

Chemical Reaction Engineering

第一章 绪论

1. 化学反应工程研究对象与目的

工业反应过程的优化

对象—工业反应过程、工业反应器

目的—优化

Chemical Reaction Engineering

优化—在一定范围内（约束条件）选择一组合适的变量，使系统对评价标准（优化指标）达到最优。

优化类型

设计型

操作型

Chemical Reaction Engineering

技术指标

反应速率—反应器大小

选择性—原料消耗，成本

能耗—操作费用

转化率 x 、选择性 β 、收率 φ

Chemical Reaction Engineering

转化率 x
Conversion

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

选择性 $\beta(S)$
Selectivity

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

收率 $\varphi(Y)$
Yield

$$\varphi = \frac{(n_p - n_{p0})/p}{n_{A0}/a}$$

Chemical Reaction Engineering

决策变量

结构变量—结构、型式、尺寸

操作方式—连续性、加料方式

工艺条件— T 、 C 、 t 、 S_v 、 u_g 等

Chemical Reaction Engineering

预处理，后处理能力等

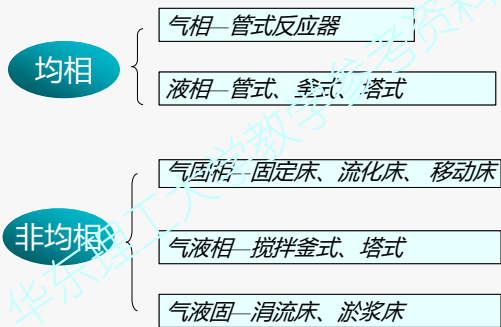
上下游约束

技术约束

安全、材料等

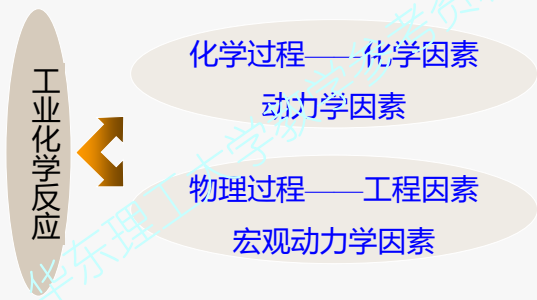
Chemical Reaction Engineering

常用工业反应器类型



Chemical Reaction Engineering

2. 化学反应工程研究内容与任务



Chemical Reaction Engineering

化学因素——C、T等操作条件
对反应过程的影响
——着重研究反应选择性

化学因素包括:

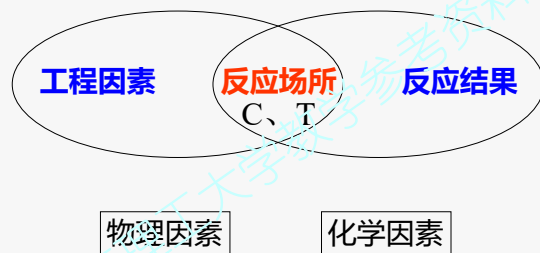
- **反应类型**——简单、复杂
- **浓度效应**——反应级数
- **温度效应**——反应活化能

Chemical Reaction Engineering

工程因素:

- **流体流动**
 - **质量传递**
 - **热量传递**
- 对反应过程的影响

Chemical Reaction Engineering



Chemical Reaction Engineering

化学因素与物理因素的结合

• **反应→动力学**

• **反应+流体流动→返混**

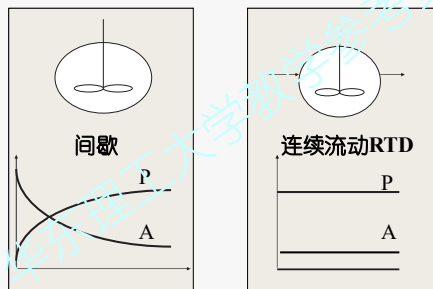
• **反应+传质→效率**

• **反应+传热→热稳定性、灵敏度**

物理化学与化工原理的“结合”

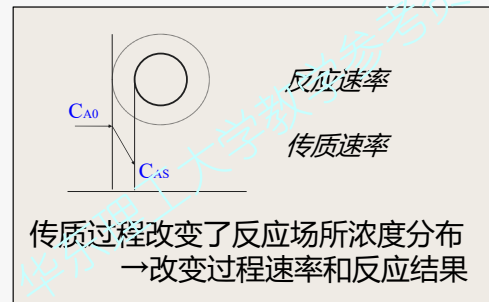
Chemical Reaction Engineering

•反应+流体流动→浓度分布变化



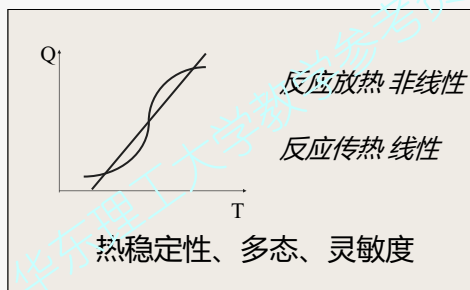
Chemical Reaction Engineering

•反应+传质



Chemical Reaction Engineering

•反应+传热



Chemical Reaction Engineering

3. 化学反应工程研究方法

化学工程传统方法：

相似方法与因次分析方法

缺陷：不可能同时满足物理相似和化学相似，经验归纳不适合化学反应工程

反应工程研究方法

逐级经验放大方法（早期方法）

数学模型方法（主要方法）

Chemical Reaction Engineering

两种方法是两个极端：

•逐级经验放大立足于—经验；
不要求理解过程的本质、机理或内在规律
工作重点是**寻优**

•数学模型方法立足于—对过程的深刻理解
→分解简化→定性定量描述；
工作重点是**充分剖析过程特征**，
探索规律，建立模型，确定模型参数

Chemical Reaction Engineering

第二章 化学反应动力学

Chemical Reaction Kinetics

- 化学反应速率的工程表示；
- 预混合，均相反应；
- 活化能；
- 反应级数

Chemical Reaction Engineering

2.1 化学反应速率的工程表示

$$\text{化学反应速率} = \frac{\text{反应量 (mol)}}{\text{反应时间} \cdot \text{反应场所}}$$

反应量: mol kmol

反应场所: V_R , V_{CAT} , kg 催化剂, m^2 表面等
($-r_A$): $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, $\text{kmol}/(\text{kg} \cdot \text{h})$, 等等

能与传递过程相结合

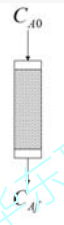


$$\text{当物化} \left(r = \pm \frac{dc}{dt} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \right) \text{ 区别}$$

表达本征动力学 (同数, 等容)

Chemical Reaction Engineering

反应场所:

• 均相液相反应—液相反应体积 ($\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$)• 气固催化反应过程—单位催化剂体积 ($r_s - \text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$)单位催化剂重量 ($r_w - \text{kmol}/\text{kg} \cdot \text{hr}$)单位催化剂堆积体积 ($r_v - \text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$)

$$r_v = \rho_b \cdot r_w = \frac{\rho_b}{\rho_s} \cdot r_s$$

$$\rho_b = \rho_s (1 - \varepsilon)$$

$$r_v = (1 - \varepsilon) r_s$$

堆积密度 ρ_b
颗粒密度 ρ_s 空隙率 ε

Chemical Reaction Engineering

2.2 均相反应动力学 (homogeneous)
heterogeneous

一、均相与予混合

均相反应—在同一相中进行的反应

均相—达到分子尺度均匀的物料

从工程上讲, 均相反应需满足二个条件:

- (1) 反应物系互溶
- (2) 予混合速率 \gg 反应速率

预混合时间—若干分之一秒的数量级

Chemical Reaction Engineering

二、反应动力学表达式

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

温度效应

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Arrhenius, 阿伦尼乌斯方程}$$

活化能的本质—反应速率对温度变化的敏感程度

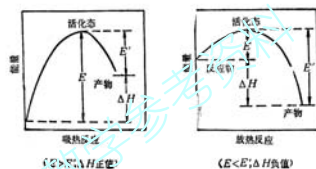
物理化学—反应难易程度; 大, 则不易进行

反应工程—对温度敏感程度; 大, 则敏感

Chemical Reaction Engineering

(2) 与反应热 ΔH 的关系

$$\Delta H = E - E'$$

(E > E', ΔH 正值)(E < E', ΔH 负值)

(3) 活化能的数量级

40~200 kJ/mol

如果 $E < 40 \text{ kJ/mol}$, 或 $< 10 \text{ kcal/mol}$, 可能有传质影响

$$\text{扩散系数} \quad D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}$$

扩散活化能 $E_D = (1\sim3) \text{ kcal/mol}$

Chemical Reaction Engineering

(4) 活化能测定中的问题

- 反应速率—T 反应场所的温度
C 反应场所的浓度

均相
非均相 (排除扩散)

- 仪表精度—E 大, 对 T 越敏感, 要求精度越高
如何选择测定温度?

• 活化能的计算

理论上已知两点温度下反应速率, 可计算

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

图解或线性回归

Chemical Reaction Engineering

四、影响化学反应速率的浓度效应

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

反应速率的浓度效应表达式:

(1) 幂函数型 $(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots$ 用于均相反应

(2) 双曲线型 $(-r_A) = \frac{k C_A^\alpha C_B^\beta \dots}{[1 + k' C_A + k'' C_B + \dots]^n}$ 用于气固相催化反应

(3) 经验型 $(-r_A) = a_0 + a_1 C_A + a_2 C_A^2 + \dots$

$$(-r_A) = k \cdot \frac{C_A^\alpha C_B^\beta}{1 + k' C_A^\gamma C_B^\delta}$$

产物有阻碍作用

幂函数型优点: 适应性强, 数据整理、运算方便
是最常用的浓度效应的函数形式

Chemical Reaction Engineering

对反应 $aA + bB \rightarrow pP + sS$

$$(-r_A) = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}$$

总级数 $n = n_1 + n_2$

注意:

通常 $a \neq n_1, b \neq n_2$

(1) 反应级数 (动力学) 不同于反应分子数 (化学计量学)

基元反应 两者等同

反应级数由实验测定, 通常为 0、1、2 级, 或非整数级

(2) 反应级数工程意义

$$(-r_A) = k C_A^n \quad \frac{\partial(-r_A)}{\partial C_A} = n \quad \frac{\partial(-r_A)}{(-r_A)} = n \frac{\partial C_A}{C_A}$$

反应速率对浓度变化的敏感程度

放大 n 倍
级数越大, 敏感

Chemical Reaction Engineering

(4) 反应级数的实验测定

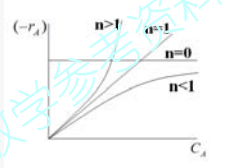
等温下测定 $(-r_A) \sim C_A$ 的关系

$n=0$ $(-r_A)$ 与浓度无关

$n<1$ $(-r_A)$ 对浓度不敏感

$n=1$ $(-r_A)$ 与浓度线性

$n>1$ $(-r_A)$ 对浓度敏感



Chemical Reaction Engineering

第三章 理想化学反应器

3-1 理想化学反应器

*间歇搅拌釜式反应器 (BR或BSTR)

(Batch Reactor or Batch Stirred Tank Reactor)

*管式流动反应器 (PFR)

(Plug Flow Reactor)

Chemical Reaction Engineering

反应器设计任务

•选择合适的反应器形式

•确定最佳工艺条件

•计算所需反应器体积

Chemical Reaction Engineering

反应器设计基本方程:

• 反应动力学方程式

• 物料衡算方程式 (对任一组分)

流入量 = 流出量 + 反应消耗量 + 积累量

• 热量衡算方程式

带入热量 = 带出热量 + 反应热 + 积累量 + 传热量

• 动量衡算方程式

Chemical Reaction Engineering

理想间歇反应器基本方程

物料衡算流入量 = 流出量 + 反应消耗量 + 积累量

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{n_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt}$$

$$\text{恒容时: } C_A = C_{A0}(1 - x_A)$$

$$(-r_A) = \frac{n_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} \Rightarrow t = n_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{V(-r_A)}$$

$$t = C_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad t = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$



Chemical Reaction Engineering

反应类型

简单反应 $A \rightarrow P$ $A + P \rightarrow P + P$ (自催化)可逆反应 $A \rightleftharpoons P$ 平行反应 $A \begin{matrix} \rightarrow P \\ \rightarrow S \end{matrix}$ 串联反应: $A \rightarrow P \rightarrow S$

Chemical Reaction Engineering

二、理想间歇反应器中简单反应计算

简单反应: $A \xrightarrow{k} P \quad (-r_A) = kC_A^n$

解法: (1) 解析解 (2) 图解法

简单反应特性分析

只有速率快慢问题!

