

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。

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。

混合的好坏程度,都是相对一定的尺度而言。

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。

(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

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。

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。

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。

6.2 停留时间分布及其性质

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 $f(t) dt$ 。

停留时间分布密度函数具有归一化的性质，即

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

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。

$f(t)$ 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。

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。

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。

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

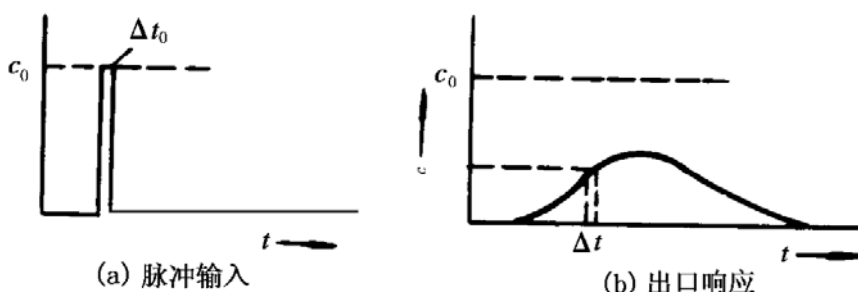
$$Q = \int_0^{\infty} vc dt$$

停留时间介于 $t \sim t+dt$ 的示踪物量为

$$Qf(t)dt = vc(t)dt$$

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

脉冲法的输入信号及输出响应曲线

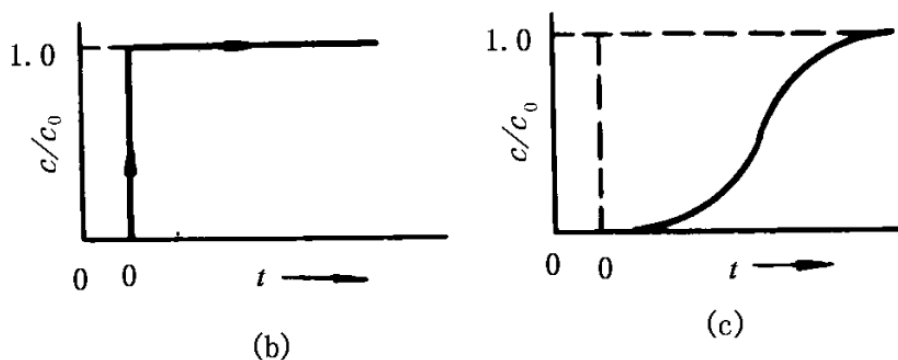


用脉冲法直接测得的是停留时间分布密度函数 $f(t)$ 。

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。

阶跃注入与出口应答曲线



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 $F(t)$ 。

6.2.3 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 t 是对原点的一阶矩，也就是平均停留时间。

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

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

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} \frac{t dF(t)}{dt} dt = \int_0^1 t dF(t)$$

对离散测定值，数学期望由下式计算

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

B. 方差

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。

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

对离散型分布

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

C. 对比时间

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

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{t}}{\bar{t}} = 1$$

停留时间分布函数值相等，即

$$F(\theta) = F(t)$$

停留时间分布密度函数 $f(t)$ 的因次为 [时间]⁻¹，

$$\begin{aligned} f(t)dt &= f(\theta)d\theta \\ f(\theta) &= \frac{f(t)dt}{d\theta} = \frac{f(t)dt}{d\frac{t}{\bar{t}}} = \bar{t}f(t) \end{aligned}$$

$f(\theta)$ 具有归一性

$$\int_0^{\infty} f(\theta) d\theta = 1$$

若, σ^2 表示以 θ 为时标时的方差, 根据定义:

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

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, 并同时在反应器出口处记录流出物中示踪剂 A 的浓度 c_A 随时间的变化, 其实测数据列于下表:

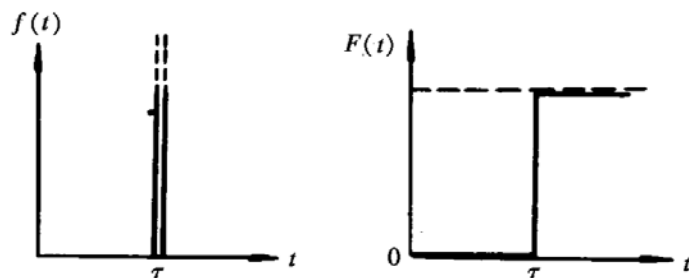
t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35
c_A (g/l)	0	3	5	5	4	2	1	0

