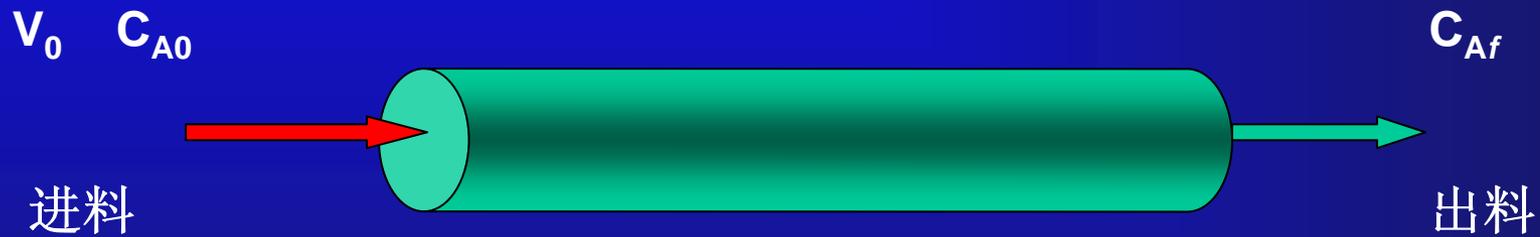
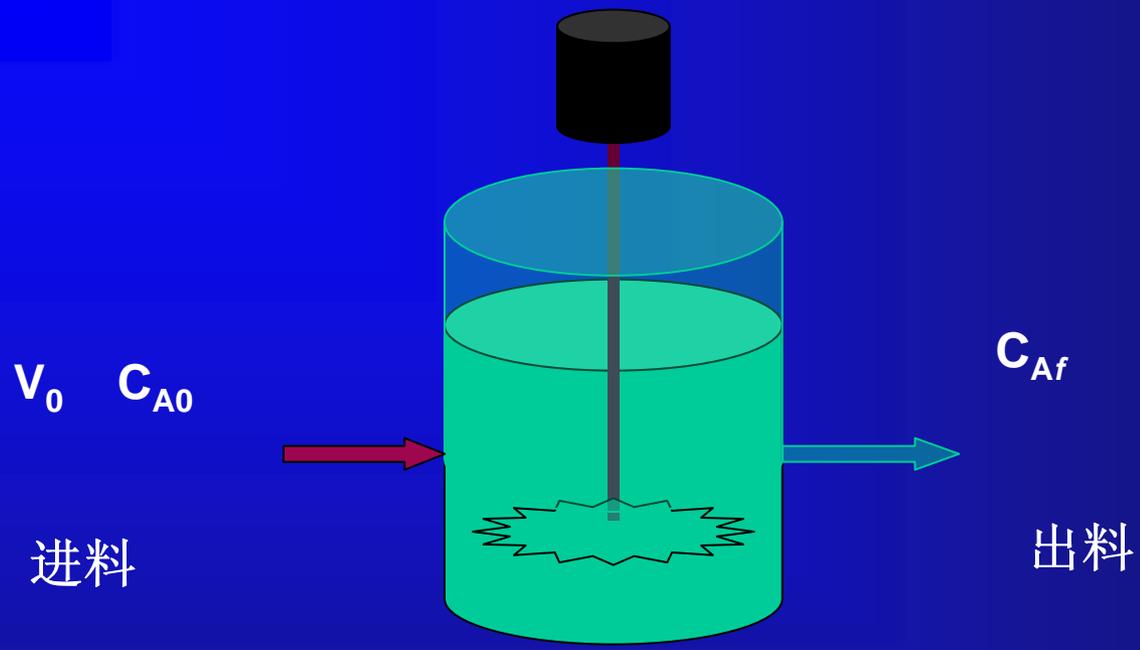


