

化学反应工程

四川大学化学工程系
梁 斌 教授

课程安排

- ◆ 48小时课程讲授（中文）
- ◆ 课程要求：讲授、自学、作业
- ◆ 考试方法：平时成绩70%、终考成绩30%
- ◆ 评价方法：同学参与、老师评价

2

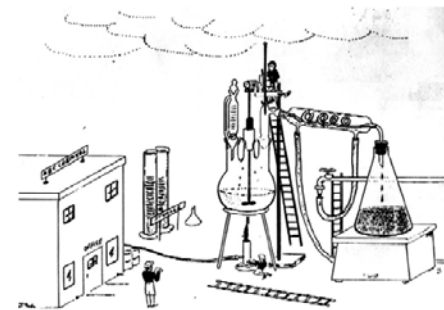
第一课：绪论

- ◆ 什么是化学反应工程？
- ◆ 解决的问题？
- ◆ 研究的思路？
- ◆ 使用的方法？
- ◆ 取得的结果？

3

化学反应工程要解决什么问题？

化学反应工
程要解决放
大的问题



4

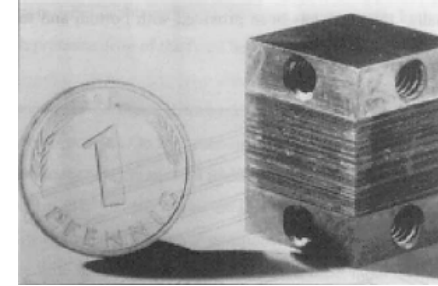
化学反应工程要解决什么问题?



5

化学反应工程要解决什么问题?

化学反应工程要解决缩小的问题



6

化学反应工程要解决什么问题?

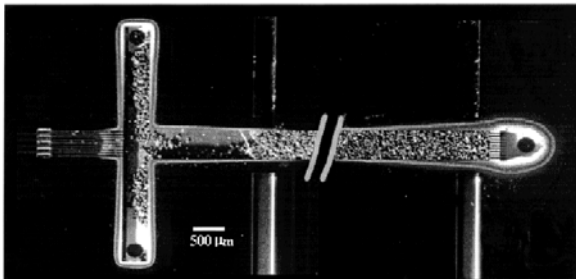


Figure 1. Photomicrograph of the single channel reactor loaded with activated carbon. The hash marks indicate where two images have been spliced to view the entire device. (Photographs by Felice Frankel)

7

化学反应工程的基本内容

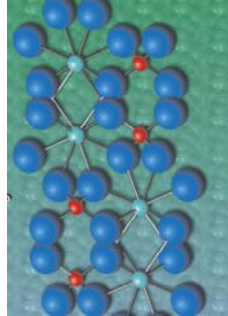
从微观到宏观的放大和缩小的问题



8

化学反应工程研究对象

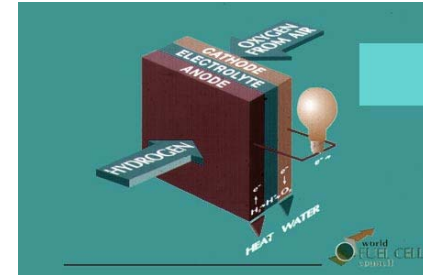
- ◆ 化学反应工程涉及的是物质转化的过程



9

化学反应

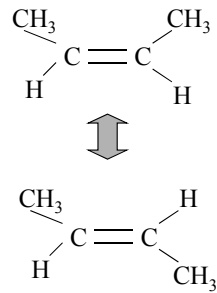
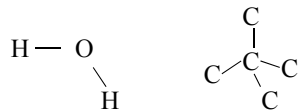
- > 化学反应
- > $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
- > 原子重新组合的过程



10

化学反应

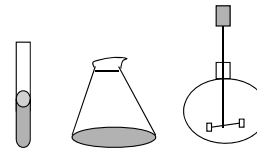
- > 化学反应
- > $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
- > $\text{C}(\text{graphite}) = \text{C}(\text{diamond})$
- > 化学物种:
- > 元素、原子数、结构、空间构象



11

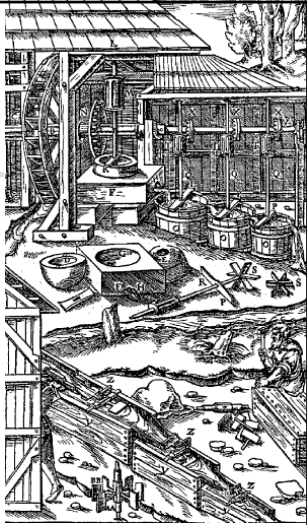
化学反应器

- ◆ 化学反应是指化学物种变化的过程
- ◆ 化学反应器是指(人为提供的)化学反应进行的空间



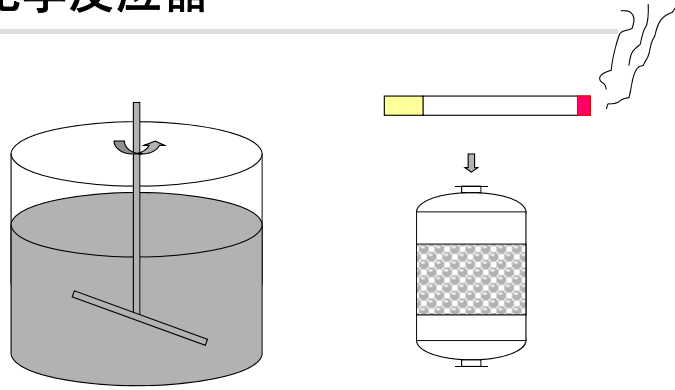
化学反应器

槽式反应器是最古老的反应器



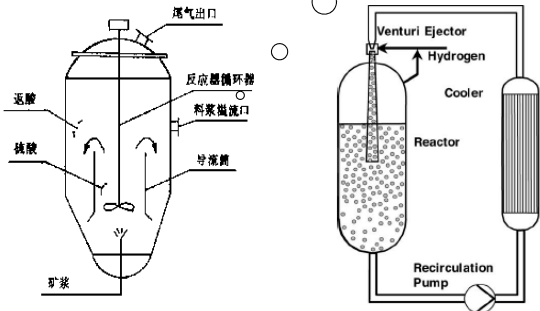
13

化学反应器



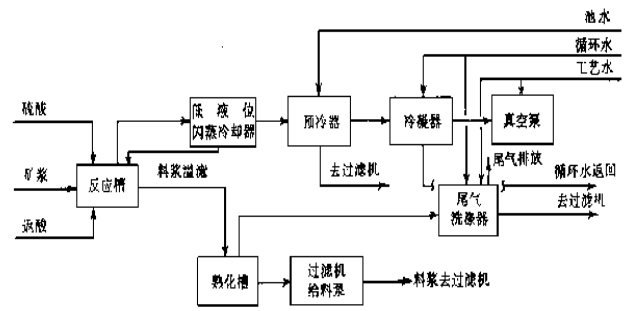
14

化学反应器



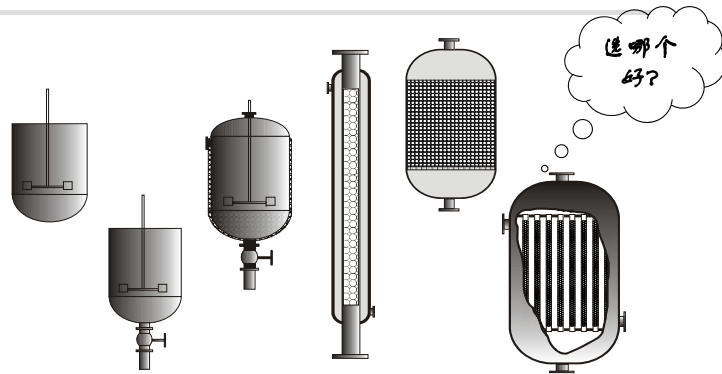
15

化学反应与化学反应器



16

化学反应工程研究内容

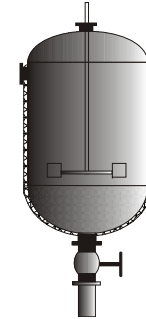


17

化学反应工程研究内容

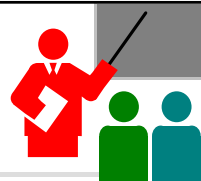
➢ 反应器设计

- ➔ 几何问题，体积多大？多高多宽？
- ➔ 流程问题，如何连接？如何进出？
- ➔ 能量问题，多少热量？多少动量？
- ➔ 材料问题，压力？温度？腐蚀性？热传导？



18

化学反应工程研究内容



- 化学动力学与反应器设计方程
- 反应速率= $F(T, C, \dots)$
- 反应器体积=反应要求的量/反应速率

19

化学反应工程研究内容

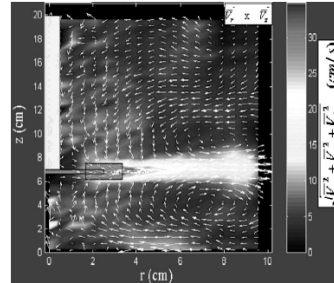
反应器操作条件及操作方式选择

- 连续？间歇？
- 半连续？
- 绝热？换热？

20

化学反应工程研究内容

- 反应器设计与反应器选择
- 化学动力学与反应器设计方程
- 反应器操作条件及操作方式选择
- 反应器理想与非理想流动状况
- 反应器稳定性
- 典型反应器分析



21

化学反应工程学科的历史

- 人类最早对反应的认识
- 单元操作（1920—）
- 扩散、流动同反应耦合
- Amsterdam反应工程大会（1957）
- 反应动力学及动力学模型（1960—80）
- 复杂反应网络分析与反应器放大
- 反应器非线性行为
- 反应分离耦合

22

化学反应工程课程的要求

- ◆ 基本定义：如反应速率、反应动力学、反应器、有效因子、催化剂...
- ◆ 基本方程：衡算方程、动力学方程、热力学关系、化学计量关系式...
- ◆ 分析思路：衡算方法、速率与消耗量（生成量）的关系

23

化学反应工程课程的要求

- ◆ 课堂要求：参加听课时不要睡觉、不要影响他人、爱护教室卫生、为老师擦黑板、不要抢占后排位置...
- ◆ 作业要求：自己完成作业
- ◆ 考试要求：不要作弊

24

参考书籍

- [1] 袁谓康, 化学反应工程分析, 华东理工大学出版社 (1995)
- [2] 施密特 L. D., 化学反应工程 (第二版), 靳海波, 罗国华, 宋永吉译, 中国石化出版社 (2010)
- [3] H. S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th edition, Prentice Hall International, Inc.(2006)
- [4] 赵学庄, 化学反应动力学原理 (上册), 高等教育出版社 (1984)
- [5] R. Aris, Elementary Chemical Reactor Analysis, Prentice Hall, Inc.(1969)
- [6] O. Levenspiel, Chemical Reation Engineering, New York, Wiley (1972)
- [7] 朱炳辰, 化学反应工程, 化工出版社 (2000)

25

作业:

- ◆ 你能不能找出一个身边的反应器例子?
- ◆ 反应物、催化剂、产物分别是?
- ◆ 反应器的加料、卸料?
- ◆ 反应器大小如何确定?
- ◆ 反应器的传质、传热情况?

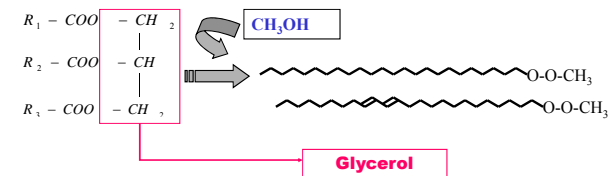
- ◆ 分组讨论: 评分7-8分, 再抽出一些进行讨论

26

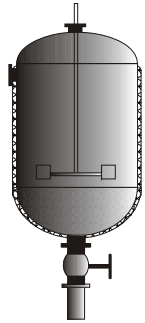
第一章 均相反应动力学

反应速率
 反应速率方程式
 复杂反应速率
 反应机理与动力学关系

生物柴油是一种重要的替代燃油



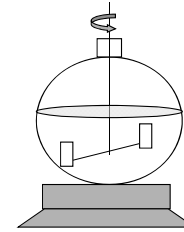
设计一个10 kt/a生物柴油生产的反应器



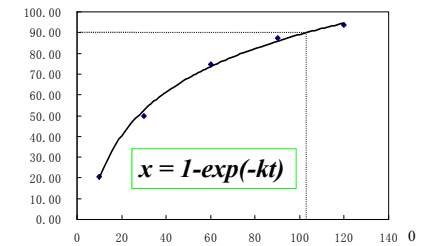
- 1、确定反应物料组成：油/甲醇=1:6
- 2、确定收率：85%，转化率：90%
- 3、每次反应时间：2 hr
- 4、辅助时间：3 hr
- 5、每天生产批次：4次
- 6、一年300天生产：1200次
- 7、每次生产：8.3 t
- 8、每次加料：油10t, 甲醇2.1
- 9、加料体积：15 m³
- 10、反应器体积：21.6 m³

29

如何确定反应时间?



时间, min	10	30	60	90	120
转化率, %	20.55	49.84	74.84	87.38	93.67



什么是化学动力学?

- ◆ 化学动力学(Chemical Reaction Kinetics)是研究化学反应速率与反应条件之间的关系科学

31

反应速率(Reaction Rate)

- 速度与速率:

单位时间物体位置变化 (矢量)
单位时间质量的变化 (标量)



32

反应速率



Q 量, kg
q 流, kg/d
t 时, d

$$Q = q t$$

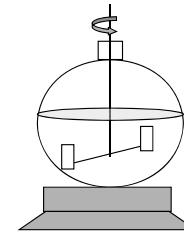
$$Q = q(t)\Delta t$$

$$Q = \int q(t) dt$$

33

反应速率

➢ 乙酸乙酯合成反应
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$



初始条件: 1000mL烧瓶中加入
 1mol乙酸, 2mol乙醇
 反应10分钟: 乙酸量变为0.5 mol

问题:
 反应速率为多少?
 乙酸什么时候反应完?
 乙醇的反应速率?
 乙醇能不能转化完?

34

反应速率

➢ 反应速率

➢ 反应经过时间T转化了ΔN摩尔反应物

$$R = \Delta N / T$$

$$R = - dn/dt$$

➢ 强度性质: $r = -dn/Vdt$

$$T = \int (-1/r)dc$$

➢ 问题: r不是常数

35

反应速率

➢ 单位时间单位体积内某产物生成的量 (或某反应物消耗的量)

➢ 时间单位: hr, min, s

➢ 体积单位: m^3 , L, mL

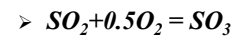
➢ 质量单位: kg, g, mol

➢ 反应速率单位: $mol/m^3.s$, $mol/L.min$, $kg/m^3.hr...$

36

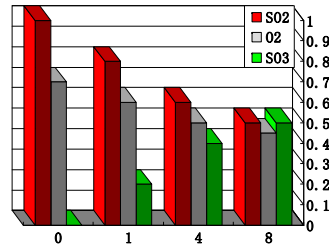
反应速率

针对某产物(或某反应物) ?



$$r_{\text{SO}_2} = r_{\text{SO}_3} = 2 r_{\text{O}_2}$$

$$r = r_j / a_j$$



37

反应速率

$$r_j = -\frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt}$$

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

38

转化率

初始条件: 1000mL烧瓶中加入
1mol乙酸, 2mol乙醇
反应10分钟: 乙酸量变为0.5 mol
问题:
乙酸转化率为多少?
乙醇转化率为多少?

◆ 定义: 反应消耗的百分比率

丁二烯与氢气反应生成丁稀, 初始加入丁二烯摩尔数为 n_0 , 反应一段时间后 (t) , 反应器中还有 n 摩尔丁二烯, 此时, 丁二烯的转化率为:

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

39

流量问题

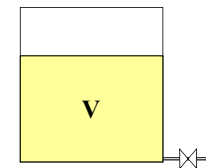
$$V_0 - V = q t$$

$$-dV = q dt$$

$$q = kV$$

$$t = \int_0^{V_0} (1/kV) dV$$

$$V = V_0 \exp(-kt)$$



40

反应问题

$$n_0 - n = r V t$$

$$-dc = r dt$$

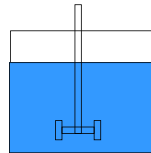
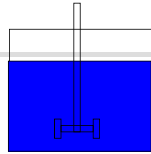
$$r = kc$$

$$t = \int_{c_0}^c (1/kc) dc$$

$$c = c_0 \exp(-kt)$$

如果我们能够知道反应速率与浓度的关系，就可以解出反应时间，也可以知道反应器的处理能力。

如果反应的温度、压力等参数是变化的，我们还应该知道这些参数的变化对反应速率的影响。



41

反应速率方程

化学动力学是研究化学反应速率方程的科学

什么是反应速率方程？

➤ 反应速率与影响反应速率的各因素之间的依赖关系的数学表达式

$$r = f(c, T, P, \dots)$$

42

影响反应速率的因素？

- 浓度
- 温度
- 压力
- 催化剂
- 反应器
- 电场
- 磁场
- 传递过程
- ...



43

反应速率方程 — 浓度影响

质量作用定律 (Law of Mass Action)

1850年Wilhemmy研究蔗糖水解发现反应速率与浓度成正比[Wilhemmy, Ann. Phys. 81, 413(1850), Am. Phys. Chem. 81, 499(1850)]

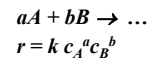
Бекетов[Compt.rend. 48, 442(1859)]发现气体反应速率与气体分压成正比

Guldberg and Waage[J. Prakt. Chem. 19, 71(1879)]指出：化学反应的速率与反应物的有效质量成正比

44

反应速率方程 — 浓度影响

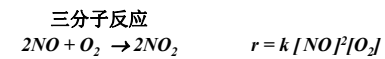
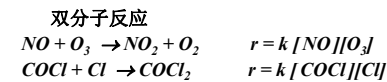
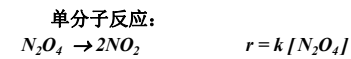
基元反应在反应物浓度不太大的情况下符合质量作用定律：



45

反应速率方程 — 浓度影响

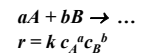
基元反应包括单分子反应、双分子反应和三分子反应：



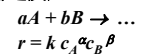
46

反应速率方程 — 浓度影响

基元反应：



普通反应：



α 、 β 是与 a、b 无关的参数，由实验测定

α 是对反应物A的反应级数、 β 是对反应物B的反应级数，反应的总级数为 $\alpha+\beta$

47

反应速率方程 — 浓度影响

反应速率方程的测定

幂指数函数(exponential function)，对于反应 $aA + bB = pP + sS$

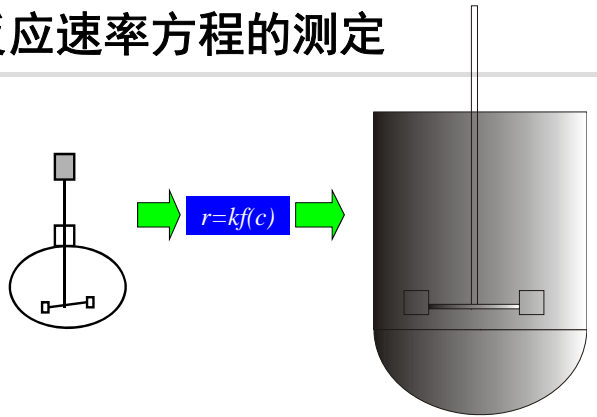
$$r = k c_A^\alpha c_B^\beta c_P^\gamma c_S^\omega$$

$$\ln r_A = \alpha \ln c_A + \ln k c_B^\beta c_P^\gamma c_S^\omega$$

测定组分A的级数 α

48

反应速率方程的测定



49

反应速率方程 — 浓度影响

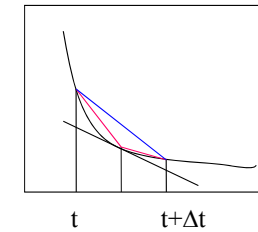
时间 (hr)	0	3	6	9	12
浓度(mol/l)	2	1.08	0.74	0.56	0.46

例 邻甲基环己烯甲醛缩合生成双烯210

解:

$$r_A = - (1/V) dn_A/dt = -dc_A/dt$$

$$-dc_A/dt \approx -\Delta c_A/\Delta t$$

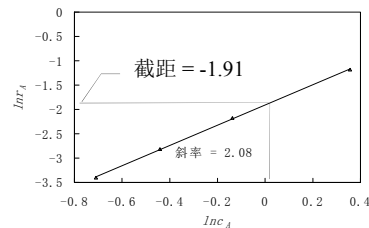


50

t, hr	1.5	4.5	7.5	10.5
c_A, mol/l	1.43	0.872	0.643	0.492
r_A, mol/l.hr	0.307	0.113	0.0600	0.0333
ln c_A	0.356	-0.137	-0.441	-0.710
ln r_A	-1.18	-2.18	-2.81	-3.40

$$r_A = k c_A^\alpha$$

$$\ln r_A = \ln k + \alpha \ln c_A$$



反应工程的目标是将反应器的物理模型用数学公式表述出来，并解之

函数:

$$y = f(x)$$

y是变量x的一个函数

函数可以有已知运算规则定义:

$$y = ax$$

$$y = ax^2 + bx + c$$

$$y = a \ln x$$

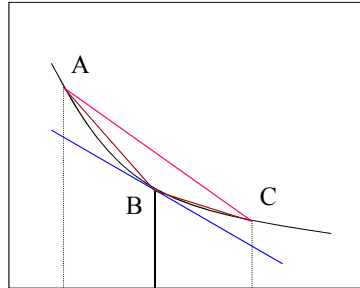
	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500
1.000	0.095	0.182	0.262	0.336	0.405
2.000	0.742	0.788	0.833	0.875	0.916
3.000	1.131	1.163	1.194	1.224	1.253
4.000	1.411	1.435	1.459	1.482	1.504

52

已知函数数值表，求微分

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$\frac{dc}{dt} \approx \frac{\Delta c}{\Delta t}$$



53

函数也可以是隐函数

$$F(x, y) = 0$$

$$dy/dx = f_1(x)$$

$$dy/dx = f_2(y)$$



$$-\frac{dc}{dt} = r(c)$$



解方程可以得到显函数

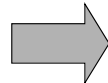
$$t = \int \frac{dc}{r(c)}$$

54

函数是多元函数

$$y = f(x_1, x_2)$$

$$r = k(T)c^n$$



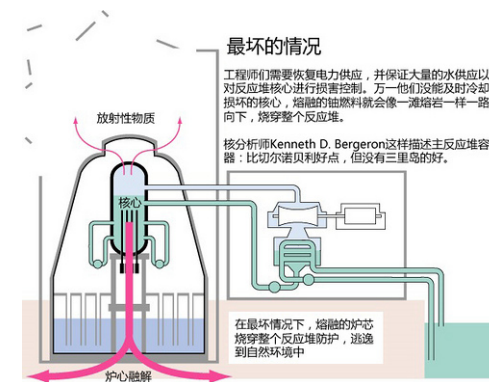
$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = f'_{x_1}(x_1, x_2)$$

$$\frac{\partial r}{\partial c} = k(T)nc^{n-1}$$

$$\frac{\partial r}{\partial T} = k'_T(T)c^n$$

55

福岛核反应堆



56

核反应的非线性性

- ◆ ${}_{92}\text{U}^{235} \rightarrow 10n + {}_{56}\text{Ba}^{141} + {}_{36}\text{Kr}^{92}$ ${}_{92}\text{U}^{238} \rightarrow {}_{90}\text{Th}^{234} + {}_2\text{He}^4$
- ◆ 1kg ${}_{92}\text{U}^{235}$ 裂变时释放的能量约相当于20000t TNT
- ◆ 用慢化剂将中子减速为慢中子, 引发裂变反应
- ◆ 核燃料只含2-4% U^{235}
- ◆ 福岛核电站用的是废水堆

$$r = -dc_U/dt = kc_U$$

$$kt = \int_{c_0}^c dc_U/c_U$$

$$c_U = c_0 \exp(-kt)$$

$$r = c_0 k \exp(-kt)$$

57

浓度限值



$$r = kc_A c_B c_C$$

$$c_A: 1-5 \text{ mol/L}$$

$$c_B: 10-15 \text{ mol/L}$$

$$c_C: 0.1-0.5 \text{ mol/L}$$

$$N/P/K \quad 8000/2000/700$$

58

反应速率方程 — 温度影响

► Van't Hoff(1884)提出温度系数: 温度每升高10° C, 反应速率增大2-4倍

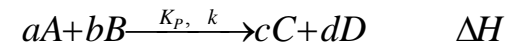
$$\gamma = r(T+10)/r(T)$$

生命在夏天比冬天生长更快
高温下食品更容易熟



59

反应速率方程 — 温度影响



► Van't Hoff方程: $d \ln K_p / dT = -\Delta H/RT^2$

$$\text{► } K_p = c_C^c c_D^d c_A^{-a} c_B^{-b}$$

$$\text{► } r = k(T) c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_P^{\gamma} c_S^{\omega}$$

► Hood提出: $d \ln k / dT = A/RT^2 + B$

60

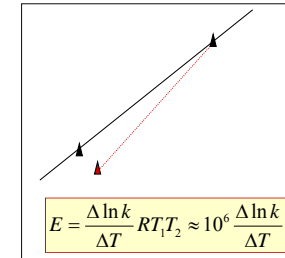
反应速率方程 — 温度影响

- Arrhenius微分方程: $d \ln k / d T = E/RT^2$
- Arrhenius对数方程: $\ln k = -E/RT + \ln k_0$
- Arrhenius积分方程: $k = k_0 \exp(-E/RT)$

