

聚合物制备工程之核心

聚合反应工程

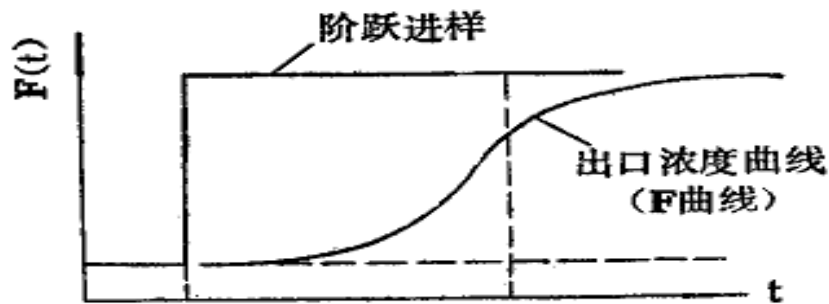
材料科学与工程学院



(4.3)

连续流动反应器的停留时间分布

1. 阶跃示踪法



阶跃讯号响应曲线

待测定系统稳定后，将原来反应器中流动的流体切换为另一种含有示踪剂的流体。一直保持到实验结束，并保持切换而后流体流量不变。

开始时，出口流体中有示踪剂流体的分率很小，随着时间的推延，有示踪剂流体在出口流体中的分率不断增加，当 $t \rightarrow \infty$ 时，分率趋于1。

连续流动反应器的停留时间分布

测定出口处的示踪剂的变化情况，由于：

$$\frac{\text{流出示踪剂量}}{\text{流入示踪剂量}} = \frac{vC(t)dt}{vC_0(t)dt} = \frac{\int_0^t E(t)dt}{\int_0^\infty E(t)dt} = \int_0^t E(t)dt$$

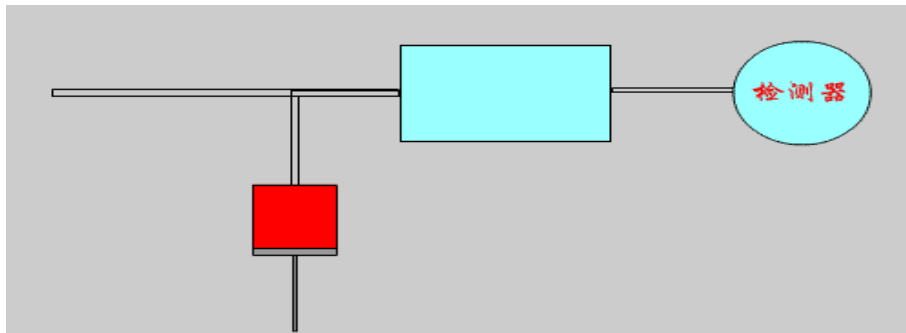
$$\text{即：} \quad \frac{C(t)}{C_0(t)} = \int_0^t E(t)dt = F(t)$$

$$\frac{C(t)}{C_0(t)} \quad \text{——出口流体中示踪剂的分率}$$

- 通过阶跃法停留时间分布测定，可以直接确定流动体系的累积停留时间分布函数 $F(t)$ 。
- 阶跃示踪法对测定试验装置的停留时间分布是可行的，但对测定工业反应器的停留时间分布是会受到限制的。

连续流动反应器的停留时间分布

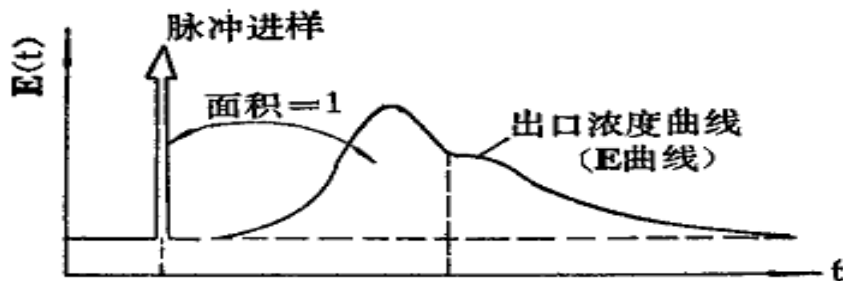
2. 脉冲示踪法



- 使物料以稳定的流量 V 通过体积为 V_R 的反应器，然后在某个瞬间 $t=0$ 时，用极短的时间间隔 Δt_0 向物料中注入浓度为 C_0 的示踪剂，并保持混合物的流量仍为 V ，同时在出口处测定示踪剂浓度 C 随时间 t 的变化。

连续流动反应器的停留时间分布

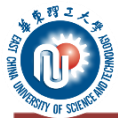
2. 脉冲示踪法



脉冲讯号的响应曲线

待测定系统稳定后，自系统入口处于瞬间注入少量示踪物 Q ，示踪物的加入不会引起原来流体流动型态的改变，故示踪物在系统内的流动型态都能代表整个系统的流动型态。

自系统入口处于瞬间注入少量示踪物 Q ，此时 $t=0$ ，同时开始测定出口流体中示踪物的含量 $C(t)$ ， $t \rightarrow \infty$ ， $C(t) \rightarrow 0$ 。



连续流动反应器的停留时间分布

若流体的体积流量为 v_0

在停留时间 t 到 $t+dt$ 内出口流体中示踪物的分率为 $C(t) v_0 dt / Q$;

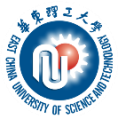
在停留时间为 t 到 $t+dt$ 间的流体的分率为 $E(t) dt$ 。

因为: $(dN/N)_{\text{物料}} = (dN/N)_{\text{示踪剂}}$

故: $E(t) dt = \frac{C(t) v_0 dt}{Q}$

$$E(t) = \frac{C(t) v_0}{Q}$$

- 通过测定示踪剂 $C(t)$, 以 $\frac{C(t) v_0}{Q}$ 对 τ 作图即可得停留时间分布密度函数曲线。
- 脉冲示踪法要求进料瞬间完成, 技术要求较高, 可在生产中在线测定。



连续流动反应器的停留时间分布

■ 停留时间分布的数字特征

- 由于停留时间分布密度函数 $E(t)$ 对单个流体微元来讲，就是随机变量——停留时间的概率密度函数，因此也可用这些函数的特征值作为随机变量的比较基准来进行定量比较，而无需对分布曲线本身进行比较。

随机变量的特征值中最重要的有二个：

- 数学期望——随机变量的分布中心；
- 方差——随机变量对中心的离散程度。



连续流动反应器的停留时间分布

1. 数学期望

- 平均停留时间就是数学期望，其定义为：

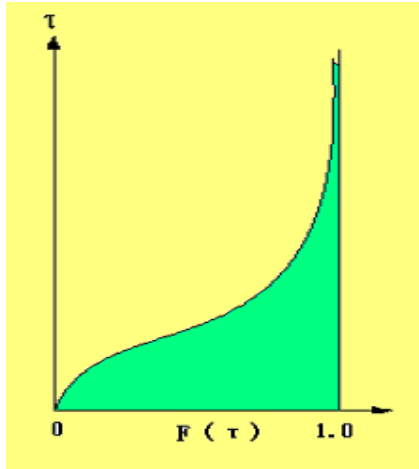
$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt$$

