

内 容 提 要

《化工工艺设计手册》第三版分上、下两册出版。

上册包括工厂设计，化工单元工艺计算和选型两篇；下册包括化工系统设计，配管设计，相关专业设计和设备选型等3篇。

《手册》第三版在保持《手册》第二版原定服务对象基础上，反映了新修订公布的有关标准规范及产品资料，新型化工单元设备，增加了化工系统设计和劳动安全卫生等；调整了部分内容的编排结构，尽力增强《手册》内容的综合性，提高化工装置整体设计水平。《手册》较为全面地反映了现代设计管理的运作程序、方法和手段，内容丰富、侧重实用。

本书供化工、石油化工、医药、轻工等行业从事工厂设计的工程技术人员使用，也可供其他行业和有关院校师生参考。

第 2 篇

化工单元工艺计算和选型

第9章 反应器

1 概述

化学反应过程和反应器是化工生产流程中的中心环节，反应器的设计往往占有重要的地位。相对而言，化工生产流程中的单元操作如热交换、蒸馏、吸收和干燥等，只涉及物理变化，其设计计算理论较为成熟，实践经验较为丰富；而在反应器中发生的，是传热、传质等物理过程和化学反应过程共同以及交互作用的结果，比单纯的物理操作或化学过程要复杂得多。反应器设计所依据的是化学反应工程理论，是化学反应工程理论的实际应用。由于化学反应的多样性，化学反应工程理论在实际应用方面尚处于发展之中，一个好的反应器设计往往较多地倚重研究试验工作。

由于以上原因，并因篇幅限制，本章内容侧重于反应器设计的基础原理，即化学反应工程的基础知识方面，以及引导如何实际应用。

1.1 化学反应工程和反应器设计

反应器设计所依据的是化学反应工程理论。化学

反应工程研究的是工业化学反应过程，把反应的化学特性和反应器的传递特性结合起来，涉及化学动力学、传递过程和工程控制等领域。化学反应工程的主要任务是：

- (1) 对已有反应过程进行分析，寻求进一步改进或强化的方法
- (2) 开发新的反应技术和设备
- (3) 反应过程的优化
- (4) 设计反应器

反应器设计主要包括：反应器选型；寻找合适的工艺条件；确定实现这些工艺条件所需的技术措施；确定反应器的结构尺寸；确定必要的控制手段。

1.2 反应器的基本类型

反应器按结构大致可分为管式、釜式、塔式、固定床和流化床等类型。它们的主要适用范围和特性见表 9-1 所示^[1]。由于每个反应均有其自身的特点，选型时需要结合反应器的特性进行综合分析，做出合理选择。

表 9-1 反应器的型式与特性

型 式	适用的反应	优 缺 点	生 产 举 例
搅拌槽， 一级或多级 串联	液相，液- 液相，液- 固相	适用性大，操作弹性大，连续操作时温度、浓度容易控制，产品质量均一，但高转化率时，反应容积大	苯的硝化，氯乙烯聚合，釜式法高压聚乙烯，顺丁橡胶聚合等
管式	气相，液相	返混小，所需反应器容积较小，比传热面积大。但对慢速反应，管要很长，压降大	石脑油裂解，甲基丁炔醇合成，管式法高压聚乙烯
空塔或搅 拌塔	液相，液- 液相	结构简单，返混程度与高/径比及搅拌有关，轴向温差大	苯乙烯的本体聚合，己内酰胺缩合，醋酸乙烯溶液聚合等
鼓泡塔或 挡板鼓泡塔	气-液相， 气-液-固（催 化剂）相	气相返混小，但液相返混大；温度较易调节；气体压降大，流速有限制。有挡板可减少返混	苯的烷基化，乙烯基乙炔的合成，二甲苯氧化等
填料塔	液相，气- 液相	结构简单，返混小，压降小。有温差，填料装卸麻烦	化学吸收，丙烯连续聚合
板式塔	气-液相	逆流接触，气液返混均小；流速有限制。如需传热，常在板间另加传热面	苯连续磺化，异丙苯氧化
喷雾塔	气-液相快 速反应	结构简单，液体表面积大；停留时间受塔高限制；气流速度有限制	高级醇的连续磺化
湿壁塔	气-液相	结构简单，液体返混小，温度及停留时间易调节；处理量小	苯的氯化

续表

型式	适用的反应	优缺点	生产举例
固定床	气-固(催化或非催化)相	返混小,高转化率时催化剂用量少,催化剂不易磨损。传热控温不易,催化剂装卸麻烦	乙苯脱氢,乙炔法制氯乙烯,合成氨,乙烯法制醋酸乙烯等
流化床	气-固(催化或非催化)相,特别是催化剂失活很快的反应	传热好,温度均匀,易控制,催化剂有效系数大;粒子输送容易,但磨损大;床内返混大,对高转化率不利,操作条件限制较大	萘氧化制苯酐,石油催化裂化,乙烯氧化制二氯乙烯,丙烯氨氧化制丙烯腈等
移动床	气-固(催化或非催化)相,催化剂失活很快的反应	固体返混小,固气比可变性大,粒子传送较易;床内温差大,调节困难	石油催化裂化,矿物的焙烧或冶炼
滴流床(涓流床)	气-液-固(催化剂)相	催化剂带出少,分离易;气液分布要求均匀,温度调节较困难	焦油加氢精制和加氢裂解,丁炔二醇加氢等
蓄热床	气相,以固相为热载体	结构简单,材质容易解决,调节范围较广;但切换频繁,温度波动大,收率较低	石油裂解,天然气裂解
回转筒式	气-固相,固-固相高黏度液相,液-固相	粒子返混小,相接触界面小,传热效能低,设备容积较大	苯酐转位成对苯二甲酸,十二烷基苯的磺化
载流管	气-固(催化或非催化)相	结构简单,处理量大,瞬间传热好,固体传送方便;停留时间有限制	石油催化裂化
喷嘴式	气相,高速反应的液相	传热和传质速度快,流体混合好,反应物急冷易,但操作条件限制较严	天然气裂解制乙炔,氯化氢的合成
螺旋挤压 机式	高黏度液相	停留时间均一,传热较困难,能连续处理高黏度物料	聚乙烯醇的醇解,聚甲醛及氯化聚醚的生产

1.3 反应器设计的基本方法

设计反应器要尽可能全面掌握下列各方面的资料和数据。

- (1) 温度、浓度和压力对反应速率的影响,副反应的情况,反应条件对选择性的影响
- (2) 催化剂的粒度对反应的影响,催化剂的失活原因和失活速率,催化剂的强度和耐磨性
- (3) 反应热效应
- (4) 原料中杂质对反应的影响
- (5) 反应物和产物的物理性质、爆炸极限等
- (6) 反应器中物料的流动和返混特性,反应器的传热特性和允许的压降
- (7) 搅拌釜中搅拌桨的特性
- (8) 多相流中分散相的分散方法和聚并特征
- (9) 气固流态化系统中粒子的磨损和带出

(10) 开停车所需的辅助设施

(11) 反应器操作、控制方法

工业规模反应器的开发设计往往和反应器的放大相联系,一般采用逐级经验放大法,或数学模型法或介于两者之间的半经验法来处理,这些方法都需要完成数量不等的实验室试验工作,通常依靠高校和科研机构的研究力量来完成。

1.4 反应器设计数学模型的组成

由表 9-1 可知,反应器的型式很多,但不论是哪一类反应器,其间发生的是哪一种反应,反应过程基本上都可以分解为反应、传热、传质和动量传递等。因此,反应速率方程、物料衡算方程、能量衡算方程、动量衡算方程及流动模型等,就构成了反应器的数学模型。这些方程是交互作用的。

反应速率方程将在化学反应动力学部分叙述。

物料衡算方程可通过对一个反应器微元段应用质量守恒定律得出, 即

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{l} \text{单位时间内物} \\ \text{料 A 的进料量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{单位时间内物} \\ \text{料 A 的出料量} \end{array} \right] - \\ \left[\begin{array}{l} \text{单位时间内物} \\ \text{料 A 的转化量} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{单位时间内物} \\ \text{料 A 的积累量} \end{array} \right] \end{aligned}$$

