



第三章 理想间歇反应器与典型 化学反应的特征



1. 反应速率方程有哪些形式，浓度与温度的影响是否独立？
2. 速率常数中指前因子为何叫频率因子？
3. 活化能的大小说明什么？
4. 反应级数大小说明什么？
5. 大多数反应的活化能与反应级数为多少？
6. 从反应速率方程计算的反应速率与通过物料衡算得到的反应速率为何有时会不一致？
7. 煤气燃烧能作为均相反应处理吗？



重点内容

- 理想与实际反应器的区别和联系
- 间歇反应器物料衡算方程
- 间歇反应器0、1、2级反应的反应特征
- 自催化反应的反应特征



一、理想化学反应器

定义： — 处于理想混合/流动状态的反应器

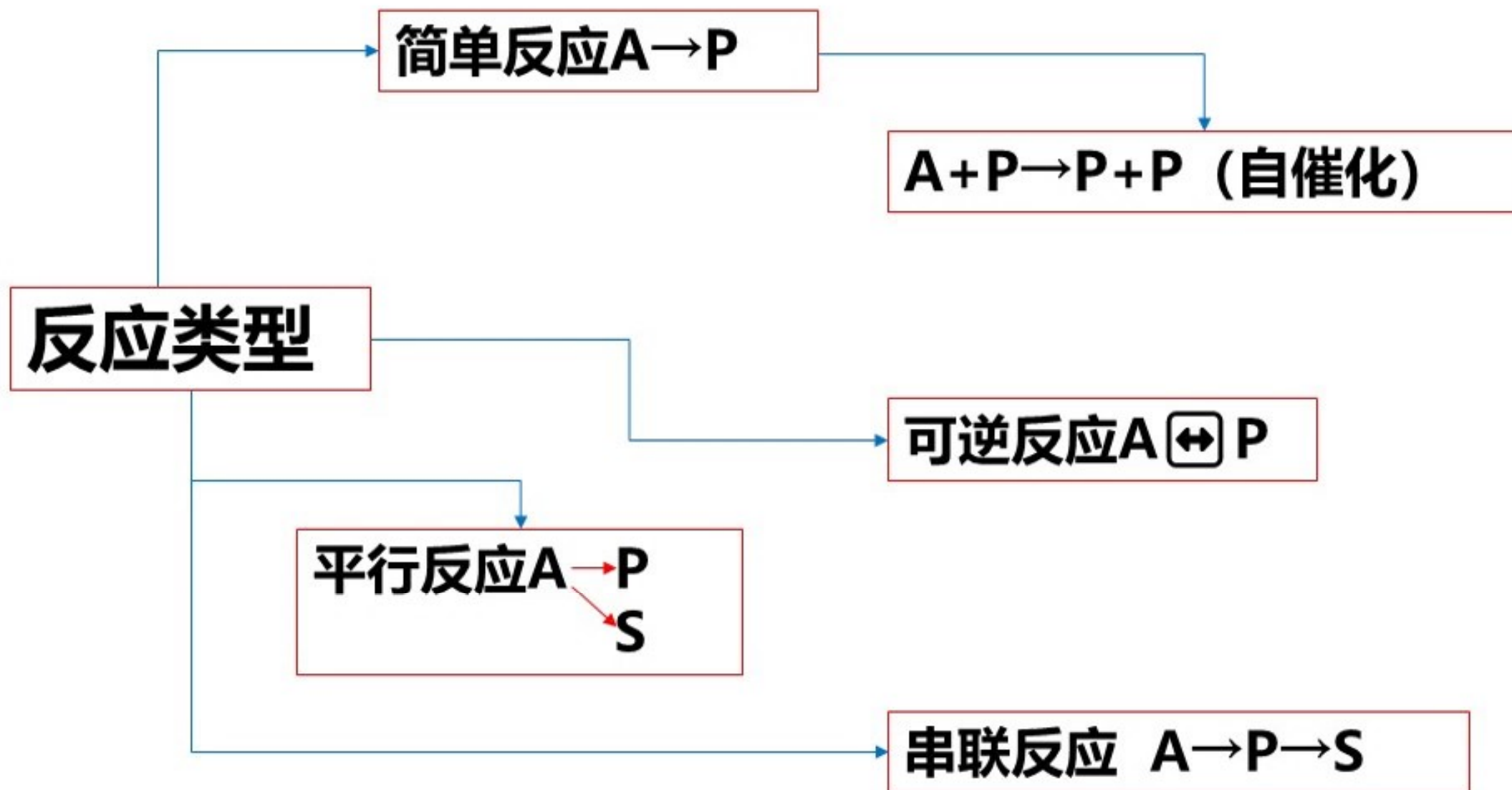
类型： *间歇搅拌釜式反应器 (*BR*)

(*Batch Reactor*)

*管式流动反应器 (*PFR*)

(*Plug Flow Reactor*)

...





反应器设计

基本方程:

- 物料衡算方程式 (对任一组分)

$$\begin{aligned} & \text{流入摩尔 (速率)} - \text{流出摩尔 (速率)} + \text{反应生成摩尔 (速率)} \\ & = \text{积累摩尔 (速率)} \end{aligned}$$

- 热量衡算方程式

$$\begin{aligned} & \text{流入能量 (速率)} - \text{流出能量 (速率)} + \text{反应生成能量 (速率)} \\ & = \text{积累能量 (速率)} \end{aligned}$$

辅助方程:

- 反应动力学方程, 传递速率方程, 热力学方程

二、理想间歇反应器中的简单反应

衡算方程：流入-流出+生成=积累

对A:
$$0 - 0 + r_A V = \frac{dn_A}{dt}$$



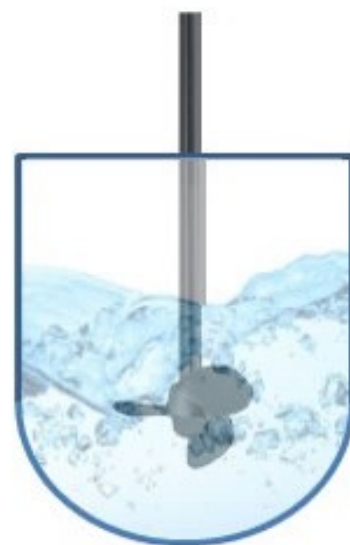
$$n_A = VC_A$$

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(V \cdot C_A)}{dt}$$

恒容时:

$V = \text{常数}$

$$\Rightarrow r_A = \frac{dC_A}{dt}$$



$A \rightarrow P$

$$0 - 0 + r_A V = \frac{dn_A}{dt}$$

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



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

恒容时: $V = V_0$

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

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

解法: (1) 解析解 (2) 图解法

(1) 解析解

恒容时:

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

一级反应

$$(-r_A) = kC_A$$

$$t = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{kC_{A0}(1-x_A)} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_{Af}}$$

$$kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_{Af}} \quad C_{Af} = C_{A0} e^{-kt}$$

