



# 四川轻化工大学课程实施大纲

课程名称： 化学反应工程

---

授课班级： 能化 20181、能化 20182

---

任课老师： 邢波

---

工作部门： 化学工程学院

---

联系方式： 17348006863

---

四川轻化工大学 制

2020 年 8 月

# 《分离工程》课程实施大纲

## 基本信息

课程代码：

课程名称：化学反应工程

学分：3

总学时：48

学期：2020-2021-1

上课时间：3-14 周

上课地点：星期一（9~10）：N1-413；星期二（11~12）：N4S-409

答疑时间和方式：课前，课间和课后，考前集中

答疑地点：上课教室，第二实验楼215

授课班级：能化20181、能化20182

任课教师：邢波

学院：化学工程学院

邮箱：xingbo0216@163.com

联系电话：17348006863

## 1. 教学理念

高等院校教师必须形成以学生为本的现代教育理念，做到尊重、理解、重视和爱护学生，把“以学生为本、以培养目标为导向、持续改进”的新工科教学理念融入教学的全过程，重视课程设置、教学过程、教学评价等教学环节，做到持续改进整个教学过程。把现代教育理念和高校教学观真正地融为一体，在教育实践中逐渐形成系统化、可操作性强的教学观，完成由纯粹的理念体系向具体实践的转型。

《化学反应工程》是化学工程与工艺专业本科生的一门专业基础课，是物理化学、高等数学及化工原理等理论课的后续课程。该课程涉及物理化学、化工热力学、传递过程及原理等知识领域，主要讨论工业化学反应及工业反应器，主要研究内容化学反应特性以及工程因素对化学反应的影响，是为解决如何将实验室成熟的化学反应转化到工业上的问题而产生的，是研究三传一反的学科。在教学过程中，强调理论联系实际，加强设计和分析能力的训练，以提高解决实际问题的能力。通过本课程的学习，为后续的石油炼制工程、有机化工工艺学、化工设计等专业课程的学习打下理论基础。按照四川理工学院的教学计划，课时设置为48学时。要让学生系统掌握该课程的内容，并运用于实践中，必须在教学手段和方法上进行改革，把反应工程的基本要点和有关基础知识与工业生产中实际的分离过程紧密结合起来，并运用工程思维、工程分析的方法来学习化学反应工程的重要概念，使学生形成完整的化学反应工程观点。教学过程中主要采用讲授法、归纳总结法、知识脉络法、提问法、对比法、归纳法、演示法、练习法以及案例分析法等多种教学方法，同时结合教师自身的科研工作，以基于研究的学习亦作为教学方法的重要方面，使学生充分掌握分离工程分析的内容和方法手段，提升分析和解决实际工程问题的能力。

从如何有效地培养和训练学生的工程意识、创新意识和专业应用能力来制定课程实施大纲，以期对培养具有较宽厚的基础理论和专门知识，能在化工、炼油、冶金、能源、轻工、医药、环保和军工等部门从事工程设计、技术开发、生产技术管理和科学研究等方面工作的应用型工程技术人才的目标作最大贡献。

本课程教学将坚守以下原则：

(1) 坚持以现代教育理念为先导，以科学的教学观念武装自己的头脑，实

现“学生中心、教师主体”的大学教育观，不断的持续改进。同时要注意以发展的眼光来看待大学教学，看待学生，包容和理解学生，切不可自身的教学经历直接映射到当代的大学生身上。为了最大程度的帮助学生学习，教学过程中师生之间必须形成平等、民主、和谐的情感关系，师生在心理上能够互相包容，在心灵上能够互相接纳，能营造民主、和谐的课堂气氛，与学生一起平等、互动地参与课堂教学，激发学生学习兴趣和求知欲。

(2) 做课程改革的实验者，而不是旁观者。课程改革要求在教学过程中持续改进，根据教学过程中学生存在的问题进行不断的调整。同时自身也要保持一颗不断学习的心态给学生传递知识。要在教学过程中改进自身的教学方式方法以及与学生沟通的方式方法。

(3) 积极引导主动学习。知识只有自己主动获取才来得深刻，才能够融会贯通。因此在教学过程中我会引导学生主动学习，通过提前预习、课后习题以及课后答疑的方式使得学生主动参与学习过程中，同时我会结合我自身的科研经历，给学生讲解一些有趣的分离工程应用案例，启发大家对知识点的应用；另外我也会给学生介绍一些关于分离技术的最新研究成果，开拓学生的眼界和知识面，激发学生的求知欲。

## 2. 课程介绍

### 2.1. 课程的性质

化学反应工程是化学工程与工艺及相近化工类专业教学中一门专业核心课程，反应工程涉及物理化学、化工热力学、化工传递过程、优化与控制等，知识领域广泛、内容新颖，对于培养学生的反应工程基础、强化工程分析能力具有十分重要的作用。反应工程课程内容的重点是阐明基本原理，向学生介绍反应工程中的最基本概念、理论和研究方法，所以我们在开设本课程时，精选了化学动力学、间歇反应器、理想流动反应器、返混、反应过程中的热量和质量传递、复杂反应选择性、反应器热稳定性等主要内容，突出影响反应过程结果的工程因素，并按温度效应和浓度效应讨论展开，力求表达清楚，确切阐述，为学生今后开发反应过程与反应器打下扎实的理论基础。

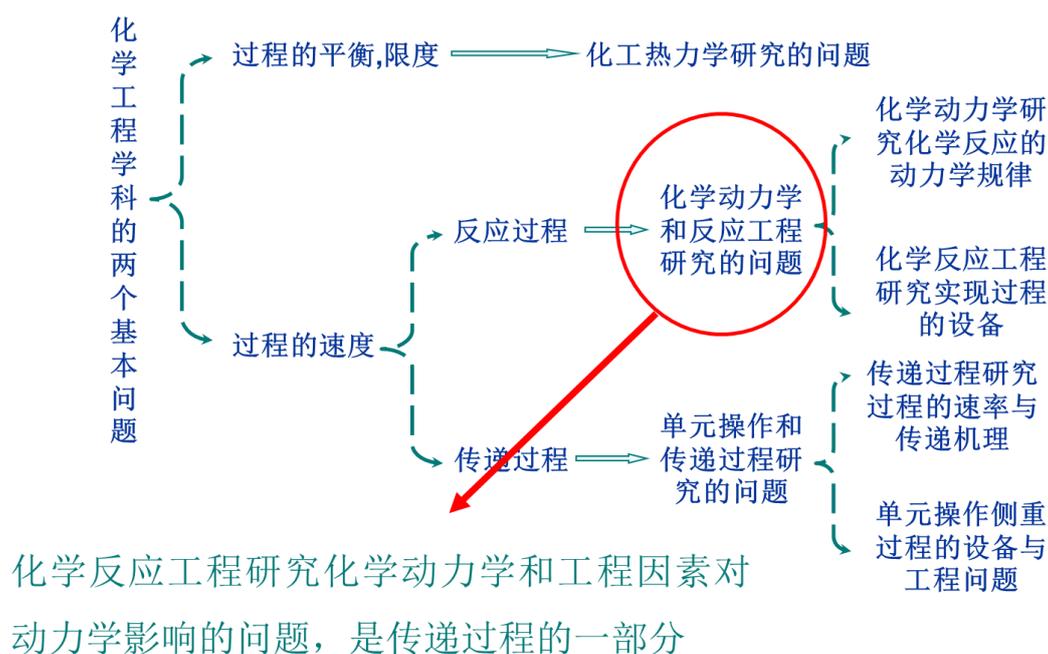
在教学中重视基本概念、基本理论和工程分析方法的传授。把握反应的温度效应和浓度效应，体现工程因素和工程措施的对不同反应的具有不同的影响效应，这也是贯穿反应工程基本内容的主线。一方面突出反应工程学科的共性问题，即影响反应结果的工程因素，如返混、预混合、质量传递和热量传递等，另一方面突出反应工程理论思维方法，即工程因素通过影响反应场所温度与浓度而改变反应结果，使学生了解实际反应过程开发的分解与综合、个性与共性之间的关系，从而增强工程分析和解决工程问题的能力。反应工程理论思维方法揭示了反应器型式、操作方式、操作条件等实际上是通过工程因素来实现对反应场所温度和浓度的影响。在教学过程中重视结合相应的思考题、例题教学，并进行必要的习题练习，以期学生将所学内容融会贯通，举一反三，学以致用。

### 2.2. 课程在学科专业结构中的地位、作用

《化学反应工程》是化学工程的一个分支，以工业反应过程为主要研究对象，以反应技术的开发、反应过程的优化和反应器设计为主要目的的一门新兴工程学科。它是在化工热力学、反应动力学、传递过程理论以及化工单元操作的基础上发展起来的。其应用遍及化学、石油化学、生物化学、医药、冶金及轻工等许多工业部门。这一学科是在 1957 年第一届欧洲反应工程讨论会上正式确立的。促成该学科建立的背景是：因化学工业的发展，特别是石油化学工业的发展，生产趋于

大型化，对化学反应过程的开发和反应器的可靠设计提出迫切要求；化学反应动力学和化工单元操作的理论和实践有了深厚的基础；数学模型方法和大型电子计算机的应用为反应工程理论研究提供有效的方法和工具。反应工程学科体系已大体形成，理论研究也渐趋完善。在工业应用中，在定性的指导方面已经发挥了很大的作用。但是，与理论研究相比较，反应器内传递过程的实验研究和数据的积累还很薄弱，特别是对于化工生产中经常遇到的多相流动体系研究得还很不够。因此，反应工程的研究需要与多相流体力学和多相传递过程的研究相结合，以便相辅相成。同时，反应工程向生化、冶金等领域扩展时还会出现新的理论问题，需要进一步的研究。

## ► 分离工程在化学工程学科中的地位



### 2.3. 课程的历史与文化传统

作为现代工程学科之一的化学工程，则是在 19 世纪下半叶随着大规模制造化学产品的生产过程的发展而出现的,经过 100 多年的发展，化学工程已经成为一门有独特研究对象和完整体系的工程学科。

化学工程的萌芽法国革命时期出现的吕布兰法制碱,标志着化学工业的诞生。到 19 世纪 70 年代,制碱、硫酸、化肥、煤化工等都已有了相当的规模，化学工

业在 19 世纪出现了许多杰出的成就。在第二次世界大战后，化学工程又经历了其发展过程中的第二个历程，这就是“三传一反”（动量传递、热量传递、质量传递和反应工程）概念的提出。三传一反概念的形成化学工程诞生之初，对工业反应过程的研究吸引着化学工程师的注意。

50 年代初，随着石油化工的兴起，在对连续反应过程的研究中，提出了一系列重要的概念。如返混、停留时间分布、宏观混合、微观混合、反应器参数敏感性、反应器的稳定性等。在 1957 年于阿姆斯特丹举行的第一届欧洲反应工程讨论会上，水到渠成地宣布了反应工程这一学科的诞生。

反应工程学科体系已大体形成，理论研究也渐趋完善。在工业应用中，在定性的指导方面已经发挥了很大的作用。但是，与理论研究相比较，反应器内传递过程的实验研究和数据的积累还很薄弱，特别是对于化工生产中经常遇到的多相流动体系研究得还很不够。因此，反应工程的研究需要与多相流体力学和多相传递过程的研究相结合，以便相辅相成。同时，反应工程向生化、冶金等领域扩展时还会出现新的理论问题，需要进一步的研究。

## 2.4. 课程的前沿及发展趋势

反应工程所面临的重要挑战是开发一个科学的、可持续发展的技术以满足未来世界能源、环境和材料的需求。实现这个目标需要我们完善对多尺度动力学传递的理解以选择最佳的反应器，从而提高的反应器和反应过程效率。反应器技术涉及到所有可再生资源，不可再生资源以及从中提取的中间介质等原材料经化学反应转化为燃料、通用及专用化学品、建筑和通信材料、衣物纤维、化肥和药品等生活消费品的过程。对于具体化学反应类型以及相关反应器的选择，决定了过程中的能源和物质利用效率以及对环境所造成的影响。

在反应工程中应用的科学理论常常是很初步的，并没有很大的发展，例如对理想流动模型（活塞流或完全混合）的假设，颗粒尺度下球形催化剂催化效率的定量化等。反应工程一直将科学和经验结合，研究者既没有制造出一种最佳的理想反应器来最大满足化学反应。为降低新技术在大规模生产中应用的风险，应该加强研究不同尺度下反应本质。

在资源短缺，环境条件恶化的情况下，绿色化工生产变得尤为重要，提高能源利用率、降低能耗、减少废弃物的排放、高效利用副产物等是绿色化工的宗旨，

这就要求设计新的反应器以实现新的分离、回收、再生工艺，实现高效的传热过程，实现原子的百分百利用。设计可持续发展的反应器、开发高效率的反应技术、科学的深层探讨反应过程本质是化学反应工程的主流方向。

## 2.5. 课程与经济社会发展的关系

《化学反应工程》是一门有关工程问题的学科，是解决如何将实验室成熟的化学反应应用到工业生产过程中，是为选择一种经济可行的工业反应器所服务的。因此经济性是在选择工业反应器时所必须要考虑的问题。另外，随着社会经济的快速发展，人们对日益丰富的物质文化提出更加的要求。需要开发出更加环保、安全、绿色化的化工产品；而这些产品的生产开发离不开绿色健康的化工生产工艺的开发，所以说化学反应工程的发展与经济社会发展密切相关。因此在《化学反应工程》的教学过程中不仅需要给学生传递基本的化学动力学理论和常见的工业反应器，同时还需要与时俱进、紧跟社会技术进步、将课程涉及新技术引入课程教学，尤其是针对一些新技术的应用、社会发展热点问题，在课堂上开展讨论，引导学生思考解决问题的方法，也能让学生切身体会所学知识并非空洞无物，而是能解决生活中实际问题的有用技能，激发学生的学习热情。

## 2.6. 课程内容可能涉及到的伦理与道德问题

《反应工程》作为本科主干基础学科，对未来培养国家后备工程人才起到关键性的作用，而在此课程学习基础上，化学工程类科学研究才可能成为现实。其中科学研究是运用严密的科学方法，从事有目的、有计划、有系统的认识客观世界，探索客观真理的活动过程，是对研究变量或指标的共同的本质的概括。而当代“伦理”概念蕴含着西方文化的理性、科学、公共意志等属性，“道德”概念蕴含着更多的东方文化的情性、人文、个人修养等色彩。我们所讲的科学研究中的伦理与道德，是科学研究者应当秉持的研究规则和行为规范，使伦理道德规范运用到涉及科技活动现实的具体问题的规范问题。科学研究的基本任务是探索、认识未知。理想的科学研究被描述为一个科学家求真、至善、臻美的过程。

在这个过程中，科学家揭示着自然界的客观规律，开发应用有利于人类利益的技术，去追求人类社会的持续、和谐的发展。但是，理想状态只能是一个无限接近到无法到达的状态，科学和现实社会可能会产生各种各样的冲突和矛盾，科学研究中的伦理道德就成为一个为人们关注的焦点。我们讲科学研究中的伦理与道

德，并不是指科技成果本身有什么伦理道德，而是指科学研究、技术探索过程中的伦理道德，更是指科学研究应用到政治、经济、文化、军事领域之中产生的伦理道德问题。而《反应工程》正是作为科学研究的基础知识学科，必须考虑“伦理”和相关的“道德”问题。

## 2.7. 学习本课程的必要性

《化学反应工程》是化学工程学科的重要组成部分，是化学工程与工艺专业的一门专业必修课。通过本课程的学习，可以正确理解化学反应工程的有关基本概念和理论；理解各概念之间的联系和应用；掌握化学反应工程的基本计算方法；能够理论联系实际，灵活分析和解决实际化工生产和设计中的有关问题。

其教学内容是以化工生产的核心工业化学反应和工业化学反应器为研究对象，有着不可替代的作用。因此，本课程在学习化学反应动力学基本理论、原理和方法的基础上，思考如何将成熟的实验室进行的化学反应应用到工业生产过程中。了解现代化学反应工程的发展动态，关注针对目前严峻的能源问题、环境问题、资源问题化学反应工程所起的作用。因此学习好《化学反应工程》这门课程对化工专业学生有着极其重要必要性和实用性，是其在今后的化工工作中能够独立发现问题、解决问题必然所在。

## 3. 教师简介

### 3.1 教师的职称、学历

讲师，工学博士

### 3.2 教学背景

时间	学校	专业	学历	导师
2014/9 - 2017/7	中国科学院大学	应用化学	博士	导师：陈洪林，张小明
2012/9 - 2014/7	中国科学院大学	应用化学	硕士	导师：陈洪林，张小明
2008/9 - 2012/7	长江大学	化学工程与工艺	学士	导师：尹先清

### 3.3 研究兴趣（方向）

高级氧化技术、氮掺杂多孔碳材料制备与应用、高浓度有机废水处理

## 4. 先修课程

高等数学、大学物理、物理化学、化工原理和化工热力学。

## 5. 课程目标

(1) 培养学生将物理化学、化工原理、化工热力学等学科知识用于化学反应工程学科的综合能力；

(2) 通过本课程的学习，使学生了解化学反应工程学科前沿，理解该学科理论体系，掌握研究方法；

(3) 通过本课程的学习，使学生初步具有实现反应过程最优化的能力以及分析、改进、开发设计反应器的能力。

(4) 培养学生的工程技术经济观，通过对具体的工业化学反应过程的设计和优化，掌握典型工业化学反应过程的选择、设反应器的设计选型计算；

(5) 培养学生了解化工过程基本原理和数学表达方法，并与流程模拟软件相结合，理解软件计算原理和思路，并应用流程模拟软件进行辅助设计和优化。

## 6. 课程内容

反应工程课程授课内容包括绪论、第一章均相单一反应动力学和理想反应器、第二章复合反应与反应器选型、第三章非理想流动反应器、第四章气固相催化反应本征动力学、第五章气固相催化反应宏观动力学以及第六章气固相催化固定床反应器，共七部分内容。

### 6.1 课程的教学大纲

#### 绪论

参考学时：2 学时

- 1.了解化学反应工程学科的任务和范畴；
- 2.了解化学反应工程学科的内容、分类以及研究方法。

#### 第一章 均相单一反应动力学和理想反应器

参考学时：12 学时

- 1.了解化学计量方程、反应程度、转化率、活化能、阿伦尼乌斯方程等基本概念以及建立动力学方程的三种基本方法；
- 2.理解基元反应与质量作用定律，不同级数的不可逆反应中反应时间、转化率与初始浓度之间的关系；
- 3.掌握化学反应速率的表达、反应动力学方程、反应级数、基本反应类型、等温变容过程的膨胀因子、膨胀率及所表达的反应速率方程；
- 4.掌握三种理想反应器的设计方程，以及根据给定任务计算反应器体积。

#### 第二章 复合反应与反应器选型

参考学时：10 学时

- 1.了解循环反应器的特征以及典型复合反应在不同反应器中体积及选择性的比较；
- 2.理解可逆反应、自催化反应、平行反应、连串反应动力学方程特征；
- 3.理解平推流反应器和全混流反应器的并联和串联；
- 4.掌握收率、选择性概念，平行反应和连串反应中温度、浓度、活化能对选择性的影响；
- 5.掌握复合反应的反应动力学方程的表达方法及动力学分析方法。

#### 第三章 非理想流动反应器

参考学时：8 学时

- 1.了解返混对反应过程的影响、宏观流体、微观流体的概念；
- 2.理解停留时间分布的概率函数及特征值，以对比时间为变量的停留时间分布；
- 3.理解凝集流模型、多级混合槽模型、轴向扩散模型的假设及建模思想；
- 4.掌握停留时间分布的实验测定及两种理想反应器的停留时间分布规律；
- 5.掌握几种解决均相反应过程问题的方法，即平推流模型、全混流模型、凝集流模型、多级混合槽模型、轴向扩散模型。

#### 第四章 气固相催化反应本征动力学

参考学时：8 学时

- 1.了解固体催化剂组成、结构以及催化反应过程的特征；
- 2.了解物理吸附、幂函数型本征动力学方程及本征动力学方程的实验测定；
- 3.理解非均相催化反应速率的几种表达式、焦姆金吸附模型、弗鲁德里希吸附模型；
- 4.掌握非均相反应的七大步骤、兰格缪尔模型及双曲本征动力学方程的推理。

#### 第五章 气固相催化反应宏观动力学

参考学时：6 学时

- 1.了解催化剂内各种扩散以及非等温条件下的宏观动力学方程；
- 2.理解扩散判断准则、宏观反应动力学方程的催化剂从特殊形状到任意形状、反应从一级到任意级的假设、推理和求解；
- 3.掌握宏观反应速率及有效扩散，以及等温条件下宏观反应动力学方程。

#### 第六章 气固相催化固定床反应器

参考学时：2 学时

- 1.了解流体在固定床内径向传热传质特征；
- 2.了解固定床反应器的各种类型及特点。

### 6.2 教学重难点

章节	学时安排	教学重点、难点
绪论	2 学时	<b>重点：</b> 化学反应工程学科的内容、分类 <b>难点：</b> 化学反应工程学科的研究方法

<p>第一章 均相单一反应动力学和理想反应器</p>	<p>12 学时</p>	<p><b>重点:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 化学反应工程基本概念;</li> <li>2. 化学反应动力学方程建立;</li> <li>3. 化学反应器设计方程。</li> </ol> <p><b>难点:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 化学反应式计量方程、转化率等基本概念;</li> <li>2. 等温恒容过程反应动力学方程及动力学方程建立的方法;</li> <li>3. 间歇反应器, 平推流反应器, 全混流反应器设计方程。</li> </ol>
<p>第二章 复合反应与反应器选型</p>	<p>8 学时</p>	<p><b>重点:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 复合反应动力学方程表达法;</li> <li>2. 复合反应动力学特征分析;</li> <li>3. 复合反应与反应器选型。</li> </ol> <p><b>难点:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 单一不可逆反应过程与反应器;</li> <li>2. 复合反应 (自催化、可逆、平行、连串反应) 的反应特征;</li> <li>3. 复合反应 (自催化、可逆、平行、连串反应) 的反应器选型。</li> </ol>

<p>第三章 非理想流动反应器</p>	<p>6 学时</p>	<p><b>重点:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.返混的定义以及返混对反应过程的影响;</li> <li>2.流体在反应器中的停留时间分布;</li> <li>3.非理想流动模型(凝聚流模型、多级混合模型、轴向扩散模型)。</li> </ol> <p><b>难点:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.返混与混合的区别以及返混对反应过程的影响;</li> <li>2.停留时间分布规律的实验测定;</li> <li>3.非理想流动模型(凝集流模型、多级混合槽模型、轴向扩散模型)。</li> </ol>
<p>第四章 气固相催化反应本征动力学</p>	<p>8 学时</p>	<p><b>重点:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.气固相催化过程及特征, 反应速率表达;</li> <li>2.固体催化剂选择制备;</li> <li>3.气固相催化反应本征动力学;</li> <li>4.本征动力学方程实验测定。</li> </ol> <p><b>难点:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.非均相催化反应速率的表达;</li> <li>2.非均相催化反应过程;</li> <li>3.兰格缪尔吸附模型;</li> <li>4.双曲型本征动力学方程。</li> </ol>

第五章 气固相催化反应宏观动力学	8 学时	<b>重点:</b> 1. 以颗粒为基准的有效扩散; 2. 西勒模数的物理意义; 3. 任意形状催化剂上等温条件下宏观反应动力学方程。 <b>难点:</b> 1. 球形以及其他形状催化剂等温条件下的宏观动力学方程; 2. 非等温条件下的宏观动力学方程。
第六章 气固相催化固定床反应器	4 学时	<b>重点:</b> 1. 流体在固定床内的流动特性; 2. 固定床催化反应器的特点及类型。 <b>难点:</b> 1. 流体在固定床内的流动特性; 2. 固定床内径向传递。

### 6.3 教学日历

次数	教学、作业类别及内容							
	讲课 (教学大纲分章和题目的名称)	讲课学时	自学学时	习题课、课堂讨论、测验 (写明题目)	实习名称 (写明题目、数量)	课堂作业数	课外作业数	作图、课程设计的名称、数量等
1	<b>0 绪论</b> 1、课程特点、与相关学科的联系、学习方法; 2、课程发展、内容、分类及其研究方法	2	2					
2	<b>1 均相单一反应动力学和理想反应器</b> 1.1 基本概念 1.2 建立动力学方程的方法	2	1				1	
3	1.3 化学反应器基础 1.4 等温条件下理想反应器的设计分析	2	2				1	
4	1.4.1 BR 1.4.2 PFR (1) 特点; (2) 等温理想置换反应器设计方程	2	1				1	

5	1.4.2 PFR (3) 变容过程; (4) 平均停留时间; (5) PFR 特点说明及时间概念对比 1.4.3 全混流反应器设计基础方程	2	1				1	
6	1.5 非等温条件下理想反应器的设计 Chap 1 小结 <b>2 复合反应与反应器选型</b> 复合反应的概念与动力学表达 2.1 单一不可逆反应过程与反应器	2	1				1	
7	2.1.1 PFR 和 CSTR 的比较 2.1.2 理想流动反应器组合 (PFR & CSTR 串并联操作)	2	1				1	
8	2.1.3 不同反应器的组合 2.1.4 循环反应器	2	2				1	
9	2.2 自催化反应特性与反应器选型 2.3 可逆反应特性与反应器选型 2.4 平行反应特性与反应器选型	2	1				1	
10	2.5 连串反应特性与反应器选型 Chap 2 小结	2	2				1	
11	<b>3 非理想流动反应器</b> 3.1 概述 3.2 流体在反应器内的停留时间分布 3.2.1 停留时间分布的定量描述	2	1				1	
12	3.2.2 以对比时间作自变量的停留时间分布 3.2.3 停留时间的实验测定 (1) 阶跃示踪法	2	2				1	
13	3.2.3 停留时间的实验测定 (2) 脉冲示踪法 3.2.4 理想反应器的停留时间分布规律 3.3 非理想流动模型 3.3.1 凝集流模型	2	1				1	
14	3.3.2 多级串联混合槽模型 3.3.3 轴向扩散模型 3.4 均相反应过程的模型法计算小结 Chap 3 小结	2	1				1	
15	<b>4 气固相催化反应本征动力学</b> 4.1 气固相催化过程及其特征 4.2 固体催化剂	2	1				1	
16	4.3 气固相催化反应本征动力学 4.3.1 化学吸附与脱附 4.3.1.1 化学吸附速率的一般表达式 4.3.1.2 兰格缪尔(Langmuir)吸附模型	2	1				1	
17	4.3.1.3 焦姆金吸附模型 4.3.1.4 弗鲁德里希吸附模型 4.3.2 表面化学反应	2	1				1	
18	4.3.3 反应本征动力学 4.4 本征动力学实验测定	2	1				1	

	Chap 4 小结						
19	<b>5 气固相催化反应宏观动力学</b> 5.1 催化剂颗粒内的气体扩散 5.2 气固相催化等温反应的宏观动力学方程	2	1			1	
20	5.2.1 球形催化剂 5.2.2 其它形状催化剂的等温宏观动力学方程	2	1				
21	<b>5.3 非等温过程的宏观动力学</b> 5.3.1 球形催化剂颗粒内的温度分布 5.3.2 非等温条件下的宏观动力学 5.3.3 内扩散对复合反应选择性的影响	2	1			1	
22	<b>5.4 流体与催化剂外表面间的传质传热</b> 5.4.1 流体与催化剂颗粒外表面间的质量传递 5.4.2 流体与催化剂颗粒外表面间的热量传递 5.5 催化剂失活 Chap 5 小结	2	2			1	
23	<b>6 气固相催化固定床反应器</b> 6.1 流体在固定床内的流动特性; 6.2 固定床催化反应器的特点及类型。						
24	归纳、总复习	2				0	

## 7. 课程实施

### 7.1 教学单元一（绪论）

#### 7.1.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 1 周星期二，11-12 节

#### 7.1.2 教学目标

介绍化学反应工程相关的基本知识：

- (1) 化学反应工程的定义；
- (2) 化学反应工程学科的发展；
- (3) 化学反应工程的研究主要内容和研究方法；
- (4) 化学反应工程和其他学科的关系。

