

# 理想管式反应器

*Ideal Tubular Reactor*



- 平推流反应器衡算方程
- 反应前后分子数变化
- 空时、空速、停留时间
- 膨胀因子、膨胀率

# 管式反应器：乙烯裂解





# 管式反应器：乙烯聚合

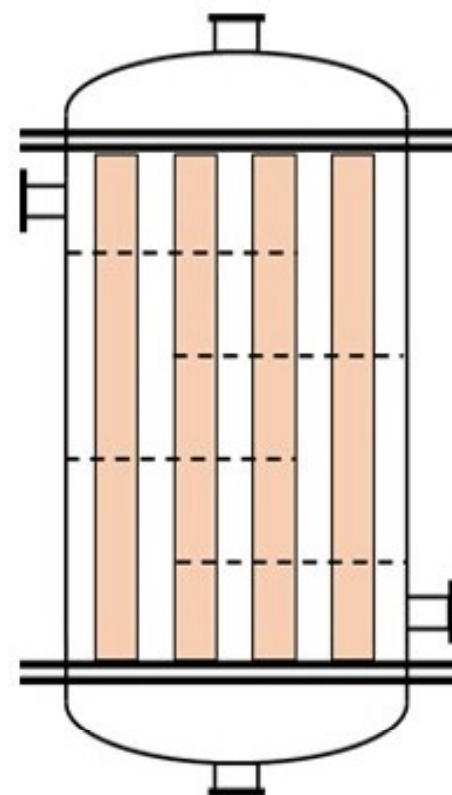
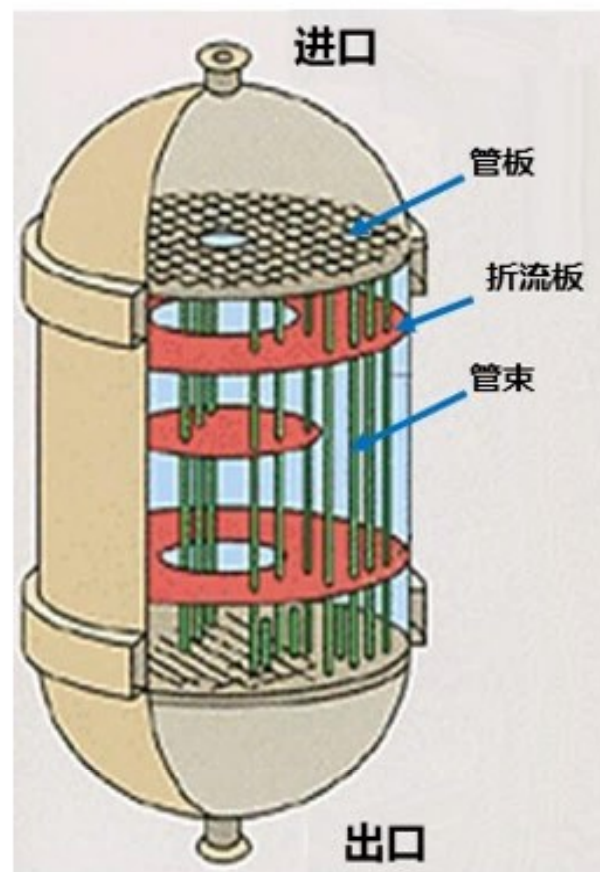


# 管式反应器：油藻培养





# 管式反应器：固定床反应器



乙烯氧化、正丁烷氧化、丙烯氧化、醋酸乙烯合成...

