

第七章 反应器选型与操作方式

本章以均相反应为例，阐述反应过程的浓度效应，讨论反应器选型、操作浓度与操作方式等对反应结果的影响。

7.1 概述

化学反应工程研究的目的是实现工业化学反应过程的优化。所谓优化，就是在一定的范围内，选择一组优惠的决策变量，使过程系统对于确定的目标达到最优状态。因此，工业反应过程的优化涉及优化目标、约束条件和决策变量等内容。化学反应过程的优化包括设计优化和操作优化两种类型。设计优化是根据给定的生产能力，确定反应器型式、结构和适宜的尺寸及操作条件。操作优化是指反应器的操作，必须根据各种因素的变化对操作条件作出相应的调整，使反应器处于最优条件下运转，以达到优化的目标。设计优化是工业反应过程优化的基础。

优化目标是过程优劣的评价标准，一般表达为决策变量的函数关系，构成目标函数。工业反应过程的经济收益是评价生产过程的主要优化目标。在建立工业反应过程优化目标的定量关系，即优化的目标函数时，要把过程的经济目标和技术目标联系起来，再进行过程的优化计算以确定最优的反应设备和操作条件。

工业反应过程的技术目标有：

反应速率——涉及设备尺寸，亦即设备投资费用。

选择率——涉及生产过程的原料消耗费用。

能量消耗——生产过程操作费用的重要组成部分。

由于能量消耗是从整个车间甚至整个工厂作为一个系统而加以考虑，所以下面尽以反应速率和选择率两个目标加以讨论。对于简单反应过程，不存在选择率问题，唯一的目标是反应速率。为了获得最大反应速率，要求高的温度和浓度，其最优温度和最优浓度在过程约束条件的规定值上。对于复杂反应过程，则选择率是优化的主要目标。选择率决定了产品中原料的消耗程度。根据现代工业发展统计表明，原料费用在产品成本中占极大比重，可达 70% 以上，而反应器设备和催化剂一般在产品成本中仅占很少份额，约 2~5%。因此对复杂反应过程选择率将比反应速率重要得多，选择率是主要技术目标。选择率的本质是反应生成目的产物的主反应速率与生成副产物的副反应速率的相对比值。所以影响主副反应速率的因素也是影响选择率的主要因素，即也取决于反应物浓度和反应温度。对于复杂反应，应根据选择率要求确定优惠的温度和浓度条件。

从工程角度看，优化就是如何进行反应器型式、操作方式和操作条件的选择并从工程上予以实施，以实现温度和浓度的优惠条件，提高反应过程的速率和选择率。反应器的型式包括管式和釜式反应器及返混特性；操作条件包括反应物系的初浓度、转化率（即最终浓度）、反应温度或温度序列；操作方式则包括间歇操作、连续操作、半连续操作以及加料方式的分批或分段加料等。

化学反应工程优化的核心是化学因素和工程因素的最优结合。化学因素包括反应类型及动

力学特性。工程因素包括反应器类型、操作方式和操作条件。化学反应工程研究者需要开列反应器内传递过程影响化学反应的各种因素，以便有效、正确地使用反应器特征，并与传递过程规律相结合以解决反应过程的优化问题。本章将着重讨论浓度对各种类型反应速率和选择率的影响，为反应器选型、操作方式和操作条件等作出优化的选择。反应过程的温度效应及反应器中最优温度的实施将在第九章中讨论。

7.2 影响反应场所浓度的工程因素

反应结果优劣的技术指标主要是反应速率和选择率。由反应动力学分析可以知道，反应选择率取决于主、副反应速率的相对关系。因此，选择率问题仍然是反应速率问题。反应速率只与温度与反应物浓度有关，而且只与反应实际进行场所的温度与浓度有关。反应实际进行场所，指的是反应器内化学反应实际进行的某些部位。反应过程中任何工程因素对反应结果的影响只能通过反应器内反应实际进行场所的温度和浓度，然后由反应的动力学规律影响反应结果——反应速率和选择率。

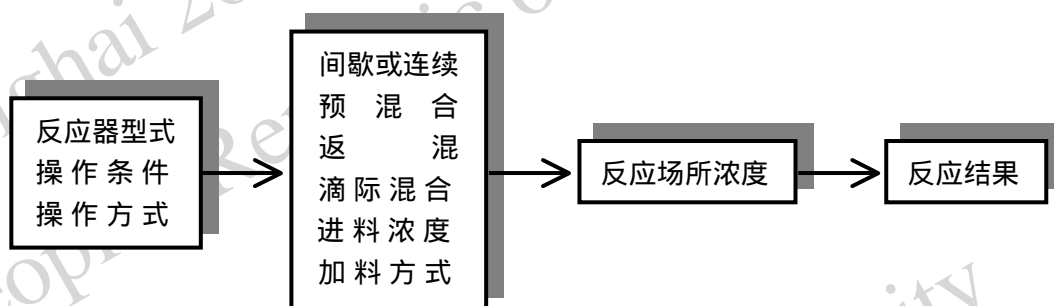


图 7-1 工程因素与反应结果

前面已经分析了几类基本反应过程的浓度效应。不同反应过程对反应物浓度有不同要求，这是动力学因素的研究内容。另一方面还必需掌握造成反应器中浓度状态改变的工程因素，这是工程因素研究的内容。把两者结合起来可以对反应器选型与操作方式作出判断和决策。反应器选型与操作方式是反应过程优化的重要内容。由图 7-1 可以看到，反应器型式、操作条件和操作方式实际上是通过有关工程因素来实现对反应场所浓度的变化。同时可以看到，尽管反应器型式和操作条件千差万别，只要工程因素造成对反应场所的浓度变化相同，就得到相同的反应结果。也就是说，各种工程因素只能通过浓度效应这唯一的途径影响反应结果。同样可以理解，各种对反应场所浓度产生相同影响的工程因素必定具有等效性。例如，如果某反应的浓度要求是原料浓度低对反应过程有利，则只要造成反应场所浓度低的工程因素都对反应有利。如从反应器型式上具有返混是有利的；从加料方式上采用间歇过程的分批加料或连续过程的分段加料是有利的；或从操作条件上，降低进料浓度是有利的。可见这三者——返混、分批或分段加料、降低进料浓度——同样达到降低反应场所浓度这一要求，也就是说这三个工程措施是等效的。

工程措施等效性的认识可以把反应器及其操作特征概括为几个工程因素对反应物浓度影响的实际作用，结合反应动力学特征决定反应物浓度要求，选定反应器型式和操作要求。相反，也可以由已知反应器型式及其操作条件所造成反应场所反应物浓度变化而得到的反应结

果，可以定性或半定量地判断反应的浓度效应特征，以认识反应过程。

7.3 简单反应过程反应器型式的比较

简单反应是只有一个方向的过程，其优化目标只需考虑反应速率。前面已经讨论了三种基本反应器类型：间歇反应器、平推流反应器和全混流反应器。在三种不同类型反应器中进行简单反应时表现出不同的结果。尽管工业反应器结构千差万别。然而可以根据这三种基本反应器的返混特征进行分析。不同返混程度的反应器，在工程上总设法使其返混状态接近于返混极大或返混极小两种极端状态。间歇反应器和平推流反应器，在操作方式上虽然一个是间歇操作，另一个是连续操作，但它们具有相同的返混特征——不存在返混。对于确定的反应过程，在这类反应器中的反应结果唯一地由反应动力学所确定。平推流反应器和全混流反应器，虽然在操作方式上都是连续操作，但具有完全不同的返混特征。全混流反应器返混为最大，反应器中的物料浓度与反应器出口相同，即整个反应过程始终处于出口状态的浓度（或转化率）条件下操作。所以对同一简单反应，在相同操作条件下，为达到相同转化率，平推流反应器所需体积为最小，而全混流反应器所需体积为最大。换句话说，若反应器体积相同，则平推流反应器所达到的转化率比全混流反应器要高。

为比较平推流反应器与全混流反应器中进行简单反应过程的反应结果，以 n 级简单反应 A 为 P 为例，其反应速率方程为：

$$(-r_A) = kC_A^n \quad (7-1)$$

若初始浓度和反应温度相同，则为达到相同转化率时平推流反应器所需空时 τ_p 与全混流反应器所需空时 τ_m 的关系为：

$$\tau_p = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1 + \varepsilon_A x_A)^n}{1 - x_A} dx_A \quad (7-2)$$

$$\tau_m = \frac{C_{A0} x_A}{(-r_A)} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \cdot \frac{x_A (1 + \varepsilon_A x_A)^n}{(1 - x_A)^n} \quad (7-3)$$

式中 ε_A 为反应组分 A 的膨胀率，与膨胀因子 δ_A 的关系为：

$$\varepsilon_A = \delta_A y_{A0} \quad (7-4)$$

对恒容系统， $\varepsilon_A = 0$ ，若初始进料浓度相同，则式(7-2)和(7-3)得：

$$\frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{\left[\frac{x_A}{(1 - x_A)^n} \right]}{\left[\frac{(1 - x_A)^{1-n} - 1}{n - 1} \right]} \quad n \neq 1 \quad (7-5)$$

$$\text{或} \quad \frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{\left[\frac{x_A}{1 - x_A} \right]}{[-\ln(1 - x_A)]} \quad n = 1 \quad (7-6)$$