#### 7.1.3 教学内容

**知识点：**

- (1) 反应工程研究对象和目的；
- (2) 反应工程的研究内容；
- (3) 反应工程的研究方法；
- (4) 反应工程在工业开发过程中的作用。

**重点：**

- (1) 化学反应工程学科的内容、分类；

**难点：**

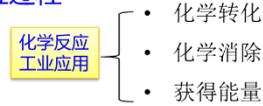
- (1) 化学反应工程的研究方法。

## 7.1.4 教学过程

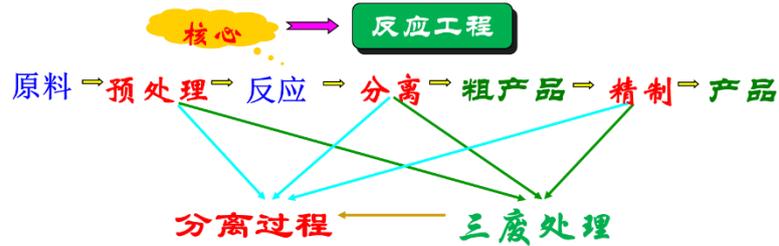
### ➤ 化学反应工程研究对象与主要内容

#### ➤ 化学反应工程研究对象

##### ✓ 工业反应过程



“三传一反”

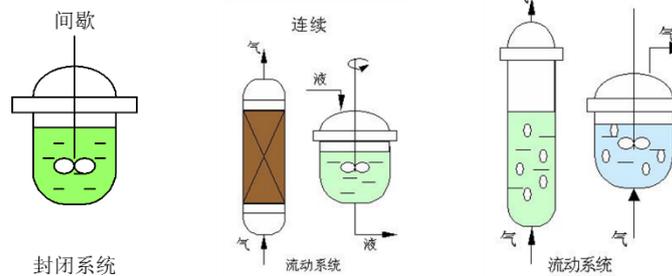


核心: 工业化学反应及工业反应器 → 研究对象

## 化学反应和反应器的分类

### 按操作方式分类

- 间歇操作(反应物料一次性投入反应器，反应结束后再取出的操作方法)
- 连续操作(反应物料连续地通过反应器)
- 半连续操作(一些反应物料是分批地加入或取出，而另一些则是连续流动通过反应器)



## 化学反应和反应器的分类

### 按反应系统涉及的相态分类

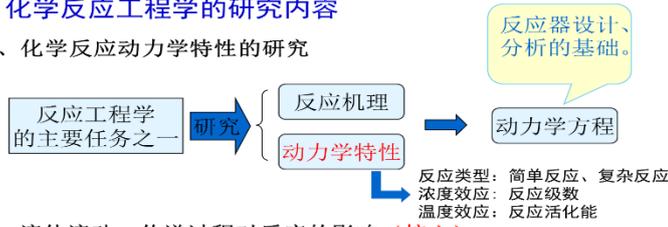
- 均相反应(气相、液相)
- 非均相反应(气—固，气—液，液—液，气—液—固)

### 按传热条件分类

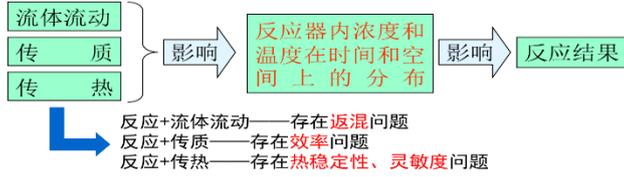
- 等温反应器(反应器维持恒温)
- 绝热反应器(与外界没有热量交换，全部反应热效应使物料升温或降温)
- 其他(与外界没有热量交换，但不等温)

➤ 化学反应工程学的研究内容

1、化学反应动力学特性的研究

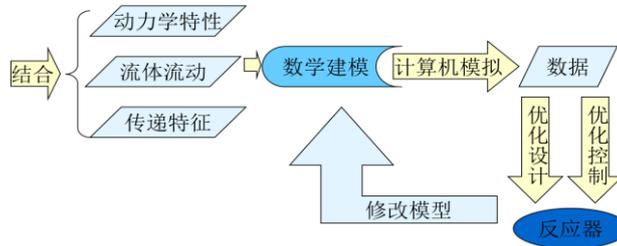


2、流体流动、传递过程对反应的影响 (核心)



➤ 化学反应工程学的研究内容

3、反应器设计计算、过程分析和最佳化



化学反应工程理解为研究“三传一反”的学科，  
是物理化学与化工原理的有机结合

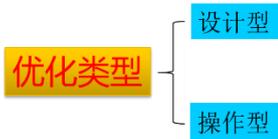
➤ 化学反应工程目的

化学反应工程研究对象: 工业化学反应及工业反应器

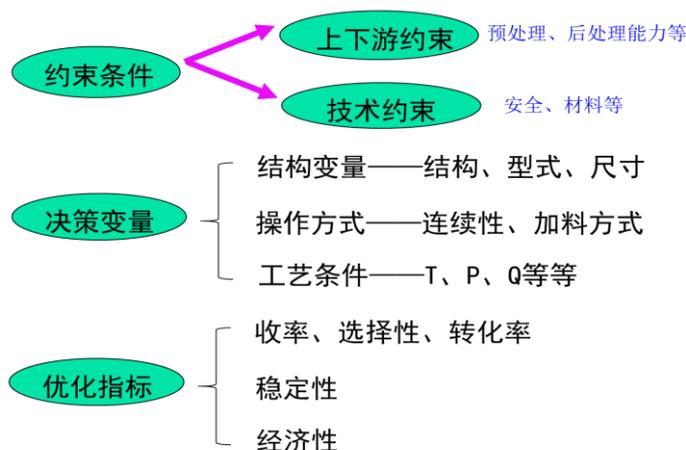
化学反应工程研究目的: 工业化学反应过程优化

**优化**

在一定范围内(约束条件), 选择一组合适的变量,  
是系统对评价标准(优化指标)达到最优



### ✓ 优化三要素



### ➤ 化学反应工程研究方法

#### 一 数学模型法

##### ■ 数学模型：

- 化学反应工程的基本研究方法是**数学模型法**。数学模型法是对复杂的难以用数学全面描述的客观实体，人为地做**某些假定**，设想出一个**简化模型**，并通过**对简化模型的数学求解**，达到利用简单数学方程描述复杂物理过程的目的。
- 是描述反应器内的反应过程，如反应状态、特性及变化规律的一组数学方程。

### 7.1.5 教学方法

- 1、举例法：以典型化工生产过程为例，引出化工过程包含的内容和环节，进而得出工业化学反应过程对化工过程的重要性：三传一反。
- 2、提问法：给出一化工过程，请学生思考并回答其包含的典型化学转化过程，老师结合学生回答讲解；
- 3、对化工过程发展历史，以教师讲解为主。

## 7.2 教学单元二（均相单一反应反应动力学基本概念）

### 7.2.1 教学日期

课程安排：2018-2019学年第二学期；第1周星期日，3-4节

## 7.2.2 教学目标

掌握均相单一反应动力学和理想反应器基本概念

## 7.2.3 教学内容

- (1) 化学反应式与化学反应计量方程；
- (2) 反应程度（反应进度）；
- (3) 转换率；
- (4) 化学反应速率。

重点：

- (1) 化学反应工程基本概念；
- (2) 化学反应动力学方程建立；
- (3) 化学反应器设计方程。

难点：

- (1) 化学反应速率的表达。

## 7.2.4 教学过程

### ► 均相单一反应反应动力学

#### ✓ 基本概念和术语

##### • 均相反应：

参与反应的各化学组份处于同一相（气相或液相）内进行反应  
比如：烃类的高温气相裂解反应，一般的酯化、皂化反应，氢气燃烧、酸碱反应等等

##### • 反应动力学：

研究各种因素如温度、催化剂、反应物组成和压力等对反应速率、反应产物分布的影响，并确定表达这些影响因素与反应速率之间定量关系的速率方程

$$r = f(P, T, c_i)$$

#### ✓ 基本概念和术语

##### ● 反应程度 $\xi$ （反应进度）

$$\Rightarrow \frac{(n_A - n_{A0})}{a_A} = \frac{(n_B - n_{B0})}{a_B} = \frac{(n_R - n_{R0})}{a_R} = \frac{(n_S - n_{S0})}{a_S}$$

※ 任何反应组份的反应量与其化学计量系数之比相同

※ 这一比值可以用来描述反应进行的程度

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i} \quad n_i \text{ 为体系中参与反应的任意组分 } i \text{ 的摩尔数, } \alpha_i \text{ 为其计量系数, } n_{i0} \text{ 为起始时刻组分 } i \text{ 的摩尔数}$$

※ 时间的函数，随反应的进行而不同

※ 积累量，恒大于0

※ 广度量

※ 与反应式的写法有关

$$n_i = n_{i0} + \alpha_i \xi$$

## ✓ 基本概念和术语

### ● 转化率

使用**关键组分A**的转化率来表示反应进行的程度

$$x_A = \frac{\text{转化了的A组分量}}{\text{A组分的起始量}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

※随起始态的不同选择而不同  
※反应式的写法无关  
※广度量  
※最大值为1(100%)

- A必须是反应物；
- 按照化学计量方程计算应当可以完全反应掉（与化学平衡无关）的；
- 如果体系中有多个组分满足上述要求，通常选取**重点关注的、经济价值相对高**的组分定义转化率。

## ✓ 基本概念和术语

### ● 化学反应速率

单位反应体积内**反应程度**随时间的变化率

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

或  $r = \frac{1}{W_{\text{cat}}} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$

或  $r = \frac{1}{V_{\text{cat}}} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{kmol} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$

## ✓ 化学反应动力学方程

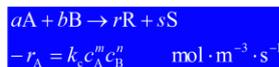
### ● 定义

定量描述**反应速率**与影响反应速率**因素**之间的关系式称为反应动力学方程。

对于**均相反应**而言，反应速率是反应物系**组成、温度和压力**的函数。而反应压力通常可由反应物系的组成和温度通过状态方程来确定，**不是独立变量**。所以主要考虑反应物系**组成和温度**对反应速率的影响。

$$r = f(T, c_i)$$

- 对于不可逆的非基元反应而言



m、n由实验数据确定，与计量系数无关

- 与基元反应的质量作用定律的数学表达式一致
- 有明确的反应级数，表征反应速率对浓度的敏感度
- 数学处理方便，动力学实验设计较容易

$k_c$ 为以浓度表示的**反应速率常数**，随反应级数的不同有不同的因次。一般， $k_c$ 是**温度的函数**，在一般工业精度上，符合**阿累尼乌斯关系**。量纲： $[\text{浓度}]^{1-n} \cdot [\text{时间}]^{-1}$ ，n为总反应级数

## ✓ 基本概念和术语

### ● 反应程度与转化率的关系

$$\zeta = \frac{n_A - n_{A0}}{\alpha_A} \quad x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$
$$x_A = \frac{-\alpha_A}{n_{A0}} \zeta$$

- 任意组分任意时刻的摩尔数

$$n_I = n_{I0} + \frac{\alpha_I}{(-\alpha_A)} n_{A0} x_A = n_{I0} + \alpha_I \zeta$$

	反应进度	转化率
对任一种反应物/产物	反应程度相同	不一定相同
对能够达到的最大值	表示不够明确	表示明确
因次	有	无

## ✓ 基本概念和术语

### ● 化学反应速率的其他表示方法

- 转化率：

$$-r_A = \frac{n_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt} \quad (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \text{一般式}$$

- 浓度：

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt} \quad (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \text{一般式}$$

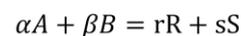
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \text{恒容}$$

## ✓ 化学反应动力学方程

### ● 幂函数型

- 对于基元反应而言

**质量作用定律**：对于**基元反应**，其反应速率与各反应物浓度的**幂的乘积成正比**，其中浓度的**幂的指数**就是反应式中各反应物的**计量系数的绝对值**。



$$(-r_A) = k c_A^\alpha c_B^\beta \quad \alpha, \beta \text{ 等于其各自计量系数}$$

- 对于不可逆的非基元反应而言

$$k_c = k_{c0} e^{-E/RT} \quad \text{阿累尼乌斯关系}$$

$k_{c0}$ ：指前因子，又称频率因子，与**温度无关**，具有和反应速率常数相同的因次

E：活化能， $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ，反映了**反应速率对温度变化的敏感程度**。活化能越大，温度对反应速率的影响越大。其**敏感程度**还与反应温度的水平有关；温度越低，温度的影响也越大

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial(\ln k)}{\partial T} = \frac{E}{RT^2}$$

## 7.2.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.2.6 作业安排

P<sub>36</sub> 5/6/7

## 7.3 教学单元三（均相反应动力学方程的建立）

### 7.3.1 教学日期

课程安排：2018-2019学年第二学期；第2周星期二，11-12节

### 7.3.2 教学目标

- (1) 掌握动力学方程的建立方法
- (2) 了解反应器设计基础

### 7.3.3 教学内容

- (1) 积分法、微分法和最小方差分析法建立动力学方程的基本思路
- (2) 反应器设计基本方程和时间有关概念

### 7.3.4 教学过程

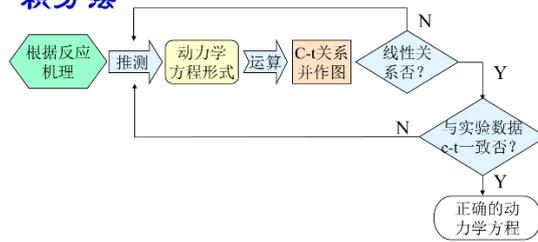
#### ✓ 建立化学反应动力学方程的方法



- (1) 固定T，测定各时刻浓度，得到 $c_i=f(t)$ ，确定反应级数和这个温度下的速率常数；
- (2) 变化T，确定不同温度下的k，得到 $k=f(T)$ ；
- (3) 得到活化能E和指前因子 $k_0$ 。

实验数据的处理方法有：积分法、微分法、最小二乘法。

## 积分法



- 假定动力学方程形式，得到关系 $t=f(c_i)$
- 由测定 $t$ 时刻浓度值得 $t-f(c_i)$
- 做图， $t-f(c_i)$ 过原点时，假定成立，否则重新假定动力学形式
- 利用变温实验数据求活化能 $E$ 和指前因子 $k_0$

反应	速率方程	速率方程积分式
零级反应 $A \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$kt = c_{A0} - c_A = c_{A0}x_A$
一级反应 $A \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$kt = \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \ln \frac{1}{1-x_A}$
二级反应 $2A \rightarrow P$ 或 $A+B \rightarrow P (c_{A0}=c_{B0})$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = \frac{1}{c_{A0}} \left( \frac{x_A}{1-x_A} \right)$
二级反应 $2A \rightarrow P$ 或 $A+B \rightarrow P (c_{A0} \neq c_{B0})$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$	$kt = \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_B c_{A0}}{c_A c_{B0}}$ $= \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \left( \frac{1-x_B}{1-x_A} \right)$
n级反应 $A \rightarrow P$ ( $n \neq 1$ )	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1} (c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n})$ $= \frac{1}{c_{A0}^{n-1} (n-1)} ((1-x_A)^{-1} - 1)$

## (2) 微分法

微分法是根据不同实验条件下在间歇反应器中测得的数据 $c_A-t$ 直接进行处理得到动力学关系的方法。

某反应



$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^n$$

两边取对数，整理得：

$$\lg(-r_A) = \lg\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \lg k + n \lg c_A$$

## 最小方差分析法（解析法）

1. 前述两种方法仅适用于单组分变化体系
2. 使用大量实验数据，配合微分法或积分法，确定一个目标函数进行回归或参数估计
3. 适用于各种复杂方程—多个反应组分，多个反应

$$-r_A = f(k, c_A, c_B, \dots, c_I)$$

假设多种动力学模型形式，多个待定参数，如：

$$-r_A = k c_A^n c_B^m \dots c_I^q$$

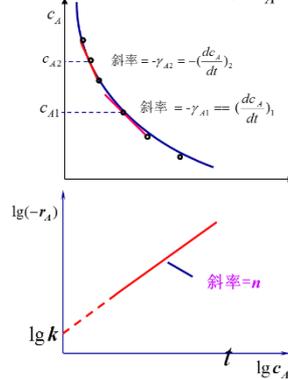
或： $-r_A = \frac{k c_A^n}{(q + R c_B^m)^p}$  等，代入实验数据，调整 $n, m, q, p$ 等待定参数，使 $(-r_A)_{\text{实验}}$ 与 $(-r_A)_{\text{计算}}$ 的方差最小。

步骤:

① 在等温下实验, 得到反应器中不同时间反应物浓度的数据。将这组数据以时间 $t$ 为横坐标, 反应物浓度 $c_A$ 为纵坐标直接作图。

② 在各浓度点测量曲线切线的斜率 $\frac{dc_A}{dt}$ , 由此可得到各浓度下的反应速率 $(-r_A)$ 。

③ 以 $\lg(-r_A)$ 对 $\lg c_A$ 作图, 所得直线斜率即为反应级数 $n$ , 截矩为 $\lg k$ 。



### 7.3.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

### 7.3.6 作业安排

P<sub>37</sub> 10/12

## 7.4 教学单元四（反应器设计基础）

### 7.4.1 教学日期

课程安排: 2018-2019学年第二学期; 第2周星期日, 3-4节

### 7.4.2 教学目标

- (1) 了解反应器设计基础
- (2) 掌握反应器设计基本概念
- (3) 掌握理想反应器定义

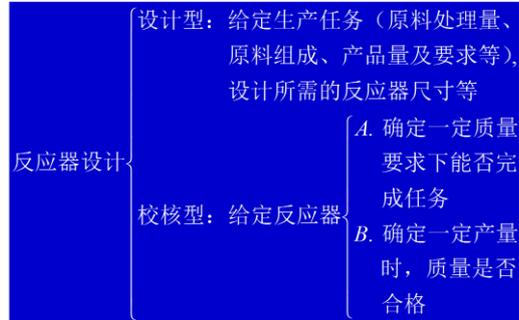
### 7.4.3 教学内容

- (1) 反应器设计基础
- (2) 反应器设计基本概念（返混、空速、空时、停留时间等）
- (3) 理想反应器定义（间歇反应器、CSTR、PFR）

## 7.4.4 教学过程

### 1.3 化学反应器设计基础

#### ➤ 反应器设计类型



### 1.3 化学反应器设计基础

#### ➤ 反应器设计的基础方程



#### 总体衡算方程

$$\sum \text{输入量} - \sum \text{输出量} + \sum \text{与外部交换量} = \sum \text{化学反应生成量} + \sum \text{系统积累量}$$

#### (1) 物料衡算方程

衡算基准：体积元

体积元的特点：具有确定的边界，这些边界围成的体积称为系统体积，在这个系统体积（体积元）内各处的温度、浓度必须均一。

单位时间体积元内物料 A 的输入量 $F_{in}$ mol/s	单位时间体积元内物料 A 的排出量 $F_{out}$ mol/s	单位时间体积元内物料 A 的消失量 $F_r$ mol/s	单位时间体积元内物料 A 的积累量 $F_b$ mol/s
$F_{in}$	$F_{out}$	$F_r$	$F_b$

$$F_{in} - F_{out} - F_r = F_b$$

间歇操作：无进料、无出料  $\therefore F_{in} = F_{out} = 0$

物料衡算方程简化为： $F_r + F_b = 0$

连续、定态操作：系统无物料积累  $\therefore F_b = 0$

物料衡算方程简化为： $F_{in} - F_{out} - F_r = 0$

#### (2) 热量衡算方程

单位时间体积元内物料带入热量 $Q_m$ kJ/s	单位时间体积元内物料带出热量 $Q_{out}$ kJ/s	单位时间体积元内物料与外界交换热量 $Q_a$ kJ/s	单位时间体积元内物料化学反应放出热量 $Q_r$ kJ/s	单位时间体积元内热量积累量 $Q_b$ kJ/s
$Q_m$	$Q_{out}$	$Q_a$	$Q_r$	$Q_b$

$$Q_m - Q_{out} + Q_a + Q_r = Q_b$$

定态操作：系统无热量积累  $\therefore Q_b = 0$

热量衡算方程简化为： $Q_m - Q_{out} + Q_a + Q_r = 0$

定态、绝热操作：系统无热量积累、与外界无热量交换  $\therefore Q_b = Q_a = 0$

热量衡算方程简化为： $Q_m - Q_{out} + Q_r = 0$

### 1.3 化学反应器设计基础

#### ✓ 基本概念

- 宏观流体——以大量分子构成的微元（流体质点）为独立单元流动的流体
- 反应持续时间——在间歇反应器中反应达到一定反应程度或转化率所需时间（不包括辅助时间）
- 停留时间——连续流动反应器中流体微元从反应器入口到反应器出口所经历的时间
- 停留时间分布——进入反应器的流体微元在反应器内停留时间长短不一而形成的分布
- 简单混合——停留时间相同的物料之间的均匀化过程，称之为简单混合

### 1.3 化学反应器设计基础

#### ✓ 基本概念

- 返混——停留时间不同的流体微元之间的混合  
返混与混合的区别：混合是不同空间位置的粒子的混合；返混是时间概念上的混合
- 平均停留时间——连续流动反应器中流体微元从反应器入口到反应器出口所经历时间的平均值
- 空间时间（空时） $\tau$ —反应器有效容积 $V_R$ 与流体入口条件下的体积流率 $V_0$ 之比， $\tau = V_R/V_0$

$$\tau = \frac{V_R}{V_0} = \frac{\text{反应器容积}}{\text{反应器入口处物料的体积流量}}$$

表示处理一个反应器体积的流体所需要的时间，反映的是连续流动反应器的生产强度。

### 1.3 化学反应器设计基础

#### ✓ 基本概念

- 空间速度（空速） $S_V$ ——单位时间内投入到反应器中的物料体积（指入口条件下）与反应器有效容积或催化剂体积之比

$$S_V = \frac{V_0}{V_R} = \frac{\text{反应器入口处物料的体积流量}}{\text{反应器容积}} \quad \text{一般定义}$$

标准空速 用于比较设备生产能力的大小

$$S_V = \frac{V_{NO}}{V_R} = \frac{\text{反应器入口处物料的体积流量}}{\text{反应器容积}}$$

$V_{NO}$ 为进口流体在标准状态（液体为298.15 K，气体为273.15 K,101.3KPa）下的体积流率

### 1.3 化学反应器设计基础

#### ➤ 理想反应器

- ✓ 间歇操作的反应器充分搅拌槽式（又称间歇反应器，BR）

在反应器中物料被充分混合，但由于所有物料均为同一时间进入的，物料之间的混合过程属于简单混合，不存在返混。

- (1) 一次性进料，一次性出料；
- (2) 反应器内各点物料浓度、温度相同；
- (3) 反应器内物料浓度、温度随时间变化，是非定常态过程。

### 1.3 化学反应器设计基础

#### ➤ 理想反应器

- ✓ 平推流反应器（又称理想置换反应器或活塞流反应器，PFR）

在连续流动的反应器内物料允许作径向混合（属于简单混合）但不存在轴向混合（即无返混）

- (1) 连续进料，连续出料；
- (2) 反应物的浓度和温度沿流动方向位置连续变化；
- (3) 与流动方向垂直截面上的反应物的浓度和温度相等，且不随时间变化，是定常态操作过程。

### 1.3 化学反应器设计基础

#### ➤ 理想反应器

- ✓ 全混流反应器（连续操作的充分搅拌槽型反应器，CSTR）

指刚进入反应器的新物料与留存于反应器内的物料能瞬间完全混合的流动状态。特点：返混达到最大程度。

- (1) 连续进料，连续出料；
- (2) 反应器内各点浓度和温度均匀一致，且与出口处相等
- (3) 反应器内浓度和温度不随时间变化，是定常态操作过程。

#### 7.4.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

### 7.5 教学单元五（理想反应器设计方程）

#### 7.5.1 教学日期

课程安排：2018-2019学年第二学期；第3周星期二，11-12节

#### 7.5.2 教学目标

- (1) 掌握三大理想反应器设计方程
- (2) 掌握变容反应过程

#### 7.5.3 教学内容

- (1) 三大理想反应器的基本假设
- (2) 理想反应器设计方程推导

## 7.5.4 教学过程

### 1.3 化学反应器设计基础

#### ► 理想反应器

✓ 间歇操作的充分搅拌槽式反应器（又称间歇反应器，BR）

在反应器中物料被充分混合，但由于所有物料均为同一时间进入的，物料之间的混合过程属于简单混合，不存在返混。

- (1) 一次性进料，一次性出料，待反应达到要求的转化率后，再全部放出反应物料；
- (2) 由于良好的搅拌，反应器内各点物料浓度、温度相同；
- (3) 反应器内物料浓度、温度随时间变化，是非定常态过程。

生产时间：投料、升温（降温）、反应、放料、清洗（清釜）

缺点：辅助操作耗时，劳动强度大等

#### 间歇反应器设计方程

衡算对象：关键组分A

衡算范围：整个反应器容积 $V_R$ ，在 $dt$ 时间内对A作物料衡算

(单位时间流入的物料A的量) - (单位时间内流出的A的量) - (单位时间内反应掉的A的量) = (A在反应器内的积累速度)

$$0 - 0 - (-r_A)V_R = \frac{dn_A}{dt} = n_{A0} \frac{dx_A}{dt}$$



$$t = n_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{V_R(-r_A)}$$

恒容时：

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

这就是间歇反应器的设计方程，表达了在一定操作条件下，为达到所要求的转化率 $x_A$ 所需的反应时间 $t$ 。

#### 间歇反应器设计方程

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

◆ 间歇反应器中，无论是液相或气相，绝大多数为恒容操作，因为在间歇反应过程中不断改变反应体积在技术上有相当的难度而且没有意义。

◆ 恒温、恒压、恒容时  $t \sim x_A$  有关，而与  $V_R$  和  $F_{in}$  无关——即，反应时间只与关键组分初始浓度和要求的转化率有关，而与反应器大小和物料投入量无关。这一特点被经常用于动力学实验研究中。

#### 间歇反应器的设计计算

◆ 反应器分析与设计（设计型/校核型）

✓ 间歇反应器设计过程

给定设计任务，确定反应器尺寸

任务：已知单位时间处理的原料量 $F_{A0}$ 、原料组成 $C_{A0}$ 、达到的产品要求 $x_A$ 、辅助生产时间 $t'$ 、动力学方程 $(-r_A)$ 等。

设计计算出间歇反应器体积。

## 间歇反应器的设计计算

### ✓ 间歇反应器设计过程

(1) 由反应器设计方程，计算反应时间 $t$ ;

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

(2) 计算处理每一批物料所需总时间，即 $t_{\text{总}} = t + t'$

$t'$ 为辅助时间（包括升降温，装卸料，清洗等时间）

(3) 计算要完成生产任务，每批需投放物料总量 $F_A = F_{A0} t_{\text{总}}$ ;

(4) 计算反应器有效容积 $V_R$ ，即每批物料的体积;

$$V_R = \frac{F_A}{C_{A0}} = \frac{F_{A0}}{C_{A0}} (t + t') = v_0 (t + t')$$

## 间歇反应器的设计计算

### ✓ 间歇反应器设计过程

(5) 计算反应器总体积 $V_T$ 。反应器总体积包括有效容积 $V_R$ 、分离空间、辅助部件占有的体积。

通常有效容积占总体积的40%-85%，称为填料系数 $\phi$ ，由生产实际决定。

$$V_T = \frac{V_R}{\phi}$$

## 1.3 化学反应器设计基础

### ➤ 理想反应器

✓ 平推流反应器（又称理想置换反应器或活塞流反应器，PFR）

在连续流动的反应器内物料允许作径向混合（属于简单混合）但不存在轴向混合（即无返混），停留时间相同

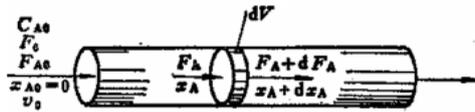
(1) 连续进料，连续出料;

(2) 反应物料的浓度和温度沿流动方向位置连续变化，不随时间改变。

(3) 与流动方向垂直截面上的反应物料的浓度和温度相等，且不随时间变化，是定常态操作过程。

实际生产中对于管径较小、长度较长、流速较大的管式反应器，列管固定床反应器等，常可按平推流反应器处理。

### 等温理想置换反应器设计方程



流入量 = 流出量 + 反应量 + 累积量

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

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

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

$$\ominus dF_A = d[F_{A0}(1 - x_A)] = -F_{A0}dx_A$$

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

### 等温理想置换反应器设计方程

分离变量积分得：

$$\int_0^{x_A} \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

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

$$\therefore \tau = \frac{V_R}{v_0} = c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad \text{通式}$$

