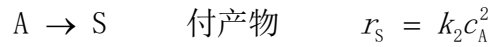
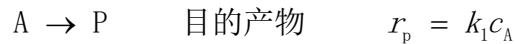


第六次课

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

$$\begin{aligned} \bar{S}_P &= S_P = \frac{a_1 r_p}{-r_A} = \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_2 c_A^2} \\ &= \frac{1 \times 5(1 - 0.9)}{1 \times 5(1 - 0.9) + 1.5 \times (5(1 - 0.9))^2} = 57.1\% \\ c_P &= \bar{S}_P (c_{A0} - c_A) = 0.571(5 - 0.5) = 2.57 \quad \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \\ V_R &= V_0 \frac{c_{A0} - c_A}{-r_A} = \frac{5 \times 4.5}{1 \times 0.5 + 1.5 \times 0.5^2} = 25.7 \quad \text{m}^3 \end{aligned}$$

(2) 平推流反应器

$$\begin{aligned} \bar{S}_P &= \frac{1}{(c_{A0} - c_A)} \int_{c_A}^{c_{A0}} S_P dc_A \quad c_P = \bar{S}_P (c_{A0} - c_A) \quad c_P = \int_{c_A}^{c_{A0}} S_P dc_A \\ c_P &= \int_{c_A}^{c_{A0}} \left(\frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_2 c_A^2} \right) dc_A = \int_{c_A}^{c_{A0}} \left(\frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A} \right) dc_A = \int_{c_A}^{c_{A0}} \left(\frac{1}{1 + 1.5 c_A} \right) dc_A \\ &= \frac{1}{1.5} \ln \left(\frac{1 + 1.5 c_{A0}}{1 + 1.5 c_A} \right) = \frac{1}{1.5} \ln \left(\frac{1 + 1.5 \times 5}{1 + 1.5 \times 0.5} \right) = 1.05 \quad \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \\ \bar{S}_P &= \frac{c_P}{c_{A0} - c_A} = \frac{1.05}{5 - 0.5} = 23.3\% \\ \frac{V_R}{V_0} &= \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{-r_A} = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{c_A (1 + 1.5 c_A)} \\ V_R &= V_0 \left(\ln \frac{c_{A0}}{c_A} + \ln \frac{1 + 1.5 c_A}{1 + 1.5 c_{A0}} \right) = 3.61 \quad \text{m}^3 \end{aligned}$$

(3) 两个全混釜串联

为使 c_P 最大, 求 $\frac{dc_P}{dc_{A1}} = 0$,

$$c_P = S_{P1}(c_{A0} - c_{A1}) + S_{P2}(c_{A1} - c_A)$$

$$S_{P1} = \frac{k_1 c_{A1}}{k_1 c_{A1} + k_2 c_{A1}^2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 c_{A1}} \quad S_{P2} = \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_2 c_A^2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 c_A}$$

$$c_P = \frac{k_1(c_{A0} - c_{A1})}{k_1 + k_2 c_{A1}} + \frac{k_1(c_{A1} - c_A)}{k_1 + k_2 c_A}$$

$$\frac{dc_P}{dc_{A1}} = \left(\frac{5 - c_{A1}}{1 + 1.5c_{A1}} + \frac{c_{A1}}{1.75} \right)' = 0$$

得 $c_{A1} = 1.91 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$c_P = \frac{5 - 1.91}{1 + 1.5 \times 1.91} + \frac{1.91 - 0.5}{1 + 1.5 \times 0.5} = 1.61 \quad \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

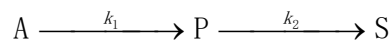
$$\bar{S}_P = \frac{1.61}{5 - 0.5} = 35.7\%$$

$$\begin{aligned} V_R &= V_{R1} + V_{R2} = \frac{V_0(c_{A0} - c_{A1})}{k_1 c_{A1} + k_2 c_{A1}^2} + \frac{V_0(c_{A1} - c_{A2})}{k_1 c_{A2} + k_2 c_{A2}^2} \\ &= \frac{5(5 - 1.91)}{1 \times 1.91 + 1.5 \times 1.91^2} + \frac{5(1.91 - 0.5)}{1 \times 0.5 + 1.5 \times 0.5^2} \\ &= 10.5 \quad \text{m}^3 \end{aligned}$$

➤ 连串反应特性与反应器选型

连串反应是指反应产物能进一步反应成其它副产物的过程。

考虑下面最简单型式的连串反应(在等温、恒容下的基元反应):