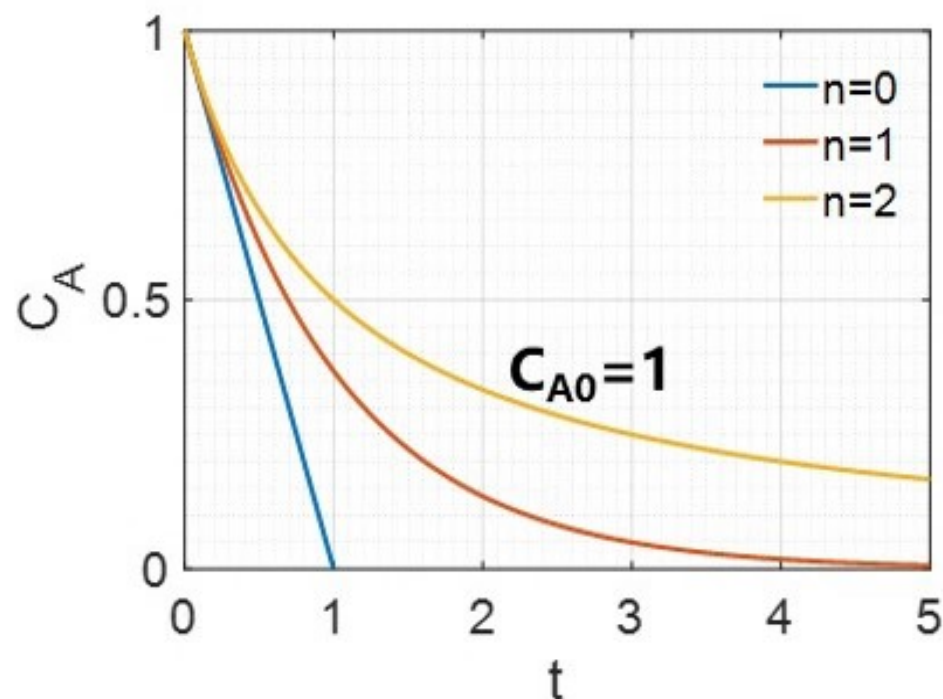
理想间歇反应器中简单级数的反应结果表达式

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 $n \neq 1$	$(-r_A) = kC_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n})$	$(1-x_A)^{1-n} = 1 + (n-1)C_{A0}^{n-1}kt$

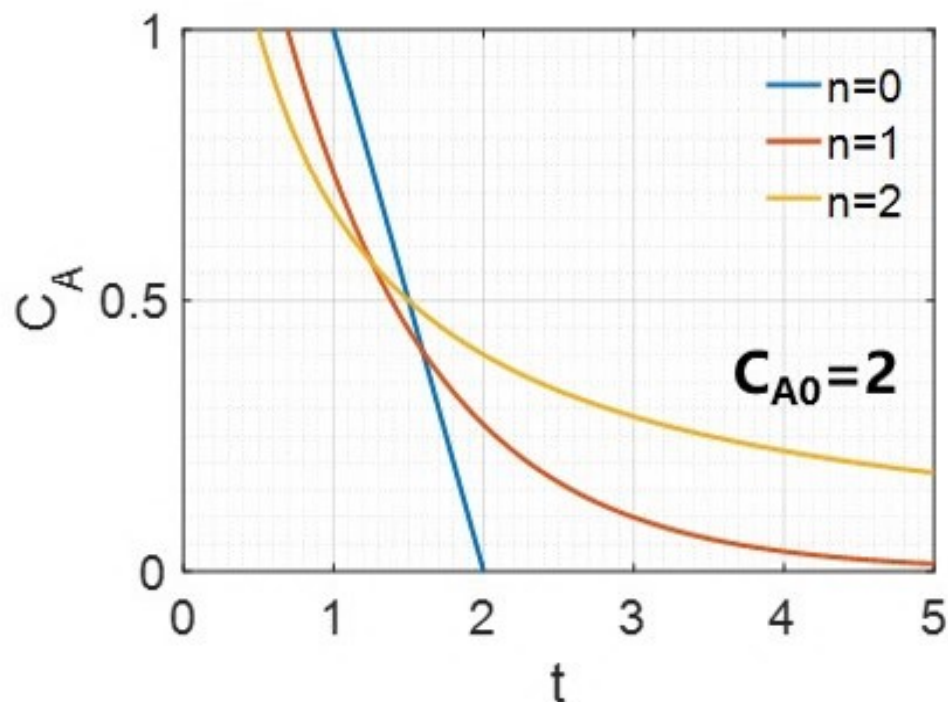
理想间歇反应器中简单级数的反应结果表达式

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 $C_A = C_{A0} - kt$	$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$ 反应时间主要取决于 初始浓度
一级	$(-r_A) = kC_A$	$kt = \ln C_{A0} - \ln C_A$ 或 $C_A = C_{A0} e^{-kt}$	$x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$ 反应时间取决于 于初始与残余 浓度之比 转化率与 初始浓度无关
二级	$(-r_A) = kC_A^2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ 或 $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$	$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$ 反应时间主要取决于 残余浓度 或 $x_A = \frac{C_{A0}kt}{1 + C_{A0}kt}$
n 级 $n \neq 1$	$(-r_A) = kC_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n})$	$(1 - x_A)^{1-n} = 1 + (n-1)C_{A0}^{n-1}kt$

一个反应器预选装有反应物料；从反应开始直到结束反应，没有进料和出料；反应在恒温下进行。



假定反应器内的初始物料浓度是**1**，对不同的反应级数0, 1, 2的初始速率都是1



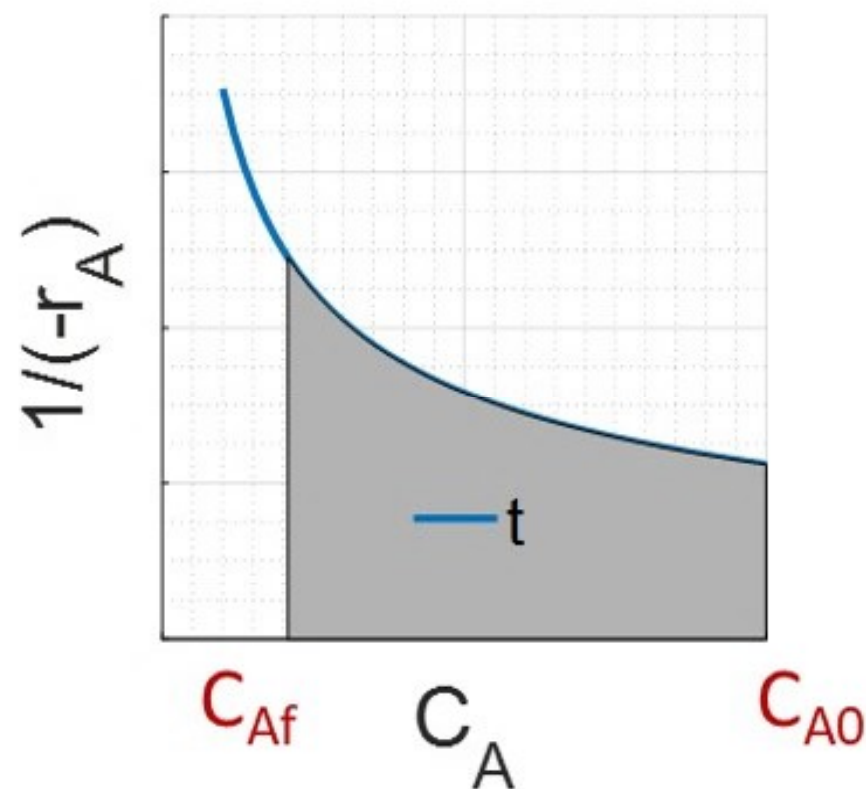
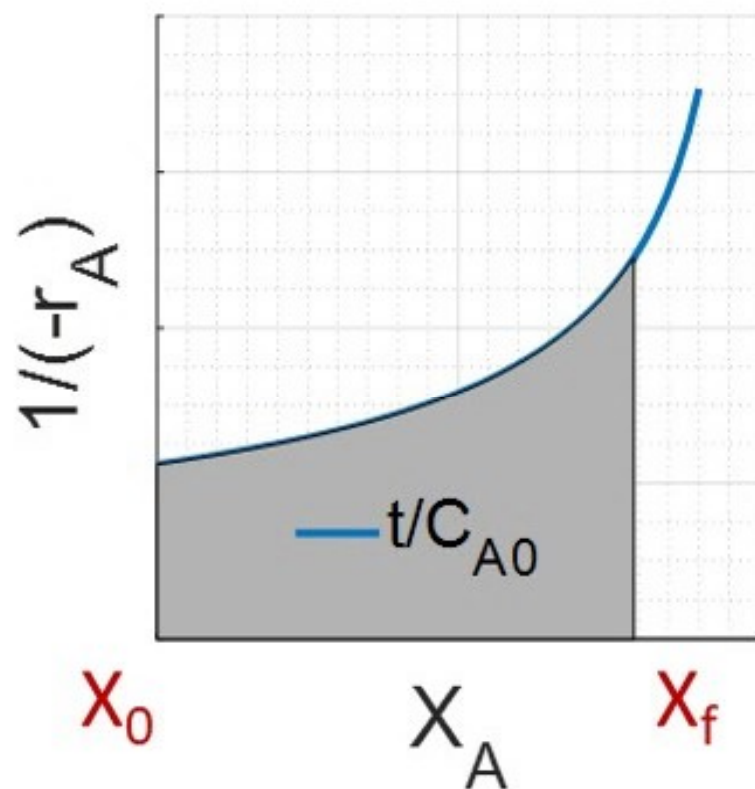
假定反应器内的初始物料浓度是**2**，对不同的反应级数0, 1, 2的初始速率是1, 2, 4