若为等温、恒容过程：

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

此方程与间歇式反应器的设计方程相同，主要因为这两类反应器中都不存在返混，从而其反应速率大小不受返混的影响，致使其反应时间类似。所以理想管式反应器在实现生产过程连续化时，本身并未实现生产的任何强化，但是节省了加料、出料时间，并提供了操作和控制的方便。

### (3) 变容反应过程

理想置换反应器是一种连续流动反应器，可以用于液相反应，也可以用于气相反应。

一般情况下，由于液体不可压缩，可看作等容过程。而气体易于压缩，反应前后摩尔数不同的恒压气相反应，反应过程中将存在体积的变化，体积变化会引起反应物浓度发生变化，从而影响反应速度。

体积变化的影响，通过膨胀因子 $\delta_A$ 表征

#### ◆ 膨胀因子 $\delta_A$

化学式  $aA + bB \rightarrow rR + sS$

计量方程  $\sum a_i I = a_A A + a_B B + a_R R + a_S S = 0$

$t=0$ 时:  $n_{A0} \quad n_{B0} \quad n_{R0} \quad n_{S0}$  总mol数  $= \sum_i n_{i0} = n_{T0}$

$t=t$ 时:  $n_A \quad n_B \quad n_R \quad n_S$  总mol数  $= \sum_i n_i = n_t$

$$n_i = n_{i0} + \frac{a_i}{-a_A} n_{A0} x_A$$

$$n_t = n_{T0} + \frac{a_A + a_B + a_R + a_S}{-a_A} n_{A0} x_A = n_{T0} + n_{A0} x_A \sum_i \frac{a_i}{-a_A}$$

$$n_t = n_{T0} + n_{A0} x_A \delta_A$$

膨胀因子定义  $\delta_A = \sum_i \frac{a_i}{-a_A}$

物理意义：关键组分A每消耗1mol引起体系总mol变化的量

$\delta_A > 0$  mol数增加的反应（体积增加）

$\delta_A = 0$  等mol反应（体积不变）

$\delta_A < 0$  mol数减少的反应（体积减小）

#### ◆ 膨胀率 $\varepsilon_A$

膨胀因子只表示了由反应计量关系确定的反应前后的摩尔数变化关系，尚未涉及到体系体积的变化

### ※ 膨胀率定义

表征变容程度的另一参数 $\varepsilon_A$ , 仅适用于物系体积随转化率变化呈线性关系的情况

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

$$\text{定义: } \varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}}$$

### ※ 膨胀率的物理意义

反应物A全部转化为反应物时, 系统体积的变化分率

33

### ※ 恒温恒压下膨胀率的变化

$$PV = nRT \Rightarrow V = V_0 \frac{n_T}{n_{T0}}$$

$$\text{而 } n_T = n_{T0} + n_{A0} x_A \delta_A$$

$$V = V_0 \frac{n_{T0} + n_{A0} x_A \delta_A}{n_{T0}} = V_0(1 + y_{A0} \delta_A x_A)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_A = y_{A0} \delta_A$$

- 反应体系由于反应前后摩尔数不同造成的体积变化, 不仅与 $mol$ 有关, 而且和反应物的初始分率有关—即, 膨胀率 $\varepsilon_A$ 是体系初态A的 $mol$ 分率和反应计量关系的函数
- 变容体系中各物理量之间有着和恒容体系不同的关系

34

### ◆ 变容系统各量之间的相互关系 (关键组分及其转化率)

$$\text{mol浓度 } c_I = \frac{n_I}{V} = \frac{n_{I0} + \frac{a_I}{-a_A} n_{A0} x_A}{V_0(1 + \varepsilon_A x_A)} = \frac{c_{I0} + \frac{a_I}{-a_A} c_{A0} x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

$$\text{mol分率 } y_I = \frac{n_I}{n_T} = \frac{n_{I0} + \frac{a_I}{-a_A} n_{A0} x_A}{n_{T0} + n_{A0} x_A \delta_A} = \frac{y_{I0} + \frac{a_I}{-a_A} y_{A0} x_A}{1 + y_{A0} \delta_A x_A}$$

$$= \frac{y_{I0} + \frac{a_I}{-a_A} y_{A0} x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

以关键组分转化率表示的系统各量关系

35

以转化率表示的组分分压

$$p_I = p y_I$$

$$= p \frac{y_{I0} + \frac{a_I}{-a_A} y_{A0} x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} = \frac{p_{I0} + \frac{a_I}{-a_A} p_{A0} x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

以转化率表示的变容体系反应速率

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

$$= \frac{c_{A0}}{1 + y_{A0} \delta_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{dt}$$

$$= \frac{c_{A0}}{1 + \varepsilon_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{dt}$$

36

### 7.5.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

### 7.5.6 作业安排

P<sub>38</sub> 17/19

## 7.6 教学单元六（非等温条件下的理想反应器设计）

### 7.6.1 教学日期

课程安排：2018-2019学年第二学期；第3周星期日，3-4节

### 7.6.2 教学目标

- (1) 掌握全混流反应器基本假设
- (2) 掌握全混流反应器的设计方程推导
- (3) 了解非等温条件下的理想反应器设计

### 7.6.3 教学内容

- (1) 全混流反应器的设计方程推导
- (2) 非等温条件下的理想反应器设计

### 7.6.4 教学过程

## 1.3 化学反应器设计基础

### ➤ 理想反应器

#### ✓ 全混流反应器（连续操作的充分搅拌槽型反应器，CSTR）

指刚进入反应器的新物料与留存于反应器内的物料能**瞬间完全混合**的流动状态。特点：**返混达到最大程度**。

- (1) 连续进料，连续出料；
- (2) 反应器内各点浓度和温度均匀一致，且与**出口处相等**
- (3) 反应器内浓度和温度不随时间变化，是**定常态操作过程**。
- (4) 多用于均相液相反应，且**反应物浓度要求维持在较低的情况下**。

## 全混流反应器设计方程

衡算对象：关键组分A

衡算范围：整个反应器容积 $V_R$

流入量 = 流出量 + 反应量 + 累积量

$$F_{A0} \quad F_A \quad (-r_A)V_R \quad 0$$

$$F_{A0} = F_A + (-r_A)V_R \implies F_{A0} - F_A = F_{A0}x_{Af} = (-r_A)V_R$$

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{V_R}{v_0 c_{A0}} = \frac{\tau}{c_{A0}} = \frac{x_{Af}}{(-r_A)} \implies \tau = \frac{c_{A0} x_{Af}}{(-r_A)}$$

恒容过程:

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_{Af}}{(-r_A)}$$



### 三种反应器等温基础设计方程

BR	通式:	$t_r = n_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)V_R}$
	恒容:	$t_r = C_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = - \int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{(-r_A)}$
PFR	通式:	$\tau = \frac{V_R}{V_0} = c_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$
	恒容:	$\tau = \frac{V_R}{V_0} = - \int_{c_{A0}}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{(-r_A)} = \int_{c_{Af}}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{(-r_A)}$
CSTR	通式:	$\tau = \frac{V_R}{V_0} = c_{A0} \frac{x_{Af} - x_{A1}}{(-r_A)_f}$
	恒容:	$\tau = \frac{V_R}{V_0} = \frac{c_{A1} - c_{Af}}{(-r_A)_f}$

### (3) 理想混合反应器的平均停留时间 (恒温恒压)

理想混合反应器内的物料微元体的停留时间变化很大, 有的很长, 有的很短, 平均值计算如下:

定义式:  $\bar{t} = \frac{V_R}{V}$

而  $V = V_0(1 + \varepsilon_A x_{Af})$

$$\implies \bar{t} = \frac{V_R}{V_0(1 + \varepsilon_A x_{Af})} = \frac{\tau}{(1 + \varepsilon_A x_{Af})}$$

其中,  $\tau = \frac{V_R}{V_0}$ , 空间时间

## 1.5 非等温条件下理想反应器的设计

- ◆1 确定反应温度随反应进度的变化关系
- ◆2 体系供热或移热的负荷
- ◆3 设计适宜的操作温度线

总式：体积元内  $Q_{in}-Q_{out} + Q_u + Q_r = Q_b$

准则：体系获得热量为“+”，体系输出热量为“-”

in—物料代入热；out—物料带出热；

u—体系与环境热量交换；r—反应热；b—积累热

$$\Delta H_r = \sum_i H_{\text{产物}} - \sum_i H_{\text{反应物}} \begin{cases} > 0 & \text{吸热反应} \\ < 0 & \text{放热反应} \end{cases}$$

41

### 1.5.1 间歇反应器的热量衡算

体积元： $V_R$

总式： $Q_{in}-Q_{out} + Q_u + Q_r = Q_b$

$$\begin{bmatrix} \text{单位时间体} \\ \text{积元内物料} \\ \text{带入热量} \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{单位时间体} \\ \text{积元内物料} \\ \text{带出热量} \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{单位时间体} \\ \text{积元内物料} \\ \text{与外界交换热} \\ KA(T_w - T) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{单位时间体} \\ \text{积元内物料化学} \\ \text{反应放出热量} \\ (-r_A)V_R(-\Delta H_r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{单位时间体} \\ \text{积元内热量} \\ \text{积累量} \\ V_R \rho C_p \frac{dT}{dt} \end{bmatrix}$$

整理得：

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho C_p} \left( \frac{KA}{V_R} (T_w - T) + (-r_A)(-\Delta H_r) \right) \quad w - \text{换热介质}$$

以一级反应为例： $-r_A = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_A$  代入

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho C_p} \left( \frac{KA}{V_R} (T_w - T) + \left( k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_A \right) (-\Delta H_r) \right)$$

42

### 讨论

- ◆1 高度非线性；
- ◆2 如要等温，就要求  $dT/dt=0$

$$\text{前提：} \frac{KA}{V_R} (T_w - T) + (-r_A)(-\Delta H_r) = 0 \Rightarrow T_w = T - \frac{V_R}{KA} (-r_A)(-\Delta H_r)$$

因  $dT/dt=0$ ，冷却介质温度必须随时间调整，工业反应器实现等温操作是非常困难的！

- ◆3 设计计算复杂（以恒容一级反应为例）

$$\begin{cases} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho C_p} \left( \frac{KA}{V_R} (T_w - T) + (-r_A)(-\Delta H_r) \right) \\ -r_A = k_0 e^{-E/RT} c_A \end{cases}$$

初始条件 (IC) :  $t=0, T=T_0, c_A=c_{A0}$

43

这仅仅是一级不可逆反应在间歇反应器中的温度变化规律。涉及到非等温的反应器其复杂程度可见一斑

### 非等温间歇反应器设计方程（忽略 $\Delta p$ 时）

$$\begin{cases} \text{动力学方程} & -r_A = (-a_A)kf(x_A) \\ \text{物料衡算方程} & \frac{\partial x_A}{\partial t} = \frac{(-r_A)V_R}{n_{A0}} \quad (\text{page58}) \\ \text{热量衡算方程} & \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho C_p} \left( \frac{KA}{V_R} (T_w - T) + (-r_A)(-\Delta H_r) \right) \end{cases}$$

44

### 1.5.2 平推流反应器的热量衡算

体积元:  $dV_R$ , 长度  $dl$

总式: 体积元内  $Q_{in}-Q_{out}+Q_u+Q_r=Q_b$

$$\left[ \begin{array}{c} \text{物流携入} \\ \text{热量} \\ Gc_p T \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{物流携出} \\ \text{热量} \\ Gc_p (T+dT) \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{反应器与环} \\ \text{境的热交换} \\ Km_d T (T_w - T) dl \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{反应} \\ \text{热效应} \\ (-r_A) \chi (-\Delta H_r) dV_R \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{积累量} \\ 0 \end{array} \right]$$

整理得:

$$-Gc_p dT + Km_d T (T_w - T) dl + (-r_A) \chi (-\Delta H_r) A_T dl = 0$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{1}{Gc_p} ((-r_A) \chi (-\Delta H_r) A_T + Km_d T (T_w - T))$$

35

### 非等温平推流反应器设计方程 (忽略 $\Delta p$ 时)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{动力学方程} \quad -r_A = (-a_A) k f(x_A) \\ \text{物料衡算方程} \quad \frac{\partial x_A}{\partial l} = \frac{(-r_A) A_T}{c_{A0} V_0} \quad (\text{page 64}) \\ \text{热量衡算方程} \quad \frac{\partial T}{\partial l} = \frac{1}{Gc_p} ((-r_A) \chi (-\Delta H_r) A_T + Km_d T (T_w - T)) \end{array} \right.$$

36

### 1.5.3 全混流反应器的热量衡算

体积元:  $V_R$

总式: 体积元内  $Q_{in}-Q_{out}+Q_u+Q_r=Q_b$

在定常态下以整个反应器进行热量衡算:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{物流携} \\ \text{入热量} \\ Gc_p T_1 \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{物流携} \\ \text{出热量} \\ Gc_p T_2 \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{反应器与环} \\ \text{境的热交换} \\ KA(T_w - T_2) \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{反应器内反} \\ \text{应的热效应} \\ (-r_A) \chi (-\Delta H_r) V_R \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{积累量} \\ 0 \end{array} \right]$$

$$\text{整理得: } Gc_p(T_1 - T_2) + KA(T_w - T_2) + (-r_A) \chi (-\Delta H_r) V_R = 0$$

$$T_w = T_2 - \frac{1}{KA} [Gc_p(T_1 - T_2) + (-r_A) \chi (-\Delta H_r) V_R]$$

- 定常态下, 既不随时间又不随位置变化
- 此方程将用于讨论全混流反应器的热稳定性
- 如果考虑非定常态, 积累项将不为 0

37

### 非等温全混流反应器设计方程 (忽略 $\Delta p$ 时)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{动力学方程} \quad -r_A = (-a_A) k f(x_A) \\ \text{物料衡算方程} \quad \frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{x_{A2} - x_{A1}}{(-r_A)_2} \\ \text{热量衡算方程} \quad T_w = T_2 - \frac{1}{KA} [Gc_p(T_1 - T_2) + (-r_A) \chi (-\Delta H_r) V_R] \end{array} \right.$$

38

## 7.6.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.6.6 作业安排

P<sub>39</sub> 21/24

## 7.7 教学单元七（第一章总结）

### 7.7.1 教学日期

课程安排：2018-2019学年第二学期；第4周星期二，11-12节

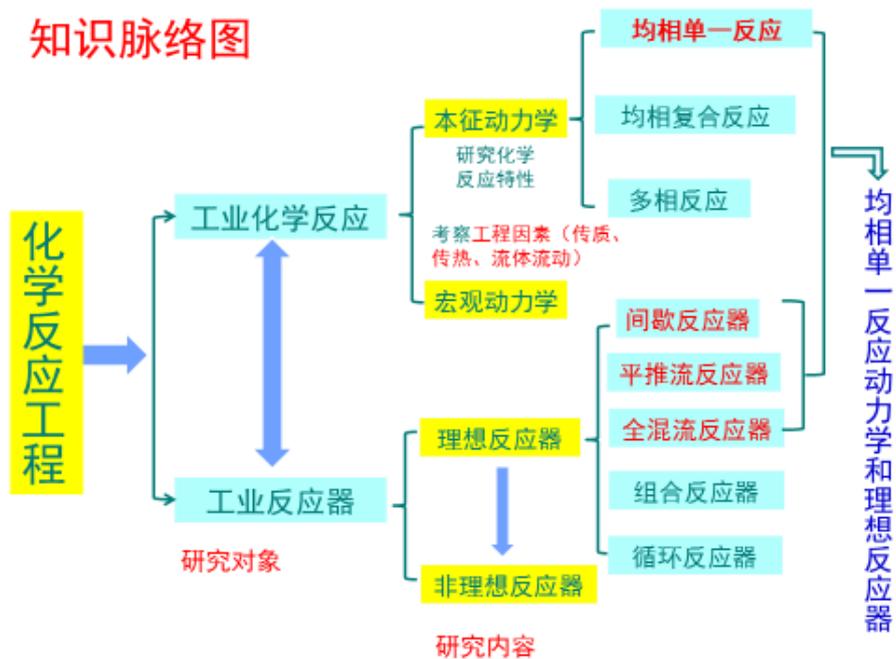
### 7.7.2 教学目标

- (1) 掌握第一章知识脉络
- (2) 熟悉典型例题的讲解

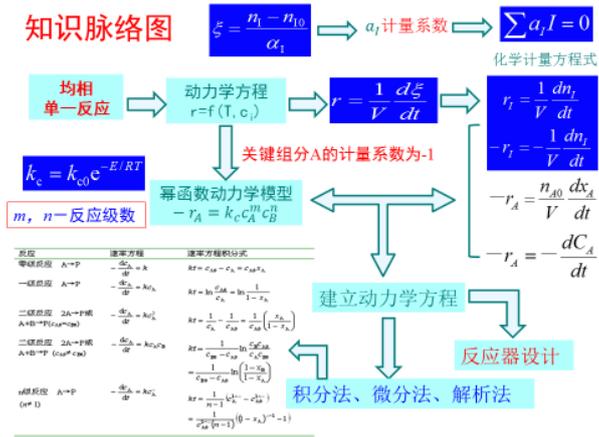
### 7.7.3 教学内容

- (1) 对第一章知识进行梳理
- (2) 典型例题讲解

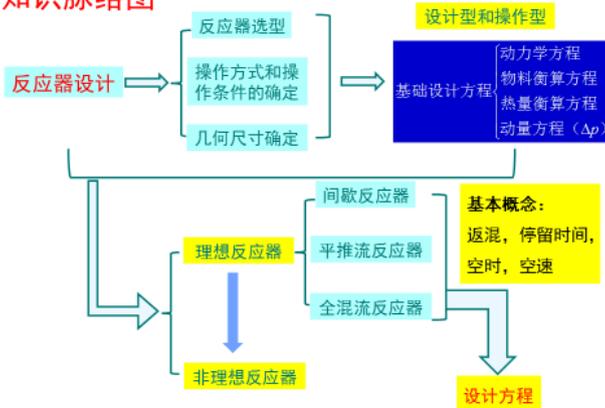
### 7.7.4 教学过程



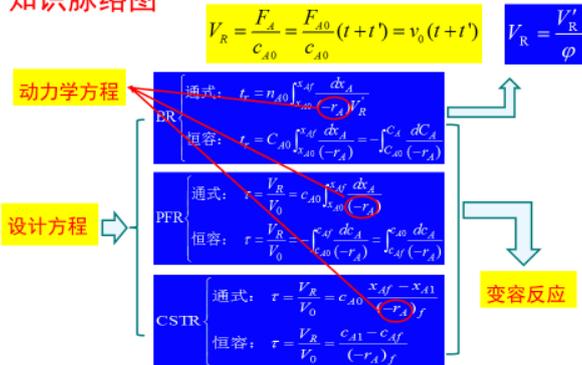
### 知识脉络图



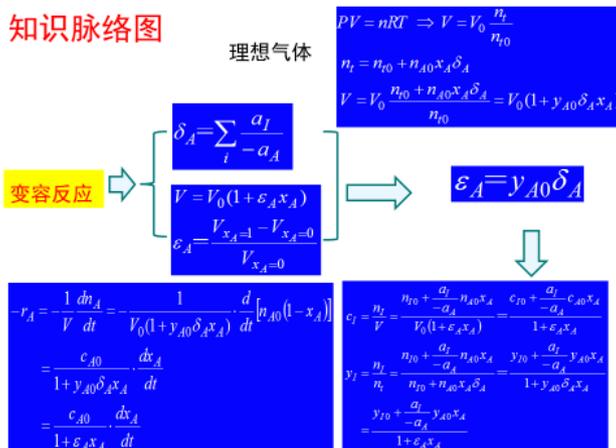
### 知识脉络图



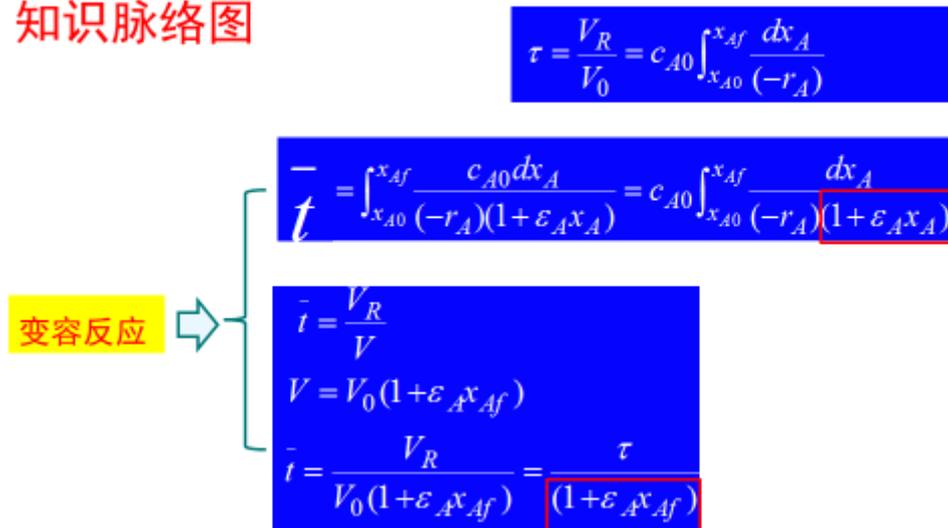
### 知识脉络图



### 知识脉络图



## 知识脉络图



### 7.7.5 教学方法

2、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.8 教学单元八（复合反应及反应器选型）

### 7.8.1 教学日期

课程安排：2018-2019学年第二学期；第4周星期日，3-4节

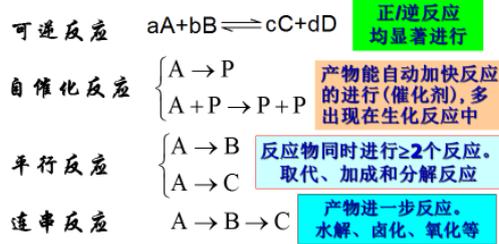
### 7.8.2 教学目标

- (1) 熟悉复合反应的基本类型
- (2) 熟悉 PFR 和 CSTR 两种反应器的体积比较
- (3) 组合反应器

### 7.8.3 教学内容

- (1) 复合反应讲解
- (2) PFR 和 CSTR 两种反应器的体积比较分析

## 7.8.4 教学过程



复合反应中组分生成速率的求取：组分I的生成速率等于其在各个反应中的生成速率的代数和：

对  $A \rightarrow P$  的  $n$  级不可逆等温操作反应

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

动力学方程： $-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = kC_A^n = kC_{A0}^n \left( \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \right)^n$

设计方程

物料衡算方程： $\begin{cases} PFR & \tau_p = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)^n}{1-x_A} dx_A \\ CSTR & \tau_m = \frac{x_A}{kC_{A0}^{n-1}} \left( \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n \end{cases}$   $\tau = \frac{c_{A0} x_A}{(-r_A)}$

当初始条件和反应温度相同时

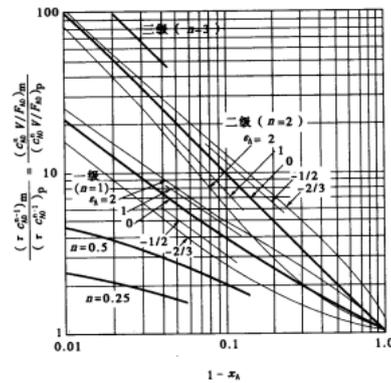
$$\frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{(V_R)_m}{(V_R)_p} = \frac{x_A \left( \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n}{\int_0^{x_A} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)^n}{1-x_A} dx_A} \rightarrow \begin{cases} n=1 & \frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{x_A(1-x_A)}{-\ln(1-x_A)} \\ n \neq 1 & \frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{x_A(1-x_A)^n}{[(1-x_A)^{1-n} - 1](n-1)} \end{cases}$$


图 2-2  $n$  级反应在简单反应器中性能比较

如何根据生产任务的要求和化学反应的动力学特性选取或组合适宜类别的化学反应器？

### 分析与讨论

(1) 当  $(V_R)_m = (V_R)_p$  时，由于  $PFR$  推动力大于  $CSTR$ ，所以存在  $(x_A)_m < (x_A)_p$

(2) 随  $x_A$  增加，返混程度增加

$\Rightarrow x_A \rightarrow 0, (V_R)_m / (V_R)_p \rightarrow 1;$

$\Rightarrow x_A \rightarrow 1, (V_R)_m / (V_R)_p \rightarrow +\infty$

(3)  $x_A$  一定，随  $n$  增加， $(V_R)_m / (V_R)_p$  增加，

但对于零级反应 ( $n=0$ )， $(V_R)_m / (V_R)_p = 1$

(4) 相对于恒容过程 ( $\varepsilon_A=0$ )

当  $\varepsilon_A > 1$  时，随  $\varepsilon_A$  增加， $(V_R)_m / (V_R)_p$  增加，且大于  $\varepsilon_A=0$  时的对应值；当  $\varepsilon_A < 0$  时，随  $\varepsilon_A$  增加， $(V_R)_m / (V_R)_p$  增加，但小于  $\varepsilon_A=0$  时的对应值

## 结论

确定反应器型式不仅要考虑转化率的高低，还要考虑到反应级数的大小！对于反应级数比较大的反应过程，若要求的转化率比较高，就应当选取PFR反应器，对于只能采用釜式反应器（CSTR）的情况，则应采用多釜串联操作方式（近PFR方式操作），工业上比较经济的串联釜数为3~4个

### 2.1.2 理想流动反应器组合

#### 2.1.2.1 理想流动反应器的串联操作

##### ◆ 1 PFR串联操作

☒ 提高反应转化率

☒ 示意图



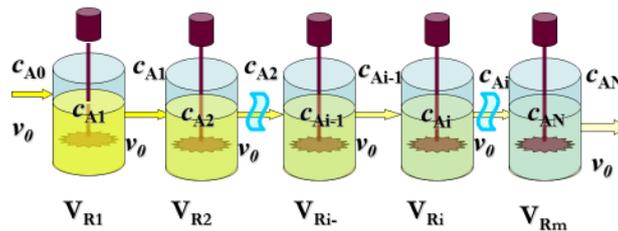
单个反应器: 
$$\frac{V_{Ri}}{F_{A0}} = \frac{\tau_i}{c_{A0}} = \int_{x_{A,i-1}}^{x_{A,i}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

N个反应器串联: 
$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \sum \frac{V_{Ri}}{F_{A0}} = \sum \int_{x_{A,i-1}}^{x_{A,i}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{x_{AN}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

☒ 由于平推流反应器不存在返混，串联相当于反应器的延长，相当于反应体积的简单增加

### 多级全混釜的串联及优化

#### 1. 结构及操作



特点:

- (1) 每一个釜都满足全混流假设;
- (2) 釜与釜之间为管道连接，可认为不存在返混，相当于活塞流。

#### 2. 基础设计方程

对第*i*釜作物料衡算:

流入量 = 流出量 + 反应量 + 累积量

$$F_{A,i-1} - F_{Ai} - (-r_{Ai})V_{Ri} = 0$$

$$F_{A0}(1 - x_{A,i-1}) = F_{A0}(1 - x_{Ai}) + (-r_{Ai})V_{Ri}$$

$$F_{A0}(x_{Ai} - x_{A,i-1}) = (-r_{Ai})V_{Ri} \implies v_0 c_{A0} (x_{Ai} - x_{A,i-1}) = (-r_{Ai})V_{Ri}$$

$$\tau_i = \frac{V_{Ri}}{v_0} = \frac{c_{A0}(x_{Ai} - x_{A,i-1})}{(-r_{Ai})} \approx \frac{\text{恒V}}{(-r_{Ai})} \frac{c_{A,i-1} - c_{A,i}}{(-r_{Ai})}$$

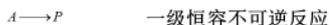
对于N釜串联操作的系统，总空间时间

$$\text{总空时: } \tau = \sum_{i=1}^N \tau_i \quad \text{总反应器体积: } V_R = \sum_{i=1}^N V_{Ri}$$



### 3. 多釜串联反应器的计算

(1) 解析法



第1个釜:

$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{(-r_{A1})} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{k_1 c_{A1}} \Rightarrow \frac{c_{A1}}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1 \tau_1}$$

第2个釜:

$$\tau_2 = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{(-r_{A2})} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{k_2 c_{A2}} \Rightarrow \frac{c_{A2}}{c_{A1}} = \frac{1}{1 + k_2 \tau_2}$$

第3个釜:

$$\tau_3 = \frac{c_{A2} - c_{A3}}{(-r_{A3})} = \frac{c_{A2} - c_{A3}}{k_3 c_{A3}} \Rightarrow \frac{c_{A3}}{c_{A2}} = \frac{1}{1 + k_3 \tau_3}$$

第N个釜:

$$\tau_N = \frac{c_{A_{N-1}} - c_{AN}}{(-r_{AN})} = \frac{c_{A_{N-1}} - c_{AN}}{k_N c_{AN}} \Rightarrow \frac{c_{AN}}{c_{A_{N-1}}} = \frac{1}{1 + k_N \tau_N}$$

$$\frac{c_{AN}}{c_{A0}} = \frac{1}{(1 + k_1 \tau_1)(1 + k_2 \tau_2) \cdots (1 + k_N \tau_N)}$$

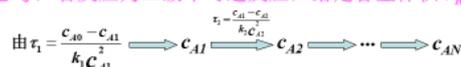
由以上可知, 给定各釜体积  $V_{Ri}$ , 即可算出达到一定转化率所需串联的釜数  $N$ , 也可确定各釜的出口转化率。

若各釜的温度与体积均相等, 即:  $k_1 = k_2 = \cdots = k_N = k, \tau_1 = \tau_2 = \cdots = \tau_N$

$$\frac{c_{AN}}{c_{A0}} = \frac{1}{(1 + k \tau)^N} \Rightarrow X_{AN} = X_{A0} = 1 - \frac{1}{(1 + k \tau)^N}$$

只可用于一级不可逆反应, 在均相、等温恒容条件下, 在  $N$  个有效容积相同的多釜串联反应器的釜数  $N$  及转化率  $X_{AN}$  的计算。

思考: 若反应为二级不可逆反应, 给定各釜体积  $V_{Ri}$ , 如何求  $c_{AN}$ ?



