



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： 应化专 191、应化专 192

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：反应工程

学分：2

总学时：24

学期：2020-2021-1

上课时间：10-15 周

上课地点：星期二（9~10）：N1-409；星期四（11~12）：N1-109

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：应化专191、应化专192

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。

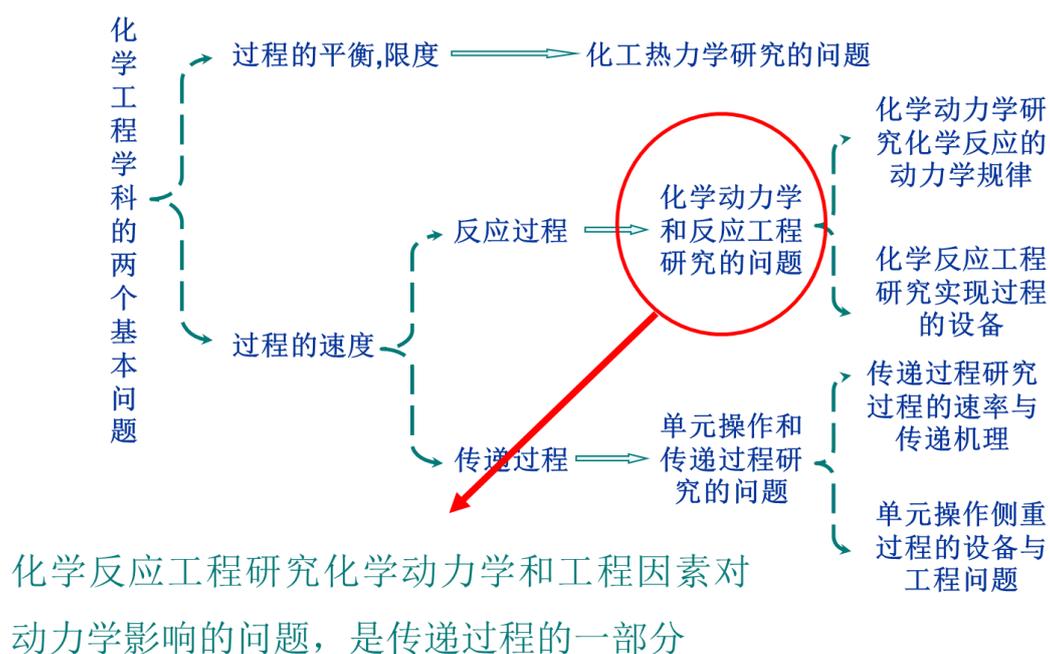
在教学中重视基本概念、基本理论和工程分析方法的传授。把握反应的温度效应和浓度效应，体现工程因素和工程措施的对不同反应的具有不同的影响效应，这也是贯穿反应工程基本内容的主线。一方面突出反应工程学科的共性问题，即影响反应结果的工程因素，如返混、预混合、质量传递和热量传递等，另一方面突出反应工程理论思维方法，即工程因素通过影响反应场所温度与浓度而改变反应结果，使学生了解实际反应过程开发的分解与综合、个性与共性之间的关系，从而增强工程分析和解决工程问题的能力。反应工程理论思维方法揭示了反应器型式、操作方式、操作条件等实际上是通过工程因素来实现对反应场所温度和浓度的影响。在教学过程中重视结合相应的思考题、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	重点： 化学反应工程学科的内容、分类 难点： 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>重点:</p> <ol style="list-style-type: none"> 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。 <p>难点:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 化学反应式计量方程、转化率等基本概念; 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; 3. 间歇反应器, 平推流反应器, 全混流反应器设计方程。
<p>第二章 复合反应与反应器选型</p>	<p>8 学时</p>	<p>重点:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 复合反应动力学方程表达法; 2. 复合反应动力学特征分析; 3. 复合反应与反应器选型。 <p>难点:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 单一不可逆反应过程与反应器; 2. 复合反应 (自催化、可逆、平行、连串反应) 的反应特征; 3. 复合反应 (自催化、可逆、平行、连串反应) 的反应器选型。

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

第五章 气固相催化反应宏观动力学	8 学时	重点: 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。 难点: 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	重点: 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。 难点: 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	0 绪论 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	1 均相单一反应动力学和理想反应器 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 2 复合反应与反应器选型 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	3 非理想流动反应器 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	4 气固相催化反应本征动力学 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	5 气固相催化反应宏观动力学 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	5.3 非等温过程的宏观动力学 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	5.4 流体与催化剂外表面间的传质传热 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	6 气固相催化固定床反应器 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：2020-2021 学年第一学期；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：

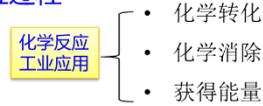
- （1） 化学反应工程的研究方法。

7.1.4 教学过程

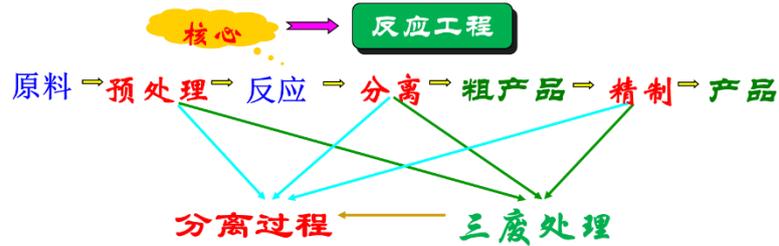
➤ 化学反应工程研究对象与主要内容

➤ 化学反应工程研究对象

✓ 工业反应过程



“三传一反”

