
《化学反应工程》

复习材料

1.1 化学反应工程的研究对象和目的

工业反应过程的优化，实际上有两种类型：**设计优化**和**操作优化**。

从设计角度看讲，由给定的生产能力出发，确定反应器的型式和适宜的尺寸及其相应的操作条件。然而在反应器投产运行以后，还必须根据各种因素和条件的变化作出相应的修正，以使它仍能处于最优的条件下操作，即还需进行操作的优化。显然，设计优化是工业反应过程优化的基础。

工业反应过程的优化

- 约束条件
- 优化的经济指标
- 优化的技术指标
- 决策变量

1.1.1 约束条件

- 处理能力
- 爆炸极限
- 耐热性能

1.1.2 优化的经济指标

- 技术可行

合适的催化剂、一定的速率和选择率、产物的分离提纯以获取合格产品、适宜的反应条件、合适的废料处理技术以保护环境

- 经济合理

工业反应的经济指标是指生产某一产品所需的成本或指产品的利润大小。

工业反应过程的经济指标直接取决于生产费用的大小

- 原料费用
- 设备费用
- 操作费用

因此，经济指标与技术指标密切相关。

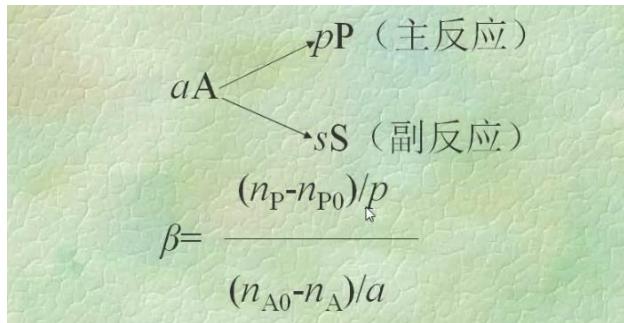
反应速率

反应速率是反应系统中某一物质在单位时间、单位反应区内的反应量，反应速率的大小实际上反映了反应物料的转化程度。转化程度通常用反应转化率表示：

$$x_A = (n_{A0} - n_A) / n_{A0}$$

反应选择率

反应选择率的定义为已经转化掉的反应物量(摩尔)中，转化为目的产物的摩尔分率。以平行反应为例：



反应收率

工业生产上往往把选择率和转化率合并为一个反应收率，其定义为：得到的产物的量与投入反应系统的原料的量的比值。可采用摩尔收率或质量收率表示。

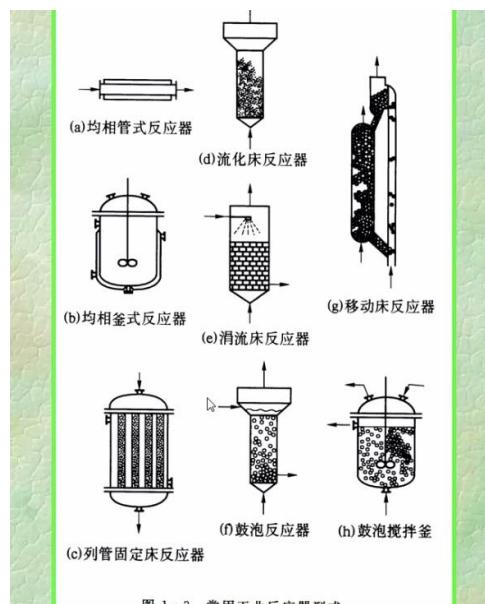
$$\phi = [(n_p - n_{p0})/p]/(n_{A0}/a)$$

$$\phi = \beta x_A$$

$$\phi = \beta$$

1.1.4 决策变量

- 结构变量：反应器型式和结构尺寸
- 操作方式：间歇式、连续式和半连续式
- 工艺条件：温度、浓度、时间



1.2 化学反应工程的研究内容

化学反应工程的核心是究宏观动力学因素对化学反应过程是否有影响；用什么标准来判断这种影响；这些影响的程度有多大；这些影响是否有利；如何消除或加强这些影响等等。

1.3 化学反应工程研究方法

数学模型就是用数学言语来表达过程各种变量之间的关系。

数学模型方法的基本特征是过程的分解和简化。过程分解是将工业反应器中两个不同特征的化学过程和物理过程分别研究其规律。数学模型方法中对对象的简化，不是数学方程中某些项的增减，而是对研究对象本身的某种简化。

在化学反应工程数学模型方法研究中，实验是模型研究的基础，离开了实验，模型就如无源之水，无本之木。同样，数学方法和计算技术是模型方法成功的关键。

1.4 化学反应工程在工业反应过程开发中的作用

一个工业反应过程开发就其核心问题而言，需要解决三方面的问题：

- (1) 反应器的合理选型；
- (2) 反应器操作的优化条件；
- (3) 反应器的工程放大。

化学反应工程为开发工作创造了许多有利的依据：

- (1) 概括了各种宏观动力学因素；

- (2) 提供了大量重要概念和科学结论；
(3) 提供了若干重要类型反应器的传递特征。

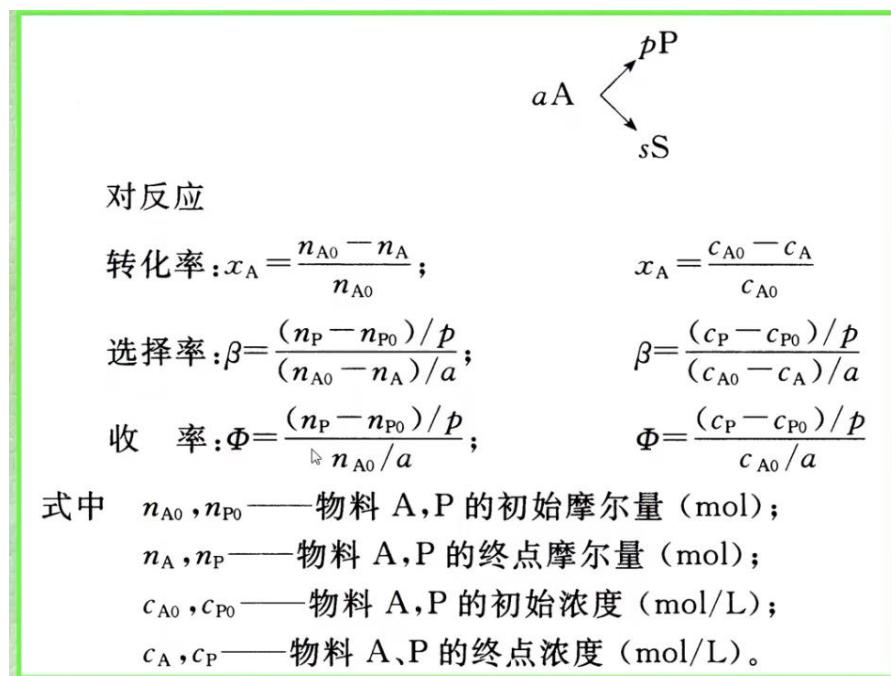
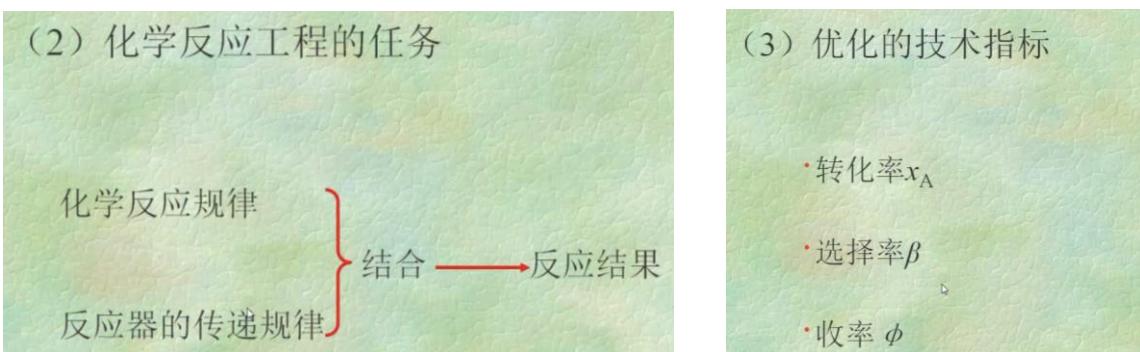
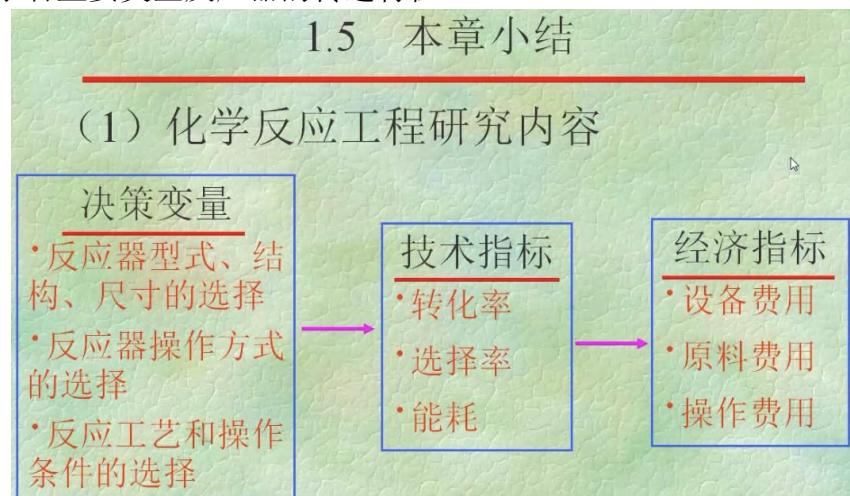


表1-4 不同反应类别的反应速率定义

反应过程类别	反应速率定义
容积反应过程	转化量/ (时间·反应容积)
表面反应过程	转化量/ (时间·反应表面)

复习思考题

1-1 化学反应工程的研究对象和目的是什么?

1-2 试说明化学反应工程的主要研究内容和研究方法。

1-3 工业反应工程优化的决策变量是什么?

1-4 反应过程的主要技术指标是什么?与经济指标有何关系?举例说明。

第二章

2.1 化学反应速率的工程表示

化学反应速率的定义为: 反应系统中, 某一物质在单位时间、单位反应区内的反应量。

$$\text{反应速率} = \frac{\text{反应量}}{(\text{反应时间}) (\text{反应区})}$$

对于反应



a, b, p, s 分别表示各组分的化学计量系数。根据化学反应计量学可知, 各组分的变化量符合下列关系

$$\frac{n_{A0} - n_A}{a} = \frac{n_{B0} - n_B}{b} = \frac{n_P - n_{P0}}{p} = \frac{n_S - n_{S0}}{s} \quad (2-2)$$

则各组分的反应速率必须满足

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{(r_P)}{p} = \frac{(r_S)}{s} \quad (2-3)$$

式中 $(-r_A), (-r_B)$ ——A, B 的消失速率;

r_P, r_S ——P, S 的生成速率。

工程上实际的均相反应需满足以下两个条件：

- (1) 反应系统可以成为均相；
- (2) 预混合过程的时间远小于反应时间。

显然，满足均相条件下所测得的反应动力学，是排除了物理过程影响的动力学，即本征反应动力学。

2.2.2 反应动力学表达式

影响化学反应速率最主要的因素是反应物的浓度和温度。

$$r_i = f(\bar{c}, T)$$

$$r_i = f(c_j, T)$$

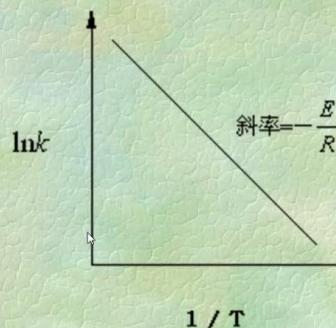
$$r_i = f_T(T) f_c(c_j)$$

2.2.3 反应速率的温度效应和反应活化能

$$r_i = k f_c(c_j)$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

$$d\ln k / dT = E/RT^2$$



速率常数随温度的变化

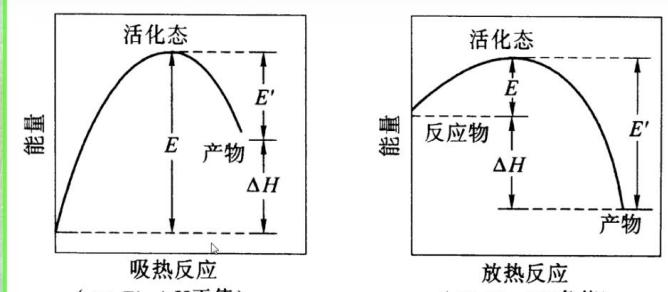


图 2-1 吸热和放热反应能量示意图

(1) 活化能不同于反应的热效应，它并不表示反应过程中吸收或放出的热量，而只表示使反应分子达到活化态所需的能量，故与反应热并无直接的关系。

(2) 从反应工程的角度讨论，活化能的本质是表明了反应速率对温度变化的敏感程度。一般而言，活化能愈大，表示温度对反应速率的影响愈大，即反应速率随温度上升而增加得愈快。

(3) 对同一反应，即当活化能一定时，反应速率对温度的敏感程度随温度升高而降低。这表明了在反应动力学测定时，实验精度与温度水平有关。尤其对于高

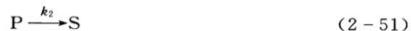
活化能低反应温度的系统，要正确测定活化能十分困难，必须采取相应的措施，以保证数据的可信度。

串连反应：

串连反应是反应产物能进一步反应生成其他产物的反应。许多卤化、水解反应均属此类。例如



一般假定 P 为主反应产物，S 为副反应产物。实际上反应分两步进行



对反应物 A 的消失速率 ($-r_A$) 为

$$(-r_A) = k_1 c_A^{\alpha} \quad (2-52)$$

对产物 P 的生成速率为两个反应速率之差，即

$$r_P = k_1 c_A^{\alpha} - k_2 c_P^{\beta} \quad (2-53)$$

对产物 S 的生成速率 r_S 为

$$r_S = k_2 c_P^{\beta} \quad (2-54)$$

2.3.1 气固相催化反应与热质传递

气固相催化反应是指气体在固体催化剂上进行的催化反应。一般而言，经历以下三个步骤：

- (1) 反应物从气流主体扩散到催化剂表面；
- (2) 反应物在催化剂表面上进行表面反应过程；
- (3) 产物从催化剂表面扩散返回气流主体。

传质：外扩散；内扩散

传热

2.3.2 气固相催化反应的基本特征

气固相催化反应的基本特征是：催化剂的存在改变了反应途径。活性络合物催化剂只能改变达到平衡的时间，不能改变反应物系最终能达到的平衡状态。

$$K = k_1/k_2$$

催化剂具有选择性，这是催化剂的突出优点。

有定向作用，抑制不需要的副反应

负催化剂

2.3.3 化学吸附的速率与平衡

表 2-4 物理吸附与化学吸附的比较

	物理吸附	化学吸附
吸附剂	所有固体	某些固体
吸附物	低于临界温度的气体	某些化学上起反应的固体
温度范围	通常低于沸点温度	可远高于沸点温度
活化能	低，吸附时 $< 10 \text{ kJ/mol}$	高，吸附时 $> 40 \text{ kJ/mol}$ ，对非活化的化学吸附，此值较低。
吸附热	8~25 kJ/mol，很少超过冷凝热	通常 $> 80 \text{ kJ/mol}$
覆盖度	多层吸附	单层吸附或不满一层
选择性	无，可在全部表面上吸附	有，只有表面上一部分发生吸附
可逆性	可逆	常为不可逆
应用	测定固体表面积及孔径大小；分离或净化气体和液体	测定表面浓度、吸附和解吸速率；估计活性中心的面积；催化反应

结论

化学吸附在催化反应过程中起主要作用。化学吸附可分为活化化学吸附(之后慢，与温度有关，服从阿累尼乌斯方程)和非活化化学吸附(最初快，活化能接近于零)。吸附模型有理想吸附模型和真实吸附模型。

理想吸附模型

理想吸附模型是由朗格缪尔(Langmuir)首先提出的，又称朗格缪尔吸附模型。该模型是一个理想化的吸附模型，基于如下基本假设：

- (1) 催化剂表面各处的吸附能力是均匀的，各吸附位具有相同的能量；
- (2) 被吸附物仅形成单分子层吸附；
- (3) 吸附的分子间不发生相互作用，也不影响分子的吸附作用；
- (4) 所有吸附的机理是相同的。

