这类反应频繁出现在生化反应过程中。



特性：

通常  $k_2$  值远大于  $k_1$ 。在反应初期尽管反应物的浓度较高，但产物浓度很低，所以总反应速率不大。随着反应的进行，产物浓度不断增加，反应物浓度虽然降低，但其值仍然较高。因此，反应速率将是增加的。当反应进行到某一时刻时，反应物浓度的降低对反应速率的影响超过了产物浓度增加对反应速率的影响，反应速率开始下降。假设是一级反应。

反应 1 的动力学方程为： $-r_{A1} = k_1 c_A$

反应 2 的动力学方程为： $-r_{A2} = k_2 c_A c_P$

A 组分的消耗速率为： $-r_A = (-r_{A1}) + (-r_{A2}) = k_1 c_A + k_2 c_A c_P$

在整个反应过程中，A 组分被反应掉了，但生成了等量的 P 组分，则 A 与 P 的总摩尔数是恒定的，即

$$c_{A0} + c_{P0} = c_A + c_P = c_0$$

$$c_P = c_{A0} + c_{P0} - c_A$$

A 组分的消耗速率为：

$$-r_A = k_1 c_A + k_2 c_A (c_{A0} + c_{P0} - c_A)$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} (c_{A0} + c_{P0} - c_A) \right)$$

分离变量积分得：

$$k_2 (c_{A0} + c_{P0}) t = \ln \frac{c_{A0}}{c_A} + \ln \frac{k_1 + k_2 c_P}{k_1 + k_2 c_{P0}}$$

最大反应速率对应的反应物浓度为：

$$c_{Aop} = \frac{k_1 + k_2(c_{A0} + c_{P0})}{2k_2}$$

自催化反应与循环反应器

前面我们已推导出循环反应器的基础设计式为：

$$V_R = (1 + \beta)F_{A0} \int_{\frac{\beta}{1+\beta}x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

当  $\beta=0$ ，为平推流反应器。当  $\beta \rightarrow \infty$ ，为全混流反应器。通过调节循环比  $\beta$ ，可以改变反应器流动性能，对于一定的反应，可以使得反应器体积最小，这时的循环比称为最佳循环比。

$$\frac{d(V_R/F_{A0})}{d\beta} = 0$$

可由：

$$\left( \frac{1}{-r_A} \right)_{x_{Ai}} = \frac{\int_{x_{Ai}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}}{x_{Af} - x_{Ai}}$$

得到：

它表示最佳循环比应使反应器进口物料的反应速率的倒数等于反应器内反应速率倒数的平均值。

### ➤ 反应器的组合

平推流反应器的串联



对串联的 N 个反应器而言

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \sum \frac{V_{Ri}}{F_{A0}} = \sum \int_{x_{Ai-1}}^{x_{Ai}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{x_{An}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

平推流反应器的并联

$$V_R = V_{R1} + V_{R2}$$

因为是并联操作，总物料体积流量等于各反应器体积流量之和：

$$V_0 = V_{01} + V_{02}$$

$$\text{由平推流反应器的设计方程 } \tau = \frac{V_R}{V_0} = c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}$$

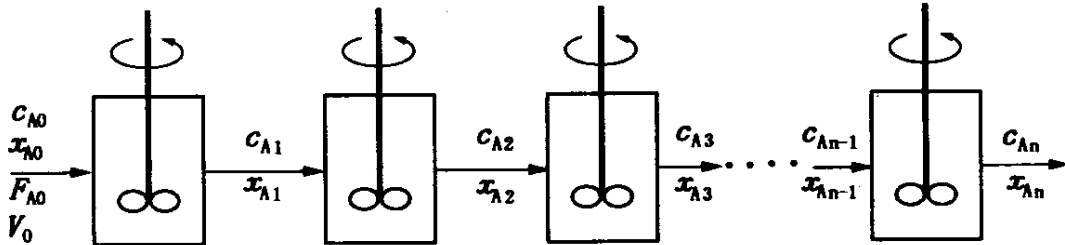
$\tau_1 = \tau_2$ ,  $V_{R1} : V_{R2} = V_{01} : V_{02}$  是应当遵循的条件

