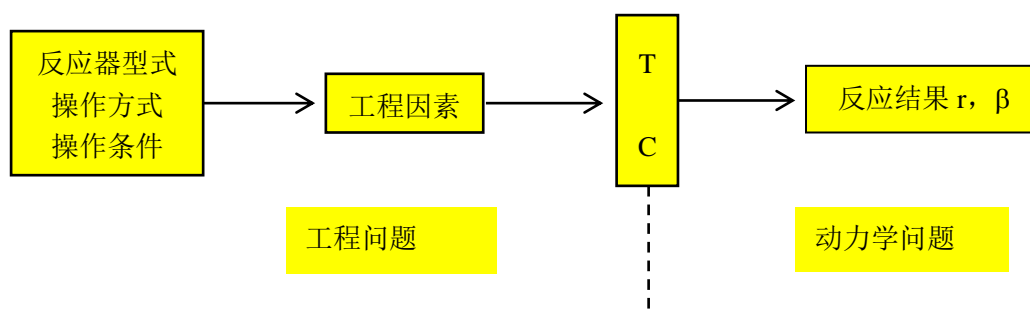


一、绪论

1. 研究对象是工业反应过程或工业反应器
研究目的是实现工业反应过程的优化
2. 决策变量：反应器结构、操作方式、工艺条件
3. 优化指标——技术指标：反应速率、选择性、能耗
掌握转化率、收率与选择性的概念
4. 工程思维方法



5. 数学模型方法的基本特征

二、化学反应动力学

1. 化学反应速率的工程表示

$$\text{反应速率} = \frac{\text{反应量}}{(\text{反应时间})(\text{反应区})}$$

2. 工业反应动力学规律可表示为:

$$r_i = f_c(C_i) \cdot f_T(T)$$

浓度效应—— n 工程意义是：反应速率对浓度变化的敏感程度。

温度效应—— E 工程意义是：反应速率对温度变化的敏感程度。

已知两个温度下的反应速率常数 k ，可以按下式计算活化能 E ：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

E ——cal/mol, j/mol T ——K

$R = 1.987 \text{ cal/mol.K} = 8.314 \text{ j/mol.K}$

3. 均相反应满足的条件
4. 反应级数和化学计量数差异

三、BR、PFR 与 CSTR 基本方程

1. 反应器设计基本方程：三传一反

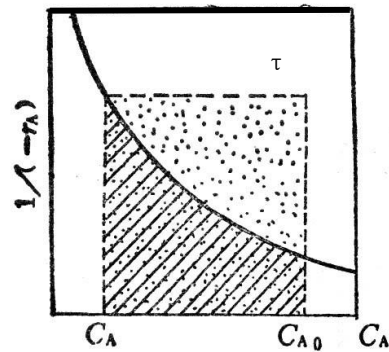
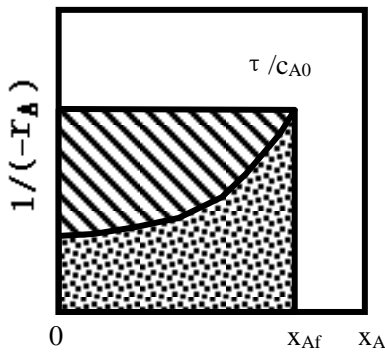
2. 三种反应器的基本特征

3. 理想间歇: $t = \frac{V_R}{v_0} = -\int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{(-r_A)} = c_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$

4. 理想PFR: $\tau_p = \frac{V_R}{v_0} = -\int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{(-r_A)} = c_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$

5. CSTR: $\tau_p = \frac{V_R}{v} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} x_A}{(-r_A)}$

6. 图解法



四、简单反应的计算

$n=1, 0, 2$ 级反应特征

浓度、转化率、反应时间关系式

PFR \rightarrow CSTR, CSTR \leftarrow PFR

基本关系式

PFR (间歇)

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A)$$

$$\tau_p = \frac{V_R}{v_0} = -\int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{(-r_A)}$$

CSTR

$$\tau_m = \frac{V_R}{v} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)}$$