第三章 理想流动反应器

3-1 理想流动模型概述



平推流模型



全混流模型

3-2 反应器设计的基本方程

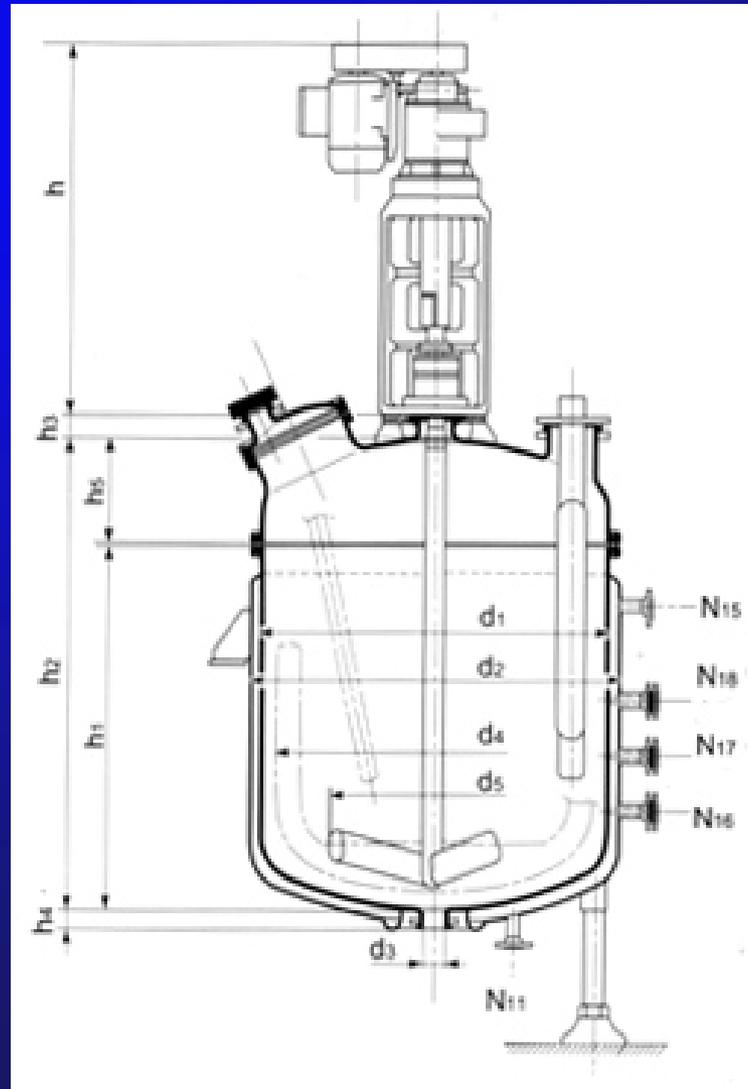
物料衡算方程

$$\text{某组分流入量} = \text{某组分累积量} + \text{某组分流出道量} + \text{某组分反应消耗量}$$

热量衡算方程

$$\text{带入的热焓} = \text{带出的热焓} - \text{反应放出的热} + \text{热量的累积} + \text{传给环境的热量}$$

3-3 间歇反应器



等温下，物料衡算

$$r_A V = - \frac{dn_A}{dt} = n_{A0} \frac{dx_A}{dt} (\because n_A = n_{A0} (1 - x_A))$$

$$t = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{r_A} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{r_A}$$

$$t = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{r_A} = \int_{C_{A0}}^{C_A} - \frac{dC_A}{r_A}$$

- 例 以醋酸和正丁醇为原料在间歇反应器中生产醋酸丁酯，操作温度为100℃，每批进料1kmol的A和4.96kmol的B。已知反应速率

$$r_A = 1.045 C_A^2 \text{ kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{h})$$

- 试求醋酸转化率 x_A 分别为0.5、0.9、0.99时所需反应时间。

3-4 平推流反应器 (plug flow reactor, PFR)

(1) 等温平推流反应器

物料衡算:

$$V_0 C_{A0} (1 - x_A) = V_0 C_{A0} (1 - x_A - dx_A) + r_A dV_R$$

$$V_0 C_{A0} dx_A = r_A dV_R$$

$$V_R = 0, x_A = 0$$

$$V_R = V_0 C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dx_A}{r_A}$$

体积发生变化时:

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0}(1-x_A)}{V_0(1+\varepsilon_A x_A)} = \frac{C_{A0}(1-x_A)}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$V_R = V_0 C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dx_A}{r_A} = V_0 C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dx_A}{kC_A^n} = V_0 \int_0^{X_{Af}} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)^n dx_A}{kC_{A0}^{n-1}(1-x_A)^n}$$

体积不发生变化时:

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A)$$

$$C_{A0} dx_A = -dC_A$$

$$V_R = V_0 \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{k C_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n}$$

$$V_R = V_0 \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} - \frac{dC_A}{k C_A^n}$$

(2) 变温平推流反应器

热量衡算:

$$N_T \bar{c}_p (T - T_{\text{基}}) = N_T \bar{c}_p (T + dT - T_{\text{基}}) - r_A (-\Delta H_R) dV_R + K(T - T_a) dA$$

