

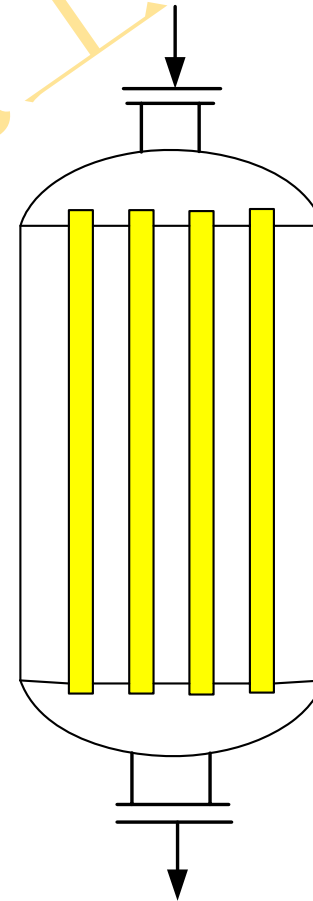
第四章 理想管式反应器

惠州学院化工系

长度远大于其直径(10以上)的一类反应器，称管式反应器。

用途：

连续管式反应器可用于均相反应，也可用于多相反应。





4.1 理想管式反应器的特点

理想流动:

假设在反应器内具有严格均匀的速度分布，且轴向没有任何混合，这种流动状态称活塞流、理想排挤或平推流。

实际反应器中流动状况，只能以不同程度接近于这种理想流动。管式反应器当管长远大于管径时，比较接近这种理想流动，通常称为理想管式反应器，用PFR(plug flow reactor)表示。

4.1 理想管式反应器的特点

理想管式反应器具有以下特点:

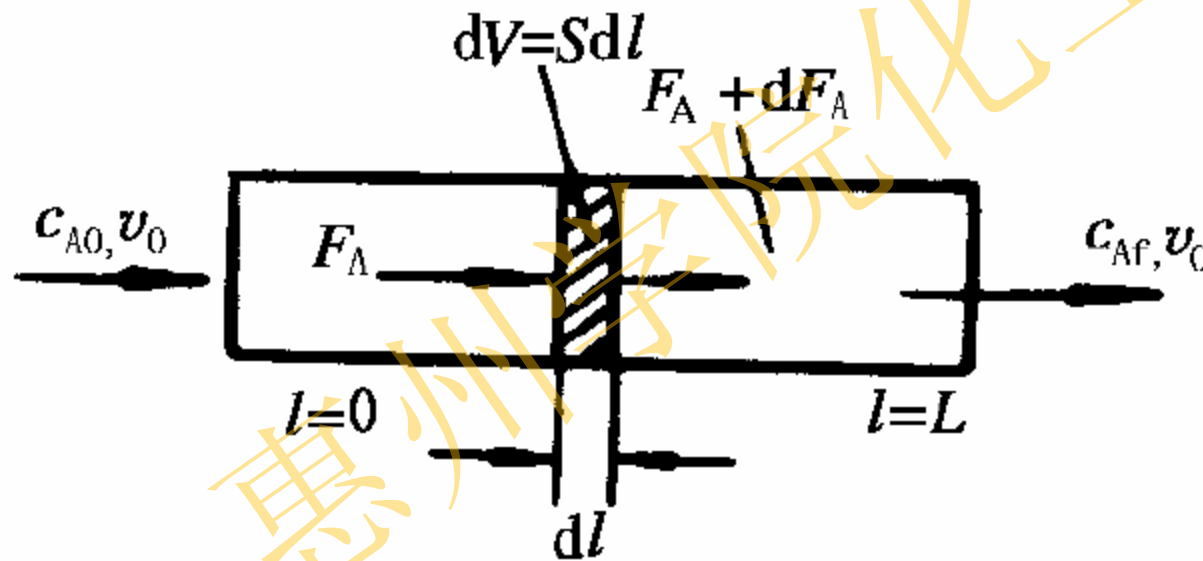
(1) 在正常情况下,它是连续定态操作,在反应器的各个径向截面上,物料浓度不随时间而变化;

(2) 反应器内各处的浓度未必相等,反应速率随空间位置而变化;

(3) 由于径向具有严格均匀的速度分布,也就是在径向不存在浓度变化,所以反应速率随空间位置的变化将只限于轴向。

理想管式反应器的反应结果也唯一地由化学反应动力学所确定。

4.2 理想管式反应器基本方程式



在微元内的反应速率不随时间而变。在该微元体积内取某反应物 A 作为关键组分进行物料衡算。

图 4-1 理想管式反应器示意图

4.2 理想管式反应器基本方程式

由于反应器处于定态下操作，故物料衡算式中的累积项等于零。同时假定是等温等容过程，则可得：

流入量 = 流出量 + 反应量 + 累积量

$$F_A = F_A + dF_A + (-r_A)dV + 0$$

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV \quad (4-1)$$

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A) \quad (4-2)$$

$$F_{A0} dx_A = (-r_A)dV$$

(4-3)

理想管式反应器的基本方程式。满足平推流这一假定即可。

4.2 理想管式反应器基本方程式

对整个反应器

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad (4-3)$$

积分

边界条件：

$$l = 0, x_A = 0; l = L, x_A = x_{Af}$$

$$V = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (4-4)$$

4.2 理想管式反应器基本方程式

(4-4) 式在下列两种情况下可以直接进行求解:

(1) **等温理想管式反应器**, 即沿反应器长度温度保持恒定。这时反应速率常数 k 为常数, 可移至积分符号外, 可采用解析法、数值法或图解法进行求解。

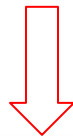
(2) **绝热理想管式反应器**, 反应器能有效保证绝热, 以致在管径的径向热损失忽略不计。这时反应的热效应全部用作加热或冷却反应物料, 反应物料沿反应器长度温度变化可以用热量衡算与反应转化率关联。这时反应速率常数 k 可转化为转化率的函数。积分项可采用数值法或图解法进行积分。

4.2 理想管式反应器基本方程式

对于非绝热非等温过程，需结合热量衡算式联立求解。对于反应器压降较大的，如管式裂解反应器，还需要再与动量衡算式联立求解。

对装有固体催化剂的固定床反应器，只要满足平推流的基本假定，同样可以适用。

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad (4-3)$$



$$F_{A0} dx_A = (-r_A)_W dW \quad (4-5)$$

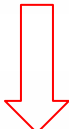
以单位催化剂重量的反应速率

4.2 理想管式反应器基本方程式

实验室中常用管式反应器测定反应速率。为了能准确测定反应速率数据，应该设法使反应物料在管式反应器中的流动状态呈平推流，即为理想管式反应器。当一次通过理想管式反应器后，反应物料转化率较大时，称为**积分反应器**。实验时可改变流量，并测转化率。

理想管式反应器的反应速率表达式

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad (4-3)$$


$$(-r_A) = F_{A0} \frac{dx_A}{dV} \quad (4-6)$$

4.2 理想管式反应器基本方程式

$$(-r_A) = F_{A0} \frac{dx_A}{dV} \quad (4-6)$$

若对固定床催化反应器，以催化剂单位重量表示反应速率，

$$(-r_A)_W = F_{A0} \frac{dx_A}{dW} = \frac{dx_A}{d(W/F_{A0})} \quad (4-7)$$

由 $x_A \sim W/F_{A0}$ 求

可采用图解微分法或拟合计算法。

4.3 空时、空速和停留时间

定态操作的连续流动理想管式反应器，其反应物料浓度和温度不随时间而变化，仅仅沿反应器轴向有浓度和温度分布。

反应时间概念在连续流动反应器中不适用，反应时间概念仅对间歇反应过程而言。连续流动反应器度量生产强度常采用空时和空速的概念。

4.3 空时、空速和停留时间

空时: 又称空间时间, 其定义为反应器体积 V_R 与流体进入反应器的体积流量 v_0 的比值。

$$\tau = \frac{V_R}{v_0} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{进料体积流率}} \quad (4-8)$$

空时的单位是时间, 是度量连续流动反应器生产强度的一个参数。如: 空时为1min, 表明每分钟可以处理与反应器体积相等的物料量。

空时越大, 反应器生产强度越小。

4.3 空时、空速和停留时间

空速：是空时的倒数，常用符号 SV 表示，其定义为

$$SV = \frac{1}{\tau} = \frac{v_0}{V_R} \quad (4-9)$$

空速的单位为 $[\text{时间}]^{-1}$ ，其物理意义是单位时间单位反应器体积所能处理进口物料的体积。

例如空速 SV 是 10min^{-1} ，表示每分钟能处理进口物料的体积为反应器体积的10倍。

4.3 空时、空速和停留时间

停留时间：指反应物料从进入反应器时算起到离开反应器时为止所经历的时间。

间歇反应器中，所有物料具有相同的停留时间，而且等于反应时间。

理想管式反应器，物料流动状态为平推流，所有物料微团在反应器内的停留时间相同。当流体流动不是平推流时，则物料微团在反应器内停留时间就不相同，而是形成某种分布，称为**停留时间分布**，常用“**平均停留时间**”来表达。

4.3 空时、空速和停留时间

停留时间定义

$$t = \int_0^{V_R} \frac{dV_R}{v} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{反应器中物料的体积流率}} \quad (4-10)$$

恒容过程:

系统物料的密度不随反应转化率而变, 即 $v=v_0$, 空时和停留时间两者相等。

非恒容过程:

反应器内物料的体积流率 v 随反应转化率而变化, 空时和停留时间有差异。

4.3 空时、空速和停留时间

平推流反应器的等温恒容过程，进料摩尔流率

$$F_{A0} = v_0 c_{A0} \quad (4-11)$$

空时 τ 为

$$\tau = \frac{V_R}{v_0} = c_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (4-12)$$

可由空时定
义求反应器
体积

上式与间歇反应器中反应时间积分式完全相同。
对于等温恒容过程，只要把理想管式反应器空时 τ 代之理想间歇反应器中的反应时间 t ，则在理想间歇反应器中的结论完全适用于理想管式反应器。

4.3 空时、空速和停留时间

简单反应



反应动力学方程式

$$(-r_A) = kc_A^n$$

与理想间歇反应器进行该反应的积分结果完全相同。

表 4-1 等温等容理想管式反应器中简单反应的结果

反应级数	反应速率式	设计式	残余浓度	转化率式
零级	$(-r_A) = k$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{x_A}{k}$ $F_{A0} = v_0 c_{A0}$ $\tau = \frac{v_R}{v_0}$	$k\tau = c_{A0} - c_A$ $c_A = c_{A0} - k\tau$	$k\tau = c_{A0} x_A$ $x_A = \frac{k\tau}{c_{A0}}$
一级	$(-r_A) = kc_A$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}} \ln \frac{1}{1-x_A}$	$k\tau = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$ $c_A = c_{A0} e^{-k\tau}$	$k\tau = \ln \frac{1}{1-x_A}$ $x_A = 1 - e^{-k\tau}$
二级	$(-r_A) = kc_A^2$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}^2} \frac{x_A}{1-x_A}$	$k\tau = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}$ $c_A = \frac{c_{A0}}{1 + c_{A0}k\tau}$	$k\tau = \frac{x_A}{c_{A0}(1-x_A)}$ $x_A = \frac{c_{A0}k\tau}{1 + c_{A0}k\tau}$
二级	$(-r_A) = kc_A c_B$ $c_{A0} \neq c_{B0}$ $M = \frac{c_{B0} - c_{A0}}{c_{A0}}$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}^2 M} \times \ln \frac{1+M-x_A}{(1+M)(1-x_A)}$	$c_{A0}k\tau = \frac{1}{M} \ln \frac{Mc_{A0} + c_A}{(1+M)c_A}$	$c_{A0}k\tau = \frac{1}{M} \ln \frac{1+M-x_A}{(1+M)(1-x_A)}$
二级自催化反应	$(-r_A) = kc_A c_P$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0} c_{T0}} \times \ln \frac{c_{A0}(c_{T0} - c_A)}{c_A(c_{T0} - c_{A0})}$	$c_{T0} = c_{A0} + c_{P0} = c_A + c_P$	
n级	$(-r_A) = kc_A^n$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}^n(n-1)} \left[\frac{1}{(1-x_A)^{1-n}} - 1 \right]$	$k\tau = \frac{1}{n-1} (c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n})$	$c_{A0}^{n-1}k\tau = \frac{1}{n-1} \times [(1-x_A)^{1-n} - 1]$

例 4-1

在容积为 2.5m^3 的理想间歇反应器中进行均相反应



反应维持在 75°C 等温操作，实验测得反应速率方程式为

$$(-r_A) = kc_A c_B \text{ kmol}/(\text{l}\cdot\text{s})$$

$$k = 2.78 \times 10^{-3} \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

当反应物 A 和 B 的初始浓度 $c_{A0} = c_{B0} = 4 \text{ mol/l}$ ，而 A 的转化 $x_A = 0.8$ 时，该间歇反应器平均每分钟可处理 0.684 kmol 的反应物 A。今若将反应移到一个管内径为 125 mm 的理想管式反应器中进行，仍维持 75°C 等温操作，且处理量和所要求转化率相同，求所需反应器的管长。

4.4 反应前后分子数变化的气相反应

恒容反应系统：工业上进行的液相反应一般反应前后物料密度变化不明显。

对于气相反应：

温度、压力和反应前后衡分子数不变的反应(属于恒容反应系统)。

多数情况是反应前后分子数发生变化(非恒容或变容反应系统)。

4.4 反应前后分子数变化的气相反应

在间歇反应器中分子数发生变化的气相反应：

由于反应器的容积恒定，其结果使反应系统的总压变化，称为**恒容过程**。

在连续流动的理想管式反应器中进行的气相反应：

反应物料从反应器进口加入，如忽略物料在管内流动的压力降，则反应器进口和出口系统压力不变，称为**恒压过程**。

两种情况中反应速率和转化率的函数关系不同。因此使同一反应在理想间歇反应器和理想管式反应器的反应结果也不相同。

4.4.1 膨胀率 (ε) 法

表征反应前后分子数变化程度的方法：**膨胀率法**和**膨胀因子法**。

膨胀率法

基于物系体积随转化率呈线性关系，即

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A) \quad (4-13)$$

表示反应在等温等压下进行，反应混合物的瞬时体积 V 等与起始体积 V_0 加上由于化学反应而引起的反应混合物的体积变化。

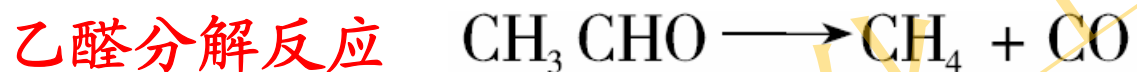
4.4.1 膨胀率 (ε) 法

膨胀率 ε_A 的定义

$$\varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}} \quad (4-14)$$

反应组分A全部转化后系统体积变化的分率

4.4.1 膨胀率 (ε) 法



对于纯乙醛进料

$$\varepsilon_A = \frac{2-1}{1} = 1$$

反应物中有**50%**惰性物质(初始反应混合物体积为**2**)

$$\varepsilon_A = \frac{3-2}{2} = 0.5$$

以膨胀率表征变容程度需同时考虑反应计量关系和惰性物质

4.4.1 膨胀率 (ϵ) 法

对于不同转化率, 组分 A 的摩尔流率为

$$F_A = F_{A0} (1 - x_A) \quad (4-15)$$

反应物 A 的浓度为

$$c_A = \frac{F_A}{V} = \frac{F_{A0} (1 - x_A)}{V_0 (1 + \epsilon_A x_A)} = c_{A0} \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \quad (4-16)$$

$$V = V_0 (1 + \epsilon_A x_A) \quad (4-13)$$

4.4.1 膨胀率 (ε) 法

对于反应 $aA + bB \longrightarrow pP + sS$

其它组分浓度为

$$c_B = \frac{F_B}{V} = \frac{c_{B0} - \frac{b}{a}c_{A0}x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \quad (4-17)$$

$$c_P = \frac{F_P}{V} = \frac{c_{P0} + \frac{p}{a}c_{A0}x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \quad (4-18)$$

$$c_S = \frac{F_S}{V} = \frac{c_{S0} + \frac{s}{a}c_{A0}x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \quad (4-19)$$

4.4.1 膨胀率 (ϵ) 法

用分压表示(压力不高时, 可作为理想气体):

$$p_A = p_{A0} \left(\frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \right) = \frac{y_{A0} (1 - x_A)}{(1 + \epsilon_A x_A)} P \quad (4-20)$$

$$p_B = \frac{p_{B0} - \frac{b}{a} p_{A0} x_A}{1 + \epsilon_A x_A} = \left(\frac{y_{B0} - \frac{b}{a} y_{A0} x_A}{(1 + \epsilon_A x_A)} \right) P \quad (4-21)$$

$$p_P = \frac{p_{P0} + \frac{p}{a} p_{A0} x_A}{1 + \epsilon_A x_A} = \left(\frac{y_{P0} + \frac{p}{a} y_{A0} x_A}{(1 + \epsilon_A x_A)} \right) P \quad (4-22)$$

$$p_S = \frac{p_{S0} + \frac{s}{a} p_{A0} x_A}{1 + \epsilon_A x_A} = \left(\frac{y_{S0} + \frac{s}{a} y_{A0} x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \right) P \quad (4-23)$$

4.4.1 膨胀率 (ε) 法

膨胀率法适用的前提:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A x_A) \quad (4-13)$$

物系体积随转化率呈线性关系

注意:

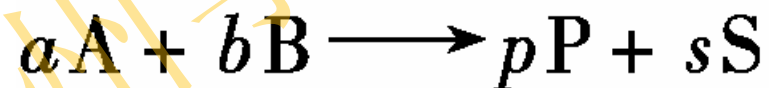
对体积与转化率线性关系不能成立的场合, 其应用也受到限制

4.4.2 膨胀因子 (δ) 法

膨胀因子(δ)的定义:

原料 A 消耗一摩尔时, 反应系统总物质的量的变化。

对反应



$$\delta_A = \frac{(p + s) - (a + b)}{a} \quad (4-24)$$

4.4.2 膨胀因子 (δ) 法

反应系统有惰性物料时，因惰性物料在反应前后是不变的，因此膨胀因子(δ_A)值与进料中是否有惰性物料无关。

$$\delta_A > 0$$

表示反应后分子数增加；

$$\delta_A < 0$$

表示反应后分子数减少；

$$\delta_A = 0$$

表示反应前后分子数不变。

4.4.2 膨胀因子（ δ ）法

当理想管式反应器进口总摩尔流率 F_{t0} 为

$$F_{t0} = F_{A0} + F_{B0} + F_{P0} + F_{S0}$$

时，在理想管式反应器的某一位置上，此时 A 的转化率为 x_A ，各组分的摩尔流率为

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A) = F_{A0} - F_{A0}x_A \quad (4-26)$$

$$F_B = F_{B0} - \frac{b}{a}F_{A0}x_A \quad (4-27)$$

$$F_P = F_{P0} + \frac{p}{a}F_{A0}x_A \quad (4-28)$$

$$F_S = F_{S0} + \frac{s}{a}F_{A0}x_A \quad (4-29)$$

4.4.2 膨胀因子 (δ) 法

其总摩尔流率为 $F_t = F_A + F_B + F_P + F_S$ (4-30)

$$F_t = F_{t0} + \delta_A F_{A0} x_A = F_{t0} (1 + \delta_A y_{A0} x_A) \quad (4-31)$$

进料中 A 的摩尔分数

$$y_{A0} = F_{A0} / F_{t0}$$

对等压过程 $\frac{F_t}{F_{t0}} = \frac{V}{V_0} = 1 + \delta_A y_{A0} x_A = 1 + \epsilon_A x_A$ (4-32)

膨胀因子和膨胀率的关系

$$\delta_A y_{A0} = \epsilon_A \quad (4-33)$$

4.4.2 膨胀因子 (δ) 法

$$\delta_A y_{A0} = \varepsilon_A \quad (4-33) \text{ 代入}$$
$$c_A = \frac{F_A}{V} = \frac{F_{A0}(1-x_A)}{V_0(1+\varepsilon_A x_A)} = c_{A0} \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \quad (4-16)$$

$$p_A = p_{A0} \left(\frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \right) = \frac{y_{A0}(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)} P \quad (4-20)$$

可得到用膨胀因子表达的浓度和分压的关系式。

4.4.2 膨胀因子 (δ) 法

工业上气相反应在连续流动反应器中进行，动力学方程一般用分压表示——总压一定，组成一定，分压为定值。

对n级反应:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k_p p_A^n \quad (4-34)$$

对理想气体:

$$p_A = \frac{n_A}{n_t} p = y_A p \quad (4-35)$$

$$y_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{n_{A0}(1-x_A)}{n_{t0}(1+\delta_A y_{A0} x_A)} \quad (4-36)$$

4.4.2 膨胀因子 (δ) 法

对反应: $aA + bB \longrightarrow pP$

$$y_B = \frac{n_B}{n_t} = \frac{n_{B0} - \frac{b}{a} n_{A0} x_A}{n_{t0} (1 + \delta_A y_{A0} x_A)} = \frac{y_{B0} - \frac{b}{a} y_{A0} x_A}{1 + \delta_A y_{A0} x_A} \quad (4-37)$$

$$p_A = \frac{p_{A0} (1 - x_A)}{1 + \delta_A y_{A0} x_A} \quad p_B = \frac{p_{B0} - \frac{b}{a} p_{A0} x_A}{1 + \delta_A y_{A0} x_A}$$

(4-38)

(4-39)

4.4.2 膨胀因子 (δ) 法

$$\text{由于: } V = \frac{RT}{p} n_t = V_0(1 + \delta_A y_{A0} x_A) \quad (4-40)$$

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0}(1 - x_A)}{V_0(1 + \delta_A y_{A0} x_A)} = \frac{c_{A0}(1 - x_A)}{1 + \delta_A y_{A0} x_A} \quad (4-41)$$

$$-r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{d[n_{A0}(1 - x_A)]}{V_0(1 + \delta_A y_{A0} x_A) dt} = \frac{c_{A0}}{1 + \delta_A y_{A0} x_A} \frac{dx_A}{dt}$$

$$\delta_A = 0, \text{ 恒容} \quad (4-42)$$

4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算

对于理想管式反应器中进行变分子气相反应过程，其基本方程式仍为

$$V = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \leftarrow \text{应考虑体积变化}$$

当用浓度表示反应速率时

$$c_A = c_{A0} \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \quad (4-16)$$

可以通过图解法、数值法或解析法进行求解

对 n 级反应，反应速率表达式为

$$(-r_A) = kc_A^n = kc_{A0}^n \left(\frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \right)^n = kc_{A0}^n \left(\frac{1 - x_A}{1 + \delta_A y_{A0} x_A} \right)^n$$

4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算

A → P反应的积分式

表 4-2 等温、变容理想管式反应器的设计式(ϵ_A 法)

反应级数	反应速率式	设计式
零级	$(-r_A) = k$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{x_A}{k}$
一级	$(-r_A) = kc_A$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}} [-(1 + \epsilon_A)\ln(1 - x_A) - \epsilon_A x_A]$
二级	$(-r_A) = kc_A^2$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}^2} [2\epsilon_A(1 + \epsilon_A)\ln(1 - x_A) + \epsilon_A^2 x_A + (1 + \epsilon_A)^2 \frac{x_A}{1 - x_A}]$

4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算

用分压表示反应速率式时,对n级反应,反应速率式为

$$(-r_A) = k_P p_A^n = k_P \left[\frac{y_{A0}(1-x_A)}{1+\epsilon_A x_A} P \right]^n \quad (4-44)$$

表 4-3 等温、变容理想管式反应器的设计式(δ_A 法)

反应级数	反应速率式	设计式
一级反应 $A \rightarrow mp$	$(-r_A) = k_P p_A$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{k_P y_{A0} P} [-(1+\delta_A y_{A0}) \ln(1-x_A) - \delta_A y_{A0} x_A]$
二级反应 $2A \rightarrow mp$	$(-r_A) = k_P p_A^2$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{k_P y_{A0}^2 P^2} [2\delta_A y_{A0}(1+\delta_A y_{A0}) \ln(1-x_A) + \delta_A^2 y_{A0}^2 x_A + (1+\delta_A y_{A0})^2 \frac{x_A}{1-x_A}]$
二级反应 $A + B \rightarrow mp$	$(-r_A) = k_P p_A p_B$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{k_P y_{A0}^2 P^2} [\delta_A^2 y_{A0} x_A - \frac{(1+\delta_A y_{A0})^2}{y_{A0} - y_{B0}} \ln\left(\frac{x_A}{1-x_A}\right) + \frac{(1+\delta_A y_{B0})^2}{y_{A0} - y_{B0}} \ln\left[1 - \left(\frac{y_{A0}}{y_{B0}}\right) x_A\right]]$

4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算

对于变分子数气相反应,物料在反应器中的停留时间值与空时值不同,停留时间

$$t = \int_0^{V_R} \frac{dV}{v} \quad (4-45)$$

物料体积流率

$$v = v_0 (1 + \epsilon_A x_A) \quad (4-46)$$

理想管式反应器进口体积流率

物料衡算式

$$(-r_A)dV = F_{A0} dx_A \quad (4-47)$$

平均停留时间 t

$$t = \int_0^{x_{Af}} \frac{F_{A0} dx_A}{(-r_A)v_0(1 + \epsilon_A x_A)} = c_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \epsilon_A x_A)} \quad (4-48)$$

4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算

平均停留时间 t

$$t = \int_0^{x_{Af}} \frac{F_{A0} dx_A}{(-r_A)v_0(1 + \epsilon_A x_A)} = c_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \epsilon_A x_A)} \quad (4-48)$$

空时 τ

$$\tau = \frac{V_R}{v_0} = c_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

比较

对于n级反应,以浓度表示变分子反应动力学表达式

$$(-r_A) = kc_A^n = kc_{A0}^n \left(\frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \right)^n \quad \text{代入}$$



4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算

理想管式反应器中空时和平均停留时间计算式

$$\tau = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_{Af}} \left(\frac{1 + \epsilon_A x_A}{1 - x_A} \right)^n dx_A \quad (4-49)$$

$$t = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_{Af}} \frac{(1 + \epsilon_A x_A)^{n-1}}{(1 - x_A)^n} dx_A \quad (4-50)$$

只有当反应前后分子数不变时,空时和平均停留时间两者相等。

例4-2

乙醛分解反应,反应式为



乙醛在52℃和0.1 MPa大气压下以流率进入理想管式反应器进行分解反应.已知在该反应条件下反应为不可逆二级反应,反应速率常数 $k=0.43 \times 10^{-3} \text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}) = 0.43 \text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$ 。试求进料乙醛分解35%的反应容积,空时和平均停留时间。

例4-2

空时和平均停留时间的差别:

由于反应过程中流体密度降低, 气体通过反应器时速度将增大。

空时计算以反应器进料体积流量为基准, 没有考虑加速的因素。平均停留时间计算则考虑了加速影响因素。

4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算

对于稳态操作连续流动管式反应器:

在反应器中任一部位,其浓度与温度不随时间而变化,只是沿反应器轴向位置上呈稳定的浓度和温度分布.

只要考虑这种浓度和温度分布,就可获得整个反应器的性能.

采用以反应器微元作为考察对象的考察方法,而不是着眼于物料在反应器内的停留时间.空时概念可以用于设计反应器和表征反应器生产能力的特性.

4.4.3 变分子数反应过程的反应器计算

空时可对物料在反应器中的时间有一个数量级概念。-----这种概念在分子数发生变化的气相反应会有失真。
当反应动力学方程不知道时,空时是唯一可能计算时间概念的方法。

对等容反应过程或流体密度变化可忽略的反应过程:

可以用间歇反应过程中反应时间代之理想管式反应器的空时,间歇反应过程的结果和结论同样可适用于理想管式反应器。

4.5 本章小结

1. 平推流是一种无逆向运动,也不存在不均匀流速分布的理想流动状态.满足平推流假定的理想管式反应器(PFR),其基本设计方程式为

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad (4-3)$$

或

$$V = F_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (4-4)$$

等温过程可用解析法,数值法和图解法求解
非等温过程应结合热量衡算式联立求解.

4.5 本章小结

2. 在理想管式反应器中进行液相反应或反应前后分子数不变的气相反应,其空时 τ 和间歇反应器中的反应时间 t 相对应.

空时 τ 和反应时间 t 与残余浓度 C_A 和转化率 x_A 的关系完全同.

4.5 本章小结

3. 理想管式反应器中进行变分子气相反应过程,其基本设计方程式仍为式(4-3)和(4-4).只要把分子数变化因素考虑进去.此时反应物浓度以膨胀率法和膨胀因子法分别表示为

$$c_A = c_{A0} \left(\frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \right) = c_{A0} \left(\frac{1 - x_A}{1 + \delta_A y_{A0} x_A} \right) \quad (4-51)$$

将上式代入式(4-4),并进行求解,可以获得变容过程的反应器体积或空时,此时空时与停留时间不相等.

惠州学院化工系