在该反应过程中, 目的产物为 P, 若目的产物为 S 则该反应过程可视为非基元的简单反应。
三个组分的生成速率为:

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_P \quad r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2 c_P$$

设开始时各组分的浓度为 c_{A0} , $c_{P0} = c_{S0} = 0$, 则由第一式积分得: $c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$

$$\text{将此结果代入第二式得: } \frac{dc_P}{dt} + k_2 c_P - k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} = 0$$

$$\text{为一阶线性常微分方程, 其解为: } c_P = \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

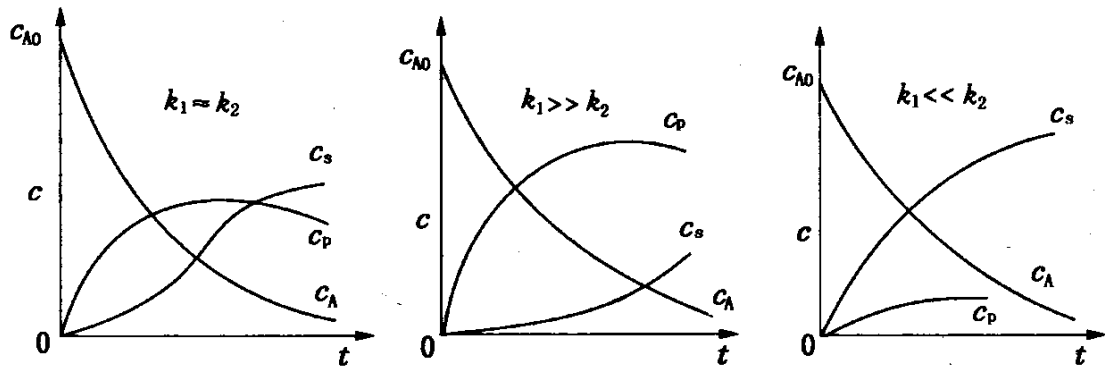
由于总摩尔数没有变化, 所以 $c_{A0} = c_A + c_P + c_S$

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

$$\text{若 } k_2 \gg k_1 \text{ 时, } c_S = c_{A0} (1 - e^{-k_1 t})$$

若 $k_1 \gg k_2$ 时, $c_S = c_{A0}(1 - e^{-k_2 t})$

组分 A、P、S 随时间的变化关系以浓度-时间标绘得图

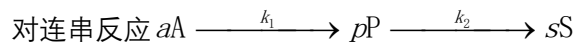


连串反应 $A \longrightarrow P \longrightarrow S$ 的浓度-时间变化示意图

中间产物 P 浓度的最大值及其位置

由前面式子可以求出: $t_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$ $c_{P \max} = c_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\left(\frac{k_2}{k_1 - k_2} \right)}$

为了提高目的产物的收率, 应尽可能使 k_1/k_2 比值增加, 使 c_A 浓度增加, c_P 浓度降低。
 反应速率常数 k 与浓度无关, 只有改变温度能够影响 k_1/k_2 。



瞬时选择性定义为: $S_P = \frac{a}{p} \frac{r_p}{(-r_A)}$

如果是一级反应且 $a=p=1$ $S_P = \frac{r_p}{-r_A} = \frac{k_1 c_A - k_2 c_P}{k_1 c_A} = 1 - \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} \frac{c_P}{c_A}$

- 当生成中间产物的活化能 E_1 大于进一步生成副产物活化能 E_2 (即 $E_1 > E_2$) 时, 升高温度对生成中间目的产物是有利。当生成中间产物的活化能 E_1 小于生成副产物活化能 E_2 (即 $E_1 < E_2$) 时, 降低温度对生成中间目的产物是有利。与平行反应一致。
- 提高 c_A 浓度, 降低 c_P 浓度, 有利于提高瞬间选择性, 显然平推流反应器(或间歇反应器)比全混流反应器易满足这一条件, 应选用平推流反应器。

全混流反应器的计算(计算最佳空间时间 τ_{op} 和相应的 c_{Pmax} 值)。

以最简单一级反应为例:

在原料中, $c_A = c_{A0}$, $c_{P0} = c_{S0} = 0$

在恒容过程中, 在 CSTR 中对 A 作物料衡算: $V_0 c_{A0} = V_0 c_A + (-r_A) V_R$

$-r_A = k_1 c_A$ $\tau = \frac{V_R}{V_0}$

$$c_{A0} = c_A + (-r_A) \frac{V_R}{V_0} = c_A(1 + k_1\tau) \quad c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_1\tau}$$