- 平均停留时间 τ 为随机变量停留时间的分布中心。
- 在几何图形上是 $E(t)$ 曲线下的这块面积（其值为1）的重心在横轴上的投影。

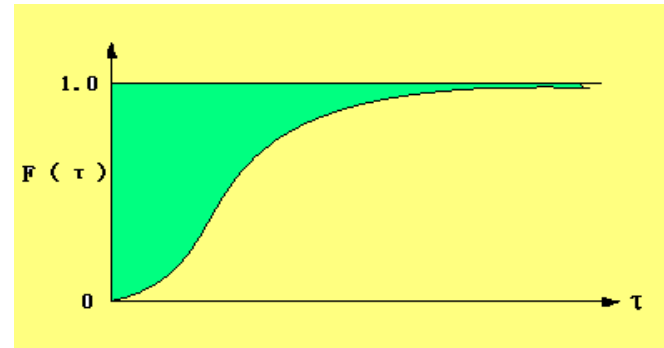
连续流动反应器的停留时间分布

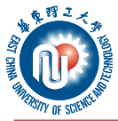
■ 数学期望（平均停留时间）的其他表达形式：

$$\tau = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^{\infty} t \frac{dF(t)}{dt} dt = \int_{F(t)=0}^{F(t)=1} t dF(t) = \int_0^{\infty} [1 - F(t)] dt$$



座标旋转90°





连续流动反应器的停留时间分布

- 实验测定的 $E(t)$ 函数为某一时间间隔的数据，故：

$$\tau = \frac{\sum tE(t)\Delta t}{\sum E(t)\Delta t}$$

- 若取样为等时间间隔，则上式成为：

$$\tau = \frac{\sum tE(t)}{\sum E(t)}$$

$\sum E(t)\Delta t$ 一般不能正好等于1。

一般情况下： $\tau = \frac{V}{v_0}$

但对工业反应器来说，由于过程的复杂性不易精确地确定 V 。

连续流动反应器的停留时间分布

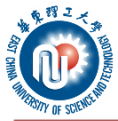
2. 方差

描述停留时间分布的离散程度。

方差的定义为：

$$\sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - \tau^2$$

σ_t^2 的单位为 (时间²)



连续流动反应器的停留时间分布

实验测定的 $E(t)$ 函数为某一时间间隔的数据，故：

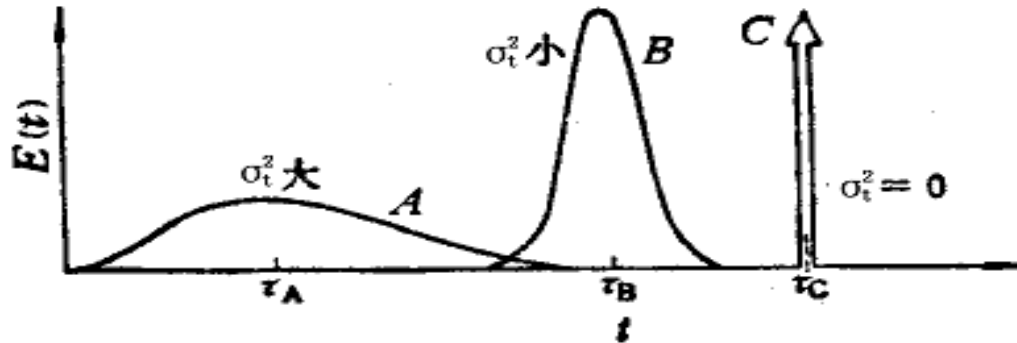
$$\sigma_t^2 = \frac{\sum t^2 E(t)}{\sum E(t)} - \tau^2$$

若以无因次时间 $\theta = \frac{t}{\tau}$ 作为自变量，则此时方差为无因次方差 σ^2 。

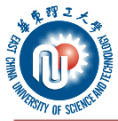
$$\sigma^2 = \frac{\sigma_t^2}{\tau^2} = \int_0^\infty \theta^2 E(\theta) d\theta - 1$$

连续流动反应器的停留时间分布

σ_t^2 的大小表示停留时间离散程度的大小。 σ_t^2 越小越接近平推流， σ_t^2 越大流动形态越接近于理想混合流。



不同的 $E(t)$ 曲线



连续流动反应器的停留时间分布

对PFR: $\sigma_{\tau}^2=0$, $\sigma^2=0$ 。

对1-CSTR: 将 $E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ 代入。 $\sigma_{\tau}^2 = \tau^2$ $\sigma^2=1$

故有:

平推流 $\sigma^2=0$

全混流 $\sigma^2=1$

非理想流动 $0 < \sigma^2 < 1$

4.1.4 流动模型

- 一定的返混必然会造成确定的停留时间分布；而同一停留时间分布可由不同情况的返混与之相适应，因此，不能把测得的停留时间分布直接用来描述返混程度，而要借助于模型的方法。

流动模型：

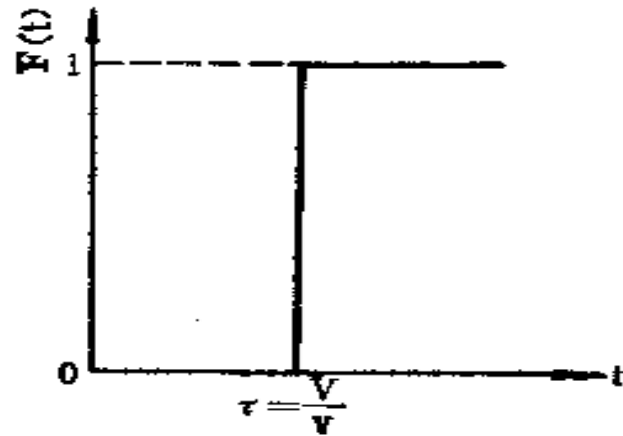
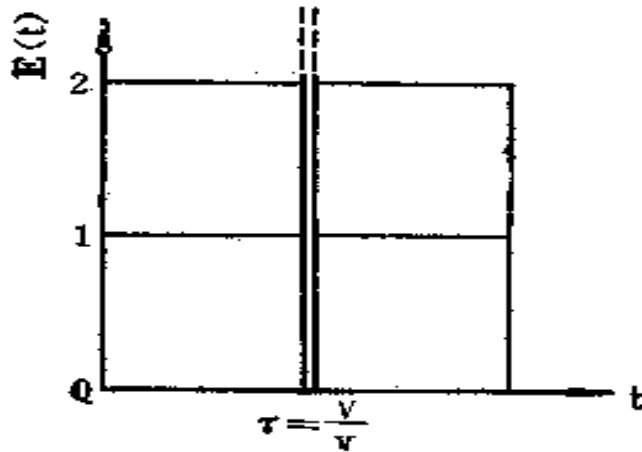
- 流动模型是为了研究反应器内流体的实际流动型态，在不改变其性质的前提下，对其加以适当理想化，这种适当理想化的流动型态称为流动模型，所以流动模型是反应器中流体流动型态的近似概括，是设计和放大反应器的基础。