湍流

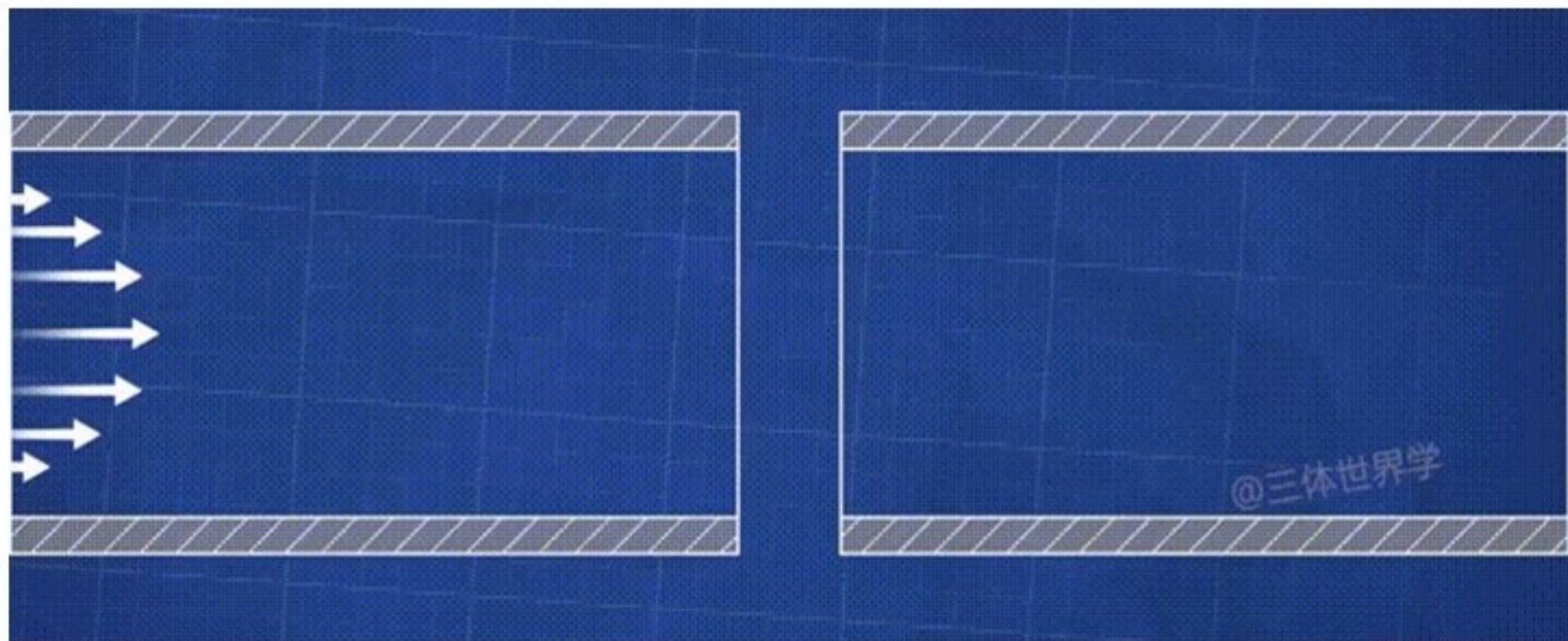


过渡流

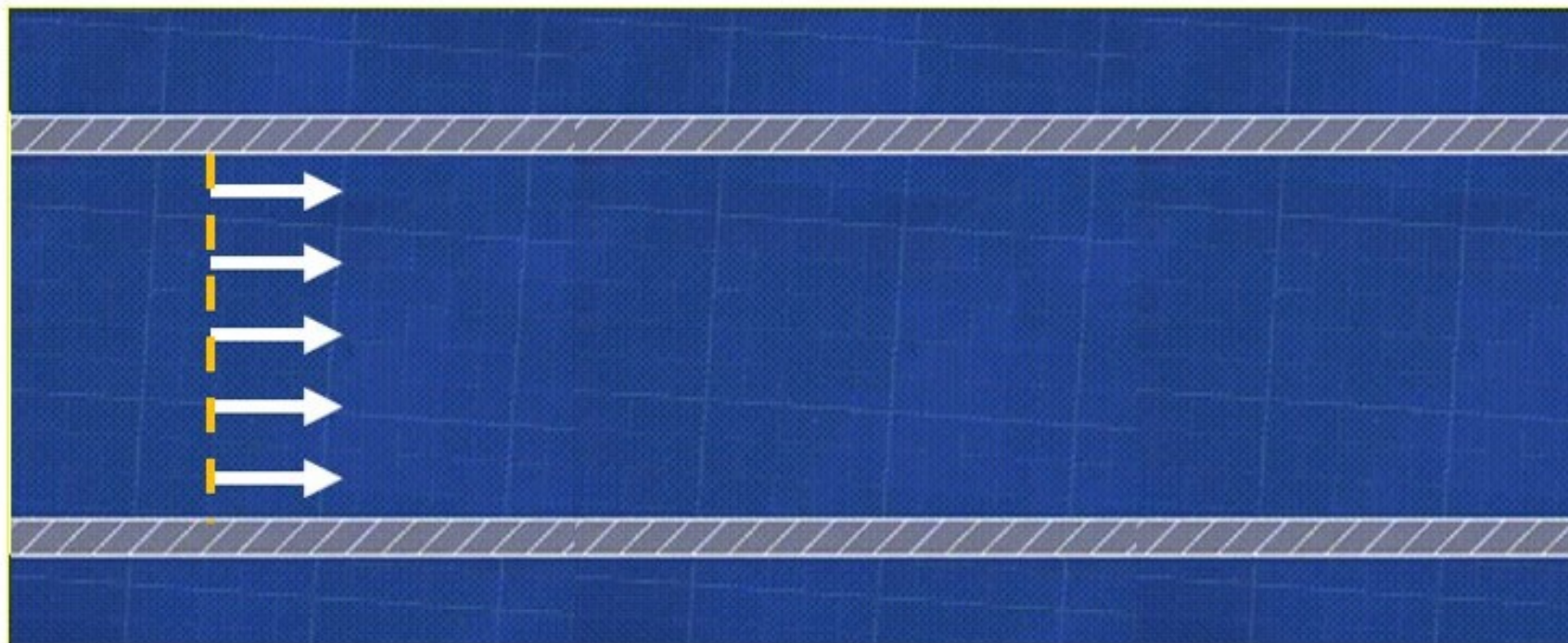


层流

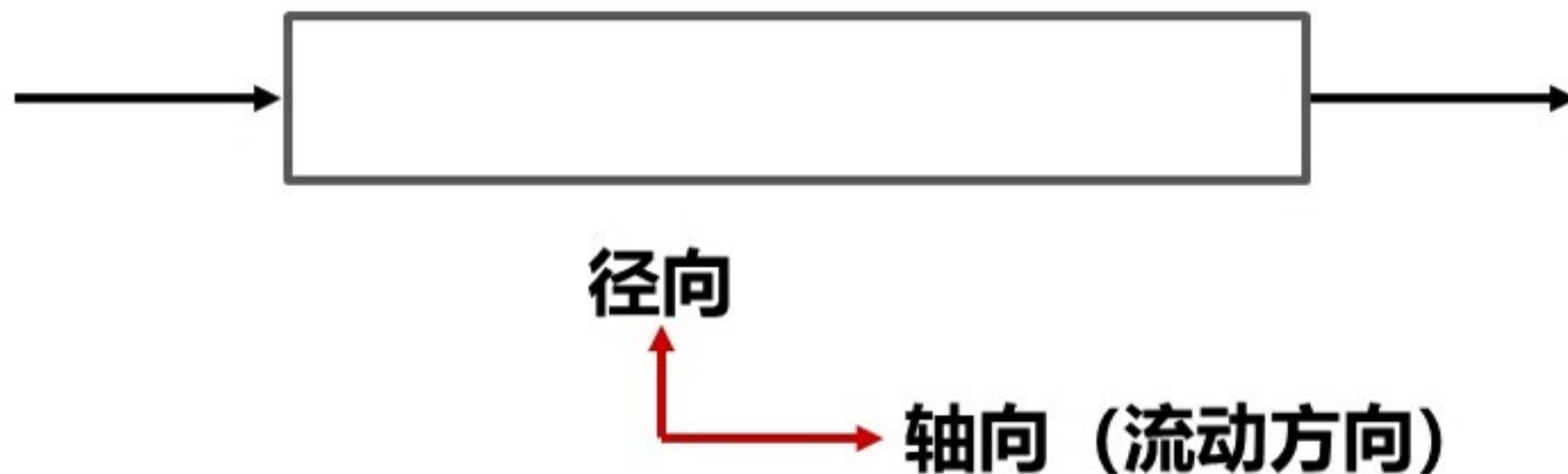






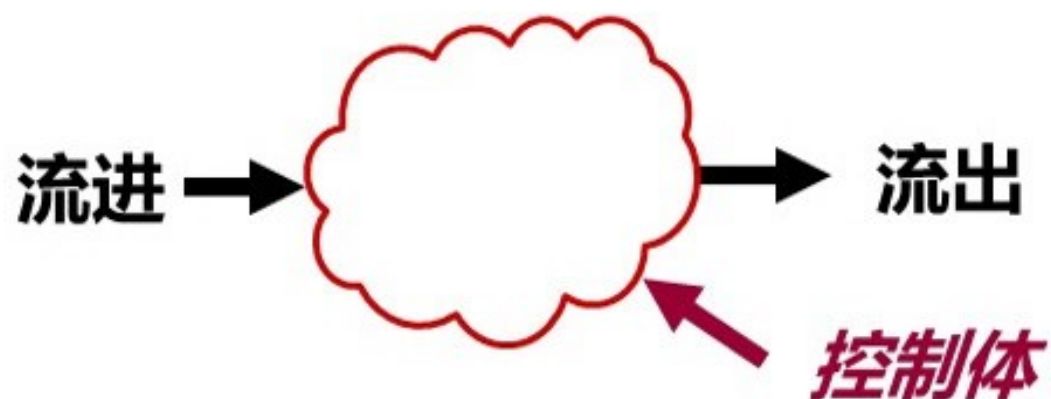


**平推流：**流动状况在径向方向上一致



**进一步假定：**等温！

# 反应器分析第一步：建立守恒方程



放之四海而  
皆准!

$$\text{流进} - \text{流出} + \text{生成} = \text{累积}$$

微分形式

$$\text{流进速率} - \text{流出速率} + \text{生成速率} = \text{累积速率}$$

在某一特定时刻

积分形式

$$\text{流进量} - \text{流出量} + \text{生成量} = \text{累积量}$$

