第四章 反应器中的混合及对反应的影响

在第3 章中讨论了两种不同类型的流动反应器——全混流反应器和平推流反应器。在相同的情况下，两者的操作效果有很大的差别，究其原因是因为反应物料在反应器内的流动情况不同，即停留时间分布不同。前面处理连续釜式反应器的设计时使用全混流假定，处理管式反应器问题时则使用了活塞流的假定；假如不符合这两种假定，就需要建立另外的流动模型。

本章要处理的问题

(1)阐明流动系统的停留时间分布的定量描述及其试验测定措施；

(2)建立非理想流动模型；

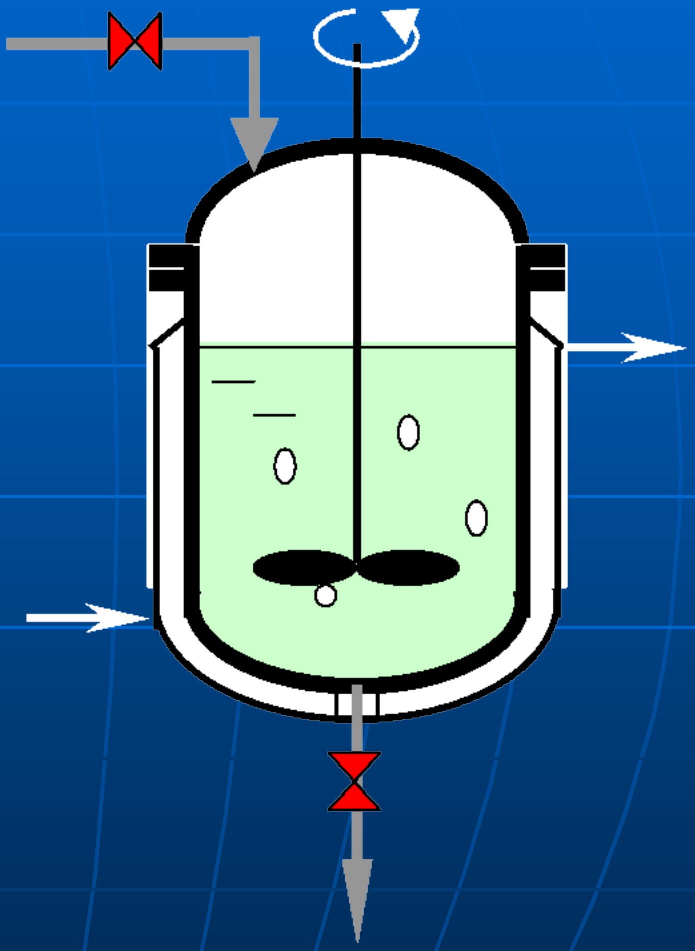
(3)在所建立模型的基础上，阐明该类反应器的性能和设计计算；

(4)简介有关流动反应器内流体混合问题，阐明几种基本概念。

4.1 连续反应器中物料混合状态分析
4.2 停留时间分布
4.3 非理想流动模型
4.4 混合程度及对反应成果的影响
4.5 非理想流动反应器的计算

4.1 连续反应器中物料混合状态分析
4.1.1 混合现象的分类

混合的作用：绝大部分化学反应是不同物质分子之间的一种化学作用，反应进行的必要前提是参加反应的物质首先要相互接触，因而化学反应的进行都要把反应物料到达充分混合。



混合的手段：搅拌。

1)按混合对象的年龄分类

能够把混合提成两种：

(1）同龄混合：相同年龄物料之间的混合。

(2）返混：不同年龄物料之间的混合。

A、造成返混的原因：循环流动，搅拌，湍流，分子扩散，催化剂、填料阻挡等。

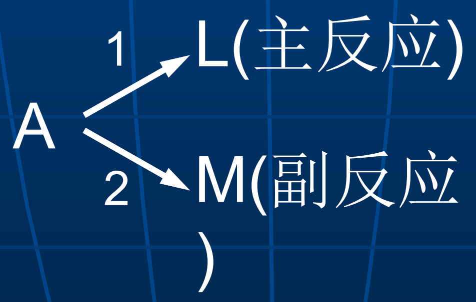
B、、返混的成果（C_A降低，C_L增大）

a、对正级数反应：返混有害，使反应速率下降。

b、对负级数反应：返混有利，使反应速率上升。

c、对自催化反应：返混使产物浓度增长，反应速率上升，返混有利。

d、对平行反应：



$$s=\frac{r_L}{r_L+r_M}=\frac{k_1C_A^{a_1}}{k_1C_A^{a_1}+k_2C_A^{a_2}}=\frac{1}{1+\frac{k_2}{k_1}C_A^{(a_2-a_1)}}$$

若$a_1>a_2$，返混使反应物浓度降低，主反应选择率下降。

若$a_1=a_2$，返混对选择率无影响

若$a_1<a_2$，返混使反应物浓度降低，主反应选择率上升。

d、对连串反应：$A\xrightarrow{k_1}L\xrightarrow{k_2}M$

$$s=\frac{r_L}{r_A}=\frac{k_1C_A-k_2C_L}{k_1C_A}=1-\frac{k_2C_L}{k_1C_A}$$

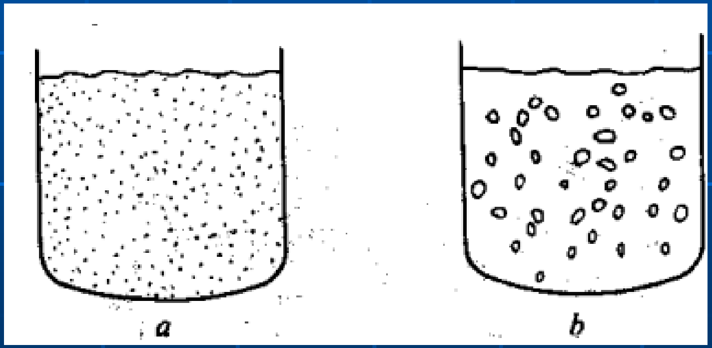
$$\text{返混}\Rightarrow C_L\ ,C_A\downarrow\Rightarrow S\downarrow$$

