

聚合物制备工程之核心

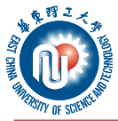
聚合反应工程

材料科学与工程学院

(4.2)

華東理工大學





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 $A+B\rightarrow P$ ，反应维持在 75°C 等温操作，实验测定反应速率为： $(-r_A=kC_A C_B)$ ($\text{kmol/l}\cdot\text{s}$)， $k=2.5$ ($\text{l/kmol}\cdot\text{s}$)。当反应物A和B的初始浓度均为 $C_{A0}=C_{B0}=6$ (mol/l)，A的转化率为 $X_A=0.9$ 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？



理想流动和理想反应器的设计

答：由于： $C_{A0} = C_{B0}$

所以： $-r_A = kC_A^2$

在间歇反应釜中进行所需反应时间：

$$t = \frac{x_A}{kC_{A0}(1-x_A)} = \frac{0.9}{2.5 \times 6 \times 10^{-3}(1-0.9)} = 600s = 10 \text{ min}$$

此反应时间应等于理想管式反应器中的停留时间。

在间歇反应釜中进行所需操作周期： $T = 10 + 6 = 16 \text{ min}$

进料流量： $v_0 = \frac{W}{T \times C_{A0}} = \frac{7.536}{16 \times 6 \times 10^{-3}} = 78.5 \text{ l/min}$

理想管式反应器有效体积： $V_{\text{有效}} = v_0 \times t = 78.5 \times 10 = 785 \text{ l} = 0.785 \text{ m}^3$

理想管式反应器所需的长度： $L = \frac{V_{\text{有效}}}{\frac{\pi}{4} D^2} = \frac{0.785}{\frac{3.14}{4} \times 0.1^2} = 100 \text{ m}$



理想流动和理想反应器的设计

■ 理想混合（全混流CSTR）反应器

反应物料连续加入反应器，瞬间反应器内物料混合并连续引出的连续操作釜式反应器。

实际连续流动搅拌釜式反应器接近全混流反应器。

特点：

- 充分的搅拌使反应釜内物料的浓度和温度不随时间而改变。
- 充分的搅拌使反应釜内物料的浓度和温度处处相等，并且等于反应器出口物料的浓度和温度 。

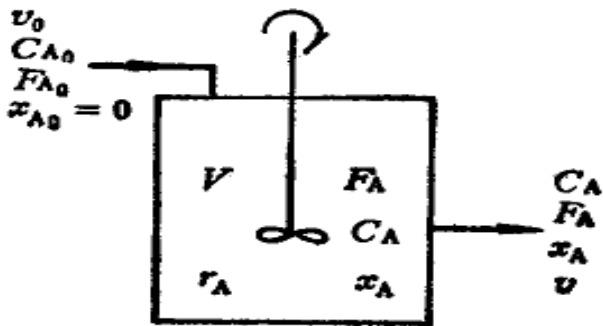
理想流动和理想反应器的设计



理想流动和理想反应器的设计

- 对连续流动釜式反应器进行物料衡算或热量衡算时就可把整个反应器作为一个整体来看待。

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



理想混合反应器物料衡算示意图

恒容时，反应物A的流入速度为： $v_0 C_{A0}$

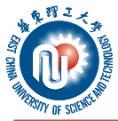
反应物A的流出速度为： $v_0 C_A$

反应物A由于反应的消失速度为： $r_A V$

故： $v_0 C_{A0} = v_0 C_A + r_A V$

整理后可得：

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{r_A} = \frac{C_{A0} x_A}{r_A}$$




理想流动和理想反应器的设计

和PFR一样，定态CSTR中： $A_{\text{积}}=0$

物料衡算（A组分）

$$V_0 C_{A0} - V_0 C_{Af} = V_R r_A = V_R (k C_{Af}^n)$$

根据接触时间的定义

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

$$k \tau_m = k \frac{V_R}{V_0} = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{C_{Af}^n} = \frac{C_{A0} x_{Af}}{C_{Af}^n}$$

（无积分形式）

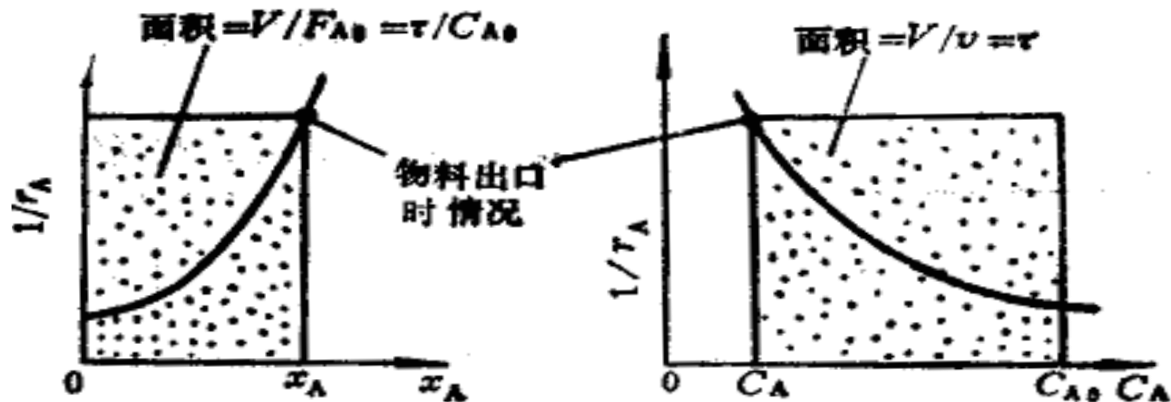
理想流动和理想反应器的设计

CSTR不同反应级数的结果

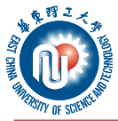
n=0	$k\tau_m = C_{A0} - C_{Af} = C_{A0}x_{Af}$	$C_{Af} = C_{A0} - k\tau_m$	$x_{Af} = \frac{k\tau_m}{C_{A0}}$
n=1	$k\tau_m = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{C_{Af}} = \frac{x_{Af}}{1 - x_{Af}}$	$C_{Af} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_m)}$	$x_{Af} = \frac{k\tau_m}{1 + k\tau_m}$
n=2	$k\tau_m = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{C_{Af}^2} = \frac{x_{Af}}{C_{A0}(1 - x_{Af})^2}$	$C_{Af} = \frac{C_{A0}(\sqrt{1 + 4C_{A0}k\tau_m} - 1)}{2C_{A0}k\tau_m}$	