在某一特定时段



## 选取控制体

任意封闭空间都可做控制体。

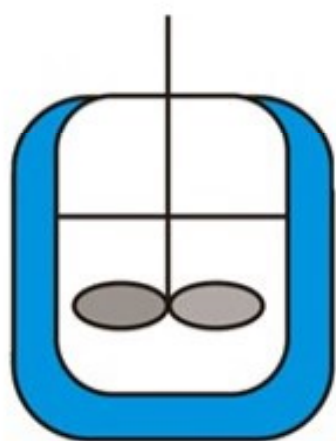
实用的控制体选取原则：

- 第一：必须保证其内部不存在浓度、温度等差异；
- 第二：在保证第一原则下，尽可能大。

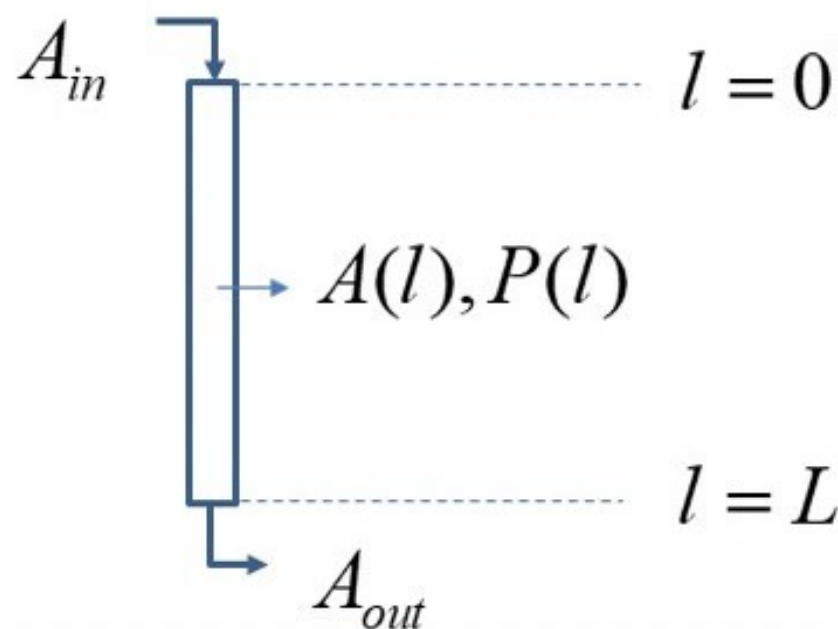
如变量在空间上有连续分布，如何选取？

为保证其内部不存在浓度、温度等差异，控制体必须无穷小。

$$A \rightarrow P$$



$$A(t), P(t)$$



$A \rightarrow P$

对微元作物料（摩尔）衡算(微分形式)：

流入速率 - 流出速率 + 生成速率 = 累积速率

$$F_A - (F_A + \Delta F_A) + r_A(S * \Delta l) = \frac{d(S * \Delta l * C_A)}{dt}$$