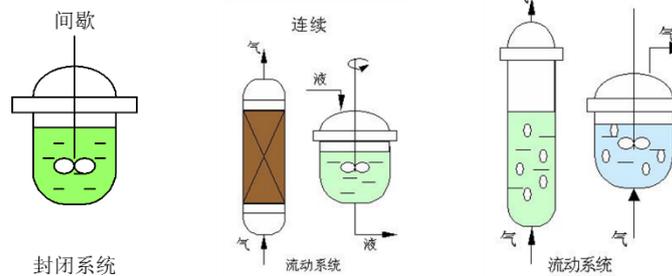


核心: 工业化学反应及工业反应器 → 研究对象

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

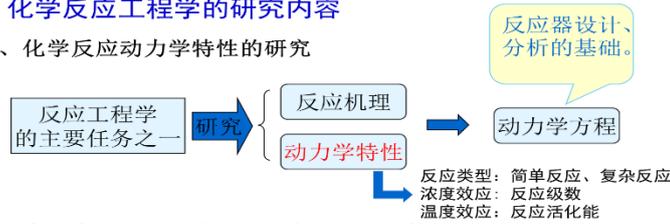
- 均相反应(气相、液相)
- 非均相反应(气—固，气—液，液—液，气—液—固)

按传热条件分类

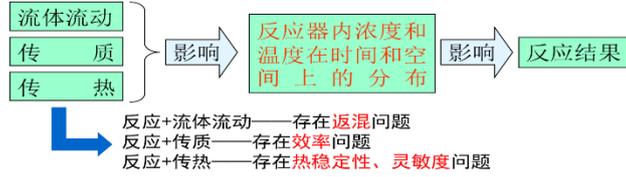
- 等温反应器(反应器维持恒温)
- 绝热反应器(与外界没有热量交换，全部反应热效应使物料升温或降温)
- 其他(与外界没有热量交换，但不等温)

➤ 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

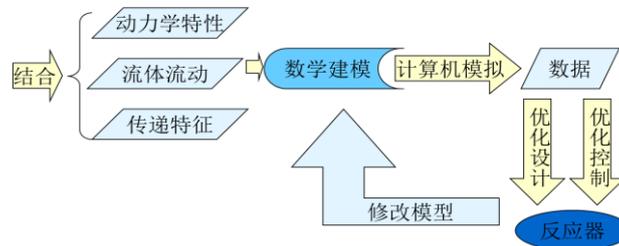


2、流体流动、传递过程对反应的影响 (核心)



➤ 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

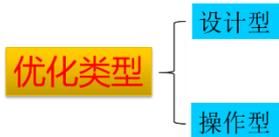
➤ 化学反应工程目的

化学反应工程研究对象: 工业化学反应及工业反应器

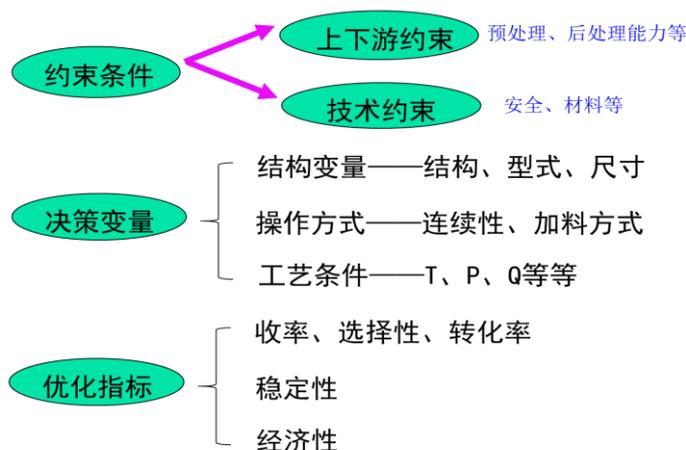
化学反应工程研究目的: 工业化学反应过程优化

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 ξ （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

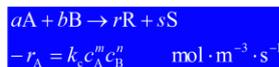
● 定义

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

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

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

- 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：

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

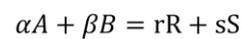
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \text{恒容}$$

✓ 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

P₃₆ 5/6/7

7.3 教学单元三（反应器设计基础）

7.3.1 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

7.3.2 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

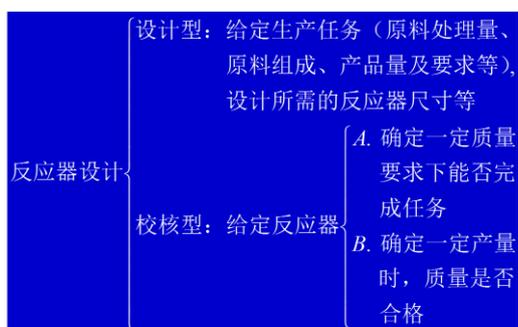
7.3.3 教学内容

- (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）

7.3.4 教学过程

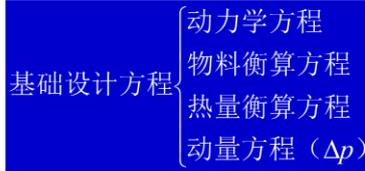
1.3 化学反应器设计基础

➤ 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
---	---	--	---	--	---	--

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

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 与外界换热热 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
--------------------------------------	---	--	---	--	---	--	---	-------------------------------------