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, σ_t^2 和 σ^2 。

6.2.4 平推流反应器和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

平推流反应器的 $f(t)$ 与 $F(t)$ 曲线



B. 全混流反应器的停留时间分布

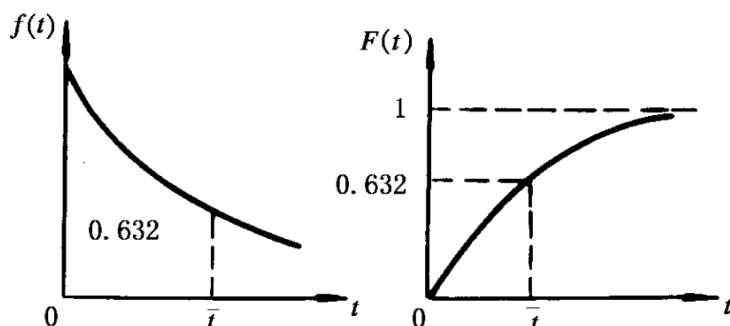
$$-\ln[1 - c(t)] = \frac{t}{\bar{t}}$$

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

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

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

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



全混流反应器的方差为

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 f(t) dt$$

$$= \int_0^{\infty} t^2 f(t) dt - \bar{t}^2 = \int_0^{\infty} t^2 \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}} dt - \bar{t}^2 = \bar{t}^2$$

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = 1$$

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， σ^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 τ_m 和 PFR 的停留时间 τ_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 $c_{A0} = 1 \text{ kmol/m}^3$ ，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

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

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。

物料衡算(按均相反应类似处理)

$$G(\bar{y}_0 - \bar{y}_f) = \bar{r}_i W_i$$

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。

6.3.2 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。

A. 以反应器为对象的考察方法

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。

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。

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。

反应速率以单位固体重量为基准,微元内反应速率平均值

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

微元内单位时间的反应量为

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

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。

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。在一个连续过程中，某个变量的不均匀性是工业生产经常出现的现象。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。

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

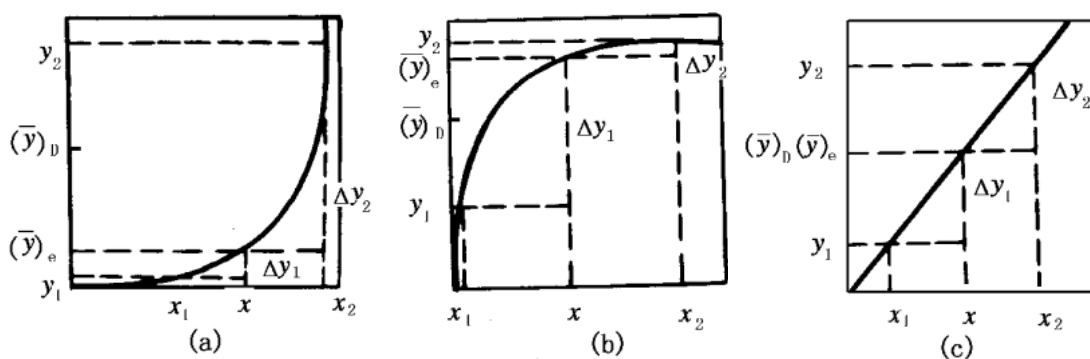
$$(\bar{y})_D = \overline{f(x)} = \frac{f(x_1) + f(x_2)}{2} = \frac{y_1 + y_2}{2}$$

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

$$(\bar{y})_e = f(x)$$

在变量的平均值相同条件下，

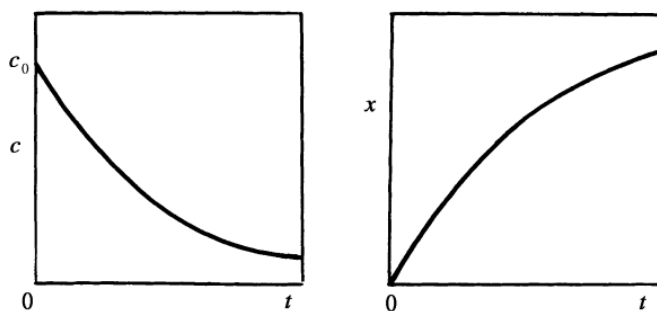
$$(\bar{y})_e = f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right)$$



- (1) 曲线上凹时，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，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，此时二种情况的函数值相等。

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



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

$$x = x(t) \quad \frac{c}{c_0} = \frac{c(t)}{c_0}$$

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

$$x(t)f(t)\Delta t \quad \frac{c(t)}{c_0}f(t)\Delta t$$

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，

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

写成积分形式为

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

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。

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。

6.4.2 宏观流体反应过程的计算

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

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。

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；
- (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

