



武汉工程大学
Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

第三章 釜式反应器

Chapter 3 Tank Reactors



武汉工程大学
Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

釜式反应器的组合





武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

本章内容

釜式反应器概述

- 第一节 釜式反应器的物料衡算通式
- 第二节 等温间歇釜式反应器的计算
- 第三节 连续釜式反应器的反应体积
- 第四节 连续釜式反应器的串联与并联
- 第五节 釜式反应器中复合反应的收率与选择性
- 第六节 变温间歇釜式反应器
- 第七节 连续釜式反应器的定态操作



釜式反应器概述

一种低高径比的圆筒形反应器，用于实现液相单相反应过程和液液、气液、液固、气液固等多相反应过程。器内常设有搅拌（机械搅拌、气流搅拌等）装置。在高径比较大时，可用多层搅拌桨叶。在反应过程中物料需加热或冷却时，可在反应器壁处设置夹套，或在器内设置换热面，也可通过外循环进行换热。

操作方式

釜式反应器按操作方式可分为：

①间歇釜式反应器，或称间歇釜。

操作灵活，易于适应不同操作条件和产品品种，适用于小批量、多品种、反应时间较长的产品生产。间歇釜的缺点是：需有装料和卸料等辅助操作，产品质量也不易稳定。但有些反应过程，如一些发酵反应和聚合反应，实现连续生产尚有困难，至今还采用间歇釜。



②连续釜式反应器, 或称连续釜

可避免间歇釜的缺点, 但搅拌作用会造成釜内流体的返混。在搅拌剧烈、液体粘度较低或平均停留时间较长的场合, 釜内物料流型可视作全混流, 反应釜相应地称作全混釜。在要求转化率高或有串联副反应的场合, 釜式反应器中的返混现象是不利因素。此时可采用多釜串联反应器, 以减小返混的不利影响, 并可分釜控制反应条件。

③半连续釜式反应器

指一种原料一次加入, 另一种原料连续加入的反应器, 其特性介于间歇釜和连续釜之间。



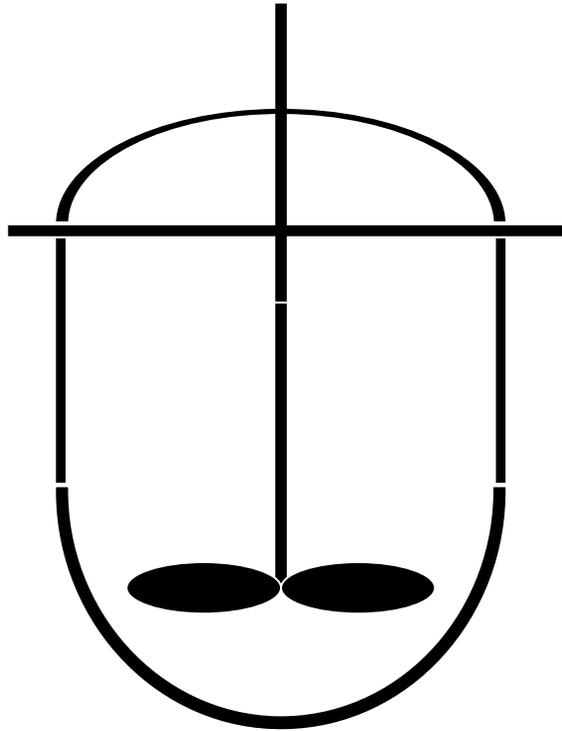
第一节 釜式反应器设计方程

物料衡算：

$$\left[\begin{array}{l} \text{单位时间} \\ \text{流入的 } A \\ \text{物质质量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{单位时间} \\ \text{流出的 } A \\ \text{物质质量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{单位时间} \\ \text{反应掉的} \\ A \text{物质质量} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{单位时间内积} \\ \text{累在反应器内} \\ \text{的 } A \text{物质质量} \end{array} \right]$$



第二节 等温 BR 的 V_r 计算



- ① 间歇操作的充分搅拌槽式反应器。
- ② 用于液相反应。
- ③ 在反应过程中没有进出料。
- ④ 反应器内物料充分混合，器内各点温度浓度相同。
- ⑤ 间歇操作，需要辅助生产时间。

间歇反应器 Batch Reactor



$$\left[\begin{array}{l} \text{单位时间} \\ \text{流入的 } A \\ \text{物质质量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{单位时间} \\ \text{流出的 } A \\ \text{物质质量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{单位时间} \\ \text{反应掉的} \\ A \text{物质质量} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{单位时间内积} \\ \text{累在反应器内} \\ \text{的 } A \text{物质质量} \end{array} \right]$$

$$0 - 0 - (-r_A)V'_R = \frac{dn_A}{dt}$$

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

分离变量积分：

$$t_r = \int_0^t dt = n_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V'_R}$$



- 恒容条件下（多数情况），上式可以简化成：

$$t_r = c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad \text{or} \quad t_r = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(-r_A)}$$

$$t = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{k c_A^n}$$

二者相同。这说明，在充分混合的间歇反应器中，反应是依照它的动力学特征进行的。流动过程对反应没有影响。



1. 反应体积

$$V_r = Q_0(t + t_0)$$

t 为反应时间：装料完毕开始反应算起达到一定转化率时所经历的时间。计算关键

t_0 为辅助时间：装料、卸料、清洗所需时间之和。

经验给定

操作时间

2. 反应器的体积

$$V = \frac{V_r}{f}$$

f : 装填系数，由经验确定，一般为 0.4~0.85



3. 反应时间的计算

对非稳态操作，反应时间内：

$$Q_0 = Q = 0$$

则物料衡算通式变形为：

$$-V_r \sum_{j=1}^M v_{ij} \bar{r}_j + \frac{dn_i}{dt} = 0$$

$$-V_r R_A - n_{A0} \frac{dX_A}{dt} = 0$$

间歇釜式反应器物料衡算式

$$t = 0, X_A = 0$$

$$t = c_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)}$$

恒容反应

$$t = \int_0^{X_{Af}} \frac{n_{A0} dX_A}{V_r (-R_A)}$$

① 单一反应

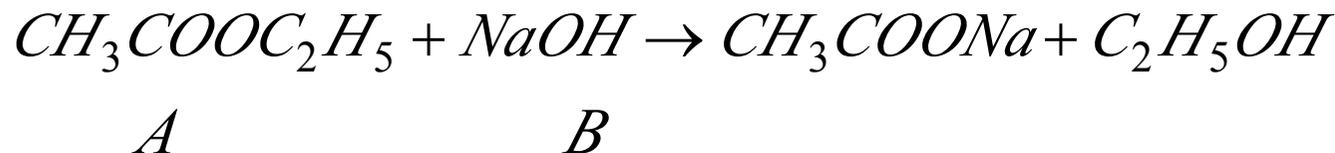
$$t = c_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{r_A}$$



	一级反应	非一级反应
反应时间	$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X_{Af}}$	$t = \frac{(1 - X_{Af})^{1-\alpha} - 1}{(\alpha - 1)kc_{A0}^{\alpha-1}}$
相同	<ul style="list-style-type: none">● 达到一定转化率所需的反应时间与反应器大小无关，只取决于动力学因素。● 温度越高，速率常数 k 越大，则达到相同转化率所需的反应时间 t 越短。	
区别	t 与 c_{A0} 无关	t 与 c_{A0} 有关



例：在等温间歇反应器中进行乙酸乙酯皂化反应：



该反应对乙酸乙酯及氢氧化钠均为一级。反应开始时乙酸乙酯及氢氧化钠的浓度均为0.02 mol/L，反应速率常数等于4.6 L/(mol min)。试求乙酸乙酯转化率分别达到80%、90%和95%时的反应时间。

解：

$$\begin{aligned} t &= c_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)} = c_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kc_{A0}^2(1-X_A)^2} \\ &= \frac{1}{kc_{A0}} \times \frac{X_A}{1-X_A} \end{aligned}$$

得： $X_A=80\%$ ， $t = 43.5\text{min}$ ； $X_A=90\%$ ， $t = 97.8\text{min}$ ； $X_A=95\%$ ， $t = 206.5\text{min}$



例3.2

$$\mathcal{R}_A = -r_p - 2r_Q = -2c_A - 2 \times 0.5c_A^2 = -2c_A - c_A^2$$

解：因

$$c_{A0} = 2 \text{ Km ol / m}^3, t = 3 \text{ h}$$

由于是等容系统

$$\frac{d n_A}{d t} - V_r \mathcal{R}_A = 0$$

$$\frac{d c_A}{d t} + 2 c_A + c_A^2 = 0 \quad 3 = \frac{1}{2} \ln \frac{2(2 + c_A)}{c_A(2 + 2)} = \frac{1}{2} \ln \frac{2 + c_A}{2 c_A}$$

$$\int_0^t dt = \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{-d c_A}{2 c_A + c_A^2}$$

$$c_A = 2.482 \times 10^{-3} \text{ Km ol / m}^3$$

此即反应3h时A的浓度

$$t = \frac{1}{2} \ln \frac{c_{A0} (2 + c_A)}{c_A (2 + c_{A0})}$$

$$X_A = \frac{2 - 2.482 \times 10^{-3}}{2} = 0.9988 = 99.88\%$$



$$\frac{d c_p}{d t} = 2 c_A, \quad \frac{d c_A}{d c_p} = -1 - \frac{1}{2} c_A$$

$$\int_0^{c_p} d c_p = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{d c_A}{1 + c_A / 2}$$

$$c_p = 2 \ln \frac{1 + c_{A0} / 2}{1 + c_A / 2}$$

$$c_p = 2 \ln \frac{1 + 2 / 2}{1 + 2.482 \times 10^{-3} / 2} = 1.3838 \text{ Km ol / m}^3$$

$$Y_p = \frac{1.3838}{2} = 69.19\%$$

即A转化了99.88%，而转化成P的只有69.19%，余下的30.69%转化成Q。



例3.3

解：由题意知这两个反应速率方程为

$$(-R_A) = r_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_M$$

$$R_B = r_1 - r_2 = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A c_M - k_2 c_B c_M$$

$$-\frac{dc_B}{dc_A} = 1 - \frac{k_2 c_B}{k_1 c_A}$$

$$\frac{dY_B}{dX_A} = 1 - \frac{k_2 Y_B}{k_1 (1 - X_A)}$$

$$Y_B = \exp\left[-\int \frac{k_2 dX_A}{k_1 (1 - X_A)}\right] \left[\int \exp\left(\int \frac{k_2 dX_A}{k_1 (1 - X_A)}\right) dX_A + c \right]$$

$$c = 1 / (1 - k_2 / k_1)$$

$$Y_B = \frac{1}{1 - k_2 / k_1} \left[(1 - X_A)^{k_2 / k_1} - (1 - X_A) \right]$$

$$r_1 = k_1 c_A c_M, r_2 = k_2 c_B c_M$$

式中A, B, M分别代表氨, 一甲胺和醇



为求一甲胺的最大收率，上式求导

$$\frac{dY_B}{dX_A} = \frac{1}{1-k_2/k_1} \left[\frac{-k_2}{k_1} (1-X_A)^{k_2/k_1-1} + 1 \right]$$

$$\frac{k_2}{k_1} (1-X_A)^{k_2/k_1-1} = 1$$

此时一甲胺收率最大
时氨的转化率带入，

$$X_A = 1 - (k_1/k_2)^{1/(k_2/k_1-1)}$$

$$X_A = 0.7004$$

$$Y_{B \max} = \frac{1}{1-0.68} \left[(1-0.7004)^{0.68} - (1-0.7004) \right] = 44.06\%$$



