

# 第六章

## 反应过程中的 混合现象及其对反应的影响

## 两种不同流动类型的反应器

### 平推流反应器:

反应器出口的反应物料质点在器内停留了相同的时间，即具有相同的停留时间；

### 全混流反应器:

反应器出口的反应物料各质点具有不同的停留时间，即具有停留时间分布，且具有与反应器内的物料相同的停留时间分布。

## 非理想流动:

所有偏离平推流和全混流的流动。

## 反应器内反应物料流动、混合和分散的尺度:

- \* 分子尺度

- \* 凝聚态

## 6.1 混合现象的分类

按混合对象的年龄可以把混合分为：

(1) 相同年龄物料之间的混合——**同龄混合**。

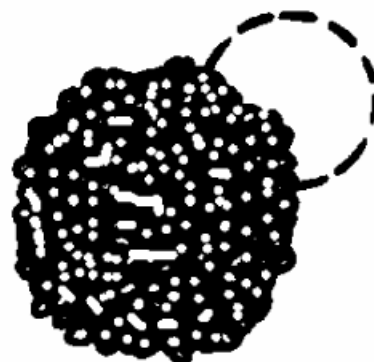
物料年龄：物料在反应器中已停留的时间。例如，在间歇反应过程中，物料一次投入。

(2) 不同年龄物料之间的混合——**返混**。

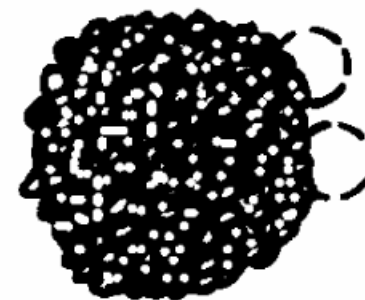
在连续流动釜式反应器中，搅拌的结果使先期进入反应器的物料与刚进入反应器的物料相混，这种不同时刻进入反应器物料的混合，即不同年龄物料之间的混合，称为返混。

## 6.1 混合现象的分类

混合的好坏程度，都是相对一定的尺度而言。



(a) 取样尺度大



(b) 取样尺度小

● 组分A

○ 组分B

○ 取样尺度

取样尺度与混合均匀的关系

## 6.1 混合现象的分类

按混合发生的尺度大小分类可分为两大类：

(1) 宏观混合。指设备尺度上的混合现象。

如在连续流动釜式反应器中，如果搅拌作用强烈到足以使物料得到充分的混合，使反应器内的物料在设备尺度上达到均一，这就是全混流的状态。

如物料在设备尺度上没有任何混合作用，如平推流反应器的情况那样，物料自进入反应器后，在流动方向上互不相混，这又是另一种极端的流动状态——平推流。

全混流和平推流在宏观混合上是两种极限的流动状态。

## 6.1 混合现象的分类

(2) 微观混合。是一种物料微团尺度上的混合。

微团是指固体颗粒、液滴或气泡等尺度的物料聚集体。在发生混合作用时，各个微团之间可以达到完全相混，也可能完全不混或是介于二者之间。

\*微团之间达到完全均一的混合状态——均相反应过程

\*微团之间完全不发生混合——固相加工反应过程

\*介于中间混合状态——互不相溶的液液反应过程

## 6.1 混合现象的分类

**预混合过程:** 在发生均相反应之前, 必须使反应物料达到分子尺度均一。这一混合过程分两步进行:

**(1) 湍流混合。** 反应物料通常经由机械搅拌或高速流体的射流所造成的湍流流动被撕裂, 破碎成物料微团而分散于另一流体中。微团的尺寸大小主要取决于湍流的强度和尺度(不可能将两股流体直接混合到分子尺度上的均匀)。

**(2) 分子扩散。** 被湍动所破碎的物料微团, 通过与其周围流体之间的分子扩散作用而达到分子尺度的均匀, 即达到均相状态。



## 6.1 混合现象的分类

预混合过程进行的快慢对反应过程产生的影响:

**化学反应本身的速度进行得很慢:**

在完成上述两步预混合过程中，化学反应的转化量极其微小，对总的反应影响几乎可以忽略，则该反应可视为均相反应过程。

**化学反应本身进行得极快:**

甚至在反应物料未达到分子尺度的均匀之前就已完成了反应或是反应掉相当数量，则该反应就不是一个均相反应过程。

## 6.1 混合现象的分类

### 对快速反应过程

反应过程的速度主要是由预混合过程中的扩散速率所控制。在这种情况下，**反应系统中原料反应物的配比已失去意义**，实际发生反应场所的反应物配比由扩散过程所控制，从而使反应结果严重偏离原先的设想，产生严重的后果。

对快速反应过程，预混合是一个值得重视的问题。

## 6.2 停留时间分布及其性质

在实际工业反应器中，由于物料在反应器内的流动速度不均匀，或因内部构件的影响造成物料与主体流动方向相反的逆向流动，或因在反应器内存在沟流、环流或死区都会导致对理想流动的偏离，使在反应器出口物料中有些在器内停留时间很长，而有些则停留了很短的时间，因而具有不同的反应程度。



反应器出口物料是所有具有不同停留时间物料的混合物。而反应的实际转化率是这些物料的平均值。为了定量地确定出口物料的反应转化率或产物的定量分布，就必须定量地描述出口物料的停留时间分布。

## 6.2.1 停留时间分布的表达

### 停留时间分布密度与停留时间分布函数:

物料在反应器内的停留时间分布是随机的，可以根据概率分布规律来定量描述物料在反应器内的停留时间分布。

### A. 停留时间分布密度函数 $f(t)$

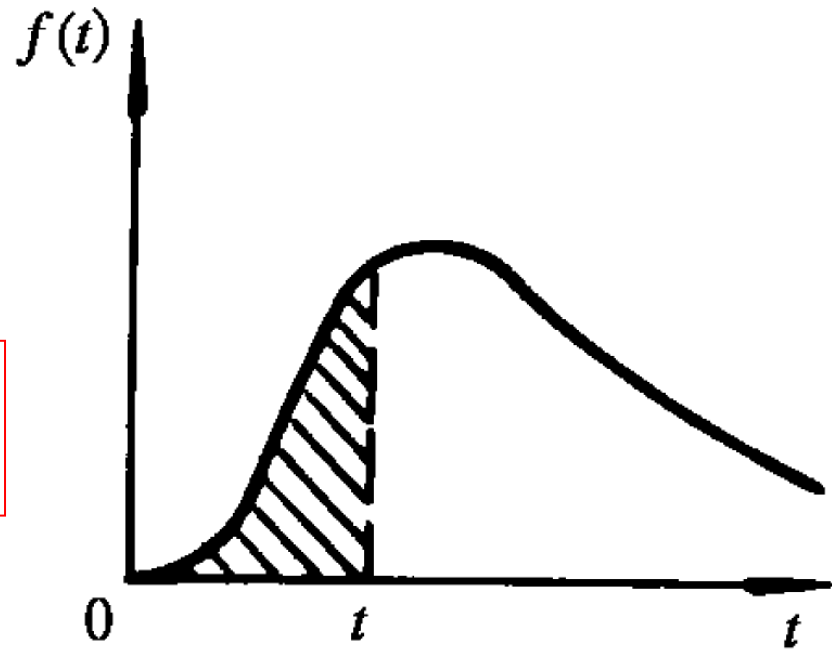
**定义:** 在定常条件下的连续流动系统中，对于某一瞬间  $t=0$  时流入反应器的物料，在反应器出口流体物料中停留时间介于  $t$  与  $t+dt$  之间的物料所占的分率应为  $f(t) dt$ 。

## 6.2.1 停留时间分布的表达

停留时间分布密度函数具有归一化的性质，即

$$\int_0^{\infty} f(t) dt = 1.0$$

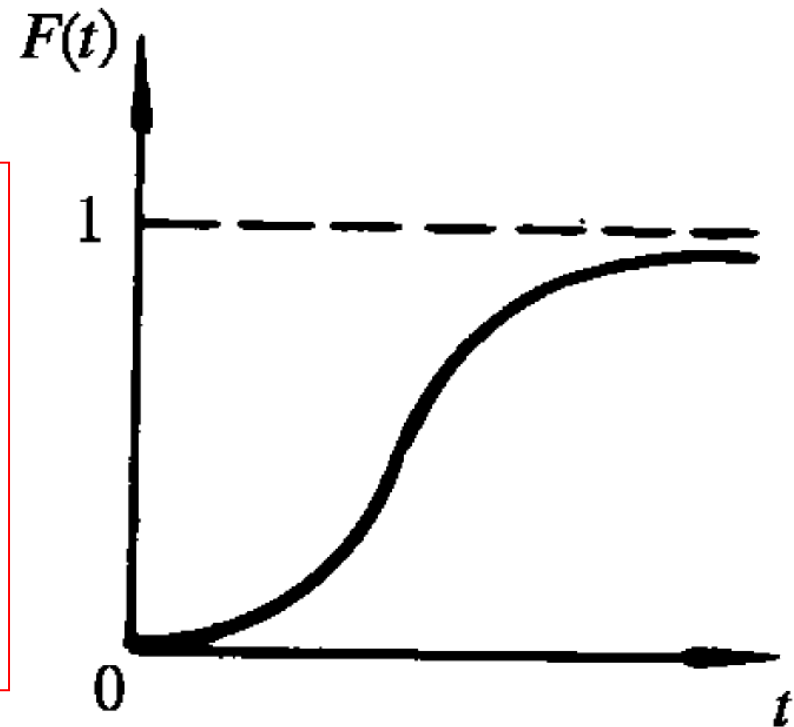
$f(t)$  对  $t$  作图——停留时间分布密度图



## 6.2.1 停留时间分布的表达

### B. 停留时间分布函数 $F(t)$

**定义：** 在定常态下的连续流动系统中，相对于  $t=0$  瞬间流入反应器内的物料，在反应器出口物料流中停留时间小于  $t$  的物料所占的分率。



## 6.2.1 停留时间分布的表达

$f(t)$  和  $F(t)$  的关系，由定义可知：

$$F(t) = \int_0^t f(t) dt$$

若时间为无限长，则必有

$$F(\infty) = \int_0^{\infty} f(t) dt = 1.0$$

## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

### 应答技术实验测定停留时间分布：

用一定的方法将示踪物加入反应器进口，然后在反应器出口物料中检测示踪物的信号，以获得示踪物在反应器中停留时间分布规律的实验数据。所用示踪物可以利用其光学的、电学的、化学的或放射性的特点，以相应的测试仪器进行检测。



## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

采用何种示踪物，要根据物料的状态、相系、以及反应器的类型等情况而定。

### 示踪物的基本要求：

- (1) 示踪物必需与进料具有相同或非常接近的流动性质，两者应具有尽可能相同的物理性质；
- (2) 示踪物要具有易于检测的特殊性质，而且这种性质的检测愈灵敏、愈简捷，实验结果就愈精确；
- (3) 示踪物不能与反应物料发生化学反应或被吸附，否则就无法进行示踪物的物料衡算；
- (4) 用于多相系统检测的示踪物不发生由一相转移到另一相的情况。

## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

示踪物的输入方法：阶跃注入法、脉冲注入法及周期输入法等。

### A 脉冲法

当反应器中流体达到定态流动后，在某个极短的时间内，将示踪物脉冲注入进料中，然后分析出口流体中示踪物浓度随时间的变化，以确定停留时间分布。

## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

若在某一瞬间，向定态流动系统的流体中脉冲加入一定量为  $Q$  的示踪物，同时开始计时，并连续分析出口处示踪物浓度  $c$ ，当经过足够长时间后，加入系统中的示踪物  $Q$  一定会全部离开系统，即

$$Q = \int_0^{\infty} v c dt \quad (6-4)$$

反应器进口物料流量

停留时间介于  $t \sim t + dt$  的示踪物量为

$$Q f(t) dt = v c(t) dt \quad (6-5)$$

## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

$$Qf(t)dt = vc(t)dt \quad (6-5)$$

$$f(t) = \frac{vc(t)}{Q} \quad (6-6)$$

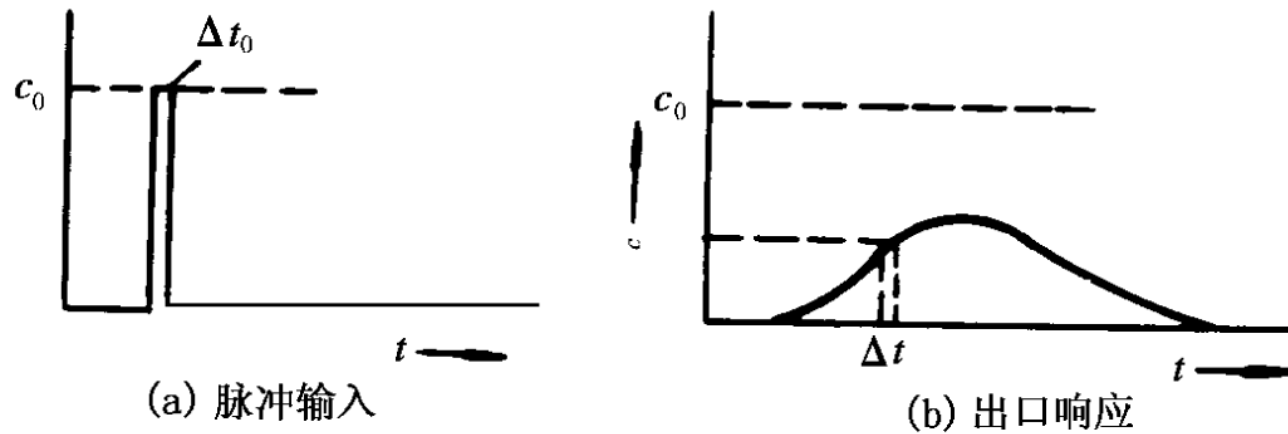
代入

$$Q = \int_0^{\infty} vc dt \quad (6-4)$$

$$f(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (6-7)$$

## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

脉冲法的输入信号及输出响应曲线



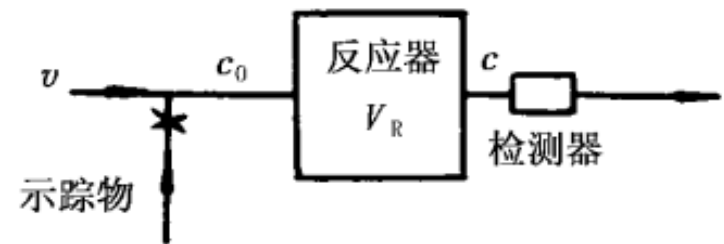
用脉冲法直接测得的是停留时间分布密度函数  $f(t)$ 。

## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

### B. 阶跃法

当设备内流体达到定态流动后，自某瞬间起连续加入示踪物流，然后分析出口流体中示踪物浓度随时间的变化，以确定停留时间分布。

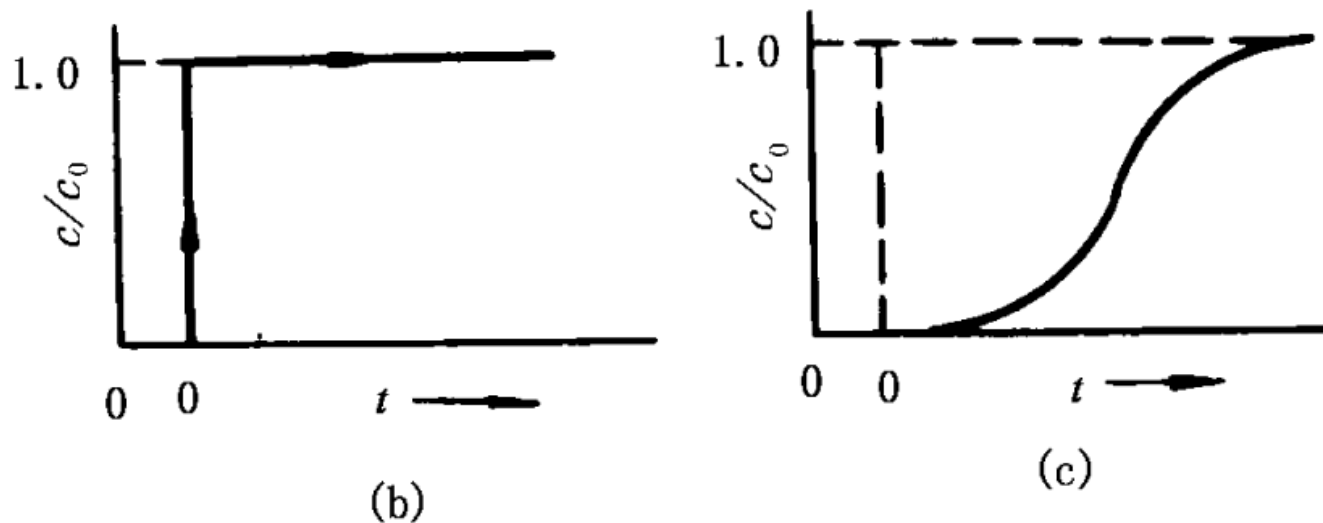
若物料以稳定流量  $v$  通过反应器体积  $V_R$ ，然后自某瞬间 ( $t=0$ ) 起，在入口处连续加入浓度为  $c_0$  的示踪物，并保持混合物流量  $v$  不变，在反应器出口处，测得示踪物  $c$  随时间  $t$  的变化就是示踪物在反应器内的停留时间分布。



实验装置

## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

阶跃注入与出口应答曲线



(b) 阶跃注入；

(c) 出口应答

阶跃法测定的停留时间分布曲线代表了物料在反应器中的停留时间分布函数，即  $F(t)$ 。

## 6.2.2 停留时间分布的实验测定

停留时间为 $t$ 时，出口物料中示踪物浓度为 $c$ ，混合物流量为 $v$ ，所以示踪物流出量为 $vc$ ；

在停留时间 $t$ 时流出的示踪物，也就是在反应器中停留时间小于 $t$ 的示踪物。按定义，物料中小于停留时间 $t$ 的物料所占的分率为 $F(t)$ ，因此示踪物入口流入量为 $vc_0$ ，示踪物出口流出量为 $vc_0F(t)$ 。



$$\text{即 } vc_0F(t) = vc, \text{ 所以 } F(t) = c/c_0.$$

用阶跃注入法测得的是停留时间分布函数。



## 6.2.3 停留时间分布的数字特征

为了对不同流动状态下的停留时间分布进行定量的分析，采用随机函数的特征值予以表达，随机函数的特征值最重要的是**数学期望**和**方差**。

### A. 数学期望

对停留时间分布函数  $f(t)$  曲线，数学期望  $\bar{t}$  是对原点的一阶矩，也就是平均停留时间。

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tf(t)dt}{\int_0^{\infty} f(t)dt} = \int_0^{\infty} tf(t)dt \quad (6-8)$$

# 数学期望

离散型随机变量  $\xi$  的一切可能的取值  $x_i$  与概率  $P(\xi = x_i)$  之积的和(设级数绝对收敛)

$$\sum_i x_i p(x_i)$$

其含义实际上是随机变量  $\xi$  的平均取值.

## 6.2.3 停留时间分布的数字特征

数学期望为随机变量的分布中心，在几何图形上也就是  $f(t)$  曲线下面这块面积的重心在横轴上的投影。由  $F(t)$  和  $f(t)$  的关系，上式也可写为

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} \frac{t dF(t)}{dt} dt = \int_0^{\infty} t dF(t) \quad (6-9)$$

对离散测定值，数学期望由下式计算

$$\bar{t} = \frac{\sum tf(t)\Delta t}{\sum f(t)\Delta t} = \frac{\sum tf(t)}{\sum f(t)} \quad (6-10)$$

由实验数据求出平均停留时间

## 6.2.3 停留时间分布的数字特征

### B. 方差 $\sigma_t^2$

方差是停留时间分布对于数学期望的二阶矩，也称离散度，是用来度量随机变量与其均值的偏离程度。

$$\begin{aligned}\sigma_t^2 &= \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 f(t) dt}{\int_0^{\infty} f(t) dt} = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 f(t) dt \\ &= \int_0^{\infty} t^2 f(t) dt - \bar{t}^2\end{aligned}\quad (6-11)$$

## 6.2.3 停留时间分布的数字特征

方差是停留时间分布分散程度的量度， $\sigma_t^2$  愈小，则流动状况愈接近于平推流，对平推流，物料在系统中停留时间相等，且等于  $V_R/v$ ， $t = \bar{t} \rightarrow \sigma_t^2 = 0$

对离散型分布

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum t^2 f(t) \Delta t}{\sum f(t) \Delta t} - \bar{t}^2 \quad (6-12)$$

---

由实验数据求出方差

## 6.2.3 停留时间分布的数字特征

C.对比时间  $\theta = t/\bar{t}$

为了消除由于时间单位不同而使平均停留时间和方差之值发生变化所带来的不便，可采用无因次对比时间表示停留时间分布的数字特征。

平均对比停留时间  $\bar{\theta} = \frac{\bar{t}}{\bar{t}} = 1$  (6-13)

在对应的时标处，即  $\theta$  和  $\bar{\theta}t = t$ ：

停留时间分布函数值相等，即  $F(\theta) = F(t)$

对比时间为  $\theta$  时的停留时间分布函数

## 6.2.3 停留时间分布的数字特征

停留时间分布密度函数  $f(t)$  的因次为 [时间]<sup>-1</sup>,

$$\text{根据 } f(t)dt = f(\theta)d\theta$$

$$\text{得 } f(\theta) = \frac{f(t)dt}{d\theta} = \frac{f(t)dt}{d\frac{t}{\bar{t}}} = \bar{t}f(t) \quad (6-14)$$

以  $\theta$  为自变量时, 停留时间分布密度的数值比以  $t$  为自变量时大  $\bar{t}$  倍。

$$f(\theta) \text{ 具有归一性 } \int_0^{\infty} f(\theta)d\theta = 1 \quad (6-15)$$

## 6.2.3 停留时间分布的数字特征

若,  $\sigma^2$ 表示以  $\theta$ 为时标时的方差, 根据定义:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 f(\theta) d\theta = \int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 f(t) \bar{t} d\theta \\ &= \frac{1}{\bar{t}^2} \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 f(t) dt = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} \quad (6-16)\end{aligned}$$