理想流动和理想反应器的设计

全混流反应器达到期望转化率（残余浓度）平均停留时间图解表达：



理想混合反应器的图解计算示意图



理想流动和理想反应器的设计

在体积为 V_R 的CSTR中进行(0, 1, 2)级反应, $x_A=50\%$

- (1) 等温下移入等体积PFR中进行, $x_A=?$
- (2) CSTR体积扩大至6倍, $x_A=?$
- (3) PFR体积扩大至6倍, $x_A=?$

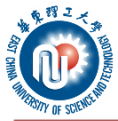
理想流动和理想反应器的设计

	$n = 2$	$n = 1$	$n = 0$
等体积PFR	$\frac{0.5}{(1 - 0.5)^2} = \frac{x_A}{1 - x_A}$ $x_A = 0.667$	$\frac{0.5}{1 - 0.5} = \ln \frac{1}{1 - x_A}$ $x_A = 0.63$	$x_A = 0.5$
CSTR体积扩大至6倍	$\frac{6 \times 0.5}{(1 - 0.5)^2} = \frac{x_A}{(1 - x_A)^2}$ $x_A = 0.75$	$6 \times \frac{0.5}{1 - 0.5} = \frac{x_A}{1 - x_A}$ $x_A = 6/7$	$6 \times 0.5 = x(?)$ $x_A \rightarrow 1$
PFR体积扩大至6倍	$\frac{6 \times 0.667}{(1 - 0.667)} = \frac{x_A}{1 - x_A}$ $x_A = 0.923$	$6 \times \ln \frac{1}{1 - 0.667} = \ln \frac{1}{1 - x_A}$ $x_A \rightarrow 1$	$6 \times 0.5 = x(?)$ $x_A \rightarrow 1$

结论：

(1) 等体积下， $x_A(\text{PFR}) > x_A(\text{CSTR})$

(2) 高级数的反应，返混对 x_A 影响显著



理想流动和理想反应器的设计

例： 等温下在体积为 V_R 的间歇反应器中，进行2级反应 $A \rightarrow R$ ， $t = 2h$ 时， $X_A = 0.8$

(1) 若改在CSTR中进行， $\tau_m = 2h$ ， $x_A = ?$

(2) 若改在CSTR中进行， $x_A = 0.8$ ，采取何措施？

解： (1)
$$\frac{0.8}{1-0.8} = \frac{x_A}{(1-x_A)^2} \Rightarrow x_A = 0.61$$

(2)
$$\frac{CSTR}{BSTR} = \frac{k\tau_m}{kt} = \frac{\frac{1}{C_{A0,1}} \frac{0.8}{(1-0.8)^2}}{\frac{1}{C_{A0,2}} \frac{0.8}{1-0.8}} = 5 \frac{C_{A0,1}}{C_{A0,2}}$$

① V_0 减少至1/5

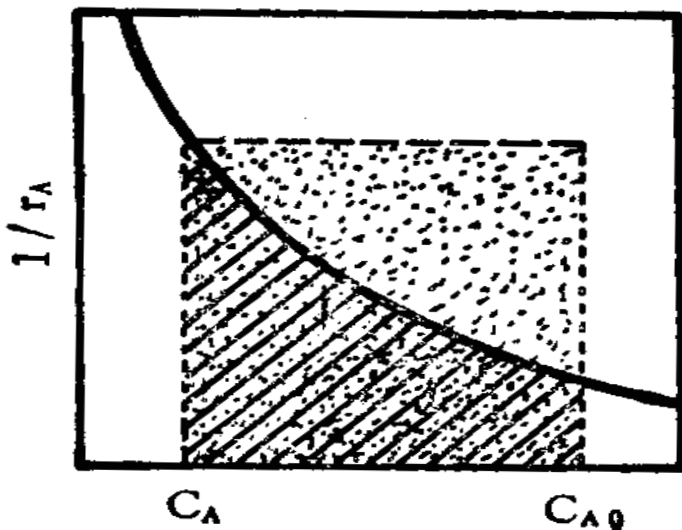
③ C_{A0} 增大至5倍

② V_R 增大至5倍

④ $T \uparrow$

理想流动和理想反应器的设计

■ 平推流反应器和全混流反应器达到相同转化率在反应器内停留时间比较



平推流反应器和全混流反应器达到相同转化率在反应器内停留时间比较

由此可知，只要反应动力学特征如图所示是一单调递减曲线，则在同样的操作条件下，若理想管式反应器和连续釜式反应器中进行同一反应，前者所需的停留时间总比后者来得小，或者说达到相同转化率理想管式反应器所需的体积总比连续釜式反应器要小。

理想流动和理想反应器的设计

不同级数时PFR和CSTR的反应体积比较

$$\frac{V_{Rm}}{V_{Rp}} = \frac{(V_0 / k) \left[(C_{A0} - C_{Af}) / C_{Af}^n \right]}{(V_0 / k) \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} dC_A / C_A^n} = \frac{(C_{A0} - C_{Af}) / C_{Af}^n}{\int dC_A / C_A^n} = \frac{x_{Af} / r_{Af}}{\int dx_A / r_A} = S_I / S_{II}$$