61

反应速率方程

- 活化能与指前因子的测定:
- $r = k_0 \exp(-E/RT) f(c)$
- $k = k_0 \exp(-E/RT)$
- $E = \ln(k_1/k_2) / [1/RT_1 - 1/RT_2]$

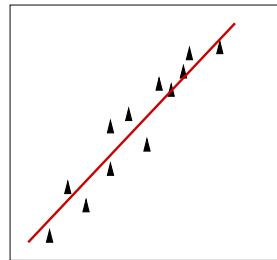


62

反应速率方程

- 参数回归(最小二乘法):
- $r = k_0 \exp(-E/RT) c_A^\alpha c_B^\beta c_P^\gamma c_S^\omega$
- $S = \sum (r - r^*)^2$

$$\begin{aligned} \partial S / \partial \alpha &= 0, & \partial S / \partial \beta &= 0 \\ \partial S / \partial \gamma &= 0, & \partial S / \partial \omega &= 0 \\ \partial S / \partial E &= 0, & \partial S / \partial k_0 &= 0 \end{aligned}$$



63

可逆反应

- ◆ $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
- ◆ $K_P = p_{NH_3}^2 / p_{N_2} p_{H_2}^3$
- ◆ $r^+_{N_2} = k f(p_{N_2}, p_{H_2})$
- ◆ $r^-_{N_2} = k f(p_{NH_3})$
- ◆ $dn_{N_2}/dt = r^+ - r^-$
- ◆ 合成氨反应是典型的可逆反应, $500^\circ C$ 、 $300 atm$ 下氨平衡浓度为25.8%, 实际反应过程中, 大量未反应的氮氢气循环使用
- ◆ 高温下不仅与分压有关, 还与逸度有关

64

可逆反应



- ◆ 一级反应: $A = B$
- ◆ $r_A = k_1 c_A - k_2 c_B$

- ◆ 普通反应: $aA + bB = cC + dD$
- ◆ $r_A = k_+^0 \exp(-E_+/RT) c_A^\alpha c_B^\beta c_P^g c_S^{\omega} - k_-^0 \exp(-E_-/RT) c_A^{\alpha'} c_B^{\beta'} c_P^{g'} c_S^{\omega'}$

65

可逆反应

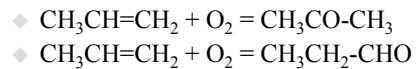
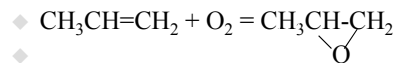
$$\text{一级反应: } A = B \quad K_C = c_{Be}/c_{Ae}$$

$$r_A = k_1 c_A - k_2 c_B$$

- 可逆反应的平衡限制及最佳温度:
- $\partial r_A / \partial T = 0$
- $T_m = ?$

66

平行反应



- ◆ 定义:
- ◆ 转化率、选择性、得率

- ◆ 矿物冶金中, 常用酸浸取矿物, 但矿物总是有很多伴生杂质。

- ◆ 硫酸浸取磷矿, 磷矿中的钙、镁杂质也与硫酸同时发生反应, 反应与磷矿分解反应形成竞争的平行反应

67

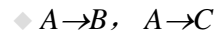
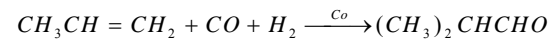
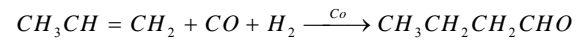
转化率: $x_A = \frac{\text{反应消耗的反应物A的摩尔数}}{\text{反应开始时加入的反应物A的摩尔数}}$

选择性: $S = \frac{\text{生成产物P所消耗的反应物A的摩尔数}}{\text{已消耗反应物A的总摩尔数}}$

得率: $Y = \frac{\text{生成产物P所消耗的反应物A的摩尔数}}{\text{进入反应器的A的摩尔数}}$

68

平行反应



- ◆ $-dc_A/dt = k_1c_A + k_2c_A$

- ◆ $dc_B/dt = k_1c_A$

- ◆ $dc_C/dt = k_2c_A$



69

平行反应

- ◆ 温度对选择性影响

- ◆ 温度影响：对活化能大的反应有利

- ◆ $s_B = r_B/r_A = k_1/[k_1 + k_2]$

- ◆ $s_B = r_B/r_A = k_1/[k_1 + k_2c_A]$

$$\frac{\partial s}{\partial T} = -\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \frac{(E_2 - E_1)}{RT^2(1 + k_2c_A/k_1)^2}$$



70

平行反应

- ◆ 浓度选择性影响

- ◆ 对反应级次高的反应有利

- ◆ $s_B = r_B/r_A = k_1/[k_1 + k_2]$

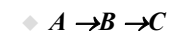
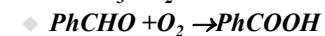
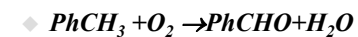
- ◆ $s_B = r_B/r_A = k_1/[k_1 + k_2c_A]$

- ◆ $s_C = r_C/r_A = k_1c_A/[k_1 + k_2c_A]$



71

串级反应



- ◆ $-dc_A/dt = k_1c_A$

- ◆ $dc_B/dt = k_1c_A - k_2c_B$

- ◆ $dc_C/dt = k_2c_B$

- ◆ 甲醇在银催化剂上的氧化反应是典型的串级反应过程，甲醛是目标产物，但甲醛可能进一步生成甲酸，为了减少甲酸的生成，采用较短的停留时间是必要。

- ◆ 为了提高甲醛的选择性，工业上改用铁钼氧化物催化剂可以很好的提高对甲醛的选择性。

72

串级反应

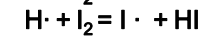
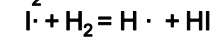
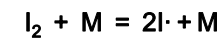
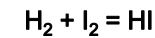
- ◆ 浓度、温度对选择性的影响

$$\frac{\partial S}{\partial T} = -\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \frac{(E_2 - E_1)c_B}{RT^2 c_A}$$

73

反应机理与反应速率方程

- > 什么是反应机理?



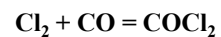
如何得到反应速率方程?



74

反应机理与反应速率方程

- > 光气合成:

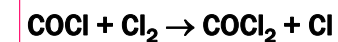
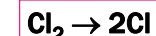
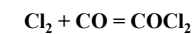


福州一企业2004年6月15日光气泄漏事故。1人死亡，260多人送医院救治。城市快报6月17日

75

反应机理与反应速率方程

- > 光气合成:



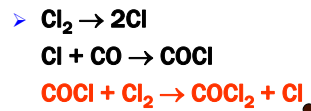
$$r_1 = k_{1+}[Cl_2] - k_{1-}[Cl]^2$$

$$r_2 = k_{2+}[Cl][CO] - k_{2-}[COCl]$$

$$r_3 = k_{3+}[COCl][Cl_2] - k_{3-}[COCl_2][Cl]$$

76

反应机理与反应速率方程



$$K_1 = [\text{Cl}]^2 / [\text{Cl}_2]$$

$$K_2 = [\text{COCl}] / [\text{Cl}][\text{CO}]$$

$$r = k_3 [\text{COCl}][\text{Cl}_2]$$

$$\rightarrow [\text{COCl}] = K_2 [\text{CO}] (K_1 [\text{Cl}_2])^{1/2}$$

$$\rightarrow r = k [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

$$\rightarrow k = k_3 K_2 K_1^{1/2}$$

速率控制步骤
Rate limiting step

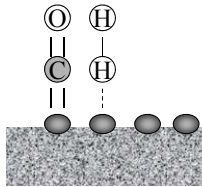
77

气固催化反应动力学

固体催化剂

◆ 催化剂定义

- ◆ 主催化剂
- ◆ 助催化剂
- ◆ 载体



79

常见固体催化剂

催化剂	催化反应
金属, Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag	加氢脱氢反应, 合成氨 (Fe), 加氢重整 (Pt), 甲烷蒸汽重整 (Ni)
氧化物, NiO, ZnO, CuO, MnO ₂ , V ₂ O ₅	氧化还原反应, SO ₂ 氧化 (V ₂ O ₅), 甲醇氧化制甲醛 (FeMoO _x), CO 变换 (Fe ₃ O ₄)
酸碱, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, 分子筛	裂解反应、水解反应, 催化裂化 (Y-沸石), 异构化 (Al ₂ O ₃)
过渡金属络合物, PdCl ₂ -CuCl ₂	聚合反应

80

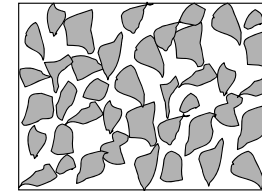
固体催化剂的制备及孔结构特性

- ◆ 沉淀法: **Cu-Zn-Al**, 甲醇合成、低温变换、有机废水氧化
- ◆ 浸渍法: **Ni/Al₂O₃**, 甲烷化催化剂
- ◆ 熔融法: **Fe, Raney Nickel**, 合成氨催化剂、加氢催化剂



81

催化剂一般是多孔的



- ◆ 催化剂的内孔是制备过程中自然形成的, 也有通过造孔产生规则的孔道
- ◆ 催化剂的密度有真密度、颗粒密度和堆密度之分

82

固体催化剂孔结构参数

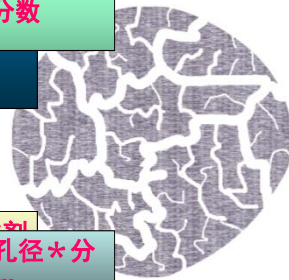
单位
如每

不同直径的微孔所占的比例,
通常是指体积分率

孔容、孔径、孔径分布
孔隙率、平均孔径

催化剂中微孔与催化剂颗粒体积比

平均直径 = $\frac{\text{SUM}(\text{孔径} \times \text{分率})}{\text{分率}}$, \AA , nm



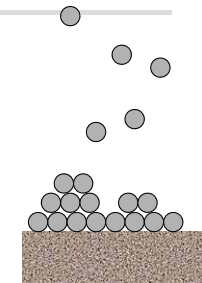
83

BET吸附法

Brunauer, Emmett and Teller
(1938)多分子层吸附关联式

$$\frac{p}{v(p^s - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \frac{p}{p^s}$$

- ◆ p^s 饱和蒸汽压, v 气体吸附量, v_m 单层饱和和气体吸附量, C 常数

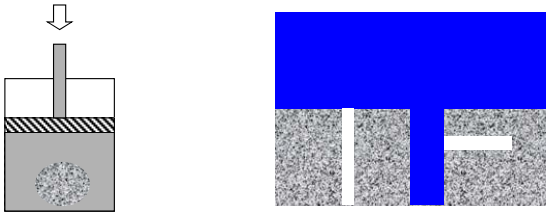


84

压汞法

- 汞在压力的作用下进入微孔，微孔直径与压力的关系为：

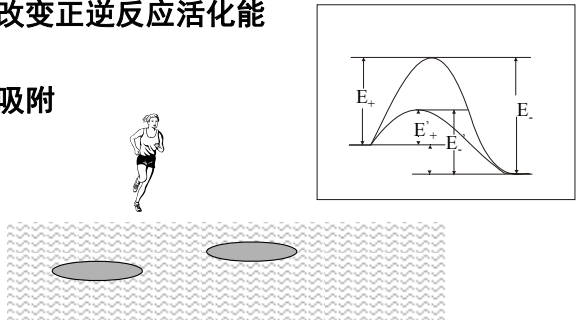
$$r_{pore} (\text{Å}) = 75000 / P (\text{kg/cm}^2)$$



85

气固催化反应的特征

- 同时改变正逆反应活化能
- 化学吸附



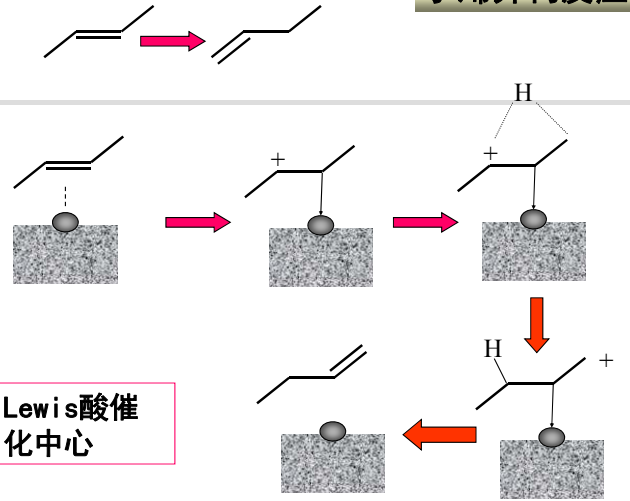
86

化学吸附

- 吸附力为共价键力
- 活化能与化学反应活化能相当
- 单分子结构

87

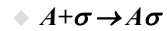
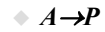
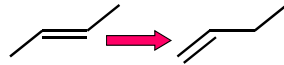
丁烯异构反应



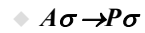
Lewis酸催化中心

88

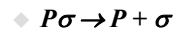
简单可逆化学反应



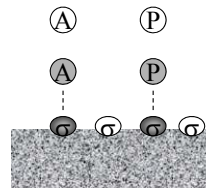
$$r_{aA} = k_{aA} p_A \theta_v - k_{dA} \theta_A$$



$$r = k_+ \theta_A - k_- \theta_P$$

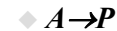


$$r_{dP} = k_{dP} \theta_P - k_{aP} p_P \theta_v$$



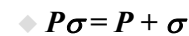
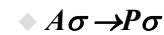
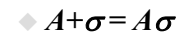
89

简单可逆化学反应



- ◆ 表面化学反应控制:

$$r = k_+ \theta_A - k_- \theta_P$$



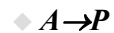
- ◆ $K_A = \theta_A / p_A \theta_v$

- ◆ $K_P = \theta_P / p_P \theta_v$

- ◆ $\theta_A + \theta_P + \theta_v = 1$

90

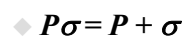
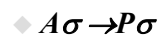
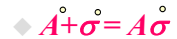
简单可逆化学反应



- ◆ 表面化学反应控制:

$$r = k_+ \theta_A - k_- \theta_P$$

A吸附位浓度用其分率 θ_A 表示



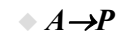
- ◆ $K_A = \theta_A / p_A \theta_v$

- ◆ $K_P = \theta_P / p_P \theta_v$

- ◆ $\theta_A + \theta_P + \theta_v = 1$

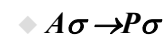
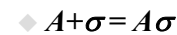
91

简单一级可逆化学反应



- ◆ 表面化学反应控制:

$$r = k_+ \theta_A - k_- \theta_P$$



- ◆ $K_A = \theta_A / p_A \theta_v$

- ◆ $K_P = \theta_P / p_P \theta_v$

- ◆ $\theta_A + \theta_P + \theta_v = 1$

92

简单一级可逆化学反应

$$\theta_A = K_A p_A \theta_v$$

$$\theta_P = K_P p_P \theta_v$$

$$r = k_+ \theta_A - k_- \theta_P$$

A→P 表面化学反应控制:

$$\diamond K_A = \theta_A / p_A \theta_v$$

$$\diamond K_P = \theta_P / p_P \theta_v$$

$$\diamond \theta_A + \theta_P + \theta_v = 1$$

$$\diamond \theta_v = 1 / (1 + K_A p_A + K_P p_P)$$

$$\diamond \theta_A = K_A p_A / (1 + K_A p_A + K_P p_P)$$

$$\diamond \theta_P = K_P p_P / (1 + K_A p_A + K_P p_P)$$

$$\diamond r = (K_A p_A - K_P p_P) / (1 + K_A p_A + K_P p_P)$$

93

多个物种的吸附平衡



$$\diamond A_j + \sigma = A_j \sigma$$

$$\diamond K_{A_j} = \theta_{A_j} / p_{A_j} \theta_v$$

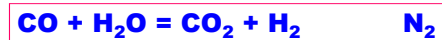
$$\diamond \Sigma \theta_{A_j} + \theta_v = 1$$

$$\diamond \theta_v = 1 / (1 + \Sigma K_{A_j} p_{A_j})$$

$$\diamond \theta_{A_j} = K_{A_j} p_{A_j} / (1 + \Sigma K_{A_j} p_{A_j})$$

94

多个物种的吸附平衡



$$\diamond \theta_v = 1 / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2})$$

$$\diamond \theta_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2})$$

$$\diamond \theta_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2})$$

$$\diamond \theta_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2})$$

$$\diamond \theta_{\text{H}_2} = K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2})$$

95

多个物种的吸附平衡



$$\diamond \theta_v = 1 / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})$$

$$\diamond \theta_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})$$

$$\diamond \theta_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})$$

$$\diamond \theta_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})$$

$$\diamond \theta_{\text{H}_2} = K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} / (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})$$

N₂不吸附

96

多个物种的吸附平衡

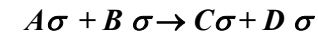
H₂也不吸附



- ◆ $\theta_v = 1 / (1 + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2})$
- ◆ $\theta_{\text{CO}} = K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} / (1 + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2})$
- ◆ $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} / (1 + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2})$
- ◆ $\theta_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2} / (1 + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2})$
- ◆ $\theta_{\text{H}_2} = K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2} / (1 + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2})$

97

表面反应速率控制

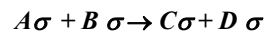


$$r = k\theta_A\theta_B - k_-\theta_C\theta_D$$

$$r = \frac{kK_AK_BP_AP_B - k_-\text{K}_CK_DP_CP_D}{[1 + K_AP_A + K_BP_B + K_CP_C + K_DP_D]^2}$$

98

表面反应速率控制



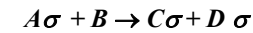
$$r = k\theta_A\theta_B - k_-\theta_C\theta_D$$

有惰性气体I，并吸附在同种活性中心上

$$r = \frac{kK_AK_BP_AP_B - k_-\text{K}_CK_DP_CP_D}{[1 + K_AP_A + K_BP_B + K_CP_C + K_DP_D + K_IP_I]^2}$$

99

表面反应速率控制



$$r = k\theta_AP_B - k_-\theta_C\theta_D$$

B组分不吸附

$$r = \frac{kK_AP_AP_B - k_-\text{K}_CK_DP_CP_D}{[1 + K_AP_A + K_CP_C + K_DP_D]^2}$$

100

表面反应速率控制

A_2 离解吸附

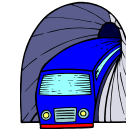
$$A_2 = 2A\sigma \quad K_A = \theta_A^2 / p_A \theta_v$$

$$r = k \theta_A \theta_B - k_- \theta_C \theta_D$$

$$r = \frac{k \sqrt{K_A K_B p_A}^{1/2} p_B - k_- K_C K_D p_C p_D}{[1 + \sqrt{K_A p_A} + K_C p_C + K_D p_D]^2}$$

101

理想表面



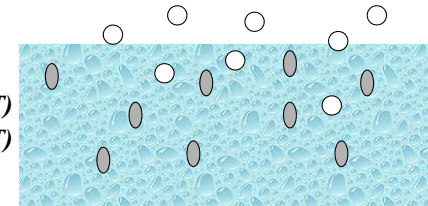
- ◆ Langmuir假设:
- ◆ 吸附速率与吸附中心空位成正比
- ◆ 脱附速率与已吸附的该物种量成正比

$$r_a = k_a p_i \theta_v$$

$$r_d = k_d \theta_i$$

$$k_a = k_{a0} \exp(-E_a/RT)$$

$$k_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT)$$



102

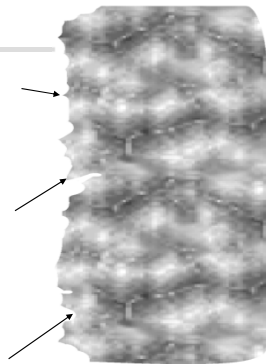
非理想吸附

- ◆ Elovich表面假设:

$$E_a = E_{a0} + \alpha \theta_A, \quad E_d = E_{d0} - \beta \theta_A$$

- ◆ Temkin吸附方程:

$$r_a = k_a p_A \theta_v e^{s \theta_A}, \quad r_d = k_d \theta_A e^{h \theta_A}$$



103

非理想吸附

- ◆ 管孝男表面假设:

$$E_a = E_{a0} + \alpha \ln \theta_A, \quad E_d = E_{d0} - \beta \ln \theta_A$$

- ◆ Fuedelisch吸附方程:

$$r_a = k_a p_A \theta_v \theta_A^{-s}, \quad r_d = k_d \theta_A^h$$

104

反应 $A=2.5P$
 速率方程式 $r = k p_A^a (1-p_P^{2.5}/K_P p_A)^b$
 误差函数 $S = \text{sum}(r-r^*)^2$

习题2.8

时间, t	0	2	4	6	8	10	12	14	∞
分压, p_A	1	0.8	0.625	0.51	0.42	0.36	0.32	0.28	0.2
分压, p_P	0	0.5	0.9375	1.225	1.45	1.6	1.7	1.8	2

$$p_A = 0.0037t^2 - 0.1011t + 0.9894$$

$$p_P = 0.0092t^2 + 0.2528t + 0.0266$$

105

设初值为: k 0.1125 KP 28.28427
 a 1
 b 1

时间, t	0	1	3	5	7	9	11	13
分压, p_A	1	0.892	0.7194	0.5764	0.463	0.3792	0.325	0.3004
分压, p_P	0	0.2702	0.7022	1.0606	1.3454	1.5566	1.6942	1.7582
r_A		0.1	0.0875	0.0575	0.045	0.03	0.02	0.02
r_A^*		0.089066	0.070479	0.053544	0.038877	0.027232	0.019291	0.015548
$r-r^*$		0.00012	0.00029	1.56E-05	3.75E-05	7.66E-06	5.03E-07	1.98E-05
S	0.00049							

106

设初值为: k 0.11454 KP 28.28427
 a 0.969826
 b 1.118047

时间, t	1	3	5	7	9	11	13
分压, p_A	0.892	0.7194	0.5764	0.463	0.3792	0.325	0.3004
分压, p_P	0.2702	0.7022	1.0606	1.3454	1.5566	1.6942	1.7582
r_A	0.1	0.0875	0.0575	0.045	0.03	0.02	0.02
r_A^*	0.10235	0.081336	0.061818	0.044646	0.030887	0.021493	0.017086
$r-r^*$	5.52E-06	3.8E-05	1.86E-05	1.25E-07	7.86E-07	2.23E-06	8.49E-06

S 7.38E-05

107

$$\text{> } r_A = 0.1145 p_A^{0.9698} (1 - p_P^{2.5} / K_P p_A)^{1.118}$$

$$\text{> } \text{方差和: } 7.38E-5$$

$$\text{> } r_A = 0.1149 p_A (1 - p_P^{2.5} / K_P p_A)$$

$$\text{> } \text{方差和: } 7.52E-05$$

$$\text{> } \text{单位: } r_A \text{ (kg/cm}^2\text{)min}^{-1} \quad k \text{ min}^{-1}$$

108

第二章 反应器内的流体流动与混合

几种理想反应器

不同反应器及反应器的组合

停留时间对转化率选择性的影响

停留时间分布测定

停留时间分布与流动模型

三种典型反应器

☒ 反应器: A Product

$$r_A = k c_A$$

☒ 间歇反应器:

$$c_A = c_{A0} \exp(-kt)$$

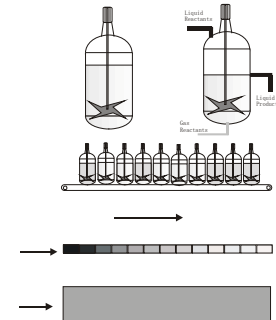
☒ 连续流动置换反应器

$$\tau = L/u$$

$$c_A = c_{A0} \exp(-k\tau)$$

☒ 连续流动理想混合反应器

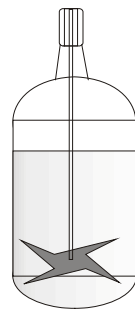
$$c_A = c_{A0}/(1+k\tau)$$



110

间歇反应器

反应过程中没有进料和出料的反应器



111

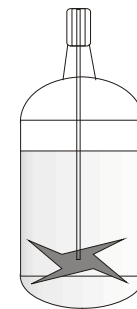
间歇反应器

问题:

浓度 c_A 与反应时间 t 的关系

反应速率的定义:

$$r_A = - dc_A/dt$$



112

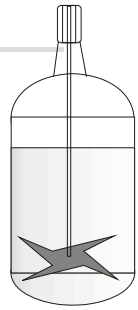
间歇反应器

反应速率方程: $r_A = k c_A$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A$$

$$t = \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{-dc_A}{k c_A} = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right)$$

$$c_A = c_{A0} \exp(-kt)$$



113

间歇反应器

反应速率方程: $r_A = k c_A^2$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^2$$

$$t = \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{-dc_A}{k c_A^2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right)$$

$$c_A = [c_{A0}^{-1} + kt]^{-1}$$



114

间歇反应器



反应速率方程: $r_A = k c_A^\alpha$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^\alpha$$

$$t = \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{-dc_A}{k c_A^\alpha} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{\alpha-1}} \right)$$