真实吸附模型

不满足理想吸附条件的吸附，都称为真实吸附。以焦姆金(ТёМКИН)和弗隆德里希(Freundlich)为代表提出不均匀表面吸附理论。真实吸附模型认为固体表面是不均匀的，各吸附中心的能量不等，有强有弱。吸附时吸附分子首先占据强的吸附中心，放出的吸附热大。随后逐渐减弱，放出的吸附热也愈来愈小。由于催化剂表面不均匀性，因此吸附活化能 E ，随覆盖率的增加而线性增加，解吸活化能 E 则随覆盖率的增加而线性降低。

$$\theta_A = \frac{1}{f} \ln(K_0 p_A^*) \quad (2-91)$$

式(2-91)为单组分不均匀表面吸附等温方程，又称焦姆金吸附等温式，适用于中等覆盖率的情况。如果 p_A 等于 0 或 1，显然不符合实际情况，表明该模型也有其自身的缺陷。检验吸附过程是否符合焦姆金吸附等温式，须用实验验证，即 θ_A 与 $\ln p_A$ 是否呈线性关系。若符合，则直线的斜率为 $1/f$ ，截距为 $\frac{1}{f} \ln K_0$ 。许多实验数据是符合这一方程的。

另一真实吸附模型为

$$\theta_A = K p_A^{1/e} \quad (2-92)$$

此式称为弗隆德里希吸附模型，与焦姆金模型类似，也认为吸附与解吸随覆盖率不同而有差异，但认为吸附与解吸活化能与覆盖率呈对数指数关系。

2.3.4 气固相催化反应动力学表达式

气固相催化反应过程往往由吸附、反应和脱附过程串连组成。因此动力学方程式推导方法，可归纳为如下几个步骤：

- (1) 假定反应机理，即确定反应所经历的步骤；
- (2) 决定速率控制步骤，该步骤的速率即为反应过程的速率；
- (3) 由非速率控制步骤达到平衡，列出吸附等温式；如为化学平衡，则列出化学平衡式；
- (4) 将上列平衡关系得到的等式，代入控制步骤速率式，并用气相组分的浓度或分压表示，即得到动力学表达式。

表 2-5 某些气固催化反应速率方程

反应类型	反应步骤	反应速率式
$A \rightleftharpoons R$	$A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma$ ① $A\sigma \rightleftharpoons R\sigma$ $R\sigma \rightleftharpoons R + \sigma$	$r = \frac{k(p_A - p_R/K)}{1 + K_A p_A + K_R p_R}$
$A \rightleftharpoons R$	$A + 2\sigma \rightleftharpoons 2A_{\frac{1}{2}}\sigma$ ① $2A_{\frac{1}{2}}\sigma \rightleftharpoons R\sigma + \sigma$ $R\sigma \rightleftharpoons R + \sigma$	$r = \frac{k(p_A - p_R/K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A + K_R p_R})^2}$
$A + B \rightleftharpoons R + S$	① $A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma$ $B + \sigma \rightleftharpoons B\sigma$ $R\sigma + B\sigma \rightleftharpoons R\sigma + S\sigma$ $R\sigma \rightleftharpoons R + \sigma$ $S\sigma \rightleftharpoons S + \sigma$	$r = \frac{k(p_A - p_R p_S / K p_B)}{1 + \frac{K_A p_R p_S}{K p_B} + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S}$

① 假定该步骤为控制步骤。

2. 4 流固相非催化反应动力学

流固相反应模型：

A. 整体反应模型

B 收缩未反应芯模型

依据流固相收缩未反应芯模型的步骤

- (1) 气体反应物 A 由气流主体通过气膜扩散到固体颗粒外表面；
- (2) 反应物 A 由颗粒外表面通过产物层扩散到收缩未反应芯的表面；
- (3) 反应物 A 与固体反应物 B 进行化学反应；
- (4) 气体产物 F 通过固体产物层内孔扩散到颗粒外表面；
- (5) 气体产物 F 由颗粒外表面通过气膜扩散到气流主体。上述步骤与气固相催化反应过程相似。当没有固体产物或惰性残留物时，则没有(2)、(4)两步，颗粒随反应进行不断缩小；当没有气体产物时，则不存在(4)、(5)两步。

表 2-6 颗粒大小不变与颗粒缩小时，固体转化率与反应时间关系

类 型		气膜扩散控制	固体产物层扩散控制	化学反应控制
颗 粒 大 小 不 变	球形 $x_B = 1 - \left(\frac{R_C}{R_S}\right)^3$	$x_B = \frac{t}{t_f}$ $t_f = \frac{\rho_B R_S}{3b k_A M_B}$	$\frac{t}{t_f} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$ $t_f = \frac{\rho_B R_S^2}{6b D_{eC_A} M_B}$	$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$ $t_f = \frac{\rho_B R_S}{b k c_A M_B}$
颗 粒 缩 小	小颗粒 斯托克斯区	$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - x_B)^{2/3}$ $t_f = \frac{\rho_B y_i R_S^2}{2b D_{eC_A} M_B}$		$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$ $t_f = \frac{\rho_B R_S}{b k c_A M_B}$
	大颗粒 $u = \text{常数}$	$\frac{t}{t_f} = 1 - (1 - x_B)^{1/2}$ $t_f = (\text{常数}) \left(\frac{R_S^{3/2}}{c_A}\right)$		

R_S ——反应前颗粒半径

x_B ——固体颗粒转化率

t_f ——完全反应时间

2.5 本章小结

- (1) 化学反应过程分为容积反应过程和表面反应过程两类。对于容积反应过程，单位时间的反应转化量与反应相的体积成正比；对于表面反应过程，单位时间

的反应转化量与反应相表面积成正比。

(2)排除一切物料传递过程影响的化学反应本身固有的速率和规律称为微观反应速率(或本征反应速率)和微观动力学(或本征动力学)。包含物料传递过程影响的反应速率和规律称为宏观反应速率(或表观反应速率)和宏观动力学(或表观动力学)。

(3)化学反应动力学的一般形式为:

$$r_i = f_c(c) f_T(T)$$
$$r_i = f_c(c_i) f_T(T)$$

第三章理想间歇反应器与典型化学反应的基本特征

- (1)简单反应(包括自催化反应)
- (2)可逆反应
- (3)伴有平行副反应的复杂反应(或平行反应)
- (4)伴有串连副反应的复杂反应(或串连反应)

★实际反应器

★理想反应器

- ①搅拌充分的间歇釜式反应器
- ②连续流动的理想管式反应器

3.1 反应器设计基本方程

● 反应器设计的基本内容

A 选择合适的反应器型式

B 确定最佳的工艺条件

C.计算所需反应器体积

● 反应器设计基本方程

A.物料衡算方程式

B 热量衡算方程式

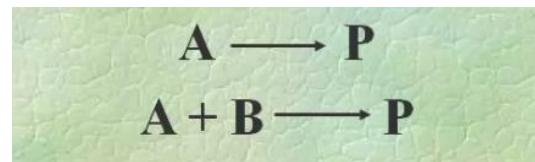
C 动量衡算方程式

反应特性分析

表 3-1 理想间歇反应器中简单级数的反应结果表达式

反应级数	反应速率式	残余浓度式	转化率式
零级	$(-r_A) = k$	$kt = c_{A0} - c_A$ 或 $c_A = c_{A0} - kt$	$kt = c_{A0}x_A$ 或 $x_A = \frac{kt}{c_{A0}}$
一级	$(-r_A) = kc_A$	$kt = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$ 或 $c_A = c_{A0}e^{-kt}$	$kt = \ln \frac{1}{1-x_A}$ 或 $x_A = 1 - e^{-kt}$
二级	$(-r_A) = kc_A^2$	$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}$ 或 $c_A = \frac{c_{A0}}{1+c_{A0}kt}$	$c_{A0}kt = \frac{x_A}{1-x_A}$ 或 $x_A = \frac{c_{A0}kt}{1+c_{A0}kt}$
n 级 $n \neq 1$	$(-r_A) = kc_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1}(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n})$	$(1-x_A)^{1-n} = 1 + (n-1)c_{A0}^{n-1}kt$

3.2 理想间歇反应器中的简单反应



3.2.1 理想间歇反应器的特征

从理想间歇反应器操作可以看到有以下特点：

- (1)由于剧烈的搅拌，反应器内物料浓度达到分子尺度上的均匀，且反应器内浓度处处相等，因而排除了物质传递对反应的影响。
- (2)由于反应器内具有足够的传热条件，反应器内各处温度始终相等，因而无需考虑反应器的热量传递问题。
- (3)反应器内物料同时加入并同时停止反应，所有物料具有相同的反应时间。

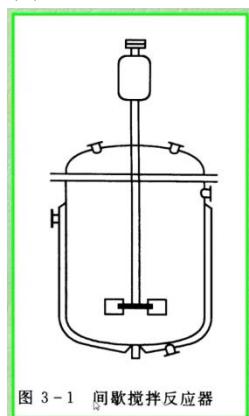


图 3-1 间歇搅拌反应器

3.2.2 理想间歇反应器性能的数字描述

$$\begin{aligned} (-r_A) &= -dc_A/dt && \text{反应速率的表达式} \\ V &= v_0 t_T && \text{体积流量乘总时间} \\ t_T &= t + t_c && \text{反应时间+辅助时间} \\ (-r_A)V &= -dn_A/dt \\ n_A &= n_{A0}(1 - x_A) \\ t &= c_{A0} \int dx_A / (-r_A) \\ t &= - \int dc_A / (-r_A) \end{aligned}$$

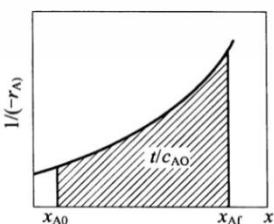


图 3-2 间歇反应过程 t/c_{A0} 的图解积分

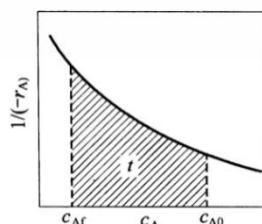


图 3-3 间歇反应过程反应时间 t 的图解积分

3.2.2 理想间歇反应器的简单反应

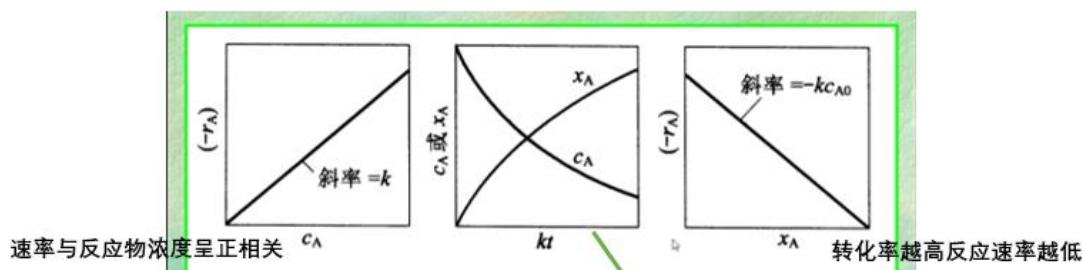


图 3-4 一级反应的反应结果

$$(-r_A) = kc_A$$

反应物浓度跟 kt 单调增加；
跟转化率单调下降

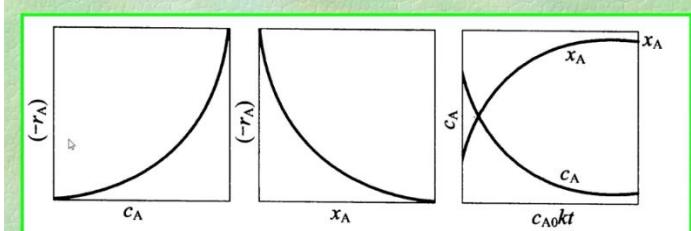


图 3-5 二级反应的反应结果

$$(-r_A) = kc_A^2$$

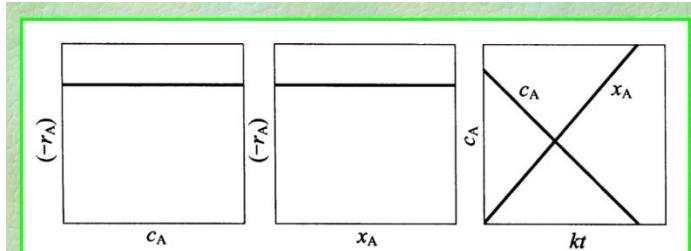


图 3-6 零级反应的反应结果

$$(-r_A) = k$$

零级反应与浓度没关系

表 3-1 理想间歇反应器中简单级数的反应结果表达式

反应级数	反应速率式	残余浓度式	转化率式
零级	$(-r_A) = k$	$kt = c_{A0} - c_A$ 或 $c_A = c_{A0} - kt$	$kt = c_{A0}x_A$ 或 $x_A = \frac{kt}{c_{A0}}$
一级	$(-r_A) = kc_A$	$kt = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$ 或 $c_A = c_{A0}e^{-kt}$	$kt = \ln \frac{1}{1-x_A}$ 或 $x_A = 1 - e^{-kt}$
二级	$(-r_A) = kc_A^2$	$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}$ 或 $c_A = \frac{c_{A0}}{1 + c_{A0}kt}$	$c_{A0}kt = \frac{x_A}{1-x_A}$ 或 $x_A = \frac{c_{A0}kt}{1 + c_{A0}kt}$
n 级 $n \neq 1$	$(-r_A) = kc_A^n$	$kt = \frac{1}{n-1}(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n})$	$(1-x_A)^{1-n} = 1 + (n-1)c_{A0}^{n-1}kt$

(1) 在残余浓度式或转化率式中，等式左边是反应速率常数 k 和反应时间 t 的乘积 kt 项。等式右边是由初浓度 C_{A0} 、残余浓度 C_A 和转化率 X_A 组成。对于相同初始条件， kt 以互积因子出现。表明 kt 数值一定，反应初始条件一定时，反应转化率或残余浓度也就惟一地确定。因此，为达到同样的反应转化率或残余浓度要求， k 值的提高，都将导致相应的反应时间的减少，并与反应级数无关。

(2) 反应物浓度对反应结果的影响表现为反应级数，不同级数的反应具有各自的特殊性。

以转化率为目，达到相同转化率所需的反应时间 t ：

一级反应的反应时间 t 与初始浓度 C_{A0} 无关；

二级反应的反应时间 t 与初始浓度 C_{A0} 成反比；

零级反应的反应时间 t 与初始浓度 C_{A0} 成正比。

(3) 从不同反应级数的残余浓度和反应时间的比较中可以发现：零级反应的残余浓度与反应时间呈直线下降一直到反应物完全转化为止。而一级反应和二级反应的残余浓度随反应时间增加而逐渐慢慢地下降。特别是二级反应，反应后期的变化速率非常小，这意味着反应的大部分时间是消耗在反应的末期。若提高转化率或降低残余浓度，会使所需的反应时间大幅度地增长。同时，为使反应时间的计算比较精确，重要的是保证反应后期动力学的准确、可靠，因此决不能满足于反应初期低转化率的反应动力学，还应密切注意反应后期的反应机理是否发生变化。

自催化反应

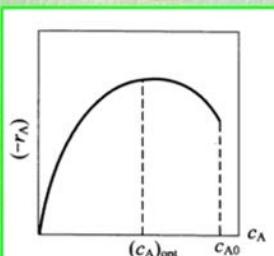


图 3-9 自催化反应的最大反应速率

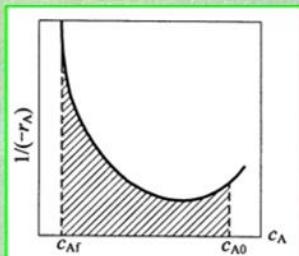
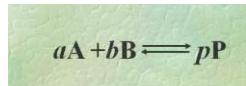


