

第三章 理想间歇反应器与典型化学反应的基本特征

常见的典型化学反应大致可分为以下四类：

- (1) 简单反应（包括自催化反应）；
- (2) 可逆反应；
- (3) 伴有平行副反应的复杂反应（或平行反应）；
- (4) 伴有串连副反应的复杂反应（或串连反应）。

性能和行为接近理想状态的两种反应器：

- 搅拌充分的间歇釜式反应器；
- 连续流动理想管式反应器。

理想状态：当反应器中没有任何物理传递过程的影响因素存在时，反应结果唯一地由化学因素决定。

3.1 反应器设计基本方程

3.1.1 反应器设计的基本内容

1. 选择合适的反应器型式

根据反应系统的动力学特性，如反应过程的浓度效应、温度效应及反应的热效应，结合反应器的流动特征和传递特性，如反应器的返混程度，选择合适的反应器，以满足反应过程的需要，使反应结果最佳。

2. 确定最佳的工艺条件

操作工艺条件，如反应器的进口物料配比、流量、反应温度、压力和最终转化率等，直接影响反应器的反应结果，也影响反应器的生产能力。在确定工艺条件时还必需使反应器在一定的操作范围内具有良好的运转特性，而且要有抗干扰的能力，即要满足操作稳定性要求。

3. 计算所需反应器体积

根据所确定的操作条件，针对所选定的反应器型式，计算完成规定生产能力所需的反应体积，同时由此确定优化的反应器结构和尺寸。

3.1.2 反应器设计基本方程

1. 物料衡算方程式

以质量守恒定律为基础，是计算反应器体积的基本方程。对间歇反应器和全混流反应器，由于反应器中浓度均匀，可对整个反应器作物料衡算。

某组分流入量 = 某组分流出力 + 某组分反应消耗量 + 某组分积累量

对于间歇过程，由于分批加料、卸料，反应过程中某组分流入量与流出力为零。

对连续流动反应器，在定态下，式中积累量为零。

对非定态反应器，则上式中各项均需考虑。

2. 热量衡算方程式

以能量守恒与转化定律为基础。在计算反应速率时必需考虑反应体系的温度，通过热量衡算可以计算反应器中温度的变化。对反应器或某一微元体积进行反应体系的热量衡算，基本式为

带入的热焓 = 流出的热焓 + 反应热 + 热量的积累 + 传向环境的热量

* 对于间歇过程，反应过程中带入与流出的热焓为零；

- * 对连续流动反应器，在定态条件下，热量积累项为零；
- * 对等温流动反应器，在定态条件下，带入热焓与流出热焓两项相等；
- * 对绝热反应器，传向环境的热量为零。

3. 动量衡算方程式

动量衡算以动量守恒与转化定律为基础，计算反应器的压力变化。当气相流动反应器的压降大时，需要考虑压力对反应速率的影响，此时需要进行动量衡算。

描述反应器性能的两个最基本的方程式：物料衡算和反应速率式。

3.2 理想间歇反应器中的简单反应

3.2.1 理想间歇反应器的特征

理想间歇反应器操作的特点：

1. 由于剧烈的搅拌，反应器内物料浓度达到分子尺度上的均匀，且反应器内浓度处处相等，因而排除了物质传递对反应的影响。
2. 由于反应器内具有足够的传热条件，反应器内各处温度始终相等，因而无需考虑反应器内的热量传递问题。
3. 反应器内物料同时加入并同时停止反应，所有物料具有相同的反应时间。

