

# 流动反应体系的若干宏观动力学问题

黄开辉

(化学系催化教研组)

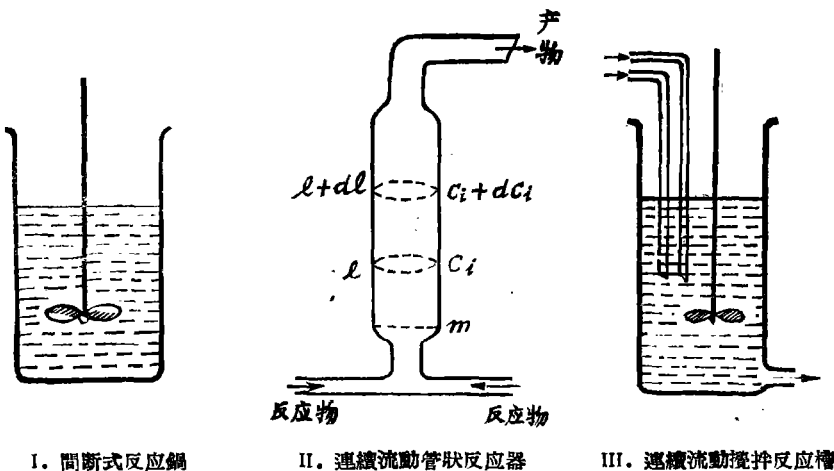
## 摘要

本文简单综述了 Denbigh 有关流动反应体系的生产效率, 最优反应条件的选择, 以及动态规划 (dynamic programming) 的一些新发展; 同时对简单的均相反应及多相催化反应在几种反应器中的时空产率作了公式推导, 从而说明连续流动管式反应器的若干优点。

化学反应动力学的发展史起先是一些经验规律 (如浓度、温度、和催化剂对反应速率的影响) 的发现; 接着是引用分子运动学说, 统计力学、和物质结构理论来阐明这些经验规律, 这便是所谓微观动力学。到了最近二三十年来, 流动因素、界面层现象、传质传热、以及反应变数动态规划等对反应总效果的影响才有比较深入的研究, 这便是所谓宏观动力学, 或化工动力学。

宏观动力学中有关反应器的设计以及反应操作方法的选择近年来有了重要的发展。

流动反应体系 (即进料和出料是连续流动的) 在今日的化工生产上占着首要地位, 一般的气相反应及多数的汽液反应均采用之; 只有小规模生产上处理凝固相反应时现在还采用间断式或半间断式反应体系 (即进料和出料是分批的)、典型的间断式反应器是个具有搅拌器的反应槽 (I) 或反应釜, 连续流动反应体系则可分为管式 (II) 和搅拌槽式 (III) 两种。



Denbigh<sup>[1]</sup> 曾对这三种反应体系的动力学性能和优缺点进行了分析, 其主要结论如下:

(一) 三种反应器性能的比较: 间断式反应体系通常操作方法是反应物作一次全部加进反应锅中, 迅速混和后, 反应就在锅中不断进行, 其瞬时浓度在反应器中各处相同, 反应器中各处反应物都一致地同步

地隨着時間而變化，連續流動管狀反應體系（II）反應物在  $m$  處混和後，均勻地以一定流速流動，如不加攪拌，可以假設無軸向混和。因此，生成物順序流出，並不影響以後流動的反應物，這就相當於反應物經混和後，順反應管流走，反應情況和 I 中反應情況完全一致；不過在 I 中物料仍留在釜內攪動，而在 II 中却沿着反應管流動。所以，I 和 II 動力學行為相同，（換言之，在相同的溫度下，物料經均勻混合後，不管是放在反應釜中攪動，或是放在反應管中流動，反應速率是相同的），動力學公式中時間（ $t$ ）和管長（ $l$ ）存在着適當的對應關係。II 和 III 的動力學行為卻不相同，反應物進入反應槽 III 後，物料一邊反應一邊流出，由於高效攪拌的結果，可假設達到穩定態，III 中容器各處濃度相同，且不隨時間而變。反應物流進槽中，由於攪拌的結果，馬上被部分的生成物所沖稀，反應進行基本上按照出料濃度進行，所以整個速度就比 II 來得慢。總之，三種反應體系，I 和 II 的時空轉化率較高，III 較 I、II 均低。但 III 若連接多個反應槽，則當槽的數目增加，III 的時空產率逐漸靠近於 I、II。I 和 II 兩者時空轉化率雖相同，但 II 可以連續操作，對快速反應，裝料卸料時間往往比反應時間長得多，因此實際生產能力 I 較 II 小得多。