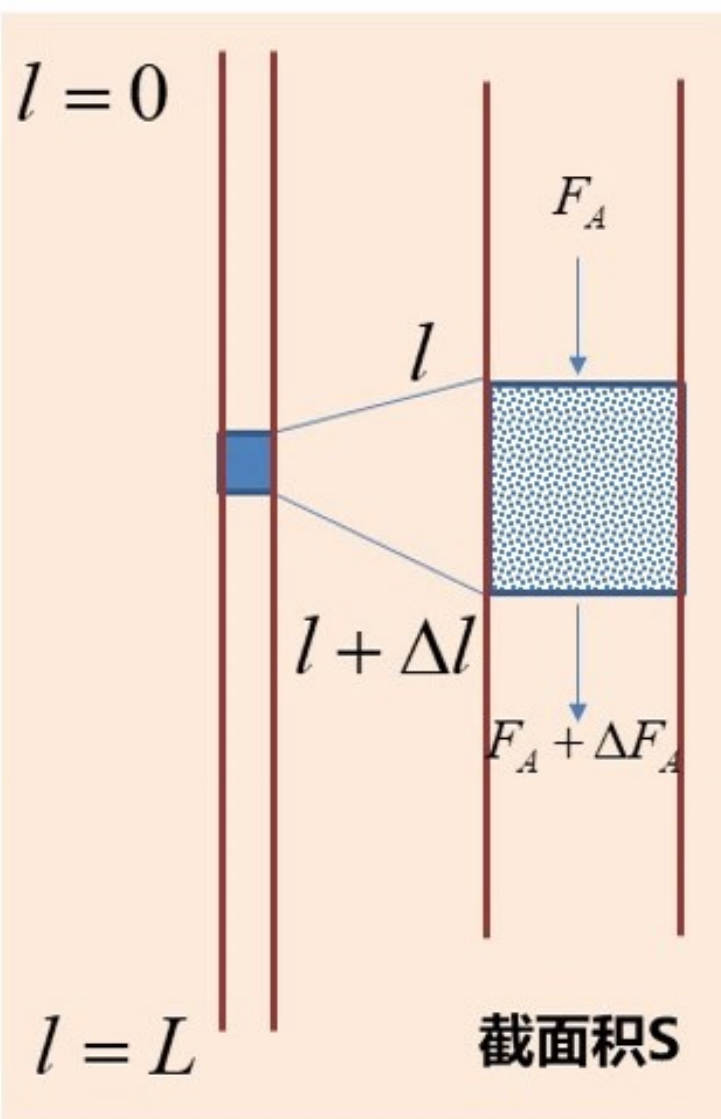
$$-\Delta F_A + r_A(S * \Delta l) = S * \Delta l * \frac{dC_A}{dt}$$

↓  $\Delta V_R \rightarrow S \Delta l$

$$-\frac{\Delta F_A}{\Delta V_R} + r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

↓  $\Delta V_R \rightarrow 0$

$$-\frac{\partial F_A}{\partial V_R} + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$



$A \rightarrow P$

对微元作物料（摩尔）衡算(积分形式)：

流入量 - 流出量 + 生成量 = 累积量

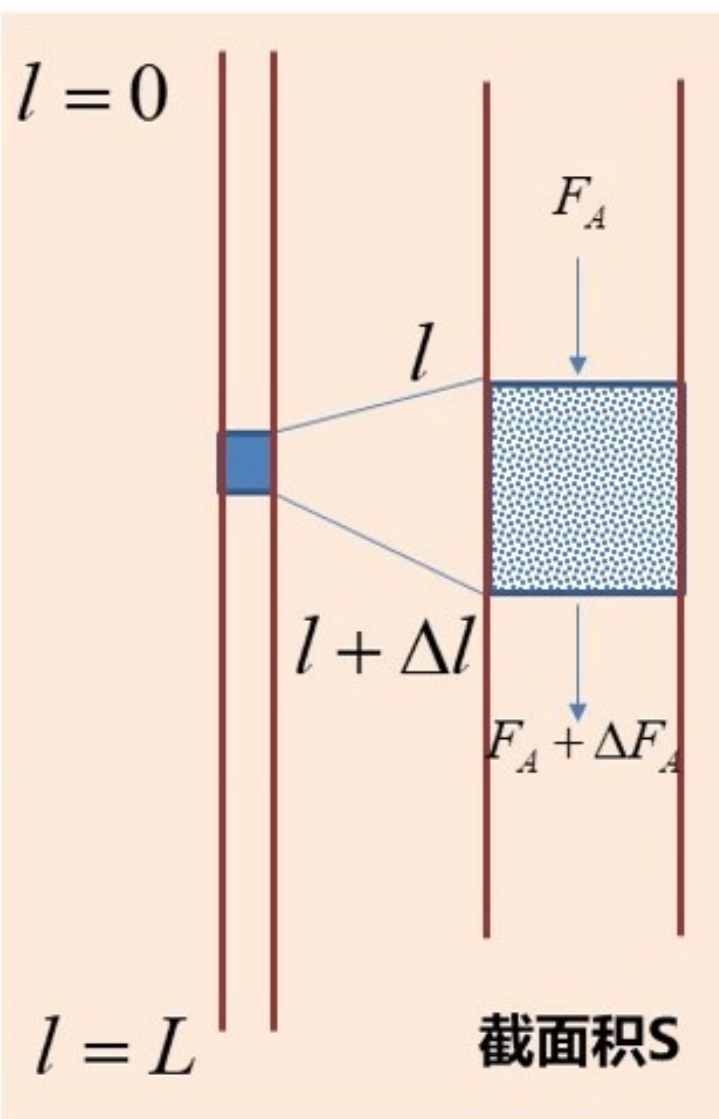
$$F_A * \Delta t - (F_A + \Delta F_A) * \Delta t + r_A (S * \Delta l) * \Delta t = \Delta(S * \Delta l * C_A)$$



$$\Delta V_R \rightarrow S \Delta l$$

$$\Delta V_R \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0$$

$$-\frac{\partial F_A}{\partial V_R} + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$





$$-\frac{\partial F_A}{\partial V_R} + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$



好消息:

- (1) 用软件 (如MatLab) 可以轻松求解;
- (2) 进行反应器设计时一般只要考虑定态情况, 即

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$$

$$-\frac{\partial F_A}{\partial V_R} + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$



$$\frac{dF_A}{dV_R} = r_A$$

对简单反应可直接积分求解

$l = 0$



$l = L$

定义  $\tau = \frac{V_R}{v_0} \quad \tau_p = \frac{V_{Rf}}{v_0}$

$$\frac{dF_A}{dV_R} = r_A \quad dF_A = r_A dV_R = r_A v_0 d\tau \quad d\tau = \frac{1}{r_A v_0} dF_A$$

$$\int_0^{\tau_p} d\tau = \frac{1}{v_0} \int_{F_{A0}}^{F_{Af}} \frac{1}{r_A} dF_A \quad \tau_p = \frac{1}{v_0} \int_{F_{A0}}^{F_{Af}} \frac{1}{r_A} dF_A$$

