理想间歇反应器中的平行反应

Reactions in Parallel

思考题

- 可逆反应转化率与反应时间的关系?
- 平衡常数与平衡转化率的关系？平衡常数与温度之间的关系？平衡转化率与温度的关系?
- 对可逆放热反应，如何从工程技术上打破动力学（要求反应速率足够大）和热力学（要求转化率足够高）之间的矛盾?
- 对可逆反应，如何从热力学与动力学出发选择经济合理的反应条件?
- 对一个间歇反应器中进行的可逆反应，假定反应温度可随时、及时调节。为了在最短的时间达到要求的转化率，反应温度随时间应该如何变化?

主要内容

- 平行反应与串联反应
- 平行反应选择率的浓度和温度效应
- 串联反应的选择率和收率
- 串联反应的最优反应时间、最优转化率和最优收率

一、平行反应的特征

类型：

$$A \xrightarrow{k_1} P \qquad A \xrightarrow{k_2} S$$

$$A+B \xrightarrow{k_1} P \qquad A+B \xrightarrow{k_2} S$$

$$(-r_A)_1 = k_1 C_A^{n_1} = r_P$$ 产物P的生成速率

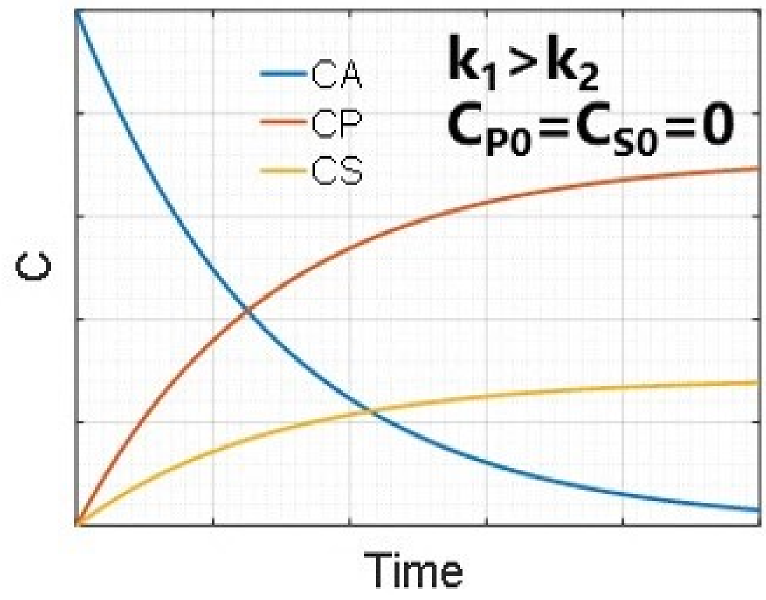
$$(-r_A)_2 = k_2 C_A^{n_2} = r_S$$ 副产物S的生成速率

$$(-r_A) = r_P + r_S = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}$$ 反应物A的消失速率

平行反应C_A、C_P、C_S

$t=0$，$C_A = C_{A0}$，$C_{P0}=C_{S0}=0$

$t=t$，$C_A+C_P+C_S=C_{A0}$



当 **n₁=n₂** 时，

$$(-r_A)=(k_1+k_2)C_A^n$$

$$\frac{dC_P}{dt}=k_1C_A^n \quad \frac{dC_S}{dt}=k_2C_A^n \Rightarrow \frac{C_P}{C_S}=\frac{k_1}{k_2}$$

当 $n_1=n_2=1$ 时，有：

$$\left(k_1+k_2\right)t=\ln\frac{C_{A0}}{C_A}=\ln\frac{1}{1-x_A}$$

- **瞬时选择性**

$$\beta=\frac{(-r_A)_1}{(-r_A)}=\frac{r_P}{(-r_A)}=\frac{k_1C_A^{n_1}}{k_1C_A^{n_1}+k_2C_A^{n_2}}=\frac{1}{1+\dfrac{k_2}{k_1}\dfrac{C_A^{n_2}}{C_A^{n_1}}}$$

或： $$\beta=\frac{r_P}{(-r_A)}$$

$\therefore\ \beta=f(T,C)$ — **存在温度效应与浓度效应...**

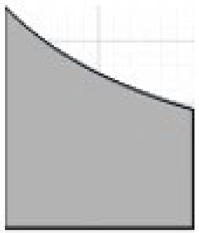
- **平均选择性** $\bar{\beta}=\dfrac{C_{Pf}}{C_{A0}-C_{Af}}$ ——— **反应结果**

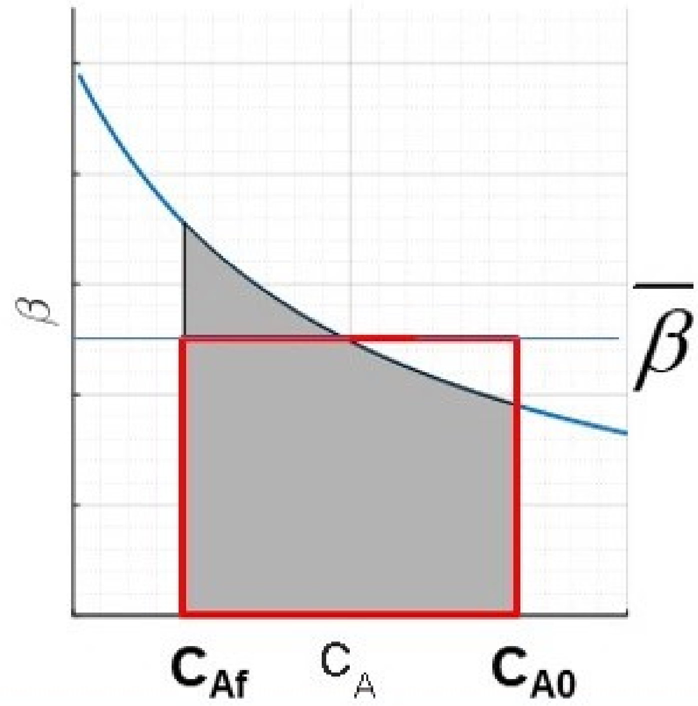
β 与 $\overline{\beta}$ 的关系

$$\because \beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = -\frac{dC_P}{dC_A} \qquad \therefore C_{Pf} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} -\beta \, dC_A$$

$$\therefore \overline{\beta} = \frac{C_{pf}}{C_{A0} - C_{Af}} = \frac{\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} -\beta \, dC_A}{C_{A0} - C_{Af}}$$