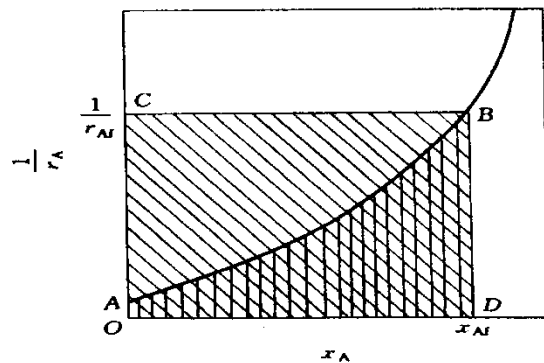


图 3-14 理想流动反应器体积比较

理想流动和理想反应器的设计

■ 多级串联理想混合反应器

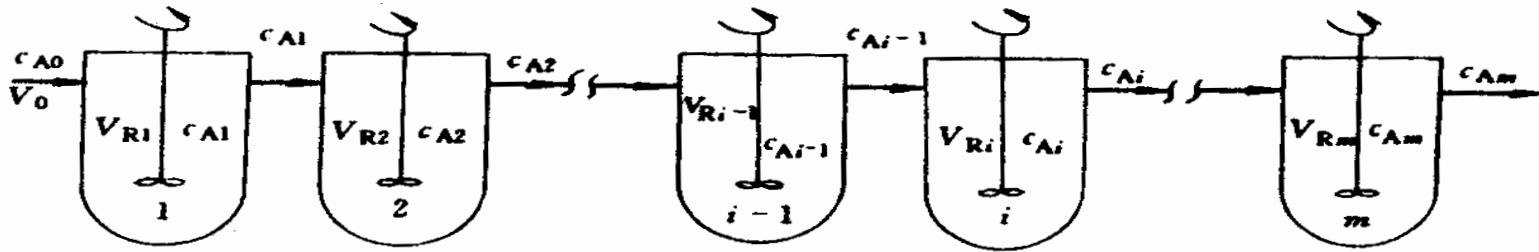


图 3-11 多级串联全混流反应器示意图

$C_{A0} - C_{Af}$ 分成几级降低，增大了浓差推动力

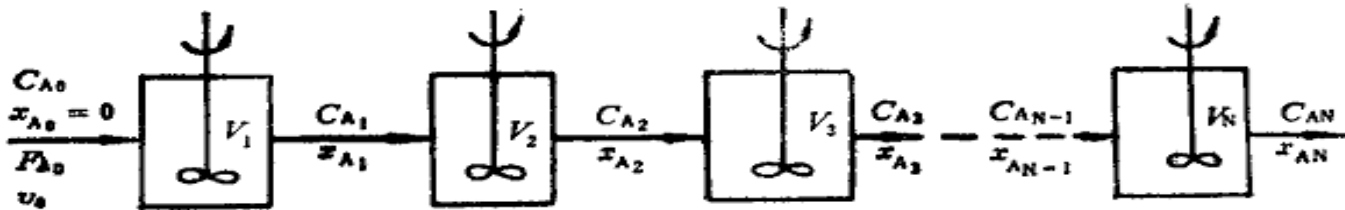
理想流动和理想反应器的设计

■ 多级串联理想混合反应器

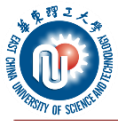
将数个体积相等（或不相等）的理想混合反应器串联起来操作。

假定反应在恒容稳态下进行，且各级反应器之间不存在返混，则可对第*i*级反应器中的A组份列出下面的物料衡算式：
$$v_0 C_{Ai-1} = v_0 C_{Ai} + r_{Ai} V_i$$

$$\text{或： } \tau_i = \frac{V_i}{v_0} = \frac{C_{Ai-1}}{r_{Ai}} = \frac{C_{A0}(x_{Ai} - x_{Ai-1})}{r_{Ai}}$$



多级串联理想混合反应器操作示意图



理想流动和理想反应器的设计

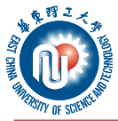
在多级串联理想混合反应器的设计中，通常需要计算下列四个参数中的一个：

1. 每级反应器的体积 V_i ；
2. 反应器的级数 N ；
3. 最终转化率 x_{AN} ；
4. 原料流量 v_0 。

计算方法： 1. 代数法（动力学方程式简单）；
2. 图解法（动力学方程式复杂或无其代数式）。

计算依据： $\left\{ \begin{array}{l} \text{操作曲线： } r_{Ai} = -\frac{1}{\tau} C_{Ai} + \frac{1}{\tau} C_{Ai-1} \\ \text{动力学方程曲线：} \end{array} \right.$

计算中的简化，假定： 1. 各釜体积相同；（各釜操作曲线相同）
2. 各釜温度相同；（各釜动力学曲线相同）



理想流动和理想反应器的设计

1. 代数法

以等温一级反应为例： $r_{Ai} = kC_{Ai}$

第一级反应器： $\tau_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{r_{A1}} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{kC_{A1}} \quad C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau_1}$

第二级反应器： $C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + k\tau_2} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$

第 N 级反应器： $C_{AN} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2) \dots (1 + k\tau_N)} = \frac{C_{A0}}{\prod_{i=1}^N (1 + k\tau_i)}$

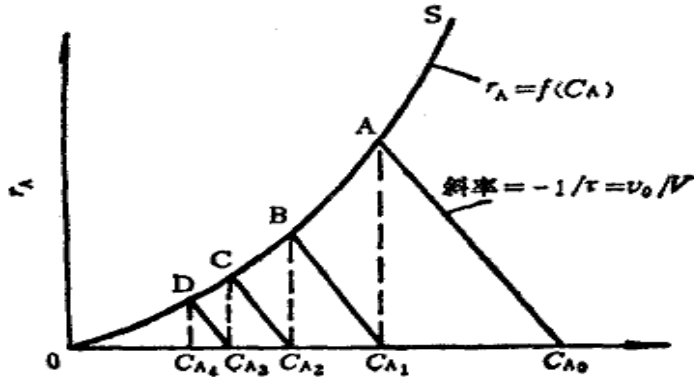
当各釜的容积 V_i 相等时，则： $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N = \tau$

所以： $C_{AN} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_N)^N}$

或： $x_{AN} = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau_N)^N}$

理想流动和理想反应器的设计

2. 图解法



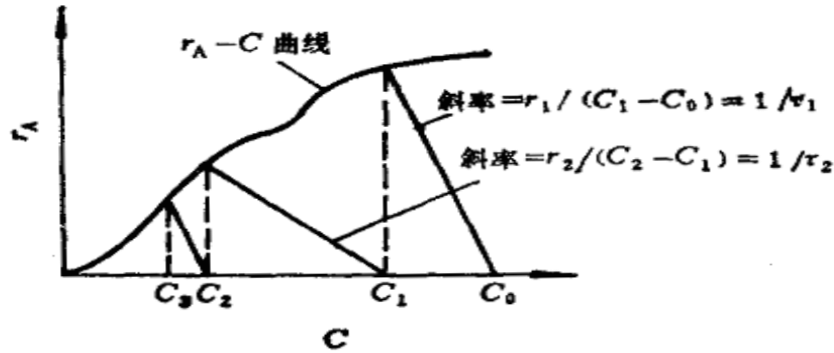
多级串联理想混合反应器的图解计算

四种计算情况：

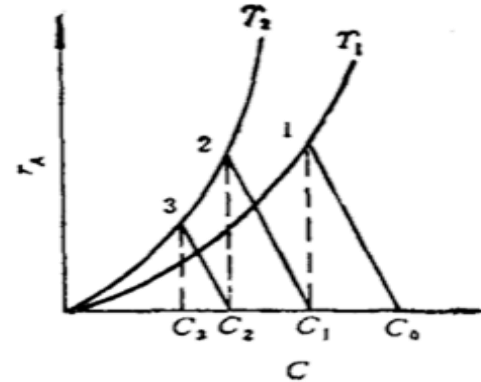
- (1) 已知 N 、 V 、 v_0 、 C_{A0} , 求 C_{AN} ;
- (2) 已知 C_{AN} 、 V 、 v_0 、 C_{A0} , 求 N ;
- (3) 已知 N 、 C_{AN} 、 v_0 、 C_{A0} , 求 V (试差);
- (4) 已知 N 、 V 、 C_{AN} 、 C_{A0} , 求 v_0 (试差);