能量衡算方程可通过对一个反应器微元段应用能量守恒定律得出, 如无特殊情况可忽略动能、位能、功等, 只计算反应热和其他热传递项, 即

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{l} \text{单位时间反应混} \\ \text{合物带人的热量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{单位时间反应混} \\ \text{合物带出的热量} \end{array} \right] - \\ \left[\begin{array}{l} \text{单位时间} \\ \text{的反应热} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{单位时间通过热} \\ \text{交换传出的热量} \end{array} \right] \end{aligned}$$

对整个反应器积分后得到总的物料衡算和能量衡算。

动量衡算方程, 一般情况下只需考虑压力降和反应器中不同位置的静压头等, 压力降方程将在有关反应器部分介绍。

2 化学反应动力学

2.1 本征反应动力学

本征反应动力学是化学反应本身的动力学规律。设计均相反应器时, 仅以本征动力学为依据即可进行设计计算。

2.1.1 反应速率

反应速率是单位体积、单位时间内某一物质数量的变化。反应速率可以用反应物表示, 也可用产物表示, 数量变化符合化学计量系数关系。如 i 组分为反应物, 则

$$-r_i = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{反应消耗掉的 } i \text{ 组分摩尔数}}{\text{反应时间} \times \text{反应体积}} \quad (9-1)$$

如 i 组分为产物, 则

$$r_i = \frac{1}{V} \times \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{反应产生的 } i \text{ 组分摩尔数}}{\text{反应时间} \times \text{反应体积}} \quad (9-2)$$

体积变化较小时, V 值恒定, $n_i/V = C_i$, 则

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} \quad (9-3)$$

2.1.2 活化能和反应级数

影响化学反应速率的主要因素是反应物的浓度和温度, 即

$$-r_i = f_T(T) f_C(C)$$

式中 $-r_i$ —— 组分 i 的反应速率;

T —— 反应温度;

C —— 反应物料的浓度。

通常速率方程可写成如下形式。

$$-r_i = k f_C(C)$$

温度的影响可以用阿累尼乌斯方程表示, 即

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

式中 k —— 反应速率常数, 量纲视反应级数而定;

k_0 —— 频率因子, 量纲视反应级数而定;

E —— 活化能, J/mol;

R —— 气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

活化能是反应的一个重要的参数, 它不仅体现反应的难易程度, 而且是反应速率对温度敏感程度的标志。活化能越大, 反应对温度越敏感。对一定的反应, 温度的影响在低温时比高温时更大。

浓度对反应速率的影响通常用幂函数的形式表示。对反应 $aA + bB \rightarrow pP + sS$, 反应速率常表示为

$$-r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

式中 $-r_A$ —— 反应速率, mol/(L · h);

C_A 、 C_B —— 反应物 A、B 的浓度;

α 、 β —— 反应物 A、B 的反应级数, $(\alpha + \beta)$ 为反应总级数;

k —— 反应速率常数, $(\text{mol/L})^{-(\alpha+\beta)} \cdot \text{h}^{-1}$

反应级数是反应的另一个重要参数, 它是反应速率对浓度的敏感程度的标志, 级数越高, 浓度对反应速率的影响越大。

浓度对反应速率的影响采用幂函数的形式表示具有简明、处理方便等优点; 但有些反应的速率方程为双曲线函数形式, 例如 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ 反应, 其速率方程如下。

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{k_2 + C_{\text{Br}_2}}$$

此反应没有明确的反应级数。

2.1.3 单一反应

(1) 定容时

以一级反应 $A \rightarrow pP$ 为例, 反应速率式为

$$-r_A = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_C C_A$$

等温条件下上式的积分为

$$t = \frac{1}{k_C} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k_C} \ln \left(\frac{1}{1-x_A} \right)$$

式中 k_C ——以浓度为基准的反应速率常数, (mol/L)ⁿ⁻¹ · h⁻¹ (n 为反应级数)
 C_{A0} ——A 组分的初始浓度, mol/L;
 x_A ——A 组分的转化率;
 t ——反应时间, h。

其他情况的积分结果见表 9-2^[2]。

(2) 变容时

对于变容反应, 可用膨胀率 ϵ 来表示, 如 ϵ_A 为 A 组分全部转化时物料体积改变的分数, 则当转化率为 x_A 时体积 V 与初始体积 V_0 的关系为

$$V = V_0(1 + \epsilon_A x_A) \quad (9-4)$$

也可用膨胀因子 δ 来表示, 如 δ_A 为每消耗 1 摩尔组

分 A 时反应体系总摩尔数的变化, 则系统总摩尔数 n_t 与初始摩尔数 n_0 的关系为

$$n_t = n_0 + \delta_A n_{A0} x_A \quad (9-5)$$

δ_A 与 ϵ_A 之间的关系为

$$\delta_A = (n_0 / n_{A0}) \epsilon_A$$

变容时的反应动力学积分式见表 9-3^[2]。

2.1.4 复杂反应

反应系统中存在可逆反应、串联反应、平行反应、平行-串联反应或联锁反应时, 反应速率的微分式和积分式可参见文献 [1、2]。

表 9-2 等温恒容均相反应的动力学积分式 (分批操作或平推流)

序号	反 应	微分速度式	反应时间的积分式
1	$A \rightarrow \nu P$	$-r_A = k C_A$	$t = \frac{1}{k} \ln \left[\frac{1}{1-x_A} \right] = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$
2	$2A \rightarrow \nu P$	$-r_A = k C_A^2$	$t = \frac{1}{k C_{A0}} \left[\frac{x_A}{1-x_A} \right]$
3	$A+B \rightarrow \nu P \quad M_{BA} \neq 1$	$-r_A = k C_A C_B$	$t = \frac{1}{k C_{A0} (M_{BA} - 1)} \ln \left[\frac{M_{BA} - x_A}{M_{BA} (1-x_A)} \right]$
4	$A+B \rightarrow \nu P \quad M_{BA} = 1$	$-r_A = k C_A C_B$	$t = \frac{1}{k C_{A0}} \left[\frac{x_A}{1-x_A} \right] = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$
5	$A+2B \rightarrow \nu P \quad M_{BA} \neq 2$	$-r_A = k C_A C_B$	$t = \frac{1}{k C_{A0} (M_{BA} - 2)} \ln \left[\frac{M_{BA} - 2x_A}{M_{BA} (1-x_A)} \right]$
6	$A+2B \rightarrow \nu P \quad M_{BA} = 2$	$-r_A = k C_A C_B$	$t = \frac{1}{2k C_{A0}} \left[\frac{x_A}{1-x_A} \right]$
7	$aA+bB \rightarrow \nu P \quad M_{BA} = b/a$ $\alpha + \beta \neq 1$	$-r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta$	$t = \frac{1}{k M_{BA} (\alpha + \beta - 1) C_{A0}^{\alpha + \beta - 1}} \left[\frac{1}{(1-x_A)^{\alpha + \beta - 1}} - 1 \right]$
8	$aA+bB \rightarrow \nu P$ $\alpha + \beta = 1$ $M_{BA} \neq b/a$	$-r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta$	$t = \frac{1}{k (M_{BA})^\beta} \ln \frac{1}{1-x_A}$
9	$aA+bB \rightarrow \nu P \quad M_{BA} = b/a$	$-r_A = k C_A C_B$	$t = \frac{1}{k M_{BA} C_{A0}} \left[\frac{x_A}{1-x_A} \right]$
10	$aA+bB \rightarrow \nu P \quad M_{BA} \neq b/a$	$-r_A = k C_A C_B$	$t = \frac{1}{k C_{A0} [M_{BA} - (b/a)]} \ln \left[\frac{M_{BA} - (b/a)x_A}{M_{BA} (1-x_A)} \right]$

注: 表中 $M_{BA} = C_{B0}/C_{A0}$ 。

表 9-3 等温定压均相反应的动力学积分式 (分批操作)