图解法:

$$\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} -\beta \, dC_A =$$  = 



反应效率

$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$　　$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$

转化率 Conversion	$x(X)$	针对原料 反应消耗的量占入口量的百分比
选择性 Selectivity	$\beta(S)$	针对原料，**但以产物计** 在反应消耗的原料量中生成**某一产物**的分率
收率 Yield	$\phi(Y)$	生成的产物量占消耗的原料量的比例

单耗：每吨产品需要消耗的原料吨数

反应效率 aA→pP

转化率 Conversion $x(X)$

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

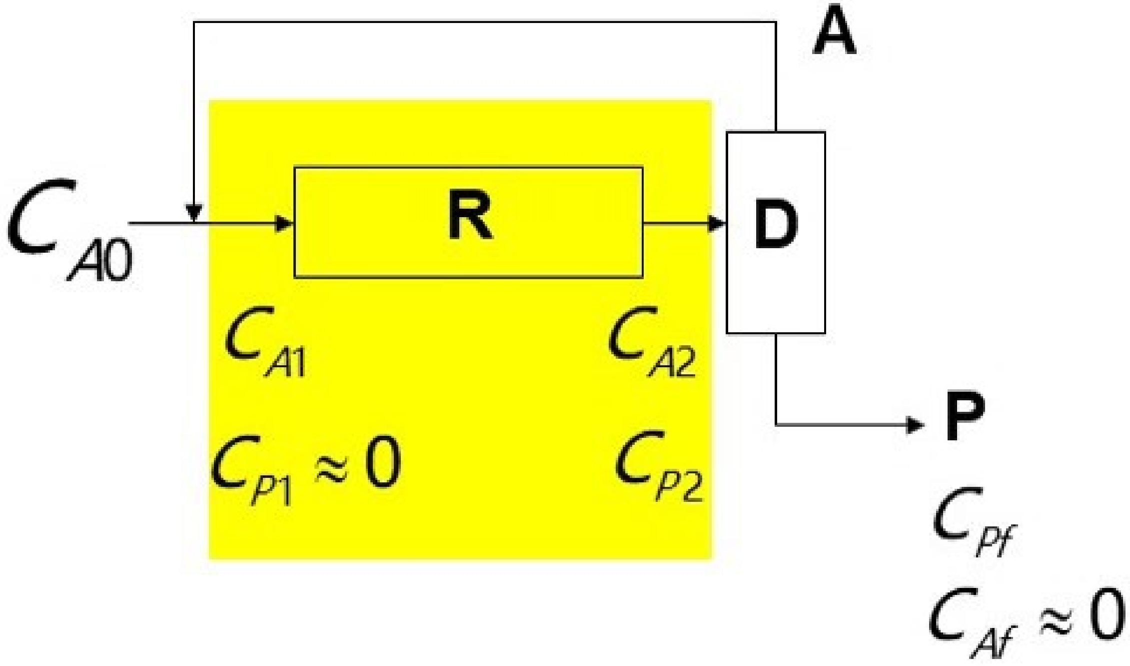
选择性 Selectivity $\beta(S)$

$$\overline{\beta} = \frac{\frac{a}{p}(n_p - n_{p0})}{(n_{A0} - n_A)}$$

收率 Yield $\phi(Y)$

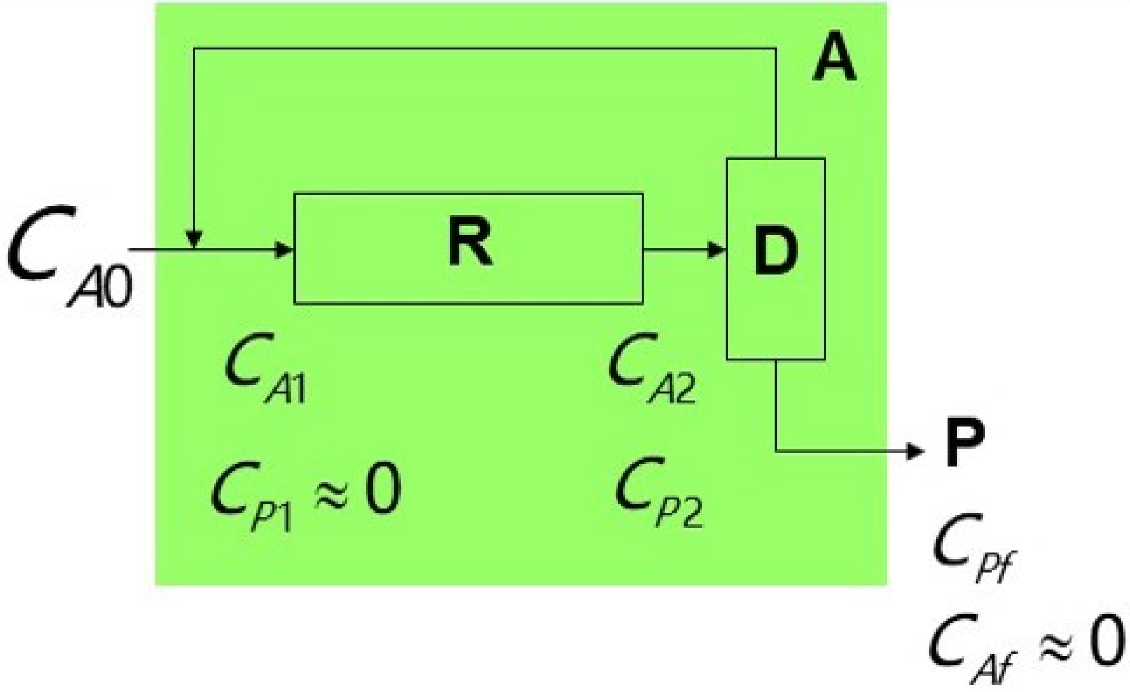
$$\phi = \frac{(n_p - n_{p0})}{n_{A0}} \xrightarrow[a = p]{} \boxed{\phi = \overline{\beta} \cdot x}$$