已知  $F_A = F_{A0}(1 - X_A)$   $\tau_p = \frac{1}{v_0} \int_0^{X_{Af}} \frac{1}{r_A} d(F_{A0}(1 - X_A))$

$$= \frac{F_{A0}}{v_0} \int_0^{X_{Af}} \frac{1}{-r_A} dX_A$$

$$\tau_p = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{1}{(-r_A)} dX_A$$



# PFR物料衡算方程

定义

$$\tau = \frac{V_R}{v_0} \quad \tau_p = \frac{V_{Rf}}{v_0}$$

$$\frac{dF_A}{dV_R} = r_A \quad dF_A = r_A dV_R = r_A v_0 d\tau \quad d\tau = \frac{1}{r_A v_0} dF_A$$

$$\int_0^{\tau_p} d\tau = \frac{1}{v_0} \int_{F_{A0}}^{F_{Af}} \frac{1}{r_A} dF_A \quad \tau_p = \frac{1}{v_0} \int_{F_{A0}}^{F_{Af}} \frac{1}{r_A} dF_A$$

已知

$$F_A = vC_A \quad \tau_p = \frac{1}{v_0} \int_0^{X_{Af}} \frac{1}{r_A} d(vC_A)$$

如果

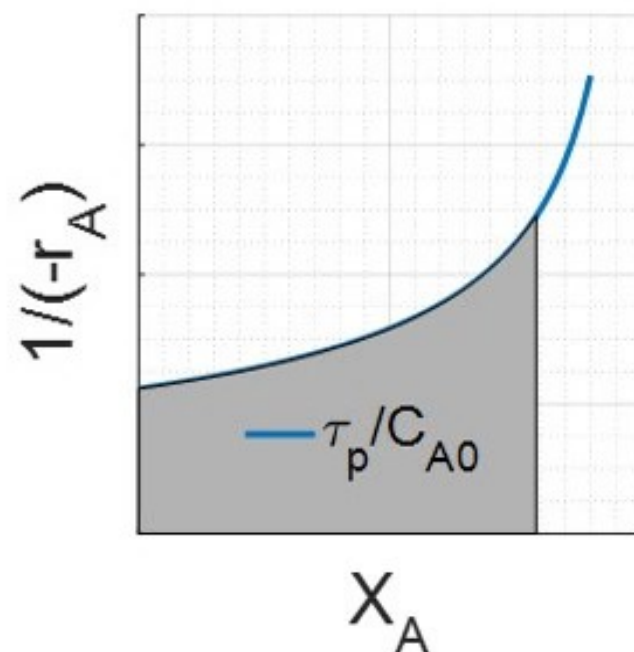
$$v = v_0$$

$$\tau_p = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{1}{(-r_A)} dC_A$$

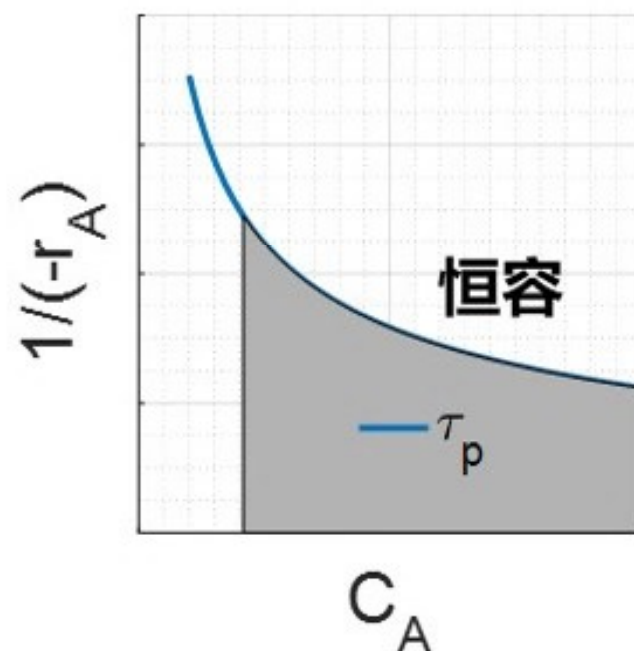


# 图解法：任意动力学方程

$$\tau_p = \frac{V_R}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$



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



# 与间歇反应器对比

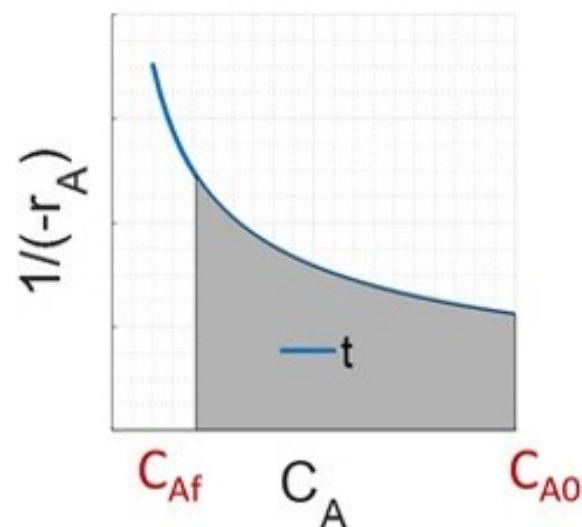
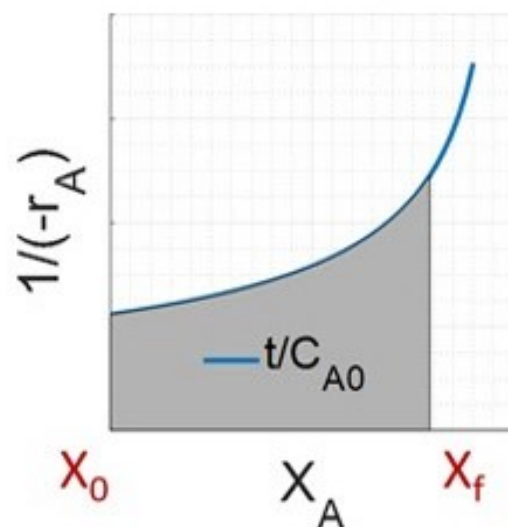


