

第5部分 反应工程模块

教学目标

工业反应器的宏观动力学模型是化学动力学模型、流动模型及传递模型的综合,是化学反应工程学讨论的核心内容。例如气固相催化反应着重讨论单颗粒固相粒内和相际的宏观反应动力学模型是化学动力学模型与传递过程模型的综合,若讨论的是整个反应器,那么宏观动力学模型还应包括流动模型在内。

希望通过对本部分实验内容的学习,学生能够深入理解两种不同流动类型的反应器——平推流反应器和全混流反应器,从“场”和“流”的角度出发,探讨气固相催化反应器和全混流釜式反应器的特性,完成一次从课堂教学到实验验证的实践训练。

实验内容

第5部分以乙醇脱水反应为研究对象,在平推流等温积分反应器内测试细小催化剂本征反应动力学,以及在连续流动全混流反应器中学习脉冲法测定物料的停留时间分布,建立多级串联全混流模型。包括两个实验。

实验13 连续流动反应器停留时间分布密度函数的测定

实验14 气固相催化反应实验

自然界物质的运动或变化过程有物理的和化学的两类,其中物理过程可以不牵涉到化学反应,但化学过程却总是与物理因素如温度、压力、浓度等有着紧密的联系。所以化学反应过程是物理与化学两类因素的综合体。随着第二次世界大战后化学工业的发展,研究者对同时进行着物理变化和化学变化的反应过程进行多方探索,从均相的到非均相的,从低分子体系到高分子体系,从反应动力学到反应器中的传递现象,从定常态到非定常态以及从实验研究到计算机模拟放大等,逐步形成了现今的化学反应工程学体系。

化学反应工程学是一门研究化学反应的工程问题的科学。它以化学反应作为对象,就必然要掌握这些化学反应的特性,它又以工程问题为对象,那就必须熟悉装置的特性,并把这两者结合起来形成学科体系,涉及了化学热力学、反应动力学、

催化、设备型式、操作方法和流程、传递工程和工程控制。通过综合运用上述知识,对各种反应过程进行工程分析,进行为技术开发所需的各项研究,制定出最合理的技术方案和操作条件以及进行反应器或反应系统的设计。化学反应工程处理问题的方法是实验研究和理论分析并举,在解决新过程的开发问题时,可先建立动力学和传递过程模型,然后再综合成整个过程的初步数学模型,根据数学模型所做的估计来制定实验,然后用实验结果来修正和验证模型。利用模型在计算机上对过程进行模拟研究,进一步明确各因素的影响后,再进行生产装置的设计。

早期研究化工单元操作的传统方法是经验归纳法,将实验数据用量纲分析和相似方法整理而获得经验关联式。由于化学反应工程涉及多种影响参数及参数之间的相互作用的复杂关系,传统的量纲分析和相似方法已不能反映化学反应工程的基本规律,而必须用数学方法来描述工业反应器中各参数之间的关系,用数学模型方法研究化学反应工程的规律能够更好地反映其本质。

思考题: 工业反应器的宏观动力学模型包括哪几种?

实验 13 连续流动反应器停留时间分布 密度函数的测定

1. 实验目的

本实验进行单釜与三釜反应器中停留时间分布的测定,利用数据计算结果采用多釜串联模型来定量返混程度,从而认识限制返混的措施。本实验目的如下:

- (1) 掌握停留时间分布的测定方法;
- (2) 了解停留时间分布与多釜串联模型的关系;
- (3) 了解模型参数 N 的物理意义及计算方法。

2. 实验原理

在连续流动的反应器内不同停留时间的物料之间的混合称为返混,返混程度的大小一般很难直接测定,通常是利用物料停留时间分布的测定来研究。然而测定不同状态的反应器内停留时间分布时可以发现,相同的停留时间分布可以有不同的返混情况,即返混与停留时间分布不存在一一对应的关系,因此不能用停留时间分布的实验测定数据直接表示返混程度,而要借助反应器数学模型来间接表达。

(1) 全混流反应器

全混流反应器是一类在工业生产中广泛使用的连续流动反应器,化工中常用的连续流动搅拌釜式反应器可视为全混流反应器。反应物料连续加入反应器,釜内物料连续排出反应器。在定态操作中,容易实现自动控制,操作简单,节省人力,易于控制,产品质量稳定,可用于产量大的产品生产过程。实际工业生产中广泛使用的连续釜式反应器,只要达到足够的搅拌强度,其流型很接近于全混流。

