

聚合物制备工程之核心

聚合反应工程

材料科学与工程学院

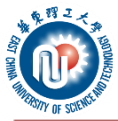
钱 军 教授

(4.1.2)

华东理工大学



4.1 化学反应工程基础



4.1 化学反应工程基础

4.1.1 均相反应动力学

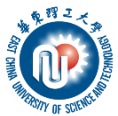
4.1.2 理想流动和理想反应器的设计

4.1.3 连续流动反应器的停留时间分布

4.1.4 流动模型

4.1.5 返混对化学反应的影响

4.1.6 混合态对化学反应的影响



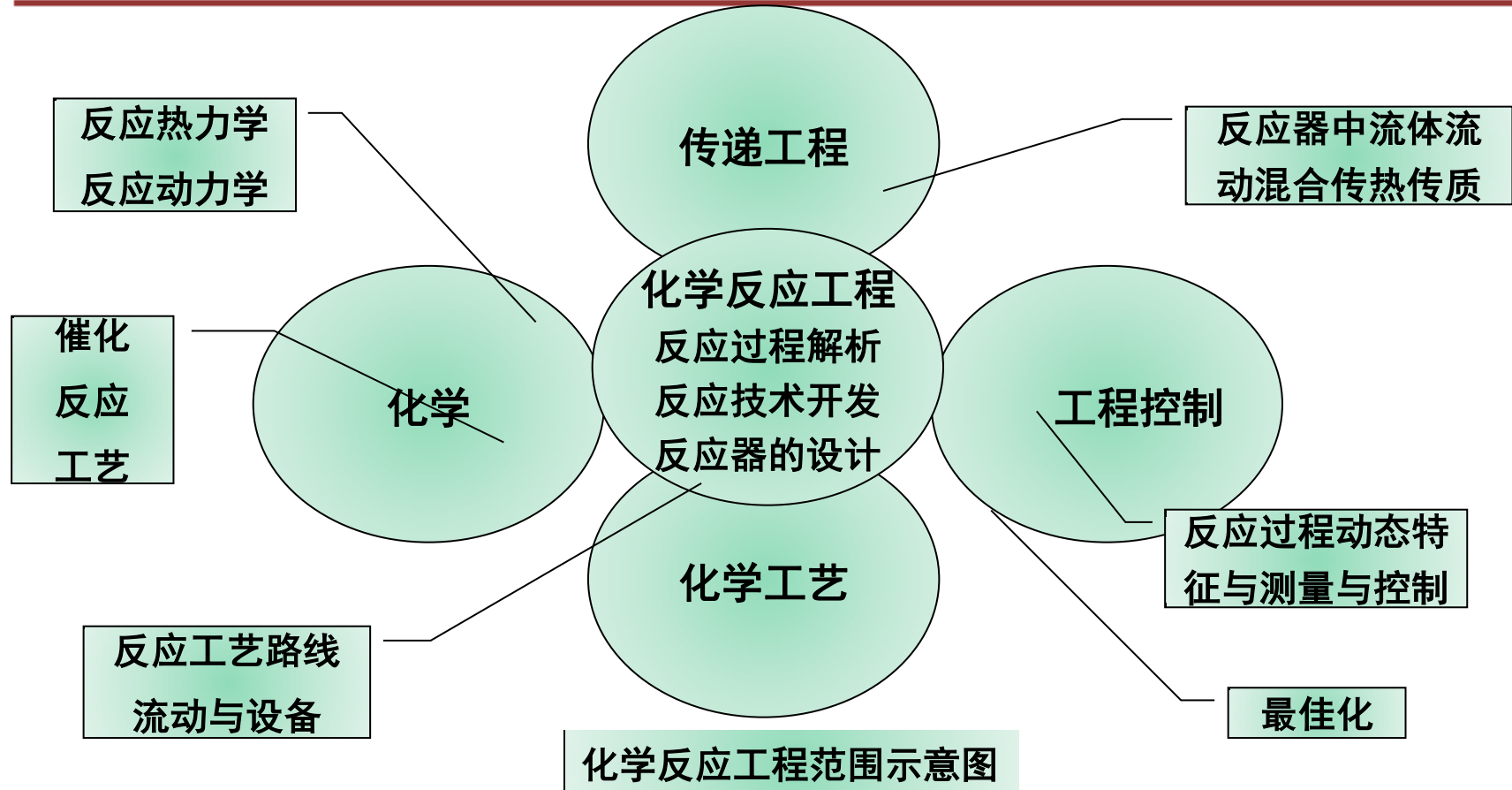
绪论——化学反应工程

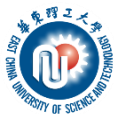
化学反应过程是一门研究化学反应的工程问题的科学。

- 研究对象——以工业规模进行的化学反应过程；
- 研究目的——实现工业反应过程的优化。