3. 反应时间的计算



对各组分作物料衡算(恒容条件):

$$\text{对A: } (k_1 + k_2)c_A + \frac{dc_A}{dt} = 0$$

$$\text{对P: } -k_1 c_A + \frac{dc_P}{dt} = 0$$

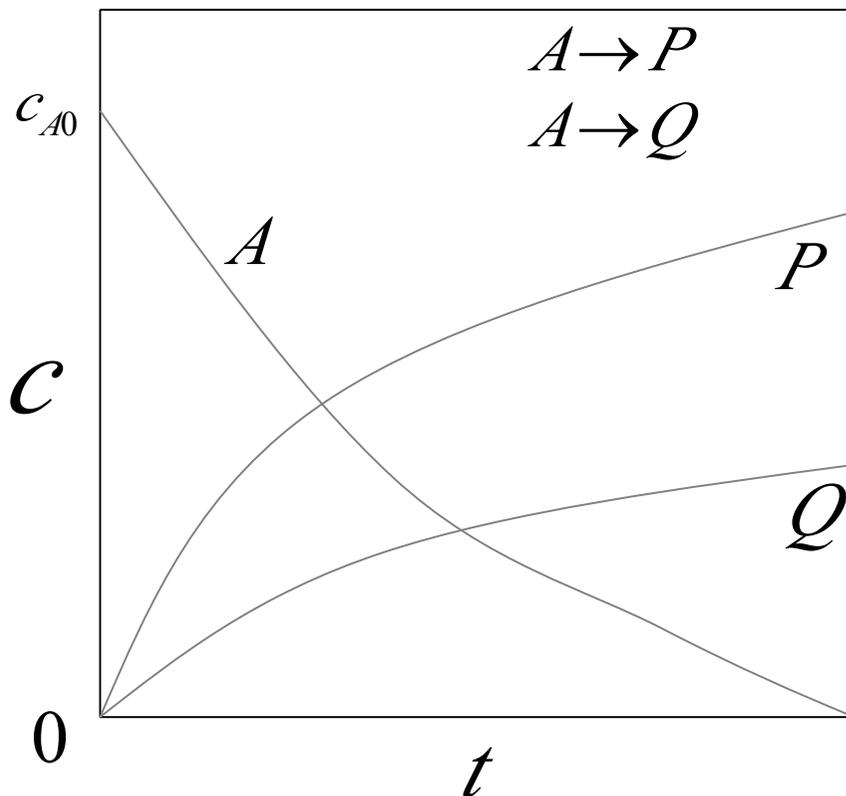
$$\text{对Q: } -k_2 c_A + \frac{dc_Q}{dt} = 0$$

系统中只进行两个独立反应，因此，此三式中仅二式是独立的。



组分	浓度	
A	$c_A = c_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$	
P	$c_P = \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 + k_2} \left\{ 1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right\}$	$A \rightarrow P \quad r_P = k_1 c_A$ $A \rightarrow Q \quad r_Q = k_2 c_A$
Q	$c_Q = \frac{k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2} \left\{ 1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right\}$	
反应时间	$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$	

设 $t = 0$ 时, $c_A = c_{A0}$, $c_P = 0$, $c_Q = 0$



$$\frac{c_P}{c_Q} = \frac{k_1}{k_2}$$

即：任意时刻两个反应产物浓度之比，等于两个反应速率常数之比

平行反应物系组成与反应时间关系示意图



将上述结果推广到含有M个一级反应的平行反应系统

反应物A的浓度为:

$$c_A = c_{A0} e^{-t \sum_1^M k_i}$$

反应产物的浓度为:

$$c_i = \frac{k_i c_{A0}}{\sum_1^M k_i} [1 - e^{-t \sum_1^M k_i}]$$

反应时间确定后，即可确定必需的反应体积。



复合反应—连串反应

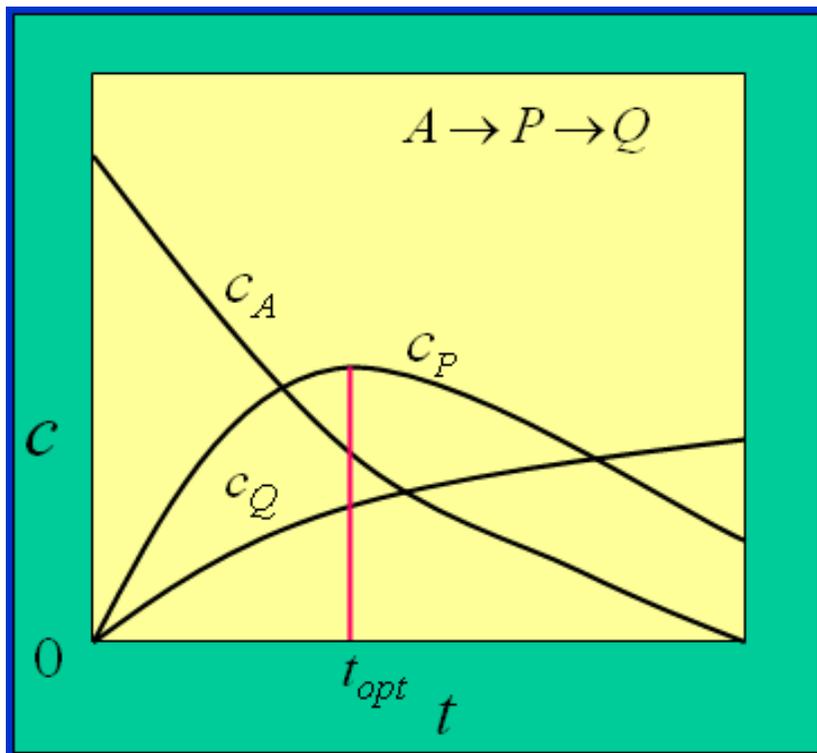


对A作物料衡算: $-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$

对P作物料衡算: $\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_P \quad c_P = \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$

$$c_Q = c_{A0} \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right]$$

设 $t = 0$ 时, $c_A = c_{A0}$, $c_P = 0$, $c_Q = 0$



令:

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

得:

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

连串反应组分浓度与反应时间关系示意图

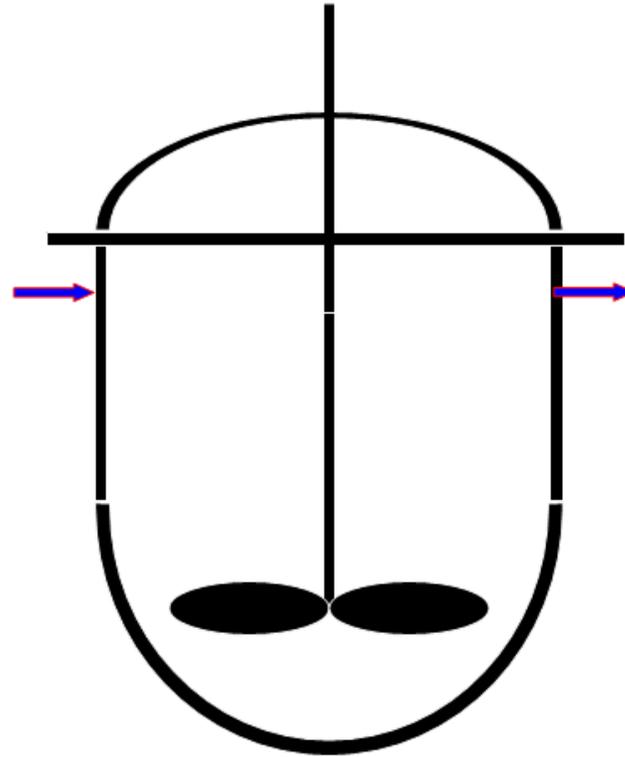


第三节 连续釜式反应器的反应体积

- 全混流反应器——连续搅拌槽式反应器
(CSTR—Continuously stirred tank reactor)
- 特性：物料在反应器内充分返混，达到极大程度，以至于反应器内各处物料参数均一；反应器的出口组成与反应器内物料的组成相同；连续、稳定流动，在定常态下操作。



$C_{A0}, X_{A0}=0, Q_0, F_{A0}$



C_A, X_A, Q_0, F_A, r_A

全混流反应器图



基本设计方程:

$$\begin{bmatrix} \text{进入量} \\ F_{A0}(1-x_{A1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{排出量} \\ F_{A0}(1-x_{Af}) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{反应量} \\ -r_{Af}V_R \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{积累量} \\ 0 \end{bmatrix}$$

整理得:

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{x_{Af} - x_{A1}}{-r_{Af}}$$

说明, 全混流反应器在出口条件下操作, 当出口浓度较低时, 整个反应器处于低反应速率状态。

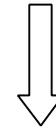


对稳态操作，有： $\frac{dn_i}{dt} = 0$

则物料衡算通式变为：

$$Q_0 c_{i0} = Q c_i - V_r \sum_{j=1}^M v_{ij} \bar{r}_j \quad i = 1, 2, K$$

连续釜式反应器物料衡算式



① 单一反应

$$V_r = \frac{Q_0(c_{A0} - c_A)}{r_A}$$

$$V_r = \frac{Q_0 c_{A0} X_{Af}}{r_A(X_{Af})} \Rightarrow \tau = \frac{c_{A0} X_{Af}}{r_A(X_{Af})}$$



例题 3.4 按照例 3.1 所规定的要求和所给定的数据,使用连续釜式反应器生产乙酸乙酯,试计算所需的反应体积。

解 单位时间处理的原料量及原料组成,在例 3.1 中已作了计算,即

$$Q_0 = 4.155 \text{ m}^3/\text{h}, \quad c_{A0} = 3.908 \text{ mol/L}, \quad c_{B0} = 10.2 \text{ mol/L}$$

$$c_{S0} = 17.59 \text{ mol/L}, \quad c_{R0} = 0$$

$$k_1 = 4.76 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min}), \quad K = 2.92$$

乙酸的转化速率可由题给的反应速率方程求得,将其变换为转化率的函数:

$$r_A = k_1 [(c_{A0} - c_{A0}X_A)(c_{B0} - c_{A0}X_A) - (c_{B0} + c_{A0}X_A)(c_{S0} + c_{A0}X_A)/K]$$

将初始组成及反应速率常数 k_1 及平衡常数 K 代入上式化简后得

$$r_A = (18.97 - 37.44X_A + 4.78X_A^2) \times 10^{-3}$$

由于反应器内反应物料组成与流出液体组成相同,因此应按出口转化率来计算反应速率,把转化率值代入上式得

$$\begin{aligned} r_A &= (18.97 - 37.44 \times 0.35 + 4.78 \times 0.35^2) \times 10^{-3} \\ &= 6.452 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min}) \quad [\text{或 } 0.387 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})] \end{aligned}$$

根据式(3.43)



$$V_r = \frac{Q_0 c_{A0} X_{Af}}{-R_A(X_{Af})} \quad (3.43)$$

即可算出所需反应器体积为

$$V_r = \frac{4.155 \times 3.908 \times 0.35}{0.387 \text{ l}} = 14.68 \text{ m}^3$$

由例 3.1 的计算结果知,采用间歇操作所需的反应体积为 12.38 m^3 ,比连续釜式反应器小。其原因是间歇反应器是变速操作,开始时反应速率最大,终了时最小。而连续釜式反应器是等速操作,且恰恰是在相应于间歇反应器的最小反应速率下操作,反应体积自然就增大,从这个角度看连续釜式反应器不如间歇反应器。



- 空时与空速的概念:

① 空时: $\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{\text{反应体积}}{\text{进料体积流量}}$ (因次: 时间)