反应级数	微分速度式	积 分 式
0	$-r_A = k$	$t = \frac{1}{k} \times \frac{C_{A0}}{\epsilon_A} \ln(1 + \epsilon_A x_A)$
1	$-r_A = k C_A$	$t = \frac{1}{k} \ln(1 - x_A)$
2	$-r_A = k C_A^2$	$t = \frac{1}{k C_{A0}} \left[-\frac{(1 + \epsilon_A)}{1 - x_A} x_A + \epsilon_A \ln(1 - x_A) \right]$
n	$-r_A = k C_A^{n-1}$	$t = \frac{1}{k C_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1 + \epsilon_A x_A)^{n-1}}{(1 - x_A)^n} dx_A$

由于化学反应本身的复杂性,对复杂反应系统,很少可以采用解析解。随着计算机的发展,大多数情况是求复杂的微分方程的数值解。关于微分方程的数值求解方法可参阅有关计算数学的书籍。

2.2 表观动力学

以上所述的本征反应动力学,是指纯粹的化学反应过程,即没有物理过程干扰下化学反应本身所固有的反应机理和反应速率。但是,实际条件下,反应过程总是伴有传热、传质、混合、流体流动等物理过程,这些物理过程会影响到反应场所的温度、浓度分布,从而影响整体的反应速率和反应结果。综合考虑反应特性和传热、传质等物理过程,得到的结果才符合实际情况,这种动力学称为表观动力学,或宏观动力学。

对于非均相反应,反应物存在于两相中,流体和流体、流体和固体、固体内部的传热和传质将影响到总的反应速率。以下介绍几种非均相反应体系的处理方法。

2.2.1 气-固催化反应动力学

气-固催化反应的速率根据所选基准的不同可有多种定义。以一级反应为例,反应物A的消失速率分别为

(1) 以反应器内的空间为基准

$$-r_A = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt} = kC_A \left[\frac{\text{反应的摩尔数 (mol)}}{\text{空间 (m}^3) \cdot \text{秒 (s)}} \right]$$

(2) 以催化剂质量为基准

$$\begin{aligned} -r'_A &= -\frac{1}{W} \times \frac{dn_A}{dt} \\ &= k'C_A \left[\frac{\text{反应的摩尔数 (mol)}}{\text{催化剂质量 (kg)} \cdot \text{秒 (s)}} \right] \end{aligned}$$

(3) 以催化剂表面积为基准

$$\begin{aligned} -r''_A &= -\frac{1}{S} \times \frac{dn_A}{dt} \\ &= k''C_A \left[\frac{\text{反应的摩尔数 (mol)}}{\text{催化剂表面积 (m}^2) \cdot \text{秒 (s)}} \right] \end{aligned}$$

(4) 以催化剂体积为基准

$$\begin{aligned} -r'''_A &= -\frac{1}{V_c} \times \frac{dn_A}{dt} \\ &= k'''C_A \left[\frac{\text{反应的摩尔数 (mol)}}{\text{固体催化剂粒子的体积 (m}^3) \cdot \text{秒 (s)}} \right] \end{aligned}$$

(5) 以反应器总体积为基准

$$\begin{aligned} -r''''_A &= -\frac{1}{V_r} \times \frac{dn_A}{dt} \\ &= k''''C_A \left[\frac{\text{反应的摩尔数 (mol)}}{\text{反应器体积 (m}^3) \cdot \text{秒 (s)}} \right] \end{aligned}$$

以上这些基准之间可以相互转换,即

$$(-r_A)V = (-r'_A)W = (-r''_A)S$$

$$= (-r'''_A)V_c = (-r''''_A)V_r$$

$$kV = k'W = k''S = k'''V_c = k''''V_r$$

常用的是以催化剂质量为基准的速率方程。

工业生产中最重要和常见的是气体反应物在固体催化剂的作用下进行气固催化反应,理论上一般经历以下几个步骤。

- ① 反应物从气流主体扩散到催化剂外表面。
- ② 反应物从外表面经颗粒内孔扩散到颗粒内表面。
- ③ 反应物在催化剂活性位上吸附。
- ④ 吸附的分子或原子在催化剂表面发生反应。
- ⑤ 产物从催化剂表面脱附。
- ⑥ 产物从催化剂内部经内孔扩散到催化剂外表面。
- ⑦ 产物从催化剂外表面扩散到气流主体。

步骤①和⑦称为外扩散,步骤②和⑥称为内扩散,其中步骤①、③、④、⑤、⑦为串联过程,总的反应速率取决于阻力最大的一步,称为控制步骤。

当固体催化剂制成颗粒状用于工业生产时,催化剂表面的浓度、温度和气流主体有所不同,研究动力学时测得气流主体的温度和反应物浓度,这与催化剂颗粒表面的实际情况有偏离,偏离程度取决于流动、传热、传质情况。考虑这些影响所建立的动力学方程,不仅反映纯粹的反应过程特征,还包括气流主体与催化剂颗粒之间、催化剂颗粒内部的传热和传质的影响,这种不排除一些物理过程的影响所进行的动力学研究,称为表观动力学,或宏观动力学。

如果本征动力学方程写为

$$r_i = f_T(T_s) f_C(\bar{C}_s)$$

式中 T_s —— 固体催化剂表面温度;

\bar{C}_s —— 固体催化剂表面反应物料的浓度。

则相应的表观动力学方程写为

$$R_i = F_T(T_b) F_C(\bar{C}_b)$$

式中 R_i —— 表观反应速率;

T_b —— 气流主体温度;

\bar{C}_b —— 气流主体中反应物料的浓度。

表观动力学方程确立后,动力学方程在形式上和均相过程相同,因而可以按照均相反应动力学的方法计算反应结果,这种处理方法称为均相化处理或拟均相处理。直接以气流主体浓度 \bar{C}_b 关联得出动力学方程可以分为颗粒表观动力学和床层表观动力学。

排除外扩散,使主体浓度 \bar{C}_b 和催化剂外表面浓度 \bar{C}_{es} 相等,测得的为颗粒表观动力学,实际上是本征动力学和内扩散的综合结果。模拟实用反应条件,直接测取床层反应速率和表观规律,得到的是床层表观动力学,实际上是本征动力学和内扩散、外扩散的综合结果,甚至还包括不均匀流动等宏观因素。

表观动力学的处理方法为工业反应器设计开发所常用。

2.2.2 气-液反应动力学

气液反应的特点是反应在液相中进行，反应物可能是一个在气相中，另一个在液相中，气相中的反应物须进入液相才能进行反应；也可能是两个都在气相中，但须进入液相和催化剂接触后才能进行反应。因此，研究气液相反应首先要了解气液相间的传质。

气液相间传质理论主要有双膜理论、溶质渗入理论、表面更新理论等，常用的为双膜理论。双膜理论设想：传质阻力集中在相界面两侧的气膜和液膜中，膜外流体主体不存在浓度梯度，膜内为扩散传递，相界面上处于相平衡状态，如图 9-1 所示。

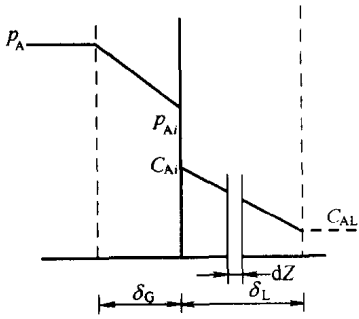


图 9-1 双膜理论示意

A 组分的物理吸收速率 \$N_A\$ 见式 (9-6)，也可表示为式 (9-7)。

$$\begin{aligned}
 N_A &= -D_{LA} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} \\
 &= \frac{D_{LA}}{\delta_L} (C_{Ai} - C_{AL}) = \frac{D_{GA}}{\delta_G} (p_A - p_{Ai}) \\
 &= k_{LA} (C_{Ai} - C_{AL}) = k_{GA} (p_A - p_{Ai}) \quad (9-6)
 \end{aligned}$$