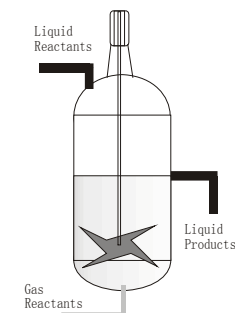
$$c_A = [c_{A0}^{1-\alpha} + kt]^{1/(1-\alpha)}$$

115

连续流动理想混合反应器

连续进料、连续出料

反应器内充分混合
反应器内浓度温度处处相同
出口与反应器内的状态相同
反应器内体积保持不变

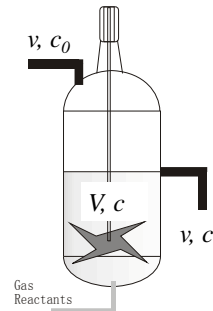


116

连续流动理想混合反应器

进出反应物差： $v(c_0 - c)$
反应器内消耗： $Vr(c)$

$$V(c_0 - c) = Vr(c)$$



117

江安明远湖



江安湖有400亩水面
蓄水30万吨，换水量5000吨/天
进水，COD/300ppm
出水，COD/150ppm
反应速率？
 $5000 * (300 - 150) / 300000$
 $= 2.5 \text{ mg-COD/m}^3 \cdot \text{d}$

$$r = (c_{in} - c_{out}) / \tau$$

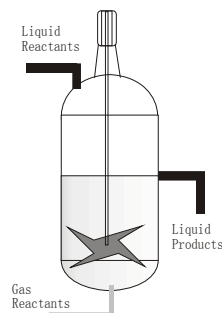
明远湖每天消耗75吨COD

118

连续流动理想混合反应器

设计方程：

进反应器A的摩尔流率—出反应器A的摩尔流率
= 反应速率 * 反应器体积



119

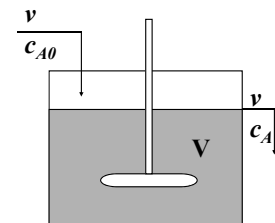
连续流动理想混合反应器

反应速率方程： $r_A = k c_A$
进料流速： v
进料浓度： c_{A0}
出料浓度： c_A
反应器内A消耗速率： Vr_A

$$v(c_{A0} - c_A) = Vr_A = Vkc_A$$

$$c_A = c_{A0} / (1 + k\tau)$$

$$\tau = V/v$$



120

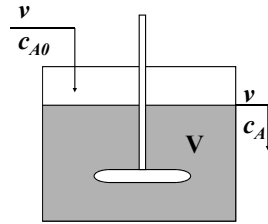
连续流动理想混合反应器

反应速率方程: $r_A = k c_A^2$
 进料流速: v
 进料浓度: c_{A0}
 出料浓度: c_A
 反应器内A消耗速率: Vr_A

$$v(c_{A0} - c_A) = Vr_A = Vkc_A^2$$

$$k\tau c_A^2 + c_A - c_{A0} = 0$$

$$\tau = V/v$$



121

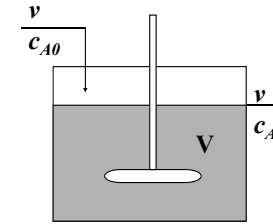
连续流动理想混合反应器

反应速率方程: $r_A = k c_A^\alpha$
 进料流速: v
 进料浓度: c_{A0}
 出料浓度: c_A
 反应器内A消耗速率: Vr_A

$$v(c_{A0} - c_A) = Vr_A = Vkc_A^\alpha$$

$$k\tau c_A^\alpha + c_A - c_{A0} = 0$$

$$\tau = V/v$$



122

连续流动置换反应器

管式反应器

反应器内存在分布
 每一点状态稳定
 反应器体积不变



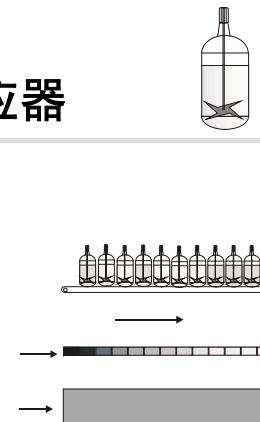
123

连续流动置换反应器

反应速率方程: $r_A = k c_A$
 进料流速: v
 进料浓度: c_{A0}
 出料浓度: c_A

$$c_A = c_{A0} \exp(-kt)$$

$$t = L/u$$



124

几种典型反应器体积计算

◆ 反应器的设计原则

质量衡算、能量衡算、动量衡算

125

几种典型反应器体积计算

◆ 质量衡算:

积累速率 = 输入速率 - 输出速率 - 反应消耗速率 + 反应生成速率

126

间歇反应器

- ◆ 反应器的设计原则
质量衡算、能量衡算、动量衡算

- ◆ 质量衡算:

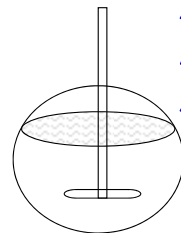
积累速率 = 输入速率 - 输出速率 - 反应消耗速率 + 反应生成速率

◆ 反应: $A \rightarrow \text{product}$

$$-dN_A = Vr_A dt$$

$$dt = dN_A / Vr_A(N_A)$$

$$dt = -dc_A / r_A(c_A)$$



反应速率: r_A

反应体积: V

总质量: N

反应物浓度: c_A

127

间歇反应器

◆ 反应 $A \rightarrow \text{product}$

$$-dN_A = Vr_A dt$$

$$N_A = N_{A0}(1-x_A)$$

$$N_{A0} dx_A / dt = Vr_A$$

$$dt = c_{A0} dx_A / r_A$$



体积不变!!!

128

间歇反应器

$$c_{A0} = N_{A0}/V_0$$

◆ 反应 $A \rightarrow \text{product}$

$$-dN_A = Vr_A dt$$

体积变化??

$$N_A = N_{A0}(1-x_A)$$

$$N_{A0}/V \neq c_{A0}$$

$$N_{A0} dx_A / dt = Vr_A$$

$$V = V_0(N/N_0) = V_0(1 + \Delta\alpha x_A)$$

$$dt = c_{A0} dx_A / r_A ???$$

$$dt = c_{A0} dx_A / r_A (1 + \Delta\alpha x_A)$$

129

间歇反应器体积计算

反应器体积 = 生产强度 * 批次生产所需时间

生产强度：单位时间处理物料量， m^3/h ， m^3/min ，...

批次生产时间：反应时间 + 辅助时间

130

间歇反应器体积计算

反应 $A \rightarrow \text{product}$

辅助时间 t_0

反应器体积 = 生产强度 * $(t + t_0)$

$$t = N_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{Vr_A} \quad \rightarrow \quad t = \int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{-r_A}$$

131

间歇反应器体积计算

反应器体积 = 生产强度 * t

生产强度 = N_{A0}/c_{A0}

Δc_A 是确定的!

132

全混釜反应器体积计算

反应器体积=生产强度*t

生产强度= v

$$t = V/v$$

$$-v\Delta c_A = V r_A$$

$$t = V/v = -\Delta c_A / r_A$$

133

平推流反应器体积计算

反应器体积=生产强度*t

生产强度= v

$$t = V/v$$

$$-vdc_A = dV r_A$$

$$t = \int dV/v = \int -dc_A / r_A$$

134

几种典型反应器体积计算

- ◆ 间隙反应器

$$t = \int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{-r_A}$$

- ◆ 全混流反应器

$$V = (v_0 c_{A0} - v c_A) / r_A$$

- ◆ 平推流反应器

$$V = \int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{v dc_A}{-r_A}$$

- ◆ 间隙反应器

$$t = \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{c_{A0} dx_A}{r_A}$$

- ◆ 全混流反应器

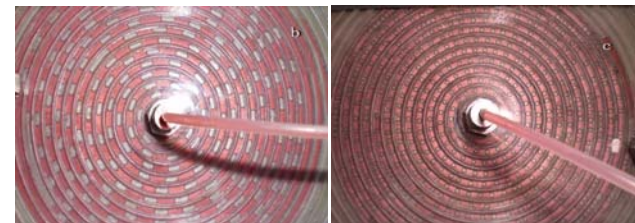
$$\tau = c_{A0} x_A / r_A$$

- ◆ 平推流反应器

$$\tau = \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{c_{A0} dx_A}{r_A}$$

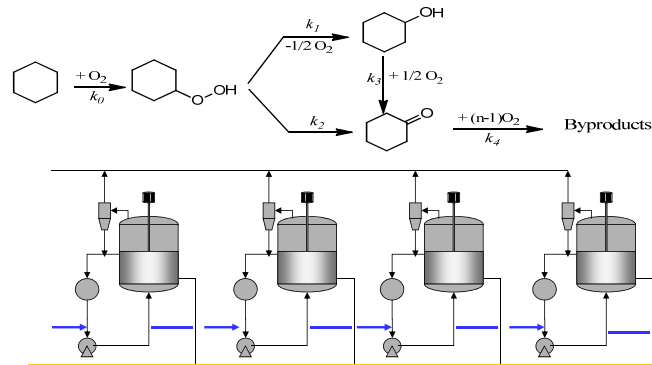
135

微通道内流动情况



136

环己烷氧化制环己醇、环己酮 作为己二酸、己内酰胺原料



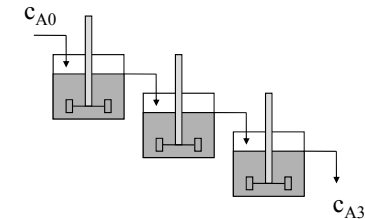
多釜串联全混流反应器

◆ 各釜进料浓度为:

$$C_0, C_1, C_2, \dots, C_{i-1}, \dots, C_{n-1}$$

◆ 出料浓度为:

$$C_1, C_2, \dots, C_p, \dots, C_n$$



138

多釜串联全混流反应器

◆ 各釜进料浓度为:

$$C_0, C_1, C_2, \dots, C_{i-1}, \dots, C_{n-1}$$

◆ 出料浓度为:

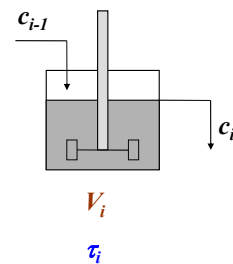
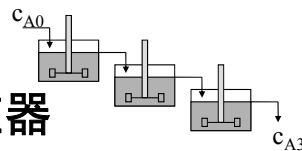
$$C_1, C_2, \dots, C_p, \dots, C_n$$

◆ 假设体积不变:

$$\tau_i = V_i/v = (C_{i-1} - C_i)/r_A$$

◆ 总反应器体积:

$$\tau = \sum \tau_i \quad V = v\tau$$



139

两釜串联全混流反应器

◆ I釜:

进料: C_0 出料 C_1

反应速率: $r = kC_1$

$$C_1 = C_0/(1+k\tau_1)$$

◆ II釜:

进料: C_1 出料 C_2

反应速率: $r = kC_2$

$$C_2 = C_1/(1+k\tau_2)$$

$$C_2 = \frac{C_0}{(1+k(T_1)\tau_1)(1+k(T_2)\tau_2)}$$

140

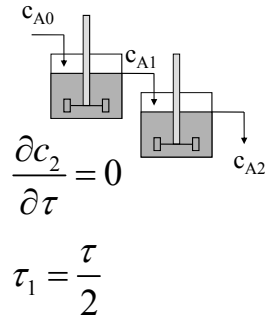
两釜串联等温全混流反应器

- ◆ 反应器总体积为V, 如何使出口转化率最高

$$\tau = \tau_1 + \tau_2$$

$$c_2 = \frac{c_0}{(1+k\tau_1)(1+k\tau_2)}$$

$$= \frac{c_0}{(1+k\tau+k^2\tau\tau_1-k^2\tau_1^2)}$$



$$\frac{\partial c_2}{\partial \tau} = 0$$

$$\tau_1 = \frac{\tau}{2}$$

等温两釜串联等体积反应器效率最高

141

多釜串联等温等体积全混流反应器

- ◆ 总体积: V
- ◆ 两釜串联:
- ◆ N釜串联:

$$c_2 = \frac{c_0}{(1+k\frac{\tau}{2})^2} \rightarrow c_n = \frac{c_0}{(1+k\frac{\tau}{n})^n}$$

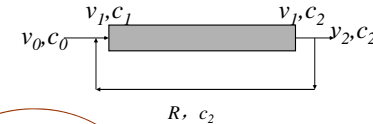
$$\lim_{n \rightarrow \infty} (1+k\frac{\tau}{n})^n = [\lim_{n \rightarrow \infty} (1+\frac{k\tau}{n})^{\frac{n}{k\tau}}]^{k\tau} = \exp(k\tau)$$

$$c_n = c_0 \exp(-k\tau)$$

多釜串联趋近于平推流反应器

142

循环平推流反应器



- ◆ 进口物料平衡:

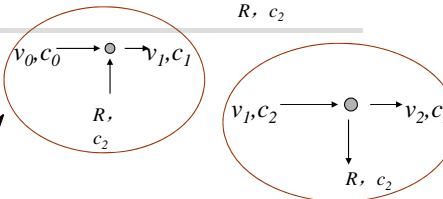
$$v_0 c_0 + v_r c_2 = v_1 c_1$$

$$v_0 + v_r = v_1$$

- ◆ 体积不变:

$$v_0 = v_2 = v$$

$$v_r = Rv$$



平推流方程:

$$\tau^* = V/v_1 = -\int_{c_1}^{c_2} (1/r) dc$$

$$\tau = (1+R) \tau^*$$

R=0, 平推流
R→∞, 全混釜

143

循环平推流反应器

- ◆ R=0:

$$c_0 = c_1 \quad v_1 = v_0$$

$$\tau = V/v = -\int_{c_0}^{c_1} (1/r) dc$$

- ◆ R → ∞:

$$v_0 = v_2 = v$$

$$(R+1) c_1 = (Rc_2+c_0)$$

$$\tau^* = V/v_1 = -\int_{c_1}^{c_2} (1/r) dc$$

$$\tau = -(1+R) \int_{c_1}^{c_2} (1/r) dc = (1+R)(c_1-c_2)/r = (c_0-c_2)/r$$

- ◆ 进口物料平衡:

$$v_0 c_0 + v_r c_2 = v_1 c_1$$

$$v_0 + v_r = v_1$$

- ◆ 体积不变:

$$v_0 = v_2 = v$$

$$v_r = Rv$$

- ◆ 平推流方程:

$$\tau^* = V/v_1 = -\int_{c_1}^{c_2} (1/r) dc$$

$$\tau = (1+R) \tau^*$$

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_x^{x+\Delta x} f(x) dx = f(x) \Delta x$$

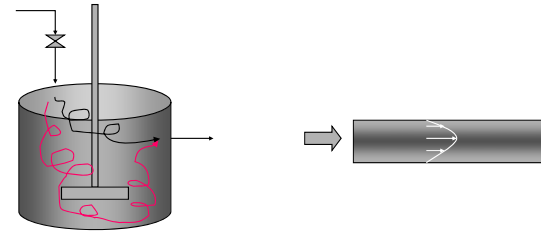
144

非理想流动

- ◆ 全混流、平推流的流动特性差别
- ◆ 如何确定实际反应器与理想反应器之间的差别
- ◆ 流动统计规律的假设原则.....随机性
- ◆ 停留时间的概念和描述
- ◆ 流动模型.....理想反应器的组合描述
- ◆ 流体混合特性：宏观混合与微观混合

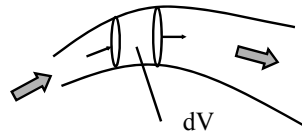
145

非理想流动



146

停留时间



$$dV = SdL, \quad v = Su$$

$$dt = dL/u = dV/Q$$

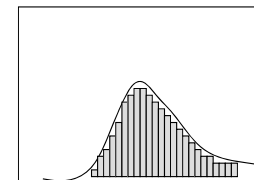
- ◆ 停留时间：
物料从进反应器到出反应器所花的时间

- ◆ 平均停留时间： $\tau = \frac{1}{V} \int_0^V t dV$

147

停留时间分布

分布是指样本的差异性，每个微元在反应器中的停留时间是不同的，所以存在停留时间分布



148

非理想流动对反应特性的影响

总转化率计算

◆ 列管反应器停留时间统计:

t: 3 5 7 9 11 13 15

p%: 2 13 25 31 17 8 4



149

非理想流动对反应特性的影响

- ◆ 一级反应: $r_A = kc_A$
- ◆ 各管出口转化率: $x = 1 - \exp(-kt)$
- ◆ 出口转化率: $X = \sum p_i x_i$

t:	3	5	7	9	11	13	15
p%:	2	13	25	31	17	8	4

150

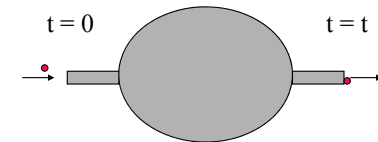
非理想流动对反应特性的影响

- ◆ 一级反应: $r_A = kc_A$ $k = 0.1$
- ◆ 各管出口转化率: $x = 1 - \exp(-kt)$
- ◆ 出口转化率: $X = \sum p_i x_i$

t	3	5	7	9	11	13	15
pi, %	2	13	25	31	17	8	4
$x = 1 - \exp(-0.1t)$	0.26	0.39	0.50	0.59	0.67	0.73	0.78
xipi	0.01	0.05	0.13	0.18	0.11	0.06	0.03
$X = \sum(xipi)$		0.57					

151

停留时间分布



- 每个微元在反应器中的停留时间是不同的
- 如果在反应器中停留时间 $[t, t+dt]$ 之间的微元占有所有微元总数的分率为 $E(t)$
- $E(t)$ 随时间的变化函数便称为停留时间分布的密度函数

152

停留时间分布

☒ 停留时间在 $[a, b]$ 之间的微元所占的分率
 $= \int_a^b E(t) dt$

☒ $E(t)$ 称为停留时间分布密度函数，即微元停留时间为 t 的概率

153

停留时间分布

☒ 停留时间分布函数 $F(t)$ 为：
 $F(t) = \int_0^t E(t) dt$

☒ 停留时间分布函数 $F(t)$ 是指停留时间小于 t 的概率

154

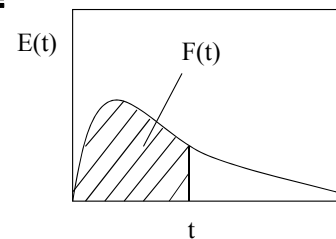
停留时间分布函数的特征

◆ 停留时间分布函数的性质：

$$F(0) = 0, F(\infty) = 1$$

$$\text{☒ } F(t) = \int_0^t E(t) dt$$

$$\text{☒ } E(t) = dF(t)/dt$$



155

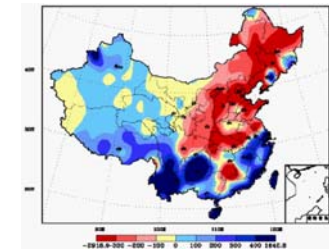
停留时间分布函数的特征

停留时间分布的数学期望：

$$\tau = \int_0^{\infty} tE(t) dt$$

停留时间分布的方差：

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt$$



156

如何测定停留时间分布？

脉冲法
阶跃法

停留时间分布的测定-脉冲法

◆ 衡算：

☒ 示踪物中停留时间为 $t \sim t+dt$ 之间部分的量为：
 $N_0 E(t) dt$

☒ 出口测到示踪物停留时间在 $t \sim t+dt$ 之间的示踪物量为：
 $vc(t) dt$

☒ $E(t) = vc(t)/N_0$



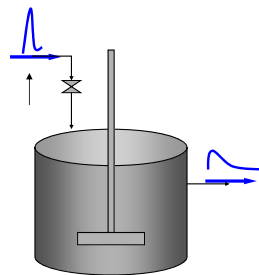
158

全混流反应器停留时间分布

◆ 脉冲加入示踪剂： N_0

◆ 加入时时间为0

◆ t 时刻观察到的示踪剂浓度为： $c(t)$



159

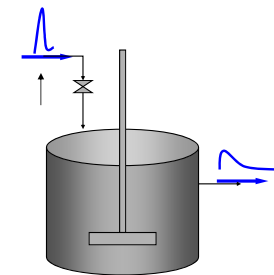
全混流反应器停留时间分布

◆ 脉冲加入示踪剂： N_0

◆ $t \sim t+dt$ 之间流出的示踪剂量为：

➢ $N_0 E(t) dt$

➢ $vc(t) dt$

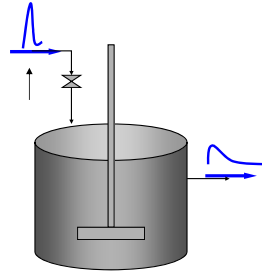


160

全混流反应器停留时间分布

- ◆ $N_0 E(t) dt = v c(t) dt$
- ◆ $E(t) = v c(t) / N_0$

◆ $C(t) = ?$



161

全混流反应器停留时间分布

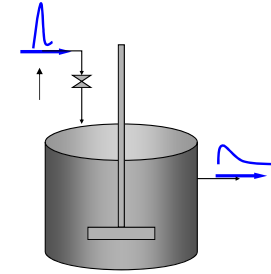
◆ $t=0, c(0) = N_0/V$

◆ t 时刻:

$$-d(Vc(t)) = v c(t) dt$$

$$-[1/c(t)] dc(t) = (v/V) dt$$

$$t \ 0 \rightarrow t, \ c(0), \ c(0) \rightarrow c(t)$$



162

全混流反应器停留时间分布

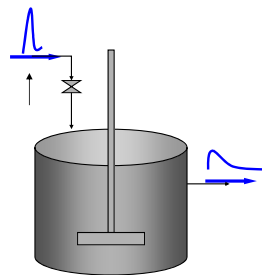
$$\int_{t \ 0 \rightarrow t, \ c(0), \ c(0) \rightarrow c(t)} [1/c(t)] dc(t) = -\int (1/\tau) dt$$

$$\ln[c(t)/c(0)] = -t/\tau$$

$$c(t) = c(0) \exp(-t/\tau)$$

$$E(t) = [v c(t) / N_0], \ c(0) = N_0/V$$

$$E(t) = [1/\tau] \exp(-t/\tau)$$



163

全混流反应器转化率

一级反应: $r_A = k c_A$

微元转化率: $c_A = c_{A0} \exp(-kt)$

$$C_A = \int_0^\infty c_A E(t) dt$$

$$E(t) = [1/\tau] \exp(-t/\tau)$$

164

全混流反应器转化率

一级反应: $r_A = kc_A$
 $C_A = \int_0^\infty c_A E(t) dt$

$$C_A = [c_{A0} / \tau] \int_0^\infty \exp[-(k+1/\tau) t] dt$$

$$C_A = c_{A0} / (1+k\tau)$$

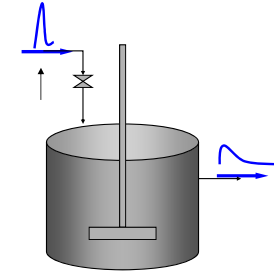
165

全混流反应器转化率

一级反应: $r_A = kc_A$

$$v(c_{A0} - C_A) = Vr_A$$

$$C_A = c_{A0} / (1+k\tau)$$



166

真实反应器

脉冲法测定的是反应器的停留时间分布
 密度函数: $E(t) = vc(t)/N_0$

平均转化率为所有微元转化率之和

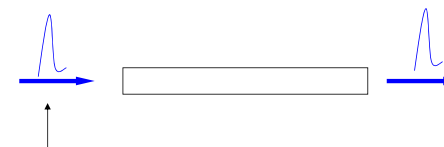
$$C_A = \int_0^\infty c_A E(t) dt$$

$$X_A = \int_0^\infty x_A E(t) dt$$

167

平推流反应器停留时间分布

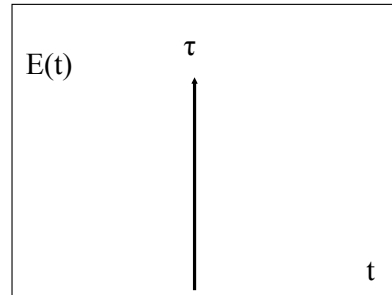
$$\diamond E(t) = vc(t)/N_0$$



168

平推流反应器停留时间分布

- ◆ 平推流反应器停留时间不存在分布
- ◆ 平推流反应器停留时间分布密度函数为一 δ 函数



169

平推流反应器停留时间分布

- ◆ δ 函数性质:

- ◆ $\delta(t - \tau) = \infty$
 $t = \tau$
- ◆ $\delta(t - \tau) = 0$
 $t \neq \tau$

$$\int_0^{\infty} \delta(t - \tau) dt = 1$$

Dirac— δ 函数有如下性质:

$$\delta(x) = 0, x \neq 0$$

即: $E(t) = 0, t \neq \tau$

$$\delta(x) = \infty, x = 0$$

即: $E(t) = \infty, t = \tau$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x) \delta(x - \tau) dx = g(\tau)$$

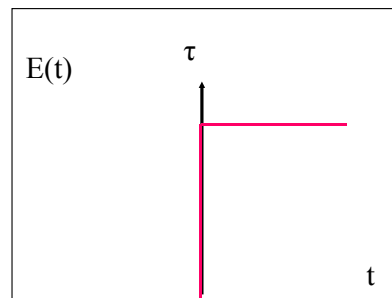
170

平推流反应器停留时间分布

- ◆ δ 函数性质:

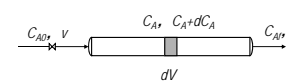
- ◆ $\delta(t - \tau) = \infty$
 $t = \tau$
- ◆ $\delta(t - \tau) = 0$
 $t \neq \tau$

$$\int_0^{\infty} \delta(t - \tau) dt = 1$$



171

平推流反应器反应性能与停留时间关系



一级反应:

$$r_A = kc_A$$

$$vc_A - v(c_A + dc_A) = r_A dV$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} -\frac{vdc_A}{r_A} = \int_0^V dV$$

$$c_A = c_{A0} \exp(-k\tau)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x) \delta(x - \tau) dx = g(\tau)$$

$$E(t) = \delta(t - \tau)$$

$$c_A = c_{A0} \exp(-kt)$$

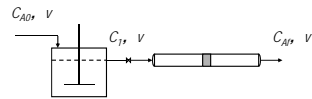
$$c_{Af} = \int_0^{\infty} E(t) c_A(t) dt$$

$$c_{Af} = \int_0^{\infty} \delta(t - \tau) c_{A0} \exp(-kt) dt$$

$$c_{Af} = c_{A0} \exp(-k\tau)$$

172

平推流反应器反应性能与停留时间关系



$$C_{Af} = \int_0^{\infty} c_A E(t) dt$$

$$E(t) = \frac{1}{\tau_1} \exp(-(t - \tau_2)/\tau_1)$$

$$c_{Af} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau_1} \exp(-(t - \tau_2)/\tau_1) c_{A0} \exp(-kt) dt$$

$$c_{Af} = \frac{1}{1 + k\tau_1} c_{A0} \exp(-k\tau_2)$$

以设计方程计算:

以全混流反应器设计公式计算:

$$c_1 = c_{A0} \frac{1}{1 + k\tau_1}$$

以平推流反应器计算公式计算第二反应器:

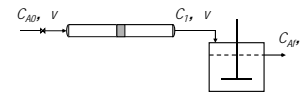
$$c_{Af} = c_1 \exp(-k\tau_2)$$

带入 c_1 :

$$c_{Af} = \frac{1}{1 + k\tau_1} c_{A0} \exp(-k\tau_2)$$

173

平推流反应器反应性能与停留时间关系



$$C_{Af} = \int_0^{\infty} c_A E(t) dt$$

$$E(t) = \frac{1}{\tau_2} \exp(-(t - \tau_1)/\tau_2)$$

$$c_{Af} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau_2} \exp(-(t - \tau_1)/\tau_2) c_{A0} \exp(-kt) dt$$

$$c_{Af} = \frac{1}{1 + k\tau_2} c_{A0} \exp(-k\tau_1)$$

以设计方程计算:

以全混流反应器设计公式计算:

$$c_1 = c_{A0} \exp(-k\tau_1)$$

以平推流反应器计算公式计算第二反应器:

$$c_{Af} = c_1 \frac{1}{1 + k\tau_2}$$

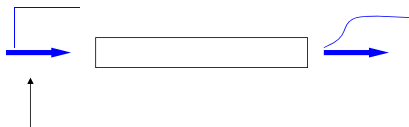
带入 c_1 :

$$c_{Af} = \frac{1}{1 + k\tau_2} c_{A0} \exp(-k\tau_1)$$

174

停留时间分布的测定-阶跃法

☒ 在时刻 $t=0$ 开始加入浓度恒定的示踪物 c_0



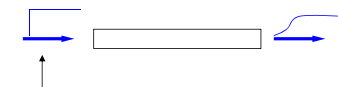
175

停留时间分布的测定-阶跃法

- ◆ $t < 0$, 流量 v , 物料 A
- ◆ $t = 0$, 流量 v , 物料 A+B, c_{B0}
- ◆ 时刻 t , 流出反应器流量 v , c_{B0}
- ◆ 时刻 t , 流出反应器的 B 停留时间 $< t$
- ◆ $t \sim t+dt$ 之间流出反应器的示踪物量为: $vc_0 dt \int_0^t E(t) dt$

测定得到的示踪物量为: $vc(t)dt$

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt = c(t)/c_0$$



176

停留时间分布的测定-阶跃法

◆ 衡算:

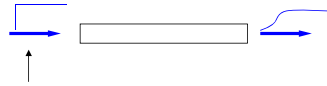
时刻 $\theta \sim \theta + d\theta$ 之间加入反应器的示踪物量为: $vc_0 d\theta$

$t \sim t + dt$ 之间出反应器的时刻 $\theta \sim \theta + d\theta$ 之间加入反应器的示踪物量为: $vc_0 E(t - \theta) d\theta dt$

$t \sim t + dt$ 之间出反应器的时刻 $\theta \sim t$ 之间加入反应器的示踪物量为: $vc_0 dt \int_0^t E(t - \theta) d\theta$

测定得到的示踪物量为: $vc(t)dt$

$$F(t) = \int_0^t E(t - \theta) d\theta = c(t)/c_0$$



177

停留时间分布的测定

◆ 脉冲法测定的是停留时间分布密度函数

$$E(t) = vc(t)/N_0$$

◆ 阶跃法测定的是停留时间分布函数

$$F(t) = c(t)/c_0$$

178

反应器停留时间分布特性

- 反应器停留时间分布函数: $F(t)$
- 反应器停留时间分布密度函数: $E(t)$

☒ 停留时间分布函数数学期望:

$$\tau = \int_0^{\infty} tE(t) dt$$

☒ 停留时间分布函数方差:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt$$

179

数学期望

- ◆ 若随机变量 ξ 取值为 x_1, x_2, \dots , 取这些值相应的概率为 P_1, P_2, \dots , 则“平均值”, 称为 ξ 的数学期望:

$$E(\xi) = \sum_{i=1}^{\infty} x_i p_i$$

环数, x	10	9	8	7	6	5	0
概率, p	0.5	0.2	0.1	0.1	0.05	0.05	0
奖金, M	100	80	40	10	0	0	0

$$\text{平均环数: } E(\xi) = \sum p_i x_i$$

$$\text{平均奖金: } E(M) = \sum p_i M(x_i)$$

对于随机变量 ξ 取值 x , 其分布密度函数为 $f(x)$, 与其直接相关的函数 $y = \varphi(x)$, 则 y 的平均值为:

$$E(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) f(x) dx$$

180

全混流反应器停留时间分布特性

$$\triangleright E(t) = [1/\tau] \exp(-t/\tau)$$

☒ 停留时间分布函数数学期望:

$$\tau = \int_0^{\infty} t E(t) dt$$

$$\tau = \int_0^{\infty} [t/\tau] \exp(-t/\tau) dt$$

$$\tau = \tau$$

181

全混流反应器停留时间分布特性

$$\triangleright E(t) = [1/\tau] \exp(-t/\tau)$$

☒ 停留时间分布函数方差:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t-\tau)^2 E(t) dt$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t-\tau)^2 [1/\tau] \exp(-t/\tau) dt$$

$$\sigma^2 = \tau^2$$

182

全混流反应器停留时间分布函数

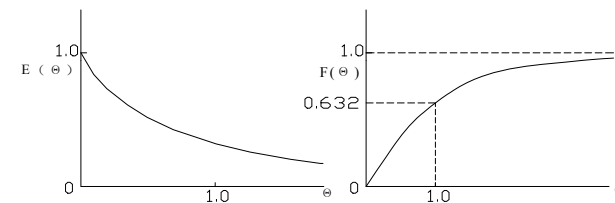
停留时间分布方差: $\sigma^2 = \tau^2$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - \tau^2 = \int_0^{\infty} t^2 \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt - \tau^2$$

$$\int_0^{\infty} t^2 \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt = -\int_0^{\infty} t^2 de^{-t/\tau} = 2\tau^2$$

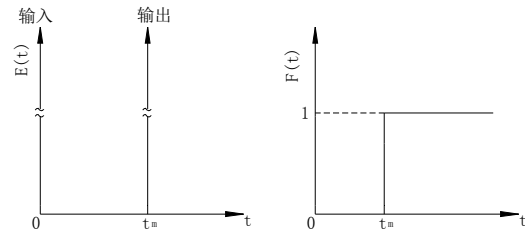
183

全混流反应器停留时间分布函数



184

平推流反应器停留时间分布特性



185

平推流反应器停留时间分布特性

$$E(t) = \delta(t - \tau)$$

☒ 停留时间分布函数数学期望: τ

☒ 停留时间分布函数方差: $\sigma^2 = 0$

186

平推流反应器停留时间分布特性

$$E(t) = \delta(t - \tau)$$

$$F(t) = 0, t < \tau$$

$$F(t) = 1, t \geq \tau$$

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt \\ &= \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 \delta(t - \tau) dt = (t - \tau)^2 \Big|_{\tau} = 0 \end{aligned}$$

Dirac- δ 函数有如下性质:

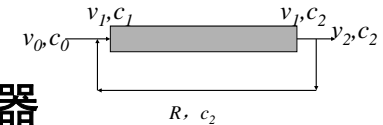
$$\begin{aligned} \delta(x) &= 0, x \neq 0 \\ \text{即: } E(t) &= 0, t \neq \tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \infty, x = 0 \\ \text{即: } E(t) &= \infty, t = \tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx &= 1 \\ \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \delta(x - \tau) dx &= g(\tau) \end{aligned}$$

187

循环平推流反应器



◆ 平推流方程:

$$n=1, p_1 = 1/(1+R)$$

$$n=2, p_2 = [R/(1+R)] [1/(1+R)]$$

$$n=i, p(i) = [R/(1+R)]^{i-1} [1/(1+R)]$$

$$c = c_0 \exp(-k i \tau^*)$$

$$\tau^* = V/v_1 = \tau/(R+1)$$

τ^* 指物料微元单次通过反应器的停留时间

188

循环平推流反应器

◆ 平推流方程:

$$n = i$$

$$i=1 \quad R=0$$

$$C = \sum p(i)c(i) = c_0 \exp(-k\tau)$$

$$p(i\tau^*) = \left(\frac{R}{1+R}\right)^{i-1} \left(\frac{1}{1+R}\right)$$

$$c = c_0 e^{-ki\tau^*}$$

189

循环平推流反应器

◆ $R \rightarrow \infty$: CSTR

$$t = i\tau^*$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{x}\right)^x = 2.71828.. = e$$

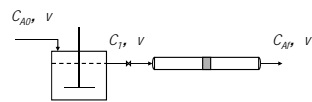
$$E(t) = \lim [p(i\tau^*)]$$

$$= \lim [R/(1+R)]^{i-1} [1/(1+R)]$$

$$= (1/\tau) \exp(-t/\tau)$$

190

串接反应器停留时间分布



$$C_{Af} = \int_0^{\infty} c_A E(t) dt$$

$$E(t) = \frac{1}{\tau_1} \exp(-(t - \tau_2)/\tau_1)$$

$$c_{Af} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau_1} \exp(-(t - \tau_2)/\tau_1) c_{A0} \exp(-kt) dt$$

$$c_{Af} = \frac{1}{1 + k\tau_1} c_{A0} \exp(-k\tau_2)$$

$$\tau = \int_0^{\infty} t E(t) dt$$

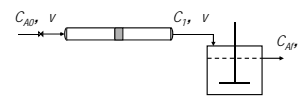
$$\tau = \int_0^{\infty} t \frac{1}{\tau_1} \exp(-(t - \tau_2)/\tau_1) dt$$

$$= \exp(\tau_2/\tau_1) \left[-t \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \tau_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right]_{\tau_2}^{\infty}$$

$$= \tau_1 + \tau_2$$

191

平推流串接全混流停留时间分布



$$C_{Af} = \int_0^{\infty} c_A E(t) dt$$

$$E(t) = \frac{1}{\tau_2} \exp(-(t - \tau_1)/\tau_2)$$

$$c_{Af} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau_2} \exp(-(t - \tau_1)/\tau_2) c_{A0} \exp(-kt) dt$$

$$c_{Af} = \frac{1}{1 + k\tau_2} c_{A0} \exp(-k\tau_1)$$

$$\tau = \int_0^{\infty} t E(t) dt$$

$$\tau = \int_0^{\infty} t \frac{1}{\tau_2} \exp(-(t - \tau_1)/\tau_2) dt$$

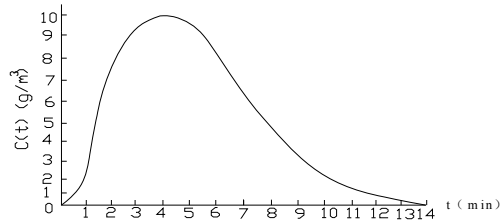
$$= \exp(\tau_1/\tau_2) \left[-t \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \tau_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right]_{\tau_1}^{\infty}$$

$$= \tau_1 + \tau_2$$

192

例2.5 脉冲注入，测得其出口浓度随时间的变化关系如下：

t (min.)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
C (g/m ³)	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2.2	1.5	0.6	0



193

$$E(t) = vc(t) / N_0$$

$$N_0 = \int_0^{\infty} vc(t)dt$$

例2.5

$$\int_0^{\infty} c(t)dt = \int_0^{10} c(t)dt + \int_{10}^{14} c(t)dt = 50$$

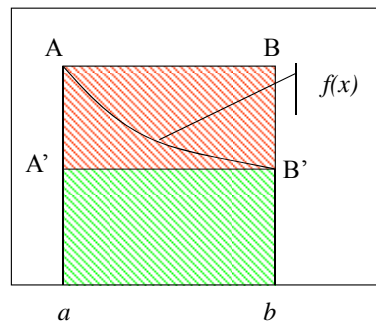
$$E(t) = c(t) / \int_0^{\infty} c(t)dt = c(t)/50 \text{ min}^{-1}$$

计算结果如下

t min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
c(t) g/m ³	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2.2	1.5	0.6	0
E(t) min ⁻¹	0	0.02	0.1	0.16	0.2	0.16	0.12	0.08	0.06	0.044	0.03	0.012	0

194

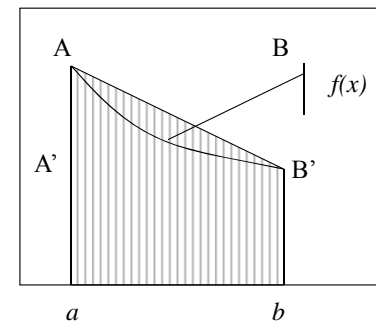
数值积分(矩形公式)



$$\begin{aligned} I &= \int_a^b f(x)dx \\ &= \text{Area}(ABba) \\ &= f(a) * ab \\ &= \text{Area}(A'B'ba) \\ &= f(b) * ab \end{aligned}$$

195

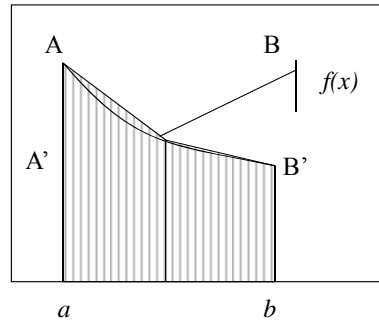
数值积分(梯形公式)



$$\begin{aligned} I &= \int_a^b f(x)dx \\ &= \text{Area}(AB'ba) \\ &= ab * [f(a) + f(b)] / 2 \end{aligned}$$

196

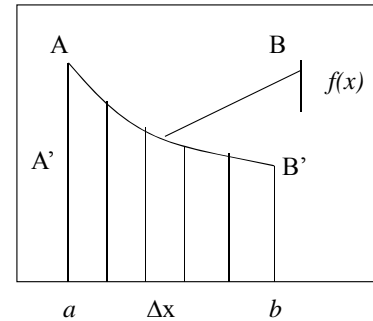
数值积分(复合梯形公式)



$$\begin{aligned} \diamond I &= \int_a^b f(x) dx \\ &= \text{Area}(AB'ba) \\ &= ab / 2 \\ &\quad * \{f(a) + f[(a+b)/2] + \\ &\quad f(b)\} / 2 \end{aligned}$$

197

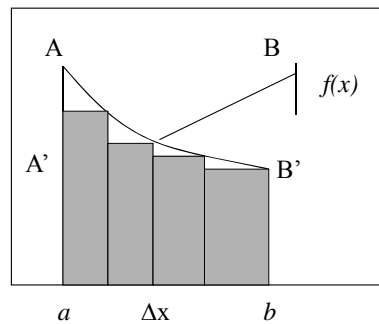
数值积分(复合梯形公式)



$$\begin{aligned} \diamond I &= \int_a^b f(x) dx \\ &= \text{Area}(AB'ba) \\ &= ab / n \\ &\quad * \{f(a) + 2 \sum f[(a+i \\ &\quad \Delta x)] + f(b)\} / 2 \end{aligned}$$

198

数值积分(复合矩形公式)



$$\begin{aligned} \diamond I &= \int_a^b f(x) dx \\ &= \text{Area}(AB'ba) \\ &= ab / n \\ &\quad * \{f(a) + 2 \sum f[(a+i \\ &\quad \Delta x)] + f(b)\} / 2 \end{aligned}$$

199

例2.5 $\tau = \sum tE(t) \Delta t$

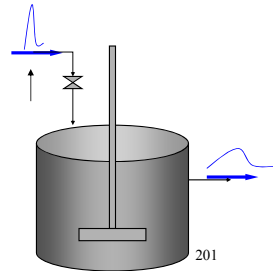
t min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
c(t) g/m ³	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2.2	1.5	0.6	0
E(t) min ⁻¹	0	0.02	0.1	0.16	0.2	0.16	0.12	0.08	0.06	0.044	0.03	0.012	0

$$\begin{aligned} \tau &= 1 * 0.02 + 2 * 0.1 + 3 * 0.16 + 4 * 0.2 + 5 * 0.16 + 6 * 0.12 \\ &\quad + 7 * 0.08 + 8 * 0.06 + 9 * 0.044 + 10 * 0.03 + 12 * 0.012 * 2 \\ &= 4.3 \text{ min} \end{aligned}$$

200

平均停留时间

- ◆ 某磷酸厂产量为60万吨磷酸/年，43.5万吨 P_2O_5 /年。
- ◆ 酸解浆料进料量为：600 m^3/h
- ◆ 酸解槽体积：3000 m^3
- ◆ 停留时间：5 h



平均停留时间

◆ t	0	30	60	90	120	180	240
◆ s	0	0.33	0.29	0.26	0.23	0.19	0.15
◆ t	300	360	420	480	600	720	840
◆ s	0.12	0.09	0.08	0.06	0.04	0.03	0.02

- ◆ $1/30 \sum ts \Delta t$
- ◆ $=30*0.33+60*0.29+90*0.26+120*0.23+2*180*0.19+2*240*0.15+2*300*0.12+2*360*0.09+2*420*0.08+2*480*0.06+4*600*0.04+4*720*0.03+4*840*0.02=701$
- ◆ $1/30 \sum s \Delta t=2.85$
- ◆ $\tau=701/2.85=245 \text{ min} = 4.01 \text{ h}$

202

College of Chemical Engineering, Sichuan University



第四章 非均相反应动力学

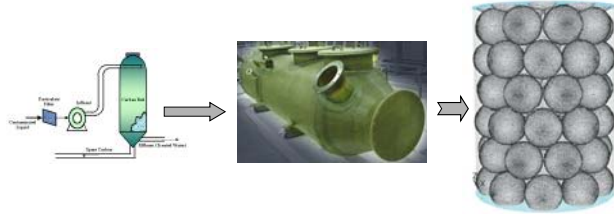
- 流固催化反应(气固/液固/气液固)
- 流固非催化反应(气固/液固/气液固)
- 流流非均相反应(气液/液液)

气固催化反应过程

反应	反应方程式	催化剂	反应条件
合成氨	$N_2+3H_2=2NH_3$	$FeO+Fe_2O_3$	400-500°C -300kgf/cm ²
水煤气变换	$CO+H_2O=CO_2+H_2$	$Fe_2O_3-Cr_2O_3$	-500°C
氨的氧化	$4NH_3+5O_2=4NO+6H_2O$	Pt-Rh丝网	-1025°C
SO ₂ 氧化	$2SO_2+O_2=2SO_3$	$V_2O_5-K_2O$	400-600°C
合成甲醇	$CO+2H_2=CH_3OH$	$ZnO+Cr_2O_3$	300-400°C 200-400kgf/cm ²
乙烯法合成醋酸乙烯	$C_2H_4+CH_3COOH+0.5O_2=CH_3COOCH(CH_3)$	Pd负载于氧化铝上	150-200°C 5-10kgf/cm ²
催化裂化	油裂解成小分子的产品	硅酸铝, 分子筛	450-500°C 1-2atm

204

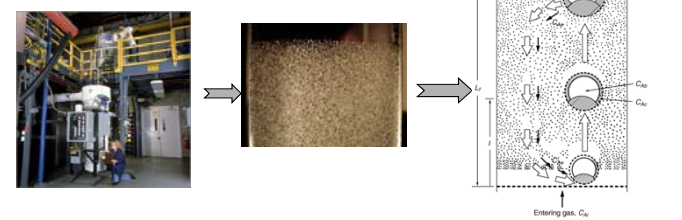
气固催化反应过程



- ◆ 固定床反应器
- ◆ 径向混合充分, 当反应器尺寸 \gg 催化剂颗粒尺寸时, 近似为平推流

205

气固催化反应过程



- ◆ 流化床反应器
- ◆ 宏观上近似为一全混流反应器

206

气固催化反应的讨论对象

◆ 需解决的问题——反应器设计

- 固定床反应器体积计算
- 固定床反应器的平推流性质
- 流化床反应器体积计算
- 流化床反应器的全混釜性质

$$V = vC_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{1}{r_A(x_A)} dx_A$$

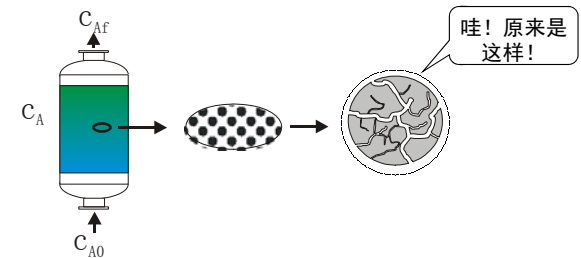
$$V = vC_{A0} \frac{x_{Af} - x_{A0}}{r_A(x_A)}$$

◆ 重点讨论的问题

- > 气固反应器内的动力学问题

207

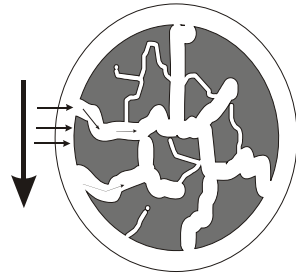
气固催化反应过程



208

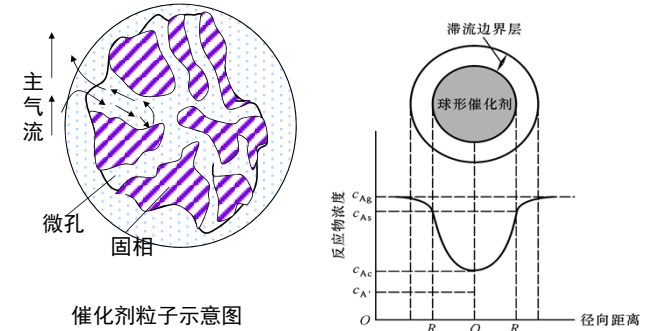
气固催化反应的七个步骤

- ◆ 气体反应物通过滞留膜向催化剂颗粒表面的传质(外扩散)
- ◆ 气体沿微孔向颗粒内的传质(内扩散)
- ◆ 气体反应物在微孔表面的吸附
- ◆ 吸附反应物在催化剂表面的反应
- ◆ 吸附产物的脱附
- ◆ 气体产物沿微孔向外扩散
- ◆ 气体产物穿过滞留膜扩散到气流主体



209

气固催化反应过程的浓度分布



210

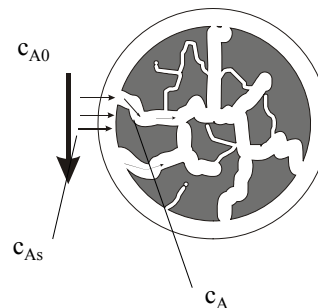
颗粒反应速率

假设反应速率方程为:
 $r_s = k_s c_A \quad \text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$

- ◆ 表面反应很慢

$$c_{A0} \approx c_{As} \approx c_A$$

$$r \approx S_x r_s(c_{A0}) = S_x k_s c_{A0}$$



211

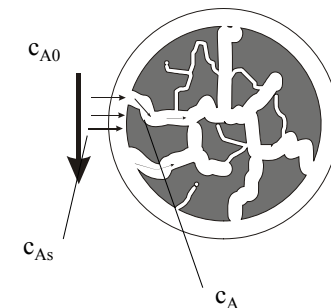
颗粒反应速率

假设反应速率方程为:
 $r_s = k_s c_A \quad \text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$

- ◆ 外扩散很慢

$$c_{A0} \gg c_{As} \approx c_A \approx 0$$

$$r \approx N_A = k_G c_{A0}$$



212

颗粒反应速率

假设反应速率方程为：
 $r_s = k_s c_A \quad \text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$