$\tau \downarrow$ 表明 $Q_0 \uparrow$, 处理能力 \uparrow

② 空速: $\frac{1}{\tau} = \frac{Q_0}{V_r} = \frac{F_{A0}}{c_{A0} V_r}$ (: $^{-1}$)

空速的意义: 单位时间单位反应体积所处理的物料量。

空速越大, 反应器的原料处理能力越大。



对关键组分A有:

$$V_r = \frac{Q_0 c_{A0} X_{Af}}{(k_1 + k_2) c_A}$$

对目的产物P有:

$$V_r = \frac{Q_0 c_p}{k_1 c_A}, \quad \text{设 } c_{p0} = 0$$

对副产物Q有:

$$V_r = \frac{Q_0 c_Q}{k_2 c_A}, \quad \text{设 } c_{Q0} = 0$$

三式中有两式独立, 可解 V_r 、 X_A 、 Y_P 三者关系



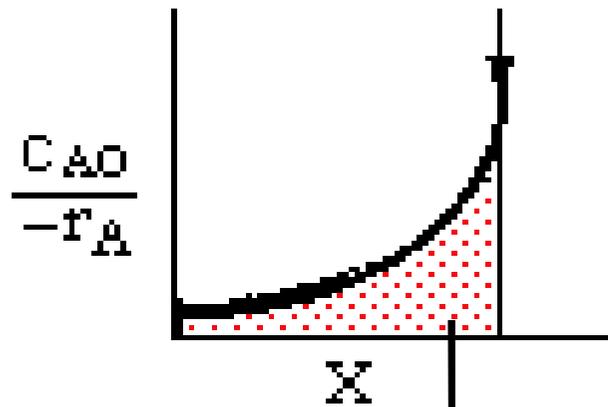
小结：等温反应釜的设计方程

反应 $A + B \rightarrow R$	BR	CSTR
	$t = c_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{r_A}$	$\tau = \frac{(c_{A0} - c_A)}{r_A}$
$A \rightarrow P$	$(k_1 + k_2)c_A + \frac{dc_A}{dt} = 0$	$\tau = \frac{c_{A0} X_{Af}}{(k_1 + k_2)c_A}$
$A \rightarrow Q$	$-k_1 c_A + \frac{dc_P}{dt} = 0$ $k_1 c_A + \frac{dc_A}{dt} = 0$	$\tau = \frac{c_P}{k_1 c_A}$
$A \rightarrow P \rightarrow Q$	$-(k_1 c_A - k_2 c_P) + \frac{dc_P}{dt} = 0$	$\tau = \frac{c_{A0} X_{Af}}{k_1 c_A} \quad \tau = \frac{c_P}{k_1 c_A - k_2 c_P}$



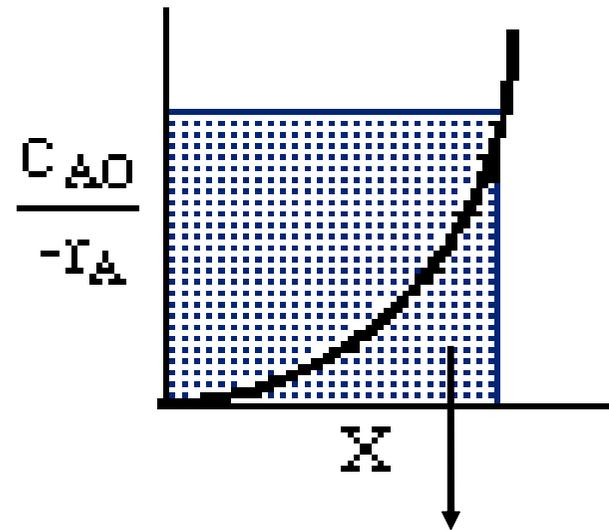
BR和CSTR反应体积的比较

BR



$$t_{BR} = c_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

CSTR



$$\tau_{CSTR} = c_{A0} \frac{X}{-r_A}$$



第四节 连续釜式反应器的串联与并联

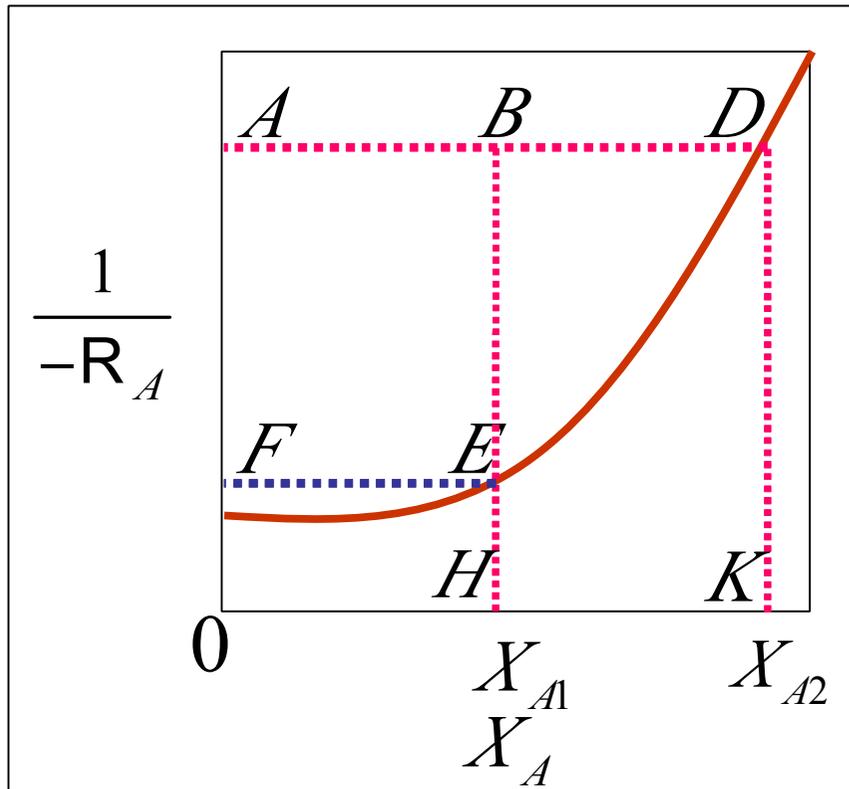
思考:

1. 用一个大反应器好还是几个小反应器好? (V_r 最小)
2. 若采用多个小反应器, 是串联好还是并联好?
(V_r 最小)
3. 若多个反应器串联操作, 则各釜的体积是多少?
或各釜的最佳反应体积比如何?



1. 图解分析

- 正常动力学



单釜

$$V_r = \frac{Q_0 c_{A0} X_{A2}}{-R_A(X_{A2})}$$

两釜串联

$$V_r = \frac{Q_0 c_{A0} X_{A1}}{-R_A(X_{A1})} + \frac{Q_0 c_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{-R_A(X_{A2})}$$



- 小结

正常动力学，转化速率 $(-R_A)$ 随 X_A 增加而降低。

多釜串联比单釜有利，总反应体积小于单釜体积。

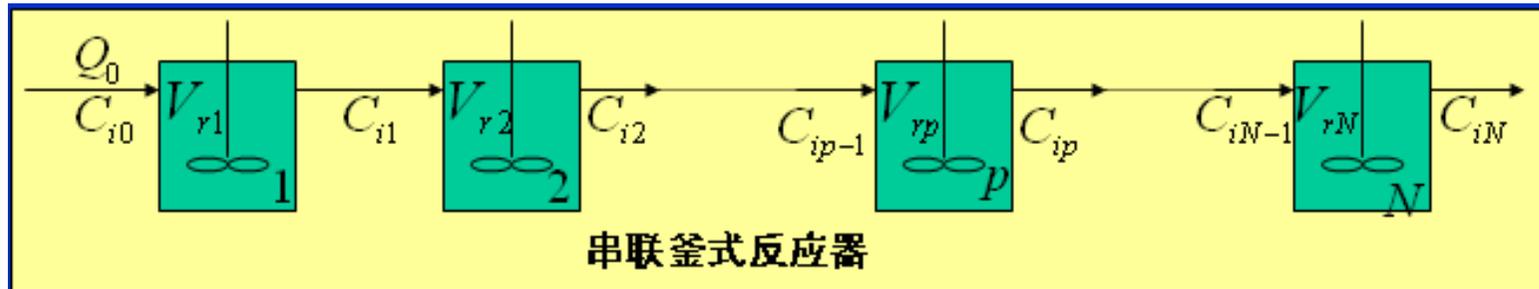
对于正常动力学，串联的釜数增多，则总体积减小。
(但操作复杂程度增大，附属设备费用增大)

反常动力学，转化速率 $(-R_A)$ 随 X_A 增加而增加。

单釜的反应体积小于串联釜的总体积。



2. 串联釜式反应器的计算



假设:

①各釜体积相同, 且各釜的进料可近似认为相等,

则各釜的空时 τ 相等。

② 各釜操作温度相同, 则各釜的速率常数 k 相等。

对第P釜作组分A的物料衡算:

$$V_{rp} = \frac{Q_0(c_{Ap-1} - c_{Ap})}{(-R_{Ap})} = \frac{Q_0 c_{A0}(X_{Ap} - X_{Ap-1})}{[-R_{Ap}(X_{Ap})]}$$

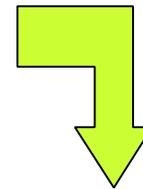


对一级不可逆反应: $r = kc_{A0}(1 - X_A)$



$$V_{rp} = \frac{Q_0(X_{Ap} - X_{Ap-1})}{k(1 - X_{Ap})}, P=1,2,\dots,N$$

$$\therefore \tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{X_{Ap} - X_{Ap-1}}{k(1 - X_{Ap})}$$



N个釜

$$(1 + k\tau)^N = \frac{1}{1 - X_{AN}} \quad \leftarrow \quad 1 + k\tau = \frac{1 - X_{Ap-1}}{1 - X_{Ap}}$$



$$\tau = \frac{1}{k} \left[\left(\frac{1}{1 - X_{AN}} \right)^{\frac{1}{N}} - 1 \right] \quad V_{rp} = \frac{Q_0(c_{Ap-1} - c_{Ap})}{(-R_{Ap})} = \frac{Q_0 c_{A0} (X_{Ap} - X_{Ap-1})}{[-R_{Ap}(X_{Ap})]}$$