## Chemical Reaction Engineering

### (2) 图解法 (重要)

恒容时:  $t = C_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$

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



空时和反应时间的差异

# 解析解：简单动力学方程

$$-r_A = kC_A^n \quad \tau_p = \frac{V_R}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad \tau_p = \frac{V_R}{v_0} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

$$v = v_0$$

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

- 自催化反应、可逆反应、平行反应、串联反应





# 变体积 (流率) 问题

$$-r_A = kC_A^n$$

如果  $v \neq v_0$

$$\tau_p = \frac{V_R}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

~~$$\tau_p = \frac{V_R}{v_0} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$~~

$$\tau_p = \frac{V_R}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{1}{kC_A^n} dX_A$$

两个变量, 需要去掉一个

$$X_A \sim C_A \quad ?$$



# 空时、空速和停留时间

## 空时 Space-time

$$\tau = \frac{V_R}{V_0} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{进料体积流率}}$$

处理与反应器等体积的物料所需要的时间, hr

## 空速 Space-velocity

$$Sv = \frac{1}{\tau} = \frac{V_0}{V_R}$$

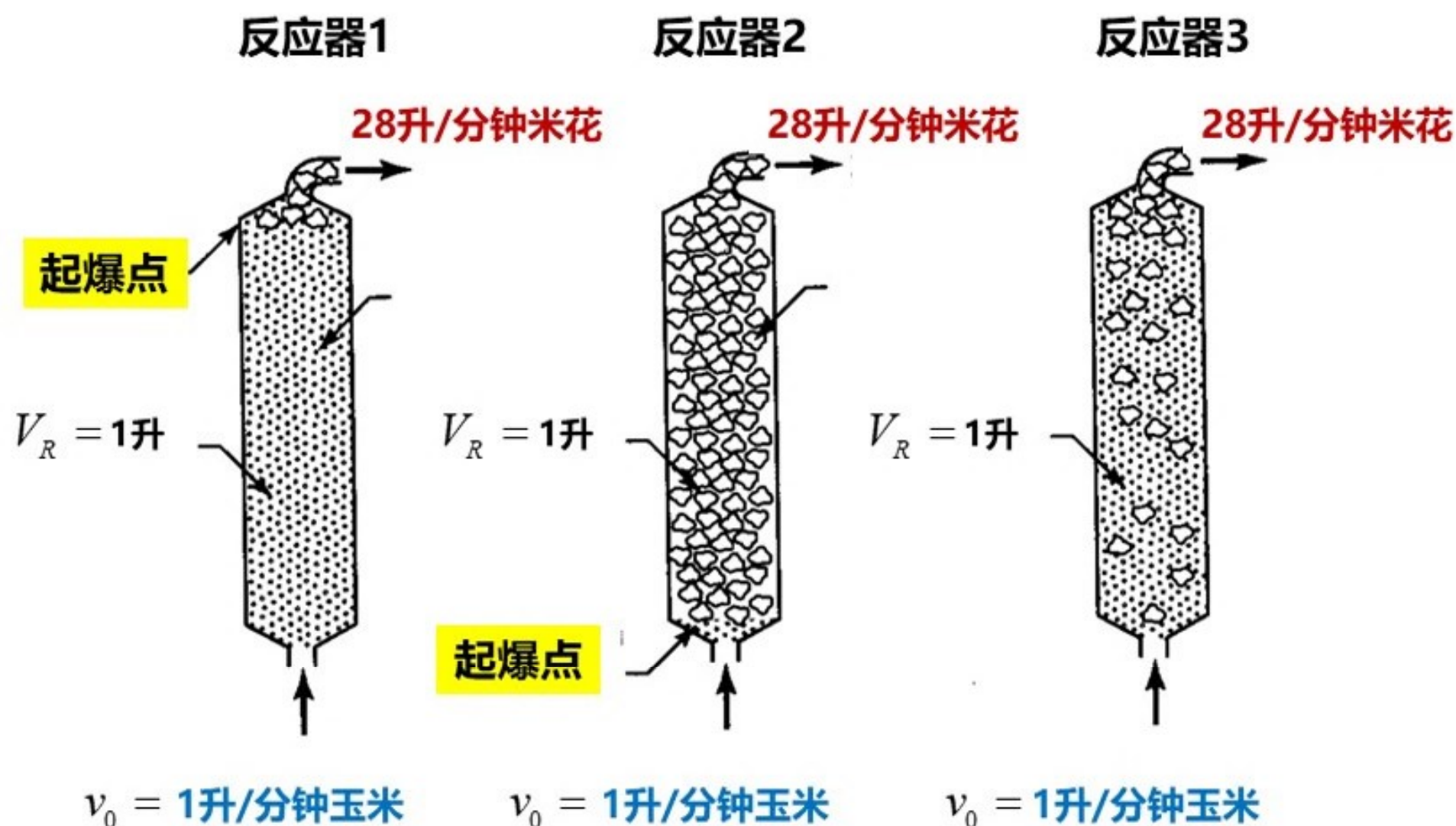
单位时间能处理的物料体积与反应器体积之比, 1/hr

## 停留时间 Residence -time

$$t = \int_0^{V_R} \frac{dV_R}{v} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{反应器中物料的体积流率}}$$

物料在反应器中的实际停留时间, hr

# 爆米花反应器



空时  $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \frac{V_R}{v_0} = 1\text{min}$