对 P 作物料衡算: $V_0 c_{P0} + r_P V_R = V_0 c_P$

$$c_P = r_P \tau = (k_1 c_A - k_2 c_P) \tau$$

$$c_P = \frac{k_1 \tau c_A}{1 + k_2 \tau} = \frac{k_1 \tau c_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

当 $\frac{dc_P}{d\tau} = 0$ 时, c_P 值最大, τ 为最佳值 τ_{op}

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_1 c_{A0} \frac{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau) - \tau(k_1 + k_2 + 2k_1 k_2 \tau)}{((1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau))^2} = 0$$

$$\tau_{op} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

τ_{op} 为反应速率常数的几何平均值的倒数。

$$c_{Pmax} = \frac{c_{A0}}{\left(1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}\right)^2} \quad c_{AOP} = \frac{c_{A0}}{\left(1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}\right)}$$

平推流反应器的计算。仍讨论这一典型的一级恒容反应过程。在平推流反应器中, 任取一微元体, 对 A 组分进行物料衡算:

$$V_0 c_A = V_0 (c_A + dc_A) + (-r_A) dV_R$$

$$dc_A = -k_1 c_A d\tau$$

$$\tau = \frac{V_R}{V_0}$$

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau}$$

同样对组分 P 进行物料衡算:

$$V_0 c_P = V_0 (c_P + dc_P) + r_P dV_R$$

$$r_P = k_1 c_A - k_2 c_P$$

$$dc_P = (k_1 c_A - k_2 c_P) d\tau$$

$$\frac{dc_P}{d\tau} + k_2 c_P = k_1 c_{A0} e^{-k_1 \tau}$$

$$c_p = e^{-k_2\tau} \left(k_1 c_{A0} \int e^{(k_2-k_1)\tau} d\tau + C \right)$$

下面针对不同情况确定积分常数。

情况 1: 当 $k_1=k_2=k$, 而且 $c_{p0}=0$; $c_p = k\tau c_{A0} e^{-k\tau}$

当 $\frac{dc_p}{d\tau} = 0$ 时, 相应 τ 为最佳值。得到: $\tau_{OP} = \frac{1}{k}$ $V_{ROP} = V_0 \frac{1}{k}$

$$c_{Pmax} = \frac{c_{A0}}{e} = 0.368c_{A0}$$

$$c_{AOP} = c_{A0} e^{-k\tau} = 0.368c_{A0}$$

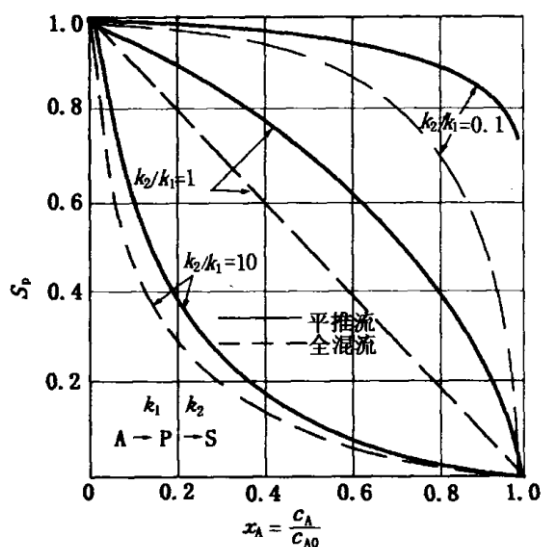
$$c_S = c_{A0} - c_{Pmax} - c_A = 0.264c_{A0}$$

情况 2: 当 $c_{p0}=0$, 但 $k_1 \neq k_2$ 时, 同样可解得:

$$c_p = \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} \left(e^{-k_2\tau} - e^{-k_1\tau} \right) \quad \tau_{OP} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

$$c_{Pmax} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A0} \left(\left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \right) = c_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

$$c_{AOP} = c_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \quad V_{ROP} = V_0 \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$



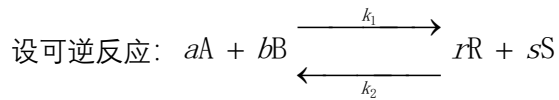
①在 (k_2/k_1) 相同时, 即平推流的平均选择性永远大于全混流。

②当反应的平均停留时间小于最优反应时间时副反应生成的 S 量小; 反之, 副反应生成

的 S 量增加，所以平均停留时间宁可取小于 τ_{op} 的值。

③随着转化率增加，平均选择性是下降的，当 $k_2/k_1 \ll 1$ 时，转化率增加，下降不显著，可选择在较高转化率下操作。当 $k_2/k_1 > 1$ 时，转化率增加，平均选择性明显下降。为了避免副产物 S 取代产物 P，应在低转化率下操作。