流动模型 { 理想流动模型 （平推流模型、理想混合流模型）
非理想流动模型 （多级理想混合模型、扩散模型等）

■ 理想流动模型

1. 平推流模型

平推流模型的 $E(t)$ 和 $F(t)$ 曲线的形状如图所示：



平推流模型的 $E(t)$ 和 $F(t)$ 曲线

流动模型

由于平推流不存在停留时间分布 $\tau = \frac{V}{v_0}$ 下的面积为1，故当：

$$t \neq \tau \quad E(t) = 0$$

$$t = \tau \quad E(t) = \infty$$

$$t < \tau \quad F(t) = 0$$

$$t \geq \tau \quad F(t) = 1$$

方差为： $\sigma_{\tau}^2 = 0$

无因次方差： $\sigma^2 = 0$

表示按平推流流动时，系统不存在返混。

对于管径小，流速大的管式反应器可以用平推流模型来进行相关处理。

2. 理想混合流模型

用阶跃法对其测定停留时间分布。

在 $t=0$ 时，示踪物这时进口流体中的浓度为 C_0 ；

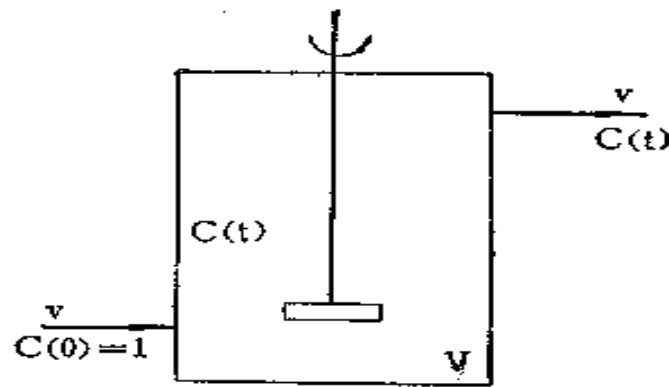
在 $t=t$ 时，示踪物这时出口流体中的浓度为 C ；

在 $t+dt$ 时出口流体中示踪物浓度的变化为 dC ；

对 dt 时间内示踪物作物料衡算：

$$C_0 v_0 dt = C v_0 dt + V dC$$

整理后成为： $v_0 \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt = V d \left(\frac{C}{C_0} \right)$ 积分之得： $\left(\frac{C}{C_0} \right) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$



理想混合流示众试验示意图

流动模型

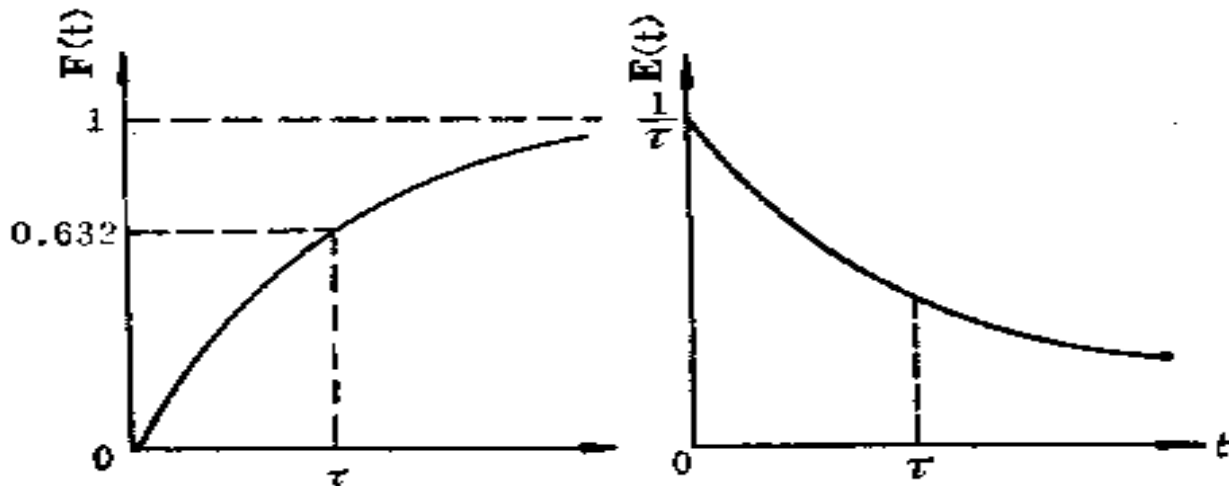
$$F(t) = \left(\frac{C}{C_0} \right) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{当:} \quad \begin{array}{ll} t=0 & F(t) = 0 \\ t=\infty & F(t) = 1 \end{array}$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{d\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)}{dt} \quad \rightarrow \quad E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

方差为: $\sigma_{\tau}^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - \tau^2 = \int_0^{\infty} t^2 \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} dt - \tau^2 = 2\tau^2 - \tau^2 = \tau^2$

无因次方差: $\sigma^2 = \frac{\sigma_{\tau}^2}{\tau^2} = 1$

流动模型



理想混合流的 $E(t)$ 和 $F(t)$ 曲线图

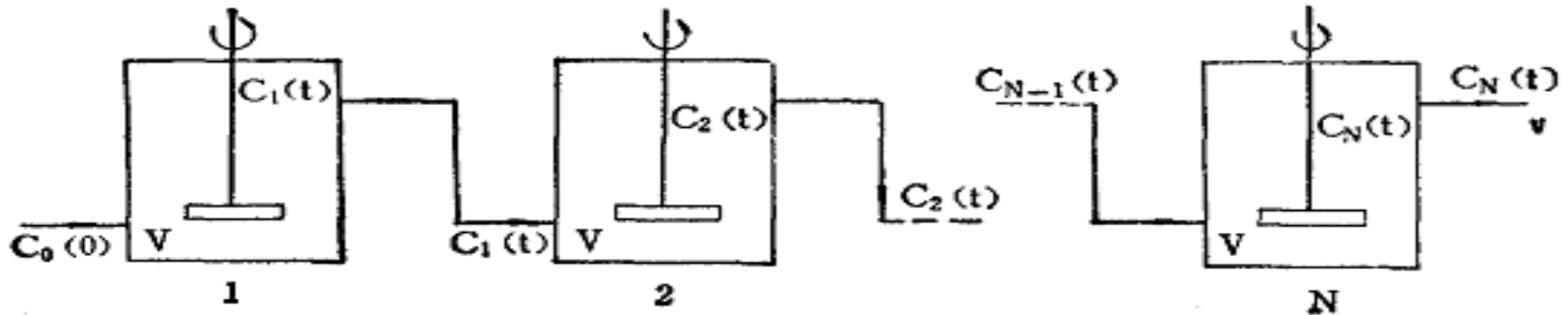
$t=0$ 时, $F(t) = 0$, $E(t) = \frac{1}{\tau}$; 此时 $E(t)$ 取得极大值。

$t=\tau$ 时, $F(\tau) = 1 - e^{-1} = 0.623$

■ 非理想流动模型

1. 多级理想混合模型

把实际反应器中无序的返混程度等效于N个等体积的理想混合流反应器串联时的返混程度，用多级理想混合流模型来描述实际的非理想流动。

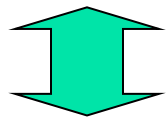


多级理想混合模型

多级理想混合模型模型法分析：

返混程度

平推流 (PFR) < **N**-CSTR < 全混流 (1-CSTR)