#### 2.1.2.2 理想流动反应器的并联操作

##### ◆ 1 PFR 并联操作

☒ 提高生产/处理能力

☒ 如何使  $x_{Aj}$  达到最大或使反应器总体积最小?

Eg.: 两个 PFR 并联

反应器总体积:  $V_R = V_{R1} + V_{R2}$

物料流量:  $V_0 = V_{01} + V_{02}$

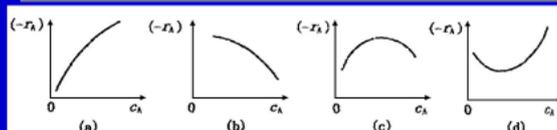
PFR 设计方程:  $\tau = V_R / V_0 = c_{A0} \int_0^{x_A} [1/(-r_A)] dx_A$

结论:  $\tau_1 = \tau_2$

流量分配:  $V_{R1} \cdot V_{R2} = V_{01} \cdot V_{02}$

##### ◆ 2 CSTR 并联操作结论及流量分配同上

#### 2.1.3 不同反应器的组合



宜采用 PFR

宜采用 CSTR

先 CSTR 后 PFR

先 PFR 后 CSTR

PFR + CSTR

CSTR + PFR

CSTR + PFR

PFR + CSTR

A + B + C

C + B + A

C + B + A

A + B + C

给定三种反应器: A-PFR; B-小 CSTR; C-大 CSTR

## 7.8.5 教学方法

3、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.9 教学单元九（循环反应器）

### 7.9.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 5 周星期二，11-12 节

### 7.9.2 教学目标

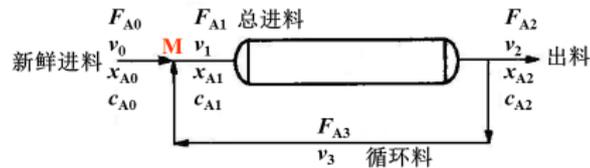
- (1) 熟悉循环反应器的基本假设
- (2) 熟悉循环反应器的设计方程推导

### 7.9.3 教学内容

- (1) 循环反应器的基本假设、基本概念
- (2) 循环反应器的设计方程推导

### 7.9.4 教学过程

#### 循环操作的平推流反应器（循环反应器）



假设：① 反应器内为平推流流动；

② 循环管线内不发生化学反应；

③ 整个体系处于定常态操作。

应用：

自催化反应、生化反应、某些自热反应。

#### 1. 循环比 $\beta$

$$\beta = \frac{v_3}{v_2} = \frac{F_{A3}}{F_{A2}}$$

#### 2. 设计方程

$$V_R = F'_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

$F'_{A0}$ : 反应器入口处以无产物计的组分 A 的摩尔流率，包括入口处未转换的 A 和已转换的 A。

$$F'_{A0} = F_{A0} + \beta F_{A0} = (1 + \beta) F_{A0}$$

$$F_{A1} = F'_{A0}(1 - x_{A1}) \quad \text{或} \quad x_{A1} = \frac{F'_{A0} - F_{A1}}{F'_{A0}}$$

对整个反应体系而言:  $F_{A2} = F_{A0}(1 - x_{A2})$

对M点作物料衡算:

$$F_{A1} = F_{A0} + F_{A3} = F_{A0} + \beta F_{A2} = F_{A0} + \beta F_{A0}(1 - x_{A2})$$

$$= F_{A0}(1 + \beta - \beta x_{A2})$$

由 $x_{A1}$ 定义式:

$$F_{A1} = F'_{A0}(1 - x_{A1}) = (1 + \beta)F_{A0}(1 - x_{A1})$$

$$F_{A0}(1 + \beta - \beta x_{A2}) = (1 + \beta)F_{A0}(1 - x_{A1})$$

$$\Rightarrow x_{A1} = \frac{\beta}{1 + \beta} x_{A2}$$

将上述各项代入设计方程:

$$V_R = F_{A0}(1 + \beta) \int_{\frac{\beta}{1 + \beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad \text{或者} \quad \tau = \frac{V}{V_0} = C_{A0}(1 + \beta) \int_{\frac{\beta}{1 + \beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

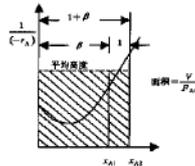


图 3.3.4 循环反应器图解

讨论:

$$(1) \quad \beta \rightarrow 0: \quad x_{A1} \rightarrow 0$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{V}{v_0 C_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{x_{A2}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

这一结果与PFR设计式完全相同, 即相当于平推流。

$$(2) \quad \beta \rightarrow \infty: \quad x_{A1} = \frac{\beta}{1 + \beta} x_{A2} \rightarrow x_{A2}$$

可以认为,  $(-r_A)$  为一定值, 为出口转化率 $x_{A2}$ 下的反应速率。

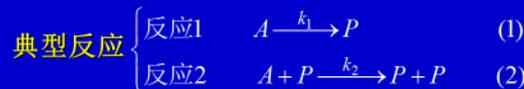
$$\frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{1 + \beta}{-r_A} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} dx_A = \frac{1 + \beta}{-r_A} (x_{A2} - \frac{\beta}{1 + \beta} x_{A2}) = \frac{x_{A2}}{-r_A}$$

这一结果与CSTR设计式完全相同, 即相当于全混流。

(3) 当 $0 < \beta < \infty$ 时, 反应器属于非理想流动反应器。

一般, 当 $\beta \geq 25$ 时, 整体上可看作CSTR

## 2.2 自催化反应特性与反应器选型



过程实质: 反应产物对反应起到催化作用, 产物可以加快反应进行

- $k_2$ 远大于 $k_1$ 。多出现在生化反应中
- 反应起始时, 只有A, 没有P, 第二个反应无法进行, 一旦体系中有了P, 反应速率大大加快, 直到A的减少使反应速率下降

**特点:** 在一定区域内, 反应速率随着反应进行而加快, 显示出负反应级数的特性。

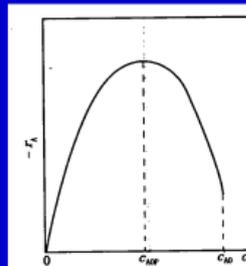
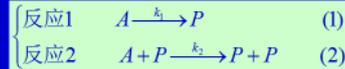


图 2-9 自催化反应的反应速度  $r_A$  与  $c_A$  关系

**A的总消耗速率**



$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = (-r_{A1}) + (-r_{A2}) = k_1 c_A + k_2 c_A c_P$$

**如何以积分形式表达? (等mol、恒容)**

$$c_{A0} + c_{P0} = c_A + c_P \equiv c_0 \quad (\text{const.})$$

代入微分式得

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A (c_{A0} + c_{P0} - c_A)$$

分离变量积分得 ( $t \in [0, t]$ ;  $c_A \in [c_{A0}, c_A]$ )

$$k_2 (c_{A0} + c_{P0}) = \ln \frac{c_{A0}}{c_A} + \ln \frac{k_1 + k_2 c_P}{k_1 + k_2 c_{P0}}$$

**反应物浓度多大时可以获得最快的反应速率?**

根据求极值原理, 将动力学方程式积分结果对 $c_A$ 求导得

$$\frac{\partial(-r_A)}{\partial c_A} = \frac{\partial(k_1 c_A + k_2 c_A (c_{A0} + c_{P0} - c_A))}{\partial c_A}$$

$$\Rightarrow (c_A)_{op} = \frac{k_1 + k_2 (c_{A0} + c_{P0})}{2k_2}$$

此时的反应速率可由 $(c_A)_{op}$ 求得

## 7.9.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.10 教学单元十 (自催化反应及可逆反应)

### 7.10.1 教学日期

课程安排: 2018-2019 学年第二学期; 第 5 周星期日, 3-4 节

### 7.10.2 教学目标

- (1) 熟悉自催化反应反应器选型
- (2) 熟悉循环反应器的设计方程推导
- (3) 掌握可逆反应基本概念

### 7.10.3 教学内容

- (1) 循环反应器的基本假设、基本概念
- (2) 循环反应器的设计方程推导

(3) 可逆反应基本概念

7.10.4 教学过程

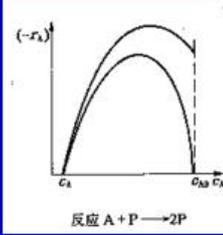
### (1) PFR与CSTR选择

**低转化率时**  
CSTR优于PFR

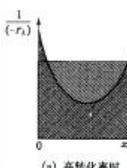
**高转化率时**  
PFR 优于 CSTR, 但必须有产物P的存在, 否则用PFR是不适宜的, 可采用循环反应器

图 (a)  $x_A$  足够高, PFR更为适宜

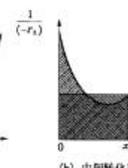
图 (c)  $x_A$  比较低, CSTR优于PFR



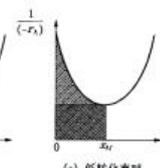
反应  $A + P \rightarrow 2P$



(a) 高转化率时



(b) 中间转化率时



(c) 低转化率时

---

### (2) 循环反应器

循环反应器可以表现出介于平推流反应器和全混流反应器之间的性能, 对于自催化反应, 循环反应器或许更加适合。由循环反应器计算公式:

**基础设计方程** 
$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{V_R}{V_0 C_{A0}} = (1 + \beta) \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2} (-r_A)}$$

当  $\beta = 0$  时为 PFR, 当  $\beta \rightarrow \infty$  接近 CSTR,  
一般当  $\beta \geq 25$  时, 可按 CSTR 处理

**最佳循环比下,  $V_R$  最小**

即满足  $\frac{d[V_R / (V_0 C_{A0})]}{d\beta} = 0$  时的  $\beta$  值, 使  $V_R$  最小

---

#### 最佳循环比的求算

$$\frac{d\left(\frac{V_R}{V_0 C_{A0}}\right)}{d\beta} = \frac{d\left((1 + \beta) \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2} (-r_A)}\right)}{d\beta}$$

$$= (1 + \beta) \left( \frac{-1}{(-r_A) \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}} \times \frac{x_{A2}}{(1 + \beta)^2} \right) + \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2} (-r_A)} = 0$$

$$\ominus \frac{\beta}{1 + \beta} x_{A2} = x_{A1}$$

$$\therefore \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{x_{A2}}{(1 + \beta)(-r_A)_{x_{A1}}}$$

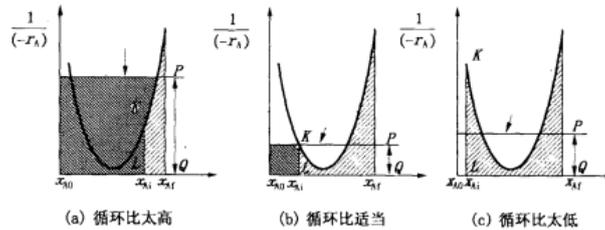
$$\int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \times \frac{x_{A2}}{(1+\beta)} = \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \times \frac{x_{A2}(1+\beta-\beta)}{(1+\beta)}$$

$$= \frac{x_{A2}}{(-r_A)_{x_{A1}}} \left(1 - \frac{\beta}{1+\beta}\right) = \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \left(x_{A2} - \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}\right)$$

$$= \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} (x_{A2} - x_{A1})$$

即:  $\frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} = \frac{\int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}}{x_{A2} - x_{A1}}$

意义: 最佳循环比应使反应器进口物料的反应速率的倒数等于反应器内反应速率倒数的平均值

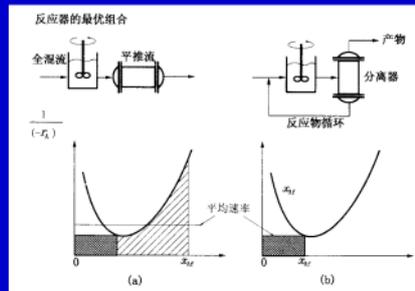


$$x_{A1} = \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0}(1+\beta) \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2} - r_A}$$

### (3) 反应器组合

目的: 使反应过程大部分控制在最高速率点或接近最高速率点进行



### 2.3 可逆反应特性与反应器选型

概念: 在工业生产条件下, 正、逆反应均同时显著进行的反应

例子: 氨的合成、甲醇的合成、芳烃烷基化等

化学反应方程式:  $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS$

#### ◆ 可逆反应动力学方程

$$\text{净速率 } r = r_{\text{正}} - r_{\text{逆}}$$

$$= r_1 - r_2 = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$$

$$= k_{10} e^{-E_1/RT} f(x_A) - k_{20} e^{-E_2/RT} g(x_A)$$

此外  $\ominus r \geq 0$

$$\therefore k_1 f(x_A) \geq k_2 g(x_A)$$

**平衡温度计算：**当正逆反应速率相等时，总速率为零，系统达到化学平衡，对应的温度叫化学平衡温度，其与关键组分转化率的关系为

由  $r = 0$  得

$$k_{10}e^{-E_1/RT_e} f(x_A) = k_{20}e^{-E_2/RT_e} g(x_A)$$

$$\Rightarrow T_e = \frac{E_1 - E_2}{R \left( \ln \frac{k_{10}}{k_{20}} + \ln \frac{f(x_A)}{g(x_A)} \right)}$$

### ◆ 可逆化学反应的动力学特点

※ 关键组分转化率对反应速率的影响

净速率  $r = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$

等温下,  $x_A \uparrow \Rightarrow k_1 f(x_A) \downarrow$  和  $k_2 g(x_A) \uparrow$   
 $\Rightarrow r \downarrow$

数学描述为

$$\left( \frac{\partial r}{\partial x_A} \right)_T < 0$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} &= f(x_A) \frac{dk_1}{dT} - g(x_A) \frac{dk_2}{dT} \\ &= f(x_A) \frac{k_1 E_1}{RT^2} - g(x_A) \frac{k_2 E_2}{RT^2} \\ &= [E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A)] / RT^2 \end{aligned}$$

由  $r = r_1 - r_2 = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A) \geq 0$

$$\Rightarrow k_1 f(x_A) \geq k_2 g(x_A)$$

对于可逆吸热反应:  $-\Delta H = E_1 - E_2 > 0 \Rightarrow E_1 > E_2$

$$\therefore \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} > 0 \quad T \uparrow \Rightarrow r \uparrow$$

35

### 可逆放热反应温度效应的特点

$$\left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} = [E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A)] / RT^2$$

由  $r \geq 0 \Rightarrow k_1 f(x_A) \geq k_2 g(x_A)$

可逆放热反应:  $-\Delta H = E_1 - E_2 < 0 \Rightarrow E_1 < E_2$

$$\left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} \propto E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A) \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0$$

**$x_A$ 一定,  $r$ 先随 $T \uparrow$ 而 $\uparrow$ , 然后随 $T \uparrow$ 而 $\downarrow$ , 存在一个使反应速率最大的极值点—最佳反应温度**

36

## 最佳反应温度

定义：在一定条件下（反应物系组成、转化率、催化剂类别及浓度等），可逆放热反应速率最大时对应的温度称为最佳反应温度或最适宜反应温度

### 最佳反应温度 $T_p$ 的求取

$$\text{令} \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_{x_A} = [E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A)] / RT^2 = 0$$

$$\text{则} \Rightarrow E_1 k_1 f(x_A) - E_2 k_2 g(x_A) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{E_1 k_1}{E_2 k_2} = \frac{f(x_A)}{g(x_A)}$$

38

$$\Rightarrow \frac{E_1 k_{10} e^{-E_1/RT_{op}}}{E_2 k_{20} e^{-E_2/RT_{op}}} = \frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot e^{(E_2-E_1)/RT_{op}} = \frac{f(x_A)}{g(x_A)} \quad (1)$$

而平衡时存在关系

$$r = k_{10} e^{-E_1/RT_e} f(x_A) - k_{20} e^{-E_2/RT_e} g(x_A) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{f(x_A)}{g(x_A)} = \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot e^{(E_2-E_1)/RT_e} \quad (2)$$

将 (2) 代入 (1) 中得

$$\frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot e^{(E_2-E_1)/RT_{op}} = \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot e^{(E_2-E_1)/RT_e}$$

39

$$\therefore \frac{E_1}{E_2} \cdot e^{(E_2-E_1)/RT_{op}} = e^{(E_2-E_1)/RT_e}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{E_1}{E_2} + \frac{E_2-E_1}{RT_{op}} = \frac{E_2-E_1}{RT_e}$$

$$\Rightarrow T_{op} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_2-E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_m}}$$

其中  $E_m = \frac{E_2-E_1}{\ln \frac{E_2}{E_1}}$ ；为正逆反应活化能的对数平均值

⊙  $T_e$  是  $x_A$  的函数  $\therefore T_{op}$  也是  $x_A$  的函数

40

## 7.10.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.11 教学单元十一（可逆反应反应器选型及平行反应）

### 7.11.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 6 周星期二，11-12 节

### 7.11.2 教学目标

- (1) 熟悉可逆反应反应器选型
- (2) 熟悉平行反应相关基本概念
- (3) 掌握平行反应的反应器选型

### 7.11.3 教学内容

- (1) 可逆反应的反应器选型
- (2) 平行反应相关基本概念（选择性、收率等）
- (3) 平行反应的反应器选型

### 7.11.4 教学过程

#### 2.3 可逆反应特性与反应器选型

**可逆吸热反应：**反应速率总是随反应的进行而下降，为尽可能在较高浓度下反应，应选用平推流反应器（*PFR*、适宜高温）

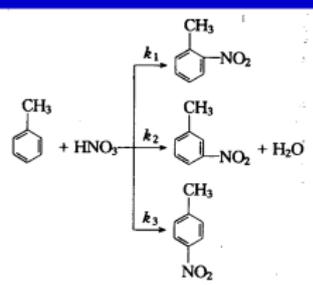
**可逆放热反应：**存在最佳反应温度，希望反应沿最佳温度曲线进行，在不同转化率下有不同最佳温度，因此多选用全混流反应器组合或多段换热式操作方式（*CSTR*、*PFR*多段、最佳温度）

对于可逆反应，反应器选型决定于其过程的动力学特性和所要求的转化率

#### 2.4 平行反应特性与反应器选型

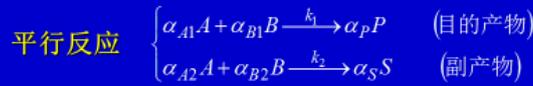
**定义：**反应物同时进行两个或两个以上的反应

**例子：**取代、加成和分解反应



优化的最主要指标是目的产物的选择性

## 2.4.2 选择性和收率的概念



转化率 
$$x_A = \frac{\text{在系统中}A\text{物质反应掉的量}}{\text{加入系统中的}A\text{物质的量}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

"在系统中A物质反应掉的量", 无论生成了P或S。

平均选择性 
$$\begin{aligned} \bar{S}_p &= \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的}A\text{量}}{\text{在系统中}A\text{物质反应掉的量}} \\ &= \frac{-(\Delta n_A)_P}{n_{A0} - n_A} = \frac{-\alpha_{A1}(\Delta n)_P}{\alpha_P(n_{A0} - n_A)} \end{aligned}$$

收率 
$$y = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的}A\text{量}}{\text{加入系统中的}A\text{物质的量}} = \frac{-\alpha_{A1}(\Delta n)_P}{n_{A0}}$$

自然应当有如下关系:  $y = x_A \times \bar{S}_p$

瞬时选择性 
$$S_p = \frac{\text{在系统中生成目的产物}P\text{消耗的}A\text{速率}}{\text{在系统中}A\text{物质的消耗速率}}$$

对上述反应: 
$$S_p = \frac{(-r_{A1})}{(-r_{A1}) + (-r_{A2})}$$

PFRR中瞬时选择性与平均选择性的关系

$$\int_{n_{A0}}^{n_{Af}} (-S_p) dn_A = (n_{A0} - n_{Af}) \bar{S}_p \quad \text{-- 积分中值定理}$$

即: 
$$\bar{S}_p = \frac{1}{(n_{A0} - n_{Af})} \int_{n_{Af}}^{n_{A0}} S_p dn_A \xrightarrow{\text{恒容时}} \bar{S}_p = \frac{1}{(c_{A0} - c_{Af})} \int_{c_{Af}}^{c_{A0}} S_p dc_A$$

对CSTR, 反应器内的操作浓度就是

出口浓度, 因此:  $\bar{c}_A = c_A^b$

对N个串联的全混釜

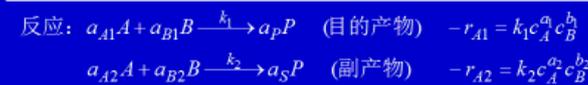
$$\begin{aligned} \bar{S}_p(c_{A1} - c_{An}) &= S_{p1}(c_{A0} - c_{A1}) + S_{p2}(c_{A1} - c_{A2}) + \dots + S_{pn}(c_{A_{n-1}} - c_{An}) \\ \bar{S}_p &= \frac{S_{p1}(c_{A0} - c_{A1}) + S_{p2}(c_{A1} - c_{A2}) + \dots + S_{pn}(c_{A_{n-1}} - c_{An})}{c_{A1} - c_{An}} \end{aligned}$$

对  $-\alpha_{A1} = \alpha_P = I$  的恒容过程, P的进口浓度为0时, P的出口浓度

$$c_{Pf} = \bar{S}_p(c_{A0} - c_{Af})$$

$$\left( \bar{S}_p = \frac{\text{在系统中生成目的产物消耗的}A\text{量}}{\text{在系统中}A\text{物质反应掉的量}} \right)$$

## 2.4.3 影响瞬时选择性的因素



$$S_p = \frac{(-r_{A1})}{(-r_{A1}) + (-r_{A2})} = \frac{1}{1 + \frac{(-r_{A2})}{(-r_{A1})}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} c_A^{a_2 - a_1} c_B^{b_2 - b_1}}$$

讨论

★ 温度影响 (c恒定) 
$$\begin{cases} \text{if } E_1 > E_2, T \uparrow \Rightarrow S_p \uparrow \\ \text{if } E_1 < E_2, T \uparrow \Rightarrow S_p \downarrow \end{cases}$$

★ 浓度影响 (T恒定) 
$$\begin{cases} \text{if } a_1 > a_2, b_1 > b_2, c_A \& c_B \uparrow \Rightarrow S_p \uparrow \\ \text{if } a_1 < a_2, b_1 < b_2, c_A \& c_B \uparrow \Rightarrow S_p \downarrow \\ \text{if } a_1 > a_2, b_1 < b_2, c_A \uparrow \& c_B \downarrow \Rightarrow S_p \uparrow \end{cases}$$

表 2-1 间歇操作时不同竞争反应动力学下的操作方式

动力学特点	$a_1 > a_2, b_1 > b_2$	$a_1 < a_2, b_1 < b_2$	$a_1 > a_2, b_1 < b_2$
控制浓度要求	应使 $c_A, c_B$ 都高	应使 $c_A, c_B$ 都低	应使 $c_A$ 高, $c_B$ 低
操作示意图			
加料方法	瞬间加入所有的 A 和 B	缓慢加入 A 和 B	先把全部 A 加入, 然后缓慢加 B

表 2-2 连续操作时不同竞争反应动力学下的操作方式及其浓度分布

动力学特点	$a_1 > a_2, b_1 > b_2$	$a_1 < a_2, b_1 < b_2$	$a_1 > a_2, b_1 < b_2$
控制浓度要求	应使 $c_A, c_B$ 都高	应使 $c_A, c_B$ 都低	应使 $c_A$ 高, $c_B$ 低
操作示意图			
浓度分布图			

## 7.11.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.12 教学单元十二（连串反应及反应器选型）

### 7.12.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 6 周星期日，3-4 节

### 7.12.2 教学目标

- (1) 熟悉连串反应相关基本概念
- (2) 掌握连串反应的反应器选型
- (3) 掌握第二章知识脉络

### 7.12.3 教学内容

- (1) 连串反应相关基本概念
- (2) 连串反应的反应器选型
- (3) 第二章知识脉络

## 7.12.4 教学过程

### 2.5 连串反应特性与反应器选型

定义：指反应产物能进一步生成其它副产物的过程

例子：水解、卤化、氧化反应等



#### 2.5.1 动力学特性（一级反应）

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

各组分生成速率为  $r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_P$

$$r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2 c_P$$

初态： $c_{A0}$ ， $c_{P0}=c_{S0}=0$ ，由式  $-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$

积分得  $c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$

代入  $r_P$  式得： $\frac{dc_P}{dt} + k_2 c_P = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$



这是一个一阶非齐次线性微分方程，如何求解

对于一阶线性微分方程  $\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$

若  $Q(x) \equiv 0$  则为齐次方程

$$\text{通解 } y = C e^{-\int P(x) dx}$$

若  $Q(x) \neq 0$  则为非齐次方程

$$\text{通解 } y = e^{-\int P(x) dx} \left( C + \int Q(x) e^{\int P(x) dx} dx \right)$$

由式  $\frac{dc_P}{dt} + k_2 c_P = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$  解得  $c_P = \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$

又  $\Theta$  系统总摩尔数不变

$$\therefore c_S = c_{A0} - c_A - c_P = c_{A0} - c_{A0} e^{-k_1 t} - \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$= c_{A0} \left( 1 - e^{-k_1 t} - \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \right)$$

$$= c_{A0} \left( 1 - \frac{k_1 - k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \right)$$

$$= c_{A0} \left( 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}) \right)$$

### 讨论

对于一级不可逆连串反应  $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$  在初态  $c_{A0}, c_{P0} = c_{S0} = 0$  条件下的动力学积分式为

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$c_P = \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$c_S = c_{A0} \left( 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}) \right)$$

$$\text{极限} \begin{cases} k_2 \gg k_1 & c_S \approx c_{A0} (1 - e^{-k_1 t}) \\ k_2 \ll k_1 \text{ 时: } & c_S \approx c_{A0} (1 - e^{-k_2 t}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{只要时间足够长} \\ \text{必有 } c_P \rightarrow 0 \end{cases}$$

30

### (3) 动力学规律

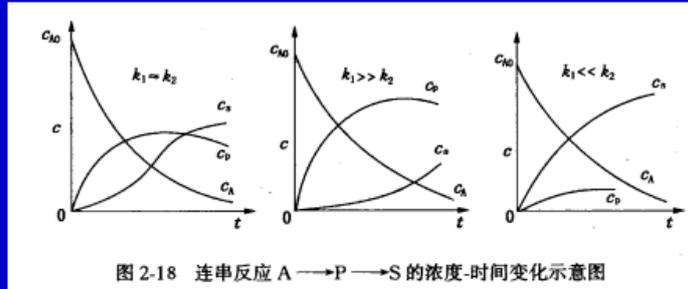


图 2-18 连串反应  $A \rightarrow P \rightarrow S$  的浓度-时间变化示意图

- (a) 随反应时间的延长, A 浓度呈指数规律下降, S 浓度连续上升, 中间物 P 浓度先升后降, 存在极大值;
- (b) 中间产物 P 的浓度极大值受  $k_1$  和  $k_2$  的支配
- (c) 措施: 为多获得 P, 应增加  $k_1/k_2$  的值, 降低 S 的浓度

31

### 中间物 P 最大浓度的求取

$$c_P = \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

令  $\frac{dc_P}{dt} = 0$ , 求得 P 浓度最大时的反应时间

$$t_{opt} = \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{k_2 - k_1}$$

代入  $c_P$  计算式得最大 P 浓度

$$c_{P \max} = c_{A0} \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

32

## 2.5.3 反应器计算

### ★1 CSTR

什么条件下可以获得最高/较高的 $c_p$ 浓度?