注意: 其中的 τ 为单釜空时, 总空时为 $N \cdot \tau$ 。



例3.6 与例3.4的要求相同，改用三个等体积的釜式反应器串联，求总反应体积。

解：三个釜的物料衡算式分别为

$$V_{r1} = \frac{Q_0 c_{A0} X_{A1}}{r_A(X_{A1})}, V_{r2} = \frac{Q_0 c_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{r_A(X_{A2})}, V_{r3} = \frac{Q_0 c_{A0} (X_{A3} - X_{A2})}{r_A(X_{A3})}$$

$$V_{r1} = V_{r2} = V_{r3}$$

$$\frac{X_{A1}}{X_{A2} - X_{A1}} = \frac{r_A(X_{A1})}{r_A(X_{A2})}$$

$$\frac{X_{A2} - X_{A1}}{X_{A3} - X_{A2}} = \frac{r_A(X_{A2})}{r_A(X_{A3})}$$

在例3.4中已经求出

$$r_A(X_A) = (18.97 - 37.44X_A + 4.78X_A^2) \times 10^{-3}$$



$$X_{A3} = 0.35, r_A(X_{A3}) = 6.452 \times 10^{-3} \text{ mol} / (\text{L} \cdot \text{min})$$

$$\frac{X_{A1}}{X_{A2} - X_{A1}} = \frac{18.97 - 37.44 X_{A1} + 4.78 X_{A1}^2}{18.97 - 37.44 X_{A2} + 4.78 X_{A2}^2}$$

$$\frac{X_{A2} - X_{A1}}{0.35 - X_{A2}} = \frac{18.97 - 37.44 X_{A2} + 4.78 X_{A2}^2}{6.452}$$

$$X_{A1} = 0.1598$$

$$X_{A2} = 0.2714$$

带入相关数值，

$$V_r = 3.299 \text{ m}^3$$

$$\text{又 } V_{r1} = V_{r2} = V_{r3} = 3.299 \text{ m}^3$$

所需的总反应体积为 9.8972 m^3



连续釜式反应器的图解计算

多釜串联反应器，对每个釜进行物料衡算，

$$\tau_i = c_{A0} \cdot \frac{(x_{Ai} - x_{Ai-1})}{(-r_A)_i}$$

重新排列，得到：

$$(-r_A)_i = \frac{c_{A0}}{\tau_i} x_{Ai} - \frac{c_{A0}}{\tau_i} x_{Ai-1}$$

该式表示 i 釜进口转化率 x_{Ai-1} 一定时，出口转化率 x_{Ai} 与该釜中反应速度 $(-r_A)_i$ 之间呈线性关系。在 $x_A - (-r_A)$ 图上。（见图 3-13）为一直线，斜率为 c_{A0}/τ_i ，该直线与 x_A 轴交于 x_{Ai-1} 。出口转化率不仅要满足物料衡算关系，还应满足动力学关系 $(-r_A) = kf(x_{Ai})$ ，两线交点 P_i 的横坐标 x_{Ai} ，即为该釜的转化率。

方法步骤如下：①根据动力学方程 $(-r_A) = kf(x)$ 之关系，



在 $x_A - (-r_A)$ 坐标图上作出曲线 MN ；②根据第一釜物料衡算式， $x_{A_{i-1}} = 0$ ，过坐标原点，作斜率为 c_{A0}/τ 的直线，与 MN 曲线交于 P_1 点， P_1 点的横坐标 x_{A1} 为第一釜出口转化率；③若各个反应器体积相等，以 x_{A1} 为起点， c_{A0}/τ 为斜率，作直线 $x_{A1}P_2$ ，交 MN 曲线于 P_2 点， P_2 点横坐标即为 x_{A2} ；④依次类推，一直到所得 x_{A_i} 值达到要求的出口转化率为止。当釜数一定时，达到一定转化率需要确定有效容积 V_R 或体积流量 V_0 时（即确定 τ_i ），可试差得到。

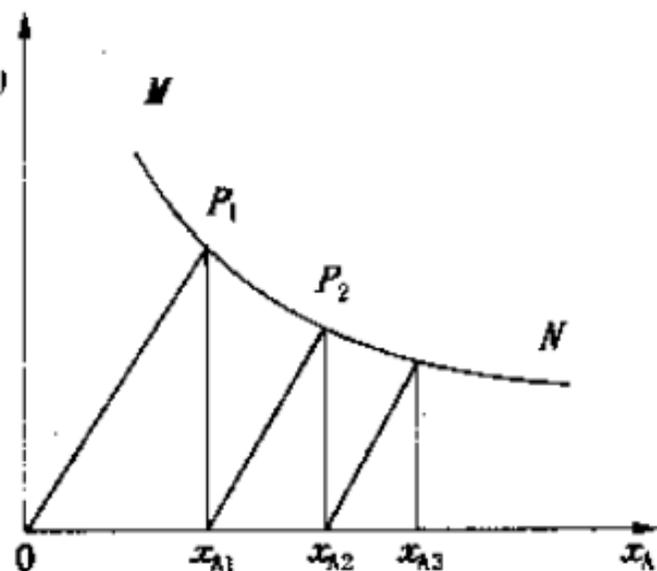


图 3-13 转化率与反应速度关系



例3.7

解：图中的数据以 r_A 对 X_A 作图的结果，所得动力学曲线因釜的反应体积未知。故物料衡算线的斜率未定，只得采用视差法。作图，N'S'为第二釜的出釜物料衡算线，同理做出第三釜的物料衡算线P'Q'，P'点对应的转化率即为第三釜的出口转化率，表如下

X_A	$r_A \times 1000$	X_A	$r_A \times 1000$	X_A	$r_A \times 1000$
0	18.97	0.15	13.46	0.30	8.17
0.05	17.11	0.20	11.68	0.25	9.91
0.10	15.28	0.30	9.91	0.40	4.76



因为物料的斜率等于 c_{A0}/τ ，故又可以从图中量出OM的斜率来求 τ ，OM的斜率为 $0.0813\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$

$$c_{A0}/\tau = 0.0813\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$$

$$\tau = 3.908/0.0813 = 48\text{min}$$

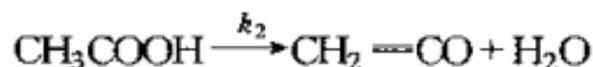
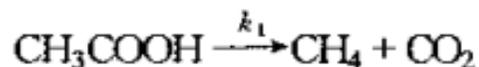
由空时的定义可以求出反应体积

$$V_r = Q_0\tau = 4.155(48/60) = 3.324\text{m}^3$$

$$\text{总反应体积为 } 3(3.324) = 9.972\text{m}^3$$



例题 3.5 在一间歇恒容反应器中,高温裂解乙酸制取烯酮,反应式为



910℃时, $k_1 = 4.80\text{s}^{-1}$, $k_2 = 7.48\text{s}^{-1}$ 且进料中无产物。试求

- (1) 乙酸反应掉 99% 时所需时间;
- (2) 此温度下烯酮的选择性。

解 (1) A 代表乙酸, B 代表甲烷, R 代表目的产物烯酮。由题给条件可知, 两个平行反应均为 1 级, 故反应物 A 的消耗速率

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A \Rightarrow \frac{dX_A}{dt} = (k_1 + k_2)(1 - X_A)$$

将上式积分即得时间与转化率的函数式, 并代入有关数值可得反应时间

$$(k_1 + k_2)t = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = \ln \frac{1}{1 - X_A}$$
$$t = \frac{\ln \frac{1}{1 - X_A}}{k_1 + k_2} = \frac{\ln \frac{1}{1 - 0.99}}{4.8 + 7.48} = \frac{4.605}{12.28} = 0.375\text{s}$$

(2) 由于两个平行反应均为 1 级, 故可将式(2.41)进行简化得

$$S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} = \frac{7.48}{4.8 + 7.48} = 60.91\%$$



例题 3.6 采用连续釜式反应器来实现例 3.2 的反应,若保持其空时为 3 h,则组分 A 的最终转化率是多少? P 的收率又是多少?

解 由式(3.41)可分别列出 A 及 P 的物料衡算式为

$$\tau = \frac{V_{\text{r}}}{Q_0} = \frac{c_{A0} - c_A}{2c_A - c_A^2} \quad (\text{a})$$

同理得 P 的物料衡算式

$$\tau = \frac{c_P}{2c_A} \quad (\text{b})$$

将 $\tau = 3\text{h}$, $c_{A0} = 2\text{kmol/m}^3$ 代入式(a)中,整理后有

$$3c_A^2 + 7c_A - 2 = 0$$

解此二次方程得反应器出口组分 A 的浓度

$$c_A = 0.2573\text{kmol/m}^3$$

另一根为负值,舍去,故 A 的最终转化率



$$X_{Af} = \frac{2 - 0.2573}{2} = 0.8714$$

将 c_A 值代入式(b)得 P 的浓度

$$c_P = 2 \times 3 \times 0.2573 = 1.544 \text{ kmol/m}^3$$

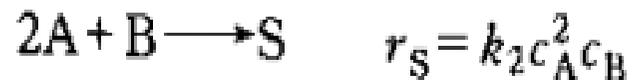
所以 P 的收率

$$Y_P = \frac{1.544}{2} = 0.772$$

由此可见,当连续釜式反应器的空时与间歇釜的反应时间相同时,两者的转化率和收率都不相等,因此在进行反应器放大时,这点必须予以足够的注意。另外在本情况下连续操作时的收率大于间歇操作,这是由于 A 的浓度低有利于目的产物 P 的生成之故。



习题 3.7 拟设计一反应装置等温进行下列液相反应



目的产物为 R, B 的价格远较 A 为贵且又不易回收。试问

- (1) 如何选择原料配比?
- (2) 若采用多段全混反应器串联, 何种加料方式最好?
- (3) 若用半间歇反应器, 加料方式又如何?



解题思路 首先由式(2.40)

$$S = \mu_{RA} \frac{\mathcal{R}_R}{|\mathcal{R}_A|} \quad (2.40)$$

求出瞬时选择性的表达式:

$$S = \left| \frac{\nu_A}{\nu_R} \right| \frac{r_R}{|R_A|} = \frac{k_1 c_A c_B^2}{k_1 c_A c_B^2 + 2k_2 c_A^2 c_B} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2 c_A}{k_1 c_B}}$$

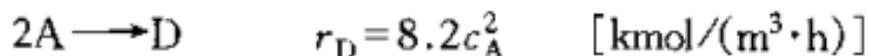
(1)由上式知,欲使 S 增加,需使 c_A 低, c_B 高。但由于 B 的价格高且不易回收,故应当采用的措施是……。

(2)这时仍要保证 c_B 高, c_A 低,故可用多釜串联方式。

(3)用半间歇反应器,若欲使 c_B 高, c_A 低,可以将 B 一次先加入反应器,而 A 则……。



习题 3.9 在间歇反应器中等温进行下列液相反应



式中, r_R, r_D 分别为产物 R 和 D 的生成速率。反应用的原料为 A 与 B 的混合液, 其中 A 的浓度为 $2\text{kmol}/\text{m}^3$ 。

- (1) 计算 A 的转化率达 95% 时所需的反应时间;
- (2) A 的转化率为 95% 时, R 的收率是多少?
- (3) 若反应温度不变, 要求 D 的收率达 70%, 能否办到?
- (4) 改用全混流反应器操作, 反应温度与原料组成均不变, 保持空时与 (1) 的反应时间相同, A 的转化率能否达到 95%?
- (5) 在全混流反应器操作时, A 的转化率如仍要达到 95%, 其他条件不变, R 的收率是多少?
- (6) 若采用半间歇反应操作, B 先放入反应器内, 开始反应时 A 按 (1) 计算的时间匀速加入反应器内进行反应, 假定 B 的量为 1m^3 , A 为 0.4m^3 , 试计算 A 加完时, 组分 A 所能达到的转化率及 R 的收率。



解题思路 (1)本题已在习题 2.9 中求出,不再重复。

因为

$$S_R = \frac{dc_R/dt}{-dc_A/dt} = -\frac{dc_R}{dc_A}$$

(2) 产物 R 的收率为 c_R 与 c_{A0} 的比值,

故

$$c_R = \int_{c_{A0}}^{c_A} (-S_R)dc_A$$

(3) 若 A 的转化率仍为 95%,且温度为常数,则 D 的瞬时选择性用下式表示:

$$S_D = \frac{2 \times 8.2c_A}{1.6 + 16.4c_A}$$

D 的收率可用式(3.55)来计算。

(4)对全混流反应器,若 $\tau = t = 0.395 \text{ h}$,则用下式求解:

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{1.6c_A + 16.4c_A^2}$$

(5) 对全混流反应器,若 $X_A = 0.95$,则 R 的收率用下式求解:

$$Y_R = S_R X_{A1}$$

(6) 依题意知,半间歇反应器属于连续加料而间歇出料的情况。为了求组分 A 的转化率及 R 的收率,需要求出 A 及 R 的浓度随时间的变化关系。首先必须列出物系 A 和 R 的物料衡算式。



由已知条件可计算出 Q_0 和 c_{A0} 。将 A 和 R 组分的衡算式及反应体积随时间的变化关系整理成一阶微分方程组：

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{7 - c_A}{1 + t} - 1.6c_A - 16.4c_A^2$$

$$\frac{dc_R}{dt} = 1.6c_A - \frac{c_R}{1 + t}$$

代入初始条件，用龙格-库塔法进行数值求解。取步长 Δt ，直至 $t = 0.4\text{h}$ 为止。用 $t = 0.4\text{h}$ 时的 c_A, c_R 可以进行 A 的转化率及 R 的收率的计算。

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{c_{A0}V_A - c_A V}{c_{A0}V_A}$$

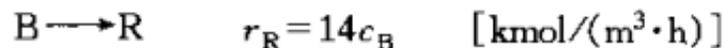
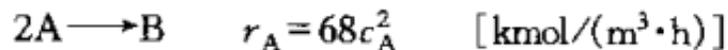
同理可以计算出 R 的收率

$$Y_R = \frac{c_R V}{c_{A0} V_A}$$

式中， V 为反应结束时物料的体积； V_A 为加入 A 的体积。



习题 3.10 在两个串联的全混流反应器中进行等温液相反应



进料中组分 A 的浓度为 $0.2 \text{ kmol}/\text{m}^3$, 流量为 $4 \text{ m}^3/\text{h}$, 要求 A 的最终转化率为 90%, 试问

(1) 总反应体积的最小值是多少?