平推流 (PFR) < 实际流动 < 全混流 (1-CSTR)

N——模型参数（虚拟级数）

流动模型

多级理想混合流模型

假定每级为理想混和、级际无返混、每一级体积相等。

用阶跃法对其测定停留时间分布。

在 $t=0$ 时，各级反应器中的示踪物浓度为 $C_1=C_2=C_3=\cdots=C_N=0$ ；

在 $t=t$ 时，各级反应器中示踪物浓度为 C_1 、 C_2 、 C_3 、 \cdots 、 C_N ；

在 $t+dt$ 时，各级反应器中示踪物浓度的变化为 dC_1 、 dC_2 、 dC_3 、 \cdots 、 dC_N 。

对 dt 时间内示踪物作物料衡算：

- 第一级反应器：
$$F(t) = \left(\frac{C_1}{C_0} \right) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$$
- 第二级反应器：
$$F_2(t) = \left(\frac{C_2}{C_0} \right) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau_s}} \left(1 + \frac{t}{\tau_s} \right)$$

流动模型

■ 第三级反应器 $F_3(t) = \left(\frac{C_3}{C_0} \right) = 1 - \ell^{-\frac{t}{\tau_s}} \left(1 + \frac{t}{\tau_s} + \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^2 \frac{1}{2!} \right)$

■■■■■■■■

N级的 $F_1(t)$ 为:

$$F(t) = \left(\frac{C_N}{C_0} \right) = 1 - \ell^{-\frac{t}{\tau_s}} \left(1 + \frac{t}{\tau_s} + \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^2 \frac{1}{2!} + \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^3 \frac{1}{3!} + \cdots + \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} \right)$$

令 $\tau = N\tau_s$

$$F(t) = \left(\frac{C_N}{C_0} \right) = 1 - \ell^{-\frac{Nt}{\tau_s}} \left(1 + \frac{Nt}{\tau} + \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^2 \frac{1}{2!} + \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^3 \frac{1}{3!} + \cdots + \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} \right)$$

对 t 微分可得:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{N^N}{(N-1)!\tau} = \left(\frac{t}{\tau} \right)^{N-1} \ell^{-\frac{Nt}{\tau}}$$

流动模型

- 若以对比时间 θ 表示：

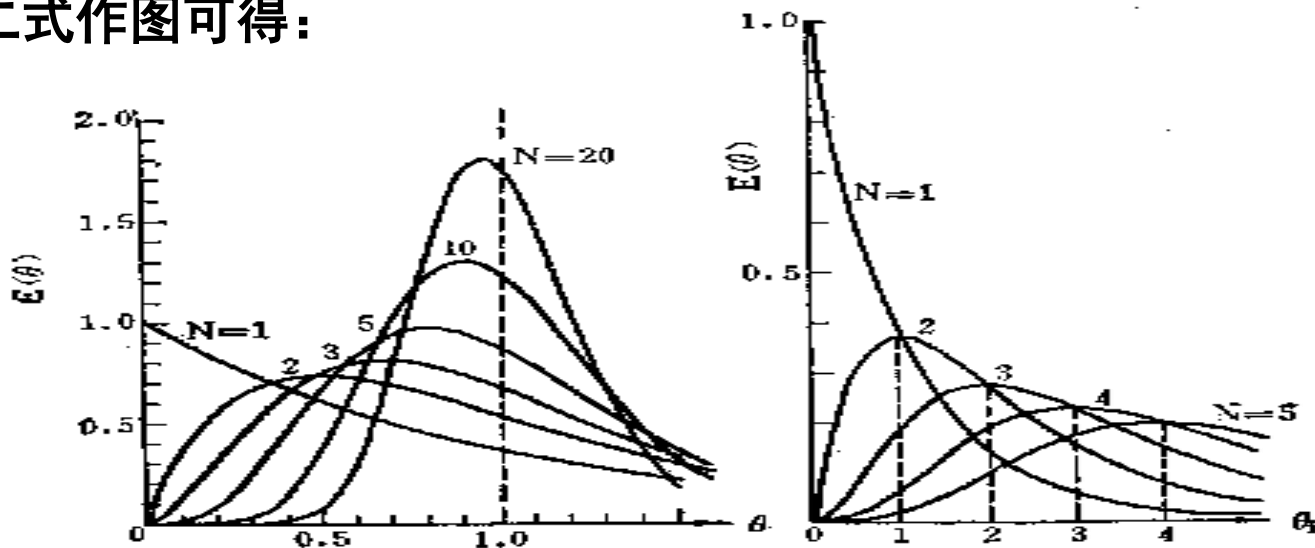
$$F(\theta) = \left(\frac{C_N}{C_0} \right) = 1 - \ell^{-N\theta} \left(1 + N\theta + (N\theta)^2 \frac{1}{2!} + (N\theta)^3 \frac{1}{3!} + \dots + (N\theta)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} \right)$$

- 对 θ 微分可得：
$$E(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} \ell^{-N\theta}$$

- N 是表征系统返混程度的一个定量指标，称为模型参数。 N 只是表示实际反应器中返混程度相当于 N 级等容串联的理想混合反应器中的返混程度，而并非实际反应器一定分隔为 N 级，故 N 不是真实级数，称为虚拟级数。

流动模型

将上二式作图可得：



多级理想混合模型的 $E(\theta)$ 和 $F(\theta)$ 图


- 当 $N=\infty$ 时, $F(t)=1$, N-CSTR \longrightarrow PFR

流动模型

多级理想混合模型的方差：

$$\sigma_{\tau}^2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - \tau^2 = \int_0^{\infty} t^2 \frac{N^N}{(N-1)! \tau} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{N-1} e^{-\frac{Nt}{\tau}} dt = \frac{\tau^2}{N}$$

故： $\sigma^2 = \frac{\sigma_{\tau}^2}{\tau^2} = \frac{1}{N}$

- 多级理想混合模型的方差要比理想混合模型小N倍。N越大， σ^2 越小，分布越集中。
- 当 $N \rightarrow \infty$ 时， $\sigma \rightarrow 0$ ，N-CSTR  PFR
- 当 $N=1$ 时， $\sigma=1$ ，N-CSTR 即：1-CSTR

