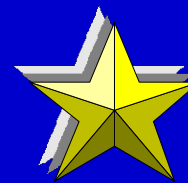




## 2 复合反应与反应器选型

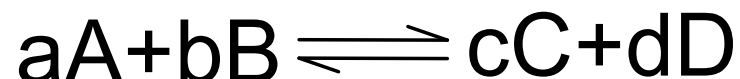


**复合反应定义：** 反应体系中同时发生两个或两个以上化学反应时，称该反应过程为复合反应过程

**复合反应基础类别：**

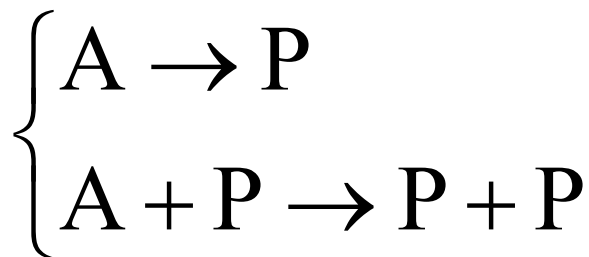
可逆反应、自催化反应  
平行反应、连串反应

可逆反应



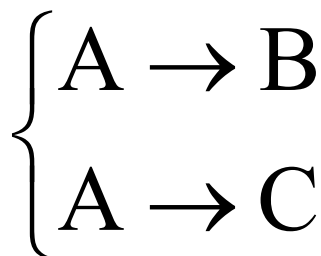
正/逆反应  
均显著进行

自催化反应



产物能自动加快反应的进行(催化剂?), 多出现在生化反应中

平行反应



反应物同时进行 $\geq 2$ 个反应。  
取代、加成和分解反应

连串反应

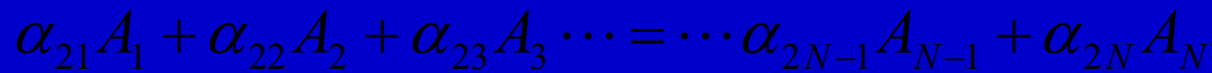
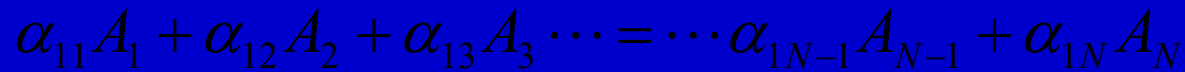


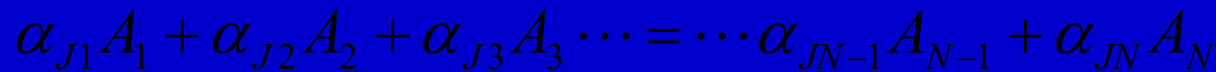
产物进一步反应。  
水解、卤化、氧化等

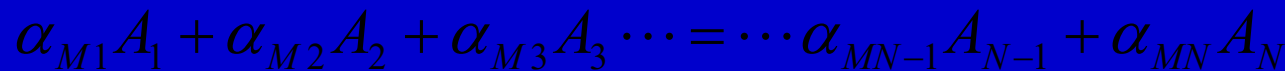
复合反应中组分生成速率的求取：组分I的生成速率等于其在各个反应中的生成速率的代数和

复合反应及其速率表达

不失一般性，对 $N$ 个 $A_I$ 物种参与的 $M$ 个反应的复杂反应系统（ $J$ -反应），化学反应方程式为：



$$\vdots$$


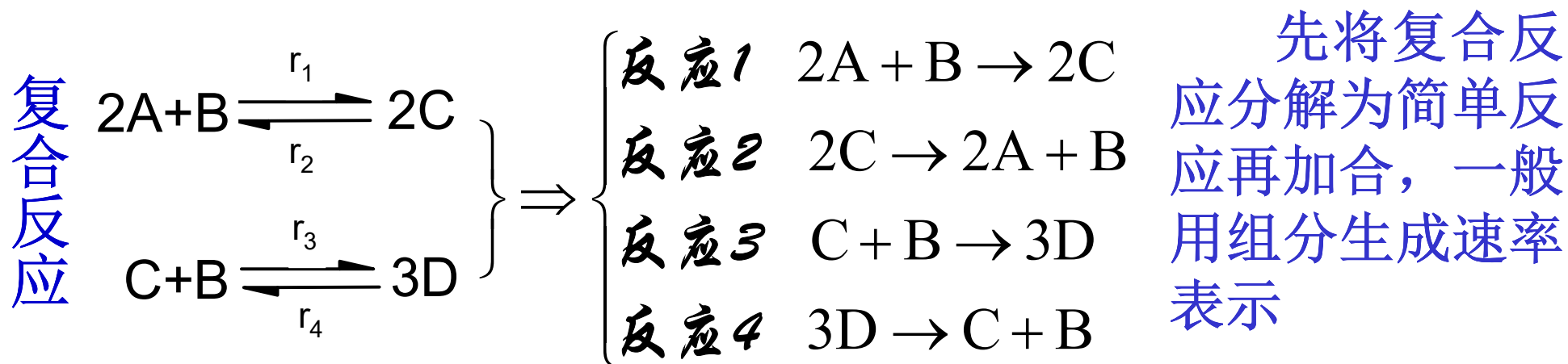
$$\vdots$$


移项得化学计量关系（文献常见形式）

$$\sum_{I=1}^N \alpha_{JI} A_I = 0, (J=1, 2, \dots, M) \quad \text{或} \quad \sum_{J=1}^M \sum_{I=1}^N \alpha_{JI} A_I = 0$$

$\alpha_{JI}$ —计量系数，反应物为“—”，生成物为“+”（得到为正，失去为负）

# ◆ 复合反应过程的动力学方程



遵从关系

$$\begin{cases}
 r_1 = \frac{r_{A_1}}{-2} = \frac{r_{B_1}}{-1} = \frac{r_{C_1}}{2} = k_1 c_A^2 c_B \\
 r_2 = \frac{r_{C_2}}{-2} = \frac{r_{A_2}}{2} = \frac{r_{B_2}}{1} = k_2 c_C^2 \\
 r_3 = \frac{r_{C_3}}{-1} = \frac{r_{B_3}}{-1} = \frac{r_{D_3}}{3} = k_3 c_C c_B \\
 r_4 = \frac{r_{D_4}}{-3} = \frac{r_{C_4}}{1} = \frac{r_{B_4}}{1} = k_4 c_D^3
 \end{cases}
 \Rightarrow
 \begin{cases}
 r_A = \sum_{i=1}^4 r_{A_i} = -2r_1 + 2r_2 \\
 r_B = \sum_{i=1}^4 r_{B_i} = -r_1 + r_2 - r_3 \\
 r_C = \sum_{i=1}^4 r_{C_i} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 + r_4 \\
 r_D = \sum_{i=1}^4 r_{D_i} = 3r_3 - 3r_4
 \end{cases}$$

组分I的生成速率:

$$r_I = \sum_{J=1}^M \alpha_{JI} r_{JI} \quad J=1, 2, \dots, M$$

工业实际: 物理与化学过程的综合效应

物理过程的影响: 不改变化学反应过程的动力学规律

流动状况分布 (停留时间分布)

组分浓度分布

温度分布

压力分布等

反应过程与反应器之间的相互匹配

**BR & PFR**设计方程无本质差异 (参变量**t** & 位置)

讨论类别: **PFR & CSTR**

## 2.1 单一不可逆反应过程与反应器选型

### 2.1.1 *PFR*和*CSTR* 的比较 (n级反应 $A \rightarrow P$ )

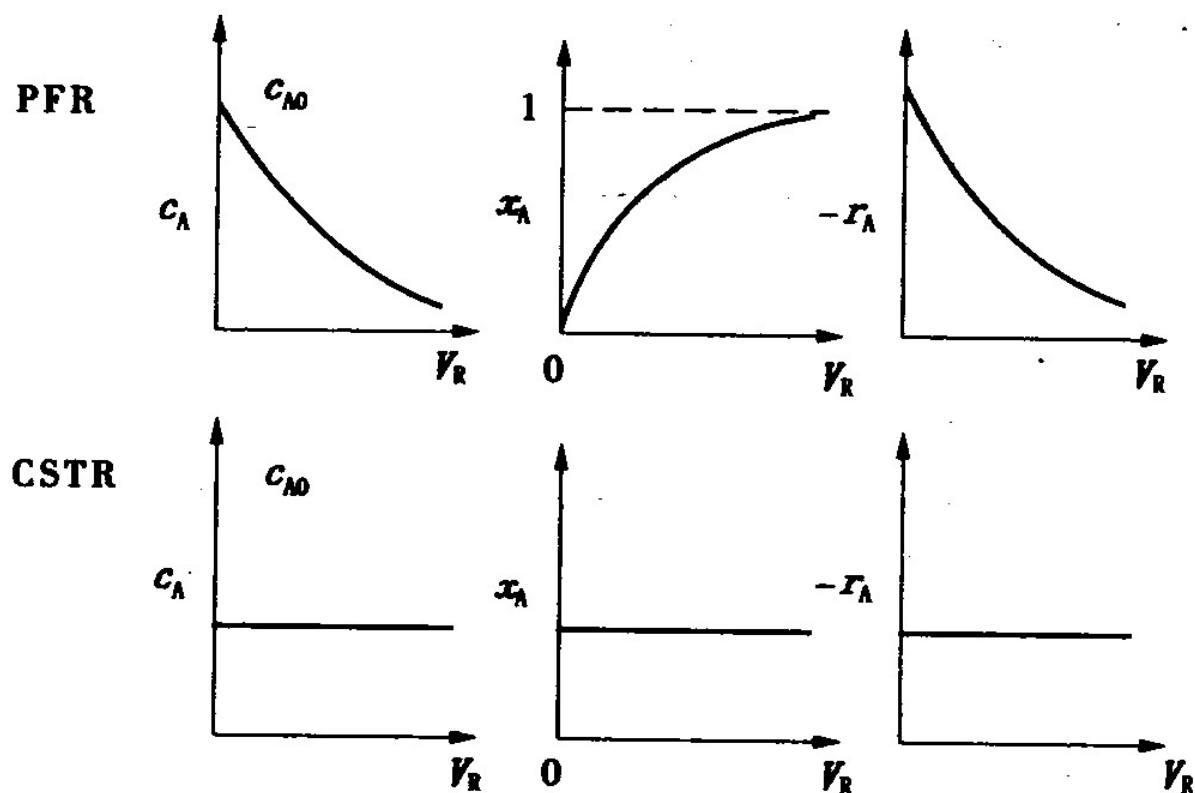


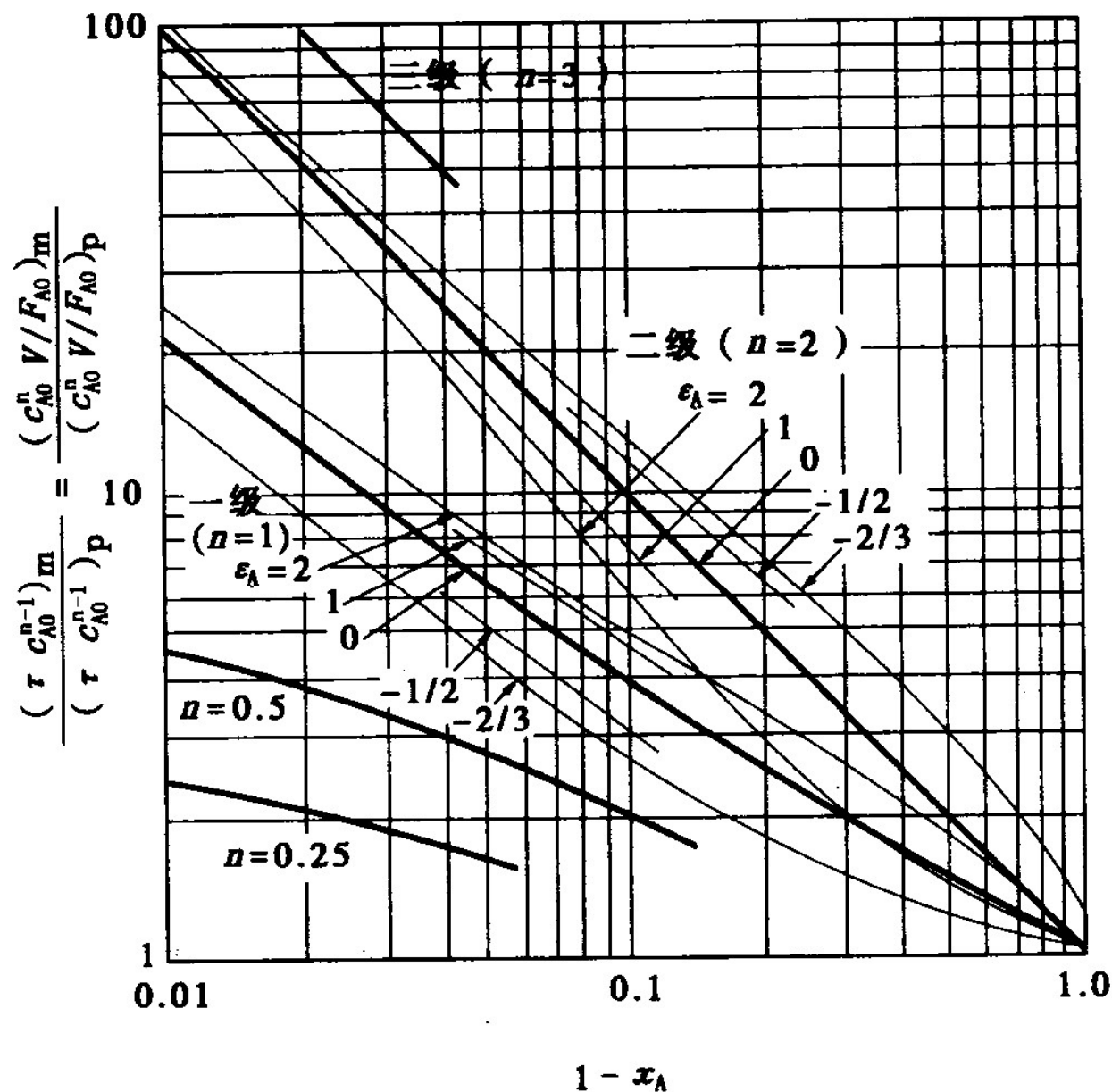
图 2-1 不同反应器中浓度( $c_A$ )、转化率( $x_A$ )、  
反应速率( $-r_A$ )的变化图