理想流动和理想反应器的设计

■ 多级串联理想混合反应器非简化条件下的图解计算：



体积不相等的图解法



温度不相等的图解法

理想流动和理想反应器的设计

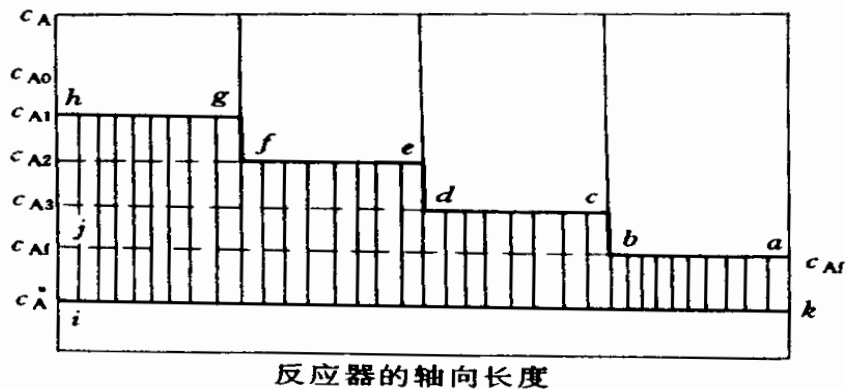


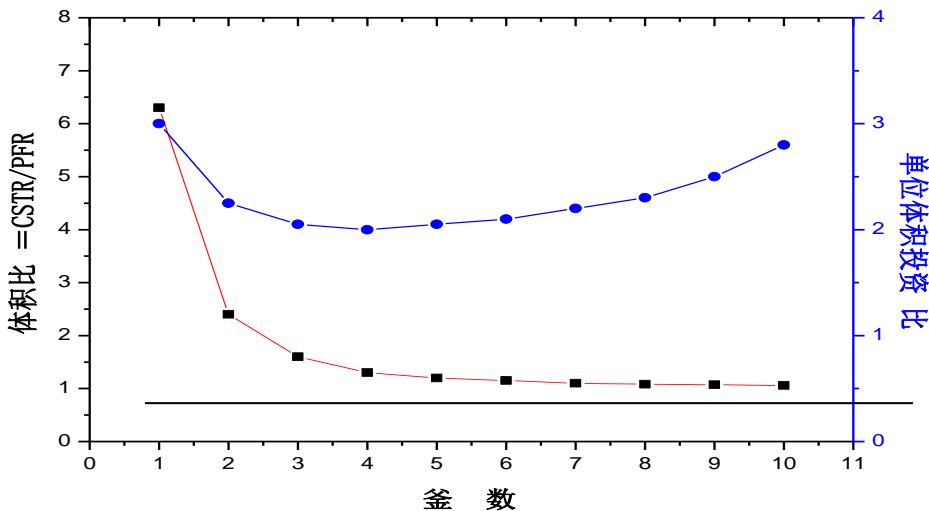
图 3-10 多级串联全混流反应器的推动力

得出：当串联的CSTR越多，越接近PFR
工程上， >6 时，已接近PFR

理想流动和理想反应器的设计

- 多级串联理想混合反应器反应器个数确定原则：
- 随着串连反应器个数的增加，反应器的总体积效率趋于平推流反应器；
- 反应器的投资大约是单釜体积的0.6次方成正比。

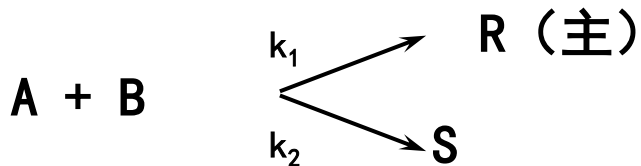
从图中可以看出，最小值所对应的釜数为3~6个，实际生产中串连釜数也在这个范围内。



理想流动和理想反应器的设计

■ 复合反应对反应器的型式和操作的要求：

平行反应的优化



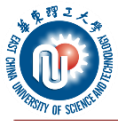
平行反应速率方程

$$r_R = k_1 C_A^{a1} C_B^{b1}$$

$$r_S = k_2 C_A^{a2} C_B^{b2}$$

对比速率

$$\alpha = r_R / r_S = \frac{k_1 C_A^{a1} C_B^{b1}}{k_2 C_A^{a2} C_B^{b2}}$$



理想流动和理想反应器的设计

1. 优化的温度和浓度效应

T、C效应

$$S = r_R / (r_R + r_S) = \alpha / (1 + \alpha)$$

$$\alpha = \frac{k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1}}{k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2}} = \frac{k_1^0}{k_2^0} e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}} C_A^{a_1 - a_2} C_B^{b_1 - b_2}$$

T效应:

$E_1 > E_2$, $T \uparrow$, $\alpha \uparrow$, 活化能高的反应好

$E_1 < E_2$, $T \downarrow$, $\alpha \uparrow$, 活化能低的反应好

理想流动和理想反应器的设计

C效应:

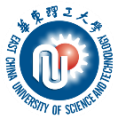
$$\alpha = \frac{k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1}}{k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2}} = \frac{k_1^0}{k_2^0} e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}} C_A^{a_1 - a_2} C_B^{b_1 - b_2}$$

