

第四章 理想管式反应器

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。

理想管式反应器具有以下特点:

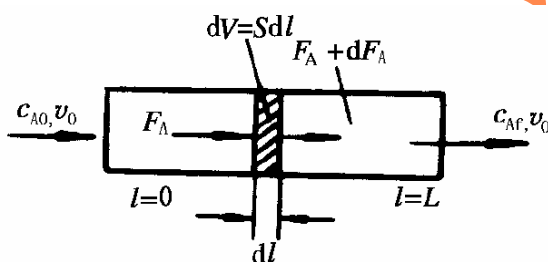
(1) 在正常情况下, 它是连续定态操作, 在反应器的各个径向截面上, 物料浓度不随时间而变化;

(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。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

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

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

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A)$$

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

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

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。

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。

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。

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。

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

$$\tau = \frac{V_R}{v_0} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{进料体积流率}}$$

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。

空速：是空时的倒数，常用符号 SV 表示，其定义为

$$SV = \frac{1}{\tau} = \frac{v_0}{V_R}$$

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。

停留时间定义

$$\tau = \frac{V_R}{v} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{反应器中物料的体积流率}}$$

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。

平推流反应器的等温恒容过程，进料摩尔流率

$$F_{A0} = v_0 c_{A0}$$

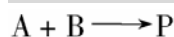
空时 τ 为

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

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。

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

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

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 125mm 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

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)。

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。

4.4.1 膨胀率 (ϵ) 法

膨胀率法基于物系体积随转化率呈线性关系, 即

$$V = V_0(1 + \epsilon_A x_A)$$

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。

膨胀率 ϵ_A 的定义 反应组分 A 全部转化后系统体积变化的分率

$$\epsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}}$$

对于不同转化率, 组分 A 的摩尔流率为

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A)$$

反应物 A 的浓度为

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

对于反应



其它组分浓度为

$$c_B = \frac{F_B}{V} = \frac{c_{B0} - \frac{b}{a}c_{A0}x_A}{1 + \epsilon_A x_A}$$

$$c_P = \frac{F_P}{V} = \frac{c_{P0} + \frac{p}{a}c_{A0}x_A}{1 + \epsilon_A x_A}$$

$$c_S = \frac{F_S}{V} = \frac{c_{S0} + \frac{s}{a}c_{A0}x_A}{1 + \epsilon_A x_A}$$

用分压表示(压力不高时, 可作为理想气体):

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

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

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

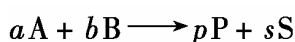
$$p_S = \frac{p_{S0} + \frac{s}{a}p_{A0}x_A}{1 + \epsilon_A x_A} = \left(\frac{y_{S0} + \frac{s}{a}y_{A0}x_A}{(1 + \epsilon_A x_A)} \right) P$$

膨胀率法适用的前提: 物系体积随转化率呈线性关系

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



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

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。

当理想管式反应器进口总摩尔流率 F_{t0} 为

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

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

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A) = F_{A0} - F_{A0}x_A$$

$$F_B = F_{B0} - \frac{b}{a}F_{A0}x_A$$

$$F_P = F_{P0} + \frac{p}{a}F_{A0}x_A$$

$$F_S = F_{S0} + \frac{s}{a}F_{A0}x_A$$

可得到用膨胀因子表达的浓度和分压的关系式。

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

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

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。

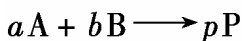
对 n 级反应：

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k_p p_A^n$$

对理想气体：

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

对反应：



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

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

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

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

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

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

当用浓度表示反应速率时

$$c_A = c_{A0} \frac{1-x_A}{1+\epsilon_A x_A}$$

对 n 级反应，反应速率表达式为

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

用分压表示反应速率式时,对 n 级反应,反应速率式为

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

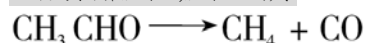
理想管式反应器中空时和平均停留时间计算式

$$\tau = \frac{1}{kc_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_{Af}} \left(\frac{1+\epsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n dx_A$$

$$t = \frac{1}{kc_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_{Af}} \frac{(1+\epsilon_A x_A)^{n-1}}{(1-x_A)^n} dx_A$$

例 4-2

乙醛分解反应,反应式为



乙醛在 52℃ 和 0.1MPa 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。

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。