## 对A → P的n级不可逆等温操作反应

$$\text{设计方程} \left\{ \begin{array}{l} \text{动力学方程: } -r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = kC_A^n = kC_{A0}^n \left( \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \right)^n \\ \text{物料衡算方程: } \left\{ \begin{array}{l} PFR \quad \tau_P = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \left( \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n dx_A \\ CSTR \quad \tau_m = \frac{x_A}{kC_{A0}^{n-1}} \cdot \left( \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n \end{array} \right. \end{array} \right.$$

当初始条件和反应温度 相同时

$$\frac{\tau_m}{\tau_P} = \frac{(V_R)_m}{(V_R)_P} = \frac{x_A \left( \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n}{\int_0^{x_A} \left( \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n dx_A} \xrightarrow{\text{恒容}} \left\{ \begin{array}{l} n=1 \quad \frac{\tau_m}{\tau_P} = \frac{x_A/(1-x_A)}{-\ln(1-x_A)} \\ n \neq 1 \quad \frac{\tau_m}{\tau_P} = \frac{x_A/(1-x_A)^n}{[(1-x_A)^{1-n} - 1]/(n-1)} \end{array} \right.$$



如何根据生产任务的要求和化学反应的动力学特性选取或组合适宜类别的化学反应器？

图 2-2  $n$  级反应在简单反应器中性能比较



# 分析与讨论

(1) 当 $(V_R)_m = (V_R)_P$ 时, 由于 $PFR$ 推动力大于 $CSTR$ , 所以存在 $(x_{Af})_m < (x_{Af})_P$

(2) 随 $x_A$ 增加, 返混程度增加

✿  $x_A \rightarrow 0, (V_R)_m / (V_R)_P \rightarrow 1;$

✿  $x_A \rightarrow 1, (V_R)_m / (V_R)_P \rightarrow +\infty$

(3)  $x_A$ 一定, 随 $n$ 增加,  $(V_R)_m / (V_R)_P$ 增加,

但对于零级反应( $n=0$ ),  $(V_R)_m / (V_R)_P = 1$

(4) 相对于恒容过程 ( $\varepsilon_A = 0$ )

当 $\varepsilon_A > 1$ 时, 随 $\varepsilon_A$ 增加,  $(V_R)_m / (V_R)_P$  增加, 且大于  $\varepsilon_A = 0$  时的对应值; 当 $\varepsilon_A < 0$ 时, 随 $\varepsilon_A$ 增加,  $(V_R)_m / (V_R)_P$  增加, 但小于  $\varepsilon_A = 0$  时的对应值

# 结论

确定反应器型式不仅要考虑转化率的高低，还要考虑到反应级数的大小！对于反应级数比较大的反应过程，若要求的转化率比较高，就应当选取***PFR***反应器，对于只能采用釜式反应器（***CSTR***）的情况，则应采用多釜串联操作方式（近***PFR***方式操作），工业上比较经济的串联釜数为3~4个

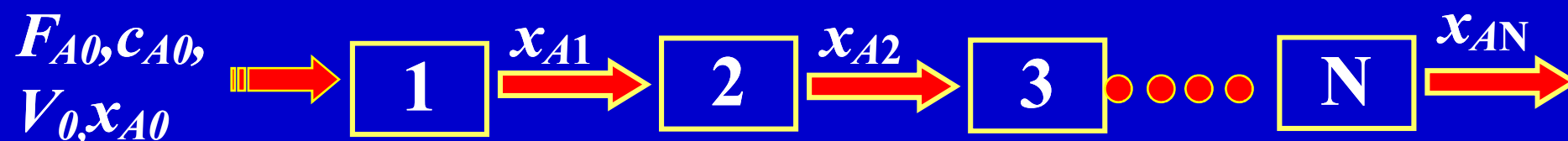
## 2.1.2 理想流动反应器组合

### 2.1.2.1 理想流动反应器的串联操作

#### ◆ 1 *PFR* 串联操作

✿ 提高反应转化率

✿ 示意图



单个反应器:

$$\frac{V_{Ri}}{F_{A0}} = \frac{\tau_i}{c_{A0}} = \int_{x_{Ai-1}}^{x_{Ai}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

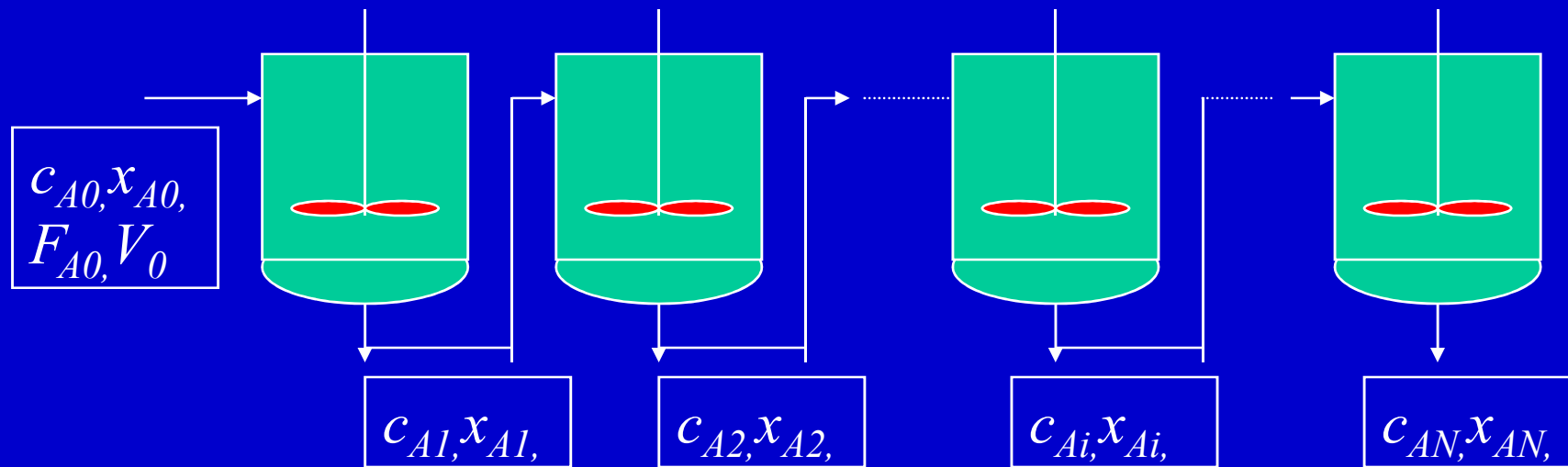
$N$ 个反应器串联:

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \sum \frac{V_{Ri}}{F_{A0}} = \sum \int_{x_{Ai-1}}^{x_{Ai}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{x_{AN}} \frac{dx_A}{(-r_{1A})}$$

✿ 由于平推流反应器不存在返混，串联相当于反应器的延长，相当于反应体积的简单增加

## ◆ 2 CSTR 串联操作特性

✿ 示意图



✿ 假定：各釜之间没有返混，定常态、恒容

## 由单个全混流反应器物料衡算方程

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{x_{Af} - x_{A1}}{-r_{Af}} \quad F_{A0} = V_0 c_{A0} \quad \frac{V_R}{V_0} = \tau$$

$$\text{可得: } \tau_i = \frac{c_{A0} (x_{Ai} - x_{Ai-1})}{(-r_A)_i} = \frac{c_{Ai-1} - c_{Ai}}{(-r_A)_i} \quad V_{Ri} = V_0 \tau_i$$

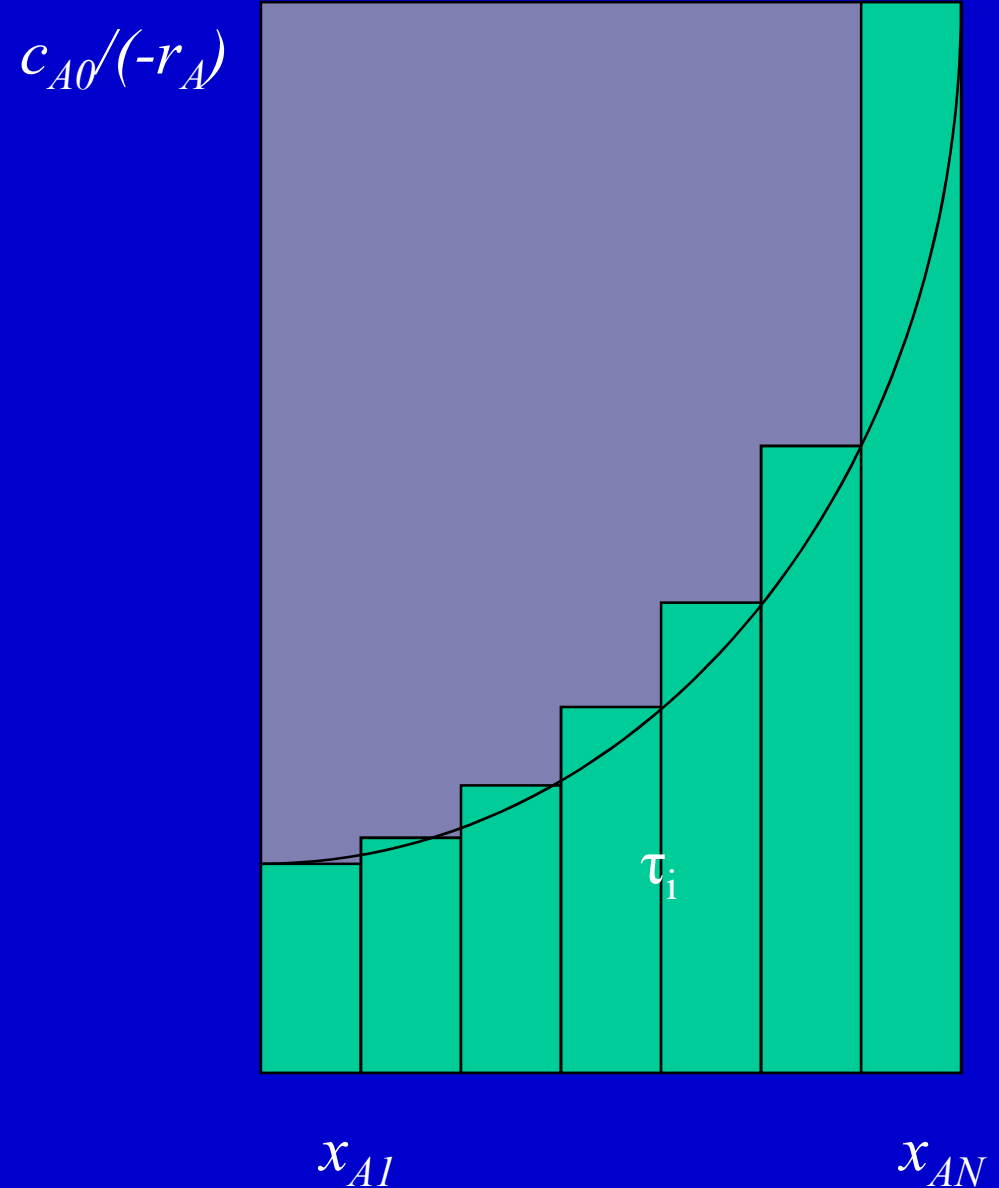
$$N \text{釜串联, } \tau = \sum_{i=1}^N \tau_i \quad V_R = V_0 \tau$$

如果**总反应体积不变, 即  $\tau$  不变**, 而  $N \rightarrow \infty$ ,

$$\text{上式变为: } \tau = \int_0^\infty d\tau_i = \int_0^{x_N} c_{A0} \frac{dx}{(-r_A)} \text{为平推流反应器}$$

✿ 显然  $\sum_{i=1}^N \tau_i < \tau$

✿ 除最后一釜外，其余各釜的浓度都高于最终出口浓度，对大多数反应，浓度升高反应速率加快。而且，各釜之间不存在返混，因此，总反应体积小于单个全混釜



✿ 对于一级反应:  $(-r_A)=kc_A$

$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{kc_{A1}} \quad c_{A1} = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau_1}$$

$$\tau_2 = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{kc_{A2}} \quad c_{A2} = \frac{c_{A1}}{1 + k\tau_2} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

以此类推, 
$$c_{AN} = \frac{c_{A0}}{\prod_{i=1}^N (1 + k\tau_i)}$$

**如果各釜体积相同, 即停留时间相同,  $\tau_i = \tau_j$**

则: 
$$c_{AN} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau_i)^N}$$
 同理可证, 
$$x_{AN} = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau_i)^N}$$

## 对于二级反应

$$-r_A = kc_A^2$$

$$\tau_i = \frac{c_{Ai-1} - c_{Ai}}{kc_{Ai}^2}$$

$$k\tau_i c_{Ai}^2 + c_{Ai} - c_{Ai-1} = 0$$

$$c_{Ai} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_i c_{Ai-1}}}{2k\tau_i}$$



## 2.1.2.2 理想流动反应器的并联操作

### ◆ 1 *PFR* 并联操作

✿ 提高生产/处理能力

✿ 如何使  $x_{Af}$  达到最大或使反应器总体积最小？

***Eg.*** 两个 *PFR* 并联

反应器总体积:  $V_R = V_{R1} + V_{R2}$

物料流量:  $V_0 = V_{01} + V_{02}$

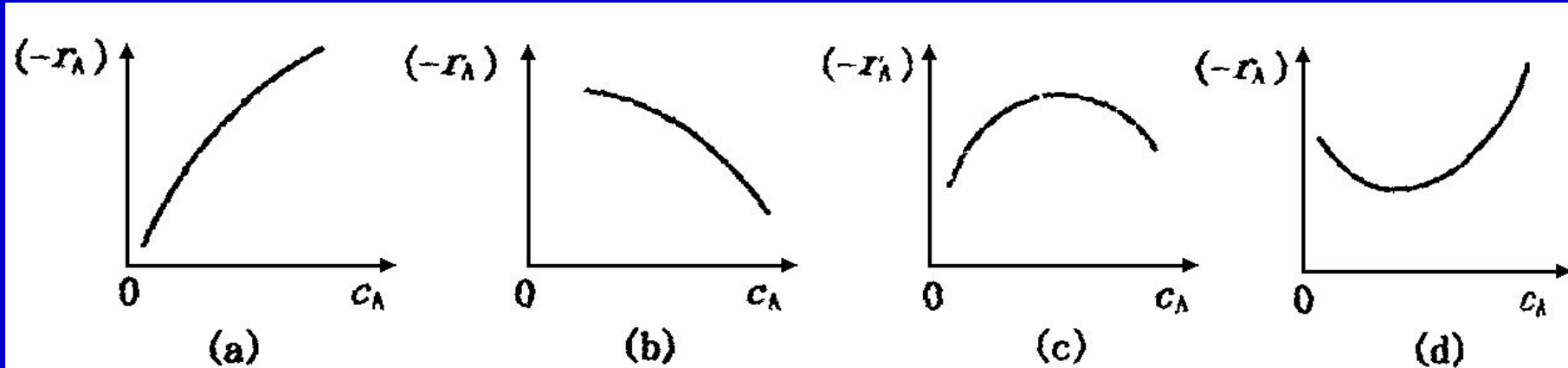
***PFR* 设计方程:**  $\tau = V_R / V_0 = c_{A0} \int_0^{x_A} [1/(-r_A)] dx_A$