令: 反应器的直径为D

$$dV_R = \frac{\pi D^2}{4} dl$$

$$dA = \pi D dl$$

$$N_T \bar{c}_p dT = r_A (-\Delta H_R) \frac{\pi D^2}{4} dl - K(T - T_a) \pi D dl$$

物料衡算式转化:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_0 c_{A0} dx_A = r_A \frac{\pi D^2}{4} dl \\ N_T \bar{c}_p dT = r_A (-\Delta H_R) \frac{\pi D^2}{4} dl - K(T - T_a) \pi D dl \end{array} \right.$$

边界条件:

$$l = 0$$

时,

$$x_A = 0$$

$$T = T_0$$

3-5 全混流反应器

物料衡算：

$$V_0 C_{A0} = V_0 C_{A0} (1 - x_{Af}) + (r_A)_f V_R$$

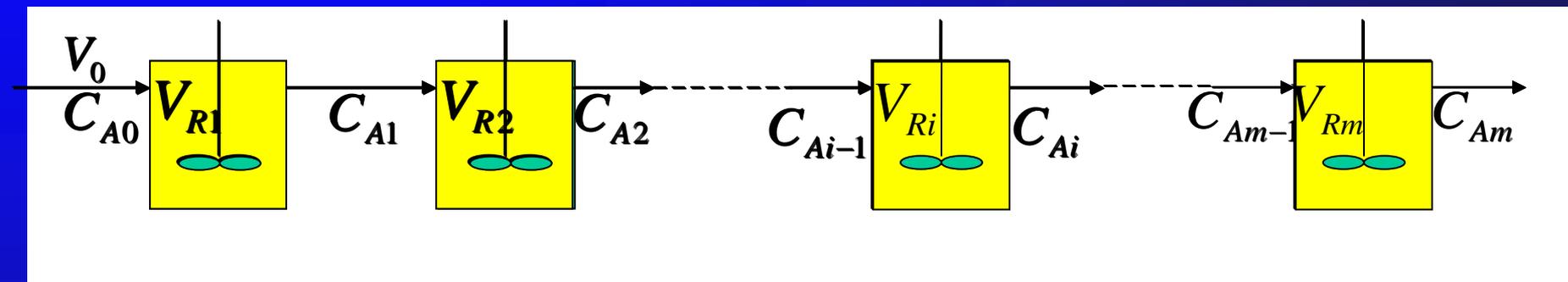
$$\tau = \frac{V_R}{V_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{(r_A)_f} = \frac{C_{A0} x_{Af}}{(r_A)_f}$$