A→P　黄框



- **单程转化率**　$$X_A = 1 - \frac{C_{A2}}{C_{A1}}$$
- **单程选择率**　$$\bar{\beta} = \frac{C_{P2} - C_{P1}}{C_{A1} - C_{A2}} = \frac{C_{P2}}{C_{A1} - C_{A2}}$$
- **单程收率**　$$\Phi = \frac{C_{P2}}{C_{A1}} = X_A \bar{\beta}$$

A→P　**绿框**



- **总转化率** $X_A = 1 - \frac{C_{Af}}{C_{A0}} \approx 1$
- **总选择率** $\bar{\beta} = \frac{C_{Pf}}{C_{A0}}$
- **总收率** $\Phi = \frac{C_{Pf}}{C_{A0}} = X_A \bar{\beta} = \bar{\beta}$

二、平行反应选择性的温度效应

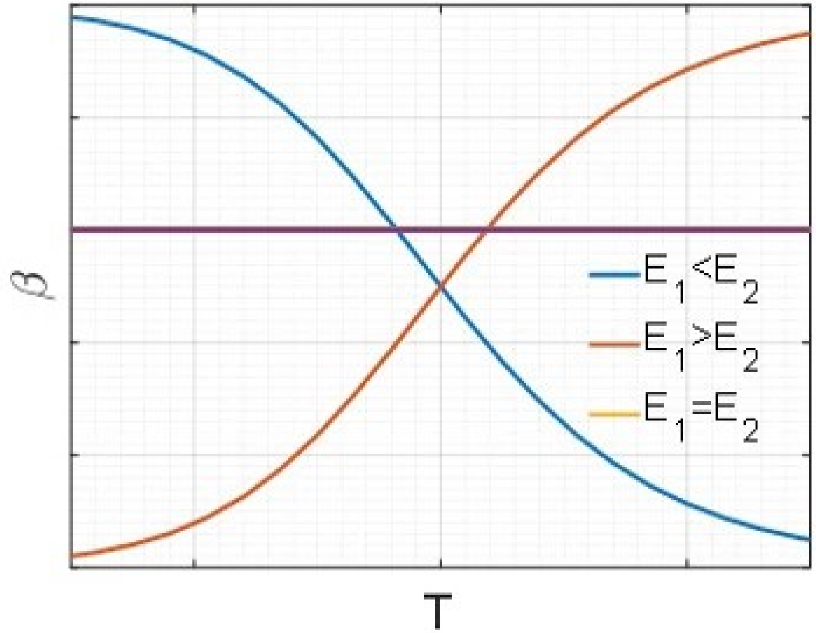
$$\beta = \frac{1}{1+\dfrac{k_2}{k_1}C_A^{n_2-n_1}} = \frac{1}{1+\dfrac{k_{20}}{k_{10}}e^{(E_1-E_2)/RT}\cdot C_A^{n_2-n_1}}$$

理论分析

- $E_1 > E_2 \Rightarrow E_1 - E_2 > 0 \Rightarrow T\uparrow \Rightarrow \dfrac{k_2}{k_1}\downarrow \Rightarrow \beta\uparrow$
- $E_1 = E_2 \Rightarrow E_1 - E_2 = 0 \Rightarrow T\uparrow \Rightarrow \beta$ **不变**
- $E_1 < E_2 \Rightarrow E_1 - E_2 < 0 \Rightarrow T\uparrow \Rightarrow \dfrac{k_2}{k_1}\uparrow \Rightarrow \beta\downarrow$ **?**