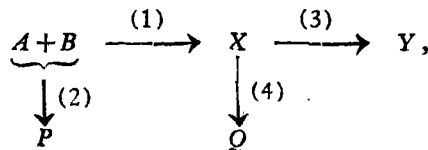
（二）三種反應器對收率的影響：在有歧化反應存在時，如果主反應的反應級數大於歧化反應的級數，則反應器 II 所得收率（反應器 I 的動力學行為與 II 相同，收率亦同）在同樣的反應條件下大於反應器 III 的收率。如果主反應的反應級數較低於歧化反應的級數，則 III 的收率優於 II。這是由於在反應器 II 大部分空間，反應物濃度均較 III 為高，因此比較有利於級數高的反應。對於產物能干擾主反應的情況，在 II 中所受的干擾也較少，因為在進料處產物濃度為零，到了反應管末產物才達到和 III 中同樣的濃度（假定反應最終的進度相同）。

以上兩節所述結果系指均一反應溫度的情形。

（三）反應管溫度坡度對時空產率或總收率的影響。

沿着反應管適當地維持不同的反應溫度有時比採用均一溫度為有利。例如，對於可逆的放熱反應，如把溫度升高則對逆反應比較有利，到達相當於系統瞬時組成的平衡溫度時，則反應淨速率為零，組成即不再變更。但如把溫度降得太低，則反應速率又太慢。相當於系統的瞬時組成，顯然存在着一個使反應依最大瞬時速率進行的溫度。沿着反應管的各小段代表着不同的反應時間和不同的反應進度，因而有着不同的系統組成和相應的最適宜的反應溫度。因此，對於系統特定的始態和終態，沿着反應管存在着使反應總速率達到最大的溫度坡度；靠近進料處，產物濃度很低，宜於提高溫度；靠近出料處，產物濃度已高，則須適當降溫，以免逆反應進行過快。Denbigh 以合成氨的管式反應器為例，討論了最有利的溫度坡度的估計公式。關於這問題的研究，蘇聯 M. И. Томкан<sup>[3]</sup> 等早幾年作了先驅工作。

最近，Denbigh<sup>[4]</sup> 還指出適當維持反應管的溫度坡度可大大減少某些類型的複雜反應的歧化反應產物，因而相應地提高主要產物的收率。例如具有連續反應和歧化反應的複雜反應



其中 X 為中間產物，Y 為主要產物，P、Q 為歧化反應產物。假設反應 (1) 的速率較反應 (2) 的速率具有較低的溫度系數（活化能較小），而反應 (3) 的速率較反應 (4) 具有較高的溫度系數，則在反應初期，X 的濃度還低時，使反應在較低溫度下進行，會比較有利於主反應 (1)，而不利于副反應 (2)，因而可減少廢產物 P 的相對產量。在反應後期，X 的濃度較高，這時增加反應溫度主要作用是對反應 (3) 比較對反應 (4) 有利，因而可減少廢產物 Q 而提高主要產物 Y 的收率。上述複雜反應類型對有機物反應體系看來是相當普

遍的，但管式反应器最有利的温度坡度的计算相当复杂，将来必须用到电子计算机。同样原理也适用于几个串连的连续流动搅拌式反应槽。Denbigh 假设一些具体的动力学数据，计算指出，如用单一反应槽（连续流动搅拌式）在均一温度下（326°K）进行，其产率为 25%，但如改用二个连续流动反应槽，头一个槽温度控制在 280°K，第二个槽温度控制在 414°K，则产率可达到 53%。

上述是 Denbigh 有关流动反应体系化工动力学的主要研究结果。这方面的基本知识对化学工作者也是很重要的，为此拟补充几点讨论。

（甲）关于按比例加料问题：加料比例维持固定可使产品均匀一致。虽然加料比例应考虑各原料的相对价格，但在多数情形，按反应式的比例同时加料有利于提高产品纯度。按比例同时加料在各种反应体系都可能实现；但是连续流动管式反应器对于按比例加料的要求特别严格，这是因为加料比例的瞬时正负波动在管式反应器中由于缺少轴向混和，前后不能互相弥补。因此如果产品纯度对于加料比例是敏感的，则使用管式反应器 II 时最好配备有加料比例唧筒或精密齿轮泵。

