



武汉工程大学  
Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

## 第四章 管式反应器

## Chapter 4 The Pipe Reactors



武汉工程大学  
Wuhan Institute of Technology



The Pipe Reactors



**第一节 理想流动模型**

Ideal Flow Models

**第二节 等温管式反应器的计算**

Calculation Of Isothermal Pipe Reaction

**第三节 管式与釜式反应器反应体积的比较**

Comparison Of Reaction Volume Between  
Pipe & Tank Reactors

**第四节 循环反应器**

Recycle Reactors

**第五节 变温管式反应器的计算**

Calculation Of Nonisothermal Pipe Reaction



**本章将涉及到如下的具体内容：**

1. 活塞流模型的基本假定
2. 等温管式反应器设计与分析
3. 管式反应器与釜式反应器的性能比较
4. 循环管式反应器的分析计算
5. 管式反应器的变温操作



## 第一节 理想流动模型

# Ideal Flow Models

### 1. 基本概念

- 流动模型：是反应器中流体流动与返混情况的描述，这一状况对反应结果有非常重要的影响。
- 返混：在流体流动方向上停留时间不同的流体粒子之间的混合称为返混，也称为逆向混合。



● 活塞流模型 Plug Flow Models (平推流) :

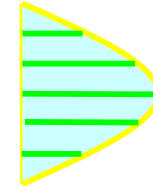
① 基本假定:

(1) 径向流速分布均匀, 所有粒子以相同的速度从进口向出口运动。

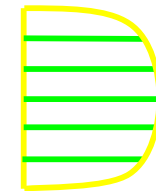
(2) 轴向上无返混

符合上述假设的反应器, 同一时刻进入反应器的流体粒子必同一时刻离开反应器, 所有粒子在反应器内停留时间相同。

② 特点: 径向上物料的所有参数都相同, 轴向上不断变化。



层流



湍流



活塞流



- 全混流模型 Mixed Flow Models:

- ① 基本假定:

径向混合和轴向返混都达到最大符合此假设的反应器，物料的停留时间参差不齐。

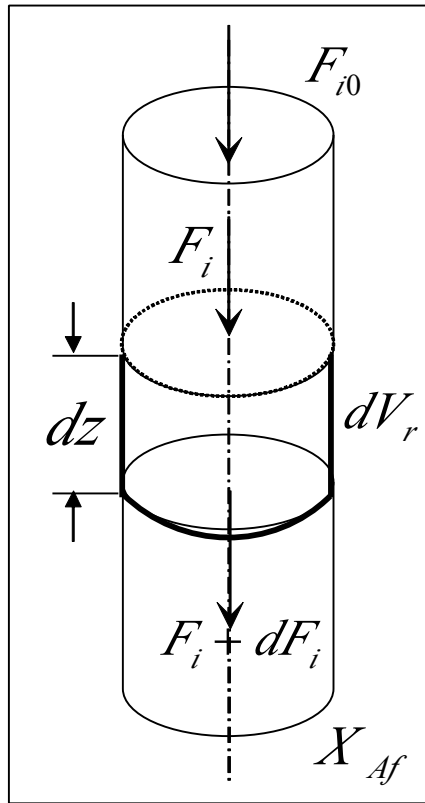
- ② 特点:

反应物系的所有参数在径向上均一，轴向上也均一，即：各处物料均一，均为出口值

- 管径较小，流速较大的管式反应器——可按活塞流处理
- 剧烈搅拌的连续釜式反应器——可按全混流处理



## 第二节 等温管式反应器的设计 Design Of Isothermal Tubular Reaction



- 单一反应 A Single Reaction

进入量 = 排出量 + 反应量 + 累积量

$$F_i = (dF_i + F_i) + (-R_i) dV_r + 0$$

$$\frac{dF_i}{dV_r} = R_i$$

$$\frac{dF_A}{dV_r} = R_A$$

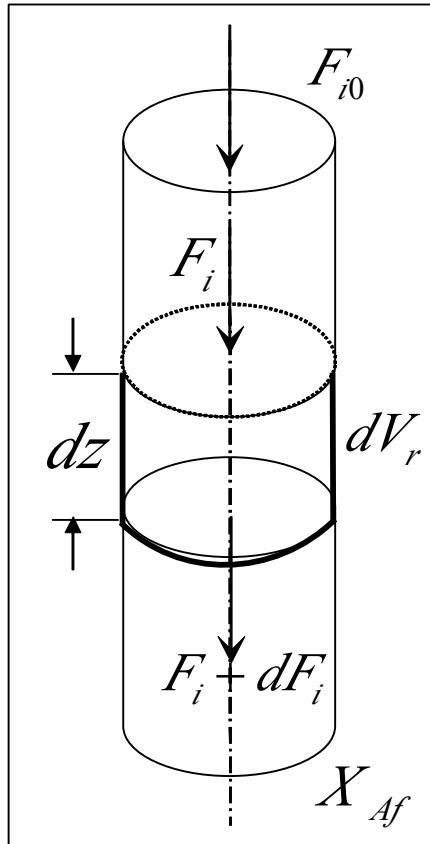
$$F_A = F_{A0}(1 - X_A)$$

$$F_{A0} \frac{dX_A}{dV_r} = -R_A(X_A)$$

$$F_{A0} = Q_0 c_{A0}$$

$$Q_0 c_{A0} \frac{dX_A}{dV_r} = -R_A(X_A)$$





$$t_{\text{间歇}} = c_{A0} \int \frac{dX_A}{[-R_A(X_A)]}$$

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} = c_{A0} \int \frac{dX_A}{[-R_A(X_A)]}$$

$$V_r = Q_0 c_{A0} \int \frac{dX_A}{[-R_A(X_A)]}$$

$\tau_{PFR} \xleftrightarrow{\text{等容, 等} X_A} t_{BR}$

$$Q_0 c_{A0} \frac{dX_A}{dV_r} = -R_A(X_A)$$



### 例4.1

解：由于乙酸和乙醇的反应为液相反应，故可以认为是等容过程。等容下活塞流反应器的时空与条件相同的间歇反应器时间相等，在例3.1中求出 $t=118.8\text{min}$ ，改用活塞流反应器连续操作，如果要达到同样要求就应使空时 $=t=118.8\text{min}$ ，反应体积  $V_r = 4.155(118.8/60) = 8.277\text{m}^3$



### 例4.2

解：将速率方程代人，得空时

$$\tau = c_{A0} \int_0^{0.35} \frac{dX_A}{kp_A}$$

$$p_A = c_A RT$$

而丁烯脱氢反应为变容过程，

$$\delta_A = (1 + 1 - 1) / 1 = 1$$

$$c_A = \frac{c_{A0} (1 - X_A)}{1 + 0.1 X_A}$$

$$\tau = \int_0^{0.35} \frac{(1 + 0.1 X_A)}{kRT (1 - X_A)} dX_A = \frac{1}{kRT} \left[ 1.1 \ln \frac{1}{1 - X_A} - 0.1 X_A \right]_0^{0.35}$$

代人数据，得

$$\tau = 5.37 \times 10^{-4} h = 1.933 s$$



## • 复合反应 Multiple Reactions

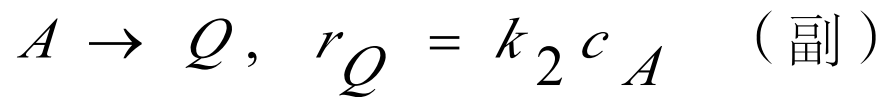
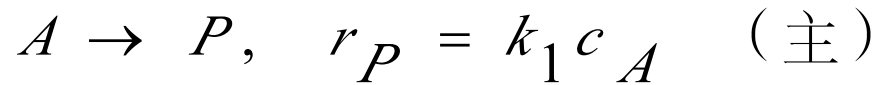
对关键组分作物料衡算的结果，得到一常微分方程组

$$\frac{dF_i}{dV_r} = R_i = \sum_{j=1}^{M_0} a_{ij} r_j \quad i = 1, 2, \dots, k$$

该方程组初值为： $V_r = 0$  ,  $F_i = F_{i0}$  ,  $i = 1, 2, \dots, k$

解该方程组时，需首先选定反应变量，可以选关键组分的转化率或收率或各关键反应的反应进度。

然后将  $F_i$  和  $r_j$  变为反应变量的函数，即可求解方程组。解时一般用数值法。简单情况可解析求解。



对**A**的物料衡算: 
$$V_r(k_1 + k_2)c_A + \frac{dn_A}{d\tau} = 0$$

对**P**的物料衡算: 
$$-V_r k_1 c_A + \frac{dn_P}{d\tau} = 0$$

对**Q**的物料衡算: 
$$-V_r k_2 c_A + \frac{dn_Q}{d\tau} = 0$$

系统中只进行两个反应，都是独立的，所以关键组分数为2，因此，此三式中仅二式是独立的。



$$(k_1 + k_2)c_A + \frac{dc_A}{d\tau} = 0$$

$$c_A = c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$$

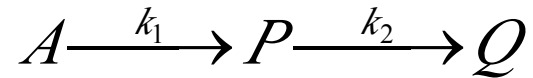
$$-k_1 c_A + \frac{dc_P}{d\tau} = 0$$

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

$$-k_2 c_A + \frac{dc_Q}{d\tau} = 0$$

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

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



对A的物料衡算:  $k_1 c_A + \frac{dc_A}{d\tau} = 0 \quad c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau}$