式(7-5)和(7-6)可以图 7-2 表示达到一定转化率所需全混流反应器和平推流反应器反应器体积之比。

由图 7-2 可以看到：平推流反应器与全混流反应器中反应结果的差别，与反应级数和反应过程转化率有关。当转化率很低时，反应物浓度变化较小，因此反应结果受返混影响也较小，

达到同样转化率的两类反应器体积差别也不大。随反应转化率增加，返混影响也增大，两类反应器体积比相应增大。因此，对高转化率反应过程，应选用返混小的反应器。

图 7-3 则用图解法显示了两类反应器的差别：随反应级数提高，达到相同转化率，全混流反应器与平推流反应器所需体积比也增大。对于零级反应，反应速率只取决于反应温度，而与浓度无关，因此两类反应器的结果相同。对于非零级反应，级数愈高，反应物浓度变化对反应速率影响越敏感，为达到同样转化率，两类反应器所需体积差别越大。以转化率 0.9 为例，一级反应的两类反应器体积差 4 倍，而二级反应则差 10 倍。实际工业生产采用返混极大或极小的反应器，受到各种因素限制。即使对简单反应，为了确定反应器型式，不仅要考虑反应级数，而且要考虑合适的转化率。对反应级数高，要求转化率也高的反应过程，主要采用平推流反应器。可是若反应要求较长的停留时间，采用管式反应器会造成结构或操作的困难，可采用连续釜式反应器串连组合的型式，既可降低返混的影响，又可保证足够停留时间。图 7-4 和图 7-5 表示了一级和二级简单反应采用多釜串连反应器和平推流反应器的比较。当串连釜数趋于无穷多个时，其反应器性能接近于平推流反应器。下面考虑一个一级不可逆反应，若 $k\tau = 2$ 时，则在单个全混流反应器中转化率为 0.667；在平推流反应器中转化率为 0.865。如果要求转化率为 0.865，则在全混流反应器中进行时，其 $k\tau$ 应为 6.5。即在反应温度不变时，也即 k 值不变，则全混流反应器体积为平推

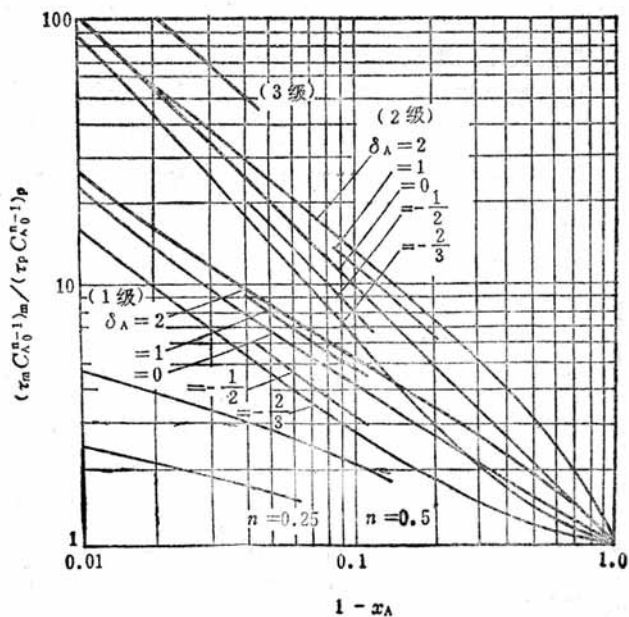


图 7-2 n 级反应在两种不同反应器中性能比较
[图中 δ_A 为膨胀因子 ($\delta_A y_{A0} = \varepsilon_A$)]

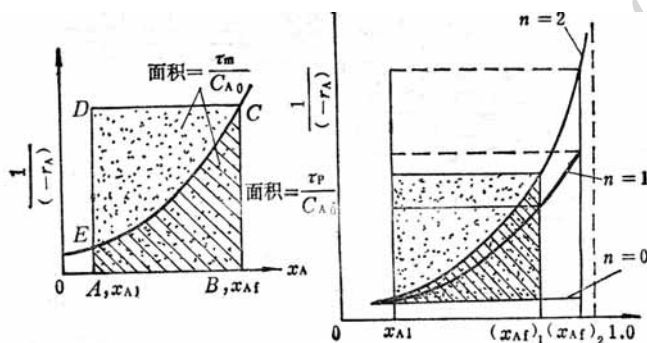


图 7-3 对任意反应动力学的两种流动反应器性能比较

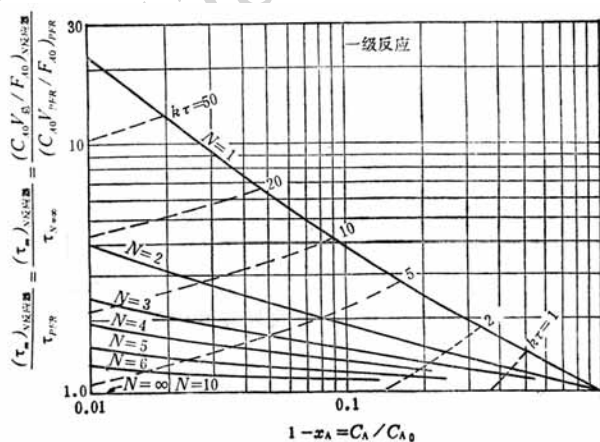


图 7-4 N 个相同体积的 CSTR 串连
的反应器组与 PFR 的性能比较 (一级反应)

流反应器体积为平推

流反应器体积的 3.25 倍。若根据限制返混的分割措施，要使反应器总体积不变，把反应器分成 N 个全混釜反应器串联，在 $Nk\tau = 2$ 时，其一级反应的釜数与转化率的关系如表 7-1 所示。

表 7-1 串联釜数 N 与转化率 x_A 的关系

串联釜数, N	1	2	3	5	
转化率, x_A	0.67(CSTR)	0.75	0.78	0.81	0.87(PFR)

在采用多釜串联时,其串联釜数的确定取决于经济指标。达到指定转化率所要求的反应器总体积 ΣV_R 随釜数 N 增加而减小。然而由于单个反应器费用与 $V_R^{0.6}$ 成正比,所以和 $NV_R^{0.6}$ 成正比的总费用在图 7-6 上呈现一个最小值,最小值约在 $N = 4$ 处。在 $N < 5$ 的范围内总体积出现明显的减少。同时釜数 N 增加,由图 7-4 和图 7-5

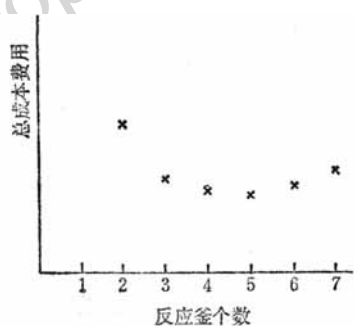
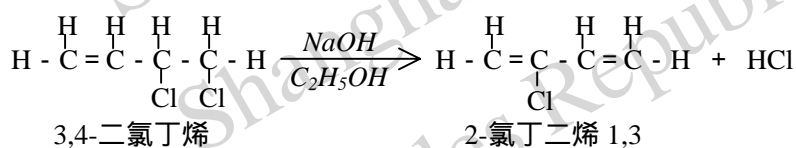


图 7-6 反应釜个数对总费用的影响

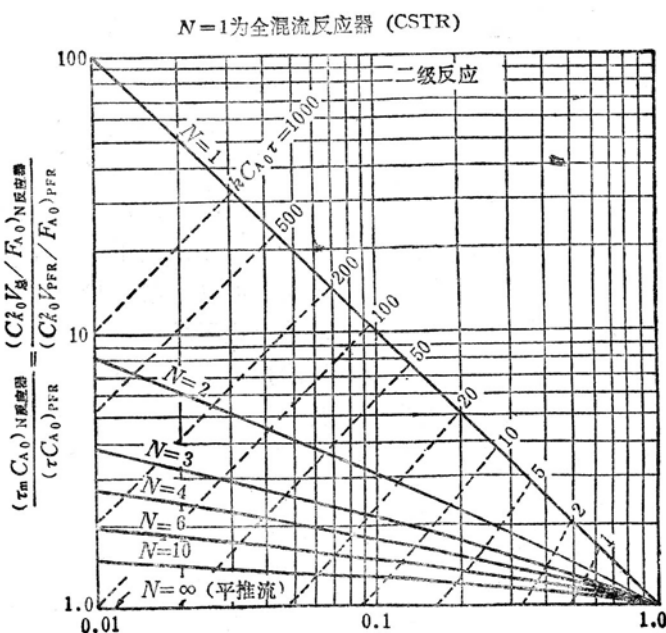
例 7-1 反应器性能比较

生产氯丁橡胶的单体 2-氯丁二烯 1,3 是将 3,4-二氯丁烯在乙醇中用碱脱氯化氢而得,反应方程式为:



简写成 $A + B \longrightarrow P + R$ (B 为 NaOH)

当 $\frac{C_{B0} - C_{A0}}{C_{A0}} = M$ 时,由下述计算式计算间歇反应器的转化率



N 个相同大小的 CSTR 串联

的反应器组与 PFR 的性能比较 (二级反应)

7-5 可见,当串联釜数大于 5 时,继续增大釜数 N ,对返混限制的效果已不甚明显。而当釜数增加时,在生产操作上也随之增加。因此串联釜数的最优选择一般不超过 4 个。

$$\ln \frac{1+M-x_A}{(1+M)(1-x_A)} = C_{A0} M k t$$

已知 40 时, $k = 0.07 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1} (\text{min})^{-1}$

试计算:

(1) 间歇反应器

工艺条件为: $C_{A0} = 2.2 \text{ mol/l}$, $M = 0.25$, $T = 40$, $t = 50 \text{ min}$

求转化率为多大? 要使转化率为 0.98, 则需多长时间?