间歇反应器的优点：操作灵活，易于适应不同操作条件和不同产品品种，适用于小批量、多品种、反应时间较长的产品生产，特别是精细化工与生物化工产品生产。

间歇反应器的缺点：装料、卸料等辅助操作要耗费一定的时间，产品质量不易稳定。

3.2.2 理想间歇反应器性能的数学描述

在理想间歇反应器中，由于剧烈搅拌，槽内物料的浓度和温度达到均一，因而可以对整个反应器进行物料衡算。

间歇操作中流入量和流出量都等于零，对反应组分 A 的物料衡算式：

$$0 = 0 + (-r_A)V + \frac{dn_A}{dt} \quad (-r_A) = -\frac{dC_A}{dt}$$

反应组分 A 的反应速率表达式，仅适用恒容间歇反应过程。

间歇反应器的反应体积：指反应物料在反应器中所占的体积。它取决于单位生产时间所处理的物料量和每批生产所需的操作时间。单位生产时间所处理的物料量由生产任务所确定。

$$V = v_0 t_T$$

每批物料的操作时间

$$t_T = t + t_c$$

辅助时间：指装料、升温、降温、卸料、清洗时间的总和。

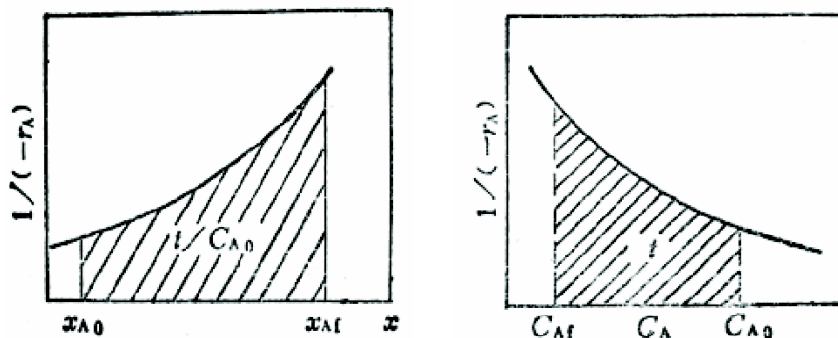
反应时间 t 的计算可根据理想间歇反应器性能的数学描述得到：

$$t = n_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{V(-r_A)}$$

适用于等温、变温、等容和变容的各种情况。对于液相反应，反应前后液体的体积变化不大，可作等容过程处理，

$$t = C_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

只要已知反应动力学方程式或反应速率与组分 A 浓度 C_A 之间的变化规律，就能计算反应时间 t



在间歇反应器中，反应物料达到一定转化率所需的反应时间，只取决于过程的速率，而与反应器大小无关，反应器的大小只取决于物料的处理量。

3.2.3 理想间歇反应器中的简单反应

简单反应通常是用一个化学计量式和一个速率方程描述的反应。反应速率为温度和浓度的函数。



反应动力学方程以幂函数型表示

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

不同反应级数的特征

1. 一级反应

工业上常见的一种反应，如有机化合物热分解和分子重排反应等。例如氮甲烷和丙酮的分解反应、丁烯二酸的顺反异构反应等。一级反应动力学方程：

$$(-r_A) = kC_A$$

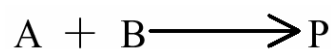
转化率形式

$$t = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{kC_{A0}(1-x_A)} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_{Af}}$$

浓度形式(残余浓度)

$$-kt = \ln \frac{C_{Af}}{C_{A0}} \quad C_{Af} = C_{A0} e^{-kt}$$

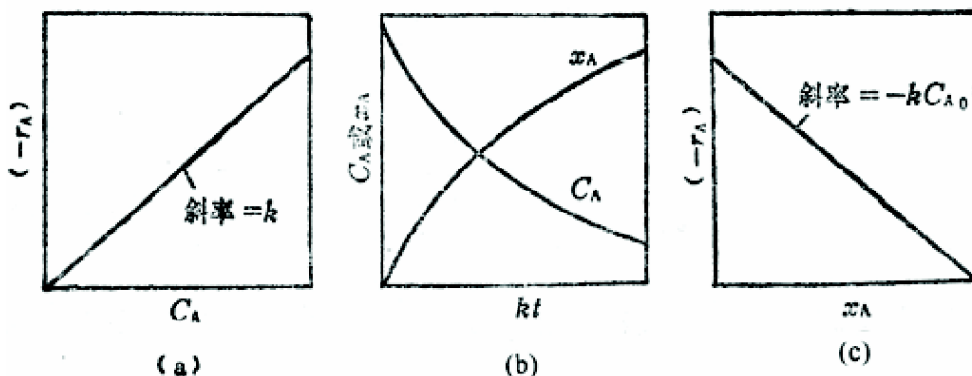
对于两个反应物参与的反应



若其中反应物 B 极大过量，则该反应物浓度在反应过程中变化不大，可视为定值，其对反应速率的影响可归入反应速率常数项 k 中，如果反应速率与反应组分 A 的浓度关系为