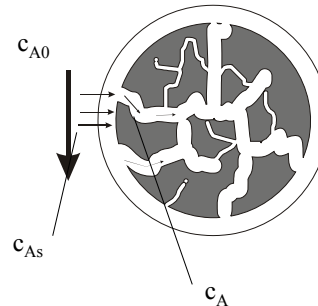
$\eta = ?$

- ◆ 内扩散很慢

$$c_{A0} \approx c_{As} > c_A$$

$$r = \eta r_s(c_{As})$$

$$\approx \eta r_s(c_{A0})$$



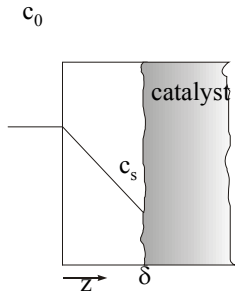
213

气固催化反应分步速率计算

- ◆ 外扩散 (external transfer) 的速率:

$$N_A = k_G a (c_{Ag} - c_{As})$$

$$N_A = k_g a (p_{Ag} - p_{As})$$



214

气固催化反应分步速率计算

- ◆ 传质系数确定

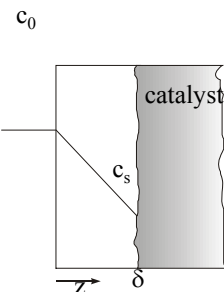
传质因子: $j_D = (k_G \rho / G) S_c^{2/3}$

Schmidt 准数: $S_c = \mu / \rho D$

Reynolds 准数: $R_e = d_s G / \mu$

$$j_D = 0.725 / (R_e^{0.41} - 0.15)$$

使用条件: $R_e \ 0.8-2130; S_c \ 0.6-1300$



215

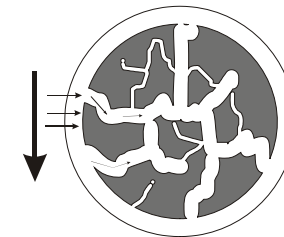
表面滞留层传热传质

$$N_A = k_G a (c_{A0} - c_{As})$$

$$Q = ha(T_s - T_0)$$

$$Q = N_A (-\Delta H)$$

$$(T_s - T_0)_{max} = (k_G / h) (-\Delta H) (c_{A0} - c_{As})$$



216

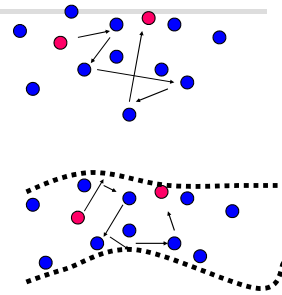
气体扩散

$$N_i = -D_{12} dc_i / dz$$

- ◆ 分子扩散
- ◆ 分子平均自由程:

- 分子在运动中从上一次碰撞到下一次碰撞所经过的平均距离

- 分子自由程: $\lambda = 3.66T/P$



217

气体扩散

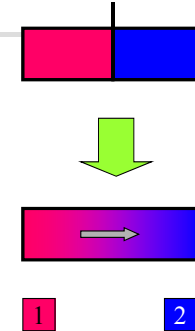
- ◆ 分子扩散——费克定律

$$N_i = -D_{12} dc_i / dz$$

$$N_i = -D_{12} \nabla c_i$$

$$D_{12} = \frac{0.001 T^{1.75} (1/M_1 + 1/M_2)^{0.5}}{P [(\sum V)_1^{1/3} + (\sum V)_2^{1/3}]^2}$$

- ◆ 多元组分 $\frac{1}{D_{jm}} = \frac{1}{1 - y_j} \sum_{k \neq j} \frac{y_k}{D_{jk}}$



218

例3.2, p119

计算750°C, 1 atm和30 atm下, 下列体系的扩散系数。

- (1) CH₄和H₂二元体系的分子扩散系数;
- (2) 多组分CH₄、H₂O、CO、CO₂和H₂体系中, CH₄在气体混合物中的扩散系数。

各组分的分子分率为: $y_A=0.1$, $y_B=0.46$, $y_C=0.06$, $y_D=0.04$, $y_E=0.34$ 。

A、B、C、D和E分别表示CH₄、H₂O、CO、CO₂和H₂。

219

例3.2, 解:

- (1) 甲烷在氢气中的扩散系数可由式(3.21)计算, 查表3.1知 $(\sum V)_A=24.42$, $(\sum V)_E=7.07$ 。

(a) P=1 atm时,

$$D_{AE} = \frac{0.001(750 + 273)^{1.75} (1/16 + 1/2)^{0.5}}{1(24.42^{1/3} + 7.07^{1/3})^2} = 5.973 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

220

例3.2, 解:

(1) 甲烷在氢气中的扩散系数可由式(3.21)计算, 查表3.1知 $(\Sigma V)_A = 24.42$, $(\Sigma V)_E = 7.07$ 。

(b) $P = 30$ atm时

$$D_{AE} = \frac{5.973}{30} = 0.1991 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

221

例3.2, 解:

(2) 甲烷在混合气体中的扩散系数 D_{Am} 可先分别求出A与B、C、D、E的二元扩散系数, 即可求得 D_{Am}

(a) $P = 1$ atm时

D_{AB}	D_{AC}	D_{AD}	D_{AE}	cm ² /s
2.322	1.873	1.554	5.973	

$$D_{Am} = \frac{1 - y_A}{\frac{y_B}{D_{AB}} + \frac{y_C}{D_{AC}} + \frac{y_D}{D_{AD}} + \frac{y_E}{D_{AE}}} = 2.877 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

222

气体扩散

$$N_i = -D_{K1} dc_i / dz$$

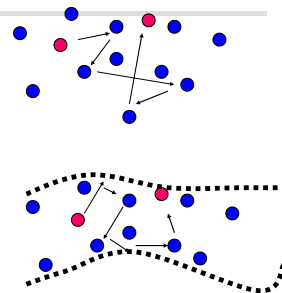
多孔介质扩散

◆ 微孔(Knudson)扩散

$$D_{K1} = 9.7 \times 10^3 r (T/M_i)^{1/2}$$

$$r = 2V_g / S_g$$

表面扩散
构型扩散



223

例3.3 p121

◆ 利用例4.2的数据, 若甲烷水蒸汽转化催化剂颗粒中微孔的孔半径为 25 \AA 和 500 \AA , 求甲烷在孔内气体混合物中的综合扩散系数。

224

例3.3 解:

- 分子扩散系数 D_{Am} 与孔径无关, 故直接采用例4.2的计算结果; 努森扩散系数 D_k 计算如下:

(a) $r=25\text{\AA}$

$$D_{k,A} = 9700 \times 25 \times 10^{-8} \sqrt{\frac{750+273}{16}} = 0.01939$$

(b) $r=500\text{\AA}$

$$D_{k,A} = 0.01939 \times \frac{500}{25} = 0.3878$$

225

例3.3 解:

压力 atm	孔半径 \AA	扩散系数 cm^2/s		
		D_A	D_{Am}	$D_{k,A}$
1	25	0.01926	2.877	0.01939
1	500	0.3417	2.877	0.3878
30	25	0.01613	0.0959	0.01939
30	500	0.07689	0.0959	0.3878

226

气体扩散

多孔介质扩散

- 等分子逆向扩散时, 总扩散系数:

$$D_j^{-1} = D_{jm}^{-1} + D_{Kj}^{-1}$$

- 孔径远小于分子平均自由程时, 主要为努森扩散

- 实际扩散路径: $l = \tau z$
- 弯曲因子 τ



227

气体扩散

多孔介质扩散

- 而传质面积仅为孔隙率 θ , 则

$$N_1 = -D_j \theta \frac{dC_1}{dz} = -\frac{D_j \theta}{\tau} \frac{dC_1}{dl} = -D_{ej} \frac{dC_1}{dl}$$

- 有效扩散系数:

$$D_{ej} = (\theta / \tau) D_j$$



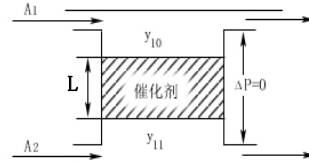
228

气体有效扩散系数的测定

$$N_1 = -D_{ej} \frac{dC_1}{dl} = -D_{ej} \frac{P}{RT} \frac{dy_1}{dl}$$

$$D_{ej} = \frac{N_1 R T L}{P (y_{i0} - y_{iL})}$$

$$\tau = \frac{\theta D_j}{D_{ej}}$$



有效扩散系数及弯曲因子测试装置

229

内扩散影响下的反应速率

无内扩散影响: $c_A = c_{As}$

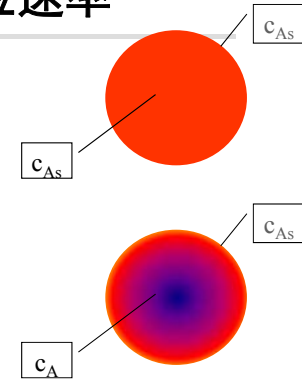
表面反应速率为:

$$r_{As} (\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}) = k f(c_A)$$

$$r_A (\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}) = S_x \rho k f(c_{As})$$

一级反应:

$$r_A (\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}) = S_x \rho k_s c_{As}$$



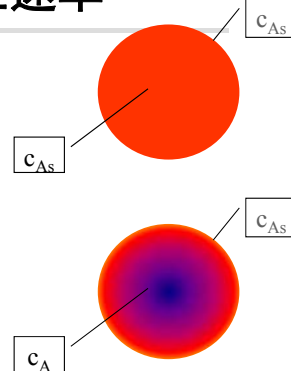
230

内扩散影响下的反应速率

有扩散影响时: $c_A < c_{As}$

$$r_A (\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}) = \eta S_x \rho k f(c_{As})$$

$$r_A (\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}) = \eta S_x \rho k_s c_{As}$$



231

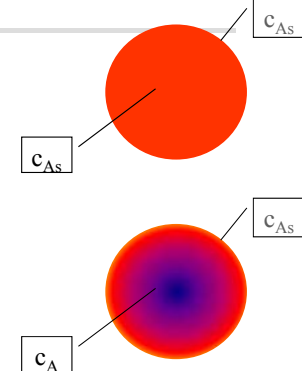
有效因子的定义

有效因子的定义:

$$\eta = \frac{r_A}{S_x \rho r_A(c_{As})} = \frac{\text{有扩散影响时的实际反应速率}}{\text{以颗粒外表面反应条件按本征速率式计算的反应速率}}$$

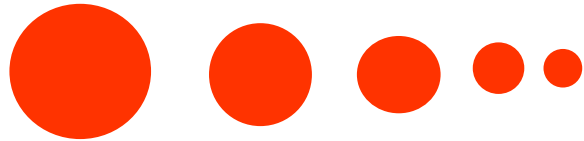
实际反应速率计算:

$$r_A = \frac{1}{V_p} \int_V r_A(c_A) dV$$



232

有效因子的定义



一级反应: $r_{As} = k_s c_A$

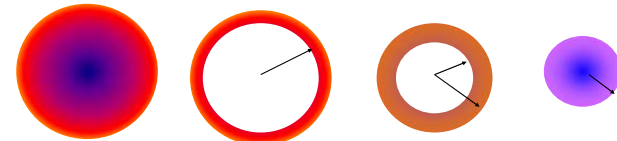
$$c_A \approx c_{As}$$

$$r_A^0 = (4/3)\pi R^3 \rho S_x k_s c_{As}$$

233

有效因子的定义

$$c_{As} > c_{A1} > c_{A2}$$



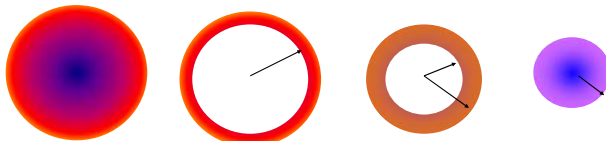
一级反应: $r_{As} = k_s c_A$

$$r_A = (4/3)\pi(R^3 - R_1^3) \rho S_x k_s c_{As} \\ + (4/3)\pi(R_1^3 - R_2^3) \rho S_x k_s c_{A1} \\ + (4/3)\pi R_2^3 \rho S_x k_s c_{A2}$$

234

有效因子的定义

$$c_{As} > c_{A1} > c_{A2}$$



一级反应: $r_{As} = k_s c_A$

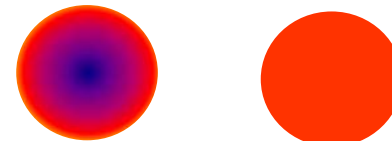
$$r_A = \sum (4/3)\pi(R_{i-1}^3 - R_i^3) \rho S_x k_s c_{Ai}$$

$$= -\int_0^R 4\pi R^2 \rho S_x k_s c_A dR$$

235

有效因子的定义

$$c_{As} > c_{A1} > c_{A2}$$



$$r_A = -\int_0^R 4\pi R^2 \rho S_x k_s c_A dR$$

$$r_A^0 = (4/3)\pi R^3 \rho S_x k_s c_{As}$$

$$\eta = r_A / r_A^0$$

$$= -(1/R^3) \int_0^R 3R^2 (c_A / c_{As}) dR$$

236

衡算问题

此题在新西兰面试的时候曾引起巨大反响.

有3个人去投宿,一晚30元.
 三个人每人掏了10元凑够30元交给了老板.
 后来老板说今天优惠只要25元就够了,
 拿出5元命令服务生退还给他们,
 服务生偷偷藏起了2元,然后,
 把剩下的3元钱分给了那三个人,每人分到1元.
 这样,一开始每人掏了10元,现在又退回1元,
 也就是10-1=9,每人只花了9元钱,
 3个人每人9元,
 $3 \times 9 = 27$ 元 + 服务生藏起的2元=29元,
 还有一元钱去了哪里???

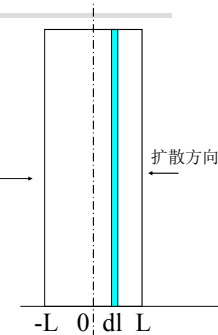
237

平板催化剂的有效因子

微元质量衡算

$$D_e S \left(\frac{dc_A}{dl} \right)_{l+\Delta l} - D_e S \left(\frac{dc_A}{dl} \right)_l = k_v c_A S \Delta l$$

边界条件: $l=0, dc_A/dl=0$
 $l=L, c_A=c_{As}$



238

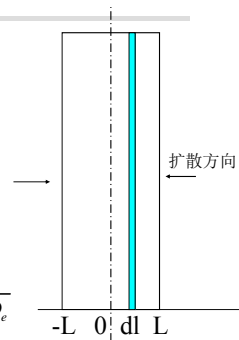
平板催化剂的有效因子

$$\frac{d^2 c_A}{dl^2} - \frac{k_v}{D_e} c_A = 0$$

$$c_A = \frac{ch(\lambda l)}{ch(\lambda L)} c_{As}$$

$$R_A = 2 \int_0^L k_v c_A S dl = 2 S k_v c_{As} \frac{th(\lambda L)}{\lambda}$$

$$\eta = \frac{R_A}{R_{As}} = \frac{th(\lambda L)}{\lambda L} = \frac{th(\phi_L)}{\phi_L} \quad \phi_L = \lambda L = L \sqrt{k_v / D_e}$$



239

不同催化剂条件下的有效因子

- ◆ 等温一级不可逆反应
- ◆ 平板: $\eta = th(\Phi) / \Phi$; $\Phi = \lambda L$

- ◆ 圆柱: $\eta = \frac{1}{\phi_c} \frac{J_1(2\phi_c)}{J_0(2\phi_c)}$; $\Phi_c = \lambda R/2$

- ◆ 球形: $\eta = \frac{1}{\phi_s} \left(\frac{1}{th(3\phi_s)} - \frac{1}{3\phi_s} \right)$; $\Phi = \lambda R/3$

- ◆ 任意形状:
 $\Phi = (V_p/S_p) (k_v/D_e)^{1/2}$ 内扩散严重时 $\eta = 1/\Phi$

240

平板催化剂上非一级反应的有效因子

- ◆ 非一级反应: $\frac{d}{dl} \left(D_e \frac{dc_A}{dl} \right) = r_A$
- ◆ 令 $y = dc_A / dl$
 $\frac{d}{dl} \left(D_e \frac{dc_A}{dl} \right) = D_e \frac{dy}{dl} = d_e \frac{dy}{dc_A} \frac{dc_A}{dl} = D_e y \frac{dy}{dc_A} = r_A$
 $\frac{dc_A}{dl} = y = \left(\int_{c_{Ac}}^{c_A} \frac{2r_A}{D_e} dc_A \right)^{1/2}$
- ◆ 实际宏观反应速度 $R_A = 2SD_e \left(\frac{dc_A}{dl} \right) L = 2S \left(2D_e \int_{c_{Ac}}^{c_{As}} r_A dc_A \right)^{1/2}$
- ◆ $R_{As} = 2SLr_{As}$ $\eta = \frac{R_A}{R_{As}} = \frac{\sqrt{2}}{Lr_{As}} \left(\int_{c_{Ac}}^{c_{As}} D_e r_A dc_A \right)^{1/2}$

241

不同催化剂条件下的有效因子

- ◆ 非一级反应: $\eta = \frac{R_A}{R_{As}} = \frac{\sqrt{2}}{Lr_{As}} \left(\int_{c_{Ac}}^{c_{As}} D_e r_A dc_A \right)^{1/2}$
- ◆ n级反应:
 $\eta = 1/\Phi$
 $\phi = \frac{V_p}{S_p} \frac{r_{As}}{\sqrt{2}} \left(\int_{c_{Ac}}^{c_{As}} D_e r_A dc_A \right)^{-0.5} \approx \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k_v}{D_e} C_{As}^{n-1}}$

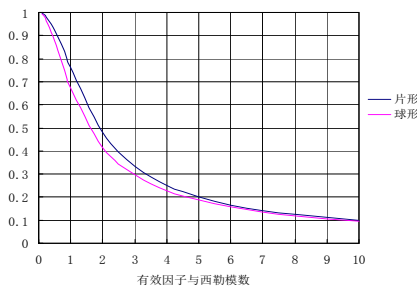
242

内扩散对反应的影响

$$\phi_L = L \sqrt{k_v / D_e}$$

$$\phi_L^2 = L^2 \frac{k_v}{D_e} = \frac{aLk_v C_{As}}{D_e(C_{As} - 0)/L} = \frac{\text{表面反应速率}}{\text{内扩散速率}}$$

Thiele模数的物理意义:
 Φ 表示表面反应速率 k_v 与内扩散速率 D_e 的相对大小



243

内扩散对反应的影响

Thiele模数的物理意义:
 Φ 表示表面反应速率 k_v 与内扩散速率 D_e 的相对大小

对球形催化剂:
 球径 \uparrow 、反应速度 \uparrow 、扩散 \downarrow , 则 $\Phi \uparrow$

通常:
 $\Phi < 1$ 时, 内扩散的影响可忽略
 $\Phi < 0.4, \eta = 1$
 $\Phi > 3, \eta = 1/\Phi$

244

内扩散对反应的影响

一级反应:
 $\phi = \sqrt{k_v / D_e}$

对表面反应级数的影响

$$r_A = \eta r_{As} = \eta k_v c_{As}^n$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} = \frac{S_p}{V_p} \sqrt{\frac{2 D_e c_{As}^{n-1}}{n+1 k_v}}$$

$$r_A = \frac{S_p}{V_p} \sqrt{\frac{2}{n+1}} k_v D_e c_{As}^{\frac{n+1}{2}} = k_m c_{As}^{\frac{n+1}{2}}$$

245

内扩散对反应的影响

对表观活化能的影响:

$$r_A = \frac{S_p}{V_p} \sqrt{\frac{2}{n+1}} k_v D_e c_{As}^{\frac{n+1}{2}} = k_m c_{As}^{\frac{n+1}{2}}$$

$$k_m = \frac{S_p}{V_p} \sqrt{\frac{2}{n+1}} k_v D_e$$

$$k_m = k_{m0} \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

$$k_v = k_{v0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$D_e = D_{e0} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

$$E_m = (E + E_D)/2$$

246

内扩散对反应的影响

平行反应 A→P A→S

$$r_{As} = k_{v1} c_{As}^{\alpha_1} + k_{v2} c_{As}^{\alpha_2}$$

$$s = \frac{1}{1 + \frac{k_{v2}}{k_{v1}} c_{As}^{\alpha_2 - \alpha_1}}$$

$$r_A = k_{m1} c_{As}^{\frac{\alpha_1+1}{2}} + k_{m2} c_{As}^{\frac{\alpha_2+1}{2}}$$

$$s_m = \frac{1}{1 + \frac{k_{m2}}{k_{m1}} c_{As}^{\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2}}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\alpha_1 + 1}{\alpha_2 + 1} \frac{k_{v2}}{k_{v1}} c_{As}^{\alpha_2 - \alpha_1}}}$$

247

内扩散对反应的影响

平行反应 A→P A→S

若两反应均为一级反应，则选择性不受扩散的影响

若两反应级数不同，则内扩散降低高级数反应的选择性

248

内扩散对反应的影响

串联反应 $A \rightarrow P$ (目的产物) $\rightarrow B$

$$S = \frac{P \text{ 的净生成速率}}{A \text{ 的消耗速率}} = \frac{dC_P}{-dC_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_P}{C_A}$$

$$S = \frac{r_B}{-r_A} = \frac{(k_1/k_2)^{1/2}}{1 + (k_1/k_2)^{1/2}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \frac{(C_P)_0}{(C_A)_0}$$

249

内扩散对反应的影响

串联反应 $A \rightarrow P$ (目的产物) $\rightarrow B$

内扩散阻力会降低P的选择性

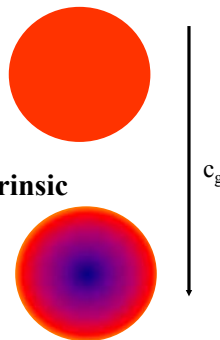
改进方法：制造孔径大的催化剂、细粒催化剂

对 $\eta < 0.2$ 时，效果不明显

250

催化剂动力学测试

- ◆ 动力学测试：
- ◆ 宏观动力学 (Global Kinetics)
 - 外扩散的消除
- ◆ 微观动力学 (本征动力学) (Intrinsic Kinetics)
 - 外扩散的消除
 - 内扩散的消除



251

催化剂动力学测试

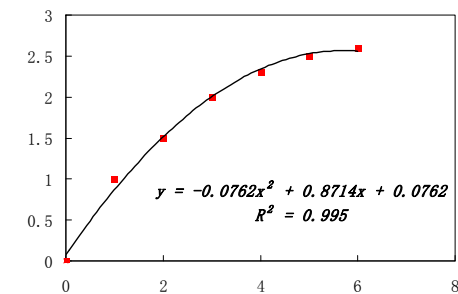
$$r_s = k_s c_A$$

表面反应很慢

$$c_{A0} \approx c_{As} \approx c_A$$

$$r \approx S_x r_s (c_{A0}) = S_x k_s c_{A0}$$

- ◆ 步骤：
 - 模型假设
 - 实验测定
 - 模型拟合
 - 模型确定



252

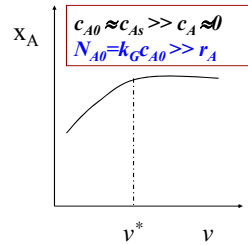
扩散影响的判定



外扩散影响的判定

改变气速（搅拌速度），从而改变外扩散传质阻力。

T 、 c_{A0} 、 τ 不变
改变进料的质量流速 G
若流速 G 的改变不再改变反应速度，则消除外扩散。



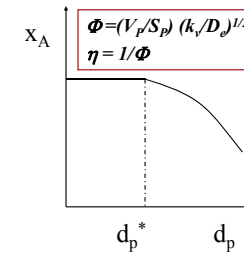
253

扩散影响的判定

内扩散影响的判定

当外扩散的影响消除之后，用改变粒度的办法来消除内扩散的影响。

在恒定的空时 τ 下，粒径不再影响转化率时，内扩散的影响消除。



254

催化剂动力学测试

◆ 动力学测试：

➢ 积分反应器：
管材无催化活性，平推流
恒温浴、固体流化床、金属块

$$\tau = \int dc/r(c)$$

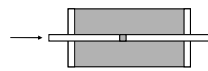
一级反应： $c = c_0 \exp(-k\tau)$

微分反应器：反应速度可视为常数
 $r = -dc/dt$
 $r = -dc/dw$

$$V_b = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx}{r_A}$$



积分反应器



微分反应器

255

催化剂动力学测试

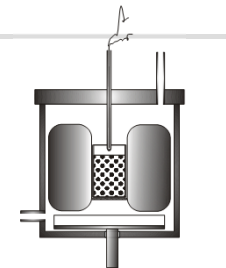
◆ 动力学测试：

➢ 循环无梯度反应器

$$r(c, T) = (c_0 - c) / \tau$$

$$r(c, T) = (c_0 - c) / w$$

循环倍数 > 25



256

催化剂动力学测试

- ◆ 动力学测试:
- ◆ 动力学模型的确定
- ◆ 机理模型:
- ◆ 经验模型: 幂函数
- ◆ 动力学模型的拟合
- ◆ 线性最小二乘法
- ◆ 非线性最小二乘法



- ◆ 醋酸吸附与气相乙炔反应
- ◆ 乙炔吸附与气相醋酸反应

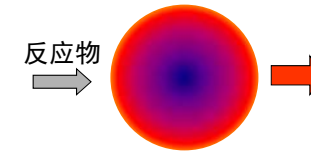
$$r = \frac{k_1 p_A p_B}{1 + K_B p_B + K_R p_R}$$

$$r = \frac{k_1 p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_R p_R}$$

$$r = k p_A^\alpha p_B^\beta p_C^\gamma$$

257

非等温反应与催化剂动力学测试



- ◆ 能量衡算方程:

绝热条件: $T - T_s = (-\Delta H_r) D_e (c_{As} - c_A) / \lambda_e$

有效因子: 等温或吸热反应, $\eta < 1$
放热反应, 可能出现 $\eta > 1$ 的情况

258

实验及模型验证

——实验原料和实验条件

- ◆ 原料: CH_4 、 H_2O
- ◆ 催化剂: 七孔球形、三孔椭圆形
- ◆ 实验条件: 压力3.0MPa, 温度570~770°C, 水碳比2.2~3.0

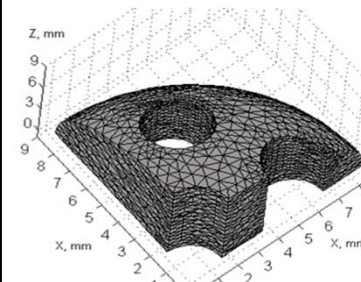


七孔球形和三孔椭圆形催化剂实物图

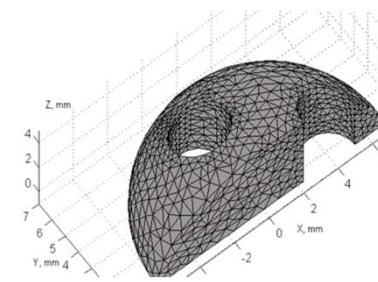
259

数学模型及求解方法

——求解区域及网格划分



八分之一七孔球形催化剂网格剖分



四分之一三孔椭圆形催化剂网格剖分

260

实验结果及模型验证

——本征动力学实验

七孔球形催化剂的本征动力学方程

$$r_{CO} = 1.203 \times 10^6 \exp\left(-\frac{124188}{R_g T}\right) P_{CH_4} (1 - \beta_{CO})$$

$$r_{CO_2} = 1075 \exp\left(-\frac{63017}{R_g T}\right) P_{CH_4} P_{H_2O}^{0.48} (1 - \beta_{CO_2})$$

三孔椭圆形催化剂的本征动力学方程

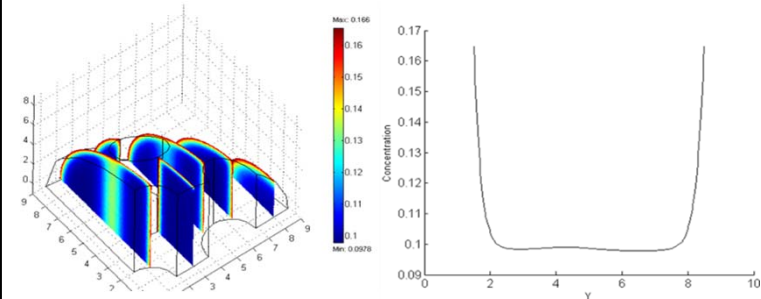
$$r_{CO} = 2.968 \times 10^6 \exp\left(-\frac{132121}{R_g T}\right) P_{CH_4} (1 - \beta_{CO})$$

$$r_{CO_2} = 4964 \exp\left(-\frac{72249}{R_g T}\right) P_{CH_4} P_{H_2O}^{0.11} (1 - \beta_{CO_2})$$

261

模拟结果与讨论

——770°C七孔球形催化剂浓度分布



甲烷摩尔分率分布

甲烷摩尔分率两点间分布

College of Chemical Engineering, Sichuan University

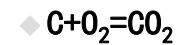
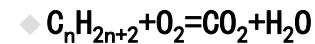


气固非催化反应动力学

反应与传质过程

反应速率与反应时间

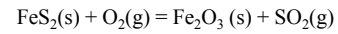
流固非催化反应



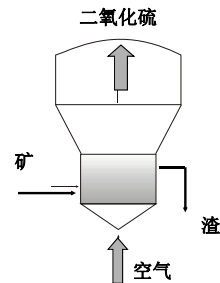
264

气固非催化反应

◆ 黄铁矿 (Pyrite) 焙烧:



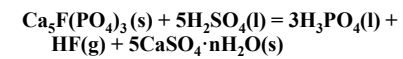
- ▶ 空气与黄铁矿在850°C下焙烧得到二氧化硫
- ▶ 二氧化硫用钒催化剂催化氧化成三氧化硫
- ▶ 三氧化硫吸收生产硫酸



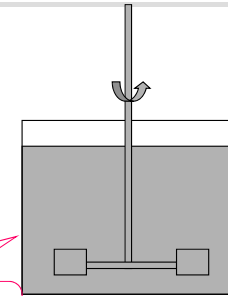
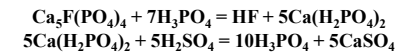
265

气固非催化反应

◆ 浸取磷矿制磷酸



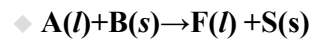
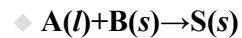
- ▶ 氟磷灰石酸解生成磷酸
- ▶ 固体产物为磷石膏
- ▶ 要避免表面生成致密的产物层



266

流固非催化反应

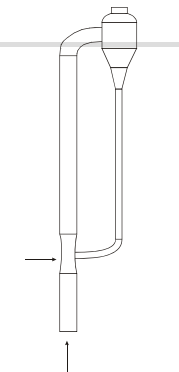
◆ 流固反应类型



267

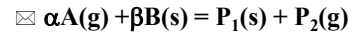
气固非催化反应器

- ▶ 流化床
 - ▶ 固定床 (移动床)
 - ▶ 循环流化床
-
- ▶ 固体反应物及产物的分离和输送
 - ▶ 固体反应物的处理

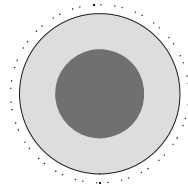


268

缩芯模型的描述

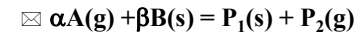


- ☒ 假设：颗粒大小不变，反应物是无孔实芯，球形颗粒



269

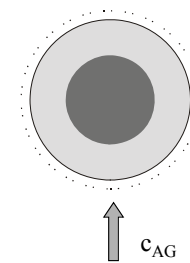
动力学模型建立



- ☒ 反应速率的关系：

$$N_A = r_A$$

$$\begin{aligned} r_A &= -dn_A/dt \\ &= -(\alpha/\beta) dn_B/dt \\ &= (\alpha/\beta) r_B \end{aligned}$$

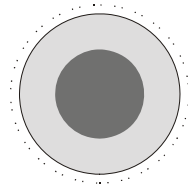


270

缩芯模型的描述

- ☒ 反应过程步骤：

- > 气相反应物通过气膜扩散到外表面；
- > 气体反应物通过产物层扩散到芯表面；
- > 气相反应物与固相反应物在表面反应生产固相产物S和气相产物F；
- > 气相产物通过产物层扩散到外表面；
- > 气相反应物扩散穿过气膜到达气流主体；



271

动力学模型建立

- ☒ 动力学的层次，分步物质转移速率：

- ☒ 外扩散：

$$N_A = 4\pi R_s^2 k_G (c_{AG} - c_{As})$$

- ☒ 产物层扩散：

$$\begin{aligned} N_A &= -D_c 4\pi R_s^2 (dc_A/dR)_{R_s} \\ &= -D_c 4\pi R_c^2 (dc_A/dR)_{R_c} \end{aligned}$$

- ☒ 表面反应：

$$r_A = 4\pi R_c^2 k c_{Ac}$$

$$\begin{aligned} c_{AG} \gg c_{As} \approx c_{Ac} \approx 0 \\ r_A = 4\pi R_s^2 k_G c_{AG} \\ c_{AG} \approx c_{As} \gg c_{Ac} \approx 0 \\ r_A = 4\pi [R_c R_s / (R_s - R_c)] D_c c_{AG} \\ c_{AG} \approx c_{As} \approx c_{Ac} \gg 0 \\ r_A = 4\pi R_c^2 k c_{Ac} \end{aligned}$$

272

动力学模型建立

☒ 气相扩散:

Re 、 j_D 、 k_G

☒ 产物层扩散:

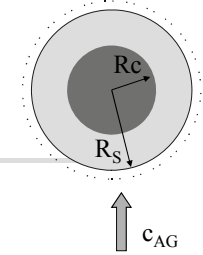
☒ $N_A = -D_e 4\pi R_s^2 (dc_A/dR)_{R_s} = -D_e 4\pi R_c^2 (dc_A/dR)_{R_c}$

$$\int_{R_c}^{R_s} \frac{N_A}{4\pi D_e R^2} dR = \int_{C_{Ac}}^{C_{As}} dC_A \quad N_A = 4\pi \frac{R_s R_c}{R_s - R_c} D_e (C_{As} - C_{Ac})$$

$$N_A = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{4\pi R_s^2 k_G} + \frac{R_s - R_c}{4\pi R_s R_c D_e} + \frac{1}{4\pi R_c^2 k_s}}$$

273

颗粒反应速率方程



☒ 外扩散控制:

$c_{As} \approx 0$ $r_A = 4\pi R_s^2 k_G c_{AG}$

$-dn_B/dt = (\beta/\alpha) r_A$

$n_B = (4/3)\pi R_c^3 \rho_B / M_B$

$dR/dt = (\beta/\alpha) M_B R_s^2 k_G c_{AG} / R_c^2 \rho_B$

$x_B = 1 - (R_c/R_s)^3$

$$t = \frac{\rho_B R_s}{3(\beta/\alpha) M_B k_G c_{AG}} [1 - (R_c/R_s)^3]$$

$$t/\tau_f = x_B \quad \tau_f = \frac{\rho_B R_s}{3(\beta/\alpha) M_B k_G c_{AG}}$$

274

颗粒反应速率方程

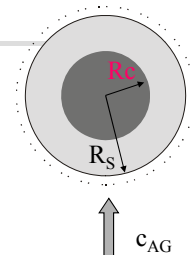
◆ 产物层扩散控制:

$c_{As} \approx c_{AG}$, $c_{Ac} \approx 0$

$r_A = N_A = 4\pi R_s R_c D_e C_{AG} / (R_s - R_c)$

$$t = \frac{\alpha \rho_B R_s^2}{6\beta M_B D_e C_{AG}} \left(1 - 3\left(\frac{R_c}{R_s}\right)^2 + 2\left(\frac{R_c}{R_s}\right)^3 \right)$$

$$t/\tau_f = 1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B)$$



$$x_B = 1 - (R_c/R_s)^3$$

275

颗粒反应速率方程

◆ 表面反应控制:

$c_{As} \approx c_{Ac} \approx c_{AG}$
 $r_A = 4\pi R_c^2 k c_{AG}$

$x_B = 1 - (R_c/R_s)^3$

$$\frac{t}{\tau_f} = 1 - \frac{R_c}{R_s} = 1 - (1-x_B)^{1/3}$$

276

颗粒反应速率方程

☒ 外扩散控制:

$$c_{As} \approx 0$$

$$r_A = 4\pi R_s^2 k_G c_{AG}$$

$$t = \frac{\rho_B R_s}{3(\beta/\alpha) M_B k_G c_{As}} [1 - (R_c/R_s)^3]$$

$$t/\tau_f = x_B$$

277

颗粒反应速率方程

☒ 产物扩散控制:

$$c_{As} \approx c_{AG}, c_{Ac} \approx 0$$

$$r_A = 4\pi R_s R_c D_e c_{AG} / (R_s - R_c)$$

$$t/\tau_f = [1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)]$$

278

颗粒反应速率方程

☒ 反应控制:

$$c_{As} \approx c_{Ac} \approx c_{AG}$$

$$r_A = 4\pi R_c^2 k c_{AG}$$

$$t/\tau_f = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

279

颗粒反应速率方程

☒ 过渡区域:

$$r_A = k_t c_{AG}$$

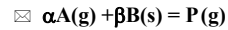
$$1/k_t = 1/4\pi R_s^2 k_G + (R_s - R_c)/4\pi R_s R_c D_e + 1/4\pi R_c^2 k$$

$$t^* = (1 - R_c/R_s) \{1 + (Y_1 Y_2/3) [(R_c/R_s)^2 + R_c/R_s + 1] + (Y_2/6) [(R_c/R_s + 1) - 2(R_c/R_s)^2]\}$$

280

颗粒反应速率方程

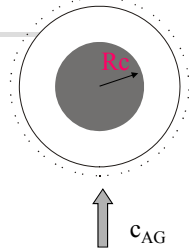
☒ 粒径缩小的缩芯模型:



☒ 假设: 反应物是无孔实芯, 球形颗粒

☒ 反应过程步骤:

- 气相反应物通过气膜扩散到芯表面;
- 气相反应物与固相反应物在表面反应生成气相产物F;
- 气相产物通过扩散穿过气膜到达气流主体;



281

颗粒反应速率方程

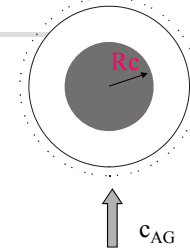
$$N_A = 4\pi R_c^2 k_G (C_{Ag} - C_{Ac}) = 4\pi R_c^2 k_s C_{Ac}$$

表面反应控制

$$\frac{t}{\tau_f} = 1 - \frac{R_c}{R_s} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

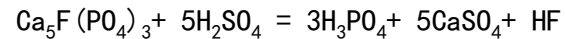
气膜扩散控制

$$\begin{aligned} \text{细小微粒} \quad k_G \propto \frac{1}{d_p} \quad & t / \tau_f = 1 - (1 - x_B)^{2/3} \\ \text{大粒子} \quad k_G = K \left(\frac{u}{d_p} \right)^{1/2} \quad & t / \tau_f = 1 - (1 - x_B)^{1/2} \end{aligned}$$



282

例3.6 磷酸生产过程中, 利用硫酸与磷矿反应生产磷酸, 反应方程式如下:



因为不同的矿反应速率不同, 在工业设计之前, 需要对矿源进行活性评价。现有一种磷矿, 我们在实验室采用间歇搅拌反应器进行磷矿酸解评价实验时, 矿浆完全反应时间大约为35分钟。我们需要利用评价数据估计实际生产过程中采用全混流CSTR进行磷矿酸解反应所需要的反应停留时间。假设生产上我们要控制磷矿中的磷转化率要达到97%。

解: 这个问题比较复杂, 涉及液固反应速率, 同时也涉及反应器停留时间分布问题。

首先我们需要求解转化率与时间的关系, 反应可以看成是由化学反应控制的液固反应过程。假设磷矿颗粒为球形, 矿粒转化率随时间的变化关系为:

$$t / \tau = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

矿粒完全转化时间为35min, 则矿粒转化率可以用下式计算:

$$\begin{aligned} x_B &= 1 - (1 - t/35)^3 & t < 35 \\ x_B &= 1 & t \geq 35 \end{aligned}$$

在实际的工业反应器中，反应器为连续流动搅拌槽反应器，矿粒在反应器中停留的时间是不同的，矿粒在反应器中的停留时间分布函数为：

$$E(t) = (1/\tau_r) \exp(-t/\tau_r)$$

因此，矿粒的转化率为：

$$\begin{aligned} X &= \int_0^\infty x_B(t) E(t) dt \\ &= \int_0^{35} [1 - (1-t/35)^3] (1/\tau_r) \exp(-t/\tau_r) dt \\ &\quad + \int_{35}^\infty (1/\tau_r) \exp(-t/\tau_r) dt \end{aligned}$$

要保证反应器出口磷矿转化率达到97%，需要对上面积分方程求解。

285

积分得：

$$\begin{aligned} X &= \int_0^{35} (1/\tau_r) \exp(-t/\tau_r) dt + \int_{35}^\infty (1/\tau_r) \exp(-t/\tau_r) dt - \int_0^{35} (1-t/35)^3 (1/\tau_r) \exp(-t/\tau_r) dt \\ &= 1 - \int_0^{35} (1-t/35)^3 (1/\tau_r) \exp(-t/\tau_r) dt \\ &= 1 + \int_0^{35} (1-t/35)^3 d \exp(-t/\tau_r) \\ &= 1 + (1-t/35)^3 \exp(-t/\tau_r) \Big|_0^{35} + \int_0^{35} (3/35)(1-t/35)^2 \exp(-t/\tau_r) dt \\ &= 1 + (0-1) + (3/35)(-\tau_r)(1-t/35)^2 \exp(-t/\tau_r) \Big|_0^{35} - \int_0^{35} (3/35)(2\tau_r/35)(1-t/35) \exp(-t/\tau_r) dt \\ &= (3/35)(-\tau_r)(0-1) + (3/35)(2\tau_r^2/35)(1-t/35) \exp(-t/\tau_r) \Big|_0^{35} + \int_0^{35} (3/35)(2\tau_r^2/35^2) \exp(-t/\tau_r) dt \\ &= (3/35)\tau_r - (3/35)(2\tau_r^2/35) - (3/35)(2\tau_r^3/35^2) \exp(-t/\tau_r) \Big|_0^{35} \\ &= (3/35)\tau_r - (3/35)(2\tau_r^2/35) + (3/35)(2\tau_r^3/35^2) [1 - \exp(-35/\tau_r)] \end{aligned}$$

带入转化率 $X=97\%$ ，对上式试差可以解得， τ_r 应大于等于276 min. 即，工业反应器停留时间不得小于4.6小时。

286



气液反应动力学

气液传质与气液反应过程
双膜理论

气液传质设备及气液反应器

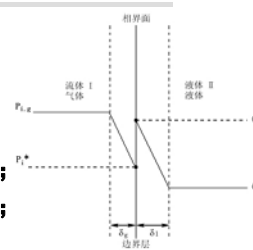
- ☒ 气液吸收及解吸：水吸收 CO_2 ，水吸收 NH_3 ，浓硫酸吸收 SO_3
- ☒ 化学吸收：Benfield法，铜氨液吸收
- ☒ 气液反应过程：液相加氢，好氧生化反应
- ☒ 共同特征：加大传质面积—改进填料、塔件，强化传质—加强气体分散

288

气液传质反应过程

气液反应过程的几个步骤:

- 气相反应物相气液界面的扩散;
- 气体反应物通过液膜相液相主体的扩散;
- 液相反应物通过液膜相气液界面的扩散;
- 气液反应物相遇后的液相化学反应;
- 产物的逆传递。



289

浓度分布及速率方程

双膜理论

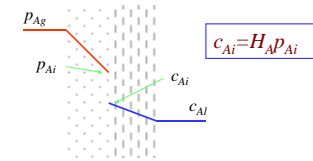
$$N_{Ag} = D_{Ag} (p_{Ag} - p_{Ai}) / \delta_g = k_{Ag} (p_{Ag} - p_{Ai})$$

$$N_{Al} = D_{Al} (c_{Ai} - c_{Al}) / \delta_l = k_{Al} (c_{Ai} - c_{Al})$$

$$N_A = \frac{p_{Ag} - p_{Ai}}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}}}$$

$$= \frac{c_{Ai} - c_{Al}}{\frac{1}{H_A k_{Ag}} + \frac{1}{k_{Al}}}$$

双膜理论认为实际的传质是在静止的膜中进行，溶质渗透理论认为传质是由不同的小旋涡在表面停留不同时间 \$\tau\$ 引起的，表面更新理论假设旋涡的停留时间为指数分布函数。



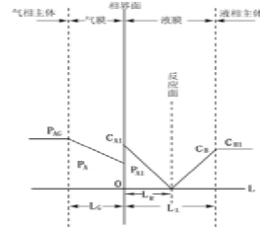
290

浓度分布及速率方程

瞬间反应

$$\delta_r = \delta_l / [1 + D_{Bl} c_{Bl} / b D_{Al} c_{Al}]$$

\$\beta\$ = 有化学反应时的传质速率 / 无化学反应时的传质速率



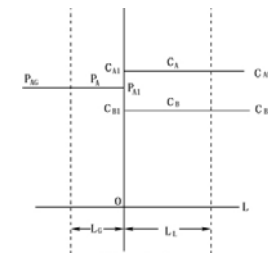
$$N_{Al} = D_{Al} c_{Ai} / \delta_r = D_{Bl} c_{Bl} / (\delta_l - \delta_r)$$

291

浓度分布及速率方程

极慢反应

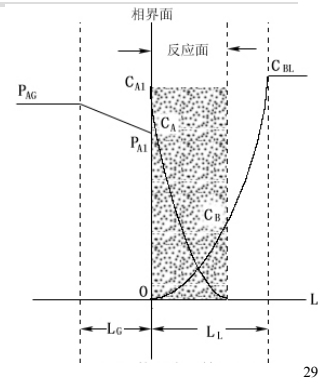
$$r_A = -\frac{1}{v_l} \frac{dn_A}{dt} = kf(c_{Al}, c_{Bl})$$



292

浓度分布及速率方程

◆ 快反应



College of Chemical Engineering, Sichuan University

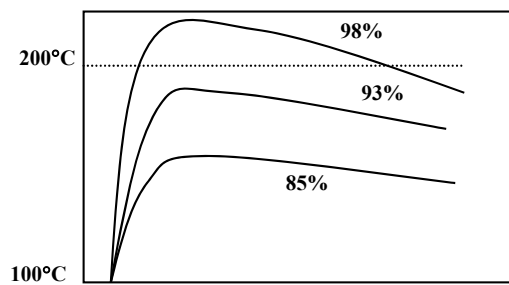


第五章 非等温反应器设计

反应器操作中的温度控制问题
反应器的能量平衡方程
非等温反应器设计及反应器稳定性

非等温反应器

钛铁矿酸解反应器

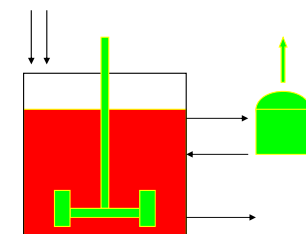


非等温反应器

磷酸萃取反应器



- ☒ 放热量:
- 反应热: 436 kJ/mol
- 98%硫酸稀释热: 659.2 kJ/kg
- 98%硫酸稀释热: 554.2 kJ/kg
- ☒ 反应最高温升: 119°C



非等温及非稳态过程

- ◆ 生产过程温度等操作条件的波动
- ◆ 开停车存在非稳定的过渡阶段
- ◆ 非稳态的操作
- ◆ 压力振荡式气液氧化反应器
- ◆ 产生浓度富集效应等

297

几种典型反应器体积计算

反应器的设计原则 质量衡算、能量衡算、动量衡算

- ◆ 质量衡算：
- ◆ 积累速率 = 输入速率 - 输出速率 - 反应消耗速率 + 反应生成速率

- ◆ 能量衡算：

$$\frac{dE}{dt} = Q - W + \sum_{i=1}^n E_i F_i |_{in} - \sum_{i=1}^n E_i F_i |_{out}$$

298

几种典型反应器体积计算

间歇反应器

- ◆ 反应：A → product

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad t = \int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{-r_A}$$

$$N_{A0} \frac{dx_A}{dt} = Vr_A \quad t = N_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{Vr_A}$$

- ◆ 辅助时间 t_0
反应器体积 = 生产强度 * $(t + t_0)$

$$r_A = f(c_A, T)$$

299

几种典型反应器体积计算

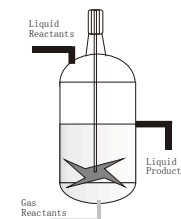
全混流反应器：

- ◆ 全釜衡算：均匀、集中参数

- ◆ 摩尔流量：F
 $F_{A0} - F_A = Vr_A$ 恒定反应速率
 $V = (F_{A0} - F_A) / r_A$
 $V = (v_0 C_{A0} - v C_A) / r_A$

$$\tau = V/v_0 = (C_{A0} - C_A) / r_A \quad \text{若恒定体积流率}$$

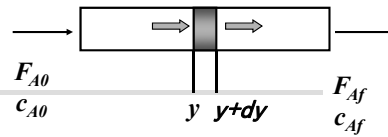
$$r_A = f(C_A, T)$$



300

几种典型反应器体积计算

平推流反应器



- ◆ 质量衡算：连续流动、稳定

$$F_A(y) - F_A(y+dy) = r_A dV$$

$$-dF_A/r_A = dV$$

$$dF_A = vdc_A \quad dV = -vdc_A/r_A$$

$$V = \int_0^V dV = -\int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{vdc_A}{r_A}$$

$$r_A = f(c_A, T)$$

301

非等温反应器的能量衡算方程

能量衡算

积累=换热量-做功+输入-输出

- ◆ 计算公式：

$$dE/dt = Q - W_s + \sum F_{i0}h_{i0} - \sum F_i h_i$$

302

非等温反应器的能量衡算方程

内能E

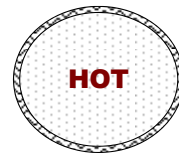
积累=换热量-做功+输入-输出

$$dE/dt = Q - W_s + \sum F_{i0}h_{i0} - \sum F_i h_i$$

无相变、势能、电磁能、动能等

只计显热：

$$dE = c_p dT$$



303

非等温反应器的能量衡算方程

换热量与轴功

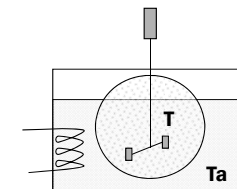
积累=换热量-做功+输入-输出

$$dE/dt = Q - W_s + \sum F_{i0}h_{i0} - \sum F_i h_i$$

- ◆ Q, 吸入为正、放热为负

$$Q = hA(T_a - T)$$

- ◆ W_s, 搅拌功



304

换热量

管式反应换热器

$$Q = KA\Delta T_m \quad \Delta T_m = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}}$$