Chemical Reaction Engineering

(1) 解析解

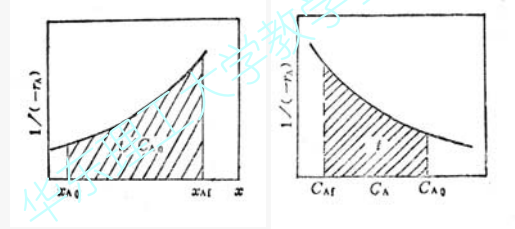
反应级数	反应速率式	残余浓度式	转化率式
零级	$(-r_A) = k$	$kt = C_{A0} - C_A$ 或 $C_A = C_{A0} - kt$	$kt = C_{A0}x_A$ 或 $x_A = \frac{kt}{C_{A0}}$
一级	$(-r_A) = kC_A$	$kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ 或 $C_A = C_{A0}e^{-kt}$	$kt = \ln \frac{1}{1-x_A}$ 或 $x_A = 1 - e^{-kt}$
二级	$(-r_A) = kC_A^2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ 或 $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$	$C_{A0}kt = \frac{x_A}{1-x_A}$ 或 $x_A = \frac{C_{A0}kt}{1 + C_{A0}kt}$
n 级 $n \neq 1$	$(-r_A) = kC_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n})$	$(1-x_A)^{1-n} = 1 + (n-1)C_{A0}^{n-1}kt$

Chemical Reaction Engineering

(2) 图解法

恒容时;

$$t = C_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad t = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$



Chemical Reaction Engineering

三、简单反应特性分析

1、kt 分析

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C_A)$$

$$\int_0^t k dt = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

$$\text{等温条件下 } kt = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

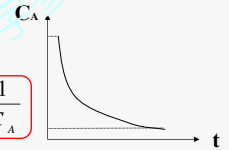
∴ 反应结果由kt乘积决定

Chemical Reaction Engineering

2、 C_{A0} 与反应时间 t若要求相同的残余浓度 C_A , $n=0$, $C_{A0} \uparrow$, 则 $t \uparrow$;

$$n=2, \quad \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

$$\text{当 } \frac{1}{C_A} \gg \frac{1}{C_{A0}} \text{ 时, } t \approx \frac{1}{C_A}$$

 $n=1$, 介于二者之间

Chemical Reaction Engineering

3、转化率x与反应时间 t

$$t = C_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{kC_{A0}^n (1-x_A)^n} \quad \therefore C_{A0}^{n-1} kt \Rightarrow x_A$$

 $n=0$, $kt / C_{A0} \uparrow$, 则 $x \uparrow$; $n=1$, 转化率x与 C_{A0} 无关——一级反应的重要特征判据

C_{A0}	1	0.1	0.01
x (分段计算)	0.9		0.9
x	$0.9 + 0.09 = 0.99$		
t	10		10

Chemical Reaction Engineering

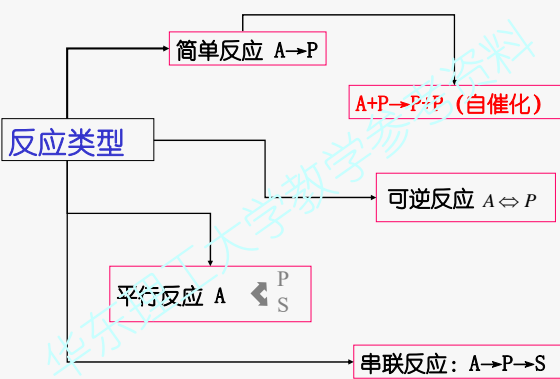
 $n=2$, $C_{A0}kt$ 不变, 转化率x不变

C_{A0}	1	0.1	0.01
x (分段计算)	0.9		0.9
x	$0.9 + 0.09 = 0.99$		
t	10		100

$$t_2 = 10 t_1$$

高级数时, 反应时间消耗在反应后期——二级重要特征

Chemical Reaction Engineering



Chemical Reaction Engineering

四、自催化反应 $A + P \rightarrow P + P$

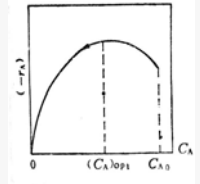
$$(-r_A) = k C_A C_P$$

特征: (1) 反应存在启动过程——产物的催化作用

(2) 存在最大速率

$$C_A C_P = \begin{cases} \text{小} & \because \text{初期 } C_A \text{ 大, } C_P \text{ 小} \\ \text{大} & \because \text{中期 } C_A \approx C_P \\ \text{小} & \because \text{后期 } C_A \text{ 小, } C_P \text{ 大} \end{cases}$$

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



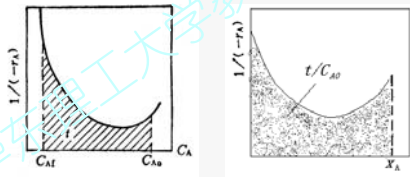
Chemical Reaction Engineering

计算:

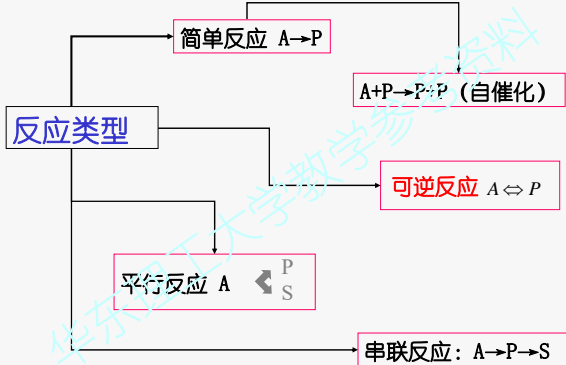
解析解

$$C_{T0} k t = \ln \frac{C_{A0} (C_{T0} - C_A)}{C_A (C_{T0} - C_{A0})} = \ln \frac{C_{A0} / C_P}{C_P / C_A}$$

图解法



Chemical Reaction Engineering



Chemical Reaction Engineering

3-3 理想间歇反应器中的可逆反应

(对峙反应, Reversible Reactions)

一、可逆反应的特征

一级 $A \rightleftharpoons P$

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

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

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

平衡温度和平衡转化率

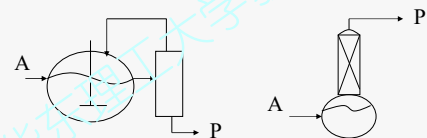
$$T_{eq} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{k_{20}}{k_{10}} \frac{x_A}{1 - x_A} \right]} \quad x_{Ae} = \frac{1}{1 + \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{(E_1 - E_2)/RT}}$$

Chemical Reaction Engineering

• 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。
- ② 改变体系浓度——反应、分离组合



Chemical Reaction Engineering

二、可逆反应速率表达式

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

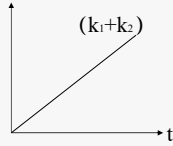
$$(-r_A) = (k_1 + k_2) C_{A0} (x_{Ae} - x_A)$$

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

积分式:

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

由实验确定 $k_1 + k_2 \Rightarrow k_1, k_2$
测定 k_1, k_2 : 由 $x_{Ae} \Rightarrow K \Rightarrow k_1 / k_2$



Chemical Reaction Engineering

三、浓度效应与温度效应

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

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

温度效应: $T \uparrow$

$$\text{动力学因素 } k \uparrow \Rightarrow (-r_A) \uparrow$$

热力学因素

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

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

Chemical Reaction Engineering

可逆放热反应

T低时, 动力学因素占主导地位

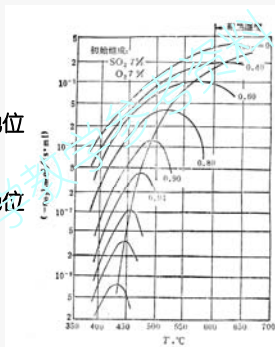
$$T \uparrow \Rightarrow (-r_A) \uparrow$$

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

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



转化率越高, 最优温度越低

Chemical Reaction Engineering

 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

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

Chemical Reaction Engineering

反应类型

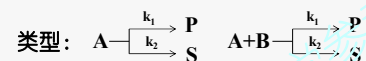
简单反应 $A \rightarrow P$ $A + P \rightarrow P + P$ (自催化)可逆反应 $A \rightleftharpoons P$ 平行反应 $A \rightarrow \begin{matrix} P \\ S \end{matrix}$ 串联反应: $A \rightarrow P \rightarrow S$

Chemical Reaction Engineering

3-4 理想间歇反应器中的平行反应

(Reactions in Parallel)

一、平行反应的特征



$$(-r_A)_1 = k_1 C_A^{n_1} = r_P$$

$$(-r_A)_2 = k_2 C_A^{n_2} = r_S$$

$$(-r_A) = r_P + r_S = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}$$

$$n_1 = n_2 \text{ 时}$$

$$r_P/r_S = k_1/k_2 = C_P/C_S$$

$$\text{当 } n_1 = n_2 = 1 \text{ 时, 有: } (k_1 + k_2)t = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{1}{1 - x_A}$$

Chemical Reaction Engineering

•瞬时选择性

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

$$\text{即: } \beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = -\frac{dC_P}{dC_A}$$

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

•平均选择性

$$\bar{\beta} = \frac{C_{Pf}}{C_{A0} - C_{Af}} \quad \text{—反应结果}$$

Chemical Reaction Engineering

β 与 $\bar{\beta}$ 的关系

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

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

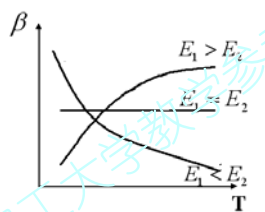
图解法:



Chemical Reaction Engineering

二、平行反应选择性的温度效应

温度升高有利于活化能高的反应。



工程措施:

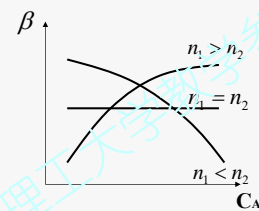
$E_1 > E_2$ 高温下反应, 受材质约束

$E_1 < E_2$ 低温下反应, 在速率与 β 之间, 满足 β

Chemical Reaction Engineering

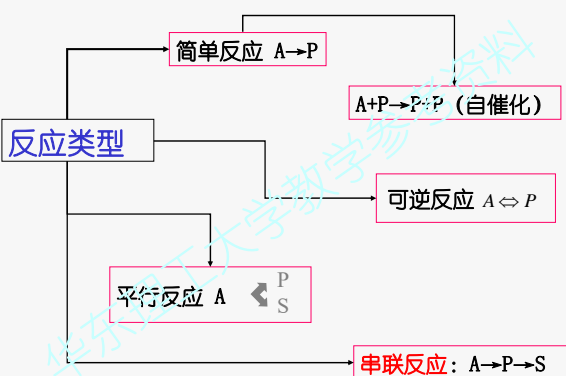
三、平行反应选择性的浓度效应

浓度升高有利于级数高的反应。



Chemical Reaction Engineering

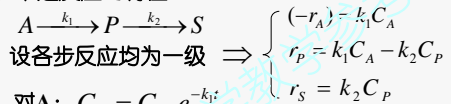
反应类型



Chemical Reaction Engineering

3-5 理想间歇反应器中的串连反应
(Reactions in Series)

一、串连反应的特征



$$\text{对A: } C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

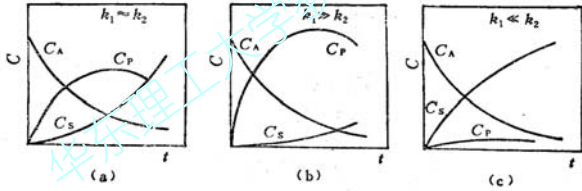
$$\text{对P: } \frac{dC_P}{dt} + k_2 C_P = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

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

Chemical Reaction Engineering

特征：

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



Chemical Reaction Engineering

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

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

最大收率

$$\Phi_{max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad \text{最优转化率 } x_{A,opt} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}}$$

如果 $k_1 = k_2 = k$

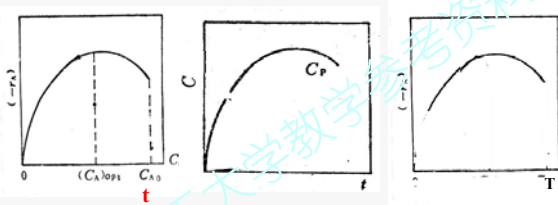
$$t_{opt} = 1/k$$

$$\Phi_{max} = e^{-1}$$

$$x_{opt} = 1 - e^{-1}$$

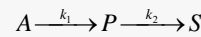
Chemical Reaction Engineering

判断反应类型

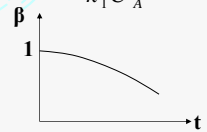


Chemical Reaction Engineering

二、串连反应的选择性和收率



$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_P}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2 C_P}{k_1 C_A}$$

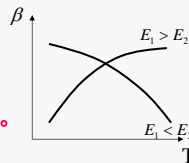
 β 的特征：(1)反应初期， $\beta_{max}=1$ (2) $t \uparrow \rightarrow C_A \downarrow, C_P \uparrow \rightarrow \beta \downarrow$ 

浓度效应：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

Chemical Reaction Engineering

温度效应

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

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

结论：温度升高有利于活化能高的反应。

Chemical Reaction Engineering

第四章 理想管式反应器 (Ideal Tubular Reactor)

平推流

空时、空速和停留时间

变分子反应

膨胀因子法

膨胀率

$$C_A \neq C_{A0}(1 - x_A)$$

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

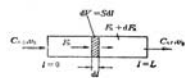
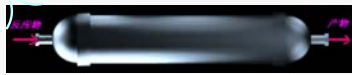
Chemical Reaction Engineering

第四章 理想管式反应器 (Ideal Tubular Reactor)

4.1 理想管式反应器特点 plug flow reactor (PFR)

- 特点
1. 平推流, 活塞流;
 2. 浓度随空间位置而变, 不随时间而变;
 3. 径向截面上不存在浓度分布

反应结果唯一地
由化学反应动力学
所确定。



Chemical Reaction Engineering

PFR基本方程:

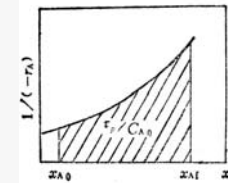
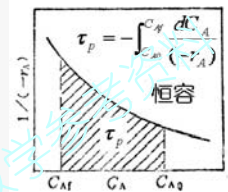
$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV$$

适用等温、变温、等容、变容等

积分式 $V = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$

$$\because F_{A0} = v_0 C_{A0}$$

$$\therefore \tau_p = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$



Chemical Reaction Engineering

与间歇反应器一样: $\tau_p = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$ $\tau_p = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$

积分关系: (恒容时, 以n=0, 1, 2级为例)

$(-r_A) = k$	$k\tau = C_{A0} - C_A$	$k\tau = C_{A0} x_A$
$(-r_A) = kC_A$	$k\tau = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$	$k\tau = \ln \frac{1}{1-x_A}$
$(-r_A) = kC_A^2$	$k\tau = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$	$k\tau = \frac{x_A}{C_{A0}(1-x_A)}$

• 自催化反应、可逆反应、平行反应、串联反应

Chemical Reaction Engineering

三、空时、空速和停留时间

空时 Space-time $\tau = \frac{V_R}{v_0} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{进料体积流量}}$