问题：充分搅拌的间歇反应器是什么混合？为何？

2）按混合发生的尺度大小分类

宏观混合：设备尺度上的混合

微观混合：物料微团尺度上的混合



微观混合是指微团尺度上的混合，取样尺度是微团。微团是指固体颗粒，液滴、气泡或分子团等尺度的物料汇集体。每个微团是均匀的，微团之间的混合状态能够分为三种。

（1）微团之间到达完全混合，呈分子均匀程度；

（2）微团之间完全不相混合，例如固相加工反应；

（3）微团之间介于均匀混合和不相混合之间，例如液－液相反应。

宏观混合和微观混合的取样尺度是不同的，不能相提并论。

对于平推流反应器和全混流反应器，假如微团间的混合到达完全混合，即呈分子均匀状态，则能够按第三章中有关公式计算。

4.1.2 连续反应过程的考察措施

在连续搅拌反应釜或管式反应器中进行反应，假如反应物料的微观混合程度不同，则考察措施即研究措施就不同。微观混合有两种极限状态，完全混合和完全不混合，它们的研究措施完全不同。

1）以反应器为对象的考察措施

在釜式反应器中进行的均相反应过程，因有强烈的搅作用使反应器内物料的温度和浓度各处均匀，整个反应器作为考察对象，进行物料衡算，热量衡算。

当物料微观混合为完全混合时，物料呈分子状均匀分散物料不存在微团。对搅拌反应器，物料以反应器为边界，对于管式反应器，物料以dV_R为边界，所研究的基准分别为反应器容积V_R和反应器微元容积dV_R。

目前能够进行定量研究。

2）以物料为对象的考察措施

在连续反应器中进行固相加工反应过程时，物料各微团的温度和浓度不相同，就应采用以反应物料为对象的考察措施，跟踪物料的措施变的可能而且更为合理，此时唯一需要懂得的是物料在反应器中的停留时间分布情况以及动力学性质。

