

高等学校教学参考用书

化 学 工 程 基 础

下 册

化 学 化 工 系

《化学工程基础》编写组编

湖 南 大 学

目 录

第三篇 化学反应工程学

概述

第六章 停留时间分布和流动模型

第一节 流体混合和停留时间分布.....	(8)
1-1 流体微元与流体混合的概念及意义.....	(8)
1-2 停留时间分布.....	(9)
1-3 停留时间分布的数字特征.....	(13)
1-4 以无因次时间表示的RTD函数.....	(15)
第二节 停留时间分布函数的实验测定.....	(16)
2-1 阶跃响应法.....	(17)
2-2 脉冲响应法.....	(18)
第三节 理想流动模型及其判定.....	(22)
3-1 间歇完全混合流动模型.....	(22)
3-2 活塞流流动模型.....	(23)
3-3 连续理想混合流动模型.....	(24)
第四节 非理想流动模型.....	(27)
4-1 轴向扩散流动模型.....	(27)
4-2 多槽串联反应器的流动形态和多槽理想混合串联流动模型.....	(32)
*4-3 有短路和死区的理想混合流动模型.....	(36)
*4-4 凝集流模型.....	(38)
第五节 停留时间分布函数的应用.....	(38)
5-1 定性应用.....	(38)
5-2 定量应用.....	(40)
习题.....	(41)

第七章 化学反应动力学模型

第一节 反应速度的基本概念及实验求取原理.....	(44)
1-1 反应速度的表达式.....	(44)

1—2	转化率、选择性、浓度、分压等的定义及换算	(46)
1—3	恒容和变容过程	(47)
1—4	实验反应器及求取反应速度的原理	(50)
第二节	均相简单反应动力学模型的建立	(54)
2—1	简单反应动力学模型的数学形式	(54)
2—2	反应速度与组分浓度关系式的求取	(55)
2—3	反应速度与温度的关联	(61)
第三节	复杂反应动力学模型的建立	(63)
3—1	可逆反应	(63)
3—2	平行反应	(65)
3—3	连串反应	(66)
*第四节	气固催化反应机理性动力学模型	(71)
4—1	催化剂的物理结构参数和吸附作用	(71)
4—2	气固催化反应的过程分析	(74)
4—3	外扩散过程	(75)
4—4	表面动力学过程	(76)
4—5	内扩散过程	(81)
4—6	气固催化反应宏观动力学模型	(87)
*第五节	气固催化反应本征动力学模型的建立	(88)
5—1	外扩散和内扩散过程影响的排除实验	(89)
5—2	实验反应器及反应速度的测定	(91)
5—3	动力学数据处理——本征动力学模型的建立	(96)
附录 I、II、III		(100)
习题		(103)

第八章 反应装置的数学模型及其工艺计算

第一节	反应装置的数学模型方法	(106)
1—1	反应装置的数学模型及其分类	(106)
1—2	反应装置数学模型的建立	(108)
1—3	数学模型的检验与应用	(109)
第二节	理想间歇反应器	(110)
2—1	数学模型	(110)
2—2	反应器工艺计算	(111)
第三节	活塞流反应器	(115)
3—1	数学模型	(115)
3—2	反应器工艺计算	(117)
第四节	连续理想混合反应器	(125)

4—1	数学模型	(125)
4—2	反应器工艺计算	(126)
第五节	多槽理想混合串联反应器	(128)
5—1	数学模型	(129)
5—2	反应器工艺计算	(130)
第六节	非理想流动的管形或塔形反应器	(134)
6—1	流型为轴向扩散模型时反应器的计算	(134)
6—2	流型为多槽理想混合串联模型时反应器的计算	(137)
*第七节	非理想流动的槽形反应器和凝集流反应器	(138)
7—1	连续非理想流动的槽形反应器计算	(138)
7—2	凝集流反应器的计算	(139)
*第八节	气固相固定床催化反应器	(142)
8—1	固定床反应器概述	(142)
8—2	固定床反应器内的传热	(144)
8—3	床层内的混合与流动模型	(147)
8—4	固定床反应器的数学模型	(149)
	习题	(154)

第九章 反应器选型、操作条件分析及最佳化

第一节	简单反应、可逆反应装置评选及操作条件分析	(158)
1—1	反应器型式的评选	(158)
1—2	反应温度的选择	(161)
*第二节	平行反应、连串反应的选择性分析	(167)
2—1	平行反应过程	(167)
2—2	连串反应过程	(176)
2—3	连串—平行反应	(180)
*第三节	传递过程对气固催化反应选择性的影响	(184)
3—1	外扩散过程对复杂反应选择性的影响	(184)
3—2	内扩散过程对复杂反应选择性的影响	(187)
第四节	反应器的热稳定性	(190)
4—1	理想混合反应器	(191)
*4—2	固定床管式反应器	(197)
*4—3	反应器获得热稳定性的途径	(199)
*第五节	反应装置的最佳化	(201)
5—1	反应装置最佳化的基本概念	(201)
5—2	连续型最大值原理及实例	(203)
	习题	(207)