(2) 多级全混流反应器的浓度特征

平推流反应器是无返混的反应器,全混流反应器是返混最大的反应器。从反应过程的推动力来比较,平推流反应器的反应推动力要比全混流反应器的反应推动力大得多。平推流反应器的反应速率沿物料流动方向呈现由高到低的变化过程,全混流反应器的反应速率由出口处反应物浓度决定,通常数值较低。为了降低返混影响的程度,提高全混流反应过程的推动力,常采用多级全混流反应器串联措施。

(3) 多级全混流反应器串联的优化

对于多级全混流反应器串联,当物料处理量、进料组成及最终转化率相同时,反应器的级数、各级的反应体积及各级的反应率之间存在一定的关系。如何来确定反应器级数及各级反应器的体积呢?需要综合考虑多种因素决定。例如级数增加,虽然增大了反应推动力,但设备、流程及操作控制变得复杂,应该合理选定。一般说来,物料处理量、进料组成及最终转化率是设计反应器前规定的,当级数也确定后,则总是希望合理分配各级转化率,使所需反应体积最小,这就是各级转化率的最佳分配问题。对于一级不可逆反应,采用多级全混流反应器串联时,要保证总的反应体积最小,必需的条件是各釜的反应体积相等。

(4) 停留时间分布的测定意义

在连续流动反应器中进行化学反应时,反应进行的程度除了与反应系统本身的性质有关外,还与反应物料在反应器内停留时间长短有密切关系。停留时间越长,则反应越完全。停留时间通常是指从流体进入反应器开始,到其离开反应器为止的这段时间。显然对流动反应器而言,停留时间不像间歇反应器那样是同一值,而是存在着一个停留时间分布。造成这一现象的主要原因是流体在反应器内流速分布不均匀,流体扩散,以及反应器内存在死区等。

停留时间分布的测定不仅广泛应用于化学反应工程及化工分离过程,而且应用于涉及流动过程的其他领域。它也是反应器设计和实际操作所必不可少的理论依据。

(5) 连续流动反应器停留时间分布的测定方法

停留时间分布通常由实验测定,主要方法是应答技术,即用一定的方法将示踪物加到反应器进口,然后在反应器出口物料中检验示踪物信号,以获得示踪物在反应器中停留时间分布规律的实验数据。可用的示踪物很多,利用其光学的、电学的、化学的或放射性的特点,以相应的测试仪器进行检测。采用何种示踪物,要根据物料的物态、相系及反应器的类型等情况而定。示踪物的选择应遵守下列原则:①示踪物不与主流体发生反应;②示踪物应当易于和主流体溶为一体,除了显著区别于主流体的某一可检测性质外,两者应具有尽可能相同的物理性质;③示踪物浓度很低时也能够有效检测;④用于多相系统检测的示踪物不发生由一相转移到另一相的情况;⑤所使用的示踪物容易产生光电信号响应。

对于连续流动反应器停留时间分布的测定,所采用的示踪物加入方式有脉冲输入、阶跃输入等。阶跃法是从某一时刻起,在测定系统入口处连续不停地向定态流动的流体物料中加入少量的示踪流体,同时在系统出口处测定物料中示踪物浓度随时间的变化,因此,测定的停留时间分布曲线代表了物料在反应器中的停留时间分布函数。脉冲法是在测定系统入口处向定态流动的流体物料中瞬间注入少量

的示踪物后,在系统出口处按一定的时间间隔检测示踪物浓度随时间的变化,测得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,通过一定的数学处理,也可以求得停留时间分布函数,因此通常实验选用的是脉冲法。脉冲法的整个过程可以用图 5-1 形象地描述。从进样口注入示踪物后,连接在其后的混合釜中的示踪物浓度随时间延长先增加,随后逐渐衰减。

