

第五章
连续流动釜式反应器
Continuous flow **S**tirred **T**ank **R**eactor
(简称**CSTR**)

惠州学院

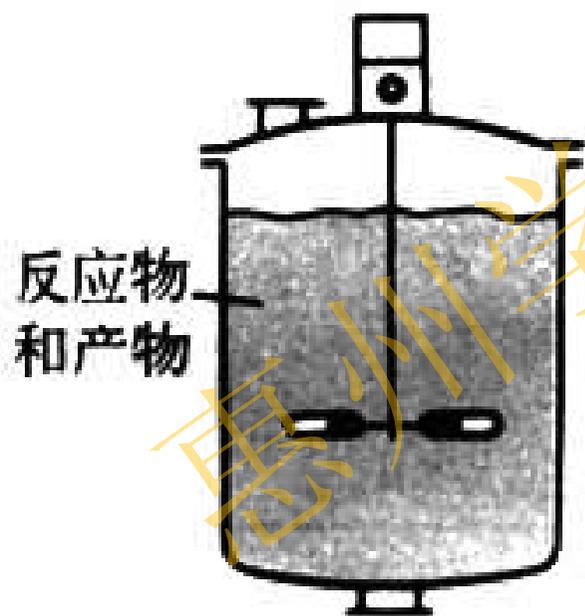


图1 间歇釜式反应器

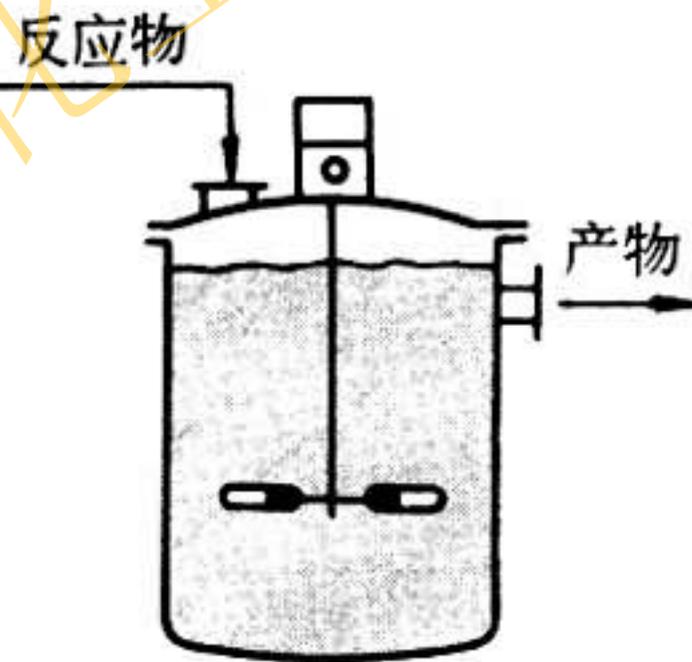


图2 连续釜式反应器

5.1 连续流动釜式反应器的基本设计方程

5.1.1 全混流假定

全混流（一种理想化的假定）：

连续流动釜式反应器的结构和间歇釜式反应器相同，但进出物料的操作是连续的，即一边连续恒定地向反应器内加入反应物，同时连续不断地把反应产物引出反应器，这样的流动状况称全混流。

定态操作：

假定反应器在稳定操作条件下，任何空间位置处物料浓度、温度和加料速度都不随时间而发生变化的定常状态。

5.1.2 连续流动釜式反应器中的反应速率

对**间歇搅拌釜式反应器**和**理想管式反应器**，当各项操作条件相同时，能够得到完全相同的反应结果。**唯一的差别**：理想管式反应器的空时与间歇反应器的反应时间相当。

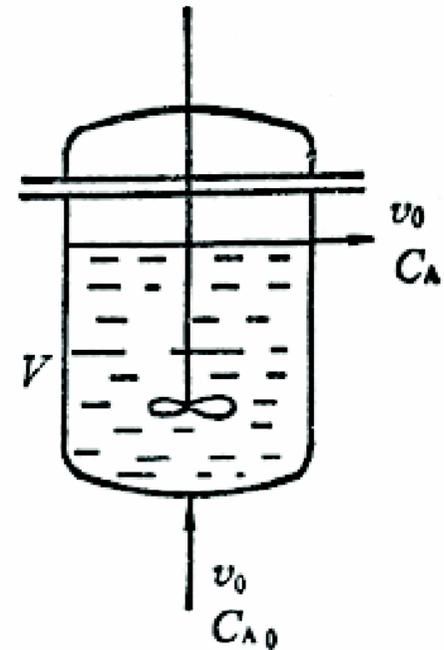


在理想管式反应器中实现反应过程的连续化时，本身并未得到强化。连续化只是节省了辅助生产时间，并提供了操作和控制的方便。

5.1.2 连续流动釜式反应器中的反应速率

连续流动釜式反应器

由于强烈搅拌的作用，刚进入反应器的新鲜物料与已存留在反应器内的物料在瞬间达到完全混合，使釜内物料的浓度和温度处处相等。这种停留时间不同的物料之间的混合，称为逆向混合或返混。



逆向，是时间概念上的逆向，不同于一般的搅拌混合。

5.1.2 连续流动釜式反应器中的反应速率

在间歇反应器中: 由于反应器中的物料的停留时间都是相同的, 反应器内各物料组分的搅拌混合, 只是反应器内各空间位置上不同浓度物料之间的混合。不存在时间概念上的逆向混合。

在平推流反应器中: 不存在轴向混合现象, 就不存在逆向混合。

在连续流动釜式反应器中: 逆向混合程度最大。实际生产中的多数连续流动搅拌釜式反应器, 由于搅拌充分, 可认为属于全混流反应器。

5.1.2 连续流动釜式反应器中的反应速率

根据全混流的定义:

