

聚合物制备工程之核心

聚合反应工程

材料科学与工程学院

(4.1.3)





理想流动和理想反应器的设计

■ 理想反应器设计的基本原理

每一种反应器应该满足的三个基本要求：

- 提供反应物料进行反应所需要的容积，保证设备有一定的生产能力；
- 具有足够的传热面积，保证反应过程中热量的传递，使反应控制在最适宜的温度下进行；
- 保证参加反应物料的各种混合、分散要求。



理想流动和理想反应器的设计

- 进行化学反应时，动量、热量、与质量的传递对反应速率有直接的影响，所以在设计反应器时必须进行物料，热量及动量的衡算。
- 由于在有的反应器内，物料的浓度和温度是随着时间和空间的变化而变化的，要准确地建立物料衡算方程式，有必要先对时间或空间进行微分，然后再积分的方法进行计算。

物料衡算微分微元选取的两种方法：

- (1) 在一定的体积微元内（如管式反应器的情况下）；
 - (2) 在一定的时间微元内（如釜式反应器间歇操作）。
- 如果物料的浓度和温度在反应器内任何时间、任何空间处处相等（如混合良好的连续搅拌釜式反应器）。可以很方便地采用一个单位容积或整个反应器的容积作为物料衡算和热量衡算的对象而不必进行微积分。



理想流动和理想反应器的设计

1. 物料衡算

建立物料衡算的理论基础是质量守恒定律：

$$\text{输入量} - \text{输出量} - \text{反应量} = \text{累积量}$$

对于体积微元 (ΔV)，可写出着眼组分的物料衡算式为：

$$\left(\begin{array}{c} \text{反应物A的} \\ \text{流入速度} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{反应物A的} \\ \text{流出速度} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{反应物A由于反} \\ \text{应而消失速度} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{反应物A的} \\ \text{累积速度} \end{array} \right) = 0$$

- 对于间歇反应器：流入项与流出项都为零；
- 对于稳态操作的连续流动反应器：累积项为零；
- 对非稳态操作的连续流动反应器和半连续反应器：四项均不等于零

理想流动和理想反应器的设计

2. 热量衡算

热量衡算的依据是能量守恒定律：

$$\left(\begin{array}{c} \text{随物料流} \\ \text{入的热量} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{随物料流} \\ \text{出的热量} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{反应系统与外} \\ \text{界交换的热量} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{反应过程} \\ \text{的热效应} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{累积} \\ \text{热量} \end{array} \right) = 0$$

- 间歇操作第一，第二项为零；
- 稳态操作的连续流动反应器第五项为零；
- 非稳态操作的连续流动反应器及半连续操作反应器则式中所有各项均不为零。



理想流动和理想反应器的设计

化学反应器设计

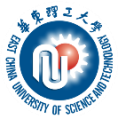


联立求解

物料衡算

热量衡算

化学反应动力学方程式



理想流动和理想反应器的设计

■ 理想化学反应器

■ 理想化学反应器的定义：

当反应器中没有任何传递过程的影响因素存在，反应的结果唯一地由化学因素决定时，就称它为理想化学反应器。

实践中性能和行为接近于这种理想化学反应器的两种反应器：

- 搅拌充分的间歇釜式反应器
- 连续流动的理想管式反应器

作为问题的另一方面，有时把无限偏离理想化学反应器的反应器也作为“理想”化学反应器，如：

- 搅拌充分的连续釜式反应器

理想流动和理想反应器的设计

较为接近的理想反应器模型

Batch (Batch stirring Tank Reactor)	PFR (Pipe Flow Reactor)	CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor)
无不同年龄粒子返混	无返混	不同年龄分子返混剧烈
$C=f(t)$	$C=f(l)$	$C=C_f$
加料时，同时加入；	加料处，同处加入；	加料处，同处加入；
某时刻，年龄相同；	任截面，年龄相同；	反应器内，返混均匀，年龄不同；
出料时，寿命一样	出料处，寿命一样	出料处，寿命不同
操作灵活		稳定敏感的反应
同一性不够	26	稳定性好

问题：什么是理想化学反应器？

理想化学反应器

定义

当反应器中没有任何传递过程的影响因素存在，反应结果唯一地由化学因素决定时，就称为理想化学反应器

实质

是否纯化学因素控制？
是否存在返混？（什么是返混？）

返混



不同时刻进入反应器的物料，或者说具有不同年龄的物料之间的相互混合



理想流动和理想反应器的设计

■ 间歇搅拌釜式反应器 (BSTR)