可逆反应特性与反应器选型



总反应速率 $(-r_A)$ 为正逆反应速率之差：

$$-r_A = -r_{A1} - r_{A2}$$

$$-r_A = k_1 c_A^a c_B^b - k_2 c_R^r c_S^s$$

$$-r_A = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$$

当正逆反应速率相等时，总反应速率为零，反应达到平衡 $(-r_A) = 0$ 。

$$\text{此时: } \frac{k_1}{k_2} = \frac{g(x_{Ae})}{f(x_{Ae})} = K_C$$

式中： K_C 为此反应在当前反应温度下以浓度表示的平衡常数，因次为浓度单位的 Δn 次方； x_{Ae} 为平衡转化率。

平衡常数 K 为热力学参数，无因次，与反应速率及其表达式无关，可以通过参与此反应的各组分的标准生成自由焓求得。

$$\text{平衡常数与温度的关系: } \frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

如果忽略反应热效应随温度的变化，可以通过下式由已知的一个温度下的平衡常数求得另一

$$\text{个温度下的平衡常数: } \ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

可以推导出平衡转化率与平衡温度之间的关系：

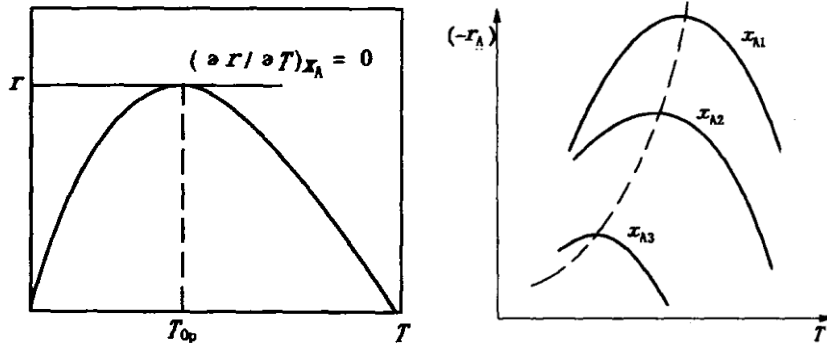
$$T_e = \frac{E_1 - E_2}{R \left(\ln \frac{k_{10}}{k_{20}} + \ln \frac{f(x_{Ae})}{g(x_{Ae})} \right)}$$

可逆反应过程特点：

(1) 在温度恒定时，随关键组分转化率 x_A 的增加，正反应速率 $k_1 f(x_A)$ 将随之下降；逆反应速率 $k_2 g(x_A)$ 将随之上升；总反应速率 $-r_A = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$ 将随之下降。

(2) 温度对反应速率的影响 在一定转化率下，可逆吸热反应的速率总是随着温度的升高而增加。

(3) 可逆放热反应的速率随温度的变化规律如图所示，当温度较低时，反应净速率随温度升高而加快，到达某一极大值后，随着温度的继续升高，净反应速率反而下降。



第4章 非理想流动

1. 反应器中的返混现象与停留时间分布

2. 流动模型

4.1 反应器中的返混现象与停留时间分布

4.1.1 非理想流动与停留时间分布

物料在反应器内不仅有空间上的混合而且有时间上的混合，这种混合过程称为**返混**。物料在反应器内必然涉及到混合，即原来在反应器内不同位置的物料而今处于同一位置。如果原来在反应器不同位置的物料是在同一时间进入反应器的，发生混合作用时，这种混合称为简单混合。如果原来在不同位置的物料是在不同时间进入反应器的，由于反应时间不同，因此物料的浓度是不同的，两者混合后混合物的浓度与原物料的浓度不同，这种混合过程称为返混。

(1) 完全不返混型反应器

(2) 充分返混型反应器

(3) 部分返混型反应器 在这类反应器中物料之间存在一定程度的返混，但并未达到充分返混的程度，现将这类反应器称为**非理想流动反应器**。

如果物料在反应器内流动时有返混发生，度量该返混程度最简单而且最有效的方法是确定物料在反应器内的**停留时间规律**，从而可定量地确定返混程度。

由于物料在反应器内停留时间是一个随机过程，对随机过程通常用概率予以描述，即用二个函数及二个特征值予以描述。二个函数分别是**概率函数**和**概率密度函数**，二个特征值则是**数学期望**和**方差**。物料在反应器内停留时间分布规律也将用概率予以描述。