结论:  $\tau_1 = \tau_2$

流量分配:  $V_{R1} : V_{R2} = V_{01} : V_{02}$

### ◆ 2 *CSTR* 并联操作结论及流量分配同上

## 2.1.3 不同反应器的组合



↓	↓	↓	↓
宜采用 <i>PFR</i>	宜采用 <i>CSTR</i>	先 <i>CSTR</i> 后 <i>PFR</i>	先 <i>PFR</i> 后 <i>CSTR</i>
↓	↓	↓	↓
<i>PFR</i> + <i>CSTR</i>	<i>CSTR</i> + <i>PFR</i>	<i>CSTR</i> + <i>PFR</i>	<i>PFR</i> + <i>CSTR</i>
A + B + C	C + B + A	C + B + A	A + B + C

给定三种反应器：A-*PFR*；B-小*CSTR*；C-大*CSTR*

## 2.1.4 循环反应器

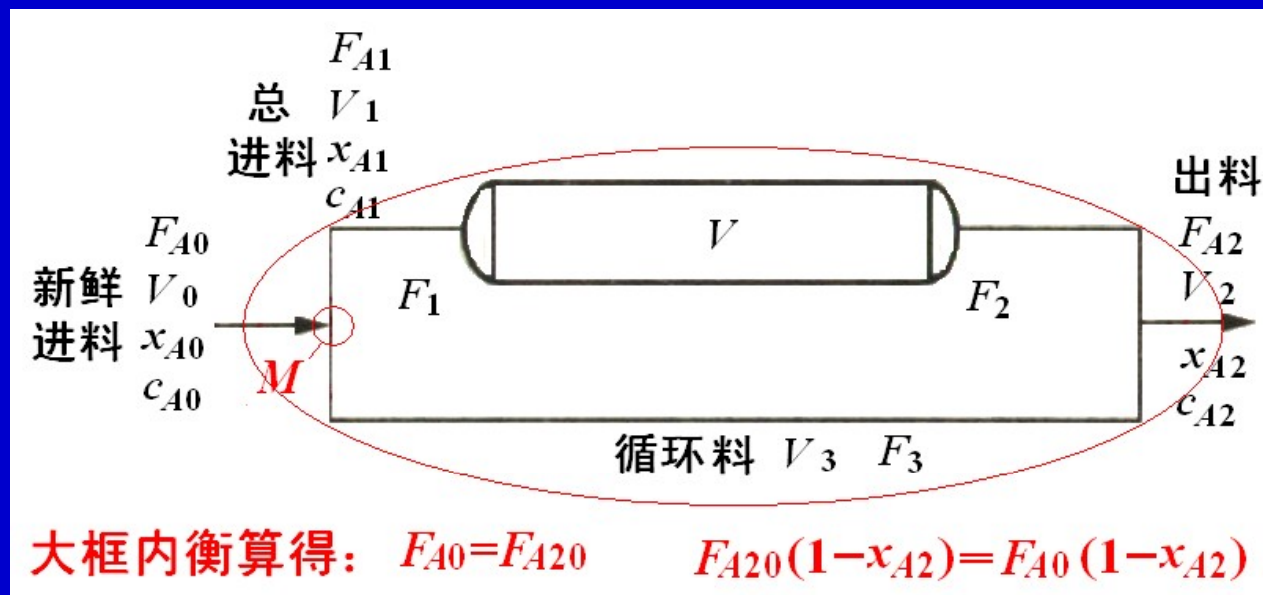
可使PFR具有部分CSTR的特点  
基本假定：

✿ 反应器内为活塞流；

✿ 管线内不发生化学反应；

✿ 整个体系定常态操作。

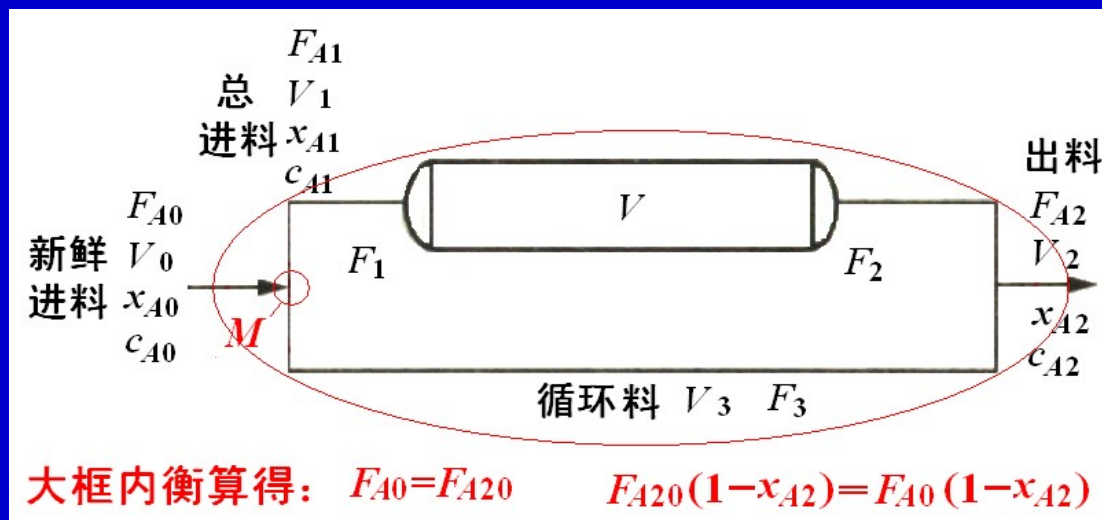
✿ 定义循环比为 $\beta$ ， $\beta=V_3/V_2$



根据PFR假定

$$V_R = F_{A10} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

需解决 $F_{A10}$ ,  $x_{A1}$



设循环比 $\beta = F_3 / F_2 = F_{A3} / F_{A2}$ ,  $x_{A0} = 0 \Rightarrow F_{A3} = \beta F_{A2}$

在M点对A进行衡算(结点衡算)

$$\begin{aligned} \text{从 } x_{A2} \text{ 入手: } F_{A1} &= F_{A0} + F_{A3} = F_{A0} + \beta F_{A2} = F_{A0} + \beta F_{A0}(1 - x_{A2}) \\ &= F_{A0}(1 + \beta - \beta x_{A2}) \end{aligned}$$

$$\text{从 } x_{A1} \text{ 入手: } F_{A1} = F_{A10}(1 - x_{A1}); \quad \text{整体衡算} \quad F_{A0} = F_{A20}$$

$$\text{而 } F_{A10} = F_{A0} + F_{A30} = F_{A0} + \beta F_{A20} = F_{A0} + \beta F_{A0} = F_{A0}(1 + \beta)$$

$$\Rightarrow F_{A1} = F_{A0}(1 + \beta - \beta x_{A2}) = F_{A0}(1 + \beta)(1 - x_{A1}) \quad 20$$

$$\Rightarrow x_{A1} = \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}$$

$$V_R = F_{A10} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = F_{A0} (1+\beta) \int_{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

$$= V_0 c_{A0} (1+\beta) \int_{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

# 讨论

(1)  $\beta = 0$ ,  $V_R = F_{A0} \int_0^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$ , *PFR*

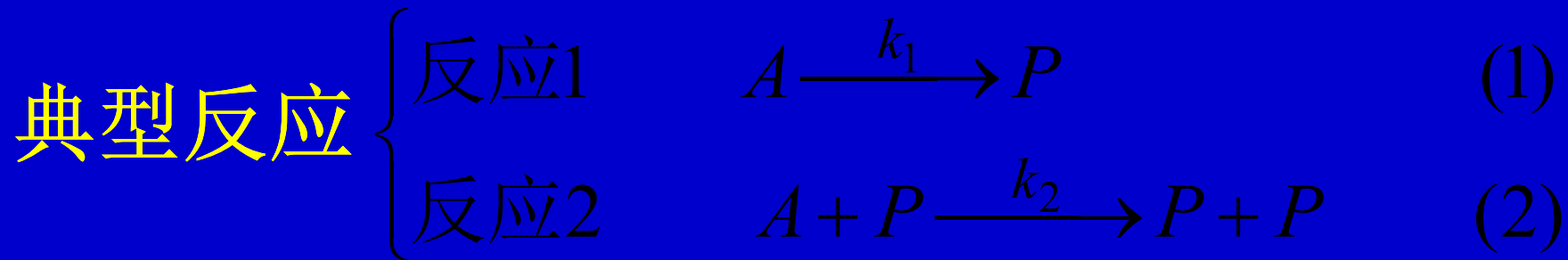
(2)  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $x_{A1} = \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2} \rightarrow x_{A2}$ , 微分反应器, 整体上为 *CSTR*

(3)  $0 < \beta < \infty$ , 非理想反应器

(4) 反应器处于  $x_{A2}$  恒定操作,  $V_R = V_0 c_{A0} (1 + \beta) \frac{x_{A2} - \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}{(-r_A)_2}$   
 $= V_0 c_{A0} \frac{x_{A2}}{(-r_A)_2}$ , *CSTR*

(5) 一般, 当  $\beta \geq 25$  时, 整体上可看作 *CSTR*

## 2.2 自催化反应特性与反应器选型



过程实质：反应产物对反应起到催化作用，  
产物可以加快反应进行

- $k_2$ 远大于 $k_1$ 。多出现在生化反应中
- 反应起始时，只有**A**，没有**P**，第二个反应无法进行，一旦体系中有了**P**，反应速率大大加快，直到**A**的减少使反应速率下降

特点：在一定区域内，反应速率随着反应进行而加快，显示出负反应级数的特性。

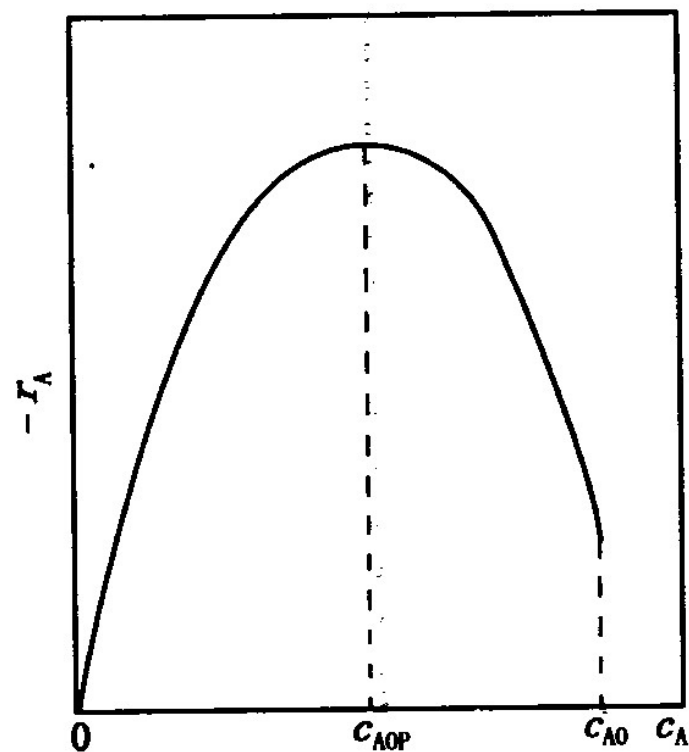
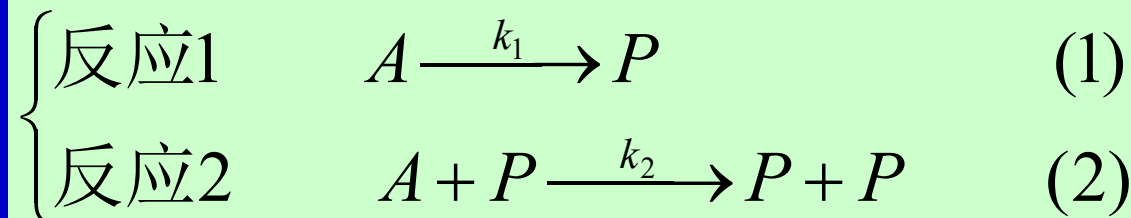


图 2- 9 自催化反应的反应速度  $r_A$  与  $c_A$  关系



## A的总消耗速率



$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = (-r_{A1}) + (-r_{A2}) = k_1 c_A + k_2 c_A c_P$$

如何以积分形式表达? (等*mol*、恒容)

$$c_{A0} + c_{P0} = c_A + c_P \equiv c_0 \quad (const.)$$

代入微分式得

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A (c_{A0} + c_{P0} - c_A)$$

分离变量积分得 ( $t \in [0, t]$ ;  $c_A \in [c_{A0}, c_A]$ )

$$k_2 (c_{A0} + c_{P0}) t = \ln \frac{c_{A0}}{c_A} + \ln \frac{k_1 + k_2 c_P}{k_1 + k_2 c_{P0}}$$