$$V_R = \frac{V_0 C_{A0} x_{Af}}{(r_A)_f}$$

进口中已有A

$$V_R = \frac{V_0 C_{A0} (x_{Af} - x_{A0})}{(r_A)_f}$$

3-6 多级全混流反应器的串联及优化



多级串联全混流反应器

(1) 多级全混流反应器的计算

多级全混流反应器的解析计算

$$V_0 C_{A0} (1 - x_{A_{i-1}}) = V_0 C_{A0} (1 - x_{A_i}) + r_{A_i} V_{Ri}$$

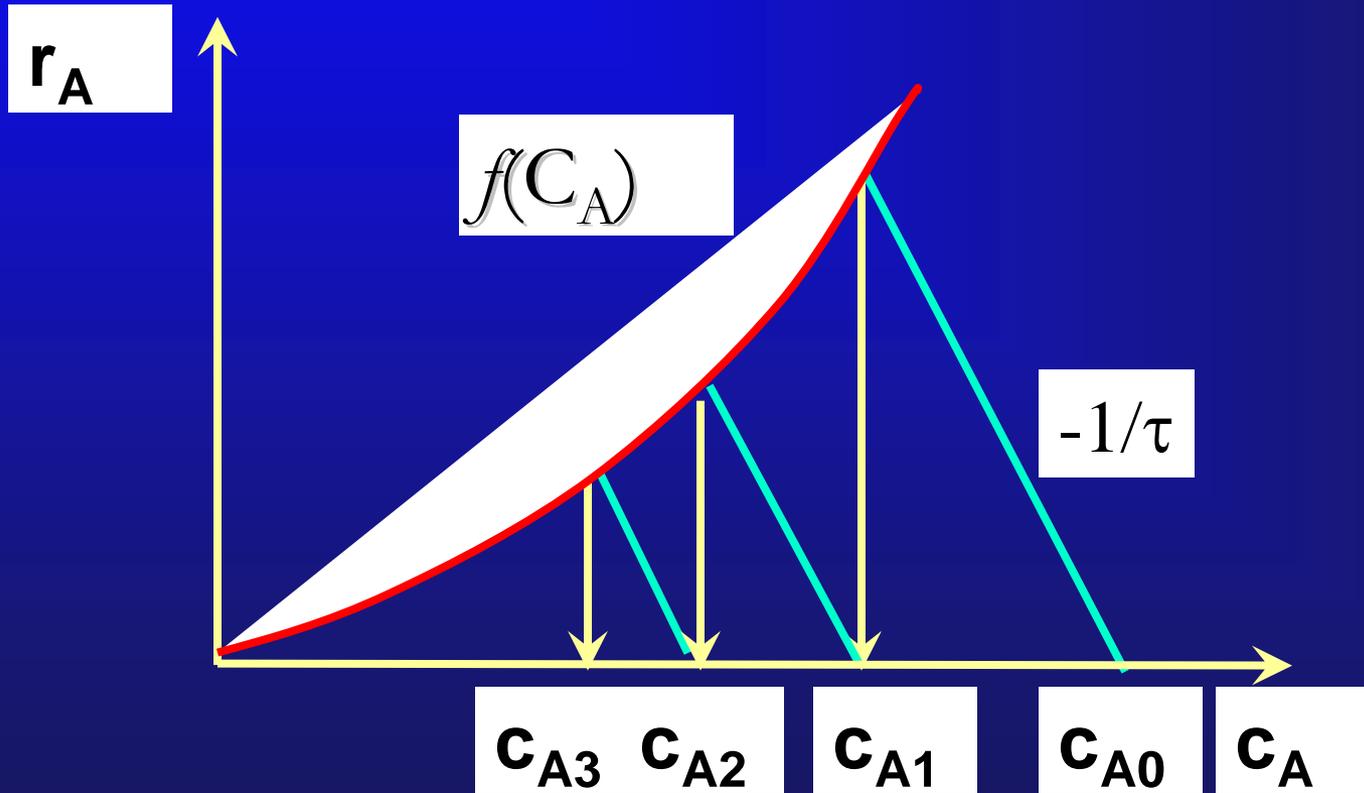
$$V_{Ri} = \frac{V_0 C_{A0} (x_{A_i} - x_{A_{i-1}})}{r_{A_i}}$$

$$V_{Ri} = \frac{V_0 (C_{A_{i-1}} - C_{A_i})}{r_{A_i}}$$

第三章 理想流动反应器

$$r_{A1} = f(C_{A1}) = \frac{C_{A0}}{\tau} - \frac{C_{A1}}{\tau}$$

多级全混流反应器的图解计算



(2) 多级CSTR串联的优化

$$V_R = \sum V_{Ri} = \sum_1^m \frac{V_0 C_{A0} (x_{Ai} - x_{Ai-1})}{r_{Ai}} = \sum_1^m \frac{V_0 C_{A0} (x_{Ai} - x_{Ai-1})}{f(x_{Ai})}$$

$$\frac{\partial V_R}{\partial x_{Ai}} = 0 (i = 1, 2, \dots, m - 1)$$

一级不可逆反应的优化例子

$$V_R = V_0 C_{A0} \left(\frac{x_{A1} - 0}{k C_{A0} (1 - x_{A1})} + \frac{x_{A2} - x_{A1}}{k C_{A0} (1 - x_{A2})} + \dots + \frac{x_{Am} - x_{Am-1}}{k C_{A0} (1 - x_{Am})} \right)$$

$$\frac{\partial V_R}{\partial x_{Ai}} = \frac{V_0}{k} \left[\frac{1 - x_{Ai-1}}{(1 - x_{Ai})^2} - \frac{1}{1 - x_{Ai+1}} \right] = 0 (i = 1, 2, \dots, m - 1)$$

$$\frac{1 - x_{Ai-1}}{(1 - x_{Ai})^2} = \frac{1}{1 - x_{Ai+1}} (i = 1, 2, \dots, m - 1)$$