图 3-10 自催化反应的反应时间图解计算

3.3 理想间歇反应器中的均相可逆反应



3.3.1 可逆反应的特点

1、净反应速率

净反应速率等于正反应速率和逆反应速率之差

2、反应平衡

可逆反应的一个重要特性是，当正反应速率等于逆反应速率时，反应过程达到平衡，即净反应速率为零。

3、平衡常数

平衡常数 K ，是正、逆反应速率常数之比 k_1/k_2 。平衡常数 K 与温度的关系可由范德霍夫方程表示：

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (\text{等压条件下})$$

从动力学和热力学综合分析温度对可逆反应的影响

(可逆吸热反应 $\Delta H_r > 0$ 、可逆放热反应 $\Delta H_r < 0$)。

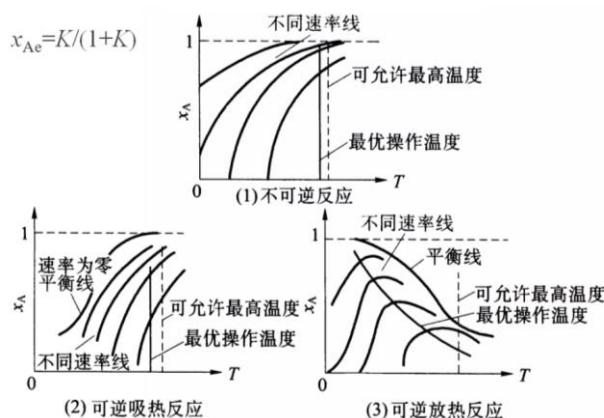


图 3-11 不同反应的 $x_A - T$ 关联图

3.3.2 可逆反应的反应速率——浓度效应

为讨论方便,下面以正、逆反应均为一级反应(称为 1,1 可逆反应)为例



它由正反应 $A \rightarrow P$ 和逆反应 $P \rightarrow A$ 两个反应组成。正、逆反应的速率常数分别为 k_1 和 k_2 ,因此正反应中反应物 A 的消失速率为

$$(-r_A)_1 = k_1 c_A \quad (3-65)$$

逆反应中反应物 A 的生成速率为

$$(r_A)_2 = k_2 c_P \quad (3-66)$$

当 $c_{P0}=0$ 时,则反应物 A 的净速率为

$$(-r_A) = k_1 c_A - k_2 (c_{A0} - c_A) \quad (3-67)$$

平衡时, $(-r_A)=0$, 即

$$(-r_A) = 0 = k_1 c_{Ae} - k_2 (c_{A0} - c_{Ae}) \quad (3-74)$$

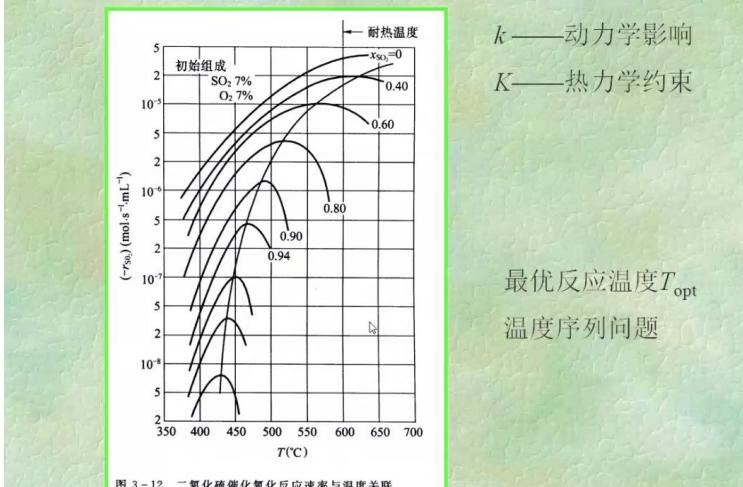
因此,可逆反应速率表达式,结合平衡条件可得

$$(-r_A) = (k_1 + k_2)(c_A - c_{Ae}) \quad (3-75)$$

或

$$(-r_A) = (k_1 + k_2)c_{A0}(x_{Ae} - x_A) \quad (3-76)$$

3.3.2 可逆反应的反应速率——温度效应



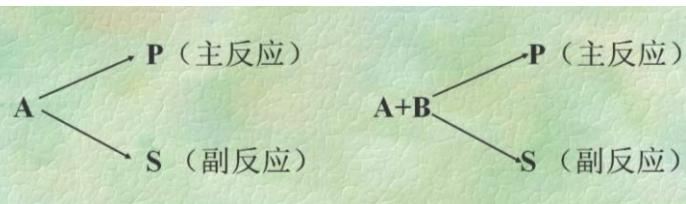
k —— 动力学影响

K —— 热力学约束

最优反应温度 T_{opt}

温度序列问题

3.4 理想间歇反应器中的均相平行反应



3.4.1 平行反应的反应物和产物浓度分布

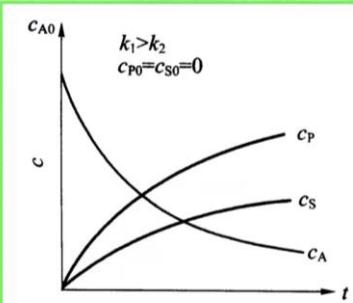


图 3-13 平行反应反应物 A 和产物 P、S 浓度随反应时间 t 的关系

3.4.2 平行反应选择率的温度效应

选择率定义经化简为

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}} \quad (3-94)$$

式中 k_2/k_1 表示了温度对平行反应选择率影响的温度效应。由阿累尼乌斯方程可知

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{-(E_2 - E_1)/RT} \quad (3-95)$$

比值 k_2/k_1 的大小随温度的变化取决于主、副反应活化能的相对大小。

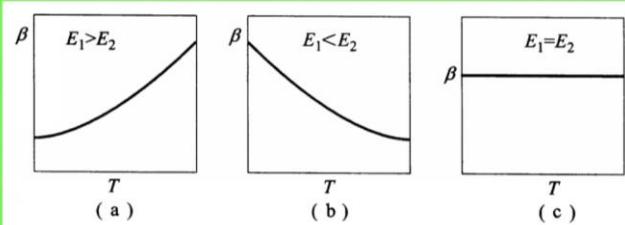


图 3-14 平行反应选择率的温度效应

不同的 k_1 和 k_2 值的串连反应，其图形虽然各不相同，但有其共同的特点：

- (1) 反应组分 A 随反应的进行而单调下降；
- (2) 串连副产物 S 随反应的进行而单调上升；
- (3) 中间产物 P 的浓度 c_p ，在反应初期随反应的进行而上升，在反应后期，当 $k_2 c_p > k_1 c_A$ 时， c_p 将随反应的进行而下降，其间存在一个最大值 $c_{p,max}$ ，其大小取决于 k_2/k_1 的值。这是检验串连反应是否存在的重要依据。

3.5.2 串联反应选择率的温度效应

串联反应选择率的温度效应决定于比值 k_2/k_1 的大小，因此它的结果与平行反应的完全相同。

3.4.3 串联反应选择率的浓度效应

串联反应选择率的浓度效应平行反应不同。对串联反应存在最优转化率。

(1) 典型化学反应的反应速率的浓度效应和温度效应，其特征可用图3—17表示。

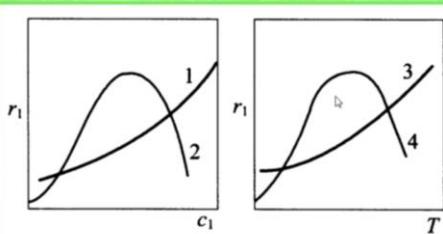
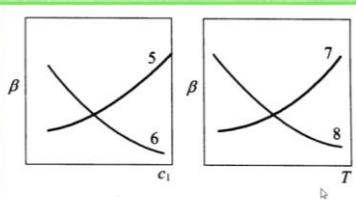


图 3—17 反应速率的浓度效应和温度效应

- 1 -不可逆反应; 2 -自催化反应;
3 -不可逆反应; 4 -可逆放热反应;

(2) 伴有平行副反应和伴有串连副反应的复杂反应，选择率的浓度效应和温度效应，其特征可用图3—18表示。



- 图 3—18 选择率的浓度效应和温度效应
5 -平行副反应级数低或串连反应;
6 -平行副反应级数高;
7 -平行或串连副反应活化能低;
8 -平行或串连副反应活化能高

(3) 化学反应特征将随进料浓度和进料配比而变化。掌握典型化学反应的基本特征，有助于就下列各项作出优化的决策：

温度方面：温度水平和温度序列；

浓度方面：进料浓度水平，进料配比，加料方式，最优转化率(或最优反应时间)等。

第四章理想管式反应器

- 4.1 理想管式反应器的特点
- 4.2 理想管式反应器的基本方程式
- 4.3 空时、空速和停留时间

4.1 理想管式反应器(PFR)的特点

实际管式反应器:

- ★速度不均匀分布
- ★径向混合
- ★轴向混合

理想管式反应器:

- ★严格均匀的速度分布
- ★无径向混合
- ★无轴向混合

理想管式反应器具有以下特点:

- (1)在正常情况下,它是连续定态操作,在反应器的各个径向截面上,物料浓度不随时间而变化;
- (2)反应器内各处的浓度未必相等,反应速率随空间位置而变化;
- (3)由于径向具有严格均匀的速度分布,也就是在径向不存在浓度变化,所以反应速率随空间位置的变化将只限于轴向。

由此可见,理想管式反应器的反应结果也惟一地由化学反应动力学所确定

4.2 理想管式反应器的基本方程式:

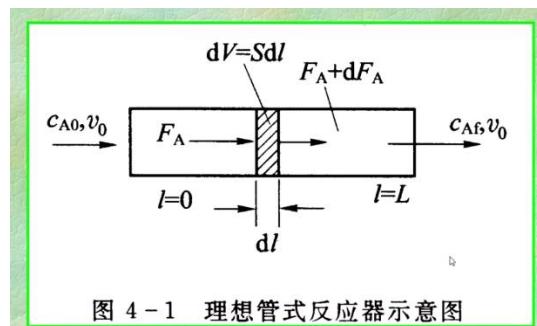


图 4-1 理想管式反应器示意图

物料衡算:

$$\text{流入量} = \text{流出量} + \text{反应量} + \text{累计量}$$

$$F_A = F_A + dF_A - r_A dV = 0$$

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

$$\therefore F_A = F_{A0}(1 - x_A)$$

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

积分得:

$$V = F_{A0} \int dx_A / (-r_A)$$

上式积分只有在下列两种情况下可以直接进行求解。

(1)等温理想管式反应器，即沿反应器长度温度保持恒定。这时反应速率常数是为常数，可移至积分符号外，可采用解析法、数值法或图解法进行求解。

(2)绝热理想管式反应器，反应器能有效保证绝热，以致在管径的径向热损失忽略不计。这时反应的热效应全部用作加热或冷却反应物料，反应物料沿反应器长度温度变化可以用热量衡算与反应转化率关联。这时反应速率常数是可转化为转化率的函数。于是积分项可采用数值法或图解法进行积分。

4.3 空时、空速和停留时间

1. 空时

是反应器的有效体积 V_R 与进料的体积流量 v_0 之比。物理意义是处理一个反应器体积的物料所需要的时间。

$$\tau = \frac{V_R}{v_0}$$

2、空速

空时的倒数。物理意义是单位时间可以处理多少个反应器体积的物料。

$$S_V = \frac{1}{\tau}$$

※空时、空速用于连续流动反应器。计算时，进料体积流量按反应器入口处温度、压力求取。

3. 停留时间

是指反应物料从进入反应器的时刻算起到它们离开反应器的时刻为止所用的时间。(主要用于连续流动反应器)。

在间歇反应器中，所有物料具有相同的停留时间，而且等于反应时间。

4、平均停留时间

流体微元平均经历的时间称为平均停留时间。对于理想管式反应器，物料流动状态为平推流，所有物料微团在反应器内的停留时间相同。当流体流动不是平推流时，则物料微团在反应器内停留时间就不相同，而是形成某种分布，称为停留时间分布，因此常用“平均停留时间”来表达。停留时间定义为：

$$t = \int_0^{V_R} \frac{dV_R}{v} = \frac{\text{反应器体积}}{\text{反应器中物料的体积流率}} \quad (4-10)$$

表 4-1 等温等容理想管式反应器中简单反应的结果

反应级数	反应速率式	设计式	残余浓度	转化率式
零级	$(-r_A) = k$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{x_A}{k}$, $F_{A0} = v_0 c_{A0}$ $\tau = \frac{v_R}{v_0}$	$k\tau = c_{A0} - c_A$ $c_A = c_{A0} - k\tau$	$k\tau = c_{A0}x_A$ $x_A = \frac{k\tau}{c_{A0}}$
一级	$(-r_A) = kc_A$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}} \ln \frac{1}{(1-x_A)}$	$k\tau = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$ $c_A = c_{A0} e^{-k\tau}$	$k\tau = \ln \frac{1}{1-x_A}$ $x_A = 1 - e^{-k\tau}$
二级	$(-r_A) = kc_A^2$	$\frac{V_R}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}^2} \frac{x_A}{(1-x_A)}$	$k\tau = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}$ $c_A = \frac{c_{A0}}{1 + c_{A0}k\tau}$	$k\tau = \frac{x_A}{c_{A0}(1-x_A)}$ $x_A = \frac{c_{A0}k\tau}{1 + c_{A0}k\tau}$

4.4、本章小结

(1) 平推流是一种无逆向运动、也不存在不均匀流速分布的理想流动状态。

满足平推流假定的理想管式反应器(PFR)，其基本设计方程式为

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad (4-42)$$

$$\text{或} \quad V = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (4-43)$$

等温过程可用解析法、数值法和图解法求解。非等温过程应结合热量衡算式联立求解。

(2) 在理想管式反应器中进行液相反应或反应前后分子数不变的气相反应，其空时 τ 和间歇反应器中的反应时间 t 相对应。空时 τ 和反应时间 t 与残余浓度 c_A 和转化率 x 的关系完全相同。

第五章 连续流动釜式反应器

在第 4 章中讨论了理想管式反应器的基本设计方程及各类化学反应的反应结果。与理想间歇反应器相比，虽然两者的反应器型式不同，操作方式也不同，但对同一反应，在相同的操作条件和反应器的时间或空间条件下，可得到完全相同的反应结果。(过程连续化≠过程强化)

本章将讨论另一类基本反应器型式——连续流动釜式反应器(简称 CSTR)。这种反应器虽然也是连续流动反应器的一种，但由于其混合状况与上述两种反应器完全不同，从而引起反应器性能的很大变化。本章主要阐述连续流动釜式反应器的特征和设计计算等问题。

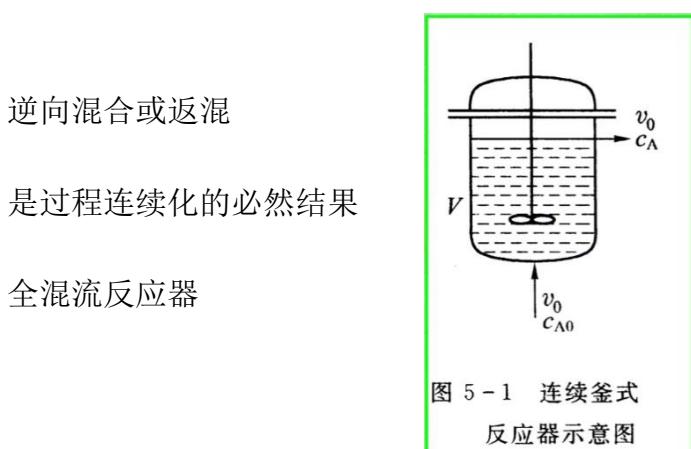
- 5.1 连续流动釜式反应器的基本设计方程
- 5.2 连续流动釜式反应器中的均相反应
- 5.3 连续流动釜式反应器中的浓度分布与返混
- 5.4 反混的原因与限制反混的措施

5.1.1 全混流假定

在第 3 章所讨论的间歇反应器中，由于釜式容器里设置了一定桨叶的机械搅拌装置，并进行强烈搅拌，使釜内物料的温度和浓度达到均一，这个全釜均一的浓度是随着反应的进行而不断变化的，其温度也可改变。

本章要讨论的是连续流动釜式反应器，其结构和间歇釜式反应器相同，但进出物料的操作是连续的，即一边连续恒定地向反应器内加入反应物，同时连续不断地把反应产物引出反应器，这样的流动状况称为全混流。当然，这种全混流也是一种理想化的假定，它与第 4 章阐述的平推流相对应，是两种理想的流动模型。实际工业生产中广泛应用的连续釜式搅拌反应器，只要达到足够的搅拌强度，其流型很接近于全混流。

5.1.2 连续流动釜式反应器中的反应速率



连续流动釜式反应器的特点，可归结为：

- (1) 反应器中物料浓度和温度处处相等，并且等于反应器出口物料的浓度和温度。
- (2) 物料质点在反应器内停留时间有长有短，存在不同停留时间物料的混合，即返混程度最大。
- (3) 反应器内物料的所有参数，如浓度、温度等都不随时间变化，从而不存在时间这个自变量。

5.1.3 连续流动釜式反应器中的基本方程

∴ 浓度和温度处处相等

∴ 可对整个反应器进行物料衡算和热量衡算

$$v_0 c_{A0} = v_0 c_A + (-r_A) V$$

可写成

$$\tau = V/v_0 = (c_{A0} - c_A)/(-r_A)$$

5.2 连续流动釜式反应器中的均相反应

反应速率动力学方程式

$$(-r_A) = kf(c_A)$$

连续流动釜式反应器中的基本方程式

$$\tau = V/v_0 = (c_{A0} - c_A)/(-r_A)$$

可解得 V 或 x_A

5.2.1 解析法

$$(-r_A) = kf(c_A)$$

对一级不可逆反应：

$$(-r_A) = kc_A$$

解得：

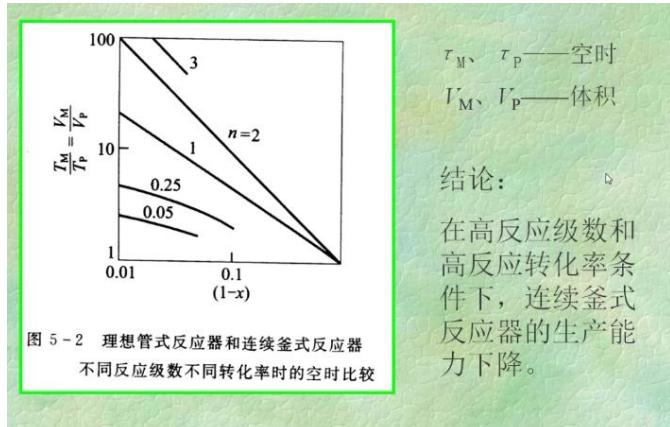
$$c_A/c_{A0} = 1/(1 + k \tau)^{1/k}$$

如为二级反应：

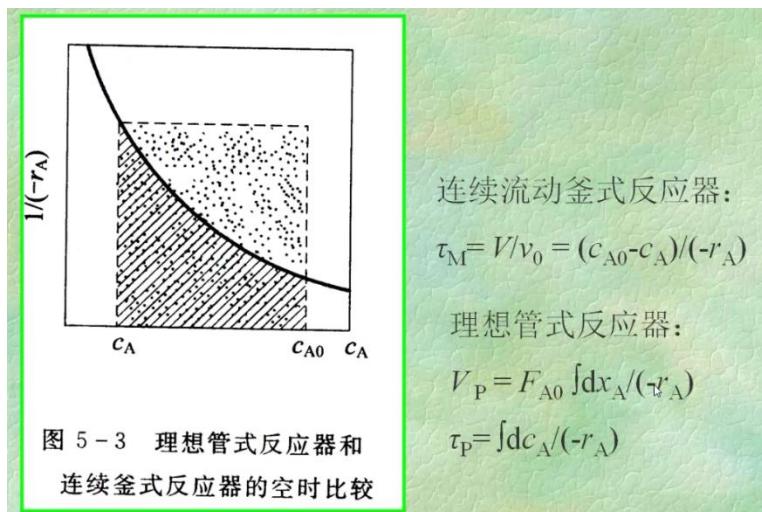
$$c_A/c_{A0} = (\sqrt{1 + 4 c_{A0} k \tau} - 1)/(2 c_{A0} k \tau)$$