空速 Space-velocity $SV = \frac{i}{\tau} = \frac{v_0}{V_R}$

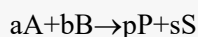
停留时间 residence-time

$$\tau = \frac{V_R}{v} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{反应器中物料的体积流量}}$$

Chemical Reaction Engineering

四、反应前后分子数变化的反应

(1) 膨胀因子法—每消耗1molA时, 系统总mol数的变化



$$\left. \begin{aligned} \text{对A: } \delta_A &= \frac{(p+s) - (a+b)}{a} \\ \text{对P: } \delta_P &= \frac{(p+s) - (a+b)}{p} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &>0 \text{ 增大} \\ &<0 \text{ 减小} \\ &=0 \text{ 不变} \end{aligned}$$

$$n_t = n_{t0} + \delta_A n_{A0} x_A$$

Chemical Reaction Engineering

(2) 膨胀率法—假定物料体积与转化率的变化为线性关系

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A x_A) \quad \text{含义: } \varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}}$$

例: $A \rightarrow 3P$

a. 纯原料, 则 $\varepsilon_A = \frac{3-1}{1} = 2$

b. 原料中含 50%A 和 50%惰性气体, 则

$$\varepsilon_A = \frac{(3+1) - (1+1)}{(1+1)} = 1$$

Chemical Reaction Engineering

(3) 膨胀率与膨胀因子的关系

膨胀率法 $V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A)$

膨胀因子法 $n_i = n_{i0} + \delta_A n_{A0} x_A$

$$V = \frac{RT}{p} n_i = \frac{RT}{p} (n_{i0} + \delta_A n_{A0} x_A)$$

$$= \frac{RT}{p} n_{i0} (1 + \delta_A y_{A0} x_A) = V_0 (1 + \delta_A y_{A0} x_A)$$

$$\therefore \delta_A y_{A0} = \varepsilon_A$$

P: atm

R=0.08206 L·atm/mol·K

Chemical Reaction Engineering

浓度与转化率关系 $V = V_0(1 + \delta_A y_{A0} x_A) = V_0(1 + \varepsilon_A x_A)$

$$n_A = n_{A0}(1 - x_A)$$

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0}(1 - x_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A x_A)} = C_{A0} \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

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

所以变容时 $C_A \neq C_{A0}(1 - x_A)$

Chemical Reaction Engineering

空时与停留时间区别

停留时间: $F_{A0} dx_A = (-r_A) dV_R$

$$\tau_p = \frac{F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}}{V_0}$$

$$t = \int_0^{V_R} \frac{dV_R}{V}$$



$$= \int_0^{x_{Af}} \frac{F_{A0} dx_A}{(-r_A) V_0 (1 + \varepsilon_A x_A)} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A x_A)}$$

当分子数变大, $\varepsilon_A > 0$, 则 $t < \tau$ 当分子数变小, $\varepsilon_A < 0$, 则 $t > \tau$ 当分子数不变, $\varepsilon_A = 0$, 则 $t = \tau$

Chemical Reaction Engineering

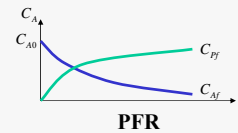
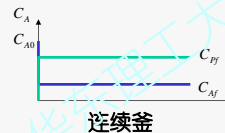
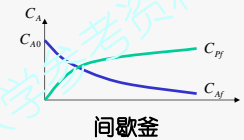
第五章 连续流动釜式反应器 (CSTR)
(Continuous Stirred Tank Reactor)

CSTR

CSTR中各类反应

返混

管式循环反应器



Chemical Reaction Engineering

第五章 连续流动釜式反应器 (CSTR)
(Continuous Stirred Tank Reactor)

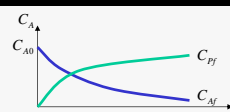
5.1 CSTR基本特征

一、CSTR特点

全混流—连续流入, 连续流出
浓度均一, 温度均一
(well-mixed reactor)

$$C_A = C_{Af} \quad C_P = C_{Pf}$$

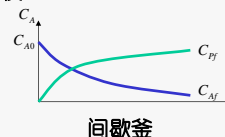
$$(-r_A) = (-r_A)_f \quad T = T_f$$



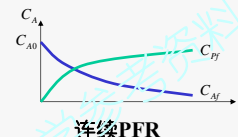
连续PFR

Chemical Reaction Engineering

比较:

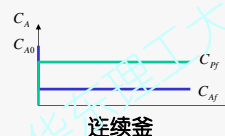


间歇釜

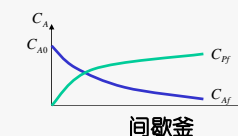


连续PFR

相差一个辅助时间



连续釜



间歇釜

存在逆向混合—返混

相同停留时间的混合

Chemical Reaction Engineering

二、CSTR的基本运算

基本方程 (等温等容)

进 = 出 + 反应掉 + 积累

$$v_0 C_{A0} = v_0 C_{Af} + (-r_A)V$$

空时

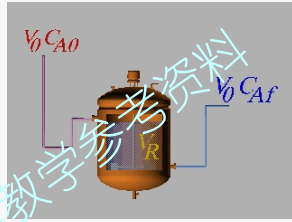
$$\tau_m = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{(-r_A)_f}$$

$$= \frac{C_{A0} x_{Af}}{(-r_A)_f}$$

$$\text{PFR中 } \tau_p = \frac{V_R}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

集中参数—代数式

分布参数—取微元积分



Chemical Reaction Engineering

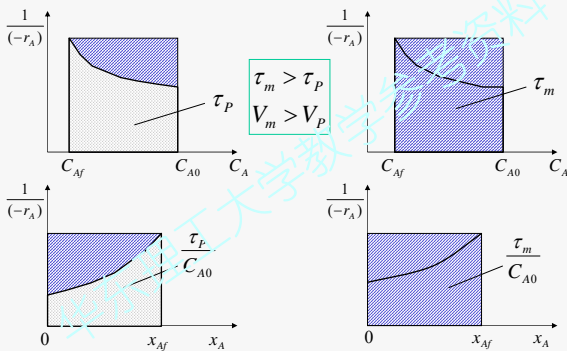
5.2 CSTR中的均相反应

$$\tau_m = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{(-r_A)_f}$$

反应级数	PFR	CSTR
一级	$k\tau = \ln \frac{1}{1-x_A}$ 或 $\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k\tau}$	$k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}$ 或 $\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+k\tau}$
二级	$C_{A0}k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}$ 或 $\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+C_{A0}k\tau}$	$C_{A0}k\tau = \frac{x_A}{(1-x_A)^2}$ 或 $\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+2C_{A0}k\tau}$
零级	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = x_A \leq 1$ $\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{k\tau}{C_{A0}}$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = x_A \leq 1$ $\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{k\tau}{C_{A0}}$

Chemical Reaction Engineering

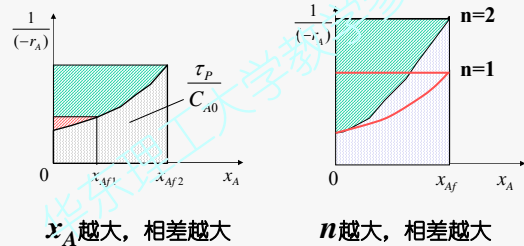
二、图解法



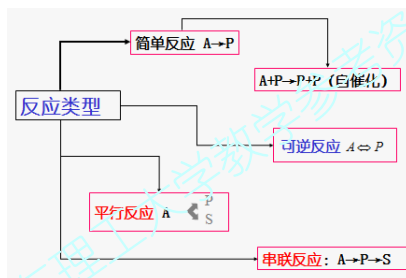
Chemical Reaction Engineering

 $\frac{\tau_m}{\tau_p}$ 比较

x_A	n=0	n=1	n=2
0.9	1	4	10
0.99	1	22	100



CSTR中的各类反应

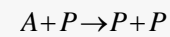


$$\tau_m = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} x}{(-r_A)_f}$$

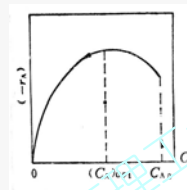
$$\tau_m = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{(-r_A)_f}$$

Chemical Reaction Engineering

CSTR中的自催化反应



$$(-r_A) = k C_{Af} C_{Pf}$$



$$\tau_m = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{(-r_A)_f}$$

$$C_{T0} = C_{A0} + C_{P0} = C_{Af} + C_{Pf}$$

$$\tau_m = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{(-r_A)_f}$$

$$k\tau_m = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{C_{Af}(C_{T0} - C_{Af})}$$

Chemical Reaction Engineering

CSTR中的一级可逆反应



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

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

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

$$(k_1 + k_2)\tau = \frac{x_{Af}}{x_{Ae} - x_{Af}}$$

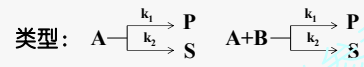
$$\tau_m = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0}x}{(-r_A)_f}$$

一级不可逆反应

$$k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}$$

Chemical Reaction Engineering

CSTR中的平行反应



$$(-r_A) = r_P + r_S = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}$$

当 $n_1=n_2=1$ 时, 有:

$$(k_1 + k_2)\tau = \frac{x_{Af}}{1-x_{Af}}$$

$$C_{Pf \text{ PFR}} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} -\beta dC_A$$

$$C_{Pf \text{ CSTR}} = \beta_f (C_{A0} - C_{Af})$$

Chemical Reaction Engineering

CSTR中的串联反应

对A:

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} \Rightarrow C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau}$$

对P: $0 = v_0 \cdot C_P + [-(k_1 C_A - k_2 C_P)] \cdot V$

$$C_P = \left[\left(k_1 \cdot \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau} - k_2 C_P \right) \right] \cdot \tau$$

$$\therefore C_P = \frac{C_{A0} k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

$$\Phi = \frac{C_{Pf}}{C_{A0}} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

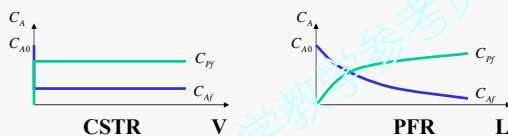
$$\frac{d\Phi}{dt} = 0 \quad \tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

$$\phi_{\max} = \frac{C_{P, \max}}{C_{A0}} = \frac{1}{[(\frac{k_2}{k_1})^{1/2} + 1]^2} \quad \chi_{opt} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{[(\frac{k_2}{k_1})^{1/2} + 1]}$$

Chemical Reaction Engineering

5.3 CSTR中的浓度分布与返混

一、CSTR中的浓度分布



表明: CSTR中

(1) 空间上的逆向流动 (返混) $\Rightarrow C_A \downarrow \Rightarrow (-r_A) \downarrow$

(2) 与PFR的差别取决于反应速率的浓度效应

Chemical Reaction Engineering

管式循环反应器

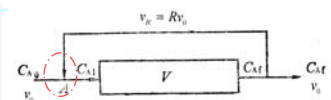
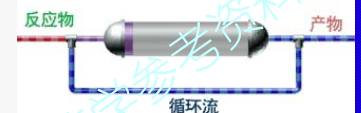
$$\text{循环比 } R = \frac{v_R}{v_0}$$

对A点作衡算

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

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

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



Chemical Reaction Engineering

5.4 返混的分析讨论

返混—重要的工程因素

(1) 返混是连续化过程的伴生结果



Batch Reactor

CSTR

(2) 返混与反应器型式无关，与操作方式有关。

间歇反应釜

连续CSTR

管式PFR

循环管式反应器

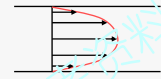
理想，无返混

存在返混

Chemical Reaction Engineering

(3) 返混的起因

- 空间上的反向流动（狭义）
- 不均匀的速度分布（广义）



(4) 返混的结果

- 反应物浓度降低，产物浓度升高—浓度均匀化
- 造成反应器内停留时间分布（下一章）



存在分布

低浓度，低反应速率

若 $n=1$, $x_A=0.99$, $r/r_0=1/100$ $n=2$, $x_A=0.99$, $r/r_0=1/10000$

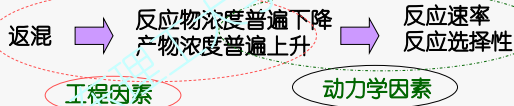
Chemical Reaction Engineering

(5) 混合与返混

间歇—同样经历（相同性质、相同浓度）的物料之间的混合
 连续—不同经历（不同性质、不同浓度）的物料之间的混合
 是不同时刻进入反应器的物料之间的混合，称为返混

(6) 返混对反应结果的影响

返混改变了理想反应器中的浓度分布—集中参数



工程因素

动力学因素

反应工程理论思维方法

Chemical Reaction Engineering

(7) 连续/强化

- 对反应有影响
- 生产能力下降
- 定态操作，容易控制，稳定

间歇—非定态

(8) 放大过程中的返混影响

- 工程因素与尺寸有关
- 小试PFR→中试（能保证平推流吗？）
- 浓度效应→返混的利弊？

(9) 返混程度的冷模试验确定

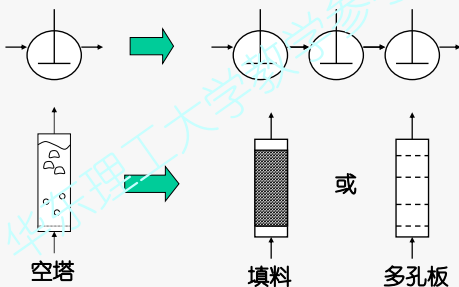
RTD分布（下一章）

大型冷模—假物料，真设备

Chemical Reaction Engineering

(10) 改善措施

有利—强化（搅拌、循环操作...）
 不利—限制（横向分割、纵向分割）



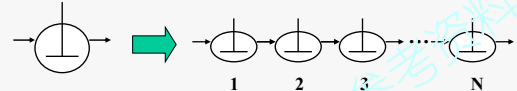
空塔

填料

或多孔板

Chemical Reaction Engineering

(11) 多釜串联反应器



结果：总体积变小，操作复杂性加大（3-4釜）

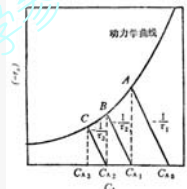
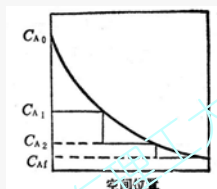
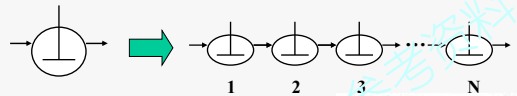
计算：对任一釜 $\tau_i = \frac{V_i}{v_o} = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i}$ 对一级反应，且 $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau$