$a_1 > a_2$, $C_A \uparrow$, $\alpha \uparrow$, C_A 高一些好

$a_1 < a_2$, $C_A \downarrow$, $\alpha \uparrow$, C_A 低一些好

$b_1 > b_2$, $C_B \uparrow$, $\alpha \uparrow$, C_B 高一些好

$b_1 < b_2$, $C_B \downarrow$, $\alpha \uparrow$, C_B 低一些好



理想流动和理想反应器的设计

2. 平行反应的工程优化

手段

操作条件：T、C

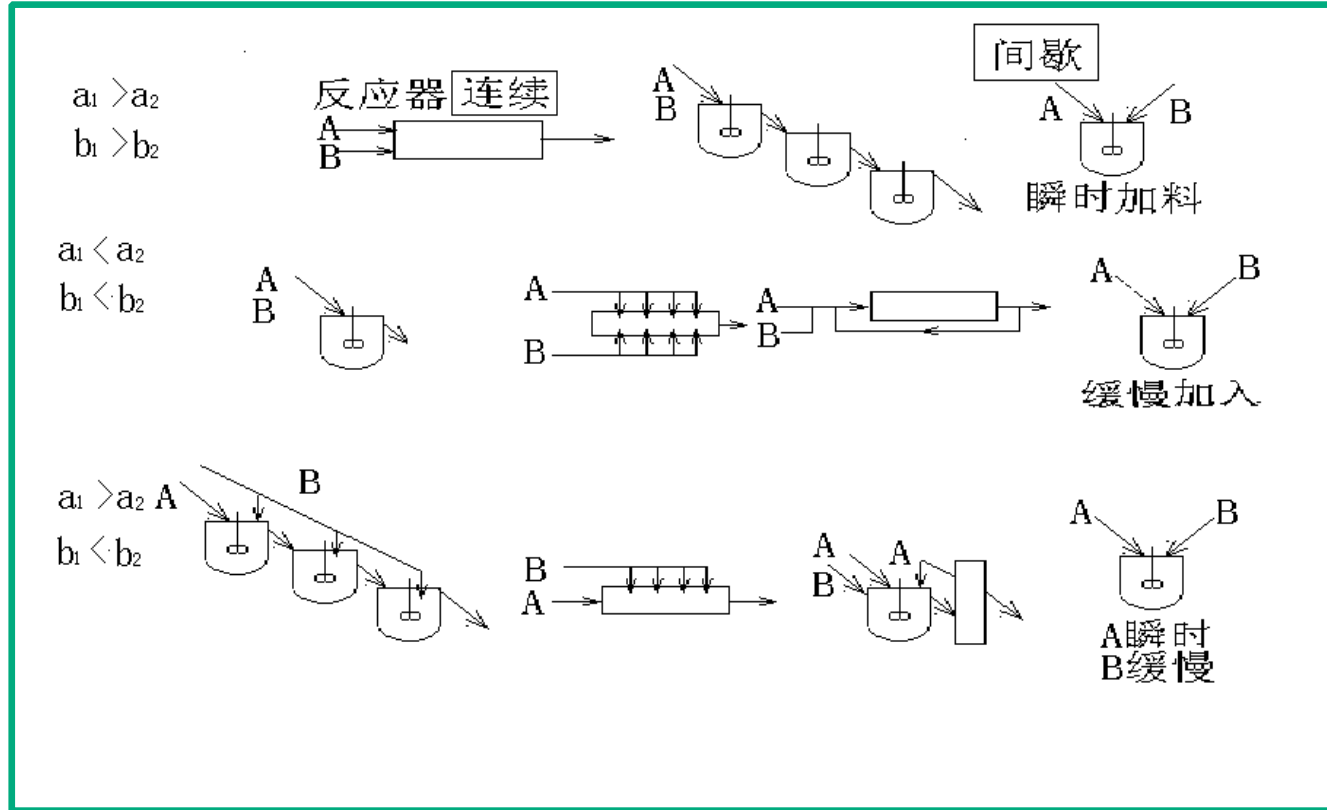
操作方式：如何加料

反应器类型：PFR? CSTR?

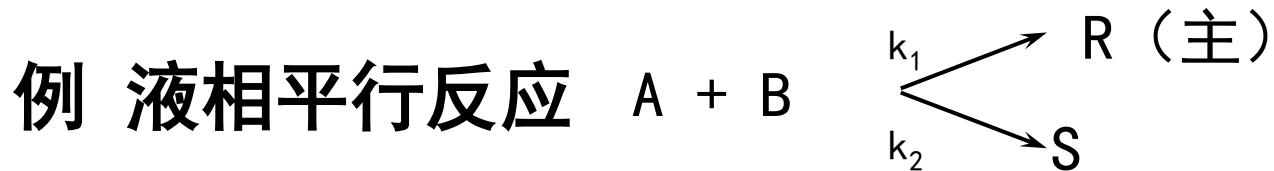
操作方式，反应器

$a_1 > a_2$	$a_1 < a_2$	$a_1 > a_2$
$b_1 > b_2$	$b_1 < b_2$	$b_1 < b_2$
希望 C_A 、 C_B 都高	C_A 、 C_B 都低	C_A 高、 C_B 低

理想流动和理想反应器的设计



理想流动和理想反应器的设计



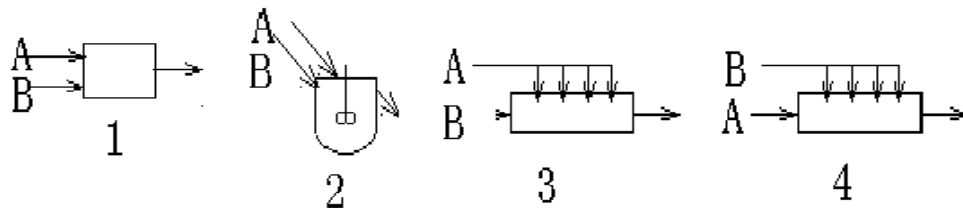
$$V_A = V_B, C_{AI} = C_{BI} = 20 \text{ mol/l}$$

$$x_A = x_B = 90\%$$

$$r_R = 1 \cdot C_A \cdot C_B^{0.3} [\text{mol/l} \cdot \text{h}]$$

$$r_S = 1 \cdot C_A^{0.5} \cdot C_B^{1.8} [\text{mol/l} \cdot \text{h}]$$

判断四种加料方式的优劣，在PFR和CSTR中的R的收率计算？



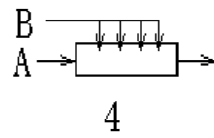
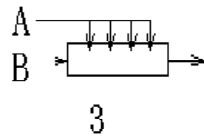
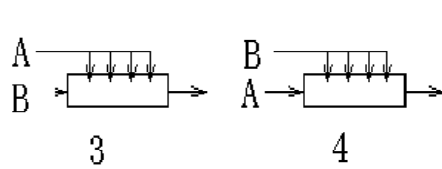
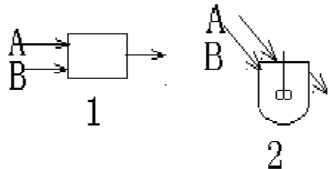
理想流动和理想反应器的设计

解：

定性分析

$$\alpha = C_A^{0.5} C_B^{-1.5}$$

$$a_1 > a_2, \quad b_1 < b_2$$



A 需高浓度，B需低浓度

4优于1优于2优于3

定量计算PFR

$$\alpha = C_A^{-1},$$

$$S = 1/(1 + C_A)$$

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

$$= \frac{\int_{10}^1 \frac{-dC_A}{1 + C_A}}{10 - 1}$$

$$= [\ln(C_A + 1)]_{C_{A0}}^{C_{Af}} / 9$$

$$= 0.19$$

$$C_{Rf} = 1.7$$

$$C_{Sf} = 9 - 1.7 = 7.3$$

$$Y = 0.17$$

理想流动和理想反应器的设计

定量计算CSTR

$$\alpha = C_A^{0.5} C_B^{-1.5} = C_A^{-1}$$

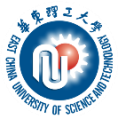
$$S = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = \frac{1}{1 + C_A}$$

$$\bar{S} = \frac{C_{Rf}}{C_{A0} - C_{Rf}} = \frac{1}{1 + C_{Af}} = \frac{1}{2}$$