# 爆米花反应器

反应器1

反应器2

反应器3

28升/分钟米花

28升/分钟米花

28升/分钟米花

起爆点

起爆点

$V_R = 1$ 升

$V_R = 1$ 升

$V_R = 1$ 升

$v_0 = 1$ 升/分钟玉米

$v_0 = 1$ 升/分钟玉米

$v_0 = 1$ 升/分钟玉米

停留  
时间

$$t_{R1} = \frac{1 \text{ 升}}{1 \text{ 升/分}} = 1 \text{ 分}$$

$$t_{R2} = \frac{1 \text{ 升}}{28 \text{ 升/分}} \approx 0.2 \text{ 分}$$

$$t_{R3} = 0.2 \sim 1 \text{ 分}$$





# 体积流率变化原因

理想气体  $PV = nRT \rightarrow V = \frac{nT}{P}R$

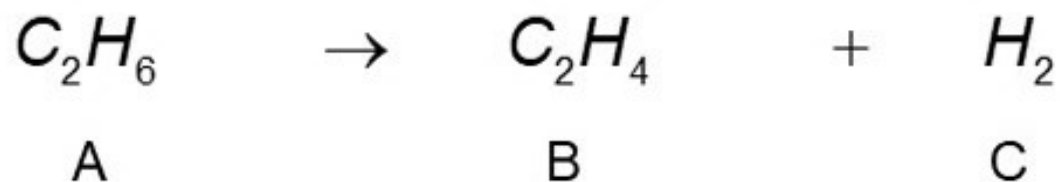
摩尔(流率)、温度和压力的变化必然引起体积(流率)

等温等压

体积(流率)与摩尔(流率)成正比

等温等压下，摩尔流率为何会变化？

## 例1 裂解反应 (对A) $A \rightarrow B + C$



---


$$\begin{array}{ccc}
 n_{A0} & n_{B0} & n_{C0}
 \end{array}$$

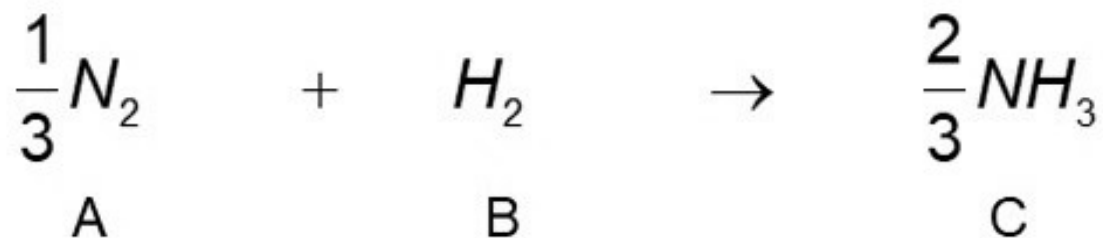
$$n_{T0} = n_{A0} + n_{B0} + n_{C0}$$

---


$$\begin{array}{ccc}
 n_{A0}(1-x_A) & n_{B0} + n_{A0}x_A & n_{C0} + n_{A0}x_A
 \end{array}$$

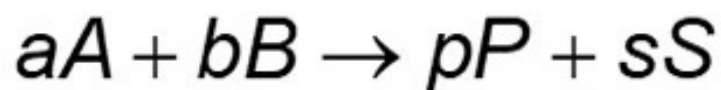
$$n_T = n_{T0} + n_{A0}x_A$$

## 例2 合成氨 (对B) $A+B \rightarrow C$



$n_{A0}$	$n_{B0}$	$n_{C0}$	$n_{T0} = n_{A0} + n_{B0} + n_{C0}$
$n_{A0} - \frac{1}{3}n_{B0}x_B$	$n_{B0}(1-x_B)$	$n_{C0} + \frac{2}{3}n_{B0}x_B$	$n_T = n_{T0} - \frac{2}{3}n_{B0}x_B$

# 膨胀因子：针对某一化学反应



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

$\delta_A$  每转化1molA时，系统总mol数的变化

A的转化量：  $n_{A0}x_A$

总摩尔数变化：  $n_T = n_{T0} + \delta_A[n_{A0}x_A]$



例1. 裂解反应  $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$

$$\delta_A = 1 \quad n_T = n_{T0} + n_{A0}x_A$$

例2. 合成氨  $\frac{1}{3}N_2 + H_2 \rightarrow \frac{2}{3}NH_3$

$$\delta_B = -\frac{2}{3} \quad n_T = n_{T0} - \frac{2}{3}n_{B0}x_B$$



# 膨胀率：针对某一进料组成

某一反应物完全转化后物料体积的相对变化 (等温等压)

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A)$$

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

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

# 膨胀率与膨胀因子的关系

膨胀率

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A)$$

膨胀因子

$$n_T = n_{T0} + \delta_A n_{A0} X_A$$

等温等压

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_T}{n_{T0}} = (1 + \delta_A \frac{n_{A0}}{n_{T0}} X_A)$$



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

膨胀率定义

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \varepsilon_A X_A)$$



# 膨胀率变化

例:  $A \rightarrow 3P$      $\delta_A = \frac{3-1}{1} = 2$

a. 纯原料, 则  $y_{A0} = 1$      $\varepsilon_A = 1 \times 2 = 2$

$$\begin{aligned} n_T &= n_{T0} (1 + \delta_A y_{A0} x_A) \\ &= n_{T0} (1 + \varepsilon_A x_A) \end{aligned} \quad = n_{T0} (1 + 2x_A)$$

b. 原料中含 50%A和 50%惰性气体, 则  $y_{A0} = 0.5$      $\varepsilon_A = 2 \times 1 = 1$

$$\begin{aligned} n_T &= n_{T0} (1 + \delta_A y_{A0} x_A) \\ &= n_{T0} (1 + \varepsilon_A x_A) \end{aligned} \quad = n_{T0} (1 + x_A)$$

增加惰性气体可以降低体积膨胀率





# 变分子反应浓度与转化率关系

$$V = V_0(1 + \delta_A y_{A0} x_A) = V_0(1 + \varepsilon_A x_A)$$

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

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

**所以变容时**  $C_A \neq C_{A0}(1 - x_A)$

积分式

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

$$\tau_P = \frac{V_R}{V_0} = \frac{V_R}{F_{A0} / C_{A0}}$$

$$(-r_A) = kC_A^n = kC_{A0}^n \left( \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \right)^n = kC_{A0}^n \left( \frac{1-x_A}{1+\delta_A y_{A0} x_A} \right)^n$$