（乙）关于反应体系的传热控温和反应时间的控制问题：Denbigh 曾提及连续流动管式反应器的冷却效率不一定比搅拌式反应槽为高，因为反应槽可装配浸入式冷却管和高效搅拌器。但是对中小型生产用管式反应器 II 解决传热问题比较简便得多，效率也比较用旧式的反应槽高得多。连续流动反应器，特别是管式反应器，便于控制反应时间，即使小于秒的反应时间也可控制得了，这是一个非常突出的优点。许多有机物的高温反应只能以高空速通过管式反应器中进行才能避免深度分解结焦。有些放热的凝固相反应，在小型生产上习惯于在间断式反应槽中进行，但由于散热设备不好，不得不放慢加料速率，或降低反应起始温度。又由于不易控制反应时间，有些产物在反应槽中停留得太久，分解机会增大；因此，生产效率低，产品纯度不高。如改用管式反应器 II，则因温度和反应时间皆较易控制，起始温度便不妨稍为高，加上连续操作等因素，生产效率便可大大提高。

（丙）反应物浓度和催化剂组成当作动态规划的变数：R. Aris<sup>[2]</sup> 最近引用了动态规划原理（dynamic programming）对多个串连的连续流动搅拌式反应器最有利的反应温度高低选择问题给予比较一般性的推导。这原理看来对许多类型的有机催化反应可以推广应用。事实上，反应物的浓度和催化剂的组成也可作为动态规划的变数。例如，由酒精和乙醛生产丁二烯时，沿着反应管的长度多放几个酒精或乙醛的进料口，以适当控制反应物的浓度，可使收率达到理论值的 70% 以上<sup>[5]</sup>。使用多功能催化剂显然可达到相似效果。例如，列别捷夫型催化剂中脱氢组份的作用效果便相当于沿着反应管连续加进乙醛；因此，苏联列别捷夫一步法的丁二烯收率较美国二步法的丁二烯收率尤高是可以理解的。我们认为，有些情形如果沿着反应管使用不同组成的多功能催化剂，以适当变更各种活性中心的相对强度和数目，或者可得到更好的效果。

（丁）几种反应体系的生产效率的比较。

以下一些简单的公式推导目的在对几种反应体系的时空产率比较给出一些比较清楚的概念。

（i）等温等容均相反应在几种反应器中的时空产率比较：

如 II 所示，在  $l$  与  $l+dl$  段内取体积元素  $dv$ ，进  $l$  截面物料  $i$  的浓度为  $c_i$ ，离  $l+dl$  截面物料  $i$  的浓度为  $c_i+dc_i$ ，假设在此微小体积内产生组份  $i$  的化学反应速率为  $\frac{dn_i}{dt}$ ，即单位时间内物料  $i$  因化学反应所增加的量（减少时  $\frac{dn_i}{dt}$  为负值），则物料  $i$  在  $dv$  内增加总量为：

$$G = uc_i - u(c_i + dc_i) + \frac{dn_i}{dt} \quad (u \text{ 为流速，即单位时间流过的体积})$$

达到稳定态时，这段内物料数量维持不变。即

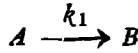
$$G=0=uc_i-u(c_i+dc_i)+\frac{dn_i}{dt}$$

即

$$\frac{dn_i}{dt}=udc_i \tag{1}$$

現就几种簡單反应進行討論

1. 一級反应:



$$\frac{dn_A}{dt}=-k_1C_A dV \quad \left[ \text{或} \quad \frac{dC_A}{dt}=-k_1C_A \right] \tag{2}$$

如在 II 中進行反应, 則由 (1), (2) 可得

$$V=\frac{u}{k_1} \ln \frac{C_A^0}{C_A} \quad (C_i \equiv C_A)$$

如果在 III 中進行反应, 則由 (1), (2) 可得

$$V'=\frac{u}{k_1} \frac{C_A^0-\bar{C}_A}{\bar{C}_A} \quad (\text{同在 III 中濃度不变, } C_i \text{ 即平均濃度 } \bar{C}_A)$$