反应物料按一定配比一次加到反应器内，开动搅拌，使整个釜内物料的浓度和温度保持均匀，经过一定时间，反应达到规定转化率后，将物料排出反应器。

特点：

- 由于剧烈的搅拌，反应器内已达到分子尺度上的均匀，且反应器内浓度处处相等，因而排除了物质传递的问题。
- 由于反应器内具有足够强大的传热条件，反应器内各处温度始终相等，因而无需考虑反应器内的热量传递问题。
- 反应结果将唯一地由化学动力学所确定。反应器内物料的组成随反应时间不断改变，属非稳态操作。



理想流动和理想反应器的设计

3. 反应时间的确定

■ 对间歇反应器物料衡算

$$\left(\begin{array}{c} \text{物料A的} \\ \text{反应消失量} \end{array} \right) = - \left(\begin{array}{c} \text{物料A的} \\ \text{反应累积量} \end{array} \right)$$

■ 其中，物料A的消失量： $r_A V$

物料A的累积量：

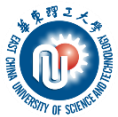
$$-\frac{dn_A}{dt} = -\frac{d[n_{A0}(1-x_A)]}{dt} = n_{A0} \frac{dx_A}{dt}$$

故：

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

恒容时：

$$r_A = \frac{n_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt} = C_{A0} \frac{dx_A}{dt}$$



理想流动和理想反应器的设计

积分之得：

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A}$$

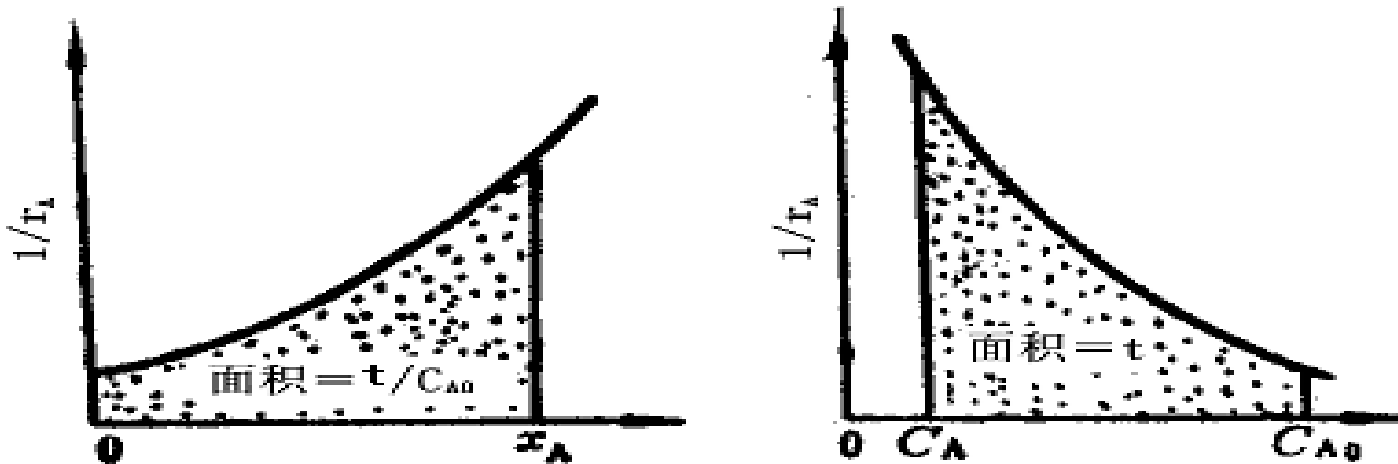
$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

代入上式：得

$$t = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}$$

理想流动和理想反应器的设计

间歇搅拌釜式反应器达到期望转化率（残余浓度）反应时间图解表达：
对于非整数级反应或大于二级的整数级反应，可以用图解积分求解：



恒容时间隙反应器的图解计算

理想流动和理想反应器的设计

对于一级反应

代入积分之得：

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad \text{或：} \quad C_A = C_{A0} e^{-kt}$$

如用转化率 x 表示：

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = kt$$

对于单一反应物的二级反应

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad \text{或：} \quad C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$$

如用转化率 x 表示：

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = C_{A0}kt$$

理想流动和理想反应器的设计

零级反应：反应速率不受反应物浓度影响的一类特殊的反应。

动力学方程式：

$$(-r_A) = k$$

当 $C_A > 0$ 时

$$(-r_A) = 0$$

当 $C_A = 0$ 时

当初始条件 $t=0$ 时， $C_A = C_{A0}$ 代入式 $t = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}$ ，积分：

$$kt = C_{A0} - C_A$$

当 $C_A > 0$ 时

$$x_A = \frac{kt}{C_{A0}}$$

当 $x_A < 1$ 时

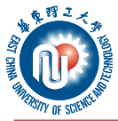
间歇不同反应级数的反应结果：

$n=0$	$kt = C_{A0} - C_{Af} = C_{A0}x_{Af}$	$C_{Af} = C_{A0} - kt$	$x_A = \frac{kt}{C_{A0}}$
$n=1$	$kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_{Af}} = \ln \frac{1}{1-x_{Af}}$	$C_{Af} = C_{A0}e^{-kt}$	$x_A = 1 - e^{-kt}$
$n=2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{x_A}{C_{A0}(1-x_A)}$	$C_{Af} = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$	$x_A = \frac{C_{A0}kt}{1 + C_{A0}kt}$