(2) 此时目的产物 B 的收率是多少?

(3) 如优化目标函数改为 B 的收率最大, 试讨论最终转化率为多少? 此时总反应体积最小值是多少?

解题思路 (1) 对于两釜串联反应器, 为使总反应体积最小, 必须求解第一釜出口转化率 X_{A1} 。

$$V_r = V_{r1} + V_{r2} = \frac{Q_0 c_{A0} X_{A1}}{k_1 c_{A0}^2 (1 - X_{A1})^2} + \frac{Q_0 c_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{k_1 c_{A0}^2 (1 - X_{A2})^2}$$

对上式求 $dV_r/dX_{A1} = 0$, 并将有关数值代入即可求得第一釜出口转化率。最后将有关数值代入上式即可计算出总反应体积的最小值。

(2) 首先要写出产物 B 的速率方程 \mathfrak{R}_B , 然后利用下式

$$V_{ri} = \frac{Q_0 (c_{Bi} - c_{Bi-1})}{(-\mathfrak{R}_{Bi})} \quad (i = 1, 2)$$

求得 c_{B1} 和 c_{B2} , 最后计算出产物 B 的收率



$$Y_B = \frac{2c_{B2}}{c_{A0}}$$

(3) 目标函数改为 B 的收率, 这时的计算步骤如下: 对于第 i 个釜, 组分 A, B 的衡算方程为

对 A:
$$\frac{c_{A_{i-1}} - c_{A_i}}{68c_{A_i}^2} = \tau_i$$

对 B:
$$\frac{c_{B_i} - c_{B_{i-1}}}{34c_{A_i}^2 - 14c_{B_i}} = \tau_i$$

当 $i=1$ 和 2 时, 得 4 个方程, 解这组方程可得 c_{A1}, c_{A2}, c_{B1} , 而 c_{B2} 为 τ_1, τ_2 的函数。

$$c_{B2} = f(c_{A0}, \tau_1, \tau_2)$$

由题意知, 欲使 c_{B2} 最大, 则需对上述二元函数求极值:

$$\frac{\partial c_{B2}}{\partial \tau_1} = 0 \quad \frac{\partial c_{B2}}{\partial \tau_2} = 0$$

联立上述两个方程可以求出 τ_1, τ_2 。题中已给出 Q_0 , 故由 $V_r = Q_0(\tau_1 + \tau_2)$ 可求出 c_{B2} 最大时反应器系统的总体积。将 τ_1, τ_2 代入 c_{B2} 的函数式即可求出 B 的最高浓度, 从而可进一步求出 $Y_{B, \max}$ 。将 τ_1, τ_2 代入 c_{A2} 的表达式求出 c_{A2} , 则由 $X_{A2} = (c_{A0} - c_{A2})/c_{A0}$ 可求出最终转化率。



习题 3.14 等温下进行 1.5 级液相不可逆反应 $A \rightarrow B + C$, 反应速率常数为 $5\text{m}^{1.5}/(\text{kmol}^{1.5} \cdot \text{h})$, A 的浓度为 $2\text{kmol}/\text{m}^3$, 进入反应装置的流量为 $1.5\text{m}^3/\text{h}$ 。试分别计算下列情况下 A 的转化率达 95% 时所需的反应体积。

- (1) 一个连续釜式反应器;
- (2) 两个等体积的连续釜式反应器串联;
- (3) 保证总反应体积最小的前提下, 两个连续釜式反应器并联。

解题思路 (1) 对于连续釜式反应器, 可利用式(3.47)计算其反应体积。

$$V_r = \frac{Q_0 c_{A0} X_A}{k c_{A0}^{1.5} (1 - X_A)^{1.5}}$$

(2) 对于两个等体积连续釜式反应器串联, 首先要求得第一釜的转化率, 才能计算出每一釜的反应体积。求解下面等式, 即可解得 X_{A1} , 算出每一釜的反应体积和总反应体积。

$$\frac{Q_0 c_{A0} X_{A1}}{k c_{A0}^{1.5} (1 - X_{A1})^{1.5}} = \frac{Q_0 c_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{k c_{A0}^{1.5} (1 - X_{A2})^{1.5}}$$

(3) 此时的情况同(1)。



3. 串联釜式反应器的最佳反应体积比

对单一反应，总反应体积为：

$$\begin{aligned} V_r &= V_{r1} + V_{r2} + \dots + V_{rN} \\ &= Q_0 c_{A0} \left[\frac{X_{A1} - X_{A0}}{-R_{A1}} + \frac{X_{A2} - X_{A1}}{-R_{A2}} \dots \frac{X_{AN} - X_{AN-1}}{-R_{AN}} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{\partial V_r}{\partial X_{Ap}} = 0, \quad P = 1, 2, \dots, N-1$$

据此求得各釜的转化率，从而求得 V_{rp} 此时 V_r 最小。

即：在釜数及最终转化率已规定情况下，为使总的反应体积最小，各釜反应体积存在一个最佳比例。



小结：串联釜式反应器进行 α 级反应：

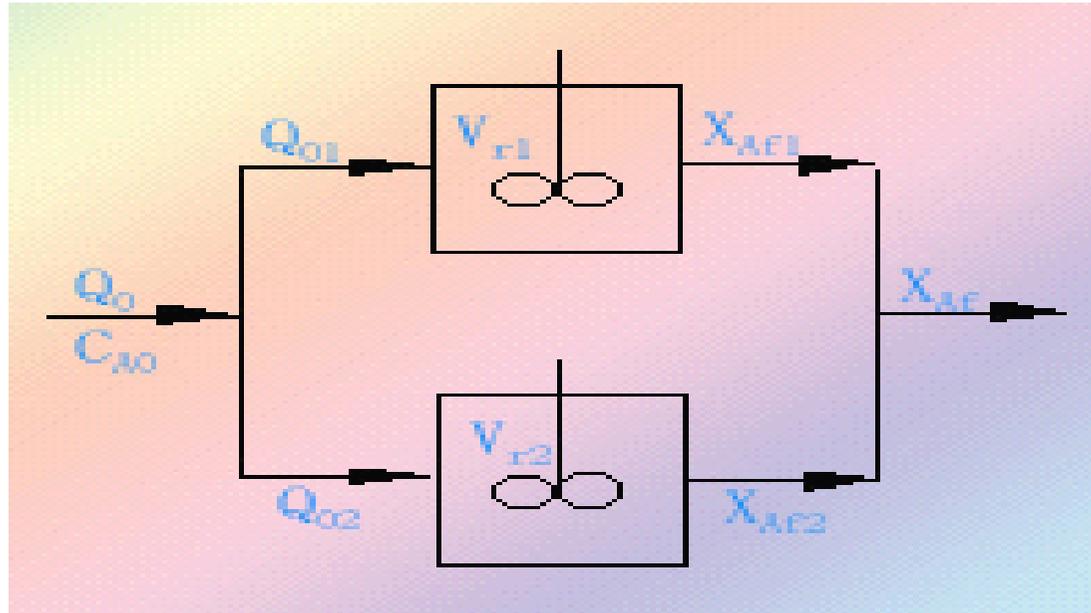
$\alpha > 1$ ， 各釜体积依次增大， 釜在前， 大釜在后。

$\alpha = 1$ ， 各釜体积相等。

$0 < \alpha < 1$ ， 各釜体积依次减小。

$\alpha = 0$ ， 串联总体积等于单釜体积。

$\alpha < 0$ ， 单釜优于串联釜



并联的釜式反应器

X_{Af} 与 Q_{01} , Q_{02} , X_{Af1} , X_{Af2} 有关



第五节 釜式反应器中复合反应的收率和选择性

对于复杂反应，目的产物的收率和选择性是非常重要的，反映了原料的有效利用程度。收率和选择性与反应器的型式，操作方式和操作条件密切相关。



1. 总收率与总选择性

$$S_{\text{瞬时}} = \mu_{pA} \frac{R_p}{(-R_A)} = \mu_{pA} \frac{dn_p}{(-dn_A)} = \frac{dY_p}{dX_A}$$

则:

$$dY_p = S dX_A$$

X_{Af} : 最终转化率

$$Y_{pf} = \int_0^{X_{Af}} S dX_A = S_o X_{Af}$$

S_o : 总选择性

Y_{pf} : 总收率或最终收率

$$S_o = \frac{1}{X_{Af}} \int_0^{X_{Af}} S dX_A$$

S : 瞬时选择性

Y_p : 瞬时收率



- 总选择性和转化率的关系取决于反应动力学，反应器形式和操作方式等。因此，同是釜式反应器，由于操作方式不同，虽然最终转化率一样，但最终收率却不一样。
- 当瞬时选择性随关键组分转化率增大而单调增加时，收率顺序：
间歇釜 < 多个连续釜串联 < 单一连续釜
- 当瞬时选择性随关键组分转化率增大而单调下降时，收率顺序：
间歇釜 > 多个连续釜串联 > 单一连续釜



注意:

- (1) 瞬时收率可能随时间变化。间歇反应器就是一例；
- (2) 对于连续反应器（在定态下操作），瞬时选择性不随，时间变化，但可能随位置变化，这时要用到总收率，其定义为：