$$C_{Af} = 1, C_{Bf} = 1$$

$$C_{Rf} = (10 - 1) / 2 = 9 / 2$$

$$Y = C_{Rf} / C_{A0} = 0.45$$

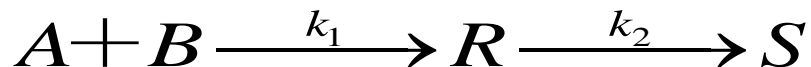


理想流动和理想反应器的设计

连串反应的优化

串联反应的特征

1. 基本模式



2. 速率方程的表示

条件：各步反应均为一级反应

理想流动和理想反应器的设计

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A,$$

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

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R,$$

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

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R,$$

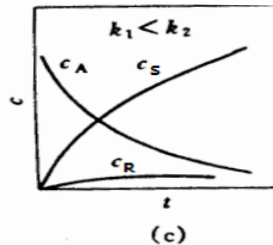
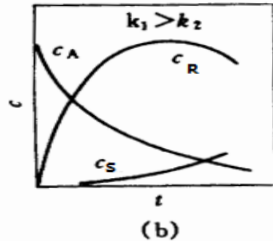
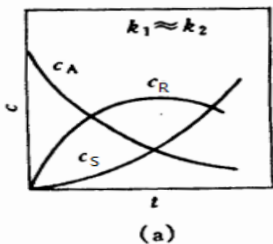
$$C_S = C_{A0} - C_R - C_A$$



$$S = \frac{r_R}{r_A} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_{20} e^{-E_2/RT} C_R}{k_{10} e^{-E_1/RT} C_A}$$

理想流动和理想反应器的设计

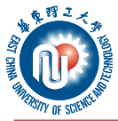
3. 连串反应的浓度分布：



连串反应的温度和浓度效应



$$\begin{aligned} \frac{r_R}{r_S} &= \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_2 C_R} = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_R} - 1 = \frac{k_{10} e^{-E_1/RT} C_A}{k_{20} e^{-E_2/RT} C_R} - 1 \\ &= \frac{k_{10}}{k_{20}} \exp\left(\frac{-(E_1 - E_2)}{RT}\right) \frac{C_A}{C_R} - 1 \end{aligned}$$



理想流动和理想反应器的设计

温度效应:

$E_1 > E_2$, $T \uparrow$, $r_R/r_S \uparrow$;

$E_1 < E_2$, $T \downarrow$, $r_R/r_S \uparrow$ 。

浓度效应:

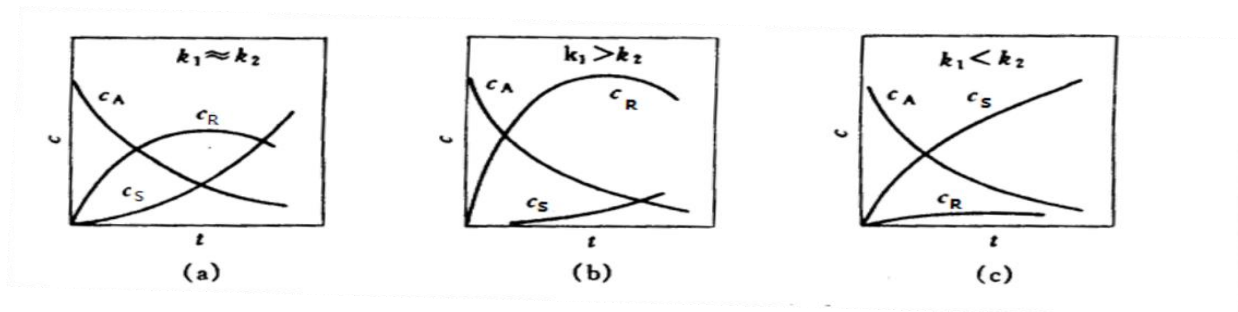
$C_A \uparrow$, $r_R/r_S \uparrow$

反应器与加料方式: (1) PFR优于CSTR; (2) 多个CSTR串联;
(3) 返混有害; (4) 不追求高的 x_A 。

理想流动和理想反应器的设计

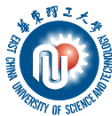
最佳反应时间：

串联反应的最佳反应时间(空时)与最大收率



从图中可以看出： C_R 必有最大值，对应 t 的为最佳反应时间 t_{opt}

同时，连串反应中，平均 S 随 x 的升而降，所以， $Y=S \times x$ 必有一个极大值，必须控制好反应时间



4. 1. 3连续流动反应器的停留时间分布

■ 连续流动反应器中的返混和停留时间分布

返混：连续反应器中各微元的停留时间是各不相同的，彼此产生混合，返混就是这种不同停留时间微元间的混合。

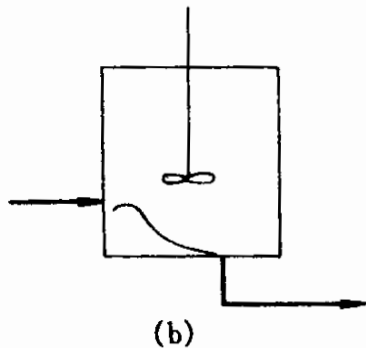
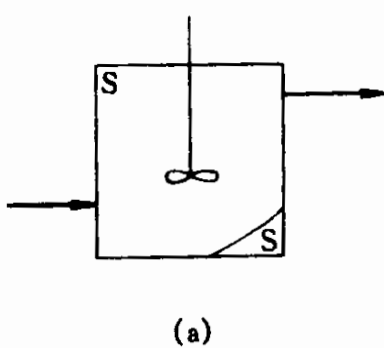
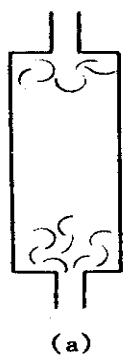
返混的含义：

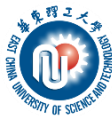
- (1) 返混是不同停留时间物料之间的混合；
- (2) 返混是过程连续化之后产生的现象；
- (3) 返混使物料之间产生停留时间分布，返混使反应器内反应物浓度下降，产物浓度上升。