工程直觉　**E的本质—反应速率对温度变化的敏感程度**

结论：温度升高有利于活化能高的反应。



工程措施：

$E_1>E_2$高温下反应，受材质约束

$E_1<E_2$低温下反应，在速率与β之间，满足β

三、平行反应选择性的浓度效应

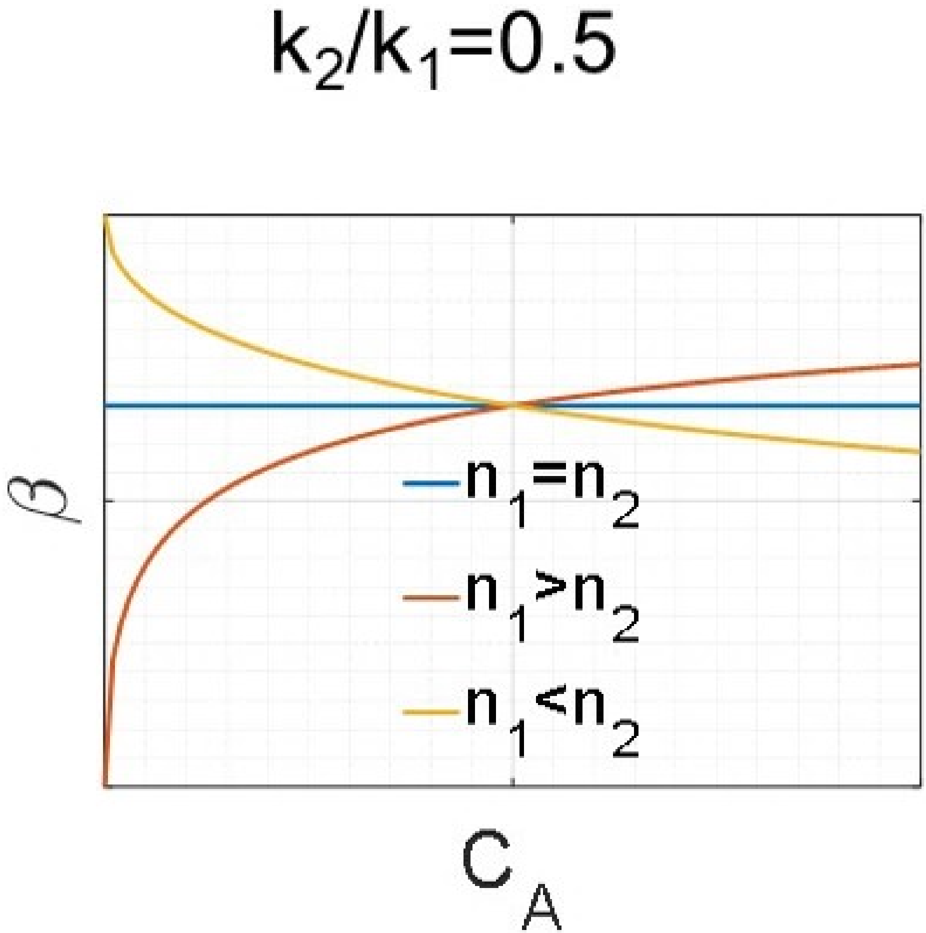
等温下 $$\beta = \frac{1}{1+\frac{k_2}{k_1}C_A^{n_2-n_1}}$$

理论分析

- $n_1 > n_2 \Rightarrow n_2 - n_1 < 0 \Rightarrow C_A \uparrow \Rightarrow \beta \uparrow$
- $n_1 < n_2 \Rightarrow n_2 - n_1 > 0 \Rightarrow C_A \uparrow \Rightarrow \beta \downarrow$
- $n_1 = n_2 \Rightarrow n_2 - n_1 = 0 \Rightarrow \beta$ 与 C_A 无关

工程直觉 n的本质—表达了反应速率对浓度变化的敏感程度

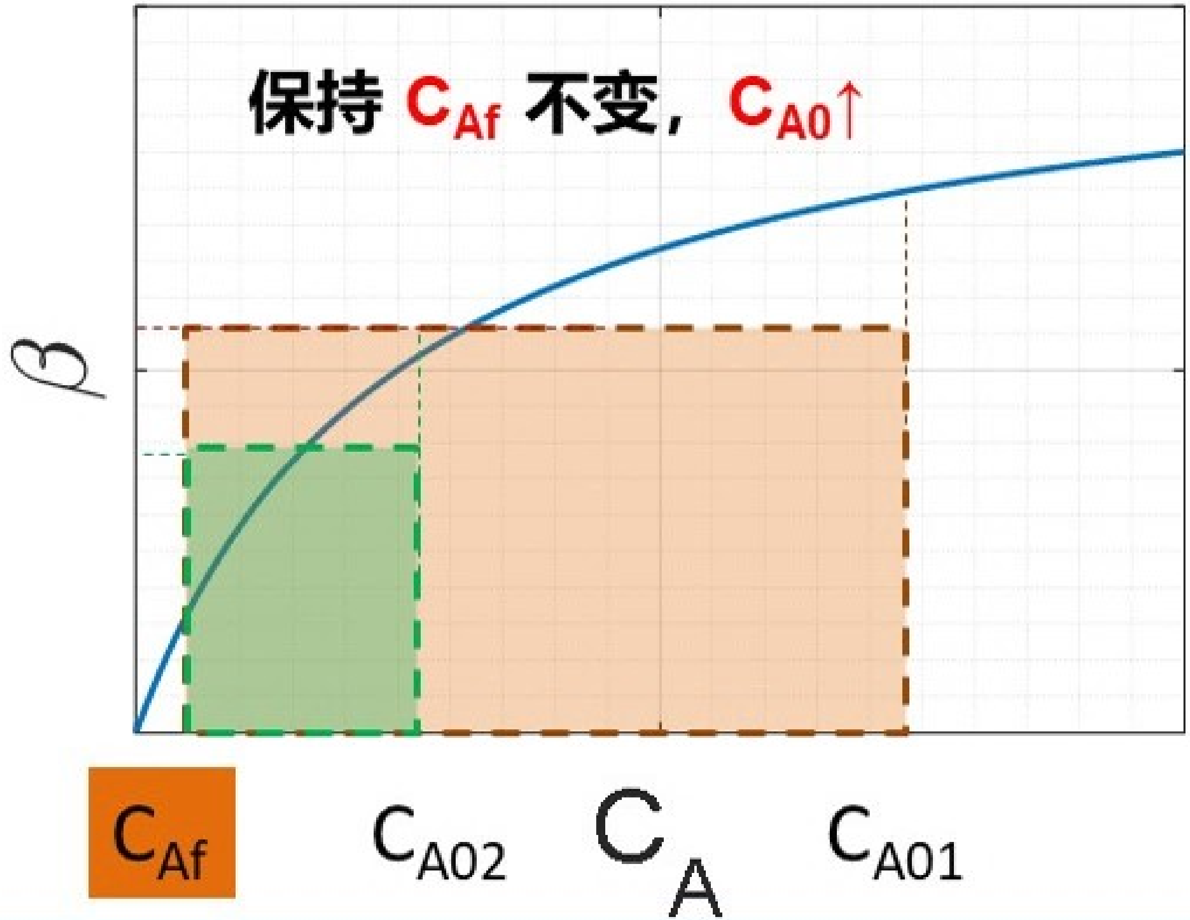
结论：浓度升高有利于级数高的反应。




```
n=1;n1=1;n2=0.5;n3=1.5;
CA=linspace(0,2);
k2k1=0.5;
beta1=1./(1+k2k1*CA.^(n1-n));
beta2=1./(1+k2k1*CA.^(n2-n));
beta3=1./(1+k2k1*CA.^(n3-n));
plot(CA,beta1,CA,beta2,CA,beta3,'line
width',2)
xlabel('C_A'),ylabel('\beta');
set(gca,'FontSize',16);
h=legend('n_2=n_1','n_2<n_1','n_2>n_1
');
set(h, 'Box', 'off');
set(gca,'FontSize',30,'YTickLabel',{}
,'XTickLabel',{})
grid ON; grid MINOR;
```