$n=0$

$$c_{A0} x_A = k \tau_p$$

$$c_{A0} x_A = k \tau_p$$

$n=1$

$$k \tau_p = \ln \frac{1}{1 - x_A}$$

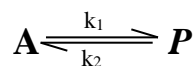
$$\tau_m = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A}$$

$$n=2$$

$$k\tau_p = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$$

$$\tau_m = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A^2}$$

五、可逆反应

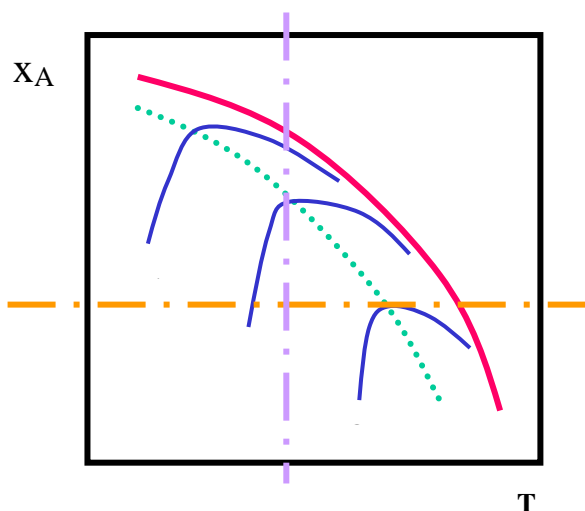


$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_P = k_1 C_A - k_2 (C_{A0} - C_A)$$

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

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

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



温度效应:

浓度效应:

$$(-r_A) = 0 \Rightarrow T_{eq} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{k_{20}}{k_{10}} \frac{x_A}{(1 - x_A)} \right]}$$

$$\frac{d(-r_A)}{dT} = 0 \Rightarrow T_{opt} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{E_2}{E_1} \frac{k_{20}}{k_{10}} \frac{x_A}{(1 - x_A)} \right]}$$

PFR积分式

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

CSTR: 由基本方程导出

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

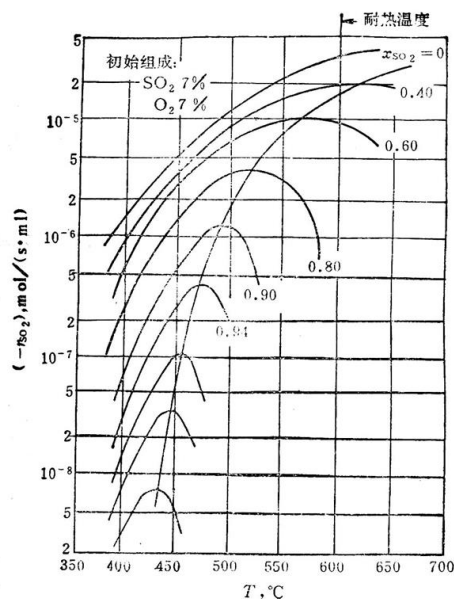
$$T \uparrow \Rightarrow (-r_A) \uparrow$$

T高时，热力学因素占主导地位

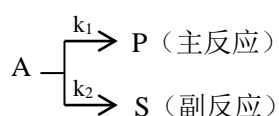
$$T \uparrow \Rightarrow (-r_A) \downarrow$$

必然存在最优温度

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



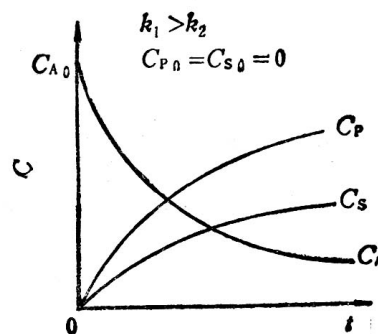
六、平行反应



$$\beta = \frac{r_P}{r_P + r_S} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}}$$

$$\bar{\beta} = \frac{C_{Pf}}{C_{A0} - C_{Af}} = \frac{-\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \beta dC_A}{C_{A0} - C_{Af}}$$

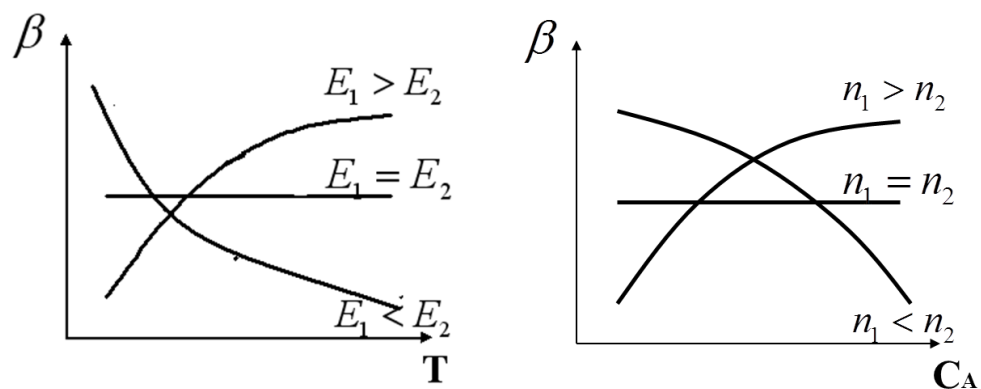
$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = -\frac{dC_P}{dC_A} \quad C_{Pf} = \int_{C_{A0}}^{C_A} -\beta dC_A$$