本篇参考文献	(209)
本篇符号表	(210)

第四篇 化学工艺

第十章 硫酸

第一节 概述	(212)
1—1 硫酸的用途和产品规格	(212)
1—2 硫酸工业发展概况	(213)
1—3 制酸的原料	(213)
1—4 接触法制酸的基本环节与流程	(214)
第二节 硫铁矿制造二氧化硫炉气	(214)
2—1 硫铁矿焙烧原理	(214)
2—2 焙烧流程和主要设备	(216)
2—3 炉气的净化	(217)
第三节 二氧化硫的催化氧化	(219)
3—1 SO_2 催化氧化的理论基础	(219)
3—2 SO_2 催化氧化的工艺条件	(222)
3—3 SO_2 催化氧化流程	(226)
第四节 三氧化硫生成硫酸	(229)
4—1 吸收成酸	(229)
4—2 冷凝成酸	(230)
第五节 硫酸三废处理和综合利用	(231)
5—1 尾气烟害的消除	(231)
5—2 污水的防治	(232)
5—3 矿渣的综合利用	(232)
第六节 硫酸生产综述	(233)
6—1 硫铁矿制酸总流程	(233)
6—2 其它含硫原料制酸	(234)

第十一章 合成氨

第一节 概述	(236)
1—1 合成氨生产的重要性及发展概况	(236)
1—2 合成氨生产的重要步骤和原则流程	(236)
第二节 原料气的制备和净化	(237)
2—1 原料气的制备	(237)

2—2	原料气的脱硫	(242)
2—3	一氧化碳的变换	(243)
2—4	二氧化碳的清除	(245)
2—5	少量一氧化碳的清除	(245)
第三节	氨合成理论	(246)
3—1	氨合成的热力学基础	(246)
3—2	氨合成动力学	(250)
第四节	氨的合成过程	(252)
4—1	工艺条件的选择	(252)
4—2	合成塔	(255)
4—3	合成流程	(257)
第五节	合成氨生产综述	(259)
5—1	技术经济分析	(259)
5—2	热能消耗及回收	(260)

第十二章 石油化工

第一节	概述	(262)
1—1	石油化工在国民经济中的重要性	(262)
1—2	石油	(263)
1—3	石油化工生产体系	(264)
第二节	炼制	(264)
2—1	炼制方案	(264)
2—2	常减压蒸馏	(265)
2—3	催化裂化	(267)
2—4	催化重整	(268)
2—5	加氢裂化	(269)
第三节	裂介与深冷分离	(270)
3—1	裂介反应	(270)
3—2	裂介最佳工艺条件	(272)
3—3	裂介炉与裂介流程	(277)
3—4	裂介气的深冷分离	(280)
第四节	氯乙烯的合成	(284)
4—1	氯乙烯的生产方法	(285)
4—2	氧氯化法生产氯乙烯	(285)
第五节	石油化工生产中的环境污染及防治	(289)
5—1	污染物来源	(289)
5—2	防治污染的主要措施	(290)
5—3	污染物的处理方法	(291)

化学工程基础

第三篇 化学反应工程学

概 述

一、化学反应工程学的内容和作用

化学反应工程学是研究工业规模下的反应过程及设备的一门学科。在反应技术开发研究和工业生产实践中，提出了许多触及反应过程的规律性的问题，诸如反应的小试成果如何迅速有效地转化为大规模的工业生产？如何科学地进行技术开发工作？反应装置怎样选择、设计和放大？工业反应器的动态特性如何分析和描述？反应器的“放大效应”是什么原因造成的？可采取什么措施来克服？怎样才能找到最佳的操作条件？如何实现最佳控制？等等。这些都是化学反应工程学研究 and 解决的课题。

一般说来，化学反应工程学的主要内容可如图 I 所示。图中，化学过程方面以反应动力学最为紧要，其他只是部分地涉及。物理过程方面，“三传”的一般性规律已在第一、二篇中阐明，这里需要的是对反应的特定体系，应用这些规律，找出数学表达式。流动与混合问题将在本篇中讨论。化学反应工程学是以反应动力学和传递过程作为两大支柱，前者是反应本身的特性，是内因；后者是装置和操作所决定的特性，是外因。在此基础上，通过内在的相互关系的综合分析，建立装置的数学模型。然后借助工程数学和电子计算机及现代的实验手段，完善数学模型，解算出工业反应过程所需要的各种技术数据和方案。可见化学反应工程学是一门内容丰富的高度综合性学科。