理想流动和理想反应器的设计

- 从以上整数级化学反应在间歇反应器中的基本设计方程式可以看到：
 - 一级反应 kt 组成无因次项，二级反应 $C_{A0}kt$ 组成无因次项；
 - 一级反应反应时间和 C_{A0} 无关，二级反应当 $C_A \ll C_{A0}$ 时， C_{A0} 对反应时间的影响可以忽略；
 - 一级反应和二级反应的反应时间主要消耗在反应末期，相当而言，二级反应比一级反应更甚。



理想流动和理想反应器的设计

例：对某液相反应，由实验求得的反应速度式为 $-r=kc(\text{kmol/h}\cdot\text{m}^3)$ ，将此反应在搅拌釜内进行等温间歇操作，已知反应速率常数 $k=1.8(\text{h}^{-1})$ ，A组份(分子量=40)的初浓度 $C_{A0}=2(\text{kmol/m}^3)$ ，求反应转化率达70%时所需反应时间。如辅助操作时间为30分钟，问平均每小时要处理100(kg)的A组份需要多大的反应器容积(如反应器的装料系数为0.8)?

理想流动和理想反应器的设计

答：(1) 达到转化率70%时所需反应时间：

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A} = \frac{1}{1.8} \ln \frac{1}{1-0.7} = 0.67h$$

反应周期： $T = 0.67 + 0.5 = 1.17h$

(2) 反应器容积

每小时处理物料体积流量： $v_0 = \frac{F_{A0}}{M \times C_{A0}} = \frac{100}{40 \times 2} = 1.25m^3 / h$

有效体积： $V_{\text{有效}} = v_0 T = 1.25 \times 1.17 = 1.46m^3$

实际体积： $V_{\text{实际}} = \frac{V_{\text{有效}}}{\phi} = \frac{1.46}{0.8} = 1.83m^3$

故平均每小时要处理100(kg)的A组份需要1.83立方米反应器容积。



理想流动和理想反应器的设计

■ 平推流反应器（理想管式反应器, PFR）

- 在反应器内径向具有严格均匀的速度分布且轴向没有任何混和。
- 实际反应器中的流动状况，只能是不同程度上接近于该种理想流动，管式反应器当其管长远大于管径时，较接近这种理想流动，故常习惯称为理想管式反应器。

平推流反应器的特点：

- 在正常情况下，它是连续定态操作，故在反应器的各个截面上，物料浓度不随时间而变化；
- 反应器内各处的浓度彼此未必相等，故反应速率随空间位置而变化；
- 由于反应器径向不存在浓度分布，反应速率随空间位置的变化将只限于轴向。

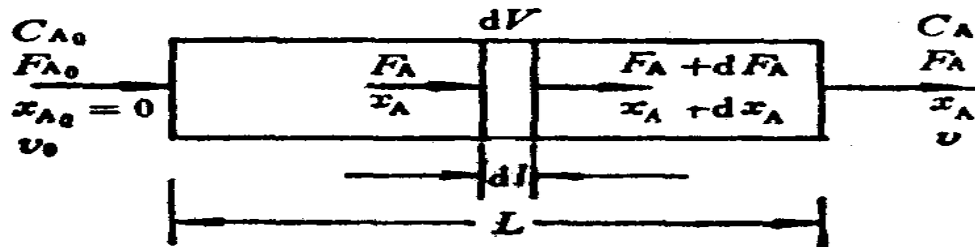
理想流动和理想反应器的设计

设：

反应物A进入dV的摩尔流量为 F_A ，

反应物A流出dV的摩尔流量为 $F_A + dF_A$ ，

由于反应而消失的A量为 $r_A dV$ 。



平推流反应器物料衡算示意图

$$\left(\begin{array}{c} \text{反应物A的} \\ \text{流入速度} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{反应物A的} \\ \text{流出速度} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{反应物A由于} \\ \text{反应的消失速度} \end{array} \right)$$

$$F_A = F_A + dF_A + r_A dV$$

即：

$$dF_A = d[F_{A0}(1 - x_A)] = -F_{A0} dx_A$$

$$F_{A0} dx_A = r_A dV$$

理想流动和理想反应器的设计

上式积分可得：

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A}$$

因为 $F_{A0} = v_0 C_{A0}$, v_0 是进料体积流量，上式可写成：

$$\frac{V}{v_0 C_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \quad \longleftrightarrow \quad \tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A}$$