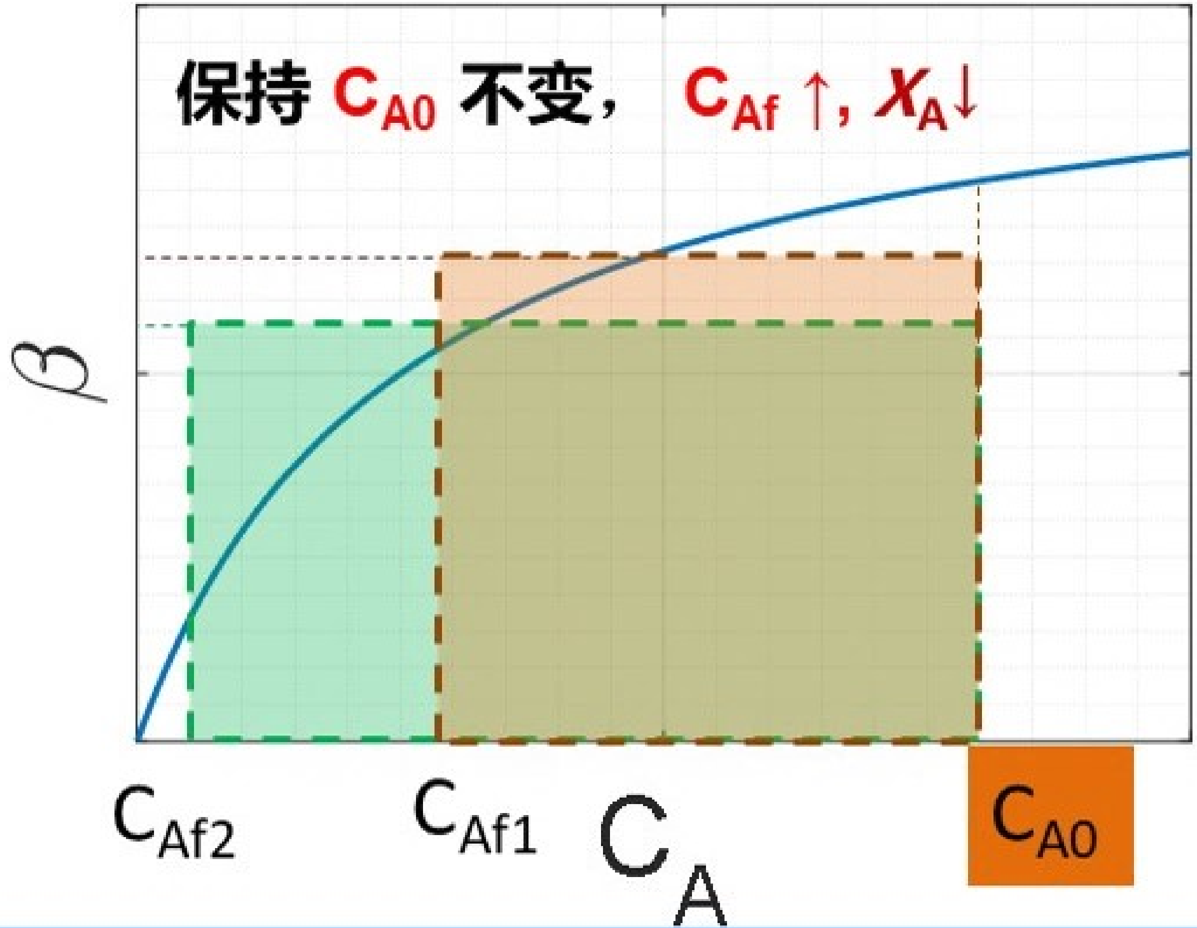
提高β的工程措施：（目标：$\overline{\beta}$）

(1) $n_1 > n_2$时，$C_A\uparrow$有利→$C_{A0}\uparrow$或 $X_A\downarrow$（ $C_{Af}\uparrow$）



提高β的工程措施：（目标：$\bar{\beta}$）

(1) $n_1>n_2$时，C_A↑有利→C_{A0}↑或 X_A↓（C_{Af}↑）



同理

(2) $n_1 < n_2$时，

C_A↓有利→C_{A0}↓或 X_A↑（C_{Af}↓）

图解说明?

