

理想间歇反应器中的可逆反应

(对峙反应 *Reversible Reactions*)



主要内容

- 可逆反应平衡常数
- 平衡转化率、平衡温度和最优温度
- 热力学与动力学的矛盾处理

一、可逆反应的特征



$$(-r_A)_1 = k_1 C_A \quad (r_A)_2 = k_2 C_P$$

特征: **平衡** $\Rightarrow (-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_P = 0$

? $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{Ae}} = \frac{x_{Ae}}{1 - x_{Ae}}$

$$x_{Ae} = \frac{K}{1 + K}$$

$$\begin{aligned}
 (-r_A) &= k_1 C_A - k_2 C_P = k_1 C_A - k_2 (C_{A0} - C_A) \\
 &= (k_1 + k_2) C_A - k_2 C_{A0} \\
 &= 0
 \end{aligned}$$



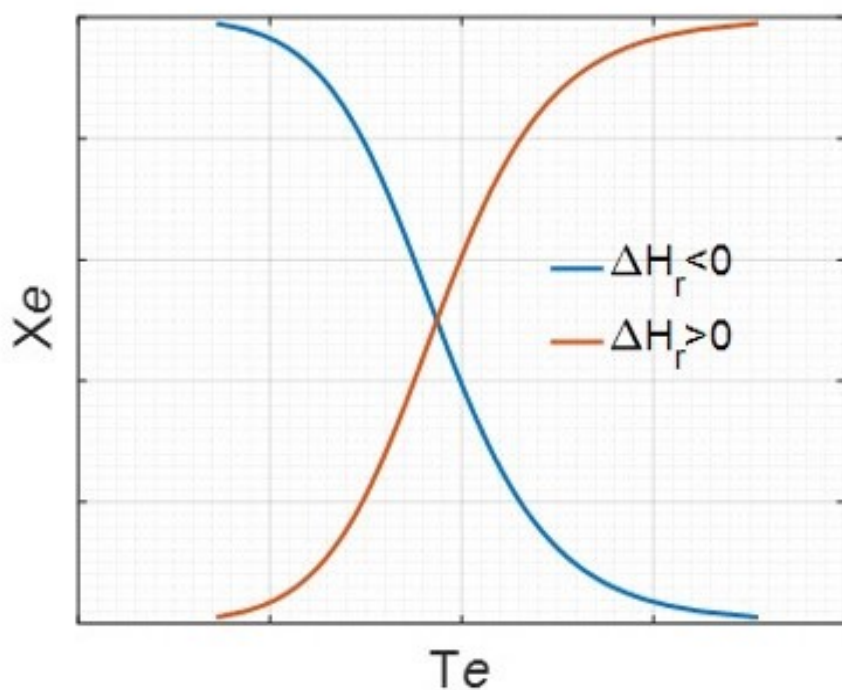
$$\begin{aligned}
 \frac{C_{Ae}}{C_{A0}} &= \frac{k_2}{k_1 + k_2} \\
 x_e &= \left(1 - \frac{C_{Ae}}{C_{A0}}\right) = \frac{k_1}{k_1 + k_2}
 \end{aligned}$$

热力学关系 (Vant Hoff)

$$\ln K = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}$$

如果 $\Delta H_r^\circ, \Delta S_r^\circ$ 不随温度变化

$$\Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$$



平衡状态 $T \Rightarrow K \Rightarrow X_{Ae}$

当 $\Delta H_r > 0$, 可逆吸热,

$T \uparrow \Rightarrow K \uparrow \Rightarrow X_{Ae} \uparrow$

当 $\Delta H_r < 0$, 可逆放热,

$T \uparrow \Rightarrow K \downarrow \Rightarrow X_{Ae} \downarrow$

平衡温度和平衡转化率

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{eq}}}}{k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT_{eq}}}} = \frac{x_{Ae}}{1 - x_{Ae}}$$

$$x_{Ae} = \frac{K}{1 + K}$$

$$T_{eq} = \frac{E_1 - E_2}{R \ln \left[\frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot \frac{x_{Ae}}{1 - x_{Ae}} \right]}$$

$$x_{Ae} = \frac{1}{1 + \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{(E_1 - E_2)/RT_{eq}}}$$

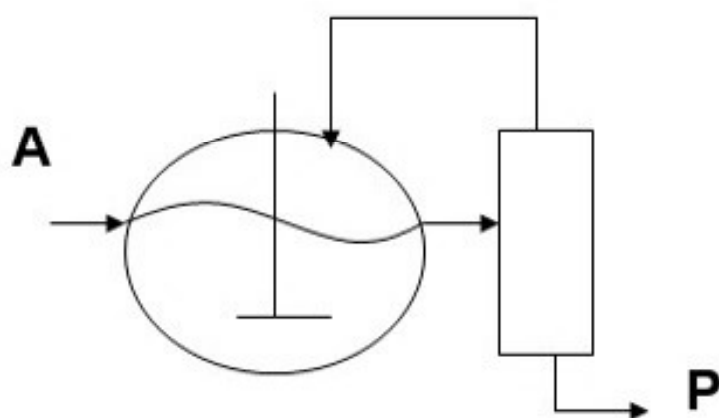
•工业过程受平衡的限制（热力学）

•破坏平衡的措施：

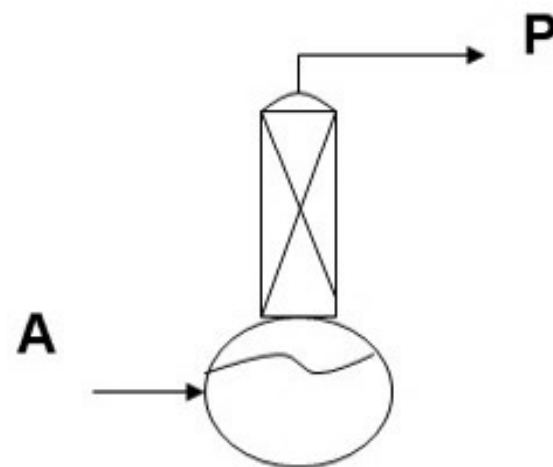
- ①改变K—吸热, $T \uparrow, X_{Ae} \uparrow$ 受材质限制;
—放热, $T \downarrow, X_{Ae} \uparrow$ 受动力学限制。

氨分解
与合成氨

- ②改变体系浓度——反应、分离组合



反应精馏



二、可逆反应速率表达式

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_P = k_1 C_A - k_2 (C_{A0} - C_A)$$

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

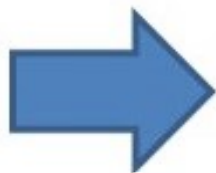
$$(-r_A) = (k_1 + k_2) (C_A - C_{Ae})$$

间歇反应器，积分式：

$$? \quad (k_1 + k_2)t = \ln \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = \ln \frac{x_{Ae}}{x_{Ae} - x_A}$$

$$y = (k_1 + k_2)t$$

$$\begin{aligned}
 (-r_A) &= k_1 C_A - k_2 C_P = k_1 C_A - k_2 (C_{A0} - C_A) \\
 &= (k_1 + k_2) C_A - k_2 C_{A0} \\
 &= (k_1 + k_2) [C_A - C_{Ae}] \\
 &= (k_1 + k_2) C_{A0} (X_{Ae} - X_A)
 \end{aligned}$$



$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) [C_A - C_{Ae}]$$

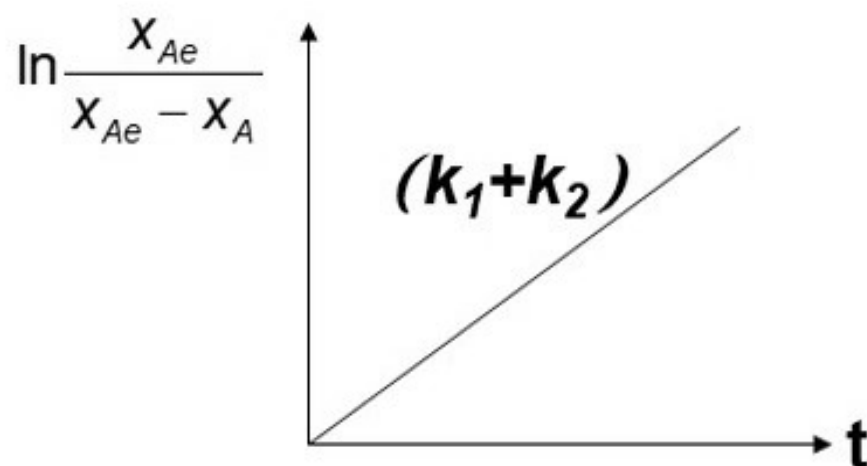
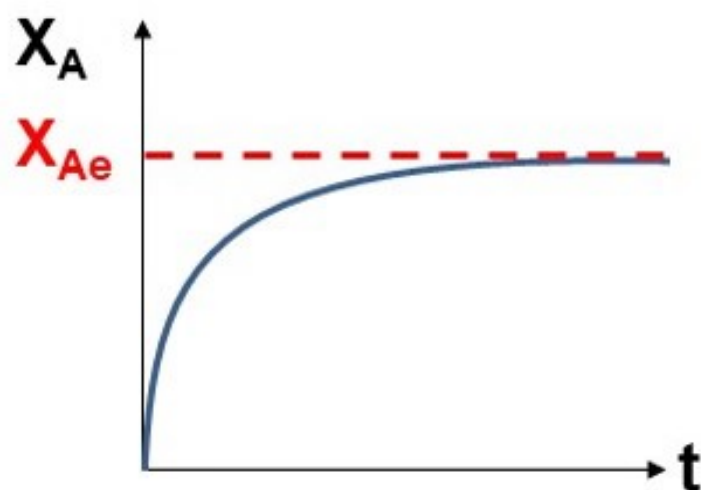
$$-\frac{dC_A}{[C_A - C_{Ae}]} = (k_1 + k_2) dt$$

$$\ln \frac{(C_{A0} - C_{Ae})}{(C_A - C_{Ae})} = (k_1 + k_2) t$$

$$\ln \frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A} = (k_1 + k_2) t$$

间歇反应器，积分式：

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = \ln \frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}$$



实验测定 k_1, k_2 :