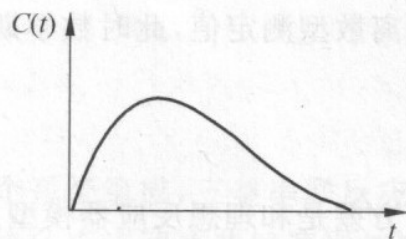


图 5-1 全混釜中示踪物浓度变化

由概率论知识可知,停留时间分布函数 $F(t)$ 的物理意义是流过系统的物料中停留时间小于 t 的物料的分率;停留时间分布密度函数 $E(t)$ 的物理意义是同时进入反应器的 N 个流体粒子中停留时间介于 t 到 $t+dt$ 间的流体粒子所占的分率 dN/N , $E(t)dt$ 代表了流体粒子在反应器内停留时间介于 t 到 $t+dt$ 之间的概率。

在反应器出口处测得的示踪剂浓度 $c(t)$ 与时间 t 的关系曲线叫响应曲线。由响应曲线就可以计算出 $E(t)$ 与时间 t 的关系,并绘出 $E(t)-t$ 关系曲线。计算方法是对反应器作示踪剂的物料衡算,即

$$Qc(t)dt = mE(t)dt \quad (5-1)$$

式中: Q 表示主流体的流量; m 为示踪剂的加入量。示踪剂的加入量可以用下式计算:

$$m = \int_0^{\infty} Qc(t)dt \quad (5-2)$$

在 Q 值不变的情况下,由式(5-1)和式(5-2)求出

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (5-3)$$

关于停留时间分布的另一个统计函数是停留时间分布函数 $F(t)$,即

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (5-4)$$

用停留时间分布密度函数 $E(t)$ 和停留时间分布函数 $F(t)$ 来描述系统的停留时间,给出了很好的统计分布规律。但是为了比较不同停留时间分布之间的差异,还需要引入另外两个统计特征值,即数学期望和方差。

数学期望对停留时间分布而言就是平均停留时间 $\bar{t}$,即

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (5-5)$$

对于离散型测定值,此时数学期望由下式计算:

$$\bar{t} = \frac{\sum tE(t)}{\sum E(t)} \quad (5-6)$$

方差是和理想反应器模型关系密切的参数。它的定义是

$$\sigma_t^2 = \int_0^\infty t^2 E(t) dt - \bar{t}^2 \quad (5-7)$$

对于离散型测定值,此时方差由下式计算:

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum t^2 E(t)}{\sum E(t)} - \bar{t}^2 \quad (5-8)$$

可见方差是停留时间分布离散程度的量度, σ_t^2 愈小,愈接近平推流,对于平推流反应器 $\sigma_t^2 = 0$; 而对全混流反应器 $\sigma_t^2 = \bar{t}^2$ 。在测定了一个系统的停留时间分布后如何来评价其返混程度,则需要用反应器模型来描述,对介于平推流和全混流两种理想反应器之间的非理想反应器可以用多釜串联模型描述。多釜串联模型将一个实际反应器中的返混情况视为与若干个体积相等的全混釜串联时的返混程度等效,这里的若干个全混釜个数 N 是虚拟值,是表示非理想流动偏离理想流动模型程度的标志,并不代表反应器个数, N 称为模型参数,表示任何实际反应器内物料的返混程度与多少级全混流模型相当。多釜串联模型假定每个反应器为全混釜反应器且相互间无返混,每个全混釜体积相同则可以推导得到多釜串联反应器的停留时间分布函数关系,并得到 σ_t^2 与模型参数 N 的关系:

$$N = \frac{\bar{t}^2}{\sigma_t^2} \quad (5-9)$$

当 N 为整数时,代表该非理想流动反应器可以用 N 个等体积的全混流反应器的串联来建立模型。当 N 为非整数时,可以用四舍五入的方法近似处理。

3. 实验预习与思考

(1) 为什么说返混与停留时间分布不是一一对应的? 为什么又可以通过测定停留时间分布来研究返混?

(2) 测定停留时间分布的方法有哪些? 本实验采用的是哪种方法?

(3) 何谓返混? 返混的起因是什么? 限制返混的措施有哪些?

(4) 何谓示踪物? 有何要求? 本实验用什么作示踪物?

(5) 模型参数与实验中反应釜的个数有何不同? 为什么?