一级不可逆反应  $A \xrightarrow{k_1} P \text{ (obj)} \xrightarrow{k_2} S$

初始原料浓度:  $C_A=C_{A0}$ ;  $c_{P0}=c_{S0}=0$ 、恒容过程

基本设计方程  $\tau = \frac{c_{A0} - c_{Af}}{(-r_A)_f} \sim \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_A}{k_1 c_A}$

怎么得到的?

$$\Rightarrow k_1 \tau c_A = c_{A0} - c_A \Rightarrow c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 \tau}$$

35

化学反应  $A \xrightarrow{k_1} P \text{ (obj)} \xrightarrow{k_2} S$

$$\text{体积元 } V_R \begin{cases} \text{对 } A \text{ 衡算} & V_0 c_{A0} = V_0 c_A + (-r_A) V_R & (1) \\ \text{对 } P \text{ 衡算} & V_0 c_{P0} = V_0 c_P - r_P V_R & (2) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{由(1)得} & V_0 c_{A0} = V_0 c_A - k_1 c_A V_R \\ \Rightarrow & c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 V_R / V_0} = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 \tau} & (3) \end{aligned}$$

$$\text{由(2)得} \quad V_0 c_{P0} = V_0 c_P - (k_1 c_A - k_2 c_P) V_R \quad \text{而} \quad c_{P0} = 0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & c_P = (k_1 c_A - k_2 c_P) \cdot \frac{V_R}{V_0} \\ \Rightarrow & c_P = \frac{k_1 \tau c_A}{1 + k_2 \tau} & (4) \end{aligned}$$

将(3)代入(4)中

$$\Rightarrow c_P = \frac{k_1 \tau c_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} & (5)$$

36

最佳条件 ( $c_p$ 最大) 求取  $A \xrightarrow{k_1} P \text{ (obj)} \xrightarrow{k_2} S$

将  $c_P = \frac{k_1 \tau c_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$  对  $\tau$  求导得

$$\frac{\partial c_P}{\partial \tau} = k_1 c_{A0} \cdot \frac{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau) - \tau[k_1(1 + k_2 \tau) + k_2(1 + k_1 \tau)]}{[(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)]^2} = 0$$

$$\Rightarrow \tau_{op} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \Rightarrow (V_R)_{op} = V_0 \tau_{op} = \frac{V_0}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

最佳空间时间为反应速率常数几何平均值的倒数

$$\text{此时的其它各量为} \begin{cases} c_{P,\max} = c_{A0} / (1 + \sqrt{k_2 / k_1})^2 \\ (c_A)_{op} = c_{A0} / (1 + \sqrt{k_1 / k_2}) \\ c_S = c_{A0} - c_{P,\max} - (c_A)_{op} \end{cases}$$

37

## ★2 PFR

一级不可逆反应、恒容、 $C_A=C_{A0}$ 、 $c_{P0}=c_{S0}=0$



$$\text{体积元 } dV_R \begin{cases} \text{对 } A \text{ 衡算} & V_0 c_A = V_0 (c_A + dc_A) + (-r_A) V_R & (1) \\ \text{对 } P \text{ 衡算} & V_0 c_P = V_0 (c_P + dc_P) - r_P V_R & (2) \end{cases}$$

由(1)得  $dc_A = -(-r_A)d(V_R/V_0) = -k_1 c_A d\tau$

$$\Rightarrow c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau} \quad (3)$$

由(2)得  $dc_P = r_P d(V_R/V_0) = (k_1 c_A - k_2 c_P) d\tau$

$$\Rightarrow \frac{dc_P}{d\tau} + k_2 c_P = k_1 c_A \quad (4)$$

28

非齐次一阶线性微分方程的通解为

$$c_P = e^{-k_2 \tau} \left[ k_1 c_{A0} \int e^{(k_2 - k_1) \tau} d\tau + C \right]$$

情况 1:  $k_1 = k_2 = k$ , 初始条件:  $c_{P0} = 0$  at  $\tau = 0$

$$\Rightarrow c_P = k c_{A0} \tau e^{-k \tau} \Rightarrow \tau_{\text{op}} = 1/k$$

$$\Rightarrow (V_R)_{\text{op}} = V_0 / k; \quad c_{P,\text{max}} = c_{A0} / e = 0.368 c_{A0};$$

$$(c_A)_{\text{op}} = c_{A0} e^{-k_1 \tau_{\text{op}}} = 0.368 c_{A0}; \quad c_S = c_{A0} - c_{P,\text{max}} - c_A = 0.264 c_{A0}$$

情况 2:  $k_1 \neq k_2$ , 初始条件:  $c_{P0} = 0$  at  $\tau = 0$  解得

$$c_P = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \quad \tau_{\text{op}} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} \text{ 结论同第二章(p45)}$$

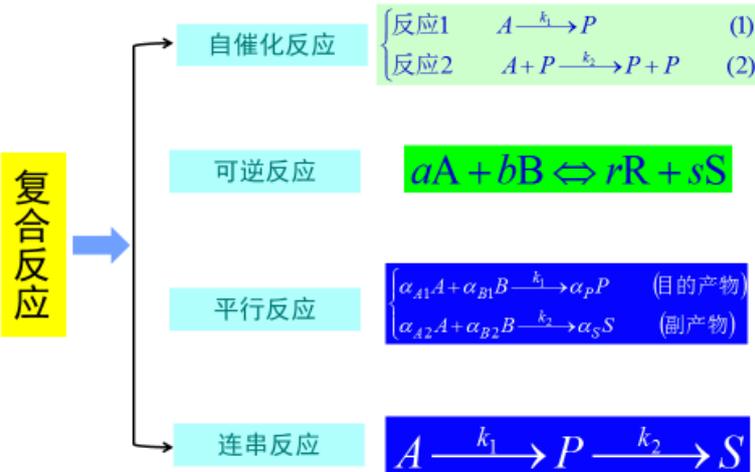
$$c_{P,\text{max}} = c_{A0} (k_1 / k_2)^{k_2 / (k_2 - k_1)}; \quad (c_A)_{\text{op}} = c_{A0} (k_1 / k_2)^{k_1 / (k_2 - k_1)}$$

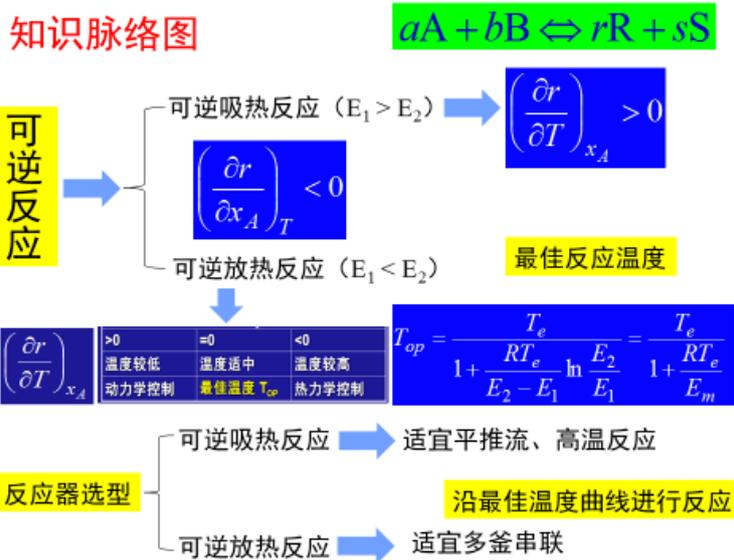
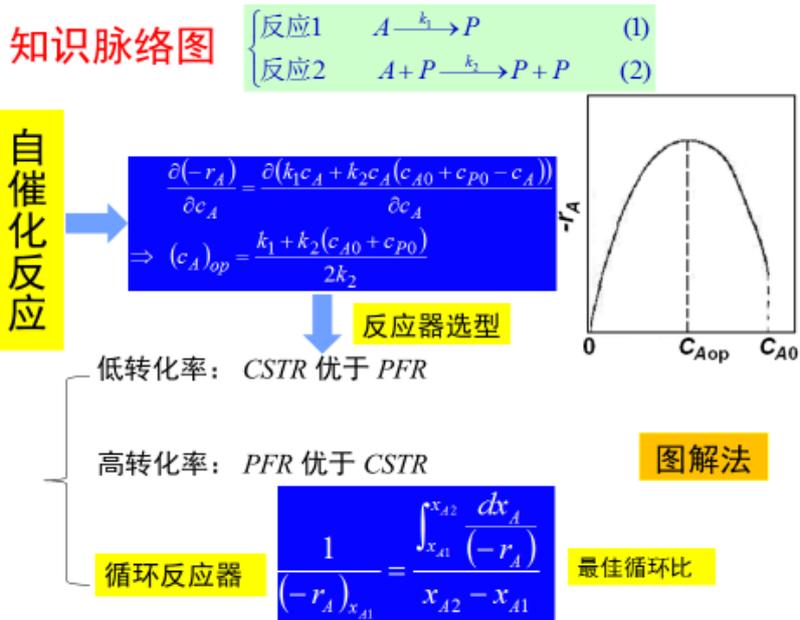
$$c_S = c_{A0} - c_{P,\text{max}} - (c_A)_{\text{op}}; \quad V_R = V_0 \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

29

## 知识脉络图

## 复合反应与反应器选型





## 7.12.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.13 教学单元十三（非理想流动基本概念）

### 7.13.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 7 周星期二，11-12 节

### 7.13.2 教学目标

- (1) 掌握非理想流动相关基本概念
- (2) 掌握非理想流动的数学描述



### 3.2.1 停留时间分布的定量描述

#### (1) 停留时间分布函数

(概率函数)

物理意义：在定态和不发生化学反应时，流过反应器的物料中，停留时间小于 $t$ 的物料占总流出物的分率

$$F(t) = \frac{N_t}{N_\infty} \quad F(t) \in [0,1]$$

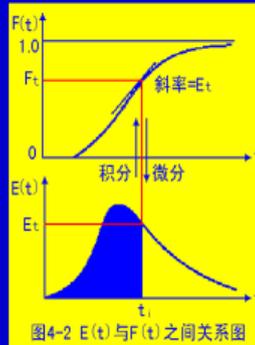


图4-2 E(t)与F(t)之间关系图

#### (2) 停留时间分布密度函数

(概率密度函数)

物理意义：在定态和不发生化学反应时，流过反应器的物料中，停留时间介于 $t$ 和 $t+dt$ 之间的物料占总流出物的分率

$$E(t) = \frac{dN_t}{N_\infty} = \frac{dF(t)}{dt} \quad E(t) \in [0, \infty]$$

$$\text{归一化 } F(\infty) = \int_0^{\infty} E(t)dt = 1$$

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

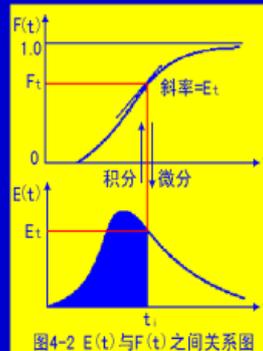


图4-2 E(t)与F(t)之间关系图

- ◆ 如果将所有  $\Delta t$  时间中流出的  $n_A$  全部叠加，得到的就是  $n_{A0}$ ，因此有：

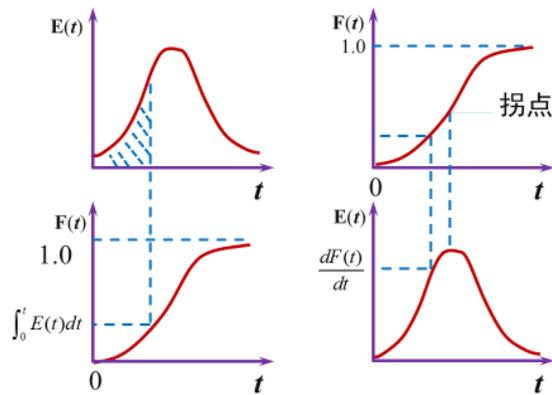
$$\sum_{t=0}^{\infty} E(t)\Delta t = 1 \quad \int_0^{\infty} E(t)dt = 1$$

- ◆ 而将截止到 $t$ 时刻之前所流出的 $A$ 的分率表示为 $F(t)$ ，称停留时间分布函数。

$$\sum_{t=0}^t E(t)\Delta t = F(t) \quad \int_0^t E(t)dt = F(t)$$

- ◆ 反过来说： $\frac{dF(t)}{dt} = E(t)$

E(t)函数和F(t)函数互为微分-积分关系



➤ 停留时间分布的数字特征

- 实测的停留时间分布函数曲线形象和直观，但曲线**难于进行定量比较**，也难于把实验得到的曲线通过回归方法得到一个满意的数学方程。
- 用数值对流动状态和返混程度作定量描述。
- 流体质点的停留时间是一个随机变量，大量质点的停留时间则有一个确定的分布，符合概率统计的规律，可以用概率特征的两个参数——**平均停留时间** (即**数学期望**) 和**方差**来描述之。

➤ 停留时间分布的数字特征

1. 平均停留时间(数学期望)

它是指整个物料在设备内的停留时间，而不是个别质点的停留时间。所有质点停留时间的“加权平均值”

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^1 t dF(t) = \int_0^{V_R} \frac{dV_R}{V}$$

2. 方差(散度)

- 方差表示随机变量t对平均值的偏差程度(分散程度)，描述停留时间围绕平均停留时间这个中心分布程度。
- 方差是对平均值的二次矩，即：

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

- 方差单位：[时间]<sup>2</sup>

## 2. 方差(散度)

因为：
$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1$$

整理：

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

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

●相同的数学期望而方差不同，则离散程度不同，表示的流动状态也不同。

## 7.13.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.14 教学单元十四（停留时间测定）

### 7.14.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 7 周星期日，3-4 节

### 7.14.2 教学目标

- (1) 掌握停留时间的实验测定
- (2) 掌握非理想反应器的停留时间

### 7.14.3 教学内容

- (1) 停留时间的实验测定
- (2) 非理想反应器的停留时间

## 7.14.4 教学过程

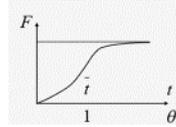
### ➤ 对比时间

● 容器体积大小不同，流体流量不同，都会影响流体质点的停留时间。

● 由于停留时间的平均值和方差的数值大小**并不能**反映出流体的返混程度大小，因此要引入对比时间的概念。

(1) 对比时间又称无因次时间，记作 $\theta$ ，定义式为：

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



(2) 用 $\theta$ 和 $t$ 来表示停留时间分布积累函数，由于积分函数形式不变，即：

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt = \int_0^\theta E(\theta) d\theta = F(\theta)$$

所以： $F(\theta) = F(t)$

(3) 停留时间分布密度函数  $E(\theta)$

可由  $F(\theta) = F(t)$  可推导得：

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

即： $E(\theta) d\theta = E(t) dt$

因  $\theta = t/\tau$ ,  $d\theta = dt / \tau$

所以： $E(\theta) = \tau E(t)$

(4) 无因次时间表示的停留时间分布平均值：

$$\bar{\theta} = \int_0^\infty \theta E(\theta) d\theta = \int_0^\infty \frac{t}{\bar{t}} E(t) dt = \frac{\bar{t}}{\bar{t}} = 1 (\text{闭式容器})$$

(5) 无因次时间表示的寿命分布的方差：

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_0^\infty (\theta - \bar{\theta})^2 E(\theta) d\theta = \int_0^\infty \left( \frac{t}{\bar{t}} - \frac{\bar{t}}{\bar{t}} \right)^2 E(t) dt \\ &= \frac{1}{\bar{t}^2} \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 E(t) dt = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} (\text{无因次}) \end{aligned}$$

(6) 归一化性质： $\int_0^\infty E(\theta) d\theta = 1$

### 3.2.3 停留时间 (RTD) 的实验测定

停留时间实验测定目的：判定反应器内流体的流动状态

方法：示踪应答技术（激励—响应）即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

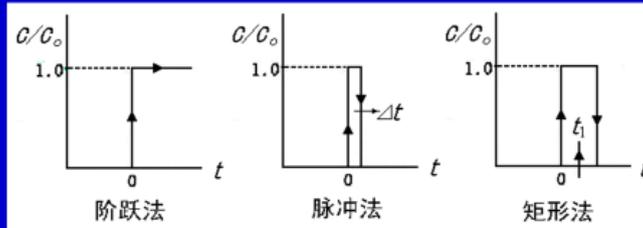
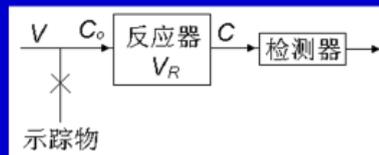
对示踪物的要求：

- ◆ 与被测流体互溶，且无化学反应；
- ◆ 示踪剂不易发生相转移；
- ◆ 加入示踪剂不影响流型；
- ◆ 易于检测；
- ◆ 无害且价廉。

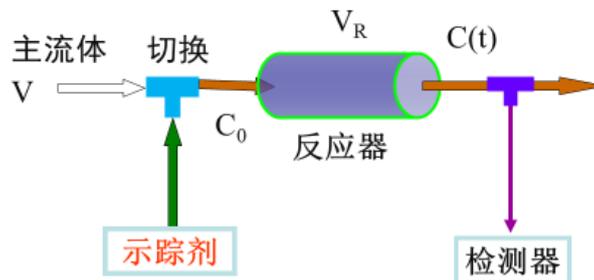
输入示踪物为激励  
输出示踪物为响应

示踪物加入方法

- 阶跃注入法
- 脉冲注入法
- 周期注入法



#### 1、阶跃示踪法(step input)

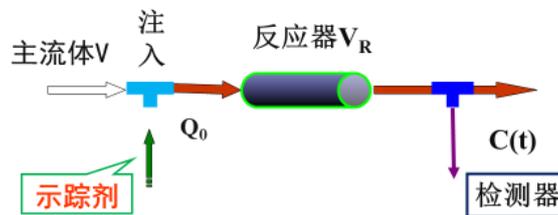


阶跃输入法实验示意图

(1) 实验步骤

- 物料保持稳定流动，在测定过程一直保持稳定流动，则物料的流程不变。
- 容器的入口流体有A、B两种。A为非示踪流体，B为示踪流体。
- 两种流体具有相同的流动性能，浓度相同，两者任意比例的混合流体总浓度与单一流体相同，即  $C_{A0} = C_{B0} = C_A + C_B = C_0$ 。
- 系统流动达定常态后， $t = 0$  时刻瞬间切换为示踪流体B，B的浓度为  $C_0$ 。立即在出口处检测流出物中示踪流体B所占分率  $C_B / C_0$ 。测得不同时间  $t$  的  $C_B / C_0$  对应值，直到  $C_B(t) / C_0 = 1$ ，即流出物全为示踪流体为止。
- 试验中，A、B流体的质点会相互进入对方，故出口处开始检测到示踪流体后，非示踪流体还会继续流出一段时间。但总的趋势是A质点逐渐减少，B质点逐渐增加，最后全是B质点。

2、脉冲示踪法(pulse input)



实验方法：用极短的时间，在定常态操作的系统加入一定量的示踪剂，同时在系统的出口处检测示踪剂浓度的变化。取样可以连续跟踪进行，也可以隔一段时间取一次，前者是连续型，后者为离散型。

示踪物衡算：在  $\Delta t_0$  时间间隔内向流量为  $V$  的流体中加入总量为  $m_\infty$  的示踪物，则

$$m_t = \int_0^t VC dt \quad \text{示踪剂的总量为:} \quad m_\infty = \int_0^\infty VC dt$$

$$F(t) = \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\int_0^t VC dt}{\int_0^\infty VC dt} = \frac{\int_0^t C dt}{\int_0^\infty C dt} = \frac{\sum_0^t C}{\sum_0^\infty C}$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \left( \frac{V}{m_\infty} \right) \cdot C = \frac{V}{\int_0^\infty VC dt} \cdot C = \frac{C}{\int_0^\infty C dt} = \frac{C}{\sum_0^\infty C \Delta t}$$

$$\bar{t} = \int_0^\infty tE(t) dt = \sum tE(t) \Delta t$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 E(t) dt = \int_0^\infty t^2 E(t) dt - \bar{t}^2$$

$$m_{\infty} = \int_0^{\infty} VC dt = \sum_0^{\infty} VC \Delta t = VC \sum_0^{\infty} C$$

等时间间隔

$$E(t) = \frac{VC}{m_{\infty}} = \frac{C}{\Delta t \sum_0^{\infty} C} \quad F(t) = \frac{V \Delta t}{m_{\infty}} \sum_0^t C = \frac{\sum_0^t C}{\sum_0^{\infty} C}$$

$$\bar{t} = \frac{\sum_0^{\infty} tC}{\sum_0^{\infty} C} \quad \sigma_t^2 = \sum_0^{\infty} t^2 C - \bar{t}^2 = \frac{\sum_0^{\infty} t^2 C}{\sum_0^{\infty} C} - \bar{t}^2$$

### 3.2.4 理想反应器的停留时间分布规律

- 平推流

$$t = \bar{t}, \text{ 故 } \sigma_t^2 = 0, \sigma^2 = 0.$$

- 全混流, 返混极大,

$$\sigma_t^2 = \bar{t}^2 \text{ (待后证明), 故 } \sigma^2 = \sigma_t^2 / \tau^2 = 1.$$

- 非理想流动的返混程度介于平推流和全混流之间, 故有  $0 \leq \sigma^2 \leq 1$ 。

- $\sigma^2$  值的大小就表示了流动的返混程度。

### PFR和CSTR停留时间分布规律的对比

$$PFR \text{ 应答} \begin{cases} t & F(t) = \begin{cases} 0 & t < \bar{t} \\ 1 & t \geq \bar{t} \end{cases} & E(t) = \begin{cases} 0 & t \neq \bar{t} \\ \infty & t = \bar{t} \end{cases} & \text{特征值} \begin{cases} \bar{t} = \bar{t} \\ \sigma_t^2 = 0 \end{cases} \\ \theta & F(\theta) = \begin{cases} 0 & \theta < 1 \\ 1 & \theta \geq 1 \end{cases} & E(\theta) = \begin{cases} 0 & \theta \neq 1 \\ \infty & \theta = 1 \end{cases} & \text{特征值} \begin{cases} \bar{\theta} = 1 & \bar{t} = \tau \\ \sigma_{\theta}^2 = 0 \end{cases} \end{cases}$$

$$CSTR \text{ 应答} \begin{cases} \text{边界条件: } t=0 & \theta=1 & c=0 \\ F(\theta) = \frac{c}{c_0} = 1 - e^{-\theta} & E(\theta) = e^{-\theta} & \text{特征值} \begin{cases} \bar{\theta} = 1 & \bar{t} = \tau \\ \sigma_{\theta}^2 = 1 \end{cases} \end{cases}$$

$PFR \sigma_{\theta}^2 = 0 \quad CSTR \sigma_{\theta}^2 = 1 \quad \text{Other Reactor } 0 < \sigma_{\theta}^2 < 1$

### 7.14.5 教学方法

- 1、举例法
- 2、提问法
- 3、逻辑推导

## 7.15 教学单元十五（非理想流动模型）

### 7.15.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 8 周星期二，11-12 节

### 7.15.2 教学目标

- (1) 掌握三种非理想流动基本假设
- (2) 熟悉非理想流动的数学表述

### 7.15.3 教学内容

- (1) 三种非理想流动基本假设
- (2) 非理想流动的数学表述

### 7.15.4 教学过程

**3.3 非理想流动模型**

- ✱ 测算非理想反应器的转化率及收率，需要对其流动状况建立适宜的流动模型
- ✱ 用来描述介于两种理想状况之间的流型，并通过对流型的描述，预计在非理想流动状态下的反应结果。
- ✱ 将流型与化学反应联系起来，预计反应体积、处理量、转化率等之间的关系。

建模的依据：该反应器的停留时间分布

应用的技巧：对理想流动模型进行修正，或将理想流动模型与滞留区、沟流和短路等作不同的组合

- ✱ 介绍三种模型：凝集流模型、多级串联槽模型和轴向扩散模型

**3.3.1 凝集流模型**

- ◆ **基础物理模型：**间歇反应器
- ◆ **基本假定：**
  - ✱ 流体以**流体团**的方式流过反应器，且彼此之间不发生混合；
  - ✱ 每个流体团相当于一个小间歇反应器；
  - ✱ 由于返混的作用，每个流体团在反应器内的停留时间不同，达到的转化率因而不同，在反应器出口处的宏观转化率，就是各不同停留时间的流体团达到的转化率的平均值。

### 3.3.1 凝聚流模型

- ◆ **实际反应器与B.R.的关联**：每个流体团都作为一个间歇反应器，它的反应时间由**停留时间分布**决定。而流体团在停留时间内达到的转化率由**反应动力学**决定。最后，将二者结合起来，在出口处加权平均，得到最终转化率
- ◆ **模型实质**：相当于若干间歇反应器的并联，将非理想流动对反应的影响明显化了。

#### ◆ 凝聚流模型的数学描述

$$x_{Af} = \sum_{t=0}^{\infty} \left( \begin{array}{c} \text{停留时间在 } t \text{ 和 } t+\Delta t \text{ 之} \\ \text{间的微元达到的转化率} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{c} \text{停留时间在 } t \text{ 和 } t+\Delta t \\ \text{之间的微元的分率} \end{array} \right)$$

如果停留时间分布是连续函数，则可写成积分的形式：

$$x_{Af} = \int_0^{\infty} x_A(t) E(t) dt \quad \text{或} \quad x_{Af} = \int_0^1 x_A(t) dF(t)$$

$x_A(t)$ —单个微元的转化率，  
是反应条件（ $T, P, C_i$ 等）和时间 $t$ 的函数。

### 3.3.2 多级串联混合槽模型

- ◆ **基础物理模型：CSTR**
- ◆ **基本假定**：
  - \* 反应器是由若干**大小相等**的全混流反应器串联而成；
  - \* 各全混流反应器之间不存在返混，输送管道内不发生化学反应；
  - \* 定常态操作。
- ◆ **模型实质**：以停留时间分布为纽带，通过若干个串联**CSTR**反应器的行为分析逼近非理想反应器。

#### ◆ 各级CSTR反应器停留时间分布规律的计算

- ▲ 1 基础衡算方程： $F_m - F_{out} + F_r = F_b$
- ▲ 2 以**阶跃输入法**测定停留时间分布，则在时间 $t$ 时对第 $i$ 个反应器的**示踪物进行物料衡算**可得：  
[输入量  $Vc_{i-1}$ ] - [输出量  $Vc_i$ ] = [积累量  $V_{Ri} \frac{dc_i}{dt}$ ]
- ▲ 3 设每个CSTR的容积均为 $V_{Ri}$ ，则 $N$ 个CSTR的总容积为 $NV_{Ri}$   
令  $\tau = \frac{NV_{Ri}}{F_0}$ ； $\theta = \frac{t}{\tau}$ ；则由  $Vc_{i-1} - Vc_i = V_{Ri} \frac{dc_i}{dt}$  得：  
 $\frac{dc_i}{d\theta} + Nc_i = Nc_{i-1}$  对阶跃输入法存在关系  $F(\theta) = \frac{c_N}{c_0}$

▲4 对第一级CSTR

边界条件  $\theta = 0, c_i = 0; \quad at \ t = 0$

示踪物衡算方程  $\frac{dc_1}{d\theta} + Nc_1 = Nc_0$

解得  $c_1 = c_0(1 - e^{-N\theta})$

▲5 对第二级CSTR

边界条件  $\theta = 0, c_2 = 0; \quad at \ t = 0$

示踪物衡算方程  $\frac{dc_2}{d\theta} + Nc_2 = Nc_1 = Nc_0(1 - e^{-N\theta})$

解得  $c_2 = c_0(1 - e^{-N\theta}(1 + N\theta))$

▲6 对第三级CSTR

边界条件  $\theta = 0, c_3 = 0; \quad at \ t = 0$

示踪物衡算方程  $\frac{dc_3}{d\theta} + Nc_3 = Nc_2 = Nc_0(1 - e^{-N\theta}(1 + N\theta))$