理想间歇反应器中的串联反应

Reactions in Series

一、串连反应的特征

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$$

设各步反应均为一级 $\Rightarrow \begin{cases} (-r_A) = k_1 C_A \\ r_P = k_1 C_A - k_2 C_P \\ r_S = k_2 C_P \end{cases}$

对A： $C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$

对P： $\dfrac{dC_P}{dt} + k_2 C_P = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$

一阶常微分方程——**解法?**

一阶常微分方程 $\frac{dy}{dx}+Py=Q$ （P，Q为 x 的函数）

解析解： $y=e^{-\int Pdx}\left(\int Qe^{\int Pdx}dx+C\right)$

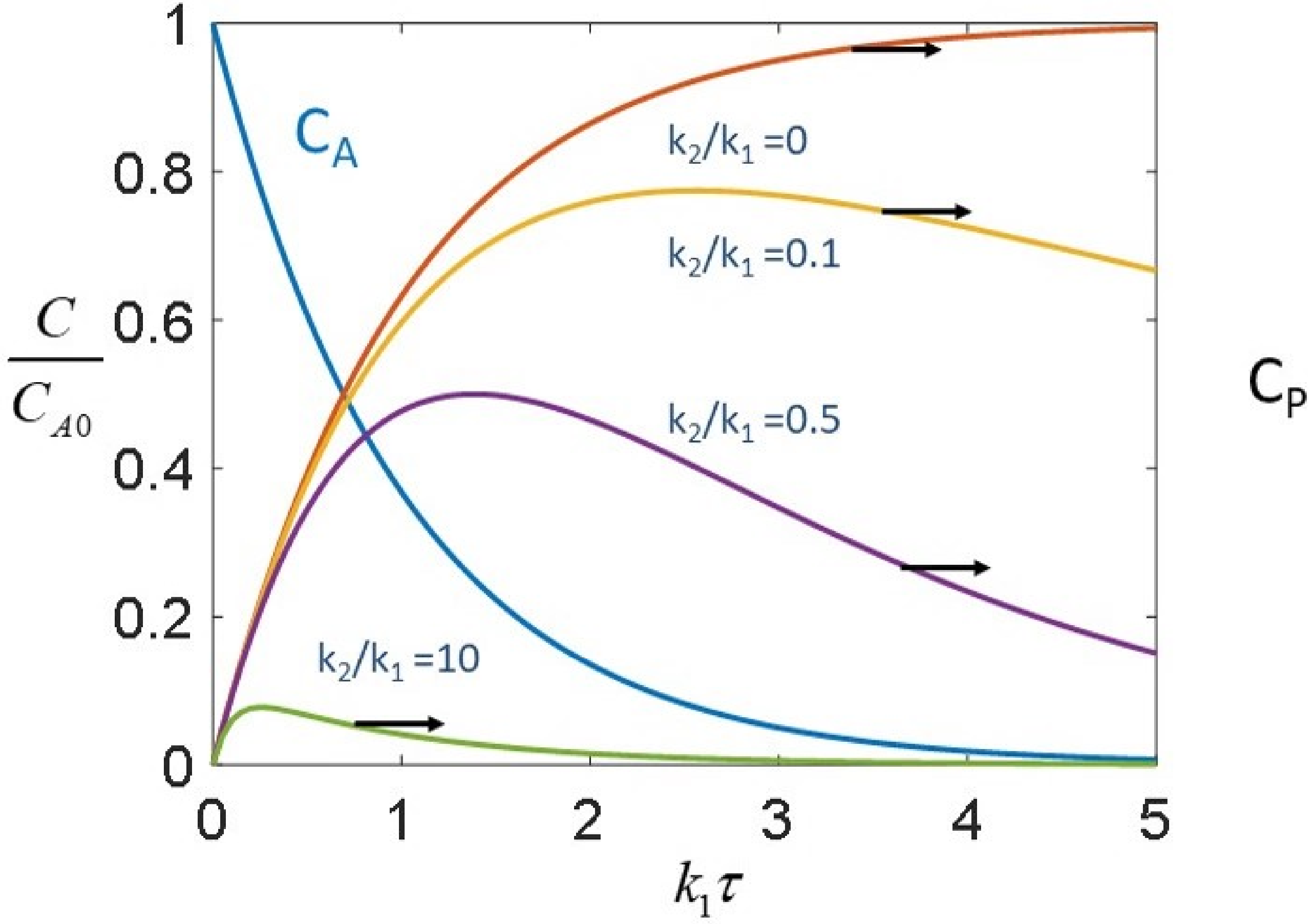
对P: $\frac{dC_P}{dt}+k_2C_P=k_1C_{A0}e^{-k_1t}$

令: $P=k_2$ $Q=k_1C_{A0}e^{-k_1t}$

$$\therefore C_P=\frac{k_1}{k_2-k_1}C_{A0}\left(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}\right)$$

$$\therefore C_P = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A0}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

```
clear;clc;
    k1=1;
    CA0=1;
for i=1:101
    x(i)=5*(i-1)/100;
    y1(i)=exp(-k1*x(i));
    k2=0;
    y2(i)=k1/(k2-k1)*CA0*(exp(-k1*x(i))-exp(-k2*x(i)));
    k2=0.1;
    y3(i)=k1/(k2-k1)*CA0*(exp(-k1*x(i))-exp(-k2*x(i)));
    k2=0.5;
    y4(i)=k1/(k2-k1)*CA0*(exp(-k1*x(i))-exp(-k2*x(i)));
    k2=10;
    y5(i)=k1/(k2-k1)*CA0*(exp(-k1*x(i))-exp(-k2*x(i)));
end
plot(x,y1,'-',x,y2,'-',x,y3,'-',x,y4,'-',x,y5,'-','linewidth',
2);xlim([0 5]);set(gca,'FontSize',20);
```