4. 实验装置

实验装置如图 5-2 所示,由单釜与三釜串联两个系统组成,三釜串联反应器中每个釜的体积为 1L,单釜反应器体积为 3L。用可控硅直流调速装置调搅拌速度。实验时水分别从两个转子流量计流入两个系统,稳定后在两个系统的入口处分别快速注入示踪剂,在每个反应釜出口处用电导电极检测示踪剂浓度变化,并由记录仪自动记录。

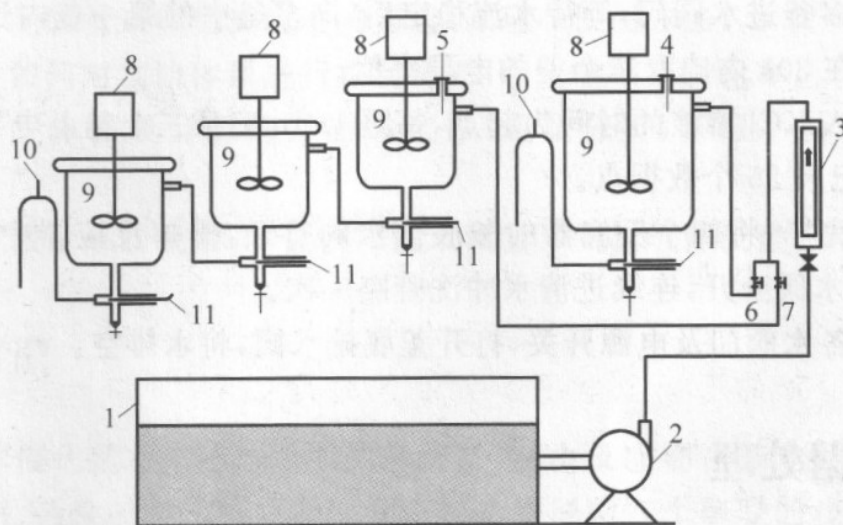


图 5-2 实验装置图

1—水箱; 2—水泵; 3—转子流量计; 4,5—KCl 的进样口;

6,7—进水阀; 8—搅拌电机; 9—釜式反应器; 10—溢流口; 11—电导电极

5. 实验操作步骤

1) 准备工作

- (1) 配好饱和 KCl 溶液待用。
- (2) 检查管路连接是否正确。
- (3) 检查电极导线连接是否正确。

2) 实验操作

- (1) 打开总电源开关,开启入水阀门,向水槽内注水,启动水泵。
- (2) 打开多釜或单釜的进水阀门,慢慢打开进水转子流量计的阀门。注意初次通水必须排净管路中的所有气泡,特别是死角处。调节水流量维持在 25L/h,直

至各釜充满水,并能正常地流出。

(3) 分别开启单釜或多釜的搅拌马达开关后再调节马达转速的旋钮,使搅拌转速在 200r/min 左右。开启电导仪总开关,按电导率仪使用说明书分别“调零”、调温度和调电极常数等。调整完毕,备用。

(4) 等待水流动稳定后,向单釜内迅速注入 5mL 的 KCl 溶液,在 30s 内读取单釜的电导率值。

(5) 以注入 KCl 溶液的时间为起点,每隔 1min 记录单釜电导率仪显示的电导率值,共记录 20 个数据点。关闭单釜进水阀门。

(6) 打开多釜进水阀门,等待水流稳定后,向多釜中的第一釜内迅速注入 5mL 的 KCl 溶液,在 30s 内读取三个釜的电导率值。

(7) 以注入 KCl 溶液的时间为起点,每隔 1min 记录三个釜上电导率仪显示的电导率值,共记录 25 个数据点。

(8) 实验完毕,将四个反应器的釜底排水阀打开,排掉反应器中的水后,关闭排水阀。将进水阀全开,连续进清水冲洗管路一次。

(9) 关闭各水阀门及电源开关,打开釜底排水阀,将水排空。

6. 实验数据处理

根据实验结果,可以画出单釜与三釜的停留时间分布曲线,这里的物理量——电导率对应了示踪剂浓度的变化。根据测定的时间,在相同时间间隔取 20 个或 25 个数据点,再由式(5-6)和式(5-8)(注:由于在一定范围内 KCl 浓度与电导率成正比,则可用电导率来表达物料的停留时间变化关系,因此式(5-6)和式(5-8)中的 $E(t)$ 可用该时刻的电导率代替)分别计算出各自的 $\bar{t}$ 和 σ_t^2 ,通过多釜串联模型利用公式(5-9)求出相应的模型参数 N ,随后根据 N 的数值大小就可确定单釜和三釜系统的返混程度大小。