化学反应工程学是在本世纪五十年代逐渐形成和确立的一门新学科。二十多年来，无论在理论研究和实际应用方面，它都以迅速的步伐向前发展。在工业规模的反应过程中，它为许多一向令人困惑的问题提供了解释、理论和解决的方法，这些理论和方法在实践中又得到进一步的完善和发展，成为指导生产和开发研究的有力工具。由于反应过程在工业生产中起着举足轻重的作用，这就决定了化学反应工程学是化学工程的重要分支。不仅在化工领域中得到广泛应用，而且和石油、冶金、轻工等部门也密切相关。对于环境保护工程，生物化学工程，电化学反应工程，生物制药，水文学，能源技术等等都有广泛的渗透。总之，反应工程学的道路将越来越广阔，前景将越来越美好。对于专门从事化工生产、设计、研究的同志，反应工程内容固然要掌握；就是对从事小试，或从事与化学反应有联系的工作的同志也应了解一些反应工程的基本概念和反应工程语言，特别是它的研究方法。

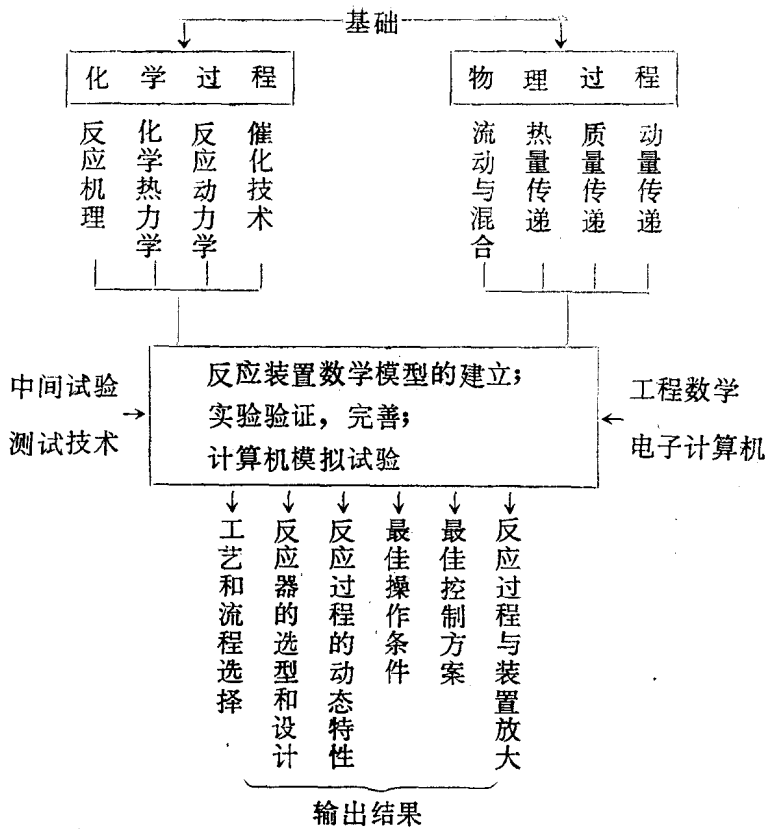


图1 化学反应工程学图解

二、化学反应工程学的研究方法

化学反应工程学的研究方法与传统的化学工程研究方法不同，前者是以模型方法为主，后者则主要应用经验归纳方法。这一差异的存在是由化学反应过程的特点所决定的。此外，计算技术的发展为模型法的运用创造了条件。

这里说的模型是指数学模型。所谓数学模型就是用数学语言来表达过程的各种变量之间的关系。近代科学普遍致力于数学模型的研究。数学模型决不是任何脱离实际，可以胡思乱想的东西，也不是什么玄妙深奥不可捉摸的东西，相反，它乃是人们对客观事物的认识深化过程中的一种产物。因之，要建立一个反应装置的数学模型，必须深入了解这个反应过程的实质和掌握一定的数学方法，同时，应该从应用着眼，使之适用和能用，而不是力图将过程中的一切关系不分主次地统统表达出来。

在建立模型的研究中，反应工程采用的是分解——综合的方法。如研究传递过程时，采用冷模装置，物理流动；用相似方法、因次分析归纳研究结果；研究反应过程时，排除传递过程对反应的影响，求得本征的反应变化关系，然后通过综合分析的方法，建立数学模型。

模型方法的关键是对过程的实质性了解和对过程作合理的简化。这些都依赖于实验

研究。要求在实验室内充分揭露与反应过程和设备有关的各种矛盾，寻找各种因素间的定量关系；同时，模型的验证和修改，仍然依赖于大量的实验工作。实验室工作越充分，模型的可靠性越大。