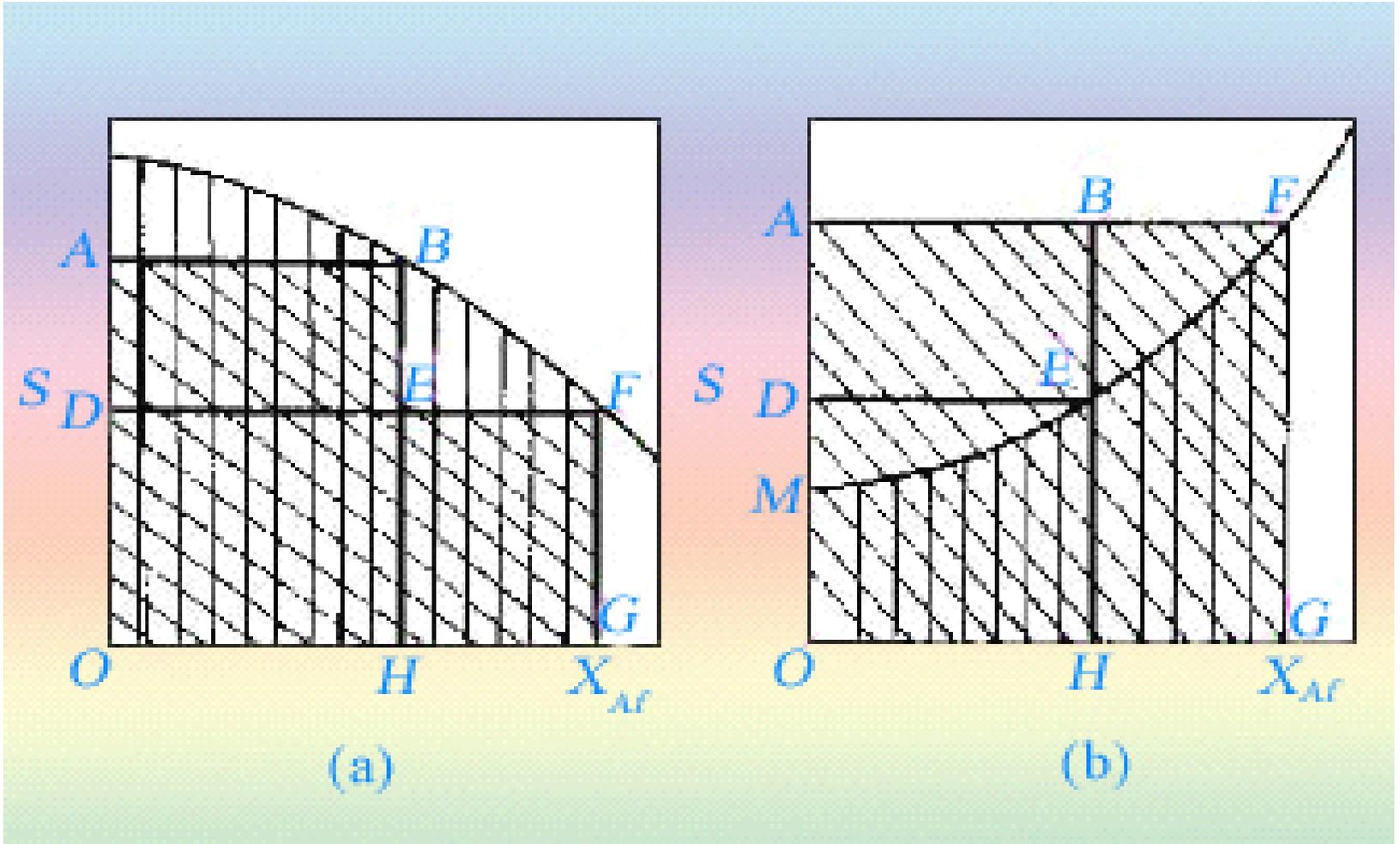
$$Y_{pf} = \int_0^{X_{Af}} S dX_A$$

Y_{pf} 是总收率，针对整个反应器而言的。如果用 S_0 表示总选择性(对整个反应而言)，那么

$$Y_{pf} = S_0 X_{Af}$$
$$S_0 = \frac{1}{X_{Af} - X_{A0}} \int_{X_{A0}}^{X_{Af}} S dX_A$$



讨论：(1) $X_A \uparrow$ 时, $S \downarrow$ 的情形



釜式反应器的最终收率



对于间歇釜式反应器

$$(Y_{Pf})_{\text{间}} = \int_0^{X_{Af}} S dX_A = \text{整个曲边梯形的积分面积}$$

对于连续釜式反应器

$$(Y_{Pf})_{\text{连}} = S_f X_{Af} = \text{矩形的面积}$$

从图中可以看出, 多釜串联系统介于间歇釜式反应器和连续釜式反应器之间, 即:

$$(Y_{Pf})_{\text{间}} > (Y_{Pf})_{\text{多个连续}} > (Y_{Pf})_{\text{连}}$$

(2) 对于 $X_A \uparrow$ 时, $S \uparrow$ 的情况结果恰恰与上面的相反 (不妨自己分析一下)。



2. 平行反应

设在釜式反应器中进行平行反应：



假设P为目的产物，则瞬时选择性为：

$$S = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{\alpha_2 - \alpha_1} C_B^{\beta_2 - \beta_1}} = \left(\frac{k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}}{k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1} + k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}} \right)$$



反应组分A和B的浓度 C_A 、 C_B ，以及温度 T 均对选择性 S 有影响。可以根据

$$\alpha_2 - \alpha_1 \quad \beta_2 - \beta_1 \quad \text{和} \quad E_2 - E_1$$

的相对大小，选择适当的反应组分浓度和温度，来提高反应的选择性 S 。

反应器中各组分的浓度与反应器型（釜式、管式……）、操作方式、加料浓度、原料配比，以及加料方式等因素密切相关。



例如：

- (1) 如果要求 C_A , $C_B \uparrow$ ，选择 (a) 间歇釜 (b) 多釜串联 (如果体积不等，从小到大排列 (c)) (请说出原因，为什么是这样的?)。
- (2) 如果要求 C_A , $C_B \downarrow$ ，单釜连续操作 (f)，如果串联最好从大 \rightarrow 小排列 (e) (为什么是这样呢?)。
- (3) 如果要求 $C_B \uparrow$, $C_A \downarrow$ ，选择 (d) B先加入，A流加。



例3.8 解：组分A和P的物料衡算如下：

$$\frac{V_r}{Q_0} = \frac{c_{A0} - c_A}{r_p + r_U}$$

$$\frac{V_r}{Q_0} = \frac{c_p}{r_p}$$

$$V_r / Q_0 = \tau, c_A = c_{A0} (1 - X_A), c_p = c_{A0} Y_p$$

$$\tau = \frac{X_A}{(k_1 + k_2)(1 - X_A)} = \frac{Y_p}{k_1(1 - X_A)}$$

$$X_A = \frac{(k_1 + k_2)\tau}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$$

$$Y_p = \frac{k_1\tau}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$$

$$\frac{dY_p}{dT} = \frac{\tau \left[(1 + k_2\tau) \frac{dk_1}{dT} - k_1\tau \frac{dk_2}{dT} \right]}{\left[1 + (k_1 + k_2)\tau \right]^2}$$



$$\text{令 } dY_p / dT = 0$$

$$(1 + k_2\tau) \frac{dk_1}{dT} - k_1\tau \frac{dk_2}{dT} = 0$$

$$\frac{dk_1}{dT} = \frac{d}{dT} A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = \frac{k_1 E_1}{RT^2}$$

$$\frac{dk_2}{dT} = \frac{k_2 E_2}{RT^2}$$

$$(1 + k_2\tau) E_1 = k_2 E_2 \tau$$

将阿累尼乌斯方程代入整理后得

$$\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) = A_2 \tau \left(\frac{E_2}{E_1} - 1\right)$$

$$T = \frac{E_2}{R \ln \left[A_2 \tau \left(\frac{E_2}{E_1}\right) \right]}$$

代入数值，得T=389.3K



3、连串反应

假设如下的连串反应均为一级，P为目的产物



在等温连续釜式反应器中，如何得到最大的P的收率？



首先根据物料衡算式，有

$$\frac{V_r}{Q_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} (dV=0) \Rightarrow C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau}$$

和

$$\frac{V_r}{Q_0} = \frac{(C_p - 0)}{k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_p} \Rightarrow C_p = k_1 \cdot \tau \cdot C_A - k_2 \cdot \tau \cdot C_p$$



即
$$C_p = \frac{k_1 \tau C_A}{1 + k_2 \tau} = \frac{k_1 \tau C_A}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

这样就可以得到:

$$\left(Y_p \right) = \frac{C_p}{C_{A0}} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

由导数

$$\frac{dY_p}{d\tau} = 0 \Rightarrow \begin{cases} \tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \\ \tau_{opt} = \frac{1}{k_1} \quad k_1 = k_2 \end{cases}$$



最佳收率为：

$$\begin{cases} (Y_P)_{\max} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2} \\ (Y_P)_{\max} = \frac{1}{4} = 0.25 \quad k_1 = k_2 \end{cases}$$

目的产物收率与组成的关系可以表示为：

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} = \frac{1 - C_A / C_{A0}}{k_1 C_A / C_{A0}} = \frac{X_A}{k_1 (1 - X_A)}$$

即

$$Y_P = \frac{C_P}{C_{A0}} = \frac{k_1 X_A (1 - X_A)}{k_2 X_A + k_1 (1 - X_A)}$$

当 $k_1 = k_2$ 时，

$$Y_P = X_A (1 - X_A)$$



对于间歇釜式反应器，则有：

$$\begin{cases} Y_P = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [(1 - X_A)^{k_2/k_1} - (1 - X_A)], & k_1 \neq k_2 \\ Y_P = (X_A - 1) \ln(1 - X_A) & k_1 = k_2 \end{cases}$$

目的产物P的最佳收率

$$\begin{cases} (Y_P)_{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} & (k_1 \neq k_2) \\ (Y_P)_{\max} = \frac{1}{e} = 0.368 & (k_1 = k_2) \end{cases}$$



釜式反应器最佳收率比较

连续

$$\begin{cases} (Y_p)_{\max} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2} \\ (Y_p)_{\max} = \frac{1}{4} = 0.25 \quad k_1 = k_2 \end{cases}$$

间歇

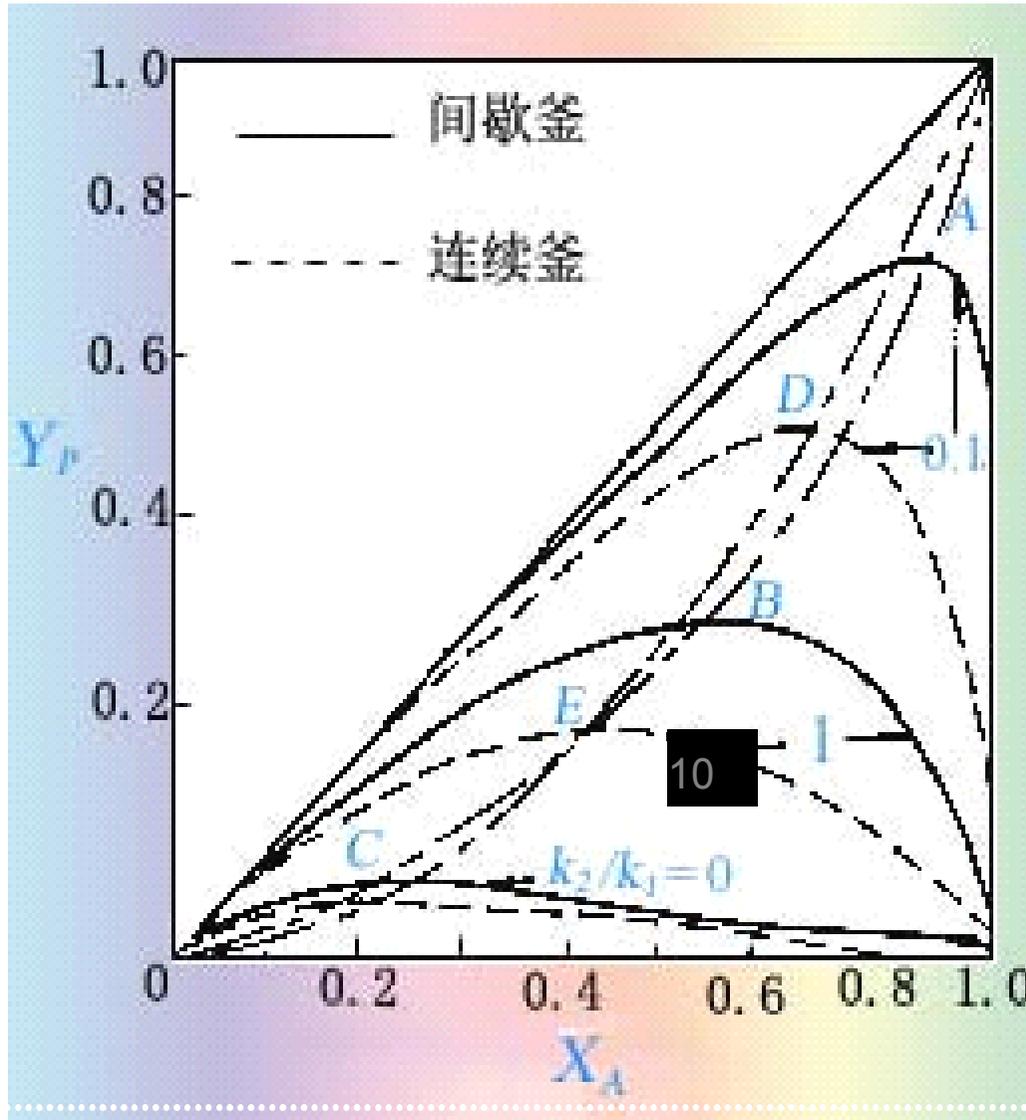
$$\begin{cases} (Y_p)_{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \quad (k_1 \neq k_2) \\ (Y_p)_{\max} = \frac{1}{e} = 0.368 \quad (k_1 = k_2) \end{cases}$$