釜内物料浓度处处相等 → 在反应器出口处即将流出反应器的物料浓度与釜内物料浓度一致 → 流出反应器的物料浓度与反应器内的物料浓度相等。

连续流动釜式反应器中的反应速率由釜内物料的浓度和温度所决定。

5.1.2 连续流动釜式反应器中的反应速率

连续流动釜式反应器的特点:

- (1) 反应器中物料浓度和温度处处相等，并且等于反应器出口物料的浓度和温度。
- (2) 物料质点在反应器内停留时间有长有短，存在不同停留时间物料的混合，即返混程度最大。
- (3) 反应器内物料所有参数，如浓度、温度等都不随时间变化，从而不存在时间这个自变量。

5.1.3 连续流动釜式反应器的基本方程

在反应器中物料浓度和温度处处均匀，可以对整个反应器进行物料衡算和热量衡算。

等温、等容反应过程 $A \longrightarrow P$

对物料A作物料衡算 $v_0 C_{A0} = v_0 C_A + (-r_A)V$ (5-1)

v_0 ——进料体积流率；

V ——反应器体积；

C_{A0} 、 C_A ——分别为进料和出料中反应物 A 的浓度；

$(-r_A)$ ——反应物 A 的反应速率

5.1.3 连续流动釜式反应器的基本方程

连续流动釜式反应器的基本设计方程式

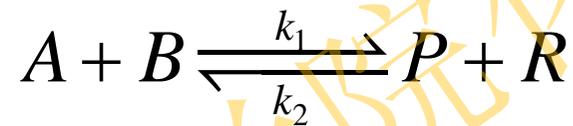
$$v_0 C_{A0} = v_0 C_A + (-r_A)V \quad (5-1)$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad (5-2)$$

与平推流反应器中的空时完全相同，表示反应器生产能力的参数

例5-1

有液相反应



在120℃时，正逆反应的速率常数分别为 $k_1=8\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ ， $k_2=1.7\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ 。若反应在连续流动釜式反应器中进行，其中物料容量为100L。两股进料流同时等量导入反应器，其中一股含A3.0mol/L，另一股含B2.0mol/L，求当B的转化率为0.8时，每股料液的进料流量应为多少？

5.2 连续流动釜式反应器中的均相反应

任一反应过程的反应速率动力学方程式

$$(-r_A) = kf(C_A) \quad (5-3)$$

代入

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad (5-2)$$

可解得在一定处理量和反应转化率的情况下所需反应器体积大小，或是对某一反应器在确定生产能力条件下所能达到的反应程度等。

5.2.1 解析解

对整级数反应的解析解

对一级不可逆反应

$$(-r_A) = kC_A \quad (5-4)$$

代入

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad (5-2)$$

二级反应

$$(-r_A) = kC_A^2$$

代入

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k\tau} \quad (5-5)$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\sqrt{1 + 4C_{A0}k\tau} - 1}{2C_{A0}k\tau} \quad (5-6)$$

5.2.1 解析解

表 5-1 理想管式和连续釜式反应器中反应结果比较

反应器型式 反应级数	理想管式反应器	连续釜式反应器
一级	$k\tau = \ln \frac{1}{1-x_A} \quad \text{或}$ $\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k\tau}$	$k\tau = \frac{x_A}{1-x_A} \quad \text{或}$ $\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+k\tau}$
二级	$C_{A0}k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}$ <p>或</p> $\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+C_{A0}k\tau}$	$C_{A0}k\tau = \frac{x_A}{(1-x_A)^2}$ <p>或</p> $\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\sqrt{1+4C_{A0}k\tau}-1}{2C_{A0}k\tau}$
零级	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = x_A$ <p style="text-align: right;">$\frac{k\tau}{C_{A0}} \leq 1$</p> $\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{k\tau}{C_{A0}}$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = x_A$ <p style="text-align: right;">$\frac{k\tau}{C_{A0}} \leq 1$</p> $\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{k\tau}{C_{A0}}$