反应级数越高，达到高转化率越困难！

(2) 图解法 (重要)

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

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



双组分反应



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

若B大大过量, 即

$$C_{B0} \gg C_{A0}$$

则

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

称为拟一级反应,

$$k' = k C_{B0}$$

例:

$$C_{A0}=1; C_{B0}=100; \rightarrow C_A=0.1; \quad C_B=99.1;$$

$$\text{变化:} \quad 90\% \quad 0.9\%$$

双组分反应



设 $a=b=1$, 定义过量比 M :
$$M = \frac{C_{B0} - C_{A0}}{C_{A0}}$$

$$C_B = C_{B0} - (C_{A0} - C_A) = C_A + MC_{A0}$$

动力学方程: $(-r_A) = kC_A C_B = kC_A (C_A + MC_{A0})$

积分式:
$$C_{A0}kt = \frac{1}{M} \ln \frac{(MC_{A0} + C_A)}{(1+M)C_A} = \frac{1}{M} \ln \frac{(1+M) - x_A}{(1+M)(1-x_A)}$$

$$C_{B0}kt = \frac{M+1}{M} \ln \frac{(1+M) - x_A}{(1+M)(1-x_A)}$$

双组分反应



二级反应 $(-r_A) = kC_A C_B$

$$C_{B0} kt = \frac{M+1}{M} \ln \frac{(1+M) - x_A}{(1+M)(1-x_A)}$$

拟一级反应 $(-r_A) = kC_A C_B = k' C_A \quad k' = kC_{B0}$

$$k' t = C_{B0} kt = \ln \frac{1}{1-x_A}$$

三、简单反应特性分析

1、kt 分析

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

等温 (k不随反应时间变化) 条件下

$$kt = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

分段等温

$$k_1 t_1 = -\int_{C_{A0}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

$$k_2 t_2 = -\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

$$k_2 t_2 = -\int_{C_{A0}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

$$k_1 t_1 = -\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

反应结果由每段的 k^*t 之和决定

$$\sum_{i=1}^N k_i t_i = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

只要 k^*t 之和相同, 反应结果相同

2、 C_{A0} 与反应时间 t

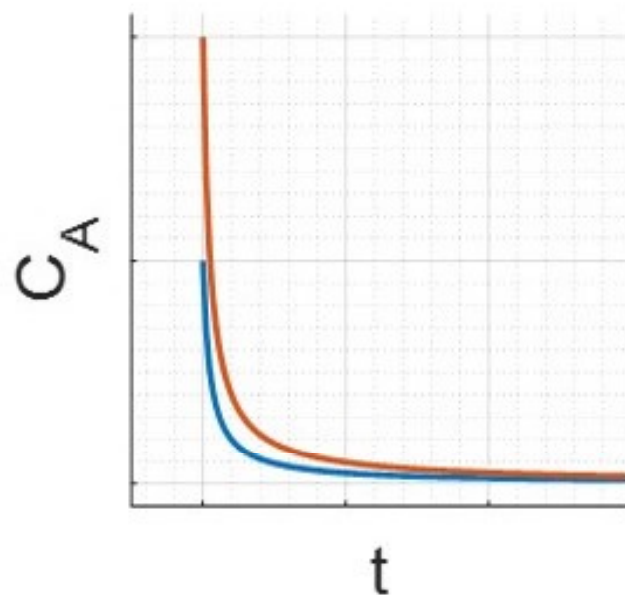
一定的残余浓度 C_{Af} 下,

$n=0$ $C_{Af} = C_{A0} - kt$

$C_{A0} \uparrow$, 则 $t \uparrow$;

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

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



二级反应重要特征

$n=1$

3、转化率 x 与反应时间 t

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

• $n=1$, 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

$n=2$, 转化率与 C_{A0} 有关

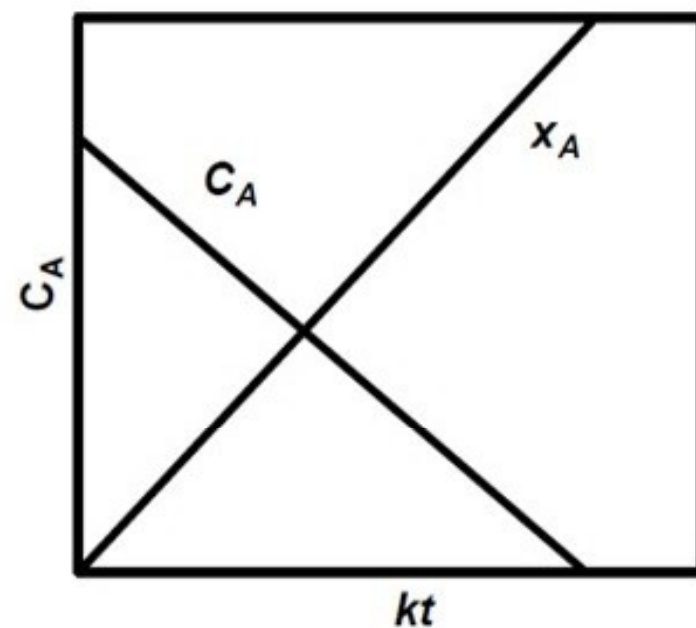
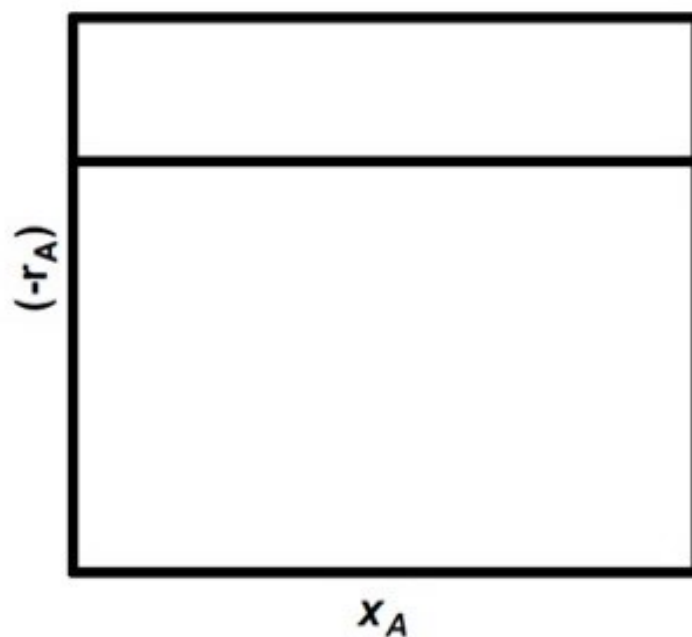
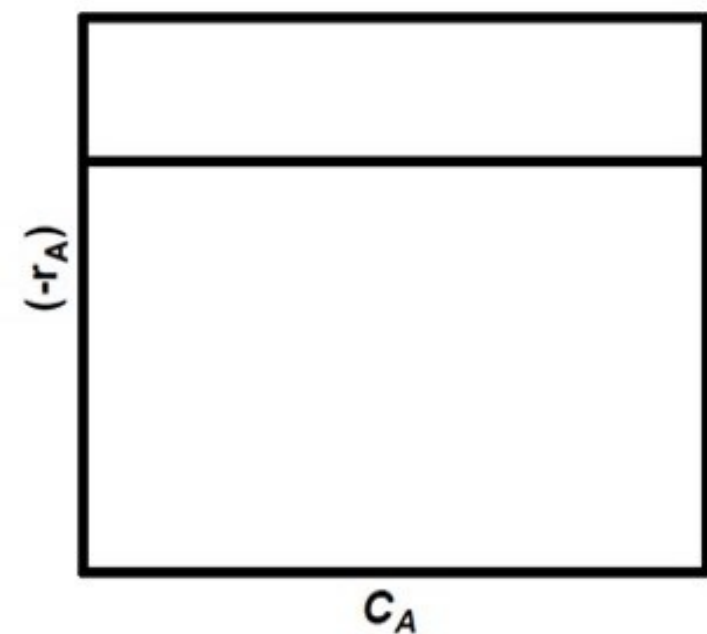
C_{A0}	1	0.1	0.01	0.001
X (分段计算)	0.9		0.9	
x	0.9+0.09=0.99			
t	10		100	
				1000