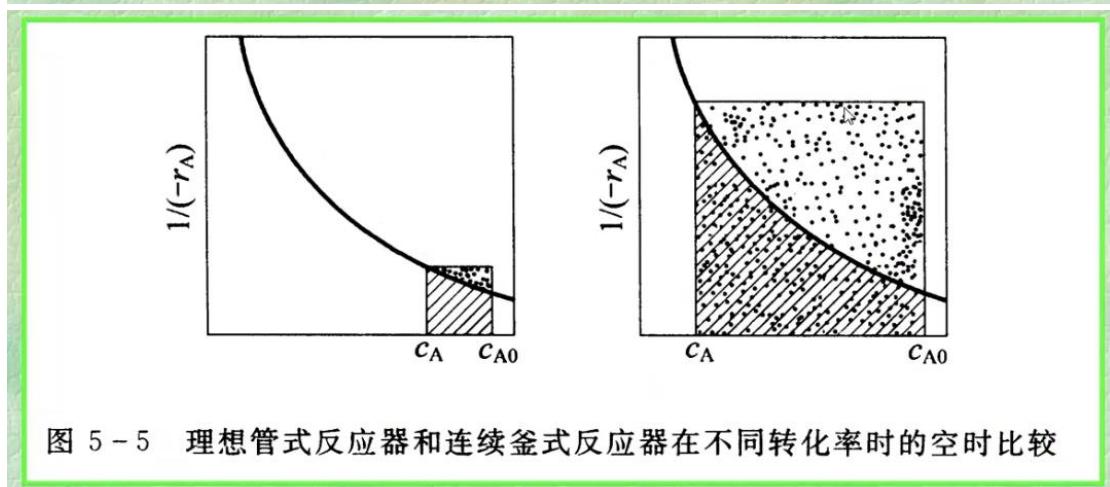
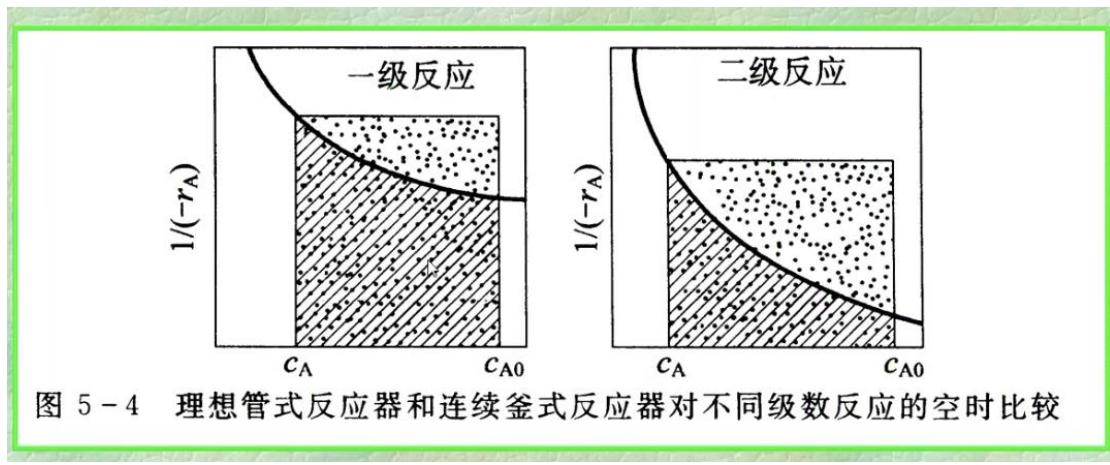
表 5-1 理想管式和连续釜式反应器中反应结果比较

反应器型式 反应级数	理想管式反应器	连续釜式反应器
一级	$k\tau = \ln \frac{1}{1-x_A}$ 或 $\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k\tau}$	$k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}$ 或 $\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1+k\tau}$
二级	$c_{A0} k\tau = \frac{x_A}{1-x_A}$ 或 $\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1+c_{A0} k\tau}$	$c_{A0} k\tau = \frac{x_A}{(1-x_A)^2}$ 或 $\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{\sqrt{1+4c_{A0} k\tau}-1}{2c_{A0} k\tau}$
零级	$\frac{k\tau}{c_{A0}} = x_A$ $\left(\frac{k\tau}{c_{A0}} \leq 1\right)$ $\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{k\tau}{c_{A0}}$	$\frac{k\tau}{c_{A0}} = x_A$ $\left(\frac{k\tau}{c_{A0}} \leq 1\right)$ $\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{k\tau}{c_{A0}}$

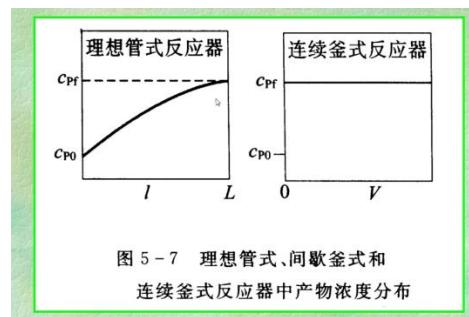
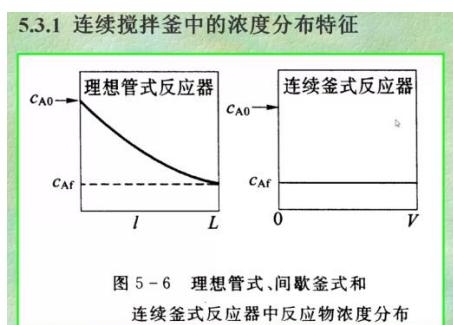


5.2.2 图解法

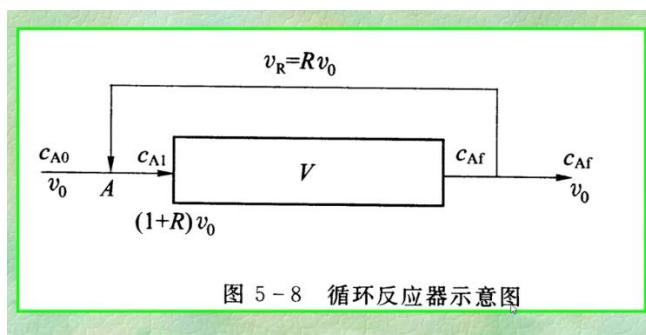




5.3 连续流动釜式反应器中的浓度分布与返混



5.3.2 管式循环反应器



5.3.3 连续釜式反应器中的返混

进口物料高浓度区消失的原因

——进料与循环返回物料的混合作用

循环反应器与连续釜式反应器的区别

——有组织进行与搅拌引起强烈环流运动

连续釜式反应器与间歇反应器的区别

——返混与混合

结论:

(1)返混不是一般意义上的混合，它专指不同时刻进入反应器内的物料之间的混合。

(2)返混是连续化后才出现的一种混合现象。因此在间歇搅拌釜反应器中不存在返混。理想管式反应器是没有返混的一种典型的连续反应器，而连续釜式反应器或称全混釜则是返混达到极限状态的一种反应器型式。

(3)返混改变了反应器内浓度分布，返混的结果使反应器内反应物的浓度下降，反应产物的浓度上升。这种浓度分布的改变对反应的利弊则取决于反应过程的动力学特征—浓度效应。

(4)返混是连续反应器中的一个重要工程因素。任何过程在连续化时，必须充分考虑这个因素的影响，否则不但不能强化生产，反而有可能导致生产能力的下降或反应选择率的恶化。在实际工作中，应首先研究清楚反应的动力学特征，然后根据它的浓度效应确定采用何种型式的连续反应器。

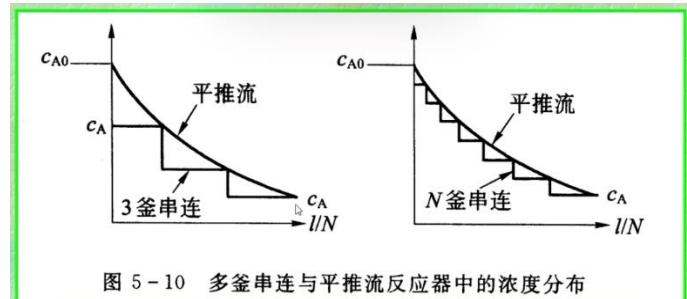
5.4 反混的原因与限制反混的措施

5.4.1 反混的原因

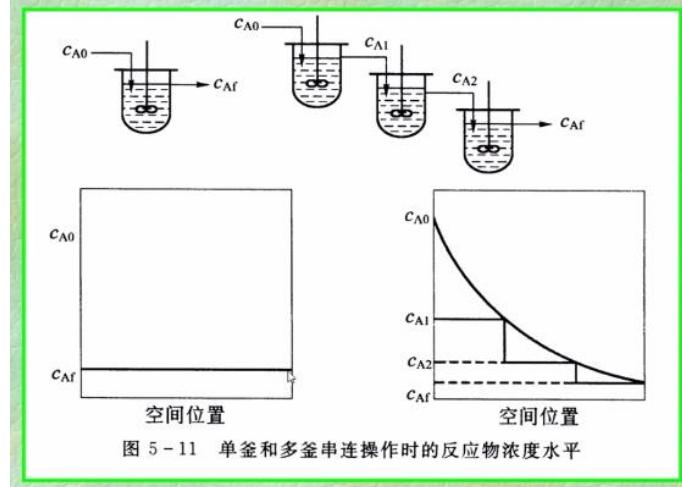
- 环流运动
- 不均匀的流速分布

5.4.2 限制反混的措施

- 横向分割——多釜串连
- 纵向分割——横向挡板、垂直管、填料



5.4.3 多釜串连反应器



(1)本章讨论了一个重要的宏观动力学因素—返混。

返混是不同时刻进入反应器物料间的混合。

返混是连续化过程伴生的现象。它起因于空间的反向运动和不均匀的速度分布。

(2)返混造成两种孪生的结果:

1)改变了反应器内的浓度分布。对设计型问题(规定出口浓度)，它使反应器内各处反应物浓度普遍下降，产物浓度普遍上升。

2)造成物料的停留时间分布。

(3)返混的利弊取决于反应的特征:反应速率的浓度效应和选择率的浓度效应。

在反应器选型时，应首先根据反应特征确定应当加强返混还是抑制返混。

(4)限制返混的措施主要是分割横向分割和纵向分割。

第七章 反应器选型与操作方式

本章以均相反应为例,阐述反应过程的浓度效应,讨论反应器选型、操作浓度与操作方式对反应结果的影响。

※化学反应工程研究的目的—优化

优化目标

◇经济目标

◇技术目标

反应速率—涉及设备尺寸,亦即设备投资费用

选择率—涉及生产过程的原料消耗费用

能量消耗(暂不讨论)

★简单反应:唯一的目标是反应速率

★复杂反应:选择率是主要技术目标

对于复杂反应,应根据选择率要求确定优惠的温度和浓度条件

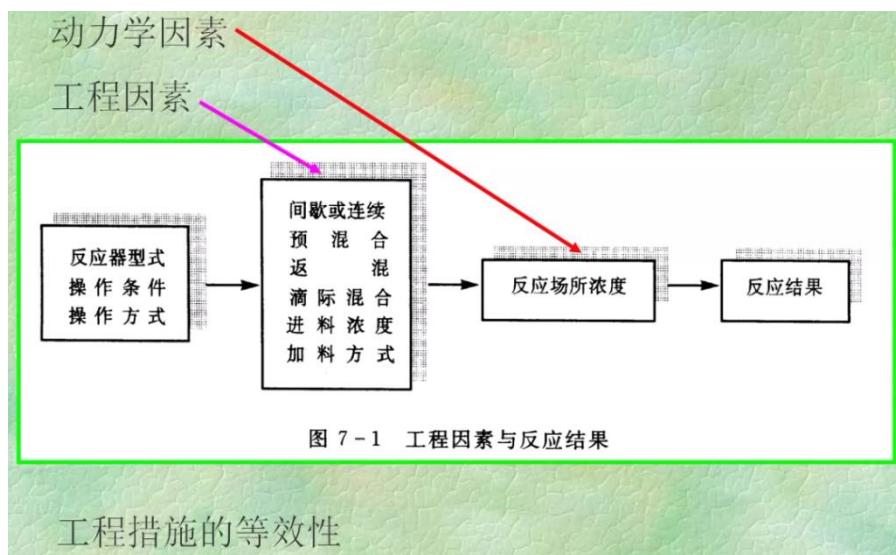
从工程角度看,优化就是如何进行反应器型式、操作方式和操作条件的选择并从工程上予以实施,以实现温度和浓度的优惠条件(x),提高反应过程的速率和选择率(y_{opt})。

★反应器型式—管式、釜式及返混特性

★操作条件——初浓度 C_{A0} 、转化率 x (终浓度 C_{Af})、反应温度 T 或温度序列 T_1, T_2, T_3

★操作方式——间歇、连续、半连续以及加料方式
的分批或分段加料

7.2 影响反应场所浓度的工程因素



工程措施等效性举例

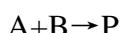
※某反应的浓度要求是原料浓度低对反应过程有利(动力学因素),则只要造成反应场所浓度低的工程因素都对反应有利。

反应器型式——返混

加料方式——分批加料(间歇过程)和分段加料(连续过程)

操作方式——降低进料浓度 C_{A0}

7.3 简单反应过程反应器型式的比较



三种基本反应器类型

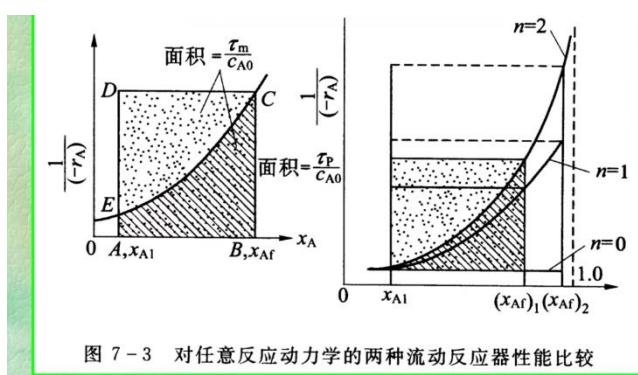
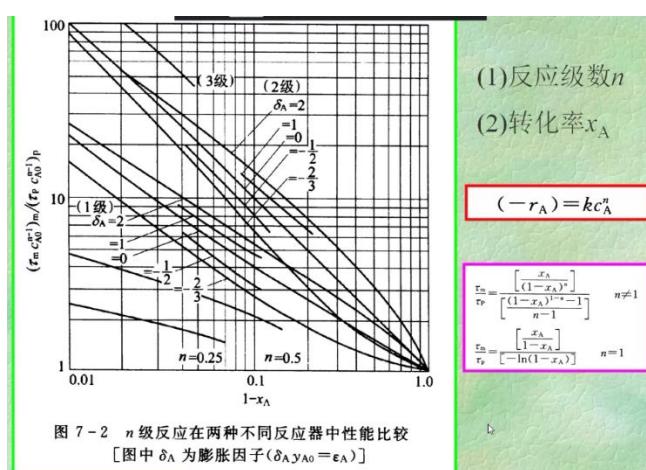
间歇反应器(不存在返混)

平推流反应器(不存在返混)

全混流反应器(返混最大)

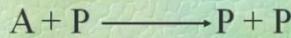
★若保持 x 相同, 则 $\tau_p < \tau_u$ 或 $V_p < V_M$