(2) 保持(1)的工艺条件, 反应器为全混流反应器, 求达到(1)的转化率和 0.98 的转化率所需的空时。

(3) 用两个等体积全混流反应器串连操作, 工艺条件同(1), 计算转化率为 0.98 所需的空时。

解: (1) 间歇反应器

已知: $C_{A0} = 2.2 \text{ mol/l}$, $T = 40$, $k = 0.07 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1} (\text{min})^{-1}$, $M = 0.25$, $t = 50 \text{ min}$

$$\ln \frac{1+M-x_A}{(1+M)(1-x_A)} = C_{A0} M k t$$

$$\ln \frac{1+0.25-x_A}{(1+0.25)(1-x_A)} = 2.2(0.25)(0.07)(50)$$

求得: $x_A = 0.967$

同理计算得: $x_A = 0.98$ 时, $t = 62 \text{ min}$ 。

(2) 单个全混流反应器的空时 τ 。

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} - C_A}{k C_A (C_A + M C_{A0})}$$

当 $x_A = 0.967$ 时, 计算得 $\tau = 673 \text{ min}$,

$x_A = 0.98$ 时, $\tau = 1179 \text{ min}$ 。

(3) 两个等体积全混流反应器串连

第一个全混流反应器的空时 τ_1

$$\tau_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{k C_{A1} (C_{A1} + M C_{A0})}$$

第二个全混流反应器的空时 τ_2

$$\tau_2 = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{k C_{A2} (C_{A2} + M C_{A0})}$$

$$C_{A2} = 2.2(1 - 0.98) = 0.044 \text{ mol/l}$$

因两釜相等, 所以 $\tau_1 = \tau_2$, 即

$$\frac{2.2 - C_{A1}}{0.07 C_{A1} [C_{A1} + (0.25)(2.2)]} = \frac{C_{A1} - 0.044}{0.07(0.044)[0.044 + (0.25)(2.2)]}$$

试差法求得: $C_{A1} = 0.271 \text{ mol/l}$

计算得: $\tau = \tau_1 + \tau_2 = 248 \text{ min}$ 。

7.4 自催化反应过程的优化^[1]

自催化反应是指反应产物本身具有催化作用，加速反应速度的反应过程。如生化反应的发酵过程，废水生化处理都具有自催化反应特征。自催化反应表示为：



其反应速率方程为：

$$(-r_A) = kC_A C_P \quad (7-8)$$

严格地讲，对于自催化反应，如果原料中一点也不存在产物时，反应速率应为零，反应不能进行。通常情况下则将少量反应产物加入原料中。

在反应初期，虽然反应物 A 的浓度高，但此时作为催化剂的反应产物 P 的浓度很低，所以反应速率较低。随着反应的进行，反应产物 P 的浓度逐渐增加，反应速率加快。当反应后期时，虽然产物 P 的浓度很高，但因反应物 A 的消耗，其浓度大大降低，此时反应速率又下降。由此可见，自催化反应过程的基本特征是存在一个最大反应速率，如图 7-7 所示。自催化反应虽然有其独特的反应速率特征，但它在反应器中反应结果仍然可以用简单反应的处理方法进行计算。

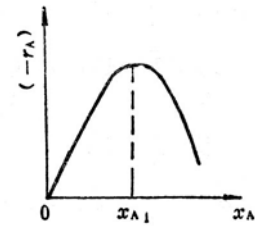


图 7-7 自催化反应的速率曲线

根据自催化反应存在最大反应速率的特征，在反应器选型时，根据不同转化率的要求，选用不同的反应器及其组合型式，以减小反应器体积。下面以图解法进行讨论。如图 7-8 所示，以 $x_A \sim 1/(-r_A)$ 作图。如果自催化反应所要求转化率小于或等于 x_{A1} 图 7-8(c)，则为达到相同转化率，全混流反应器显然比平推流反应器体积要小，表明返混是有利因素。因为返混导致反应器内产物和原料相混合，使低转化率时反应器内也有较高的产物浓度，得到较高的反应速率。相反，当要求最终转化率较高时（图 7-8(a)），返混则导致整个反应器处于低的原料浓度，反应速率很低，所以为达到相同转化率，全混流反应器所需体积将大于平推流反应器。当反应处于中等转化率时（图 7-8(b)），则两类反应器无多大差别。总之，根据反应转化率要求选用合适的反应器。

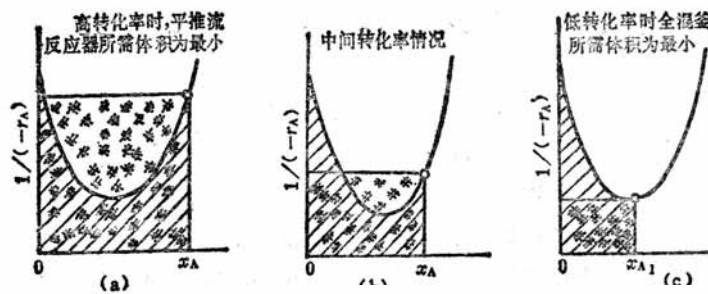
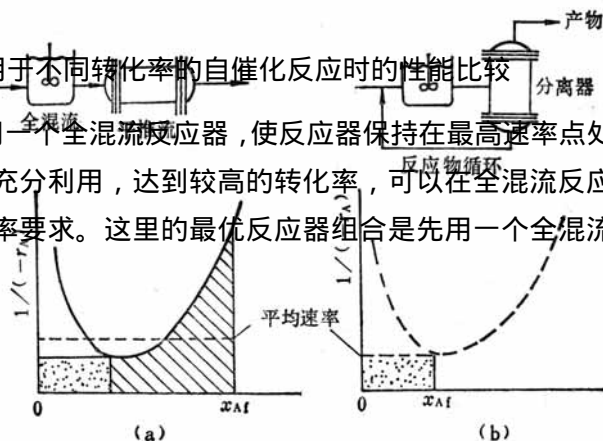


图 7-8 两种简单反应器用于不同转化率的自催化反应时的性能比较

为了使反应器总体积最小，可选用一个全混流反应器，使反应器保持在最高速率点处进行反应是有利的。为了使反应原料得到充分利用，达到较高的转化率，可以在全混流反应器后串联一个平推流反应器来达到高转化率要求。这里的最优反应器组合是先用一个全混流反应



器，控制在最大速率点处操作，然后接一个平推流反应器，达到高转化率以充分利用原料。其组合如图 7-9(a)所示。也可以在全混流反应器出口接一个分离装置，将反应器出口物料分离产物后原料返回反应器，其最优组合为一个全混流反应器后接一个分离装置，全混流反应器控制在最大速率点处操作。如图 7-9(b)所示。 图

7-9 反应器组的最优组合

根据自催化反应的动力学特征，在反应的初始阶段有一个速率由低到高的启动过程，产物的存在有利于这个启动过程，因此适当的返混是有利的。在工程上可以采用循环反应器，为达到指定的转化率，必有一个最适宜的循环比，使反应器体积为最小。最适宜循环比 R_{opt} 可

由循环反应器计算关系，求取反应器体积对循环比 R 极值的方法，即 $\frac{dV_R}{dR} = 0$ 求得。

例 7-2 不同类型反应器中进行自催化反应的比较

自催化反应： $A + P \longrightarrow P + P$

是一个等密度反应过程，反应速率为：

$$(-r_A) = kC_A C_P$$

$$k = 10^{-3} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{l}}\right)^{-1} (\text{s})^{-1}, \text{ 进料流量为 } v = 0.002 \text{ m}^3 / \text{s},$$

$$C_{A0} = 2 \text{ kmol} / \text{m}^3, C_{P0} = 0, \text{ 转化率 } x_A = 0.98,$$

试计算下列反应器的体积。

- (1) 全混流反应器 (CSTR)；
- (2) 两个等体积全混流反应器串联的组合反应器；
- (3) 平推流反应器；
- (4) 循环比 $R = 1$ 的循环反应器；
- (5) 具有最小体积的循环反应器。

解：
$$C_A = C_{A0}(1 - x_A)$$

$$(-r_A) = kC_{A0}^2(1 - x_A)x_A$$

(1) CSTR

$$V_R = \frac{v(C_{A0} - C_{Af})}{kC_{Af}C_{Pf}} = \frac{v}{kC_{A0}(1 - x_{Af})} = \frac{0.002}{10^{-3} \times 2 \times (1 - 0.98)} = 50 \text{ m}^3$$

(2) 两个等体积 CSTR 串联

设第一个 CSTR 出口浓度为 C_{A1} ，则

$$\frac{C_{A0} - C_{A1}}{kC_{A1}C_{P1}} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{kC_{A2}C_{P2}}$$