由实验确定 $k_1 + k_2$

由 $X_{Ae} \rightarrow K \rightarrow k_1/k_2$

$\rightarrow k_1, k_2$

三、浓度效应与温度效应

浓度效应: T 不变, K 不变, $C_{Ae}, x_{Ae} = \text{const.}$

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

$$(-r_A) = (k_1 + k_2)(C_A - C_{Ae})$$

$$C_A \downarrow, x_A \uparrow \Rightarrow (-r_A) \downarrow$$

温度效应: $T \uparrow$

动力学因素

热力学因素

可逆吸热 $k \uparrow \Rightarrow (-r_A) \uparrow$ $K \uparrow \Rightarrow x_{Ae} \uparrow \Rightarrow (-r_A) \uparrow$

\therefore 吸热反应 $T \uparrow \Rightarrow (-r_A) \uparrow$ 有利

可逆放热 $k \uparrow \Rightarrow (-r_A) \uparrow$ $K \downarrow \Rightarrow x_{Ae} \downarrow \Rightarrow (-r_A) \downarrow$

放热反应? $T \uparrow \Rightarrow (-r_A) = (k_1 + k_2)c_{A0}(x_{Ae} - x_A)?$

SO₂氧化反应

—典型的可逆放热反应

T低时，动力学因素占主导地位

$$T \uparrow \Rightarrow (-r_A) \uparrow$$

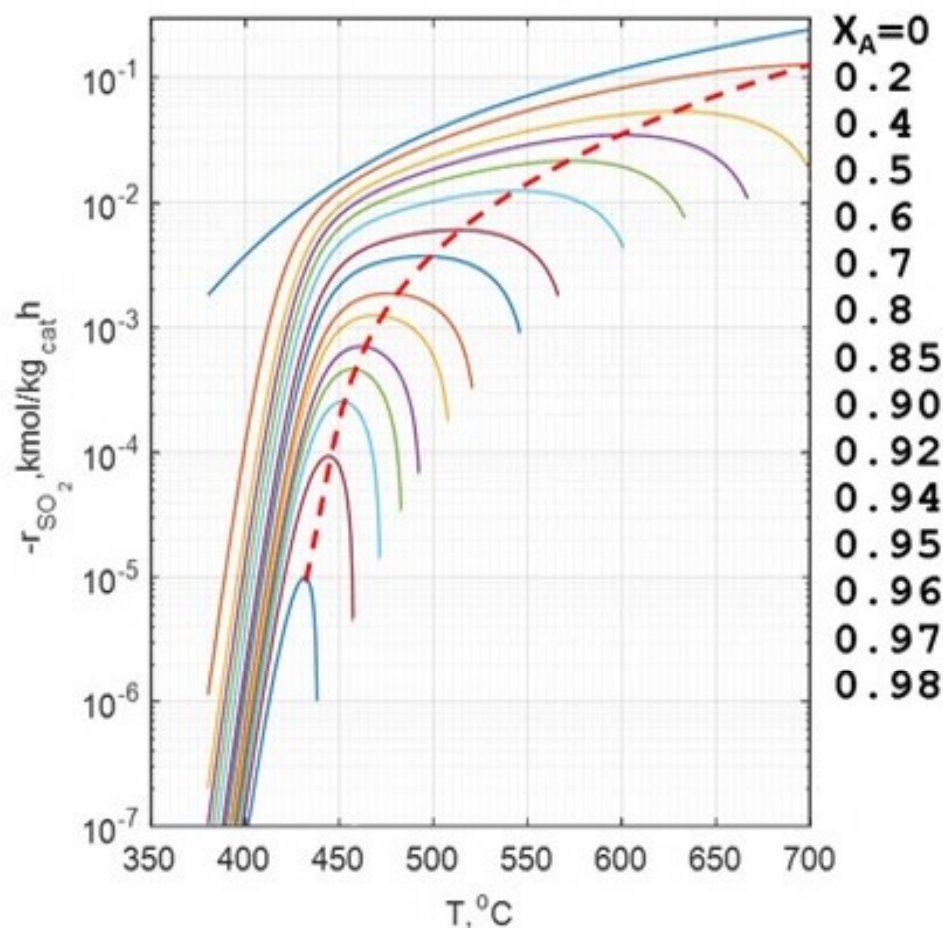
T高时，热力学因素占主导地位

$$T \uparrow \Rightarrow (-r_A) \downarrow$$

必然存在最优温度

$$T_{opt} \rightarrow (-r_A)_{max}$$

初始组成：
SO₂, 7.8% ; O₂, 10.8%



最优温度 T_{opt} 推导

$$\begin{aligned}
 \because (-r_A) &= k_1 C_A - k_2 C_P \\
 &= k_1 C_{A0} (1 - x_A) - k_2 C_{A0} x_A \\
 &= k_{10} e^{-E_1/RT} C_{A0} (1 - x_A) - k_{20} e^{-E_2/RT} C_{A0} x_A
 \end{aligned}$$

$$\left[\frac{\partial(-r_A)}{\partial T} \right]_{C_{A0}, x_A} = 0$$

$$\Rightarrow T_{opt} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{E_2}{E_1} \frac{k_{20}}{k_{10}} \frac{x_A}{(1 - x_A)} \right]}$$

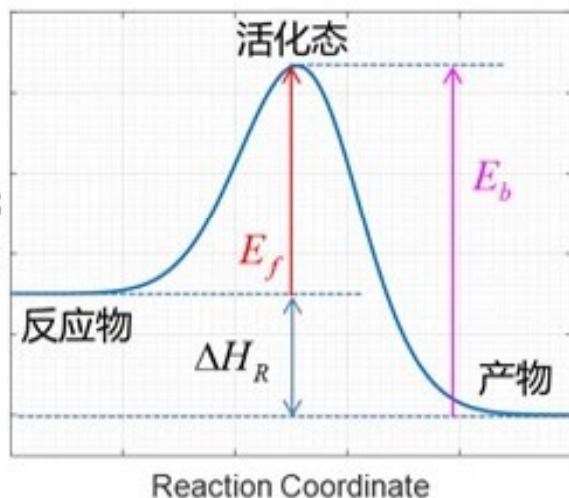
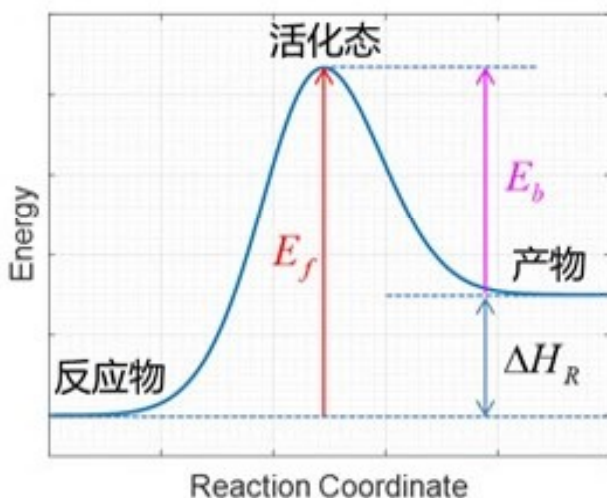
平衡温度 T_{eq} 与最优温度 T_{opt}

$$(-r_A) = 0$$

$$\Rightarrow T_{eq} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{k_{20}}{k_{10}} \frac{x_A}{(1-x_A)} \right]}$$

$$\left[\frac{\partial(-r_A)}{\partial T} \right]_{C_{A0}, x_A} = 0$$

$$\Rightarrow T_{opt} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{E_2}{E_1} \frac{k_{20}}{k_{10}} \frac{x_A}{(1-x_A)} \right]}$$



$$\because E_1 < E_2 \quad (\Delta H_r < 0)$$

$$\therefore \ln \left(\frac{E_2}{E_1} \right) > 0 \quad T_{opt} < T_{eq}$$

对吸热反应，也可以求出 T_{opt} ，但这是使速率最小的温度！！！！



转化率-温度平衡线



动力学方程:

$$-r_A = k \left(C_A - \frac{C_R}{K} \right)$$

反应达到平衡 ($-r_A = 0$)

$$C_{Ae} = \frac{C_{Re}}{K}$$

反应不产生体积变化 ($v = v_0$)

$$C_{A0}(1 - X_e) = \frac{C_{A0} X_e}{K}$$



$$X_e = \frac{K(T)}{1 + K(T)}$$

转化率-温度平衡线

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}}}{k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}}} = \frac{k_{10}}{k_{20}} e^{-\frac{\Delta H_R^0}{RT}}$$



$$K(T) = K(T_1) \exp\left[\frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]$$