解得  $c_3 = c_0\left(1 - e^{-N\theta}\left(1 + \frac{1}{1!}(N\theta) + \frac{1}{2!}(N\theta)^2\right)\right)$

▲N 以此类推，对N级CSTR出口流体中的示踪物浓度为：

$$c_N = c_0\left(1 - e^{-N\theta}\left(1 + \frac{1}{1!}(N\theta) + \frac{1}{2!}(N\theta)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!}(N\theta)^{N-1}\right)\right)$$

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

$$\Theta \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\therefore \bar{\theta} = \frac{N^N}{(N-1)!} \frac{N!}{N^{N+1}} = 1$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \int_0^{\infty} (\theta - \bar{\theta})^2 E(\theta) d\theta = \int_0^{\infty} \theta^2 E(\theta) d\theta - \bar{\theta}^2$$

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

$$= \frac{N^N}{(N-1)!} \frac{(N+1)!}{N^{N+2}} - 1 = \frac{N(N+1)}{N^2} - 1$$

$$= \frac{1}{N}$$

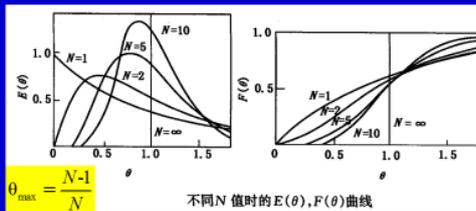
▲1 N=1，全混流

▲2 N=∞，平推流

▲3 N等于某一值，意味着该反应器的返混程度相当于N个理想混合反应器的串联-等效关联。

▲4 N只是一个虚拟值，因此，N可以是整数也可以是小数。

▲5 停留时间分布密度函数的散度为槽数的倒数。



### ● 多级混合槽模型的应用

停留时间分布实验数据  $\Rightarrow$

$$F(t) \text{ 或 } E(t) \Rightarrow \bar{t} \Rightarrow \sigma_t^2 \Rightarrow \sigma_\theta^2 \Rightarrow N$$

对等温一级不可逆反应，前一章有：

$$x_{AN} = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau_i)^N}$$

$$\text{式中： } \tau_i = \frac{\tau}{N}$$

采用上述方法来估计模型参数N的值时，可能出现N为非整数的情况，用四舍五入的办法圆整成整数是一个粗略的近似处理方法，精确些的办法是把小数部分视作一个体积较小的反应器。

## 7.15.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.16 教学单元十六（非理想流动模型）

### 7.16.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 8 周星期日，3-4 节

### 7.16.2 教学目标

- (1) 掌握轴向扩散模型
- (2) 熟悉第三章知识点脉络

### 7.16.3 教学内容

- (1) 轴向扩散模型
- (2) 第三章知识点脉络

## 7.16.4 教学过程

### 3.3.3 轴向扩散模型

#### ◆基础物理模型：PFR

适用于偏离平推流较小的非理想流动；主要用于湍流流动的管式反应器、固定床反应器和塔式反应器

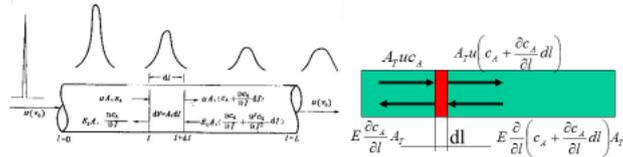
#### ◆基本假定：

- ▲主体流动为平推流，但叠加一涡流扩散；
- ▲逆向涡流扩散遵循费克扩散定律且在整个反应器内扩散系数为常数；
- ▲定常态操作；
- ▲流体沿轴向有参数变化，径向参数均一

#### ◆费克扩散定律(Fick's law)

$$N_A = -E \frac{dc_A}{dl} \quad N_A: \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad E: [\text{M}^2/\text{s}]$$

在有化学反应时对反应物做物料衡算：



$$\left( \begin{array}{l} \text{流入} + \\ A_T u c_A + E \frac{\partial}{\partial l} \left( c_A + \frac{\partial c_A}{\partial l} dl \right) A_T \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{流出} + \\ A_T u \left( c_A + \frac{\partial c_A}{\partial l} dl \right) + E \frac{\partial c_A}{\partial l} A_T \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{反应} \\ (-r_A) A_T dl \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{积累} \\ \frac{\partial c_A}{\partial t} A_T dl \end{array} \right)$$

**PFR+轴向扩散**

整理得：

$$E \frac{\partial^2 c_A}{\partial l^2} - u \frac{\partial c_A}{\partial l} - \frac{\partial c_A}{\partial t} + r_A = 0$$

对示踪实验， $r_A = 0$ ，因此

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = E \frac{\partial^2 c_A}{\partial l^2} - u \frac{\partial c_A}{\partial l}$$

无因次化：令  $c = \frac{c_A}{c_{A0}}$ ,  $\theta = \frac{t}{\tau}$ ,  $z = \frac{l}{L}$

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{E}{uL} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} \quad (L: \text{反应器总长})$$

令：  $Pe = \frac{uL}{E}$  彼克列(Peclet)数

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z}$$

Pe的物理意义：流动量与扩散量的比值，数值越大返混程度越小。

if 扩散系数  $E \rightarrow \infty \Rightarrow Pe \rightarrow 0$  CSTR 全混流

if 扩散系数  $E \rightarrow 0 \Rightarrow Pe \rightarrow \infty$  PFR 平推流

if 扩散系数  $0 < E < \infty \Rightarrow \infty > Pe > 0$  非理想反应器

流型与边界条件有关，不同的边界条件会有不同的结果。

依流体进出反应器时是否发生流型变化，共有四种边界条件

开-开式边条；闭-边条；开-闭边条；闭-开边条

NOTE: 只有开-开式边界条件有解析解

闭闭式边界条件:

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

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} \left( 1 - \frac{1}{Pe} (1 - \exp(-Pe)) \right)$$

开闭及闭开式边界条件:

$$\bar{\theta} = 1 + \frac{1}{Pe}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} + 3 \left( \frac{1}{Pe} \right)^2$$

$F(\theta)$ 与 $E(\theta)$ 只能通过数值解得到。

### 通过扩散模型求转化率

定常态下, 由基础方程

$$E \frac{\partial^2 c_A}{\partial l^2} - u \frac{\partial c_A}{\partial l} - \frac{\partial c_A}{\partial t} + r_A = 0$$

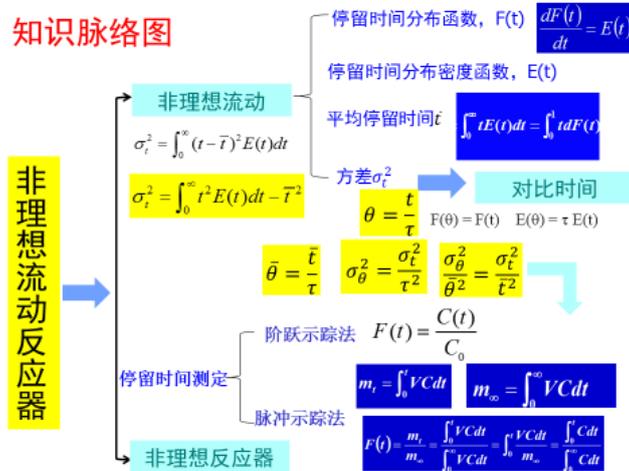
简化得

$$E \frac{d^2 c_A}{dl^2} - u \frac{dc_A}{dl} + r_A = 0$$

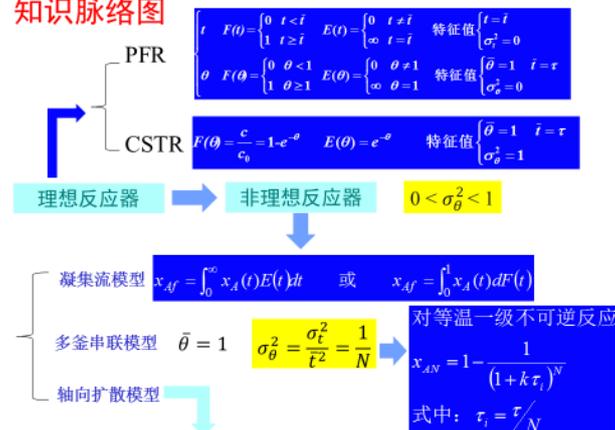
$$BC: \quad L=0 \text{ 时} \quad uc_{A0} = u(c_{A0})^{*0} - E \left( \frac{dc_A}{dl} \right)^{*0}$$

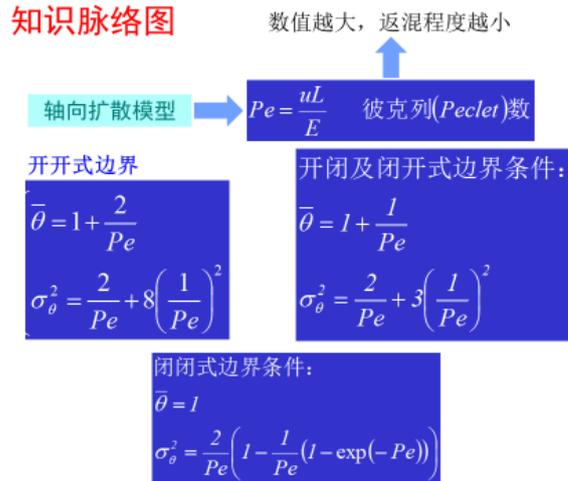
$$l=L \text{ 时} \quad \left( \frac{dc_A}{dl} \right)_L = 0$$

### 知识脉络图



### 知识脉络图





### 7.16.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.17 教学单元十七（期中测试）

### 7.16.6 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 9 周星期二，11-12 节

### 7.16.7 教学目标

(1) 熟悉前面三章所学知识点

### 7.16.8 教学内容

(1) 期中考试

### 7.16.9 教学过程

#### 期中考试

##### 一、填空题

- 1、化学反应的总级数为n，如用浓度表示的速率常数单位为\_\_\_\_\_，用气体摩尔分率表示的速率常数单位为\_\_\_\_\_。
- 2、化学反应工程中的“三传一反”中的三传是指\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
- 3、反应 $2A \rightarrow 2L + P$ 的速率常数 $k = 2.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，则反应级数\_\_\_\_\_。
- 4、气相反应 $A + 3B \rightarrow 2C$ ，进料时无惰性气体，A与B以2:3摩尔比进料，A则膨胀因子为\_\_\_\_\_，膨胀率为\_\_\_\_\_。
- 5、对于复合反应 $A \rightarrow L$ ， $r_L = 2c_A$ ； $A \rightarrow M$ ， $r_M = c_A^2$ ；反应进行至 $x_A = 0.4$ 时，瞬时选择性 $S_L =$ \_\_\_\_\_。
- 6、平推流反应器的Pe、N和 $\sigma_{\theta}^2$ 分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

## 期中考试

### 二、判断题

- 1、平行反应在平推流反应器中的瞬时选择性与平均选择性相等。（ ）
- 2、由于间歇式反应器中存在着强烈的搅拌，所以物料粒子在这类反应器中的返混程度很大。（ ）
- 3、在轴向扩散模型中，模型参数Pe愈大，表示返混程度就愈小。（ ）
- 4、活化能越大表示反应速率越大。（ ）
- 5、可逆放热反应的反应速率随着温度的升高而增加。（ ）

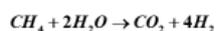
### 三、名词解释

- 1、转化率、平均选择性、瞬时选择性和收率，同时写出相对应表达式。
- 2、停留时间、返混、空时、空速和平均停留时间，同时写出相对应表达式。
- 3、阶跃输入法和脉冲输入法，同时写出对应的F(t)和E(t)表达式。

## 期中考试

### 四、计算题

- 1、甲烷与水蒸气在镍催化剂及750℃等温下的转化反应为：



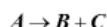
原料气中甲烷与水蒸气的摩尔比为1：4，若这个反应对各反应物均为一级，已知 $k=2 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ ，试求：

- (1) 反应在恒容下进行，系统的初始总压为0.1013 MPa，当反应器出口的 $\text{CH}_4$ 转化率为80%时， $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2$ 的生成速率是多少？
- (2) 反应在恒压下进行，其他条件如(1)， $\text{CO}_2$ 的生成速率又是多少？

## 期中考试

### 五、计算题

- 2、等温下进行1.5级液相不可逆反应：



反应速率常数等于 $5 \text{ m}^3/\text{kmol}^{1.5} \cdot \text{h}$ ，A的浓度为 $2 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 的溶液进入反应装置的流量为 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ ，试分别计算下列情况下A的转化率95%时所需的反应体积：

- (1) 全混流反应器；(2) 两个等体积的全混流反应器串联

## 期中考试

### 五、计算题

3、有一有效容积为 $2 \text{ m}^3$ ，送入液体流量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 的反应器，现用脉冲法测得停留时间的方差为 $3 \text{ h}^2$ ，若在此反应器内进行 $\text{A} \rightarrow \text{D}$ 的反应，反应器入口只有A，且入口浓度为 $25 \text{ mol}/\text{m}^3$ ，反应速率常数为 $0.05 \text{ min}^{-1}$ ，请用：

- (1) 平推流模型估算出口A的转化率；
- (2) 全混流模型估算出口A的转化率；
- (3) 多级混合槽模型估算出口A的转化率。

## 7.18 教学单元十八（气固催化反应过程）

### 7.18.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 9 周星期日，3-4 节

### 7.18.2 教学目标

- (1) 熟悉气固催化反应特点
- (2) 了解催化历史发展
- (3) 熟悉催化剂的组成

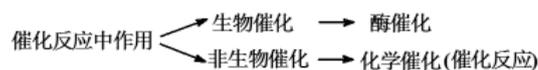
### 7.18.3 教学内容

- (1) 气固催化反应特点
- (2) 催化发展历史
- (3) 催化剂的组成

### 7.18.4 教学过程

#### ➤ 气固相催化过程

##### ✓ 催化反应的分类



##### • 按催化体系分为：

**均相催化反应：**催化剂与反应物处于同一相，没有界面分开；  
包括：气相反应、液相反应

**多相催化反应：**催化剂与反应物处于不同相，催化反应在界面进行  
包括：气固反应、液固反应、气液固反应

#### ➤ 气固相催化过程

##### • 按反应机理中反应物被活化的起因分为：

**酸碱催化反应：**反应物分子与催化剂之间发生电子对的转移而使反应物分子中化学键进行非均裂，从而形成了活性物种

如：异构化、环化、水合、脱水、烷基化

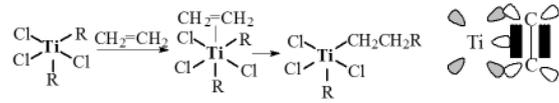
**氧化还原催化反应：**反应物分子与催化剂之间发生单电子的转移而使反应物分子中化学键进行均裂，从而形成了活性物种。

如：加氢反应、氧化还原

**配合(位)催化反应：**反应物分子与催化剂之间形成配位键而使反应物分子活化。

如：乙烯聚合

## ➤ 气固相催化过程



乙烯与金属络合物催化剂形成 $\sigma$ - $\pi$ 键, 相当于乙烯分子中成键轨道的电子部分转移到反键轨道, 从而削弱了分子的双键, 使 $\pi$ 键得到活化

**注意:** 有些催化剂上, 上述反应可同时存在。  
双功能 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 异构化、加氢反应

## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 工业催化剂的发展

1746年 催化剂用于工业的开端: 铅室法生产硫酸 NO<sub>x</sub>

1875年 真正具有工业意义的催化过程:

在工业上实现接触法生产硫酸

Pt - cat. 德国 BASF

1913年左右:  $N_2 + H_2 = NH_3$  cat. Fe Haber(1919), Bosch(1931)

$NH_3 + O_2 = NO \rightarrow HNO_3$  Pt Ostwald (1909) 德国

$SO_2 + O_2 = SO_3 \rightarrow H_2SO_4$  V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

• 为大量生产HNO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 奠定了基础, 它们正是生产炸药, 化肥的基础原料。这时, 发生了由德国发起的第一次世界大战。

## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 工业催化剂的发展

1923年  $CO + H_2 = CH_3OH$  (ZnO-CuO) BASF

1926年  $nCO + (n+m/2) H_2 = C_nH_m + n H_2O$

Fischer and Tropsch (费托合成) --1934年建成, 先后建成17套, 生产了400多万吨汽柴油, 奠定了用煤合成液体燃料的基础。

(引发了由希特勒发动的二次世界大战)。

南非: 年产800万吨的煤制油

40年代 催化裂化  $C_{16}H_{34} = C_8H_{16} + C_8H_{18}$  (Si-Al) 催化加氢裂化

催化重整  $C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2$  (Pt-Re)

得到发展, 首先是英美掌握, 它为石油的二次加工提供了基础; 不仅提高汽油的ON值, 而且增加汽油的产量。

## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 工业催化剂的发展

50年代

$CH_2=CH_2$  到  $-(CH_2-CH_2)_n$  [TiCl<sub>4</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] Ziegler-Natta

$CH_2=CH_2 + O_2 = CH_3CHO$  (Pd/Cu)

$CH_2=CH_2-CH_3$  聚合生成聚丙烯

$CH_2=CH_2-CH_3 + NH_3 + O_2 = CH_2=CH_2CN$  Bi-Mo-O

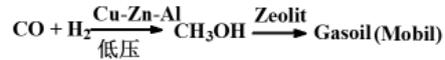
原料乙烯、丙烯可从石油裂解而得, 产品聚乙烯、聚丙烯是制取三大合成材料: 塑料 橡胶 纤维的原料。

因此, 上述催化剂的开发成功, 为石油化学工业、高分子工业的发展奠定了基础。

## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 工业催化剂的发展

70年代



这就为石油危机以后，用煤或天然气作原料，合成燃料油提供了较廉价的途径。

研究和开发历程发现，无机化工的合成 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、石油化工的催化重整、催化裂化、催化加氢裂化、有机化工的甲醇、三烯、三大合成材料的生产均与催化剂有关。因此，没有催化剂，就不可能有近代的化学工业。

## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 工业催化剂的基本要求

- ※良好的催化活性（尤指低温活性）
- ※良好的选择性
- ※较长的实用寿命
- ※适宜的物理织构结构（ $S_g$ 、 $V_g$ 、孔径分布、活性组分分布、形状、尺寸）
- ※较强的抗毒能力
- ※较高的机械强度（不易磨损破碎）

### ✓ 催化剂的特点

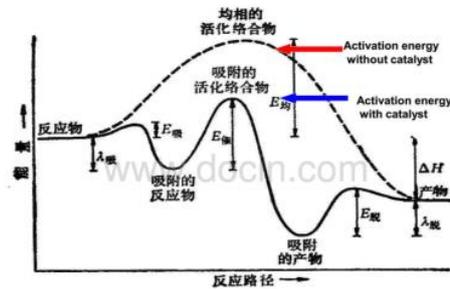
**定义：**自身在化学反应方程式中并不出现，但可以控制反应的速度、选择性和产物立体规整性的物质

#### 特点：

- 催化剂参与反应，但在反应过程中不消耗。
- 催化剂的加入可以改变反应历程和反应速率。
- 催化剂的加入，不能改变反应的平衡。催化剂以同样的比例同时改变正逆反应的速率。

### ✓ 催化剂的特点

- 催化剂可以在复杂的反应系统, 有选择地加速某些反应。
- 如果希望催化剂充分发挥作用, 应当尽可能增加反应物与催化剂的接触



## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 催化剂的组成

四部分: 主催化剂, 共催化剂, 助剂, 载体

A: **主催化剂 (主活性组分)**: 在催化剂中产生活性的组分, 没有它Cat.就没有活性。

如:  $\text{SO}_2$ 氧化催化剂为 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-CaO/SiO}_2$ , 加入 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 可提高催化剂活性, 但无 $\text{V}_2\text{O}_5$ , 催化剂无活性。

B: **共催化剂**: 即和主催化剂同时起作用的组分。

如:  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ 有好的活性,  $\text{ZnO}$ 有活性, 两者结合起来活性最好, 所以 $\text{ZnO}$ 为共催化剂。

## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 催化剂的组成

C: **助催化剂**: (助剂, 促进剂) 本身无活性或活性较小, 加入少量后, 可大大提高催化剂的活性、选择性、寿命、稳定性等性能的物质。

它又可以区分为:

(1) **结构性助剂**: 改变活性组分的物理性能。

如: 几何状态、孔结构、比表面使Cat.不易烧结。

(2) **调变性 (电子性) 助剂**: 改变活性组分的电子结构 (化学性能) 来提高活性组分的活性和选择性等的物质。

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-CaO/SiO}_2$ 中:

$\text{CaO}$ : 使 $\text{V}_2\text{O}_5$ 微晶分散度提高, 高温下延缓了微晶长大、烧结—结构性

$\text{K}_2\text{O}$ : 使 $\text{V}_2\text{O}_5$ 能级发生变化, 改变了它的电子结构性能, 提高了活性—调变性

## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 催化剂的组成

(3) **晶格缺陷性助剂**: 使活性相原子排列无序化, 从而使活性物质微晶间形成更多的晶格缺陷, 产生了新的活性中心, 使活性提高的物质。

(4) **扩散性助剂**: 加入硝酸盐、碳酸盐或有机物, 使之在焙烧时分解而在cat. 中形成孔, 提高体相内活性组分的利用率的物质。(工业催化剂---成球形或柱状, 受扩散影响, 体相内活性组分无法利用)。

区分每个组分的作用困难(由于催化剂一般是多组分的) 通过实验测的催化性能是多组分相互作用的结果

## ➤ 气固相催化过程

### ✓ 催化剂的组成

**D: 载体:** 担载活性组分和助剂物质。

足够机械强度、多孔性的物质，活性组分和助剂分散在上面。

**载体和助剂区别:** 载体量大，活性作用缓和、不明显

助剂量少，活性作用明显

载体在催化剂中的作用:

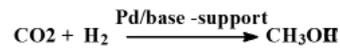
- 1) 它决定cat. 的基本物理结构和性能。如: 孔结构, 比表面, 机械强度等
- 2) 减少活性组分的用量, 降低成本。贵金属, Pt, Ag, Pd等, 现在cat. 用量大, 反应物只与固体表面(孔内表面)作用

## ➤ 气固相催化过程

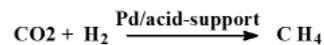
### ✓ 催化剂的组成

载体在催化剂中的作用:

- 3) 提供附加活性中心, 双功能Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 4) 增加cat. 中活性组分的抗毒性能, 延长寿命
- 5) 提高催化剂的热稳定性, 如: Cu, Pd 200 °C开始半溶, 烧结失活, 载在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub> 500 °C下可长时间使用
- 6) 和活性组分相互作用, 形成具有催化性能的新表面物种。



**注意:** 不是所有催化剂都包含四部分



## 7.18.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.19 教学单元十九 (催化剂结构参数及吸附模型)

### 7.19.1 教学日期

课程安排: 2018-2019 学年第二学期; 第 10 周星期二, 11-12 节

### 7.19.2 教学目标

- (1) 熟悉固体催化剂结构参数
- (2) 熟悉气体吸附模型

### 7.19.3 教学内容

- (1) 固体催化剂结构参数

(2) 常见吸附模型

7.19.4 教学过程

**固体催化剂的主要结构特征参数**

主要结构参数：比表面积、孔体积、孔体积（孔径）分布、固体密度、颗粒密度、孔隙率、孔内扩散描述的非特征参数—曲折因子（迷宫因子）

- ◆ 1 比表面积:  $S_g$  ( $m^2/g$ ) —单位质量催化剂所具有的表面积, BET法测定。一般为5~1000  $m^2/g$
- ◆ 2 孔体积 (孔容积):  $V_g$  ( $m^3/g$ ) —单位质量催化剂所具有的微孔体积
- ◆ 3 固体密度 (真密度) —不含微孔时的密度
- ◆ 4 颗粒密度 (假密度)
- ◆ 5 颗粒孔隙率—微孔所占总体积的分率
- ◆ 6 孔径分布测定: 压汞法—测大孔 (即  $r > 100\sim 200 \text{ \AA}$ )  
氮吸附法—测微孔 (即  $10\sim 200 \text{ \AA}$ )

➤ 固体催化剂的主要结构特征参数

对于固体颗粒, 有如下三种密度定义, 应该注意区分开来

颗粒密度  $\rho_p = \frac{\text{固体质量}}{\text{颗粒的体积}}$

真密度  $\rho_t = \frac{\text{固体质量}}{\text{固体的体积}}$

堆密度  $\rho_b = \frac{\text{固体质量}}{\text{床层的体积}}$

$\rho_t > \rho_p > \rho_b$

➤ 固体催化剂的主要结构特征参数

④孔隙率。

对单一颗粒而言  $\epsilon_p = \frac{\text{孔隙体积}}{\text{固体体积}(=\text{骨架体积})+\text{孔隙体积}}$

$\epsilon_p = V_g \rho_p$

床层空隙率  $\epsilon$

对颗粒床而言  $\epsilon = \frac{\text{床层的空隙体积}}{\text{床层体积}}$

## ➤ 固体催化剂的主要结构特征参数

✓ 平均孔半径 $r_a$

$$\langle r_a \rangle = \frac{1}{V_g} \int_0^{r_g} r_a dV$$

如果没有孔容分布的数据, 可用估算的方法计算平均孔径。假设孔为圆柱形, 平均半径为 $\langle r_a \rangle$ , 平均长度 $L$ , 每克催化剂中有 $n$ 个孔, 则

$$V_g = n(\pi \langle r_a \rangle^2 L) \quad S_g = n(2\pi \langle r_a \rangle L)$$

$$\langle r_a \rangle = 2V_g / S_g$$

### ➤ 非均相催化反应过程 (步骤)

催化剂多为多孔性介质, 相对于丰富的内孔, 外表面的催化作用贡献量可忽略不计

- ※1 外扩散: 反应组分由物流主体→催化剂外表面
- ※2 内扩散: 反应组分由催化剂外表面→催化剂内表面
- ※3 吸附: 反应组分在催化剂活性中心上吸附
- ※4 表面化学反应: 在催化剂表面进行化学反应
- ※5 脱附: 反应产物在催化剂表面解吸
- ※6 内扩散: 反应产物由催化剂内表面→催化剂外表面
- ※7 外扩散: 反应产物由催化剂外表面→物流主体

气固相催化反应的7个步骤、3个过程

- ※ 1,7为外扩散过程;
- ※ 2,6为内扩散过程
- ※ 3,4,5为化学动力学过程
- ※ 控制步骤的速率决定了整个宏观反应的速率

### 本章讨论化学动力学过程

## 4.1.3 非均相催化反应速率表达

均相反应定义:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{及} \quad -r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

以催化剂体积为基准:

$$r = \frac{1}{V_S} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{或} \quad -r_A = -\frac{1}{V_S} \frac{dn_A}{dt} \quad [kmol/(s \cdot m^3_{cat})]$$

以催化剂质量为基准:

$$r = \frac{1}{m_S} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{或} \quad -r_A = -\frac{1}{m_S} \frac{dn_A}{dt} \quad [kmol/(s \cdot kg_{cat})]$$

以催化剂内表面积为基准:

$$r = \frac{1}{S_V} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{或} \quad -r_A = -\frac{1}{S_V} \frac{dn_A}{dt} \quad [kmol/(s \cdot m^2_{cat})]$$

### 4.3 气固相催化反应本征动力学

实质：消除内外扩散影响、考察固体催化剂及与其接触的气体分子之间的化学反应动力学（反应物吸附过程、表面化学反应和产物脱附过程）

#### 4.3.1 化学吸附与脱附

##### ◆1 吸附类别：物理吸附和化学吸附

###### ※1 物理吸附特点

- (A) 依靠范德华力（分子间引力），无明显选择性；
- (B) 多层吸附；(C) 吸附热大致与被吸附组分的冷凝潜热相当 2~20 kJ/mol (0.5~5 kcal/mol)
- (D) 吸附与脱附能快速达到平衡（可逆），吸附量随温度升高而降低

###### ※2 化学吸附特点

- (A) 由固体表面与吸附分子间的化学键力所致，形成吸附化学键，产生表面活化络合物；
- (B) 多为单分子层吸附，吸附满后不再吸附（即吸附量有上限）；
- (C) 吸附热与化学反应热相当（同一数量级） 21~418 kJ/mol (5~100 kcal/mol)
- (D) 随温度升高，吸附量增加

**NOTE:** (1) 物理吸附不改变活化能，不是构成催化过程的主要原因；  
 (2) 化学吸附因化学键的作用，使被吸附分子发生变化，更显活泼性，是多相催化过程的主要原因

	物理吸附	化学吸附
选择性	弱	强
吸附温度	通常低于沸点温度	可高于沸点温度
吸附热	接近被吸附物的冷凝热 2~20 kJ/mol 0.5~5 kcal/mol	接近化学反应热 21~418 kJ/mol 5~100 kcal/mol

##### ◆2 吸附与脱附过程描述

吸附过程： $A + \sigma \rightarrow A\sigma$                        $\sigma$ —活性中心

脱附过程： $A\sigma \rightarrow A + \sigma$

表面覆盖度（组分吸附速率）：

$$\theta_A = \frac{\text{被A组分覆盖的活性中心数}}{\text{总的活性中心数}}$$

空位率： $\theta_v = \frac{\text{未被覆盖的活性中心数}}{\text{总的活性中心数}}$

单一组分吸附时： $\theta_A + \theta_v = 1$

多组分吸附时： $\sum \theta_i + \theta_v = 1$

### ◆3 影响吸附速率的因素

※1 与吸附分子对表面的碰撞数成正比  $r_a \propto p_A$

※2 与吸附分子碰撞在空吸附位（自由表面）上的几率成正比  $r_a \propto f(\theta_A)$

※3 与吸附活化能成指数关系  $r_a \propto \exp(-E_d/RT)$

吸附速率  $r_a = k_{a0} \exp(-E_d/RT) p_A \theta_V$

若将吸附过程按常规的基元化学反应处理

则由  $A + \sigma \rightarrow A\sigma$  得到

$$r_a = k_{a0} \exp(-E_d/RT) p_A \theta_V = k_a p_A \theta_V$$

16

### ◆4 影响脱附速率的因素

※1 与表面覆盖度有关  $r_d \propto f'(\theta_A)$

※2 与脱附活化能成指数关系  $r_d \propto \exp(-E_d/RT)$

脱附速率  $r_d = k'_d f'(\theta_A) \exp(-E_d/RT)$

若将脱附过程按常规的基元化学反应处理

则由  $A\sigma \rightarrow A + \sigma$  得到

$$r_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT) \theta_A = k_d \theta_A$$

17

### ◆5 吸附与脱附动态平衡

吸附过程:  $A + \sigma \rightarrow A\sigma$

$$r_a = k_{a0} \exp(-E_d/RT) p_A \theta_V = k_a p_A \theta_V$$

脱附过程:  $A\sigma \rightarrow A + \sigma$

$$r_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT) \theta_A = k_d \theta_A$$

净吸附速率:  $r = r_a - r_d = k_a p_A \theta_V - k_d \theta_A$

$$= k_{a0} \exp(-E_d/RT) p_A \theta_V - k_{d0} \exp(-E_d/RT) \theta_A$$

平衡时:  $r = 0 \Rightarrow$  吸附平衡常数

$$K_A = \frac{k_{a0}}{k_{d0}} \exp\left(\frac{E_d - E_a}{RT}\right) = \frac{k_{a0}}{k_{d0}} \exp\left(\frac{Q_C}{RT}\right) = \frac{\theta_A}{p_A \theta_V}$$

18

### ◆6 等温吸附模型

$$K_A = \frac{k_{a0}}{k_{d0}} \exp\left(\frac{E_d - E_a}{RT}\right) = \frac{k_{a0}}{k_{d0}} \exp\left(\frac{Q_C}{RT}\right) = \frac{\theta_A}{p_A \theta_V}$$

问题：如何确定  $E_a$ 、 $E_d$ 、 $\theta_A$  和  $\theta_V$ ?