对P的物料衡算:  $(k_1 c_A - k_2 c_P) + \frac{dc_P}{d\tau} = 0$

$$c_P = \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 \tau} - e^{-k_1 \tau})$$

$$\mathbf{k_1 \neq k_2}$$



根据空时的定义

对恒容均相反应，空时等于物料在反应器内的平均停留时间



问题？

对变容反应，空时等否物料在反应器内的平均停留时间？





### 例4.5

解：假设可按均相反应处理，且可忽略副反应的影响，该反应为变摩尔反应。

$$\delta_A = (1+1-1)/1 = 1$$

将各组分的分压变成转化率的函数

$$p_A = p_{A0} (1 - X_A) / (1 + y_{A0} \delta_A X_A)$$

$$p_S = p_{A0} X_A / (1 + y_{A0} \delta_A X_A)$$

$$p_H = p_{A0} X_A / (1 + y_{A0} \delta_A X_A)$$

$$\text{而 } y_{A0} = 1 / (1 + 20) = 1 / 21$$

$$p_{A0} = p y_{A0} = 1.2 \times 10^5 \times (1 / 21)$$



$$p_A = 1.2 \times 10^5 (1 - X_A) / (21 + X_A)$$

$$p_S = 1.2 \times 10^5 X_A / (21 + X_A)$$

$$r_A = 1.684 \times 10^{-10} \left[ \frac{1.2 \times 10^5 (1 - X_A)}{21 + X_A} - \frac{(1.2 \times 10^5 X_A)^2}{3.727 \times 10^4 (21 + X_A)^2} \right]$$

$$= 2.02 \times 10^{-5} \frac{21 - 20X_A - 4.22X_A^2}{441 + 42X_A + X_A^2}$$

已知

$$Q_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ kmol} / \text{s}$$

$$W = \frac{1.7 \times 10^{-3}}{2.021 \times 10^{-5}} \int_0^{0.6} \frac{441 + 42X_A + X_A^2}{21 - 20X_A - 4.22X_A^2} dX_A$$

此式可解析求积分，也可用数值法，此处用辛普生法求得此积分值为20.5，所以W=1725kg



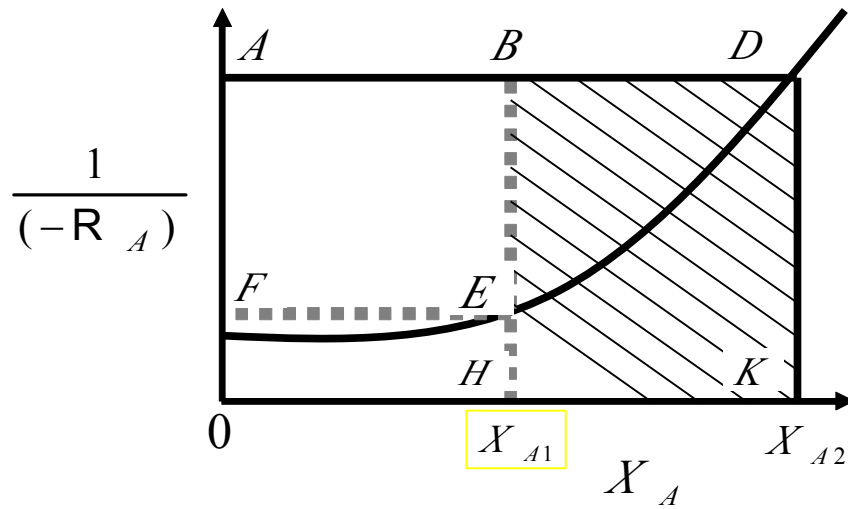
### 第三节 管式与釜式反应器反应体积的比较

## Comparison Of Reaction Volume Between Tubular & Tank Reactors

- 前提条件：进行相同的反应；  
采用相同的进料流量与进料浓度；  
反应温度与最终转化率相同。
- 分三种情况
  1. 正常动力学
  2. 反常动力学
  3. 反应速率有极大值的情况