式中 \$N_A\$ —— A 组分的吸收速率，又称吸收通量，mol/(m²·s)；

\$D_{LA}\$、\$D_{GA}\$ —— 液相、气相中 A 组分的扩散系数；

\$k_{LA}\$、\$k_{GA}\$ —— 液膜、气膜中 A 组分的传质系数；

\$\delta_L\$、\$\delta_G\$ —— 液膜、气膜的厚度。

$$\text{或 } N_A = K_{GA} (p_A - H_A C_{AL}) = K_{LA} \left(\frac{p_A}{H_A} - C_{AL} \right) \quad (9-7)$$

式中 \$K_{GA}\$、\$K_{LA}\$ —— 液相、气相中 A 组分的总括传质系数；

\$H_A\$ —— 组分 A 的亨利常数。

\$K_{GA}\$、\$K_{LA}\$ 和 \$k_{LA}\$、\$k_{GA}\$ 的关系为

$$\frac{1}{K_{GA}} = \frac{1}{k_{GA}} + \frac{H_A}{k_{LA}} \quad (9-8)$$

$$\frac{1}{K_{LA}} = \frac{1}{H_A k_{GA}} + \frac{1}{k_{LA}} \quad (9-9)$$

对于气液反应，A (气) + bB (液) → 产物，要经历以下几个步骤。

- ① 反应物 A 从气相主体传递到气液相界面，在界面上假定达到气液平衡。
- ② 反应物 A 从气液相界面扩散进入液相，并在液相内进行反应。

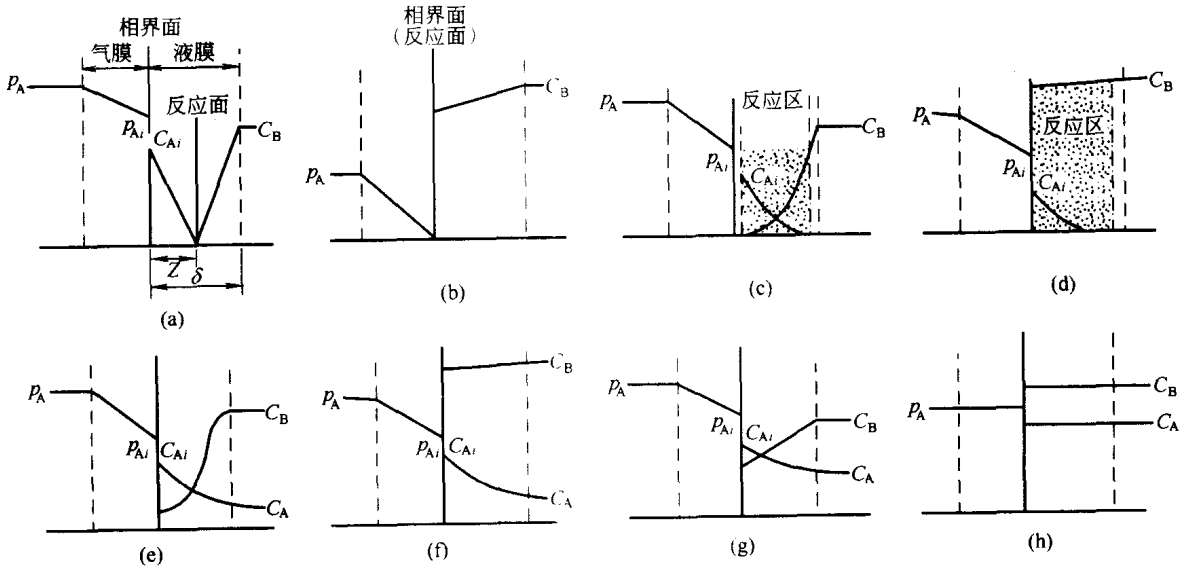


图 9-2 气-液相反应图动力学区域示意

- (a) 瞬间反应，反应面在液膜内；
- (b) 瞬间反应，\$C_B\$ 高，反应面在相界面上；
- (c) 二级快反应，反应区在液膜内；
- (d) \$C_B\$ 高，拟一级快反应，反应区在液膜中；
- (e) 二级中速反应，反应区在液膜及液相主体内；
- (f) 拟一级中速反应，反应在液膜及液相主体内；
- (g) 慢反应，反应主要在液相主体内；
- (h) 极慢反应，在液相主体内的均相反应

③ 液相内的反应物 B 向浓度梯度下降的方向扩散, 气相产物则向界面扩散。

④ 气相产物向气相主体扩散。

总的速率同时受制于传递速率和反应速率, 可有八种不同情况, 如图 9-2 所示。

通常在气-液相反应系统中用到以下几种反应速率定义, 即

$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \times \frac{dn_A}{dt}$$

$$-r_A''' = -\frac{1}{V_r} \times \frac{dn_A}{dt}$$

$$-r_{AL} = -\frac{1}{V_L} \times \frac{dn_A}{dt}$$

它们之间的关系为

$$(-r_A'')S = (-r_A''')V_r = (-r_{AL})V_L$$

或 $a(-r_A'') = (-r_A''') = \epsilon_L(-r_{AL})$

式中 S——气液界面面积;

V_r ——反应器体积;

V_L ——反应器中液相体积;

ϵ_L ——含液率, $\epsilon_L = V_L/V_r$; 同样有含气率 ϵ_G , $\epsilon_G = V_G/V_r$;

a——单位反应器体积中的相界面面积, $a = S/V_r$ 。

气-液相反应系统中还有以下两个常用的重要常数。

(1) 增强系数 β

$$\beta = \frac{\text{实际的反应速率}}{\text{可能的最大传质速率}} = \frac{-D_{LA} \frac{dC_A}{dZ} \Big|_{Z=0}}{k_{LA} C_{Ai}}$$

(2) 膜内转化系数 γ (又称八田数 ha)

$$\gamma^2 = \frac{\text{液膜内可能转化的最大速率}}{\text{可能扩散通过液膜的最大速率}} = \frac{k C_{BL} D_{LA}}{k_{LA}^2}$$

$$= \frac{k C_{Ai} C_{BL} \delta_L}{k_{LA} C_{Ai}}$$

假设反应为 $A(g) + bB(L) \rightarrow \text{产物}$, 对于图 9-2 中的八种情况, 有如下结果。

(1) 瞬间反应

情况 a 反应面在液膜内

$$-r_A'' = \beta_{\infty} k_{LA} C_{Ai} \quad (9-10)$$

$$\beta_{\infty} = 1 + \frac{D_{LB}}{D_{LA}} \times \frac{C_{BL}}{bC_{Ai}} \quad (9-11)$$

下标 ∞ 表示瞬间反应

情况 b 反应面在相界面上

$$-r_A'' = k_{GA} p_A \quad (9-12)$$

(2) 二级快反应

情况 c 反应区在液膜内

$$-r_A'' = \beta k_{LA} C_{Ai} \quad (9-13)$$

$$\beta = \frac{\gamma \sqrt{(\beta_{\infty} - \beta)/(\beta_{\infty} - 1)}}{\tanh[\gamma \sqrt{(\beta_{\infty} - \beta)/(\beta_{\infty} - 1)}]} \quad (9-14)$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{k C_{BL} D_{LA}}}{k_{LA}} \quad (9-15)$$

β 由式 (9-11) 计算, β 可由图 9-3 直接查得。

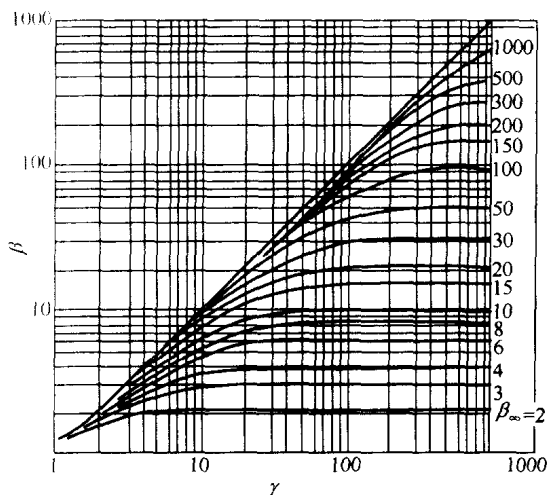


图 9-3 二级反应的增强系数

(3) 拟一级快反应

情况 d 反应区在液膜内, 液相中 C_B 接近常数

$$(-r_A'') = \beta k_{LA} C_{Ai} \quad (9-16)$$

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \quad (9-17)$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{k_2 C_{BL} D_{LA}}}{k_{LA}} = \frac{\sqrt{k_1 D_{LA}}}{k_{LA}} \quad (9-18)$$