5.2.1 解析解

空时相对大小

τ_M 和 τ_P 分别表示连续釜式反应器和理想管式反应器的空时

V_M 和 V_P 分别表示它们的反应器体积大小。

在高反应级数和高反应转化率条件下，连续釜式反应器的生产能力将会大幅度下降。

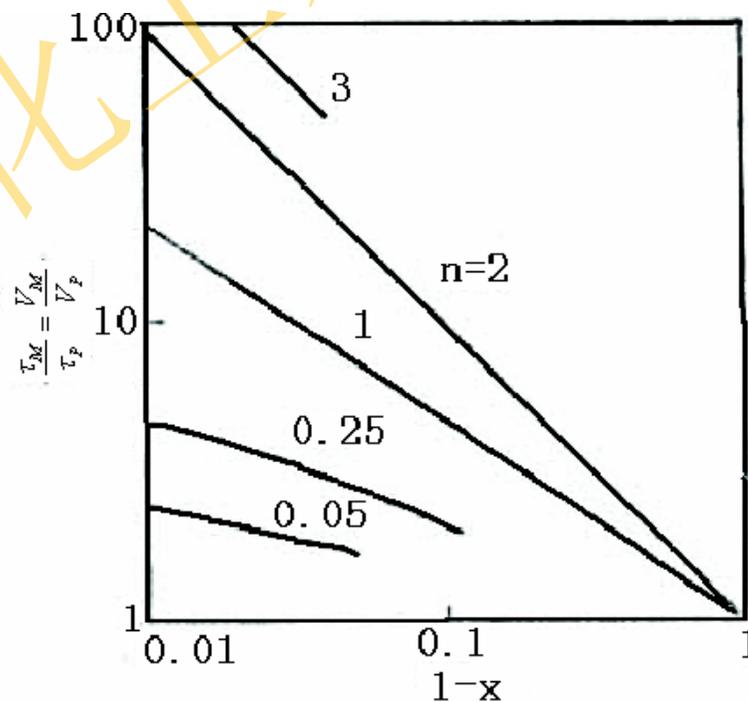


图 5-2 理想管式反应器和连续釜式反应器不同反应级数不同转化率时的空时比较

5.2.2 图解法

只要反应动力学特征如图所示的**单调递降曲线**，则在理想管式反应器和连续釜式反应器中进行同一反应，在同样的操作条件下，前者所需的空时总比后者要小，或者说理想管式反应器所需的体积总比连续釜式反应器要小。

从反应动力学特征来看，幂函数型的简单反应，**除自催化反应外**，都符合单调递降的规律。

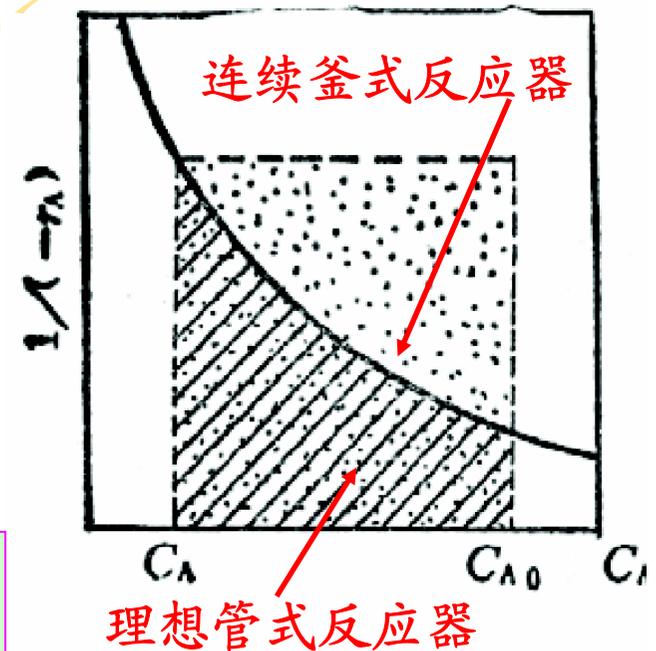
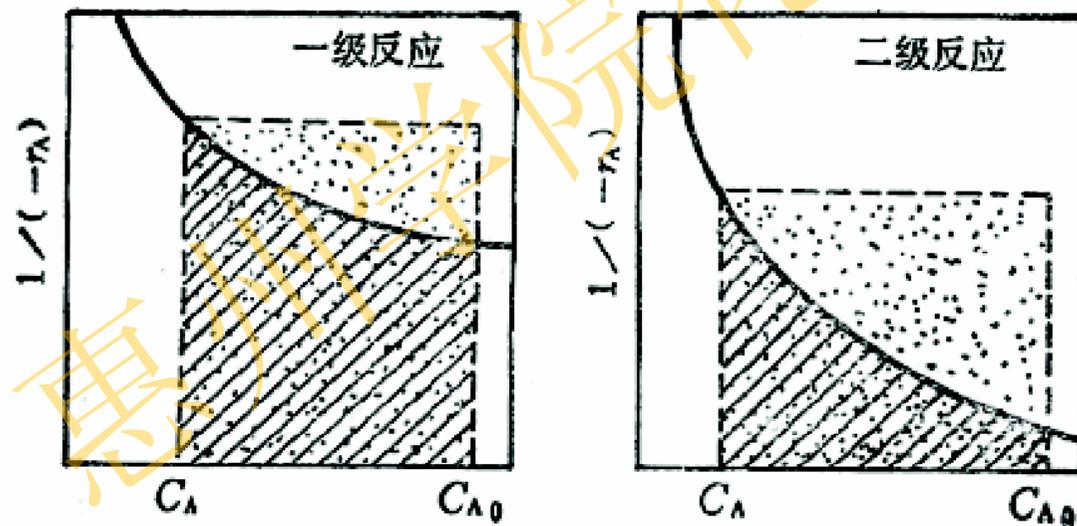