三、反应和反应装置的分类

从动力学特性和传递特性两个方面入手，化学反应工程中，常有下列分类方法：

1. 按聚集状态分类 该种分类的实质是按动力学特性分类。不同的聚集状态有不同的动力学规律。这种分类又叫第一级区分，如表 I 所列：

表 I 化学反应的聚集状态

聚集状态		举 例	特 性	适用的装置形式
均相	气 相	燃烧、裂解、烃高温氯化等	无相界面，反应速度只与浓度、温度有关	管 式
	液 相	中和、酯化、水解等		槽(釜)式，管式
非均相	气—液相	氧化、氯化、加氢、化学吸收等	有相界面，实际反应速度与相界面大小及相间扩散速度有关	槽式，塔式
	液—液相	磺化、硝化、烷基化等		槽式，塔式
	气—固相	燃烧、还原、各种固相催化		固定床，移动床，流化床
	液—固相	还原、离子交换等		槽式，塔式
	固—固相	电石、水泥制造等		回转窑式
	气—液—固相	加氢裂解、加氢脱硫等	固定床，流化床，槽式	

2. 按反应器的结构型式分类 该种分类法的实质是按传递特性分类，反映出不同的反应器中最基本的传递过程上的差别，又叫第二级区分。图 I 表示一些常见的反应器形状。最普遍的是槽形，管形和塔形。它们最显著的区别是高径比的差异。槽形反应器又叫反应釜，它的高径比较小，通常是高度与直径的比值接近于 1；管形反应器是长径比很大的反应装置，呈细长结构，有单根直管、盘管、列管等型式；塔形反应器的高径比在两者之间，一般来说，高径比还是较大的。这些反应器的机械结构都是由筒体，顶盖，下底，内部构件，换热装置和工艺接管等所组成。具体到某个反应器采用什么样的形状，什么样的筒体，顶盖，下底，如何选择和设计各种内、外部构件等等，既与反应工程有关，也与化工机械有关。工艺和工程往往提出要求，详细的结构，属于设备机械设计的内容，可参阅有关教科书和专著。表 I 列出了一般使用的反应器型式