当物料微观混合为完全不混合时，物料呈微团独立运动，物料的边界为微团的边界，所以以微团为研究基准。结合物料的停留时间分布函数和动力学方程能够有定量成果。

假如微观混合介于中间状态，则几种微团能够构成微元。此时，研究基准为微元，目前只有定性的认识，没有定量成果。

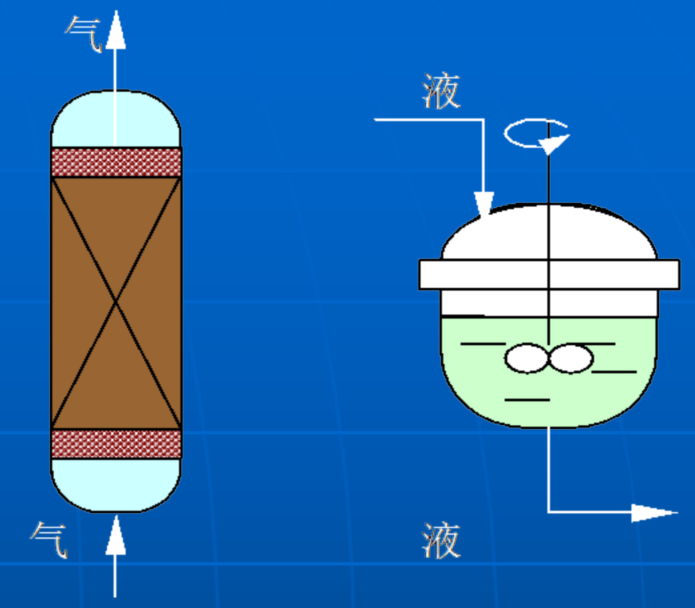
综上所述，考察对象都是物料，不同的是按照微观混合的程度划分考察的基准（范围）：

完全混合——反应容积V_R或dV_R

中间状态——微元（由微团构成）

完全不混合——微团

4.2 停留时间分布



开放系统

实际反应器设计存在的问题：

影响原因太多、无法精确计算

处理措施：

实际反应器 → 停留时间分布 → 按已知模型设计

分析：

（1）反应物料在反应器内停留时间越长、反应时间越长、转化率越高，反应的进行得越完全。

（2）间歇系统，在任何时刻下反应器内全部物料在其中的停留时间都是一样，不存在停留时间分布问题。

（3）对于流动系统，因为流体是连续的，而流体分子的运动又是无序的，全部分子都遵照同一途径向前移动是不可能的，完全是一种随机过程，存在停留时间分布问题。

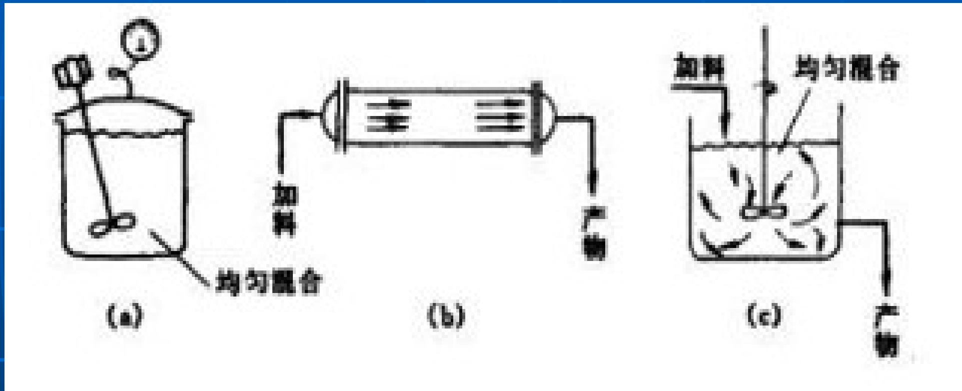


图 3-1　间歇反应器与理想流动反应器

(a) 间歇反应器；(b) 平推流反应器；(c) 全混流反应器

4.2.1　停留时间分布的定义

在实际反应器中：

A、同步进入反应器的物料因为“工程原因”不可能同步离开反应器。

B、同一时刻离开反应器的物料中，在反应器内经历的停留时间有长有短，形成一种分布，称为停留时间分布。

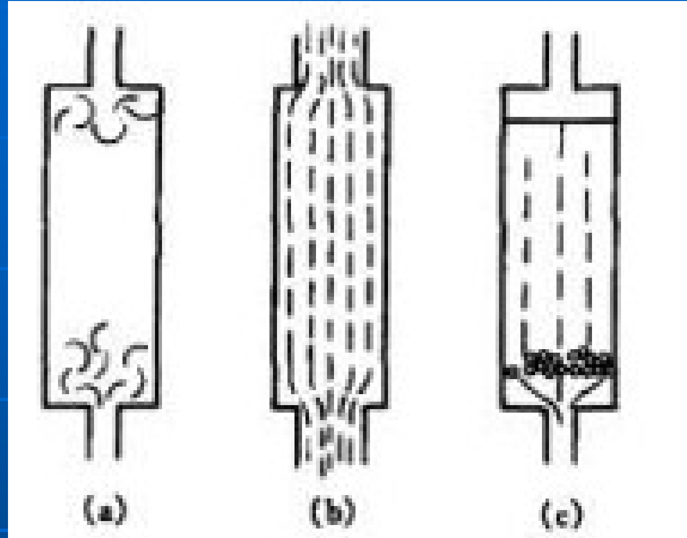
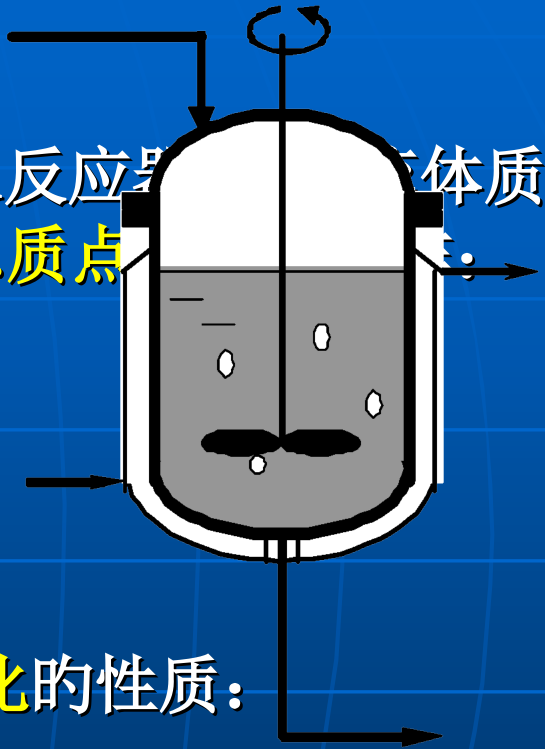


图 3-3　偏离平推流的几种情况

因为物料在反应器内的停留

机的，所以能够根据概率分布的概念对物料在反应器内的停留时间分布作定性的描述。

1）停留时间分布密度



定义：在稳定连续流动系统中，同步进入反应器 体质点中，其停留时间介于t～t+dt质点占总质点 ：

$$\frac{dN}{N} = E(t)dt$$

$E(t)$ 被称为**停留时间分布密度**。

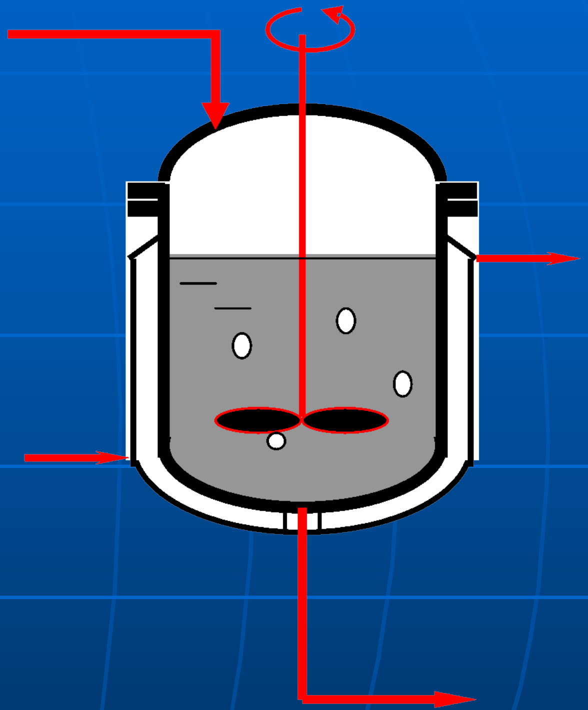
依此定义停留时间分布密度具有**归一化**的性质：

$$\sum \frac{\Delta N}{N} = 1 \qquad \int_0^{\infty} E(t)dt = 1.0$$

2）停留时间分布函数

定义：在稳定连续流动系统中，同步进入反应器的N个流体质点中，其停留时间**不大于t（或停留时间介于0-t之间）**的质点占总质点的分率记作：

$$F(t)=\int_0^t \frac{dN}{N}$$



$F(t)$ 被称为**停留时间分布函数**。

问题

E(t)和F(t) 之间有何区别与联络？

E(t)和F(t) 之间联络

$$\frac{dN}{N} = E(t)dt \qquad F(t) = \int_0^t \frac{dN}{N}$$

$$F(t) = \int_0^t \frac{dN}{N} = \int_0^t E(t)dt$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt}$$