# 1. 正常动力学



$$V_{r_M} = \frac{Q_0 c_{A0} X_{A2}}{[-R_A(X_{A1})]}$$

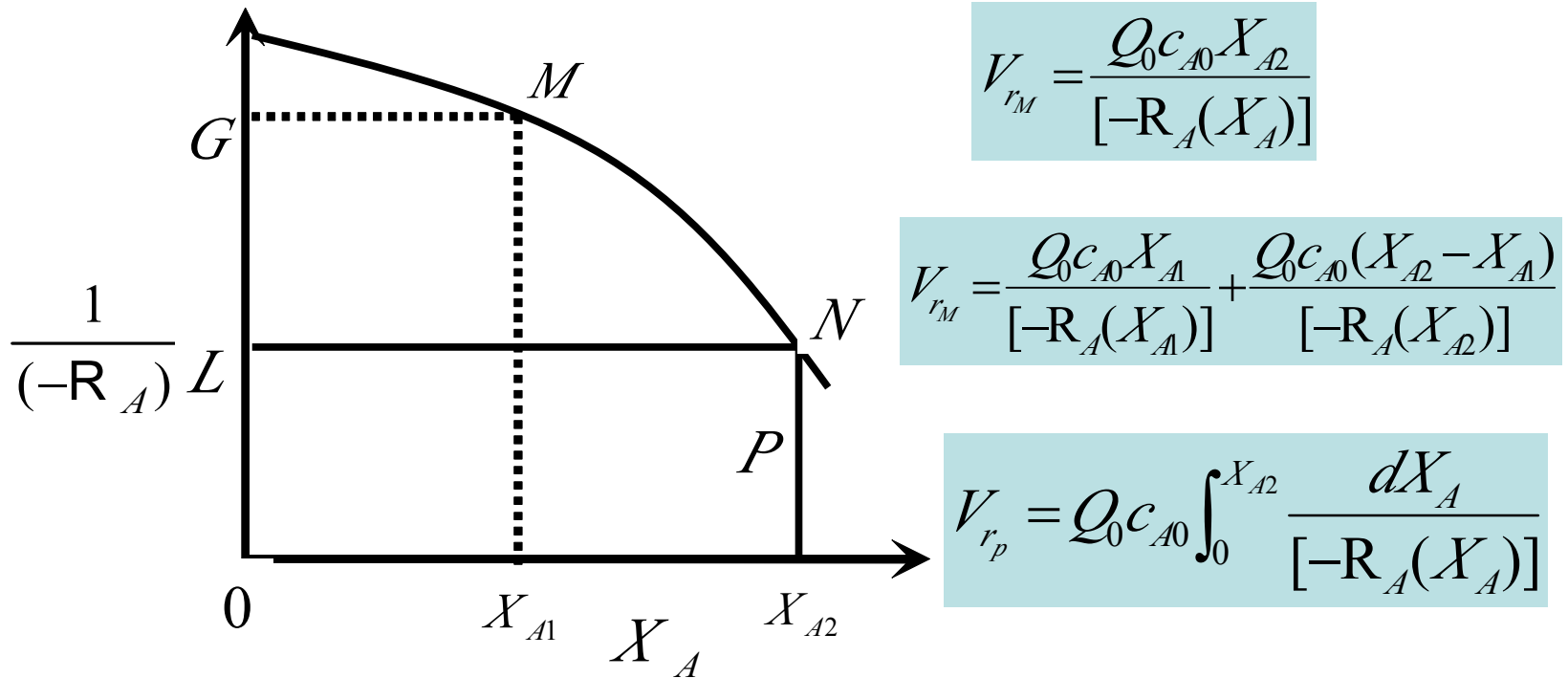
$$V_{r_M} = \frac{Q_0 c_{A0} X_{A1}}{[-R_A(X_{A1})]} + \frac{Q_0 c_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{[-R_A(X_{A2})]}$$