## 反应物浓度多大时可以获得最快的反应速率？

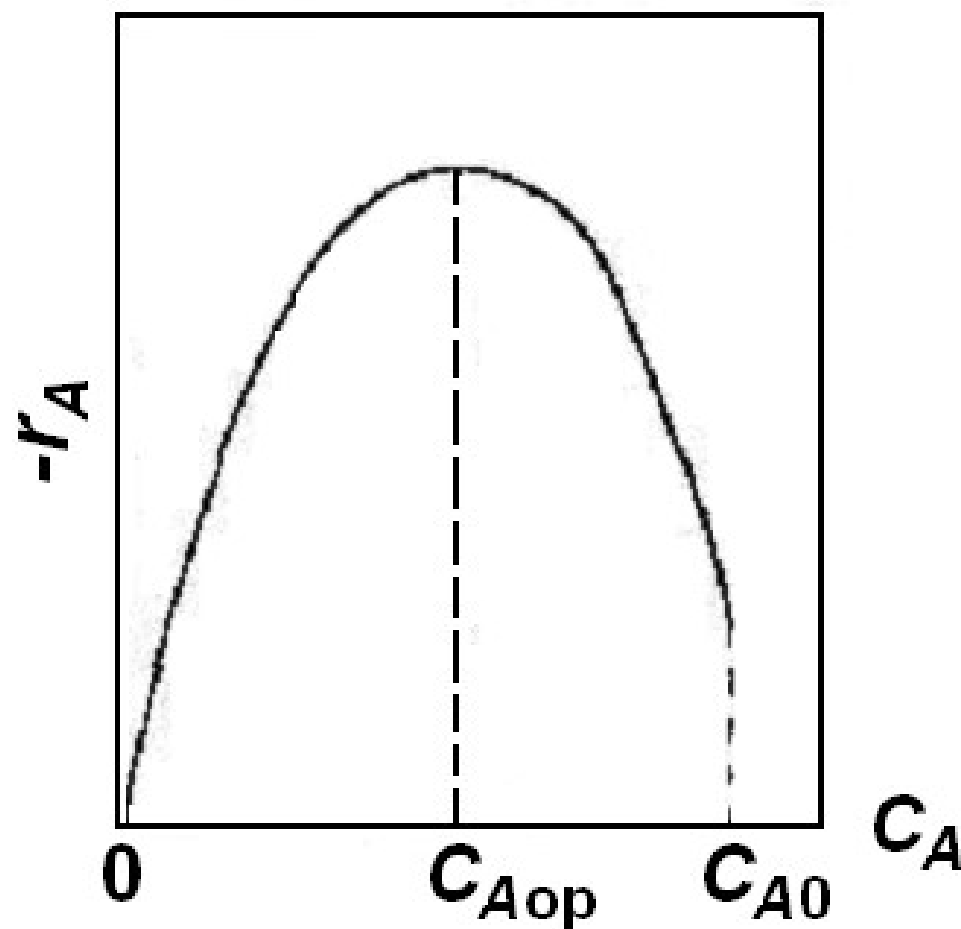
根据求极值原理，将动力学方程式积分结果对 $c_A$ 求导得

$$\frac{\partial(-r_A)}{\partial c_A} = \frac{\partial(k_1 c_A + k_2 c_A (c_{A0} + c_{P0} - c_A))}{\partial c_A}$$

$$\Rightarrow (c_A)_{op} = \frac{k_1 + k_2 (c_{A0} + c_{P0})}{2k_2}$$

此时的反应速率可由 $(c_A)_{op}$ 求得

# 自催化反应速度与速率关系



自催化反应的反应速率  
 $-r_A$ 与 $C_A$ 关系

# (1) *PFR*与*CSTR*选择

低转化率时

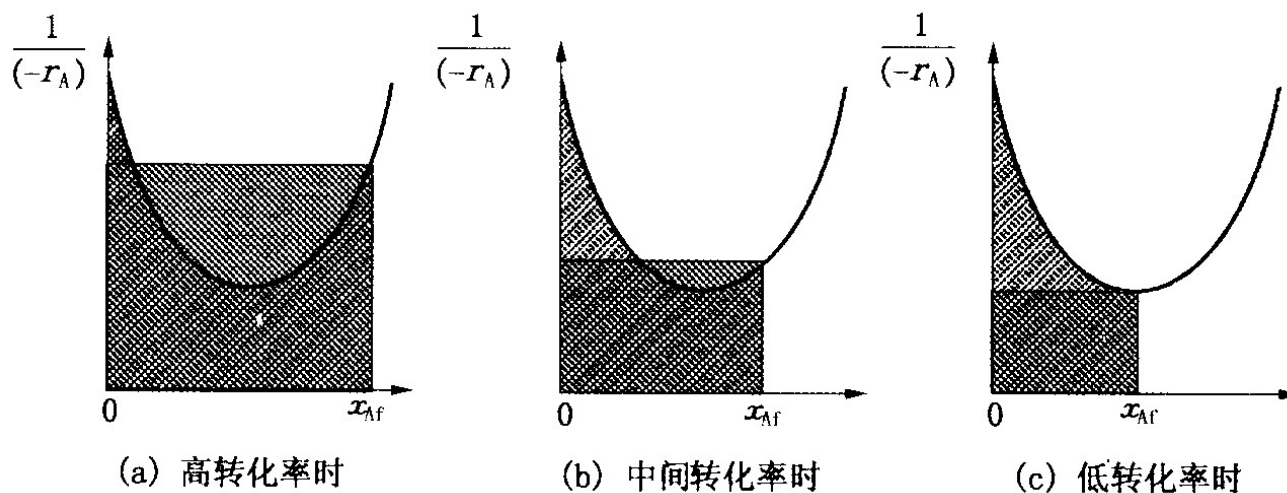
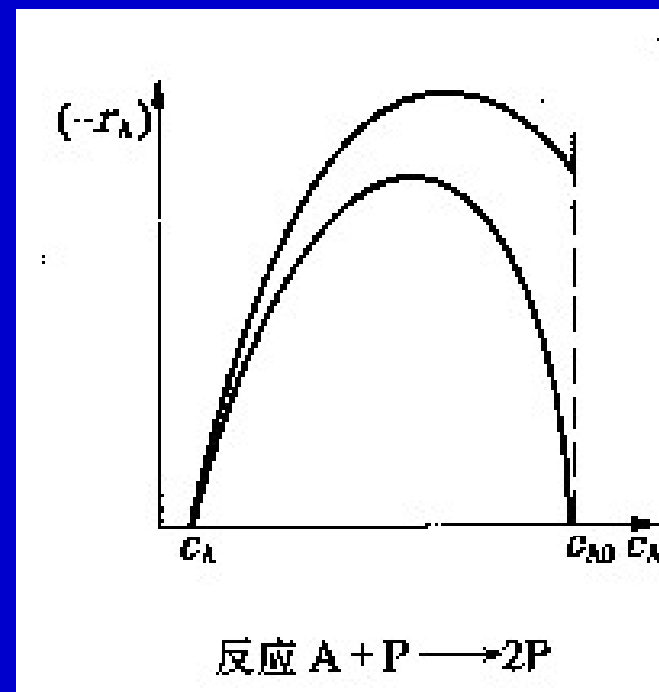
*CSTR*优于*PFR*

高转化率时

*PFR* 优于*CSTR*，但必须有产物**P**的存在，否则用*PFR*是不适宜的，可采用循环反应器

图 (a)  $x_A$  足够高，*PFR*更为适宜

图 (c)  $x_A$  比较低，*CSTR*优于*PFR*



## (2) 循环反应器

循环反应器可以表现出介于平推流反应器和全混流反应器之间的性能，对于自催化反应，循环反应器或许更加适合。由循环反应器计算公式：

基础设计方程 
$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{V_R}{V_0 C_{A0}} = (1 + \beta) \int_{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

当  $\beta = 0$  时为 *PFR*，当  $\beta \rightarrow \infty$  接近 *CSTR*，

一般当  $\beta \geq 25$  时，可按 *CSTR* 处理

最佳循环比下， $V_R$  最小

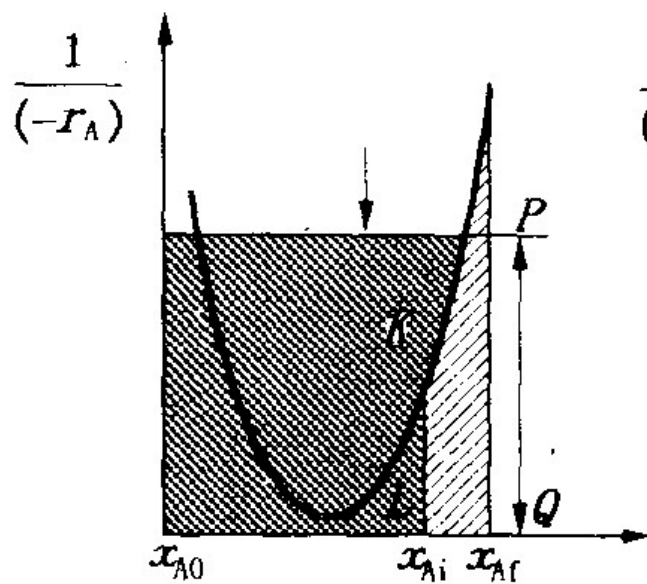
即满足 
$$\frac{d[V_R / (V_0 C_{A0})]}{d\beta} = 0$$
 时的  $\beta$  值，使  $V_R$  最小

# 最佳循环比的求算

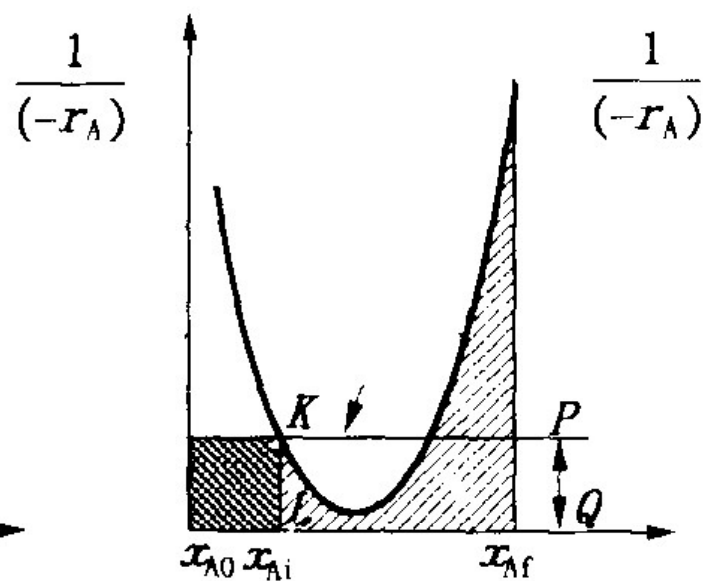
$$\begin{aligned}\frac{d\left(\frac{V_R}{V_0 c_{A0}}\right)}{d\beta} &= \frac{d\left((1+\beta) \int_{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}\right)}{d\beta} \\&= (1+\beta) \left( \frac{-1}{(-r_A)_{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}} \times \frac{x_{A2}}{(1+\beta)^2} \right) + \int_{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = 0 \\&\because \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2} = x_{A1} \\&\therefore \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{x_{A2}}{(1+\beta)(-r_A)_{x_{A1}}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} &= \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \times \frac{x_{A2}}{(1+\beta)} = \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \times \frac{x_{A2}(1+\beta-\beta)}{(1+\beta)} \\
&= \frac{x_{A2}}{(-r_A)_{x_{A1}}} \left(1 - \frac{\beta}{1+\beta}\right) = \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \left(x_{A2} - \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}\right) \\
&= \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} (x_{A2} - x_{A1}) \\
\text{即: } \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} &= \frac{\int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}}{x_{A2} - x_{A1}}
\end{aligned}$$

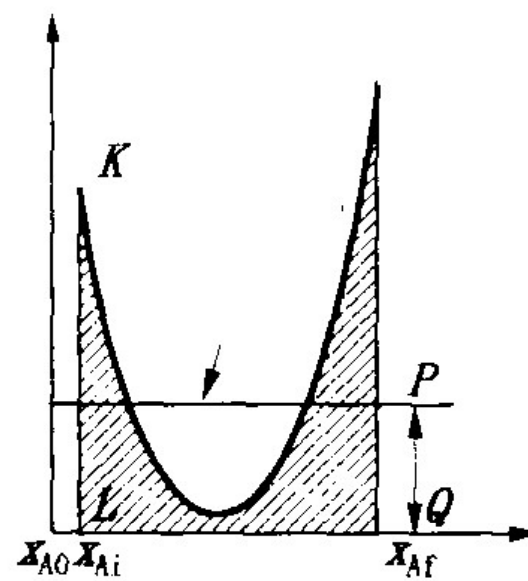
**意义：**最佳循环比应使反应器进口物料的反应速率的倒数等于反应器内反应速率倒数的平均值