★若保持 V 相同, 则 $x_p > x_M$



图解法显示两种反应器的差别以及转化率和反应级数的影响

7.4 自催化反应过程的优化



$$(-r_A) = k c_A c_P$$

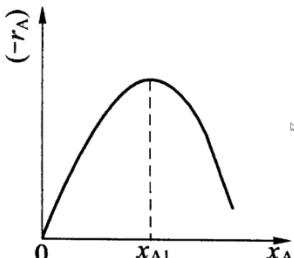


图 7-7 自催化反应的速率曲线

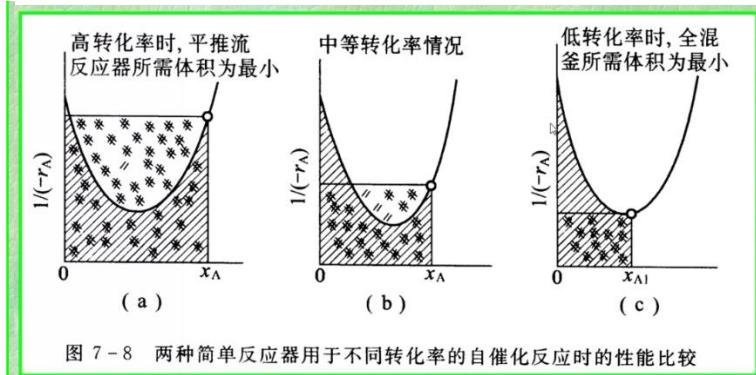


图 7-8 两种简单反应器用于不同转化率的自催化反应时的性能比较

循环反应器的采用

- 最适宜循环比 R_{opt}
- $dV_R/dR=0$
- 得 $\ln\left[\frac{1+R(1-x_{At})}{R(1-x_{At})}\right] = \frac{R+1}{R[1+R(1-x_{At})]}$
- 采用试差法求得 R_{opt} ，代入下式可求得 V_R

$$V_R = \frac{v(1+R)}{kc_{A0}} \int_{\frac{R}{1+R}x_A}^{x_{At}} \frac{dx_A}{x_A(1-x_A)} = \frac{v(1+R)}{k c_{A0}} \ln\left[\frac{1+R(1-x_{At})}{R(1-x_{At})}\right]$$

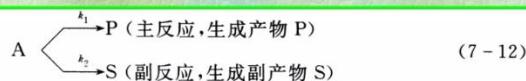
可逆反应过程的浓度效应

- 可逆反应速率受动力学因素和热力学因素的双重影响

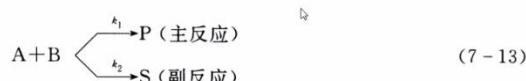
$$\begin{aligned} (-r_A) &= (k_1 + k_2)(c_A - c_{Ae}) \\ (-r_A) &= (k_1 + k_2)c_{A0}(x_{Ae} - x_A) \end{aligned}$$

- 可逆反应速率的浓度效应与简单反应相同，即随着 c_A 增加， $(-r_A)$ 单调增加
- 任何降低 c_A 的工程因素都是不利的
- 产物的移出有利于反应向正方向进行
- 对于双组分可逆反应，使廉价物料过量是极其有效的措施

7.6 平行反应过程的浓度效应

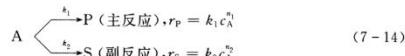


或



7.6.1 平行反应的选择率和收率

以单组分物料的平行反应为例：



为简化讨论，各反应物的化学计量系数均为1。若主、副反应级数分别为 n_1 和 n_2 ，则平行反应的选择率为

$$\beta = \frac{r_p}{r_p + r_s} = \frac{k_1 c_A^{n_1}}{k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A^{n_2 - n_1}}$$
(7-15)

式中 $c_A^{n_2 - n_1}$ —— 选择率的浓度效应；

k_2/k_1 —— 选择率的温度效应。

7.6.2 选择率的浓度效应

(1) 式(7-15)中 $c_A^{n_2-n_1}$ 项表示了 c_A 对 β 的影响。

(2) 当 $n_1 > n_2$ 时，即主反应级数大于副反应级数，选择率 β 随反应物浓度 c_A 的升高而增大；

(3) 若 $n_1 < n_2$ ，即主反应级数小于副反应级数，则选择率 β 将随反应物浓度 c_A 的升高而降低；

(4) 同理，若主、副反应级数相等时，选择率 β 与反应物浓度 c_A 无关。

(5) 总之，提高反应物浓度 c_A ，有利于级数高的反应。

工业反应所要求的是反应的总结果，总希望平均选择率 $\bar{\beta}$ 达到最大。

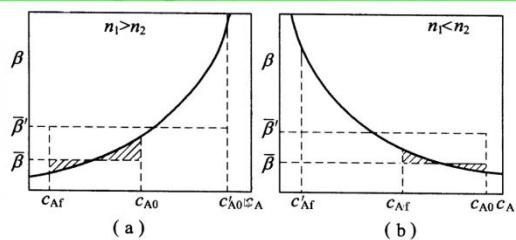


图 7-11 平行反应的平均选择率

7.6.3 反应器选型

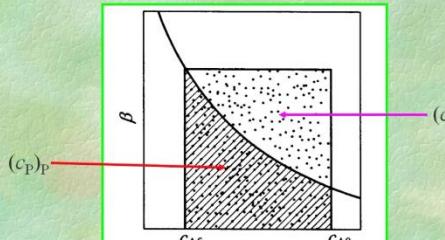


图 7-12 平推流反应器和全混流反应器的产物比较

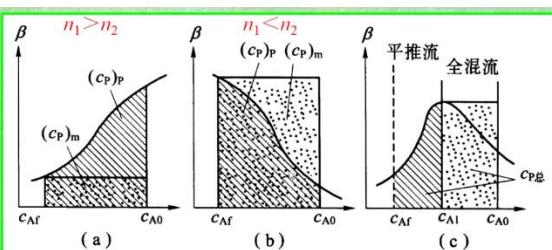


图 7-13 具有产品 P 为最大的反应器型式

(a) 平推流最优；(b) 全混流最优；(c) 全混流和平推流组合

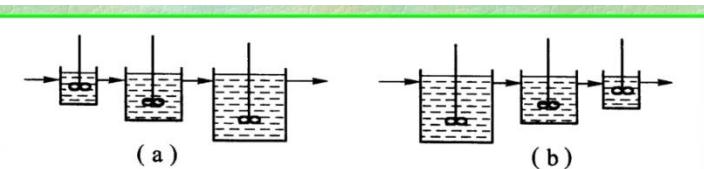


图 7-15 平行反应。在釜的数目一定时，各釜的最优尺寸组合

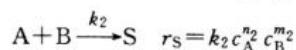
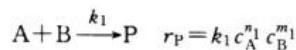
(a) 有用反应的级数较高

(b) 有用反应的级数较低

由小至大

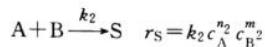
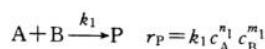
由大至小

表 7-2 间歇操作时不同竞争反应动力学的接触模型



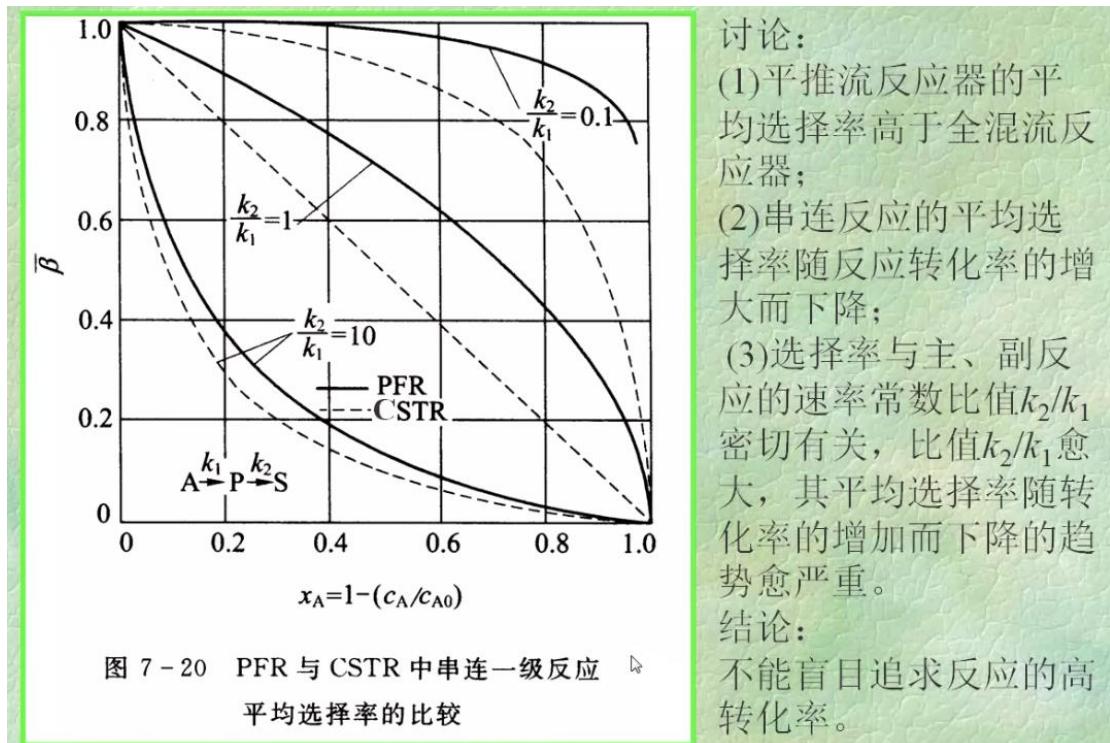
动力学特点	$n_1 > n_2, m_1 > m_2$	$n_1 < n_2, m_1 < m_2$	$n_1 > n_2, m_1 < m_2$
浓度控制要求	应使 c_A, c_B 都高	应使 c_A, c_B 都低	应使 c_A 高, c_B 低
操作示意图			
加料方式	瞬时加入所有A和B	缓慢加入A和B	先把A全部加入 然后缓慢加入B

表 7-3 连续操作时不同竞争反应动力学的接触模型



动力学特点	$n_1 > n_2, m_1 > m_2$	$n_1 < n_2, m_1 < m_2$	$n_1 > n_2, m_1 < m_2$
浓度控制要求	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			

7.7 串连反应过程优化



讨论:

- (1) 平推流反应器的平均选择率高于全混流反应器;
- (2) 串联反应的平均选择率随反应转化率的增大而下降;
- (3) 选择率与主、副反应的速率常数比值 k_2/k_1 密切有关, 比值 k_2/k_1 愈大, 其平均选择率随转化率的增加而下降的趋势愈严重。

结论:

不能盲目追求反应的高转化率。

7.7.3 反应器选型与操作方式

任何使反应器内反应产物 c_p 增大和原料 c_A 减小的措施都不利于串连反应过程选择率的提高。结论:

- (1) 反混对于串连反应过程的选择率是不利因素, 因而平推流反应器或多级串连全混流反应器的选择率总是优于全混流反应器。尤其是是 k_2/k_1 值较大的反应, 应特别注意限制反混。
- (2) 在反应器的加料方式上, 分段加料或分批加料将使反应器中原料浓度 c_A 降低, 也不利于选择率的提高。
- (3) 在反应器操作中, 转化率的确定应根据 k_2/k_1 的比值而定。以单程收率为目标的串连反应过程可根据 k_2/k_1 值, 由图 7-21 确定所选反应器中获得最大收率所对应的反应时间, 计算求得应该控制的转化率。

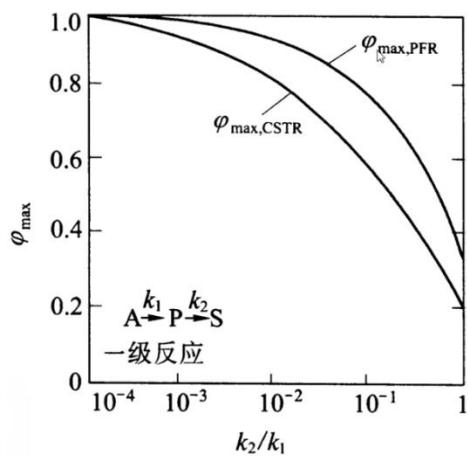
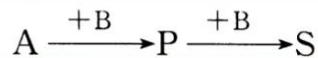


图 7-21 串连反应的最大收率

ϕ_{\max} 与 k_2/k_1 的关系

7.7.4 双组分串连反应中过量浓度的影响

上述讨论了单组分物料的串连反应,实际工业生产中却大量是双组分反应物的串连反应。



$$\beta = 1 - \frac{k_2 c_P c_B}{k_1 c_A c_B}$$

若使反应物 A 和 B 的配比大大超过化学计量关系的需要,即让物料 A 大大过量,则随着转化率的提高,物料 A 的浓度不会继续下降,而是趋于一个定值,这样就大大提高了反应过程后期的瞬时选择率,也就提高了反应的平均选择率。

- (1)反应过程优化的主要内容是化学反应器的选型、确定操作条件和操作方式。优化的基本技术指标是反应速率和选择率。工业反应过程多数是复杂反应,其反应选择率更为重要。优化过程必须综合考虑反应的动力学特性和反应器的返混特性。
- (2)化学反应速率的浓度效应决定了反应过程对浓度的要求及转化率水平。反应器的返混特征则决定了反应器型式。
- (3)根据反应过程浓度效应,对反应器的优化作出下列优化决策:反应器型式、进料浓度水平、进料配比、加料方式及转化率要求等。
- (4)复合反应过程实际上是由五种基本反应——简单反应、自催化反应、可逆反应、平行反应和串连反应组合而成。所以本章讨论的基本原则亦可用于复合反应过程的优化分析。

- 前面讨论的是均相反应,其特点是反应区内物料已达分子尺度的均匀,不存在质量传递问题。

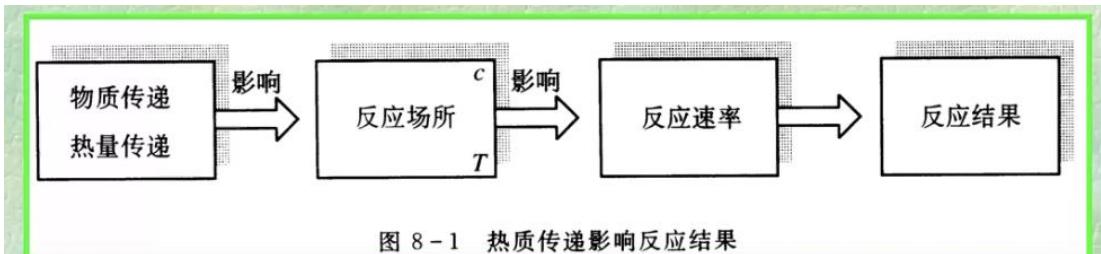
过程连续化——返混

- 对于非均相反应,系统包含两个或两个以上的相态,并存在相界面,因而必然存在物质传递,而且还伴有热量传递。

系统非均相——热质传递

- 本章考察气固催化反应过程中的热质传递及其对反应结果的影响。

- 影响化学反应速率的因素—— c 、 T
- 均相反应——反应系统和反应场所一致,因此反应系统和反应场所的 c 、 T 也必然一致。
- 气固催化反应——反应系统和反应场所(或称反应区)不一致,因此反应系统和反应场所的 c 、 T 也必然不一致。
- 热质传递必然引起反应场所 c 、 T 变化。



- 气固催化反应存在质量传递过程,分:
 ※外部质量传递过程——(1)、(5)——气流主体与催化剂外表面之间的浓度差
 ※内部质量传递过程——(2)、(4)——催化剂外表面与催化剂内表面之间的浓度差
- 气固催化反应必然伴随热效应,分:
 ※外部热量传递过程
 ※内部热量传递过程

气固催化反应的传递过程实际上存在着两种不同的尺度:

- (1)微团尺度的传递。上面论述的颗粒尺度的内外传递过程,就属这种传递。
- (2)设备尺度的传递。就反应器整体而言,由于反应物料流动的不均匀性,温度的不均匀性等原因,在反应器径向和轴向上同样会有反应物料的浓度差和温度差,而任何浓度差异和温度差异都将导致热质传递。

本章主要讨论微团尺度的传递即颗粒尺度的热质传递及其处理方法。

8.1 气固催化反应过程的研究方法

T_b 、 c_b 容易测定，而 T_{es} 、 c_{es} 和 T_{is} 、 c_{is} 一般无法直接测定。

由本征反应动力学：

$$(-r_A) = f_T(T)f_c(c) = k c_A^n$$

$$(-r_A) = k_0 e^{(-E/RT_{is})} c_{is}^n$$

如何处理？

A. 效率因子法

$$(-r_A) = f(T_{is}, c_{is})$$

$$\beta = \phi(T_{is}, c_{is})$$

$$(-r_A) = \eta \cdot f(T_b, c_b)$$

$$\beta = \eta \beta \cdot \phi(T_{is}, c_{is})$$

B. 表观动力学法

若 $T_b \approx T_{es}$, $c_b \approx c_{es}$, 则

$$R = G_1(T_{es}, c_{es})$$

$$\beta_{ob} = \phi_1(T_{es}, c_{es})$$

对于床层表观动力学为

$$R = G_2(T_b, c_b)$$

$$\beta_{ob} = \phi_1(T_b, c_b)$$

效率因子法与表观动力学法比较

- 共同点： T_b 、 c_b 代替 T_{is} 、 c_{is} ，拟均相化
- 不同点：效率因子法以反应的本征动力学为基础， n 和 E 均本征动力学参数，传递过程的影响归于 η 中；表观动力学法不作上述区分，传递过程的影响归于 n 和 E 中，称为 n_{ob} 和 E_{ob}
- 前者有利于剖析，后者便于应用