1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
1
2
3
4
5
$\frac{C}{C_{A0}}$
$k_1\tau$
C_A
$k_2/k_1 = 0$
$k_2/k_1 = 0.1$
$k_2/k_1 = 0.5$
$k_2/k_1 = 10$
C_P

$$A + B \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_3} R$$
$$A + B \xrightarrow{k_2} Q \qquad P \xrightarrow{k_4} S$$

对A： $C_A = C_{A0} e^{-(k_1+k_2)t}$

P Q

对P： $$\frac{dC_P}{dt} + (k_3 + k_4) C_P = k_1 C_{A0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$C_p = e^{-\int (k_3+k_4)dx} \left(\int k_1 C_{A0} e^{-(k_1+k_2)x + \int (k_3+k_4)dx} dx + C\right)$$

$$= e^{-\int (k_3+k_4)dx} \left(\int k_1 C_{A0} e^{-(k_1+k_2)x + (k_3+k_4)x} dx + C\right)$$

$$= k_1 C_{A0} e^{-(k_3+k_4)t} \left(\frac{1}{-(k_1+k_2)+k_{34}} e^{[-(k_1+k_2)+(k_3+k_4)]x} - \frac{1}{-(k_1+k_2)+(k_3+k_4)}\right)$$

$$= \frac{k_1}{-(k_1+k_2)+(k_3+k_4)} C_{A0} e^{-(k_3+k_4)t} \left(e^{[-(k_1+k_2)+(k_3+k_4)]x} - 1\right)$$

$C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \ldots \rightarrow C_n$

$$C_0 = C_0^{(0)} e^{-k_1 t};$$

$$C_1 = C_0^{(0)} \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right];$$

$$C_2 = C_0^{(0)} \left[\frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} e^{-k_2 t} + \right.$$

$$\left. + \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} e^{-k_3 t} \right];$$

$$\cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots$$

$$C_{n-1} = C_0^{(0)} \left[\frac{k_1 k_2 \ldots k_{n-1}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1) \ldots (k_n - k_1)} e^{-k_1 t} + \right.$$

$$+ \frac{k_1 k_2 \ldots k_{n-1}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2) \ldots (k_n - k_2)} e^{-k_2 t} + \ldots$$

$$\left. \ldots + \frac{k_1 k_2 \ldots k_{n-1}}{(k_1 - k_n)(k_2 - k_n)(k_3 - k_n) \ldots (k_{n-1} - k_n)} e^{-k_n t} \right];$$

$$C_n = C_0^{(0)} \left[1 - \frac{k_2 k_3 k_4 \ldots k_n}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_4 - k_1) \ldots (k_n - k_1)} e^{-k_1 t} - \right.$$

$$- \frac{k_1 k_3 k_4 \ldots k_n}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)(k_4 - k_2) \ldots (k_n - k_2)} e^{-k_2 t} -$$

$$- \frac{k_1 k_2 k_4 \ldots k_n}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)(k_4 - k_3) \ldots (k_n - k_3)} e^{-k_3 t} - \ldots$$

$$\left. \ldots - \frac{k_1 k_2 \ldots k_{n-1}}{(k_1 - k_n)(k_2 - k_n)(k_3 - k_n) \ldots (k_{n-1} - k_n)} e^{-k_n t} \right] =$$