$$V_{r_p} = Q_0 c_{A0} \int_0^{X_{A2}} \frac{dX_A}{[-R_A(X_A)]}$$

达到相同的转化率，管式反应器所需的反应体积小于釜式反应器



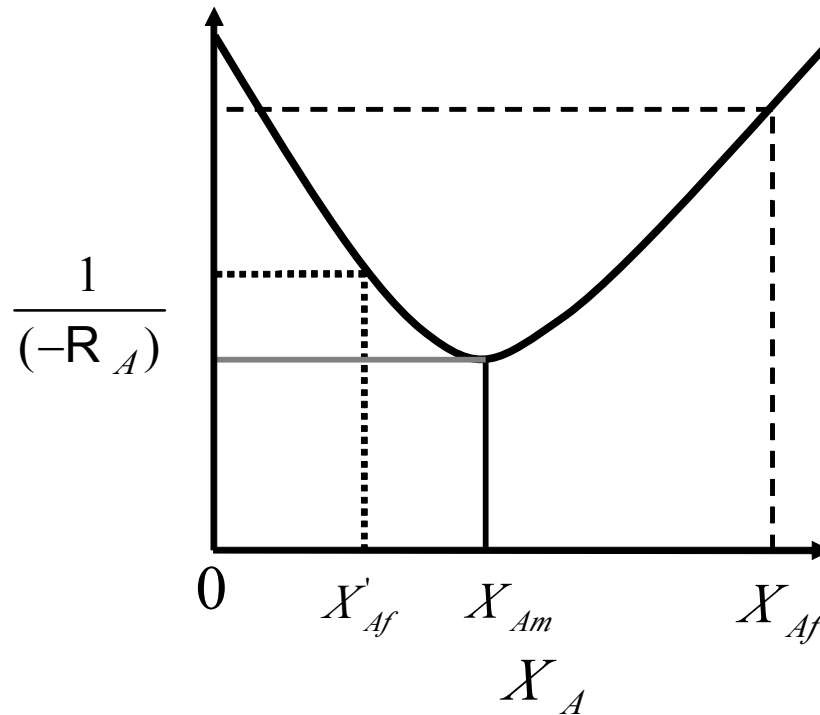
## 2. 反常动力学



对反常动力学情况，结论与正常动力学相反。



### 3. 有极大值情况



若:  $X_{Af} > X_{Am}$ , 则  $V_{rp} > V_{rm}$

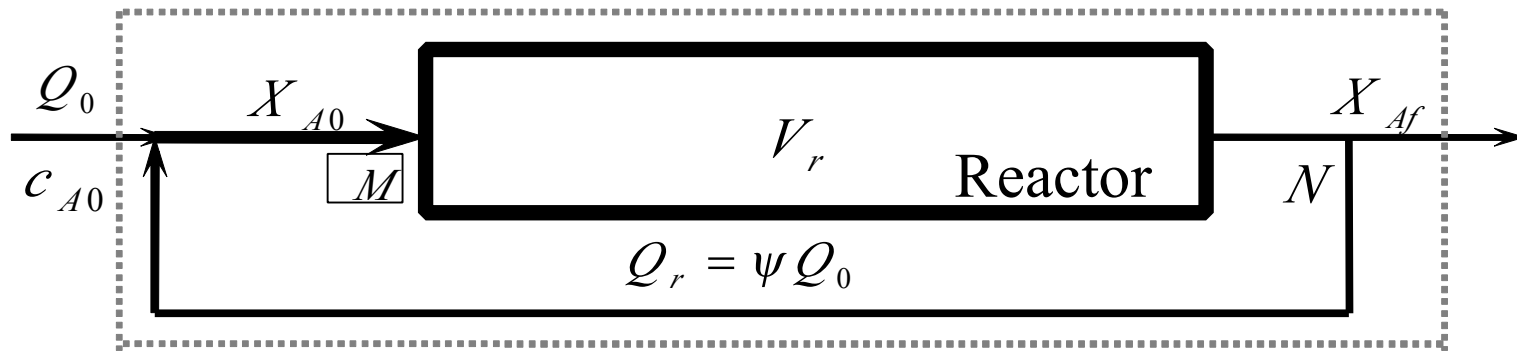
若:  $X_{Af} < X_{Am}$ , 则  $V_{rp} < V_{rm}$  此时, 釜式与串联管式



## 第四节 循环反应器

### Recycle Reactors

对于单程转化率不高的情况，为提高原料的利用率，将反应器出口物料中的产品分离后再循环进入反应器入口，与新鲜原料一起进行反应。



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

$$V_r = (1 + \psi) Q_0 c_{A0} \int_{\frac{\psi X_{Af}}{1+\psi}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)}$$



设循环物料与新鲜原料量之比为循环比： $\psi = \frac{Q_r}{Q_0}$

故,反应器的物料处理量为： $Q_0 + Q_r = (1 + \psi)Q_0$

在混合点处对A做物料衡算：

$$Q_0 c_{A0} + \psi Q_0 c_{A0} (1 - X_{Af}) = (1 + \psi) Q_0 c_{A0} (1 - X_{A0})$$

化简后得： $X_{A0} = \frac{\psi X_{Af}}{1 + \psi}$   $V_r = (1 + \psi) Q_0 c_{A0} \int_{\frac{\psi X_{Af}}{1 + \psi}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)}$