8.2.1 反应速率和传质速率

反应速率: $(-r_A) = kc_{is}^n = kc_{es}^n$

传质速率: $N_A = k_g a(c_b - c_{es}) = k_g a(p_b - p_{es})$

定态操作条件下两个速率必然相等, 即

$$R = N_A = (-r_A)$$
$$k_g a(c_b - c_{es}) = kc_{es}^n$$

对于一级反应:

$$k_g a(c_b - c_{es}) = kc_{es}$$

$$c_{es}/c_b = 1/(1 + (k/k_g a))$$

结 论

- 外扩散的影响是由 $c_{es} \neq c_b$ 造成的
- 外部传质过程的存在造成 $c_{es} < c_b$, 即 $(-r_A)$ 降低
- 外部传质过程的存在对 c_{es} 的影响取决于 $k/k_g a$ 的数值

8.2.2 极限反应速率和极限传质速率

极限反应速率 $(-r)_{lim} = kc_b^n$; 极限传质速率 $N_{lim} = k_g a c_b$

若 $N_{lim} \gg (-r)_{lim}$, 即 $k_g a \gg k$, 或 $k/k_g a \rightarrow 0$, 则 $c_b \approx c_{es}$, 此时

$$R = kc_{es}^n \approx (-r)_{lim}$$

——化学反应速率控制

若 $N_{lim} \ll (-r)_{lim}$, 即 $k_g a \ll k$, 或 $k/k_g a \rightarrow \infty$, 则 $c_{es} \approx 0$, 此时

$$R = k_g a(c_b - c_{es}) \approx N_{lim}$$

——传质速率控制

当过程由化学反应速率控制时,

$$(1) c_b \approx c_{es}$$

$$(2) R = (-r_A) = k c_b^n$$

(3) 保持了原来反应的级数n和反应本征活化能E

当过程由传质速率控制时,

$$(1) c_{es} \approx 0$$

$$(2) R = N_A = k_g a c_b$$

(3) n_{ob} 恒为一级 ($n_{ob} \equiv 1$); $D = D_0 e^{(-E_D/RT)}$, 通常 $E_D \approx 12 \text{ kJ/mol}$, 比E低得多

8.2.3 等温条件下催化剂颗粒的外部效率因子

$$\eta_1$$

定态时 $R_A = (-r_A) = N_A$

所以 $k_g a (c_b - c_{es}) = k c_{es}^n$

即 $k c_{es}^n + k_g a c_{es} - k_g a c_b = 0$

可得 (8-30)

令

$$Da = k c_b^n / k_g a c_b = k c_b^{n-1} / k_g a$$

$$c_{es} / c_b = f(Da)$$

表 8-1 不同反应级数时的颗粒外表面浓度

反应级数	c_{es} / c_b
-1	$(1 + \sqrt{1 - 4Da}) / 2$
1/2	$(Da^2 + 2 - Da \sqrt{4 + Da^2}) / 2$
1	$1 / (1 + Da)$
2	$(\sqrt{1 + 4Da} - 1) / (2Da)$

而当反应为非一级时， Da 准数由式(8—31)确定

$$Da = kc_b^{n-1}/k_g a$$

此时 Da 准数不仅与反应速率常数及传质系数有关，而且还与气流主体浓度和反应级数有关。如果反应器存在浓度分布(如固定床反应器)，则反应器各处的 Da 准数和相应的颗粒外部效率因子就不会相等，表明传质过程影响程度在各处也不一样。显然对大于一级的反应，反应器进口端的传质影响要比出口端大；而当反应小于一级时，结果相反。

达姆科勒数（ Da 准数）：描述同一系统中化学反应相比其它现象的相对时间尺度

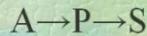
结 论

(1)当 Da 准数很大时，表明极限反应速率比极限传质速率大得多。此时过程成为传质控制， c_{es}/c_b 趋近于零，颗粒外部效率因子也接近于零。而当 Da 准数愈来愈小时，极限传质速率远大于极限反应速率，过程逐渐变为反应控制， c_{es}/c_b 趋近于1，颗粒外部效率因子也接近于1。因此， Da 准数可作为颗粒外部传质影响程度大小的判据。 Da 准数愈大，外部传质过程影响愈严重。

(2)对一级不可逆反应， Da 准数为 $Da = k/k_g a$ ，表明 Da 准数仅与反应速率常数和传质系数有关，而与气流主体中的反应物浓度无关。只要是和 k 和 $k_g a$ 不变，则在反应器内各处的 Da 准数也不变化，表明传质的影响程度在反应器内处处相同。

(3)与返混这个宏观动力学因素相类似，外部传质过程影响导致催化剂颗粒外表面反应物浓度下降，产物浓度上升。其对反应结果的影响视反应动力学规律而定。

对串连反应

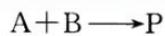


其中P为目的产物，设均为一级反应，则其选择率

$$\beta = 1 - (k_2/k_1) \cdot (c_P/c_A)$$

反应物A的浓度下降和产物P的浓度上升都使选择率下降，因此，外部传质阻力存在对串连反应总是不利的，必须设法降低外部传质阻力，以利于提高反应选择率。

8.2.5 双组分反应系统颗粒外部的传质过程



为讨论方便，不考虑传热问题，且颗粒不存在内扩散阻力，即 $c_{is} = c_{es}$ ，其本征动力学方程为

$$(-r_A) = k c_A^a c_B^b \quad (8-47)$$

反应物 A, B 必须先从气流主体扩散到催化剂颗粒外表面然后才能进行反应。其传质速率分别为：

$$N_A = (k_g a)_A (c_{Ab} - c_{Aes}) \quad (8-48)$$

$$N_B = (k_g a)_B (c_{Bb} - c_{Bes}) \quad (8-49)$$

在定态操作条件下，传质速率和反应速率相等，且等于过程表观速率 R 。

$$\nabla R_A = (k_g a)_A (c_{Ab} - c_{Aes}) = k c_{Aes}^a c_{Bes}^b \quad (8-50)$$

$$R_B = (k_g a)_B (c_{Bb} - c_{Bes}) = k c_{Aes}^a c_{Bes}^b \quad (8-51)$$

写成无因次形式

$$\left(\frac{c_{Aes}}{c_{Ab}}\right)^a \left(\frac{c_{Bes}}{c_{Bb}}\right)^b + \frac{1}{(Da)_A} \left(\frac{c_{Aes}}{c_{Ab}}\right) - \frac{1}{(Da)_A} = 0 \quad (8-52)$$

$$\left(\frac{c_{Aes}}{c_{Ab}}\right)^a \left(\frac{c_{Bes}}{c_{Bb}}\right)^b + \frac{1}{(Da)_B} \left(\frac{c_{Bes}}{c_{Bb}}\right) - \frac{1}{(Da)_B} = 0 \quad (8-53)$$

颗粒外部 A,B 传质阻力的大小及其影响。

结合式(8—56)~式(8—59)就可求得双组分反应时颗粒外部效率因子, 判断颗粒外部A, B传质阻力的大小及其影响。

(1)当A、B两反应组分颗粒外部传质阻力都很小, 即A、B两反应组分极限传质速率都很大时, $\eta \approx 1$ 时, 整个过程属于化学反应控制, 这时过程速率规律决定于反应动力学特性。

(2)当 $(Da)_A \gg 1$, $(Da)_B \gg 1$, 即A、B两反应组分极限传质速率都远小于极限反应速率时, 整个过程属于传质控制。

在两个反应组分或多个反应组分反应系统中, 若过程是由传质控制, 在大多数情况下, 则仅有其中某一个组分的传递起到控制作用。这时, 该组分颗粒催化剂外表面上浓度趋于零, 而另一组分或其余组分在颗粒催化剂表面上具有一定的浓度值。

因此, 在工业反应器中, 调节流体中反应组分A、B的进料浓度配比, 有意识造成某组分的控制, 就能使颗粒催化剂表面浓度的比例发生极宽范围的变化, 从而为反应选择率的提高创造极为有利的条件。

在这种情况下, 根据传质速率的大小, 方便地将表观速率方程式写成如下形式。比如, 对双组分反应系统:

当 $N_{\text{lim}A} \ll N_{\text{lim}B}$ 时,

$$R = N_{\text{lim}A} = (k_g a)_A \cdot c_{Ab} \quad (8-66)$$

当 $N_{\text{lim}B} \ll N_{\text{lim}A}$ 时,

$$R = N_{\text{lim}B} = (k_g a)_B \cdot c_{Bb} \quad (8-67)$$

所以, 对多组分反应系统, 当传质控制时, 表观反应速率对关键组分(极限传质速率最小者)的级数为1级, 对非关键组分的级数为零级。表观活化能即为关键组分的扩散活化能。

8.2.6 流速对颗粒外部传质的影响

传质速率: $N_A = k_g a(c_b - c_{es}) = k_G a(p_b - p_{es})$

(1) 要 $N_A \uparrow$, 可 a 使 \uparrow , 即 $d_p \downarrow$, 但流动阻力 \uparrow
故 $d_p < 2\text{mm}$

(2) 要 $N_A \uparrow$, 可 k_g 使 \uparrow

$$Sh = A Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

——舍伍德准数 ($k_g d_p / D$)

——雷诺准数 ($d_p u \rho / \mu$)

——施密特准数 ($\mu / \rho D$)

8.3 等温条件下的催化剂颗粒内部传质过程

(1) 外扩散是一个催化剂颗粒单纯串连过程; 内扩主流体散是一个复杂的串并连过程长反应物浓度产物

(2) 用 η_2 定量表示内扩散的影响

(3) 颗粒内部的浓度分布 → 内扩散速率 → η_2 计算公式

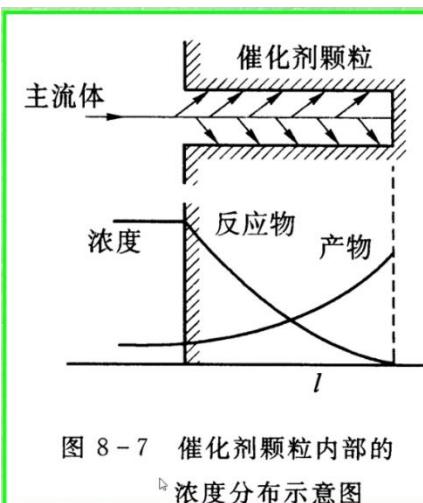


图 8-7 催化剂颗粒内部的
浓度分布示意图

8.3.1 催化剂颗粒内的浓度分布

对于单组分的不可逆反应

$$(-r) = k c_{is}^n$$

忽略外部传质过程的影响

$$c_b = c_{es}, \quad T_{is} = T_{es} = T_b$$

由于实际催化剂颗粒内的微孔孔径和孔长不仅大小、长度不一，而且弯曲交叉。作为基础研究，需对过程作必要的简化。

基本假设：

- (1) 催化剂颗粒内，微孔长度和直径是均匀的
- (2) 催化剂颗粒内的扩散速率为 $D_e (dc_{is}/dr)$ ——以单位颗粒截面上的扩散速率来表征
- (3) 催化剂颗粒内的反应速率为 $k c_{is}^n$ ——以单位颗粒体积作为反应速率的基准

反应物在单位时间内扩散进入微元壳体的量为

$$4\pi(r+dr)^2 D_e \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_{r+dr} \quad (8-80)$$

反应物在单位时间内扩散离开微元壳体的量为

$$4\pi r^2 D_e \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_r \quad (8-81)$$

在定态条件下，对微元壳体来说进入量与扩散离开量的差值必等于在微元壳体内进行化学反应所消耗的量，即

$$4\pi(r+dr)^2 D_e \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_{r+dr} - 4\pi r^2 D_e \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_r = 4\pi r^2 dr k c_{is}^n \quad (8-82)$$

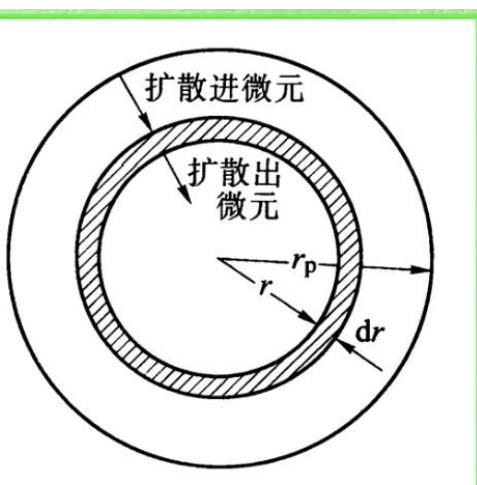


图 8-8 球形催化剂颗粒内的物料衡算

微元壳体外层上的浓度梯度为

$$\left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_{r+dr} = \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_r + \left(\frac{d^2 c_{is}}{dr^2} \right)_r \cdot dr \quad (8-83)$$

将式(8-83)代入式(8-82)，并略去 dr^2 项，可得

$$\frac{d^2 c_{is}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_{is}}{dr} = \frac{k c_{is}^n}{D_e} \quad (8-84)$$

边界条件 $r=0 \quad \frac{dc_{is}}{dr}=0$ $r=r_p \quad \downarrow \quad c_{is}=c_{es}$ $(8-85)$

上式为球形催化剂颗粒内反应物浓度分布的微分方程式。

上式转化为无因次形式

令 $c_{is}^* = \frac{c_{is}}{c_b} \quad Z = \frac{r}{r_p} \quad \Phi = r_p \sqrt{\frac{k c_b^{n-1}}{D_e}}$ $(8-86)$

则方程变为

$$\frac{d^2 c_{is}^*}{dZ^2} + \frac{2}{Z} \frac{dc_{is}^*}{dZ} = \Phi^2 (c_{is}^*)^n \quad (8-87)$$

显然,在上述方程中, Φ 为惟一的一个参数。所以方程解必为

$$\underset{\downarrow}{c_{is}^*} = \frac{c_{is}}{c_b} = f\left(\frac{r}{r_p}, \Phi\right) \quad (8-89)$$

方程中参数 Φ 称为西勒(Thiele)准数或西勒模数^[9]。 Φ 是表征内扩散过程对化学反应影响的一个重要参数,它的物理意义为:

$$\Phi = \sqrt{\frac{k c_b^n}{\frac{3}{r_p} \left(D_e \frac{c_b}{3 r_p} \right)}} = \sqrt{\frac{\text{极限反应速率}}{\text{极限颗粒内扩散速率}}} \quad (8-90)$$