$$t_2 = 10 t_1$$

高级数时, 反应时间消耗在反应后期 — 二级重要特征

4、 C_{A0} , x_A , $(-r_A)$, t 的关系

$n=0$



特性分析

(1) 间歇反应器中进行二级反应, $C_{A0}=2.0\text{mol/l}$,
 $C_{Af}=0.1\text{mol/l}$ 。若 C_{A0} 变为 3.0mol/l ,
问: 所需反应时间如何变化 ?

(2) 在间歇反应器中进行简单反应, 初始浓度相同,
分别进行两次实验:

a. 70°C 下反应 10min , 再降温到 50°C 下反应 20min 。

b. 50°C 下反应 20min , 再升温到 70°C 下反应 10min 。

问: 两次实验最终转化率有何区别 ?

5、间歇反应器体积计算

设计要求：生产能力要求——单位时间产量 $W_h(\text{mol/h})$

每批转化率 X_A ，每批产量 $W_b(\text{mol/batch})$

每批操作时间 $t_T = \text{反应时间} t + \text{辅助时间} t_d$ $t_T = t + t_d$

$$W_h = \frac{W_b}{t + t_d} \quad W_b = W_h(t + t_d)$$

$$W_b = V_R C_{A0} X_A(t) \quad V_R = \frac{W_h(t + t_d)}{C_{A0} X_A(t)} \quad t \text{ 和 } X_A(t) \text{ 由反应动力学计算}$$

若搅拌釜的装料系数 ϕ （一般为0.5-0.85）

则：反应器实际体积

$$V_{\text{实际}} = V_R / \phi$$

产物浓度随反应时间的变化 $C_P(t)$

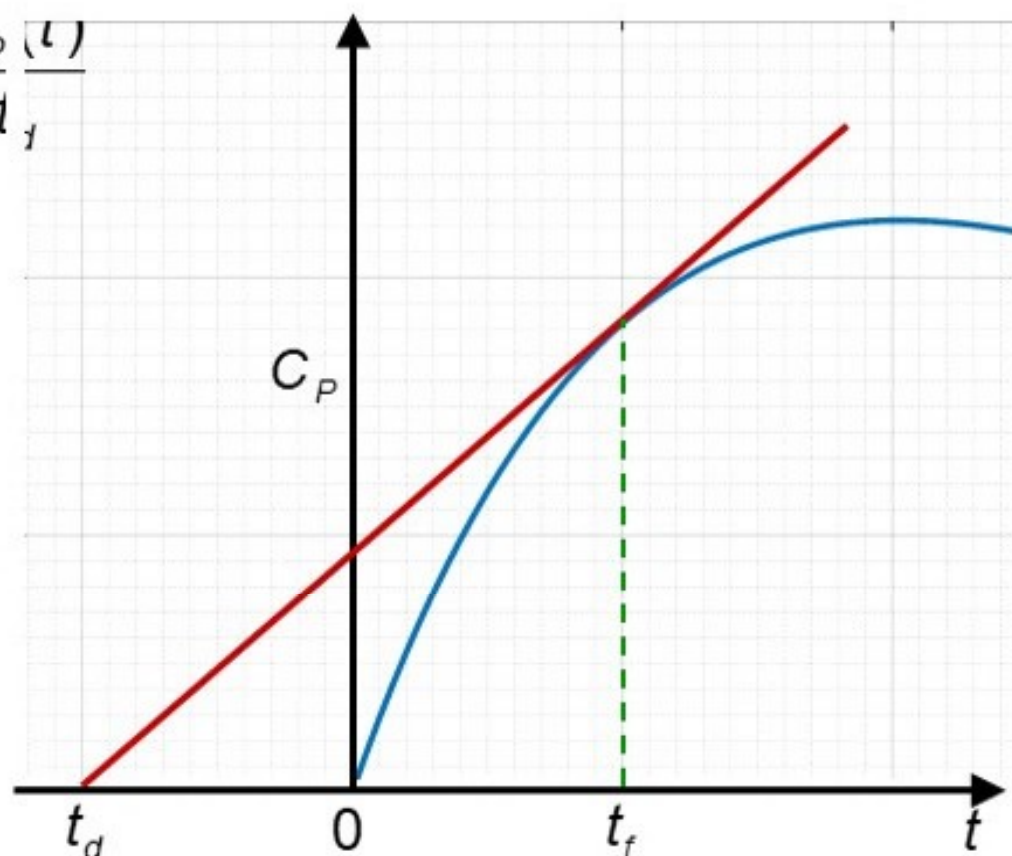
辅助操作时间 (downtime) t_d

反应器单位时间产量: $\dot{W}(t) = \frac{V_R C_P(t)}{t + t_d}$

$$\frac{d\dot{W}(t)}{dt} = \frac{V_R \left((t + t_d) \frac{dC_P}{dt} - C_P \right)}{(t + t_d)^2}$$

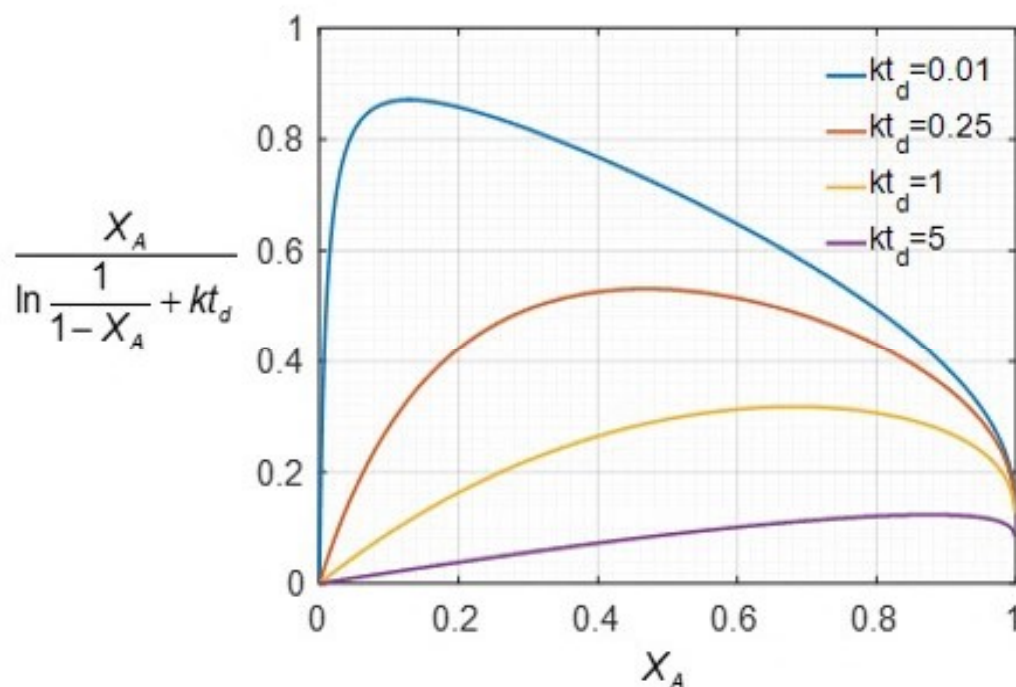
$$\frac{d\dot{W}(t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{C_P}{t_f + t_d}$$