式中, k_1 、 k_2 分别表示一级、二级反应速率常数。

(4) 二级中速反应

情况 e 反应同时在液膜和液相本体中进行, 膜内有反应的扩散方程为

$$D_{LA} \frac{d^2 C_A}{dZ^2} = -r_A \quad (9-19)$$

$$D_{LB} \frac{d^2 C_B}{dZ^2} = -r_B \quad (9-20)$$

对二级反应有

$$-r_A = k C_A C_B = \frac{1}{b} (-r_B) \quad (9-21)$$

可用数值方法求解

(5) 拟一级中速反应

情况 f 反应同时在液膜和液相本体中进行, 膜内浓度分布为

$$\frac{C_A}{C_{A_i}} = \cosh aZ = \frac{\left(\frac{1-\epsilon_G}{a\delta_L} - 1\right)a\delta_L + \tanh a\delta_L}{\left(\frac{1-\epsilon_G}{a\delta_L} - 1\right)a\delta_L \tanh a\delta_L + 1} \times \sinh aZ \quad (9-22)$$

式中, $a \equiv \sqrt{kC_{BL}/D_{LA}}$

(6) 慢反应

情况 g 反应主要在液相本体中进行, 还需考虑传质情况

$$-r_A''' = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt} = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{GA}a} + \frac{H_A}{k_{LA}a} + \frac{H_A}{k_{C_{BL}\epsilon_L}}} \quad (9-23)$$

(7) 极慢反应

情况 h 过程为动力学控制

$$-r_{AL} = k C_{AL} C_{BL} \quad (9-24)$$

$$-r_A''' = k C_{BL} C_{AL} (1 - \epsilon_G) \quad (9-25)$$

以上八种不同情况的气-液反应动力学, 可用膜内转化系数 γ 大致区分为

$\gamma > 2$ 为在液膜内进行的瞬间及快速反应;

$0.02 < \gamma < 2$ 为在液膜内和液相本体中进行的中和缓慢反应;

$\gamma < 0.02$ 为全在液相本体中进行的极慢反应。

正确区分气液反应体系, 才能选用确切的相应的宏观动力学公式。

3 停留时间分布和流体流动模式

在一个稳定的连续流动系统中, 在某一瞬间同时进入系统的一定量的流体, 其各个粒子经历不同的停留时间后依次自系统中流出。由于反应器的型式不同, 流体粒子在反应器内停留的时间可能相同, 也可能不相同, 而具有停留时间分布。流体粒子在反应器内停留时间不同, 其反应程度也不同, 会影响到转化率。因此, 停留时间分布是反应器的一个重要性能指标。

3.1 停留时间分布的表示

物料在反应器中的停留时间分布通常用停留时间分布密度函数 $E(t)$ 和停留时间分布函数 $F(t)$ 来表示。

$E(t)$ 定义为: 同时进入反应器的 N 个流体粒子中停留时间介于 t 和 $(t+dt)$ 之间的粒子所占的分率为 $E(t) \times dt$, 如图 9-4 (a)。

$F(t)$ 定义为: 同时进入反应器的 N 个流体粒子中停留时间在 $0 \sim t$ 之间的那部分粒子所占的分率。如图 9-4 (b)。显然

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (9-26)$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (9-27)$$

$$F(\infty) = \int_0^\infty E(t) dt = 1 \quad (9-28)$$

$E(t)$ 、 $F(t)$ 是针对反应器出口处流体粒子而言的, 也称为寿命分布密度函数和寿命分布函数。

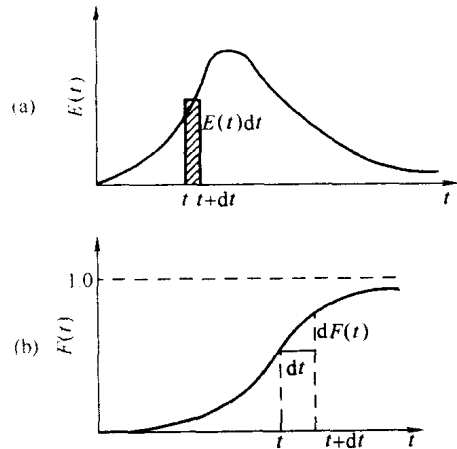


图 9-4 常见的 E 曲线和 F 曲线

对反应器内流体而言, 有年龄分布密度函数 $I(t)$ 和年龄分布函数 $Y(t)$ 。 $I(t) \times dt$ 为反应器内停留时间在 t 和 $(t+dt)$ 之间的流体粒子占整个反应器流体粒子的分率; $Y(t)$ 为反应器内停留时间在 $0 \sim t$ 之间的流体粒子占整个反应器流体粒子的分率。显然

$$Y(t) = \int_0^t I(t) dt \quad (9-29)$$

$$I(t) = \frac{dY(t)}{dt} \quad (9-30)$$

$$Y(\infty) = \int_0^\infty I(t) dt \quad (9-31)$$

3.2 返混

返混是反应工程的一个重要概念, 返混是指在连续流动的系统不同停留时间的流体粒子之间的混合, 即不同时刻进入反应器的物料之间的混合。

返混使反应器内的温度分布和浓度分布趋于平坦, 使产物的浓度上升, 反应物的浓度下降, 影响反应的转化率和反应产物的分布。

3.3 流动模型

连续操作反应器中总是存在一定程度的返混, 从而产生不同的停留时间分布, 但相同的停留时间分布却可能有不同的流动模型及返混特性。在反应器的设计中, 为了考虑停留时间分布对反应速率和转化率的影

响, 须确定停留时间分布密度函数和停留时间分布函数, 为此常采用建立流动模型的办法来关联停留时间分布和返混之间的定量关系, 并推算对反应的影响。

3.3.1 平推流和全混流模型

平推流和全混流是两种极端情况的流动模型。

平推流是指反应器中物料沿同一方向以相同的速度向前流动, 流动方向上没有返混, 所有物料在反应器中的停留时间均相同。

全混流是指反应器中各处物料, 包括反应器出口处, 由于搅拌均匀而温度、浓度均相等, 达到最大程度的返混。

两种情况下的 E 线和 F 线分别见图 9-5、图 9-6。实际反应器中的返混情况介于上述两者之间。

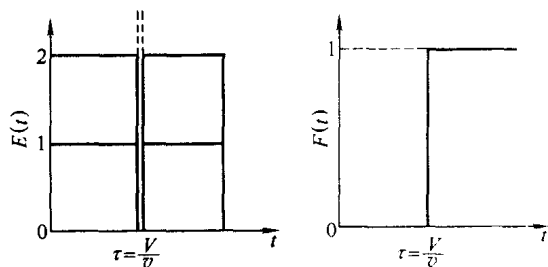


图 9-5 平推流的 E 线和 F 线

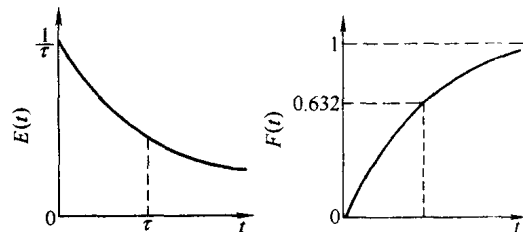


图 9-6 全混流的 E 线和 F 线

3.3.2 多釜串联模型

实际反应器中的流动可用多个等容积全混釜串联来模拟, 如图 9-7 所示。设 θ_i 、 θ 为无量纲时间

$$\theta_i = \frac{t}{\tau_i} \quad (\text{对第 } i \text{ 釜而言})$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (\text{对 } N \text{ 个釜而言})$$