化学反应工程中的优化问题包括 { 设计优化
操作优化

绪论——化学反应工程





绪论——化学反应工程

■ 化学反应工程的研究目标

决策变量

反应器形式、结构、
尺寸的选择

反应器操作方式的选择

反应工艺和操作条件
的选择

技术目标

转化率

选择率

能耗

经济目标

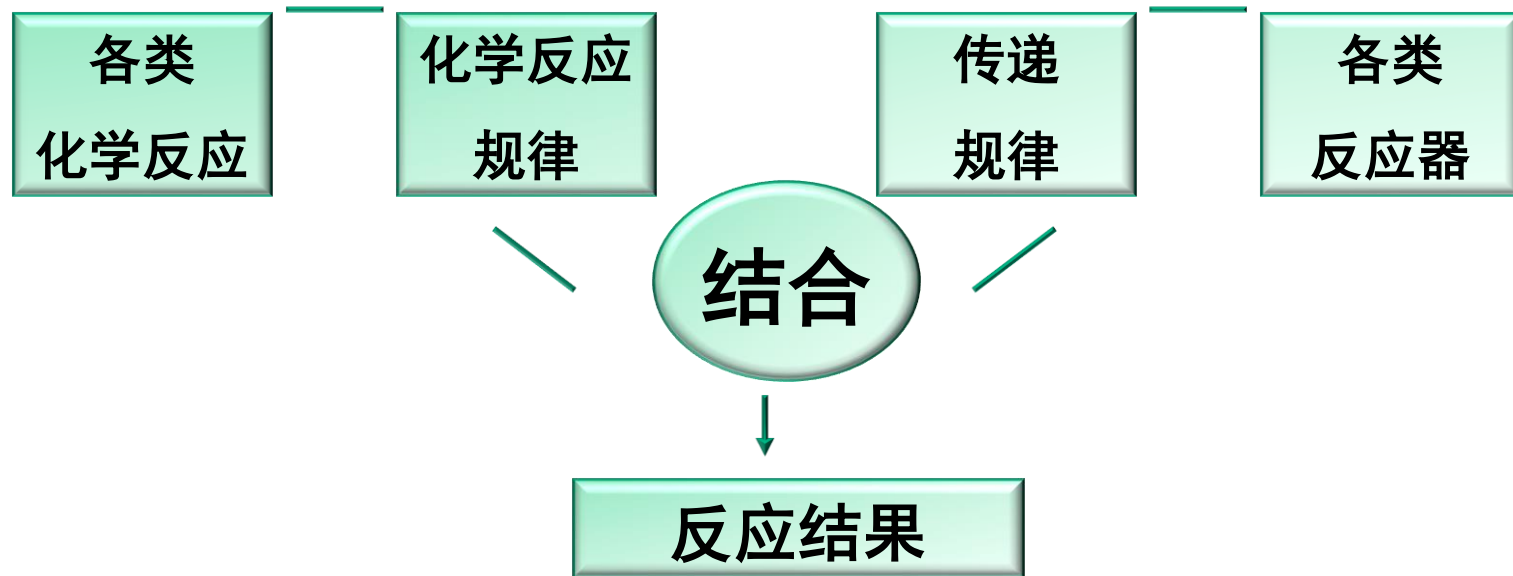
原料费用

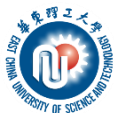
设备费用

操作费用

绪论——化学反应工程

■ 化学反应工程工作者的任务

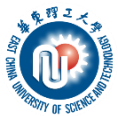




绪论——化学反应工程

反应工程的基础

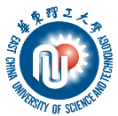
- 定量的数学描述是反应工程的基本方法，其数学模型可包括：
- 动力学方程式
- 物料衡算（连续性方程）
- 热量衡算
- 动量衡算参数计算
- 三传一反