停留时间分布函数 $F(t)$

当物料以稳定的流量流入反应器而不发生化学变化时，在流出

物料中停留时间小于 t 物料占总流出物的分率：
$$F(t) = \frac{N_t}{N_\infty}$$

$F(t)$ 为时间 t 的停留时间分布概率； N_t 为停留时间小于 t 的物料量； N_∞ 为流出物料的总量，也是流出的停留时间在 0 与无限大之间的物料量。

停留时间分布密度函数 $E(t)$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt}$$

则存在 $F(t) = \int_0^t E(t) dt$ 及 $F(\infty) = \int_0^\infty E(t) dt = 1$

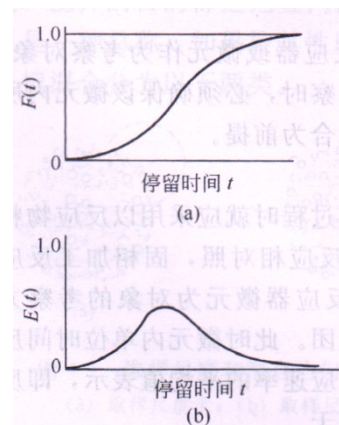


图 4-2 停留时间分布
(a) 分布函数；(b) 分布密度

平均停留时间，即数学期望 \bar{t} 。变量（时间 t ）对坐标原点的一次矩。

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^1 t dF(t)$$

散度，即方差 σ_t^2 。变量（时间 t ）对数学期望的二次矩：

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t)dt = \int_0^1 (t - \bar{t})^2 dF(t)$$

为了运算方便，可改换成如下形式： $\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t)dt - (\bar{t})^2$

4.1.2 停留时间分布的实验测定

示踪法

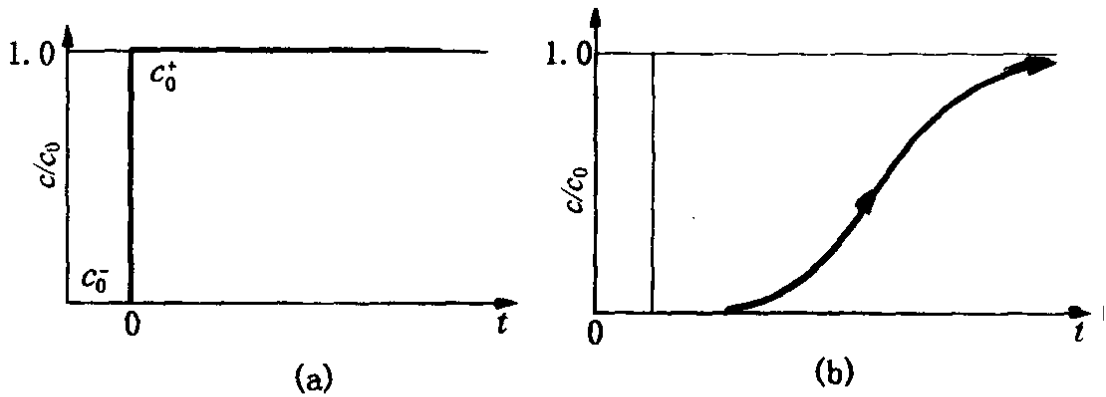
在反应器物料进口处给系统输入一个讯号，然后在反应器的物料出口处测定输出讯号的变化。根据输入讯号的方式及讯号变化的规律来确定物料在反应器内的停留时间分布规律。由于输入讯号是采用把示踪剂加入到系统的方法产生的，故称示踪法。

示踪剂应满足以下要求：

- ① 示踪剂与原物料是互溶的，但与原物料之间无化学反应发生；
- ② 示踪剂的加入必须对主流体的流动形态没有影响；
- ③ 示踪剂必须是能用简便而又精确的方法加以确定的物质；
- ④ 示踪剂尽量选用无毒、不燃、无腐蚀同时又价格较低的物质。

(1) 阶跃示踪法

本法的工作要点是输入物料中示踪剂浓度从一种稳态到另一种稳态的阶跃变化。也就是说，原来进料中不含或含低浓度的示踪剂，从某一时间起，全部切换为示踪物（或提高示踪物浓度），使进料中示踪物的浓度有一个阶跃式突变。