$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad \rightarrow \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \text{ 小时} \quad \rightarrow \quad \text{每天批数 } n = \frac{24}{t + t_d} \quad \rightarrow$$

$$\text{每天产率 } y = V_R (C_{A0} - C_A) n = \frac{24V_R (C_{A0} - C_A)}{\frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + t_d} = \frac{24kV_R C_{A0} X_A}{\ln \frac{1}{1 - X_A} + kt_d}$$

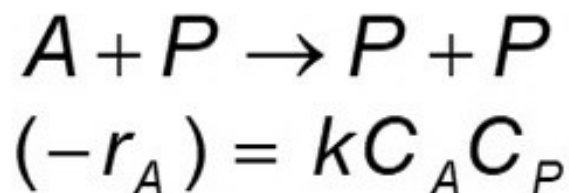


不考虑分离成本（如产物为气体），辅助时间

短：最优转化低-批次数量重要

长：最优转化高-单批次产量重要

四、自催化反应

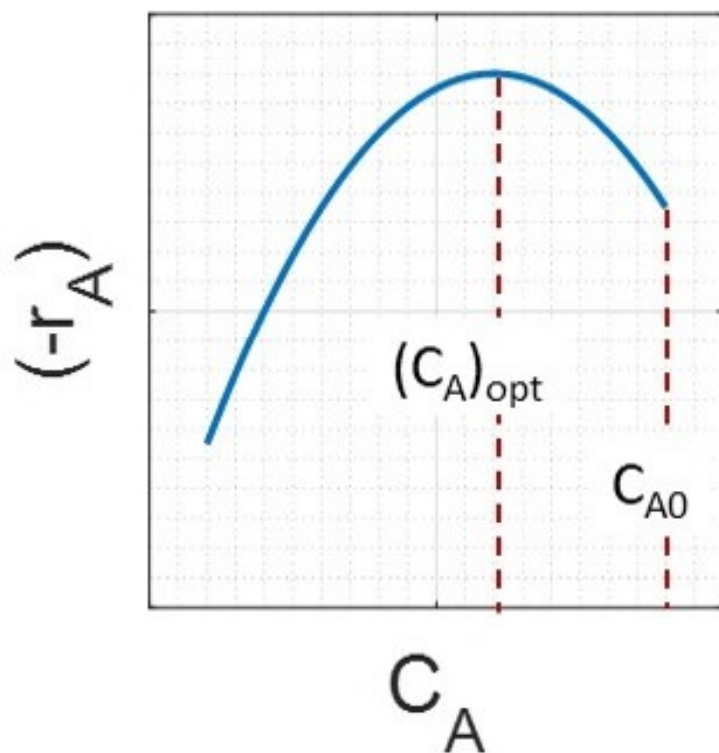


特征:

- (1) 反应存在启动过程—产物的催化作用
- (2) 存在最大速率

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

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



计算:

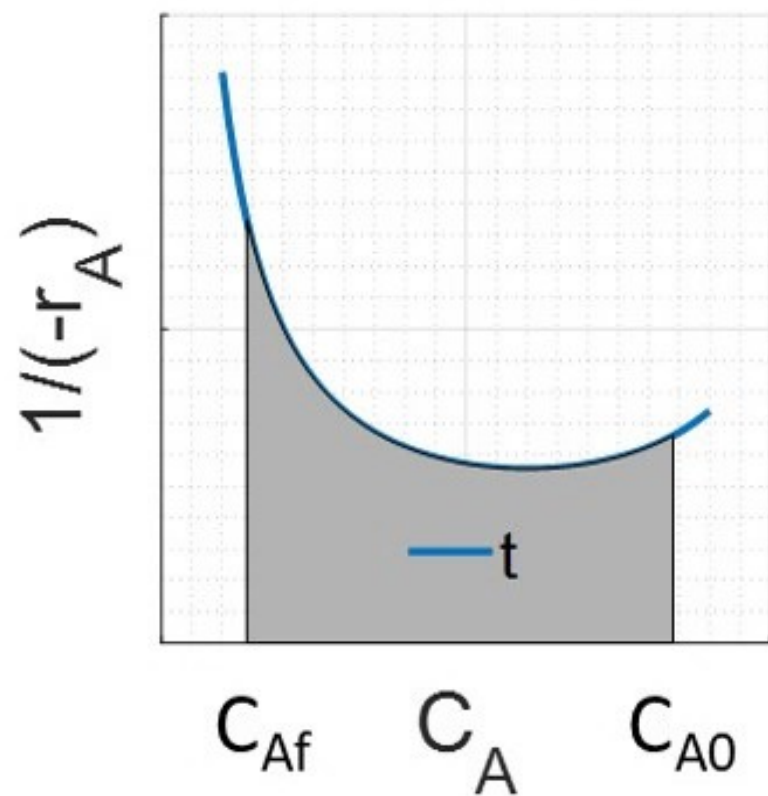
解析解

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = r_A \\ (-r_A) = kC_A C_P = kC_A (C_{T0} - C_A) \end{array} \right.$$

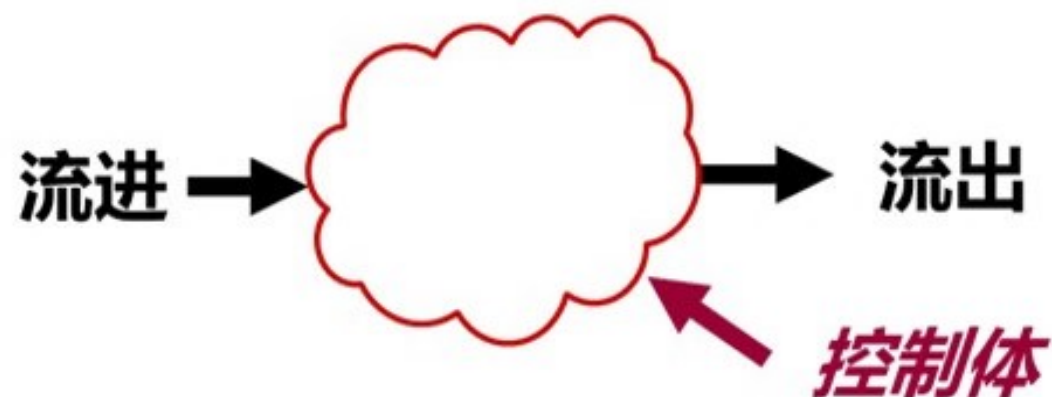
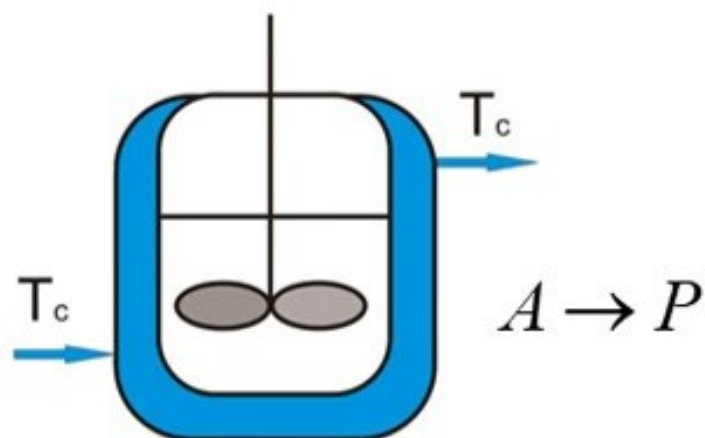
$$t = 0, C_A = C_{A0}$$

$$\rightarrow C_{T0}kt = \ln \frac{C_{A0}(C_{T0} - C_A)}{C_A(C_{T0} - C_{A0})} = \ln \frac{C_{A0}/C_A}{C_{P0}/C_P}$$