化学反应的形式

按反应器型式来分类，分为

- 管式反应器，一般长径比大于30
- 釜式反应器，一般高径比为1—3
- 塔式反应器，一般高径比在3—30之间

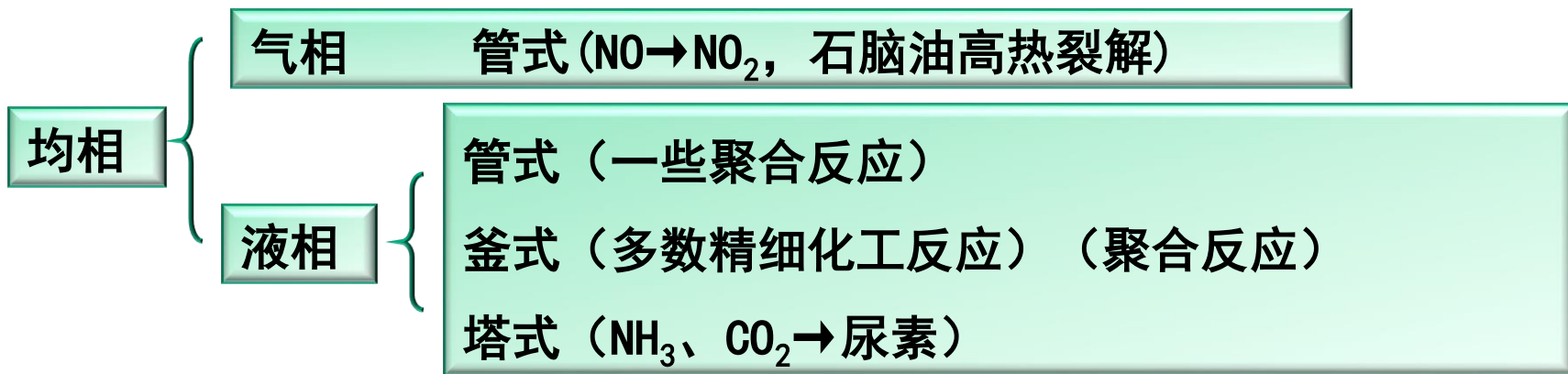


化学反应的形式

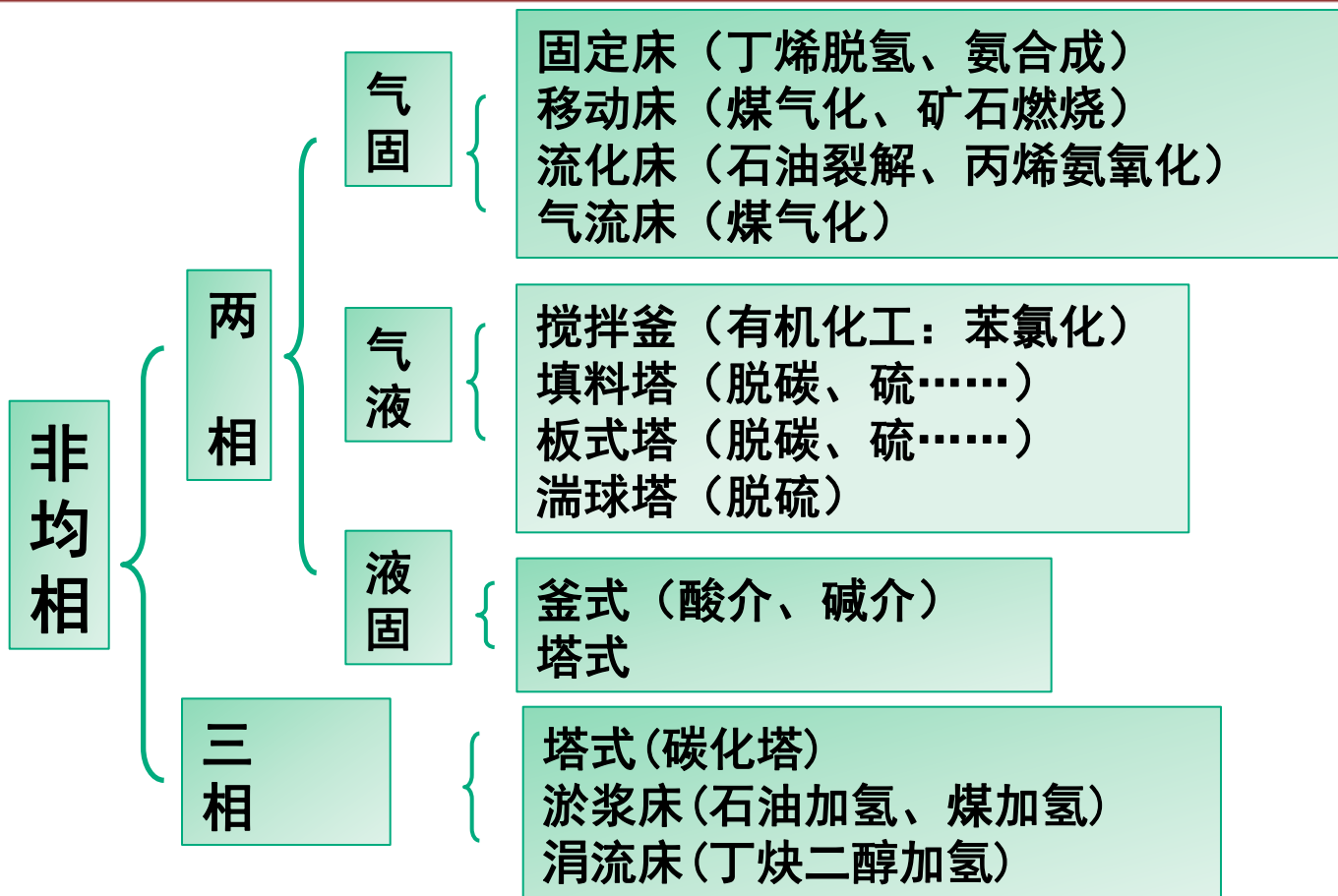
按传热条件分类，分为

- **等温反应器**，整个反应器维持恒温，这对传热要求很高。
- **绝热反应器**，反应器与外界没有热量交换，全部反应热效应使物料升温或降温。
- **非等温、非绝热反应器**，与外界有热量交换，但不等温。

化学反应的形式



化学反应的形式



搅拌釜式反应器



重油的催化裂化流化床反应器



邻二甲苯氧化制苯酐多管式固定床反应器

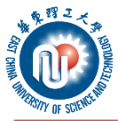


乙苯加氢气液塔式反应器



轻油裂解制乙烯管式非催化反应器



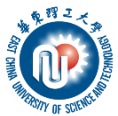


研究方法

- 化学反应工程的基本研究方法是数学模型法。
- 数学模型法是对复杂的难以用数学全面描述的客观实体，人为地做某些假定，设想出一个简化模型，并通过对简化模型的数学求解，达到利用简单数学方程描述复杂物理过程的目的。

1. 建立简化物理模型

- 对复杂客观实体，在深入了解基础上，进行合理简化，设想一个物理过程(模型)代替实际过程。简化必须合理，即简化模型必须反映客观实体，便于数学描述和适用。

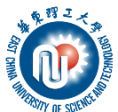