一级，则该反应可按一级反应处理。

一级反应的反应结果



2. 二级反应

反应速率与反应物浓度二次方成正比。

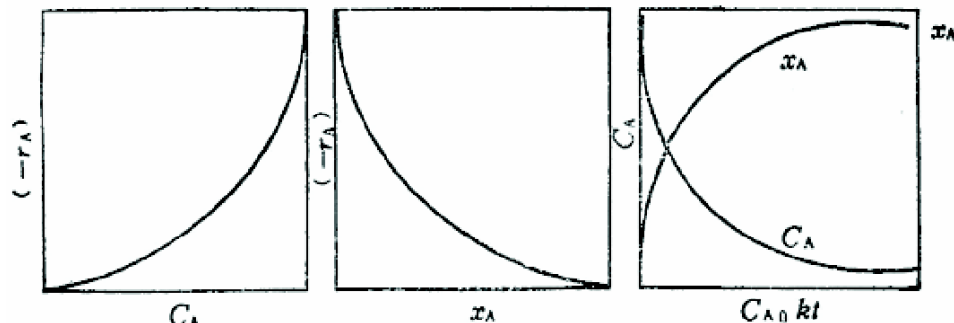
两种情况：

* 对某一反应物为二级而无其它反应物，或者是其它反应物大量过量因而在反应过程中可视为常数；

* 对某一反应物为一级，对另一反应物也是一级，而且两种反应物初始浓度相等且为等分子反应。

$$C_{A0}kt = \frac{x_A}{1-x_A} \quad \left| \quad x_A = \frac{C_{A0}kt}{1+C_{A0}kt}$$

二级反应的反应结果



3. 零级反应

零级反应是表示反应速率不受反应物浓度影响的一类特殊反应。如：工业生产上某些光化学反应和表面催化反应。

动力学方程式

$$(-r_A) = k \quad (C_A > 0)$$

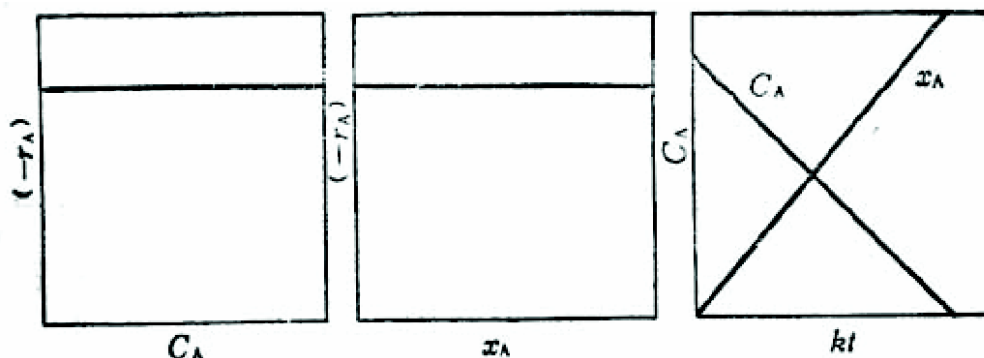
$$(-r_A) = 0 \quad (C_A = 0)$$

$$kt = C_{A0} - C_A$$

$$C_A = C_{A0} - kt$$

$$x_A = \frac{kt}{C_{A0}}$$

零级反应的反应结果



4. 反应特性分析

表 3-1 理想间歇反应器中简单级数的反应结果表达式^[2]

反应级数	反应速率式	残余浓度式	转化率式
零级	$(-r_A) = k$	$kt = C_{A0} - C_A$ 或 $C_A = C_{A0} - kt$	$kt = C_{A0}x_A$ 或 $x_A = \frac{kt}{C_{A0}}$
一级	$(-r_A) = kC_A$	$kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ 或 $C_A = C_{A0}e^{-kt}$	$kt = \ln \frac{1}{1-x_A}$ 或 $x_A = 1 - e^{-kt}$
二级	$(-r_A) = kC_A^2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ 或 $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$	$C_{A0}kt = \frac{x_A}{1-x_A}$ 或 $x_A = \frac{C_{A0}kt}{1 + C_{A0}kt}$
n 级 $n \neq 1$	$(-r_A) = kC_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n})$	$(1-x_A)^{1-n} = 1 + (n-1)C_{A0}^{n-1}kt$

(1) 在残余浓度式或转化率式中，等式左边是反应速率常数和反应时间 t 的乘积 kt 项。等式右边是由初浓度 C_{A0} 、残余浓度 C_A 和转化率 x_A 组成。对于相同初始条件， kt 以互积因子出现。