温度效应：温度升高有利于活化能大的反应

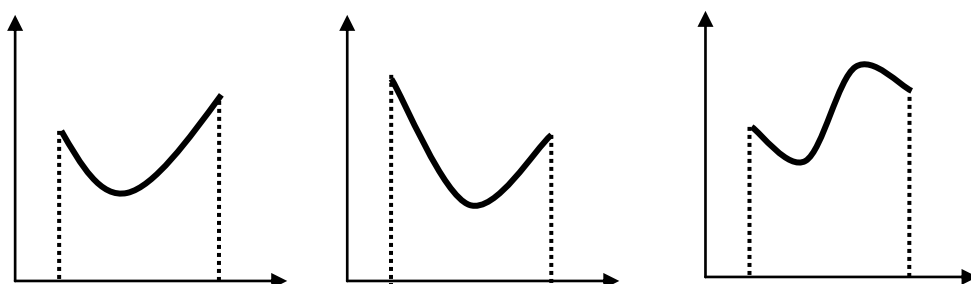
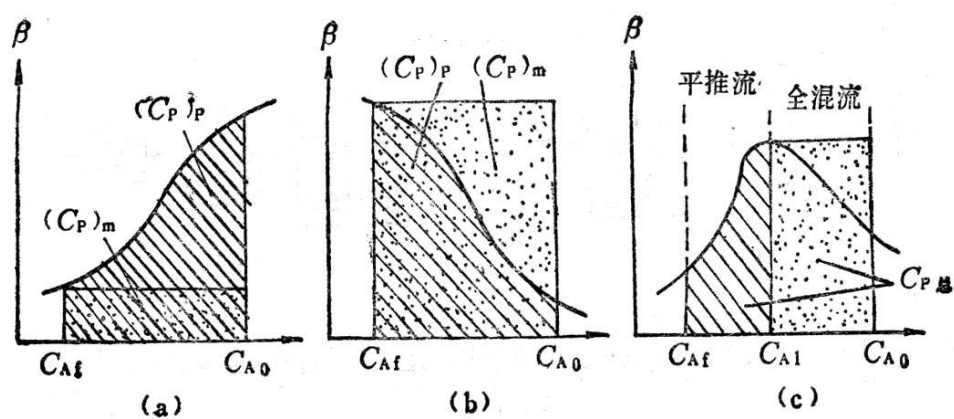
浓度效应：浓度升高有利于级数大的反应

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



计算：由基本方程PFR、CSTR推出

①反应器选型与组合优化：

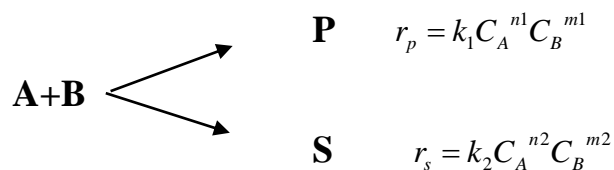


$\beta \sim C_A$ 曲线——对应面积 $= C_P$

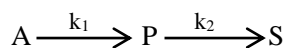
$\beta \sim X_A$ 曲线——对应面积 $= C_P / C_{A0}$

②最优加料方式: p163-164

平行反应



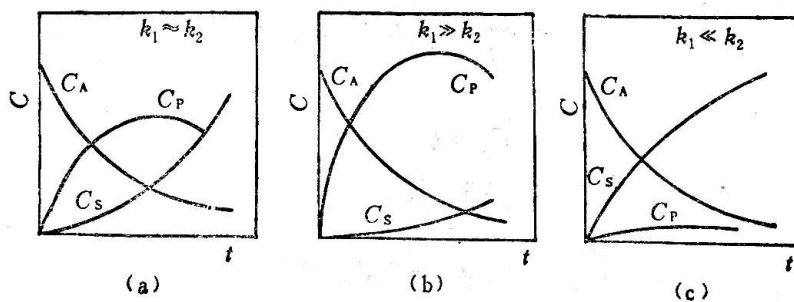
七、串联反应



$$(-r_A) = k_1 C_A$$

$$r_P = k_1 C_A - k_2 C_P$$

$$r_S = k_2 C_P$$



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

温度效应: 温度升高有利于活化能大的反应 (同平行反应)