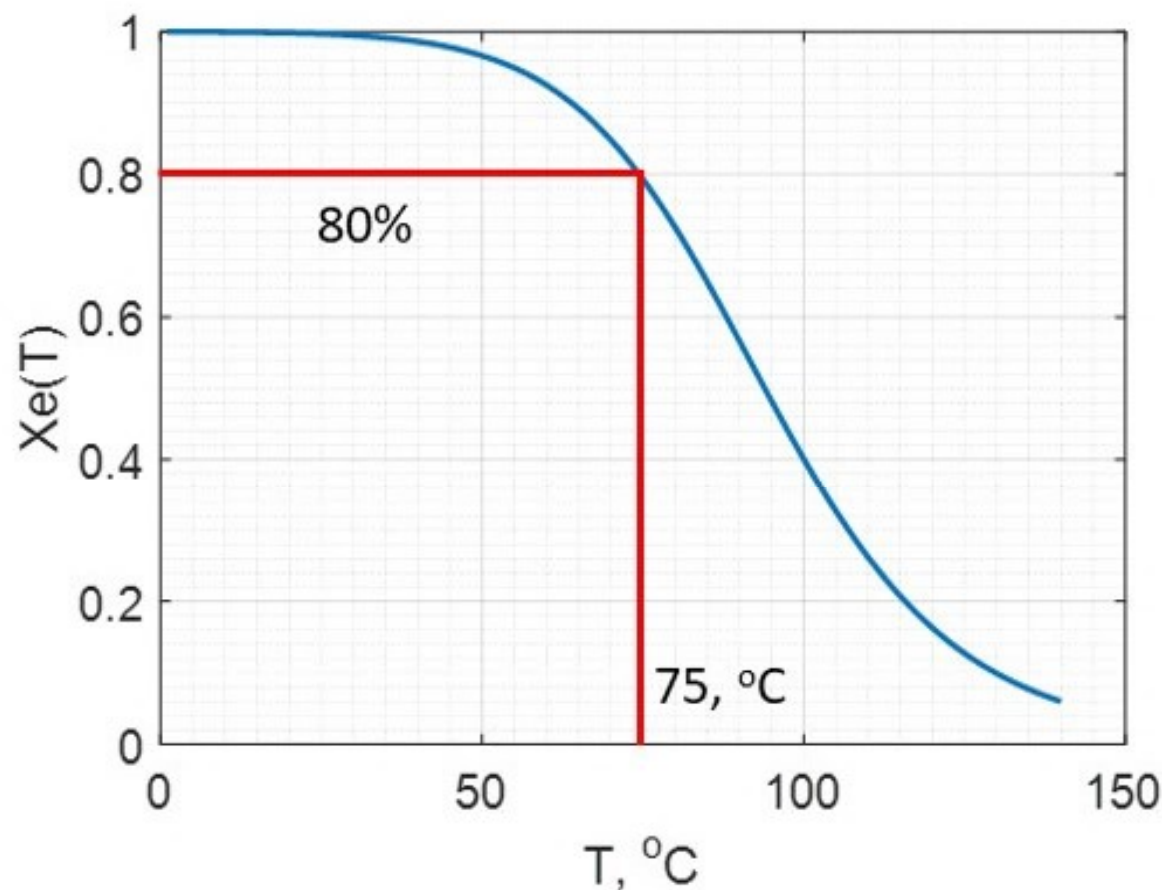
$$X_e = \frac{K(T)}{1 + K(T)}$$

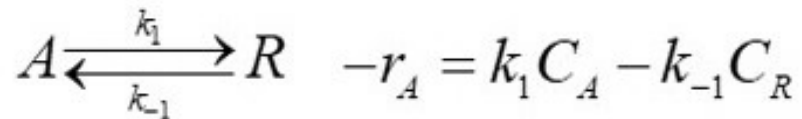


$$X_e(T) = \frac{K(T_1) \exp\left[\frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]}{1 + K(T_1) \exp\left[\frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]}$$

例

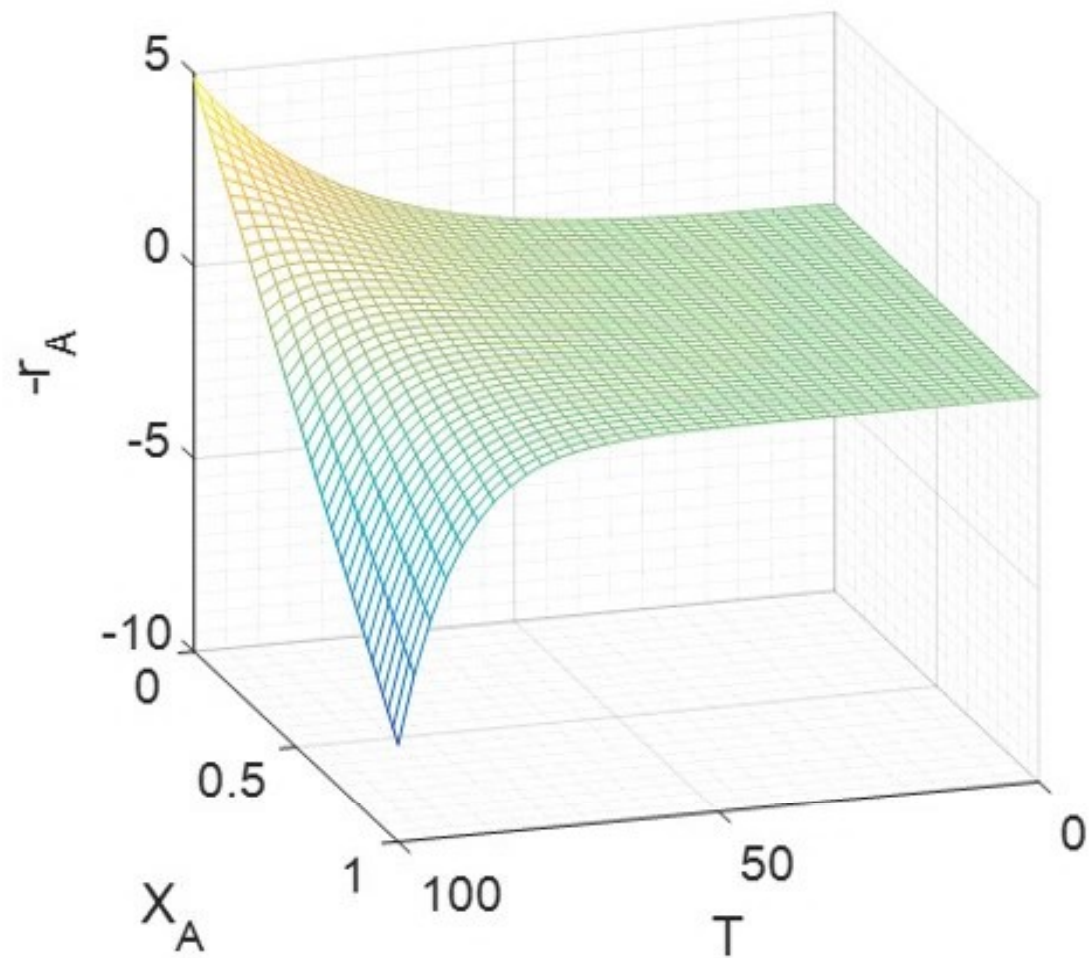
$$\begin{cases} K(298) = 300. \\ X_e(T) = \frac{K(298) \exp\left[-\frac{75300}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right]}{1 + K(298) \exp\left[-\frac{75300}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right]} \end{cases}$$