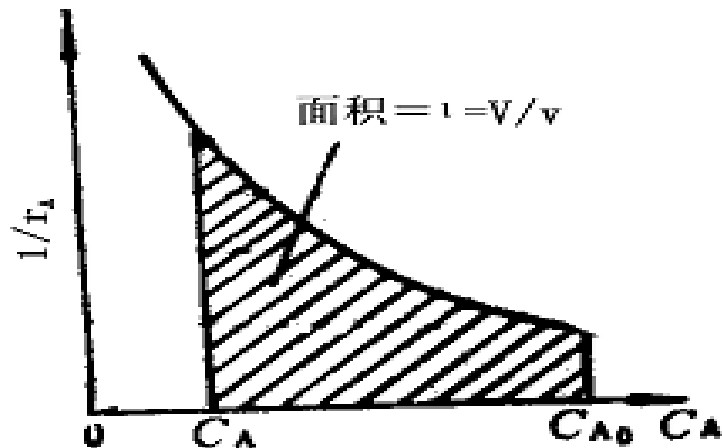
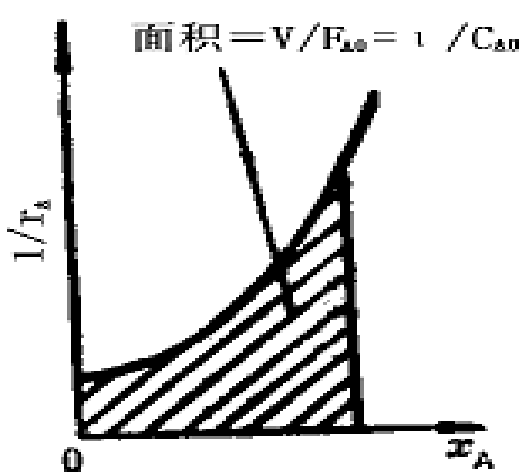
式中 τ 为停留时间，也即反应时间。

对于恒容过程，利用 $C_A = C_{A0} (1 - X_A)$ ，则上式可成为：

$$\tau = \frac{V}{v_0} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}$$

理想流动和理想反应器的设计

平推流反应器达到期望转化率（残余浓度）停留（反应）时间图解表达：
对于较复杂动力学式，其停留时间可采用图解积分的方法求解：



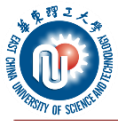
平推流反应器图解计算示意图

平推流反应器反应结果：

n=0	$k\tau_p = C_{A0} - C_{Af} = C_{A0}x_{Af}$	$C_{Af} = C_{A0} - k\tau_p$	$x_A = \frac{k\tau_p}{C_{A0}}$
n=1	$k\tau_p = \ln \frac{C_{A0}}{C_{Af}} = \ln \frac{1}{1-x_{Af}}$	$C_{Af} = C_{A0}e^{-k\tau_p}$	$x_A = 1 - e^{-k\tau_p}$
n=2	$k\tau_p = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{x_A}{C_{A0}(1-x_A)}$	$C_{Af} = \frac{C_{A0}}{1+C_{A0}k\tau_p}$	$x_A = \frac{C_{A0}k\tau_p}{1+C_{A0}k\tau_p}$



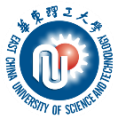
和BSTR一模一样



理想流动和理想反应器的设计

平推流反应器和间歇反应器的比较：

- 设计基本方程式形式完全相同，图解形式也相同；
- **恒容**化学反应达到相同转化率时，所需的反应时间是相等的，当反应器体积相等时，二者的生产能力也相同；
- 间歇反应器中物料是均匀混合属非稳态过程，而平推流反应器中物料没有返混，属稳态过程。
- 平推流反应器是连续操作的，不需要辅助时间。



理想流动和理想反应器的设计

例：在一容积为 2.5M^3 的间歇搅拌釜中进行均相反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ ，反应维持在 75°C 等温操作，实验测定反应速率为： $(-\text{r}_\text{A} = k\text{C}_\text{A}\text{C}_\text{B})$ ($\text{kmol/l}\cdot\text{s}$)， $k = 2.5$ ($\text{l}/\text{kmol}\cdot\text{s}$)。当反应物A和B的初始浓度均为 $\text{C}_{\text{A}0} = \text{C}_{\text{B}0} = 6$ (mol/l)，A的转化率为 $\text{X}_\text{A} = 0.9$ 时，该间歇搅拌釜每批可处理反应物A 为 7.536 kmol ，每批操作的辅助时间为 6 min 。今若把反应移到一个管内径为 100 mm 的理想管式反应器中进行，假定仍维持在 75°C 等温操作，且处理量与所要求达到的转化率不变，求所需管式反应器的长度？