如  $n=1$   $\tau_p = \frac{1}{k} [-(1+\varepsilon_A) \ln(1-x_A) - \varepsilon_A x_A]$

$$V_R = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} [-(1+\varepsilon_A) \ln(1-x_A) - \varepsilon_A x_A]$$

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



$$V \doteq V_0(1 + \varepsilon_A X_A)$$

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

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

$$\tau_p = \frac{V_R}{V_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

当分子数变大,  $\varepsilon_A > 0$ , 则  $t < \tau_p$

当分子数变小,  $\varepsilon_A < 0$ , 则  $t > \tau_p$

当分子数不变,  $\varepsilon_A = 0$ , 则  $t = \tau_p$

例 乙醛分解反应，反应式为



乙醛在 520°C 和 0.1Mpa 大气压下以 0.1kg/s 流率进入理想流动管式反应器进行分解反应。

已知在该反应条件下反应为不可逆二级反应，反应速率常数  $k=0.43 \text{ m}^3/(\text{kmol s})$ 。

试求进料乙醛分解 35% 的反应容积、空时和平均停留时间。

解：由反应式可知膨胀率  $\varepsilon_A = \frac{2-1}{1} = 1$

反应速率方程可写成  $(-r_A) = k[C_{A0} \cdot \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A}]^2$

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

$$= k \left[ \frac{P}{RT} \cdot \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \right]^2$$



动力学方程  $(-r_A) = k \left[ \frac{P}{RT} \cdot \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \right]^2$  衡算方程

需要的反应器容积为

$$\begin{aligned} V_R &= \frac{F_{A0}}{k} \left( \frac{RT}{P} \right)^2 \int_0^{x_{Af}} \left( \frac{1+x_A}{1-x_A} \right)^2 dx_A \\ &= \frac{F_{A0}}{k} \left( \frac{RT}{P} \right)^2 \left[ \frac{4}{1-x_{Af}} - 4 + 4\ln(1-x_{Af}) + x_{Af} \right] \\ &= \frac{0.1}{44 \times 0.43} \left[ \frac{0.008314 \times (520 + 273)}{0.1} \right]^2 \left[ \frac{4}{1-0.35} - 4 + 4\ln(1-0.35) + 0.35 \right] \\ &= 18 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

据反应器温度和压力，反应器进料体积流率为

$$V_0 = F_{A0} \frac{RT}{P} = \frac{0.1}{44} \cdot \frac{0.008314 \times (520 + 273)}{0.1} = 0.15 \text{ m}^3 / \text{s}$$

需要的空时 $\tau$ 为  $\tau_p = \frac{V_R}{V_0} = \frac{18}{0.15} = 120 \text{ s}$

$$\begin{aligned} F_{A0} dx_A &= (-r_A) dV_R \\ V_R &= F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \end{aligned}$$



## 例题

$$t = \int_0^{V_R} \frac{dV_R}{v} = \int_0^{x_{Af}} \frac{F_{A0} dx_A}{(-r_A) v_0 (1 + \varepsilon_A x_A)} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A x_A)}$$

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

$$(-r_A) = k \left[ \frac{P}{RT} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \right]^2$$

$$= C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{k \left[ \frac{P}{RT} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \right]^2 (1 + \varepsilon_A x_A)} = \frac{1}{k} \left( \frac{RT}{P} \right) \int_0^{x_{Af}} \frac{1 + x_A}{(1 - x_A)^2} dx_A$$

$$= \frac{1}{0.43} \left[ \frac{0.008314 \times (520 + 273)}{0.1} \right] \left[ \frac{2 \times 0.35}{1 - 0.35} + \ln(1 - 0.35) \right]$$
$$= 99.1 \text{ s}$$

$$\tau_p = 120 \text{ s}$$

当分子数变大,  $\varepsilon_A > 0$  , 则  $t < \tau_p$

当分子数变小,  $\varepsilon_A < 0$  , 则  $t > \tau_p$

当分子数不变,  $\varepsilon_A = 0$  , 则  $t = \tau_p$

$$y = \int_0^{x_{Af}} \left( \frac{1+x_A}{1-x_A} \right)^2 dx_A$$

```
>> fun=@(x)(1+x).^2./(1-x).^2;
```

```
>> y=integral(fun,0,0.35) 求积分 (数值运算)
```

```
>>syms x xf
```

```
>>y=int((1+x)^2/(1-x)^2,0,xf) 求积分 (符号运算)
```

$$y = \left[ \frac{4}{1-x_{Af}} - 4 + 4\ln(1-x_{Af}) + x_{Af} \right]$$

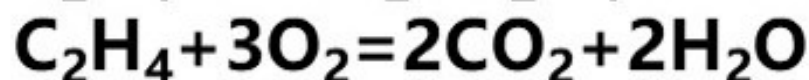
```
>>y=subs(y,0.35) 通过公式进行数值计算
```

```
>>y=double(y) 将结果转化为浮点格式
```



# 思考题：多重反应的体积变化问题

- 管式反应器中发生如下反应



反应器进口温度为 $T_0$ ，进口压力为 $P_0$ ，进口体积流率为 $V_0$  ( $\text{m}^3/\text{hr}$ )；

反应器进口 $\text{C}_2\text{H}_4$ ， $\text{O}_2$ ， $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CH}_4$ (惰性气体)的摩尔分率为 $y_1, y_2, \dots, y_6$ ；

已知

- (1) 反应器出口乙烯转率为 $X$ ，乙烯生成环氧乙烷的选择率为 $Y$ ，温度为 $T$ ，压力为 $P$ 。

或

- (2) 反应器出口温度为 $T$ ，压力为 $P$ 。乙烯在第一个反应中的转化量为 $x$ 摩尔，在第二个反应中的转化量为 $y$ 摩尔。

试求反应器进、出口的摩尔浓度( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )。



- **什么是空时、空速和停留时间？**
- **空时和停留时间有何本质区别？**
- **什么是膨胀因子、膨胀率？**
- **如果是变温或变压反应，膨胀因子、膨胀率有用吗？**
- **对复杂(多重)反应，膨胀因子、膨胀率有用吗？**



# *Chemical Reaction Engineering*