(2) 反应物浓度对反应结果的影响表现为反应级数，不同级数的反应具有各自的特殊性。以转化率为目标，达到相同转化率所需的反应时间 t ：

- 一级反应的反应时间 t 与初始浓度 C_{A0} 无关；
- 二级反应的反应时间 t 与初始浓度 C_{A0} 成反比；
- 零级反应的反应时间 t 与初始浓度 C_{A0} 成正比。

(3) 从不同反应级数的残余浓度和反应时间的比较中可以发现：

零级反应的残余浓度与反应时间呈直线下降一直到反应物完全转化为止。

一级反应和二级反应的残余浓度随反应时间增加而逐渐慢慢地下降。特别是二级反应，反应后期的变化速率非常小，这意味着反应的大部分时间是消耗在反应的末期。

双组分二级反应



反应动力学方程式

$$C_{B0} \gg C_{A0} \quad k' = kC_B$$

设过量浓度比

$$M = \frac{C_{B0} - C_{A0}}{C_{A0}}$$

初始条件

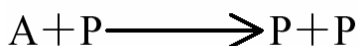
$$t = 0, \quad C_A = C_{A0}, \quad C_B = C_{B0}$$

积分得

$$C_{A0}kt = \frac{1}{M} \ln \frac{(MC_{A0} + C_A)}{(1+M)C_A} = \frac{1}{M} \ln \frac{(1+M) - x_A}{(1+M)(1-x_A)}$$

5. 自催化反应

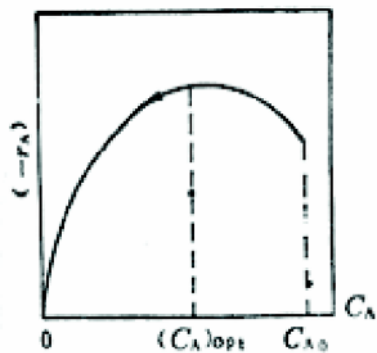
指的是反应产物本身具有催化作用，能加速反应的进行。工业生产上的发酵过程是一类典型的自催化反应过程。在自催化反应中，反应速率既受反应物浓度的影响，又受反应产物浓度的影响。一般自催化反应表示为



动力学方程式为

$$(-r_A) = kC_A C_P$$

自催化反应的最大反应速率

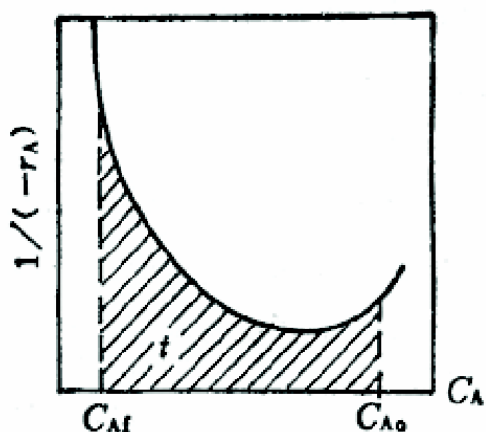


自催化反应必需加入微量产物才能起动。反应速率最大时的 C_A 值

$$(C_A)_{opt} = \frac{C_{T0}}{2} = \frac{C_{A0} + C_{P0}}{2}$$

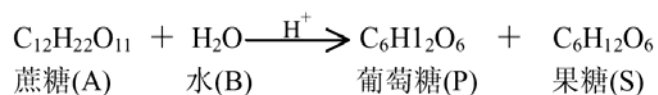
$$C_{T0}kt = (C_{A0} + C_{P0})kt = \ln \frac{C_{A0}(C_{T0} - C_A)}{C_A(C_{T0} - C_{A0})}$$

自催化反应的反应时间图解计算



例 3-1

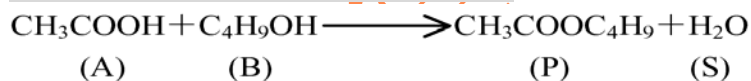
蔗糖在稀水溶液中水解生成葡萄糖和果糖的反应为



当水极大过量时，反应遵循一级反应动力学，即 $(-r_A) = kC_A$ ，在催化剂 HCl 的浓度为 0.01 mol.l^{-1} ，反应温度为 48°C 时，反应速率常数 $k = 0.0193 \text{ min}^{-1}$ 。当蔗糖的浓度为 0.1 mol.l^{-1} 和 0.5 mol.l^{-1} 时计算：(1) 反应 20 分钟后，上述两种初始浓度下反应液中蔗糖、葡萄糖和果糖的浓度分别为多少？(2) 试计算两种初始浓度的浓度中蔗糖的转化率各为多少？(3) 若蔗糖浓度降到 0.01 mol.l^{-1} 时，两种初始浓度条件下所需反应时间各为多少？