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

- (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。

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；
- (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

$$c_B^* = f_e(c_B)$$

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。

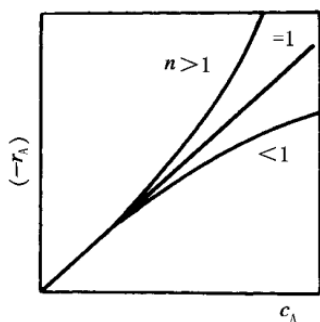
* 若滴际混合非常频繁——液滴间几何无浓度的差异——与均相反应过程相似——按反应容积为对象进行考察。

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。

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

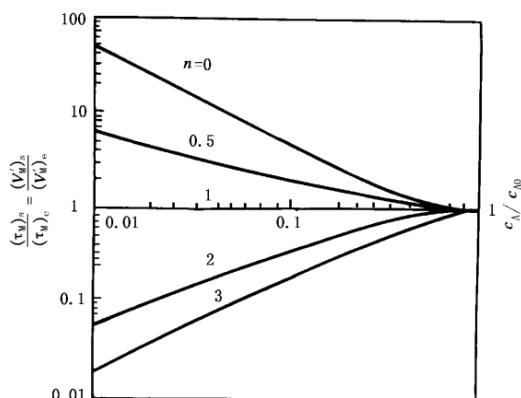
以反应速率为考察的目标函数，根据反应速率与反应物浓度关系的特征，可能有三种不同的情况：

- (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。



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。

滴际混合对化学反应速率的影响程度



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

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。

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 De 来表征一维的返混。把具有一

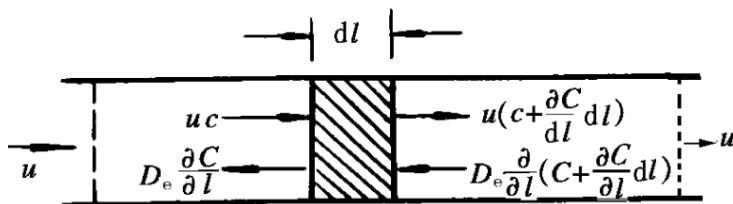
定返混的流动简化为在一个平推流流动上叠加一个轴向的扩散。

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。

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、塔式反应器以及其它非均相体系。

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 ，



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

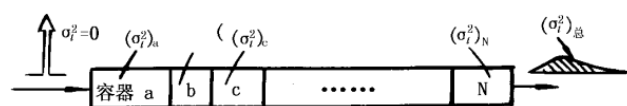
c_0 为在 $l \leq 0$ 处组分的浓度。 $Pe = uL/De$ ，称贝克来 (Peclet) 准数，它包含了模型参数 De 。

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。

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)

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 σ^2 的值，从而求得 Pe 数，求得模型参数 De 。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。



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

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

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

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联的停留时间分布与实际反应器相符。

由实测反应器的停留时间分布规律，求其方差 σ^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：

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

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (\theta-1)^2 f(\theta) d\theta}{\int_0^\infty f(\theta) d\theta} = \int_0^\infty \theta^2 f(\theta) d\theta - 1$$

$$= \int_0^\infty \frac{\theta^2 N^N \theta^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} d\theta - 1$$

$$= \frac{1}{N} \quad (6-54)$$

由停留时间分布曲线求得方差 σ^2 ，确定模型参数 N ，按多级串联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 $\sigma_{21,t} = 42s^2$ ， $\sigma_{22,t} = 68s^2$ ，若床空隙率为 0.42，气流空塔速度为 1.4 cm/s，求 De/uL 值。

6.6 非理想流动反应器的计算

6.6.1 多级全混流模型反应器的计算

在多级全混流串联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：

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

串联的级数可由停留时间分布的测定数据计算

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

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：

$$De \frac{d^2 c_A}{dl^2} - u \frac{dc_A}{dl} - kc_A^n = 0$$

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

对一级反应可得显式解:

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

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

达到相同转化率, 实际反应器和平推流反应器体积比:

$$\frac{V_R}{V_P} = 1 + (k\bar{t}) \frac{D_e}{uL}$$

相同反应器体积, 实际反应器和平推流反应器出口浓度比:

$$\frac{C_A}{C_{A,P}} = 1 + (k\bar{t})^2 \frac{D_e}{uL}$$

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 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?

6.6.3 数学模型方法的应用

数学模型方法是將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。