研究方法-数学模型

2. 建立数学模型

- 依照物理模型和相关的已知原理，写出描述物理模型的数学方程及其初始和边界条件。

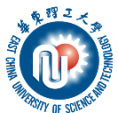
3. 用模型方程的解讨论客体的特性规律



利用数学模型解决化学反应工程问题

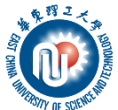
基本步骤为：

- 小试研究化学反应规律；
- 大型冷模实验研究传递过程规律；
- 利用计算机或其它手段综合反应规律和传递规律，预测大型反应器性能，寻找优化条件；
- 热模实验检验数学模型的等效性。



4.1.1 均相化学反应动力学

- 化学反应动力学是微观化学随机变化规律的统计表述。
- 均相化学反应动力学
 - 均相化学反应动力学主要研究均相系统化学反应的速率以及各种不同因素对化学反应速率的影响。
 - 虽然化学反应动力学不因宏观的传递过程而发生变化，但研究化学反应动力学对于研究传递过程对化学反应过程的影响具有典型意义。



均相反应动力学

■ 化学反应的速率

1. 化学反应速率的定义

反应系统中，某一物质在单位时间、单位反应区内的反应量：

$$r_i = \pm \frac{dn_i}{Vdt} \quad \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$$

- 在反应物的反应速率前取负号，表示反应物的消失速率；
- 限定组分(着眼组分)，是表示在多组分反应系统中的某一组分(昂贵的组分或含量相对最少的限定组分)，由于它的含量相对最少，反应将因其耗尽而中止。