(a) 循环比太高



(b) 循环比适当



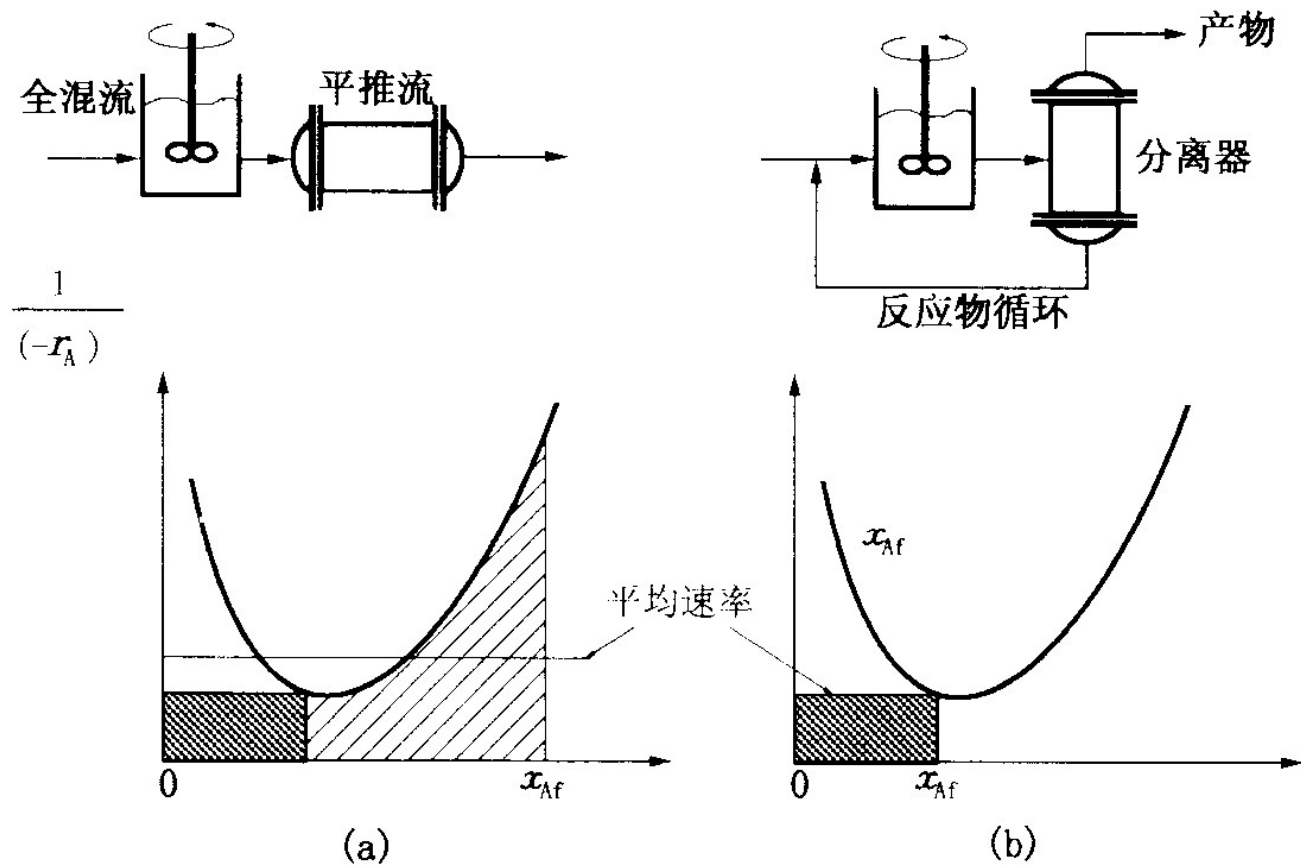
(c) 循环比太低



### (3) 反应器组合

目的：使反应过程大部分控制在最高速率点或接近最高速率点进行

反应器的最优组合



**组合：** 仅从反应器体积最小考虑，最优组合为 **CSTR+分离**——即，最高速率下操作的 **CSTR** 流出物经分离后，未反应物返回反应器。但这种组合的前提是：分离装置的投资和运行费用都比反应器低得多，否则无意义。

## 2.3 可逆反应特性与反应器选型

**可逆吸热反应：** 反应速率总是随反应的进行而下降，为尽可能在较高浓度下反应，应选用平推流反应器（**PFR**、适宜高温）

**可逆放热反应：** 存在最佳反应温度，希望反应沿最佳温度曲线进行，在不同转化率下有不同最佳温度，因此多选用全混流反应器组合或多段换热式操作方式（**CSTR**、**PFR**多段、最佳温度）

对于可逆反应，反应器选型决定于其过程的动力学特性和所要求的转化率

概念：在工业生产条件下，正、逆反应均同时显著进行的反应

例子：氨的合成、甲醇的合成、芳烃烷基化等

化学反应方程式： $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS$

## ◆ 可逆反应动力学方程

净速率

$$r = r_{\text{正}} - r_{\text{逆}}$$

$$= r_1 - r_2 = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$$

$$= k_{10} e^{-E_1/RT} f(x_A) - k_{20} e^{-E_2/RT} g(x_A)$$

此外  $\because r \geq 0$

$$\therefore k_1 f(x_A) \geq k_2 g(x_A)$$

**平衡温度计算：** 当正逆反应速率相等时，总速率为零，系统达到化学平衡，对应的温度叫化学平衡温度，其与关键组分转化率的关系为

由  $r = 0$  得

$$k_{10}e^{-E_1/RT_e}f(x_A) = k_{20}e^{-E_2/RT_e}g(x_A)$$
$$\Rightarrow T_e = \frac{E_1 - E_2}{R \left( \ln \frac{k_{10}}{k_{20}} + \ln \frac{f(x_A)}{g(x_A)} \right)}$$

## ◆ 可逆化学反应的动力学特点

### ※ 关键组分转化率对反应速率的影响

净速率  $r = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$

等温下,  $x_A \uparrow \Rightarrow k_1 f(x_A) \downarrow$  和  $k_2 g(x_A) \uparrow$   
 $\Rightarrow r \downarrow$

数学描述为

$$\left( \frac{\partial r}{\partial x_A} \right)_T < 0$$

## ※ 温度对反应速率的影响

对净速率  $r = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$  求导, 得

$$\left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} = f(x_A) \frac{dk_1}{dT} - g(x_A) \frac{dk_2}{dT}$$

而  $\frac{dk}{dT} = \frac{d(k_0 e^{-E/RT})}{dT} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot \left( -\frac{E}{R} \right) \cdot \left( \frac{1}{T} \right)'$

$$= k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{E}{RT^2} = \frac{kE}{RT^2}$$

$$\therefore \frac{dk_1}{dT} = \frac{k_1 E_1}{RT^2}; \quad \frac{dk_2}{dT} = \frac{k_2 E_2}{RT^2}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} &= f(x_A) \frac{dk_1}{dT} - g(x_A) \frac{dk_2}{dT} \\
&= f(x_A) \frac{k_1 E_1}{RT^2} - g(x_A) \frac{k_2 E_2}{RT^2} \\
&= [E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A)] / RT^2
\end{aligned}$$

由  $r = r_1 - r_2 = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A) \geq 0$

$$\Rightarrow k_1 f(x_A) \geq k_2 g(x_A)$$

对于可逆吸热反应： $-\Delta H = E_1 - E_2 > 0 \Rightarrow E_1 > E_2$

$$\therefore \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} > 0 \quad T \uparrow \Rightarrow r \uparrow$$



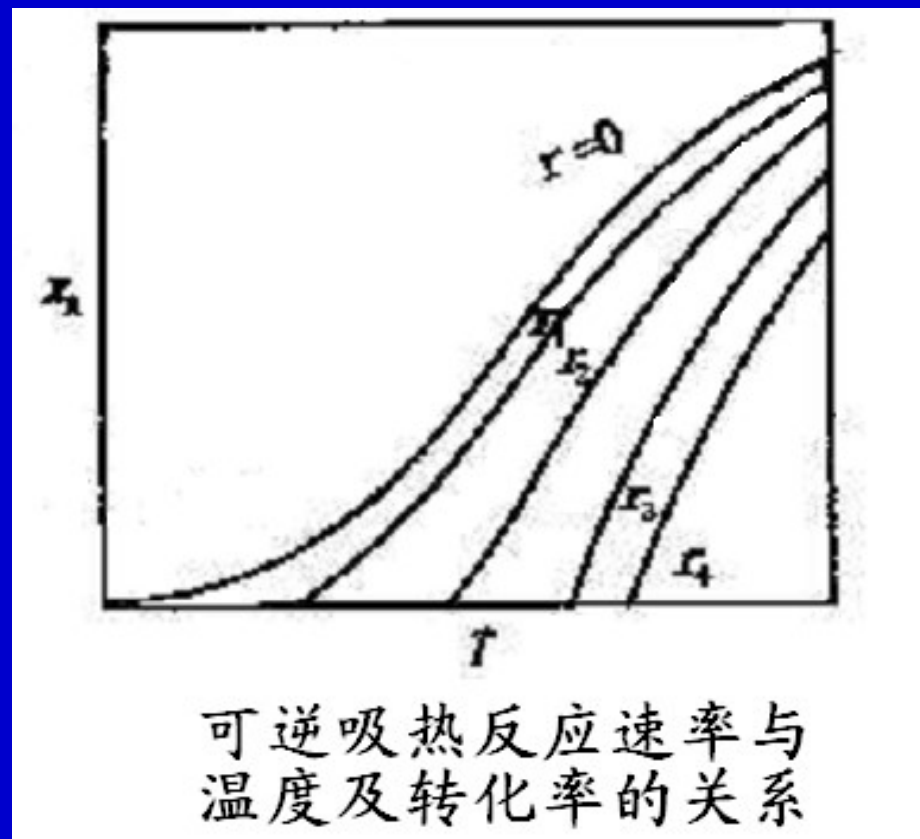
# 可逆吸热反应的特点

数学描述:

$$\left( \frac{\partial r}{\partial x_A} \right)_T < 0$$

$$\left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} > 0$$

- (1)  $T \uparrow \Rightarrow K_p \uparrow \Rightarrow x_{Ae} \uparrow$
- (2)  $T$ 一定,  $x_A \uparrow \Rightarrow r \downarrow$
- (3)  $x_A$ 一定,  $T \uparrow \Rightarrow r \uparrow$



## 可逆放热反应温度效应的特点

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} = [E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A)] / RT^2$$

$$\text{由 } r \geq 0 \Rightarrow k_1 f(x_A) \geq k_2 g(x_A)$$

$$\text{可逆放热反应: } -\Delta H = E_1 - E_2 < 0 \Rightarrow E_1 < E_2$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} \propto E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A) \begin{matrix} > \\ = 0 \\ < \end{matrix}$$

$x_A$ 一定,  $r$ 先随 $T$ 而 $\uparrow$ , 然后随 $T$ 而 $\downarrow$ , 存在一个使反应速率最大的极值点——最佳反应温度

# 最佳反应温度

**定义：**在一定条件下（反应物系组成、转化率、催化剂类别及浓度等），可逆放热反应速率最大时对应的温度称为最佳反应温度或最适宜反应温度

## 最佳反应温度 $T_{op}$ 的求取

$$\text{令} \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} = [E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A)] / RT^2 = 0$$

$$\text{则} \quad \Rightarrow \quad E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A) = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{E_1 k_1}{E_2 k_2} = \frac{f(x_A)}{g(x_A)}$$

$$\Rightarrow \frac{E_1 k_{10} e^{-E_1 / RT_{op}}}{E_2 k_{20} e^{-E_2 / RT_{op}}} = \frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot e^{(E_2 - E_1) / RT_{op}} = \frac{f(x_A)}{g(x_A)} \quad (1)$$

而平衡时存在关系

$$r = k_{10} e^{-E_1 / RT_e} f(x_A) - k_{20} e^{-E_2 / RT_e} g(x_A) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{f(x_A)}{g(x_A)} = \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot e^{(E_2 - E_1) / RT_e} \quad (2)$$

将 (2) 代入 (1) 中得

$$\frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot e^{(E_2 - E_1) / RT_{op}} = \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot e^{(E_2 - E_1) / RT_e}$$

$$\therefore \frac{E_1}{E_2} \cdot e^{(E_2 - E_1)/RT_{op}} = e^{(E_2 - E_1)/RT_e}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{E_1}{E_2} + \frac{E_2 - E_1}{RT_{op}} = \frac{E_2 - E_1}{RT_e}$$

$$\Rightarrow T_{op} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_m}}$$

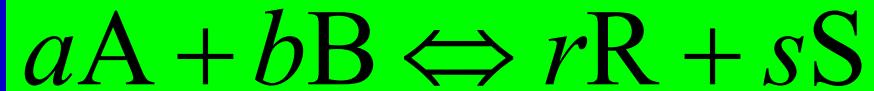
其中  $E_m = \frac{E_2 - E_1}{\ln \frac{E_2}{E_1}}$ ; 为正逆反应活化能的对数平均值

$\therefore T_e$  是  $x_A$  的函数

$\therefore T_{op}$  也是  $x_A$  的函数

## \* 可逆反应过程特性与操作控制

对于化学反应:



化学反应速率

$$r = r_{\text{正}} - r_{\text{逆}} = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$$

适宜操作

条件如何

确定?

$$= k_0 e^{-E/RT} c_A^{n_A} c_B^{n_B} c_R^{n_R} c_S^{n_S} (1 - J_P / K_P)$$

$$= k_0 e^{-E/RT} c_A^{n_A} c_B^{n_B} c_R^{n_R} c_S^{n_S} (1 - \beta)$$

$$= k_0 e^{-E/RT} h(x_A) (1 - \beta)$$

转化率影响:  $\left( \frac{\partial r}{\partial x_A} \right)_T < 0$

温度影响:

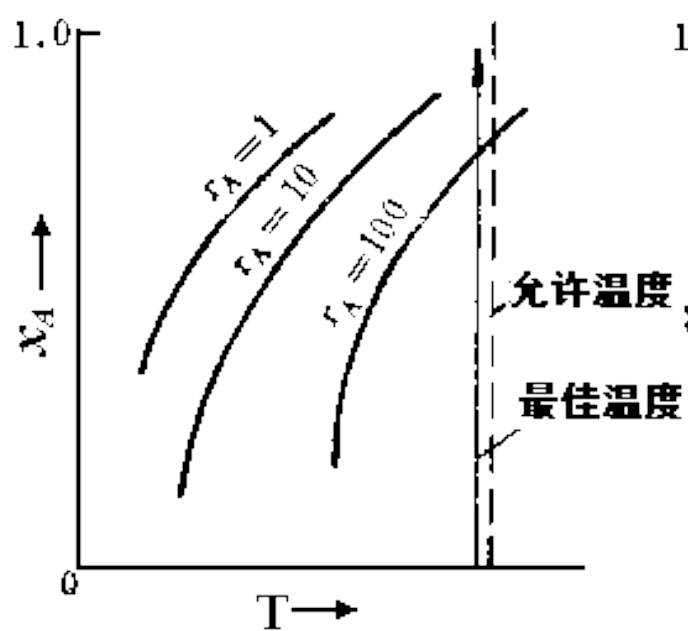
$$\begin{cases} \text{可逆吸热} \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} > 0 \\ \text{可逆放热} \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} < 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 0$$

## ※ 可逆反应特性与反应器选型 ※

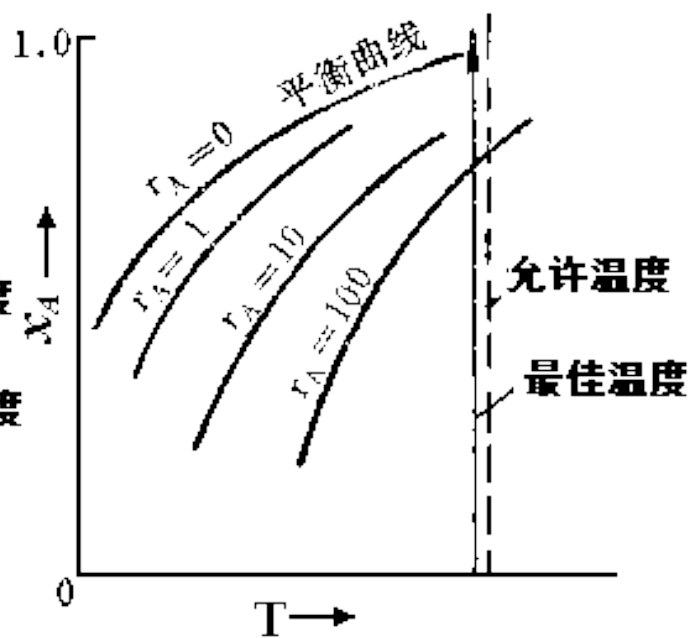
**可逆吸热反应：**反应速率总是随反应的进行而下降，为尽可能在较高浓度下反应，应选用平推流反应器（**PFR**、适宜高温）