阶跃法测定停留时间分布函数

进口物料以体积流量 v 送入反应器，在时间为 t 时，出料的示踪剂总量应该是 v_c ，它将由两部分示踪剂组成的，一部分是阶跃输入后的物料（量为 v_{c^+} ）中停留时间小于 t 的示踪剂，其量应是 $v_{c^+}F(t)$ ；另一部分是阶跃输入前的物料（量为 $v_{c_0^-}$ ）中时间大于 t 的示踪剂，其量为 $v_{c_0^-}(1-F(t))$ 即：

$$v_c = v_{c_0^+}F(t) + v_{c_0^-}(1 - F(t))$$

$$\text{可得 } F(t) = \frac{c - c_0^-}{c_0^+ - c_0^-}$$

如果阶跃输入前进口物流中不含示踪剂, 即 $c_0^- = 0$, 上式可以写成: $F(t) = \frac{c}{c_0^+}$

有了实测的不同时间 t 下的 c 值, 即可绘出 $F(t)-t$ 曲线和 $E(t)-t$ 曲线, 并求出特征值 \bar{t} 和 σ_t^2 。

例 4-1 测定某一反应器停留时间分布规律, 采用阶跃示踪法, 输入的示踪剂浓度 $c_0=7.7\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 在出口处测定响应曲线如表所示。

时间 / s	0	15	25	35	45	55	65	75	85	95
出口示踪剂浓度 / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0	0.5	1.0	2.0	4.0	5.5	6.5	7.0	7.7	7.7

求在此条件下 $F(t)$, $E(t)$ 及 \bar{t} 与 σ_t^2 值。

解: 本实验测定的数据并非连续曲线而是离散型的。则 $F(t)$, $E(t)$, \bar{t} 与 σ_t^2 的计算式如下:

$$F(t) = \frac{c}{c_0} \quad E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{\Delta F(t)}{\Delta t} = \frac{\Delta c}{c_0 \Delta t}$$

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \sum tE(t)\Delta t = \sum_0^{\infty} \frac{t\Delta c}{c_0}$$

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t)dt = \int_0^{\infty} t^2 E(t)dt - \bar{t}^2 = \sum \frac{t^2 \Delta c}{c_0} - \bar{t}^2$$

具体计算结果如表:

时间 t/s	出口浓度 $c/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$F(t)$	$E(t)$	$\frac{t\Delta c}{c_0}$	$\frac{t^2 \Delta c}{c_0}$
0	0	0	0	0	0
15	0.5	0.065	0.00433	0.934	14.61
25	1.0	0.130	0.00650	1.623	40.58
35	2.0	0.260	0.01300	4.545	159.09
45	4.0	0.520	0.02600	11.688	525.97
55	5.5	0.714	0.01940	10.714	589.29
65	6.5	0.844	0.01300	8.442	548.70
75	7.0	0.909	0.00650	4.870	365.26
85	7.7	1.000	0.0091	7.727	656.82
95	7.7	1.000	0	0	0

$$\bar{t} = \sum_0^{\infty} \frac{t\Delta c}{c_0} = 50.58\text{s} \quad \sigma_t^2 = \sum \frac{t^2 \Delta c}{c_0} - \bar{t}^2 = 341.5\text{s}^2$$

(2) 脉冲示踪法

本法的工作要点是在一个尽可能短的时间内把示踪物注入到进口流中, 或者将示踪物在瞬间代替原来不含示踪物的进料, 然后立刻又恢复原来的进料。同时开始测定出口流的响应曲线, 即出口流中示踪剂浓度随时间的变化关系。

因为示踪剂是同一时间进入反应器的，因此停留时间小于 t 的示踪剂量应该是：

$$m_t = \int_0^t v c d t$$

$$\text{示踪剂的总量是： } m_\infty = \int_0^\infty v c d t$$

$$F(t) = \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\int_0^t v c d t}{\int_0^\infty v c d t} = \int_0^t \frac{v c}{m_\infty} d t \quad E(t) = \frac{dF(t)}{d t} = \frac{v c}{m_\infty}$$

例 4-2 在稳定操作的连续搅拌式反应器的进料中脉冲注入染料液($m_\infty=50\text{g}$)，测出出口液中示踪剂浓度随时间变化关系如表所示。

时间 t/s	0	120	240	360	480	600	720	840	960	1080
示踪剂浓度 $c / (\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	0	6.5	12.5	12.5	10.0	5.0	2.5	1.0	0	0

请确定系统的 $F(t)$ ， $E(t)$ 曲线及 \bar{t} 与 σ_t^2 值。