■ 特点：

反应过程中，反应物和生成物的量发生变化，反应速率是指某一瞬间的瞬时反应速率，表示方法随场所的不同而不同。

采用不同基准时的表示：
$$r_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt}$$

两相流体，以相界面积S表示

流固相，单位固体表面、cat内表面S
$$r_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt}$$

流固相，以单位固体质量W
$$r_i = \pm \frac{1}{W} \frac{dn_i}{dt}$$

转换关系： $W = \rho_b V_R$ $S = S_i V$

2. 化学反应动力学的表达式

- 影响化学反应速率的最主要因素是反应物料的浓度和反应温度，可写成：

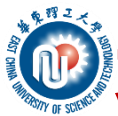
$$r_i = f(C, T)$$

式中： r_i —— 组份*i*的反应速率；
 C —— 反应物料的浓度向量；
 T —— 反应温度。

- 对于多组分多反应的系统，由于化学计量关系的约束，在反应过程中只要某一组分的浓度确定，其它各组分的浓度也将随之而定：

$$r_i = f(C_j, T)$$

式中： C_j —— 某组分*j*的浓度。



均相反应动力学

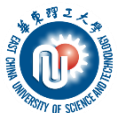
大量实验测定结果表明，在多数情况下上式的反应速率式可表示为：

$$r_i = f_T(T) f_C(C_j)$$



温度效应

浓度效应



均相反应动力学

■ 影响化学反应速度的温度效应

$$r_i = f(T, C) = f_1(T) \cdot f_2(C) = \left[k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \left[\prod C_i^{n_i} \right]$$

温度效应项经常用一反应速率常数 k 表示, 即:

$$r_i = k f_C(C_j)$$

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

阿累尼乌斯 (Arrhenius) 公式

式中 k —— 反应速率常数;

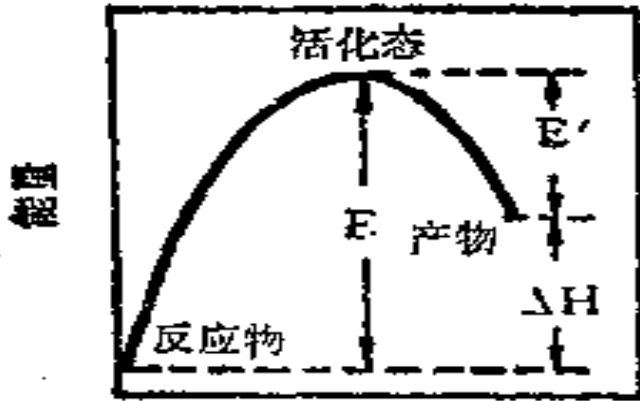
k_0 —— 频率因子;

E —— 反应活化能;

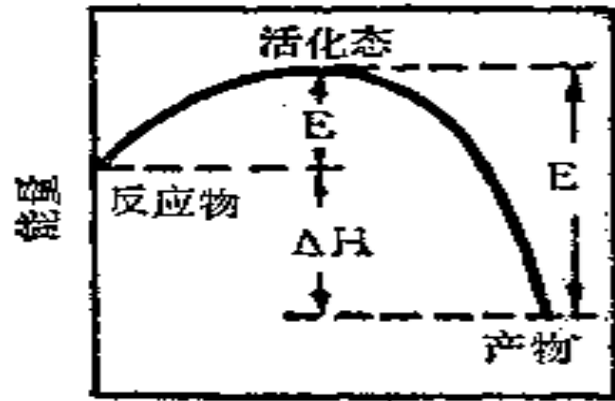
R —— 气体普适常数

均相反应动力学

反应活化能 (E) : 使反应物分子“激发, 所需给予的能量。



吸热反应
($E > E'$, ΔH 正值)



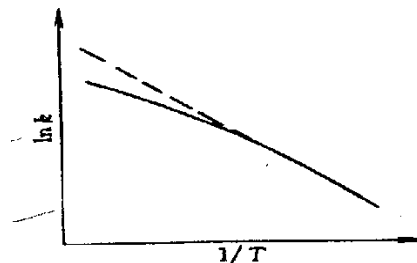
放热反应
($E < E'$, ΔH 负值)

吸热反应和放热反应的能量示意图

均相反应动力学

以阿累尼乌斯 (Arrhenius) 公式对温度求导, 整理可得:

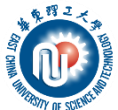
$$\frac{\partial(\ln k)}{\partial(1/T)}, \frac{\partial(\ln r)}{\partial(1/T)} \propto \frac{E}{RT} \quad E \propto \frac{\partial(\ln k)}{\partial(1/T)}$$



上式表明活化能愈大, 温度对反应速率的影响就愈显著。

说明:

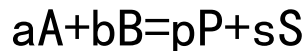
- 活化能 E 与反应热效应无直接的关系;
- 活化能 E 不能独立预示反应速率的大小, 它只表明反应速率对温度的敏感度。
- 对于同一反应, 即当活化能 E 一定时, 反应速率对温度的敏感程度随着温度的升高而降低。