0 难于测量，不便应用。可利用一些吸附模型求得

吸附模型：理想吸附模型 (Langmuir) — 均匀表面吸附模型；真实吸附模型 (Temkin & Freundlich) — 非均匀表面吸附模型

各模型间的主要差异：吸附热  $Q_C$  的不同处理 (实际为  $E_a$  和  $E_d$  与  $\theta_A$  的关系)。一般  $Q_C < 0$ ，吸附常数随  $T \uparrow$  而  $\downarrow$  — 固体表面对气体分子吸附能力随  $T \uparrow$  而  $\downarrow$

19

### 4.3.1.1 兰格缪尔(Langmuir)吸附模型

—理想吸附模型/均匀表面吸附模型

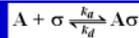
基本假定：

- ◆1 吸附剂表面均一。即，整个催化剂表面具有均匀的吸附能力。
- ◆2 吸附和脱附活化能与表面吸附的程度无关 ( $E_a$  和  $E_d$  恒定)
- ◆3 单分子层吸附 (每个活性中心仅能吸附一个气体分子)
- ◆4 被吸附分子间没有相互作用

**NOTE:** 吸附和脱附在一定条件下可达平衡

20

#### (1) 单分子吸附



吸附速率:  $r_a = k_a p_A \theta_V$

脱附速率:  $r_d = k_d \theta_A$

净吸附速率:  $r = r_a - r_d = k_a p_A \theta_V - k_d \theta_A$

而:  $\theta_A + \theta_V = 1 \Rightarrow \theta_V = 1 - \theta_A$

$\therefore r = k_a p_A (1 - \theta_A) - k_d \theta_A$

吸附平衡时:  $r = 0$

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{k_a / k_d \cdot p_A^*}{1 + k_a / k_d \cdot p_A^*} = \frac{K_A p_A^*}{1 + K_A p_A^*} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{V}{V_{\max}}$$

\*—吸附平衡分压

#### (2) 单分子解离吸附



吸附速率:  $r_a = k_a p_A \theta_V^2$

脱附速率:  $r_d = k_d \theta_A^2$

净吸附速率:  $r = r_a - r_d = k_a p_A \theta_V^2 - k_d \theta_A^2$

而:  $\theta_A + \theta_V = 1 \Rightarrow \theta_V = 1 - \theta_A$

$\therefore r = k_a p_A (1 - \theta_A)^2 - k_d \theta_A^2$

吸附平衡时:  $r = 0$

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{\sqrt{k_a / k_d \cdot p_A^*}}{1 + \sqrt{k_a / k_d \cdot p_A^*}} = \frac{\sqrt{K_A p_A^*}}{1 + \sqrt{K_A p_A^*}}$$

21

### (3) 双分子吸附



A的净吸附速率:  $r_A = r_{aA} - r_{dA} = k_{aA}p_A\theta_V - k_{dA}\theta_A$

吸附平衡时:  $\theta_A = K_A p_A^* \theta_V$

B的净吸附速率:  $r_B = r_{aB} - r_{dB} = k_{aB}p_B\theta_V - k_{dB}\theta_B$

吸附平衡时:  $\theta_B = K_B p_B^* \theta_V$

而  $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$

$$\Rightarrow \begin{cases} \theta_A = \frac{K_A p_A^*}{1 + K_A p_A^* + K_B p_B^*}; & \theta_B = \frac{K_B p_B^*}{1 + K_A p_A^* + K_B p_B^*} \\ \theta_V = \frac{1}{1 + K_A p_A^* + K_B p_B^*} \end{cases}$$

23

### (4) 多分子吸附



I的净吸附速率:  $r_I = r_{aI} - r_{dI} = k_{aI}p_I\theta_V - k_{dI}\theta_I$

吸附平衡时:  $\theta_I = K_I p_I^* \theta_V$

而  $\sum \theta_I + \theta_V = 1$

$$\Rightarrow \begin{cases} \theta_I = \frac{K_I p_I^*}{1 + \sum K_I p_I^*} & \text{对解离吸附的组} \\ \theta_V = \frac{1}{1 + \sum K_I p_I^*} & \text{分} J \text{ 写为 } \sqrt{K_J p_J^*} \end{cases}$$

24

#### 4.3.1.2 Langmuir吸附模型应用范围

理想吸附模型(Langmuir)基本假定与实际的偏离

- ◆1 吸附剂表面均一 (符合实际?)
- ◆2  $E_a$ 和 $E_d$ 与表面吸附的程度无关 (符合实际?)
- ◆3 单分子层吸附 (符合实际?)
- ◆4 被吸附分子间没有相互作用 (符合实际?)

Langmuir吸附理论应用范围 (大多数情况下与实验数据相符合)

- ◆1  $p^*$ 变化不超过1~2个数量级的场合
- ◆2  $E_a$ 和 $E_d$ 受表面覆盖度的影响不十分明显

25

## 7.19.5 教学方法

- 1、举例法
- 2、提问法
- 3、逻辑推导

## 7.20 教学单元二十（气固催化本征动力学方程）

### 7.20.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 10 周星期日，3-4 节

### 7.20.2 教学目标

- (1) 了解非理想吸附模型
- (2) 熟悉气固催化本征动力学方程推导

### 7.20.3 教学内容

- (1) 非理想吸附模型
- (2) 气固催化本征动力学方程推导

### 7.20.4 教学过程

#### 4.3.1.3 真实吸附模型/不均匀表面吸附模型

理想吸附模型与真实吸附模型的最主要区别在于  $E_a$  和  $E_d$  与表面覆盖度间相互关系的处理上

理想吸附模型： $E_a$  和  $E_d$  与表面覆盖度无关

真实吸附模型：常见有两种处理方法

##### A. 线性关系（焦姆金吸附模型）

$$E_a = E_a^0 + \alpha \theta_A$$

$$E_d = E_d^0 - \beta \theta_A$$

##### B. 对数关系（弗朗得里希吸附模型）

$$E_a = E_a^0 + \mu \ln \theta_A$$

$$E_d = E_d^0 - \gamma \ln \theta_A$$

25

#### 4.3.3.1 双曲型本征动力学方程

- ◆ 基于 Hougen-Watson 模型推演而来
- ◆ Hougen-Watson 模型的基本假定
  - ▲ 1 在吸附、表面化学反应和脱附三个过程中必有一个速率最慢的控制步骤，它代表了整个过程的本征反应速率
  - ▲ 2 除控制步骤外的其它步骤均处于平衡状态
  - ▲ 3 吸附和脱附都可以用 Langmuir 吸附模型描述

27

- 方法：
  - 1 将吸附、反应、脱附各步骤写清楚；
  - 2 依质量作用定律写出反应、吸附、解吸速率式；
  - 3 令所有非控制步骤达到平衡，设平衡常数；
  - 4 从平衡的各式中解出 $\theta$ ，代入到非平衡式中；
  - 5 最后的结果中，只出现非平衡式（控制步骤）的速率常数、各平衡式的平衡常数及各组份的分压。各常数可以合并。

- 用途：
  - 建立动力学方程的骨架，确立动力学方程的基本型式，为在实验上得到动力学参数做准备。
  - 方程中的各K为待定参数。通过实验筛选合适的模型（模型识别），模型识别后通过进一步的实验确定模型参数（参数估值）得到满意的动力学模型。

- 由动力学方程的型式判断反应历程：
- 动力学方程的基本型式：

$$(-r_A) = (\text{动力学项}) \frac{(\text{推动力项})}{(\text{吸附项})^n}$$

- 以前一方程为例：

$$r = \frac{k_R K_A K_B p_A p_B - k'_R K_R K_S p_R p_S}{(1 + K_A p_A + K_R p_R)(1 + K_B p_B + K_S p_S)}$$

- 1 推动力项的后项是逆反应的结果
- 2  $K p_i$ 项表示i分子在吸附（脱附）中达到平衡，即不是控制步骤。

- 3 吸附项的指数是参与控制步骤的活性中心数。
- 4 如果出现根号项，意味着存在解离吸附。
- 5 如果吸附项中存在两个大项相乘，则有两种不同活性中心。
- 6 若分母没有出现某组分的吸附项，而且出现了其它组分分压相乘的项，则可能是该组分的吸附或脱附控制。
- 可以用来定性检验推导过程的正误。

## 7.20.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.21 教学单元二十一（本征动力学实验测定+本章小结）

### 7.21.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 11 周星期二，11-12 节

### 7.21.2 教学目标

- (1) 了解本征动力学实验测定方法
- (2) 熟悉本征所学重要知识点

### 7.21.3 教学内容

- (1) 本征动力学实验测定方法
- (2) 本章知识点梳理

### 7.21.4 教学过程

**4.4 本征动力学实验测定**

---

**4.4.1 本征动力学测试的基本要求**

- (1) 反应气体需高度净化，严格控制有害杂质含量
- (2) 测试用反应器应严格控温（等温或绝热）
- (3) 根据物系特性，选取适宜分析和流量计量方法
- (4) 严格消除内、外扩散过程的影响

**4.4.2 内外扩散影响的消除**

**一、外扩散影响的消除**

**基本原则：**改变通过催化剂床层气体的线速度，减小气膜阻力。当气体线速度对反应动力学不产生影响时，即可认为消除了外扩散的影响

**实验测定：**一般采用变空速的方式进行

外扩散影响的检验



### 三、循环式无梯度反应器

循环式无梯度反应器属于CSTR，在数据处理和计算方面比固定床积分反应器要方便得多

优点：由于没有温度和浓度梯度，操作上相当于CSTR反应器，数据处理方便；反应器进出口浓度差大，易于分析；流体流速高，易于消除外扩散的影响；反应量小，热效应小，容易做到等温操作；可以使用原颗粒催化剂，研究宏观动力学

$$-r_A = \frac{F_{A0}(x_{A2} - x_{A1})}{m}$$

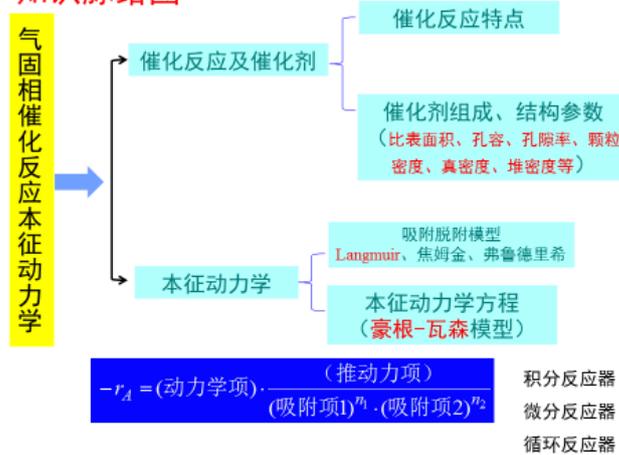
12

### 4.4.4 本征动力学模型（方程）的建立

- (1) 根据已有理论知识和对过程的认识，提出可能的数学模型（包括机理型和经验型模型）
- (2) 模型的筛选
- (3) 模型参数估计（作图法或最优化参数估计法）
- (4) 模型的显著性检验
  - (a) 物理—化学准则检验
  - (b) 秩和检验；
  - (c) 局部偏差检验；
  - (d) 概率统计检验：可用F或 $\chi^2$ 统计检验进行

13

### 知识脉络图



### 7.21.5 教学方法

- 1、举例法
- 2、提问法
- 3、逻辑推导

## 7.22 教学单元二十二（催化剂颗粒内的气体扩散）

### 7.22.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 11 周星期日，3-4 节

### 7.22.2 教学目标

- (1) 掌握催化剂颗粒内气体扩散的常见类型
- (2) 熟悉综合扩散系数的计算

### 7.22.3 教学内容

- (1) 催化剂颗粒内气体扩散的常见类型
- (2) 综合扩散系数的计算

### 7.22.4 教学过程

#### 5.1 催化剂颗粒内的气体扩散

**影响因素：**催化剂颗粒属于多孔性介质，气体分子在其孔道内的扩散行为受到孔道形状和尺寸的限制

- ◆ 当孔径 $\gg$ 分子平均自由行程时—分子扩散
- ◆ 当孔径 $<$ 分子平均自由行程时—努森扩散
- ◆ 当孔径与分子直径相当时—构型扩散

平均分子自由行程（平均自由程，约 $10^{-7}$  m）（cm）

华东  $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$   $n$ —分子个数/cm<sup>3</sup>;  $d$ —分子直径  
本书  $\lambda = \frac{1.0133 \times 10^{-3}}{p}$   $p$ —kPa 不同压力下气体分子的平均自由程

孔道内的气体扩散遵从费克Fick's Law:

$$\frac{dn_A}{Sdt} = -D_A \frac{dc_A}{dz} = -\frac{P}{RT} D_A \frac{dy_A}{dz}$$

$D_A$ : 扩散系数  $cm^2/s$

#### 一、分子扩散

- ◆ 判据  $\frac{\lambda}{d_0} < 10^{-2}$   $d_0$ : 孔径

- ◆ 双分子扩散

$$D_{AB} = 0.436 \frac{T^{1.5} (1/M_A + 1/M_B)^{0.5}}{p(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2}; cm^2/s$$

$T$ —温度, K;  $p$ —压力, kPa;  $M_A$ 和 $M_B$ —分别为A和B的分子量  
 $V_A$ 和 $V_B$ —分别为A和B的分子扩散体积, cm<sup>3</sup>/mol

表 5-1 原子及分子的扩散体积

原子扩散体积		一些简单分子的扩散体积			
C	16.3	H <sub>2</sub>	7.07	N <sub>2</sub> O	35.9
H	1.98	D <sub>2</sub>	6.79	NH <sub>3</sub>	14.9
O	5.45	He	2.88	H <sub>2</sub> O	12.7
(NO)	3.49	N <sub>2</sub>	17.9	(CCl <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	114.8
(Cl <sub>2</sub> )	19.5	O <sub>2</sub>	16.6	(Cl <sub>2</sub> )	37.7
(S)	17.0	空气	20.1	(SF <sub>6</sub> )	69.7
Ar	16.1	CO	18.9	(Br <sub>2</sub> )	67.2
kr	22.8	CO <sub>2</sub>	26.9		
Ne	5.59	芳烃及多环化合物	—20.2		
(Xe)	37.9	(SO <sub>2</sub> )	41.1		

注：表中带括号者均系由少数实验数据关联得到。

◆ 多分子扩散

$$D_{AM} = \frac{1 - y_A}{\sum_{i=1}^n (y_i / D_{Ai})} \quad \text{A组分对混合组分的扩散系数}$$

$y_i$ — $i$ 组分的摩尔分率；  $D_{Ai}$ —A组分对*i*组分的二元扩散系数  
 注意：如果M中含有A，则分母项包含 $D_{AA}$ ；D的算法有许多，此处列举其一。属半经验，注意单位。

## 二、努森(Knudsen)扩散

当  $d_0 < 0.1\lambda$  碰撞主要在分子与孔壁之间进行，这种扩散叫~

经验公式  $D_k = 4850 d_0 \sqrt{T/M} \quad (cm^2/s)$

式中： $D_k$ —努森扩散系数；  $T$ —温度，K  
 $M$ —扩散物的分子量；  $d_0$ —微孔直径，cm

$$d_0 = 2\bar{r} = 2 \cdot \frac{2V_g}{S_g} = \frac{4V_g}{S_g} = \frac{4\varepsilon_p / \rho_p}{S_g} = \frac{4\varepsilon_p}{\rho_p S_g} = \frac{4\varepsilon_p}{S_V}$$

式中： $d_0, \bar{r}$ —cm；  $V_g$ — $cm^3/g$ ；  $S_g$ — $cm^2/g$ ；  $\rho_p$ — $g/cm^3$   
 $S_V$ —颗粒比表面积， $cm^3/cm^3$ ；  $\varepsilon_p$ —颗粒孔隙率

## 三、综合扩散

当  $10^{-2} < \lambda/d_0 < 10$  分子扩散和努森扩散同时起作用—综合扩散

$$D = \frac{1}{1/D_k + (1 - \alpha y_A)/D_{AB}}; \quad \alpha = 1 + \frac{N_B}{N_A}$$

$N_A, N_B$ —分别为A和B组分的扩散通量；

$y_A$ —A组分在气相中的摩尔分率

等分子扩散， $N_A = -N_B, \alpha = 0 \Rightarrow D = \frac{1}{1/D_k + 1/D_{AB}}$

## 四、有效扩散

在前面孔扩散的基础上进行两点修正：

- ◆ 以孔的真实长度代替直孔长度  $x_L = \tau l$
- ◆ 计算基准变成催化剂外表面积

$$\text{孔截面积 } S = S_s \theta$$

$S_s$ : 颗粒外表面积,  $\theta$ : 颗粒孔面积分率

注意: 催化剂孔隙是均匀的, 任意截面上孔面积分率都相等且等于催化剂的孔隙率

即:  $\theta = \varepsilon_p$ , 因此,  $S = S_s \varepsilon_p$

14

$$\frac{dn_A}{Sdt} = -D_A \frac{dc_A}{dz} = -\frac{P}{RT} D_A \frac{dy_A}{dz}$$

$D_A$ : 扩散系数  $\text{cm}^2/\text{s}$

因此:

$$\frac{dn_A}{dl} = -DS \frac{dc_A}{dx_L} = -DS_s \varepsilon_p \frac{dc_A}{d(\tau l)} = -D \frac{\varepsilon_p}{\tau} S_s \frac{dc_A}{dl}$$

$$\text{令 } \underline{\underline{D_e = D \frac{\varepsilon_p}{\tau}}}$$

则:

$$\frac{dn_A}{dl} = -D_e S_s \frac{dc_A}{dl}$$

$D_e$ : 以催化剂外表面积为基准的有效扩散系数

通常,  $\varepsilon_p$ 取0.4-0.5,  $\tau$ 取1-7

15

## 5.2 气固相催化等温反应的宏观动力学方程

催化剂颗粒形状: 球、圆柱、片状等

### 5.2.1 球形催化剂

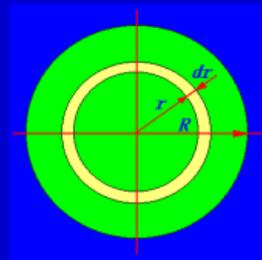
#### (一) 基础方程

取右图所示微元体对组分A进行物料衡算

$$\sum F_{in} - \sum F_{out} = \sum F_r + \sum F_b$$

定常态下

$$D_e \cdot [4\pi(r+dr)^2] \cdot \frac{d}{dr} \left( c_A + \frac{dc_A}{dr} dr \right) - D_e \cdot 4\pi r^2 \cdot \frac{dc_A}{dr} = 4\pi r^2 dr \cdot (-r_A) + 0$$



19

$$\bar{\eta} = \frac{-R_A}{-r_{AS}} = \frac{1}{\varphi_s} \left( \frac{1}{\tanh(3\varphi_s)} - \frac{1}{3\varphi_s} \right) \frac{k c_{AS}}{k c_{AS}} = \frac{1}{\varphi_s} \left( \frac{1}{\tanh(3\varphi_s)} - \frac{1}{3\varphi_s} \right)$$

双曲正切函数性质:  $\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$

$$\text{当 } 3\varphi_s \geq 5 \text{ 时, } \tanh(3\varphi_s) \approx 1 \Rightarrow \eta = \frac{1}{\varphi_s} \left( 1 - \frac{1}{3\varphi_s} \right)$$

$$\text{当 } \varphi_s \geq 5 \text{ 时, } \frac{1}{3\varphi_s} \approx 0 \Rightarrow \eta = \frac{1}{\varphi_s}$$

$$\text{当 } \varphi_s < 0.4 \Rightarrow \eta \rightarrow 1$$

23

#### (四) Thiele模数 $\varphi_s$ 的物理意义

$$\varphi_s = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})} \quad \text{式中: } \frac{R}{3} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{V_s}{S_s} = \frac{\text{球体体积}}{\text{球体外表面积}}$$

$$f(c_A) = f(c_{AS}) + (c_A - c_{AS}) f'(c_{AS})$$

当  $c_A = 0$  时, 由  $(-r_A) = kf(c_A) \Rightarrow f(c_A) = 0$

$$\therefore f'(c_{AS}) = \frac{f(c_{AS})}{c_{AS}} \Rightarrow kf'(c_{AS}) = \frac{kf(c_{AS})}{c_{AS}} = \frac{(-r_A)_s}{c_{AS}}$$

$$(\varphi_s)^2 = \frac{V_s^2}{S_s^2} \frac{(-r_A)_s}{D_e c_{AS}} = \frac{V_s (-r_A)_s}{D_e S_s \frac{c_{AS} - 0}{V_s/S_s}} = \frac{\text{最大反应速率}}{\text{最大内扩散速率}}$$

Thiele模数实际上是以催化剂颗粒体积为基准时的最大表面化学反应速率与最大内扩散速率的比值。它反映出过程受化学反应及内扩散过程影响的程度。

24

#### (五) Thiele模数 $\varphi_s$ 对过程的影响

$$-r_A = kf(c_A)$$

$$\text{近似解 } \eta = \frac{1}{\varphi_s} \left( \frac{1}{\tanh(3\varphi_s)} - \frac{1}{3\varphi_s} \right)$$

$$\varphi_s = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})}$$

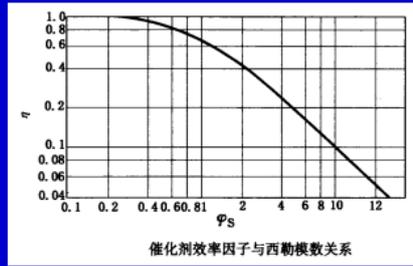
根据双曲正切函数的性质:

$$\text{当 } 3\varphi_s \geq 5 \text{ 时, } \tanh(3\varphi_s) \approx 1 \Rightarrow \eta \approx \frac{1}{\varphi_s} \left( 1 - \frac{1}{3\varphi_s} \right)$$

$$\text{当 } \varphi_s \geq 5 \text{ 时, } \frac{1}{3\varphi_s} \approx 0 \Rightarrow \eta \approx \frac{1}{\varphi_s}$$

$$\text{当 } \varphi_s < 0.4, \Rightarrow \eta \approx 1$$

25



- (1)  $\phi_S$  越小, 内扩散阻力越小  $\Rightarrow$  动力学控制。  
当  $\phi_S < 0.4$  时,  $\eta \approx 1$ , 内扩散无影响;
- (2)  $\phi_S$  越大, 内扩散阻力越大  $\Rightarrow$  内扩散控制

### (三) 任意形状催化剂的等温宏观动力学方程

#### ◆1 规则形状催化剂颗粒的等温宏观动力学方程

宏观动力学方程  $(-R_A) = \eta(-r_{AS})$

$$\text{球形} \begin{cases} \text{不可逆一级反应} & \eta = \frac{1}{\phi_s} \left( \frac{1}{\tanh(3\phi_s)} - \frac{1}{3\phi_s} \right); & \phi_s = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D_e}} \\ \text{任意动力学 (近似解)} & \eta = \frac{1}{\phi_s} \left( \frac{1}{\tanh(3\phi_s)} - \frac{1}{3\phi_s} \right); & \phi_s = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})} \end{cases}$$

$$\text{无限长圆柱形} \quad \eta = \frac{I_1(2\phi_s)}{\phi_s \cdot I_0(2\phi_s)}; \quad \phi_s = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})}$$

$$\text{圆形薄片} \quad \eta = \frac{\tanh(\phi_s)}{\phi_s}; \quad \phi_s = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})}$$

#### ◆2 西勒模数的通用表达式

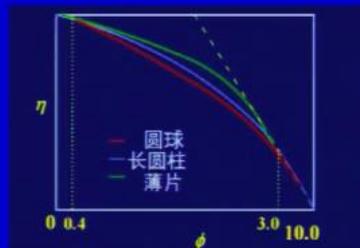
$$\begin{aligned} \text{球形} & \quad \phi_s = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})}; & \frac{V_s}{S_s} &= \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} \\ \text{无限长圆柱形} & \quad \phi_s = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})}; & \frac{V_s}{S_s} &= \frac{\pi R^2 L}{2\pi R L} = \frac{R}{2} \\ \text{圆形薄片} & \quad \phi_s = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})}; & \frac{V_s}{S_s} &= \frac{\pi R^2 L}{2\pi R^2} = \frac{L}{2} \\ \text{通用西勒模数} & \quad \phi_s = \frac{V_s}{S_s} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})} \end{aligned}$$