即：
$$\frac{1}{1 - x_{A1}} = \frac{x_{A2} - x_{A1}}{(1 - x_{A2})x_{A2}}$$

当 $x_{A2} = 0.98$ 时，代入上式，解得 $x_{A1} = 0.8496$ ，所以两个全混流反应器总体积为：

$$V_R = 2V_{R1} = 2 \frac{v}{kC_{A0}(1 - x_{A1})} = \frac{2 \times 0.002}{10^{-3} \times 2 \times (1 - 0.8496)} = 13.3 \text{ m}^3$$

(3) PFR

因为进口处 $C_{P0} = 0$ ，即 $(-r_A) = 0$ ，无法引起反应，所以反应器体积为无穷大。

(4) $R = 1$ 的循环反应器

根据循环反应器计算公式：

$$V_R = \frac{v(1+R)}{kC_{A0}} \int_{\frac{R}{1+R}x_A}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{x_A(1-x_A)} = \frac{v(1+R)}{kC_{A0}} \ln\left[\frac{1+R(1-x_{Af})}{R(1-x_{Af})}\right]$$

$$= \frac{0.002(1+1)}{10^{-3} \times 2} \ln\left[\frac{1+(1-0.98)}{(1-0.98)}\right] = 7.86m^3$$

(5) 具有最小体积的循环反应器

根据循环反应器计算公式，求 $\frac{dV_R}{dR} = 0$ 得：

$$\ln\left[\frac{1+R(1-x_{Af})}{R(1-x_{Af})}\right] = \frac{R+1}{R[1+R(1-x_{Af})]}$$

用试差法求得，当 $x_{Af} = 0.98$ 时， $R_{opt} = 0.226$ ，代入循环反应器计算式得：

$$V_R = 6.62m^3$$

计算结果列表如下：

反应器类型	反应器体积 (m^3)
全混流反应器	50
两个全混流反应器串连	13.3
平推流反应器	
$R = 1$ 的循环反应器	7.86
$R = 0.226$ 的循环反应器	6.62

7.5 可逆反应过程的浓度效应^[2]

由可逆反应动力学的分析可知，可逆反应速率的基本特征是反应受动力学因素和热力学因素的双重影响。当一级可逆反应 $A \rightleftharpoons P$ 的原料中不存在产物 P 时，其反应速率可表示为：

$$(-r_A) = (k_1 + k_2)(C_A - C_{Ae}) \quad (7-9)$$

或

$$(-r_A) = (k_1 + k_2)C_{A0}(x_{Ae} - x_A) \quad (7-10)$$

式中 C_{Ae} 和 x_{Ae} 分别表示物料 A 的平衡浓度和平衡转化率。式(7-9)和(7-10)表明：可逆反应速率的浓度效应和简单反应相同，随反应物的浓度增加，反应速率单调增加。因此，在设计和操作中，任何使反应器中反应物浓度降低的工程因素都是不利的，应予避免。

由式(7-9)和(7-10)可知，为提高反应速率，可通过改变可逆反应的平衡状态得到，即从反应混合物中不断移去产物，有利于反应向生成产物方向进行。如果产物是易挥发的，则可以从反应器中将产物蒸出，有利于反应的完全进行。

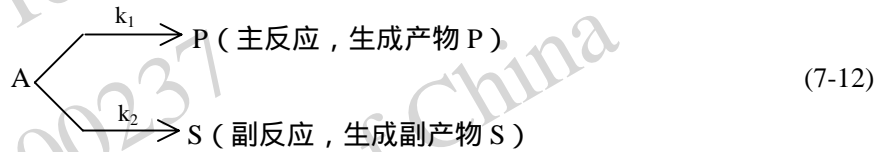
对双组分可逆反应：



如果 A 是比 B 更贵重的物料，鉴于可逆反应速率和反应转化率受平衡限制，为提高物料 A 的利用率和加快反应速率，可以采用物料 B 过量的措施是极为有效的。若该反应的平衡常数为 1，在 A 和 B 的初浓度均为 $1(\text{mol/l})$ 时，反应的平衡转化率为 0.5，而同样反应条件下，尽把 B 的初浓度提高为 $2(\text{mol/l})$ ，此时物料 A 的平衡转化率提高为 0.67。

7.6 平行反应的浓度效应^[1,3]

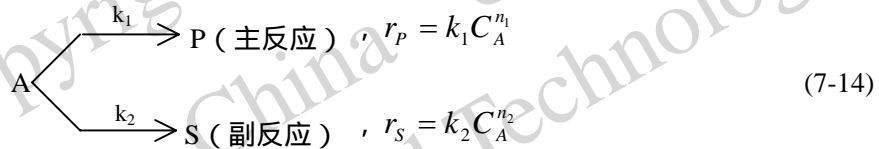
反应物同时独立地进行两个或两个以上的反应称平行反应。许多取代反应、加成反应和分解反应常常伴有平行副反应。平行反应的模型可表示为：



平行反应优化目标不仅是反应过程速率，还必需考虑反应的选择率。如果两个优化目标的方向一致时，操作条件容易确定。如果两个优化技术目标的优化条件矛盾时，存在两个优化目标的协调问题。在多数情况下，矛盾的主要方面在于反应的选择率。这里也着重讨论选择率的优化问题。

7.6.1 平行反应的选择率和收率

以单组分物料的平行反应为例：



为简化讨论，各反应物的化学计量系数均为 1。若主、副反应级数分别为 n_1 和 n_2 ，则平行反应的选择率为：

$$\beta = \frac{r_P}{r_P + r_S} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}} \quad (7-15)$$

式中 $C_A^{n_2 - n_1}$ 是选择率的浓度效应， k_2/k_1 为选择率的温度效应，有关温度效应将在第九章中讨论。在反应过程中各个时间或反应器中各处物料浓度不同，选择率也不一定相等，因此，式(7-15)定义的选择率 β 称瞬时选择率或局部选择率。为了对反应总结果作出评价，工业上常用平均选择率 $\bar{\beta}$ ，其定义为：

$$\bar{\beta} = \frac{C_{Pf}}{C_{A0} - C_{Af}} \quad (7-16)$$

式中下标 f 表示反应系统的最终状态。根据平均选择率定义，它应是反应过程瞬时选择率的平均值，因而有

$$\bar{\beta} = \frac{-\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \beta dC_A}{C_{A0} - C_{Af}} \quad (7-17)$$

在工业反应器的实际操作中，有两种不同方案，其一是将未反应的物料经分离后再循环返回反应系统；另一是不分离和不循环返回反应系统。两种不同的操作方案，适用于不同反应过程的不同要求，选择哪一种操作方案，取决于物料的单价、分离的难易和分离费用之间的平衡。为了评价这两种不同的操作方案，又引出了收率 φ 的概念，其定义为：

$$\varphi = \frac{C_{Pf}}{C_{A0}} \quad (7-18)$$

对于反应物不分离又不循环返回反应系统的流程：

$$\varphi = \bar{\beta} x_A \quad (7-19)$$

φ 称单程收率。对于反应物经分离循环返回反应系统流程的收率称总收率 Φ ，其单程收率仍为 $\varphi = \bar{\beta} x_A$ ，总收率为：

$$\Phi = \bar{\beta} \quad (7-20)$$

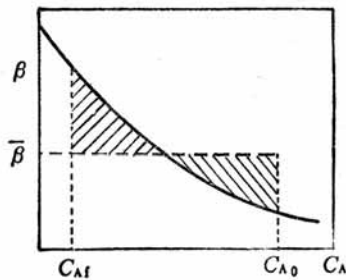


图 7-10 复合反应的平均选择率

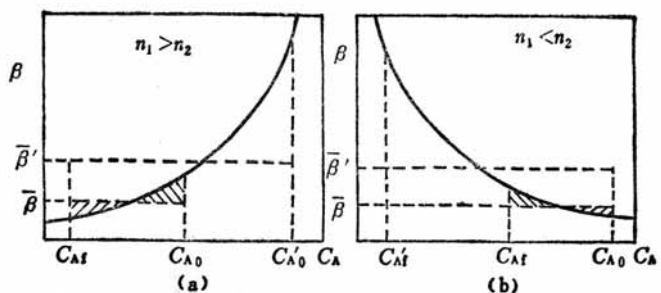
收率可以用摩尔分率或重量分率来表示。

如果已经知道瞬时选择率 β 与反应物浓度 C_A 的变化关系，就能确定该反应过程的平均选择率。图 7-10 中介于 C_{A0} 和 C_{Af} 区域中的平均选择率应在位于两个阴影面积相等处。

7.6.2 选择率的浓度效应

式(7-15)中 $C_A^{n_2-n_1}$ 项表示了反应物浓度对于平行反应选择率的影响。当 $n_1 > n_2$ 时，即主反应级数大于副反应级数，选择率随反应物浓度 C_A 的升高而增大；反之，若 $n_1 < n_2$ ，即主反应级数小于副反应级数，则选择率将随反应物浓度 C_A 的升高而降低；同理，若主、副反应级数相等时，选择率与反应物浓度无关。第三章的图 3-15 表示了平行反应选择率 β 和反应物浓度 C_A 的关系。总之，提高反应物浓度 C_A ，有利于级数高的反应的选择率提高。