### 全混流反应器的并联操作

多个全混流反应器并联操作时，达到相同转化率使反应器体积最小，与平推流并联操作同样道理，必须满足的条件相同。

### 全混流反应器的串联操作

N 个全混流反应器串联操作在工业生产上经常遇到。其中各釜均能满足全混流假设，且认为釜与釜之间符合平推流假定，没有返混，也不发生反应。



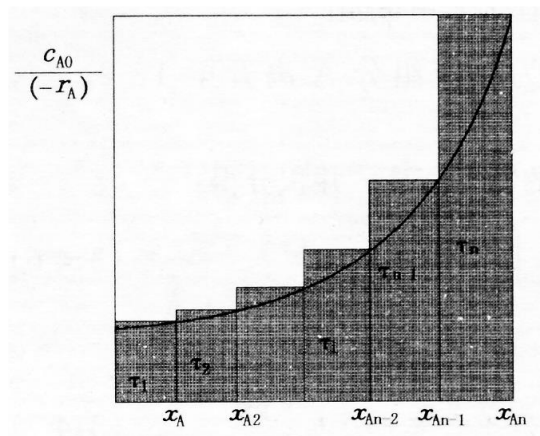
对任意第  $i$  釜中关键组分 A 作物料衡算。

对恒容、定常态流动系统， $V_0$  不变，

$$\frac{V_{Ri}}{V_0} = \tau_i, \text{ 故有: } \tau_i = \frac{c_{A0}(x_{Ai} - x_{Ai-1})}{(-r_A)_i} = \frac{c_{Ai-1} - c_{Ai}}{(-r_A)_i}$$

对于 N 釜串联操作的系统，总空间时间： $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_N$

$\tau$  小于单个全混釜达到相同转化率  $x_{AN}$  操作时的空间时间。



计算出口浓度或转化率

对于一级反应：

$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{kc_{A1}} \quad c_{A1} = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau_1}$$

$$\tau_2 = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{kc_{A2}} \quad c_{A2} = \frac{c_{A1}}{1 + k\tau_2} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

依此类推：
$$c_{AN} = \frac{c_{A0}}{\prod_{i=1}^N (1 + k\tau_i)}$$

如果各釜体积相同，即停留时间相同，则：

$$c_{AN} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau_i)^N} \quad x_{AN} = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau_i)^N}$$

对二级反应，以上面方法，可以推出？：
$$c_{Ai} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_i c_{Ai-1}}}{2k\tau_i}$$

例 条件同上述的醇酸树脂生产，若采用四釜串联的全混釜，求己二酸转化率为 80% 时，各釜出口己二酸的浓度和所需反应器的体积。

$$-r_A = kc_A^2 \quad \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k = 1.97 \times 10^{-3} \quad \text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{min}^{-1} \quad c_{A0} = 4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

每天处理 2400kg 己二酸。

解：

已知：

$$-r_A = 1.97 \times 10^{-3} c_A c_B$$

$$V_0 = 0.171 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$$

$$c_{A0} = c_{B0} = 4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$x_{Af} = 0.8$$

要求第四釜出口转化率为 80%，即

以试差法确定每釜出口浓度

设  $\tau=3\text{h}$  代入

$$c_{Ai} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_i c_{Ai-1}}}{2k\tau_i}$$

由  $c_{A0}$  求出  $c_{A1}$ ，然后依次求出  $c_{A2}$ 、 $c_{A3}$ 、 $c_{A4}$ ，看是否满足  $c_{A4}=0.8$  的要求。将以上数据代入，求得（同学自己求）： $c_{A4}=0.824 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

结果稍大，重新假设  $\tau=3.14\text{h}$ ，求得：

$$c_{A1}=2.202 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$c_{A2}=1.437 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$c_{A3}=1.037 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$c_{A4}=0.798 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

基本满足精度要求。所以单个釜的体积和总体积为

$$V_{Ri} = V_0 \times \tau_i = 0.171 \times 3.14 = 0.537 \text{ m}^3$$

$$V_R = 4 \times 0.537 = 2.15 \text{ m}^3$$

### ➤ 平行反应特性与反应器选型

反应物能同时进行两个或两个以上的反应，称为平行反应。

一般情况下，在平行反应生成的多个产物中，只有一个是需要的目的产物，而其余为不希望产生的副产物。在工业生产上，总是希望在一定反应器和工艺条件下，能够获得所期望的最

大目的产物量，副产物量尽可能小。

考虑下列等温、恒容基元反应：

A→P(目的产物)