图 5-3 理想管式反应器和连续釜式反应器的空时比较

5.2.2 图解法

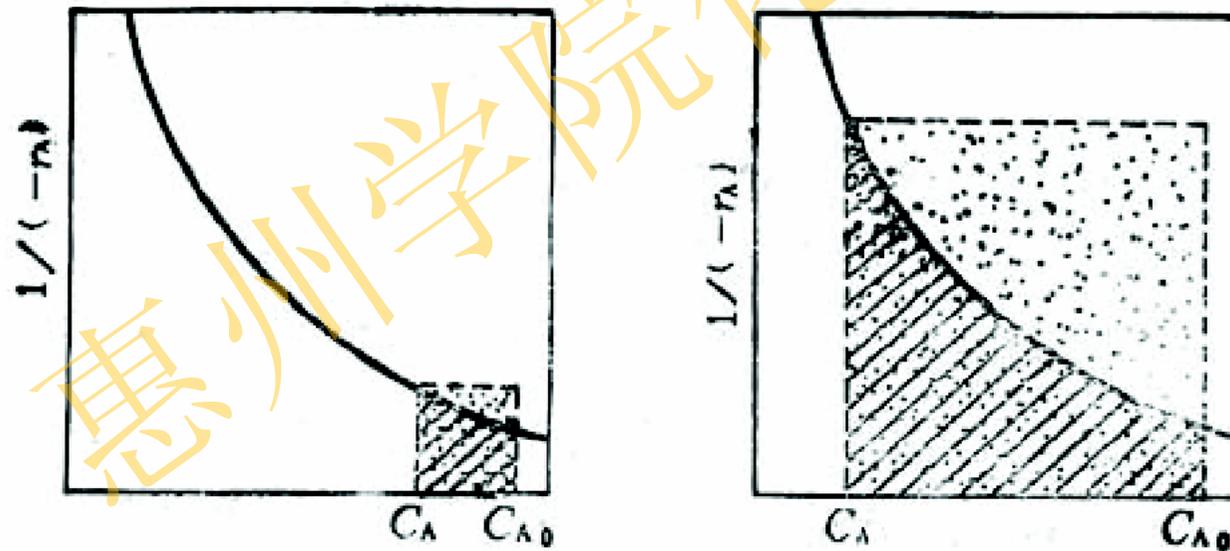
理想管式反应器和连续釜式反应器对不同级数反应的空时比较



在相同的初浓度下，反应级数愈高，二种连续反应器的空时，或反应器体积，相差就愈大。

5.2.2 图解法

理想管式反应器和连续釜式反应器在不同转化率时的空时比较



在相同的初浓度下，反应转化率愈高，二种连续反应器的空时，或反应器体积，相差就愈大。

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。

例5-2

例4-1 的反应如果移在一个连续搅拌釜式反应器中进行，且反应温度、物料初始浓度、反应转化率和物料处理量等都保持不变，求此反应器的体积为多大？又假定该反应在间歇搅拌釜中进行，每二批反应之间还需20分钟时间用于出料、加料和升温，反应器中物料装填系数为0.8，此时为达到同样生产能力，间歇釜的体积应为多少？

例5-3

某一级反应的速率常数 $k=1.0\text{min}^{-1}$ ，若要求转化率为0.9，反应物料为液相，试对比连续釜式反应器和间歇釜式反应器的生产能力。若

- (1) 间歇操作时每批辅助生产时间 $t'=0$ ；
- (2) 间歇操作时每批辅助生产时间 $t'=5\text{min}$ ；
- (3) 间歇操作时每批辅助生产时间 $t'=10\text{min}$ 。

5.3 连续流动釜式反应器中的浓度分布与返混

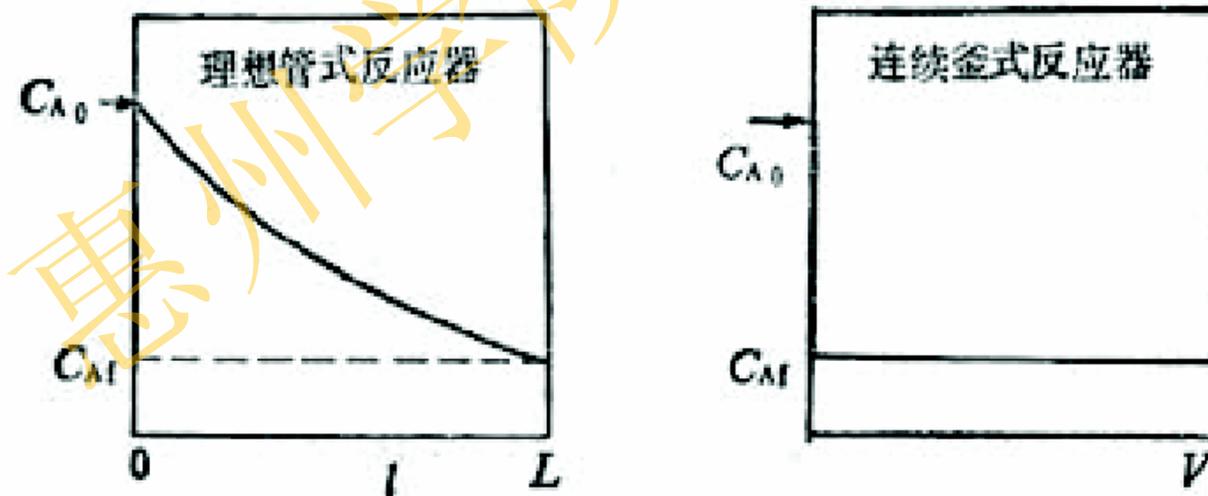
5.3.1 连续搅拌釜中的浓度分布特征

上一节的结果:

同一个反应在理想管式反应器和连续釜式反应器中进行时, 其空时、反应转化率都可能相差很大。引起差别的原因是二种反应器中的反应物料浓度存在不同的分布。尽管这二种反应器都是连续的, 又都在相同的温度、流量和进出口的浓度条件下操作, 但反应物料浓度在不同的反应器内呈现不同的分布。