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{(1+k\tau)}, \quad C_{A2} = \frac{C_{A1}}{(1+k\tau)} = \frac{C_{A0}}{(1+k\tau)^2} \quad \dots$$

$$\text{第 } N \text{ 级出口 } C_{AN} = \frac{C_{A0}}{(1+k\tau)^N}$$

Chemical Reaction Engineering

(1)多釜串联反应器



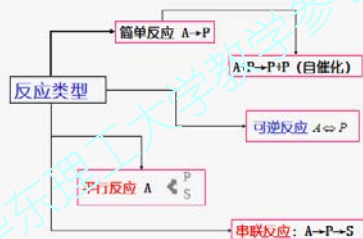
$$(-r_A)_i = kC_{A,i}^n$$

$$(-r_A)_i = \frac{C_{A,i-1}}{\tau_i} - \frac{C_{A,i}}{\tau_i}$$

Chemical Reaction Engineering

思考题：分析返混对反应的影响？

反应物浓度降低，产物浓度升高



Chemical Reaction Engineering

第六章混合过程与非理想反应器

● 停留时间分布

停留时间分布密度函数 $f(t)$, 停留时间分布函数 $F(t)$
RTD的数字特征: 一阶矩(平均停留时间)和二阶矩(方差)

● 基于RTD的流型判断

PFR的RTD和CSTR的RTD

● 基于RTD的固相反应计算

● 滴际混合

● 非理想流动模型

轴向扩散模型, Pe
多釜串联模型, N

Chemical Reaction Engineering

均相-反应器

非均相-物料

考察对象 → 考察方法

反应器	CSTR	CSTR	CSTR
操作方式	连续	连续	连续
相态	均相	均相	液液非均相
混合状态	微团之间 完全混合	微团之间 完全不混	微团之间 部分混合
返混程度	$\sigma^2 = 1$	$\sigma^2 = 1$	$\sigma^2 = 1$
处理量	$\tau = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{(-r_A)}$	可以计算	只能判断 不能计算

Chemical Reaction Engineering

宏观混合 — 设备尺度

微观混合 — 微团尺度



混合是有尺度的!

Chemical Reaction Engineering

混合的影响

宏观混合和微观混合

宏观混合----- 设备尺度, RTD

微观混合-----

微团之间完全不混合, 固相, 宏观流体

微团之间部分混合, 液液非均相, 滴际混合

微团之间完全混合, 均相, 分子尺度均匀, 微观流体

Chemical Reaction Engineering

第六章混合过程与非理想反应器

6.1 混合现象

PFR — 物料质点具有相同的停留时间

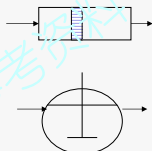
CSTR — 物料质点具有不同的停留时间

非理想流动: 介于PFR与CSTR之间

停留时间分布—年龄分布、寿命分布

微团(凝聚态): 固体颗粒、分子袋(团)

某个微团的浓度~对应~该微团的停留时间
动力学关系

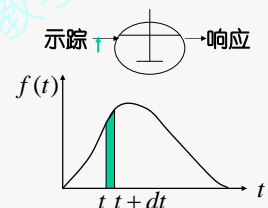


Chemical Reaction Engineering

6.2 停留时间分布 (RTD)


• RTD密度函数 $f(t)$ $f(t)$ — 停留时间分布密度函数

含义: 同时进入反应器的物料, 在出口流体中停留时间
介于 $t \rightarrow t+dt$ 之间的物料所占总物料的百分率 (分率)
应为 $f(t)dt$

归一性 $\int_0^\infty f(t)dt = 1.0$ $f(t)$ 单位: 1/时间

Chemical Reaction Engineering

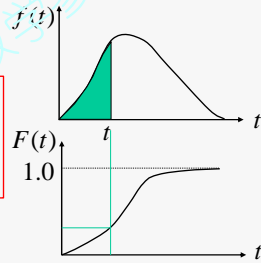
•RTD密度函数 $F(t)$ $F(t)$ —停留时间分布函数含义：同时进入反应器的物料，在出口流体中停留时间小于 t 的物料所占总物料的百分率（分率）。

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


$$F(\geq t) = \int_t^\infty f(t) dt = 1 - F(t)$$

$$f(t) = \frac{dF(t)}{dt}$$

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

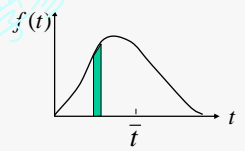


Chemical Reaction Engineering

二、RTD的数字特征

•数学期望 \bar{t} —RTD对原点的一阶矩（重心）

—意义：物料的平均停留时间

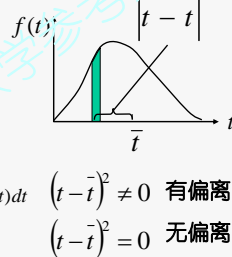
$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} = \int_0^\infty t f(t) dt$$


$$\text{对PFR、CSTR, 等容时, } \bar{t} = \frac{V_R}{V_0}$$

Chemical Reaction Engineering

•方差 σ_t^2 —RTD对数学期望的二阶矩—意义：RTD对 \bar{t} 的偏离程度

$$\begin{aligned} \sigma_t^2 &= \frac{\int_0^\infty (t - \bar{t})^2 f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} \\ &= \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 f(t) dt \\ &= \int_0^\infty (t^2 - 2t\bar{t} + \bar{t}^2) f(t) dt \\ &= \int_0^\infty t^2 f(t) dt - 2\bar{t} \int_0^\infty t f(t) dt + \bar{t}^2 \int_0^\infty f(t) dt \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (t - \bar{t})^2 &\neq 0 \quad \text{有偏离} \\ (t - \bar{t})^2 &= 0 \quad \text{无偏离} \end{aligned}$$


Chemical Reaction Engineering

•对比时间（无因次时间） $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$ $\bar{\theta} = \frac{\bar{t}}{\bar{t}} = 1$

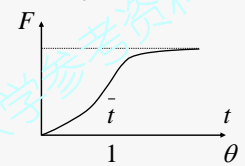
$$F(\theta) = F(t)$$

$$f(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{dF(t)}{\frac{dt}{\bar{t}}} = \bar{t} f(t)$$

$$\int_0^\infty f(\theta) d\theta = 1$$

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_0^\infty (\theta - 1)^2 f(\theta) d\theta = \int_0^\infty (\theta - 1)^2 f(t) \bar{t} d\theta \\ &= \frac{1}{\bar{t}^2} \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 f(t) dt = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2}$$



Chemical Reaction Engineering

三、停留时间分布的测定

示踪法—脉冲示踪法、阶跃示踪法

示踪剂—流动性相近、便于检测、惰性...

A.脉冲法—测得停留时间分布密度函数

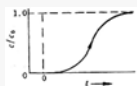
$$f(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t) dt}$$



如：电导率法—饱和KCL作为示踪剂

$$c(t) \propto (\bar{L}_t - L_\infty)$$

B.阶跃法—测得停留时间分布函数



$$F(t) = C/C_0$$

Chemical Reaction Engineering

CSTR的RTD

$$f(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}$$

$$\sigma_t^2 = \bar{t}^2$$

$$F(t) = 1 - e^{-t/\bar{t}}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = 1$$

PFR的RTD:

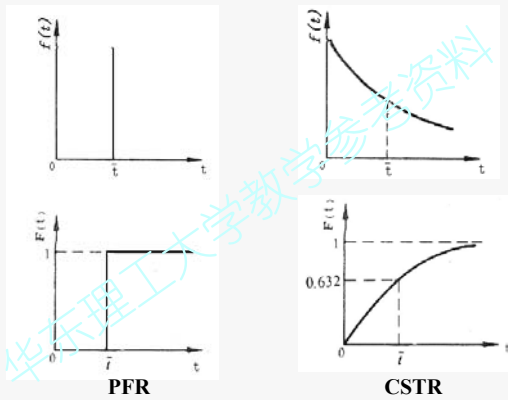
$$f(t) = \begin{cases} 0 & t \neq \bar{t} \\ \infty & t = \bar{t} \end{cases}$$

$$\sigma_t^2 = 0$$

$$F(t) = \begin{cases} 0 & t < \bar{t} \\ 1 & t \geq \bar{t} \end{cases}$$

$$\sigma^2 = 0$$

Chemical Reaction Engineering

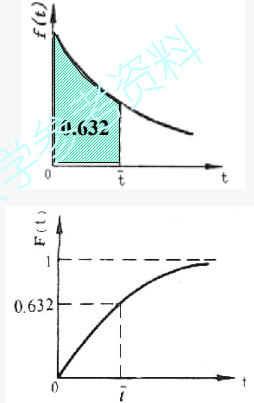


Chemical Reaction Engineering

CSTR中的停留时间分布

$$f(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}} \quad F(t) = 1 - e^{-t/\bar{t}}$$

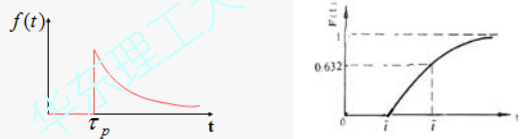
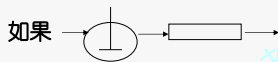
当 $t = \bar{t}$ $F(\bar{t}) = 1 - e^{-1} = 0.632$
 $t = 2\bar{t}$ $F(2\bar{t}) = 1 - e^{-2} = 0.865$
 $t = 3\bar{t}$ $F(3\bar{t}) = 1 - e^{-3} = 0.950$
 $t = 4\bar{t}$ $F(4\bar{t}) = 1 - e^{-4} = 0.980$
 $t = 5\bar{t}$ $F(5\bar{t}) = 1 - e^{-5} = 0.993$



Chemical Reaction Engineering

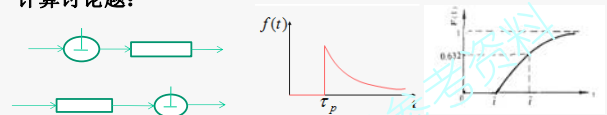
思考题:

等体积PFR与CSTR串连, $\tau_p = \tau_m$
 画出反应器组合系统的RTD曲线 $f(t)$ 、 $F(t)$



Chemical Reaction Engineering

计算讨论题:



一级不可逆反应, 反应速率 $-r_A = kc_A$, $k = 1 \text{ min}^{-1}$

二级不可逆反应, 反应速率 $-r_A = kc_A^2$, $k = 1.0 \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{min})$

$c_{A0} = 1 \text{ kmol} / \text{m}^3$ 各釜停留时间均为1min

计算反应结果, 并进行讨论

Chemical Reaction Engineering

一级反应



$$\frac{c_{A1}}{c_{A0}} = e^{-k\tau_1} \Rightarrow c_{A1} = 0.368$$

$$\tau_2 = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{kc_{A2}} \Rightarrow c_{A2} = 0.184$$

$x_A = 0.816$



$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{kc_{A1}} \Rightarrow c_{A1} = 0.5$$

$$\frac{c_{A2}}{c_{A1}} = e^{-k\tau_2} \Rightarrow c_{A2} = 0.184$$

$x_A = 0.816$

Chemical Reaction Engineering

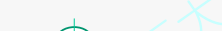
二级反应 例题6-2



$$\frac{1}{c_{A1}} - \frac{1}{c_{A0}} = \tau_p k \Rightarrow c_{A1} = 0.5$$

$$\tau_m = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{kc_{A1}^2 c_{A2}} \Rightarrow c_{A2} = 0.368$$

$x_A = 0.634$



$$\tau_m = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{kc_{A1}^2 c_{A2}} \Rightarrow c_{A1} = 0.618$$

$$\frac{1}{c_{A2}} - \frac{1}{c_{A1}} = \tau_p k \Rightarrow c_{A2} = 0.382$$

$x_A = 0.618$

Chemical Reaction Engineering

注意:

RTD相同, 反应结果并不一定相同

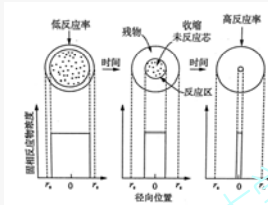
即 停留时间分布并不是对反应器的完整描述。

特定反应器系统 —— RTD唯一

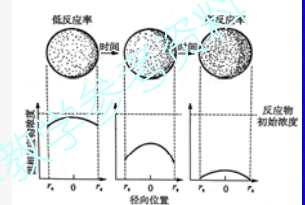
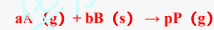
特定RTD —— 反应器系统不唯一

Chemical Reaction Engineering

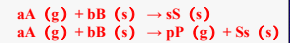
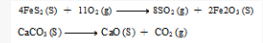
6.3 流固相非催化反应



流固相收缩未反应芯模型



流固相整体反应模型 (产物为固体)



20

Chemical Reaction Engineering

流固相反应器特点:

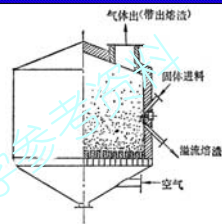
- 反应器是一个全混釜
- 每一个颗粒独立反应, 与其他颗粒完全不混
- 每一个颗粒相当于一个间歇反应器
- 每一个颗粒的反应程度(转化率)

由该颗粒在反应器中的停留时间决定 流化床反应器

- 反应器存在停留时间分布 (RTD)