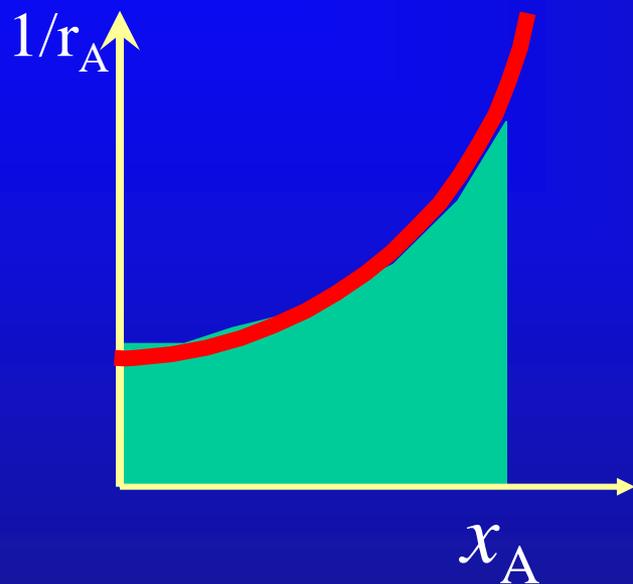
$$\frac{1 - x_{Ai-1}}{1 - x_{Ai}} = \frac{1 - x_{Ai}}{1 - x_{Ai+1}}$$

$$\frac{x_{Ai} - x_{Ai-1}}{1 - x_{Ai}} = \frac{x_{Ai+1} - x_{Ai}}{1 - x_{Ai+1}}$$

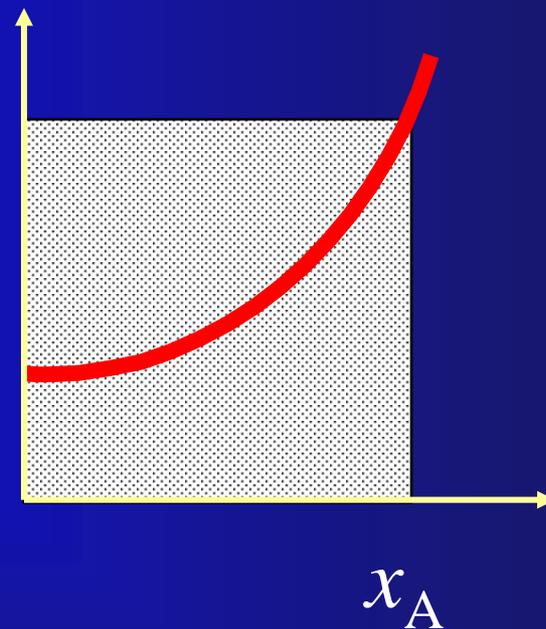
$$\frac{V_0}{k} \frac{x_{Ai} - x_{Ai-1}}{1 - x_{Ai}} = \frac{V_0}{k} \frac{x_{Ai+1} - x_{Ai}}{1 - x_{Ai+1}}$$

$$V_{Ri} = V_{Ri+1}$$

3-7 理想流动反应器的体积比较



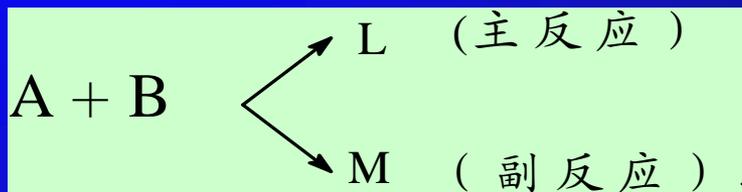
PFR



CSTR

3-8 理想流动反应器中多重反应的选择率

(一) 平行反应



$$r_L = k_1 C_A^{n_1} C_B^{m_1}$$

$$r_M = k_2 C_A^{n_2} C_B^{m_2}$$

瞬时选择率：关键组分反应物的总反应速率中向主产物转化的分率。

$$S = \frac{r_L}{r_L + r_M} = \frac{r_L}{r_A} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

(1) 平推流反应器和间歇反应器的选择性

$$S = \frac{\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} -s dC_A}{C_{A0} - C_{Af}}$$

$$Y = x_A \cdot S$$

(2) 全混流反应器的选择性

$$\frac{c_{L_f}}{c_{A0} - c_{A_f}} = S = s_f = \frac{r_{L_f}}{r_{A_f}}$$

选择率的温度效应

$$S = \frac{r_L}{r_L + r_M} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{-\frac{E_1 - E_2}{R_g T}}$$

$$E_1 > E_2$$

T升高 → 选择率增大

$$E_1 < E_2$$

T降低 → 选择率增大

$$E_1 = E_2$$

选择率与温度无关

升高温度，对活化能高的反应有利

降低温度，对活化能低的反应有利

选择率的浓度效应

$$S = \frac{r_L}{r_L + r_M} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}}$$