对非一级反应  $r_A = k_p f(c_A)$

$$\eta = \frac{a_p \sqrt{2D_e}}{V_p \sqrt{k_p f(c_{AS})}} \left[ \int_{c_{AS}}^{c_A} f(c_A) dc_A \right]^{1/2}$$

说明: (1) 非一级反应的内扩散有效因子与颗粒外表面的浓度有关, 而一级反应与此无关。  
(2) 可用于其它几何形状的催化剂颗粒。

#### ◆3 任意形状催化剂等温宏观动力学



$$\begin{cases} (-R_A) = \eta(-r_{AS}) \\ \phi_s = \frac{V_s}{S_s} \sqrt{\frac{k}{D_e} f'(c_{AS})} \\ \eta = \frac{1}{\phi_s} \left( \frac{1}{\tanh(3\phi_s)} - \frac{1}{3\phi_s} \right) \end{cases}$$

注意: 对数坐标, 因差别不大, 可以用球形结果近似任意形状。

### ◆3 任意形状催化剂等温宏观动力学

✓当 $\phi < 0.4$ 时,  $\eta \approx 1$ , 内扩散影响可忽略。

✓当 $\phi > 3.0$ 时,  $\eta = 1/\phi$ , 内扩散影响严重。

✓当 $0.4 < \phi < 3.0$ 时, 不同形状催化剂可按不同的计算公式计算。

#### 7.22.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

### 7.23 教学单元二十三（外扩散影响的宏观动力学+催化剂失活）

#### 7.23.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 12 周星期二，11-12 节

#### 7.23.2 教学目标

- (1) 熟悉外扩散影响下的动力学特征
- (2) 了解催化剂失活类型
- (3) 熟悉本章所学知识点

#### 7.23.3 教学内容

- (1) 熟悉外扩散影响下的动力学特征
- (2) 了解催化剂失活类型
- (3) 本章知识点梳理

## 7.23.4 教学过程

### 5.4 流体与催化剂外表面间的传质传热

- ◆本章前半部分基于催化剂表面的温度、浓度讨论(内扩散问题)。但催化剂表面的温度浓度难于测量
  - ◆本节讨论催化剂表面的温度、浓度与气流主体的温度、浓度之间的关系，通过可测量的量建立动力学关系
- 催化剂颗粒—气流主体之间的热质传递—外扩散过程

#### 5.4.1 流体与催化剂颗粒外表面间的质量传递

由于催化剂表面存在滞流边界层，气流主体浓度与催化剂颗粒表面浓度存在差异。在滞流层内有浓度差，必然存在扩散

29

#### 5.4.1 流体与催化剂颗粒外表面间的质量传递

(一) 基础方程 
$$\frac{dn_A}{dt} = k_g S_S \varphi (c_{Ag} - c_{AS})$$

$\frac{dn_A}{dt}$  — 单位时间内传递A物质的摩尔数(mol/s);

$k_g$  — 气相传质系数(cm/s)

$c_{Ag}, c_{AS}$  — 气相主体和催化剂表面A浓度(mol/cm<sup>3</sup>)

$S_S$  — 催化剂外表面积(cm<sup>2</sup>)

$\varphi$  — 颗粒表面利用系数;

球形  $\varphi = 1$ , 圆柱  $\varphi = 0.91$ , 其它形状  $\varphi = 0.9$

32

#### (二) 气相传质系数 $k_g$

- ◆与颗粒的几何形状及尺寸、流体力学条件以及流体的物理性质有关。
- ◆整个传质方程的核心，总包了各种条件对传质的影响
- ◆由实验关联式计算。关联式之一

传质J因子 
$$J_D = \frac{k_g \rho_g}{G} (S_C)^{2/3}$$

$\rho_g$  — 气相密度(kg/m<sup>3</sup>);  $G$  — 气体质量流率(kg/(m<sup>2</sup>·s))

$S_C$  — 施密特准数  $S_C = \mu_g / (\rho_g D)$ ;  $\mu_g$  — 气相粘度(Pa·s)

$D$  — 气相分子扩散系数(m<sup>2</sup>/s)

$J_D$ 是雷诺数的函数:

$$0.3 < Re_m < 300 \quad J_D = 2.10 Re_m^{-0.51}$$

$$300 < Re_m < 6000 \quad J_D = 1.19 Re_m^{-0.41}$$

$$Re_m = \frac{d_s G}{\varphi \mu_g (1 - \varepsilon_B)} \quad d_s: \text{颗粒比表面当量直径}[cm]$$

$\varepsilon_B$ : 催化剂床层空隙率[-]

33

### (三) 传质过程对反应的影响

定态时

$$\frac{dn_A}{dt} = k_g S_S \phi (c_{AG} - c_{AS}) = (-R_A) V_S = \eta V_S k f(c_{AS})$$

$$c_{AG} - c_{AS} = \frac{\eta V_S k}{k_g S_S \phi} f(c_{AS}) = D_a f(c_{AS})$$

$D_a$  - Damkohler 准数 (坦克莱准数)

$D_a$  为反应速率与扩散速率的比值, 反映反应物在主流体与颗粒外表面处的浓度差, 反映了体系中外扩散的影响程度。数值越大, 或反应速率越快, 外扩散的影响就越大

## 5.5 催化剂失活

催化剂使用一段时间后, 活性将下降

- ◆ 结构变化 — 烧结、粉化、活性组分晶粒长大等
- ◆ 物理失活 — 结碳、粉尘、惰性组分吸附等
- ◆ 化学中毒 — 原料中的有害物质与催化剂活性组分发生反应, 永久性结合

介绍两种催化剂失活动力学模型:

均匀中毒模型和壳层渐进中毒模型

### 失活动力学

#### (一) 均匀中毒模型

假设有毒物质的吸附比扩散慢得多, 颗粒内表面各处均匀缓慢失活

设中毒表面所占分率为  $\alpha_p$ , 对于一级反应:

$$(-R_A) = \eta (k(1 - \alpha_p)) c_{AS} \quad \text{视为反应速率常数下降}$$

定义催化剂比活性  $L_R$  为:

$$L_R = \frac{\text{实际反应速率}}{\text{初始反应速率}} = \frac{(-R_A)}{(-R_A)_0}$$

无内扩散阻力 ( $\eta = 1$ ) 时,

$$L_R = 1 - \alpha_p$$

内扩散阻力很大时,  $\eta = \frac{1}{\phi_S}$ ,

$$(-R_A) = \frac{1}{\phi_S} (k(1 - \alpha_p)) c_{AS} = \frac{(k(1 - \alpha_p)) c_{AS}}{3 \sqrt{\frac{k(1 - \alpha_p)}{D_e}}}$$

$$= \frac{3}{R} \sqrt{D_e (k(1 - \alpha_p))} c_{AS}$$

$$\text{则: } L_R = \sqrt{1 - \alpha_p}$$

## (二) 壳层渐进中毒模型

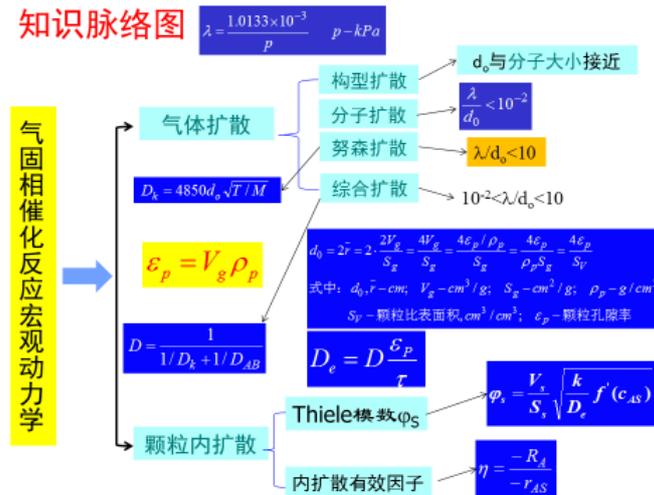
**基本假定：**中毒吸附速率较快，催化剂外层首先中毒失活，逐渐向内推进—中毒较反应要慢得多

$$\text{此时: } L_R = \frac{I}{\frac{I}{1-\alpha_p} + 3\eta\phi_s^2(1-(1-\alpha_p)^{1/3})(1-\alpha_p)^{1/3}}$$

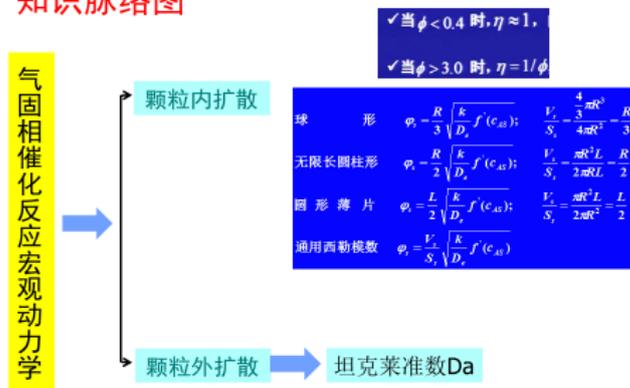
## 解决失活问题的方法

- 1、改进催化剂—加强耐高温、抗毒性
- 2、采用“中期活性”设计反应器—反应器设计时打出充分的余量
- 3、严格控制操作条件—控制原料气中毒物的含量及反应温度等
- 4、优化操作，弥补活性下降—催化剂活性下降后，采用例如升温等方法弥补

### 知识脉络图



### 知识脉络图



数值越大，或反应速率越快，外扩散的影响就越大

### 7.23.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 7.24 教学单元二十四（固定床反应器）

### 7.24.1 教学日期

课程安排：2018-2019 学年第二学期；第 12 周星期日，3-4 节

### 7.24.2 教学目标

- (1) 熟悉固定床的基本概念
- (2) 了解固定床反应器的特点和分类

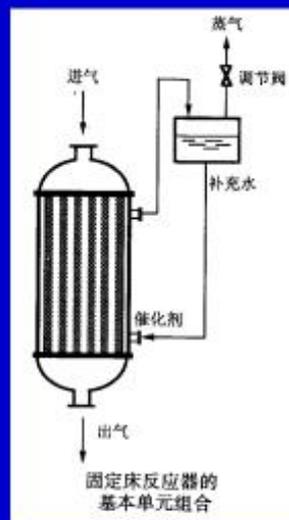
### 7.24.3 教学内容

- (1) 固定床的基本概念
- (2) 固定床反应器的特点和分类

### 7.24.4 教学过程

## 6.1 流体在固定床内的流动特性

- ◆ 气体自上而下流过床层
- ◆ 催化剂床层内的流动是通过颗粒之间的空隙进行的，易达到湍流，但与圆管内的流动状况不完全相同
- ◆ 基本单元：装有固体颗粒的均匀直圆管



## (一) 床层空隙率 $\epsilon_B$



**定义：**单位体积催化剂床层内的空隙体积（没有被催化剂占据的体积，不含催化剂颗粒内的体积）

$$\epsilon_B = \frac{\text{空隙体积}}{\text{床层体积}} = 1 - \frac{\text{颗粒体积}}{\text{床层体积}} = 1 - \frac{V_p}{V_B} = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_p}$$

$\rho_B$ —床层堆积密度,  $\rho_p$ —颗粒密度

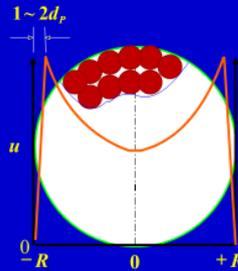
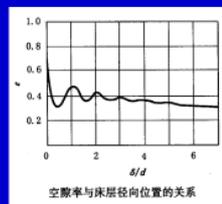
若不考虑壁效应, 装填有均匀颗粒的床层, 其空隙率与颗粒大小无关

### ✓ 空隙率的影响因素

颗粒形状、粒度分布、颗粒直径与床层直径比以及颗粒的装填方法。

◆ **壁效应（沿壁效应）：**靠近壁面处的空隙率比其它部位大

◆ 为减少壁效应的影响, 要求床层直径至少要大于颗粒直径的**8**倍以上



✓ 真实床层径向空隙率分布是不均匀的, 在距壁面约1~2倍粒径处, 空隙率最大—沿壁效应。

✓ 床层直径与颗粒直径之比越大, 空隙率分布越均匀。

✓ 由于空隙率分布不均匀。造成径向流速分布不同于空管。

➢ 由于床层空隙率不均匀, 引起流速不同, 使流体与颗粒间传热、传质行为不同, 同时使得流体的停留时间不同, 从而影响最终化学反应结果。

## (二) 颗粒定型尺寸

**定型尺寸：**最能代表颗粒性质的尺寸为颗粒的当量直径。对于非球形颗粒, 可将其折合成球形颗粒, 以当量直径表示。方法有三, 体积、外表面积、比表面积

◆ **等体积当量直径：**(非球形颗粒折合成同体积的球形颗粒应当具有的直径)

$$\text{球形体积: } V_s = \frac{\pi}{6} d^3 \Rightarrow \left( \frac{6V_s}{\pi} \right)^{1/3} = d_v$$

- ◆ **等外表面积当量直径：**（非球形颗粒折合成相同外表面积的球形颗粒应当具有的直径）

$$\text{球形外表面积: } S_s = \pi d^2 \Rightarrow \left(\frac{S_s}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = d_e$$

- ◆ **等比表面积当量直径：**（非球形颗粒折合成相同比表面积的球形颗粒应当具有的直径）

$$\text{球形比表面积: } S_v = \frac{S_s}{V_s} = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi d^3}{6}} = \frac{6}{d} \Rightarrow d_s = \frac{6}{S_v} = 6 \frac{V_s}{S_s}$$

- ◆ **混合粒子的平均直径：**（各不同粒径的粒子直径的加权平均）

$$\frac{1}{d_m} = \frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \dots + \frac{x_n}{d_n} = \sum \frac{x_i}{d_i} \Rightarrow d_m = \frac{1}{\sum (x_i/d_i)}$$

### (三) 流体通过床层的压力降

#### 固定床压降

- ✓ 颗粒的粘滞曳力
- ✓ 空隙变化、流体与颗粒的碰撞

气体流动通过催化剂床层的压力降通常采用厄根(Ergun)方程计算：

$$-\frac{\Delta P}{L} = \left(\frac{150}{R_{em}} + 1.75\right) \left(\frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B^3}\right) \left(\frac{\rho_g u_m^2}{d_s}\right) \quad \text{摩擦系数}$$

$$\text{式中: } R_{em}: \text{修正的雷诺数, } R_{em} = \frac{d_s u_m \rho_g}{\mu_g (1 - \varepsilon_B)}$$

$u_m$ : 平均流速(空塔气速)     $L$ : 床层高度

$d_s$ : 颗粒当量直径     $\rho_g$ : 气体密度

$\varepsilon_B$ : 床层空隙率

- ◆ 可用来计算床层压力分布；
- ◆ 如果压降不大，在床层各处物性变化不大，可视为常数，压降将呈线性分布（大多数情况）

#### 推导过程

$$\text{化工原理: } -\Delta p = \lambda \cdot \frac{l}{d_e} \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho_g \Rightarrow -\frac{dp}{dl} = \lambda \cdot \frac{1}{d_e} \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho_g$$

$dp/dl$ : 单位床层高上的压力强度变化；

$\rho_g$ : 气相密度；     $u$ : 流体实际流速（空隙流速）

常以空塔气速表示：     $u_m = u \cdot \varepsilon_B$

$d_e$ : 当量床层直径（水力直径）

$$d_e = 4 \cdot \frac{\text{流通截面积}}{\text{润湿周边}} = \frac{4\varepsilon_B}{(1 - \varepsilon_B)S_v}$$

而比当量直径： $d_s = 6/S_V$

$$\Rightarrow d_e = 4R_H = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_B}{(1-\varepsilon_B)} \cdot d_s$$

将 $d_e$ 、 $u_m$ 代入式 $-\frac{dp}{dl} = \lambda \cdot \frac{1}{d_e} \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho_g$ 中得

$$\Rightarrow -\frac{dp}{dl} = \lambda' \cdot \frac{u_m^2 \rho_g}{d_s} \cdot \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B^3}$$

其中： $\lambda' = \frac{3}{4} \lambda = f(R_{em})$   $R_{em}$  - 修正雷诺准数

$$R_e = \frac{d_e u \rho_g}{\mu_g} = \frac{2}{3} \cdot \frac{d_s u_m \rho_g}{\mu_g (1-\varepsilon_B)} = \frac{2}{3} R_{em}$$

$\lambda'$ 与 $R_{em}$ 的经验关联式： $\lambda' = \frac{150}{R_{em}} + 1.75$

修正Re

得Ergun方程： $-\frac{dP}{dl} = \left( \frac{150}{R_{em}} + 1.75 \right) \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B^3} \right) \left( \frac{\rho_g u_m^2}{d_s} \right)$

如果流体通过床层时的温度变化不大，压降相对较小，床层填充均匀，则方程解为

$$-\frac{\Delta P}{L} = \left( \frac{150}{R_{em}} + 1.75 \right) \left( \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B^3} \right) \left( \frac{\rho_g u_m^2}{d_s} \right)$$

由此可见，床层空隙率的大小对流动和压降的影响极大

当 $R_{em} < 10$ 时， $\lambda' = 150/R_{em}$

当 $R_{em} > 1000$ 时， $\lambda' = 1.75$

15



## 6.2、固定床反应器的特点

- ① 催化剂不易磨损非失活可长期使用
- ② 固定床层内的气相流动接近平推流，有利于实现较高的转化率与选择性。
- ③ 反应速率快，可用较少量的催化剂和较小的反应器容积获得较大的生产能力；
- ④ 停留时间可以严格控制，温度分布可适当调节反应器的操作方便、操作弹性较大。

-----大生产占优势



## 缺点:

- ① 传热较差，结果就是对于热效应大的反应过程，传热与控制温度成为固定床技术的难点
- ② 催化剂颗粒的更换费事，必须停产进行。不适于容易失活的催化剂。



## 3、固定床反应器类型

- ◆ 固定床反应器形式多种多样，按床层与外界的传热方式分类，可有以下几类：
  - ✦ 绝热式固定床反应器，
  - ✦ 多段绝热式固定床反应器，
  - ✦ 列管式固定床反应器，
  - ◇ 自热式反应器。

### (三) 反应器设计数学模型

均相反应器设计：*PFR*和*CSTR*（一维）

#### ◆ 非均相反应器数学模型分类

- ✦ 根据动力学分：拟均相、非均相
- ✦ 根据考虑的空间维数分：一维模型和二维模型

**拟均相：**反应属于化学动力学控制，催化剂颗粒表面、内部、外部浓度均一，传递阻力可忽略，计算过程与均相一样，称为“拟均相”模型——不单独考虑催化剂的存在，仅计及一个反应源项即可。

**非均相：**反应属于扩散和化学动力学共同控制时，则催化剂颗粒表面、内部、外部浓度不均一，传递阻力或传递与动力学阻力不可忽略，应计及催化剂的存在和计算宏观反应速率，称为“非均相”模型。一般工业上的外扩散阻力可略而不计。

**一维模型：**只考虑反应器中沿气流方向上的浓度梯度和温度梯度（即传递和反应效应）。

**二维模型：**除考虑反应器中沿气流方向上的浓度差和温度差外，还考虑垂直于气流方向上的浓度梯度和温度梯度的反应器数学模型。

#### 7.24.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

## 8. 课程要求

### 8.1 学生自学要求

课前预习：由于本课程的公式较多，计算流程比较复杂，需要学生课前对相关的基础知识进行预习，对下次所需学习内容有一个初步了解，这样老师在讲解知识点时能够更好理解。

课中：认真听讲，与老师互动，针对老师提出的问题积极思考，不懂的知识点向老师多加请教。

课后：认真学习教材，学习老师课件，巩固老师所讲知识点，并通过课后习题方式加深知识点理解。

### 8.2 课外阅读要求

阅读教材之外至少一本参考书，或者是充分利用网络知识，学习许多高校的精品课程，进一步加深知识点理解。

### 8.3 课堂讨论要求

针对重点和难点知识设置讨论或典型例题。讨论一般以分组的方式进行，要求每组要有自己的结论，小组成员必须发言。

### 8.4 课程实践要求

《化学反应工程》虽然并没有开设相关的实验实践课，但是其中涉及到的知识点大都在《化工原理》、《物理化学》的实验课中有涉及。要求学生能够将所学知识很好的应用与分析实践问题。

## 9. 课程考核

### 9.1 出勤（迟到、早退等）、作业、期中考试等要求

**出勤：**本课程的学习中，选课同学应该主动遵守四川理工学院学生管理条例中关于出勤的相政策规定。本课程将采用倒扣分形式，即对无故缺席的同学，每缺席1次平均时成绩扣5分，直至扣完。此外，请假的同学务必在上课前出示假条，后补无效。

**迟到与早退：**上课铃后进入教室的同学算迟到。下课前擅自离开教室的同学算早。迟到和早退一次扣2分。

**作业：**每缺交一次平均时成绩扣5分。

**期中考试：**期中考试以课堂测试为主，主要考察学生对已学知识的掌握情况。

### 9.2 成绩的构成与评分规则说明

课程成绩包括平时成绩和考试成绩。平时成绩20%，期中考试占10%，考试成绩70%。平时成绩主要由出勤、课堂发言、课后作业和期中考试组成。出勤不加分，仅扣分，具体扣分细节详见出勤作业考核方式；课堂发言随机抽点同学的方式，也可主动回答，教师根据题目的难易程度以及抽点同学回答情况给出等级分数，等级分数与百分制分数换算如下：A+:95，A:90，B+:85，B:80

### 9.3 考试形式及说明

《化学反应工程》是专业核心课程，闭卷考试，题型一般包括填空、选择、简答、判断和计算。具体考试要求按四川理工学院教务处规定执行。如果该课程总评成绩不及格（即该课程总评成绩 $<60$ 分），将有且仅有一次补考机会，如果补考仍不及格，则需要重修本课程。

## 10.学术诚信

### 10.1 考试违规与作弊处理

考试违规与作弊按 《四川理工学院生考试违纪和作弊处办法》 处理。

### 10.2 杜撰数据、信息处理

对于涉及杜撰实验数据和信息处理的学生，一经查实，该实验计零分。

### 10.3 学术剽窃处理

实验报告和作业等，若有学术剽窃行为被证实，本次作业或报告记零分，并勒令重做。

## 11. 课堂规范

### 11.1 课堂纪律

学生在《化学反应工程》课程进行中应遵守以下规范：

1. 学生必须按时上课，不得无故旷课、迟到或早退。上课期间禁止使用手机，迟到的同学应从后门进入教室并不得影响其他同学。
2. 上课时学生衣着要整齐得体，专心听讲，认真做笔记，禁止随意交谈或
3. 学生应爱护教室内的一切公物，不得搬走桌椅、不准取走电器设备，损坏公物照价赔偿。
4. 若在课堂期间有私事需要处理，请安静离开，到教室外解决后安静地回到座位上。

### 11.2 课堂礼仪

1. 学生不得穿背心、内裤、拖鞋进教室，不准在教室内抽烟。
2. 学生应自觉保持教室整洁，不得随意吐痰、乱丢果皮、纸屑，严禁在桌椅上刻画。
3. 课堂讲授过程中若需表达自己的观点前，请举手示意，得到允许后，用普通话发言，同学发言时认真听不得嘲笑。
4. 课堂提问过程中请不要随意提醒或帮答，若想阐述自己的观点需在答题同学言毕后，举手示意得到允许后发言。
5. 不私下讲话，不做小动作，不能在课堂上吃东西、嚼口香糖和扇扇子。

## 12. 课程资源

### 12.1 教材与参考书

本课程使用教材：郭锴，唐小恒，周绪美编 冯元鼎主审 . 化学反应工程（第二版）. 北京：化学工业出版社. 2013.

#### 参考书：

- (1) 朱炳辰主编，化学反应工程，化学工业出版社，北京，2012；
- (2) 梁斌等编，化学反应工程，科学出版社，北京，2003；
- (3) 袁谓康，朱开宏，化学反应工程分析，华东理工大学出版社，上海，1995；
- (4) 陈甘棠，化学反应工程，化学工业出版社，北京，1990；
- (5) 李绍芬，反应工程，化学工业出版社，北京，1990；
- (6) 王建华，化学反应工程，成都科技大学出版社，成都，1988；

### 12.2 专业刊物

- (1) Smith, J. M., Chemical Engineering Kinetics, 3rd Edition, McGraw-Hill. 1981.
- (2) 时钧，化学工程手册. 化学工业出版社：北京，1996.
- (3) 袁一，化学工程师手册. 机械工业出版社：北京，2000.
- (4) 化工学报、化工进展、Journal of Chemical Engineering

### 12.3 网络课程资源

- (1) <http://emuch.net/bbs> 小木虫论坛
- (2) <http://bbs.hcbbs.com> 海川化工论坛
- (3) 《化学反应工程》精品课程（华东理工大学，国家精品课程网），《反应工程》精品课程（天津大学）

## 13.教学合约

### 13.1 教师作出师德师风承诺

作为一名光荣的人民教师，担负着教书育人的重任，为了认真履行教师职责，严格遵守《高等学校教师职业道德规范》；为了进一步明确授课教师对师德师风建设应负的责任，努力提高授课教师师德师风建设的整体水平，特向全社会作出公开承诺，全校教职工应在以下十方面履行职责，承担教育责任。

- 1、实行师德师风建设目标管理责任制，授课教师都应严格执行学校关于加强师德师风建设的各项规定，以德立身。
- 2、爱国守法。热爱祖国，热爱人民，拥护中国共产党领导，拥护中国特色社会主义制度。遵守宪法和法律法规，贯彻党和国家教育方针，依法履行教师职责，维护社会稳定和校园和谐。不得有损害国家利益和不利于学生健康成长的言行。
- 3、切实提高依法执教的法制意识，全校教职工都要自觉学法、知法、守法，用《教师法》、《教育法》、等有关政策法规规范自己的教学工作。
- 4、坚持开展以德立身，教学为本，情感育人的师德自律教育，铸师魂，修师德，练师能，内强素质，外树形象。
- 5、严谨治学。弘扬科学精神，勇于探索，追求真理，修正错误，精益求精。实事求是，发扬民主，团结合作，协同创新。秉持学术良知，恪守学术规范。尊重他人劳动和学术成果，维护学术自由和学术尊严。诚实守信，力戒浮躁。坚决抵制学术失范和学术不端行为。
- 6、模范遵守社会公德。为人师表，衣着整洁得体，语言规范健康，举止文明礼貌，以自身的良好形象教育引导学生。
- 7、尊重、爱护和信任学生，爱心育人，尊重学生人格，对学生不讽刺，不挖苦，不辱骂，杜绝体罚和变相体罚行为。
- 8、注重提高教育教学效果。爱生敬业，勤奋工作，备好每一篇教案，上好每一堂课，批好每一次作业，与学生谈好每一次话，以自己辛勤的劳动换取每一位学生的成功。
- 9、严格执行有关教育法规。不搞有偿家教，不向家长索要或暗示馈赠钱物，不参与黄、赌、毒及一切封建迷信活动，教师不得请学生代批作业、试卷，代写学

生成成绩册和评语等。

10、自觉抓好自查自纠，围绕师德师风建设问题，定期进行自我对照，自我检查，自我整改，主动听取接受学生家长、学校行风监督员等各方面的批评与建议，自觉置于社会的监督之下。

以上十条，特向学校和上课学生作出公开承诺，如有违法违纪，授课教师将接受学校处罚，同时敬请学生、学校、行风监督员积极配合、支持，共同落实以上承诺。

### **13.2 阅读课程实施大纲，理解其内容**

本课程实施大纲是对课程的教学内容、教学实施方案、师资基本情况、教学方法及其他与本课程相关的内容说明。本课程实施大纲主要是面向学生，以学习为中心，确保课程的每一个方面都能为学生的学习提供最为有效的支持。上课同学应该认真阅读本课程实施大纲，明确本大纲具体的教学以及规范内容，同时遵守课程实施大纲当中所确定的责任与义务。

### **13.3 同意遵守课程实施大纲中阐述的标准和期望**

本课程实施大纲由任课老师指定，教师对大纲中阐述的标准和期望能很好地理解和执行。同时，希望上课同学也能将本大纲的要求贯穿本课程。

## **14. 其他说明**

如果上课同学有对本课程实施的意见和建议，欢迎大家提出，或对你自己做更多介绍，以便我对你有更多了解。同时进度安排可能会根据实际授课情况有所调整。