用 $(1 + \psi)Q_0$ 代替 $Q_0$ ，用 $X_{A0}$ 代替 $0$ ，即





分析:

$\psi \rightarrow 0$  时,  $X_{A0} = 0$       结果相当于无循环管式反应器

$\psi \rightarrow \infty$  ,  $X_{A0} \rightarrow X_{Af}$       结果相当于恒定转化率下的操作, 即CSTR反应器

在实际操作中, 只要  $\psi$  足够大, 如:  $\psi \geq 25$   
则可认为是等浓度操作。

$$X_{A0} = \frac{\psi X_{Af}}{1 + \psi}$$

$$V_r = (1 + \psi) Q_0 c_{A0} \int_{\frac{\psi X_{Af}}{1 + \psi}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-R_A)}$$



## 第五节 变温管式反应器

### Nonisothermal Tubular Reaction

#### 1. 管式反应器的热量衡算

#### Heat Balance Equations For Tubular Reactors

- 假设：① 管式反应器内流体流动符合活塞流假定；  
② 反应器内温度分布：径向均匀，轴向变化

取微元体积 $dV_r$ 作为控制体积，衡算依据为热力学第一定律：

$$dH = dq$$

$$dH = \underbrace{[(-R_A)(\Delta H_r)_{Tr} dZ]}_{\text{反应热}} + \underbrace{Gc_{pt} dT]}_{\text{温变热}} \frac{\pi}{4} d_t^2$$

$$dq = U(T_C - T)A_h dZ$$

↑  
反应热

↑  
温变热

G为流体的  
质量速度  
 $GA=Q_0 \rho$



故有：

$$Gc_{pt} \frac{dT}{dZ} = (-R_A)(\Delta H_r)_{Tr} dZ + 4U(T_C - T) / d_t$$

此即管式反应器轴向温度分布方程

令 $w_{A0}$ 为组分A的初始质量分数， $M_A$ 为A的相对分子量，则：

$$\frac{Gw_{A0}}{M_A} \cdot \frac{dX_A}{dZ} = (-R_A) \cdot (X_A)$$

$$Gc_{pt} \frac{dT}{dZ} = \frac{Gw_{A0}(-\Delta H_r)_{Tr}}{M_A} \cdot \frac{dX_A}{dZ} + 4 \frac{U}{d_t} (T_C - T)$$

管式反应器中反应温度与转化率的关系式



## 2. 绝热管式反应器 Adiabtic Tubular Reactors

$$\frac{4U}{d_t}(T - T_c) = 0$$

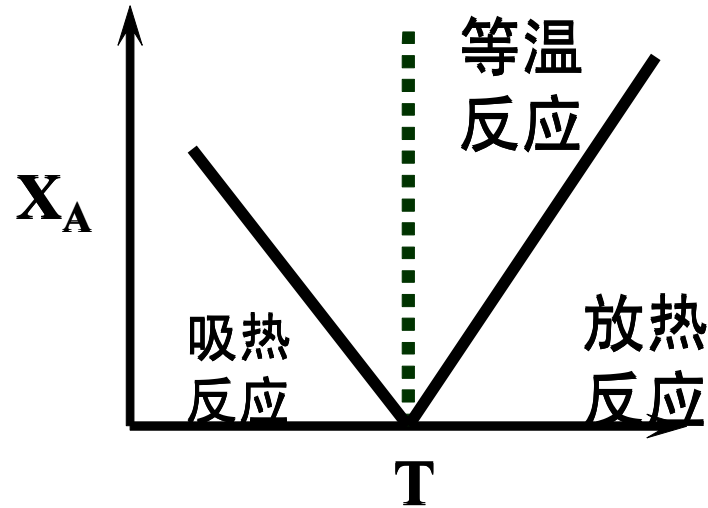
得

$$dT = \frac{w_{A0}(-\Delta H_r)_{Tr}}{M_A c_{pt}} dX_A$$

$$T - T_0 = \frac{w_{A0}(-\Delta H_r)_{Tr}}{M_A c_{pt}} X_A$$

$$Gc_{pt} \frac{dT}{dZ} = \frac{Gw_{A0}(-\Delta H_r)_{Tr}}{M_A} \cdot \frac{dX_A}{dZ} + 4 \frac{U}{d_t}(T_c - T) \quad T - T_0 = \lambda X_A$$