例 3-2

醋酸与丁醇反应生成醋酸丁酯，反应式为



当反应温度为 100°C 并以硫酸作为催化剂时，动力学方程式为

$$(-r_A) = kC_A^2 \quad k = 17.4 \times 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

已知在一个理想间歇反应器中进行。若进料中醋酸的初浓度为 0.9 mol.l^{-1} 和 1.8 mol.l^{-1} ，试计算 (1) 反应的初始速率；(2) 醋酸转化率 $x_A = 0.5$ 所需的反应时间；(3) 若反应釜料液为 100 l ，则各得多少公斤醋酸丁酯？

例 3-3

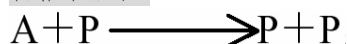
设某反应的动力学方程

$$(-r_A) = 0.35C_A^2 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

当 A 的浓度分别为 (1) 1 mol.l^{-1} (2) 5 mol.l^{-1} ，A 的残余浓度要求为 0.01 mol.l^{-1} 时，各需多少反应时间？

例 3-4

自催化反应



进料中含有 99% 的 A 和 1% 的 P，要求产物组成含 90% 的 P 和 10% 的 A，已知

$$(-r_A) = kC_A C_P \quad k = 1.0(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad C_{A0} + C_{P0} = 1\text{mol/l}^{-1}$$

试求在理想间歇反应器中达到所要求的产物组成所需的反应时间为多少？

3.2.4 理想间歇反应器中的最优反应时间

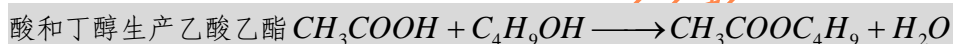
简单和可逆反应（无副产物），优化目标：单位时间、单位反应器体积的产量最大。反应时间 t ，产物浓度 c_p ，辅助操作时间 t_0 ，单位时间产物生成量：

$$F_P = \frac{c_P V}{t + t_0} \xrightarrow{\text{求导}} \frac{dF_P}{dt} = \frac{V \left[(t + t_0) \frac{dc_P}{dt} - c_P \right]}{(t + t_0)^2}$$

$$\frac{dF_P}{dt} = \frac{V \left[(t + t_0) \frac{dc_P}{dt} - c_P \right]}{(t + t_0)^2} \quad \frac{dF_P}{dt} = 0 \text{ 求极值} \Rightarrow \frac{dc_P}{dt} = \frac{c_P}{t + t_0}$$

例 3-5

欲用一间歇反应器在反应温度为 100℃，催化剂硫酸的质量分数为 0.032% 的条件下，由乙



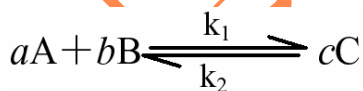
经研究当丁醇过量时，此反应可视为对乙酸浓度为二级反应，在上述条件下，其反应速率方程为： $(-r_A) = kc_A^2$ ， $k = 17.4\text{cm}^3/(\text{molmin})$ 。若原料中丁醇和乙酸的物质量之比为 5: 1，

要求乙酸丁酯的生产速率为 100kg/h，两批反应时间之间装卸料等辅助时间为 30min。请问为完成上述任务，反应器的最小容积为多少？丁醇大大过量，反应混合物密度 0.75g/cm³

3.3 理想间歇反应器中的均相可逆反应

3.3.1 可逆反应的特点

可逆反应



净反应速率等于正反应速率和逆反应速率之差：

$$(-r_A) = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_C^\gamma$$

当反应达到平衡时，净反应速率为零。

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Ce}^\gamma}{C_{Ae}^\alpha C_{Be}^\beta}$$

若反应物和产物对正反应速率和逆反应速率都有影响，

$$(-r_A) = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma - k_2 C_A^{\alpha'} C_B^{\beta'} C_C^{\gamma'}$$

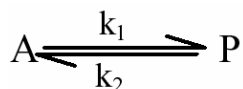
平衡时

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Ce}^{\gamma-\gamma'}}{C_{Ae}^{\alpha-\alpha'} C_{Be}^{\beta-\beta'}}$$