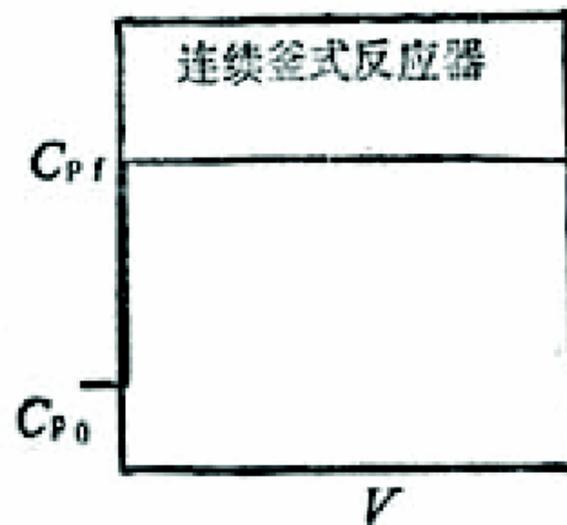
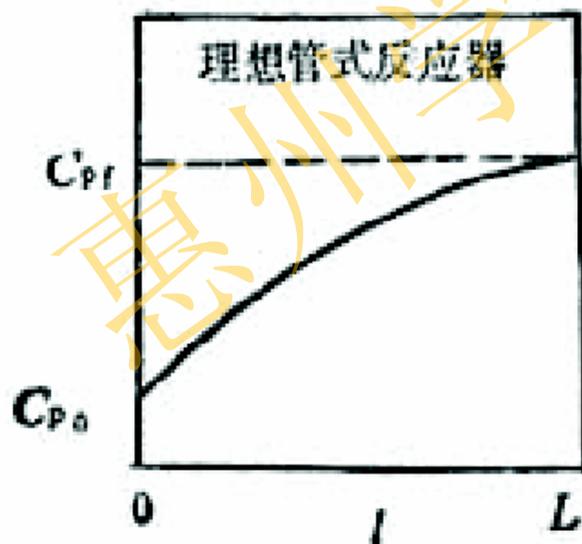
5.3.1 连续搅拌釜中的浓度分布特征

理想管式、间歇釜式和连续釜式反应器反应物浓度分布
(假定反应器进出口浓度相同)



5.3.1 连续搅拌釜中的浓度分布特征

理想管式、间歇釜式和连续釜式反应器中产物浓度分布
(假定反应器进出口浓度相同)



5.3.1 连续搅拌釜中的浓度分布特征

连续釜式反应器中浓度分布特征:

釜内的物料浓度都与出口物料的浓度相同，反应器中反应物的浓度普遍下降，而产物的浓度则普遍上升。

对简单反应: 反应器中反应物浓度的普遍下降，必定使反应器内各处反应速率普遍下降。

当反应器进行复杂反应时: 过程的技术指标主要是反应选择率的高低。此时，连续釜中浓度分布对反应选择率的影响完全取决于各类反应的动力学特征，即**反应速率和选择率的浓度效应**。它可能不利，也可能有利。

5.3.2 管式循环反应器

循环操作方法:

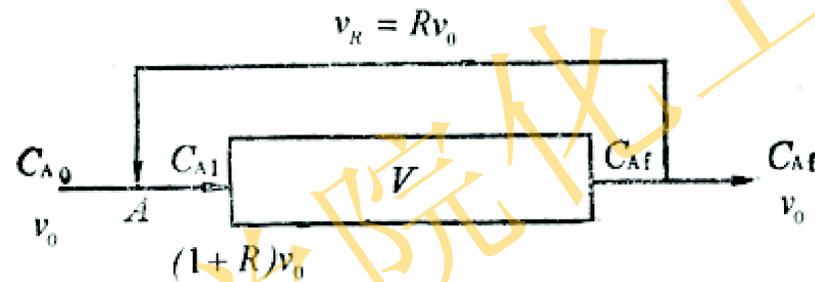
生产中为了维持反应物有一定的浓度,以便控制温度、转化率和收率,同时使物料在反应器内有足够的停留时间并具有一定的线速度,可采用将部分反应过的物料加到进料中进行循环的操作方法。

循环比 R :

表征循环反应器特性的一个重要参数,它是表示循环物料流量与离开反应系统的流量之比。

$$R = \frac{V_R}{V_0} \quad (5-7)$$

5.3.2 管式循环反应器



对反应器进口前的物料汇合点A作物料衡算，

$$v_0 C_{A0} + Rv_0 C_{Af} = (1+R)v_0 C_{A1} \quad (5-8)$$

v_R ——循环物料体积流量；

v_0 ——进反应系统物料体积流量；

C_{A0} ——反应系统进料中反应物 A 的浓度；

C_{A1} 、 C_{Af} ——分别为循环反应器进、出口中反应物 A 的浓度。

5.3.2 管式循环反应器

$$v_0 C_{A0} + Rv_0 C_{Af} = (1+R)v_0 C_{A1} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} C_{A1} = \frac{C_{A0} + RC_{Af}}{1+R} \quad (5-9) \\ x_{A1} = \frac{R}{1+R} x_{Af} \quad (5-10) \end{array} \right.$$

当循环比 $R=0$ ， $C_{A1} = C_{A0}$ ，理想管式反应器。

循环比愈大，循环返回量愈多，进口浓度的下降就愈厉害。当循环比 $R \rightarrow \infty$ ，必然使进口浓度接近于出口浓度 $C_{A1} \rightarrow C_{Af}$ 。这时，循环反应器中各处的反应物浓度接近于反应器的出口浓度，具有这种浓度分布特征的反应器本质上就是连续釜式反应器，它的性能与连续釜式反应器相同。

5.3.2 管式循环反应器

循环反应器的计算(沿用理想管式反应器的方法)

按式(4-1)物料衡算

$$\frac{V}{(1+R)v_0} = - \int_{C_{A1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (5-11)$$

或

$$\tau = \frac{V}{v_0} = -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (5-12)$$