对平推流反应器,  $\sigma_t^2 = \sigma^2 = 0$

对全混流反应器,  $\sigma_t^2 = \bar{t}^2, \sigma^2 = 1$

对于一般流型反应器,  $0 \leq \sigma^2 \leq 1$



## 例 6-1

应用脉冲示踪法测定一容积为 12 l 的反应装置，进入反应器的流体速度  $v=0.8$  (l/min)，在定常态下脉冲地输入 80 克示踪剂 A，并同时记录在反应器出口处流出物中示踪剂 A 的浓度  $c_A$  随时间的变化，其实测数据列于下表：

$t$ (min)	0	5	10	15	20	25	30	35
$c_A$ (g/l)	0	3	5	5	4	2	1	0

试根据表列实验数据确定  $f(t)$  和  $F(t)$  曲线，并计算  $f(t)$  曲线的  $\sigma_t^2$  和  $\sigma^2$ 。

## 例 6-1

辛普森积分公式

$$I = \frac{\Delta x}{3} [f(a) + 4f(1) + 2f(2) + 4f(3) + 2f(4) + \dots + 2f(n-4) + 4f(n-3) + 2f(n-2) + 4f(n-1) + f(b)]$$

梯形积分公式

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta x}{2} [f(i-1) + f(i)]$$

## 例 6-1

### 辛普森积分法与梯形积分法比较：

区别在于函数曲线下面积的近似方法不同。梯形积分法是将子区间的面积用一梯形作近似，辛普森法则是将两个相邻的子区间的函数曲线用一抛物线作近似。因此，梯形积分法只在函数为一次多项式时为正确，而辛普森法则在函数为三次或三次以下的多项式时均为正确。辛普森积分法是一种计算方法与梯形积分法相仿，但准确度较高的数值积分方法。

## 6.2.4 平推流反应器 and 全混流反应器的停留时间分布

### A. 平推流反应器的停留时间分布

平推流反应器中所有流体的停留时间都是：

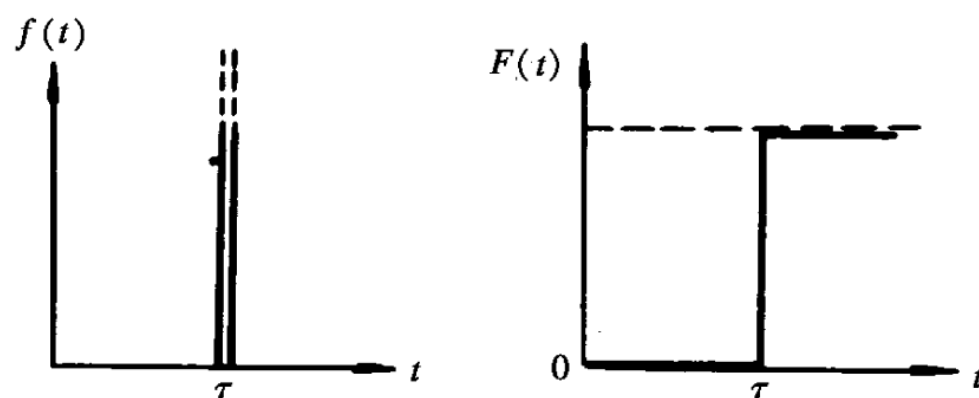
$$\bar{t} = V_R / v$$

$t \neq \bar{t}$  时,  $f(t) = 0$ ;

$t = \bar{t}$  时,  $f(t) = \infty$

$t < \bar{t}$  时,  $F(t) = 0$ ;

$t \geq \bar{t}$  时,  $F(t) = 1$  其  $\sigma_t^2 = 0, \sigma^2 = 0$



平推流反应器的  $f(t)$  与  $F(t)$  曲线

## 6.2.4 平推流反应器 and 全混流反应器的停留时间分布

### B. 全混流反应器的停留时间分布

停留时间分布可通过对示踪物作物料衡算而导得。

阶跃示踪法：

假设在某一瞬间即  $t=0$  时，用示踪物 **B** 切换原来的物料 **A**，并同时测定出口流中示踪物所占的分率  $c(t)/c(0)$ ，即为各不同时间的  $F(t)$ 。在时间  $t$  至  $t+dt$  间隔内作示踪物 **B** 的物料衡算，即：

## 6.2.4 平推流反应器 and 全混流反应器的停留时间分布

B 加入量:  $vc(0)dt = vdt$        $c(0) = 1$

B 流出量:  $vc(t)dt$

存留于反应器中的量:  $V_R dc(t)$

稳定流动时:  $vdt = vc(t)dt + V_R dc(t)$

$$\frac{dc(t)}{dt} = \frac{v}{V_R} [1 - c(t)] = \frac{1}{\bar{t}} [1 - c(t)]$$

## 6.2.4 平推流反应器和全混流反应器的停留时间分布

分离变量在边界条件  $t=0, c(t)=0$  时, 积分得

$$-\ln[1 - c(t)] = \frac{t}{\bar{t}}$$



$$1 - c(t) = e^{-t/\bar{t}}$$

$$c(t) = F(t) = 1 - e^{-t/\bar{t}} \quad (6-17)$$

$$f(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}$$

$$f(\theta) = e^{-\theta} \quad (6-18)$$

## 6.2.4 平推流反应器 and 全混流反应器的停留时间分布

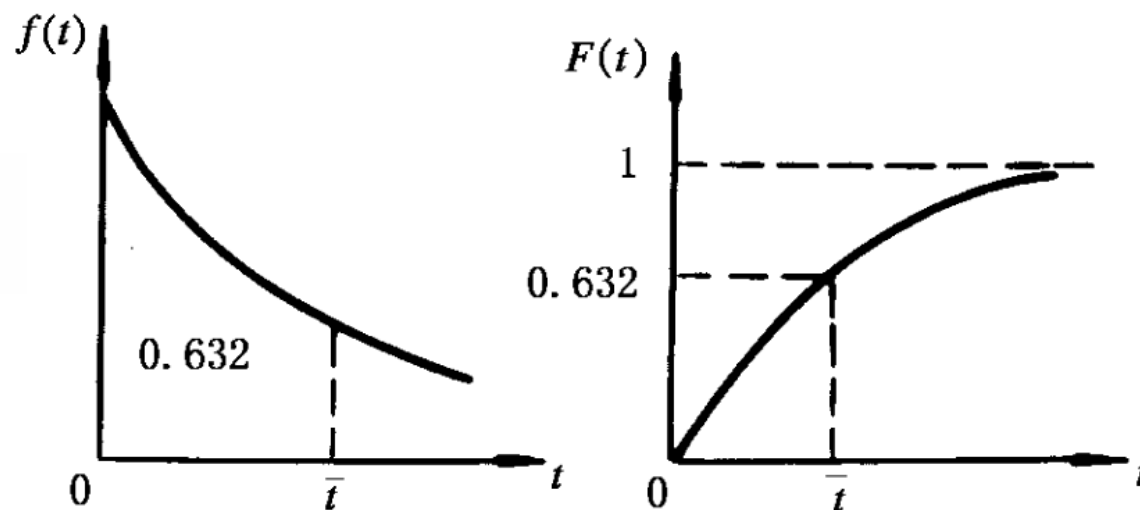
$$c(t) = F(t) = 1 - e^{-t/\bar{t}}$$

(6-17)

$$f(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}$$

$$f(\theta) = e^{-\theta}$$

(6-18)



全混流时的  $f(t)$ 、 $F(t)$  图

全混流反应器中物料停留时间分布很不集中。



## 6.2.4 平推流反应器和全混流反应器的停留时间分布

全混流反应器的方差为

$$\begin{aligned}\sigma_t^2 &= \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 f(t) dt \\ &= \int_0^{\infty} t^2 f(t) dt - \bar{t}^2 = \int_0^{\infty} t^2 \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}} dt - \bar{t}^2 = \bar{t}^2 \\ \sigma^2 &= \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = 1\end{aligned}$$

对两者极端的流动状况，其无因次方差分别为 0 和 1，实际工业反应器的方差，必然介于 0 与 1 之间， $\sigma^2$  的大小，直观地反映了反应器的返混程度。

## 例 6-2

在两个反应器以不同串联的反应器系统中进行二级液相反应，两个反应器系统为(1)CSTR和PFR串联，CSTR在前，PFR在后；(2) CSTR和PFR串联，PFR在前，CSTR在后。令CSTR的停留时间  $\tau_m$  和PFR的停留时间  $\tau_p$  相等，且  $\tau_m = \tau_p = 1\text{min}$ ，反应速率常数为  $k = 1.0\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{min})$ ，液相反应物进料浓度为  $c_{A0} = 1\text{kmol}/\text{m}^3$ ，计算不同串联顺序的转化率。

## 6.2.5 停留时间分布曲线的应用

\*判断反应器中的流动情况

\*将实际反应器的流动状况与理想反应器的偏差定量化

\*反应器的计算

\*诊断是否存在不良流动，改进反应器结构

## 6.2.5 停留时间分布曲线的应用

测定停留时间分布曲线目的:

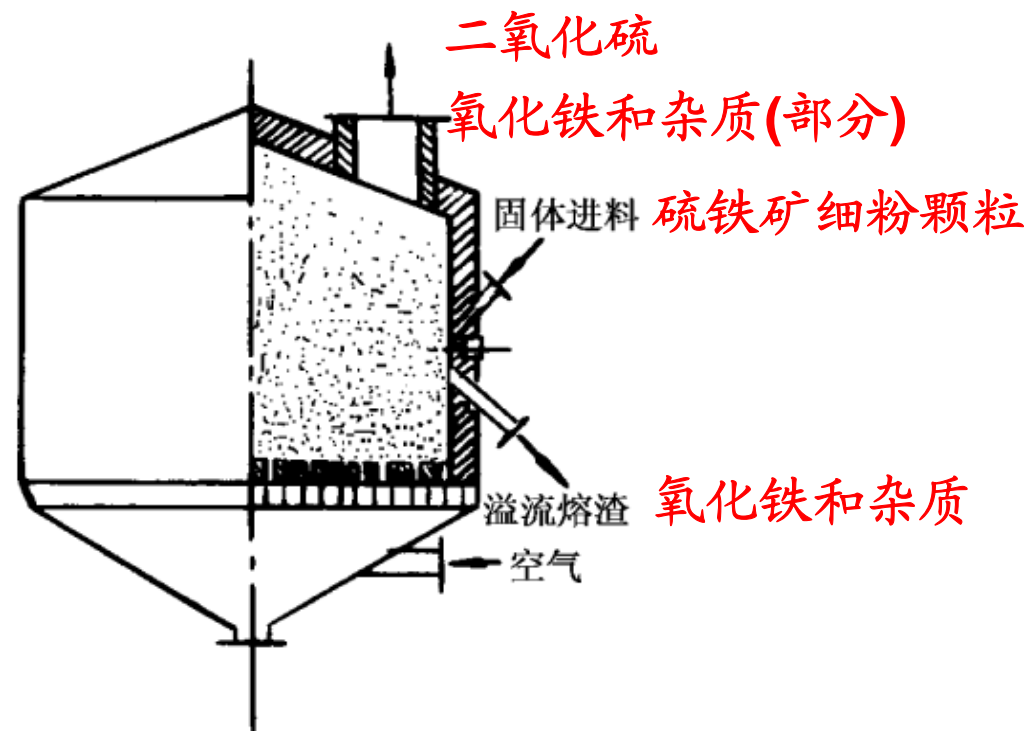
- \*对反应器内的流动状况作出定性判断, 确定是否符合工艺要求或提出改进方案
- \*求取数学期望和方差作为返混量度, 求取模型参数
- \*对某些反应, 直接运用 $f(t)$ 函数进行定量计算