适用于管内流体温度恒定或反应热小的情况

通常情况 $Q = \int h(T_a - T) dA$

305

焓变: $\sum F_i h_i - \sum F_{i0} h_{i0}$

非等温反应器的能量衡算方程

积累=换热量-做功+输入-输出

$dE/dt = Q - W_s + \sum F_{i0} h_{i0} - \sum F_i h_i$

包括反应热(- ΔH_r)、相变热、显热和膨胀功

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_0) + \sum (F_i - F_{i0}) c_{pi} (T - T_0)$$

306

热焓及反应热

体积膨胀功: $W = \int p dV$
 $H_i = E_i + pV_i$

$$\sum_{i=1}^n F_i H_i |_{in} - \sum_{i=1}^n F_i H_i |_{out}$$

$$= - \sum_{i=1}^n \int_{T_0}^T F_{i0} C_{pi} dT - \Delta H_r(T) F_{A0} x_A$$

307

全混流反应器 体积计算

非等温反应器的能量衡算方程

积累=换热量-做功+输入-输出

$dE/dt = Q - W_s + \sum F_{i0} h_{i0} - \sum F_i h_i$

设计方程 $V = F_{A0} x_A / r_A$
 一级反应 $r_A = kC_A$
 等体积反应: $C_A = C_{A0}(1 - x_A)$

Arrhenius Law:
 $k = k_0 \exp(-E/RT)$

308

非等温反应器的能量衡算方程

全混流反应器
温度计算

积累=换热量-做功+输入-输出

$$dE/dt = Q - W_s + \sum F_i h_{i0} - \sum F_i h_i$$

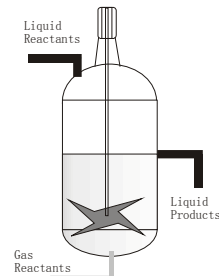
绝热稳流过程:

$$\sum_{i=1}^n F_i H_i |_{in} - \sum_{i=1}^n F_i H_i |_{out} = 0$$

$$-\sum_{i=1}^n \int_{T_0}^T F_{i0} C_{p_i} dT - \Delta H_r(T) F_{A0} x_A = 0$$

$$F_0 C_p (T - T_0) = -\Delta H_r(T) F_{A0} x_A$$

$$T = T_0 - \Delta H_r(T) F_{A0} x_A / F_0 C_p$$



309

全混流反应器的设计问题

- 已知出口转化率 x_A , 物料流量 v_0 , 物料进口浓度 C_{A0} , 求反应器体积。

(1) 求出反应温度

$$T = T_0 - \Delta H_r(T) F_{A0} x_A / F_0 C_p$$

(2) 求出反应速率常数

$$k = k_0 \exp(-E / RT)$$

(3) 根据设计方程求反应器体积

310

全混流反应器的设计问题

反应器分析问题

- 已知物料流量 v_0 , 物料进口浓度 C_{A0} , 反应器体积 V , 求出口转化率 x_A 、出口温度。

(1) 由质量衡算求出反应温度与转化率关系

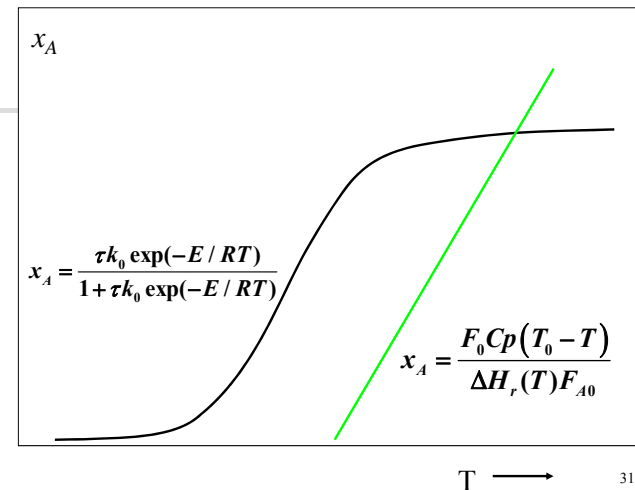
$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} x_A}{k_0 \exp(-E / RT) C_A} \rightarrow x_A = \frac{\tau k_0 \exp(-E / RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E / RT)}$$

(2) 求解能量方程

$$x_A = \frac{F_0 C_p (T_0 - T)}{\Delta H_r(T) F_{A0}}$$

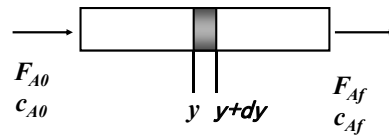
(3) 联立求解可得反应温度和转化率

311



312

管式反应器



- ◆ 物料带进带出热量: $\sum F_i C_{p,i} T \quad \sum F_i C_{p,i} (T + dT)$
- ◆ 微元内反应放热量: $r_A (-\Delta H_r) dV$
- ◆ 微元内换热量: $ha(T_a - T) dV$

313

管式反应器

- ◆ 物料带进带出热量: $\sum F_i C_{p,i} T \quad \sum F_i C_{p,i} (T + dT)$
- ◆ 微元内反应放热量: $r_A (-\Delta H_r) dV$
- ◆ 微元内换热量: $ha(T_a - T) dV$

$$\sum F_i C_{p,i} dT = ha(T_a - T) dV + r_A (-\Delta H_r) dV$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{ha(T_a - T) + r_A (-\Delta H_r(T))}{\sum_{i=1}^n F_{i0} C_{p,i} + F_{A0} x_A \Delta C_p}$$

$$\frac{dT}{dx_A} = \frac{F_{A0} (ha(T_a - T) + r_A (-\Delta H_r(T)))}{r_A \left(\sum_{i=1}^n F_{i0} C_{p,i} + F_{A0} x_A \Delta C_p \right)}$$

314

换热式管式反应器

$$\sum F_i C_{p,i} dT = ha(T_a - T) dV + r_A (-\Delta H_r) dV$$

热交换速率恒定

- ◆ 传热温差很大, 如 $T_a \gg T$ 或 $T_a \ll T$, ΔT 的相对变化较小, 可视为恒定
- ◆ 传热系数 h 恒定, $Q = ha(T_a - T) dV$ 可视为恒定

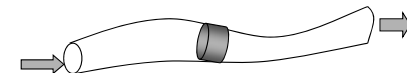
积分可得:

$$T = T_0 + \frac{F_{A0} x_A (-\Delta H_r) + haV(T_a - T)}{F_t \bar{C}_{p,t}}$$

315

换热式管式反应器

传热系数恒定



- ◆ ΔH_r 近似不变, 积分可得:

$$F_i C_{p,i} (T - T_0) = F_{A0} x_A (-\Delta H_r) + F_{A0} a \int_0^{x_A} h(T_a - T) dx_A$$

- ◆ 试差法:
 - ◆ I. 将整个转化率划分为许多等分;
 - ◆ II. 对每一个 x_A , 估计其相应温度 T
 - ◆ III. 由温度计算 k , r_A , 数值积分
 - ◆ IV. 比较等式
 - ◆ V. 调整温度

$$x_A = \int_0^V \frac{r_A(x_A, T)}{v F_{A0}} dV$$

316

绝热管式反应器

- ◆ 一级不可逆放热反应, $A \rightarrow P$
- ◆ 绝热过程
- ◆ 恒体积反应 $c_A = c_{A0}(1-x_A)$

$$V = v_0 \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{r_A} = v_0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k(1-x_A)} = v_0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_0 \exp(-E/RT)(1-x_A)}$$

$$F_0 C_p (T - T_0) = F_{A0} x_A (-\Delta H_r) \quad \rightarrow \quad T = T_0 + F_{A0} x_A (-\Delta H_r) / F_0 C_p$$

$$V = v_0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_0 \exp \left(\frac{-E}{R \left[T_0 + \frac{F_{A0} x_A (-\Delta H_r)}{F_0 C_p} \right]} \right) (1-x_A)}$$

317

绝热管式反应器

一级气相可逆反应, $A=B$

- ◆ $c_A = c_{A0}(1-x_A)(T_0/T)$ $c_B = c_{A0}x_A(T_0/T)$
- ◆ $r_A = k(c_A - c_B/K_e)$

$$V = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k c_{A0} \left((1-x_A) - x_A / K_e \right) T_0 / T}$$

$$x_A = \frac{\sum_{i=1}^n F_{i0} \bar{C}_{p_i} (T - T_{i0})}{-F_{A0} \left[\Delta H_r(T_r) + \Delta \bar{C}_p (T - T_r) \right]}$$

318

绝热管式反应器

数值积分计算

Van't Hoff 方程

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r(T)}{RT^2}$$

- ◆ (1) 设定转化率 x_A
- ◆ (2) 热衡算求反应温度
- ◆ (3) 求反应速率常数
- ◆ (4) 求反应平衡常数
- ◆ (5) 求反应速率 r_A
- ◆ (6) 构建 $r_A - x_A$ 关系, 数值积分

319

平衡转化率

- ◆ 可逆放热反应:
- ◆ 温度升高, 反应速度加快, 平衡转化率降低,
- ◆ 温度降低, 反应速度减慢, 平衡转化率增大

如何取舍? 工业上既要较高转化率又要较快反应速率?

320

平衡转化率

例5.5 有液相一级可逆反应A=B, 进料只有反应物, 进料温度为300K

- ◆ 反应参数为:
- ◆ $H_{A,298k} = -40$ kcal/mol
- ◆ $H_{B,298k} = -60$ kcal/mol
- ◆ $C_{pA} = C_{pB} = 50$ cal/(mol·K)
- ◆ 298K时, $K_e = 10^5$, 试确定绝热操作最高转化率和对应的反应温度

321

平衡转化率

解: 平衡常数与转化率的关系

$$c_{A0}(1 - x_{Ae}) = c_{A0}x_{Ae} / K_e$$

$$x_{Ae} = \frac{K_e(T)}{1 + K_e(T)} \quad \ln \frac{K_e(T)}{K_e(T_r)} = \frac{\Delta H_r(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right)$$

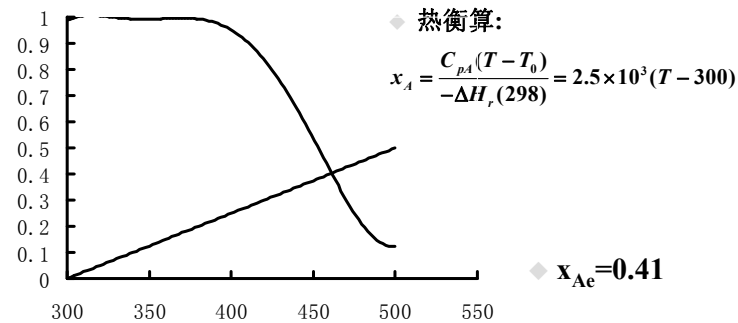
$$K_e(T) = 1 \times 10^5 \exp \left(\frac{-20000}{1.987} \times \left(\frac{1}{198} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

$$x_{Ae} = \frac{K_e(T)}{1 + K_e(T)} = \frac{10^5 \exp(-33.78 \times (T - 298)/T)}{10^5 \exp(-33.78 \times (T - 298)/T) + 1}$$

322

平衡转化率

最高转化率



323

College of Chemical Engineering, Sichuan University



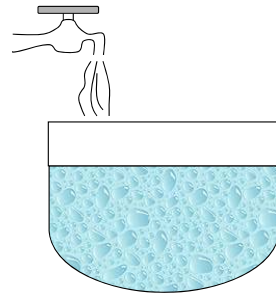
全混流反应器的热稳定性

- 全混流反应器操作中的温度控制问题
- 全混流反应器的多重定态
- 全混流反应器的热稳定性

蒸发产品或惰性溶剂移热
以乙酸为溶剂的对二甲苯氧化
甲苯液相空气氧化

反应器的温度控制

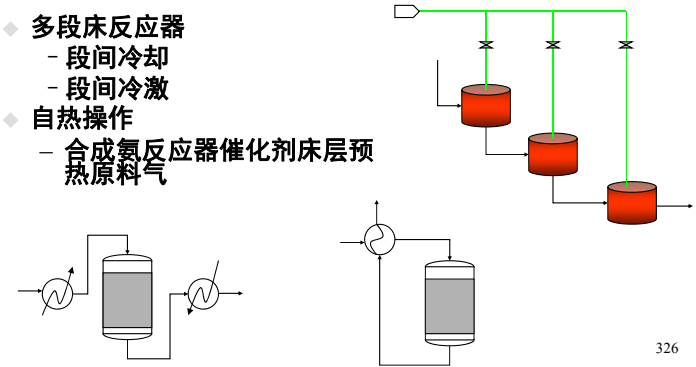
- ◆ 采用全混流反应器
 - 搅拌充分混合, 温差小
 - 釜内反应物浓度低, 反应速率慢, 放热慢
 - 适用于强放热反应



325

反应器的温度控制

- ◆ 多段床反应器
 - 段间冷却
 - 段间冷激
- ◆ 自热操作
 - 合成氨反应器催化剂床层预热原料气

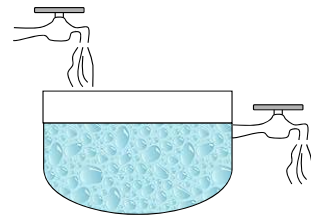


326

反应器的定态及稳定性

反应器的定态

定态:
系统参数不随时间变化
 $dc/dt=0$ $dT/dt=0$



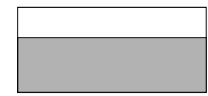
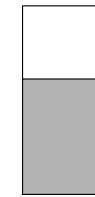
- ◆ 定常态设计:
 - 确定的物料流量、组成和温度;
 - 确定的釜内温度和浓度;
 - 确定的换热剂温度和流量。

327

反应器的定态及稳定性

多重定态

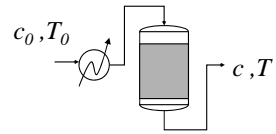
- 确定的进料状态、环境状态
- 不同的反应状态和出料状态



反应器的定态及稳定性

定态的稳定性问题

定态的稳定性：
当输入参数产生一个微小的扰动并回到原参数值时，系统输出参数随时间变化趋于原定态值



$$t=0, c_0 + \delta c, T_0 + \delta T$$

$$t > 0, c + \varepsilon, T + \varepsilon T$$



329

反应器的定态及稳定性

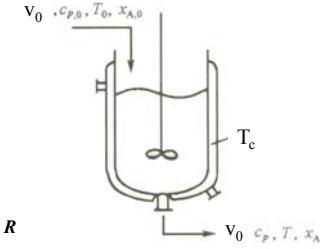
全混流反应器的多重定态

产热速率

$$Q_g = (-\Delta H_r) k C_A V_R$$

移热速率

$$Q_r = v_0 C_p (T - T_0) + h A (T - T_c)$$



釜式反应器热量衡算

330

全混流反应器的多重定态

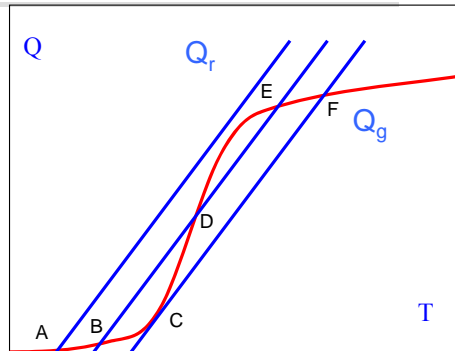
$$Q_g = (-\Delta H_r) k C_A V_R$$

$$Q_r = (-\Delta H_r) V_R C_{A0} \frac{k_0 \exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)}$$

$$Q_r = v_0 C_p (T - T_0) + h A (T - T_c)$$

◆ 操作定态：
 $Q_g = Q_r$

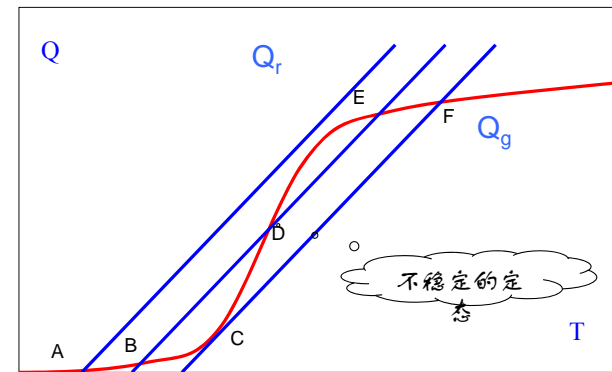
- ◆ 定态数：
- ◆ 最多三个
- ◆ 最少一个



331

全混流反应器的定态稳定性

稳定的定态点：E, B
 $dQ_r/dT > dQ_g/dT$



332

操作参数对多重定态的影响

移热速率

$$Q_r = v_0 C_p (T - T_0) + h A (T - T_c)$$

产热速率

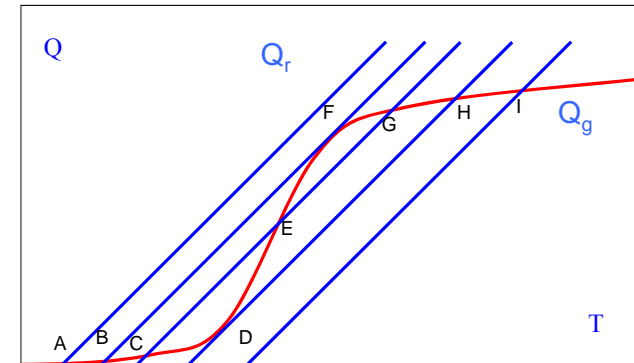
$$Q_g = (-\Delta H_r) V_R C_{A0} \frac{k_0 \exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)}$$

333

操作参数对多重定态的影响

改变进口温度或冷却介质温度， Q_g 不变而 Q_r 平移
D点为着火点或起燃点，F点为熄火点，D、F间无稳态操作点

$$Q_r = v_0 C_p (T - T_0) + h A (T - T_c)$$



334

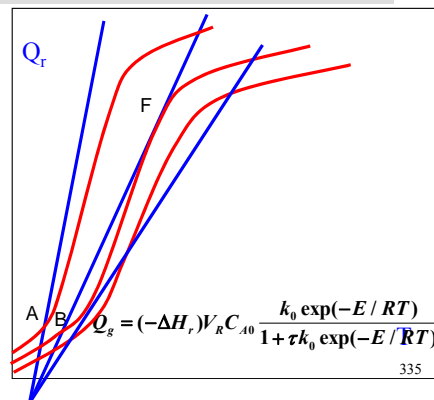
操作参数对多重定态的影响

$$Q_r = v_0 C_p (T - T_0) + h A (T - T_c)$$

进料量的影响

增大进料量，移热
线斜率减小，移热
线左倾斜

接触时间缩短，转
化率降低，放热量
增加，生热线左移



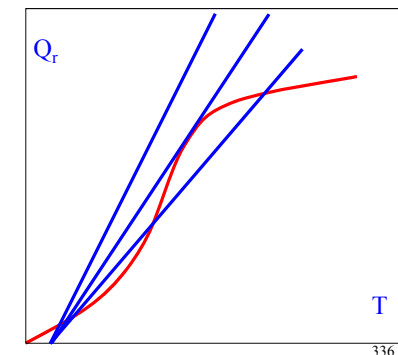
335

操作参数对多重定态的影响

$$Q_r = v_0 C_p (T - T_0) + h A (T - T_c)$$

传热系数的影响

传热系数增加，移热
线斜率增加，向左偏
移



336



第六章 气固催化反应器

固定床反应器催化剂体积计算
 固定床催化剂动量衡算/传热/传质
 多段绝热固定床反应器
 换热式固定床反应器
 流化床反应器/移动床反应器

固定床反应器

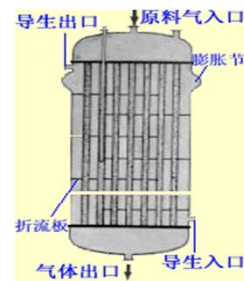
- ◆ 固体催化剂颗粒，固定填充到反应器内，气体反应物从催化剂颗粒间间隙流过床层。
- ◆ 当催化剂颗粒远小于反应器尺寸时，反应器可以用拟均相处理。

生产过程	反应	催化剂及反应器
硫酸生产中 SO ₂ 氯化	$\text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{SO}_3$	钒催化剂，绝热固定床
合成氨过程中氨合成反应	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	Fe 催化剂，绝热固定床
天然气制氢重整过程	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	Ni 催化剂，管式换热反应器
石油加氢脱硫、脱氮	$\text{R-SH} + \text{H}_2 = \text{R-H} + \text{H}_2\text{S}$	Ni-Co/W 催化剂，滴流床反应器
汽车尾气处理	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}_2$	Pt/Pd 催化剂，Monolith 反应器

338

列管式固定床反应器

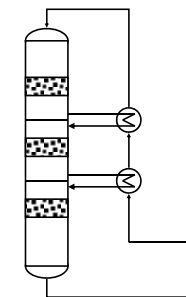
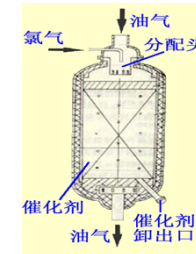
- ◆ 催化剂颗粒填充在一根根细长的管内。
- ◆ 放热量很大、或吸热很快的反应。如：甲烷重整反应、乙醇脱水制乙烯反应
- ◆ 催化剂容易受热失活的反应。如：醋酸与乙炔反应合成醋酸乙烯
- ◆ 控制反应物沿管长供给的反应器。如：烃类部分氧化氧扩散膜管反应器
- ◆ 膜分离管式反应器。如：CO变换脱氢膜反应器



339

绝热式固定床反应器

- ◆ 结构简单，造价低廉。
- ◆ 适用热效应不大、催化剂活性温度区较宽的反应
- ◆ 有些反应器采用段间冷却

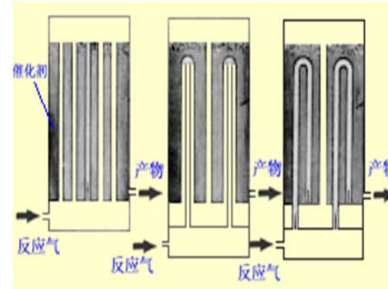


340

气固催化反应器

自热式固定床反应器

- ◆ 以冷原料气作为冷却流体，通过床层中的换热管降低床层温度。
- ◆ 热量最终由出口热流体带走，减少进口流体温度可以降低热负荷。
- ◆ 冷原料流体降低床层温度的同时，升温到反应的进口温度



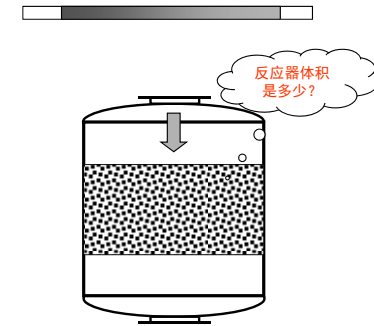
341

固定床催化反应器的设计

- ◆ 固定床催化反应器的拟均相处理
- ◆ 固定床反应器的平推流特性

实际:

死区和短路
轴向和径向浓度分布
动量损失
传热不良



342

固定床催化反应器的设计

固定床催化反应速率表示方法

- 单位床层生产强度, $\text{kg}/\text{h}\cdot\text{m}^3$
- 空速, $\text{s}^{-1}, \text{h}^{-1}; S_v = V_0/V_p$
- 以重量表示的反应速率, $\text{mol}/\text{kg}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$
- 单颗粒催化剂反应量, mol/s
- 单位微孔表面反应摩尔数, $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$
- 反应频数(turnover)

斗 升 又 升
鬥 鈔 册 罍



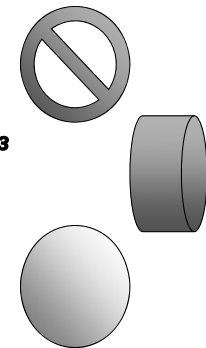
十升为一斗，十斗为一石

343

固定床催化反应器的设计

固定床反应器设计基础

☒ 粒子直径

等体积当量直径: $d_v = (6V_p/\pi)^{1/3}$ 等面积当量直径: $d_a = (S_p/\pi)^{1/2}$ 等比表面积当量直径: $d_s = 6V_p/S_p$ 形状系数f: $f = S_s/S_p$ 

344

固定床催化反应器的设计

气固催化床层的动量传递

☒ 管内压力降 (Fanning Equation)

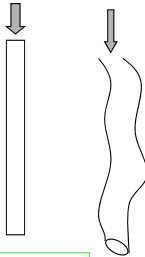
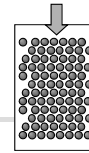
$$\Delta P = 4 f \rho \frac{L}{d} \frac{u^2}{2}$$

$$u = \frac{u_0}{\varepsilon_b}$$

$$\Delta P = f_m \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \frac{\rho u_0^2}{d_{p,s}} L$$

$$d = \frac{4}{3} \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} d_{p,s}$$

345



固定床催化反应器的设计

气固催化反应器的动量传递

☒ 固定床当量直径:

床层比表面积:

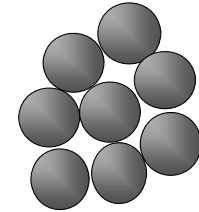
$$S_o = (1 - \varepsilon) S_p / V_p = 6(1 - \varepsilon) / d_p$$

水力半径:

$R_H = \text{有效截面积} / \text{润湿周边} = \text{床层空隙体积} / \text{总湿润面积} = \varepsilon / S_o$