RTD只能反映设备尺度上的混合

- 反应器中的总反应速率(转化率) \bar{r}_i 是各个颗粒速率(转化率)的平均值



Chemical Reaction Engineering

• 固相加工反应的计算

在 $t \rightarrow t+dt$ 物料分率为 $f(t)\Delta t$, 对总量的贡献为:

$$\frac{C(t)}{C_0} f(t) \Delta t$$

$$\text{总结结果: } \frac{\bar{C}}{C_0} = \sum \frac{C(t)}{C_0} f(t) \Delta t$$

总量与分量的关系

$$W\bar{c} = \sum W_i c_i \Rightarrow \bar{c} = \frac{\sum W_i c_i}{W}$$

$$\text{同理: } \bar{x} = \sum x(t) f(t) \Delta t$$

$$\text{积分形式: } \bar{x} = \int_0^\infty x(t) f(t) dt$$

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \int_0^\infty \frac{C(t)}{C_0} f(t) dt$$

动力学关系

间歇!

$$x = x(t)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C(t)}{C_0}$$

Chemical Reaction Engineering

要求:

- 1、根据数据或函数计算

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} = \int_0^\infty t f(t) dt$$

- 2、根据图形计算

写出 $f(t)$ 的表达式

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty (t - \bar{t})^2 f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} = \int_0^\infty t^2 f(t) dt - \bar{t}^2$$

- 3、根据数据和图形计算固相反应

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \sum \frac{C(t)}{C_0} f(t) \Delta t$$

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \int_0^\infty \frac{C(t)}{C_0} f(t) dt$$

Chemical Reaction Engineering

四、微观混合对反应过程的影响

宏观流体——流体中分子以凝聚态存在

——只有宏观混合

——处理方法: 与固相反应类似

微观流体——达到分子尺度的均匀(均相)

——完全的微观混合

滴际混合——微团之间发生部分混合

——介于均相与固相之间

——缺乏理论模型

——定性判断:

假定反应在分散相中进行

分散 \Leftrightarrow 合并

液滴

Chemical Reaction Engineering

• 滴际混合对反应的影响 (返混存在)

浓度参数的分布性对反应影响

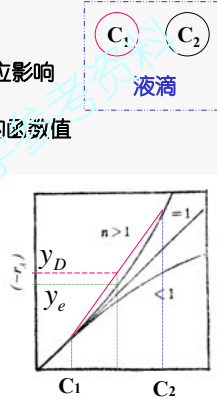
$$y_e = f\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right) \quad \text{参数平均值的函数值}$$

$$y_D = \frac{f(c_1) + f(c_2)}{2} \quad \text{函数平均值}$$

$n > 1$, 上凹, $y_D > y_e$ 混合不利

$n = 1$, 线性, $y_D = y_e$ 无影响

$n < 1$, 下凹, $y_D < y_e$ 混合有利



Chemical Reaction Engineering

6.4 停留时间分布的应用与非理想流动模型

一、RTD的应用

1. 判断返混程度的大小 $RTD \Rightarrow \bar{t} \Rightarrow \sigma_t^2 \Rightarrow \sigma^2$

2. 计算反应结果 $\frac{\bar{C}}{C_0} = \int_0^\infty \frac{C(t)}{C_0} f(t) dt$

3. 流型判断

4. 确定反应器的模型参数, 均相

PFR模型

轴向扩散模型

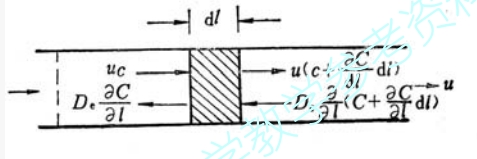
CSTR模型

多釜串联模型

Chemical Reaction Engineering

二、非理想流动模型

轴向扩散模型——平推流+轴向扩散



Peclet准数: $Pe = \frac{uL}{De} = \frac{\text{轴向流动}}{\text{轴向扩散}}$

De—轴向有效扩散系数 (单参数)

返混不大时:

Pe { 大, 返混小
小, 返混大 } $Pe = f(\sigma^2)$

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe}$$

Chemical Reaction Engineering

(2) 多釜全混流模型 (返混程度较大时)

一个实际设备中的返混情况——

等效于若干级全混釜串联时的返混

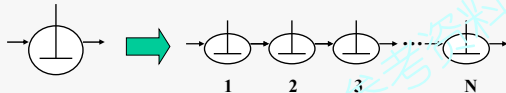
模型参数—级数 N (单参数)



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

Chemical Reaction Engineering

多釜串联反应器计算



对一级反应 $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau$

第 N 级出口 $C_{AN} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau)^N}$

$$RTD \Rightarrow f(t) \Rightarrow \sigma_t^2 \Rightarrow N$$

$$N = \frac{1}{\sigma^2} \quad \text{注意: } N \text{ 不需要圆整}$$

根据数据和图形计算均相反应 非一级反应?

Chemical Reaction Engineering

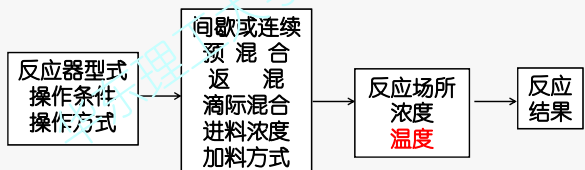
7. 反应器选型与操作方式

7.1 概述

工业反应过程的优化

优化的技术指标 { 反应速率
选择性
能耗

影响因素: 浓度因素、温度因素



Chemical Reaction Engineering

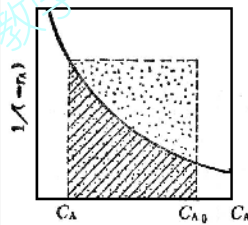
7.2 简单反应过程反应器型式的比较

三种反应器基本类型

- 间歇反应器 (BSTR)
- 平推流反应器 (PFR)
- 连续搅拌釜式反应器 (CSTR)

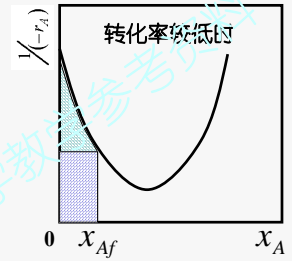
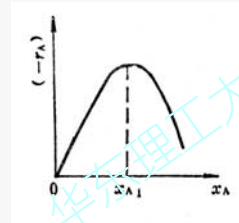
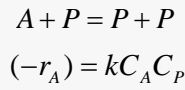
优化目标: 反应速率 $(-r_A)$

$$\tau = \frac{V_R}{V_0}$$



Chemical Reaction Engineering

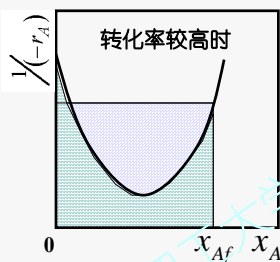
7.3 自催化反应过程的优化



$$\tau_{PFR} > \tau_{CSTR}$$

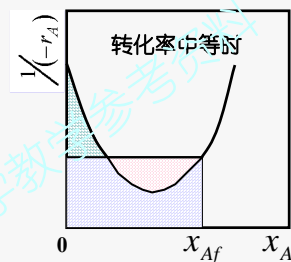
∴ CSTR 比 PFR 优

Chemical Reaction Engineering



$$\tau_{CSTR} > \tau_{PFR}$$

∴ PFR 比 CSTR 优

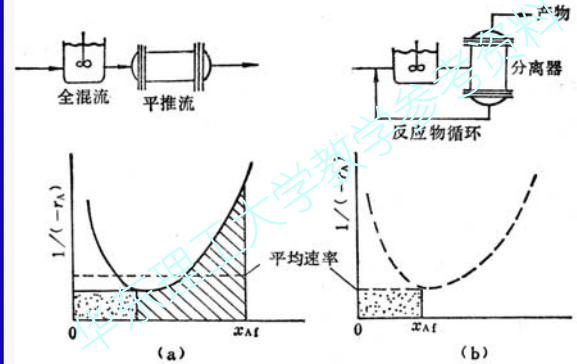


$$\tau_{CSTR} \approx \tau_{PFR}$$

∴ PFR 与 CSTR 相当

Chemical Reaction Engineering

自催化反应的操作优化:



Chemical Reaction Engineering

7.4 平行反应的优化

• 平行反应的浓度效应

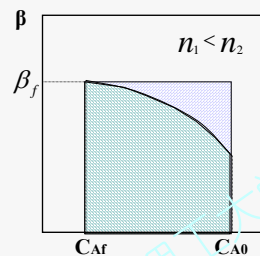
浓度升高有利于级数高的反应

• 优化目标: C_{Pf} 或 Φ

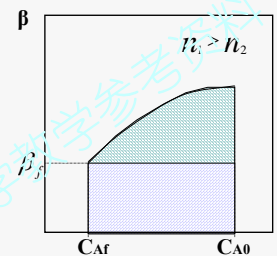
$$C_{Pf, PFR} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} -\beta dC_A$$

$$C_{Pf, CSTR} = \beta_f (C_{A0} - C_{Af})$$

Chemical Reaction Engineering



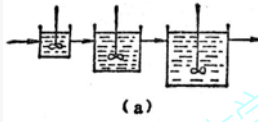
CSTR 比 PFR 优



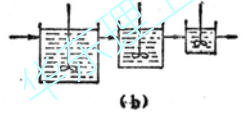
PFR 比 CSTR 优

Chemical Reaction Engineering

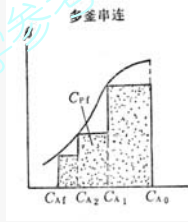
多釜串联的最优尺寸组合



(a)



(b)

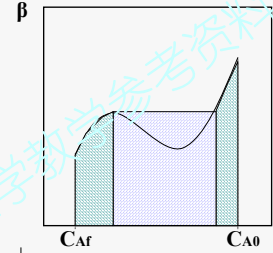
 $n_1 > n_2$ $n_1 < n_2$ 

多釜串联

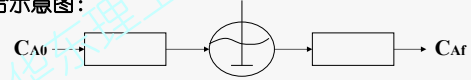
Chemical Reaction Engineering

如图：问产物浓度最大时的反应器组合形式？

答：PFR+CSTR+PFR



组合示意图：



Chemical Reaction Engineering

平行反应的加料方式 $A + B \xrightarrow{k_1} P \quad r_P = k_1 C_A^{n_1} C_B^{m_1}$
 $A + B \xrightarrow{k_2} S \quad r_S = k_2 C_A^{n_2} C_B^{m_2}$

间歇操作：

动力学特点	$n_1 > n_2, m_1 > m_2$	$n_1 < n_2, m_1 < m_2$	$n_1 > n_2, m_1 < m_2$
浓度控制要求	应使 C_A, C_B 都高	应使 C_A, C_B 都低	应使 C_A 高, C_B 低
操作示意图			
加料方式	瞬时加入所有 A 和 B	缓慢加入 A 和 B	先把 A 全部加入然后缓慢加入 B

Chemical Reaction Engineering

•连续操作

动力学特点	$n_1 > n_2, m_1 > m_2$	$n_1 < n_2, m_1 < m_2$	$n_1 > n_2, m_1 < m_2$
浓度控制要求	应使 C_A, C_B 都高	应使 C_A, C_B 都低	应使 C_A 高, C_B 低
操作示意图			

Chemical Reaction Engineering

7.5 串联反应过程的优化 $\beta = 1 - \frac{k_2 C_P}{k_1 C_A}$

平推流反应器：

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau}$$

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

全混流反应器：

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau}$$

$$C_P = \frac{C_{A0} k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

平均选择率按式计算

$$\bar{\beta} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_{A^*}}$$

Chemical Reaction Engineering

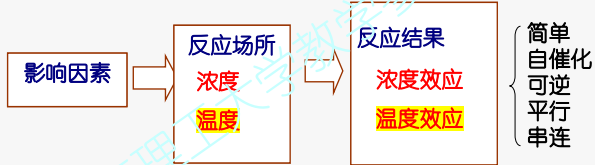
串联反应的收率

PFR	$\tau_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$	$\varphi_{max} = \frac{C_{P,max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$ $x_A = 1 - e^{-k_1 \tau_{opt}}$
CSTR	$\tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$	$\varphi_{max} = \frac{C_{P,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} + 1 \right]^2}$ $x_A = \frac{k_1 \tau_{opt}}{1 + k_1 \tau_{opt}}$

Chemical Reaction Engineering

工程因素影响

浓度效应 温度效应？ 同时考虑浓度效应与温度效应？



Chemical Reaction Engineering

平行反应选择性的温度效应

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

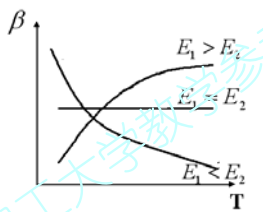
理论分析

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

直觉思维 E 的本质—反应速率对温度变化的敏感程度

Chemical Reaction Engineering

结论：温度升高有利于活化能高的反应。



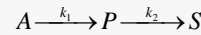
工程措施：

$E_1 > E_2$ 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

Chemical Reaction Engineering

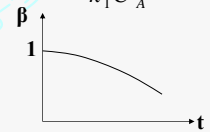
串连反应的选择性和收率



$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_P}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2 C_P}{k_1 C_A}$$

β 的特征：(1) 反应初期， β 最大=1

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



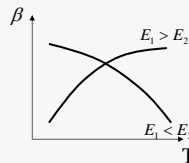
浓度效应：任何使串连反应的反应物浓度下降、产物浓度上升的因素，对串连反应总是不利的

Chemical Reaction Engineering

温度效应

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

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

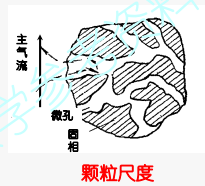


结论：温度升高有利于活化能高的反应。

Chemical Reaction Engineering

气固催化反应过程的传递现象

- ① 反应物从气流主体扩散到催化剂的外表面 (外扩散过程)
- ② 反应物进一步向催化剂的微孔内扩散进去 (内扩散过程)
- ③ 反应物在催化剂的表面上被吸附 (吸附过程)
- ④ 吸附的反应物转化成反应的生成物 (表面反应过程)
- ⑤ 反应生成物从催化剂表面上脱附 (脱附过程)
- ⑥ 脱附下来的生成物分子从微孔内向外表扩散到催化剂外表面处 (内扩散过程)
- ⑦ 生成物分子从催化剂外表面扩散到主流气体中 (外扩散过程)