浓度效应: 凡是使 C_P / C_A 增大的因素对串联反应选择率总是不利的。

①串联反应的计算

PFR

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

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

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

CSTR

物料衡算

②串联反应的最优反应时间、转化率与最大收率

PFR

$$\tau_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

$$x_{opt} = 1 - e^{-k_1 \tau_{opt}}$$

$$\varphi_{max} = \frac{c_{p,max}}{c_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

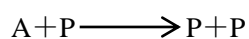
CSTR

$$\tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

$$x_{opt} = \frac{k_1 \tau_{opt}}{1 + k_1 \tau_{opt}}$$

$$\varphi_{max} = \frac{c_{p,max}}{c_{A0}} = \frac{1}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} + 1\right]^2}$$

八、自催化反应

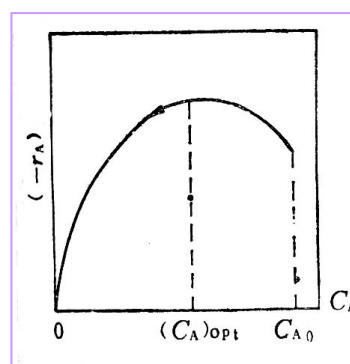


$$(-r_A) = k C_A C_P$$

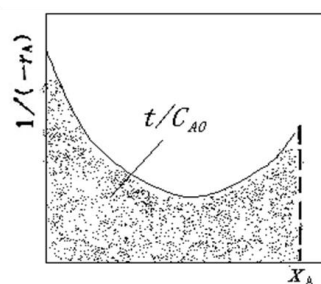
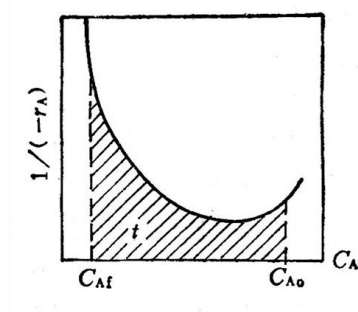
$$(C_A)_{opt} = \frac{C_{T0}}{2} = \frac{C_{A0} + C_{P0}}{2}$$

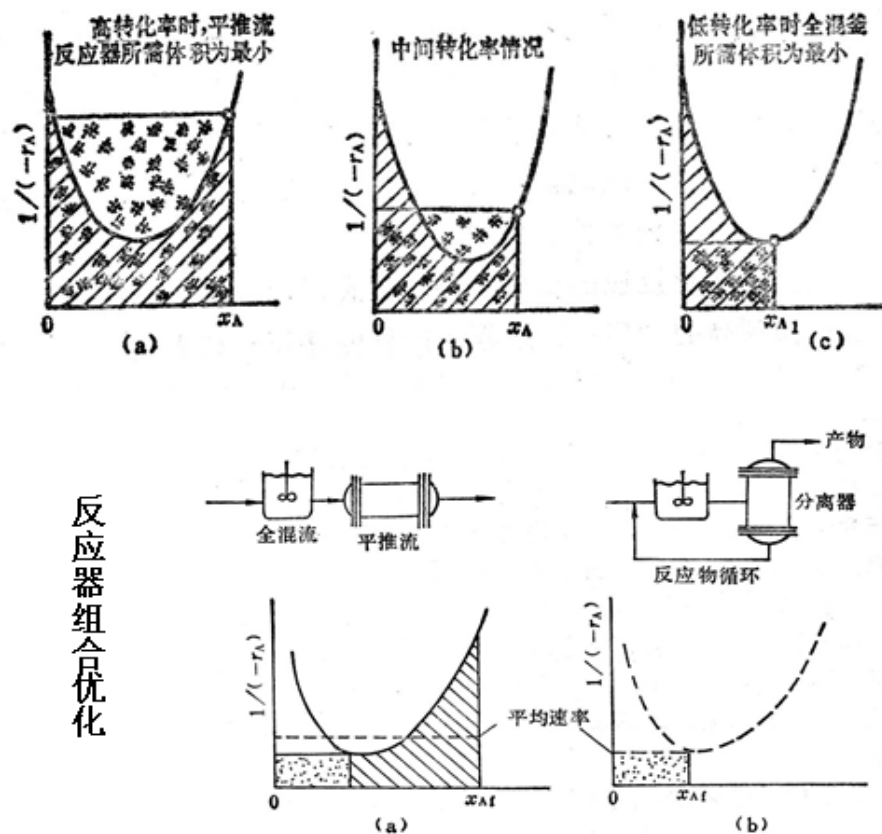
$$C_{A0} + C_{P0} = C_A + C_P = C_{T0}$$

$$C_{T0} k t = \ln \frac{C_{A0}/C_A}{C_{P0}/C_P}$$



图解法





九、变分子反应

①空速SV的物理意义与因次

②膨胀率的定义 $\varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}}$

③膨胀因子的物理含义

$$\delta_A = \frac{(p+s) - (a+b)}{a}$$

$$\delta_p = \frac{(p+s) - (a+b)}{p}$$

④变分子反应中停留时间 t 与空时 τ 的大小关系

PFR、CSTR中变分子反应计算

$$C_A = C_{A0} \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \quad C_A = C_{A0} \frac{1-x_A}{1+\delta_A y_{A0} x_A}$$