均相反应动力学

■ 影响化学反应速度的浓度效应

■ 均相不可逆反应：



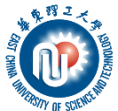
■ 反应动力学通常表示为：

$$(-r_A)=kC_A^{\alpha}C_B^{\beta}$$

- 如果上述反应确实是在a个A分子人和b个B分子同时碰撞时发生，那么根据质量作用定律，反应速率应当是：

$$(-r_A)=kC_A^aC_B^b$$

即：反应级数不等于反应分子数



均相反应动力学

例：最简单的单分子反应： $A \rightarrow B$ (1)

- 按活化络合物理论，反应实际步骤：



- 对每一个基元反应而言，其级数就等于反应的分子数，但反应总速率的级数却未必等于该简单反应的反应分子数。
- 从式（3）的基元反应可知，B的生成速率为：

$$r_B = k_2 C_A^* \quad (4)$$



均相反应动力学

- 当反应物A的浓度较高时,

$$K = \frac{C_A^* C_A}{C_A^2} \quad (5)$$

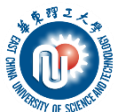
- 即:

$$C_A^* = K C_A \quad (6)$$

- 代人(4)式:

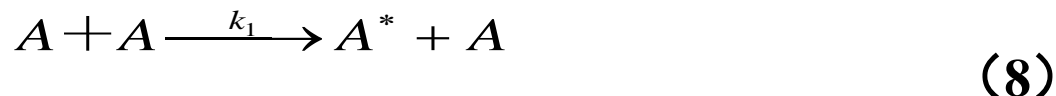
$$r_B = k_2 K C_A = k' C_A \quad (7)$$

- 此时B的生成速率与A的浓度的一次方成正比, 反应总速率表现为一级。



均相反应动力学

- 当反应物A的浓度很低时，A的碰撞机率大大减少，使下式的反应未能达到平衡，即：：



- 同时考虑式（2）和式（3）两个基元反应，活化态A*的生成速率为：

$$r_{A^*} = \frac{dC_{A^*}}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_{A^*} \quad (9)$$

- 按稳态原理：
$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = 0$$

$$k_1 C_A^2 - k_2 C_{A^*} = 0 \quad C_{A^*} = \frac{k_1}{k_2} C_A^2 \quad (10)$$

- 代入式（4）：
$$r_B = k_2 C_{A^*}^2 \quad (11)$$

- B的生成速率在A为低浓度时表现为二级。

均相反应动力学

- 以反应动力学表达式对浓度求导，整理可得：

$$\frac{\frac{\partial(-r_A)}{(-r_A)}}{\frac{\partial C_A}{C_A}} = \alpha$$

- 上式表明反应物A的级数 α 是反应速率对反应物A浓度的相对变化率大小。即反应级数是反应速率相对于反应物浓度的敏感程度。

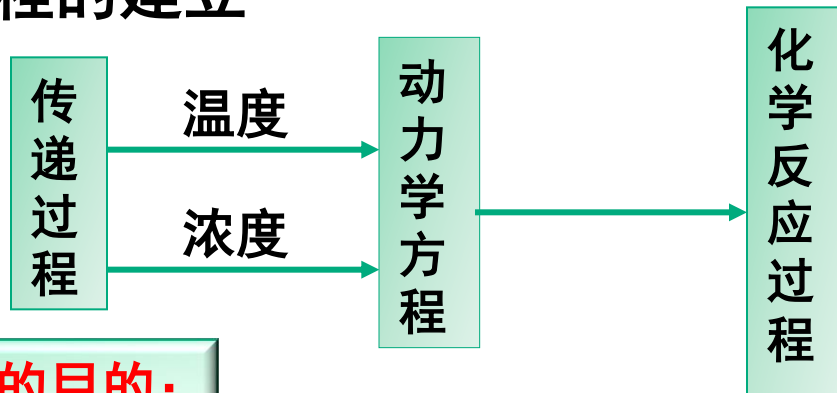
说明：

(1) 反应级数不同于反应的分子数，前者是指动力学意义上讲的，后者是在计量化学意义上讲的。

(2) 反应级数只反映反应速率对浓度的敏感程度。

均相反应动力学

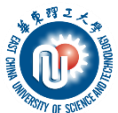
■ 动力学方程的建立



建立动力学方程的目的：

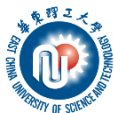
- 确立化学反应速度与温度的关系式（温度效应）；
- 确定化学反应速度和反应物浓度之间的关系式（浓度效应）。

原因： 化学反应工程是研究传递过程对化学反应过程影响的一门科学，而传递过程对化学反应过程影响主要通过反应物浓度环境和温度环境的变化来实现，这种影响程度如何可以在化学反应动力学方程式中找到答案。