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

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 $\therefore Q_a = Q_r = 0$

热量衡算方程简化为： $Q_m - Q_{out} + Q_b = 0$

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） τ —反应器**有效容积** V_R 与流体入口条件下的**体积流量** 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）下的体积流量

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）反应物料的浓度和温度沿**流动方向位置**连续变化；
- （3）与流动方向**垂直截面上**的反应物料的浓度和温度相等，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**。

7.3.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

7.4 教学单元四（理想反应器设计方程）

7.4.1 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

7.4.2 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

7.4.3 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

7.4.4 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 ϕ** ，由生产实际决定。

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

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

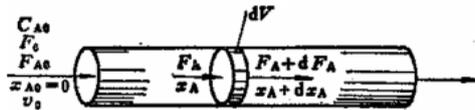
(1) 连续进料，连续出料;

(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

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

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

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

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

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

等温理想置换反应器设计方程

分离变量积分得：

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

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

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

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 δ_A 表征

◆ 膨胀因子 δ_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 ε_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 ε_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 ε_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

7.4.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

7.4.6 作业安排

P₃₈ 17/19

7.5 教学单元五（第一章总结）

7.5.1 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

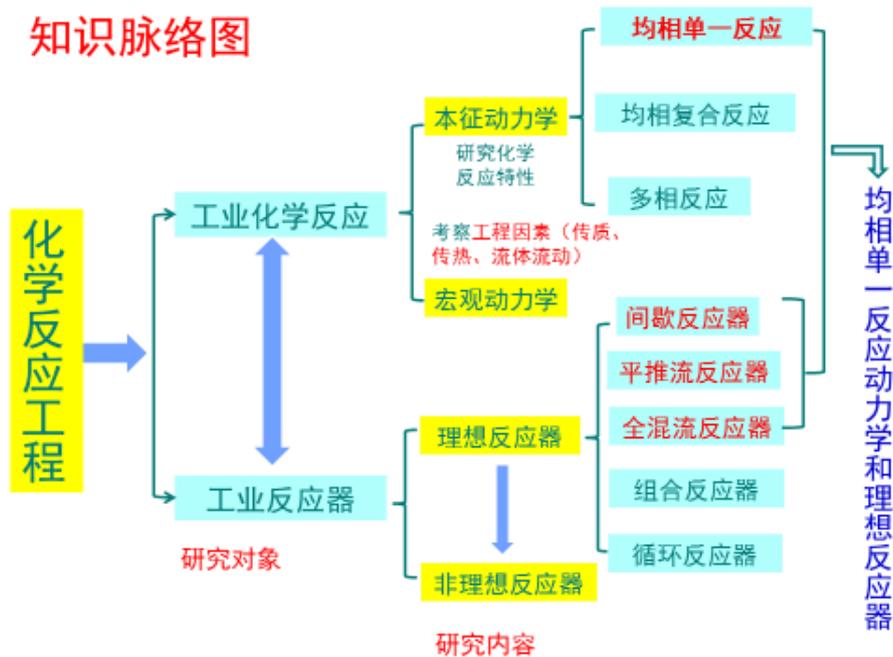
7.5.2 教学目标

- (1) 掌握第一章知识脉络
- (2) 熟悉典型例题的讲解

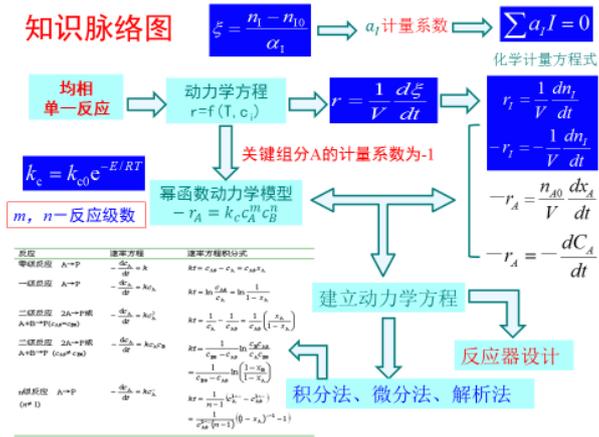
7.5.3 教学内容

- (1) 对第一章知识进行梳理
- (2) 典型例题讲解

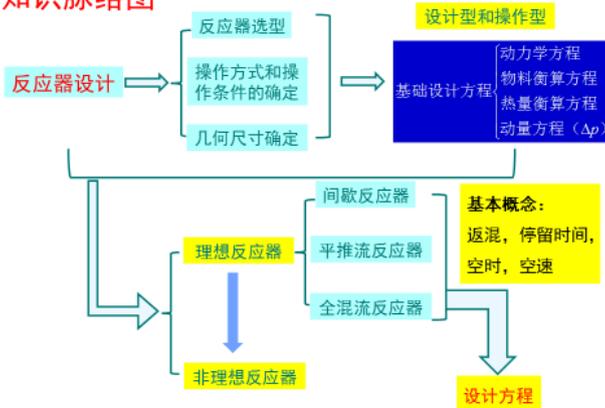
7.5.4 教学过程



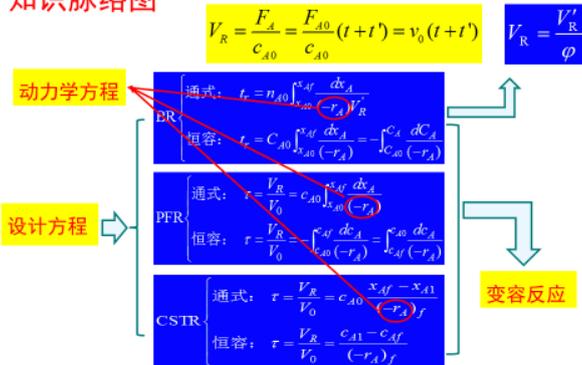
知识脉络图



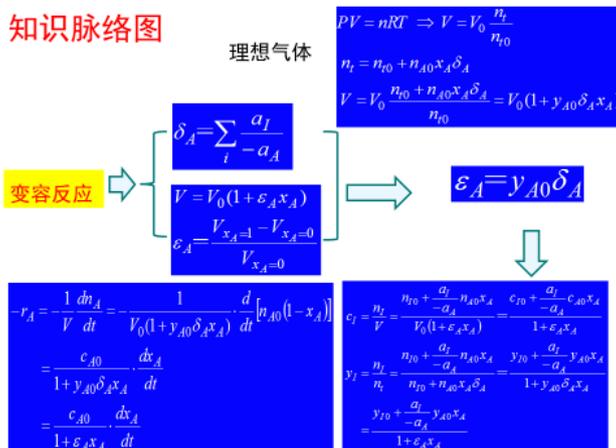
知识脉络图



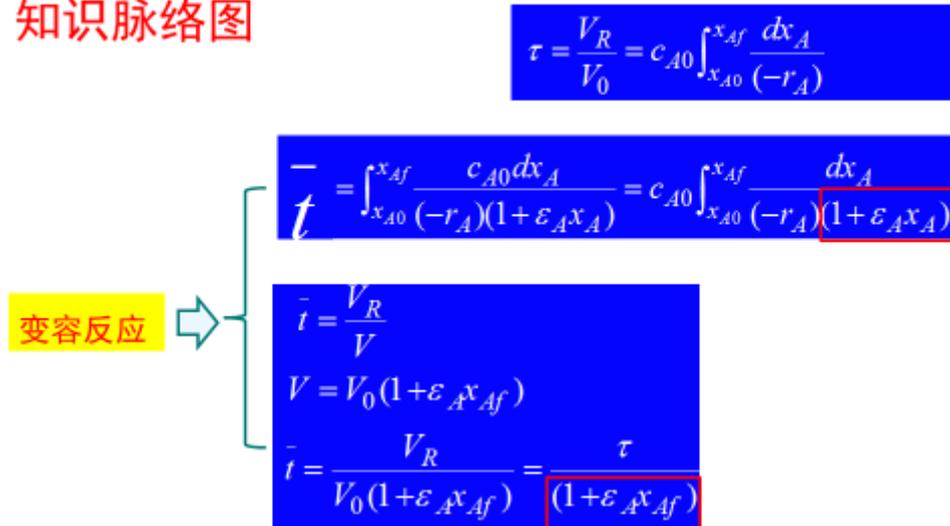
知识脉络图



知识脉络图



知识脉络图



7.5.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

7.6 教学单元六（复合反应及反应器选型）

7.6.1 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

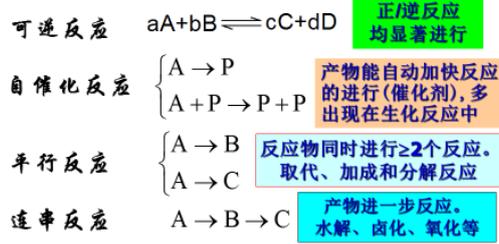
7.6.2 教学目标

- (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

7.6.3 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

7.6.4 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

$$\begin{cases} PFR & \tau_p = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)^n}{1-x_A} dx_A \\ CSTR & \tau_m = \frac{x_A}{kC_{A0}^{n-1}} \left(\frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n \end{cases}$$

物料衡算方程

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

当初始条件和反应温度相同时

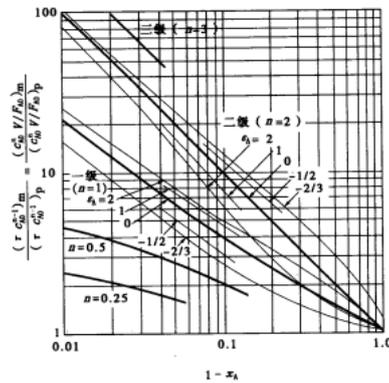
$$\frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{(V_R)_m}{(V_R)_p} = \frac{x_A \left(\frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right)^n}{\int_0^{x_A} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)^n}{1-x_A} dx_A} \rightarrow \begin{cases} n=1 & \frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{x_A(1-x_A)}{-\ln(1-x_A)} \\ n \neq 1 & \frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{x_A(1-x_A)^n}{[(1-x_A)^{1-n}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