式中 τ_i —— 第 i 釜的平均停留时间 ($\tau_i = V/v$);
 τ —— N 个釜的总平均停留时间 ($\tau = N\tau_i$);
 V —— 釜容积;
 v —— 流量。

对于不同的级数 N , 多釜串联的停留时间曲线见图 9-8。

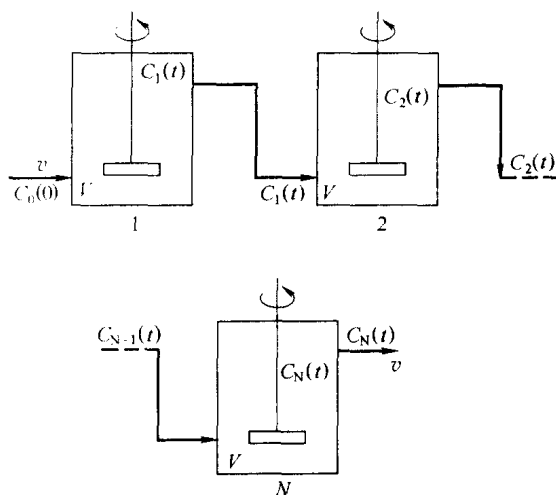


图 9-7 多釜串联模型

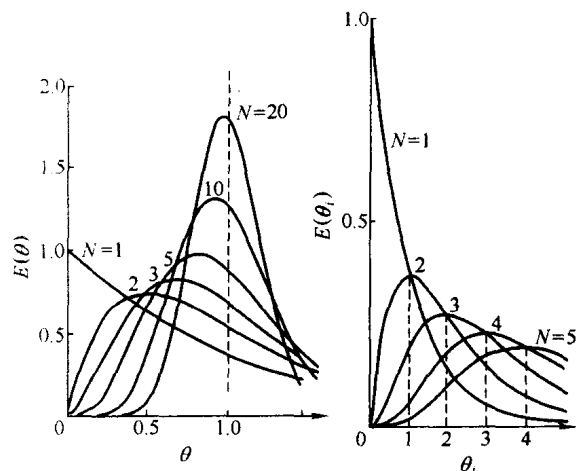


图 9-8 多釜串联停留时间分布曲线

3.3.3 轴向分散模型

实际反应器中另一种流动模拟是在平推流的基础上叠加一个轴向返混扩散项, 如图 9-9 所示, 用一个轴向有效分散系数 E_l 来描述轴向分散, 特别适用于返混程度不大的系统。详细内容可参见文献 [1、2]。

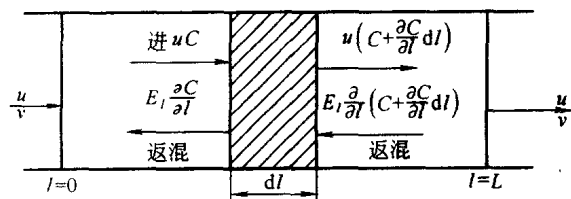


图 9-9 分散模型示意

4 均相反应器

4.1 间歇釜式反应器

搅拌釜式反应器是一种最常见的间歇反应器，如图 9-10 所示。其顶部有一搅拌器，以使釜内物料混合均匀，顶盖上有多个管口，用于加入反应物料或测量温度、压力等，有些在筒体外部装有夹套用来加热或冷却，还有些在反应器内设盘管以增大传热面积。

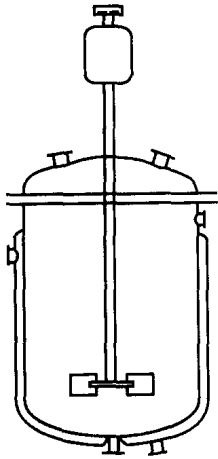


图 9-10 搅拌釜式反应器

对于间歇釜式反应器，反应物料一次加入，釜内温度、浓度由于搅拌作用而达到均匀，因而对微元的物料衡算可扩大到整个反应器。A 组分的物料衡算方程为

A 的进料量 - A 的出料量 - A 的反应量 = A 的积累量

$$(-r_A)V = n_{A0} \frac{dx_A}{dt} \quad (9-32)$$

整理并积分后可得在一定操作条件下，当转化率 达到 x_A 时所需的反应时间为

$$t = n_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V} \quad (9-33)$$

式中 V —— 反应器体积；

n_{A0} —— 加入反应器的组分 A 的摩尔数；

x_A —— 组分 A 的转化率；

t —— 反应时间。

恒容时，式 (9-33) 可写为

$$t = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (9-34)$$

有关算例参见第 8 节例题中例 1。

由于是间歇操作，每进行一批生产都要进行清洗、装卸料、升降温等辅助操作，需要一定的时间。因此，间歇反应器一般适用于一些反应时间较长的慢反应，由于灵活、简便，在小批量、多品种的染料、医药等行业有广泛的应用。

4.2 平推流反应器

平推流反应器中物料的流动满足这样的假定：即通过反应器的物料沿着同一方向以相同的速度向前流动。因此，平推流反应器中所有物料的停留时间均相同。在实际应用的反应器中，管径较小、长度较长、流速较大的管式反应器比较接近理想的平推流反应器，常可按平推流反应器来计算。

等温的平推流反应器中，在沿反应器长度的不同截面上，物料的组成是变化的，取长度为 dl (体积为 dV) 的微元段对 A 组分作物料衡算 (见图 9-11)，可得

$$F_A - [F_A + dF_A] - (-r_A)dV = 0 \quad (9-35)$$

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

所以 $F_{A0}dx_A = (-r_A)dV \quad (9-36)$

以上式中 F_A —— 反应组分 A 在某一时刻的摩尔流率；

F_{A0} —— 进料中反应组分 A 的摩尔流率。

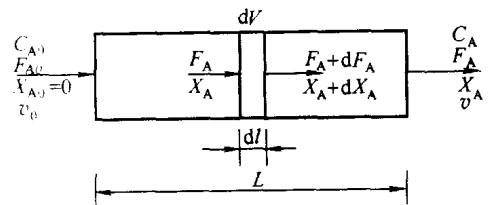


图 9-11 平推流反应器的物料衡算示意

对整个反应器积分后，可得

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (9-37)$$

$$\tau = \frac{V_R}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (9-38)$$

式中 V_R —— 反应器体积；

v_0 —— 反应物体积流率；

τ —— 反应器空时， $\tau = V/v_0$ 。

对于变容系统，可用膨胀率 ϵ 或膨胀因子 δ 来表示变容特征，不同反应级数的平推流反应器计算式分别见表 9-4、表 9-5。计算例题参见本章第 8 节中例题 2。

表 9-4 等温、变容平推流反应器的计算式 (用膨胀率 ϵ 表示)

反 应	动力学方程式	设计式
零级	$-r_A = k$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{x_A}{k}$
一级, $A \rightarrow P$	$-r_A = k C_A$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{-(1-\epsilon_A)\ln(1-x_A) - \epsilon_A x_A}{k C_{A0}}$
可逆一级, $A \rightleftharpoons bB$ $\frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \beta$	$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_B$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{\beta - b x_{Ae}}{k_1 C_{A0}(\beta - b)} \left[-(1+\epsilon_A x_A)\ln\left(1 - \frac{x_A}{x_{Ae}}\right) - \epsilon_A x_A \right]$
二级, $A+B \rightarrow P$ $2A \rightarrow P$ $C_{A0} = C_{B0}$	$-r_A = k C_A^2$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{k C_{A0}^2} \left[2\epsilon_A(1+\epsilon_A)\ln(1-x_A) + \epsilon_A^2 x_A + (1+\epsilon_A)^2 \frac{x_A}{1-x_A} \right]$ x_{Ae} —反应组分 A 的平衡转化率 ϵ_A —组分 A 全部转化时系统体积变化分率

表 9-5 等温、变容平推流反应器的设计式 (用膨胀因子 δ 表示)