图解法



建立衡算方程

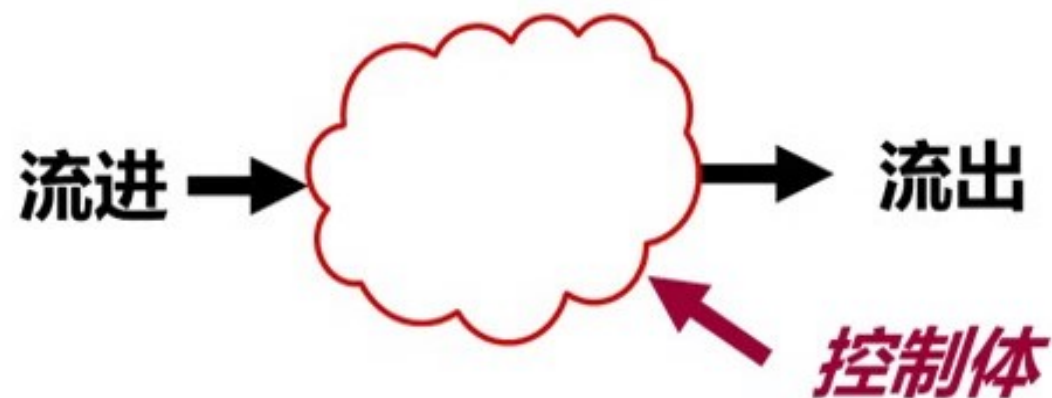
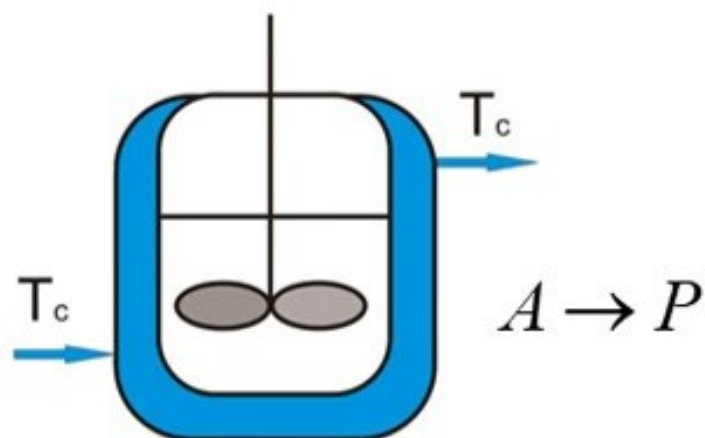


选取衡算对象

质量 (摩尔), 能量, 动量
不是 $PVT\rho$!

所有的组分!

建立衡算方程



V_R

C_i

T

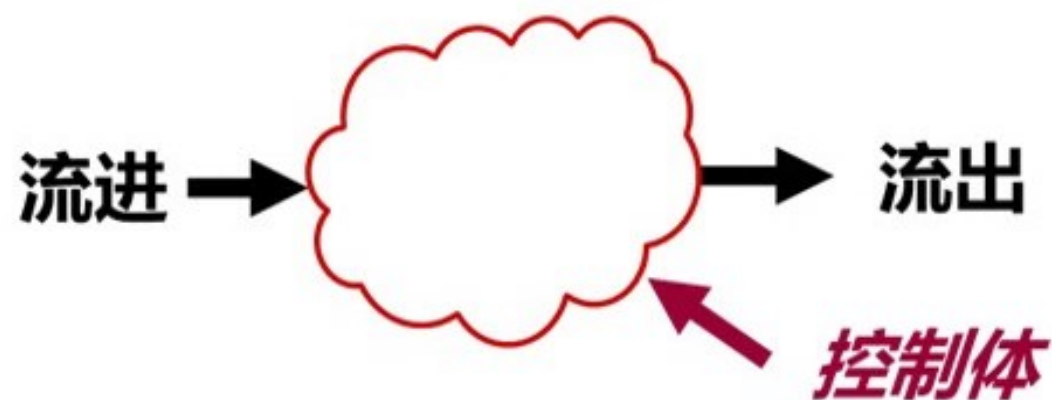
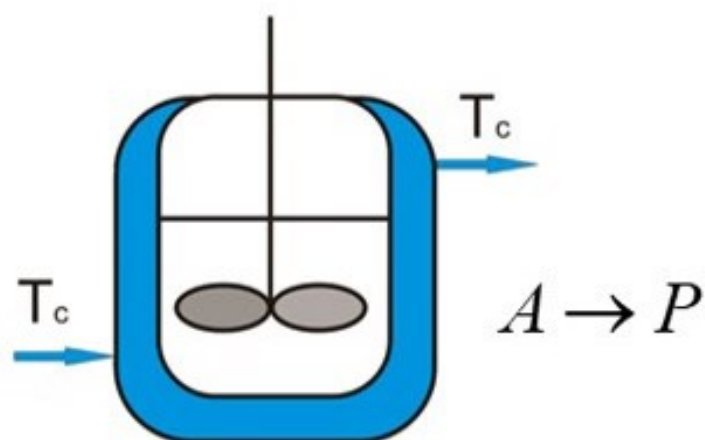
r_i

控制体：所有的反应物料 (V_R)

衡算方程：流进速率 - 流出速率 + 生成速率 = 累积速率

对象： $i=A, P$

建立衡算方程



V_R

流进速率: 0

mol/s

C_i

流出速率: 0

mol/s

T

生成速率: $V_R r_i$

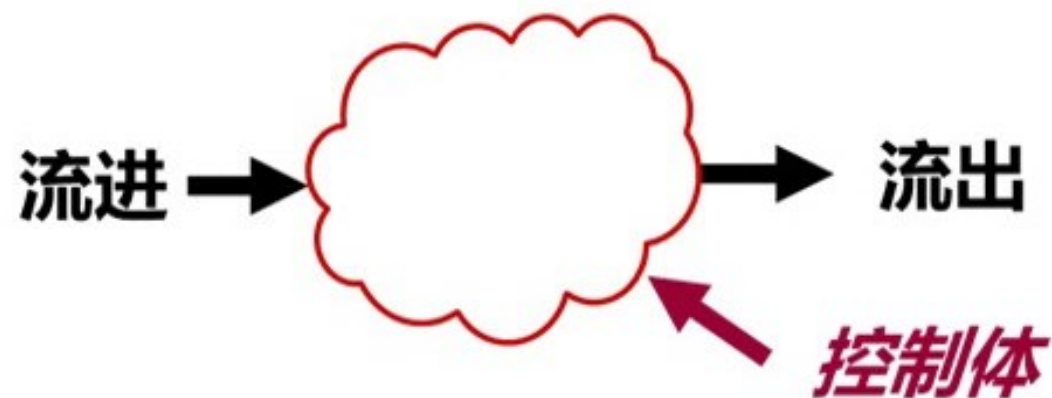
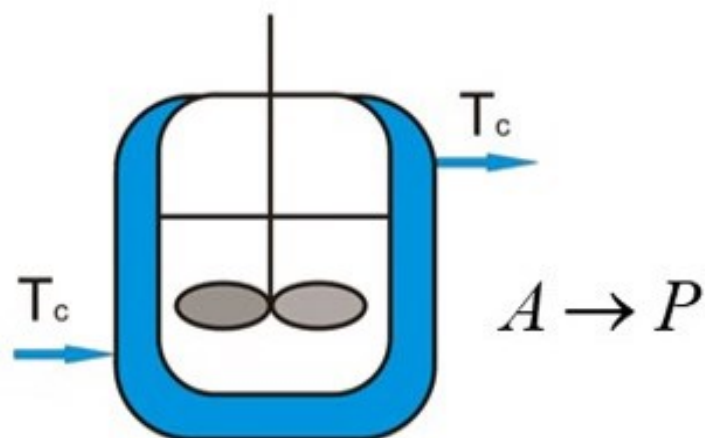
mol/s

r_i

累积速率: 控制体中总量 (摩尔) 的变化速率! mol/s

流进速率 - 流出速率 + 生成速率 = 累积速率 $\Rightarrow r_i \cdot V_R = \frac{d(V_R \cdot C_i)}{dt}$

建立衡算方程



V_R

C_i

T

r_i

$$r_i \cdot V_R = \frac{d(V_R \cdot C_i)}{dt}$$

守恒方程

V_R 不随时间变化!