颗粒尺度

外扩散

内扩散

化学反应

吸附

表面反应

脱附

Chemical Reaction Engineering

8.1 气固相催化反应动力学模型

一、化学吸附的速率与平衡

化学吸附在催化反应过程中起主要作用

- 物理吸附：分子间引力

- 化学吸附：吸附分子与固体表面间的化学键力所造成，具有显著的选择性

	物理吸附与化学吸附的对比	
	物理吸附	化学吸附
吸附剂	所有固体	某些固体
吸附物	低于临界温度的气体	某些化学上起反应的气体
温度范围	通常低于沸点温度	可远高于沸点温度
活化能	低，吸附热 < 10 kJ/mol	高，吸附热 > 80 kJ/mol，对非活化的化学吸附，此值较低
吸附热	8~25 kJ/mol，很少超过冷凝热	通常 > 80 kJ/mol
覆盖度	多层吸附	单层吸附或不满一层
选择性	无，可在全部表面上吸附	有，只有表面上的一部分发生吸附
可逆性	可逆	常为不可逆
应用	测定固体表面积及孔径大小，分离或净化气体和液体	测定表面浓度、吸附和解吸速率，估计活性中心的面积，催化反应

Chemical Reaction Engineering

吸附模型分为理想吸附模型和真实吸附模型

理想吸附模型，又称朗格缪尔 (Langmuir) 吸附模型

基本假设：

- (1) 催化剂表面各处的吸附能力是均匀的，各吸附位具有相同的能量；
- (2) 被吸附物仅形成单分子层吸附；
- (3) 吸附的分子间不发生相互作用，也不影响分子的吸附作用；
- (4) 所有吸附的机理是相同的

$$\theta_A = \frac{k_a P_A}{1 + K_A P_A}$$

$$K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

—— 朗格缪尔吸附等温式

—— 吸附平衡常数

Chemical Reaction Engineering

真实吸附模型：

- 不满足理想吸附条件的吸附；
- 固体表面是不均匀的，各吸附中心的能量不等，有强有弱

A、焦姆金吸附模型

吸附与解吸活化能随覆盖率的增加而线性降低

$$\theta_A = \frac{1}{f} \ln(K_0 P_A^*)$$

B、弗隆德里尔吸附模型

吸附与解吸活化能与覆盖率呈对数指数关系

$$\theta_A = K P_A^{1/n}$$

Chemical Reaction Engineering

二 气固相催化反应动力学表达式

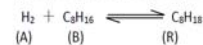
动力学方程式推导的步骤：

- (1) 假定反应机理，即确定反应所经历的步骤；
- (2) 决定速率控制步骤，该步骤的速率即为反应过程的速率；
- (3) 由非速率控制步骤达到平衡，列出吸附等温式；如为化学平衡，则列出化学平衡式；
- (4) 将上列平衡关系得到的等式，代入控制步骤速率式，并用气相组分的浓度或分压表示，即得到动力学表达式

Chemical Reaction Engineering

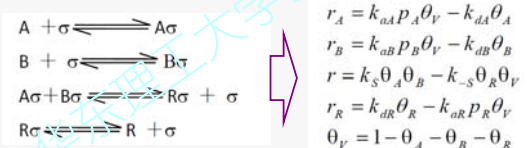
动力学模型推导

例 8-1 在 Ni 催化剂上的混合异辛烯加氢生成异辛烷反应



假定反应机理是分子态吸附的氢和吸附的异辛烯反应，按均匀表面吸附模型对不同控制步骤导出相应的动力学方程式。

该反应的反应机理由下列四个步骤组成。



Chemical Reaction Engineering

* 由假定为表面反应控制, 其他各步骤 $r_A = r_B = r_R = 0$

则可得

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R}$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R}$$

$$\theta_R = \frac{K_R p_R}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R}$$

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R}$$

$$(-r_A) = \frac{k_s(p_A p_B - p_R/K)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R)^2}$$

* 若假定为速率控制, 则可得

$$(-r_A) = \frac{k(p_A - \frac{p_R}{K})}{(1 + \frac{K_A p_A}{K p_B} + K_B p_B + K_R p_R)}$$

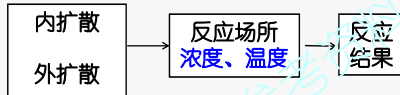
Chemical Reaction Engineering

9. 气固催化反应过程的传递现象

- 外扩散, Da—达姆克勒 (Damköhler) 准数
- 内扩散, Φ —西勒 (Thiele) 准数或西勒模数
- 颗粒尺度的内外扩散, 消除措施
- 反应器尺度的内外扩散

Chemical Reaction Engineering

工程概念:

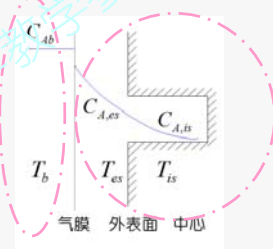


简化处理:

球形颗粒

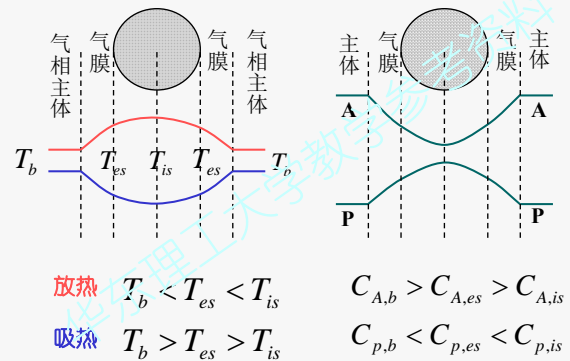
外部扩散阻力集中气膜

动力学: 幂函数表达



Chemical Reaction Engineering

9. 气固催化反应过程的传递现象



Chemical Reaction Engineering

非均相反应过程处理方法

(1) 效率因子法

$$(-r_A) = f(T_{is}, C_{is})$$

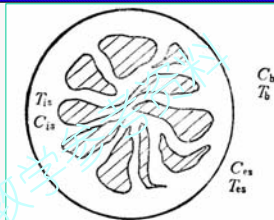
$$\beta = \varphi(T_{is}, C_{is})$$

η — 反应速率效率因子

η_β — 反应选择率效率因子

$$(-r_A) = \eta \cdot f(T_b, C_b)$$

$$\beta = \eta_\beta \cdot \varphi(T_b, C_b)$$



可测: 气相主体
不可测: 反应场所

Chemical Reaction Engineering

(2) 表观动力学法

以气相主体的温度、浓度关联动力学方程:

$$R = G(T_b, C_b)$$

表观级数 n_{op}
表观活化能 E_{ob}

床层动力学—包含内、外扩散的动力学

颗粒动力学—包含内扩散的动力学

效率因子法 → 以本征动力学为基础 → 判断影响程度
表观动力学法 → 以实际测定参数关联 → 应用

Chemical Reaction Engineering

动力学类型 (第二章)

• **微观动力学**—消除了物理过程影响的动力学

如: 均相反应动力学, 即**本征动力学** (物化)

• **宏观动力学**—包含了物理过程影响的动力学

或称**表观动力学**

传递有尺度, 因此宏观动力学有尺度;

使用有限制

如: 气固相反应的颗粒动力学, 床层动力学

实验室测量结果能否应用于工业装置?



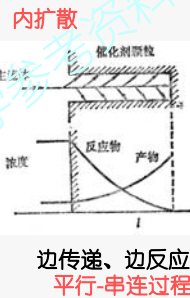
Chemical Reaction Engineering

反应动力学 (第八章)

- 宏观动力学: 获得特定反应条件范围内的反应速率, 是反应器设计和优化直接有效的工具。
- 微观动力学: 在分子水平上描述化学反应包含的所有基元步骤, 是研究反应机理以及催化剂设计和优化的有力工具。

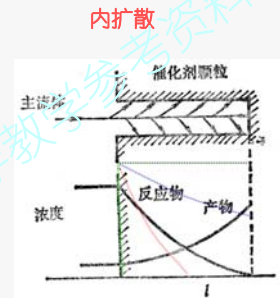
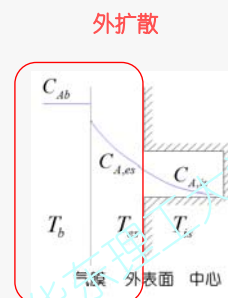
Chemical Reaction Engineering

等温条件下的内、外传递过程



Chemical Reaction Engineering

等温条件下的内、外传递过程



Chemical Reaction Engineering

外扩散

内扩散

达姆克勒 (Damköhler) 准数

西勒 (Thiele) 准数或西勒模数

$$Da = \frac{k C_b^n}{k_g a C_b} = \frac{(-r_A)_{\text{lim}}}{(N_A)_{\text{lim}}}$$

$$\Phi = \frac{r_p}{r_s} \sqrt{\frac{k C_b^{n-1}}{De}} = \frac{4}{3} \frac{\pi r_p^3 \cdot k C_b^n}{4 \pi r_s^2 \cdot De \cdot \frac{C_b}{r_s}} = \frac{\text{极限反应速率}}{\text{极限扩散量}}$$

$Da \ll 1$, 反应控制
 $Da > 5$, 传递控制

$$\Phi = \sqrt{\frac{k C_b^n}{\frac{3}{De} \left(\frac{De C_b}{3 r_p} \right)}} = \sqrt{\frac{\text{极限反应速率}}{\text{极限颗粒内扩散速率}}}$$

当 $\Phi < 1$ 可忽略

当 $\Phi > 5$ 严重

Chemical Reaction Engineering

外扩散

内扩散

$$\eta_1 = \frac{R}{k C_b^n}$$

$$\eta_2 = \frac{R}{k C_{es}^n} = \frac{\tilde{R}}{k C_b^n}$$

$n = 1$

$$\eta_1 = \frac{C_{es}}{C_b} = \frac{1}{1 + Da}$$

$$\eta_2 = \frac{3}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right)$$

一般情况下

$$Da < 1, \quad \eta_1 \rightarrow 1$$

$$Da > 5, \quad \eta_1 \approx \frac{1}{Da}$$

$$\text{当 } \Phi < 1, \quad \eta_2 \rightarrow 1$$

$$\text{当 } \Phi > 5, \quad \eta_2 \approx \frac{3}{\Phi}$$

Chemical Reaction Engineering

外扩散

隐函数 $\eta_1 Da$

$$\eta_1 = (1 - \eta_1 Da)^n$$

$$\eta_1 Da = \frac{R}{(-r_A)_{\text{lim}}} \cdot \frac{(-r_A)_{\text{lim}}}{(N_A)_{\text{lim}}} = \frac{R}{kg a c_b}$$

$\eta_1 Da < 1$ 影响可忽略

$\eta_1 Da > 1$ 影响严重

内扩散

$\Phi^2 \eta_2$

$$\eta_2 = \frac{R}{k C_b^n} \quad \Phi^2 = r_p^2 \frac{k C_b^n}{De C_b}$$

$$\Phi^2 \eta_2 = r_p^2 \frac{R}{De C_b}$$

$\Phi^2 \eta_2 < 1$ 影响可忽略

$\Phi^2 \eta_2 > 15$ 影响严重

R, C_b 可测

Chemical Reaction Engineering

外扩散

$$Da = \frac{k}{k_g a} C_b^{n-1}$$

$n=1$, $\Leftrightarrow Da$ 与 C_b 无关, 与 z 无关

$n>1$, $\Leftrightarrow C_b \downarrow \Rightarrow Da \downarrow \Rightarrow \eta_1 \uparrow$

$n<1$, $\Leftrightarrow C_b \downarrow \Rightarrow Da \uparrow \Rightarrow \eta_1 \downarrow$

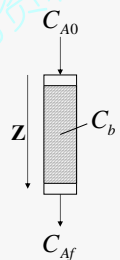
内扩散

$$\Phi = r_p \sqrt{\frac{k C_b^{n-1}}{De}}$$

$n=1$, $\Leftrightarrow \Phi$ 与 C_b 无关, 与 z 无关

$n>1$, $\Leftrightarrow C_b \downarrow \Rightarrow \Phi \downarrow \Rightarrow \eta_2 \uparrow$

$n<1$, $\Leftrightarrow C_b \downarrow \Rightarrow \Phi \uparrow \Rightarrow \eta_2 \downarrow$



Chemical Reaction Engineering

表观动力学

外扩散

外扩散控制时

$$n_{ob} = 1 \quad E_{ob} = E_D$$

E_D 数量级: 4—12 kJ/mol
(1-3 kcal/mol)

双组分反应时

关键组分 $n_{A,ob} = 1$

非关键组分 $n_{B,ob} = 0$
 $E_{ob} = (E_D)_A$

内扩散

内扩散严重时表观动力学

$$n_{ob} = \frac{n+1}{2}$$

$$E_{ob} = \frac{E + E_D}{2}$$

$$\bar{n} = \frac{n+1}{2}$$

$$\bar{m} = \frac{m}{2}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{2}(E + E_D)$$

Chemical Reaction Engineering

外扩散

内扩散

影响消除方法

(1) 空速不变
当 $u > 0$ 时, 如 x 不变,
则外扩散排除

(2) 循环反应器中
当 $R > R_0$ 时, 如 x 不变,
则外扩散排除

(3) 转鼓式反应器中
当 $N > N_0$ 时, 如 x 不变,
则外扩散排除

(1) $r_p \downarrow \Rightarrow \Phi \downarrow \Rightarrow \eta_2 \uparrow$

(2) $k \downarrow \Rightarrow \Phi \downarrow \Rightarrow \eta_2 \uparrow$ 适宜的活性、温度