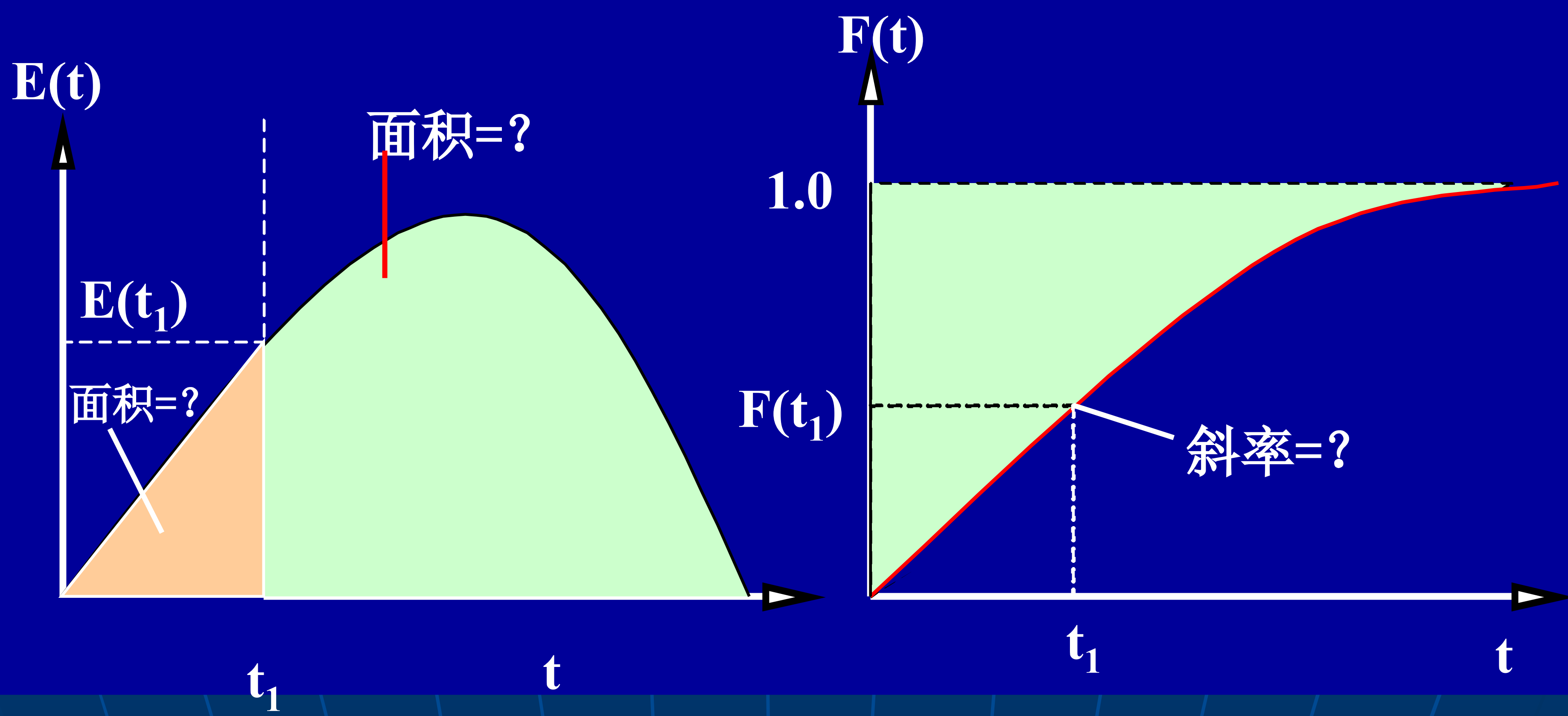
$$t = 0 \Rightarrow \quad F(0) = 0;$$

$$t \to \infty \Rightarrow \quad F(\infty) = \int_0^\infty E(t)dt = 1.0$$

问题

假如停留时间的单位为秒，那么F(180)=0.9的物理意义是什么？

$$\frac{dN}{N} = E(t)dt \qquad F(t) = \int_0^t \frac{dN}{N} \qquad F(t) = \int_0^t \frac{dN}{N} = \int_0^t E(t)dt$$