反 应	动力学方程式	设计式
$A \rightarrow mP$	$-r_A = k p_A$	$\frac{V_R}{F_0} = \frac{1}{kP} \left[(1+\delta_A y_{A0}) \ln \frac{1}{1-x_A} - \delta_A y_{A0} x_A \right] (\delta_A = m-1)$
$2A \rightarrow mP$	$-r_A = k p_A^2$	$\frac{V_R}{F_0} = \frac{1}{kP^2} \left[\delta_A^2 y_{A0} x_A - (1+\delta_A y_{A0})^2 \frac{x_A}{y_{A0}(1-x_A)} - 2\delta_A (1+\delta_A y_{A0}) \ln \frac{1}{1-x_A} \right] (\delta_A = \frac{m-2}{2})$
$A+B \rightarrow mP$	$-r_A = k p_A p_B$	$\frac{V_R}{F_0} = \frac{1}{kP^2} \left[\delta_A^2 y_{A0} x_A - \frac{(1+\delta_A y_{A0})^2}{y_{A0} - y_{B0}} \ln \left(\frac{1}{1-x_A} \right) + \frac{(1+\delta_A y_{A0})^2}{y_{A0} - y_{B0}} \ln \frac{1}{1 - \left(\frac{y_{A0}}{y_{B0}} \right) x_A} \right] (\delta_A = m-2)$
$A \rightleftharpoons P$	$-r_A = k \left(p_A - \frac{p_B}{K_P} \right)$	$\frac{V_R}{F_0} = \frac{K_P}{(1-K_P)kP} \ln \frac{K_P y_{A0} - y_{P0}}{K_P y_{A0}(1-x_A) - y_{A0} x_A - y_{P0}} (\delta_A = 0)$ δ_A —膨胀因子, $\delta_A = \frac{\text{系统体积内总摩尔数的变化}}{\text{组分 A 消耗的摩尔数}}$

4.3 全混釜式反应器

全混釜式反应器的型式和间歇釜式反应器相似, 区别是间歇釜是间歇操作, 而全混釜是连续进出料, 如图 9-12 所示。由于搅拌作用, 全混釜内物料达到完全混合状态, 组成、温度均匀, 并且等于出口处的组成和温度。对整个反应器作物料衡算可得

$$F_{A0} - F_A - (-r_A)V = 0$$

$$F_{A0} x_A = (-r_A)V \quad (9-39)$$

整理后可得

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{x_A}{-r_A} \quad (9-40)$$

$$\tau = \frac{V}{V_0} = \frac{C_{A0} x_A}{-r_A} \quad (9-41)$$

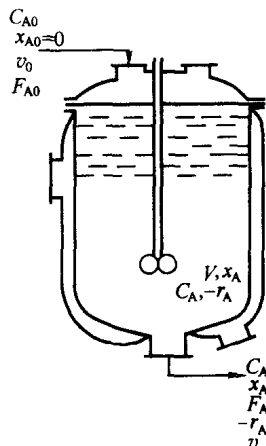


图 9-12 全混釜式反应器

表 9-6 全混釜式反应器的设计式 (进料中不含产物)

反 应	动力学方程式	设计式
1级 $A \rightarrow P$	$-r_A = kC_A$	$C_A = \frac{C_{A0}}{(1+kt)}$
2级 $A \rightarrow P$	$-r_A = kC_A^2$	$C_A = \left(\frac{2k}{t}\right)^{-1} + \frac{4k}{t} C_{A0}^{\frac{1}{2}}$
$\frac{1}{2}$ 级 $A \rightarrow P$	$-r_A = kC_A^{\frac{1}{2}}$	$C_A = C_{A0} + \frac{1}{2}(kt)^2 - kt\left(C_{A0} - \frac{k^2 t^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}}$
n级 $A \rightarrow P$	$-r_A = kC_A^n$	$t = (C_{A0} - C_A) / kC_A^n$
2级 $A+B \rightarrow P$	$-r_A = kC_A C_B$	$C_{A0}kt = \frac{X_A}{(1-X_A)(\beta-X_A)}, \beta = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad 1$
$A+B \rightarrow P+S$		$C_{A0}kt = \frac{X_A}{(1-X_A)^2}, \beta = 1$
1级	$-r_A = (k_1+k_2)C_A$	$C_A = \frac{C_{A0}}{1+(k_1+k_2)t}$
$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} P \\ \xrightarrow{k_2} S \end{cases}$	$r_P = k_1 C_A$	$C_P = \frac{C_{A0} k_1 t}{1+(k_1+k_2)t}$
	$r_S = k_2 C_A$	$C_S = \frac{C_{A0} k_2 t}{1+(k_1+k_2)t}$
$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$	$-r_A = k_1 C_A$	$C_A = \frac{C_{A0}}{1+k_1 t}, C_P = \frac{C_{A0} k_1 t}{(1+k_1 t)(1+k_2 t)}$
	$r_P = k_1 C_A - k_2 C_P$	$C_S = \frac{C_{A0} k_1 t^2}{(1+k_1 t)(1+k_2 t)}$
	$r_S = k_2 C_P$	$C_{Pmax} = \frac{C_{A0}}{[(k_2/k_1)^2 + 1]^{\frac{1}{2}}}$
		$t_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$

因全混釜多用于液相恒容系统，故还可简化为

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)} \quad (9-42)$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad (9-43)$$

不同反应级数的全混釜式反应器计算式见表9-6。计算例题参见第8节例题中例3。

4.4 循环反应器

对一管式反应器，将其出口物料的一部分循环到反应器入口，即成为循环操作的平推流反应器，如图9-13所示。循环比 R 为表示循环反应器特征参数。

$$R = \frac{v_R}{v_0} \quad (9-44)$$

反应器进口处物料浓度 C_{A1} 为

$$v_0 C_{A0} + Rv_0 C_{Af} = (1+R)v_0 C_{A1}$$

$$C_{A1} = \frac{C_{A0} + RC_{Af}}{1+R} \quad \text{或} \quad \frac{C_{A1} - C_{Af}}{C_{A0} - C_{A1}} = \frac{1}{R}$$

当 $R = 0$ 时， $C_{A1} = C_{A0}$ ，循环反应器变成平推流反应器，当 $R = \infty$ 时， $C_{A1} \rightarrow C_{Af}$ ，循环反应器

内各处浓度趋向于反应器出口浓度，实质上就变成全混釜式反应器。一般情况下， $R > 16 \sim 20$ 时，可认为其流动形态接近于全混釜。

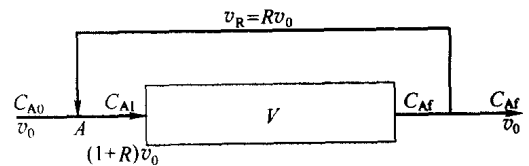


图 9-13 循环反应器示意

4.5 反应器的组合

由不同流动模式（平推流、全混流、循环流）的反应器以不同的连接方式（串联、并联、串并联）组合而成的反应系统，可依据上述几节来计算。对于不同特性的反应，不同的反应器组合会有不同的结果，计算例题参见第8节中例4、例5。

4.6 非等温情况的能量衡算

化学反应总是伴随着一定的热效应，热效应将影响反应器内的温度分布，从而影响反应速率。反应器

的传热和一般的加热、冷却过程的重要差别是传热过程和反应过程有交互作用。例如放热反应，当外界因素使反应温度升高，反应将加快，将放出更多的热量，使温度进一步升高，出现恶性循环。

反应器按对反应热的处理方式不同可分为等温和非等温两类。等温过程中反应产生的热量全部移出反应器，反应系统温度恒定，等温过程反应速率只是浓度的函数，如以上几节所述。而非等温过程是指反应系统中有温度变化，这时应把物料衡算、能量衡算及动力学方程联立求解。