(3) Cat. 的制备
• 改变内部结构: 双孔结构
• 焙烧—扩孔— $De \uparrow$
• 涂层: 蛋壳型
蛋白质型
蛋黄型

Chemical Reaction Engineering

流速对颗粒外部传质的影响

等空速与等线速度

$u \uparrow \Rightarrow Re \uparrow \Rightarrow kg \uparrow \Rightarrow Da \downarrow \Rightarrow \eta_1 \uparrow$

$SV = \frac{v_0}{V}$ 空速相同, L/D 可以不同
→ 外扩散影响程度不一样
→ 反应结果不同

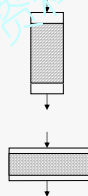
工艺要求—等空速

工程要求—等线速度

线速度—提高 $kg a$ 的有效措施

$$u = \frac{v_0}{\frac{\pi D^2}{4}}$$

$$SV = \frac{v_0}{\frac{\pi D^2}{4} H}$$



Chemical Reaction Engineering

内、外扩散同时存在

$A \rightarrow P$

$$R = k_g a (c_b - c_{es}) = \eta_2 k c_{es}^n$$

$$n = 1$$

$$c_{es} = \frac{k_g a c_b}{\eta_2 k + k_g a}$$

$$R = \frac{C_b}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{\eta_2 k}} = \frac{k C_b}{Da + \frac{1}{\eta_2}} = \frac{k C_b}{\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} - 1} = \eta k C_b$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} - 1$$

Chemical Reaction Engineering

I 级反应等温条件下的总效率因子

$$R = \frac{C_b}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{\eta_2 k}} = \frac{k C_b}{Da + \frac{1}{\eta_2}} = \frac{k C_b}{\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} - 1} = \eta k C_b$$

外扩散阻力排除 $\eta \approx \eta_2$ $R = \eta_2 k C_b$

内扩散阻力排除 $\eta \approx \eta_1$ $R = \eta_1 k C_b$

内外扩散阻力排除 $\eta \approx 1$ $R = k C_b$

Chemical Reaction Engineering

非等温条件下的内、外传递过程

外扩散

$$T_s - T_b = \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{C_{es}}{C_b}\right)$$

外扩散控制

内扩散

$$T_{is} - T_{es} = \frac{De(-\Delta H_r)}{\lambda_e} (C_{es} - C_{is})$$

内扩散控制

$$T_s - T_b = \Delta T_{ad} \quad \Delta T_{\max} \leq 10^\circ\text{C}, \text{可忽略, 等温处理}$$

绝热温升

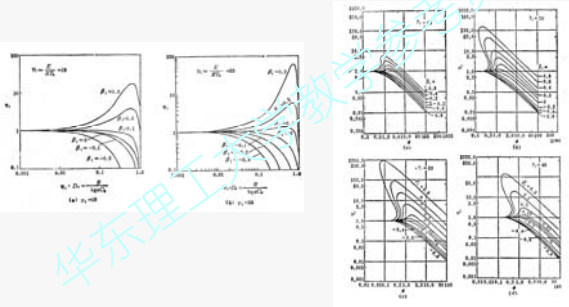
$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_r) C_b}{\rho \cdot C_p} = \frac{\text{反应物全部转化放出热量}}{\text{物系升温 } 1^\circ\text{C} \text{ 所需热量}}$$

Chemical Reaction Engineering

非等温条件下的内、外传递过程

外扩散

内扩散



Chemical Reaction Engineering

内、外扩散实验判断步骤:

(1) 计算宏观反应速率R

$$R = \frac{v(C_{A0} - C_{Af})}{W} \left[\frac{A \text{ 的摩尔数}}{\text{催化剂量} \cdot \text{时间}} \right]$$

(2) d_p 相同, u 或 N 不同, 判断外扩散(3) u 或 N 相同, d_p 变化, 判断内扩散影响程度计算活化能 E (表观或本征)

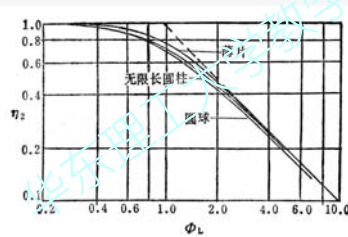
$$\bar{E}_{ob} = \frac{E + E_D}{2} \approx \frac{E}{2}$$

Chemical Reaction Engineering

异型催化剂

特征长度L表示的 Φ :

$$\Phi_L = L \sqrt{\frac{k C_b^{n-1}}{De}} \quad L = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\text{颗粒体积}}{\text{颗粒外表面积}}$$

 $L \approx \text{厚度}/2$ 薄片形颗粒 $L \approx r_p/2$ 圆柱形颗粒 $L \approx r_p/3$ 球形颗粒

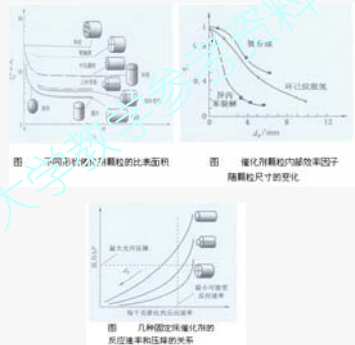
Chemical Reaction Engineering

催化剂颗粒大小及其形状

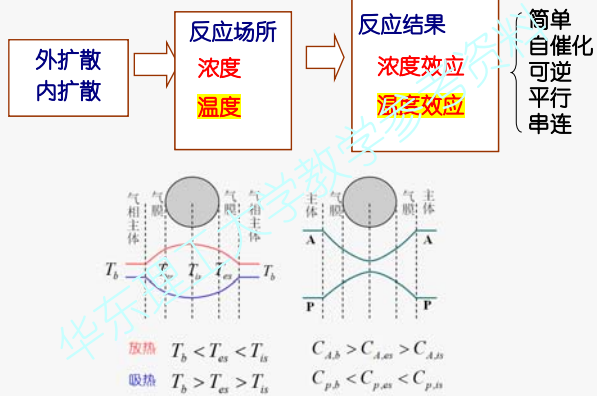
■ 小尺寸, 具有高比表面积值的催化剂颗粒可减轻内外扩散的影响;

■ 当长径比和颗粒直径相同时, 异形催化剂能提供更大的比表面, 这有利于降低催化剂颗粒内外的扩散阻力

■ 床层的压力降与颗粒尺寸的2~3次方成反比, 随着颗粒尺寸减小床层压力降将急剧上升



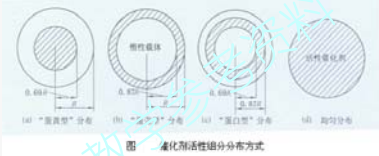
Chemical Reaction Engineering



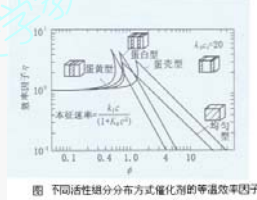
Chemical Reaction Engineering

催化剂活性组分分布

■ 正级数反应，“蛋壳型”催化剂的性能通常优于活性组分均匀分布的催化剂；

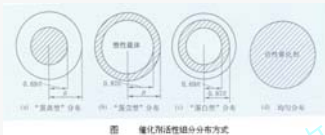


■ 负级数反应，“蛋黄型”催化剂有利



Chemical Reaction Engineering

催化剂活性组分分布



活性梯度分布？

由外向内活性增加
由内向外活性增加

- 活性组分向颗粒外表面集中有利于提高串联反应的选择率；
- 平行反应
正反应级数高，“蛋壳型”有利；
副反应级数高，“蛋黄型”有利

Chemical Reaction Engineering

催化剂孔径大小

催化剂的活性中心和传递阻力主要集中在微孔内

孔径小

比表面积大，能负载更多的活性组分，有利于提高催化剂的活性；

不利于反应物向催化剂内部扩散，也不利于反应产物扩散离开催化剂，又会限制催化剂活性的发挥

Chemical Reaction Engineering

催化剂孔径大小

平行反应

- 当主反应级数高于副反应级数时，催化剂孔径小不利于反应的选择率；
- 当主反应级数低于副反应级数时，催化剂孔径小有利于反应的选择率；
- 当主反应级数和副反应级数相同时，孔径对选择率没有影响。

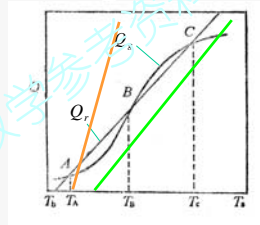
串联反应

催化剂孔径小一般将使选择率降低。

Chemical Reaction Engineering

10. 热量传递与反应器的热稳定性

- 多态，热稳定性
- 临界着火温度和临界熄火温度
- 放热强度
- 颗粒尺度
- 反应器尺度及传热相关问题



传热尺度

床层尺度 $Q = U \cdot A \cdot \Delta t$

颗粒尺度 $Nu = f(Re, Pr)$

Chemical Reaction Engineering

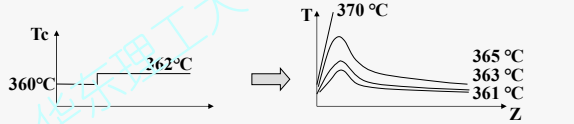
10. 热量传递与反应器的热稳定性

• 定态—平衡 $Q_g = Q_r$

• 热稳定性—抗干扰能力

扰动—瞬时的
动态问题

• 参数灵敏性：参数波动时，系统状态的变化大小



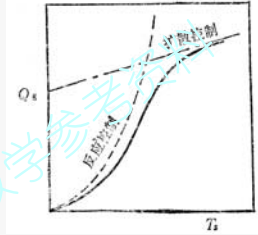
反应器设计与操作要求：定态、热稳定、不灵敏

Chemical Reaction Engineering

10.2 颗粒温度的热稳定性

一. 颗粒的定态温度

定态条件： $Q_g = Q_r$



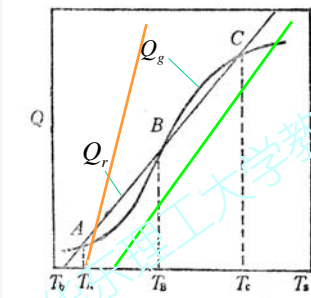
放热曲线：

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

移热曲线： $Q_r = ha(T_s - T_b)V_p$ 线性

Chemical Reaction Engineering

催化剂颗粒的定态操作点



多态：在同一操作条件下，可以有2个或2个以上操作状态，均满足定态条件，如交点A, B, C

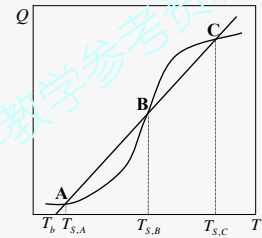
Chemical Reaction Engineering

二、催化剂颗粒定态温度的稳定条件

热稳定条件：

$$\frac{dQ_r}{dT} > \frac{dQ_g}{dT}$$

$$Q_g = Q_r$$



若要使B点稳定：

- (1) 增大截距 $\rightarrow T_b \uparrow$
- (2) 提高斜率 $u \uparrow \Rightarrow h \uparrow$

Chemical Reaction Engineering

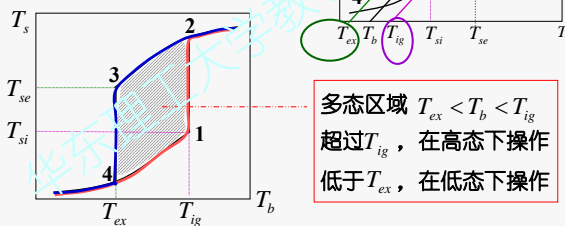
三、临界着火温度和临界熄火温度

着火： $T_b \uparrow \rightarrow 1 \rightarrow \text{突跃} \rightarrow 2$

临界着火点 (T_{ig}, T_{si})

熄火： $T_b \uparrow \rightarrow 3 \rightarrow \text{突降} \rightarrow 4$

临界熄火点 (T_{ex}, T_{se})



多态区域 $T_{ex} < T_b < T_{ig}$
超过 T_{ig} ，在高态下操作
低于 T_{ex} ，在低态下操作

Chemical Reaction Engineering

• 临界着火温度（低温区，反应控制）

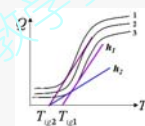
$$\text{临界状态满足：} \begin{cases} Q_g = Q_r \\ \frac{dQ_g}{dT} = \frac{dQ_r}{dT} \end{cases}$$

$$T_{ig} = T_{si} - \frac{R T_{si}^2}{E}$$

$$T_{ig} = f(C_b, u)$$

$$(1) C_b \uparrow \Rightarrow T_{ig} \downarrow$$

$$(2) u \downarrow \Rightarrow h \downarrow \Rightarrow T_{ig} \downarrow$$

• 临界熄火温度 $T_{ex} = T_{se} - \Delta T_{ad}$ （高温区，传质控制）

$$\text{绝热温升 } \Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H)C_b}{\rho C_p}$$

Chemical Reaction Engineering

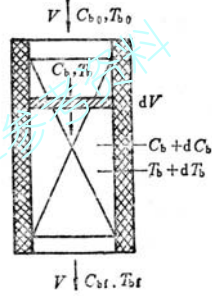
四、绝热式固定床反应器的操作

- 绝热 { (1) 与外界无热交换
(2) 反应热完全由反应物系自身吸收

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

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

绝热床适用于 $\Delta T_{ad} < 200^\circ\text{C}$



Chemical Reaction Engineering

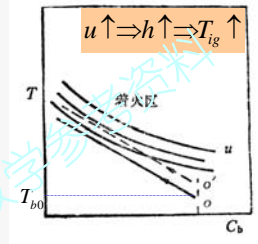
$$T_b = T_{b0} + \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{C_b}{C_{b0}}\right)$$

—绝热反应器的操作线

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

床层着火的影响因素:

- (1) 反应热 $(-\Delta H)$ 物性 ρC_p
- (2) 进口温度 T_{b0}
- (3) 线速度 u



$$\Delta T_{ad} \uparrow \quad \text{或} \quad T_{b0} \uparrow \quad \text{或} \quad u \downarrow$$