如系统为气体混合物，则平衡常数 K 为

$$K = \frac{C_{Ce}^c}{C_{Ae}^a C_{Be}^b}$$

正、逆反应均为一级反应 (1, 1 可逆反应)



当 $C_{P0}=0$ 时，反应物 A 的净速率为

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 (C_{A0} - C_A)$$

平衡时:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{Ae}} = \frac{x_{Ae}}{1 - x_{Ae}}$$

平衡常数 K 与温度的关系可用范德霍夫方程表示:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

温度对平衡常数的影响与反应热效应性质有关:

对可逆吸热反应, $\Delta H_r > 0$, 平衡常数 K 随温度升高而增大, 表明温度升高对反应平衡有利, 即温度升高, 平衡向正方向移动。

对可逆放热反应, 平衡常数 $\Delta H_r < 0$, K 随温度升高而降低, 表明升高温度对反应平衡不利, 使反应平衡向逆方向移动。

反应平衡转化率与平衡常数的关系

$$x_{Ae} = \frac{K}{1 + K}$$

表示 1, 1 可逆反应的平衡转化率与温度之间的约束关系

$$x_{Ae} = \frac{1}{1 + \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{(E_1 - E_2)/RT}}$$

不同反应的转化率 x_A 与温度 T 的关系

可逆吸热反应的平衡转化率随温度升高而升高, 当平衡常数 $K \gg 1$ 时, 反应的平衡转化率趋近于 1, 即实际上能完全转化, 可作不可逆反应处理。可逆放热反应的平衡转化率随温度升高而降低, 当反应温度很高时, 其 $K \ll 1$, 此时反应平衡转化率极小, 反应难以获得产品。

平衡转化率是反应在该温度下可能达到的极限,说明在可逆反应过程中,反应最终转化率、最终反应温度和初始浓度三者之间不能随意确定,受式(3-71)的约束。对确定的初始浓度,最终转化率以该温度下的平衡转化率为极限。

可逆反应与简单反应的主要区别:可逆反应的反应程度受反应热力学平衡条件的限制。

3.3.2 可逆反应的反应速率

可逆反应速率的温度效应

对可逆吸热反应,反应平衡常数和反应速率常数随温度升高而增大。因此反应净速率随温度升高而增大。可逆吸热反应与不可逆简单反应相同,以反应速率为优化目标时,应尽量在高温下反应,例如石脑油热裂解反应。反应温度的确定也要考虑过程允许温度上限的各种约束条件,如材质、催化剂的耐热温度等。

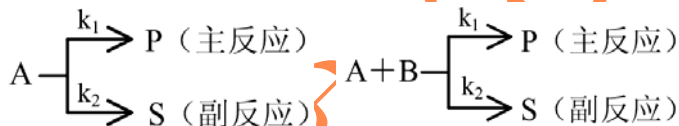
对可逆放热反应,温度对反应速率的影响与可逆吸热反应不同。随着温度的升高,可逆放热反应的平衡常数降低,而反应速率常数则随温度升高而增大。因此反应速率受两种相互矛盾的因素影响。

当转化率不变时,在较低温度范围内,反应速率主要受反应动力学影响;随着反应温度提高,平衡常数降低,反应过程速率主要受反应热力学平衡影响。

对于一定的反应混合物组成,存在一个具有最大反应速率的温度,称为相应于这个组成的最优反应温度 T_{opt} 。当温度增加到某一值时,反应速率为零(平衡状态)。该温度称为该反应的平衡温度 T_{eq} 。

3.4 理想间歇反应器中的均相平行反应

反应物同时进行两个或两个以上的反应称平行反应。常见的平行反应可表示为:



平行反应优化的目标:反应过程的速率和反应的选择率。在多数情况下,矛盾的主要方面是反应的选择率。

3.4.1 平行反应反应物和产物浓度分布

单组分的平行反应

当主、副反应级数相同时,产物 P 和 S 的浓度比唯一由反应速率常数的比值决定,这时只有改变温度才能改变产物分布。当主、副反应级数不相同,则主、副反应速率之比与反应组分 A 的浓度有关,即

$$\frac{r_P}{r_S} = \frac{dC_P}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n_1-n_2}$$

3.4.2 平行反应的选择率和收率

在反应过程中的各个时间,物料浓度不同,即主、副反应速率也不同。

选择率定义为反应物总速率中向目的产物转化的分率:

$$\beta = \frac{(-r_A)_1}{(-r_A)_1 + (-r_A)_2} = \frac{r_P}{r_P + r_S} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}}$$