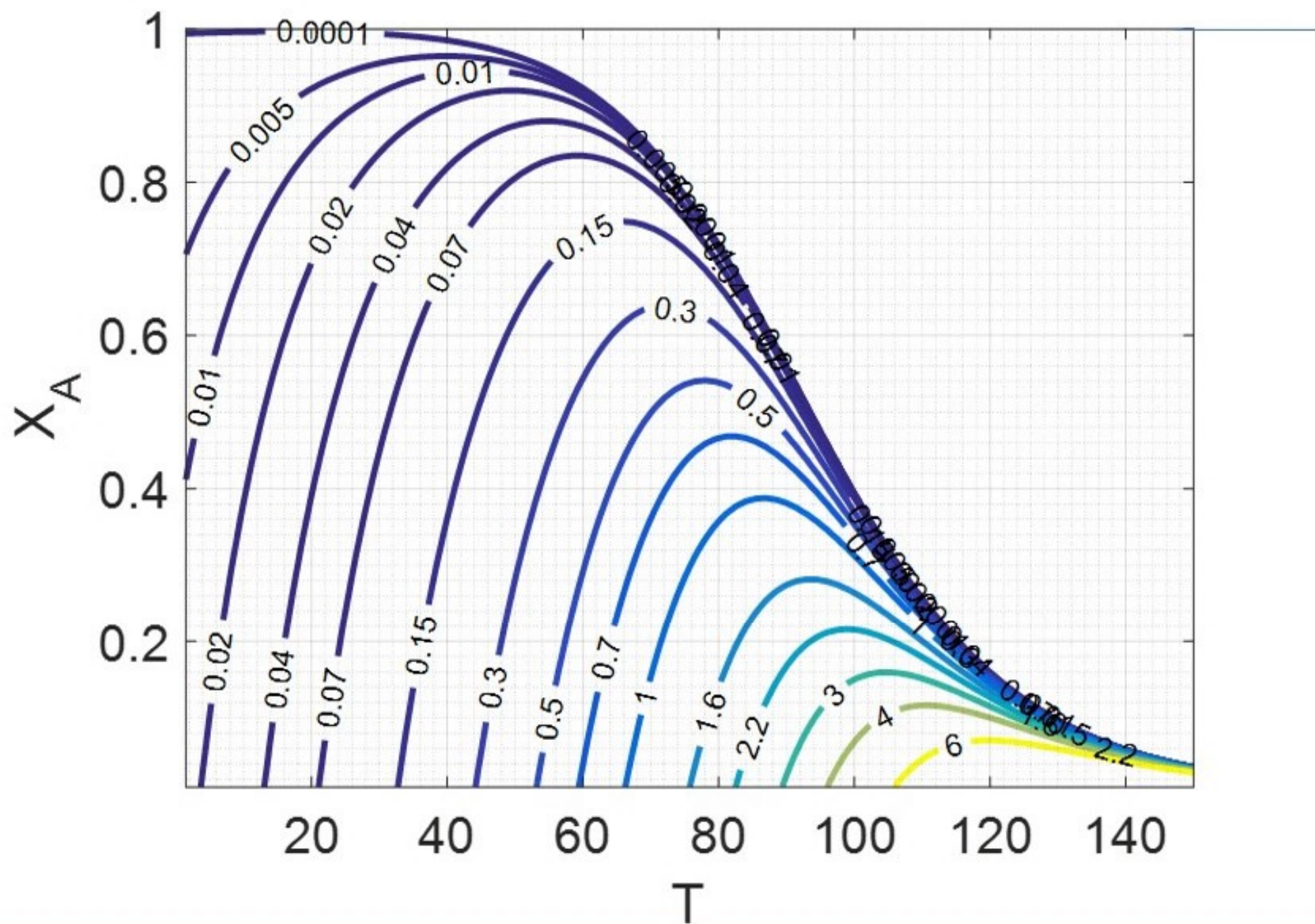


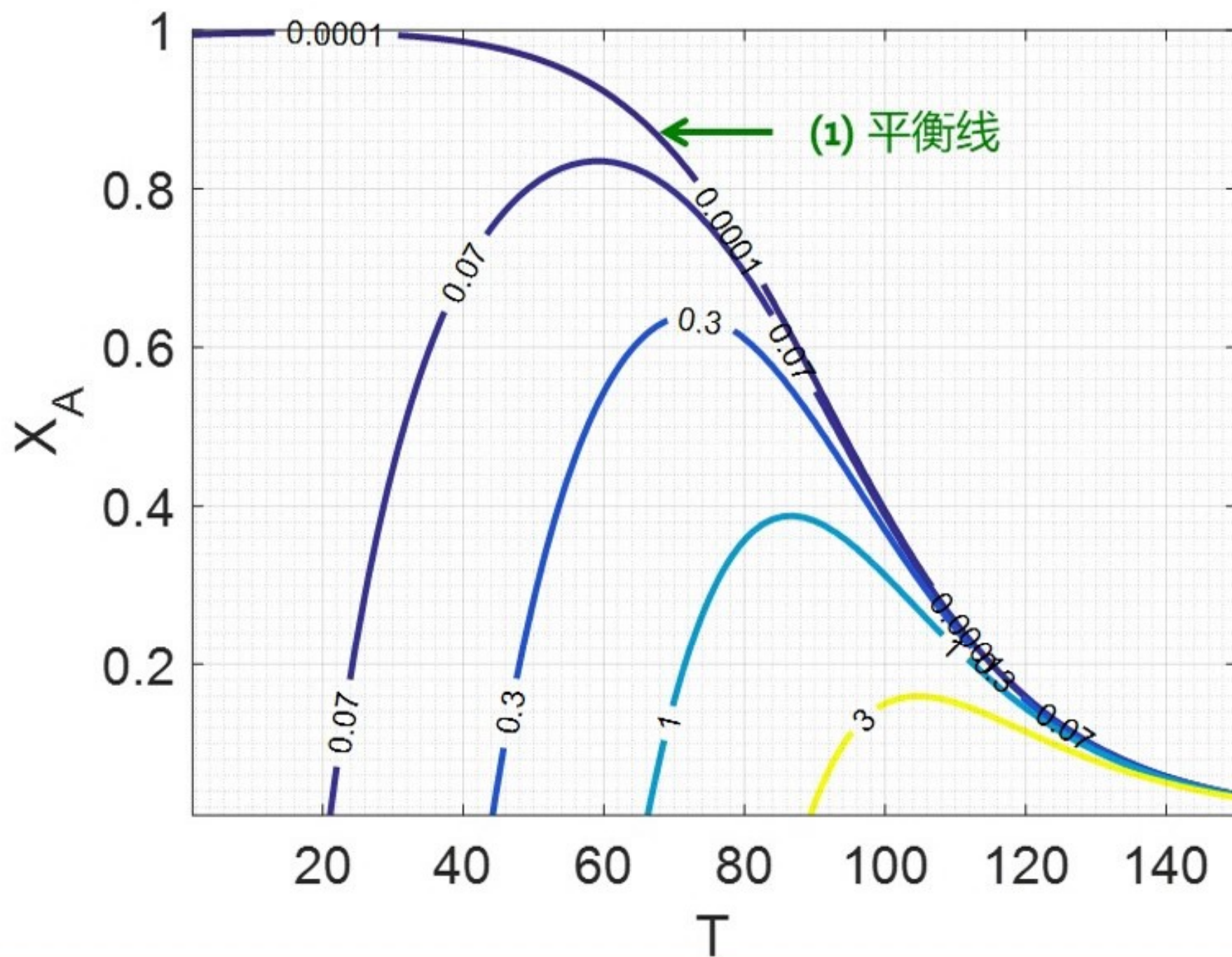


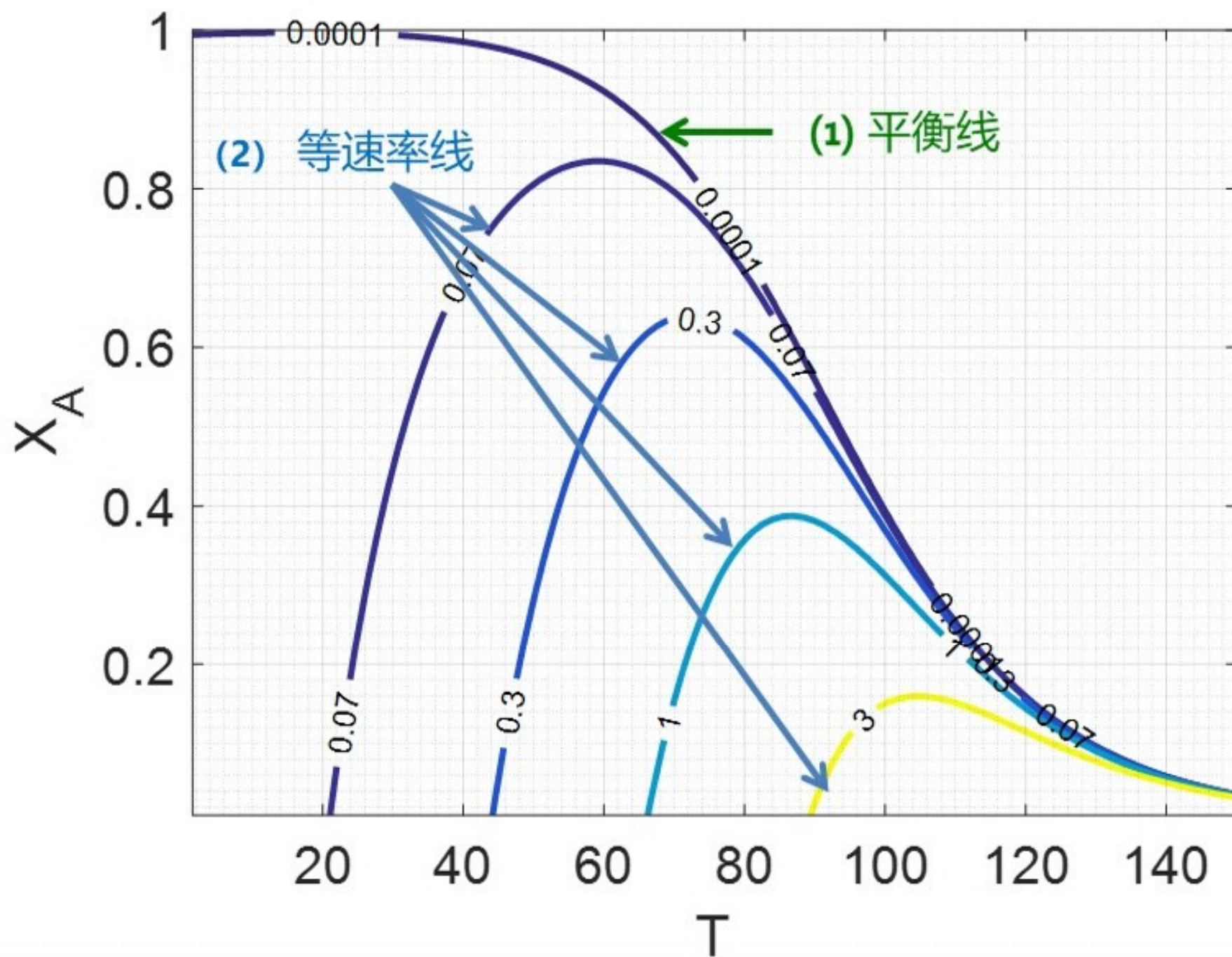
$$\left\{ \begin{array}{l} C_A + C_R = C_{A0} = 1 \\ C_R = 1 - C_A \\ k_1 = \exp\left[17.34 - \frac{48900}{RT}\right] \\ k_2 = \exp\left[42.04 - \frac{124200}{RT}\right] \end{array} \right.$$

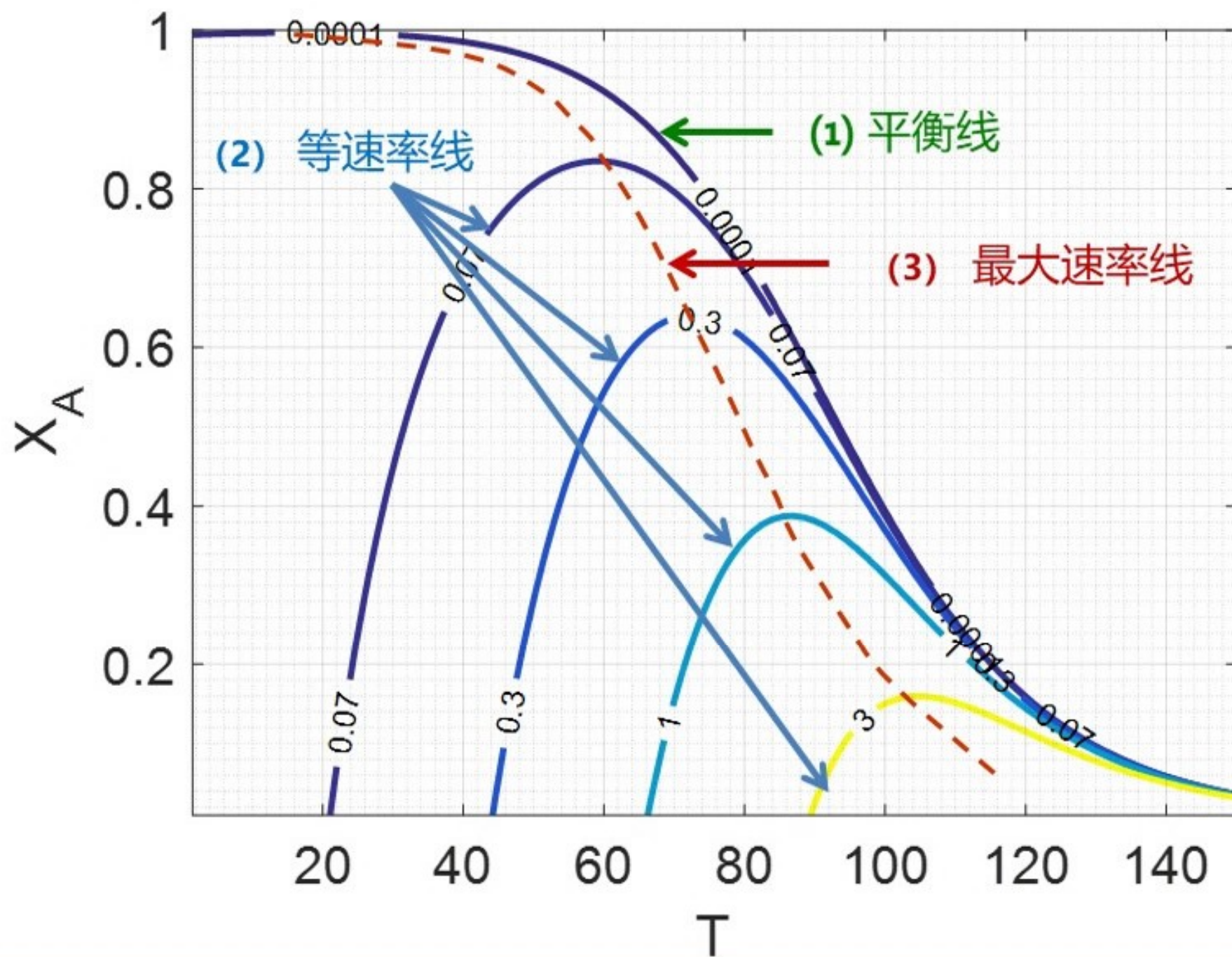
$$\begin{aligned} -r_A &= k_1 C_A - k_{-1} C_R \\ &= k_1 C_A - k_{-1} (1 - C_A) \end{aligned}$$