$$\lambda = \frac{w_{A0}(-\Delta H_r)_{Tr}}{M_A \bar{c}_{pt}}$$



$X_A$  和  $T$ 的关系图

等温反应,  $T=T_0$ ; 放热反应,  $T>T_0$ ; 吸热反应,  $T<T_0$ 。

吸热反应, 较高的进料温度有利; 放热反应, 较低的进料温度有利。

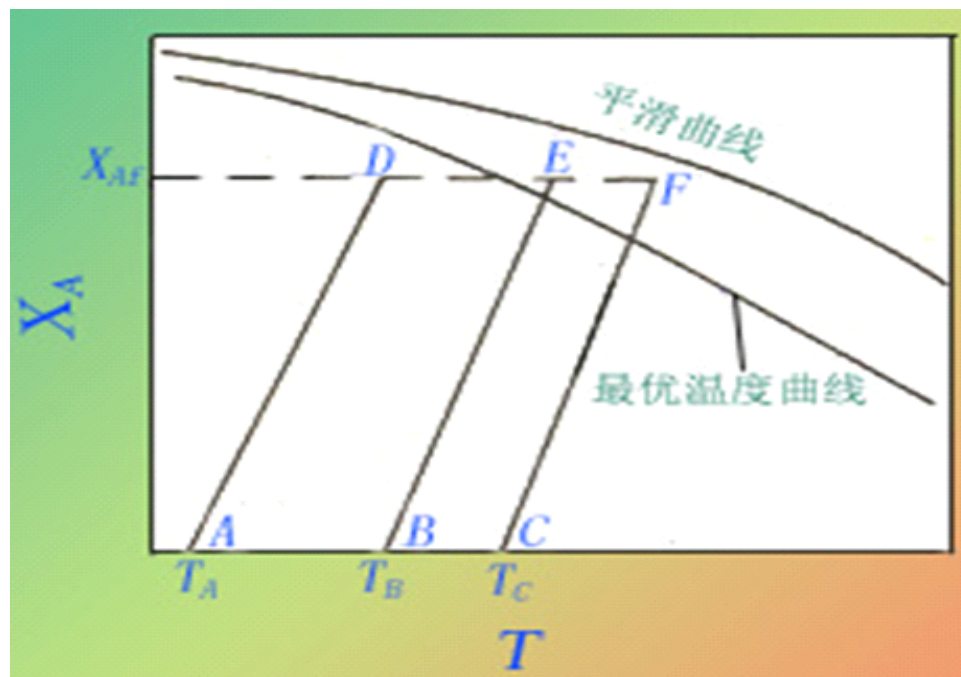


区别在于:

管式反应器--不同位置上的 $T \sim X_A$ 关系; 间歇釜式反应器--不同时间下的 $T \sim X_A$ 关系; 连续釜式反应器--在等温下操作, 在出口处的 $X_A$ 一定、温度 $T$ 也一定。一般来说, 绝热操作为管式反应器, 选择较高的进料温度。对于吸热反应, 这一点很明显, 但对于可逆放热反应, 要具体分析。



## 2. 绝热管式反应器



可逆放热反应的转化率与温度的关系



设三个进料温度 $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$ , 其中 $T_B$ 较（对于 $X_{Af}$ 而言）。 $X_{Af} \uparrow$ ,  $T_o \downarrow$ （从图中可以到）。

### 注意:

前1m反应段, 转化率高达42.5%; 而后1m反应段, 转化率仅为4.4% (相差10倍)。

### 原因:

- ① 反应物的浓度大大下降;
- ② 温度大大下降。上述现象是综合作用的结果。





绝热反应器的不足之处在于：反应器的进出口温差太大。

- (1) 如果为可逆放热反应， $T \uparrow$ ，平衡转化率  $\downarrow$
- (2) 产物分布的控制也不容易作到。
- (3) 对于可逆吸热反应， $T \downarrow$  速率变慢。

很多工业反应器要进行温度控制，与环境有热交换。控制反应器在一定的温度下操作（优化和安全操作）。

换热介质的选定：根据所控制的温度范围确定，原则应保持温差不宜过大，以免传热速率太快，操作不稳定。



例如：

高温—烟道气、熔盐、高压蒸气等；低  
温—水、空气等。也可以适当安排利用产物  
的余热来加热原料。



### 例4.9

解：题给的主，副反应均为一级不可逆反应

$$-R_A = (k_1 + k_2)c_A = (k_1 + k_2)c_{A0}(1 - X_A)$$

$$\tau = \int_c^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(k_1 + k_2)(1 - X_A)} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1 - X_{Af}}$$