2. 轴向扩散模型

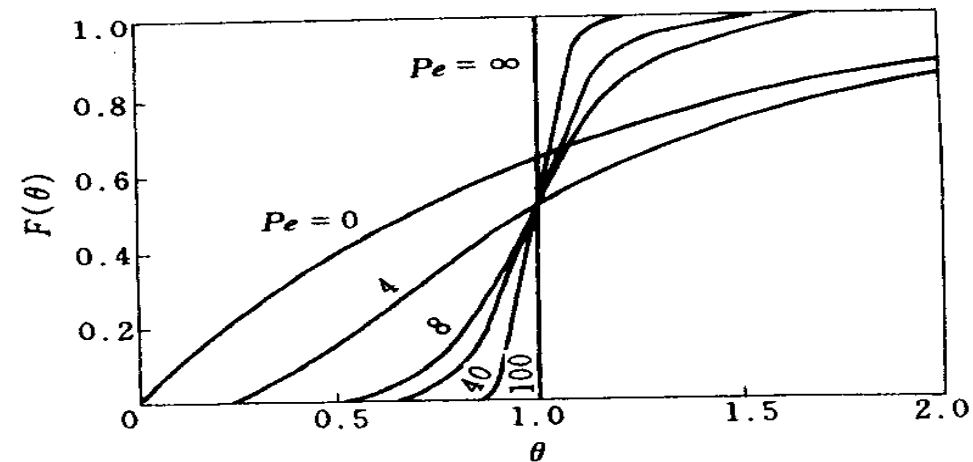
- 对实际反应器，处理时在平推流的基础上迭加一个轴向混合来进行校正。
- 适合于不存在死角、短路和循环流、返混程度较小的非理想流动模型。
- 模型参数是轴向混合弥散系数 E_z ，停留时间分布可表示为 E_z 的函数。

- Peclet准数： $Pe = \frac{uL}{E_z}$

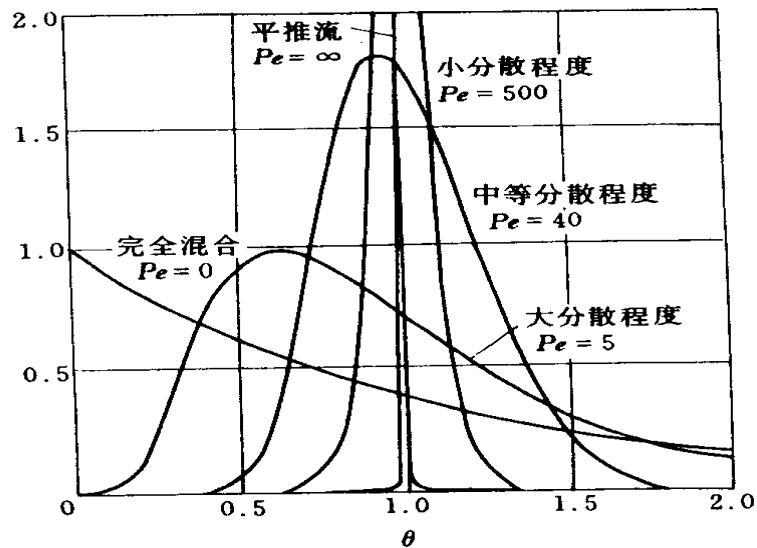
- 返混程度较小时，数学期望 $\theta = 1$ 方差 $\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{t_m^2} = 2 / Pe$

- 对一级不可逆反应，转化率可表示为：

$$x_A = 1 - \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 \exp\left[-\frac{Pe}{2}(1-\beta)\right] - (1-\beta)^2 \exp\left[-\frac{Pe}{2}(1+\beta)\right]} \quad \beta = (1 + 4kt_m / Pe)^{1/2}$$



(a)

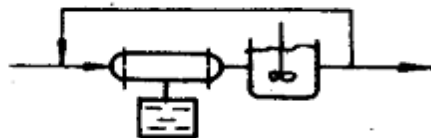
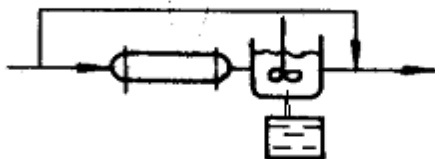
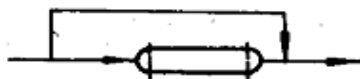
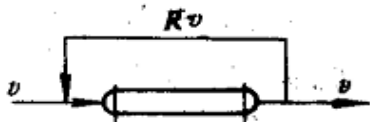
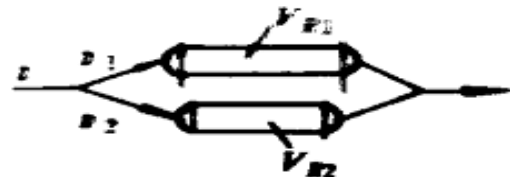
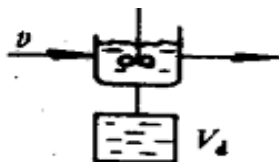
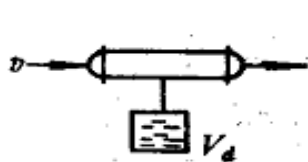


(b)

图 4-8 轴向混合模型

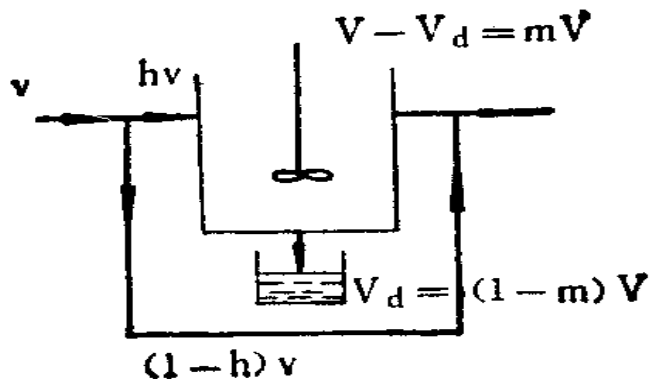
(a) 停留时间分布函数；(b) 停留时间分布密度

流动模型—组合模型



■ 组合模型

把真实反应器内流动状况设想为几种简单的模型的组合，如平推流、理想混合流、死区、短路、循环流等组合而成，有的甚至还加上错流、时间滞后等因素，构成多种组合模型。



带有短路和死角的理想混合模型示意图

- v_0 —— 进料流量；
- V —— 混合区体积；
- h —— 短路分率；
- m —— 死角分率。

流动模型

- 在 t 时，系统出口流体的停留时间分布函数 $F(t)$ 应为流过短路区的流体分率与理想混合区出口流体分率之和： $F(t) = (1 - h) + hF_i(t)$

$F_i(t)$ 为理想混合区的停留时间分布函数

- 理想混合区的体积为 mV ，流过其间流体的体积流量为 $h\nu_0$ 故理想混合区中物料的平均停留时间为： $\tau = \frac{mV}{h\nu_0}$

- 所以理想混合区的停留时间分布函数为：

$$F_i(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} = 1 - e^{-\frac{h\nu_0}{mV}t}$$

流动模型

- 带有短路和死角的理想混合模型的 $F(t)$ 和 $E(t)$ 函数式：

$$F(t) = 1 - h e^{-\frac{h\nu_0}{mV}t}$$

当 $h=1$ 时，系统不存在短路；

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{h^2\nu_0}{mV} e^{-\frac{h\nu_0}{mV}t}$$

当 $m=1$ 时，系统不存在死角；

当 h 、 m 都等于 1 时，即理想混合模型。

- 模型参数 h 和 m 的值的计算： $\ln[1 - F(t)] = \ln h - \frac{h\nu_0}{mV}t$

- 以 $\ln[1 - F(t)]$ 对 $\frac{t}{V/\nu_0}$ 作图可得一直线，其斜率为 $-\frac{h}{m}$ ，截距为 $\ln h$ 。