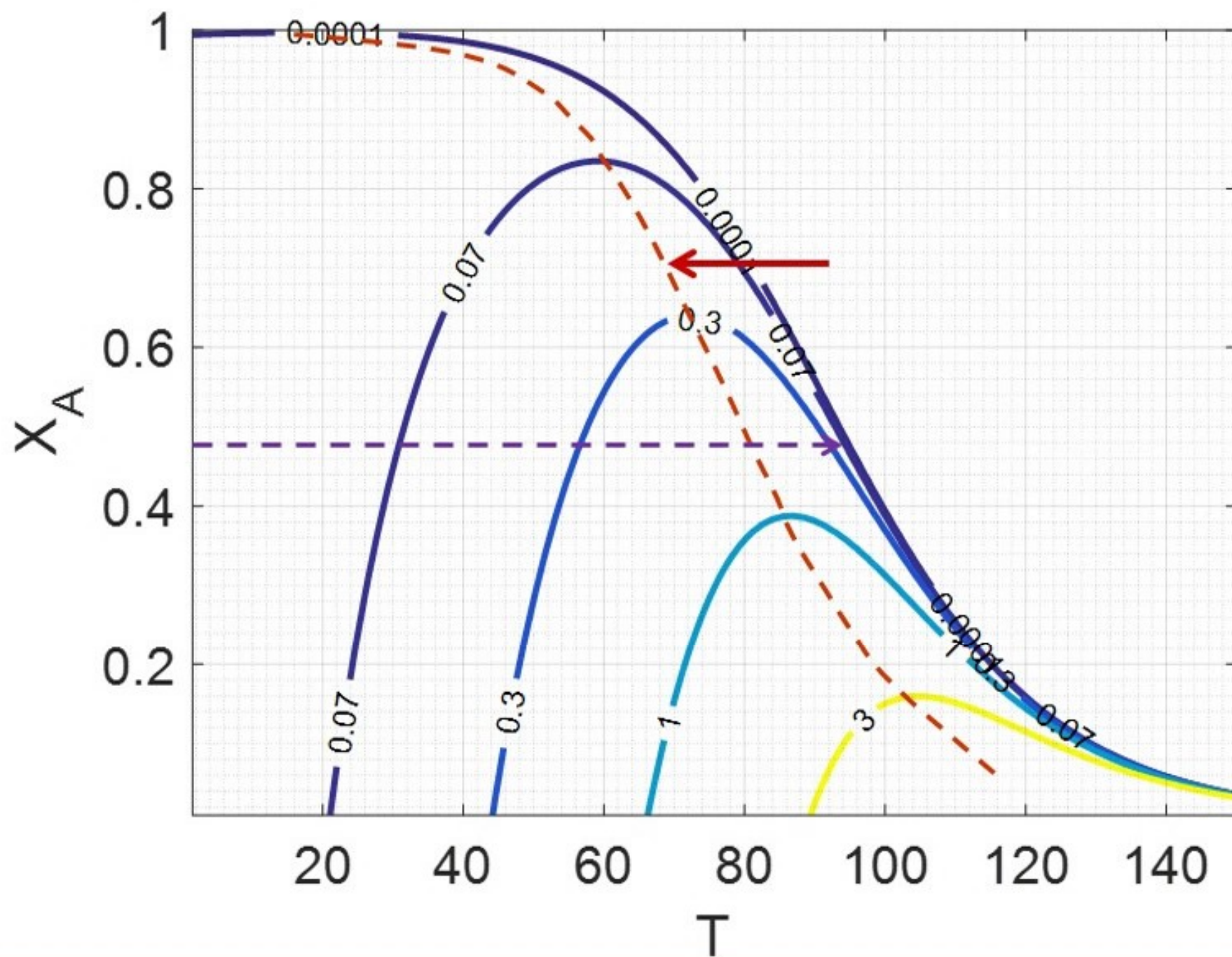




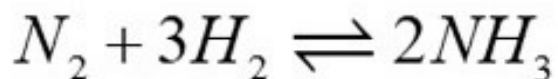
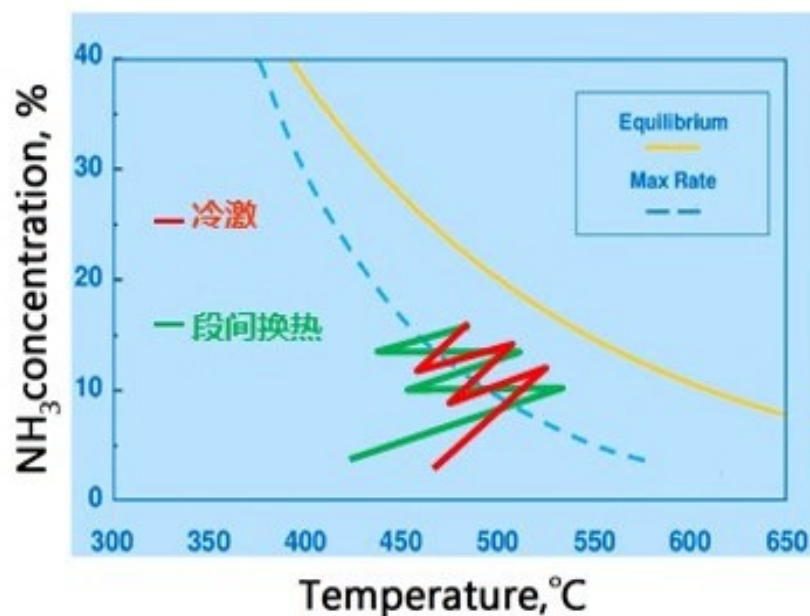
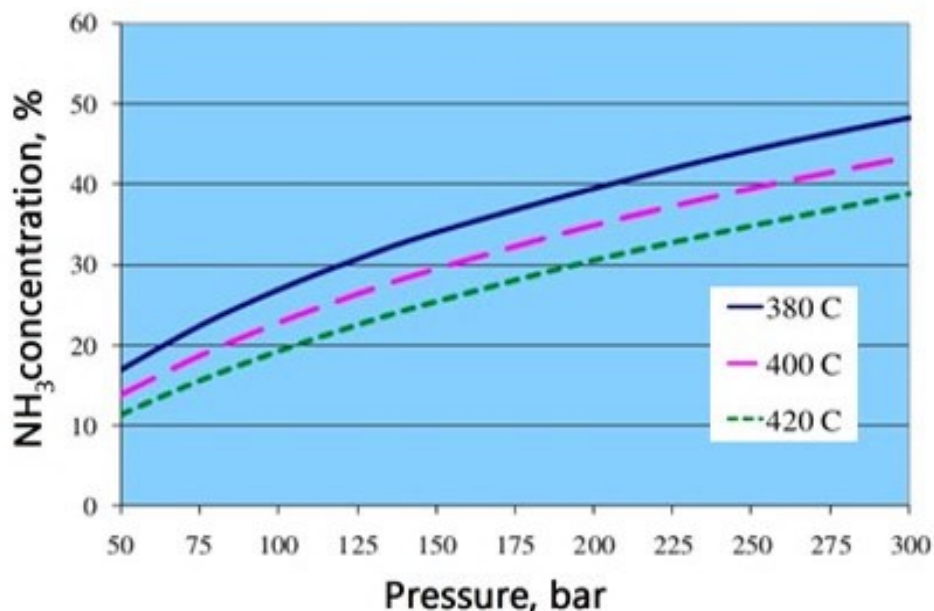








合成氨反应特征



典型反应条件:

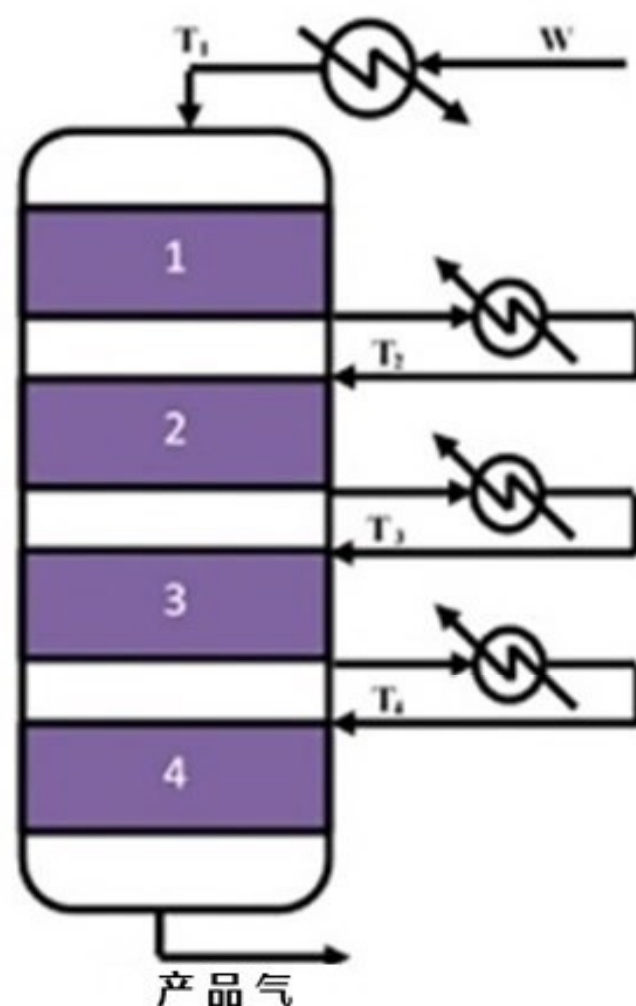
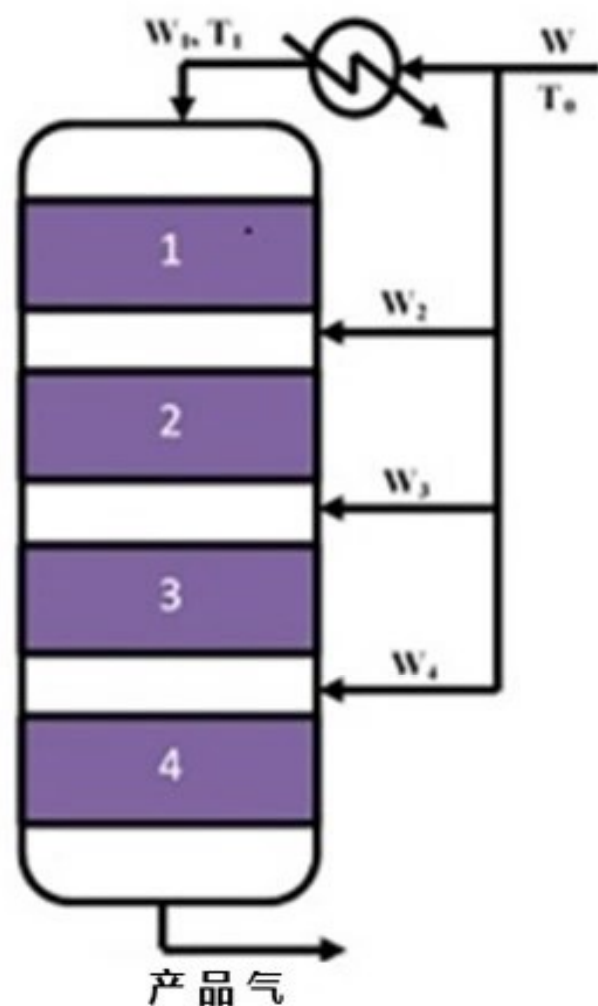
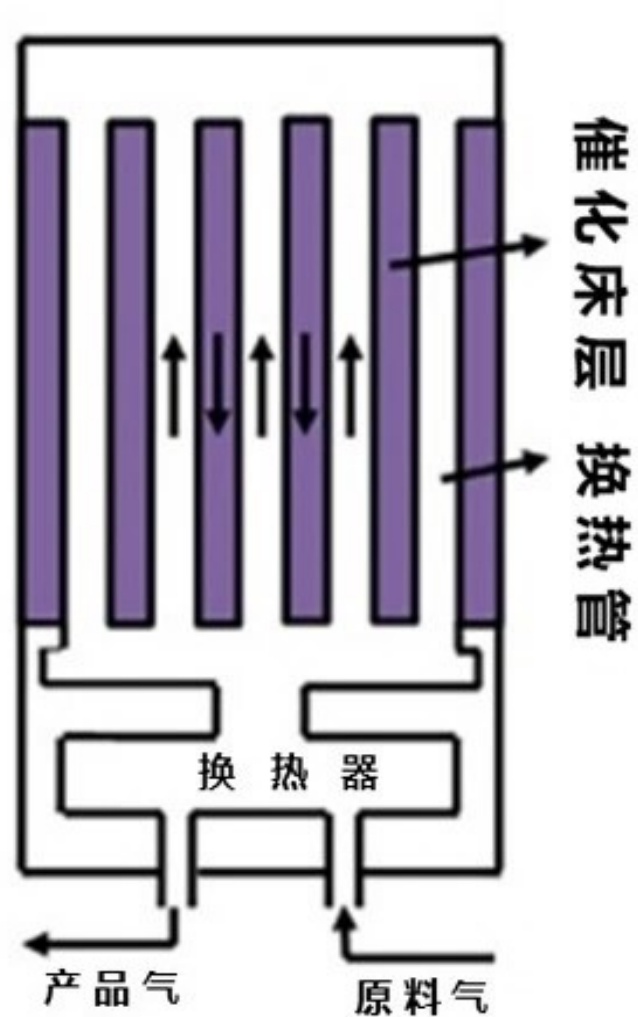
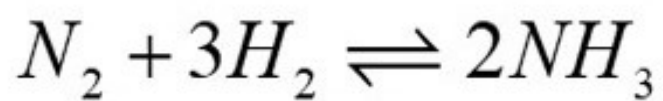
温度 360-520 °C