4.6.1 间歇釜式反应器

能量衡算式为

$$UA(T_m - T) + (-\Delta H_r)(-r_A) = c_p \rho \frac{dT}{dt} \quad (9-45)$$

式中 c_p —— 物料的定容比热容， $J/(kg \cdot K)$ ；

U —— 总传热系数， $J/(m^2 \cdot K \cdot s)$ ；

A —— 传热面积， m^2 ；

T_m —— 传热介质的温度， K ；

ρ —— 密度， kg/m^3 ；

$(-\Delta H_r)$ —— 反应热， $J/kmol$ 。

若是绝热操作，则

$$UA(T_m - T) = 0$$

由此

$$(-\Delta H_r)(-r_A) = c_p \rho \frac{dT}{dt} \quad (9-46)$$

对于一级不可逆反应： $A \rightarrow P$ ，由式(9-34)可得

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_0 e^{-E/RT} C_A}$$

因为 T 是变化的，故上式要和能量衡算式结合，求出 C_A (或 x_A) 与 T 的关系，通常是复杂的非线性关系，须采用数值法或图解法求解。计算例题见第8节中例6。

4.6.2 平推流反应器

对图9-14所示平推流反应器，取微元段 dl ，作

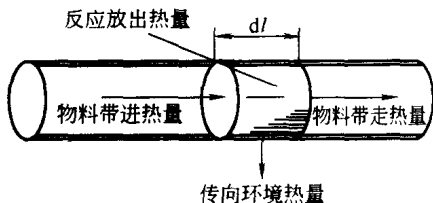


图9-14 平推流反应器热量衡算示意

如下热量衡算。

物料带入 dl 的热量为

$$\sum F_i c_{pi} T = F_i c_{pi} T$$

物料离开 dl 带走的热量为

$$\sum F_i c_{pi} (T + dT) = F_i c_{pi} (T + dT)$$

微元 dl 内反应放出的热量为

$$(-r_A)(-\Delta H_r) S dl$$

微元 dl 向周围环境散热为

$$U \pi D (T - T_m) dl$$

汇总上述四项可得

$$F_i c_{pi} dT = (-r_A)(-\Delta H_r) S dl - U \pi D (T - T_m) dl \quad (9-47)$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{(-r_A)(-\Delta H_r) S + U \pi D (T - T_m)}{F_i c_{pi}} \quad (9-48)$$

将平推流反应器物料衡算

$$F_{A0} dx_A = S(-r_A) dl$$

代入上式可得

$$\frac{dT}{dx_A} = F_{A0} \frac{(-\Delta H_r) - \frac{U \pi D (T - T_m)}{S(-r_A)}}{F_i c_{pi}} \quad (9-49)$$

式中 D —— 管径， m ；

S —— 截面积， m^2 ；

F_i —— i 组分的摩尔流量， $kmol/h$ ；

F_{A0} —— 进料中 A 组分的摩尔流量， $kmol/h$ ；

F_i —— 总的摩尔流量， $kmol/h$ ；

c_{pi} —— i 组分的比热容， $J/(kmol \cdot K)$ ；

c_p —— 物料平均比热容， $J/(kmol \cdot K)$ ；

U —— 总传热系数， $W/(m^2 \cdot K)$ ；

$-\Delta H_r$ —— 反应热， $J/kmol$ ；

T_m —— 传热介质温度， K 。

将热量衡算式和物料衡算式 $F_{A0} dx_A = S(-r_A) dl$ 与动力学方程联立求解，即可求得沿反应器轴向的温度和转化率分布。通常将反应器沿轴向分成若干小区间 Δl ，每个区间内认为温度均匀，逐段试差求解或编成程序用计算机求解。

对绝热情况，式(9-49)简化为

$$dT = \frac{F_{A0} (-\Delta H_r)}{F_i c_{pi}} dx_A \quad (9-50)$$

积分得

$$T - T_0 = \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{F_{A0}}{F_i c_{pi}} (-\Delta H_r) dx_A$$

式中 T_0 ——进料温度, K;

\bar{c}_p —— T 和 T_0 下的比热容平均值, $J/(kmol \cdot K)$ 。

通常称 $(F_{A0}/F_T)(-\Delta H_r)/\bar{c}_p$ 为绝热温升 (对吸热反应, 称为绝热温降)。计算实例见第 8 节例 7。

4.6.3 全混釜式反应器及其热稳定性

全混釜式反应器的热量衡算见式 (9-51), 各物理量符号如图 9-15 所示。

$$V c_p \rho (T - T_0) + UA(T - T_m) = (-r_A)V(-\Delta H_r) \quad (9-51)$$

式中 c_p ——定压比热容, $J/(kg \cdot K)$;

T_0 ——进料温度, K。

其余符号同前述。

物料衡算式为

$$V(C_{A0} - C_A) = (-r_A)V \text{ 或 } F_{A0}(x_A - x_{A0}) = (-r_A)V$$

以上物料衡算和能量衡算式与动力学方程联立求解即可得到转化率和温度。

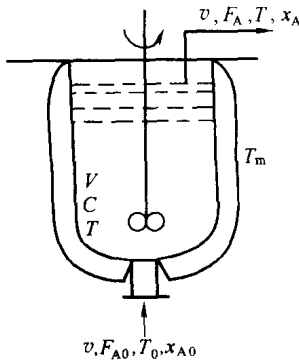


图 9-15 全混釜式反应器参数示意

如图 9-16 所示, 当操作处于稳定点时, 反应产生的热量和反应器与外界的热量是相等的, 传热速率 q_c 和 T 的线性关系为

$$q_c = V c_p \rho (T - T_0) + UA(T - T_m) \quad (9-52)$$

反应放热速率 q_r 和 T 是曲线关系为

$$q_r = (-r_A)V(-\Delta H_r) \quad (9-53)$$

以一级不可逆反应为例

$$q_r = kC_A V(-\Delta H_r) = k_0 e^{-E/RT} \left(\frac{C_{A0}}{1+k\tau} \right) V(-\Delta H_r) \\ = \frac{k_0 e^{-E/RT} F_{A0} \tau (-\Delta H_r)}{1 + \tau k_0 e^{-E/RT}}$$

如果改变进料温度 T_0 或冷却介质温度 T_m , 则 q_c 线与横坐标交于不同的位置, 如改变冷却介质流

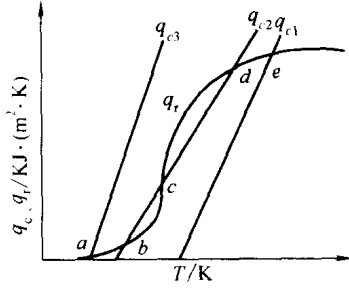


图 9-16 全混釜式反应器的热稳态

量或传热系数, 则 q_c 线斜率改变。当传热线为 q_{c1} 及 q_{c3} 时, 与 q_r 只交一点, 只有一个热稳定操作温度; 对 q_{c2} , 有 b 、 c 、 d 三个交点, 其中 b 、 d 点受到扰动能自动恢复, 称为真稳定点, 而 c 点受到扰动, 或升至 d 点或降至 b 点才能稳定, 称为假稳定点, 实际操作中在 c 点不能达到稳定。

5 固定床反应器

流体流过不动的固体物料粒子所构成的床层, 而进行反应的反应器, 称为固定床反应器。其中最主要的是气相反应物通过固体催化剂粒子, 构成的床层进行反应的气-固相催化反应器。

固定床反应器的设计需要将固定床中的各项传递特性与动力学结合起来。

5.1 粒子几何特性和床层空隙率

表征固体粒子的尺寸常用粒径 d_p 表示, 对非球形粒子则用以下几种当量直径来表示, 其中体积当量直径 d_v 是最常用的。

体积当量直径 d_v 为

$$d_v = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{1/3} \quad (9-54)$$

式中 V_p ——粒子体积。

面积当量直径 d_s 为

$$d_s = \sqrt{\frac{a_p}{\pi}} \quad (9-55)$$

式中 a_p ——粒子外表面积。

比表面积当量直径 d_s 为

$$d_s = \frac{6}{S_v} = \frac{6V_p}{a_p} \quad (9-56)$$

式中 S_v ——粒子比表面积。

表征固体粒子形状的常用形状系数 $\phi_s = a_s/a_p$, 其中 a_s 是同体积球形粒子外表面积, ϕ_s 值均小于 1, 详见表 9-7。