4.1.5 反应器内流体的返混对化学反应的影响

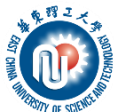
■ 返混对简单反应的影响

返混程度对化学反应过程的影响以容积效率为标志。

容积效率： 又称有效利用系数，是指同一反应，在相同温度、产量和转化率条件下，平推流反应器与理想混合反应器所需总体积之比。

$$\eta = \frac{\tau_p}{\tau_m} = \frac{(V_R)_p}{(V_R)_m}$$

- 反应器的容积效率越高，则化学反应受返混制约越小，反应器的生产能力越大；容积效率越小，则化学反应受返混制约越大，反应器与平推流反应器偏离越远。
- 同一反应器进行不同的化学反应，反应器的容积效率也不同。



反应器内流体的返混对化学反应的影响

和容积效率相关的因素：

1. 反应器的类型

对于同一简单反应，在相同的工艺条件下，为达到相同的转化率，平推流反应器所需体积最小，理想混合流所需的反应器体积最大。

2. 化学反应的级数及化学反应控制的转化率

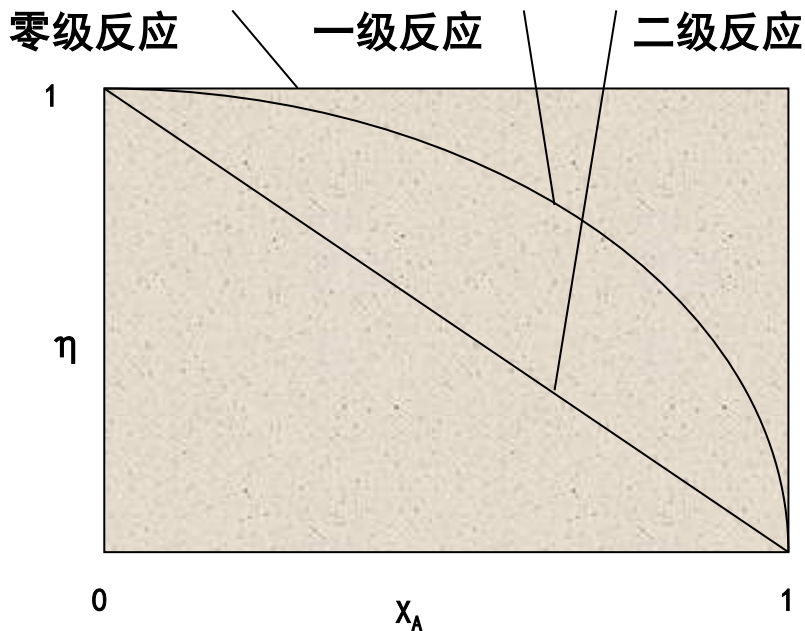
如实际反应器都选用理想混合反应器，不同反应级数的容积效率：

零级反应： $\eta = 1$

一级反应： $\eta = \frac{1-x_A}{x_A} \ln \frac{1}{1-x_A}$

二级反应： $\eta = 1 - x_A$

反应器内流体的返混对化学反应的影响



$\eta \sim X_A \sim$ 反应级数 n 的关系图

由图可知：

- (1) 零级反应因反应速率是常数，与浓度无关，故 $\eta=1$ 。
- (2) 反应级数越高，容积效率越低。对高级数反应，更应采用平推流反应器。
- (3) 对于要求高转化率的化学反应，不宜采用全混流反应器，而应尽可能采用平推流反应器或多釜串联釜式反应器。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 返混对复杂反应的影响

1. 返混对平行反应的影响

平行反应： $A \xrightarrow{k_1} R$ (主反应)

$A \xrightarrow{k_2} S$ (副反应)

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{n_1}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{n_2}$$

主、副反应的比例：

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(n_1 - n_2)}$$

- 当 $n_1 > n_2$ 时，主反应级数比副反应级数高，则 C_A 越大， $\frac{r_R}{r_S}$ 也越大，目的产物R的收率也越高。此时宜采用平推流反应器或搅拌釜式反应器间歇操作为佳。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 返混对复杂反应的影响

1. 返混对平行反应的影响

平行反应： $A \xrightarrow{k_1} R$ (主反应)

$A \xrightarrow{k_2} S$ (副反应)

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{n_1}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{n_2}$$

主、副反应的比例：

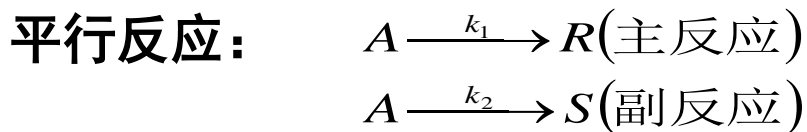
$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(n_1 - n_2)}$$

- 当 $n_1 < n_2$ 时，副反应级数比主反应级数高，则 C_A 越小， $\frac{r_R}{r_S}$ 也越大，采用全混流反应器对生成目的产物R有利，但此时容积效率和收率间产生了矛盾。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 返混对复杂反应的影响

1. 返混对平行反应的影响



$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{n_1}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{n_2}$$

主、副反应的比例：

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(n_1 - n_2)}$$

- 当 $n_1 = n_2$ 时，主副反应的级数一样，产物的分布不受反应物浓度或反应器类型影响。要控制主副反应的比例可以从变化温度或改变催化剂条件来考虑。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

2. 返混对串联反应的影响

串联反应：



$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$$

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_2 C_R}$$

- 若R为目的产物， C_A 越高， C_R 越小时， $\frac{r_R}{r_S}$ 就越大。平推流反应器的 C_A 高， C_R 低，因此选用平推流反应器或搅拌釜式反应器间歇操作为佳。



反应器内流体的返混对化学反应的影响

2. 返混对串联反应的影响

串联反应：



$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$$

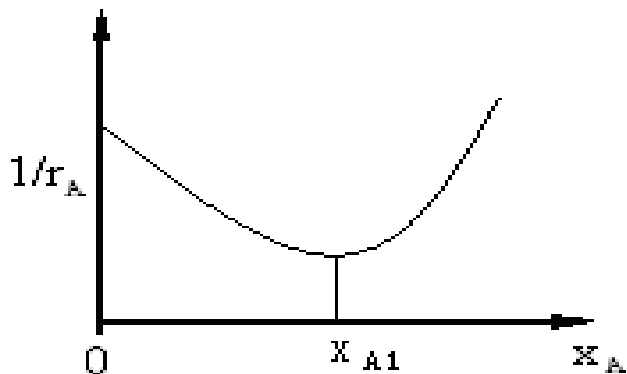
$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_2 C_R}$$

- 若S为目的产物， C_A 越小， C_R 越大时， $\frac{r_R}{r_S}$ 就越小。全混流反应器的 C_A 低， C_R 高，因此选用单级全混流反应器对生成S目的产物有利。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 返混对自催化反应的影响

自催化反应： 反应产物具有催化作用，能加速反应进行，此时反应的速率既受反应物浓度的影响，又受反应产物浓度的影响。



自催化反应 $(-\frac{1}{r_A} \sim x)$ 关系图

$$\text{当 } X_A < X_{A1} \text{ 时, } \frac{\tau_m}{C_{A0}} < \frac{\tau_p}{C_{A0}}$$