以上讨论的浓度效应是相对于瞬时选择率而言的。工业反应所要求的是反应的总结果，总希望平均选择率达到最大。从选择率的浓度效应分析可知，如果主反应级数高于副反应级数，则提高整个反应过程或反应器的反应物浓度，其平均选择率增加。要提高整个反应过程或反应器的反应物浓度水平，可以采用提高反应物初浓度或降低转化率的办法。如图 7-11(a)，如果反应物初浓度为 C_{A0} ，残余浓度为 C_{Af} ，此时的平均选择率为 $\bar{\beta}$ 。若把反应物初浓度提高到 C'_{A0} ，则显然可使平均选择率增大到 $\bar{\beta}'$ 。与此相似，在一定初浓度下，降低转化率，即提高残余浓度，也能得到提高平均选择率的结果。



如果平行反应的副反应级数比主反应级数高，情况就恰恰相反，此时需要降低反应物初浓度或提高转化率，才能提高反应过程的平均选择率，如图 7-11(b)所示。 图 7-11

平行反应的平均选择率

7.6.3 反应器选型

为了提高平行反应的平均选择率 $\bar{\beta}$ 和产物浓度 C_{Pf} ，根据平行反应选择率的浓度效应，选择合适的反应器。

对于平推流反应器，反应器出口产物浓度 C_{Pf} 为：

$$C_{Pf} = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \beta dC_A = \bar{\beta}(C_{A0} - C_{Af}) \quad (7-21)$$

它相当于图 7-12 的 $\beta \sim C_A$ 曲线下在 C_{A0} 和 C_{Af} 之间的面积（图中阴影部分）。

对于全混流反应器，由于反应器内各处浓度相等，而且等于反应器出口浓度，所以反应器各处的选择率也相等，且等于反应器出口的选择率 β_f 值，也就是反应器的平均选择率 $\bar{\beta}$ 。即在全混流反应器中

$$\beta = \bar{\beta} = \beta_f = \frac{C_{Pf}}{C_{A0} - C_{Af}} \quad (7-22)$$

因此

$$C_{Pf} = \beta_f (C_{A0} - C_{Af}) \quad (7-23)$$

它相当于图 7-12 中 $\beta \sim C_A$ 曲线图细点表示的矩形面积。

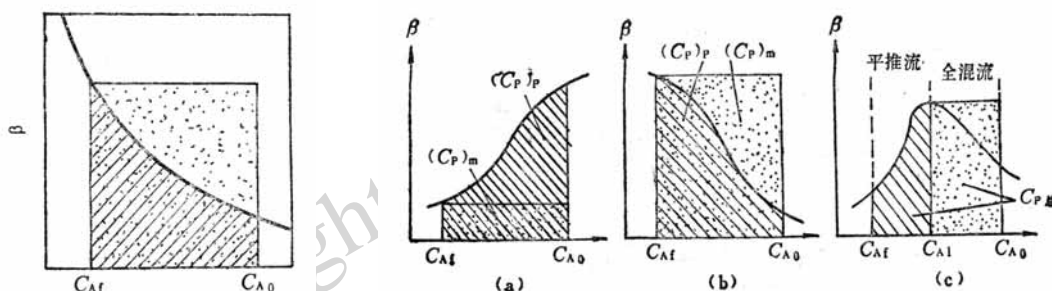


图 7-12 平推流反应器和全混流反应器的产物比较

图 7-13 具有产品 P 为最大的反应器型式

(a) 平推流最优 (b) 全混流最优 (c) 全混流和平推流组合

为了获得最大的平均选择率 $\bar{\beta}$ 和最大的产物浓度 C_{Pf} ，由图 7-13(a)可见，当 $n_1 > n_2$ 时，平推流反应器优于全混流反应器。在不可能采用平推流反应器时，可选用多级串连全混流反应器，如图 7-14 所示。当 $n_1 < n_2$ 时，则全混流反应器优于平推流反应器，如图 7-13(b)所示。如果主、副反应级数的相对大小随反应物浓度 C_A 的大小而变化的情况，如图 7-13(c)所示的 $\beta \sim C_A$ 关系，则可以在反应的前期采用全混流反应器，后期则采用平推流反应器的组合反应器型式。这样的组合是容易理解的，因为对于选择率 β 随反应物浓度 C_A 降低而增加的过程，全混流反应器的返混使反应器内反应物浓度下降，避免了高浓度区域，充分利用了返混的作用。在反应后期，选择率 β 随反应物浓度 C_A 的减小而下降的过程，则应该选用平推流反应器。

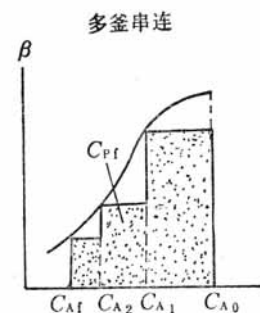


图 7-14 多个 CSTR 串连

在反应器选型的判断中，主反应级数高于副反应级数时，显然采用间歇反应器或平推流反应器是有利的。然而当由于各种因素必需采用全混流反应器时，除了增加串连釜数以提高选择率外，在串连全混流反应器个数一定时，可以采用各釜的体积从第一个起逐渐增大的措施，如图 7-15(a)所示。在主反应级数比较低时，则要求反应物的浓度尽可能低，此时可采用与上述相反的串连顺序，即体积大的釜在前面而小釜在后的串连顺序，如图 7-15(b)所示。

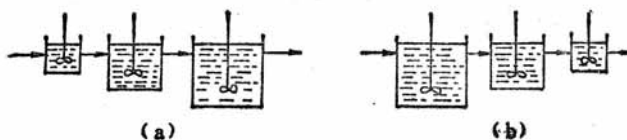


图 7-15 平行反应。在釜的数目一定时，各釜的最优尺寸组合
(a) 有用反应的级数较高 (b) 有用反应的级数较低

在上述反应器选型讨论中，都是在确定的转化率下进行的。然而，无论是平推流反应器还是全混流反应器，其反应转化率的变化，都会导致反应平均选择率的改变。正如前述，反应过程中对未反应物不加分离回收循环时，过程的经济效益取决于收率的大小。由于收率是选择率和转化率的乘积，所以为获得最大收率，必须合理选择反应进行的程度。在一定的初浓度下， C_{Pf} 的大小代表了反应过程收率的大小。在 $\beta \sim C_A$ 曲线图中，要使 C_{Pf} 最大，对平推流反应器是使曲线下面积最大；而对全混流反应器，则为反应器出口选择率决定的矩形面积最大。当然，这时两种反应器的出口转化率不一定相等。

例如图 7-16 所示反应的 $\beta \sim C_A$ 关系。如在平推流反应器中进行，显然使反应转化到 $C_{Af} = 0$ 可达到最大产物浓度（图中阴影面积）。而在全混流反应器中，可以通过求极值的方法得到最优的出口浓度 $C_{A,opt}$ ，在这浓度下可获得最大产物浓度（图中带点的矩形面积）。根据数学分析，其 $C_{A,opt}$ 的位置在图上应由矩形对角线与曲线上 M 点切线的斜率相等而定。

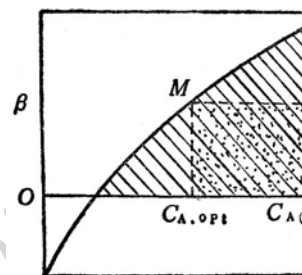
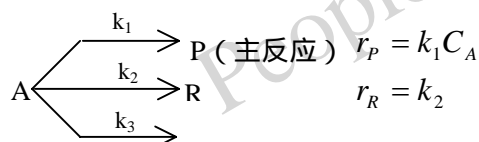


图 7-16 理想管式反应器和连续釜式反应器中的最大收率

通过上述讨论可以看到，反应器选型取决于平行反应选择率的浓度特征，即取决于 $\beta \sim C_A$ 曲线的特征。以上仅阐述了两种基本的 $\beta \sim C_A$ 曲线及其相应特征，对于更为复杂的反应，可能得到各种不同的 $\beta \sim C_A$ 曲线，但只要掌握了上述这些基本分析方法就不难处理这些问题。

例 7-3 平行反应的最大收率
有一平行反应：



$$S \quad r_S = k_3 C_A^2$$

已知：

$$k_1 = 2 \text{ min}^{-1} ; k_2 = 1 (\text{mol/l} \cdot \text{min}) ; k_3 = 1 [1 / (\text{mol} \cdot \text{min})] ; C_{A0} = 2 \text{ mol/l}$$

P 为目的产物，R、S 为副产物。如果不考虑未反应物料回收，试在等温条件下求：

- (1) 在全混流反应器中所能得到的最大产物收率；
- (2) 在平推流反应器中所能得到的最大产物收率；
- (3) 假若未反应物料加以回收，采用何种反应器型式较为合理？

解：该反应为一组平行反应，根据选择率定义：

$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = \frac{2C_A}{2C_A + 1 + C_A^2} = \frac{2C_A}{(1 + C_A)^2}$$