**可逆放热反应：**存在最佳反应温度，希望反应沿最佳温度曲线进行，在不同转化率下有不同最佳温度，因此多选用全混流反应器组合或多段换热式操作方式（**CSTR**、**PFR**多段、最佳温度）

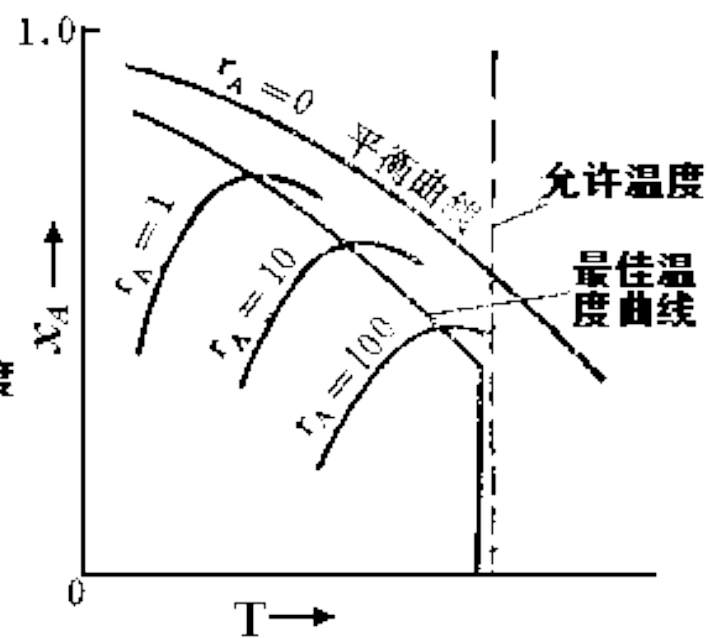
对于可逆反应，反应器选型决定于其过程的动力学特性和所要求的转化率



(a) 不可逆反应



(b) 可逆吸热反应

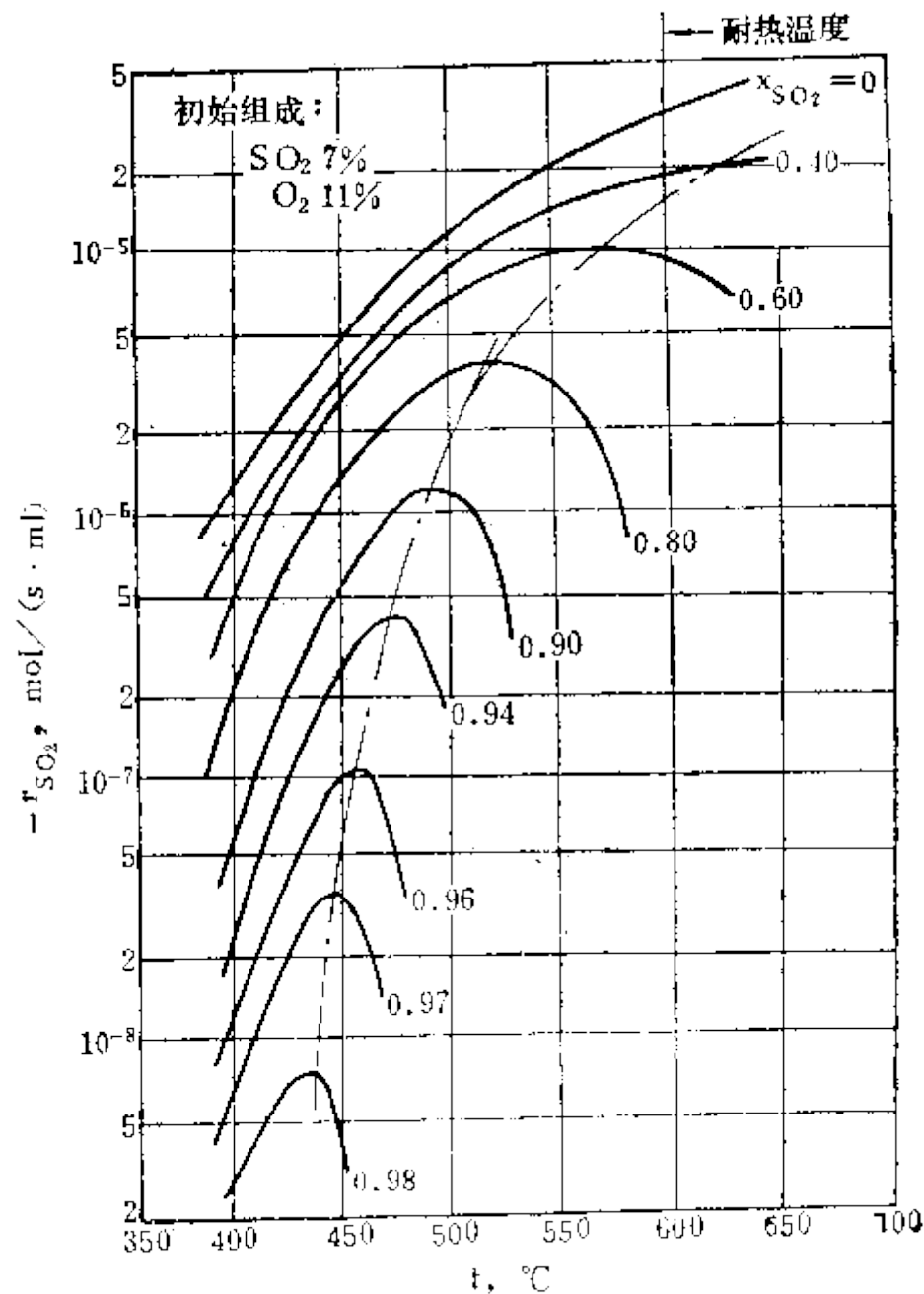


(c) 可逆放热反应

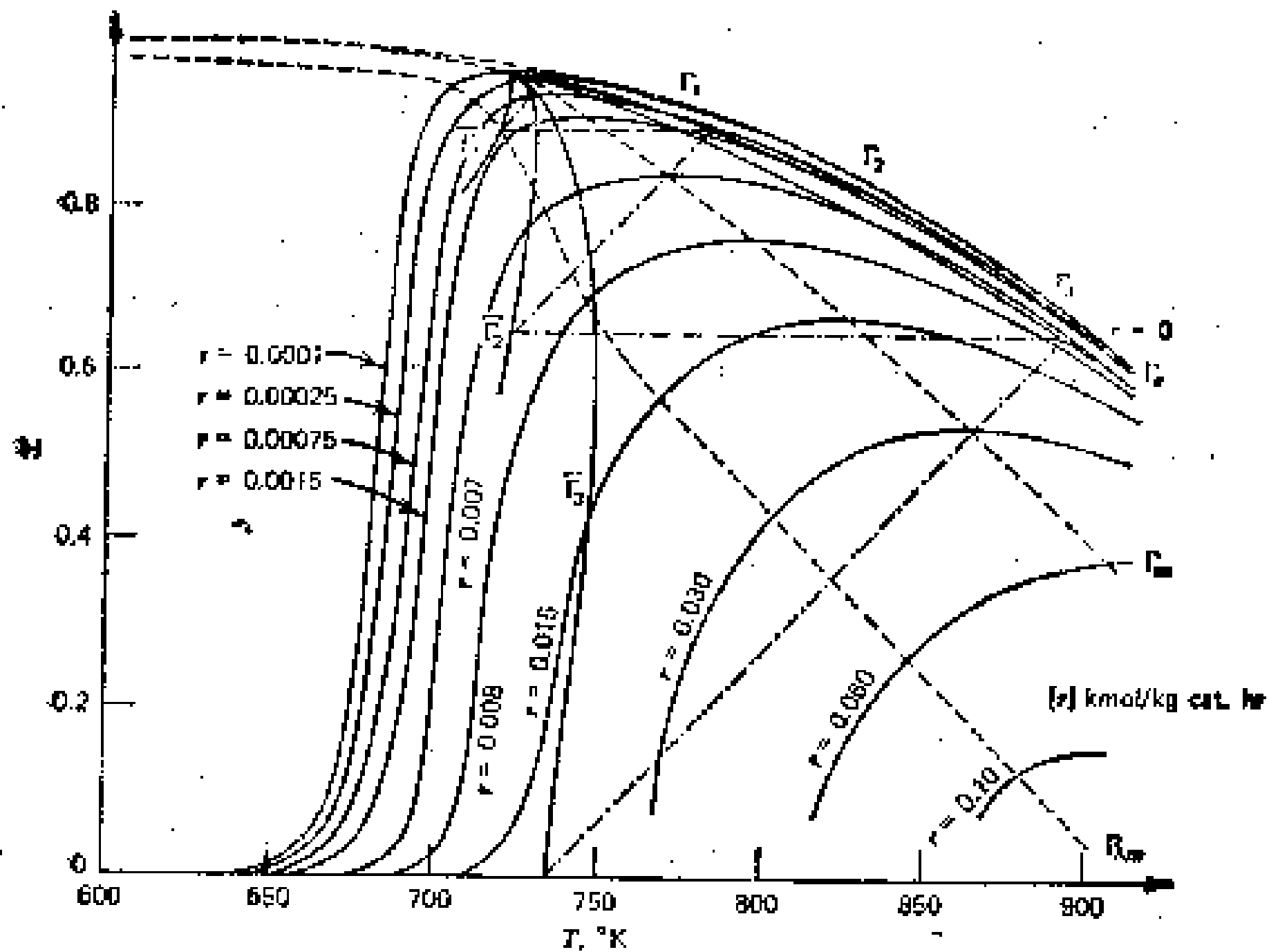
各类反应的  $x$ - $T$  图



工业操作：  
按最佳反  
应温度线  
操作时  $r$   
最大—最  
佳反应操  
作



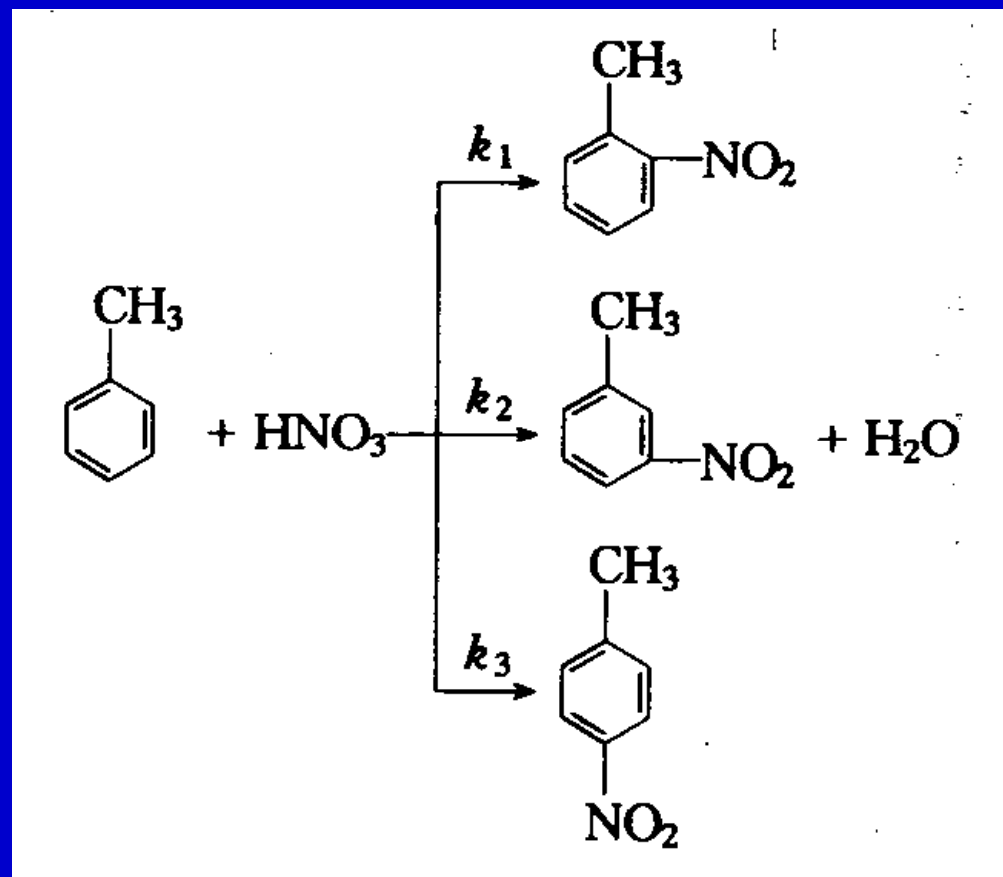
二氧化硫催化氧化反应速率



## 2.4 平行反应特性与反应器选型

**定义：** 反应物同时进行两个或两个以上的反应

**例子：** 取代、加成和分解反应



优化的最主要指标是目的产物的选择性

## 2.4.1 平行反应的动力学特性

讨论等温、恒容基元反应



根据加合性原则，各组分生成速率为

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}$$

$$r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A^{n_1}$$

$$r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2 c_A^{n_2}$$

对均为一级的反应，即 $n_1 = n_2 = 1$ ，在区间  
 $t \in [0, t], c_A \in [c_{A0}, c_A], c_P \in [c_{P0}, c_P], c_S \in [c_{S0}, c_S]$ 内