在工业反应器的实际操作中，有两种不同方案：

一是将未反应的物料经分离后再循环返回反应系统；另一是不分离和不再循环返回反应系统。这两种不同的操作方案，适用于不同反应过程的不同要求，选择哪种操作方案，取决于物料的单价、分离的难易和分离费用之间的平衡。

单程收率:反应物不分离、不循环返回反应系统的流程。

$$\varphi = \bar{\beta} x_A$$

总收率:反应物经分离循环返回反应系统流程的收率。

$$\Phi = \bar{\beta}$$

3.4.3 选择率的温度效应

选择率定义经化简为

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}}$$

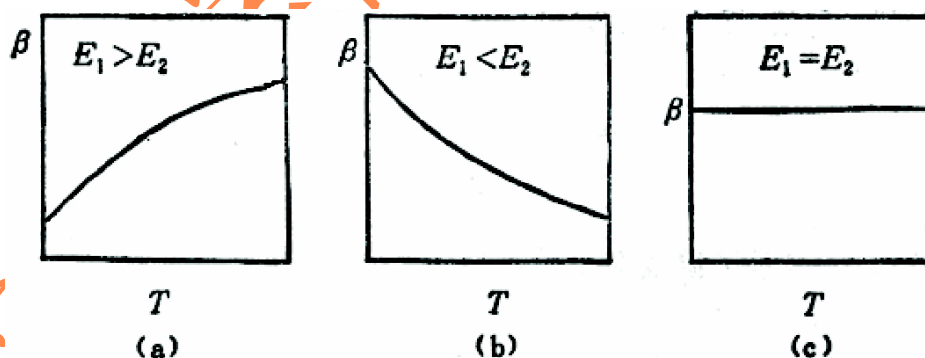
由阿累尼乌斯方程

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{-(E_2 - E_1) / RT}$$

平行反应选择率与反应温度的关系

- (1) 如 $E_1 > E_2$ ，即主反应活化能大于副反应活化能，则提高温度有利于反应选择率的增加；
- (2) 如 $E_1 < E_2$ ，即主反应活化能小于副反应活化能，则降低温度有利于反应选择率的增加；
- (3) 如 $E_1 = E_2$ ，即主反应活化能和副反应活化能相等，则选择率与温度无关。

平行反应选择率的温度效应



提高温度有利于活化能高的反应；反之，降低温度则有利于活化能低的反应。可根据温度对反应选择率的影响结果，作为判断主、副反应活化能相对大小的依据。

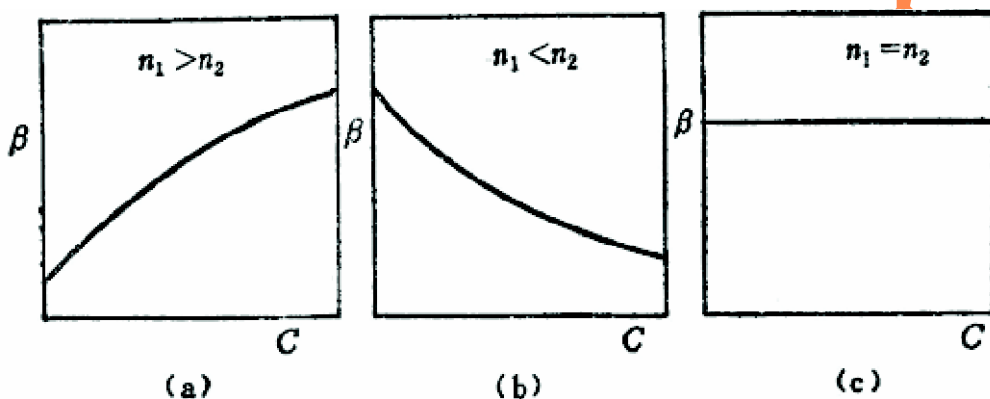
3.4.4 选择率的浓度效应

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}}$$

浓度对平行反应选择率的影响。存在三种情况：

- (1) 当 $n_1 > n_2$ ，即主反应级数大于副反应级数，选择率随反应物浓度 C_A 的升高而增大；
- (2) 当 $n_1 < n_2$ ，即主反应级数小于副反应级数，选择率随反应物浓度 C_A 的降低而增大；
- (3) 当 $n_1 = n_2$ ，即主、副反应级数相等，选择率与浓度 C_A 无关。