$$Y_p = \frac{k_1 X_A (1 - X_A)}{k_2 X_A + k_1 (1 - X_A)}$$

$$Y_p = X_A (1 - X_A) \quad \text{当 } k_1 = k_2 \text{ 时}$$

$$\begin{cases} Y_p = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [(1 - X_A)^{k_2/k_1} - (1 - X_A)], \quad k_1 \neq k_2 \\ Y_p = (X_A - 1) \ln(1 - X_A) \quad k_1 = k_2 \end{cases}$$

请看图下图，对比间歇和连续釜式反应器性能的差别。



在相同条件下，

$$Y_{PB} > Y_{PM}$$

应该特别关注最大收率的轨迹线。

间歇及连续釜式反应器进行连串反应时的转化率和收率



注意

- 可以通过改变操作温度的办法来改变 k_2/k_1 的相对大小，但无论 E_2 和 E_1 相对大小如何，一般采用较高的反应温度，以提高反应器的生产程度；
- 可以使用催化剂来改变 k_2/k_1 当然，如果Q是目的产物，问题就简单多了。采用反应时间 $t \uparrow$ 、空时 $\tau \uparrow$ 的办法即可。



例3.9 解：以A,B,M分别代表氨，一甲胺，甲醇，作A,B的物料衡算

$$V_r = \frac{Q_0 (c_{A0} - c_A)}{k_1 c_A c_M}, V_r = \frac{Q_0 c_B}{k_1 c_A c_M - k_2 c_B c_M}$$

$$\frac{c_{A0} - c_A}{c_B} \left(1 - \frac{k_2 c_B}{k_1 c_A} \right) = 1$$

$$\text{又 } c_A = c_{A0} (1 - X_A), c_B = c_{A0} Y_B$$

$$Y_B = \frac{k_1 X_A (1 - X_A)}{k_2 X_A + k_1 (1 - X_A)}$$

$$\frac{dY_B}{dX_A} = \frac{1 - 2X_A - (k_2 / k_1 - 1) X_A^2}{[1 + (k_2 / k_1 - 1) X_A]^2}$$

$$\text{令 } dY_B / dX_A = 0$$

$$1 - 2X_A - (k_2 / k_1 - 1) X_A^2 = 0$$

$$X_A = 0.548, \therefore Y_{B(MAX)} = 0.3004 \dots Y_{B(MAX) \text{ 间歇}} = 0.4406$$



例：在一个体积为300 L的反应器中，86℃等温下将浓度为3.2kmol/m³ 的过氧化氢异丙苯溶液分解：生产苯酚和丙酮。该反应为1级反应，反应温度下反应速率常数等于0.08 s⁻¹，最终转化率达98.9%，试计算苯酚的产量。

- (1) 如果这个反应器是间歇操作反应器，
并设辅助操作时间为15 min；
- (2) 如果是全混反应器；
- (3) 试比较上述两问的计算结果；
- (4) 若过氧化氢异丙苯浓度增加一倍，
其他条件不变，结果怎样？



解 (1) $t = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} dX_A / R_A = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} dX_A / kC_{A0}(1 - X_A)$

$$[\ln 1 / (1 - X_A)] / k = 56.37 \text{ s} = 0.94 \text{ min}$$

$$V_r = Q_0 (t + t_0) = 300 \text{ L}$$

$$Q_0 = 300 / 15.94 = 18.82 \text{ L/min}$$

苯酚浓度 $C_{\text{苯酚}} = C_{A0} X_A = 3.2 \times 0.989 = 3.165 \text{ mol/l}$

苯酚产量 $Q_0 C_{\text{苯酚}} = 18.82 \times 3.165 = 59.56 \text{ mol/min} = 335.9 \text{ kg/h}$

(2) 全混流反应器

$$V_r = Q_0 C_{A0} X_{Af} / [k C_{A0} (1 - X_{Af})] = Q_0 X_{Af} / [k (1 - X_{Af})]$$

$$Q_0 = V_r k (1 - X_{Af}) / X_{Af} = 0.2669 \text{ 1/s} = 16.02 \text{ 1/min}$$

苯酚产量 $Q_0 C_{\text{苯酚}} = 16.02 \times 3.1648 = 50.69 \text{ mol/min} = 285.9 \text{ kg/h}$

(3) 说明全混流的产量小于间歇流的产量，这是由于全混流中反应物浓度低，反应速率慢的原因。

(4) 由于该反应为一级反应，由上计算可知，无论式间歇流或全混流反应器，其原料处理量不变，但由于 C_{A0} 浓度增加一倍，故 $C_{\text{苯酚}}$ 也

增加一倍，故上述两个反应器中苯酚的产量均增加一倍。

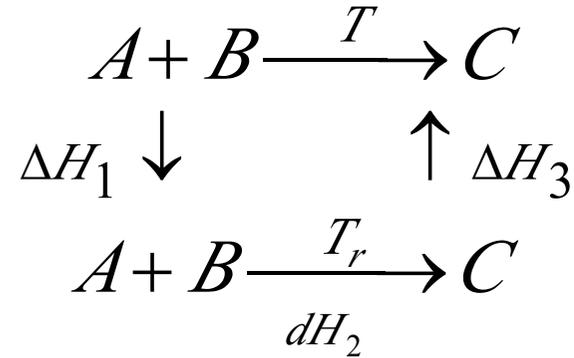


第六节 变温间歇釜式反应器

间歇釜式反应器做到等温操作很困难，当热效应小时，近似等温可以办到，如果热效应大时，很难做到；温度会影响到 X_A, Y_p, r 和反应器的生产强度等，很多时候变温的效果更好。



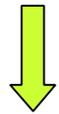
变温间歇操作的热量衡算



根据热力学第一定律，反应器的热量衡算为：

$$q = \Delta U$$

即：与环境交换的热=内能的变化



用焓变代替内能的变化

$$q = \Delta H$$



间歇釜式反应器

$$dq = dH$$

T_r 为计算的基准温度



$$\Delta H_1 = m_t \int_T^{T_r} c_{pt} dt \approx m_t \bar{c}_{pt} (T_r - T)$$

$$\Delta H_3 = m_t \int_T^{T_r + dT} c_{pt} dt \approx m_t \bar{c}_{pt} (T + dt - T_r)$$

$$dH_2 = \Delta H_r (-R_A) V_r dt \quad (\text{单一反应})$$

$$dH = \Delta H_1 + dH_2 + \Delta H_3 \quad m_t \text{为反应物的质量}$$
$$= m_t \bar{c}_{pt} dT + \Delta H_r (-R_A) V_r dt \quad c_{pt} \text{为反应物的比热容}$$

\bar{c}_{pt} 为温度 $T \rightarrow T_r$ 间的平均比热容



$$\text{又: } dq = UA_h(T_c - T)dt$$

$$\therefore m_t c_{pt} \frac{dT}{dt} = UA_h(T_c - T) - \Delta H_r V_r (-R_A)$$



$$n_{A0} \frac{dX_A}{dt} = (-R_A) V_r$$

$$\therefore m_t c_{pt} \frac{dT}{dt} = UA_h(T_c - T) - n_{A0} \Delta H_r \frac{dX_A}{dt}$$

式中: U为总传热系数
A_h为传热面积
T_c为环境温度

讨论

等温反应

$$UA_h(T_c - T) = \Delta H_r V_r (-R_A)$$

绝热反应

$$T - T_0 = \frac{n_{A0} (-\Delta H_r)}{m_t c_{pt}} X_A$$



第七节 连续釜式反应器的定态操作

1. 连续釜式反应器的热量衡算式

定态操作热量衡算式为： $q = \Delta H$

$$Q_0 \rho \bar{c}_{pt} (T - T_0) + (\Delta H_r)_{T_0} (-R_A) V_r = UA_h (T_c - T)$$

\uparrow
 ΔH

\uparrow
 q

$$Q_0 [\rho \bar{c}_{pt} (T - T_0) + (\Delta H_r)_{T_0} c_{A0} X_A] = UA_h (T_c - T)$$

$$T - T_0 = \lambda X_A$$

对绝热反应，有 $T - T_0 = \frac{c_{A0} X_A (-\Delta H_r)_{T_0}}{\rho \bar{c}_{pt}}$ $\lambda = \frac{c_{A0} (-\Delta H_r)}{\rho \bar{c}_{pt}}$