当量直径: $d_e = 4 R_H$

$$d_e = 4 R_H = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} d_{p,s}$$



346

固定床催化反应器的设计

气固催化床层的动量传递

☒ 床层压力降:

$$\Delta P = f_m \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \frac{\rho u_0^2}{d_{p,s}} L$$

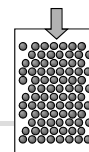
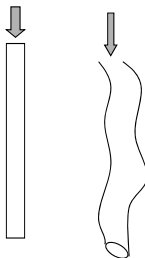
$$Re_m = \frac{d_{p,s} u_0 \rho}{\mu} \frac{1}{1 - \varepsilon_b}$$

摩擦系数: $f_m = (150/Re) + 1.75$

$Re < 10$, 滞流, $150/Re$

$Re > 1000$, 湍流, 1.75

347



固定床催化反应器的设计

床层空隙率

$$\varepsilon = \frac{\text{颗粒间的空隙体积}}{\text{床层体积}} = 1 - \frac{\text{颗粒体积}}{\text{床层体积}}$$

同一横截面上的空隙率是不均匀的。对粒度均一的颗粒构成的固定床, 在距器壁1~2倍颗粒直径处, ε 最大, 而床层中心 ε 较小

$d_p/d_p > 8$ 可忽略壁效应

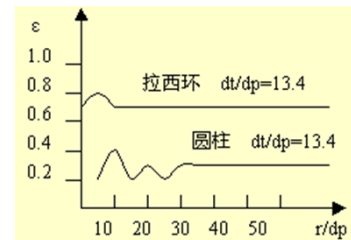


图 7.1 ε 的径向分布

r —由器壁算起的径向距离

固定床催化反应器的设计

气固催化反应器的质量传递

☒ 用Peclet准数来反应返混程度：

◆ 径向： $Pe_r = d_p u / D_{A,r}$

轴向： $Pe_a = d_p u / D_{A,a}$

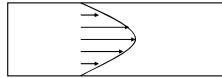
◆ 对气体： $Re > 10$, $Pe_a = 2$, $Pe_r = 10$

◆ 对液体： $Pe_a = 0.3 \sim 1$

◆ 一般，当 $L/d_p > 100$, $Pe > 2$ 时，轴向返混可略去。

◆ 对于工业固定床反应器，大多 $L/d_p > 100$

◆ 固定床内的气体流动状况可看作活塞流。



349

固定床催化反应器的设计

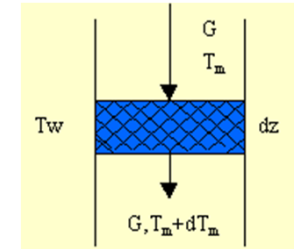
气固催化反应器的热量传递

☒ 粒内传热，粒子与流体间的传热及床层与器壁的传热。

☒ 拟均相一维模型：

◆ 在无化学反应或无内热源条件下，热衡算：

$$\begin{aligned} GC_p T - GC_p (T+dT) \\ = h\pi D_b (T - T_w) dz \\ - GC_p dT = h\pi D_b (T - T_w) dz \end{aligned}$$



$$\frac{dT}{dZ} = \frac{h\pi D_b}{GC_p} (T_w - T)$$

350

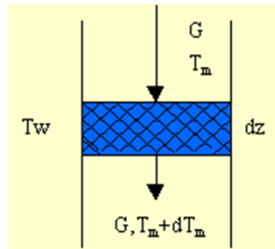
固定床催化反应器的设计

气固催化反应器的热量传递

☒ 拟均相二维模型：

$$GC_p \frac{\partial T}{\partial Z} = \lambda_e \left(\frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \times \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

λ_e —固定床的有效传热系数



351

固定床反应器的数学模型

◆ 拟均相一维模型

◆ 只考虑轴向温度梯度和浓度梯度。

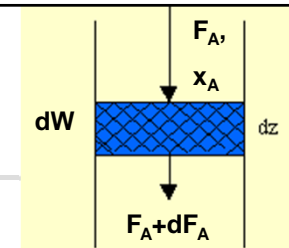
◆ 固定床内的气体流动呈活塞流。

$$F_{A0} dx_A = dR_A = \eta r_A^* \rho_b dV_B$$

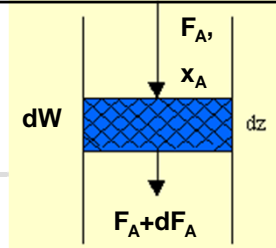
$$\frac{V_B}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\eta r_A^* \rho_b} \quad \frac{dp}{dl} = f_m \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \frac{\rho u_0^2}{d_{p,s}}$$

$$GC_p \frac{dT}{dZ} = (-\Delta H_r) r_A - 4h(T - T_c) \quad GC_p \frac{dT}{dZ} = \frac{4h}{D_b} (T - T_c)$$

352



固定床反应器的数学模型



- ◆ 二维模型:考虑轴向和径向的温度梯度和浓度梯度。

$$u \frac{\partial C_A}{\partial l} = D_r \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - r_A$$

边界条件: $G C_p \frac{\partial T}{\partial Z} = \lambda_{cr} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \times \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (-\Delta H_r) r_A$

$l=0, 0 \leq r \leq R, C_A = C_{A0}, T = T_0$

$r=0, 0 \leq l \leq L, \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0$

$r=R, 0 \leq l \leq L, \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0, -\lambda_{cr} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) = \alpha_w (T_R - T_w)$

353

可逆放热反应中的最佳温度

- ◆ 可逆放热反应: $A = B \quad \Delta H < 0$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} > 0$$

$$r_A = k_+ C_A^\alpha - k_- C_A^\beta = k_+ f(x_A) - k_- g(x_A)$$

$$\frac{dk_+}{dT} = \frac{K_+ E_+}{R T^2} \quad \text{及} \quad \frac{dk_-}{dT} = \frac{K_- E_-}{R T^2}$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} = \frac{E_+}{R T^2} k_+ f(x_A) - \frac{E_-}{R T^2} k_- g(x_A)$$

354

气固催化反应中的最佳温度

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} = \frac{E_+}{R T^2} k_+ f(x_A) - \frac{E_-}{R T^2} k_- g(x_A) = 0$$

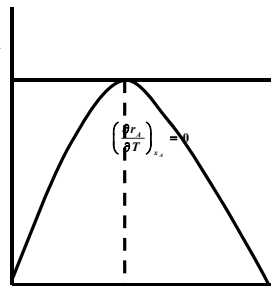
$$\frac{E_+ k_+}{E_- k_-} = \frac{E_+ k_{+0} \exp(-E_+ / RT_{opt})}{E_- k_{-0} \exp(-E_- / RT_{opt})} = \frac{g(x_A)}{f(x_A)}$$

$$\frac{g(x_A)}{f(x_A)} = \frac{k_{+e}}{k_{-e}} = \frac{k_{+0} \exp(-E_+ / RT_e)}{k_{-0} \exp(-E_- / RT_e)}$$

- ◆ 最佳反应温度:

$$T_{opt} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_- - E_+} \ln \frac{E_-}{E_+}}$$

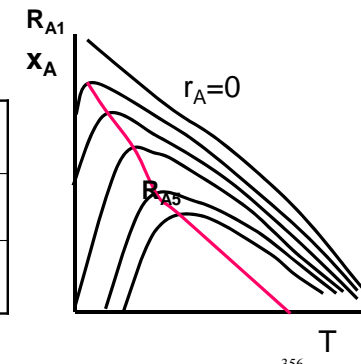
- ◆ 平衡温度 T_e 时:



355

可逆放热反应的最佳反应温度

不可逆反应	$T \uparrow, r \uparrow$	$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} > 0$
可逆吸热	$T \uparrow, r \uparrow$	$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} > 0$
可逆放热	$T \uparrow, r \wedge$	$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} > 0$ $\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} = 0$ $\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} < 0$

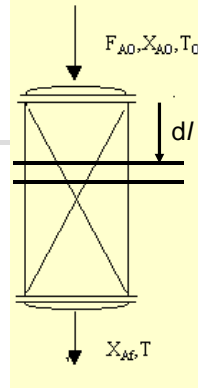


356

单段绝热固定床反应器

- ◆ 物料衡算: $-dF_A = R_A dV$
- ◆ $R_A dV = \eta r_A^* \rho_b A_b dl$
- ◆ $F_{A0} = \frac{G A_b w_{A0}}{M_A}$
- ◆ w_{A0} ——A的初始质量分率
- ◆ G ——质量流速, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$

$$\frac{G w_{A0}}{M_A} \frac{dx_A}{dl} = \eta \rho_b r_A^*$$



357

单段绝热固定床反应器

- ◆ 热量衡算:

$$G A_b C_{pt} dT = \eta (-\Delta H_r) r_A^* \rho_b A_b dl$$

- ◆ 绝热操作线

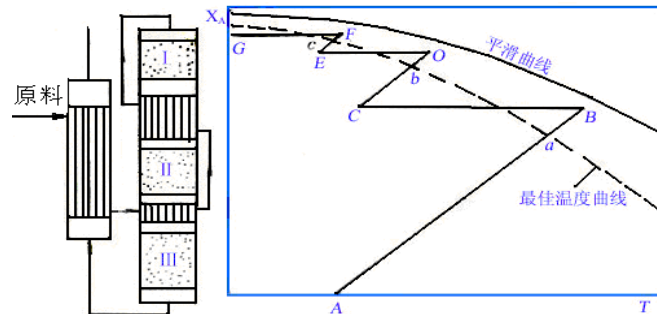
$$T - T_0 = \frac{w_{A0} (-\Delta H_r)}{M_A C_{pt}} (x_A - x_{A0}) = \lambda (x_A - x_{A0})$$

- ◆ 床层体积

$$\frac{V_b}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{1}{\eta r_A^* \rho_b} dx_A$$

358

多段绝热固定床反应器



多段绝热固定床反应器

- ◆ 可逆放热反应, 为了使床层温度尽可能的沿着最佳温度分布曲线操作, 使整个过程反应速率最大, 从而使床层体积最小, 催化剂用量最少, 这就要求有足够多的段数。
- ◆ 段数 \uparrow , 连接各段的管线, 阀门, 仪表等费用, 而效果增加越来越少。
- ◆ 段数一般很少超过6段, 常采用4段。

360

多段绝热固定床反应器

- ◆ 优化问题:
- ◆ 已知: $m, F_{A0}, X_{A0}, X_{A\text{mo}}$
- ◆ 约束: $X_{Aii} = X_{A(i-1)}, T_{ii} = T_{io} + \lambda_i (X_{Aii} - X_{A(i-1)})$
- ◆ 求: W_{min} 时的: $X_{Aii}, i=1, 2, \dots, m-1$
- ◆ $T_{io}, i=1, 2, \dots, N$
- ◆ 独立变量 $(2m-1)$ 个

361

多段绝热固定床反应器

- ◆ 取任意第*i*段, 求其催化剂用量

$$\frac{W_i}{F_{A0}} = \frac{V_i \rho_b}{F_{A0}} = \int_{x_{Aii}}^{x_{Aio}} \frac{1}{\eta r_A^*} dx_A = \int_{x_{Aii}}^{x_{Aio}} \frac{1}{R_A} dx_A$$

- ◆ 催化剂总用量

$$J = \frac{W}{F_{A0}} = \sum_{i=1}^m \frac{W_i}{F_{A0}} = \sum_{i=1}^m \int_{x_{Aii}}^{x_{Aio}} \frac{dx_A}{R_{Ai}} \quad W = \sum_{i=1}^m W_i$$

- ◆ 最少量催化剂需: $\frac{\partial J}{\partial x_{Aio}} = 0; i = 1, 2, \dots, m-1$
- $\frac{\partial J}{\partial T_{io}} = 0; i = 1, 2, \dots, m$

362

$$\frac{d}{dx} \int_a^x f(t) dt = f(x)$$

多段绝热固定床反应器

第一条件:

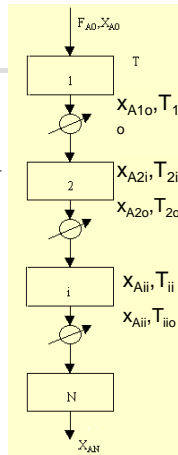
对积分限求导

$$\frac{\partial J}{\partial x_{Aio}} = \frac{\partial}{\partial x_{Aio}} \int_{x_{Aii}}^{x_{Aio}} \frac{dx_A}{R_{Ai}} + \frac{\partial}{\partial x_{Aio}} \int_{x_{Aio}}^{x_{A(i+1)o}} \frac{dx_A}{R_{A(i+1)}} = 0$$

$$\frac{\partial J}{\partial x_{Aio}} = \frac{1}{R_{Ai}} - \frac{1}{R_{A(i+1)}} = 0$$

即要求: $(R_{Ai})|_{x_{Ai}} = (R_{A(i+1)})|_{x_{Ai}}$

第*i*段出口处反应速度=第*i+1*段进口处反应速度
 $R(x_{Ai}, T_i) = R(x_{Ai}, T_{i+1o})$



多段绝热固定床反应器

第二条件:

第*i*段内床层温度 $T_{io} - T_{ii} = \lambda (X_{Aio} - X_{Aii})$

$$\frac{\partial \tau_i}{\partial T_{io}} = \frac{\partial}{\partial T_{io}} \int_{x_{Aii}}^{x_{Aio}} \frac{dx_A}{R_{Ai}} = \int_{x_{Aii}}^{x_{Aio}} \frac{\partial}{\partial T_{io}} \frac{1}{R_{Ai}} dx_A = 0$$

根据第二条件, 可以确定第*i*段的出口转化率 X_{Aio} 和出口温度 T_{io}

$$\frac{\partial \tau_i}{\partial T_{io}} = \int_{x_{Aii}}^{x_{Aio}} \frac{\partial}{\partial T_{io}} \frac{1}{R_{Ai}} dx_A = 0 \Rightarrow x_{Aio}$$

$$T_{io} = T_{ii} + \lambda_i (x_{Aio} - x_{Aii}) \Rightarrow T_{io}$$

364

多段绝热固定床反应器

冷激式多段绝热固定床反应器

原料气冷激式:

366

冷激式多段绝热固定床反应器

非原料气冷激式:

- ◆ y_{A0} 逐段减小, λ 逐段减小
- ◆ 绝热操作线斜率增大
- ◆ 也会发生变化,
- ◆ 冷激剂降温, 转化率不变

367

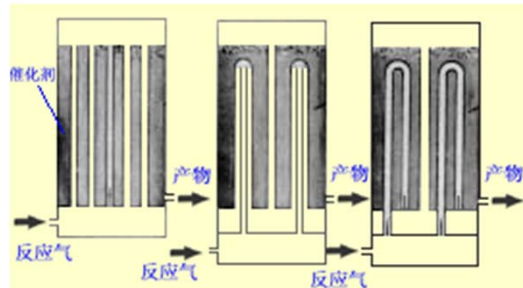
换热式固定床反应器

200°C左右, 加压热水为载热体;
 250-300°C: 挥发性低的有机物, 如: 矿物油, 导生液,
 300°C以上, 无机熔盐, 如: KNO_3 , $NaNO_3$ 和 $NaNO_2$ 混合物
 600°C以上, 则宜采用烟道气
 反应管直径, 多为 20-35 mm

1. 减少催化剂床层径向温度差
2. 单位床层体积具有较大的传热面积可用于放热或吸热反应。

368

换热式固定床反应器



列管式: 轴向温度分布均匀; 结构比绝热式复杂, 催化剂装卸不方便。催化剂磨损小, 返混小, 生产能力高, 放大容易。
埋管式: 径向浓度和温度分布, 二维求解

369

三种绝热式固定床反应器比较

- ◆ 换热式: 绝热操作线相互平行, 降温线水平, 生产强度大, 催化剂用量少
- ◆ 原料冷激: 绝热操作线相互平行, 降温线过初始点, 换热效率高, 返混, 转化率低, 生产强度降低, 催化剂用量大
- ◆ 非原料气冷激: 绝热操作线相互不平行, 降温线水平, 换热效率高, 返混, 转化率低, 生产强度降低, 催化剂用量大

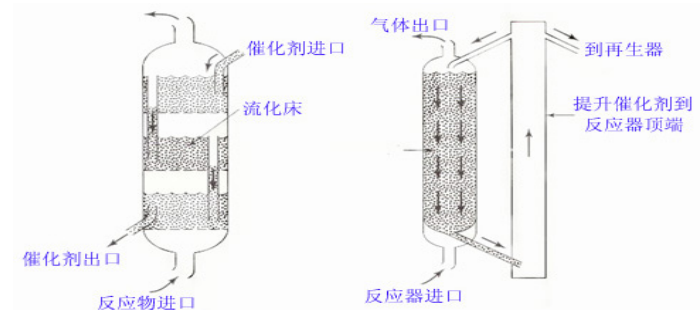
370

流化床反应器

- ◆ 流态化: 固体粒子可以象流体一样进行流动
适用于流-固或气-液-固催化或非催化反应系统, 如:
: 催化剂快速失活需立即再生的催化裂化装置
强放热反应: 丙烯氨氧化, 萘氧化, 丁烯氧化脱氢
固相加工反应: 黄铁矿, 铅锌矿的焙烧, 石灰石的煅烧等

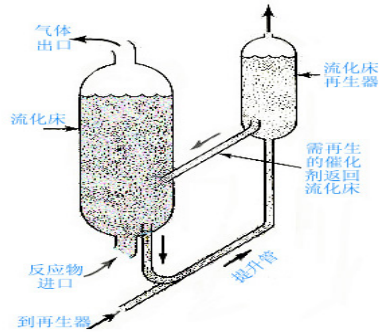
371

流化床反应器

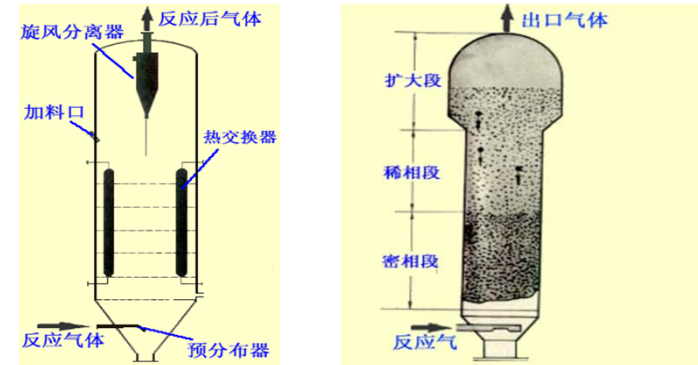


372

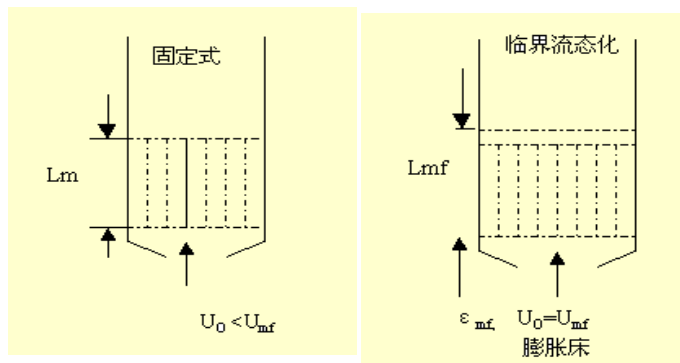
流化床反应器



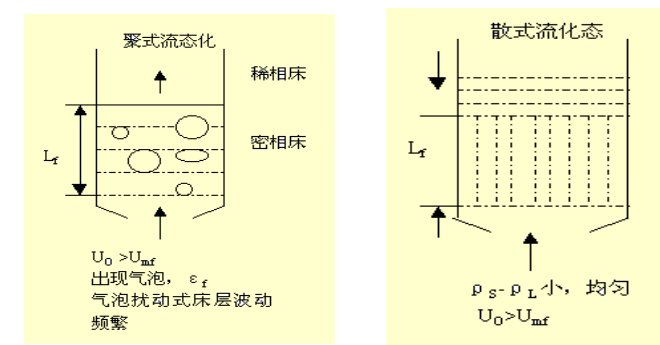
流化床反应器



流化床反应器

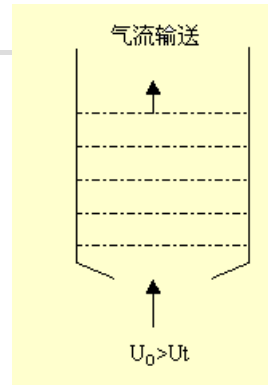


流化床反应器—流态化



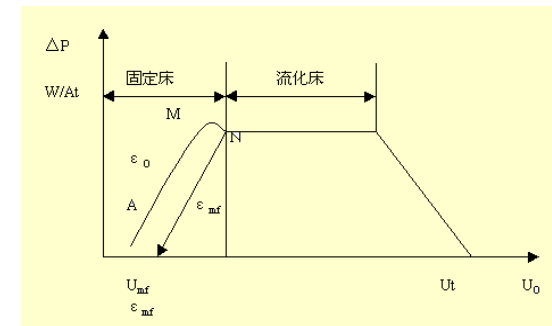
流化床反应器

- ◆ 临界流化点：固定床与流化床的分界点
- ◆ 临界流化速度：
- ◆ 带出速度：
- ◆ 聚式流态化：
- ◆ 散式流态化：
- ◆ 腾涌：与床径相当直径的气泡，带着颗粒上涌
- ◆ 沟流：气体分布不均



377

流化床反应器—压降



378

流化床反应器

$$u_{mf} = \frac{\mu(1-\varepsilon_{mf})}{d_{p,s}\rho_f} \left[\frac{1}{3.5} \sqrt{22500 + \frac{7\varepsilon_{mf}^3}{(1-\varepsilon_{mf})^2}} - \frac{300}{7} \right]$$

- ◆ 固定床压降：
$$\Delta P = f_m \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \frac{\rho u_0^2}{d_{p,s}} L$$
- ◆ 流化床压降：
$$\Delta p = L_f (1-\varepsilon_f) (\rho_s - \rho_f) g$$
- ◆ 临界流化速度：
- ◆ 小颗粒：Re_{mf} < 20
$$u_{mf} = \frac{(\rho_s - \rho_f) g d_p^2}{1650 \mu}$$
- ◆ 大颗粒：Re_{mf} > 1000
$$u_{mf} = \left[\frac{(\rho_s - \rho_f) g d_p}{24.5 \rho_f} \right]^{1/2}$$

379

流化床反应器

- ◆ 带出速度：
- ◆ Re < 0.4 时，
$$u_t = \frac{(\rho_s - \rho_f) g d_p^2}{18 \mu}$$
- ◆ 0.4 < Re < 500
$$u_t = \left[\frac{4 (\rho_s - \rho_f)^2 g^2}{225 \rho_f \mu} \right]^{1/3} d_p$$
- ◆ 500 < Re < 2 × 10⁵
$$u_t = \left[\frac{3.1 (\rho_s - \rho_f) g d_p}{\rho_f} \right]^{1/2}$$

380

流化床反应器

- ◆ 在气-固流化床中，当 $U_0 > U_{mf}$ 时，部分气体以气泡形式通过床层，就好像气体成泡状通过液体层一样。另一部分气体以临界流化速率 U_{mf} 流经粒子之间的空隙
- ◆ 通常把气泡与气泡以外的密相床部分分别称作气泡相和乳相
- ◆ 气泡相——低固体颗粒密度区域
- ◆ 乳相——高固体颗粒密度区域

381

流化床反应器

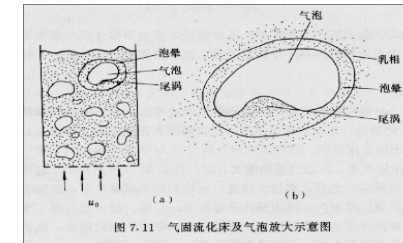


图 7.11 气固流化床及气泡放大示意图

气泡是床层运动的动力，加剧气固两相的相对运动
气泡参与传质，使反应物扩散到乳相，使产物从乳相扩散到气泡

382

流化床反应器

- ◆ 尾涡：气泡顶部球形，尾部内凹。在尾部由于压力比近旁稍低，卷进部分粒子
- ◆ 气泡是床层运动的动力
 - 在气泡上升途中，不断有一部分粒子离开，另一部分粒子又补充进去。产生粒子夹带，促进了整个床层粒子的循环和混合
- ◆ 气泡云：气泡较大，气泡上升速度大于乳相中气速 U_{mf} / ϵ_{mf} 时，在气泡外形成一层不与乳相中流体相混合的区域
- ◆ 在气泡云中，气体与固体颗粒获得了有效的接触。气泡越大，上升速度越快，气泡云越薄，气泡云的作用减弱
- ◆ 气泡云和尾涡中所含固体粒子的浓度与乳相中的粒子浓度相同。合称为气泡晕

383

流化床反应器

- ◆ 优点：
 - 传热效果好，床层温度均匀，气-固两相剧烈运动，可实现等温操作
 - 可用小颗粒催化剂，内扩散影响可忽略，催化剂利用率高
 - 大量催化剂可方便的往来输送，对cat.失活快需要连续再生的过程尤其适用
- ◆ 缺点：
 - 由于磨损和气体带走而造成催化剂损失大
 - 大部分气体以气泡形式快速通过床层，气-固两相接触差，难以达到高转化率
 - 粒子运动基本上是全混流，对粒子加工反应不利
 - 粒子的全混也造成部分气体返混，影响反应速度选择性

384