压力 80-600 bar

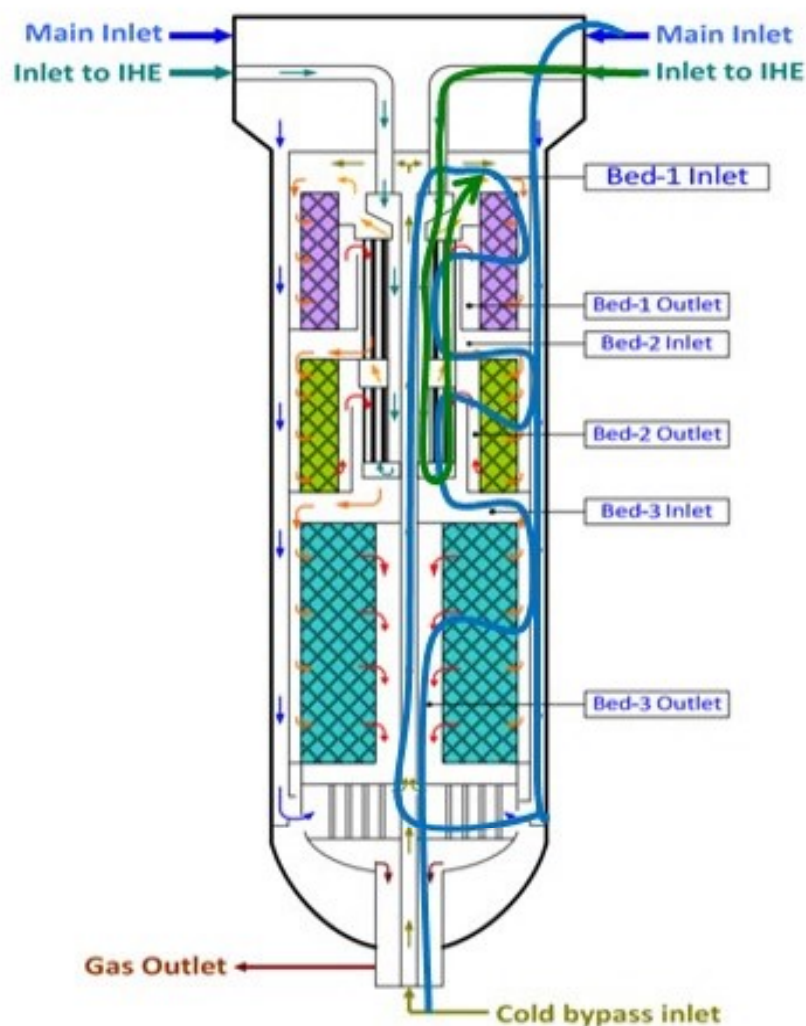
空速 1000-5000 hr⁻¹

◆ 分子数变小的、可逆、放热反应

◆ 自热、冷激，或段间换热

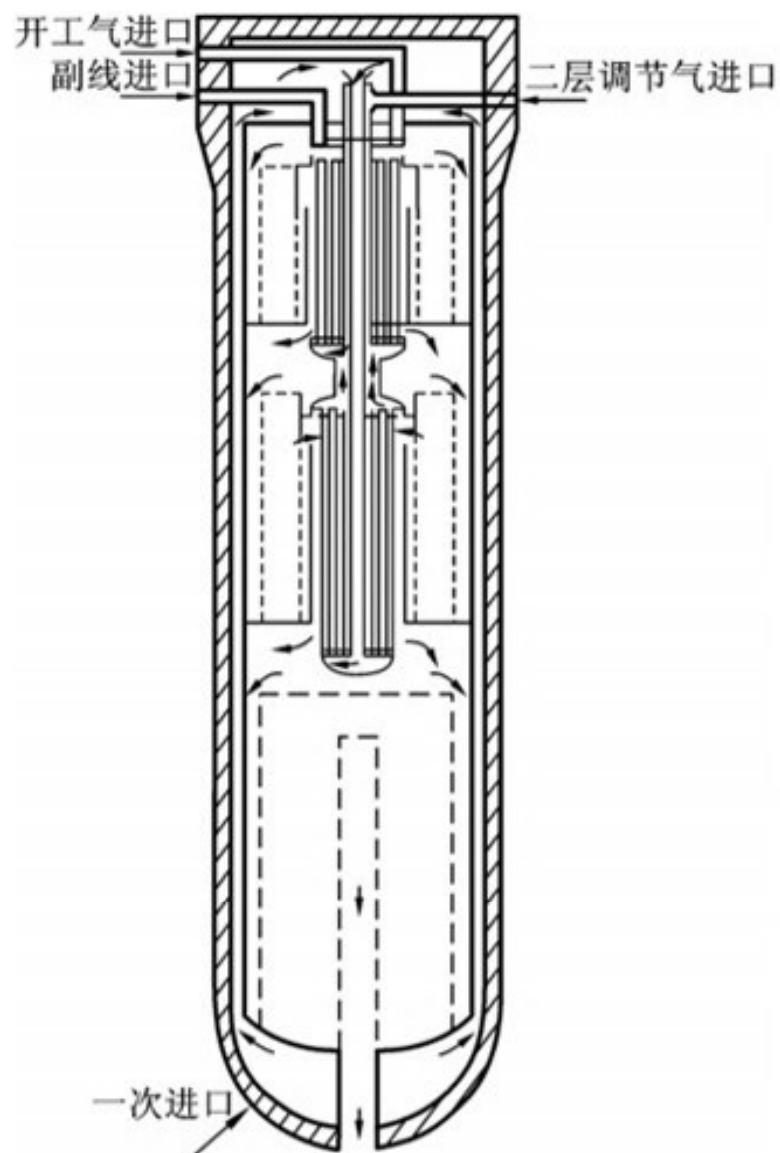


典型的合成反应器



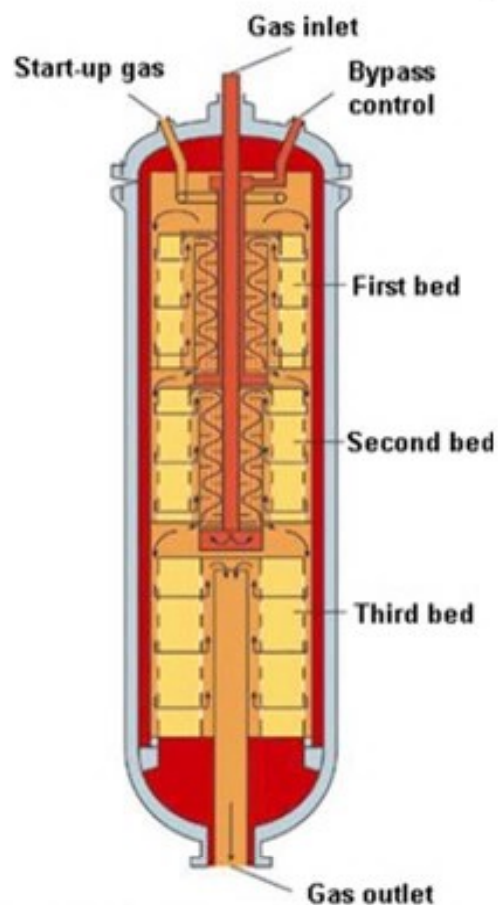
托普索合成塔 (S-300) , 径向, 三个催化床层和两个床间换热器

典型的合成反应器

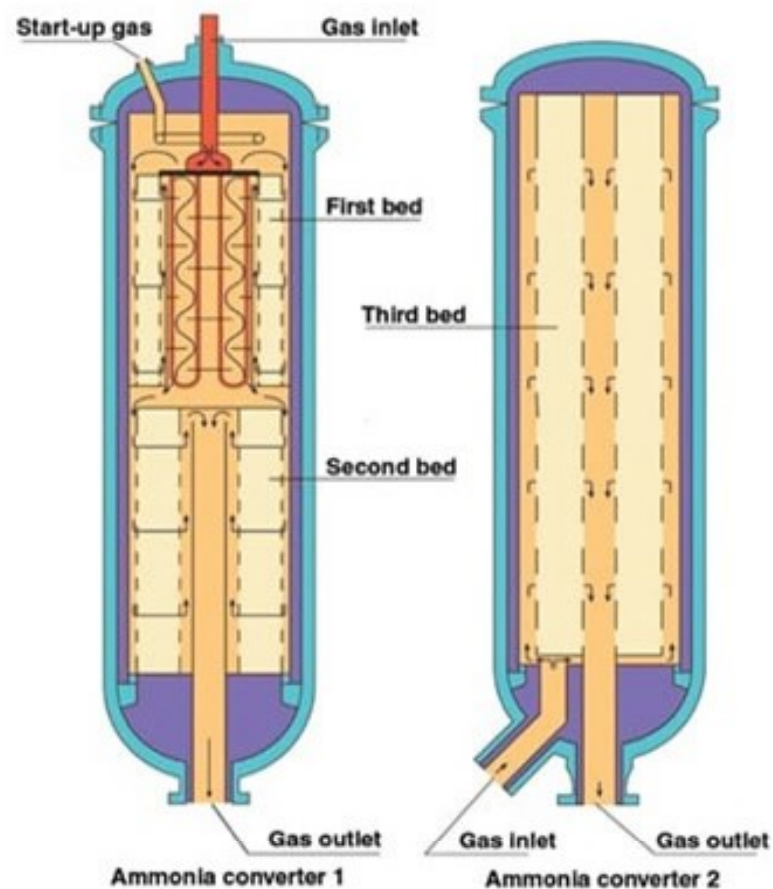


卡萨利合成塔：轴径向，**三床-两中间换热器**，或三床-冷激-中间换热器

典型的合成反应器



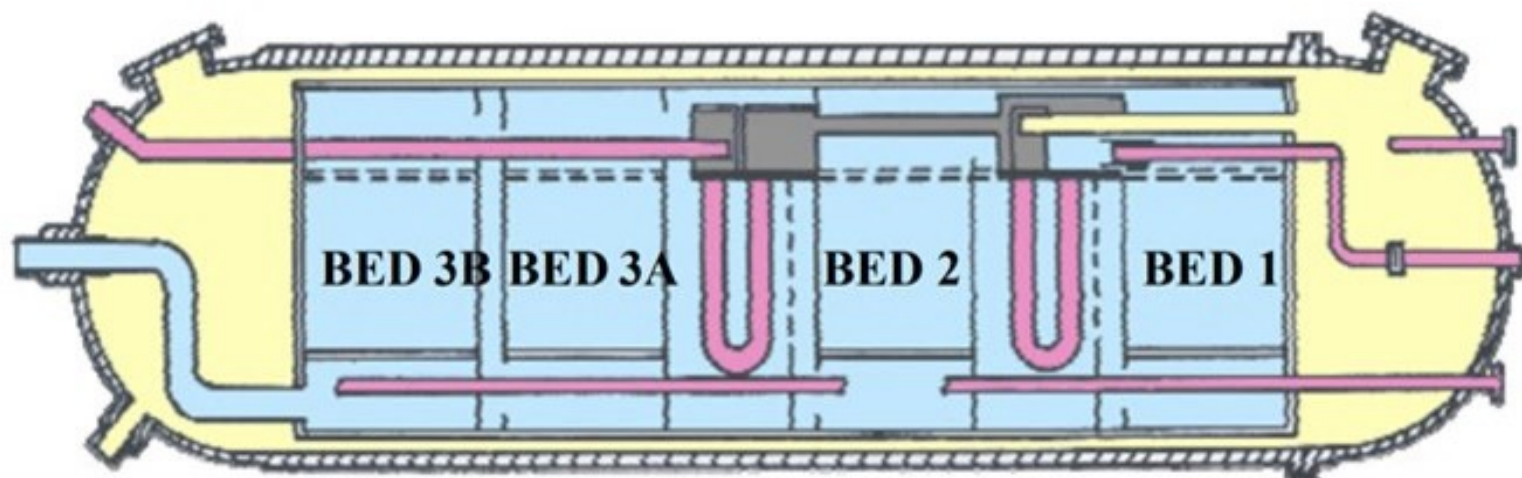
三床一塔反应器



三床两塔反应器（自热+中间换热）

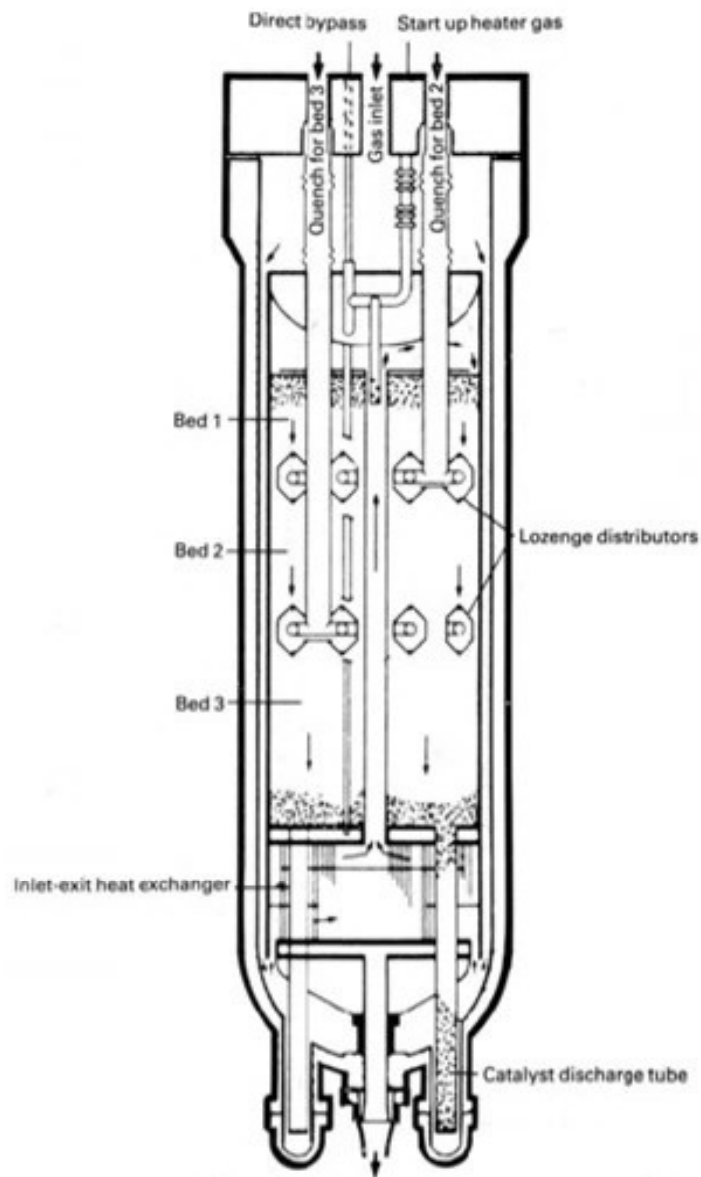
伍德，三层径向流间接换热式反应器

典型的合成反应器