$n_1 > n_2$

C_A 升高 → 选择率增大

$n_1 < n_2$

C_A 降低 → 选择率增大

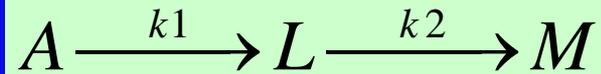
$n_1 = n_2$

选择率与 C_A 无关

升高浓度，对级数高的反应有利

降低浓度，对级数低的反应有利

(二) 连串反应



连串反应存在最佳反应时间，对应L的最大收率

对一级不可逆反应：

间歇反应器或平推流反应器

$$C_L = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) C_{A0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

最佳反应时间

$$\frac{dC_L}{dt} = 0$$

$$t_{opt} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

最大出口浓度

$$(C_{Lf})_{max} = C_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

最大收率

$$Y_{max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

全混流反应器

$$C_{L_f} = \frac{C_{A0} k_1 \tau_m}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)}$$

最佳反应时间

$$\frac{dC_L}{dt} = 0$$

$$(\tau_m)_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

最大出口浓度

$$(C_{L_f})_{max} = \frac{C_{A0}}{(1 + \sqrt{k_1 k_2})^2}$$

最大收率

$$Y_{max} = \frac{1}{(1 + \sqrt{k_1 k_2})^2}$$

3-9 全混流反应器的热稳定性



热量衡算:

$$N_T \bar{c}_p (T_0 - T_{\text{基}}) = N_T \bar{c}_p (T - T_{\text{基}}) - r_A (-\Delta H_R) V_R + KA(T - T_a)$$

$$r_A (-\Delta H_R) V_R = N_T \bar{c}_p (T - T_0) + KA(T - T_a)$$

↓

放热速率

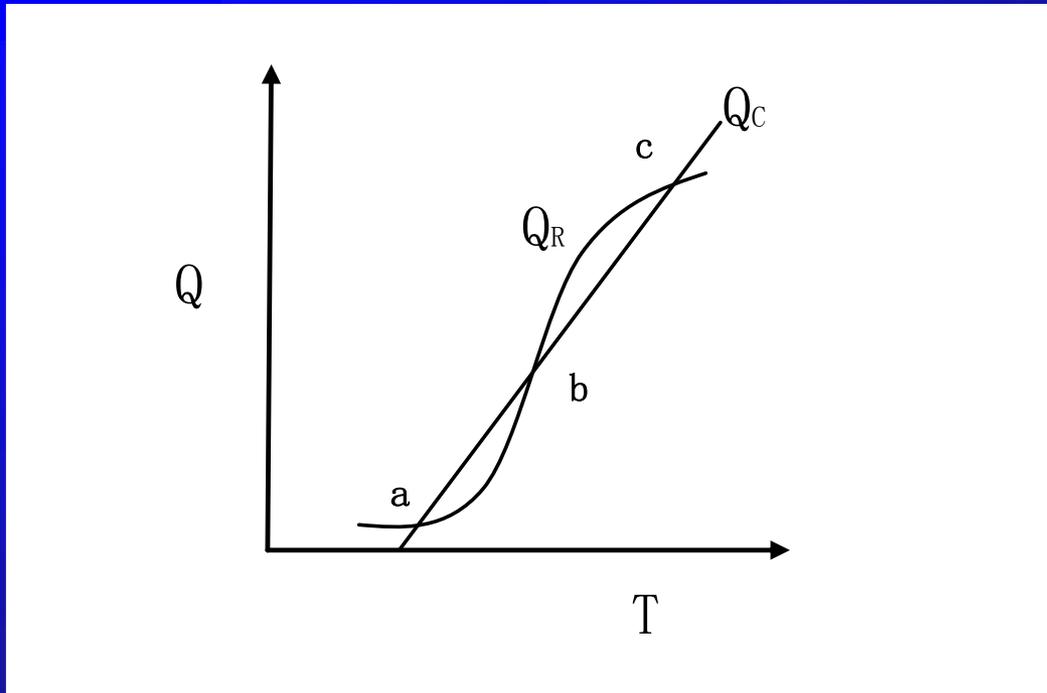
$$Q_R (T)$$

↓

移热速率

$$Q_C (T)$$

Q_R , Q_C 分别对 T 作图得放热曲线和移热曲线，两线的交点即为热平衡点。



a, b, c均为热平衡点，但
a, c具有热自恒能力为稳定的
操作点

b不具有热自恒能力，为不稳
定的操作点

稳定的操作点的条件：

$$Q_R = Q_C$$
$$\frac{dQ_C}{dT} > \frac{dQ_R}{dT}$$