着火

Chemical Reaction Engineering

10.3 CSTR的热稳定性

一、CSTR的热平衡

for $n = 1$

$$C_{Af} = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau}$$

$$Q_g = (-\Delta H) k C_{Af} V_R \quad Q_g = \frac{(-\Delta H) k C_{A0} V_R}{1 + k\tau}$$

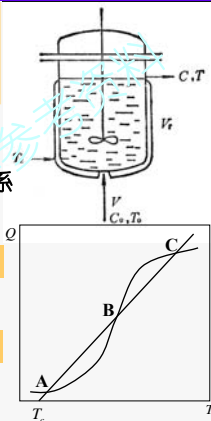
- { 低温 $\rightarrow k$ 小 \rightarrow 转化率低 $Q_g \propto k$ 指数关系
高温 $\rightarrow k$ 大 \rightarrow 转化率高 Q_g 与 k 关系不大

S形曲线

$$Q_r = UA(T - T_c) + \nu \rho C_p (T - T_0)$$

$$Q_r = (UA + \nu \rho C_p)(T - T_c)$$

当冷却温度和进口温度一致时



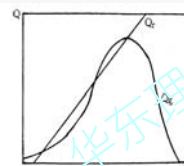
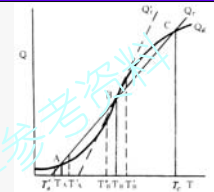
Chemical Reaction Engineering

二、CSTR的热稳定性

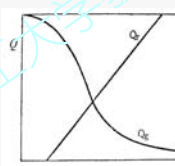
定态条件 $Q_g = Q_r$

热稳定条件 $\frac{dQ_g}{dT} < \frac{dQ_r}{dT}$

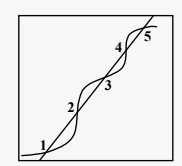
A, C 点是稳定点, B 点是不稳定点



可逆放热



可逆吸热



串连反应

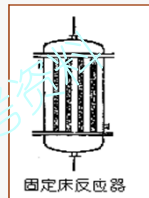
Chemical Reaction Engineering

10.4 管式固定床反应器的热稳定性

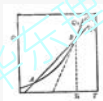
管程: 反应气 { $< 120^\circ\text{C}$ 热水, 过热水
壳程: 冷却介质 { 100-300°C 联苯
300-450°C 熔盐
> 600°C 烟道气

特点: 结构复杂: 与列管式换热器相似
传热强度 $q < 10^6 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr}$

操作特征: 轴向温度分布—热点
热稳定性—多态

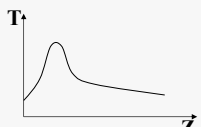


固定床反应器



定态条件 $Q_g = Q_r$

热稳定条件 $\frac{dQ_g}{dT} < \frac{dQ_r}{dT}$



Chemical Reaction Engineering

二、最大允许管径和最大允许温差

$$\text{临界状态满足: } \frac{dQ_g}{dT} = \frac{dQ_r}{dT} \Rightarrow (a_r)_{\min} = \frac{1}{U} \cdot \frac{Q_g}{\Delta V_r} \cdot \frac{E}{RT^2}$$

$$\text{对圆管 } \Rightarrow (D_r)_{\max} = 4U \left(\frac{Q_g}{\Delta V_r} \right)^{-1} \frac{RT^2}{E} \quad \text{常用 } \Phi 32 \times 3.5 \text{ mm}$$

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

放热强弱指标 { 物化— $(-\Delta H)$
绝热式反应器— ΔT_{ad}
换热式反应器—放热强度

Chemical Reaction Engineering

• **最大允许温差** $\Delta T_{\max} = (T - T_c)_{\max} = \frac{RT^2}{E}$

• **最低允许冷却介质温度** $T_{c,\min} = T - \frac{RT^2}{E}$

e.g 若一反应 $E=25 \text{ kcal/mol}$ 在定态下操作

(1) $T=100^\circ\text{C}$, $T_c=0^\circ\text{C}$, $(T-T_c)=100^\circ\text{C}$

若扰动, $T=101^\circ\text{C}$, $\Delta T=1^\circ\text{C} \Rightarrow Q_r \uparrow 1\% \Rightarrow Q_g > Q_r$
 $(-r_A) \uparrow 10\% \Rightarrow Q_g \uparrow 10\%$

结果: 温度将上升, 不稳定, 有可能“飞温”

(2) $T=100^\circ\text{C}$, $T_c=90^\circ\text{C}$, $(T-T_c)=10^\circ\text{C}$

若扰动, $T=101^\circ\text{C}$, $\Delta T=1^\circ\text{C} \Rightarrow Q_r \uparrow 10\% \Rightarrow Q_g = Q_r$
 $(-r_A) \uparrow 10\% \Rightarrow Q_g \uparrow 10\%$

结果: 温度不变, 保持稳定

Chemical Reaction Engineering

结论:

管式固定床反应器设计操作

• ΔT 要求小, 冷却介质温度要高

• 管径要细 $\Phi 25$, 最小 $\Phi 19$

• 受E、T约束

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

要求满足热稳定: 气固相, 热容小, 变化灵敏
 与CSTF不同: (气)液相, 热容大, 滞后, 可控

Chemical Reaction Engineering

三、参数灵敏度

- 满足了热稳定条件, 仍可能有较大的参数灵敏度。
- 进料温度、进口浓度和冷却介质温度等可能对反应器内的温度, 特别是对热点温度有较大的影响。

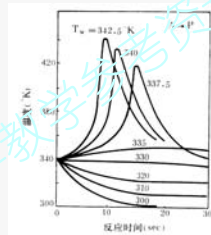


图 列管固定床反应器的参数灵敏度

Chemical Reaction Engineering

四、热反馈与整体稳定性

局部稳定性—颗粒、微元

局部的不稳定状态不一定会波及整个反应器的操作状态

整体稳定性—存在热反馈

热反馈因素:

返混、催化剂颗粒的导热作用、流体的导热以及反应器管壁的热传导等

反应器整体的不稳定状态是反应器正常操作所不允许的。

对气固催化反应, 局部的不稳定也是不能容忍的。

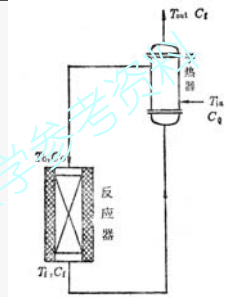
Chemical Reaction Engineering

• 自热式固定床反应器

$$T_0 \rightarrow T_f \Rightarrow T_0$$

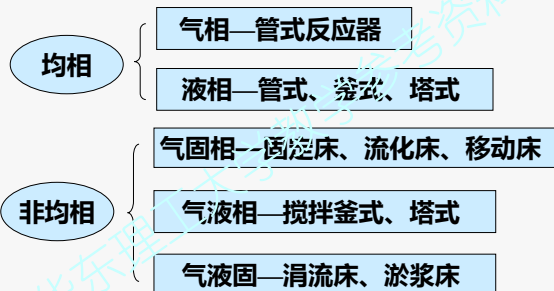
本质—热反馈

- 引起“着火”或“熄火”
- 操作控制要求高
- 适用于放热量和预热量相当的系统



Chemical Reaction Engineering

11. 工业反应器及其开发



Chemical Reaction Engineering

反应器设计基本方程:

- 反应动力学方程式

- 物料衡算方程式 (对任一组分)

$$\text{流入量} = \text{流出量} + \text{反应消耗量} + \text{积累量}$$

- 热量衡算方程式

$$\text{带入热量} = \text{带出热量} + \text{反应热} + \text{积累量} + \text{传热量}$$

- 动量衡算方程式

Chemical Reaction Engineering

动力学问题
(反应规律)

—小设备,
真反应
(热模)

工程问题
(传递规律)

—假物料,
真设备
(冷模)

结合

反应
结果



Chemical Reaction Engineering

技术约束

安全、材料等

爆炸极限

液体闪点

粉尘爆炸

序号	可燃性气体	爆炸范围/%	序号	可燃性气体	爆炸范围/%
1	丙烷	2.1~9.7	18	二硫化碳	2.8~14.4
2	丙酮	2.8~31	19	氯	4~75
3	乙醇	2.5~81	20	三氯苯	2.0~11.6
4	乙醚	4.1~55	21	二硫化碳	1.3~44
5	氨	16~25	22	丁二烯	2~11.5
6	一氧化碳	12.5~74.2	23	丁烷	1.9~8.5
7	乙炔	2.1~81	24	丁烯	1.6~9.3
8	乙烯	3.0~14.0	25	丙烷	2.2~9.5
9	乙氧	1.0~6.7	26	丙烯	2.4~10.3
10	乙炔	3.1~32	27	重甲烷	15.5~14.5
11	氯乙烷	3.8~15.4	28	苯	1.3~7.1
12	氯乙烷	4~22	29	甲烷	5.3~14
13	重甲烷	10.7~17.4	30	甲醇	4.9~20.7
14	环氧乙烷	3~100	31	二甲醚	3.4~27
15	环氧丙烷	2.1~21.5	32	硝化基	4.3~45
16	氯化氢	6~14	33	其它气体	爆炸下限 10%VOL 以下
17	环氧丙烷	2.4~10.4			上限、下限之差在 20%以上

(爆炸范围指 LEL 和 UEL 的体积浓度)

Chemical Reaction Engineering

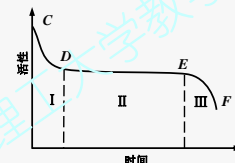
气固催化反应动力学的测定方法

一、反应动力学实验前的准备

(1) 空白实验

考察反应器材质对反应过程可能存在的催化作用或阻滞作用

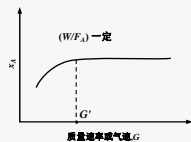
(2) 催化剂稳定性实验



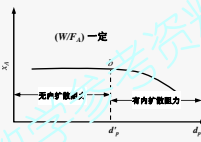
I: 初活性阶段 II: 活性稳定阶段 III: 失活阶段
动力学测定应在催化剂活性稳定的条件下进行

Chemical Reaction Engineering

(3) 扩散影响的消除



气速大于 G' 时
外扩散影响已消除



颗粒直径小于 d_p' 时
内扩散影响已消除

(4) 传热条件

采用不存在明显温度梯度的等温反应器, 或者采用绝热反应器

(5) 流动条件

反应器内流动状态应尽量接近平推流, 或者接近全混流状态下进行实验

Chemical Reaction Engineering

气固相反应的实验反应器:

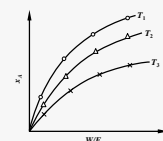
积分反应器、微分反应器和无梯度反应器

1. 积分反应器

- 积分反应器的转化率较大, 一般大于 20%;
- 积分反应器不能直接测得反应速率, 只能得到出口处浓度 (转化率) 与停留时间的关系

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV$$

$$(-r_A) = -\frac{dx_A}{d(W/F_{A0})}$$



Chemical Reaction Engineering

2. 微分反应器

- 微分反应器催化剂较少，反应转化率较低，一般控制在10%以下；
- 反应器中各截面上的温度、压力、浓度变化小，可视为恒定值；
- 在较低转化率下，认为反应器内反应速率都一样，即：

$$(-r_A) = \frac{F_{A0}}{W} (x_{A1} - x_{A2})$$

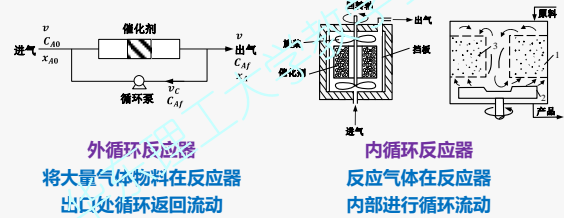
	积分反应器	微分反应器
优点	<ul style="list-style-type: none"> 结构简单； 转化率较高，易满足分析测试要求，易于研究副反应和产物对反应过程的影响。 	<ul style="list-style-type: none"> 直接得到反应速率； 数据处理较简单； 容易实现等温要求。
缺点	<ul style="list-style-type: none"> 数据处理较为繁重； 图解微分法处理会带来较大误差。 	<ul style="list-style-type: none"> 分析精度要求较高； 配料复杂。

Chemical Reaction Engineering

3. 无梯度反应器

循环反应器 循环方式

- 外循环无梯度反应器
- 内循环无梯度反应器



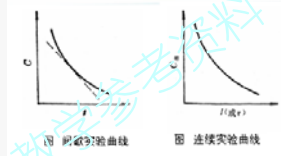
Chemical Reaction Engineering

10.6 反应动力学研究

■ 积分法

间歇釜

PFR



■ 微分法

$$C \approx C_{出} \approx C_{进} \quad C = \frac{C_{出} + C_{进}}{2}$$

■ CSTR

点测量，耗时问题

$$(-r) = \frac{v \Delta C}{V_R}$$

问题：实验的精确度

反应器	流化床	固定床
固体状态	固体运动	固定不动
床层温度	均匀	存在分布
颗粒	小，有一定分布	5-8 mm, 均匀
传热速率	快，适合 $q > 10^6$ kcal/m ² hr	慢，适合 $q < 10^6$ kcal/m ² hr
返混程度	大，CSTR	小，PFR
基本特征	气泡现象	

Chemical Reactor Analysis

气液反应器型式的选择

综合考虑气液反应过程分析和气液反应器传递特性

1. 从气液反应过程宏观动力学考虑

2. 从操作条件考虑

- 对液体流动状况：全混流；有一定返混；返混尽可能小；
- 对传热要求
- 按处理系统的液气比要求

3. 从物料性质考虑

含有固体的场合；物料系统易起泡沫的情况；具有严重腐蚀性的物料；高粘性物料等

Chemical Reaction Engineering

几种常用的气液相反应器的特性参数。

型式	反应器	相界面面积 / (m ² ·m ⁻³)	相界面面积 / (m ² ·m ⁻³)	液含率
低持液量	填料塔	1200	100	0.08
	板式塔	1000	150	0.15
	喷淋塔	1200	60	0.05
高存液量	鼓泡塔	20	20	0.98
	搅拌釜	200	200	0.90