此时全混流反应器的效率要大于平推流反应器的效率。

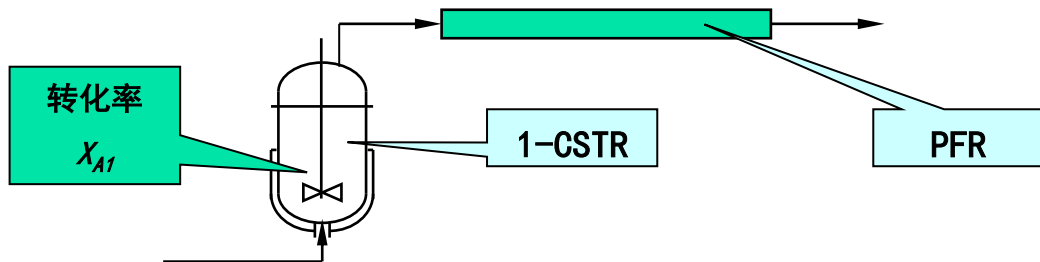
$$\text{当 } X_A > X_{A1} \text{ 时, } \frac{\tau_m}{C_{A0}} > \frac{\tau_p}{C_{A0}}$$

全混流反应器所需体积又将大于平推流反应器所需体积，返混又成了有害因素。

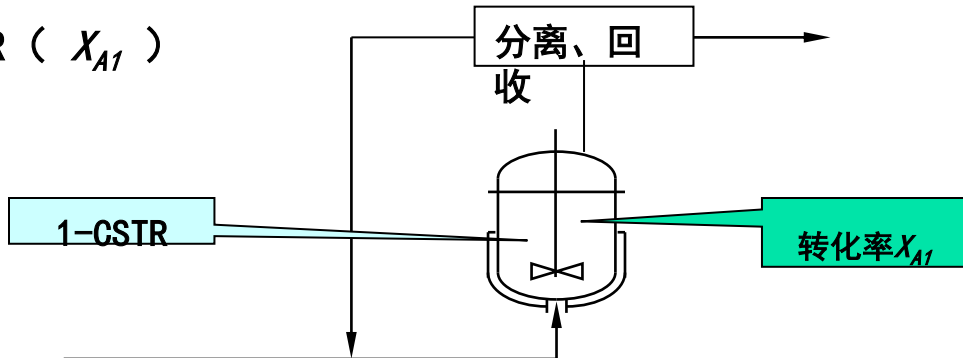
反应器内流体的返混对化学反应的影响

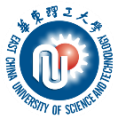
建议自催化反应采用反应器形式：

(1) 1-CSTR (X_{A1}) +PFR串联



(2) 1-CSTR (X_{A1})





反应器内流体的返混对化学反应的影响

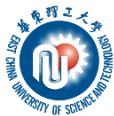
■ 返混对聚合反应的影响

- 当聚合反应机理确定后，影响分布的因素：停留时间分布窄，分布也小；浓度不变分布也小。
- 活性链寿命短，流出反应器时已经停止了，PFR中的浓度不断改变，其分布变大，浓度是影响分布的主要因素。
- 活性链寿命长，在CSTR中活性链的停留时间不一致，停留时间短的在流出反应器时还没有终止，聚合度低；而停留时间长的在在反应器中有更多的增长时间，聚合度高，出口分布变宽。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 返混对聚合反应的影响

聚合反应种类	决定聚合物分子量的主要因素	平推流反应器	全混流反应器	间歇搅拌反应器
加聚反应	单体、引发剂、链终止剂等的浓度水平或反应系统的温度水平	分子量分布宽	分子量分布窄	分子量分布宽
缩聚反应	带活性官能团的聚合物在反应器内停留时间	分子量分布窄	分子量分布宽	分子量分布窄



反应器内流体的返混对化学反应的影响

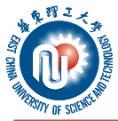
■ 反应器内流体的混合态

（一）微观混合

体系达到分子尺度上的均匀化，各分子在反应器内可以自由运动，分子间可以相互混合和作用。进行微观混合的流体称为微观流体。

（二）宏观混合

体系达到微元（流体团、液滴、气泡或颗粒）尺度上的均匀化。宏观混合是流体微元之间的混合，流体的分散和混合都是以流体微元尺度进行的。在微元中，同时进入的各分子永远保持在一起，而微元之间不发生任何影响和作用，因此宏观混合又叫做完全分隔，进行宏观混合的流体叫做宏观流体。



反应器内流体的返混对化学反应的影响

- 宏观混合和微观混合是流体混合的二种极端，而实际反应器中的流体的混合尺度多介于这二者之间，称为部分凝集流体。
- 流体的混合程度即取决于流体的性质和产生混合的条件，又取决于反应物反应速率和扩散速率相对大小。
- 如流体是湍流状态时，流动系统混合状态较好，可接近于微观流体。工业上常见的均相反应，其反应速率如果较其分子扩散和涡流扩散速率为慢，可认为反应是在微观条件下进行的。如果反应速率高于其分子扩散和涡流扩散速率，就不能认为反应是在微观条件下进行的。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 流体的混合状态对反应过程的影响

一级反应 $-r_A = kC_A$

宏观流体出口反应速度：

$$-r_{\text{总}} = \frac{(-r_1) + (-r_2)}{2} = \frac{kC_{A1} + kC_{A2}}{2}$$

微观流体出口反应速度：

$$-r_{\text{总}} = k \left(\frac{C_{A1} + C_{A2}}{2} \right) = \frac{kC_{A1} + kC_{A2}}{2}$$

二者的反应结果完全一样，宏观混合和微观混合对反应的影响没有差别。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

二级反应 $-r_A = kC_A^2$

宏观流体出口反应速度：

$$-r_{\text{总}} = \frac{(-r_1) + (-r_2)}{2} = \frac{kC_{A1}^2 + kC_{A2}^2}{2} = \frac{k}{2}(C_{A1}^2 + C_{A2}^2)$$

微观流体出口反应速度：

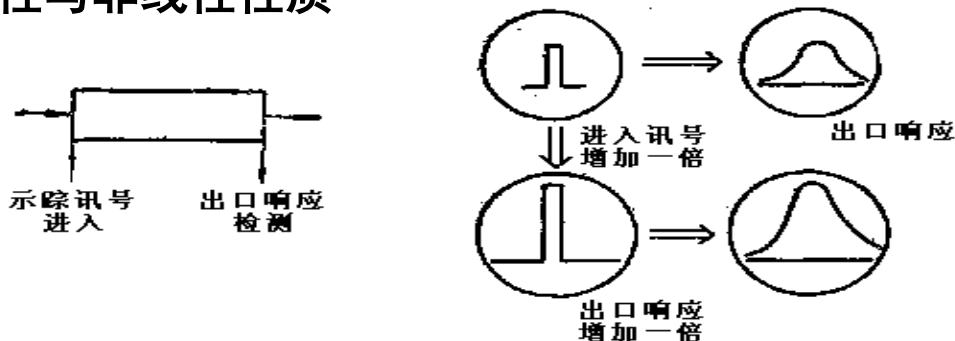
$$-r_{\text{总}} = k \left(\frac{C_{A1} + C_{A2}}{2} \right)^2 = \frac{k}{4}(C_{A1}^2 + 2C_{A1}C_{A2} + C_{A2}^2)$$