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 $(x_{A1})_m < (x_{A1})_p$

(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 ε_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 ε_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



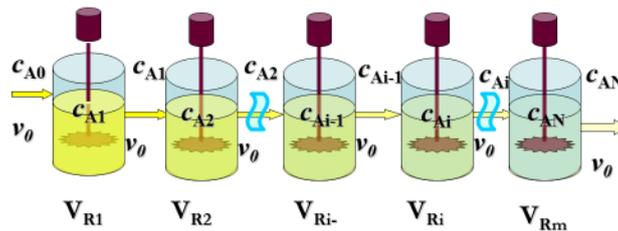
单个反应器:
$$\frac{V_{Ri}}{F_{A0}} = \frac{\tau_i}{c_{A0}} = \int_{x_{A,i-1}}^{x_{A,i}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

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

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

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

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

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

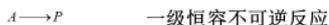
对于N釜串联操作的系统，总空间时间

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



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:

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

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

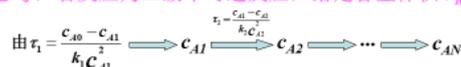
由以上可知, 给定各釜体积 V_{Ri} , 即可算出达到一定转化率所需串联的釜数 N , 也可确定各釜的出口转化率。

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

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

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: $V_0 = V_{01} + V_{02}$

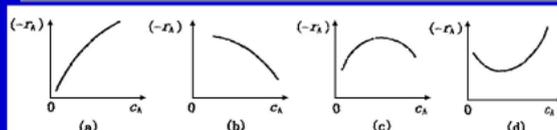
PFR 设计方程: $\tau = V_R / V_0 = c_{A0} \int_0^{x_A} [1/(-r_A)] dx_A$

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

7.6.5 教学方法

2、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

7.7 教学单元十（自催化反应及可逆反应）

7.7.1 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

7.7.2 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

7.7.3 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

7.7.4 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：

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

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

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

25

最佳循环比的求算

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{V_R}{V_0 C_{A0}}\right)}{d\beta} &= \frac{d\left((1+\beta) \int_{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}\right)}{d\beta} \\ &= (1+\beta) \left(\frac{-1}{(-r_A) \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}} \times \frac{x_{A2}}{(1+\beta)^2} \right) + \int_{\frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = 0 \end{aligned}$$

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

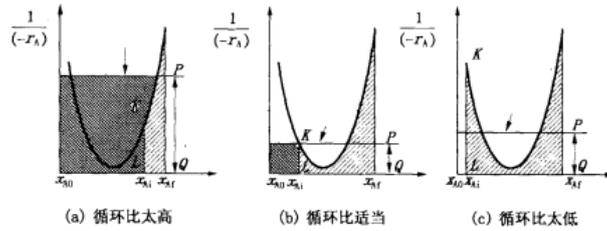
$$\therefore \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{x_{A2}}{(1+\beta)(-r_A)_{x_{A1}}}$$

26

$$\begin{aligned} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} &= \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \times \frac{x_{A2}}{(1+\beta)} = \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \times \frac{x_{A2}(1+\beta-\beta)}{(1+\beta)} \\ &= \frac{x_{A2}}{(-r_A)_{x_{A1}}} \left(1 - \frac{\beta}{1+\beta}\right) = \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} \left(x_{A2} - \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}\right) \\ &= \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} (x_{A2} - x_{A1}) \\ \text{即: } \frac{1}{(-r_A)_{x_{A1}}} &= \frac{\int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}}{x_{A2} - x_{A1}} \end{aligned}$$

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

27

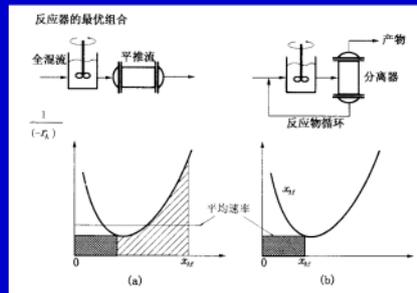


$$x_{A1} = \frac{\beta}{1+\beta} x_{A2}$$

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

(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

$$\begin{aligned} \text{净速率 } r &= r_{\text{正}} - r_{\text{逆}} \\ &= r_1 - r_2 = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A) \\ &= k_{10} e^{-E_1/RT} f(x_A) - k_{20} e^{-E_2/RT} g(x_A) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} k_{10} e^{-E_1/RT_e} f(x_A) &= k_{20} e^{-E_2/RT_e} g(x_A) \\ \Rightarrow T_e &= \frac{E_1 - E_2}{R \left(\ln \frac{k_{10}}{k_{20}} + \ln \frac{f(x_A)}{g(x_A)} \right)} \end{aligned}$$

◆ 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

$$\text{净速率 } r = k_1 f(x_A) - k_2 g(x_A)$$

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

数学描述为

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

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

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

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

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

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

35

可逆放热反应温度效应的特点

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

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

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

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

x_A 一定, r 先随 T 而 \uparrow , 然后随 T 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