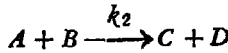
設兩 种体系最后產物濃度相同  $C_A=\bar{C}_A$

則 
$$V'/V=\frac{C_A^0-\bar{C}_A}{\bar{C}_A} \bigg/ \ln \frac{C_A^0}{C_A} = \frac{\xi}{1-\xi} \bigg/ -\ln(1-\xi)$$

其中

$$\xi = \frac{C_A^0-\bar{C}_A}{C_A^0} = \text{轉化度}$$

2. 二級反应:



如按反应式比例進料  $C_A^0=C_B^0$

則 
$$\frac{dn_A}{dt}=-k_2C_A C_B dV=-k_2C_A^2 dV \tag{3}$$

如在 II 中進行反应, 則由 (1) (3) 可得:

$$V=\frac{u}{k_2} \frac{C_A^0-C_A}{C_A^0 C_A}$$

如在 III 中進行反应, 則由 (1) (3) 可得

$$V'=\frac{u}{k_2} \frac{C_A^0-\bar{C}_A}{\bar{C}_A^2}$$

則 
$$\frac{V'}{V}=\frac{C_A^0}{C_A}=\frac{1}{1-\xi} \quad (\text{設兩 种体系最后產物濃度相同 } C_A=\bar{C}_A) \text{ 式中 } \xi \text{ 为轉化度.}$$

今將兩 种反应器达到同样進度时所需反应器體積之比列于下表, 以資比較. (其他轉化率的数据可由公式直接算出)

反应級數 轉化率	一級反应 $V'/V$ $A \rightarrow B$	二級反应 $V'/V$ $A+B \rightarrow C+D$	$A \rightarrow \begin{cases} 2B \\ B+C \end{cases}$ 一級反应 $V'/V$
90%	3.9	10	4.7
99%	21.5	100	23.9

由此可看出，反应体系 III 的單位空間生產能力在轉化度高時比 II 低得多。

(ii) 等溫等壓變體積均相反應在幾種反應器中的時空產率的比較。

當反應過程體積產生變化時（如一般反應前後分子數目不同的氣相反應），(1) 式中  $u$  不再是恆值，而是隨着反應進度變更的函數。

如果主反應屬於  $A \xrightarrow{k_1} \nu B$  類型（包括  $A \rightarrow B + C$  及  $A \rightarrow 2B + C \dots$  等），假設反應是一級反應，且體積的增加等於克分子數目的增加，則容易證明<sup>[6]</sup>

$$V = V_0 \left[ 1 + (\nu - 1) \frac{X}{n_A^0} \right]$$

（ $X$  為反應物  $A$  減少的克分子數， $n_A^0$  為原始  $A$  的克分子數， $V_0$  為原始體積， $V$  為反應後體積）

則 
$$u = u_0 \left[ 1 + (\nu - 1) \frac{X}{n_A^0} \right] \quad (u_0 \text{ 為原始流速，} u \text{ 為反應後瞬間流速}) \quad (4)$$

如在 II 中進行反應，可由 (1)，(2)，(4) 聯立，然後積分得：

$$V = \frac{u_0}{k_1} \left[ \nu \ln \frac{n_A^0}{n_A^0 - X} - (\nu - 1) \frac{X}{n_A^0} \right]$$

如在 III 中進行反應，由 (1)，(2)，(4) 結合反應器的特點，同理可得

$$\begin{aligned} V' &= \frac{u_{\text{出口}}}{k_1} \frac{\bar{X}}{(n_A^0 - \bar{X})} \\ &= \frac{u_0}{k_1} \left[ 1 + (\nu - 1) \frac{\bar{X}}{n_A^0} \right] \frac{\bar{X}}{(n_A^0 - \bar{X})} \end{aligned}$$

（其中  $\bar{X}$  為在 III 反應槽中達到穩定態時，反應物  $A$  減少的平均克分子數）

如令反應進度  $\xi = \frac{X}{n_A^0}$  則

$$V = \frac{u_0}{k_1} \left[ \nu \ln \frac{1}{1 - \xi} - (\nu - 1) \xi \right]$$

$$V' = \frac{u_0}{k_1} \left[ 1 + (\nu - 1) \xi \right] \left[ \frac{\xi}{1 - \xi} \right]$$