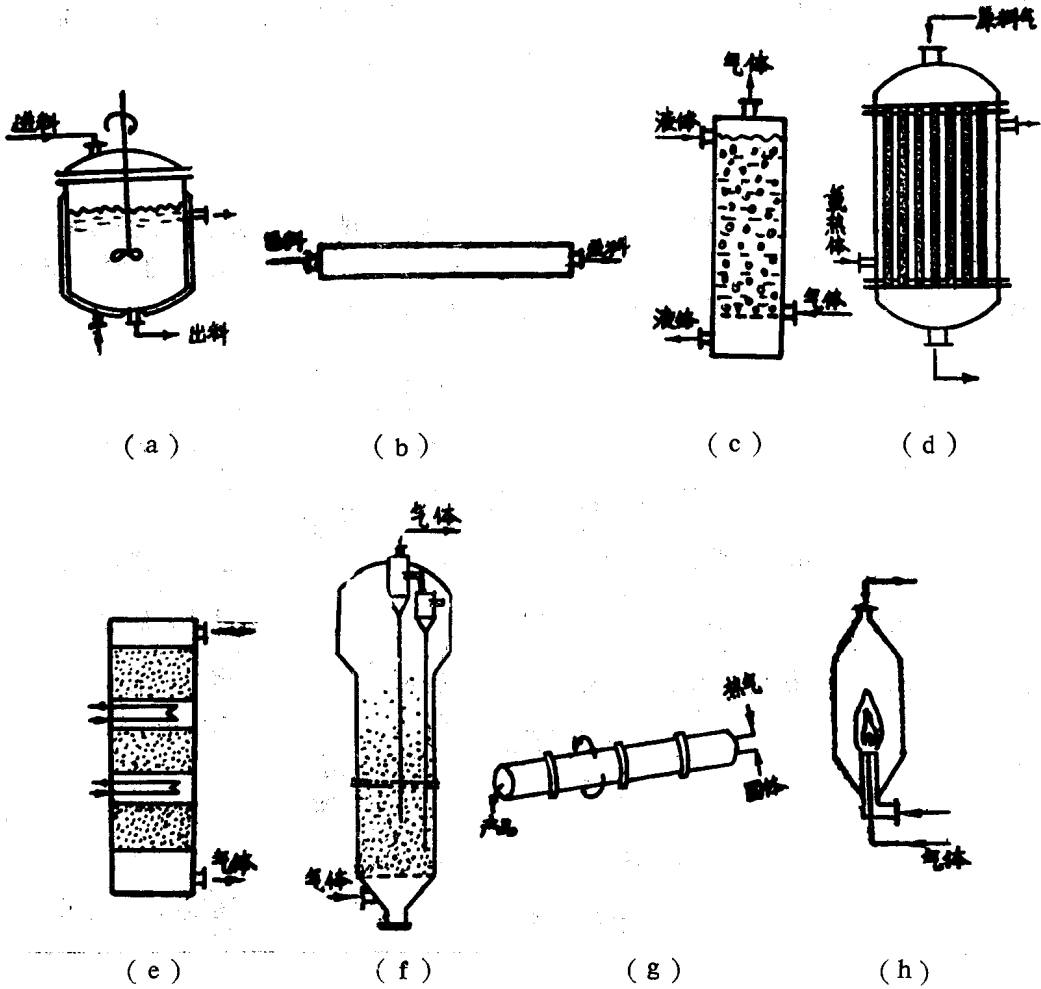


图 II 常见反应器结构示意图

- | | |
|-----------------|---------------|
| (a) 反应槽 | (b) 管形反应器 |
| (c) 鼓泡塔反应器 | (d) 列管式固定床反应器 |
| (e) 固定床多段绝热式反应器 | (f) 流化床反应器 |
| (g) 回转筒式反应器 | (h) 喷咀反应器 |

3. 按传热方式和温度条件分类

按传热方式分类有绝热式（适于对温度不敏感的反应），冷热流体直接混合式（适于高温快速反应），外换热式（反应物不能与热载体接触的情况），自换热式（充分利用反应热）等。

按温度条件分为等温反应和非等温反应。

4. 按操作方法分类

该分类一般分连续、间歇、半间歇（或半连续）三种。大型的生产装置常用连续的，其操作方法是进料，反应和出料都连续同时进行。小批量，多品种的常用间歇式

表 II

反应器的型式和特性

型 式		适用的反应	优 缺 点	生 产 举 例
管 式	单 管 排 管 列 管	气相 液相	返混小, 所需反应器容 积小, 比传热面大; 轴向 温差大, 慢反应时, 要 求管长, 压降大	石脑油裂解, 甲基丁 炔醇的合成, 管式法 高压聚乙烯等
槽 式	搅 拌 槽 (一槽或多 槽串联)	液相, 液-液相, 液固相 (可连续 可间歇)	适应性大, 操作弹性大, 产品质量较均一; 连续 操作, 容积要求大	苯的硝化, 氯乙烯的 聚合, 高压聚乙烯, 顺丁橡胶聚合以及制 药、油漆、染料的生产
	鼓 泡 式 搅 拌 槽	气-液相, 气- 液-固(cat)相	返混程度大, 传质速度 快, 需耗动力	苯甲酸氧化, 苯的氯 化, 液态烃的氧化 等
塔 式	空 塔 或 搅 拌 塔	液相, 液-液相	结构简单, 返混程度与 高/径的比值及搅拌有 关; 轴向温差大	苯乙烯本体聚合, 醋 酸乙烯溶液聚合, 己 内酰胺缩合等
	鼓 泡 塔	气-液相, 气- 液-固 (cat)相	气体返混小, 液体返混 大, 温度易调节; 气体 压降大, 流速有限制	苯的烷基化, 乙醛氧 化, 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
	板 式 塔	气-液相	逆流接触, 气液返混均 小, 可板间换热; 流速 有限制	异丙苯氧化, 苯连续 磺化等
	喷 雾 塔	气液相快速反应	结构简单, 相界面积大; 气速有限制	氯乙醇制丙烯晴, 高 级醇的连续磺化等
固 体 相 静 止	固 定 床 (列管或 塔)	气-固相	返混小, 固体 cat 不易 磨损; 传热不佳	乙苯脱氢, 合成氨, SO ₂ 接触氧化, 乙烯直 接氧化制环氧乙烷等
	蓄 热 床	气相, 以固相为 载热体	结构简单, 材料易得; 切换频繁, 温度波动 大	石油裂解, 天然气裂 解等
	滴 液 床	气-液-固相	cat 带出少, 易分离, 气 液分布均匀; 温度调节 困难	焦油加氢精制, 丁炔 二醇加氢等

上接表 I

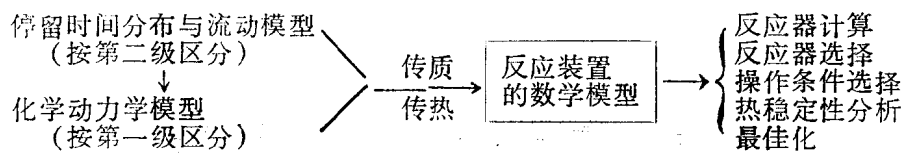
型 式	适用的反应	优 缺 点	生 产 举 例	
固 体 相 运 动	流化床	气—固 [*] (催化或非催化)相	传热好, 温度均匀, 易控制, Cat 利用好; 磨损大, 床内返混大	苯酐的生产, 石油催化裂化, 乙烯氯化; 丙烯氯化, 矿石焙烧等
	移动床	气—固相	固体返混小, 固气比可变性大; 床内温差大, 调节困难	石油催化裂化, 石灰石焙烧等
	输气式	气—固相	结构简单, 处理量大, 瞬间传热好; 停留时间有限制	石油催化裂化
其 他	回转圆筒式	气—固相, 固—固相, 高粘度液相, 液—固相	粒子返混小; 相界面小, 传热效应低, 设备容积大	苯酐转位成对苯二甲酸, 水泥制造, 石灰乳配制等
	喷咀式	气相或液相高速反应	传热传质速度快, 流体混合好, 反应物猝冷易, 但操作条件限制较严	天然气裂解制乙炔, 氯化氢合成等
	螺旋挤压机	高粘度液相	停留时间均一; 传热较困难	聚乙烯醇的醇解, 正丁基乙烯基醚聚合等