化学反应动力学方程

- 定量描述反应速率与影响反应速率因素之间的关系式称为**反应动力学方程**。
- 大量实验表明，均相反应的速率是反应物系组成、温度和压力的函数。而反应压力通常可由反应物系的组成和温度通过状态方程来确定，不是独立变量。所以主要考虑反应物系组成和温度对反应速率的影响。



化学反应动力学方程

- 把化学反应定义式和化学反应动力学方程相结合，可以得到：

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k c_A^m c_B^n$$

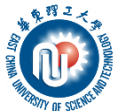
m, n : A, B组分的反应级数, $m+n$ 为此反应的总级数。

- 如果反应级数与反应组份的化学计量系数相同，即 $m=a$ 并且 $n=b$ ，此反应可能是基元反应。基元反应的总级数一般为1或2，极个别有3，没有大于3级的基元反应。对于非基元反应， m, n 多数为实验测得的经验值，可以是整数，小数，甚至是负数。



化学反应动力学方程

- 直接积分，可获得化学反应动力学方程的积分形式。



均相反应动力学

建立动力学方程的方法：

- 第一步，保持温度不变，找出反应物浓度的变化与反应速度的关系；
- 第二步，找出反应速率随温度变化的规律。
- 浓度的表征除了其本身外，还可以是各种物理量，如压力、密度、折光率、旋光度、导电度等。

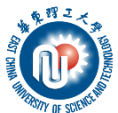
数据处理：

1. 积分法

先推测一个动力学方程式的形式，经过积分和数学运算后，在某一特定座标图上标绘，如果将实验所测得的数据标绘上去能与该直线满意地拟合，则表明推测的动力学方程式是可取的，否则应该另提一动力学方程式再加以检验。

2. 微分法

先直接假设某一动力学方程的微分式，以反应速度对浓度作图，然后与实测数据相比较的一种方法。



动力学方程的等温积分

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

0级

$$kt = C_{A0} - C_A = C_{A0}x$$

$$C_A = C_{A0} - kt$$

1级

$$kt = \ln C_{A0} / C_A = \ln 1/(1-x)$$

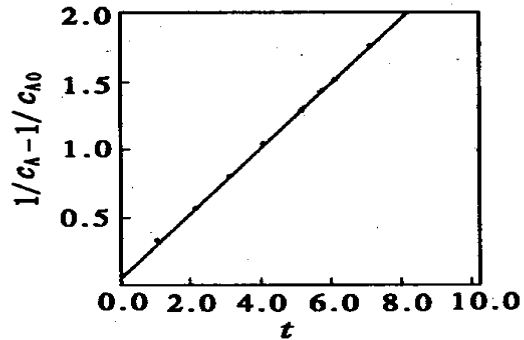
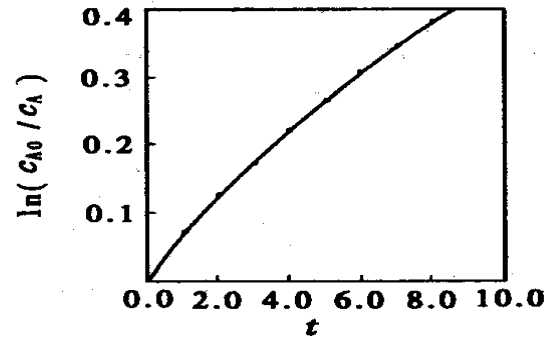
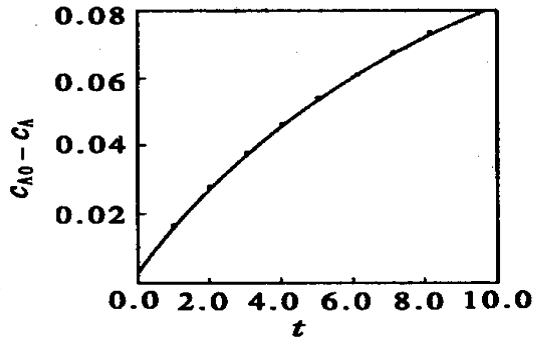
$$C_A = C_{A0}e^{-kt}$$