平行反应选择率的浓度效应

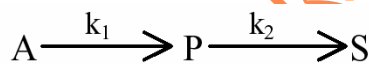


提高反应物浓度 C_A ，有利于级数高的反应；反之，降低反应物浓度 C_A ，则有利于级数低的反应。

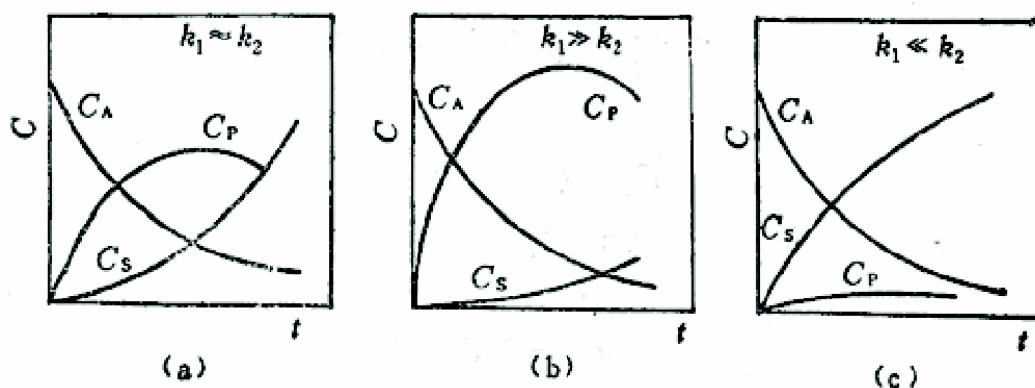
3.5 理想间歇反应器中的均相串连反应

3.5.1 串连反应的反应物和产物浓度分布

串连反应



串连反应的浓度与时间关系



反应组分 A 和产物 P、S 浓度随反应时间的变化关系：

- (1) 反应组分 A 随反应的进行而单调下降；
- (2) 串连副产物 S 随反应的进行而单调上升；
- (3) 中间产物 P 的浓度 C_P ，在反应初期随反应的进行而上升，在反应后期，当 $k_2 C_P > k_1 C_A$ 时， C_P 将随反应的进行而下降，其间存在一个最大值 $C_{P,max}$ ，其大小取决于 k_2/k_1 值。这是

检验串连反应是否存在的重要依据。

3.5.2 串连反应的选择率和收率

串连反应的选择率

$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = 1 - \frac{k_2 C_P}{k_1 C_A}$$

收率

$$\Phi = \frac{C_{Pf}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

在反应初期收率随反应进行而上升，在反应后期，收率随反应进行而下降，收率存在一个最大值，其大小取决于 k_2/k_1 值

目的产物 P 的收率 Φ 为反应组分浓度（或转化率）和反应速率常数的比值 k_2/k_1 的函数。若反应在等温下进行， k_2/k_1 为定值，收率 Φ 只随转化率而变化。

3.5.3 选择率的温度效应

串连反应选择率的温度效应决定于比值 k_2/k_1 的大小。它的结果与平行反应选择率的温度效应完全相同。选择率的高低取决于主、副反应活化能的相对大小。升高温度对活化能高的反应有利，降低温度则有利于活化能低的反应。活化能相等，则选择率与温度无关。

3.5.4 选择率的浓度效应与最优转化率

$$\beta = \frac{r_P}{(-r_A)} = 1 - \frac{k_2 C_P}{k_1 C_A}$$

选择率和产物与反应物的浓度比值 C_P/C_A 有关。这一比值越大，选择率越小；反之 C_P/C_A 越小，选择率越高。

串连反应的选择率随反应过程的进行不断下降，凡是使 C_P/C_A 增大的因素对串连反应选择率总是不利的。对于串连反应，不能盲目追求高转化率。

如果将未反应物料分离并循环返回反应系统：转化率的选择将取决于分离费用和物料单耗之间的平衡。如果未反应物不再分离返回反应系统：应当使目的产物达到极值。此时存在一个最优的转化率并获得最大收率 Φ_{max}

最大收率

$$\Phi_{max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

相应的最优转化率

$$x_{A,opt} = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{k_2 - 1}}$$

相应的最优反应时间

$$t_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

一级串连反应的最大收率及相应的最优转化率、最优反应时间都与反应物的初浓度无关，而唯一地由该反应速率常数比值所决定。

惠州学院化学工程系