(注: Cat 表催化剂)

的, 它的操作方法是物料一次加入反应器进行反应, 待反应达到要求的转化率后, 物料一次放出。半间歇法是上述两种方法的组合, 如一种物料分批加入而另一种物料连续进入或将某一产物连续取出等。

四、本篇的编写体系

本篇在编写上, 是按照化学反应工程研究的特点来考虑其体系的。这种研究方法如上所述, 以建立数学模型为基点, 包括动力学模型和传递过程有关模型。考虑到“三传”在第一、二篇中, 已经叙述了, 这里就流动模型加以讨论。又由于动力学模型的研究要涉及流型问题, 故将流动模型放在动力学模型前面介绍。在这两类模型的基础上, 综合传质, 传热各特性, 讨论建立整个装置的数学模型。在讨论动力学时, 按第一级区分; 讨论装置时, 按第二级区分。作为模型的应用, 介绍一些反应器的计算, 反应装置和操作条件的选择, 最佳化的初步概念。图 I 表示了这一体系的情况。



图Ⅲ 第三篇编写体系

第六章 停留时间分布和流动模型

化学反应过程都包含有物料的流动与混合。流动与混合的形态、状况对反应的进程和结果有重要的影响。流体流动自然会涉及到我们在第一篇中所讨论的流体力学问题，那是有关流速、压力、湍流、层流、边界层、剪切力、摩擦损失等一类问题。这里要讨论的是有关流体流动的另一类问题，也是在反应工程中更为重要的一类问题。它不涉及力和摩擦损失，而是表述物料微元在装置中的停留时间、混合状况、流动特性等。如何从概念上说明、从数学上描述这些问题是本章讨论的重点。由于流体的流动与混合是一种物理过程，在研究中，以无反应的系统为对象，即在所谓“冷模”装置上进行研究，将所获得的结果再应用到化学反应装置中去。因此本章以物理流动过程为基点来说明流动与混合的特性。

第一节 流体混合和停留时间分布

1-1 流体微元与流体混合的概念及意义

液体、气体、流动的固体统称为流体。流体流动时，独立存在的基本单位称为“流体微元”。它可以小到只有一个分子，也可以大到由 $10^{12} \sim 10^{18}$ 个分子凝集而成的分子团或分子束。如果是固体颗粒的流动，此时流体微元显然就是固体的颗粒。

若所有的微元都是分子，即在流动中均以分子状态分散的流体称微观流体 (microfluid)。一般情况下，气、液态流体大多数是微观流体。如果微元全部是分子团或分子束，即在流动过程中都以分子团的状态分散，这种流体称为宏观流体 (macrofluid) 或凝集流体。高粘度的物料、两种粘度相差很大的液体搅和流动，悬浮聚合一类的非均相体系，固体颗粒流动系统等都属于凝集流体。介于上述二者间的称部分凝集流体。搅拌器和挡板的作用可使大微元破裂成较小微元，而分子扩散又可使较小微元进一步破裂成微观流体。这两种流体在反应中的情况是不同的，为叙述方便，后面在不加说明时，指的是微观流体，即流体微元全是单个分子。

考察物料在装置内的混合行为，就可发现存在着两种不同的混合。一种是空间顺序上的混合，即流体微元在空间的相对位置发生变化，造成了物料微元间的混合。不同种类的物料的掺合，同种物料微元间的搅混皆是这种混合。机械搅拌、气体鼓泡、流体的内、外循环，流道截面的突变等都能造成这种流体微元的空间混合。另一种混合是时间顺序上的混合，即流体微元在流动中，时间上的相对顺序发生变化，造成在装置内不同“年龄”的流体微元间的混合。这种混合叫“逆向混合”或称“返混”。逆向混合与操作的方式有关。在间歇操作中，物料同时加入，同时取出，在时间顺序上，流体的

各个微元没有发生混乱，因此不存在返混问题。在连续操作中，反应器形状，物料性质，流动方向，流道截面的改变，搅拌情况，内部构件等等都对逆向混合产生影响。连续操作的逆向混合与空间混合密切相关，空间混合是逆向混合产生的原因，即逆向混合由于空间混合而造成，逆向混合的程度亦可反映空间混合的大小。