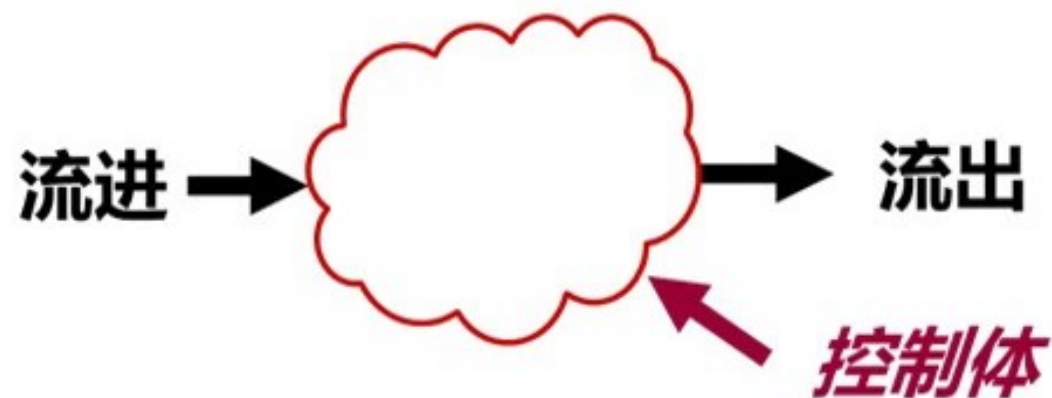
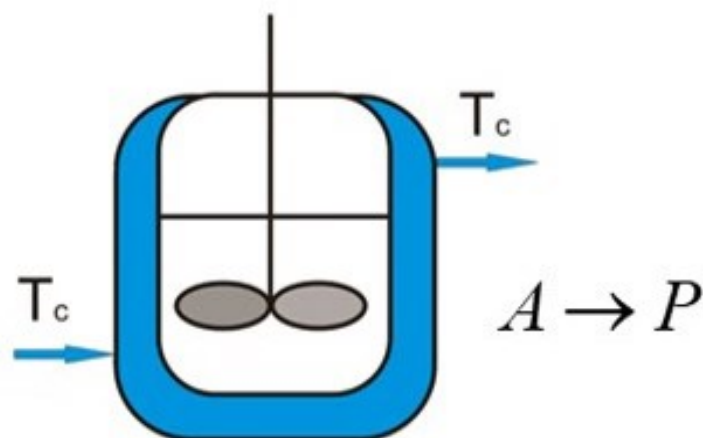
$$\frac{dC_i}{dt} = r_i$$

$i = A, P$

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

$$\frac{dC_P}{dt} = r_P$$

补充初始条件



V_R

C_i

T

r_i

守恒方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = r_A \\ \frac{dC_P}{dt} = r_P \end{array} \right.$$

速率方程 (一级, 不可逆)

$$\left\{ \begin{array}{l} -r_A = kC_A \\ r_P = kC_A \end{array} \right.$$

初始条件

$$t = 0, C_A = C_{A0}; C_P = C_{P0}$$

反应器数学模型

确定模型参数: k

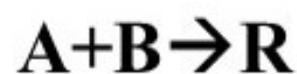
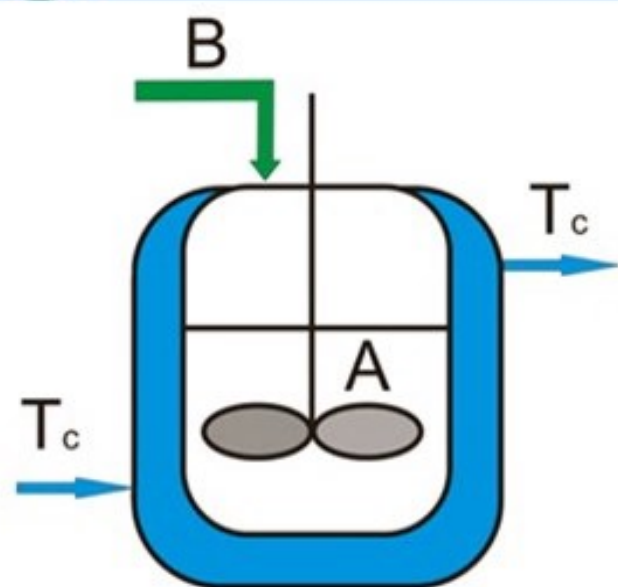
确定求解算法

$$\left[\begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = r_A \\ \frac{dC_P}{dt} = r_P \\ t = 0, C_A = C_{A0}; C_P = C_{P0} \\ -r_A = kC_A \\ r_P = kC_A \end{array} \right.$$

常微分方程的初值问题

作为特例（简单反应：只有一个反应），有解析解。

半连续反应器



$$-r_{A1} = k_1 C_A C_B$$

$$\text{mol/min/L}$$

$$k = 2$$

B 溶液浓度 2mol/L

A 初始浓度 1 mol/L

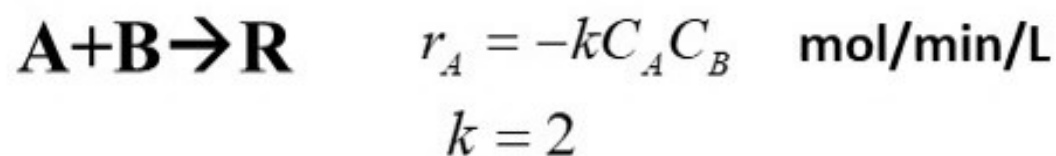
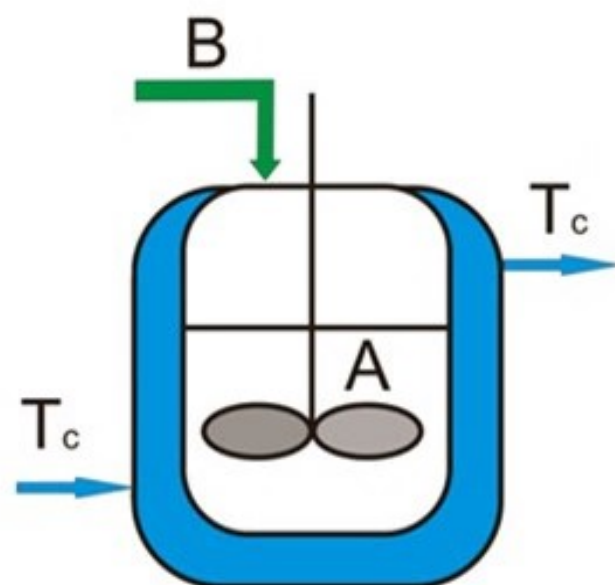
B 加料速率 0.5 L/min