十、循环反应器的计算

$$\text{循环比 } R = \frac{v_R}{v_0}$$

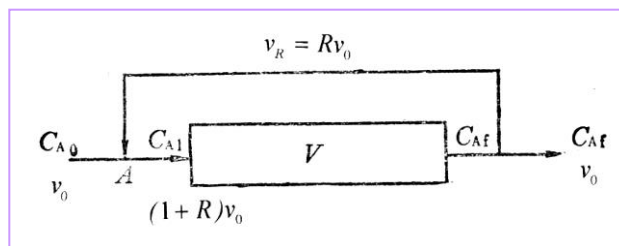
对A点作衡算

$$v_0 C_{A0} + R v_0 C_{Af} = (1+R) v_0 C_{A1}$$

$$C_{A1} = \frac{C_{A0} + R C_{Af}}{1+R}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

$$R = \begin{cases} 0 & C_{A1} = C_{A0} & PFR \\ \infty & C_{A1} = C_{Af} & CSTR \end{cases}$$



十一、返混

1. 不同年龄的物料相互之间的混合——返混（CSTR）

相同年龄的物料相互之间的混合——混合（间歇反应器）

2. 返混的起因：①空间上的反向流动②不均匀的速度分布
3. 返混的结果：反应器内的浓度变化（ $C_A \downarrow$ $C_P \uparrow$ ）
4. 改善措施：分割——横向分割和纵向分割
5. $f(t)$ 和 $F(t)$ 含义

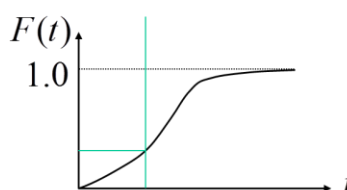
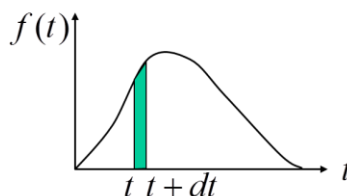
$f(t)$ —停留时间分布密度函数

$$\text{归一性 } \int_0^\infty f(t) dt = 1.0$$

$F(t)$ —停留时间分布函数

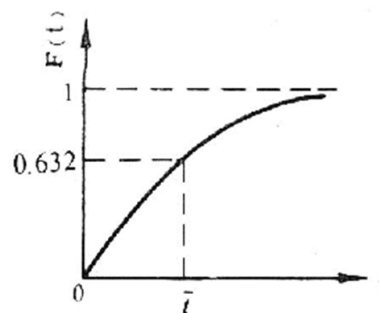
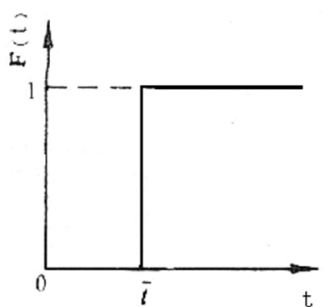
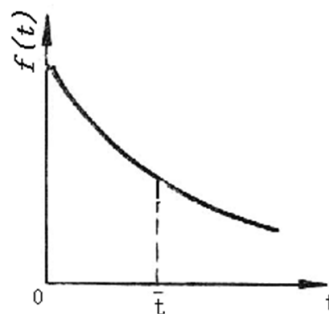
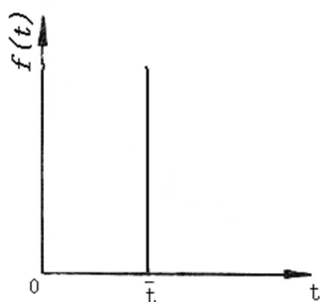
$$F(t) = \int_0^t f(t) dt$$