## 6.3 连续釜式反应器中的固相反应

### 6.3.1 连续釜式反应器中固相反应过程的特殊性

流化床内焙烧硫铁矿

连续定态操作



用于固相加工的流化床

## 6.3.1 连续釜式反应器中固相反应过程的特殊性

### 从宏观观点:

固体颗粒充分混合，在整个流化床内各处浓度是均匀的。在流化床内任意一处取样分析，固相的含硫量在各处是相同的，且等于流化床出口的固相含硫量。取样分析是指含大量颗粒的样品，而不是指单个固体颗粒的取样。

这一特征表明此时流化床反应器相当于全混釜。

\* 取样分析得出的结果仅是样品中各个颗粒含硫量的平均值。

### 6.3.1 连续釜式反应器中固相反应过程的特殊性

物料衡算(按均相反应类似处理)

$$G(\bar{y}_0 - \bar{y}_f) = \bar{r}_i W_t \quad (6-19)$$

$\bar{y}_0, \bar{y}_f$ ——反应器进、出口样品中各个颗粒内固体反应物质量分率的平均值；

$\bar{r}_i$ ——反应器内各个颗粒反应速率的平均值；

$G$ ——固体颗粒的质量流率；

$W_t$ ——反应器中固体颗粒的质量。

整个反应器中的反应速率应取所有颗粒速率的平均值。

需知道反应器中各个颗粒的浓度分布，才能求得平均反应速率。

### 6.3.1 连续釜式反应器中固相反应过程的特殊性

每一个颗粒的反应速率

$$r_i = kf(y_i) \quad (6-20)$$

某*i*颗粒的含硫量

反应器中的平均反应速率

$$\bar{r}_i = k \overline{f(y_i)} \quad (6-21)$$

浓度平均值所得速率  $f(\bar{y}_i)$

速率的平均值

$$\overline{f(y_i)}$$

在一般情况下不会相等



## 6.3.2 连续反应过程的考察方法

在同一个连续釜式反应器中分别进行均相反应和固相反应采用的是完全不同的两种分析方法。两种方法的根本区别在于考察对象的不同：**均相反应是以反应器作为考察对象；而固相反应则以反应物料为考察对象。**不同的反应系统要求采用不同的考察方法。

## 6.3.2 连续反应过程的考察方法

### A. 以反应器为对象的考察方法

在均相反应过程中描述连续釜式反应器的行为时，把反应器容积作为控制体，釜内的浓度和温度到处均匀。

有浓度和温度分布存在，取反应器的微元作为考察对象。

流动反应器中的均相反应过程以反应物料作为考察对象：

- \* 取反应物料中的某个分子，不存在反应动力学方程；
- \* 取一个物料微团（该微团足够大，而使其中包含的分子数目足以具有统计性质）

考察微团的方法难以奏效

## 6.3.2 连续反应过程的考察方法

以一个物料微团进行考察时，对于均相反应：

若该微团与其周围物料不发生任何物质的交换作用，那么它的浓度变化遵循反应动力学规律，并由此可以进行定量的数学描述。

实际上由于强烈的搅拌作用，该微团中的物料与周围其它微团的物料发生混合。如该微团的物料被分散到其它微团中，对于这一微团的考察就此中止而无法继续下去；如有其它微团的物料混入该微团则需知道混入物料的数量、浓度。该微团内的浓度变化不仅决定于反应动力学规律，而且与微团间混合规律有关，而这种混合过程完全是随机的，极为复杂的，难以用简捷的方法表达。

## 6.3.2 连续反应过程的考察方法

连续釜式反应器中的均相反应过程通常以反应容积的微元作为考察对象，而不以反应物料作为考察对象。

**注意：**采用反应容积微元进行考察时，必须确保该微元内所有微团之间是充分混合的，浓度是均一的，即采用这种考察方法是以微团间的充分混合为前提。

对于连续定态过程，由于各个参数都不随时间而发生变化，因此，在时间上应当是无始无终的。对于这样的过程，采用上述的考察方法，应当不存在“反应时间”这一概念。唯一有意义的是所考察反应容积微元中的浓度和温度。

## 6.3.2 连续反应过程的考察方法

### B. 以反应物料为对象的考察方法

在连续反应器中进行的是固相加工反应过程时采用以反应物料为对象的考察方法。进行固相加工反应时，每一个固体颗粒就是一个“微团”。与均相反应相对照，固相加工反应是“微团”间完全不相混合的另一种极端状况。

微元内单位时间反应量不能用微元内物料平均浓度去计算，而应该以微元内各个颗粒反应速率的平均值表示。

## 6.3.2 连续反应过程的考察方法

反应速率以单位固体重量为基准，微元内反应速率平均值

$$\bar{r}_i = k \overline{f(c)} = \frac{k \sum f(c) \delta W}{dW} \quad (6-22)$$

$dW$ ——微元中固体颗粒总质量；

$\delta W$ ——微元中每一个固体颗粒质量。

微元内单位时间的反应量为

$$\bar{r}_i dW = k \sum f(c) \delta W \quad (6-23)$$

必须得知每一微元内各个颗粒的浓度分布情况

## 6.3.2 连续反应过程的考察方法

对固相加工反应过程，固体颗粒微团之间完全不混合，使跟踪物料的考察方法变得可能而且更为合理。此时唯一需要知道的是物料在反应器中的停留时间分布以及反应动力学性质。

微团之间不能混合（如固体颗粒）或微团间不混合的过程都宜采用以物料作为对象的考察方法。

### 6.3.3 停留时间分布对固相加工反应结果的影响

在**理想管式反应器**（如移动床）中进行固相加工反应，每个固体颗粒在反应器中的停留时间都是相等的，反应的总结果（平均浓度或平均转化率）等于每个颗粒的反应结果，且完全由化学反应动力学特性决定。

在**连续釜式反应器**中出现了**返混**，使得进入反应器的固体粒子在反应器中停留时间不均匀，形成一定的分布。每个颗粒的反应结果各不相同，反应总结果受停留时间分布的影响。



### 6.3.3 停留时间分布对固相加工反应结果的影响

在一个连续过程中，某个变量的不均匀性是工业生产过程中经常出现的现象。停留时间分布，速度分布、温度分布和浓度分布等。

变量的不均匀性产生的影响自然与过程的特性密切相关。假定目标函数  $y$  与某个变量  $x$  的关系为

$$y = f(x)$$

假设它们是单调的，则有以下三种可能的情况：

(1) 上凹曲线； (2) 下凹曲线； (3) 线性关系。

### 6.3.3 停留时间分布对固相加工反应结果的影响

如果变量具有分布性质，例如有  $x_1$  和  $x_2$  二个值，相应的函数值为  $y_1$  和  $y_2$ ，则其函数值的平均值为

$$(\bar{y})_D = \overline{f(x)} = \frac{f(x_1) + f(x_2)}{2} = \frac{y_1 + y_2}{2} \quad (6-25)$$

下标 **D** 表示变量分布时的函数值。如果变量是均一的，不形成分布，此时它的函数平均值等于

$$(\bar{y})_e = f(x) \quad (6-26)$$

### 6.3.3 停留时间分布对固相加工反应结果的影响

$$(\bar{y})_e = f(x) \quad (6-26)$$

在变量的平均值相同条件下, 即当  $x = \frac{1}{2}(x_1 + x_2)$  }

→ 
$$(\bar{y})_e = f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \quad (6-27)$$

### 6.3.3 停留时间分布对固相加工反应结果的影响

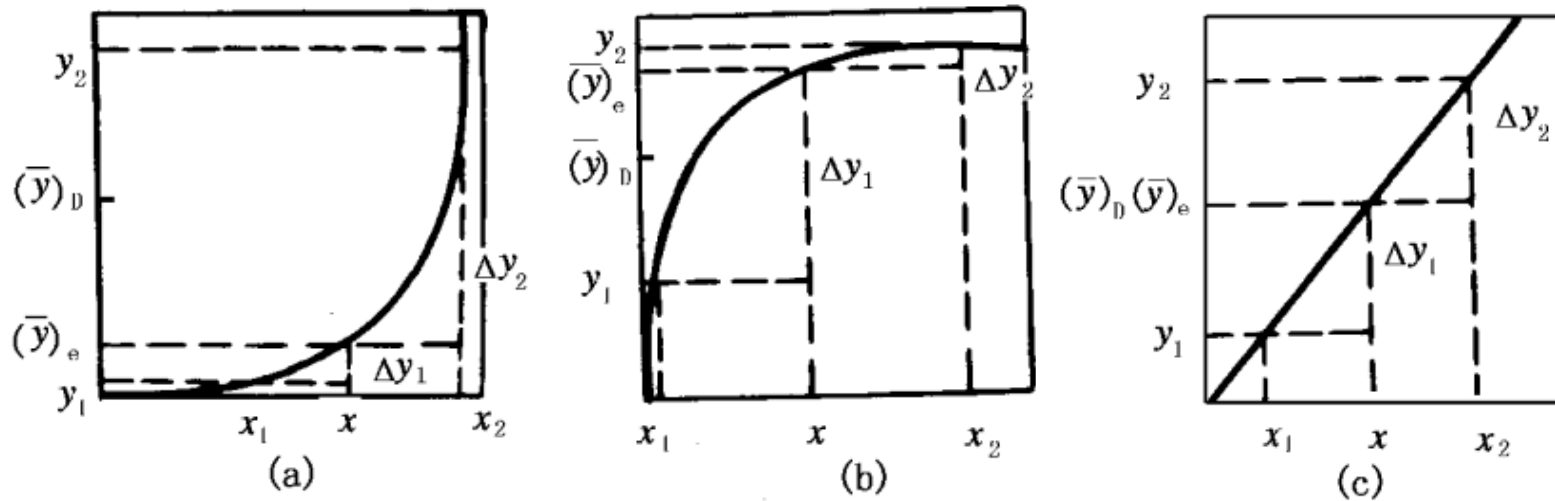


图 6-8 不同函数特征时变量不均匀性的影响

### 6.3.3 停留时间分布对固相加工反应结果的影响

从图 6-10 中可看出

$$(\bar{y})_e = y_1 + \Delta y_1 = y_2 - \Delta y_2 \quad (6-28)$$

$$(\bar{y})_e = \frac{(y_1 + \Delta y_1) + (y_2 - \Delta y_2)}{2} = \frac{y_1 + y_2}{2} - \frac{\Delta y_2 - \Delta y_1}{2} \quad (6-29)$$

$$(\bar{y})_D = \overline{f(x)} = \frac{f(x_1) + f(x_2)}{2} = \frac{y_1 + y_2}{2} \quad (6-25)$$

比较



### 6.3.3 停留时间分布对固相加工反应结果的影响

得出以下结论:

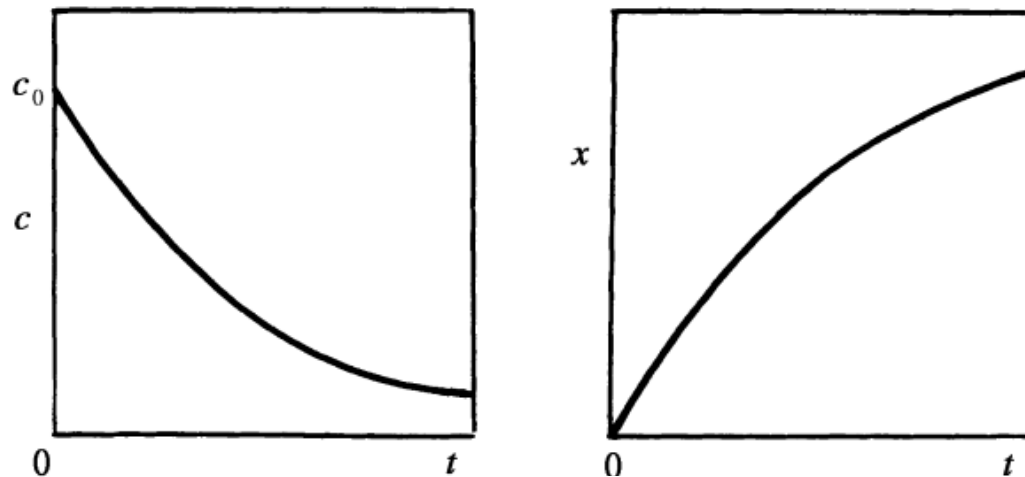
- (1) 曲线上凹时, 图 6-10 (a)  $\Delta y_2 > \Delta y_1, (\bar{y})_D > (\bar{y})_e$ ,  
表明变量具有分布性质时的函数值大于均一时的值
- (2) 曲线下凹时, 图 6-10 (b)  $\Delta y_2 < \Delta y_1, (\bar{y})_D < (\bar{y})_e$ ,  
变量具有分布性质时的函数值比均一时的值为小
- (3) 线性关系时, 图 6-10 (c),  $\Delta y_2 = \Delta y_1$ ,  
此时二种情况的函数值相等。

分布变量函数值的平均值与分布变量平均值的函数值之间的相对关系。

### 6.3.3 停留时间分布对固相加工反应结果的影响

对于固相加工反应过程，颗粒停留时间分布对反应结果的影响取决于反应过程的特征，即反应结果与停留时间的关系。

停留时间分布对反应转化程度（反应的残余浓度或转化率）的影响



化学反应的浓度和转化率曲线特征

## 6.3.4 固相加工反应过程的计算

固相反应的转化程度仅与反应动力学和反应时间有关。对一定的反应，转化率和残余浓度都是时间的函数。即

$$x = x(t) \quad (6-30)$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{c(t)}{c_0} \quad (6-31)$$

由停留时间分布密度函数定义，在停留时间为  $t$  到  $t+\Delta t$  这一时间间隔内的物料相对分率为  $f(t)\Delta t$ 。在这一时间区内的物料在反应总转化量或未转化量中的贡献分别为

$$x(t)f(t)\Delta t \quad (6-32)$$

$$\frac{c(t)}{c_0}f(t)\Delta t \quad (6-33)$$



## 6.3.4 固相加工反应过程的计算

总的反应结果是不同停留时间的各部分物料作出贡献的总和,

$$\bar{x} = \sum x(t) f(t) \Delta t$$

(6-34)

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \sum \frac{c(t)}{c_0} f(t) \Delta t$$

(6-35)

写成积分形式为

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x(t) f(t) dt$$

(6-36)

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \int_0^{\infty} \frac{c(t)}{c_0} f(t) dt$$

(6-37)

## 6.3.4 固相加工反应过程的计算

若固相加工反应是在连续釜式反应器中进行，则它的停留时间分布密度函数已知为

$$f(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}$$

代入

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x(t) f(t) dt \quad (6-36)$$

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \int_0^{\infty} \frac{c(t)}{c_0} f(t) dt \quad (6-37)$$

解出转化率和残余浓度

## 6.3.4 固相加工反应过程的计算

表 6-1 固相反应与均相反应的比较

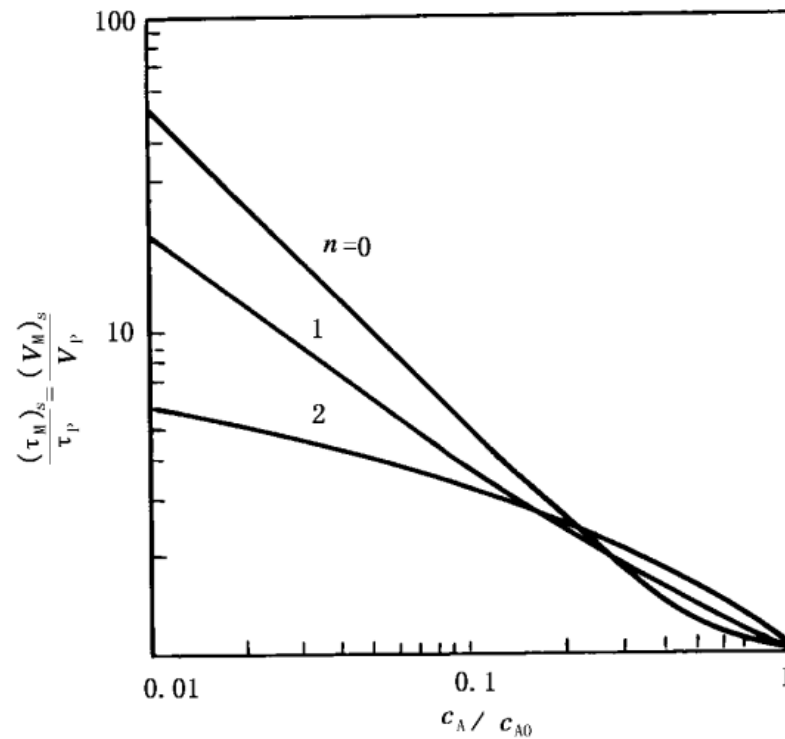
反应器型式 反应级数	均相反应		固相反应 (连续釜式反应器)
	理想管式反应器	连续釜式反应器	
一级	$\frac{c}{c_0} = e^{-k\tau}$	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+k\tau}$	$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{1}{1+k\tau}$
二级	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+c_0 k\tau}$	$\frac{c}{c_0} = \frac{\sqrt{1+4c_0 k\tau}-1}{2c_0 k\tau}$	$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{1}{c_0 k\tau} \cdot e^{\frac{1}{c_0 k\tau}} ei\left(\frac{1}{c_0 k\tau}\right)$
零级	$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{k\tau}{c_0} \left(\frac{k\tau}{c_0} \leq 1\right)$	$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{k\tau}{c_0} \left(\frac{k\tau}{c_0} \leq 1\right)$	$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{k\tau}{c_0} + \frac{k\tau}{c_0} e^{\frac{k\tau}{c_0}}$

$ei$ 代表指数积分函数，其定义为

$$ei(\alpha) = \int_a^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$$

## 6.3.4 固相加工反应过程的计算

固相反应在不同转化率时的结果



## 6.4 微观混合及其对反应结果的影响

### 6.4.1 流体的混合态

在生产实际中存在着各种各样的中间状态：

两种粘度相差很大的液体搅拌在一起；

外观均一的一种流体，其中不同的分子可能是部分凝集成微小的集团而存在；

油滴悬浮在水中，两者互不相溶——完全凝集的流体，凝集流体的流动，称凝集式流动。

## 6.4.1 流体的混合态

如流体中所有分子都以分子状态均匀分散——称为**微观流体**（达到完全的微观混合）；  
如全部以凝集态存在——即只有宏观混合，称为**宏观流体**。

### **返混:**

在微观流体与宏观流体中均存在，指不同停留时间的流体之间的混合问题，与表征流体分散均匀尺度的混合态，是两个不同的概念。

## 6.4.2 宏观流体反应过程的计算

在反应器中,宏观流体的各个流体分子团块组成的微元——一个个独立的间歇反应器。



每个微元内反应物A的浓度变化和间歇反应器的变化规律一样。



对于宏观流体只要知道反应动力学方程式和停留时间分布密度函数——直接计算转化率。

例:固相加工反应中的固体颗粒的流动

## 6.4.2 宏观流体反应过程的计算

宏观流体反应过程的计算

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x(t) f(t) dt \quad (6-36)$$

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \int_0^{\infty} \frac{c(t)}{c_0} f(t) dt \quad (6-37)$$



## 例 6-2

试证明在一连续釜式反应器中进行的均相反应和宏观流体反应，当反应为一级不可逆时，其反应结果相同。

连续釜式反应器中进行一级均相反应的反应结果，

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + k \bar{t}} \quad (5-5)$$

如果进行的是宏观流体反应过程，则可得反应结果为

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \int_0^{\infty} \frac{c(t)}{c_0} f(t) dt \quad (6-37)$$

## 例 6-2

由一级反应动力学  $\frac{c(t)}{c_0} = e^{-kt}$  **P66 表3-1**

连续釜式反应器中的停留时间分布密度函数为  $f(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}$

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \int_0^{\infty} \frac{c(t)}{c_0} f(t) dt$$

**P138 (6-18)**

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \int_0^{\infty} e^{-kt} \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}} dt = \int_0^{\infty} e^{-(1+k\bar{t})\frac{t}{\bar{t}}} d\left(\frac{t}{\bar{t}}\right) = \frac{1}{1+k\bar{t}}$$

## 6.4.2 宏观流体反应过程的计算

**对非一级反应：**即使具有相同的停留时间分布函数，微观流体和宏观流体的反应结果不相同。

**宏观流体反应过程计算的结论：**

- (1) 流体的混合态对一级反应不发生影响；
- (2) 在间歇操作的反应器和平推流反应器中，混合状态对反应结果没有影响，因为此时**所有物料的停留时间相同**；

## 6.4.2 宏观流体反应过程的计算

(3) 宏观流体不论进行何级反应，都可直接利用停留时间分布函数和反应动力学方程按下式计算反应结果

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^{\infty} \frac{c_A(t)}{c_{A0}} f(t) dt \quad \text{P148 (6-37)}$$

(4) 微观流体则应按流动模型来计算反应结果。

## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

连续反应过程中微团间混合两种极限状况的不同考察方法：

(1) 微团间充分混合——以反应容积微元为考察对象；

(2) 微团间完全不混合——以物料微团为考察对象。

在生产实际中还存在各种中间状态。如在连续釜式反应器中进行的液液相反反应过程。

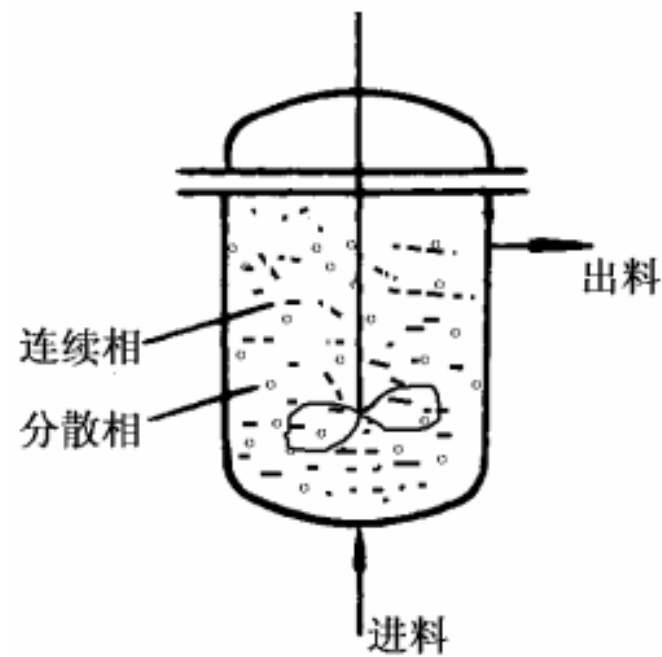
## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