连续流动反应器的停留时间分布

造成返混的主要原因：

- (1) 由于物料与流向相反的运动所造成。
- (2) 由于不均匀的速度分布所引起。
- (3) 由于反应器结构所引起的死角、短路、沟流、旁路等。





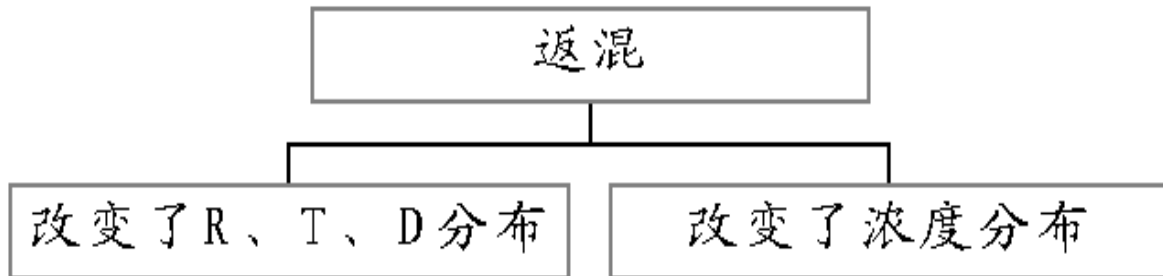
连续流动反应器的停留时间分布

返混不能用一数量来表示，但停留时间分布可以定量的进行测定。

如何观测与度量返混

如何描述非理想流动

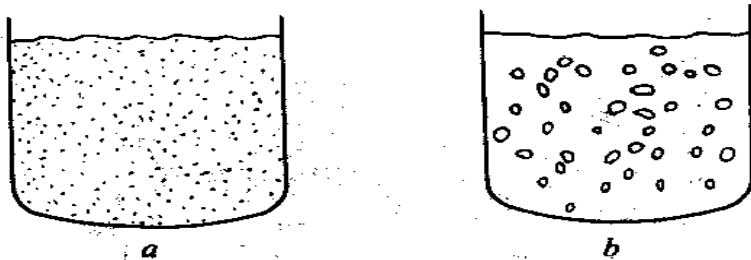
概念：停留时间，停留时间分布



连续流动反应器的停留时间分布

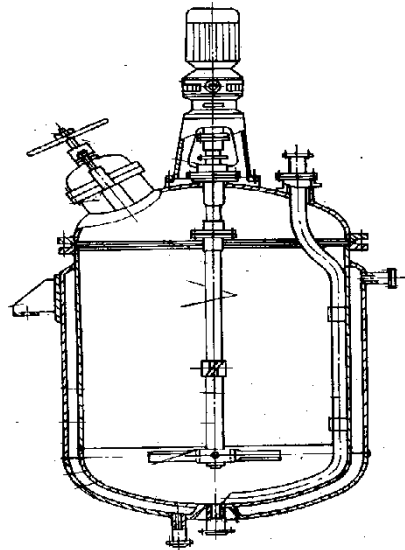
连续反应器中物料混合状态分析

- 按混合对象的年龄可以把混合分成两种：
 - (1) 同龄混合：相同年龄物料之间的混合
 - (2) 返混：不同年龄物料之间的混合
- 按混合尺度的大小混合也可分为两种类型：
 - 宏观混合：设备尺度上的混合
 - 微观混合：物料微团尺度上的混合



混合的机理

- 总体流动：搅拌器旋转时使釜内液体产生一定途径的循环流动
- 设备尺度上的宏观均匀
- 高速旋转的旋涡与液体微团产生相对运动和剪切力
- 更小尺度上的均匀
- 分子扩散
- 微团最终消失
- 微观均匀



连续流动反应器的停留时间分布

分布密度与分布函数

全混流反应器：	机械混合最大	逆向混合最大	返混程度无穷大
平推流反应器：	机械混合为零	逆向混合为零	返混程度等于零
间歇反应器：	机械混全最大	逆向混合为零	返混程度等于零

反应器内的返混程度不同—停留时间不同—浓度分布不同—反应速率不同—反应结果不同—生产能力不同

非理想流动反应器：介于两种理想情况之间

停留时间是随机变量，因此停留时间分布是一种概率分布。



连续流动反应器的停留时间分布

■ 停留时间分布的表示方法

1. 停留时间分布的密度函数

假若进入反应器的物料有 N 份物料，停留时间为 $t \rightarrow t + \Delta t$ 的只有 ΔN 份物料，则停留时间为 $t \rightarrow t + \Delta t$ 的物料占进料物料的分率为：

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\text{停留时间为 } t \rightarrow t + \Delta t \text{ 的物料}}{\text{进入反应器的物料}}$$

连续流动反应器的停留时间分布

假设在一连续流动系统中，由实验测定停留时间分布：

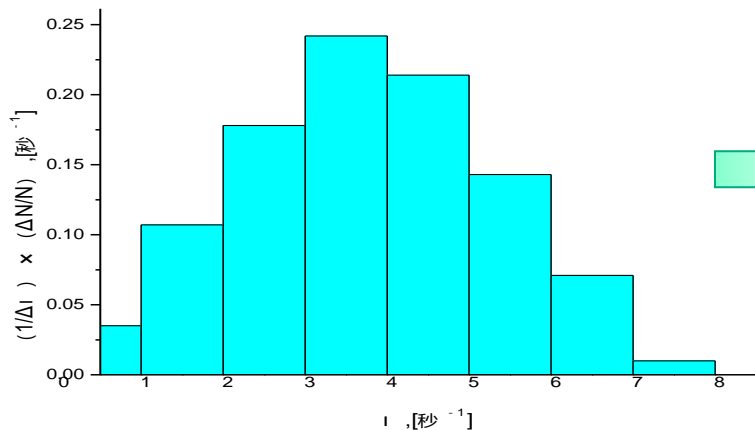
表 连续流动系统中不同停留时间范围物料的分率

停留时间范围 $t \rightarrow t + \Delta t$ (秒)	分率 $\frac{\Delta N}{N}$	停留时间范围 $t \rightarrow t + \Delta t$ (秒)	分率 $\frac{\Delta N}{N}$
0~1	0. 035	4~5	0. 214
1~2	0. 107	5~6	0. 143
2~3	0. 178	6~7	0. 071
3~4	0. 242	7~8	0. 010
	$\sum \frac{\Delta N}{N}$		1

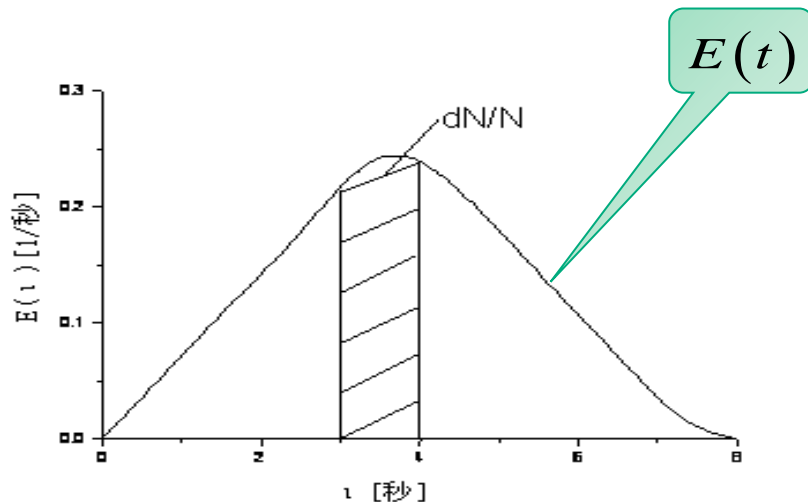
连续流动反应器的停留时间分布

在直角坐标中，以停留时间为横坐标，用面积大小来表示表中的分率所以图中的纵坐标是 $\frac{1}{\Delta t} \left(\frac{\Delta N}{N} \right)$ ，时间间隔 Δt 为一秒：