二者的反应结果完全不一样。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 流体的混合状态与反应进程

系统的线性与非线性性质



示踪浓度的线性变化

假如过程符合上述的关系，则：
$$\frac{\Delta \text{响应}}{\Delta \text{讯号}} = \frac{d(\text{响应})}{d(\text{讯号})} = \text{常数}$$

这样的过程为线性性质的，反之则不是线性性质的。



反应器内流体的返混对化学反应的影响

对于一级反应：

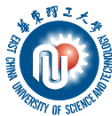
$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-kt}$$

当 t 相同时， C_{A0} 增加一倍， C_A 也增加一倍，符合线性关系。

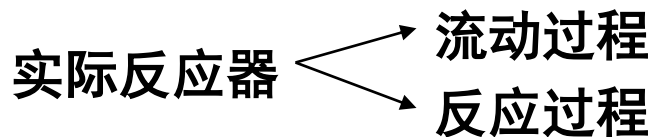
对于二级反应：

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + kC_{A0}\tau}$$

C_{A0} 增加一倍， C_A 不是增加一倍，不符合线性关系。



反应器内流体的返混对化学反应的影响



- 若二者都符合线性关系，则整个系统亦为线性系统；
- 若一个过程为非线性的，则整个系统也是非线性的。

线性系统的两个性质：

- (1) 在一个系统中，如果有一些相互独立的线性过程在同时进行，则总的结果仍然表现为线性；
- (2) 对于线性系统，它们的总结果，可以通过分别研究个别过程的结果，通过某种叠加而获得其总结果。



反应器内流体的返混对化学反应的影响

对线性系统反应，可根据其流动特征（E函数）与在间歇反应器中获得的动力学特征（反应特征）加以叠加，获得流动反应器的总的反应结果，即：

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} \frac{C_A}{C_{A0}}(t) E(t) dt$$

$$\bar{x}_A = \int_0^{\infty} x_A(t) E(t) dt$$

线性系统化学反应包括： 微观混合（分子尺度线性变化）： 一级反应；

宏观混合（微元尺度线性变化）： 各级反应。

非线性系统化学反应只能用物料衡算的方法进行计算。

反应器内流体的返混对化学反应的影响

宏观混合和微观混合反应器的计算式：

类别	微观混合	宏观混合
一般式	$t = \frac{C_0 - C}{r}$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{t} \int_0^\infty \left(\frac{C}{C_0} \right)_B e^{-\frac{t}{\tau}} dt$
零级反应	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{kt}{C_0}$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = 1 - \frac{kt}{C_0} \left(1 - e^{-\frac{C_0}{kt}} \right)$
一级反应	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + kt}$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{1 + kt}$
二级反应	$\frac{C}{C_0} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4C_0 kt}}{2C_0 kt}$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{C_0 kt} e^{\frac{1}{C_0 kt}} \operatorname{Ei} \left(\frac{1}{C_0 kt} \right)^*$
	$\left(\frac{C}{C_0} \right)^n C_0^{n-1} kt + \frac{C}{C_0} - 1 = 0$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{t} \int_0^\infty \left[1 + (n-1)C_0^{n-1} kt \right] \left(\frac{1}{1-n} \right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} dt$

反应器内流体的返混对化学反应的影响

- 宏观混合和微观混合对不同级数的化学反应的影响是不同的

微观混合: $r_1 = k \left(\frac{C_1 + C_2}{2} \right)^n$

宏观混合: $r_2 = \frac{1}{2} (kC_1^n + kC_2^n)$

$\frac{r_1}{r_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{\left(\frac{C_1 + C_2}{2} \right)^n}{\frac{1}{2} (C_1^n + C_2^n)}$	$n = 1$	$\frac{x_1}{x_2} = 1$	微观混合和宏观混合一致;
	$n < 1$	$\frac{x_1}{x_2} > 1$	微观混合能有利于反应;
	$n > 1$	$\frac{x_1}{x_2} < 1$	宏观混合能有利于反应。

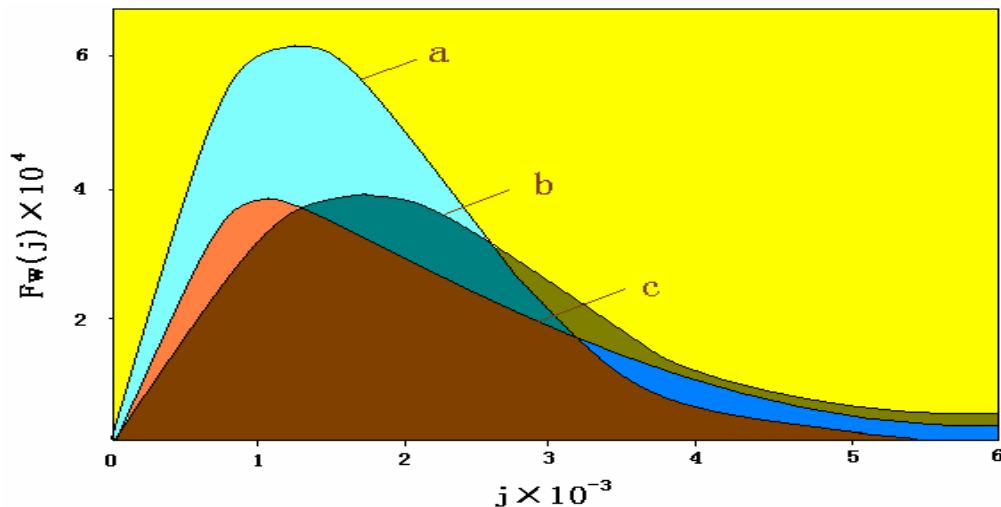
反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 流体的混合状态对聚合反应的影响

聚合反应种类	决定聚合物分子量的主要因素	全混流微观混合	全混流宏观混合
加聚反应	单体、引发剂、链终止剂等的浓度水平或反应系统的温度水平	分子量分布窄	分子量分布宽
缩聚反应	带活性官能团的聚合物在反应器内停留时间	分子量分布宽	分子量分布窄

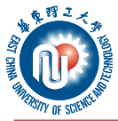
反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 流体的混合状态对聚合反应的影响



自由基聚合等温操作条件下操作方式与聚合度分布的比较

a. 微观混合全混流操作, b. 间歇操作和连续平推流操作, c. 宏观混合全混流操作



反应器内流体的返混对化学反应的影响

■ 影响化学反应的二个因素：

（一）返混

返混造成了停留时间分布，从而导致各微元间的浓度分布。

（二）混合态

微元间的混合则力图消除浓度分布。

- 对较慢的反应，按微观混合来考虑对工业应用已经足够，此时停留时间分布的影响比混合态更为明显。
- 对于快速反应（如离子型聚合、自由基聚合），混合态将会对反应产生较大影响。