由 Φ 的物理意义可知, Φ 大,意味着极限反应速率大于极限颗粒内传质速率,内扩散影响大。反之,内扩散影响小。

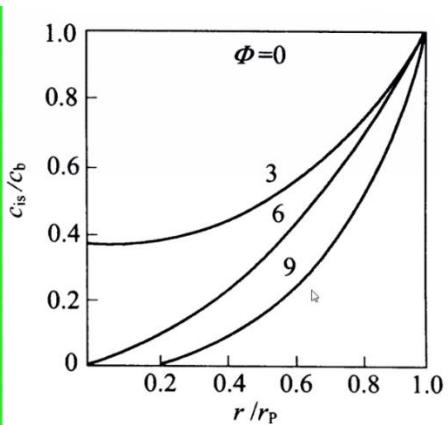


图 8-9 等温一级不可逆反应的球形颗粒内浓度分布

8.3.2 等温催化剂颗粒的内部效率因子 η_2

η_2 是颗粒实际反应速率与无内扩散阻力时反应速率的比值

$$\eta_2 = \frac{R}{k c_{es}^n} \quad (8-102)$$

由于颗粒内部具有一定的浓度分布,使得催化剂内部各处实际反应速率也各不相同,实际反应速率应取整个颗粒速率的平均值

$$R = \frac{\int_0^{V_p} k c_{is}^n dV_p}{V_p} \quad (8-103)$$

颗粒内实际反应速率也应是反应物通过颗粒外表面扩散进入催化剂颗粒内的速率

颗粒内部的浓度分布 $[c_{is}/c_b=f(\Phi)] \rightarrow$ 内扩散速率 $R \rightarrow \eta_2$ 计算公式

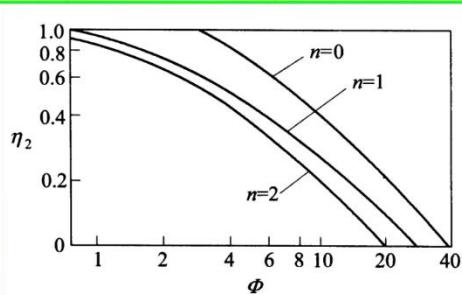


图 8-10 球形颗粒的内部效率因子

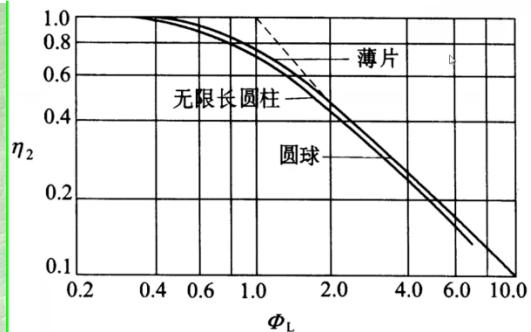


图 8-11 不同形状催化剂内部
效率因子 η_2 与 Φ_L 的关系

8.3.3 催化剂颗粒内传质的表观动力学特征

在忽略外部传递阻力时， $c_{es}=c_b$ ，

(1) 若 Φ 准数很小， η_2 接近于 1，表观动力学方程式趋近于本征动力学方程式

$$R = \eta_2 \cdot k \cdot c_{es}^n \approx \bar{k} c_b^n$$

因表观 n 和本征 n 相近，表观 \bar{k} 和 k 接近，故表观 E 和本征 E 接近。

(2) 若 Φ 准数很大，则 η_2 迅速降低。对不同级数反应和不同形状催化剂颗粒， η_2 与由 Φ_L 准数关系为

$$\eta_2 = \frac{1}{\Phi_L}$$

则表观反应速率 R 为

$$R = \eta_2 \cdot k \cdot c_b^n = \frac{1}{\Phi_L} k c_b^n$$

可见,表观反应速率常数 \bar{k} 和表观反应级数 \bar{n} 分别为

$$\bar{k} = \frac{(k \cdot D_e)^{1/2}}{L} \quad (8-116)$$

$$\bar{n} = \frac{n+1}{2} \quad (8-117)$$

表观反应速率常数和有效扩散系数与温度的关系分别为

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8-118)$$

$$\overset{\triangle}{D_e} = (D_e)_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (8-119)$$

代入式(8-116),可得表观反应速率常数 \bar{k} 与温度的函数关系

$$\bar{k} = \frac{[k_0 (D_e)_0]^{1/2}}{L} \exp\left[-\frac{(E+E_D)}{2RT}\right] \quad (8-120)$$

式中 E ——本征反应活化能;

E_D ——扩散活化能。

因此,表观活化能为

$$\bar{E} = \frac{1}{2}(E+E_D) \quad (8-121)$$

结论:

- (1)当内部传质阻力影响很小时,表观活化能趋近于本征活化能,表观反应速率常数趋近于本征反应速率常数,表观反应级数趋近于本征反应级数。
- (2)当内部传质阻力影响很大时,由于 $E \gg E_D$,因而表观活化能将趋近于 $E/2$,表观反应级数趋近于 $(n+1)/2$ 。这与外部传质过程有所不同,当外部传质控制时,表观活化能等于扩散活化能 E_D ,表观反应级数恒为一级。

8.3.4 颗粒内部传质对选择率的影响

- (1)内部传质阻力对反应过程的影响与外扩散相类似,使颗粒内表面上反应物浓度 c_{Ais} ,小于颗粒外表面上浓度 C_{Aes} ,而颗粒内表面的产物浓度 C_{pis} 高于颗粒外表面上的产物浓度 C_{pes}
- (2)这样的浓度分布自然将使任何串连反应的选择率降低。在反应器入口处,流体主体产物浓度接近于零,但位于该处的催化剂颗粒内表面深处产物的浓度仍可能很高,从而加剧了串连副反应。因此,颗粒内传质阻力的存在,对串连反应显然是不利的。
- (3)对于平行反应的讨论类似于外扩散对选择率的影响,它的结论是:当主反应级数高于副反应级数,颗粒内部传质阻力对选择率是不利的。反之,当副反应级数高于主反应级数,颗粒内部传质阻力对选择率是有利的。

8.3.5 双组分反应时颗粒内部的传质过程

在讨论单组分颗粒内扩散过程已经证明:内扩散的影响程度完全取决于 Φ 准数的值。而 Φ 准数的物理意义又是极限反应速率与极限内扩散速率的比值的平方根。在多组分系统中,不同反应组分的反应速率相互之间只差一个化学计量系数,但各组分特定条件下的极限内扩散速率可能有不同数值,且相互之间并无明确的关系。

这样在多组分系统中,对应各个组分的准数值,也可能有很大的差别,为此讨论某些极端情况。

若极限反应速率相对于各组分的特定条件下的极限内扩散速率要小得多,表明各个组分在颗粒内的扩散阻力都很小,内扩散对反应结果无明显影响,整个过程由本征反应特征所决定。这时,颗粒内各组分浓度处处相等,无浓度梯度存在,如图 8—12

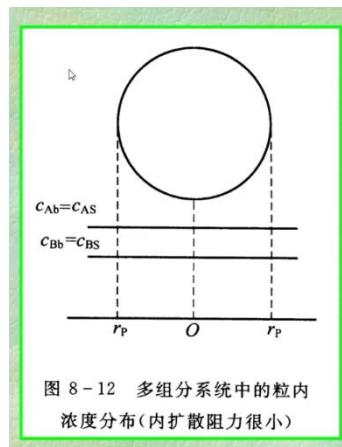


图 8—12 多组分系统中的粒内浓度分布(内扩散阻力很小)

应当指出:

- (1)同样对多组分系统,讨论外扩散情况时,当外扩散作为控制步骤时,反应级数对关键组分是 1 级,对非关键组分是零级,表明它对反应不再产生任何影响。
- (2)而内扩散过程中,非关键组分虽然在颗粒内部没有扩散阻力和浓度分布,但是它在粒外浓度的变化仍能影响反应的进行,对反应速率还有其浓度效应。

8.3.6 影响内部效率因子的因素

$$\Phi \rightarrow \eta_2$$

A. 反应温度的影响

$$\because E_{\text{A}} 80 \sim 250 \text{ kJ/mol}; E_{\text{D}} 4 \sim 12 \text{ kJ/mol}.$$

$$\therefore T \uparrow, \Phi \uparrow, \eta_2 \downarrow.$$

B. 反应物浓度的影响

$$c \rightarrow n。n=1 \text{ 时}, \Phi \text{ 与 } c \text{ 无关}, \eta_2 \text{ 也与之无关};$$

$$n > 1 \text{ 时}, c \uparrow, \Phi \uparrow, \eta_2 \downarrow;$$

$$n < 1 \text{ 时}, c \uparrow, \Phi \downarrow, \eta_2 \uparrow.$$

C. 催化剂颗粒结构与尺寸的影响

① 颗粒大小

$d \uparrow, \Phi \uparrow, \eta_2 \downarrow$

② 颗粒孔隙率、内孔的孔径大小、孔道的曲折程度、颗粒本身的形状

分子扩散：微孔 $\phi > 1 \times 10^{-6} \text{m}$ (10 000 埃)，主要发生的是分子与分子间的碰撞，阻力小

努森 (Knudson) 扩散：微孔 $\phi < 1 \times 10^{-9} \text{m}$ (50 埃)，主要发生的是分子与孔壁间的碰撞，阻力大

另外，催化剂颗粒的结构还会影响到反应速率常数 k 的大小。这是因为实际反应是在颗粒内表面上进行的，因而在一定尺寸的催化剂颗粒中，改变颗粒的空隙率和内孔直径等，都将引起催化剂颗粒内表面积的变化，从而改变速率常数 k 。因此，增大以催化剂颗粒体积计的速率常数 k ，也会使 Φ 增大而降低 η_2 。

8.3.7 颗粒内扩散阻力的判别

A. 粒度试验

AB段：消除内扩散阻力

BC段：内扩散阻力逐渐增大

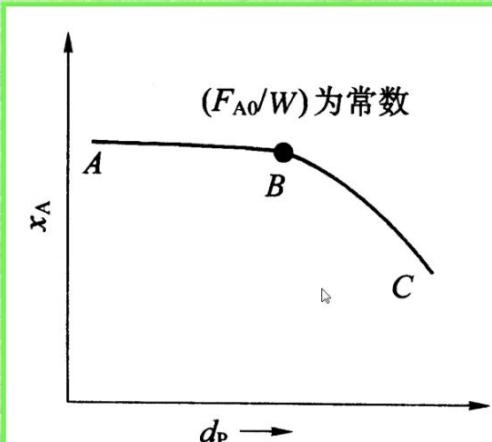


图 8-14 内扩散阻力粒度试验

8.4 等温条件下的总效率因子 η

在定态等温操作条件下颗粒外部传质速率、颗粒内部传质速率及颗粒表面反应速率必相等,且等于整个过程的表观反应速率。对单组分反应 $A \longrightarrow P$, 有

$$R = k_g a (c_b - c_{es}) = \eta_2 k c_{es}^n \quad (8-138)$$

当 $n=1$ 时,则可求得催化剂颗粒外表面反应组分浓度

$$c_{es} = \frac{k_g a c_b}{\eta_2 k + k_g a} \quad (8-139)$$

将式(8-139)代入式(8-138),得

$$R = \frac{1}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{\eta_2 k}} \cdot c_b = \frac{k c_b}{D a + \frac{1}{\eta_2}} = \frac{k c_b}{\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} - 1} = \eta \cdot k \cdot c_b \quad (8-140)$$

其中

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} - 1 \quad (8-141)$$

8.5 非等温条件下的催化剂颗粒外部传质过程

(1)本章讨论了气固催化反应过程的宏观动力学因素—催化剂颗粒内、外的传质和传热。传质和传热是非均相反应过程伴生的现象,它起因于反应物料在催化剂颗粒内、外表面与流体主体之间存在的传质和传热阻力。

(2)催化剂颗粒内、外传质和传热对反应结果的影响,可以用效率因子表达,也可采用表观动力学形式将其包括在内。表观动力学按其尺度可分为颗粒表观动力学、床层表观动力学。颗粒表观动力学是指消除颗粒外部传递阻力的表观动力学。床层表观动力学则包括颗粒内外传递阻力在内甚至包括不均匀流速分布等因素在内的表观动力学

(3)颗粒内、外存在传质阻力的结果是使催化剂表面上反应物浓度下降,产物浓度上升。其对反应速率和选择率的利弊取决于影响反应速率和选择率的浓度效应。

(4)对于多组分反应系统,颗粒内、外传质可以因各组分极限扩散速率的差异而改变颗粒内、外表面上(即反应场所)的反应物浓度配比。通过有意识地造成某组分的传质阻力增大,使催化剂颗粒表面浓度配比发生很大变化,从而为反应选择率的提高提供了一个有效的工程手段。

第九章 反应过程的温度特征及反应器的温度分布

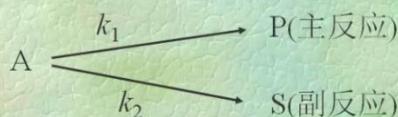
温度是影响反应结果的一个极为敏感的因素,多数化学反应的反应速率随温度升高而增大。对于简单反应,为了获得最大反应速率,要求采用尽可能高的温度。其最优温度应落在该反应过程有关约束条件所规定的边界极值上,这些约束条件包括催化剂的耐热温度、反应物或产物热分解温度等。对于复杂反应的温度条件,应根据选择率的温度效应,按主、副反应活化能的相对大小确定。

工业反应器中,在强烈搅拌达到全混流或热效应很小时,整个反应器内温度均一。但在大多数工业反应器中,存在着径向或轴向温度分布,对反应过程具有重要影响。本章将从反应动力学特征出发,确定反应过程优惠的温度条件;分析工业反应器内存在轴向温度分布和径向温度分布时对反应器性能的影响;并讨论工业反应器中优惠温度条件的实施方案。

9.1 反应过程的温度特性

9.1.1 平行反应

对于平行反应:



反应速率方程式为:

$$r_p = k_1 c_A^{n1}$$

$$r_S = k_2 c_A^{n2}$$

显然, 目的产物P选择率的温度效应由主副反应速率常数 k_1/k_2 决定。即

$$\beta = r_p / (r_p + r_S) = 1 / (1 + (k_2/k_1)c_A^{n2-n1})$$

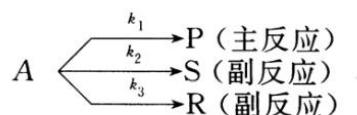
式中:

$$(k_1/k_2) = (k_{10}/k_{20}) e^{(E_2 - E_1)/RT}$$

若 $E_1 > E_2$, 则提高T有利于 β 的提高;

若 $E_1 < E_2$, 则降低T有利于 β 的提高。

当平行反应为两个以上时,例如



反应过程选择率由三个反应活化能的相对关系确定。当主反应活化能 E_1 为最大或最小时,优惠的温度条件容易确定,分别是在过程约束条件的最高或最低温度的极值上。当主反应活化能 E_1 处于中间值时,若 $E_2 < E_1 < E_3$ 时,根据求极值的原理,可以证明最适宜的反应温度 T_{opt} 为

$$T_{\text{opt}} = \frac{E_3 - E_2}{R \ln \left[\frac{k_{30}(E_3 - E_1)}{k_{20}(E_1 - E_2)} \right]} \quad (9-3)$$

9.1.2 串联反应 $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$ 则 $\beta = 1 - k_2 C_p / k_1 C_A$

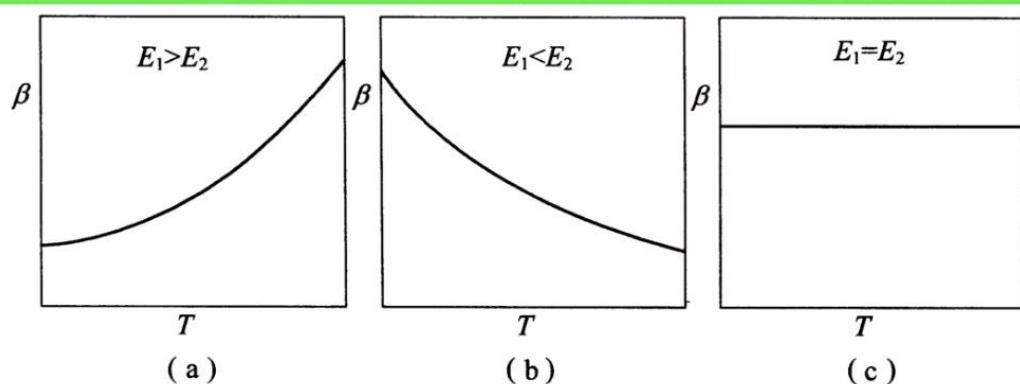
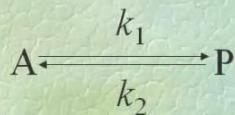


图 9-1 串联反应选择率的温度效应

可见串联反应选择率的温度效应由 k_2/k_1 所确定,与平行反应相同。当 $E_1 > E_2$ 时,即主反应活化能大于副反应活化能时,提高温度有利于产物 P 的选择率提高,而当 $E_1 < E_2$ 时,则降低温度有利于选择率的提高。

9.1.3 可逆反应

由第三章可知，可逆反应的反应速率不但受动力学常数的影响，而且受化学平衡常数的约束。以一级可逆反应为例：



$$(-r_A) = (k_1 + k_2)(c_A - c_{Ae})$$

$$\text{或} (-r_A) = (k_1 + k_2)c_{A0}(x_{Ae} - x_A)$$

平衡转化率是在反应温度下反应可能达到的限度。可用下式计算

$$T_{eq} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{k_{20}}{k_{10}} \frac{x_A}{(1-x_A)} \right]} \quad (9-11)$$

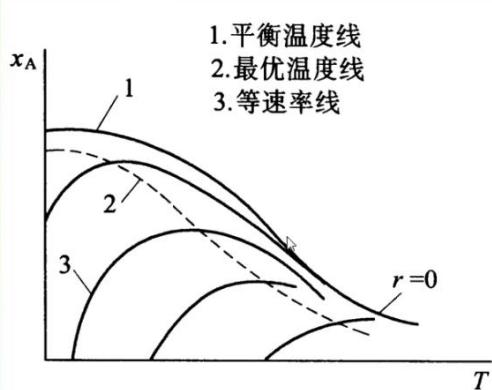


图 9-2 最优温度与平衡温度示意图

对于可逆放热反应，反应器中的温度控制应按最优温度序列要求实施。然而在实际应用时受到很多限制。

其一是催化剂的活性变化，其结果使最优温度序列不能恒定。而且，一般来说，温度愈高，催化剂活性变化愈快，所以从最高生产量要求而得到的温度序列，不一定满足工业用催化剂活性稳定对温度的要求。