(1) 在全混流反应器中所能获得的最大产物收率

$$\phi = \frac{C_{Pf}}{C_{A0}}$$

$$C_{Pf} = \frac{2C_A(2 - C_A)}{(1 + C_A)^2}$$

当 $\frac{dC_{Pf}}{dC_A} = 0$ 时，可得 C_{Pf} 为最大，解得：

$$C_{Af} = \frac{1}{2} \text{ mol/l}$$

$$\beta = \frac{4}{9}$$

$$C_{Pf} = \frac{2}{3} \text{ mol/l}$$

$$\phi = \frac{C_{Pf}}{C_{A0}} = \frac{1}{3}$$

(2) 在平推流反应器中所能获得的最大产物收率

按题意标绘的 $\beta \sim C_A$ 曲线如图 7-17 所示，可以看到在 $C_A = 1 \text{ mol/l}$ 时存在 β 最大值，此时 $\beta = 1/2$ 。对于平推流反应器，只有当反应物全部转化掉时，曲线下的面积才为最大，所以

$$C_{Pf} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \beta dC_A = \int_0^2 \frac{2C_A}{(1 + C_A)^2} dC_A = 2 \left[\ln(1 + C_A) + \frac{1}{1 + C_A} \right]_0^2 = 0.864 \text{ mol/l}$$

$$\phi = \frac{C_{Pf}}{C_{A0}} = 0.432$$

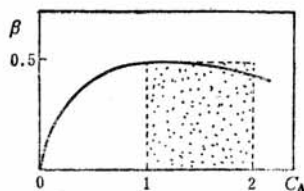
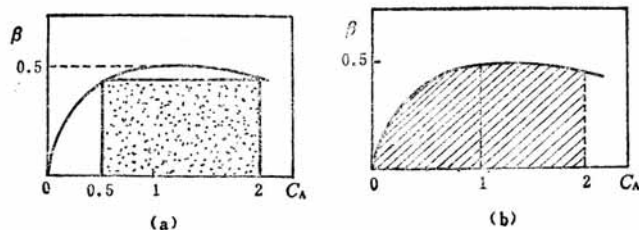
(3) 根据 $\beta \sim C_A$ 曲线关系，

由 $\frac{d\beta}{dC_A} = 0$ 求得 $C_A = 1 \text{ mol/l}$

时选择率为最大， $\beta_{\max} = 0.5$ ，

所以可设想一个流程：选用一个全混流反应器，在 $C_{Af} = 1 \text{ mol/l}$

处操作，将未反应的反应物经分



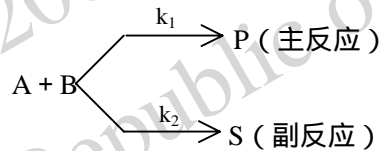
(c)

离后再返回反应器，并保持 $C_{A0} = 2 \text{ mol/l}$ ，此时 $\phi = \beta = \beta_{\max} = 0.5$ 。可见，采用全混流反应器并将未反应物经分离后循环返回反应器的流程为最优。平推流反应器的最大收率为 0.43，而全混流反应器的最大收率为 0.33。图 7-17 $\beta \sim C_A$ 图

7.6.4 反应器的操作方式

根据平行反应主、副反应级数的相对大小，决定反应物浓度水平的高低。工程上可以通过改变物料初浓度、控制转化率以及选择合适的加料方式等措施来调节反应器的浓度水平。前面已讨论过改变物料初浓度和控制转化率的措施。对于单组分的平行反应，当需要提高反应过程中反应物料浓度水平以提高平均选择率时，在间歇反应器操作中可以采用一次投料，而在平推流反应器中反应物全部由反应器入口加入。相反，当副反应级数高于主反应级数时，则可采用间歇操作的分批加料或平推流反应器的分段加料的方式以降低整个反应过程或反应器中反应物的浓度水平，以提高反应过程的平均选择率。

上述加料方式的选择原则，同样适用于多组分的平行反应过程。下面以双组分平行反应为例：



其反应速率方程为：

$$r_p = k_1 C_A^{n_1} C_B^{m_1} \quad (7-24)$$

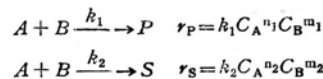
$$r_s = k_2 C_A^{n_2} C_B^{m_2} \quad (7-25)$$

其选择率为：

$$\beta = \frac{r_p}{(-r_A)} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2-n_1} C_B^{m_2-m_1}} \quad (7-26)$$

式中 n_1 、 n_2 、 m_1 和 m_2 分别为反应物 C_A 、 C_B 在主、副反应中的反应级数。与单组分平行反应分析方法相同，只要知道反应物在主、副反应中级数的相对大小，就能根据反应过程对各反应物浓度高低的要求，选择反应器并决定各组分的加料方式。表 7-2 和 7-3 分别表示双组分物料平行反应在间歇和连续操作时控制反应物浓度使之适应竞争动力学要求，提高平均选择率的操作方式。

表 7-2 间歇操作时不同竞争反应动力学的接触模型^[3]

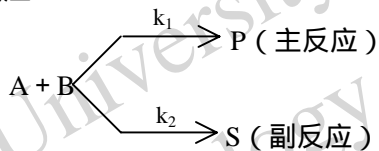


动力学特点	$n_1 > n_2, m_1 > m_2$	$n_1 < n_2, m_1 < m_2$	$n_1 > n_2, m_1 < m_2$
浓度控制要求	应使 C_A, C_B 都高	应使 C_A, C_B 都低	应使 C_A 高, C_B 低
操作示意图			
加料方式	瞬时加入所有 A 和 B	缓慢加入 A 和 B	先把 A 全部加入然后缓慢加入 B

表 7-3 连续操作时不同竞争反应动力学的接触模型^[3]

例 7-4 操作方式的选择

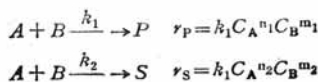
有如下平行反应：



其动力学方程为：

$$\begin{aligned}
 r_P &= k_1 C_A C_B^{0.3} \\
 r_S &= k_2 C_A^{0.5} C_B^{1.8}
 \end{aligned}$$

已知： $k_1 = k_2 = 1$ ，A 和 B 的初浓度为 $C_{A0} = C_{B0} = 20 \text{ mol/l}$ ，分别从反应器进口加入，反



动力学特点	$n_1 > n_2, m_1 > m_2$	$n_1 < n_2, m_1 < m_2$	$n_1 > n_2, m_1 < m_2$
浓度控制要求	应使 C_A, C_B 都高	应使 C_A, C_B 都低	应使 C_A 高, C_B 低
操作示意图			

应转化率为 0.9，计算它们在平推流反应器中的选择率和收率。并请选择合理的操作方式以提高该反应过程的平均选择率和收率。

解：根据瞬时选择率定义：

$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = \frac{1}{1 + C_A^{-0.5} C_B^{1.5}}$$

A 和 B 两股物料初浓度均为 20 mol/l ，分别从反应器入口加入后，当两股物料等体积流率时，其在反应器入口处浓度则为 10 mol/l ，因是等分子反应，所以反应器内各处的 A 和 B 浓度始终相同，即 $C_A = C_B$ 。上式可写成：

$$\beta = \frac{1}{1 + C_A}$$

当转化率为 0.9 时，反应器出口浓度 $C_{Af} = 1 \text{ mol/l}$ ，其平均选择率为：

$$\bar{\beta} = \frac{\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \beta dC_A}{C_{A0} - C_{Af}} = \frac{\int_1^{10} \frac{dC_A}{1 + C_A}}{10 - 1} = 0.189$$

反应收率为：

$$\varphi = \bar{\beta} x_A = 0.189 \times 0.9 = 0.17$$

根据选择率的浓度效应分析，为提高反应过程平均选择率，应将反应物料 B 采用分段加料，而物料 A 从进口加入的操作方式，并使反应器中物料 B 的浓度维持在 1mol/l 的水平。即将物料 B 分为 20 股分段加入反应器，如图 7-18 所示，则此时物料 A 的进口浓度为 19mol/l ，其瞬时选择率为：

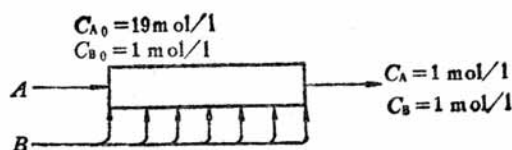


图 7-18 例 7 - 4 图

$$\beta = \frac{1}{1 + C_A^{-0.5}}$$

平均选择率为：

$$\bar{\beta} = \frac{1}{C_{A0} - C_A} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-dC_A}{1 + C_A^{-0.5}} = \frac{1}{19 - 1} [C_A - 2C_A^{0.5} + 2\ln(1 + C_A^{0.5})]_1^{19} = 0.736$$

收率为：

$$\phi = \bar{\beta} x_A = 0.736 \times 0.9 = 0.662$$

7.7 串连反应过程优化^[4]

串连反应是指反应产物能进一步反应生成其它副产物的反应过程。

7.7.1 串连反应的选择率

以一级不可逆串连反应为例：



其反应产物 P 的选择率为：

$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = 1 - \frac{k_2 C_P}{k_1 C_A} \quad (7-28)$$

串连反应选择率的浓度效应与平行反应不同。由式(7-28)可以知道，其选择率和产物浓度与反应物浓度的比值 C_P/C_A 有关。该比值越大，选择率越小；反之 C_P/C_A 越小，选择率越高。总之，串连反应的选择率随反应过程的进行不断下降，也即凡是使 C_P 增大和 C_A 降低的因素对选择率总是不利的。显然对串连反应过程，返混对选择率总是不利的。