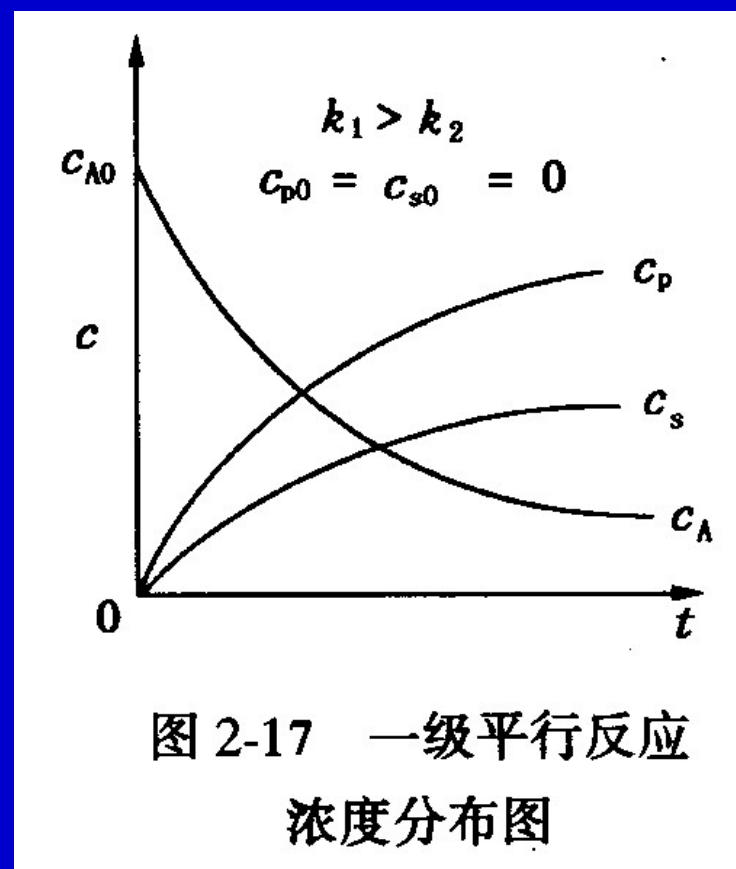
分别由 $-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A; \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A$ 和 $\frac{dc_S}{dt} = k_2 c_A$

积分得

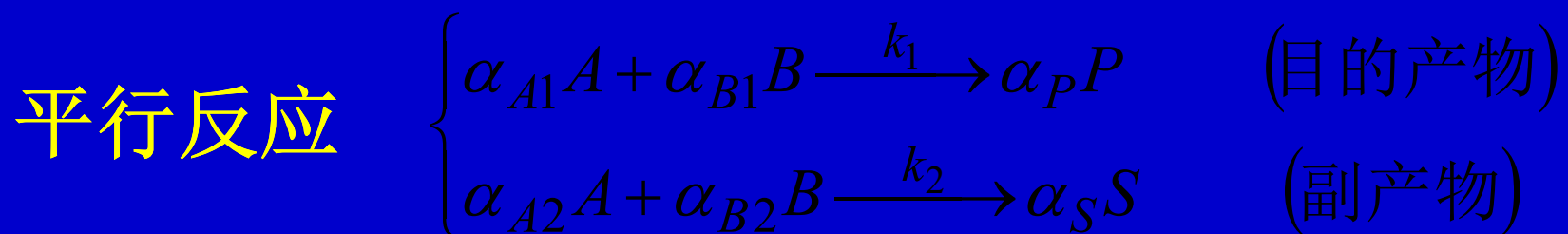
$$c_A = c_{A0} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$c_P = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$c_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$



## 2.4.2 选择性和收率的概念



转化率

$$x_A = \frac{\text{在系统中}A\text{物质反应掉的量}}{\text{加入系统中的}A\text{物质的量}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

"在系统中A物质反应掉的量", 无论生成了P或S。

平均选择性

$$\overline{S}_P = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的}A\text{量}}{\text{在系统中}A\text{物质反应掉的量}}$$

$$= \frac{-\alpha_{A1}(\Delta n)_P}{n_{A0} - n_A} = \frac{-\alpha_{A1}(\Delta n)_P}{\alpha_P(n_{A0} - n_A)}$$

收率  $y = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的} A \text{量}}{\text{加入系统中的} A \text{物质的量}} = \frac{\frac{-\alpha_{A1}}{\alpha_P} (\Delta n)_P}{n_{A0}}$

自然应当有如下关系:  $y = x_A \times \overline{S_p}$

瞬时选择性  $S_p = \frac{\text{在系统中生成目的产物} P \text{消耗的} A \text{速率}}{\text{在系统中} A \text{物质的消耗速率}}$

对上述反应:  $S_p = \frac{(-r_{A1})}{(-r_{A1}) + (-r_{A2})}$

*PFR*中瞬时选择性与平均选择性的关系

$$\int_{n_{A0}}^{n_{Af}} (-S_p) dn_A = (n_{A0} - n_{Af}) \overline{S_p} \quad \text{--积分中值定理}$$

$$\text{即: } \overline{S_p} = \frac{1}{(n_{A0} - n_{Af})} \int_{n_{Af}}^{n_{A0}} S_p dn_A \xrightarrow{\text{恒容时}} \overline{S_p} = \frac{1}{(n_{A0} - n_{Af})} \int_{c_{Af}}^{c_{A0}} S_p dc_A$$

对**CSTR**，反应器内的操作浓度就是出口浓度，因此：

$$\overline{S}_p = S_p$$

对**N**个串联的全混釜

$$\begin{aligned}\overline{S}_p(c_{A1} - c_{An}) &= S_{p1}(c_{A0} - c_{A1}) + S_{p2}(c_{A1} - c_{A2}) + \dots + S_{pn}(c_{An-1} - c_{An}) \\ \overline{S}_p &= \frac{S_{p1}(c_{A0} - c_{A1}) + S_{p2}(c_{A1} - c_{A2}) + \dots + S_{pn}(c_{An-1} - c_{An})}{c_{A1} - c_{An}}\end{aligned}$$

对 $-\alpha_{A1} = \alpha_p = 1$ 的恒容过程， $P$ 的进口浓度为0时， $P$ 的出口浓度

$$c_{pf} = \overline{S}_p(c_{A0} - c_{Af})$$

$$\left( \overline{S}_p = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的}A\text{量}}{\text{在系统中}A\text{物质反应掉的量}} \right)$$



## 2.4.3 影响瞬时选择性的因素



$$S_P = \frac{(-r_{A1})}{(-r_{A1}) + (-r_{A2})} = \frac{1}{1 + \frac{(-r_{A2})}{(-r_{A1})}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} c_A^{a_2 - a_1} c_B^{b_2 - b_1}}$$

### 讨论

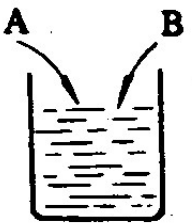
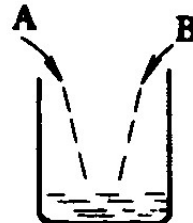
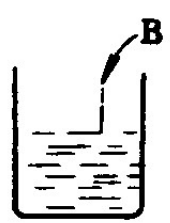
★ 温度影响 ( $c$  恒定)

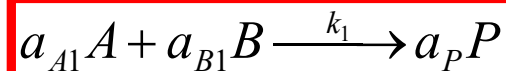
$$\begin{cases} \text{if } E_1 > E_2, T \uparrow \Rightarrow S_P \uparrow \\ \text{if } E_1 < E_2, T \uparrow \Rightarrow S_P \downarrow \end{cases}$$

★ 浓度影响 ( $T$  恒定)

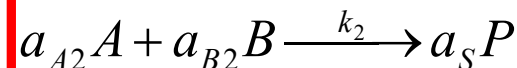
$$\begin{cases} \text{if } a_1 > a_2, b_1 > b_2, c_A \& c_B \uparrow \Rightarrow S_P \uparrow \\ \text{if } a_1 < a_2, b_1 < b_2, c_A \& c_B \uparrow \Rightarrow S_P \downarrow \\ \text{if } a_1 > a_2, b_1 < b_2, c_A \uparrow \& c_B \downarrow \Rightarrow S_P \uparrow \end{cases}$$

表 2-1 间歇操作时不同竞争反应动力学下的操作方式

动力学特点	$a_1 > a_2, b_1 > b_2$	$a_1 < a_2, b_1 < b_2$	$a_1 > a_2, b_1 < b_2$
控制浓度要求	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			
加料方法	瞬间加入所有的 A 和 B	缓慢加入 A 和 B	先把全部 A 加入, 然后缓慢加 B



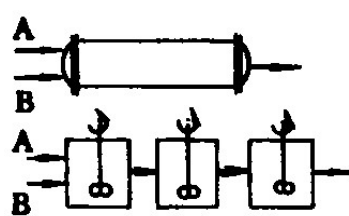
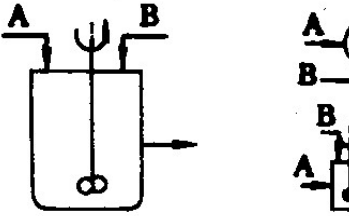
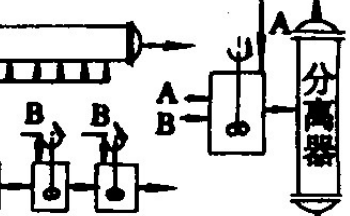
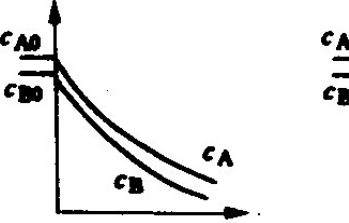
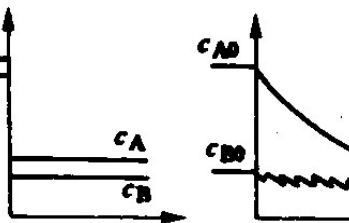
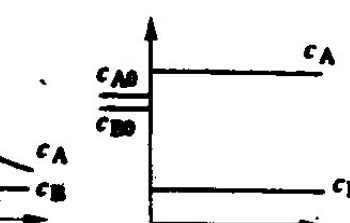
$$-r_{A1} = k_1 c_A^{a_1} c_B^{b_1}$$



$$-r_{A2} = k_2 c_A^{a_2} c_B^{b_2}$$

$$S_P = \frac{1}{1 + \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} c_A^{a_2 - a_1} c_B^{b_2 - b_1}}$$

表 2-2 连续操作时不同竞争反应动力学下的操作方式及其浓度分布

动力学特点	$a_1 > a_2, b_1 > b_2$	$a_1 < a_2, b_1 < b_2$	$a_1 > a_2, b_1 < b_2$
控制浓度要求	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			
浓度分布图			

自看例题  
page 60

## 2.5 连串反应特性与反应器选型

定义：指反应产物能进一步生成其它副产物的过程

例子：水解、卤化、氧化反应等



### 2.5.1 动力学特性（一级反应）

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

各组分生成速率为

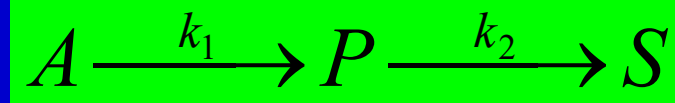
$$r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_P$$

$$r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2 c_P$$

初态:  $c_{A0}$ ,  $c_{P0}=c_{S0}=0$ , 由式  $-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$

积分得  $c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$

代入  $r_P$  式得:  $\frac{dc_P}{dt} + k_2 c_P = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$



这是一个一阶非齐次线性微分方程, 如何求解?

对于一阶线性微分方程  $\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$

若  $Q(x) \equiv 0$  则为齐次方程

通解  $y = C e^{-\int P(x) dx}$

若  $Q(x) \neq 0$  则为非齐次方程

通解  $y = e^{-\int P(x) dx} (C + \int Q(x) e^{\int P(x) dx} dx)$

由式  $\frac{dc_P}{dt} + k_2 c_P = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$  解得  $c_P = \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$

又  $\because$  系统总摩尔数不变

$$\therefore c_S = c_{A0} - c_A - c_P = c_{A0} - c_{A0} e^{-k_1 t} - \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$= c_{A0} \left( 1 - e^{-k_1 t} - \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \right)$$

$$= c_{A0} \left( 1 - \frac{k_1 - k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \right)$$

$$= c_{A0} \left( 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}) \right)$$

## 讨论

对于一级不可逆连串反应  $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$  在初态  $c_{A0}, c_{P0} = c_{S0} = 0$  条件下的动力学积分式为

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$c_P = \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} \left( e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} \right)$$

$$c_S = c_{A0} \left( 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} \left( k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t} \right) \right)$$

$$\text{极限} \left\{ \begin{array}{l} k_2 \gg k_1 \\ k_2 \ll k_1 \text{ 时: } \end{array} \quad c_S \approx c_{A0} \left( 1 - e^{-k_1 t} \right) \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{只要时间足够长} \\ \text{必有 } c_P \rightarrow 0 \end{array} \right. \quad 62$$

### (3) 动力学规律

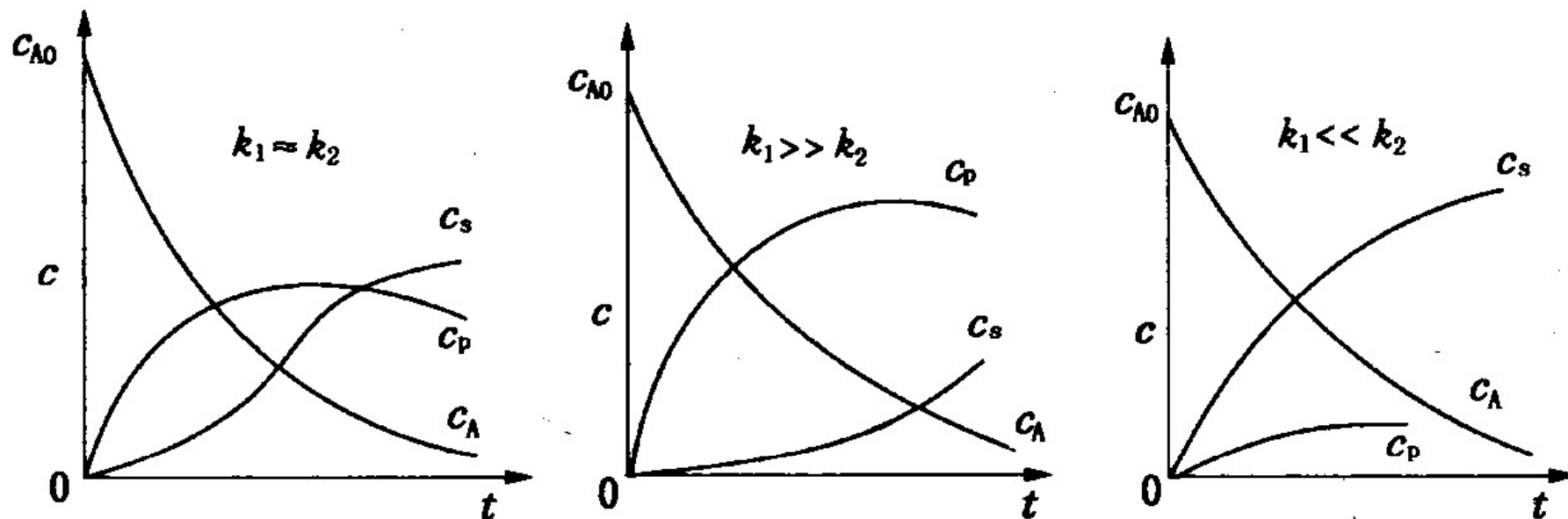
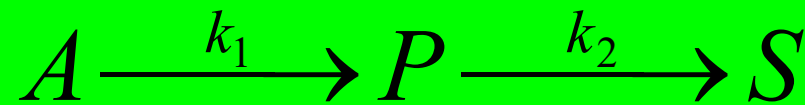