7.7.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

7.8 教学单元十一（可逆反应反应器选型及平行反应）

7.8.1 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

7.8.2 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

7.8.3 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

7.8.4 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）

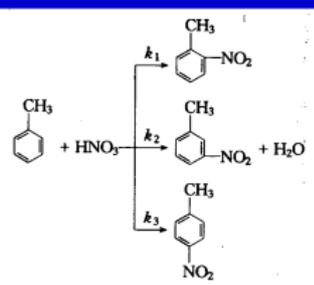
可逆放热反应：存在最佳反应温度，希望反应沿最佳温度曲线进行，在不同转化率下有不同最佳温度，因此多选用全混流反应器组合或多段换热式操作方式（*CSTR*、*PFR*多段、最佳温度）

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

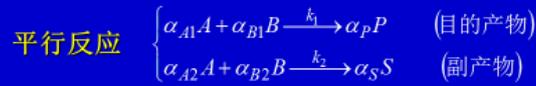
定义：反应物同时进行两个或两个以上的反应

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:
$$S_p = \frac{(-r_{A1})}{(-r_{A1}) + (-r_{A2})}$$

PFR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

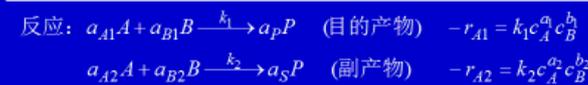
$$\begin{aligned} \bar{S}_p(c_{A1} - c_{An}) &= S_{p1}(c_{A0} - c_{A1}) + S_{p2}(c_{A1} - c_{A2}) + \dots + S_{pn}(c_{A,n-1} - c_{An}) \\ \bar{S}_p &= \frac{S_{p1}(c_{A0} - c_{A1}) + S_{p2}(c_{A1} - c_{A2}) + \dots + S_{pn}(c_{A,n-1} - c_{An})}{c_{A1} - c_{An}} \end{aligned}$$

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			

7.8.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

7.9 教学单元十二（连串反应及反应器选型）

7.9.1 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

7.9.2 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

7.9.3 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

7.9.4 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 Θ 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

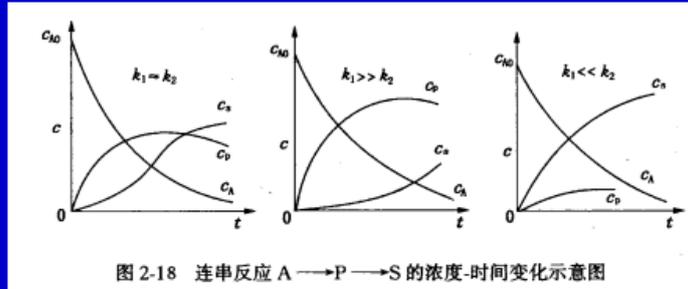


图 2-18 连串反应 $A \rightarrow P \rightarrow S$ 的浓度-时间变化示意图

- (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 $A \xrightarrow{k_1} P \text{ (obj)} \xrightarrow{k_2} S$

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

$$\text{由(1)得 } V_0 c_{A0} = V_0 c_A - k_1 c_A V_R$$

$$\Rightarrow c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 V_R / V_0} = \frac{c_{A0}}{1 + k_1 \tau} \quad (3)$$

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

$$\Rightarrow c_P = (k_1 c_A - k_2 c_P) \cdot \frac{V_R}{V_0}$$

$$\Rightarrow c_P = \frac{k_1 \tau c_A}{1 + k_2 \tau} \quad (4)$$

将(3)代入(4)中

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

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 τ 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

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

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

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

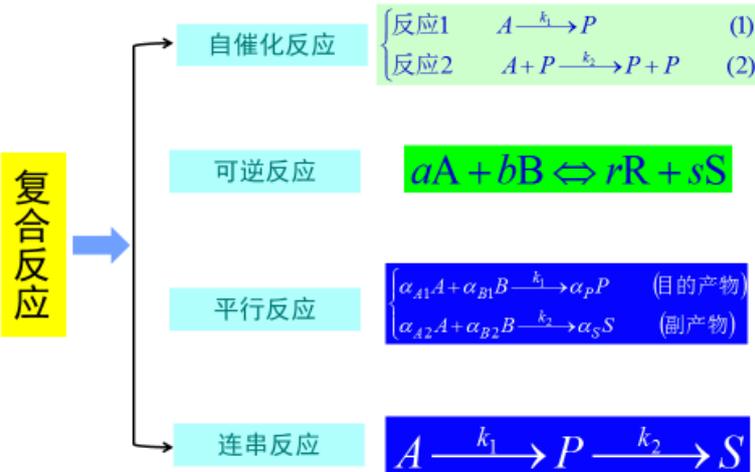
$$c_{P,\text{max}} = c_{A0} (k_1 / k_2)^{k_2 / (k_2 - k_1)}; \quad (c_A)_{\text{op}} = c_{A0} (k_1 / k_2)^{k_1 / (k_2 - k_1)}$$