问题

停留时间不不小于t_1质点的分率是多少？停留时间不小于t_1质点的分率是多少？

4.2.2 停留时间分布的试验测定

存在问题：在同一时刻离开反应器的物料中物料质点的**性质相同**，所以不能够测到物料质点的停留时间分布。

处理措施：要采用**应答技术**才干测定物料质点的停留时间分布。

1）应答技术

用一定的措施在反应器进口处加入**示踪剂**，然后在出口处检测示踪剂，以取得示踪剂在反应器中停留时间分布规律的试验数据。

遇到问题：示踪剂怎样选择？怎样加入？

示踪剂的选择：

（1）不与主流体发生反应；

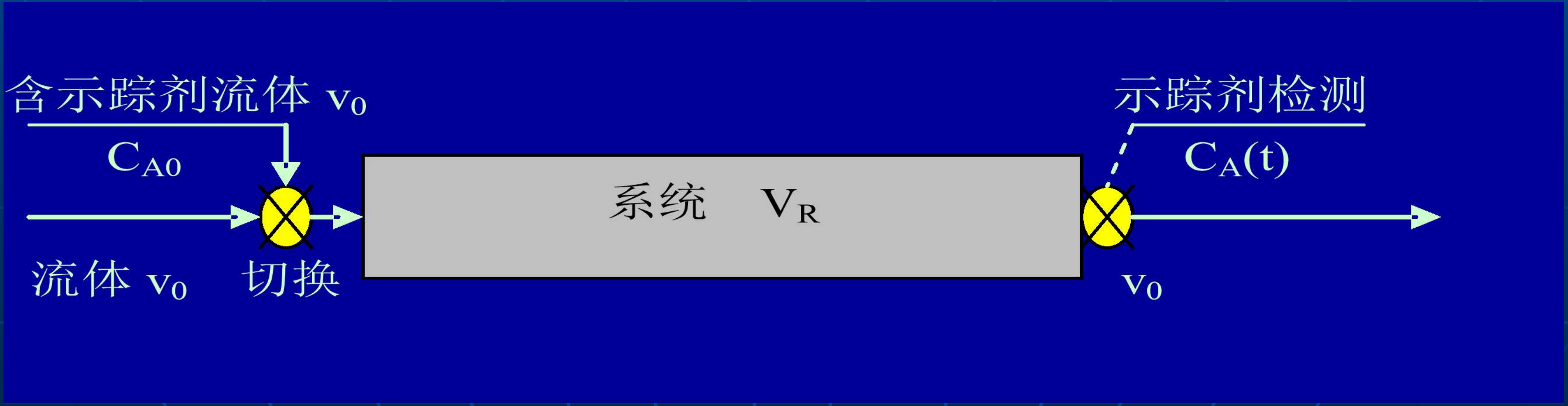
（2）示踪剂浓度与要检测的物理量的关系应有较宽的线性范围；

（3）用于多相系统的示踪剂不发生从一相转移到另一相的情况；

（4）示踪剂本身易于和主流体溶为(或混为)一体；

（5）示踪剂浓度很低时也能够轻易进行检测；

（6）示踪剂应具有或易于转变为电信号或光信号的特点。



2）脉冲示踪法

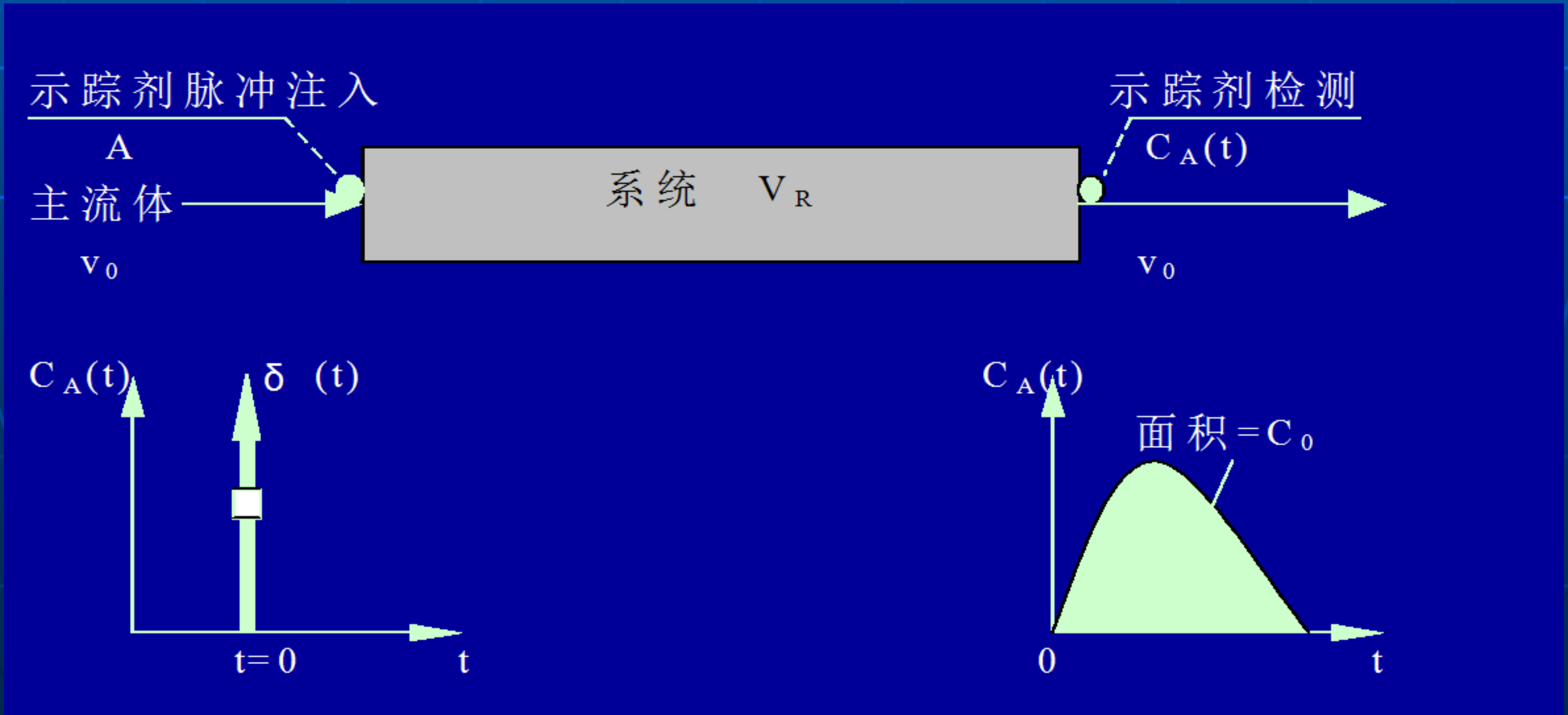
示踪剂的加入措施一

（1）试验措施：

A、调整主物料以稳定的流率V经过反应体积V_R

B、在某个瞬时（t=0），用极短的时间，向进料中注入浓度为C_0的示踪物。

C、 注入同步在出口处测定示踪物浓度C随时间t的变化关系。



（2）测定成果

对试验过程示踪物进行物料衡算

注入示踪物总量: $M = vC_0 dt$

$t \to t + dt$时间段离开反应器的示踪物量：

$$\frac{dN}{N} = E(t)dt$$

$ME（t）dt = VCdt$

$$E(t) = \frac{V}{M}C = \frac{V}{M}(C)_P$$

试验成果

V/M为定值，测得的成果是E(t)。所以脉冲法测得的停留时间分布代表了物料在反应器中的停留时间分布密度。

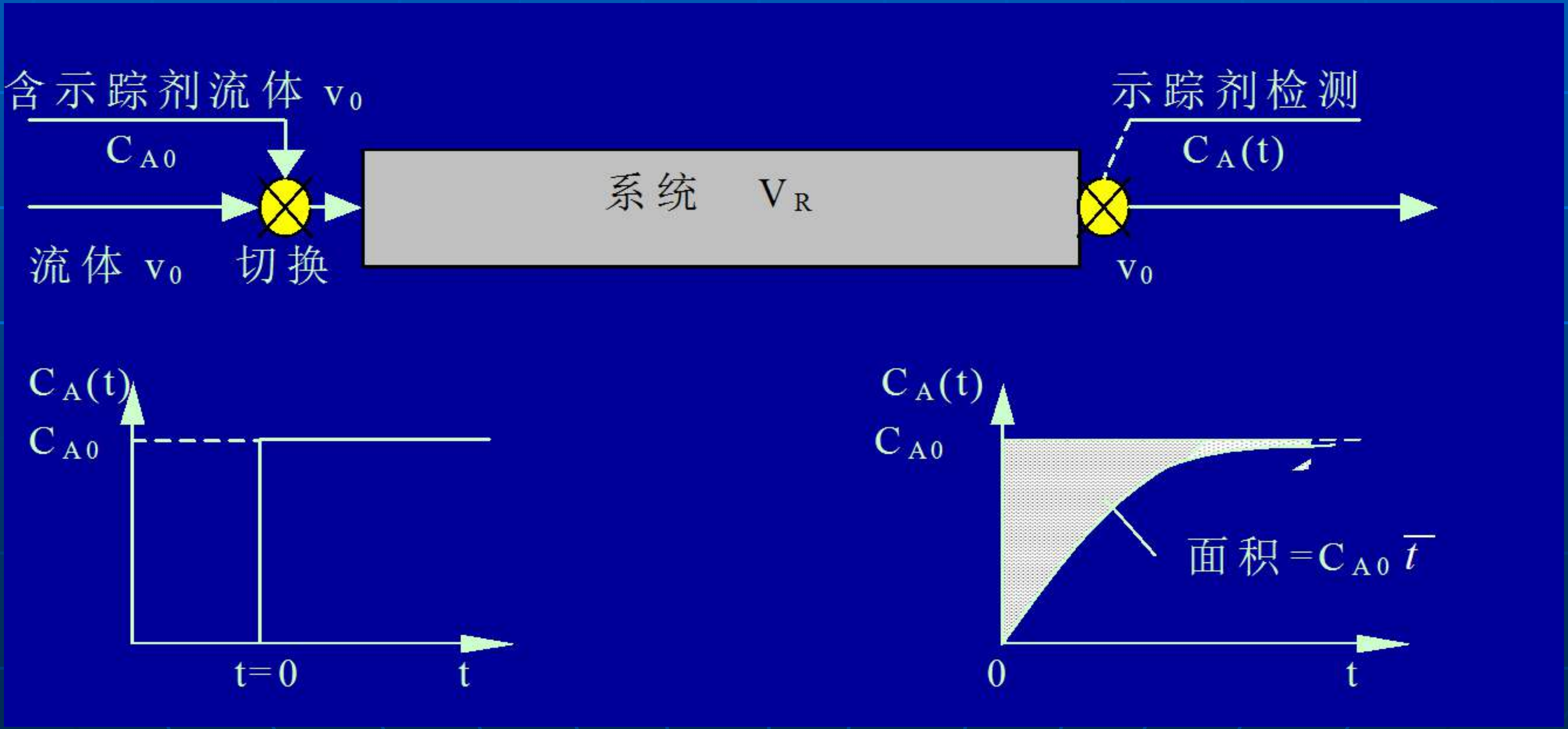
3）阶跃示踪法