如反應中  $\nu = 2$ ，則

$$\frac{V'}{V} = \frac{[1 + \xi] [\xi / (1 - \xi)]}{2 \ln \left( \frac{1}{1 - \xi} \right) - \xi}$$

當  $\xi = 0.9$  時， $\frac{V'}{V} = 4.7$ ，當  $\xi = 0.99$  時， $\frac{V'}{V} = 23.9$  其數值列於表一第三列中以資比較，可見兩種反應，如果反應級數相同，但是反應前後體積的變化不同，則反應體系 II 時空轉化率雖然對兩種反應均有利，對體積增加的反应應用 II 比應用 III 更加有利。

(iii) 復相催化反應在幾種反應器中時空產率的比較

如復相催化反應為  $A + B \rightarrow C + D$

如其反應動力學服從簡單的二級反應（一般在吸附度相當小時，反應速度與總表面積和反應物的濃度或分壓成正比）

則 
$$-\frac{dn_A}{dt} = k \frac{S}{V^0} dVC_A C_B = \frac{kS}{V^0} dVC_A^2 \quad (5)$$

其中  $S$  為催化劑總的表面積， $V^0$  為均勻地裝着催化劑的反應空間， $dV$  為反應器中任一微小體積。

則達到穩定態時同樣要服從公式 (1)

由 (1)，(5) 聯立，可得反應在 II 中進行的積分式：

$$S = \frac{u}{k} \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0 C_A}$$

反应在 III 中进行时,

$$S' = \frac{u}{k} \frac{C_A^0 - \bar{C}_A}{\bar{C}_A^2}$$

$$\frac{S'}{S} = \frac{C_A^0}{C_A} = \frac{1}{1-\xi}$$

可见产物绝对量与催化剂总表面积有关(成正比),而与反应空间的大小无关,这是因为反应分子如不接触到催化剂,就不起反应.所以当转化率相同时,所需要催化剂量,在 III 反应器中需要较多.换句话说,催化剂同样多时,III 的生产较 II 为低.其他类型反应动力学,在上述简化假设下,如用  $S$  代替  $V$ ,可得到其他类型的反应动力学公式,如前述讨论.

附带应该提及,装有固体催化剂的连续流动搅拌式反应器应用实例并不多,但采用这种体系便于解决液相反应物的扩散问题.对于某些应用离子交换树脂催化剂的液相反应,采用这种反应器可能比较有利.如采用管式反应器,则除非流速很快,液相扩散问题是比较严重的.

流动反应系统对于快速反应的动力学研究,以及对于多数的有机催化反应和酶催化反应的研究,皆占有极其重要的位置[7][8],但是这些方面不在本文讨论的范围.

## 参 考 文 献

- [1] Denbigh, K. G., Trans. Faraday Soc., 40, 352 (1944)
- [2] Aris, R., Chem. Eng. Sci., #7, 56 (1960); #13, 18 (1960).
- [3] Тамкин, М. И, Пижев, В., Ж. Ф. Х. 13, 851 (1939).
- [4] Denbigh, K. G., Chem. Eng. Sci., #8, 125 (1958).
- [5] Kampmeyer, P. M. and Stahly, E. E., Ind. Eng. Chem. 41, 550 (1949)
- [6] Frost, A. A. and Pearson, R. G., Kinetics and Mechanism of Chemical Reactions, p. 187, (1956).
- [7] Балацкий, А. А., Ж. О. Х. 12, 153 (1942); Вестн. МГУ. #4, 137 (1957).  
Панчевков, Т. М., Ун. Зап. МГУ. Вып. 174, 53 (1955).
- [8] Chance, B., J. Biol. Chem., 179, 1249 (1949); 180, 865 (1949).

## Some Macrokinetic Problems about Chemical Reactions in Flow Reactors

Huang Kai-hui

ABSTRACT

In this article a short review of Denbigh's work about the relative efficiencies of continuous flow tubular reactor, continuous flow stirred tank reactor and batch reactor is given, together with a short discussion of the problem of maximization in chemical reaction engineering by the principle of dynamic programming. Finally, formulae for some simple homogeneous reactions and heterogeneous catalytic reactions, in different types of reactors, are also given, thereby illustrating the advantages of continuous flow tubular reactor.