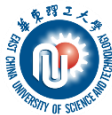
当 $t \rightarrow t + \Delta t$ \longrightarrow $t \rightarrow t + dt$



用 $\frac{\Delta N}{N}$ 表示的停留时间分布



用停留时间分布函数表示的停留时间分布



连续流动反应器的停留时间分布

在上图中 停留时间为 $t \rightarrow t+dt$ 的物料在进料总量中的分率 $\frac{dN}{N}$ 是曲线下方 $t \rightarrow t+dt$ 间的面积，即图中阴影部分，即：

$$\frac{dN}{N} = E(t) dt$$

停留时间在 $t_1 \rightarrow t_2$ 的物料在总进料量中的分率为：

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{t_2}^{t_1} E(t) dt$$

归一化特性：
$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

注意： $E(t)$ 的大小并不直接代表分率，而 $E(t)$ 曲线下方在 $t \rightarrow t+dt$ 间的面积，即 $E(t) dt$ 才是 $\frac{dN}{N}$ 分率的大小。



连续流动反应器的停留时间分布

1. 无因次化处理

用一元因次单位来表示时间，即：
$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{tV}{V_R}$$

式中： θ ——无因次时间

这样，就有：
$$d\theta = \frac{dt}{\bar{t}}$$

由于：
$$E(t)dt = E(\theta)d\theta$$

所以：
$$E(\theta) = \bar{t}E(t)$$

这里，E函数的归一化特性可以表示成：

$$\int_0^{\infty} E(\theta)d\theta = 1$$



连续流动反应器的停留时间分布

2. 累积停留时间分布函数

如果需要计算在 $0 \rightarrow t$ 时间段内已经流出系统物料占总物料的分率，即

$$t_1=0, \quad t_2=t。$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_0^t E(t) dt$$

这个分率和停留时间 t 的函数关系。这个函数关系可以称为累积停留时间分布函数。累积停留时间分布函数通常用 $F(t)$ 表示，即：

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



连续流动反应器的停留时间分布

3. 停留时间分布密度函数和累积停留时间分布函数的关系

在同一流动系统中：

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

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

累积停留时间分布函数本身是无因次的。

$$F(\theta) = \int_0^\theta E(\theta) d\theta$$

连续流动反应器的停留时间分布

■ 停留时间分布的测定

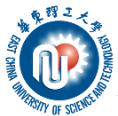
“刺激—感应” 技术：

在系统的人口处输入一个讯号、然后在出口处分析讯号的变化。这样就可以得到确定停留时间分布所需的数据。

输入讯号一般采用示踪剂，通常使用的示踪物质为有色物质、导电性物质、放射性物质等。

对示踪物的要求：

- 不与主体流体发生化学反应；
- 不被萃取、本身不挥发；
- 对主体流体的流动没有影响；
- 在低浓度下能有效的检知。



连续流动反应器的停留时间分布

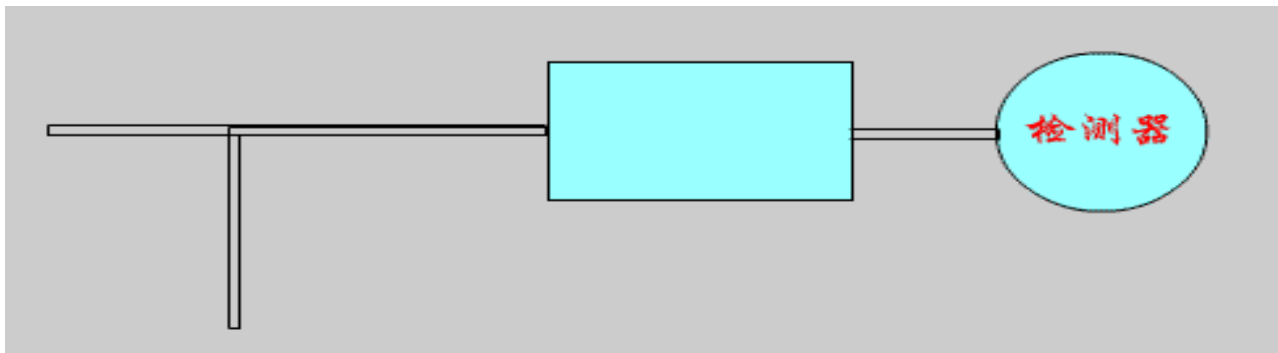
■ 停留时间分布测定的两种方法：

(1) 阶跃示踪法

(2) 脉冲示踪法

连续流动反应器的停留时间分布

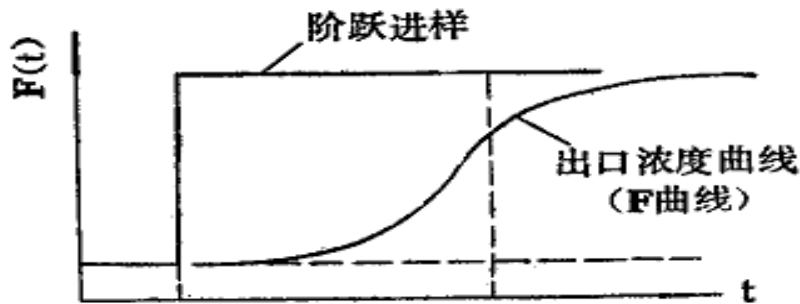
(1) 阶跃示踪法



使物料以稳定的流量 V 通过体积为 V_R 的反应器，然后在某个瞬间 $t=0$ 时，将其切换为浓度为 C_0 的示踪剂，并保持流量不变，同时开始测定出口处示踪剂浓度随时间的变化。

连续流动反应器的停留时间分布

(1) 阶跃示踪法



阶跃讯号响应曲线

待测定系统稳定后，将原来反应器中流动的流体切换为另一种含有示踪剂的流体。一直保持到实验结束，并保持切换而后流体流量不变。

开始时，出口流体中有示踪剂流体的分率很小，随着时间的推延，有示踪剂流体在出口流体中的分率不断增加，当 $t \rightarrow \infty$ 时，分率趋于1。