9.2 反应器径向温度分布

绝热操作，无径向温度分布
管壁冷却的反应器，有径向温度分布

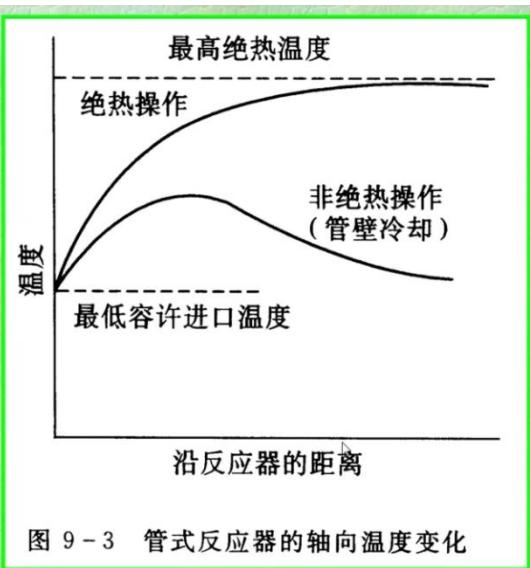


图 9-3 管式反应器的轴向温度变化

9.2.1 反应器的径向换热和径向温度分布

表 9-1 工业管式固定床反应器的 λ_{er} 值

催化剂量	温度(℃)	压力(MPa)	气速(m/s)	$\lambda_{er}(\text{kJ}/(\text{m}^2 \text{h} \cdot ^\circ\text{C}))$
SO ₂ 氧化用钒催化剂	500	0.1	0.35	2.38
乙烯氧化用银催化剂	220	0.1	55	3.05
	220	0.1	1.65	5.85
合成甲醇催化剂	350	25	0.12	96.14
合成氨催化剂	500	30	0.10	66.46

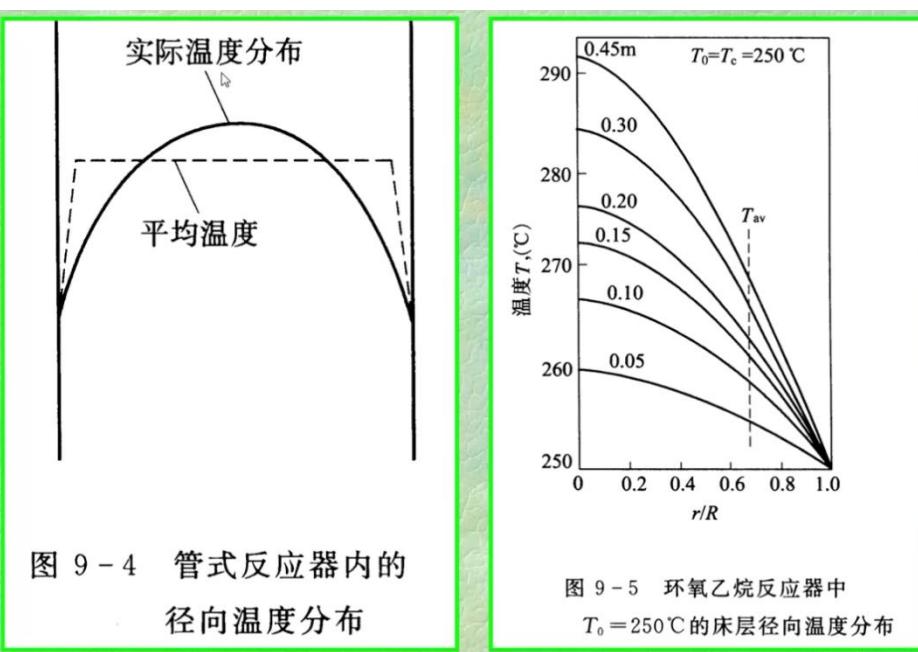


图 9-4 管式反应器内的径向温度分布

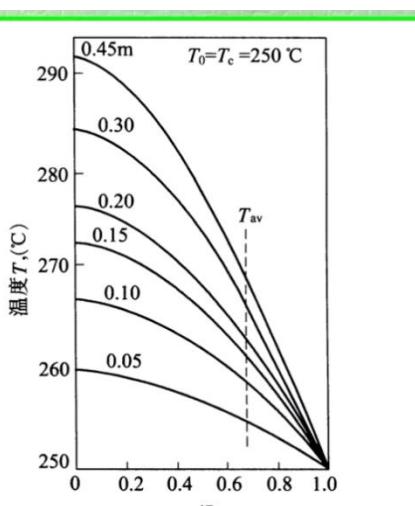
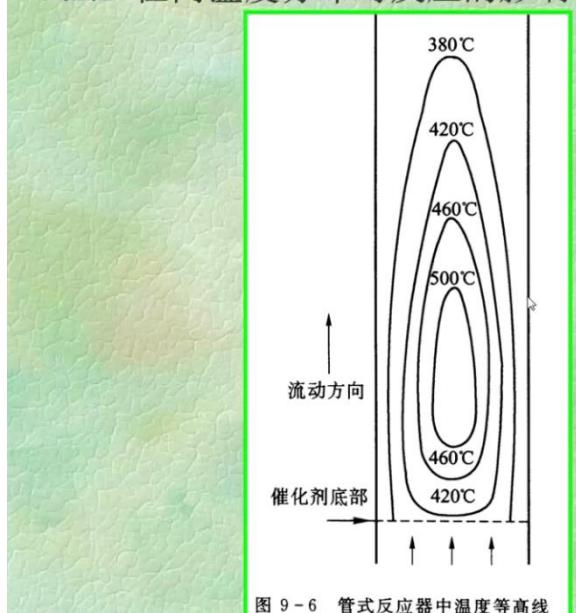


图 9-5 环氧乙烷反应器中
 $T_0 = 250^\circ\text{C}$ 的床层径向温度分布

9.2.2 径向温度分布对反应的影响



消除径向温度分布的措施:

- (1) 加强径向传热,如减少反应器的直径 2.5cm 或 1.9cm
- (2) 提高径向有效传导系数,如提高管内流体流动速度
- (3) 降低反应放热强度,如降低反应物浓度、降低催化剂活性或采用惰性颗粒稀释催化剂

9.3 反应器的轴向温度序列和实施方法

9.3.1 反应器的轴向温度序列

绝热强吸热反应:反应器温度呈单调递减的床层轴向温度序列。

绝热放热反应:形成沿床层轴向递增的温度分布。

换热式固定床反应器用于放热反应:进口段上升出口段下降,极值点称为反应器的热点温度。

在工业反应器中,无论是出现递减、递增或是具有热点的轴向温度序列,对反应器操作都具有重要意义。根据反应过程选择率的要求,反应器不同轴向位置要求有相应的温度序列。因此如何造成有利于反应过程的轴向温度序列,是工业反应器开发过程的一个重要课题。

9.3.2 反应器轴向温度序列的实施

A. 绝热反应器的优化措施

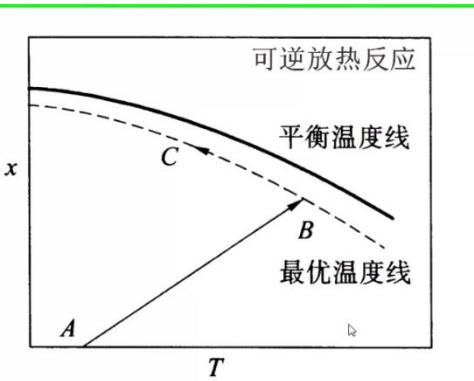


图 9-10 连续换热反应器的 $T-x$ 图

B. 非绝热非等温换热式反应器的优化措施

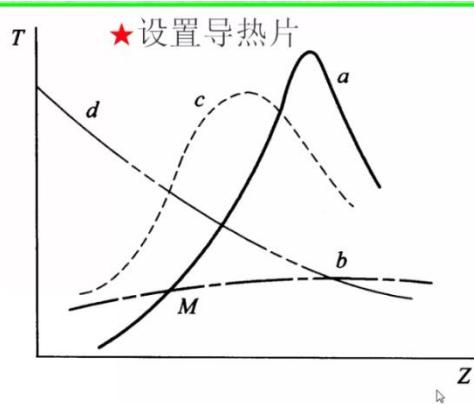


图 9-13 床层温度分布示意图

a—不设置导热片床层温度分布；b—导热片温度分布；
c—设置导热片床层温度分布；d—最佳温度序列

其它措施：

★催化剂稀释：本质是改变催化剂的活性，又可分为分段稀释、整体稀释两种形式。

★改变反应物料进口温度

★改变管外冷却介质温度

★改变床层线速度

9.4 本章小结

(1) 平行或串连反应活化能的相对大小，决定了反应过程优化的温度水平或温度序列。

(2) 工业反应器中存在的径向温度分布，导致反应器中反应结果的不利影响，在工程上应予以消除。

(3) 根据不同反应的动力学特征，需要合理的反应器轴向温度序列。可以调动各种

工程手段改变轴向温度序列。例如改变反应气体进口温度、冷却介质温度和床层气体线速度等,也可以通过催化剂稀释、床层设置惰性金属导热片等工程措施,实现反应器轴向优化温度序列。

第十章 热量传递与反应器的热稳定性

任何化学反应都有一定的反应热效应,尤其是当反应热效应较大时,在传质过程的同时必定伴有热量传递过程。它对化学反应过程的影响就不能忽略,有时甚至比传质的影响要严重得多,成为过程的关键因素。

反应过程的热量传递,同样可按其尺度分为如下两类问题:

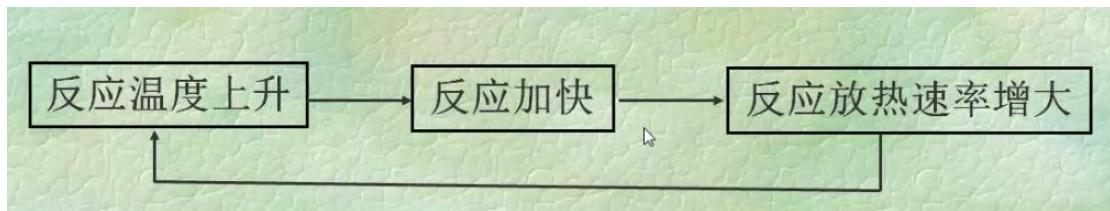
- (1) 颗粒尺度的热量传递:如催化剂颗粒与它周围流体之间的传热过程。
- (2) 设备尺度的热量传递:如管式固定床反应器中管外冷却介质(或加热介质)移走(或供应)管内反应热的过程。

一般来说,为使反应器保持在给定的温度条件下操作,它必须具备足够的传热能力以便把反应产生的热量带走,即要求反应的放热速率等于移热速率,保持热平衡状态。

当传热过程与放热反应同时进行而发生相互交联时,出现了两个新的问题——热稳定性和参数灵敏性问题。

对于强放热反应,这两个问题往往是反应器设计和操作的关键,即在反应器设计和操作中不仅要考虑热平衡而且要着重考虑热稳定条件和参数的灵敏性。

化学反应器内的传热问题与一般的加热、冷却或换热过程中的传热问题有一个重要的区别,就是反应器内的反应过程和传热过程之间相互交联作用。对于放热反应过程,就有可能出现如下的恶性循环。



10.1 热稳定性和参数灵敏性的概念

热稳定性概念

定常状态：放热速率等于移热速率。

$$Q_g = Q_r$$

扰动状态：

返回原来的平衡状态，称稳定的（有自衡能力的）——稳定的平衡

温度继续上升直到另一平衡状态，称不稳定的（无自衡能力的）——不稳定的平衡

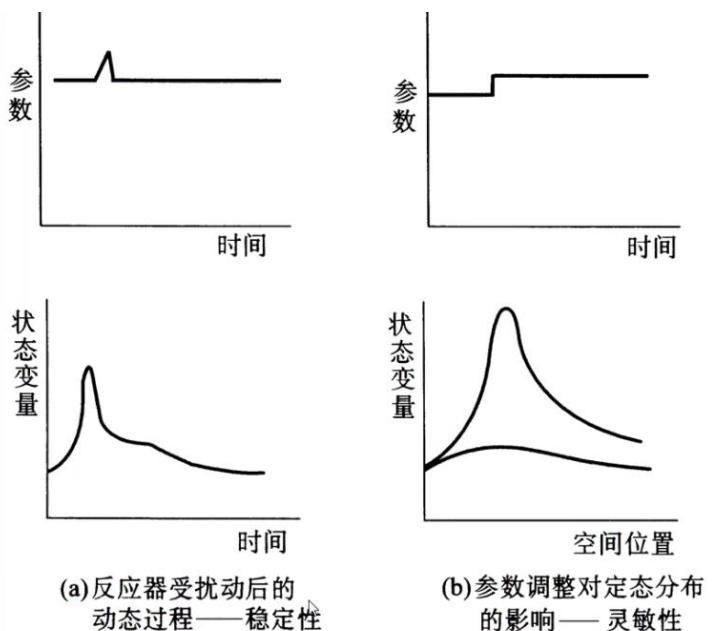


图 10-1 化学反应器稳定性和灵敏性的区别

10.2 催化剂颗粒温度的热稳定性

10.2.1 催化剂颗粒的定态温度

$$Q_g = (-\Delta H) R V_p$$

反应控制阶段

$$Q_g = (-\Delta H) k c_b'' V_p$$

扩散控制阶段

$$Q_g = \underset{\downarrow}{(-\Delta H)} k_g a c_b V_p$$

$$Q_r = ha(T_s - T_B)V_p$$

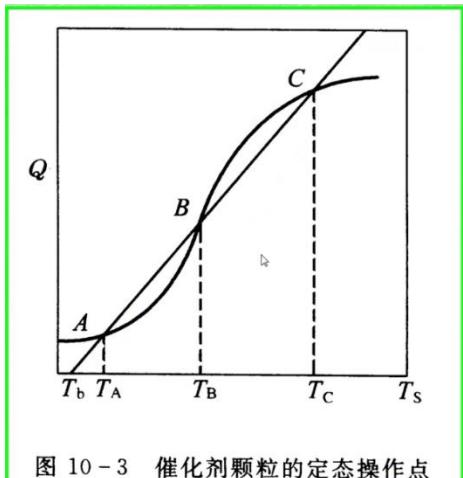


图 10-3 催化剂颗粒的定态操作点

图 10-6 催化剂的临界着火和熄火温度

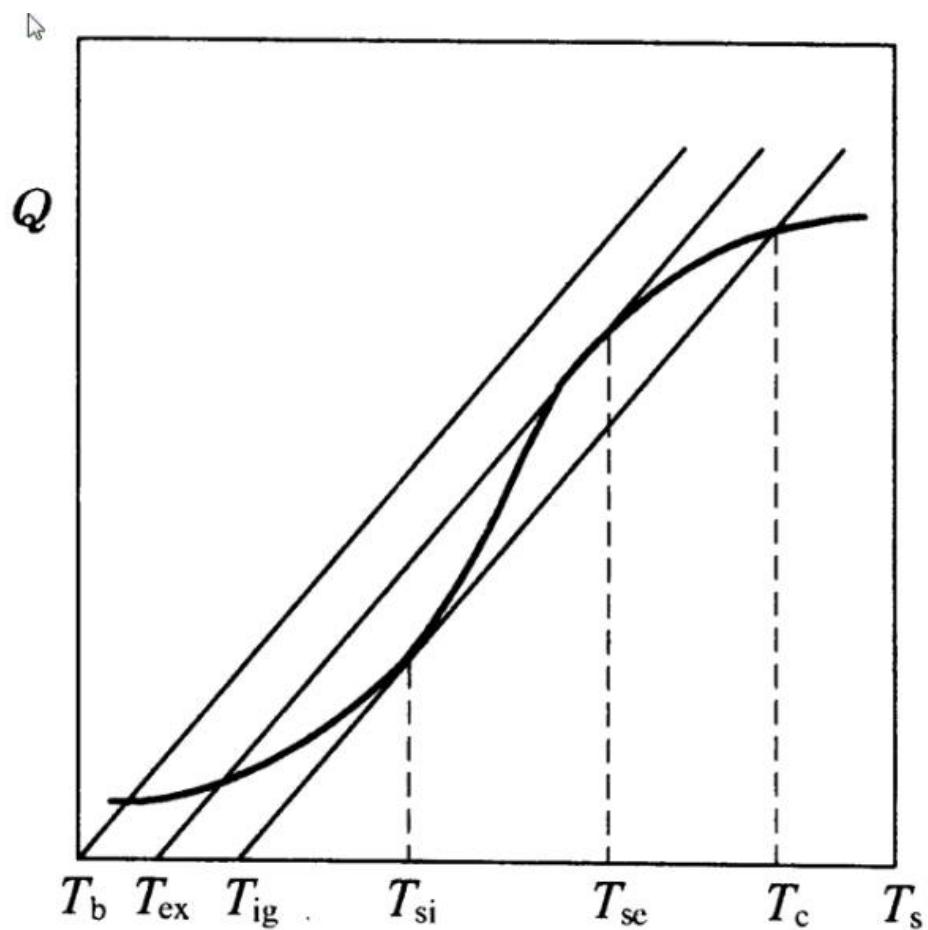


图 10-6 催化剂的临界着火和熄火温度