### 连续釜式反应器中的互不相溶的液液相反应

现设：

(1) 反应为双组分系统。反应物 A 在分散相内。反应物 B 在连续相内；

(2) 反应在分散相中进行。反应物 B 需通过扩散溶解进入分散相后才与反应物 A 作用；



### 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

(3) 连续相内反应物 B 的浓度  $c_B$  由于剧烈的搅拌作用而达到均一；

(4) 反应物  $c_B$  的扩散溶解过程相对于反应来说要快得多，因而分散相内反应物 B 的浓度始终与  $c_B$  相平衡，即

$$c_B^* = f_e(c_B) \quad (6-40)$$

$c_B^*$  —— 反应物 B 在分散相内的平衡浓度；

$f_e$  —— 相平衡函数。

在上述简化假设条件下，考察分散相液滴之间的混合过程对化学反应的影响程度。

## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

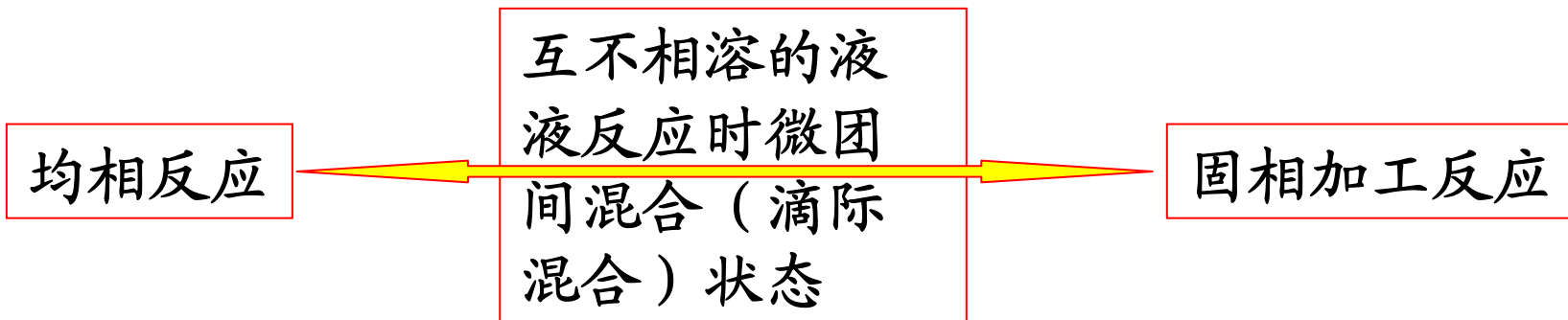
两个液滴由于表面张力的作用，在相互碰撞时可能合并成一个大液滴。而一个大液滴在湍流作用的影响下又可能破裂成小液滴。分散液滴经历着合并——再分散的过程。这种合并——再分散过程起到了液滴之间的相互混合的作用，称之为**滴际混合**。

\* **滴际混合不会发生**(由于某种表面活性物质的作用使液滴在相互碰撞时极难凝并)——每一个液滴就看作一个固体颗粒——按照以物料为考察对象的方法处理。

\* **若滴际混合非常频繁**——液滴间几何无浓度的差异——与均相反应过程相似——按反应容积为对象进行考察。



## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响



一般情况下液滴间会有一定程度的混合，然而又不会达到均匀一致的浓度水平——各个液滴的浓度可能存在差别。



既不能按均相反应过程处理，又不能按固相加工反应过程进行考察。而要弄清分散液滴的浓度分布状况又必须得知滴际混合的实际过程和情况。

## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

滴际混合对反应过程的影响：分散相液滴浓度的不均匀性对反应结果是否有利？



按照停留时间分布对反应结果的影响的方法去分析。

滴际混合程度改变的是各个液滴的浓度水平，因此考察的变量就应是反应物的浓度。

## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

以反应速率为考察的目标函数，根据反应速率与反应物浓度关系的特征，可能有三种不同的情况：

(1) 上凹曲线——大于一级的反应特征；

(2) 下凹曲线——小于一级的反应特征；

(3) 线性关系——一级反应的情况。

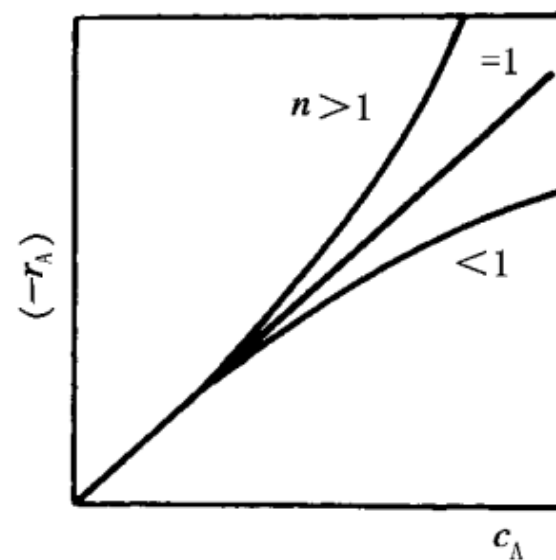


图 6-12 不同级数时的反应速率-浓度曲线的特征

## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

滴际混合对于一级反应过程没有影响；对大于一级的反应过程是不利的；而对小于一级的反应过程，滴际混合则是有利的。

滴际混合对反应选择率的影响，需求得选择率与反应物浓度的函数曲线形状——得出与上类似的判断。

选择率与反应物浓度的函数关系完全取决于反应的动力学性质。

## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

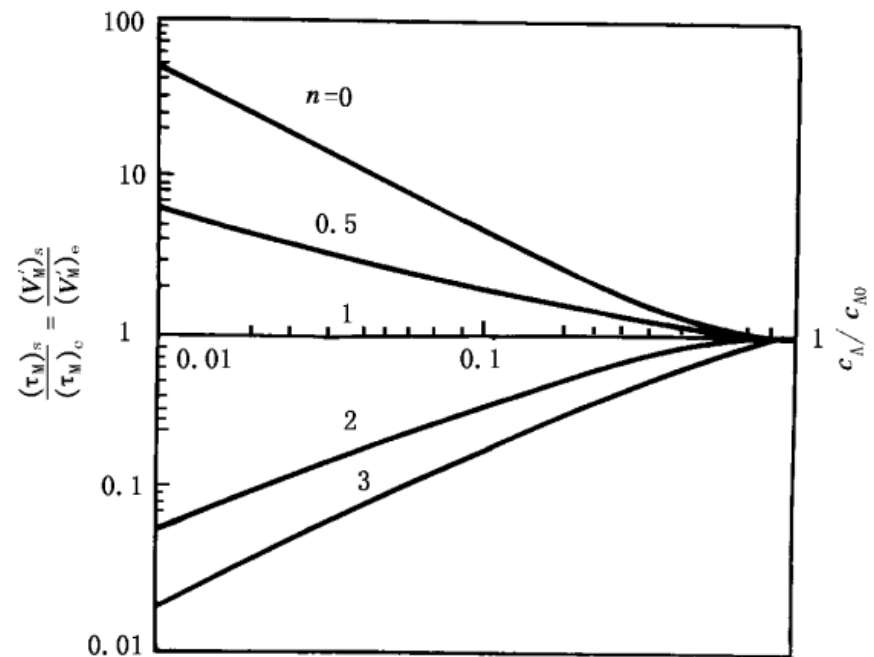
### 滴际混合对化学反应速率的影响程度

$(V_M)_s/(V_M)_e$ 表示在相同返混程度下，两种滴际混合极限状况时反应器体积之比。

\* 对于一级反应，该比值等于1，表明滴际混合没有影响；

\* 小于一级时，比值大于1，表明滴际混合时所需体积比滴际不混时要小；

\* 反应级数大于一级，情况相反。



连续釜式反应器中滴际混合对空时的影响

## 6.4.3 微观混合对反应结果的影响

结论:

(1) 滴际混合或微团间混合状态只有在返混存在情况下, 才会对化学反应的结果产生影响。

(2) 对一级反应而言, 滴际混合的程度对反应速率没有影响。级数大于一级, 滴际混合对反应速率不利; 反之, 级数小于一级则有利。而且反应级数偏离一级愈远, 其影响愈大。

(3) 反应转化程度愈高, 滴际混合的影响程度也愈大。

## 6.5 非理想流动模型

返混——产生不同的停留时间分布——影响反应结果

数学模型

测定停留  
时间分布

## 6.5 非理想流动模型

### 实际工业反应器计算

基于对反应过程的初步认识，分析其实际流动状况



选择一较切合实际的合理简化的流动模型，并用数学方法关联返混与停留时间分布的定量关系



通过停留时间分布的实验测定，来检验所假设模型的正确程度，确定在假设模型时所引入的模型参数



结合反应动力学数据来估计反应结果



## 6.5.1 数学模型方法

**模型法**——通过对复杂过程的分析，进行合理的简化，用一定的数学方法予以描述，使其符合实际过程的规律性——**数学模型**，然后加以求解。

**返混**:以均相流体通过填充床为例

**描述困难**:

流动的边界是乱堆填料的几何表面，这种复杂的边界本身就难以进行数学描述；

化工的物料是多种多样的，流动过程所涉及的各种物料的物性数据，一般未必都能具备。

## 6.5.1 数学模型方法

### 将复杂过程简化

**费克扩散定律描述**:把实际上的分流和汇合所造成的轴向混合看作是某种当量的轴向扩散所造成的,即把一个随机分流和汇合过程用一个**等效的轴向扩散过程**来替代。

流体通过乱堆催化剂颗粒层的流动过程就可以被看成是在流体的平移运动上再叠加一个轴向扩散,此时,实际上颗粒层还是存在的,仍然有其影响。

有效扩散系数  $D_e$ , 综合反映了乱堆颗粒层的特性、流动特性和流体特性。

## 6.5.1 数学模型方法

数学模型方法的基本精神:

(1) **简化**。把一个复杂的实际过程简化为物理图象简单的物理模型。不是数学方程式上的某些简化，而是将考察的对象本身加以简化，简化到能作简单的数学描述。

(2) **等效性**。所得的简化模型必须基本上等效于考察对象，否则就失真了。但是这种等效性不是全面的，而是服从于某一特定的目的。

(3) **模型简化的程度体现在模型参数的个数**。一般，在保证足够等效性的前提下，模型参数愈少愈有效。

## 6.5.2 扩散模型

**扩散模型**是一种适合于返混程度较小的非理想流动的流动模型。仿照一般的分子扩散系数来表征反应器内的质量传递，用一个轴向有效扩散系数  $D_e$  来表征一维的返混。把具有一定返混的流动简化为在一个平推流流动上叠加一个轴向的扩散。

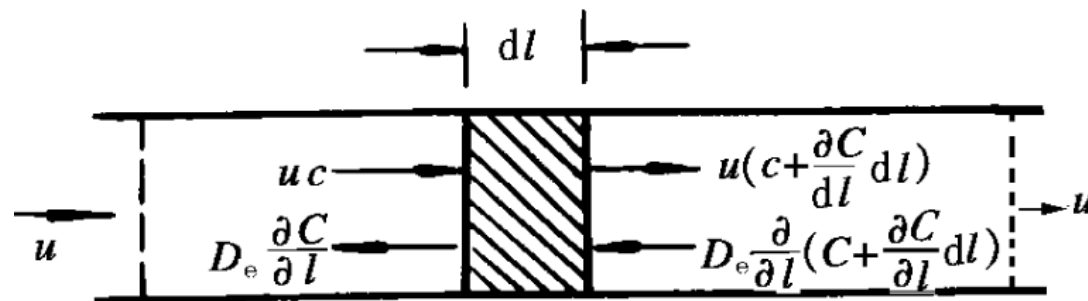
基于如下的基本假定：

- (1) 沿着与流体流动方向垂直的每一个截面上具有均匀的径向浓度；
- (2) 在每一个截面上和沿流体流动方向，流体速度和扩散系数均为一恒定值；
- (3) 物料浓度是流体流动距离的连续函数。

## 6.5.2 扩散模型

扩散模型是描述非理想流动的主要模型之一，特别适用于返混程度不大的系统，如管式反应器、塔式反应器及其它非均相体系。

一流体以  $u$  ( $m/s$ ) 的表观速度通过无限长管子中的一段，流体进入管子的截面位置  $l=0$ ，离开管子的位置  $l=L$ ，管子的直径为  $D_t$ ，从  $l=0$  到  $l=L$  这一段的体积为  $V_R$ ，



扩散模型示意图

## 6.5.2 扩散模型

在没有化学反应时，取  $dl$  微元段作物料衡算

单位时间进入微元段的量

$$\left[ uc + De \frac{\partial}{\partial l} \left( c + \frac{\partial c}{\partial l} dl \right) \right] \pi D_i^2 / 4 \quad (6-41)$$

单位时间离开微元段的量

$$\left[ u \left( c + \frac{\partial c}{\partial l} dl \right) + De \frac{\partial c}{\partial l} \right] \pi D_i^2 / 4 \quad (6-42)$$

单位时间在微元段内累积量

$$\frac{\partial c}{\partial t} (\pi D_i^2 / 4) dl \quad (6-43)$$

整理得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = De \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} - u \frac{\partial c}{\partial l} \quad (6-44)$$

## 6.5.2 扩散模型

写成无因次的形式

$$c^* = \frac{c}{c_0}, \quad \theta = \frac{t}{t}, \quad Z = \frac{l}{L} \quad (6-45)$$

$$\text{则} \quad \frac{\partial c^*}{\partial \theta} = \left( \frac{De}{uL} \right) \frac{\partial^2 c^*}{\partial Z^2} - \frac{\partial c^*}{\partial Z} = \left( \frac{1}{Pe} \right) \frac{\partial^2 c^*}{\partial Z^2} - \frac{\partial c^*}{\partial Z} \quad (6-46)$$

$c_0$ 为在  $l \leq 0$  处组分的浓度。  $Pe = uL/D_e$ , 称**贝克来 (Peclet) 准数**, 它包含了模型参数  $D_e$ 。

$Pe$  准数的**物理意义**: 轴向对流流动与轴向扩散流动的相对大小, 其数值愈大轴向返混程度愈小。

## 6.5.2 扩散模型

$Pe = uL/D_e \rightarrow \infty$  或  $\frac{D_e}{uL} = \frac{1}{Pe} \rightarrow 0$ 时，轴向返混可忽略，为平推流

$Pe = uL/D_e \rightarrow 0$  或  $\frac{D_e}{uL} = \frac{1}{Pe} \rightarrow \infty$ 时，轴向返混无穷大，为全混流

轴向混合模型主要用于描述与平推流偏离不大的非理想流动（固定床反应器和管式反应器）



## 6.5.2 扩散模型

$$\frac{\partial c^*}{\partial \theta} = \left( \frac{De}{uL} \right) \frac{\partial^2 c^*}{\partial Z^2} - \frac{\partial c^*}{\partial Z} = \left( \frac{1}{Pe} \right) \frac{\partial^2 c^*}{\partial Z^2} - \frac{\partial c^*}{\partial Z} \quad (6-46)$$

初始条件和边界条件取决于采用示踪剂的输入方式、管内的流动状态及检测位置的情况。

计算设备出口处的浓度分布。在返混不大时可得出：

平均停留时间： $\bar{\theta} = 1$

方差： $\sigma^2 = \frac{\sigma_t^2}{t^2} = \frac{2}{Pe}$

最大浓度值： $c_{\max}^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi De}{uL}}$

## 6.5.2 扩散模型

测得停留时间分布曲线，就可以获得表征该曲线的数字特征  $\sigma^2$  的值，从而求得  $P_e$  数，求得模型参数  $D_e$ 。停留时间分布的测定可用以求取模型参数。当流动模型确定后，停留时间分布和模型参数之间存在一一对应的关系。

在返混较小时，停留时间分布曲线的形状受边界条件的影响很小。根据统计理论，方差具有加和性。

## 6.5.2 扩散模型



具有方差加成性  $f$  曲线

$$\bar{\theta}_{\text{总}} = \bar{\theta}_a + \bar{\theta}_b + \cdots + \bar{\theta}_i + \cdots + \bar{\theta}_N$$

$$\sigma_{\text{总}}^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \cdots + \sigma_i^2 + \cdots + \sigma_N^2$$

利用方差的加和性，只要测出进出口示踪物的浓度分布算出其方差，就可以求出所测定装置的方差。

$$\Delta\sigma^2 = \sigma_{\text{出}}^2 - \sigma_{\text{入}}^2 = \frac{2}{Pe}$$

## 6.5.3 多级全混流模型

### 多级全混流模型(单参数模型)

假设一个实际设备中的返混情况等效于若干级( $N$ , 虚拟)全混釜串连时的返混。

$N$  个串连反应器的总体积与实际反应器体积相等, 因此其总的平均停留时间  $t_N$  是相同的, 每一级的平均停留时间为  $t_i = t_N/N$ 。

模型的参数是串连级数  $N$ , 希望找到恰当的级数  $N$ , 使  $N$  个等体积全混流反应器串连的停留时间分布与实际反应器相符。

## 6.5.3 多级全混流模型

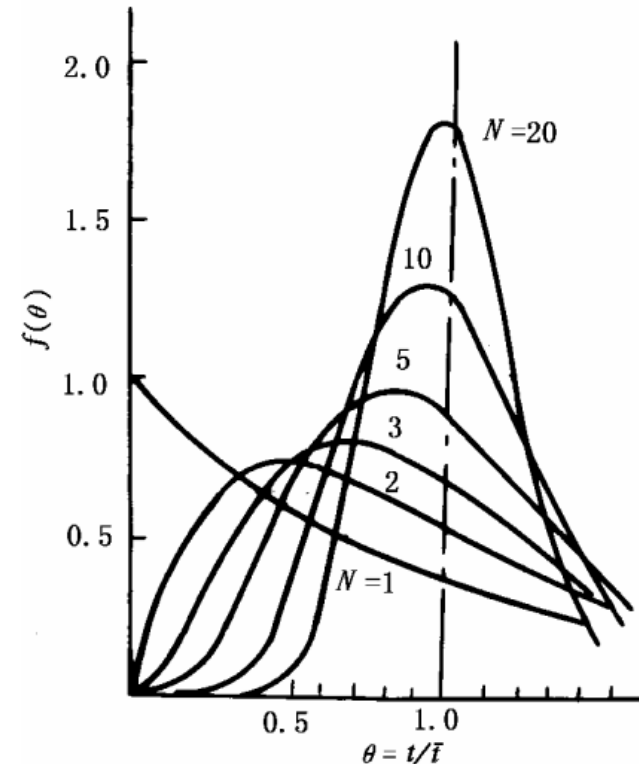
由实测反应器的停留时间分布规律，求其方差 $\sigma^2$ ，计算模型参数 $N$ ，就可进行实际反应器的设计计算

多级全混流模型的停留时间分布密度函数：

$$f(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} e^{-N\theta}$$

$N=1$  时，与全混流相同；

$N=\infty$  时，与平推流相同。



停留时间分布曲线

## 6.5.3 多级全混流模型

方差  $\sigma^2$  由下式求得

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \frac{\int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 f(\theta) d\theta}{\int_0^{\infty} f(\theta) d\theta} = \int_0^{\infty} \theta^2 f(\theta) d\theta - 1 \\ &= \int_0^{\infty} \frac{\theta^2 N^N \theta^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} d\theta - 1 \\ &= \frac{1}{N}\end{aligned}$$

由停留时间分布曲线求得方差  $\sigma^2$ ，确定模型参数  $N$ ，按多级串连的全混流反应器规律计算实际反应器的转化率。

## 例 6-3

有一固定床反应器，已知管径为 2.54 cm，长为 150 cm，管数为1320根。管内充填  $\phi 0.6$  cm 的催化剂颗粒。为了测定轴向扩散系数，今以同样大小的一根管子进行示踪实验，气流自管子上部向下通过催化剂颗粒床层，今在距离示踪剂进口40cm处，设置第一个检测点，在距离第一个检测点80cm处设置第二个检测点。根据检测点所得示踪物浓度变化的实验数据，求得  $\sigma_{1,t}^2 = 42\text{s}^2$ ， $\sigma_{2,t}^2 = 68\text{s}^2$ ，若床空隙率为 0.42，气流空塔速度为 1.4 cm/s，求  $De/uL$  值。

## 例 6-3

当返混较小时停留时间分布曲线形状受边界条件的影  
响较小，此时方差具有加和性：

$$\bar{t} = \bar{t}_1 + \bar{t}_2 + \dots$$

$$\sigma_t^2 = \sigma_{1,t}^2 + \sigma_{2,t}^2 + \dots \quad \Delta\sigma^2 = \frac{\Delta\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{De}{uL}$$

---

$$\Delta\sigma_t^2 = 68 - 42 = 26 \text{ s}^2 \quad \bar{t} = \frac{V}{v} = \frac{80 \times 0.42}{1.4} = 24 \text{ s}$$

$$\frac{De}{uL} = \frac{\Delta\sigma^2}{2} = \frac{1}{2} 26 \left( \frac{1.4}{80 \times 0.42} \right)^2 = 0.0225$$



## 6.6 非理想流动反应器的计算

### 实际流动反应器的计算

转化率



反应器体积

影响因素:流动情况复杂,返混情况不同,流体在反应器中停留时间的不同分布。

讨论对象:反应器内微团之间充分混合,且存在一定程度的设备尺度上的混合(一定返混)。

结合流动模型,测停留时间分布→模型参数→计算结果

## 6.6.1 多级全混流模型反应器的计算

在多级全混流串连反应器中进行一级不可逆反应的计算，对各釜体积相同、停留时间相同和反应温度相同时：

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{(1 + k \bar{t})^N} \quad (6-56)$$