$$= C_0^{(0)} - (C_0 + C_1 + C_2 + \ldots + C_{n-1}).$$

$$\therefore C_p = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$$

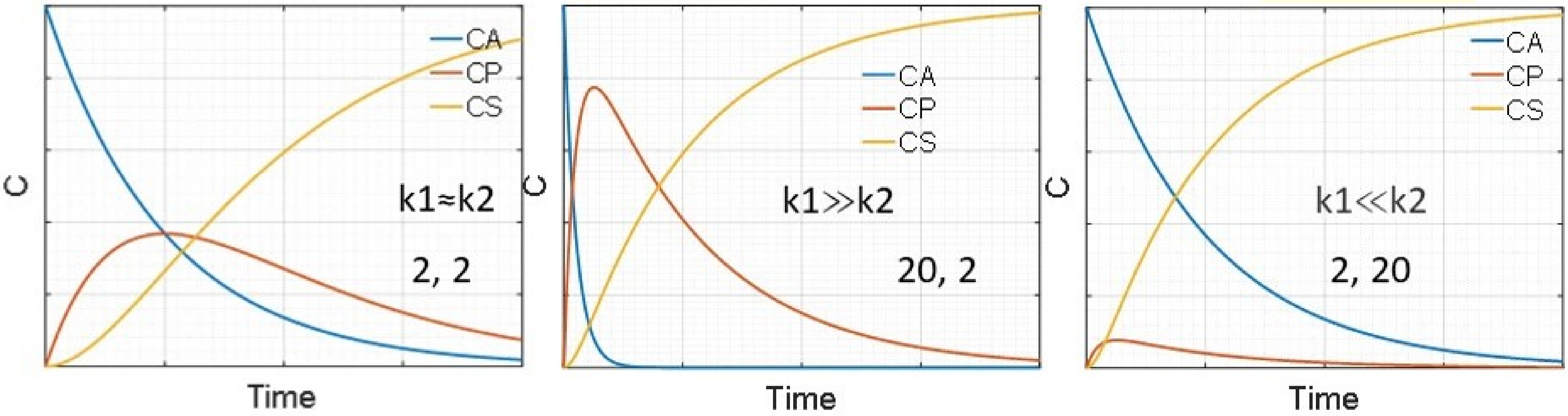
$$C_S = C_{A0} - C_A - C_P$$

与平行反应相同

存在最优 t_{opt} **，对应最大** $C_{P,\max}$

与平行反应不同

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$$

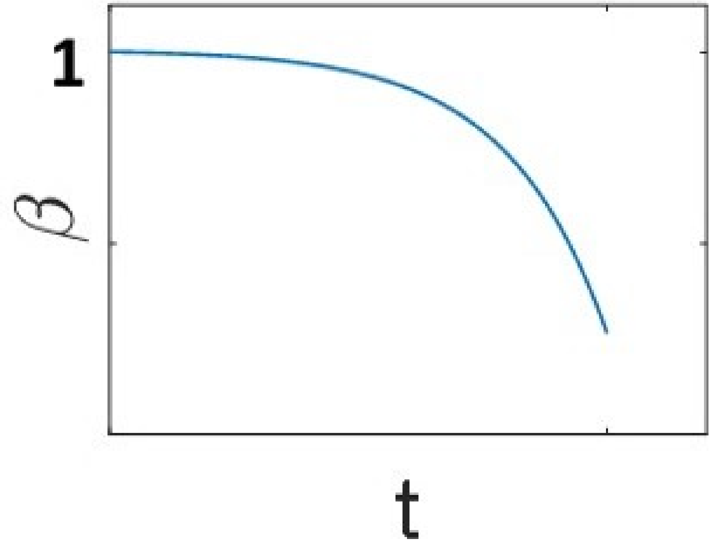


(a) (b) (c)

二、串连反应的选择性和收率

浓度效应 $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$

$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = \frac{k_1C_A - k_2C_P}{k_1C_A} = 1 - \frac{k_2C_P}{k_1C_A}$$



β 的特征：

(1) 反应初期，β最大=1

(2) $t\uparrow, \rightarrow C_A\downarrow, C_P\uparrow, \rightarrow \beta\downarrow$

结论：任何使串连反应的反应物浓度下降、产物浓度上升的因素，对串连反应总是不利的

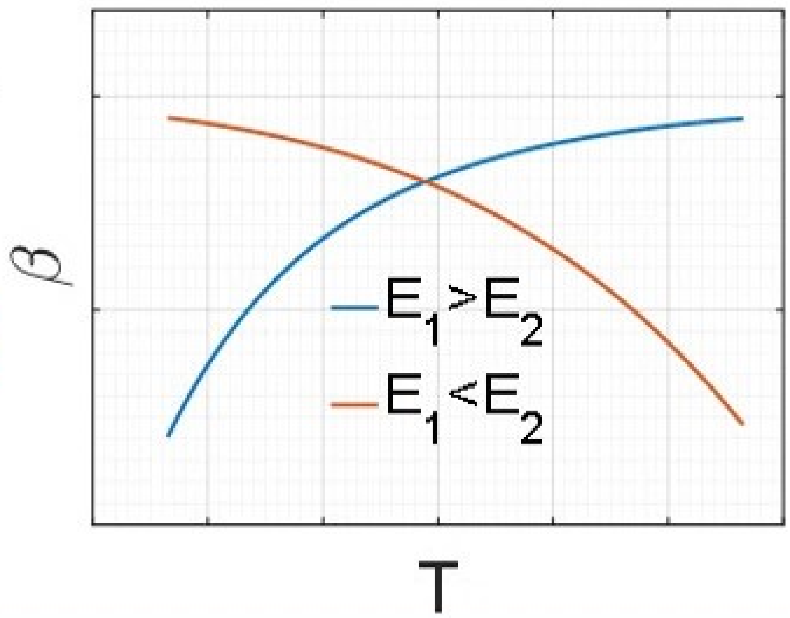
二、串连反应的选择性和收率

温度效应 $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$

$$\beta = 1 - \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{(E_1 - E_2)/RT} \cdot \frac{C_P}{C_A}$$

$$\bullet E_1 > E_2 \Rightarrow E_1 - E_2 > 0 \Rightarrow T \uparrow \Rightarrow \beta \uparrow$$

$$\bullet E_1 < E_2 \Rightarrow E_1 - E_2 < 0 \Rightarrow T \uparrow \Rightarrow \beta \downarrow$$



结论：温度升高有利于活化能高的反应

反应特征：

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$$

若 $E_1 < E_2 \Rightarrow T\downarrow \Rightarrow \beta\uparrow$ 低温有利

但 $T\downarrow \Rightarrow (-r_A)\downarrow \Rightarrow V\uparrow$ 反应器体积大，费用上升

反应器操作：

$$\left.\begin{array}{l}\text{反应初期—高温}\\ \text{反应后期—低温}\end{array}\right\}$$ **先高后低的温度序列**

反应速率与产品收率的矛盾

收率 $$\Phi=\frac{C_{Pf}}{C_{A0}}=\frac{k_1}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})$$

令 $\frac{d\Phi}{dt}=0$ 最优反应时间 $t_{opt}=\frac{\ln {k_2}/{k_1}}{k_2-k_1}$

（均为 k_1，k_2的函数）

最优反应时间 $$t_{opt}=\frac{\ln {k_2}/{k_1}}{k_2-k_1}$$

最优收率 $$\Phi_{\max}=\frac{k_1}{k_2-k_1}[(\frac{k_1}{k_2})^{\frac{k_1}{k_2-k_1}}-(\frac{k_1}{k_2})^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}]$$

最优转化率 $$x_{A,opt}=1-e^{-k_1t}=1-(\frac{k_1}{k_2})^{\frac{k_1}{k_2-k_1}}$$

如果 $k_1=k_2$ $t_{opt}=?$ $\Phi_{\max}=?$ $x_{opt}=?$

问题思考：

对串联和平行反应，如何根据反应的动力学特征（活化能、反应级数），选择经济合适理的反应条件（温度和浓度）提高反应速率和选择性。