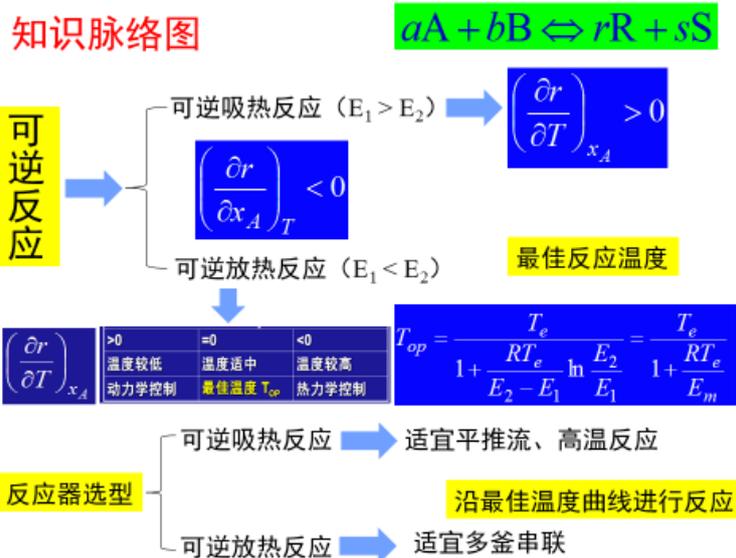
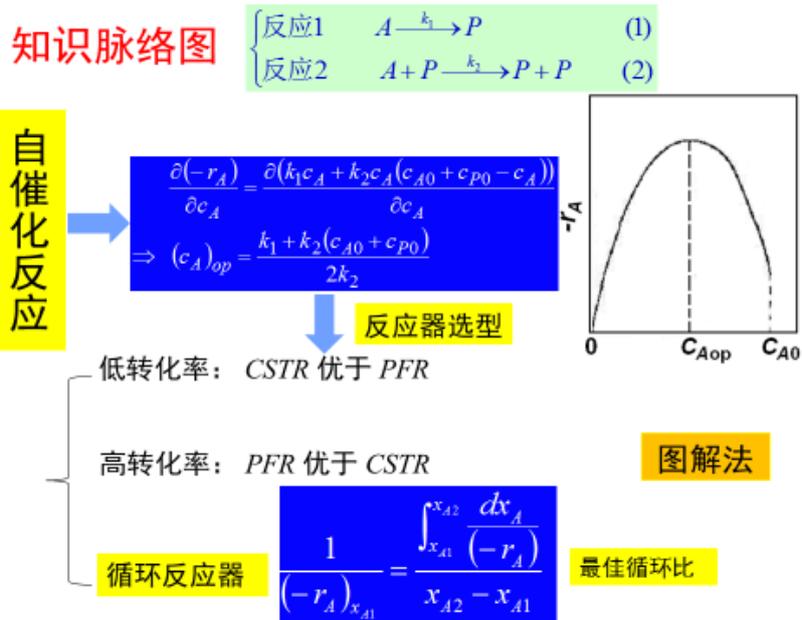
$$c_S = c_{A0} - c_{P,\text{max}} - (c_A)_{\text{op}}; \quad V_R = V_0 \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

29

知识脉络图

复合反应与反应器选型





7.9.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

7.10 教学单元十四（停留时间测定）

7.10.1 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

7.10.2 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

7.10.3 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

7.10.4 教学过程

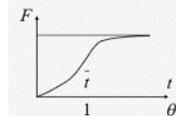
▶ 对比时间

● 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 θ ，定义式为：

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



(2) 用 θ 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。

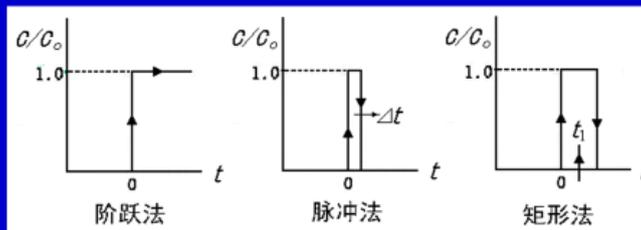
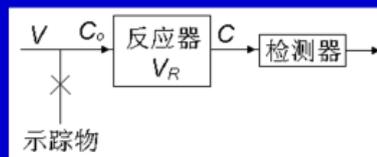
输入示踪物为激励
输出示踪物为响应

示踪物加入方法

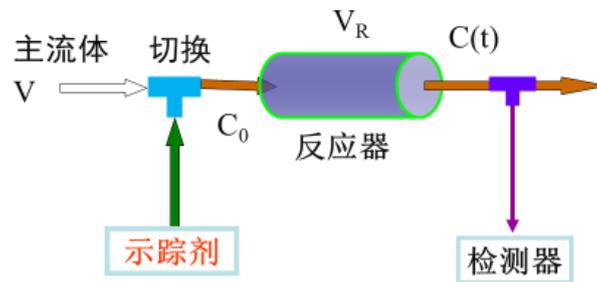
阶跃注入法

脉冲注入法

周期注入法



1、阶跃示踪法(step input)

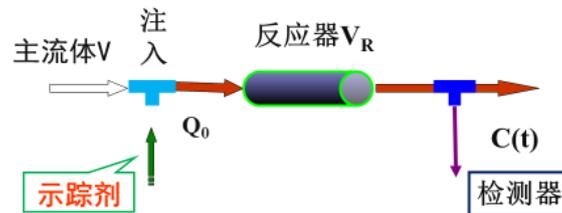


阶跃输入法实验示意图

(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，则物料的流况不变。
- 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入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 Δt_0 时间间隔内向流量为 V 的流体中加入总量为 m_∞ 的示踪物，则