（1）试验措施：

A、调整主物料以稳定的流率V经过反应体积V_R

B、在进口处，从某瞬时（t=0）开始，连续加入示踪物。

C、注入同步在出口处测定示踪物浓度C随时间t的变化关系。



（2）测定成果

对试验过程示踪物进行物料衡算

$0 \rightarrow t$ 时间段内加入的示踪物量：$VC_0 t$

$0 \rightarrow t$ 时间段内离开的示踪物量：VCt

$$VC_0 tF(t) = VCt$$

$$F(t) = \int_0^t \frac{dN}{N}$$

$$F(t) = (\frac{C}{C_0})_s$$

试验成果

阶跃法测得的停留时间分布代表了物料在反应器中的停留时间分布函数。

4）试验数据处理

$$E(t)=\frac{V}{M}C=\frac{V}{M}(C)_P$$

(1)示踪剂总量 M

$$M=\int_0^\infty ME(t)dt=\int_0^\infty V(C)_P dt$$

$$=V\int_0^\infty (C)_P dt$$

(2)分布密度

$$E(t)=\frac{V}{M}(C)_P=\frac{(C)_P}{\int_0^\infty (C)_P dt}$$

(3)分布函数

$$F(t)=\int_0^t E(t)dt=\int_0^t \frac{(C)_P}{\int_0^\infty (C)_P dt}dt$$

$$F(t)=\int_0^t E(t)dt=\int_0^t \frac{(C)_P}{\int_0^\infty (C)_P dt}dt$$

$$E(t)=\frac{V}{M}C=\frac{V}{M}(C)_P$$

$\int_0^\infty (C)_P dt=\dfrac{M}{V}$，定值，提到积分号外面

$$F(t)=\int_0^t \frac{(C)_P}{\int_0^\infty (C)_P dt}dt=\frac{\int_0^t (C)_P dt}{\int_0^\infty (C)_P dt}$$