图 2-18 连串反应  $A \longrightarrow P \longrightarrow S$  的浓度-时间变化示意图

- (a) 随反应时间的延长，A浓度呈指数规律下降，S浓度连续上升，中间物P浓度先升后降，存在极大值；
- (b) 中间产物P的浓度极大值受 $k_1$ 和 $k_2$ 的支配
- (c) 措施：为多获得P，应增加 $k_1/k_2$ 的值，降低S的浓度

## 中间物P最大浓度的求取

$$c_P = \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} \left( e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} \right)$$

令  $\frac{dc_P}{dt} = 0$ , 求得P浓度最大时的反应时间

$$t_{opt} = \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{k_2 - k_1}$$

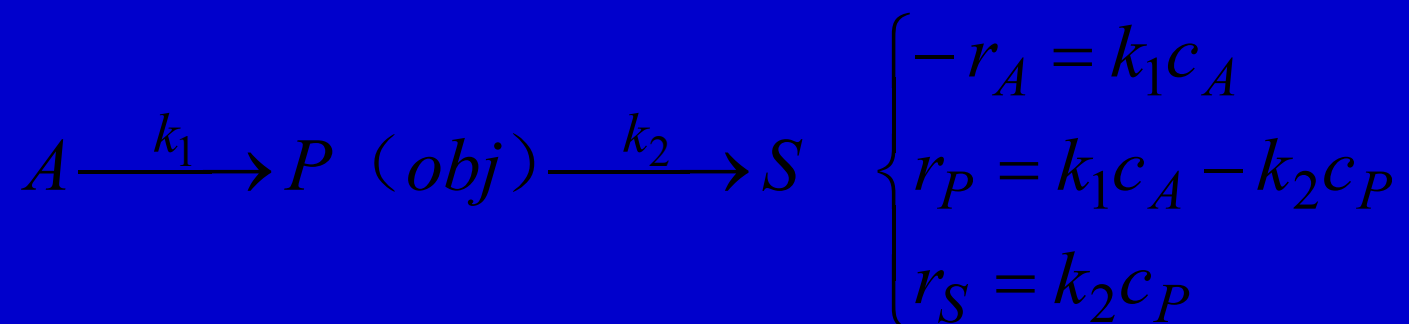
代入 $c_P$ 计算式得最大P浓度

$$c_{P \max} = c_{A0} \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$



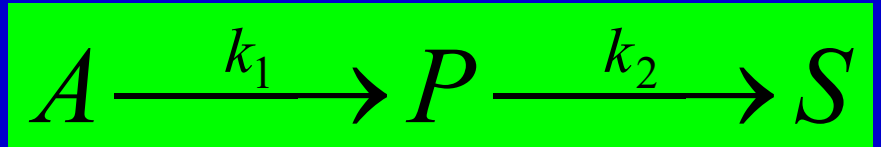
## 2.5.2 目的产物选择性影响因素分析

影响选择性的因素 ( $T, c, n$ ): 中间物 $P$ 为目的产物, 从选择性角度讨论一级不可逆反应



$$\begin{aligned} \text{瞬时选择性 } S_p &= \frac{\text{在系统中生成目的产物}P\text{消耗的}A\text{速率}}{\text{在系统中}A\text{物质的消耗速率}} \\ &= \frac{-\alpha_A}{\alpha_P} \frac{r_P}{(-r_A)} \xrightarrow{\text{一级反应}} = \frac{r_P}{(-r_A)} = \frac{k_1 c_A - k_2 c_P}{k_1 c_A} \\ &= 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{c_P}{c_A} = 1 - \frac{k_{20}}{k_{10}} \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \cdot \frac{c_P}{c_A} \end{aligned}$$

$$S_p = 1 - \frac{k_{20}}{k_{10}} \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \cdot \frac{c_P}{c_A}$$



影响因素

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{T:} \left\{ \begin{array}{ll} \text{if } E_1 > E_2 & T \uparrow \Rightarrow S_p \uparrow \\ \text{if } E_1 < E_2 & T \uparrow \Rightarrow S_p \downarrow \end{array} \right. \\ \text{c:} \left\{ \begin{array}{l} c_A \uparrow \Rightarrow S_p \uparrow \\ c_P \downarrow \Rightarrow S_p \uparrow \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{高}A、\text{低}P\text{浓度对反应有利} \\ \text{用}PFR\text{比较适宜} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

## 2.5.3 反应器计算

### ★1 CSTR

什么条件下可以获得最高/较高的 $c_p$ 浓度？

一级不可逆反应  $A \xrightarrow{k_1} P \text{ (obj)} \xrightarrow{k_2} S$

初始原料浓度:  $C_A = C_{A0}$ ;  $c_{P0} = c_{S0} = 0$ 、恒容过程

基本设计方程  $\tau = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{(-r_A)_f} \sim \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A}$

怎么得到的？

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

化学反应  $A \xrightarrow{k_1} P \text{ (obj)} \xrightarrow{k_2} S$

$$\text{体积元 } V_R \begin{cases} \text{对 } A \text{ 衡算} & V_0 c_{A0} = V_0 c_A + (-r_A) V_R \\ \text{对 } P \text{ 衡算} & V_0 c_{P0} = V_0 c_P - r_P V_R \end{cases} \quad (1)$$

$$(2)$$

由(1)得  $V_0 c_{A0} = V_0 c_A - k_1 c_A V_R$

$$\Rightarrow c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 V_R / V_0} = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 \tau} \quad (3)$$

由(2)得  $V_0 c_{P0} = V_0 c_P - (k_1 c_A - k_2 c_P) V_R$  而  $c_{P0} = 0$

$$\Rightarrow c_P = (k_1 c_A - k_2 c_P) \cdot \frac{V_R}{V_0}$$

$$\Rightarrow c_P = \frac{k_1 \tau c_A}{1 + k_2 \tau} \quad (4)$$

将(3)代入(4)中

$$\Rightarrow c_P = \frac{k_1 \tau c_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (5)_{68}$$

最佳条件 ( $c_P$ 最大) 求取  $A \xrightarrow{k_1} P \text{ (obj)} \xrightarrow{k_2} S$

将  $c_P = \frac{k_1 \tau c_{A0}}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)}$  对  $\tau$  求导得

$$\frac{\partial c_P}{\partial \tau} = k_1 c_{A0} \cdot \frac{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau) - \tau[k_1(1+k_2\tau) + k_2(1+k_1\tau)]}{[(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)]^2} = 0$$

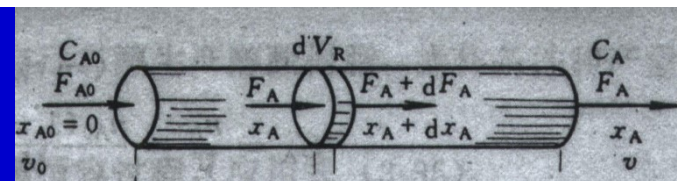
$$\Rightarrow \tau_{op} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad \Rightarrow \quad (V_R)_{op} = V_0 \tau_{op} = \frac{V_0}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

最佳空间时间为反应速率常数几何平均值的倒数

$$\text{此时的其它各量为} \begin{cases} c_{P,\max} = c_{A0} / (1 + \sqrt{k_2 / k_1})^2 \\ (c_A)_{op} = c_{A0} / (1 + \sqrt{k_1 / k_2}) \\ c_S = c_{A0} - c_{P,\max} - (c_A)_{op} \end{cases}$$

## ★2 PFR

物料衡算:  $F_{\text{in}} - F_{\text{out}} - F_r = F_b$



一级不可逆反应、恒容、 $C_A = C_{A0}$ 、 $c_{P0} = c_{S0} = 0$

化学反应  $A \xrightarrow{k_1} P \text{ (obj)} \xrightarrow{k_2} S$

$$\text{体积元 } dV_R \begin{cases} \text{对 } A \text{ 衡算} & V_0 c_A = V_0 (c_A + dc_A) + (-r_A) V_R \\ \text{对 } P \text{ 衡算} & V_0 c_P = V_0 (c_P + dc_P) - r_P V_R \end{cases} \quad (1)$$

$$(2)$$

由(1)得  $dc_A = -(-r_A) d(V_R / V_0) = -k_1 c_A d\tau$

$$\Rightarrow c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau} \quad (3)$$

由(2)得  $dc_P = r_P d(V_R / V_0) = (k_1 c_A - k_2 c_P) d\tau$

$$\Rightarrow \frac{dc_P}{d\tau} + k_2 c_P = k_1 c_A \quad (4)$$

非齐次一阶线性微分方程的通解为

$$c_P = e^{-k_1\tau} [k_1 c_{A0} \int e^{(k_2-k_1)\tau} d\tau + C]$$

情况 1 :  $k_1 = k_2 = k$ , 初始条件:  $c_{P0} = 0$  at  $\tau = 0$

$$\Rightarrow c_P = k c_{A0} \tau e^{-k\tau} \Rightarrow \tau_{\text{op}} = 1/k$$

$$\Rightarrow (V_R)_{\text{op}} = V_0 / k; \quad c_{P,\text{max}} = c_{A0} / e = 0.368 c_{A0};$$

$$(c_A)_{\text{op}} = c_{A0} e^{-k_1\tau_{\text{op}}} = 0.368 c_{A0}; \quad c_S = c_{A0} - c_{P,\text{max}} - c_A = 0.264 c_{A0}$$

情况 2:  $k_1 \neq k_2$ , 初始条件:  $c_{P0} = 0$  at  $\tau = 0$  解得

$$c_P = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \quad \tau_{\text{op}} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

$$c_{P,\text{max}} = c_{A0} (k_1 / k_2)^{k_2 / (k_2 - k_1)}; \quad (c_A)_{\text{op}} = c_{A0} (k_1 / k_2)^{k_1 / (k_2 - k_1)}$$

$$c_S = c_{A0} - c_{P,\text{max}} - (c_A)_{\text{op}}; \quad V_R = V_0 \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

### ★3 在平推流和全混流反应器中进行连串反应的比较

- 平推流反应器的选择性永远大于全混流反应器
- 随转化率增加，平均选择性下降
- 当 $k_1 \gg k_2$ 时，意味着前一个反应容易进行，允许的转化率较大；当 $k_1 \ll k_2$ 时，意味着后一个反应容易进行，只好在低转化率下操作

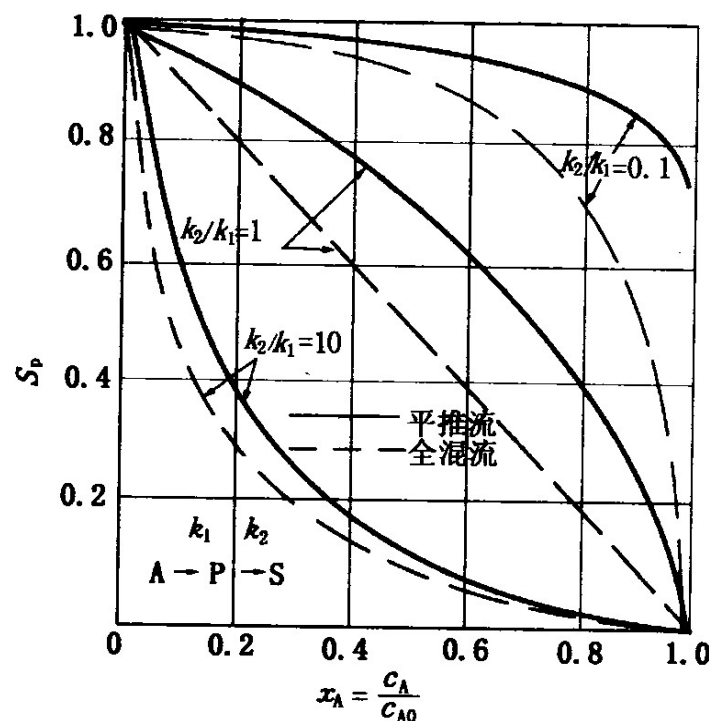


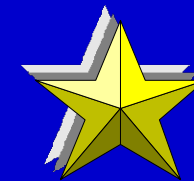
图 2-19 对反应  $A \rightarrow P \rightarrow S$  两种简单反应器中 P 的平均选择率比较

- 总在低转化率下操作生产效率低，最好在反应的过程中将产物不断分离出去





## Chap 2 小结



- ◆ 复合反应定义、基础类别、动力学表达
- ◆ 单一不可逆（ $n$ 级）反应过程。*PFR* & *CSTR*性能比较，*PFR/CSTR*串并联操作特性、反应器组合、循环反应器
- ◆ 四种基础复合类别反应过程特点及其反应器选型。最大反应速率/目的产物浓度、选择性、反应器组合与操作方式等。
- ◆ 影响选择性的过程因素分析（ $E$ ,  $n$ ）

# 复合反应过程特点及其反应器选型与设计

## ◆ 自催化反应（速率）

- 产物能加快反应进行；最快反应速率  $(c_A)_{op}$
- 反应器选型：高  $x_A \rightarrow$  PFR, 低  $x_A \rightarrow$  CSTR
- 反应器组合：CSTR+分离

## ◆ 可逆反应（速率）

- 可逆吸热反应：PFR, 适宜高温
- 可逆放热反应：存在  $T_m$ , CSTR或多段PFR

## ◆ 平行反应（选择性、收率、速率）

- 选择性&收率概念及其影响因素
- 反应过程操作方式与动力学特性之间的关联

## ◆ 连串反应（选择性、收率、速率）

- 选择性&收率影响因素
- 最大反应物中间浓度求取，反应器设计方程