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

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

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

$$\bar{t} = \int_0^\infty tE(t)dt = \sum tE(t)\Delta t \quad \sigma_t^2 = \int_0^\infty (t-\bar{t})^2 E(t)dt = \int_0^\infty t^2 E(t)dt - \bar{t}^2$$

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

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,

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

- 非理想流动的返混程度介于平推流和全混流之间, 故有 $0 \leq \sigma^2 \leq 1$ 。
- σ^2 值的大小就表示了流动的返混程度。

PFRR和CSTR停留时间分布规律的对比

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

边界条件: $t = 0 \quad \theta = 1 \quad c = 0$

$$F(\theta) = \frac{c}{c_0} = 1 - e^{-\theta} \quad E(\theta) = e^{-\theta} \quad \text{特征值} \begin{cases} \bar{\theta} = 1 & \bar{t} = \tau \\ \sigma_\theta^2 = 1 \end{cases}$$

PFRR $\sigma_\theta^2 = 0$ CSTR $\sigma_\theta^2 = 1$ Other Reactor $0 < \sigma_\theta^2 < 1$

7.10.5 教学方法

1、举例法 2、提问法 3、逻辑推导

7.11 教学单元十六（非理想流动模型）

7.11.1 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

7.11.2 教学目标

- (1) 掌握轴向扩散模型
- (2) 熟悉第三章知识点脉络

7.11.3 教学内容

- (1) 轴向扩散模型
- (2) 第三章知识点脉络

7.11.4 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

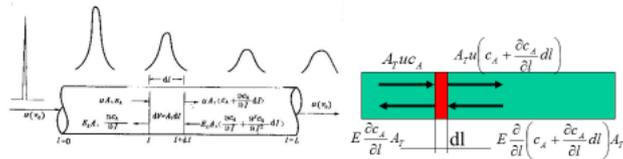
◆基本假定：

- ▲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

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

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

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

$$\text{令：} \quad Pe = \frac{uL}{E} \quad \text{彼克列(Peclet)数}$$

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

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

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

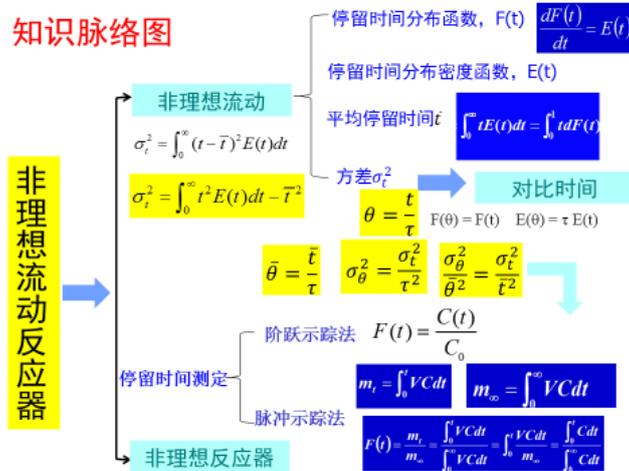
简化得

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

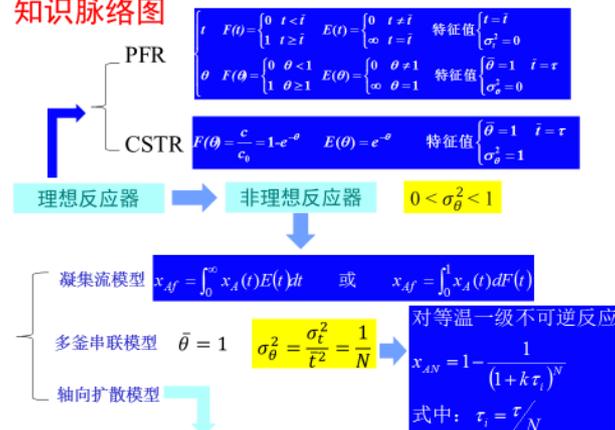
$$BC: \quad l=0 \text{ 时} \quad uc_{A0} = u(c_{A0})^{*0} - E \left(\frac{dc_A}{dl} \right)^{*0}$$

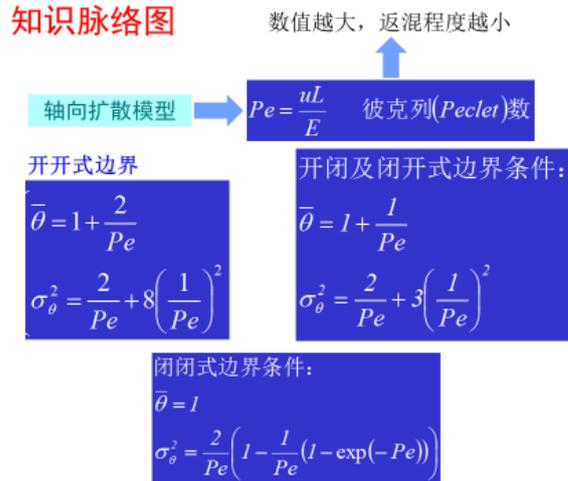
$$l=L \text{ 时} \quad \left(\frac{dc_A}{dl} \right)_L = 0$$

知识脉络图



知识脉络图





7.11.5 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。