(4）求解

a、$(C)_P$为常数

b、$(C)_P$ = f（t）已知并可积；

此两种情况利用上式以求解。但实验中测得的$(C)_P$为一些离散数据，无法用上式积分，只能写成和式。

$$F(t)=\frac{\int_0^t (C)_P dt}{\int_0^\infty (C)_P dt}=\frac{\sum_0^t (C)_P \Delta t}{\sum_0^\infty (C)_P \Delta t}$$

$$M=V\int_0^\infty (C)_P dt=V\sum_0^\infty (C)_P \Delta t$$

$$E(t)=\frac{(C)_P}{\int_0^\infty (C)_P dt}=\frac{(C)_P}{\sum_0^\infty (C)_P \Delta t}$$

（5）阐明

A、△t相等，称为等时间距试验；

B、△t不相等，称为离散型试验；

C、E(t)是瞬时值，单位S^{-1}。F(t)无单位，是时间的积累值

4.2.3 停留时间分布的数字特征

数字特征的概念：随机变量是按一定的分布规律来取值，有时并不需要了解这个规律的全貌，而只需要懂得它的某个侧面，这时、往往能够用**一种或几种数字来描述这个侧面**，这种数字按分布而定，它部分的代表分布的性态，称这种数字为随机变量的数字特征。

存在的问题：采用应答技术能够取得停留时间分布的试验曲线。这种曲线由物料的流动情况决定，有很大的随机性，极难用函数的形式加以比较。

处理措施：采用数字特征来表征这些试验曲线，并加以比较。其中，最主要的数字特征为“**数学期望**”和“**方差**”。

1组：	100	70	60	50	20
2组：	62	61	60	59	58

平均成绩？区别？

1）数学期望

（1）数学期望 $\hat{t}$ ：是物料停留时间t的平均值。

$$\hat{t}=\frac{\int_0^{\infty} tE(t)\,dt}{\int_0^{\infty} E(t)\,dt}=\int_0^{\infty} tE(t)\,dt$$

（2）物料平均停留时间t_m：是整个物料在设备内的平均停留时间。

设进入反应器的物料流量为V，则在反应器中任取一微元体积dV_R,对于任何流型，都有

$$dV_R=Vdt \qquad t=0,V_R=0;t=t_m,V_R=V_R$$

积分 $$t_m=\int_0^{V_R}\frac{dV_R}{V}$$

该式是t_m的普遍式。

当为等容过程，$V=V_0$，则上式变为 $$t_m=\frac{V_R}{V_0}$$

（3） t_m 和 $\hat{t}$ 的关系

对于等容过程 $t_m = \hat{t}$

经过试验拟定 $\hat{t}$ ，就可求出 t_m

$$t_m = \hat{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt$$

或 $$t_m = \hat{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^{1} tdF(t)$$

对于离散型测定值 $$\hat{t} = \frac{\sum tE(t)\Delta t}{\sum E(t)\Delta t} = \frac{\sum tE(t)}{\sum E(t)}$$

$$\bar{t} = t_m = \int_0^\infty tE(t)dt = \int_0^\infty t \frac{(C)_P}{\int_0^\infty (C)_P dt} dt$$

$$= \frac{\int_0^\infty t(C)_P dt}{\int_0^\infty (C)_P dt} = \frac{\sum_0^\infty t(C)_P \Delta t}{\sum_0^\infty (C)_P \Delta t}$$

对等时间距实验

$$\bar{t} = t_m = \frac{\sum_0^\infty t(C)_P}{\sum_0^\infty (C)_P}$$

2）方差

（1）定义：方差也称离散度，是用来度量随机变量与其均值的偏离程度，是E(t)对数学期望的二阶矩，其定义为：

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

可见方差是物料质点停留时间t和 $\hat{t}$ 的偏离程度。

度量随机变量分散程度的措施有两种：

A、离差：随机变量与平均值的差值的平均值。

B、方差：随机变量与平均值的差值的平方的平均值。

取平方的目的是防止正负偏差相互抵消，因为不论是正偏差还是负偏差一样都以为是分散程度大。

1组：	80	70	60	50	40
2组：	62	61	60	59	58

离差？方差？

(2)计算

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

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

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

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

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

(3)对离散型

$$\sigma_t^{\ 2} = \frac{\sum_0^{\infty} t^2 (C)_P \Delta t}{\sum_0^{\infty} (C)_P \Delta t} - t_m^{\ 2}$$