A→S(副产物)

$$\text{反应物 A 的消耗速率为：} -r_A = -\frac{dn_A}{dt} = k_1c_A^{n_1} + k_2c_A^{n_2}$$

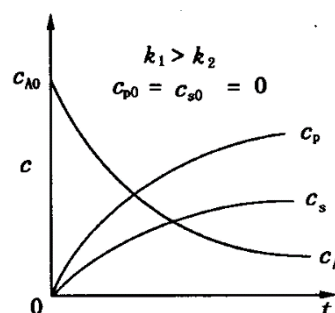
$$\text{产物 P、S 的生成速率为：} r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1c_A^{n_1} \quad r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2c_A^{n_2}$$

当两个反应都是一级时，可以积分求得：

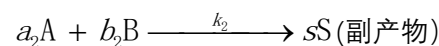
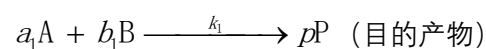
$$c_A = c_{A0}e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$c_P = \frac{k_1}{k_1+k_2} c_{A0} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$c_S = \frac{k_2}{k_1+k_2} c_{A0} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$



选择性、收率定义：



$$\text{生成目的产物的反应速率：} -r_{A1} = k_1c_A^{a_1}c_B^{b_1}$$

$$\text{生成副产物的反应速率：} -r_{A2} = k_2c_A^{a_2}c_B^{b_2}$$

$$\text{转化率 } x_A = \frac{\text{在系统中A物质反应掉的量}}{\text{加入系统中A物质的量}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

式中  $n_{A0}$ 、 $n_A$  为进入系统和离开系统 A 物质的摩尔数。

平均选择性  $\bar{S}_P$

$$\bar{S}_P = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的A的量}}{\text{在系统中反应掉的A的量}} = \frac{-(\Delta n_A)_P}{n_{A0} - n_A} = \frac{\frac{a_1}{p} (\Delta n_P)}{n_{A0} - n_A}$$

式中  $(\Delta n_A)_P$ 、 $(\Delta n_P)$  为生成目的产物 P 消耗的 A 量和生成目的产物 P 的量。

$$\text{收率 } Y = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的A的量}}{\text{加入系统中A物质的量}} = \frac{-(\Delta n_A)_P}{n_{A0}} = \frac{\frac{a_1}{p} (\Delta n_P)}{n_{A0}}$$

三者关系： $y = x_A \bar{S}_p$

瞬时选择性  $S_p$

$$\text{对于上述平行反应 } S_p = \frac{(-r_{A1})}{(-r_{A1}) + (-r_{A2})}$$

$$\text{对平推流或间歇反应器 } \bar{S}_p = \frac{1}{(n_{A0} - n_A)} \int_{n_A}^{n_{A0}} S_p dn_A$$

对全混流反应器  $S_p = \bar{S}_p$

$$\text{对 } N \text{ 个串联的全混流反应器 } \bar{S}_p = \frac{S_{p1}(c_{A0} - c_{A1}) + S_{p2}(c_{A1} - c_{A2}) + \dots + S_{pN}(c_{AN-1} - c_{AN})}{(c_{A0} - c_{AN})}$$

当  $a_1 = \rho = 1$  时的恒容过程，对任一型式反应器，P 的出口浓度为： $c_p = \bar{S}_p (c_{A0} - c_A)$

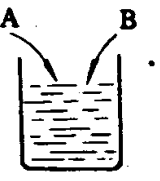
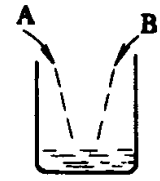
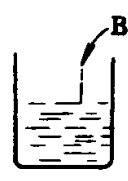
影响瞬时选择性的因素

为了增加目的产物的收率，必须从反应器选型及工艺条件优化来提高瞬时选择性。

$$S_p = \frac{(-r_{A1})}{(-r_{A1}) + (-r_{A2})} = \frac{1}{1 + \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} c_A^{a_2 - a_1} c_B^{b_2 - b_1}}$$

- 温度对选择性的影响(浓度不变时) ①当  $E_1 > E_2$  时,  $E_1 - E_2 > 0$ , 随着温度的上升, 选择性  $S_p$  上升, 可见高温有利于提高瞬时选择性; ②当  $E_1 < E_2$  时,  $E_1 - E_2 < 0$ , 随着温度的上升, 选择性  $S_p$  下降, 可见降低温度有利于提高瞬时选择性。总之, 升高温度对活化能大的反应有利, 若主反应活化能大, 则应升高温度, 若主反应活化能低, 则应降低温度。
- 浓度对选择性的影响(温度不变时) 当主反应级数大于副反应级数, 即  $a_1 > a_2, b_1 > b_2$  时, 升高浓度, 使选择性增加, 若要维持较高的  $c_A, c_B$ , 则应选择平推流反应器、间歇反应器或多釜串联反应器