提高串连反应选择率的工程措施与平行反应相仿。可以通过反应物初浓度和转化率的适当选择来实现，但串连反应中的情况要比平行反应复杂。

以初浓度而言，初浓度对串连反应选择率的影响也取决于主、副反应级数的相对大小。

初浓度和选择率的关系如图

7-19 所示。主反应级数高时，增加初浓度才能提高选择率；反之，副反应级数高时，降低初浓度可以提高选择率；主、副反应级数相等时，初浓度对选择率没有影响。

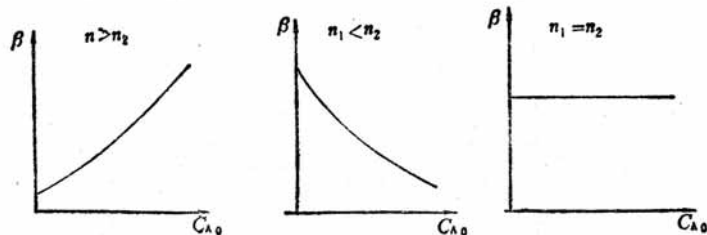


图 7-19 串连反应选择率与反应物初浓度关系

为定量分析串连反应平均选择率,将平推流反应器与全混流反应器中进行一级不可逆串连反应的浓度计算归纳如下:

平推流反应器:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau} \quad (7-29)$$

$$C_P = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) C_{A0} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \quad (7-30)$$

全混流反应器:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau} \quad (7-31)$$

$$C_P = \frac{C_{A0} k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (7-32)$$

平均选择率按下式计算

$$\bar{\beta} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_{Af}} \quad (7-33)$$

现将几种不同 k_1/k_2 值代入式(7-29)~(7-33),可以求得不同条件下的平均选择率,将其结果标绘于图 7-20。图中实线为间歇反应器或平推流反应器中的平均选择率与转化率的关系;虚线为全混流反应器中的平均选择率与转化率的关系。由图 7-20 可以看到:

(1) 平推流反应器的平均选择率高于全混流反应器;
 (2) 串连反应的平均选择率随反应转化率的增大而下降;
 (3) 选择率与主、副反应的速率常数比值 k_2/k_1 密切相关,比值 k_2/k_1 越大,其平均选择率随转化率的增加而下降的趋势越严重。

根据以上分析可以知道,串连反应转化率的控制十分重要,不能盲目追求反应的高转化率。在工业生产上经常使反应在低转化率下操作,以获得较高的平均选择率。而把未转化的原料经分离后返回反应器循环使用。此时应以反应-分离系统的优化经济目标来确定最适宜的反应转化率。

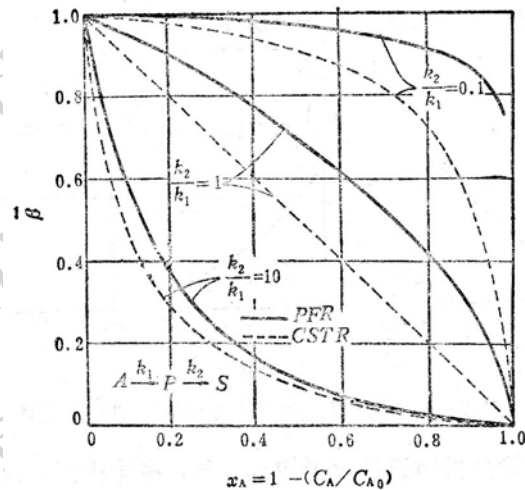


图 7-20 PFR 与 CSTR 中串连一级反应平均选择率的比较

7.7.2 串连反应的收率

由于串连反应的平均选择率随转化率增加而降低,因此可以采用低转化率操作,并将未反应原料回收循环使用,以提高原料利用率,降低单耗。但是在某些工艺过程中,反应物和产物之间分离可能由于存在技术上的困难或经济上的不合理,此时必须以反应过程收率高低来评价这一过程的优劣。根据串连反应动力学分析,串连反应的收率存在极值。平推流反应

器和全混流反应器中进行的串连反应具有不同的最大收率。根据求极值的原理,分别对式(7-30)和(7-32)求导,令 $\frac{dC_P}{d\tau} = 0$,可分别求得平推流反应器和全混流反应器的最大收率 ϕ_{\max} 及相应的最适宜平均停留时间 τ_{opt} 。

平推流反应器:

$$\phi_{\max} = \frac{C_{P,\max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \quad (7-34)$$

$$\tau_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (7-35)$$

全混流反应器:

$$\phi_{\max} = \frac{C_{P,\max}}{C_{A0}} = \frac{1}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} + 1\right]^2} \quad (7-36)$$

$$\tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad (7-37)$$

由式(7-34)~(7-37)可以看到,一级串连反应的最大收率及其相应的最适宜停留时间都与反应物初浓度无关,而唯一地由该反应速率常数比值 k_2/k_1 所决定。图7-21表示了两类反应器中最大收率与反应速率常数比值 k_2/k_1 的关系。显然,对于同一串连反应,平推流反应器的最大收率高于全混流反应器的最大收率。

7.7.3 反应器选型与操作方式

由图7-21和串连反应选择率的浓度效应分析可以知道:任何使反应器内反应产物 C_P 增大和原料 C_A 减小的措施都不利于串连反应过程选择率的提高。由此得出结论:返混对于串连反应过程的选择率是不利因素,因而平推流反应器或多级串连全混流反应器的选择率总是优于全混流反应器。尤其是 k_2/k_1 值较大的反应,应特别注意限制返混。不难理解,在反应器的加料方式上,分段加料或分批加料将使反应器中原料浓度 C_A 降低,也不利于选择率的提高。

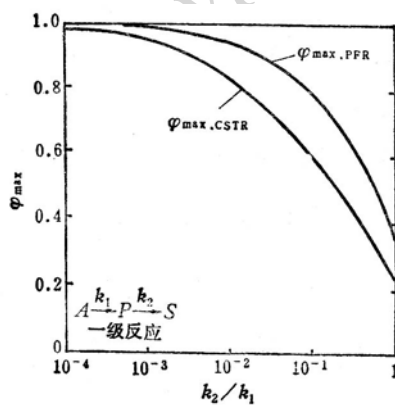
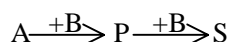


图7-21 串连反应的最大收率 ϕ_{\max} 与 k_2/k_1 的关系

7.7.4 双组分串连反应中过量浓度的影响

上述讨论了单组分物料的串连反应,实际工业生产中却大量是双组分反应物的串连反应。例如甲醇氧化生成甲醛的反应过程中,甲醛又进一步氧化生成二氧化碳就是双组分反应物串

连反应。还有如氯代、加成、硝化等反应。对于双组分串连反应的基本特征与单组分串连反应规律相同，但也有它的特殊性。以双组分串连反应为例：



在这个反应过程中，反应物 B 对选择率的影响同样取决于主、副反应对反应物级数的相对大小。对于反应物 A 而言，如果主反应对物料 A 的反应级数比副反应对物料 A 的级数高，当然希望提高物料 A 的浓度来增大反应的瞬时选择率。但是作为串连反应，随着反应转化率的提高，瞬时选择率总是下降的，特别是当转化率很高时，反应物 A 的浓度相对小，此时选择率很低。这一缺点在双组份物料串连反应中可以充分利用组分过量浓度的特征来改善反应过程的选择率。以上述双组份物料串连反应为例，若反应均为一级，则其瞬时选择率可表示为：

$$\beta = 1 - \frac{k_2 C_P C_B}{k_1 C_A C_B} \quad (7-38)$$

若使反应物 A 和 B 的配比大大超过化学计量关系的需要，即让物料 A 大大过量，则随着转化率的提高，物料 A 的浓度不会继续下降，而是趋于一个定值，这样就大大提高了反应过程后期的瞬时选择率，也就提高了反应的平均选择率。如丁二烯氯化生成二氯丁烯，二氯丁烯又进一步氯化生成副产物多氯化合物。为提高二氯丁烯的选择率，反应过程中采用丁二烯过量的措施可以明显提高该反应的选择率，抑制多氯化合物的生成。

例 7-5 串连反应过程的优化

物料 A 初浓度 $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$ ，在全混流反应器中进行反应，生成 P 和 S，所得实验数据如下： $C_{P0} = C_{S0} = 0$

NQ	C_A	C_P	C_S
1	1/2	1/6	1/3
2	1/3	2/15	8/15

- 试问：
- (1) 反应动力学特征；
 - (2) 应该选用什么反应器；
 - (3) 在所选用反应器中，产物 P 的最大浓度是多少？此时物料 A 的转化率为多大？

解：(1) 根据实验数据分析，当物料 A 的转化率提高时，产物 P 反而降低了，即 $2/15 < 1/6$ ，所以该反应为串连反应。先假设各反应均为一级，按全混流反应器计算关系：

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1 \tau}$$

$$\frac{C_P}{C_{A0}} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

将数据 $NQ1$ 代入得：

$$k_1 \tau = 1, \quad k_2 \tau = 2,$$

所以 $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}$

由数据 $NQ2$ 代入得：

$$k_1 \tau = 2, \quad k_2 \tau = 4,$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}$$

所以假设一级串连反应正确，且 $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}$ 。

(2) 因为是串连反应，应选用平推流反应器。

(3) 按式(7-34)计算 $C_{P,\max}$ ：

$$C_{P,\max} = C_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} = 0.25 \text{ mol/l}$$