3）对比时间

为了以便起见，常用对比时间作为变量。

对比时间的定义为

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

（1）平均对比停留时间 $\bar{\theta} = \frac{t_m}{t_m} = 1$

（2）$F(\theta)$

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

（3）$E(\theta)$

$$E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{dF(\theta)}{d(\frac{t}{t_m})} = t_m \frac{dF(t)}{dt} = t_m E(t)$$

$$dF(\theta) = E(\theta)d\theta = t_m E(t) d(\frac{t}{t_m}) = E(t)dt = dF(t)$$

（4）用 θ 表达的方差： $\sigma_t^2 = \int_0^\infty (t-\hat{t})^2 E(t)dt$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^\infty (\theta-1)^2 E(\theta)d\theta$$

$$= \int_0^\infty \theta^2 E(\theta)d\theta - 2\int_0^\infty \theta E(\theta)d\theta + \int_0^\infty E(\theta)d\theta$$

$$= \int_0^\infty \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 t_m E(t)\frac{1}{t_m}dt - 2\int_0^\infty \frac{t}{t_m} t_m E(t)\frac{1}{t_m}dt + 1$$

$$= \frac{1}{t_m^2}\int_0^\infty t^2 E(t)dt - \frac{2}{t_m}\int_0^\infty tE(t)dt + 1$$

$$= \frac{1}{t_m^2}\int_0^\infty t^2 E(t)dt - 1$$

$$\therefore \sigma_\theta^2 t_m^2 = \int_0^\infty t^2 E(t)dt - t_m^2 = \sigma_t^2$$

$$\therefore \sigma_\theta^2 = \sigma_t^2 / t_m^2$$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^\infty (\theta - 1)^2 E(\theta) d\theta$$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^\infty \left(\frac{t}{t_m} - \frac{t_m}{t_m}\right)^2 t_m E(t) d\left(\frac{t}{t_m}\right) = \int_0^\infty \left(\frac{t}{t_m} - \frac{\hat{t}}{t_m}\right)^2 E(t) dt = \frac{1}{t_m^2} \cdot \sigma_t^2 \qquad (4-24)$$

平推流： $\sigma_\theta^2 = 0$

全混流： $\sigma_\theta^2 = 1$

实际流型： $0 < \sigma_\theta^2 < 1$

思索题

[例 4-1]　达到定态操作的反应器进口物料中，用脉冲法注入示踪有色物料，于出口用比色法测定有色示踪物浓度随时间的变化，见下表。设过程中物料密度不变，试确定物料的平均停留时间与停留时间分布函数，并计算方差。

时间 t/s	0	120	240	360	480	600	720	840	960	1080
示踪物浓度/(g/m^3)	0	6.5	12.5	12.5	10.0	5.0	2.5	1.0	0	0

解　由下式计算停留时间分布函数

$$F(t)=\sum_{0}^{t}(c)_{\mathrm{P}}\Big/\sum_{0}^{\infty}(c)_{\mathrm{P}}$$

由下式计算平均停留时间 t_m

$$t_{\mathrm{m}}=\frac{\sum\limits_{0}^{\infty}(c)_{\mathrm{P}}t}{\sum\limits_{0}^{\infty}(c)_{\mathrm{P}}}$$

由下式计算方差

$$\sigma_{t}^{2}=\frac{\sum\limits_{0}^{\infty}t^{2}(c)_{\mathrm{P}}}{\sum\limits_{0}^{\infty}(c)_{\mathrm{P}}}-t_{\mathrm{m}}^{2}$$

时间 t/s	0	120	240	360	480	600	720	840	960	1080
$(c)_P/(g/m^3)$	0	6.5	12.5	12.5	10.5	5.0	2.5	1.0	0	0
$\sum_0^t (c)_P/(g/m^3)$	0	6.5	19.0	31.5	41.5	46.5	49.0	50.0	50.0	50.0
$F(t)=\dfrac{\sum_0^t (c)_P}{\sum_0^\infty (c)_P}$	0	0.13	0.38	0.63	0.83	0.93	0.98	1.00	1.00	1.00
$t(c)_P/(g\cdot s/m^3)$	0	780	3000	4500	4800	3000	1800	840	0	0
$t^2(c)_P\times10^{-5}/(g\cdot s^2/m^3)$	0	0.936	7.200	16.200	23.040	18.000	12.960	7.056	0	0

计算过程中 $\sum_{0}^{\infty}(c)_{p}=0+6.5+12.5+\cdots+1.0+0+0=50$

$$\sum_{0}^{\infty}(c)_{p}t=0+780+3000+\cdots+840+0+0=18720$$

$$t_m=\frac{18720}{50}=374.4\mathrm{s}$$

$$\sum_{0}^{\infty}(c)_{p}t^2=(0+0.936+7.200+\cdots+7.056+0+0)\times10^5$$

$$=8539200$$

$$\sigma_t^2=\frac{8539200}{50}-374.4^2=30609\mathrm{s}^2$$

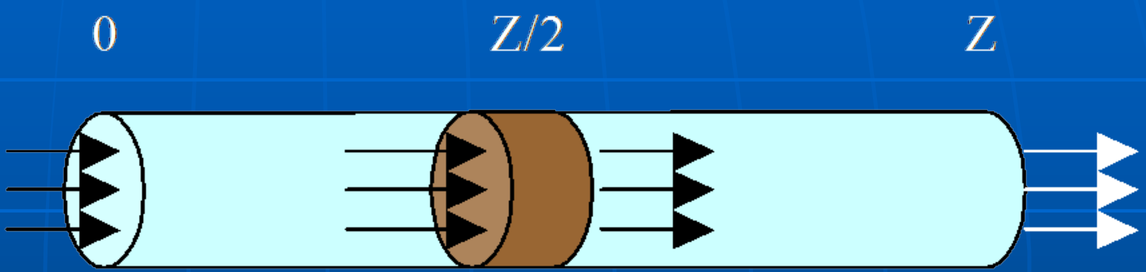
而 $$\sigma_\theta^2=\frac{\sigma_t^2}{t_m^2}=0.218$$

可见，物料在反应器中的流型既非平推流，也非全混流，但较接近于平推流。

4.2.4 理想流型的停留时间分布

问题　理想流型的停留时间分布怎样得出？

分析



处理措施　逻辑推理、计算得出，不用试验

1) 平推流

物料质点的停留时间相同，当为等容过程时，物料质点的停留时间等于整个物料的平均停留时间：$t = t_m$。