2级

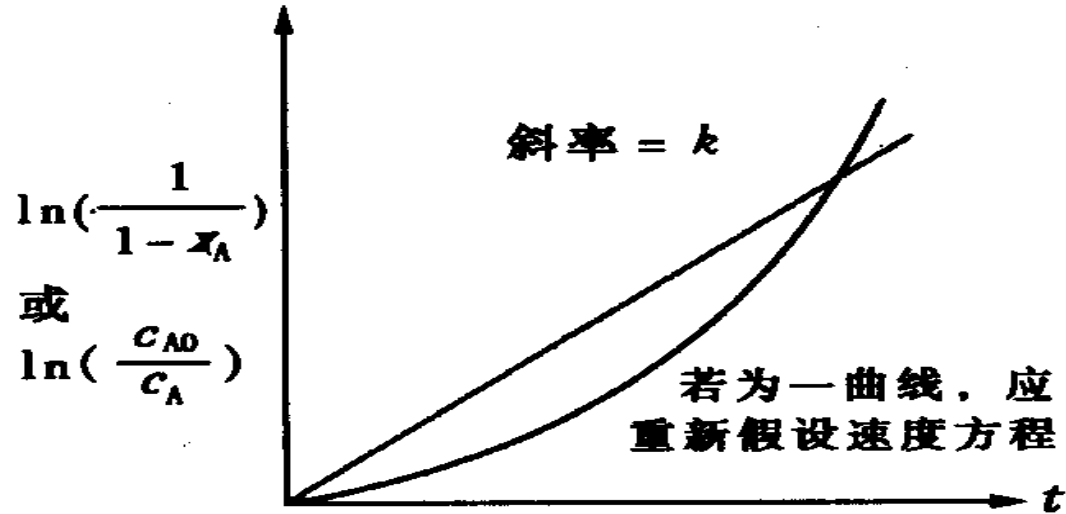
$$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \cdot \frac{x}{1-x}$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$$

如何确定反应级数-恒温



反应速率常数



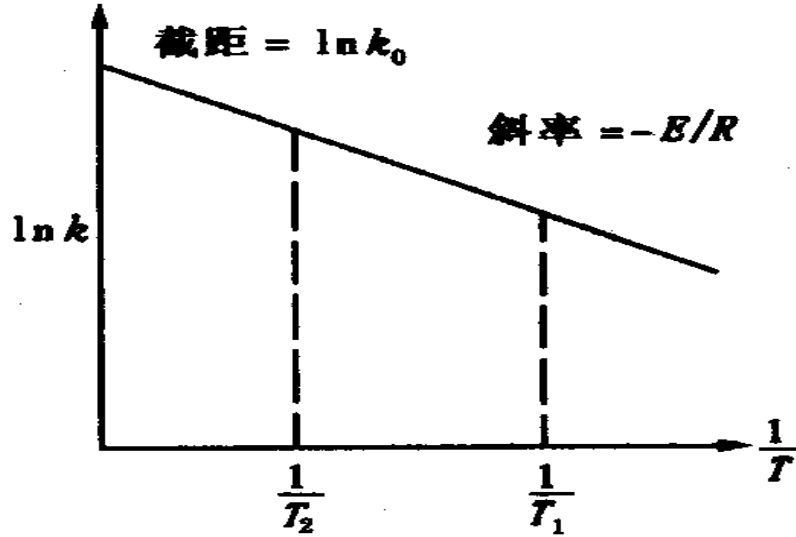
如何计算反应活化能

- 为了求取活化能 E ，可再选若干温度，作同样的实验，得到各温度下的等温、恒容均相反应的实验数据，并据此求出相应的 k 值。

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

- 故以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，将得到一条直线，其斜率即为 $-E/R$ ，可求得 E 。可将 n 次实验所求得 k 和与之相对应的 $1/T$ 取平均值作为最后结果。

如何计算反应活化能



几个概念

■ 转化率

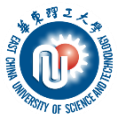
$$x_A = \frac{\text{在系统中A物质反应掉的量}}{\text{加入系统中A物质的量}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

- 式中 n_{A0} 、 n_A 为进入系统和离开系统A物质的摩尔数。

■ 平均选择性

$$\bar{S}_P = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的A的量}}{\text{在系统中反应掉的A的量}} = \frac{-(\Delta n_A)_P}{n_{A0} - n_A} = \frac{\frac{a_1}{p}(\Delta n_P)}{n_{A0} - n_A}$$

- 式中 $(\Delta n_A)_P$ 、 (Δn_P) 为生成目的产物P消耗的A量和生成目的产物P的量。



几个概念

收率 y

$$y = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的 A 的量}}{\text{加入系统中 A 物质的量}} = \frac{-(\Delta n_A)_P}{n_{A0}} = \frac{\frac{a_1}{p}(\Delta n_P)}{n_{A0}}$$

三者关系：

$$y = x_A \bar{S}_P$$