反应工程为什么对物料的流动形态与混合状况极为关切呢？分析一下影响反应进程及结果的因素，这个问题就清楚了。在物理化学中，已经知道，反应速度取决于物料的浓度和温度，反应程度又与反应速度和反应时间有关。物料的流动与混合在于对反应器内的温度、浓度及反应结果产生影响。空间混合的程度越大，物质在空间上的传递就越快，流体的对流传热就越良好，反应器内各位置的浓度、温度的差异就越小。在连续操作的反应过程中，存在着物料的逆向混合。逆向混合的程度越大，产物对反应物的“冲稀”作用越显著。反应初期或进料处的反应物浓度高，产物浓度低；反应末了或出口流中，反应物浓度低，产物浓度高。逆向混合使整个反应器向末了这状态趋近，显然就降低了反应器中反应物的浓度。一般讲，逆向混合是一个有害的因素，因为它总是降低反应物浓度，减小反应速度，对许多反应不利。但对有的复杂反应，返混可使选择性提高（在第九章中讨论）。返混程度不同，各流体微元停留时间长短不一，对反应的最终结果也产生影响。所以流体流动形态和混合状况在反应工程中甚为重要。

如何表述混合的特性？返混的程度如何定量地说明？停留时间分布函数在这方面是十分有效的工具。

1-2 停留时间分布

(一) 分布的概念

分布是概率统计上的一个概念。无论在社会现象还是在自然现象中，都有许多事物，它们的体系是由众多的个别单元所组成的。例如，一个学校由一个一个的学生组成；某高分子材料由一个个大分子组成；一公斤固体颗粒催化剂由一粒粒固体粒子组成；一个反应装置的温度由各点的温度组成等等。学校、某高分子材料、一公斤固体催化剂，一个反应装置等等这些都是一个体系整体，单个的学生、大分子、颗粒、各点温度等分别是它们的组成单元。在体系中，对于某一性质或状态的参数，各单元的取值可能是相同的，如一瓶纯净的氮气，每个分子的质量是相同的。这种各单元取值都相同的参数叫“集中参数”。如果各单元的取值不一样，有的单元取值大，有的单元取值小，如一种高分子材料其分子量的大小各分子不尽相同；固体颗粒催化剂的粒径对各个粒子可能有很大差异。这类情况，参数的值与具有该值的单元的量，具有一一对应的关系，这种关系叫做该参数的“分布”，具有这种性能的参数叫做“分布参数”。由此可见，不均匀体系都存在一个分布问题。人们接触的大量事物，都有分布的概念，诸如，某国家或地区中某一矿藏量的分布；山脉、森林等的分布；一个学校或年级中，学生年龄的分布；颗粒催化剂粒径分布；多孔性物质的孔径分布；某一温度下气体分子能量的分布；反应器内浓度和温度的分布；流体微元在管内线速度的分布；下面将要讨论的物料在反应器中停留时间的分布；等等。这些分布无一不是表述出体系中，某一参数值与具有该值的单元的量之间的对应关系。

在讨论分布问题时，需要明确“体系基准”，即考虑的范围。如学生年龄分布是以班还是以学校为基准；高分子材料的分子量分布需明确以哪一批材料取的多少量为基准，等等。分布参数的值可以是绝对值，也可以是相对值。相对值常无因次，故又叫无因次参数。基准中单元的量亦可以是绝对量，如催化剂颗粒粒径分布中，对应于某一粒径的颗粒在一公斤催化剂中有多少克，这就是绝对量；也可以是相对量，常以分率表示，如在一公斤催化剂中，具有某一粒径的粒子量所占的质量分率，就是相对量。

若分布参数可以取某一范围内的连续值，这种参数叫连续型分布参数。若只能取某些离散点的值，这种参数就叫离散型分布参数。下面可以看到，它们在计算上有所差异。

(二) 停留时间分布函数

各流体微元通过反应装置，在器内都有一定的停留时间。例如，在一个反应器的水流系统中，某一时刻向进口流中加入一些红色液体，在出口处进行观察。我们可以看到水流的颜色有一个变化的过程，一般开始较淡，接着变浓，过后又变淡，最后恢复到原来水流的颜色。这表明红色液体的各微元在反应器中的停留时间是不同的，有长有短。在间歇反应器中，每个微元的停留时间都相同（忽略进出时间上的差异），且可人为地加以控制。显然，这种情况下，停留时间是集中参数。在连续流动系统中，各个微元的停留时间一般不会相同，停留时间是一个分布参数。从每个微元来讲，它的停留时间是无法预先确定的，在概率上称为随机性，停留时间相应地称为随机变量。但只要流动稳定，流体微元的停留时间从整个体系看，又具有统计规律性，即停留时间与相应微元的量具有一一对应的关系。在一定的稳定条件下，这种关系不会改变，称为停留时间分布（Residence Time Distribution 简称为RTD）。在这种稳定流动的系统，若我们取一个适当的基准，如进口流或出口流或整个反应器，考察具有某一停留时间的流体微元量在总微元量中所占的分率，将它们一一对应的关系找出来，用表格或函数式表示，就是停留时间分布函数；用图线表示，就是停留时间分布曲线。由于停留时间是随机变量，故这种分布属于概率分布。