$$F(\infty) = \int_0^\infty f(t) dt = 1.0$$



6. 数学期望 \bar{t} 与方差 σ_t^2

$$\text{无因次方差 } \sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2}$$



PFR

CSTR

7. CSTR $f(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}$ $F(t) = 1 - e^{-t/\bar{t}}$ $\sigma_\theta^2 = 1$

PFR $f(t)$ 和 $F(t)$ $\sigma_\theta^2 = 0$

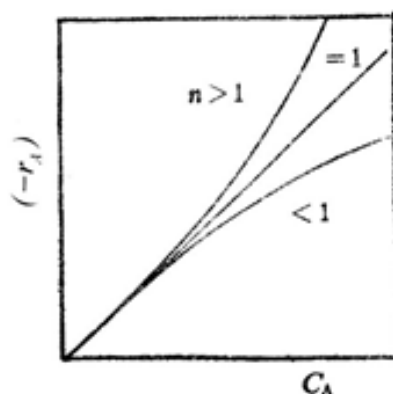
8. 固相反应的计算

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \frac{c_A(t)}{c_{A0}} f(t) dt$$

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

9. 微观混合对反应结果的影响

- (1) 大于一级的反应，上凹曲线，不利
- (2) 小于一级的反应，下凹曲线，有利
- (3) 一级反应的情况，线性关系，无关



10. 滴际混合对反应的影响

11. 非理想流动模型

(1) 轴向扩散模型 (返混程度较小时)

$$\text{返混不大时: } \sigma^2 = \frac{2}{Pe} \rightarrow Pe \begin{cases} \text{大, 返混小} \\ \text{小, 返混大} \end{cases}$$

(2) 多釜全混流模型 (返混程度较大时)

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \rightarrow \begin{cases} \sigma^2 \rightarrow 0 & N \rightarrow \infty \text{ PFR} \\ \sigma^2 \rightarrow 1 & N=1 \text{ CSTR} \end{cases}$$

$$N = \frac{1}{\sigma^2}$$

注意: N 不需要圆整

十二、外部传递过程与内部传递过程

内 容	外 部 传 递 过 程	内 部 传 递 过 程
与反应的关系	串 连 过 程	串-并 连 过 程
传 递 准 数	$Da = \frac{kc_{A,b}^n}{k_g \cdot a \cdot c_{A,b}}$	$\phi = R_p \sqrt{\frac{kc_{A,es}^n}{D_e c_{A,es}}}$
浓度、 温度 关 系	$c_{A,es} \leq c_{A,b}, c_{P,es} \geq c_{P,b}$ $T_{es} > T_b$ (放热反应)	$c_{A,is} \leq c_{A,es}, c_{P,is} \geq c_{P,es}$ $T_{is} > T_{es}$ (放热反应)

效率因子		$\eta_1 = \frac{R}{kc_{A,b}^n} = (1 - \eta_1 Da)^n$ <p>当 $n=1$ 时,</p> $\eta_1 = \frac{1}{1 + Da}$	$\eta_2 = \frac{R}{kc_{A,es}^n}$ <p>当 $n=1$ 时</p> $\eta_2 = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{th\phi} - \frac{1}{\phi} \right)$
判别方法	计算方法	<p>①当</p> $Da < 1, \eta_1 \rightarrow 1$ $Da > 5, \eta_1 \approx \frac{1}{Da}$ <p>外部传递阻力起控制作用。</p> <p>②准数 $\eta_1 Da = \frac{R}{k_g a c_{Ab}}$ 判断。当准数 ≤ 0.1, 外部阻力影响消除。</p>	<p>①当 $\phi < 1, \eta_2 \rightarrow 1$,</p> <p>当 $\phi > 5$ 时, $\eta_2 \approx \frac{3}{\phi}$ 内部阻力影响严重。</p> <p>②用实验准数 $\phi^2 \eta_2 = \frac{r_p^2 R}{D_e c_{Ab}}$ 来判断。当准数 ≤ 1, 内部传递阻力无影响; 当准数 ≥ 15, 内部传递阻力严重。</p>
	实验方法	SV 不变, 改变气速或转速, 测定反应速率的变化。	保持实验条件不变, 改变催化剂颗粒直径 d_p , 测定反应速率的变化。
	表观动力学法	$\bar{n} = 1, \bar{E} = E_D$ $= (4 \sim 12) \text{ kJ/mol}$ <p>说明外部传递阻力起控制作用。</p>	$\bar{n} \Rightarrow \frac{n+1}{2}$ $\bar{E} \Rightarrow \frac{E + E_D}{2} \Rightarrow \frac{E}{2}$ <p>说明内部传递阻力影响严重。</p>
		双组分反应时:	
		<p>关键组分 $n_{A,ob} = 1$</p> <p>非关键组分 $n_{B,ob} = 0$</p> $E_{ob} = (E_D)_A$	<p>关键组分 $\bar{n} = \frac{n+1}{2}$</p> <p>非关键组分 $\bar{m} = \frac{m}{2}$</p> $\bar{E} = \frac{1}{2}(E + E_D)$

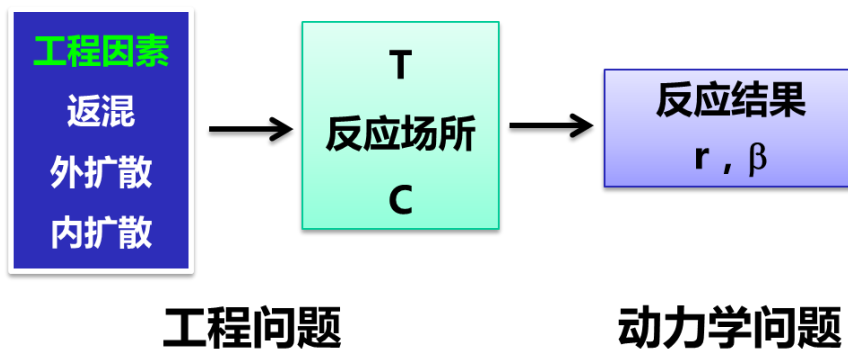
温 度 状 态	$\Delta T = T_{es} - T_b$ $= \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{c_{A,es}}{c_{A,b}}\right)$	$\Delta T_{\max} < 10^\circ\text{C}$
改 变 措 施	增 大 操 作 线 速 度 $u \uparrow \Rightarrow \text{Re} \uparrow \Rightarrow kg \uparrow \Rightarrow$ $Da \downarrow \Rightarrow \eta_1 \uparrow$	$dp \downarrow \Rightarrow \phi \downarrow \Rightarrow \eta_2 \uparrow$ $k \downarrow \Rightarrow \Phi \downarrow \Rightarrow \eta_2 \uparrow$ 适宜的活性、温度 Cat.的制备 •改变内部结构：双孔结构 •焙烧—扩孔→De↑ •涂层：蛋壳型 蛋白型 蛋黄型

催化剂制备工艺影响：

催化剂颗粒大小及其形状、活性组分分布（蛋壳、蛋黄和蛋白）、孔径大小等对内外扩散进而对不同类型反应的影响规律

十四、工程思维方法的分析与应用

针对不同的反应类型（五种反应：简单反应、自催化、可逆、平行、串联反应）的基本特征来分析判断工程因素对其结果的影响：

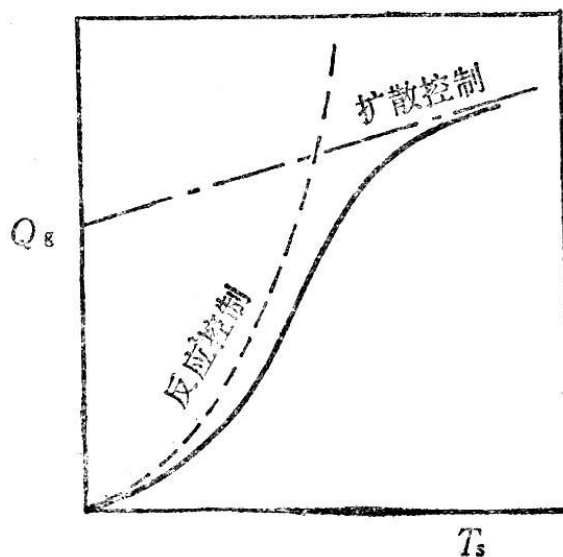


十五、热量传递与反应器的热稳定性

放热曲线：

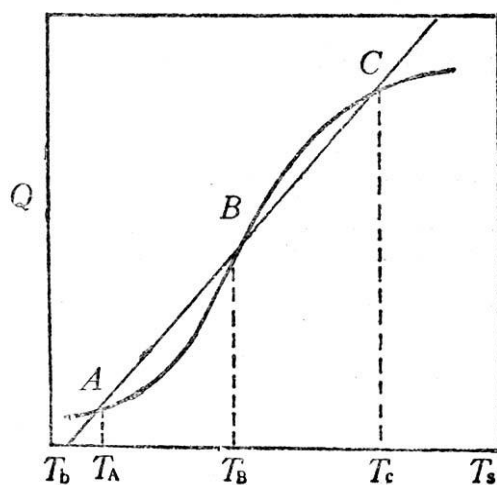
$$Q_g = \begin{cases} \text{低温, 反应控制} & Q_g = (-\Delta H)kC_b^n V_P \\ \text{中间过渡区, 反应+传质} & \\ \text{高温, 扩散控制} & Q_g = (-\Delta H)k_g a C_b V_P \end{cases} \quad \text{S形曲线}$$

移热曲线： $Q_r = ha(T_s - T_b)V_P$ 线性



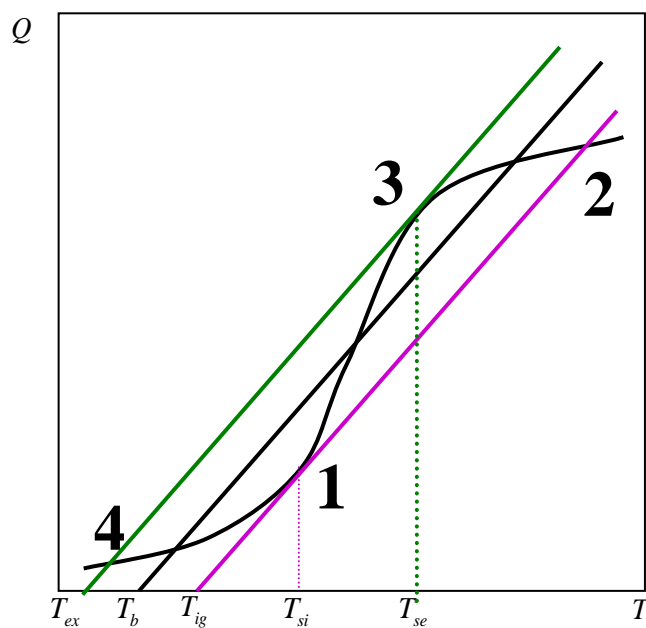
1. 定态条件 $Q_g = Q_r$ 热稳定条件 $\frac{dQ_g}{dT_s} < \frac{dQ_r}{dT_s}$

2. 放热曲线与移热曲线，影响因素。多态—A、B、C 点的稳定性



3. 临界着火状态与临界着火温度 T_{ig}

4. 临界熄火状态与临界熄火温度 T_{ex}



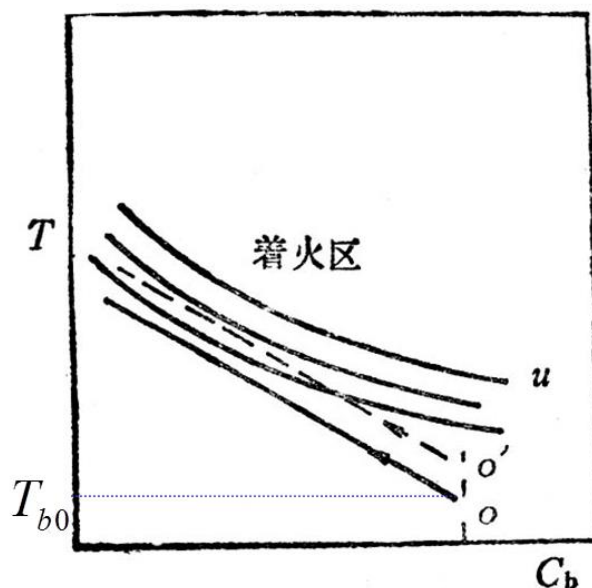
5. 绝热式固定床反应器:

$$T_b - T_{b0} = \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} (C_{b0} - C_b)$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_r) C_b}{\rho \cdot C_p} = \frac{\text{反应物全部转化放出热量}}{\text{物系升温 } 1^\circ\text{C} \text{ 所需热量}}$$

绝热反应器的操作线:

$$\text{斜率} = -\frac{\Delta T_{ad}}{C_{b0}} = -\frac{(-\Delta H)}{\rho C_p}$$



6. 管式固定床反应器：最大允许温差

$$\Delta T_{\max} = (T - T_c) = \frac{RT^2}{E}$$

相应的最小允许的冷却介质温度为：

$$T_{c,\min} = T - \frac{RT^2}{E}$$

最大允许管径：

$$(D_t)_{\max} = 4U \left(\frac{Q_g}{\Delta V_r} \right)^{-1} \frac{RT^2}{E}$$

7. 反应器选型

$$\text{放热强度 } \frac{Q_g}{\Delta V_r} \begin{cases} < 10^6 \text{ kcal/m}^3 \cdot \text{h} & \text{固定床} \\ > 10^6 \text{ kcal/m}^3 \cdot \text{h} & \text{流化床} \end{cases}$$

8. 连续搅拌釜式反应器的热稳定性

十六、工业反应器特征分析

列管固定床、绝热固定床等设计

操作条件（如进料温度、浓度、流速等）的选取