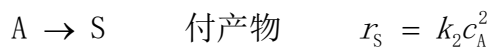
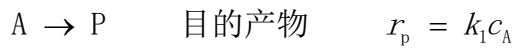
### 间歇操作时不同竞争反应动力学下的操作方式

动力学特点	$a_1 > a_2, b_1 > b_2$	$a_1 < a_2, b_1 < b_2$	$a_1 > a_2, b_1 < b_2$
控制浓度要求	应使 $c_A, c_B$ 都高	应使 $c_A, c_B$ 都低	应使 $c_A$ 高, $c_B$ 低
操作示意图			
加料方法	瞬间加入所有的 A 和 B	缓慢加入 A 和 B	先把全部 A 加入, 然后缓慢加 B

连续操作时不同竞争反应动力学下的操作方式及其浓度分布

动力学特点	$a_1 > a_2, b_1 > b_2$	$a_1 < a_2, b_1 < b_2$	$a_1 > a_2, b_1 < b_2$
控制浓度要求	应使 $c_A, c_B$ 都高	应使 $c_A, c_B$ 都低	应使 $c_A$ 高, $c_B$ 低
操作示意图			
浓度分布图			

例 有一分解反应



其中  $k_1 = 1 \text{ h}^{-1}$ ,  $k_2 = 1.5 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $c_{A0} = 5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $c_{P0} = c_{S0} = 0$ , 体积流速为  $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , 求转化率为 90% 时:

- (1) 全混流反应器出口目的产物 P 的浓度及所需全混流反应器的体积。
- (2) 若采用平推流反应器, 其出口  $c_P$  为多少? 所需反应器体积为多少?
- (3) 若采用两釜串联, 最佳出口  $c_P$  为多少? 相应反应器体积为多少?

解:

(1) 全混流反应器

全混流反应器平均选择性等于瞬间选择性

$$\begin{aligned} \bar{S}_P &= S_P = \frac{\frac{a_1}{p} r_p}{-r_A} = \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_2 c_A^2} \\ &= \frac{1 \times 5(1 - 0.9)}{1 \times 5(1 - 0.9) + 1.5 \times (5(1 - 0.9))^2} = 57.1\% \end{aligned}$$

$$c_P = \bar{S}_P (c_{A0} - c_A) = 0.571(5 - 0.5) = 2.57 \quad \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$V_R = V_0 \frac{c_{A0} - c_A}{-r_A} = \frac{5 \times 4.5}{1 \times 0.5 + 1.5 \times 0.5^2} = 25.7 \quad \text{m}^3$$

(2) 平推流反应器

$$\bar{S}_P = \frac{1}{(c_{A0} - c_A)} \int_{c_A}^{c_{A0}} S_P dc_A$$

$$c_P = \bar{S}_P (c_{A0} - c_A)$$



$$c_P = \int_{c_A}^{c_{A0}} S_P d c_A$$

$$c_P = \int_{c_A}^{c_{A0}} \left( \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_2 c_A^2} \right) d c_A = \int_{c_A}^{c_{A0}} \left( \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A} \right) d c_A = \int_{c_A}^{c_{A0}} \left( \frac{1}{1 + 1.5 c_A} \right) d c_A$$

$$= \frac{1}{1.5} \ln \left( \frac{1 + 1.5 c_{A0}}{1 + 1.5 c_A} \right) = \frac{1}{1.5} \ln \left( \frac{1 + 1.5 \times 5}{1 + 1.5 \times 0.5} \right) = 1.05 \quad \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\bar{S}_P = \frac{c_P}{c_{A0} - c_A} = \frac{1.05}{5 - 0.5} = 23.3\%$$

$$\frac{V_R}{V_0} = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{d c_A}{-r_A} = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{d c_A}{c_A (1 + 1.5 c_A)}$$

$$V_R = V_0 \left( \ln \frac{c_{A0}}{c_A} + \ln \frac{1 + 1.5 c_A}{1 + 1.5 c_{A0}} \right) = 3.61 \quad \text{m}^3$$