按式(7-35)计算 τ_{opt} ：

$$\tau_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \ln\left(\frac{2}{k_1}\right)$$

$$k_1 \tau_{opt} = 0.693$$

按式(7-29)计算 C_A ：

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau} = 0.5 \text{ mol/l}$$

所以相应 $C_{P,\max}$ 时物料 A 的转化率 x_A 为：

$$x_A = 1 - 0.5 = 0.5$$

本章小结

1. 反应过程优化的主要内容是化学反应器的选型、确定操作条件和操作方式。优化的基本技术指标是反应速率和选择率，工业反应过程多数是复杂反应，其反应选择率更为重要。优化过程必需综合考虑反应的动力学特性和反应器的返混特性。

2. 化学反应速率的浓度效应决定了反应过程对浓度的要求及转化率水平。反应器的返混特征则决定了反应器型式。

3. 根据反应过程浓度效应，对反应器的优化作出下列优化决策：反应器型式、进料浓度水平、进料配比、加料方式及转化率要求等。

4. 复合反应过程实际上是由五种基本反应——简单反应、自催化反应、可逆反应、平行反应和串连反应——组合而成。所以本章讨论的基本原则亦可用于复合反应过程的优化分析。

参考文献

- [1] Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering" John Wiley & Sons, Inc. 2nd edition 1972.
- [2] Hill, C.G.: "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design" John Wiley & Sons Inc. 1977.
- [3] Denbigh, K.G., Turcner, J.C.R.: "Chemical Reactor Theory——an Introduction" 2nd edition, Cambridge University Press, London, 1971.

[4] Westerterp, K.R., W.P.M. Van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers, "Chemical Reactor Design and Operation" John Wiley & Sons Ltd. 1984.

习题

7-1 有一醋酐水溶液，在 25 条件下进行水解反应，在该温度下速率方程为：

$$(-r_A) = 0.158C_A \text{ mol/min}\cdot\text{cm}^3$$

醋酐初浓度为 $C_{A0} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ ，进料流量为 $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ ，现有两个 2.5l 和一个 5l 的全混流反应器，试回答下列问题：

- (1) 用一个 5l 的全混流反应器与两个 2.5l 全混流反应器串连操作，哪一个转化率高？转化率各为多少？
- (2) 若用两个 2.5l 的全混流反应器并联操作，能否提高转化率？
- (3) 若用一个 5l 的平推流反应器所得转化率是多少？
- (4) 若用一个 2.5l 的全混流反应器后串连一个 2.5l 的平推流反应器，其转化率是多少？

7-2 己二酸和己二醇以等摩尔反应生成醇酸树脂，在 70 时以硫酸作催化剂进行缩聚反应，实验测得速率方程为：

$$(-r_A) = kC_A^2 [\text{mol己二酸}/(\text{l}\cdot\text{min})]$$

$$k = 1.97 [\text{l}/(\text{min}\cdot\text{kmol})]$$

$$C_{A0} = 0.004 \text{ kmol己二酸}/\text{l}$$

若每天处理 2400kg 己二酸，每批操作的非生产时间为 1h，设反应器装料系数为 0.75，求：

- (1) 在间歇反应器中，己二酸转化率分别为 0.8 和 0.9 时，所需反应器体积？
- (2) 在平推流反应器中，己二酸转化率分别为 0.8 和 0.9 时，所需反应器体积？
- (3) 在全混流反应器中，己二酸转化率分别为 0.8 和 0.9 时，所需反应器体积？
- (4) 对计算结果进行讨论。

7-3 自催化反应 $A + P \longrightarrow P + P$ ，其反应速率方程为：

$$(-r_A) = kC_A C_P$$

进料 A 的初浓度 $C_{A0} = 1 \text{ kmol/m}^3$ ，要求达到最终转化率为 0.99，为使反应器体积最小，拟用一个 CSTR 和 PFR 进行组合，若进料流量 $v = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ ，速率常数 $k = 4.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$ ，问：应如何组合两个反应器，哪个反应器在前？控制中间转化率为多少？反应器总体积为多大？

7-4 有一自催化反应 $A + P \longrightarrow 2P$ ，其反应速率方程为：

$$(-r_A) = kC_A C_P$$

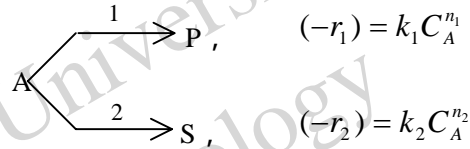
已知： $k = 1.512 \text{ m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{min})$ ，体积流量 $v = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ ， $C_{A0} = 0.99 \text{ kmol/m}^3$ ， $C_{P0} = 0.01 \text{ kmol/m}^3$ ，要求 $C_{Af} = 0.01 \text{ kmol/m}^3$ 时求：

- (1) 反应速率最大时的 C_A 是多少？
- (2) 采用全混流反应器的反应器体积是多大？

(3) 采用平推流反应器的反应器体积是多少？

(4) 为使反应器体积最小，将 CSTR 和 PFR 组合使用，如何组合？其最小反应器体积为多少？

7-5 已知物料 $C_{A0} = 100$ ，在 CSTR 中进行下列反应：



测得反应器出口浓度为：

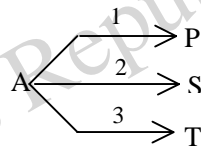
NQ	C_A	C_P	C_S
1	75	15	10
2	25	25	50

求：(1) 确定动力学关系；

(2) 应该选用什么反应器？

(3) 在所选用反应器中可得产物 P 的最大收率是多少？

7-6 已知分解反应为：



在 25 时反应速率分别为： $r_P = 1.5$ ， $r_S = 3C_A$ ， $r_T = 1.5C_A^2$ ，若 $C_{A0} = 2 \text{ mol/l}$ ， $C_{P0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$ ，求：

(1) 在该反应温度下，为使产物 P 的收率最大，应选用什么反应器？

(2) 在所选用反应器中， $C_{P,\max}$ 为多大？

7-7 有一液相反应 $A + B \longrightarrow P + S$ ，其反应速率为：

$$(-r_A) = k C_A C_B$$

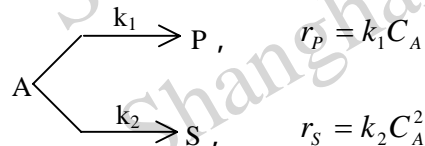
已知： $k = 20 \text{ l}/(\text{min} \cdot \text{mol})$ ，等摩尔反应， $C_{A0} = 2 \text{ mol}/\text{m}^3$ ， $v = 20 \text{ l}/\text{min}$ ，现有 CSTR 和 PFR 各一个，体积均为 0.7 m^3 ，试问下列三个方案中，哪一个方案为好？为什么？

(1) CSTR 后串联 PFR；

(2) PFR 后串联 CSTR；

(3) CSTR 和 PFR 并联。

7-8 液相反应为

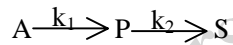


进料浓度为 C_{A0} ，证明：当平推流反应器中进行等温反应时，P 的收率为：

$$F^{-1} \ln(1 + F)$$

$$F = \frac{k_2}{k_1} C_{A0}$$

7-9 一级不可逆液相反应：



已知： $k_1 = 0.15 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.05 \text{ min}^{-1}$, 反应系统进料体积流量为 $0.142 \text{ m}^3 / \text{min}$, 进料组成为 $C_A = C_{A0}$, $C_{P0} = C_{S0} = 0$, 对于产物 P 的最大生成速率, 下列反应器中哪个比较优? 请计算说明。

- (1) 单个 CSTR, 体积为 $V_R = 0.284 \text{ m}^3$;
- (2) 两个 CSTR 串联, 每个体积为 0.142 m^3 ;
- (3) 两个 CSTR 并联, 每个体积为 0.142 m^3 ;
- (4) 单个 PFR, 体积为 0.284 m^3 。

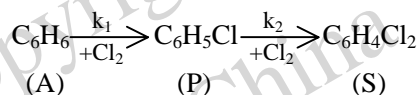
7-10 对下述反应：



证明：

- (1) 要使产物 S 选择率最大, 在 CSTR 中物料 A 和 B 的浓度比为： $\frac{C_A}{C_B} = \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}$;
- (2) 要使产物 P 选择率最大, 在 CSTR 中物料 A 和 B 的浓度比为： $\frac{C_A}{C_B} = \infty$;
- (3) 要使产物 T 选择率最大, 在 CSTR 中物料 A 和 B 的浓度比为： $\frac{C_A}{C_B} = 0$;

7-11 苯的氯化反应是串联反应：



反应全按一级反应进行：

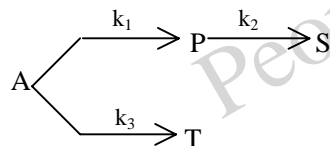
$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A, \quad \frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_P$$

已知： $k_1 = 1$, $k_2 = 0.2$, $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$, $C_{P0} = C_{S0} = 0$, 试计算下列情况下,

最终产物中一氯苯与二氯苯的分子比各为多少?

- (1) 平推流反应器, 空时 $\tau = 1$;
- (2) 单个全混流反应器, 空时 $\tau = 1$;
- (3) 两个全混流反应器, $\tau_1 = \tau_2 = 1$ 。

7-12 在 PFR 中进行下列反应：



已知： $k_2 = k_1 + k_3$

求： $\frac{C_{P,\max}}{C_{A0}}$ 及相应的 τ_{opt} 的数值？