λ : 绝热温升，表示当反应物A全部转化时物系温度的变化。



2. 连续釜式反应器的定态热稳定性

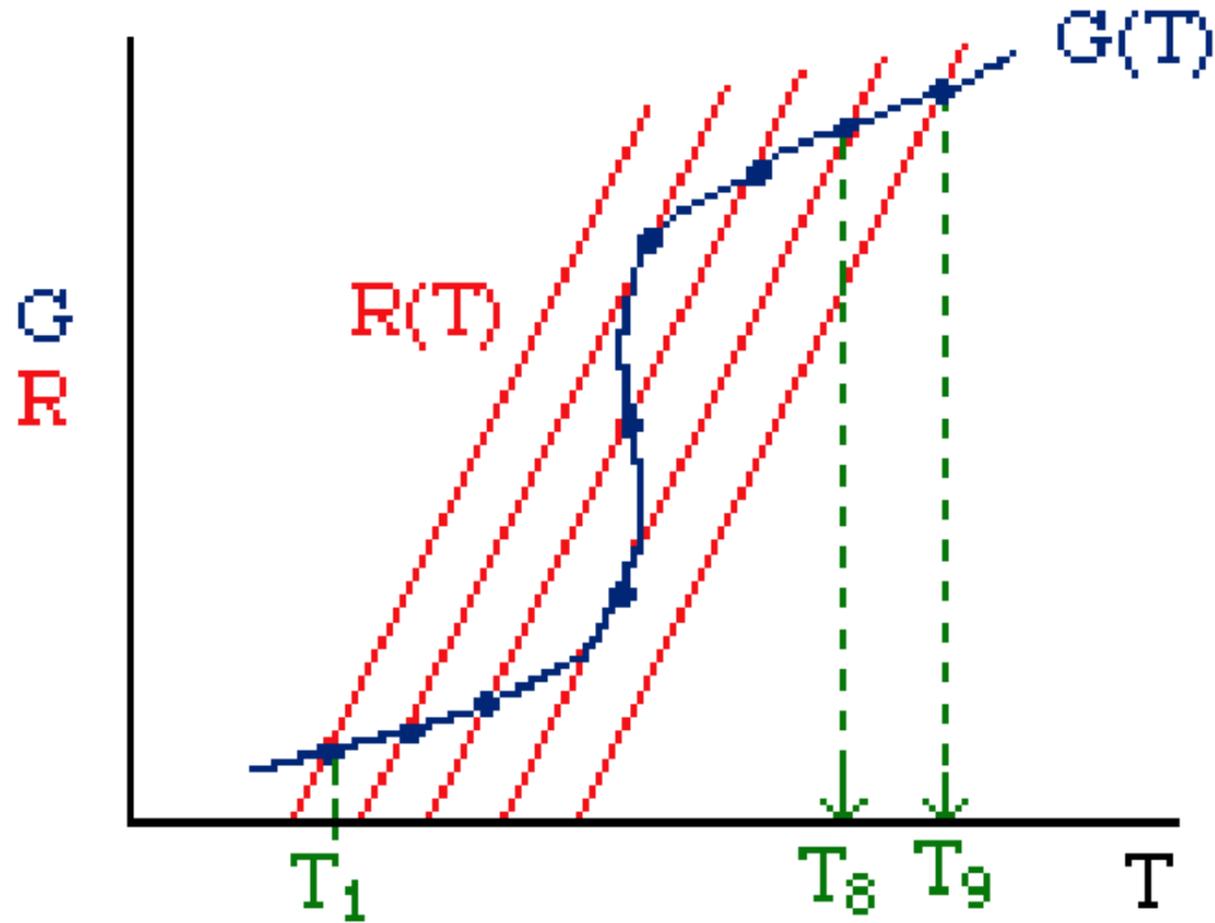
定态下操作的连续釜式反应器，其操作温度和所达到的转化率应满足物料及热量衡算式。

物料衡算式: $V_r = \frac{Q_0 X_A}{A \exp[-E/RT](1 - X_A)}$

热量衡算式: $X_A = \frac{A\tau \exp(-E/RT)}{1 + A\tau \exp(-E/RT)} \dots \dots \tau = \frac{V_r}{Q_0}$

$$Q_0 \bar{\rho} \bar{c}_{pT} (T - T_0) + V_r (-\Delta H_r)_{T_0} A \exp(-E/RT) c_{A0} (1 - X_A) = UA_h (T_c - T)$$

$$q_r = Q_0 \bar{\rho} \bar{c}_{pT} (T - T_0) + UA_h (T - T_c) = \frac{V_r c_{A0} (-\Delta H_r)_{T_0} A \exp(-E/RT)}{1 + A\tau \exp(-E/RT)} = q_g$$





例3.12

解：反应温度和转化率的关系为

$$T - 236 = \frac{4.55 \times 33.5 \times 10^3}{1980} X_A$$

$$X_A = 0.01299 T - 4.235$$

$$V_r = \frac{Q_0 c_{A0} X_{Af}}{k c_A c_B}, \text{代人数值化简}$$

$$\frac{(T - 326) \exp(12628 / T)}{(403 - T)(416.4 - T)} = 2.146 \times 10^{13}$$

用试差法求解上述方程， $T = 364.4 K$

此即反应器出口物料温度，也是定态下的反应温度，

$$X_{Af} = 0.01299 \times 364.4 - 4.235 = 49.86\%$$



本章回顾

- ★等温间歇釜式反应器的计算（单一反应、平行与连串应）
- ★连续釜式反应器的计算。
- ★空时和空速的概念及其在反应器设计计算中的应用。
- ★连续釜式反应器的串联和并联。
- ★釜式反应器中平行与连串反应选择性的分析，连接和加料方式的选择。
- ★连续釜式反应器的热量衡算式的建立与应用。



基本公式

1. 釜式反应器的物料衡算式

连续釜式反应器的物料衡算式为

$$Q_0 c_{i0} = Q c_i - \mathfrak{R}_i V_i + \frac{dn_i}{dt} \quad i = 1, 2, \dots, K$$

间歇釜式反应器的物料衡算式为

$$- V_r \sum_{j=1}^M v_{ij} \bar{r}_j + \frac{dn_i}{dt} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, K$$



2. 等温间歇釜式反应器的计算(单一反应)

物料衡算式为

$$-V_r \mathfrak{R}_A - n_{A0} \frac{dX_A}{dt} = 0$$

恒容过程的反应时间

$$t = c_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-\mathfrak{R}_A)}$$

其反应速率可表示为

$$(-\mathfrak{R}_A) = r_A = kc_A^a = kc_{A0}^a (1 - X_A)^a$$

对1级不可逆反应则有

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X_{Af}}$$



间歇反应器的反应体积

$$V_r = Q_0(t + t_0)$$

反应器的实际体积

$$V = \frac{V_r}{f} \quad (f \text{ 为装填系数})$$

对于反应



间歇反应的最优反应时间由式(3.17)确定:

$$\frac{dc_R}{dt} = \frac{c_R}{t + t_0}$$



3. 等温间歇釜式反应器的计算(复合反应)

平行反应:



组分 A 的物料衡算式为

$$V_r(k_1 + k_2)c_A + \frac{dn_A}{dt} = 0$$

组分 P 的物料衡算式为

$$-V_r k_1 c_A + \frac{dn_P}{dt} = 0$$

组分 Q 的物料衡算式为

$$-V_r k_2 c_A + \frac{dn_Q}{dt} = 0$$

恒容过程的反应时间

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

产物浓度

$$c_P = \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

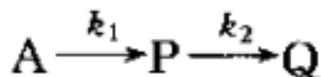
$$c_Q = \frac{k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$



同时进行 M 个 1 级反应时, 各个反应产物的浓度

$$c_i = \frac{k_i c_{A0}}{\sum_1^M k_j} \left[1 - \exp\left(-t \sum_1^M k_i\right) \right] \quad i = 1, 2, \dots, M$$

连串反应:



$$r_A = k_1 c_A \quad r_Q = k_2 c_P$$

产物 P 的浓度

$$c_P = \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2} \left[\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t) \right]$$

产物 Q 的浓度

$$c_Q = c_{A0} \left[1 + \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_1 - k_2} \right]$$

最佳反应时间(P 的收率最大)

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



4. 连续釜式反应器的反应体积

单一反应的反应体积

$$V_r = \frac{Q_0 c_{A0} X_{Af}}{-R_A(X_{Af})}$$

复合反应的反应体积

$$V_r = \frac{Q_0 (c_i - c_{i0})}{\sum_{j=1}^M \nu_{ij} \bar{r}_j} \quad i = 1, 2, \dots, K$$

连续釜式反应器的空时

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = \frac{\text{反应体积}}{\text{进料体积流量}}$$

空速

$$S_v = \frac{1}{\tau}$$



5. 连续釜式反应器的串联与并联

在进行 1 级反应时,若各釜的体积相等、操作温度相同即反应速率常数相同并用 k 表示时,最终转化率与单个釜的空时关系表示为

$$\tau = \frac{1}{k} \left[\left(\frac{1}{1 - X_{AN}} \right)^{\frac{1}{N}} - 1 \right] \quad (3.50)$$

式(3.52)采用作图法求取串联釜式反应器各釜的出口转化率。

$$[-\mathfrak{R}_A(X_{AP})] = \frac{C_{A0}}{\tau_P} X_{AP} - \frac{C_{A0}}{\tau_P} X_{AP-1} \quad P = 1, 2, \dots, N-1 \quad (3.52)$$

总反应体积最小的条件为

$$\frac{1}{(-\mathfrak{R}_{AP+1})} - \frac{1}{(-\mathfrak{R}_{AP})} = (X_{AP} - X_{AP-1}) \frac{\partial [1/(-\mathfrak{R}_{AP})]}{\partial X_{AP}} \quad P = 1, 2, \dots, N-1 \quad (3.53)$$



6. 釜式反应器中复合反应的收率与选择性

复合反应的瞬时选择性

$$S = \mu_{PA} \frac{r_P}{(-r_A)} = \frac{dY_P}{dX_A}$$

总选择性

$$S_0 = \frac{1}{X_{Af}} \int_0^{X_{Af}} S dX_A$$

总收率

$$Y_{Af} = \int_0^{X_{Af}} S dX_A$$

转化率、收率与选择性的关系为

$$Y_{Pf} = S_0 X_{Af}$$

平行反应:



当目的产物为 P 时,其瞬时选择性为

$$S = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A^{\alpha_2 - \alpha_1} c_B^{\beta_2 - \beta_1}}$$



当进行 1 级不可逆反应时, P 的最大收率为

$K_1=k_2$
 $Y_{P,M,max}=0.25$
 $Y_{B,M,max}=0.368$

连续釜式: $(Y_{P,M})_{max} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2}$

间歇釜式: $(Y_{P,B})_{max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \quad k_1 \neq k_2$

转化率与收率的关系为

连续釜式: $Y_{P,M} = \frac{k_1 X_A (1 - X_A)}{k_2 X_A + k_1 (1 - X_A)}$

间歇釜式: $Y_{P,B} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [(1 - X_A)^{k_2/k_1} - (1 - X_A)]$
 $k_1 \neq k_2$



8. 变温间歇釜式反应器

反应物系从 $t \rightarrow t + dt$ 时间内焓变为

$$m_t \bar{C}_{pt} dT + \Delta H_r (-\mathfrak{R}_A) V_r dt$$

反应物系与环境交换的热量为

$$UA_h (T_C - T) dt$$

间歇反应器温度与时间的关系为

$$m_t \bar{C}_{pt} \frac{dT}{dt} = UA_h (T_C - T) - \Delta H_r V_r (-\mathfrak{R}_A)$$

间歇反应器温度与转化率关系为

$$m_t \bar{C}_{pt} \frac{dT}{dt} = UA_h (T_C - T) - n_{A0} \Delta H_r \frac{dX_A}{dt}$$

绝热操作方程为

$$T - T_0 = \frac{n_{A0} (-\Delta H_r)}{m_t \bar{C}_{pt}} X_A \quad (\bar{C}_{pt} \text{ 视为常数})$$



9. 连续釜式反应器的定态操作

热量衡算式为

$$Q_0 \rho \bar{C}_{pt} (T - T_0) + (\Delta H_r)_{T_0} (-\mathfrak{R}_A) V_r = UA_b (T_C - T)$$

绝热操作方程为

$$T - T_0 = \frac{c_{A0} (-\Delta H_r)_{T_0} X}{\rho \bar{C}_{pt}} \quad (3.90)$$

式中, $(-\Delta H_r)$ 是进口温度下的反应热(也是反应温度, 而间歇釜的反应温度是变化的), 当 \bar{C}_{pt} 为常数时, 绝热方程可写成

$$T - T_0 = \lambda X_A$$

定态操作时,

移热速率

$$q_r = Q_0 \rho \bar{C}_{pt} (T - T_0) + UA_b (T - T_C) \quad (3.95)$$

放热速率

$$q_g = \frac{V_r c_{A0} (-\Delta H_r)_{T_0} A \exp[-E/(RT)]}{1 + A\tau \exp[-E/(RT)]} \quad (3.96)$$

定态操作点应满足

$$q_r = q_g$$

在定态点处, 当 $\frac{dq_r}{dT} < \frac{dq_g}{dT}$ 时, 该点为不稳定的定态点; 反之此点是稳定的定态点。



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程程

本章习题

P92

3.1 3.2 3.4 3.5

3.9 3.10 3.12 3.13

3.15 3.17 3.18 3.21