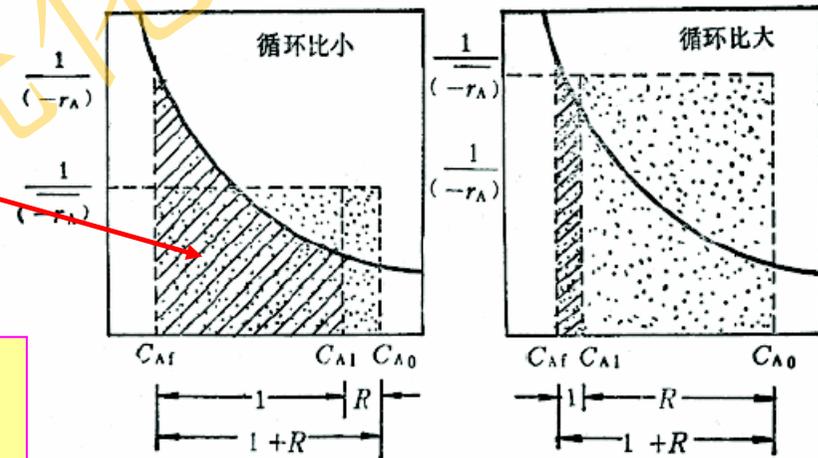
$$C_{A1} = \frac{C_{A0} + RC_{Af}}{1+R} \quad \longrightarrow \quad \frac{C_{A1} - C_{Af}}{C_{A0} - C_{A1}} = \frac{1}{R} \quad (5-13)$$

(5-9)

5.3.2 管式循环反应器

图解方法计算

$$\tau = \frac{V}{v_0} = -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$



循环比 $R = 0$ 时，与理想管式反应器相同。随着循环比的增大，当循环比足够大时，循环反应器的性能趋近于连续釜式反应器的性能。

图 5-9 不同循环比时循环反应器的性能

例5-4

有一自催化反应



已知： $c_{A0} = 1 \text{ mol/L}$, $c_{P0} = 0$, $F_{A0} = 1 \text{ mol/s}$, $k = 1 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$
今在一循环反应器中进行此反应，要求达到的转化率为98%，求：当循环比分别为 $R=0$, $R=3$, $R=\infty$ 时，所需要的反应器体积

5.3.3 连续釜式反应器中的返混

循环反应器进口处反应物高浓度区的消失是由进料和循环返回物料之间的混合作用所造成的。

连续釜式反应器中进料高浓度区的消失也是出于同样的原因。

二者唯一的区别：

循环反应器中的物料混合作用是有组织的，而连续釜式反应器中的物料混合作用是由剧烈的搅拌引起设备内部强烈环流运动造成的（连续釜式反应器又称为全混釜）。

5.3.3 连续釜式反应器中的返混

在连续釜中由于剧烈搅拌混合，必然不可能存在高浓度区。

间歇釜和连续釜的区别——参与混合的物料不相同

间歇釜：是同一时刻进入反应器的物料之间的混合，也就是相同浓度、相同性质的物料之间的混合，并不改变原有的物料浓度；

连续釜：是不同时刻进入反应器的物料之间的混合，也就是不同浓度、不同性质物料之间的混合，这种混合，常称之为返混，

5.3.3 连续釜式反应器中的返混

连续釜内存在着的返混，改变了反应器内的浓度分布，造成了生产能力的下降。

理想管式反应器内不存在这种返混，因而它具有与间歇釜相同的生产能力。

连续釜中返混的简要归纳：

- (1) 返混不是一般意义上的混合，它专指不同时刻进入反应器内的物料之间的混合。

5.3.3 连续釜式反应器中的返混

(2) 返混是连续化后才出现的一种混合现象。因此在间歇搅拌釜反应器中不存在返混。理想管式反应器是没有返混的一种典型的连续反应器，而连续釜式反应器或称全混釜则是返混达到极限状态的一种反应器型式。

(3) 返混改变了反应器内浓度分布，返混的结果使反应器内反应物的浓度下降，反应产物的浓度上升。这种浓度分布的改变对反应的利弊则取决于反应过程的动力学特征——浓度效应。

5.3.3 连续釜式反应器中的返混

(4) 返混是连续反应器中的一个重要工程因素。任何过程在连续化时，必需充分考虑这个因素的影响，否则不但不能强化生产，反而有可能导致生产能力的下降或反应选择率的恶化。在实际工作中，应首先研究清楚反应的动力学特征，然后根据它的浓度效应确定采用何种型式的连续反应器。

5.4 返混的原因与限制返混的措施

5.4.1 返混的原因

返混产生的原因主要:

一是设备中存在有不同尺度的环流（由于物料在连续反应器中空间的反向运动造成的），另一是不均匀的速度分布。

返混的结果:

形成了物料的停留时间分布，在反应器内引起了浓度分布的变化。返混现象不仅存在于反应过程，其它各种化工过程也都伴有返混的问题。

5.4.2 限制返混的措施

返混不但对反应过程产生不同程度的影响，更重要的是对反应器的工程放大所产生的问题(反应器的放大设计)。在分析各种类型反应器的特征及选用反应器时都必需把反应器的返混状况作为一项重要特征加以考虑。

限制返混的主要措施:

分割,通常有横向分割和纵向分割之分,其中重要的是横向分割。

5.4.2 限制返混的措施

连续操作的搅拌釜，工业上常采用多釜串连的操作(横向分割)。当串连釜数足够多时，连续多釜串连的操作性能很接近平推流反应器的性能。

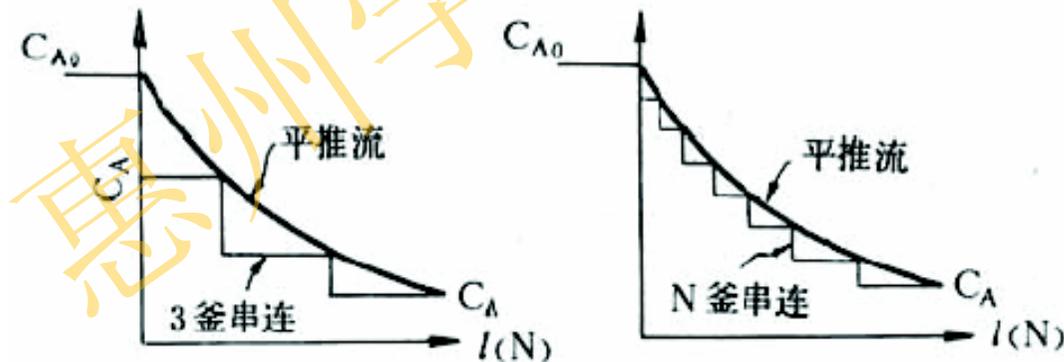


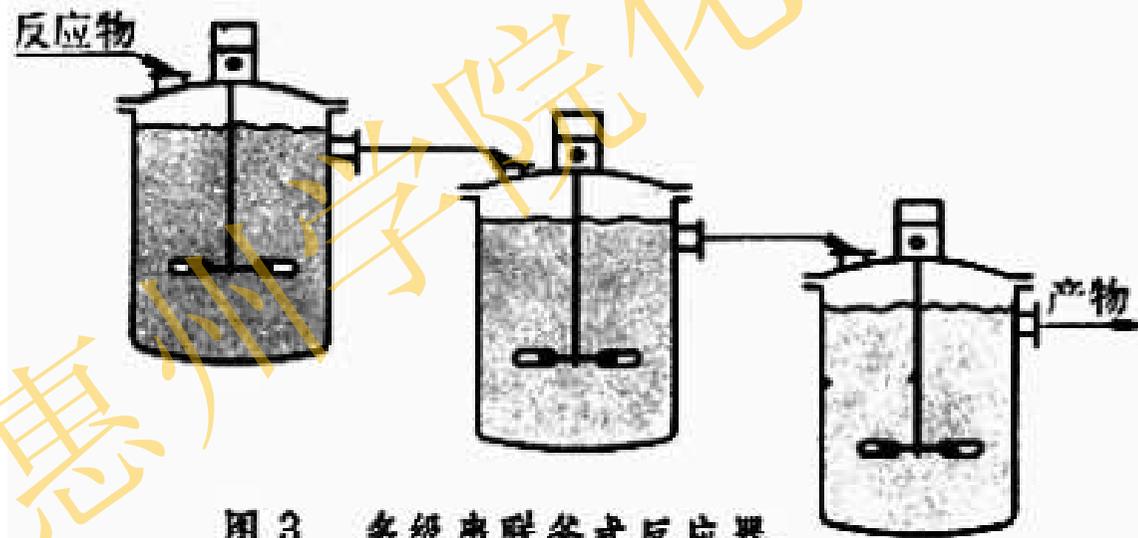
图 5-10 多釜串连与平推流反应器中的浓度分布

5.4.2 限制返混的措施

纵向分割:

流化床反应器是气固相连续操作的一种工业反应器，流化床中由于气泡运动造成气相和固相都存在严重的返混。为了限制返混，对高径比较大的流化床反应器，常在其内部装置横向挡板以减少返混。而对高径比较小的，则可设置垂直管作为内部构件(纵向分割)。

5.4.2 限制返混的措施



5.4.2 限制返混的措施

气液鼓泡反应器: 气泡搅动所造成的液体反向流动, 形成很大的液相循环流量, 液相流动十分接近于全混流。

为了限制液相的返混程度, 工业上常采用如下措施:

- * **放置填料,** 即填料鼓泡塔, 分散气泡, 增强气液相间传质, 限制液相的返混;

- * **设置多孔多层横向挡板,** 把床层分成若干级, 尽管在每一级内液相仍达到全混, 但对整个床层就如多釜串连反应器一样, 使级间的返混受到很大的限制;