A 初始体积 10L

假定：等温操作；混合和反应不引起密度变化

问题：反应器中R浓度何时最高？

半连续反应器



条件 {

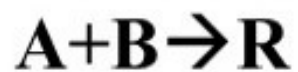
- B 进料浓度 $C_{B\text{in}} = 2 \text{ mol/L}$
- B 进料速率 $v_B = 0.5 \text{ L/min}$
- 釜内初始浓度 $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$; $C_{B0} = 0 \text{ mol/L}$
- 釜内物料初始体积 $V_{R0} = 10 \text{ L}$

流进速率 - 流出速率 + 生成速率 = 累积速率

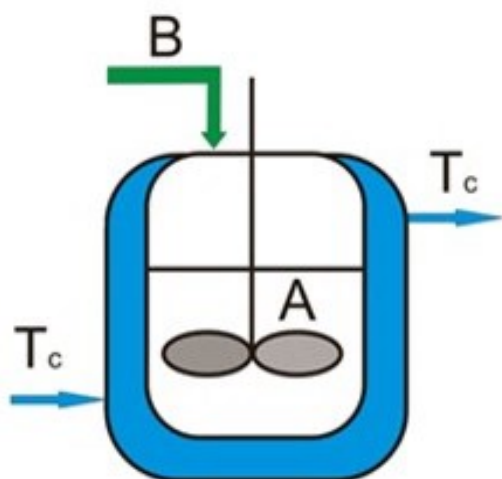
衡算方程

$$v_i \times C_{i_in} \quad 0 \quad V_R r_i \quad \frac{d(V_R \times C_i)}{dt}$$

半连续反应器



$$r_A = -kC_A C_B$$



衡算方程

流进速率-流出速率+生成速率=累积速率

$$v_i \times C_{i_in} \quad 0 \quad V_R r_i \quad \frac{d(V_R \times C_i)}{dt}$$

A	0
B	$v_B \times C_{Bin}$
R	0

$$r_A = -kC_A C_B$$

$$r_B = -kC_A C_B$$

$$r_R = kC_A C_B$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d(V_R \times C_A)}{dt} &= -kC_A C_B \cdot V_R \\ \frac{d(V_R \times C_B)}{dt} &= (-kC_A C_B)V_R + v_B C_{Bin} \\ \frac{dV_R}{dt} &= v_B \end{aligned} \right.$$



$$\begin{aligned} \frac{d(V_R \times C_i)}{dt} &= C_i \frac{dV_R}{dt} + V_R \frac{dC_i}{dt} \\ &= v_B C_i + V_R \frac{dC_i}{dt} \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -kC_A C_B - v_B C_A / V_R \\ \frac{dC_B}{dt} &= -kC_A C_B + v_B (C_{Bin} - C_B) / V_R \\ \frac{dV_R}{dt} &= Fv_B \end{aligned} \right.$$

$$C_R = C_{A0} - C_A \quad ?$$

$$t = 0, C_A = C_{A0}, C_B = 0; V_R = V_{R0}$$

半连续反应器

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d(V_R \times C_A)}{dt} &= -kC_A C_B \cdot V_R \\ \frac{d(V_R \times C_B)}{dt} &= (-kC_A C_B)V_R + v_B C_{Bin} \\ \frac{dV_R}{dt} &= v_B \end{aligned} \right.$$



$$\begin{aligned} \frac{d(V_R \times C_i)}{dt} &= C_i \frac{dV_R}{dt} + V_R \frac{dC_i}{dt} \\ &= v_B C_i + V_R \frac{dC_i}{dt} \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -kC_A C_B - v_B C_A / V_R \\ \frac{dC_B}{dt} &= -kC_A C_B + v_B (C_{Bin} - C_B) / V_R \\ \frac{dV_R}{dt} &= Fv_B \end{aligned} \right.$$

$$C_R = C_{A0} - C_A \quad \text{X}$$

$$C_R = \frac{V_{R0} C_{A0} - V_R C_A}{V_R}$$

$$t = 0, C_A = C_{A0}, C_B = 0; V_R = V_{R0}$$

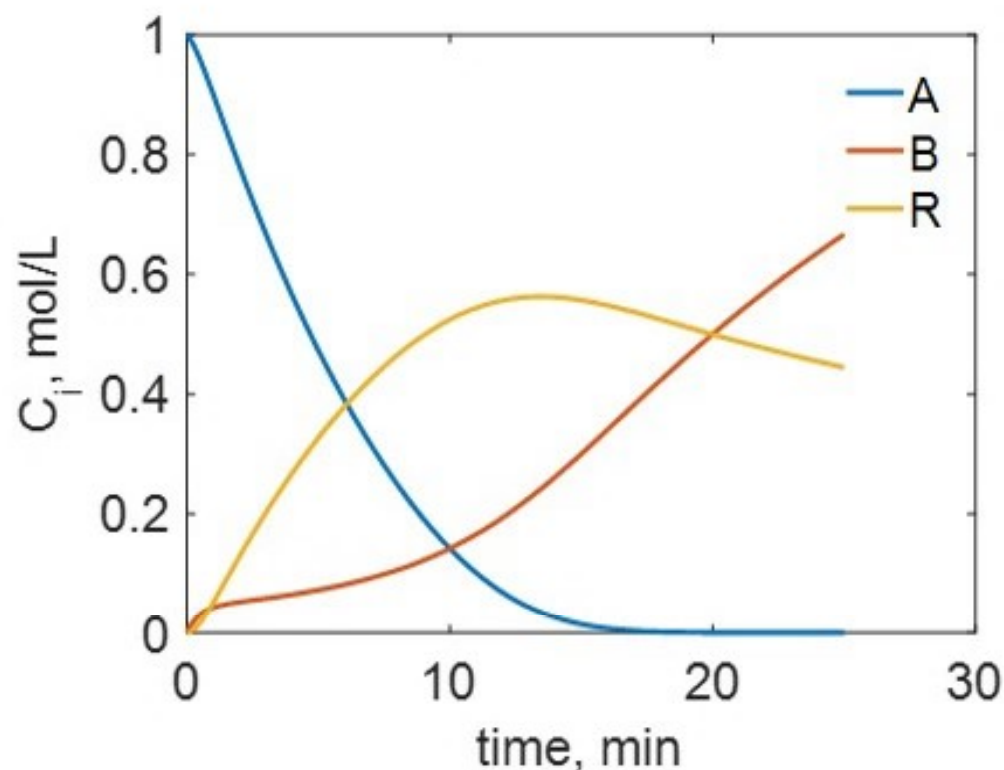
浓度不守恒，摩尔一定守恒



模型求解

```
function semi_batch_simple
clc;clear;
global k vB CBin
k=2; vB=0.5; CBin=2; CA0=1; CB0=0; VR0=10;
y0=[CA0 CB0 VR0]; tspan=[0 25];
[t,y]=ode45(@semibatch,tspan,y0);
R=(CA0*VR0-y(:,1).*y(:,3))./y(:,3);
plot(t,y(:,1),t,y(:,2),t,R,'LineWidth', 2)
set(gca,'FontSize',20);
xlabel('time, min','FontSize',20),ylabel('C_i,
mol/L','FontSize',20);
h=legend('A','B','R');set(h, 'Box', 'off');
```

```
function dydt=semibatch(t,y)
global k vB CBin
dydt(1)=-k*y(1)*y(2)-y(1)*vB/y(5);
dydt(2)=-k*y(1)*y(2)+(CBin-y(2))*vB/y(5);
dydt(3)=vB;
dydt=dydt';
```





给定任意反应速率方程，间歇反应器的转化率与反应时间关系你能写出来吗？

间歇反应器中进行A与B反应，动力学已知。B一次性加入反应釜，而A以一定的速率慢慢滴加。如何计算反应一段时间后的转化率？

如何测量和计算间歇反应器某一反应时刻的反应速率？

如果 $A+B$ 为常数， $A \cdot B$ 的最大值是多少？这是与自催化反应相关的一个问题。



Chemical Reaction Engineering