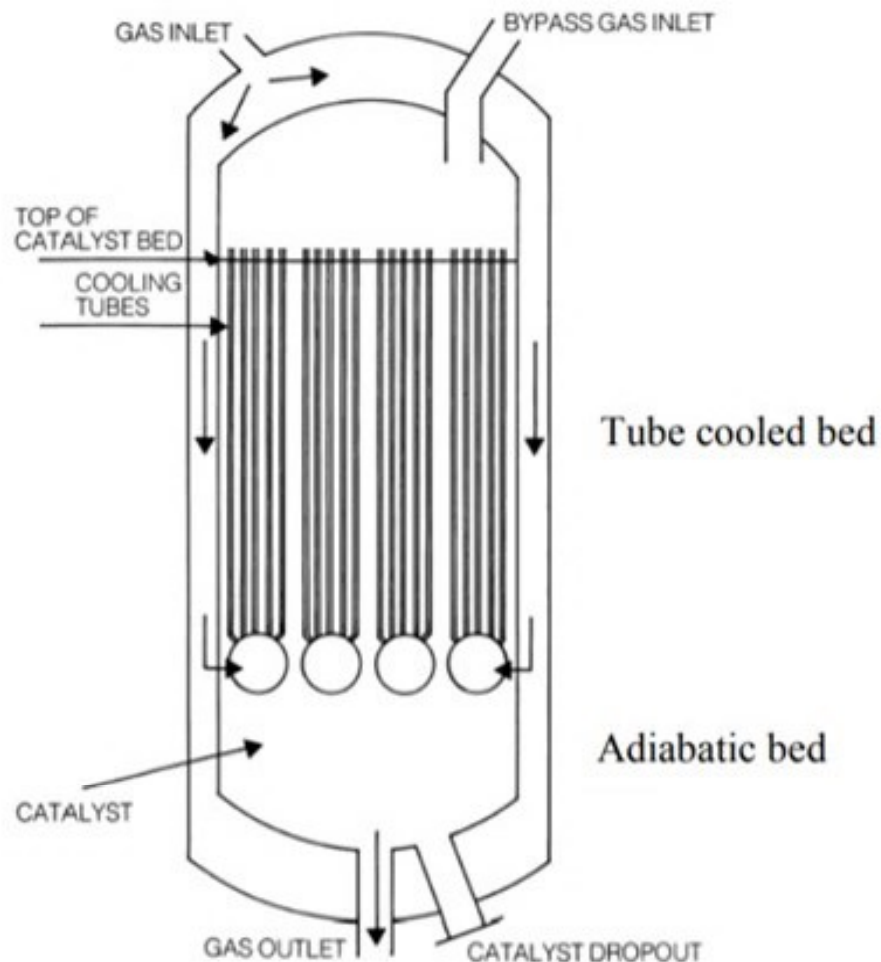


KBR合成塔：卧式，三个平衡床层，两个级间冷却；第三级有两个床层

典型的合成反应器

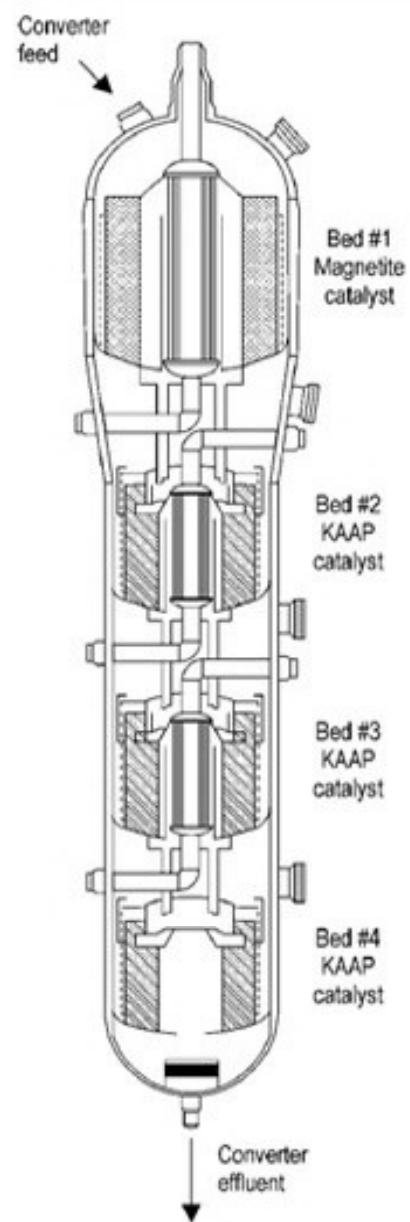


ICI 冷激合成塔

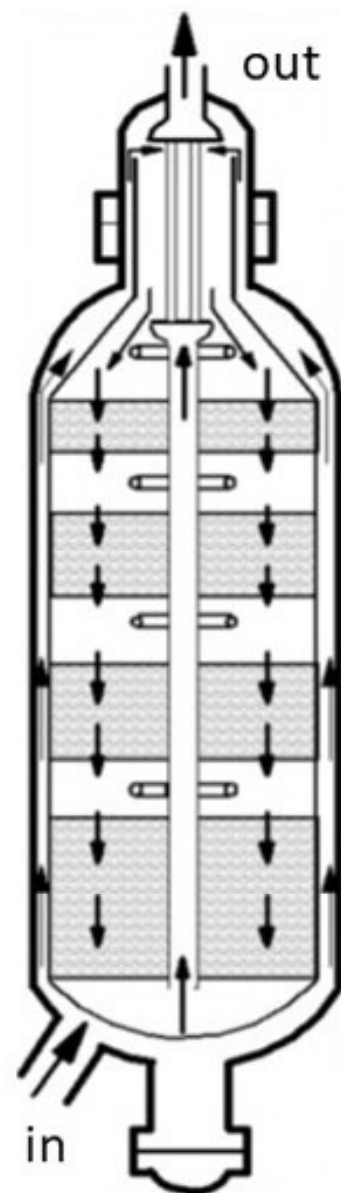


ICI 列管换热式反应器

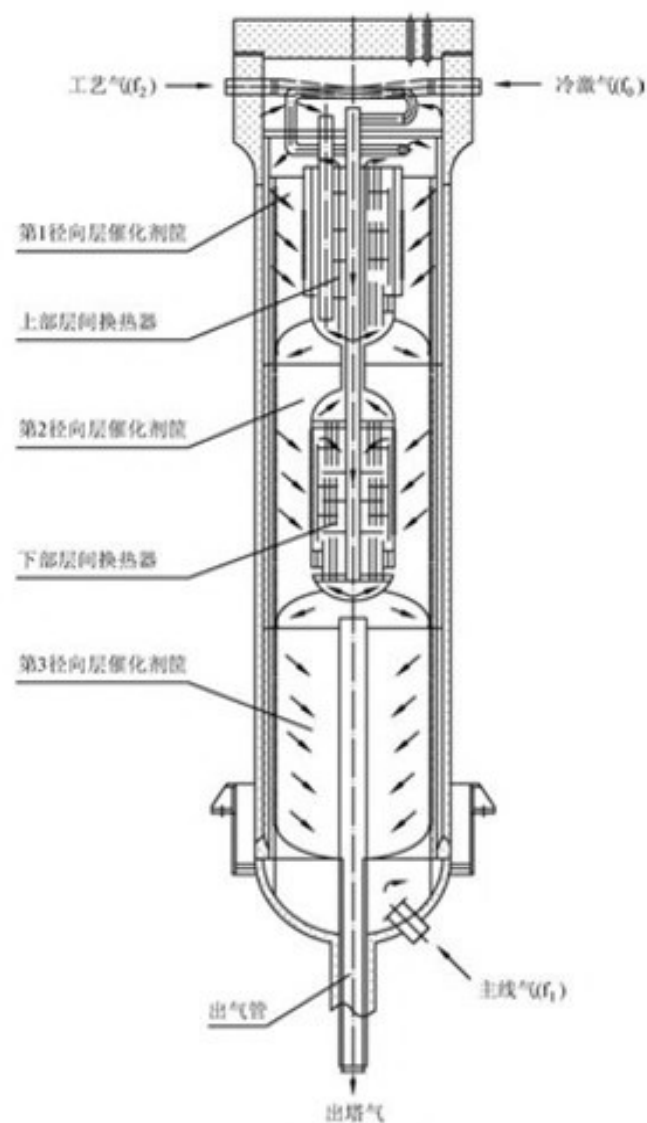
典型的合成反应器



KAAP 中间换热式反应器

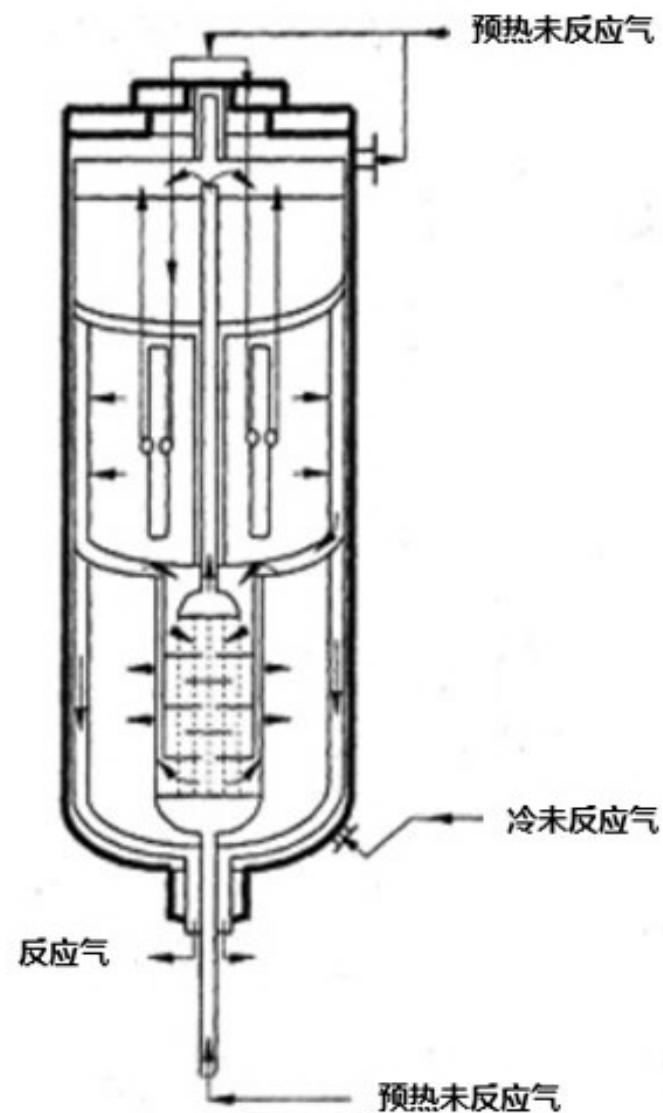


Kellogg冷激合成塔



GC-R023氨合成塔

南京国昌化工科技有限公司



III JD 3000 二合一氨合成塔

湖南安淳高新技术有限公司



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？



Chemical Reaction Engineering