- * **安置垂直管,** 可限制气泡的合并长大, 在一定程度上起到了限制液相返混的作用。

5.4.3 多釜串连反应器

连续釜式反应器的特点是釜内反应物料浓度降低至出料水平，从而降低了反应速率。

多釜串连操作时的平均浓度及相应的平均反应速率都比单釜要高，所需反应器总体积降低。串连的釜数愈多，效果愈好，其结果愈接近于理想管式反应器。

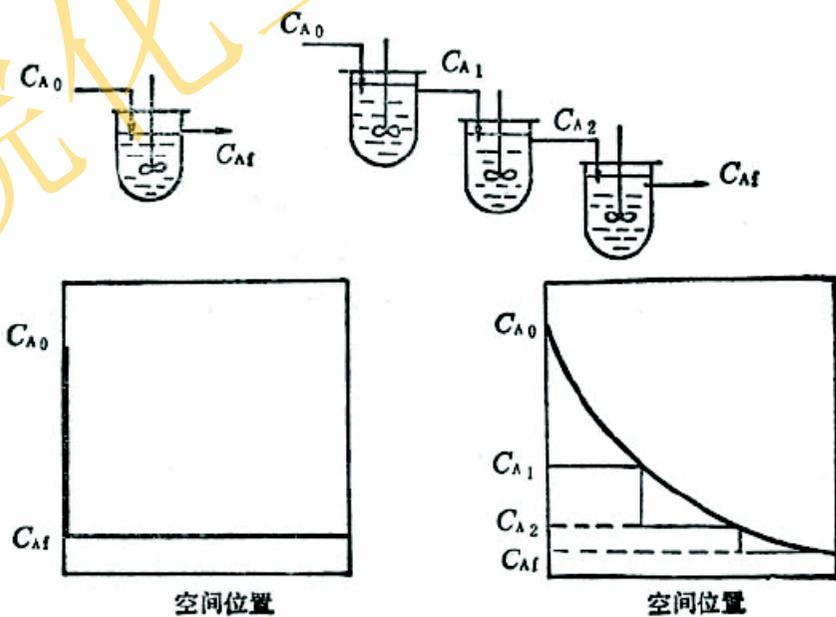


图 5-11 单釜和多釜串连操作时的反应物浓度水平

5.4.3 多釜串连反应器

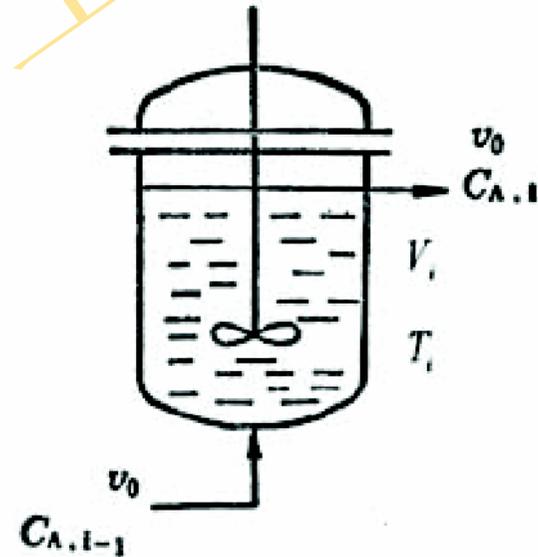
多釜串连中第*i*釜的物料衡算

$$v_0 (C_{A,i-1} - C_{A,i}) = (-r_A)_i V_i$$

$$\tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i}$$

$$\tau_i = \frac{V_i}{v_0}$$

第*i*釜的空时



5.4.3 多釜串连反应器

$v_0(C_{A,i-1} - C_{A,i}) = (-r_A)_i V_i$ 结合反应动力学方程

对第一釜

$$\tau_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{(-r_A)_1} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{k_1 C_{A1}^n}$$

对第二釜

$$\tau_2 = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{k_2 C_{A2}^n}$$

依次类推，最终可求得第 N 釜的出口浓度 C_{AN} 。

5.4.3 多釜串连反应器

如果反应为一级不可逆反应，且各釜的体积和操作温度都相同，

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

图解法：

联立求解反应动力学方程和多釜串连操作方程。

5.4.3 多釜串连反应器

$$(-r_A)_i = kC_{Ai}^n \quad (5-20) \text{ 动力学曲线}$$

$$(-r_A)_i = \frac{C_{A,i-1}}{\tau_i} - \frac{C_{A,i}}{\tau_i} \quad (5-21) \text{ 操作线}$$

二线的交点为反应釜中的操作条件

$$(-r_A) \sim C_A$$

操作线斜率 $-1/\tau_i$

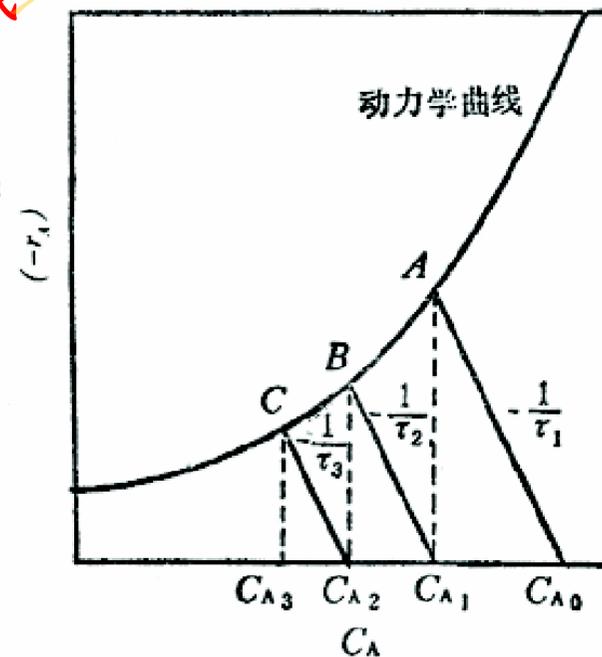


图 5-13 多釜串连操作的图解法

例5-5

一级不可逆反应 $A \longrightarrow P$

在85℃时反应速率常数为 $3.45h^{-1}$ 。今拟在一容积为 $10m^3$ 的釜式反应器中进行。若最终转化率为0.95，该反应器处理的物料量可达 $1.8m^3/h$ 。若用两个容积相同的串连釜时的总体积为多少？

例5-6

应用串连全混流釜式反应器进行一级不可逆反应，假设各釜的容积和操作温度相同，已知在该温度下的速率常数为 $k=0.92h^{-1}$ ，原料的进料速率 $v_0=10m^3/h$ ，要求最终转化率为0.90。试计算当串连釜数 N 分布为1、2、3、4、5、10、50和100时的反应器总体积。如果应用间歇反应器操作，计算不考虑辅助生产时间条件下所需间歇釜的体积。

本章小结

1. 本章讨论了一个重要的宏观动力学因素——返混。

返混是不同时刻进入反应器物料间的混合。

返混是连续化时伴生的现象。它起因于空间的反向运动和不均匀的速度分布。

2. 返混造成二种孪生的结果：

(1) 改变了反应器内的浓度分布。对设计型问题（规定出口浓度），它使反应器内各处反应物浓度普遍下降，产物浓度普遍上升。

(2) 造成物料的停留时间分布。

本章小结

3. 返混的利弊取决于反应的特征：反应速率的浓度效应和选择率的浓度效应。

在反应器选型时，应首先根据反应特征确定应当加强返混还是抑制返混。

4. 限制返混的措施主要是分割——横向分割和纵向分割。（本章限于讨论无限返混的全混流）



惠州学院化工系