串连的级数可由停留时间分布的测定数据计算

$$N = \frac{1}{\sigma^2} \quad (6-57)$$

## 6.6.2 轴向扩散模型反应器的计算

采用轴向扩散模型时，可对微元段作物料衡算求得：

$$De \frac{d^2 c_A}{dl^2} - u \frac{dc_A}{dl} - kc_A^n = 0 \quad (6-58)$$

用无因次参数表示，

$$c_A = c_{A0} (1 - x_A)$$

$$Z = l/L = l/ut$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 x_A}{dZ^2} - \frac{dx_A}{dZ} - kt c_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n = 0 \quad (6-59)$$

## 6.6.2 轴向扩散模型反应器的计算

式 (6-59) 的边界条件为

$$l = 0, \quad uc_{A0} = u(c_A)_{+0} - De \left( \frac{dc_A}{dl} \right)_{+0}$$

$$l = L, \quad \left( \frac{dc_A}{dl} \right)_L = 0$$

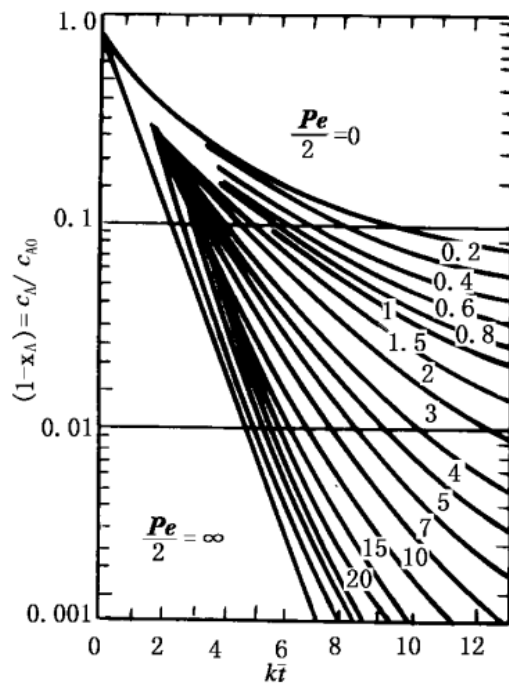
对一级反应可得显式解:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - x_A = \frac{4\alpha \exp(Pe/2)}{(1 + \alpha)^2 \exp\left(\frac{\alpha}{2} Pe\right) - (1 - \alpha)^2 \exp\left(-\frac{\alpha}{2} Pe\right)} \quad (6-62)$$

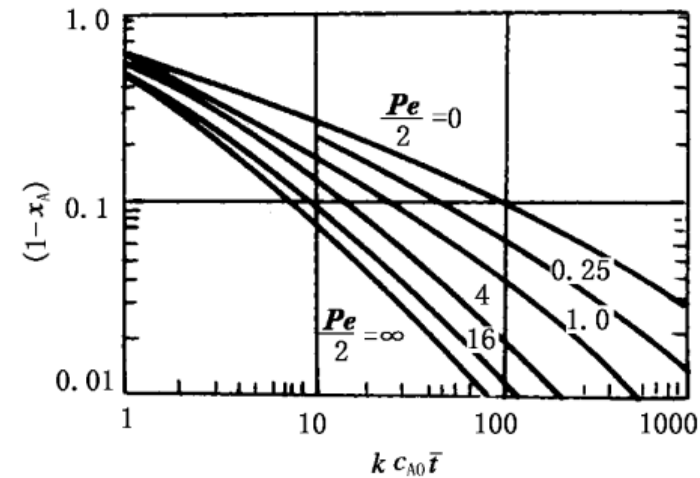
$$\alpha = \sqrt{1 + 4k \bar{t} (1/Pe)}$$

## 6.6.2 轴向扩散模型反应器的计算

确定 $Pe$ 值，可按图查得反应结果



扩散模型的一级反应计算线图



扩散模型的二级反应计算线图

$$\frac{D_e}{uL} \nearrow \Rightarrow x_A \searrow$$

## 6.6.2 轴向扩散模型反应器的计算

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - x_A = \frac{4\alpha \exp(Pe/2)}{(1 + \alpha)^2 \exp\left(\frac{\alpha}{2} Pe\right) - (1 - \alpha)^2 \exp\left(-\frac{\alpha}{2} Pe\right)} \quad (6-62)$$

简化  $\downarrow$   $\frac{D_e}{uL}$  较小 (与平推流偏差较小)

$$1 - x_A = \exp\left[-k\bar{t} + \left(k\bar{t}\right)^2 \frac{D_e}{uL}\right] \quad (6-64)$$

比较返混较小的实际反应器和平推流反应器性能

## 6.6.2 轴向扩散模型反应器的计算

达到相同转化率，实际反应器和平推流反应器体积比：

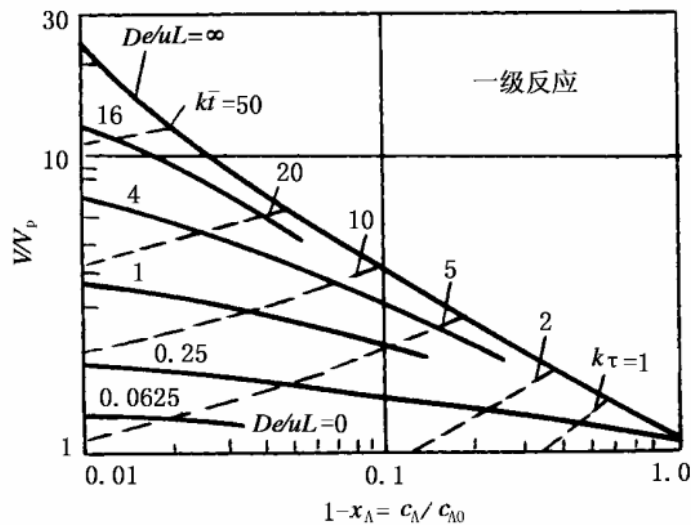
$$\frac{V_R}{V_P} = 1 + (kt)^- \frac{D_e}{uL} \quad (6-65)$$

相同反应器体积，实际反应器和平推流反应器出口浓度比：

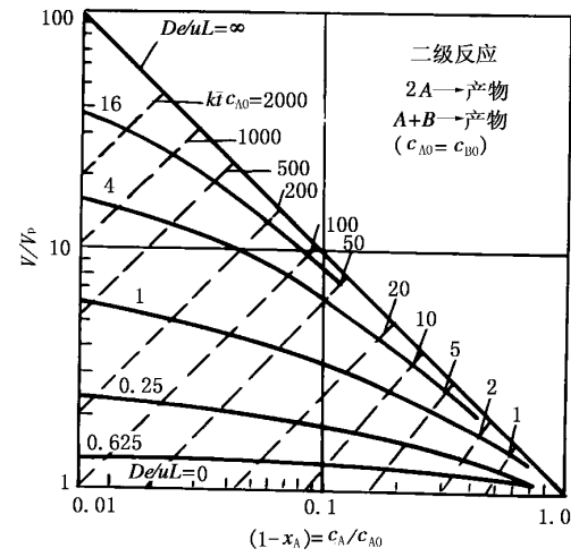
$$\frac{C_A}{C_{A,P}} = 1 + (kt)^-^2 \frac{D_e}{uL} \quad (6-66)$$

## 6.6.2 轴向扩散模型反应器的计算

$\frac{V}{V_P} = \frac{\text{具有一定返混反应器达到规定 } x_A \text{ 所需反应器体积}}{\text{平推流反应器所需体积}}$



扩散模型的一级反应结果



扩散模型的二级反应结果

扩散模型——返混较小反应器；全混流模型——返混较大



## 例 6-4

如例 6-1 的流动反应器，用于进行某液相分解反应，若已知其反应动力学为  $(-r_A) = kc_A$ ， $k = 0.307 \text{ min}^{-1}$ ，当平均停留时间为  $15 \text{ min}$  时，试求：

- (1) 当采用多级全混流模型时，其最终转化率为多少？
- (2) 若扩散模型可近似以， $\sigma^2 = 2/Pe$  结果关联，最终转化率为多少？

## 例 6-4

(1) 多级全混流模型(模型参数 $N$ ):

$$N = \frac{1}{\sigma^2} = \frac{1}{0.211} = 4.76$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - x_A = \frac{1}{(1 + k\bar{t})^N} = \frac{1}{\left[1 + 0.307\left(\frac{15}{4.76}\right)\right]^{4.76}} = 0.040$$

$$x_A = 1 - 0.040 = 0.96$$

## 例 6-4

(2) 扩散模型:

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} \quad Pe = 9.5 \quad k\bar{t} = 0.307 \times 15 = 4.6$$

由图 6-20 可求得  $\frac{c_A}{c_{A0}} = 0.032$

$$x_A = 1 - 0.032 = 0.968$$

## 6.6.3 数学模型方法的应用

化学反应工程的基本研究方法与化学工程学传统的研究方法具有显著的不同：前者是以模型方法为基点的，而后者是以经验归纳法为主。

### 数学模型方法与传统的逐级经验放大的区别：

逐级经验方法立足于经验，一切凭借于实验结果行事，不需要理解过程的本质、机理或内在规律。

数学模型方法立足于对过程的深刻理解，要求对过程有深刻的定性的理解，而且要求有足够准确的定量的理解。

## 6.6.3 数学模型方法的应用

数学模型方法是将过程分解为化学反应和传递过程两部分，流动模型也是一种传递模型。

数学模型方法本身并不提供放大规律，它只是一种工作的方法，能否可靠地实现高倍数的放大，关键就在于是否有确实可靠的大型设备的传递模型。

数学模型方法重要的工作内容是研究模型的建立和模型参数的求取方法，放大中最重要的问题，就是过程的传递模型。

## 6.7 本章小结

(1) 物料的混合现象按混合尺度可分为宏观混合和微观混合。宏观混合是指设备尺度上的混合现象；微观混合是指微团尺度的混合现象。

(2) 预混合指的是物料在进行反应之前能否达到分子尺度上的均匀问题。对于极快的反应，预混合过程中反应量已有相当部分，实际反应场所（微团内和微团外）的反应物配比与原料中反应物配比大为不同，因而对反应结果，特别是选择率会产生显著影响，应予以充分重视。

## 6.7 本章小结

### (3) 返混造成两种后果:

改变反应器内物料浓度分布和造成物料停留时间分布。返混与停留时间分布是因果关系。而停留时间分布只能反映设备尺度上的混合，不能计及微团尺度上的混合。

(4) 定量描述均相过程（微团之间充分混合）的返混，可以借助于流动模型。用实验测定停留时间分布确定流动模型参数，结合物料衡算式预测反应结果。

## 6.7 本章小结

(5) 固相加工反应过程（微团之间完全不混）的固体颗粒转化程度仅与反应动力学和反应时间有关。因而在连续流动反应器中，只要测得物料在反应器中停留时间分布，总的反应结果是不同停留时间各部分物料作出贡献的总和，即

$$\bar{x}_A = \int_0^{\infty} x_A(t) f(t) dt$$

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^{\infty} \frac{c_A(t)}{c_{A0}} f(t) dt$$