$$X_{Af} = 1 - \exp \left[ - (k_1 + k_2) \tau \right]$$

$$S = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

由于瞬时选择性与浓度无关，且反应在等温下进行，所以总选择性与瞬时选择性相等。



$$Y_{Pf} = S_0 A_{Af} = \frac{k_1 X_{Af}}{K_1 + K_2}$$

$$Y_{Pf} = \frac{k_1 \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}}{k_1 + k_2}$$

$$k_1 = A_1 \exp[-E_1/(RT)], k_2 = A_2 \exp[-E_2/(RT)]$$

$$E_2 - E_1 = \left[ \tau (k_1 E_1 + k_2 E_2) \left( 1 + \frac{k_1}{k_2} \right) + E_2 - E_1 \right] e^{-(k_1 + k_2)\tau}$$

代入数据,

$$T = 390.1K$$

$$k_1 = 1.102 h^{-1}, k_2 = 0.4626 h^{-1}$$

$$X_{Af} = 1 - \exp[-(1.102 + 0.4626) \times 1] = 0.7908$$

$$Y_{Pf} = 0.557$$

例3.8 采用连续釜式反应器,  
求出最佳操作温度为389.3K, 代入数据

$$Y_{Pf} = 0.4301$$

$$X_{Af} = 0.5995$$



## 自测题:

温度为 1000K 的纯丙酮蒸汽以 8kg/s 的流量流入内径为 26mm 的活塞流反应器，在其中裂解为乙烯酮和甲烷： $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$  该反应为 1 级反应，反应速率常数与温度的关系为： $\ln k = 34.34 - 34222/T$ ，单位为  $s^{-1}$ 。操作压力 162 kPa。反应器用温度为 1300K 的恒温热源供热，热源与反应气体间的传热系数等于  $110 W/(m^2 \cdot K)$ ，要求丙酮的转化率达 20%。各组分的比热容[J/(mol·K)]与温度(K)的关系如下：

$$CH_3COCH_3(A): \quad C_p = 26.63 + 0.183T - 45.86 \times 10^{-6} T^2$$

$$CH_2CO(B): \quad C_p = 20.04 + 0.0945T - 30.95 \times 10^{-6} T^2$$

$$CH_4(C) \quad C_p = 13.39 + 0.077T - 18.71 \times 10^{-6} T^2$$

298K 时的反应热等于 80.77 kJ/mol。

- (1) 计算所需的反应体积；
- (2) 绘制轴向温度分布及轴向丙酮浓度分布图。



**解题思路:**从题意中可知此反应为非绝热变温变容过程。现以入口  $T_0$  为基准温度, 首先需要计算出基准温度下的反应热。然后将所需数据代入基本设计方程得微分方程组: 计算出有关的结果。此方程组用数值法求解, 手算可采用改良欧拉法。达到 20% 转化率所需反应体积, 可按线性内插法确定反应器轴向长度。再求反应体积。

显然, 气体流过如此长的管道压力降是不可忽略的。而上述计算是基于等压情况处理的, 较准确的计算应考虑压降的影响, 应再加一个动量衡算式, 然后再联立求解。不过, 实际上如此长的管道是不可取的, 应考虑很多根管子并联, 即列管式反应器, 这里不再多述。

(2) 可根据表中数据绘制轴向反应温度及丙酮浓度分布图, 列 4 参数表: (这里从略)

**习题答案:** (1) 反应器体积:  $0.6833\text{m}^3$  ,

(2) 轴向温度和浓度分布图, 这里给出数据, 可自画图。



## 要点与概述



### 重点掌握：

- 等温管式反应器设计方程的推导与应用。
- 管式和釜式反应器的对比。
- 循环反应器的计算与分析。
- 变温管式反应器的分析与计算，包括：热量衡算方程的建立、绝热温升和非绝热变温管式反应器的计算等。



### 深入理解：

- 活塞流和全混流模型的基本假设与含义，返混的基本概念。



## 广泛了解:

- 拟均相的含义和模型假定。

- 除了上一章的两类理想反应器，管式反应器也是一类理想反应器模型（活塞流模型）。与间歇釜式反应器不同，全混流和活塞流模型用于流动过程。

- 根据上一章所学的知识，物料在反应器中的停留时间是决定化学反应转化程度和产物分布的一个重要因素。全混流和活塞流模型均是根据特定的停留时间分布规律建立起来的（这部分内容将在下一章中详细阐述），是两种极端的情况，是分析许多问题的出发点，也是各种实际反应器设计的理论基础。





## 本章习题

P121

4.1      4.2      4.4      4.5

4.9      4.11      4.12      4.13

4.15      4.16      4.18      4.22