流体微元的停留时间分布如何定量地表示呢？先看一个实测的例子。在一个稳定流动的系统，考察出口流，收集到某一量 N kg，其中具有不同停留时间范围的微元量在此总量 N kg 中所占分率的测定数据如表6-1和表6-2所列。

表6-1 停留时间 $0 \sim \tau_i$ 的微元量 N_i 在总量 N 中所占分率

停留时间范围 $0 \sim \tau_i$ (秒)	0~10	0~20	0~30	0~35	0~40	0~45
分率 N_i/N	0	0.01	0.06	0.19	0.35	0.515
停留时间范围 $0 \sim \tau_i$ (秒)	0~55	0~65	0~75	0~95	0~115	0~145
分率 N_i/N	0.735	0.855	0.915	0.975	0.995	1.00

表6—2 停留时间 $\tau_i \rightarrow \tau_i + \Delta\tau_i$ 的微元量 ΔN_i 在总量 N 中所占分率

停留时间范围 $\tau_i \rightarrow \tau_i + \Delta\tau_i$ (秒)	0~10	10~20	20~30	30~35	35~40	40~45
分率 $\Delta N_i/N$	0	0.01	0.05	0.13	0.16	0.165
$\Delta N_i/(N\Delta\tau_i)$	0	0.001	0.005	0.026	0.032	0.033
停留时间范围 $\tau_i \rightarrow \tau_i + \Delta\tau_i$ (秒)	45~55	55~65	65~75	75~95	95~115	115~145
分率 $\Delta N_i/N$	0.22	0.12	0.06	0.06	0.02	0.006
$\Delta N_i/(N\Delta\tau_i)$	0.022	0.012	0.006	0.003	0.001	0.0002

将表6—1中的数据绘成 $\frac{N_i}{N} \sim \tau_i$ 图, 如图6—1(a) 所示。将表6—2中的数据用图线表示, 如图6—1(b) 中各长方形所示。

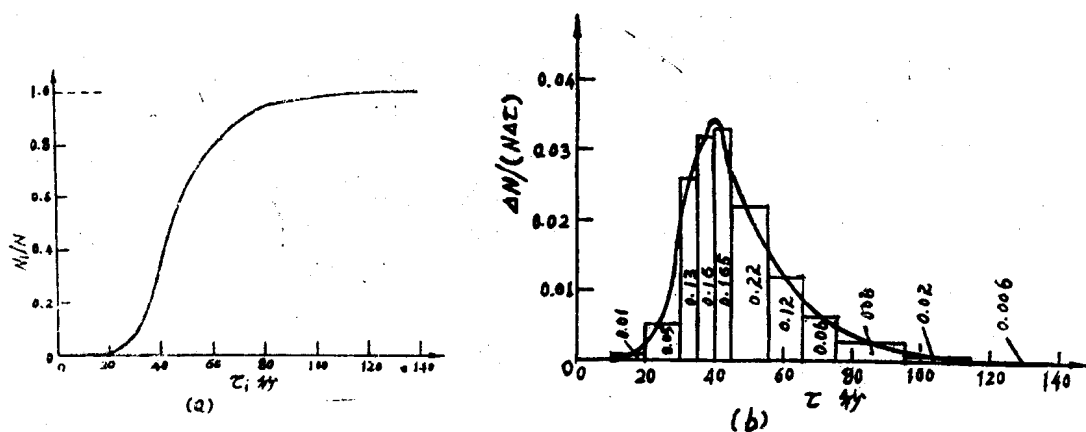


图6—1 实验测定的微元量与停留时间的关系图

(a) $N_i/N \sim \tau_i$ 图;

(b) $\Delta N/(N\Delta\tau) \sim \tau$ 图

在图6—1(b) 中, 每一个长方形面积的大小表示了停留时间为 $\tau_i \rightarrow \tau_i + \Delta\tau_i$ 内的物料微元量 ΔN_i 在 N 中所占的分率, 因此, 图中的纵坐标为: $\Delta N_i/(N\Delta\tau_i)$ 。若间隔时间 $\Delta\tau_i$ 取得足够小, 即 $\tau \rightarrow \tau + d\tau$ 的停留时间范围, 则纵坐标为 $dN/Nd\tau$ 。图6—1(b) 中的长方形就会变成一个长形的微分面积, 其值为 dN/N 。将这些微分面积的各个上顶点连起来, 成一条曲线, 如图6—1(b) 的曲线所示。曲线与横坐标上任两点间所围面积, 即是停留时间落在这两点之间的微元在总量中所占的分率。停留时间在 $\tau \rightarrow \tau + d\tau$ 之间的微元在总量中所占分率为: