

# 第九章 热量传递与反应器的热稳定性



反应过程的热量传递，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。

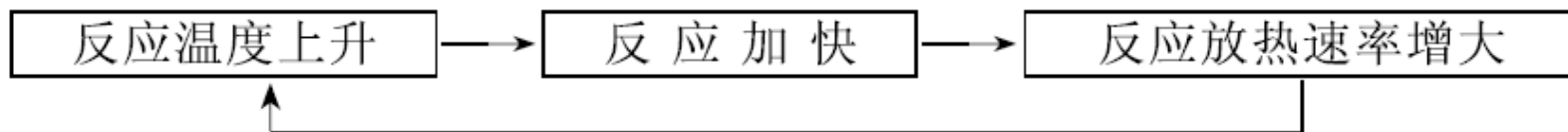
当传热过程与放热反应同时进行而发生相互交联时，出现了两个新的问题——**热稳定性**和**参数灵敏性**问题。



对于强放热反应，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。

**反应器内的反应过程和传热过程之间相互交联作用**

对放热反应过程



## 9.1 热稳定性和参数灵敏性的概念

在某一平衡状态下

热平衡状态：反应的放热速率=移热的速率 **定常状态**

### **扰动**

反应器在操作过程中的各有关参数，不可能始终严格保持在给定的定值，总会有各种偶然的原因而引起波动，这种波动常常称之为扰动。扰动表示如流量、进口温度，冷却介质温度等有关参数短暂的变动，它**不是人为的调节，而是自然的变动。**

## 9.1 热稳定性和参数灵敏性的概念

### 平衡和稳定

若扰动使反应器内的温度产生了一个微小的变化  
两种情况

\*反应温度会自动返回原来的平衡状态——该反应器是热稳定的，或是有自衡能力的；

\*该温度将继续上升直到另一个平衡状态为止——反应器是不稳定的，或为无自衡能力的。

### 平衡 ≠ 稳定

平衡有两种：稳定的平衡和不稳定的平衡。

# 9.1 热稳定性和参数灵敏性的概念

## 反应器操作

反应器稳定——无需对温度进行专门的调节

反应器不稳定——必须增设附加的调节装置

## 热稳定条件比平衡条件苛刻

热平衡条件要求移热速率等于反应的放热速率，因此，可以采用很大的传热温差，以减少必须的传热面积，从而简化了反应器的结构。

热稳定条件则给传热温差以限制，要求传热温差小于某个给定值，因而大大增加了所需的传热面积，使反应器结构大为复杂化。

## 9.1 热稳定性和参数灵敏性的概念

### 参数灵敏性:

指的是各有关参数如流量、进口温度和冷却介质温度等作微小调整时，反应器内温度或反应结果将会有多大变化

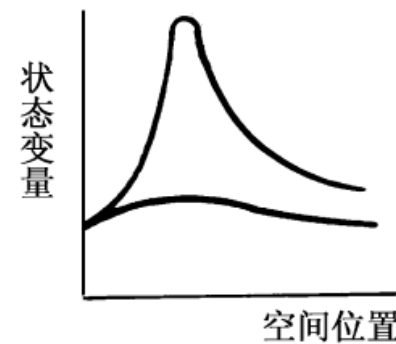
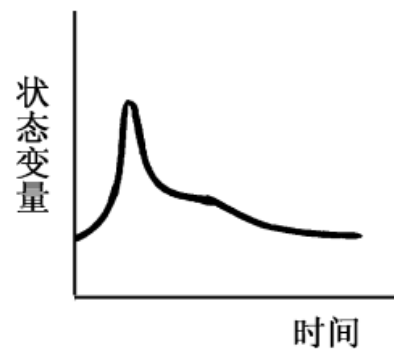
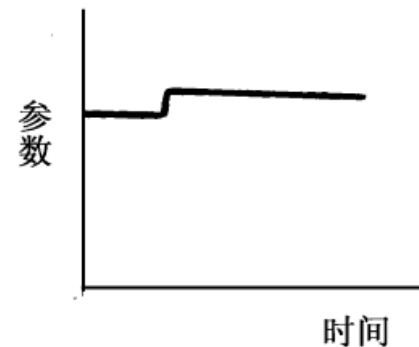
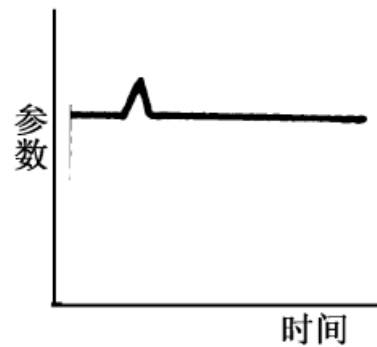
参数灵敏性和热稳定性是两个不同的概念:

\*热稳定性是对微小的短暂的扰动而言;

\*参数灵敏性则是对微小的但是持久的调整而言。

# 9.1 热稳定性和参数灵敏性的概念

如果反应器的参数灵敏性过高，那末对参数的调整就会有过高的精度要求，使反应器的操作变得十分困难。



(a) 反应器受扰动后的动态过程——稳定性

(b) 参数调整对定态分布的影响——灵敏性

化学反应器稳定性和灵敏性的区别



## 9.2 催化剂颗粒温度的热稳定性

主要讨论催化剂颗粒尺度的传热问题

### 9.2.1 催化剂颗粒的定态温度

颗粒内部的传热足够快，控制的因素主要在颗粒的外部。

颗粒间的接触导热可以忽略不计，唯一有效的散热途径是与周围流体的对流传热作用。

催化剂颗粒温度的定态条件：

催化剂颗粒表面上的反应放热速率=颗粒向周围流体的传热速率。

## 9.2.1 催化剂颗粒的定态温度

当流体主体中反应物浓度给定时，反应放热速率为

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

$Q_g$  —— 催化剂颗粒的放热速率；

$R$  —— 催化剂颗粒的表观反应速率；

$V_p$  —— 催化剂颗粒体积。

在反应温度较低的情况下，反应的极限速率可以比极限扩散速率小得多，此时过程为反应控制阶段，它的放热速率

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

反应物在流体主体中的浓度

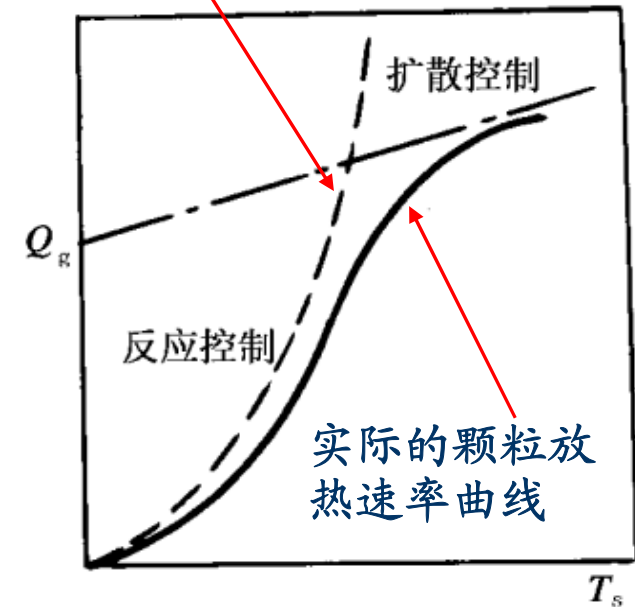
## 9.2.1 催化剂颗粒的定态温度

反应放热速率与温度的关系呈指数曲线的形式

随着温度的升高，极限反应速率增大，最后使过程由化学反应控制转变为扩散控制，扩散控制时的反应放热速率为

$$Q_g = (-\Delta H) k_g a c_b V_P$$

虽然颗粒传质系数  $k_g$  随温度仍有一定的增加，但是与反应速率常数的温度关系相比要小得多



催化剂颗粒的放热速率曲线

## 9.2.1 催化剂颗粒的定态温度

催化剂颗粒与周围流体间的传热速率为

$$Q_r = ha(T_s - T_b)V_P$$

$Q_r$  —— 催化剂颗粒的移热速率；

$h$  —— 催化剂颗粒与周围流体间的传热系数；

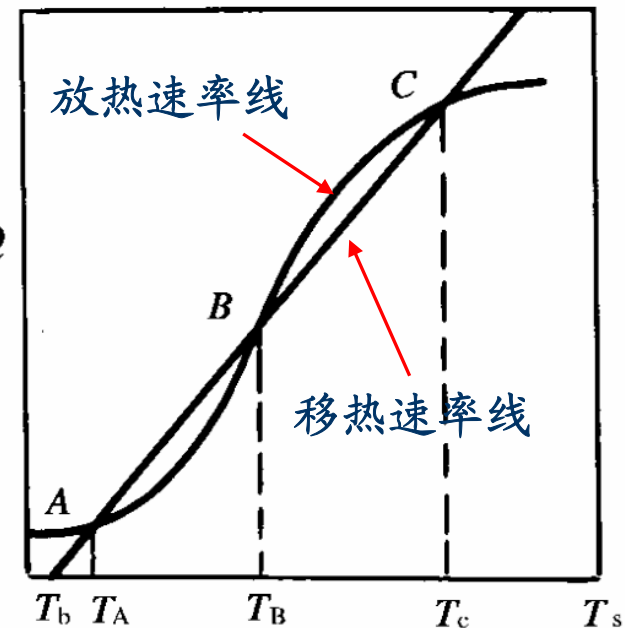
$T_s$  —— 催化剂颗粒表面温度；

$T_b$  —— 流体主体温度。

斜率  $haV_P$  流体主体温度  $T_b$

催化剂颗粒温度的定态条件

$$Q_g = Q_r$$

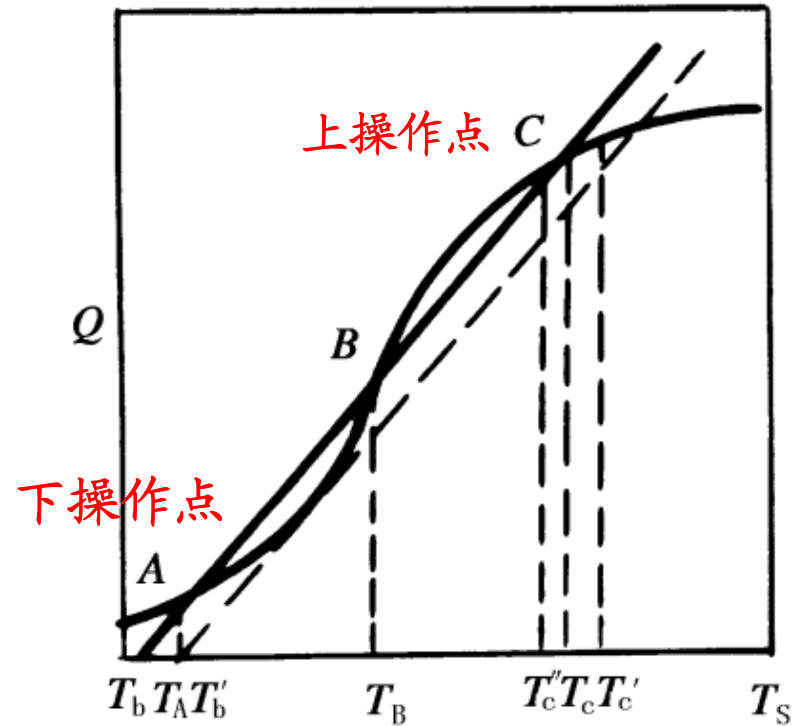


催化剂颗粒的定态操作点

## 9.2.2 催化剂颗粒定态温度的稳定条件

催化剂颗粒的定态点 C 和 A 对外界的扰动作用具有自衡能力，即在扰动消失后能恢复到原来放热和移热的平衡状态，这种定态称为**稳定的定态**或简称**稳定态**。

操作点 B 对外界扰动作用没有自衡能力。在实际反应过程中是不可能自行存在的。这种定态是一种不稳定的定态，称为**不稳定态**。



催化剂颗粒的稳定态

## 9.2.2 催化剂颗粒定态温度的稳定条件

定态稳定与否取决于该定态点上放热速率斜率和移热速率斜率的相对大小。定态稳定的条件是

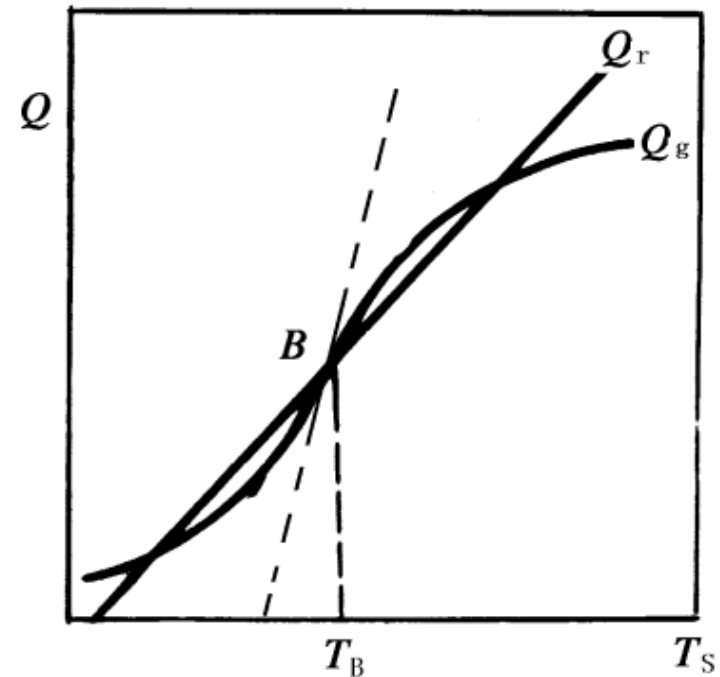
$$\frac{dQ_r}{dT} > \frac{dQ_g}{dT}$$

移热线的斜率大于放热线的斜率是定态稳定的必要条件，称为斜率条件。

在同样的流体温度和浓度条件下，催化剂存在着两个可能的稳定态温度，实际出现哪一个温度决定于起始的反应条件。

## 9.2.2 催化剂颗粒定态温度的稳定条件

如果工艺条件要求催化剂温度达到  $T_B$ ，唯一有效的办法是增大移热速率线的斜率，使其超过放热速率线在  $B$  点的斜率值。与此同时还必须相应提高流体主体温度  $T_b$ 。



催化剂颗粒定态稳定的条件

## 9.2.2 催化剂颗粒定态温度的稳定条件

$$Q_r = ha(T_s - T_b)V_P$$

移热速率的斜率—— $ha$

在催化剂颗粒尺寸一定的情况下，提高移热速率斜率的唯一途径是增大流体流动的线速度，以增加颗粒与流体间的传热系数  $h$ 。所以，在设计时确保必须的线速度——催化剂颗粒实现稳定态操作的必要前提。



## 9.2.2 催化剂颗粒定态温度的稳定条件

在工业反应的开发过程中：

从工艺角度——反应器的空速，以确保获得一定的反应结果。

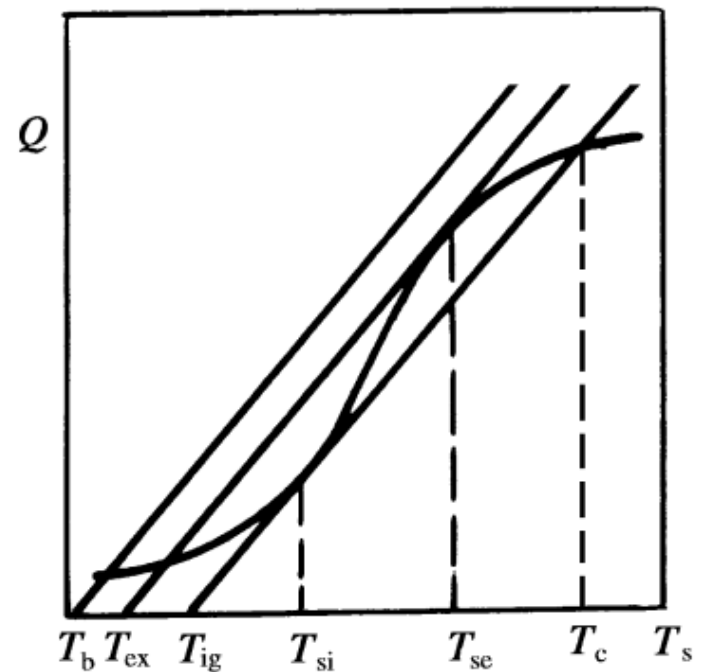
从工程的观点——流体在反应器中线速度的大小，确保所需的定态处于稳定状态。

在给定的空速下，床层薄，线速度必定较小，二者不能兼顾。必须从工程观点出发，首先确定必须的床层高度，以确保必要的线速度使催化剂颗粒的操作维持在所需的状态，以保证它的稳定性。

## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

当流体温度刚超过 $T_{ig}$ 时，催化剂颗粒温度会出现突跃而急剧升到 $T_c$ ，操作状态由下操作点跃升到上操作点，这种现象就称为“着火”现象。相应的流体温度 $T_{ig}$ 称为催化剂颗粒的**临界着火温度**。

当流体温度稍稍低于 $T_{ex}$ 时，催化剂颗粒即由上操作点下跌至下操作点，颗粒温度突然下降。这种现象称为“熄火”现象，对应的流体温度 $T_{ex}$ 称为催化剂颗粒的**临界熄火温度**。



催化剂的临界着火和熄火温度

## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

临界着火温度和临界熄火温度对于给定的化学反应取决于颗粒周围流体的浓度和它的流速，即可表示成：

$$T_{\text{ig}} = f(c_b, u)$$

$$T_{\text{ex}} = \varphi(c_b, u)$$

颗粒周围流体流动的线速度

着火温度

设反应动力学用幂函数形式表示，则反应放热速率为

$$Q_g = (-\Delta H)RV_P = (-\Delta H)k_s c_s^n V_P$$

## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

催化剂颗粒与周围流体间的移热速率

$$Q_r = ha(T_s - T_b)V_P$$

催化剂在临界着火条件下的特征符合以下两个条件（图9-6）

$$(Q_g)_{ig} = (Q_r)_{ig} \quad \left( \frac{dQ_g}{dT_s} \right)_{ig} = \left( \frac{dQ_r}{dT_s} \right)_{ig}$$

**在临界着火条件作简化假设：**离下操作点较近，离反应控制的极限状态较近，这时的催化剂颗粒表面浓度与流体主体浓度相差不大，颗粒表面浓度可用流体主体浓度代表，

$$Q_g = (-\Delta H)RV_P = (-\Delta H)k_s c_s^n V_P \rightarrow Q_g = (-\Delta H)k_s c_b^n V_P$$

## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

$$Q_r = ha(T_s - T_b)V_P$$

$$Q_g = (-\Delta H)k_s c_b^n V_P$$

分别对  $T_s$  求导，代入

$$\left(\frac{dQ_g}{dT_s}\right)_{ig} = \left(\frac{dQ_r}{dT_s}\right)_{ig}$$

$$(-\Delta H)c_b^n k_s \frac{E}{RT_s^2} = ha$$

$$(Q_g)_{ig} = (Q_r)_{ig}$$

$$T_{ig} = T_{si} - \frac{RT_{si}^2}{E}$$

$T_{si}$  为临界着火状态时的颗粒温度

## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

$T_{si}$ , 临界着火状态时的颗粒温度, 可由式 (9-13) 求得, 它的影响因素有

$$T_{si} = f[E, n(-\Delta H), a, u, c_b]$$

对一定的反应和催化剂颗粒, 它仅是流体浓度和流速的函数, 因而着火温度也仅与这些因素有关。

对于临界熄火状态, 接近于上操作点, 离扩散控制的极限状态较近, 可利用式 (9-3) 中的结果, 同样可导得临界熄火温度的关系式

$$T_{ex} = T_{se} - \Delta T_M$$

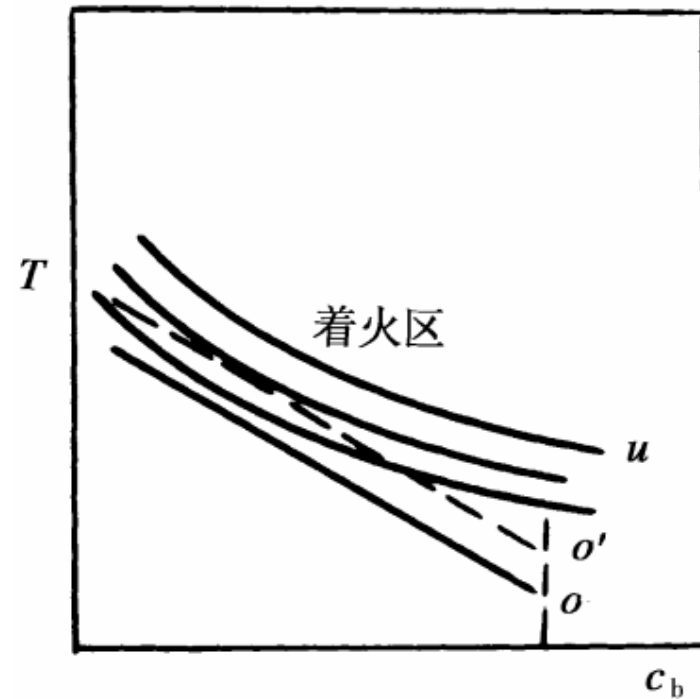
催化剂颗粒可能达到的最大温升

## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

### 不同流速时的临界着火线

催化剂颗粒周围流体的温度和浓度状态位于着火线的上方时，催化剂颗粒必定处于着火状态，在上操作点操作。如果它处于着火线的下方，则处于下操作点。

判别绝热操作固定床反应器的操作状态



绝热固定床催化反应器的着火条件

## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

### 绝热床催化反应器

#### 作物料衡算和热量衡算

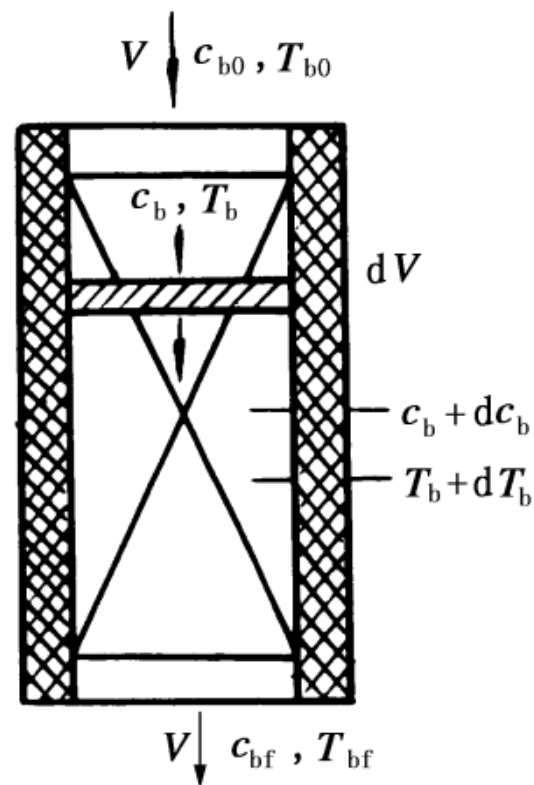
$$\left\{ \begin{array}{l} -v dc_b = R dV \\ v\rho c_p dT_b = (-\Delta H) R dV \end{array} \right.$$

$R$  —— 反应表观速率；

$v$  —— 反应物料体积流量；

$\rho$  —— 反应物料平均密度；


$c_p$  —— 反应物料平均比热容。




绝热固定床催化  
反应器的物料和热量衡算



## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件


$$dT_b = - \frac{(-\Delta H)}{\rho c_p} dc_b$$

在绝热反应器的进口到器内任一位置之间积分

$$T_b - T_{b0} = \frac{(-\Delta H)}{\rho c_p} (c_{b0} - c_b)$$


$T_{b0}$  —— 反应器进口流体温度；

$C_{b0}$  —— 反应器进口流体浓度。

令绝热温升为

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H) c_{b0}}{\rho c_p}$$


## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

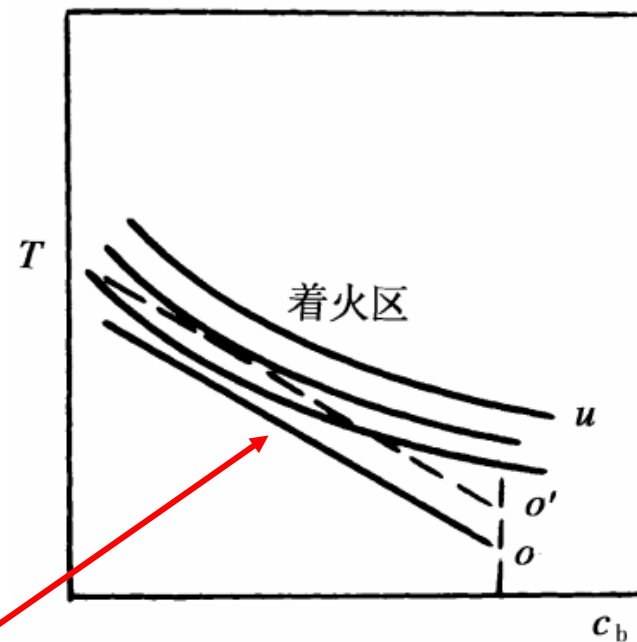
$$\rightarrow T_b = T_{b0} + \Delta T_{ad} \left( 1 - \frac{c_b}{c_{b0}} \right)$$

表示在绝热反应器中任一截面上的流体温度与其浓度之间的关系。

$T - c$

起点为反应器的进口状态  $(T_{b0}, c_{b0})$

斜率  $-\Delta T_{ad} / c_{b0}$

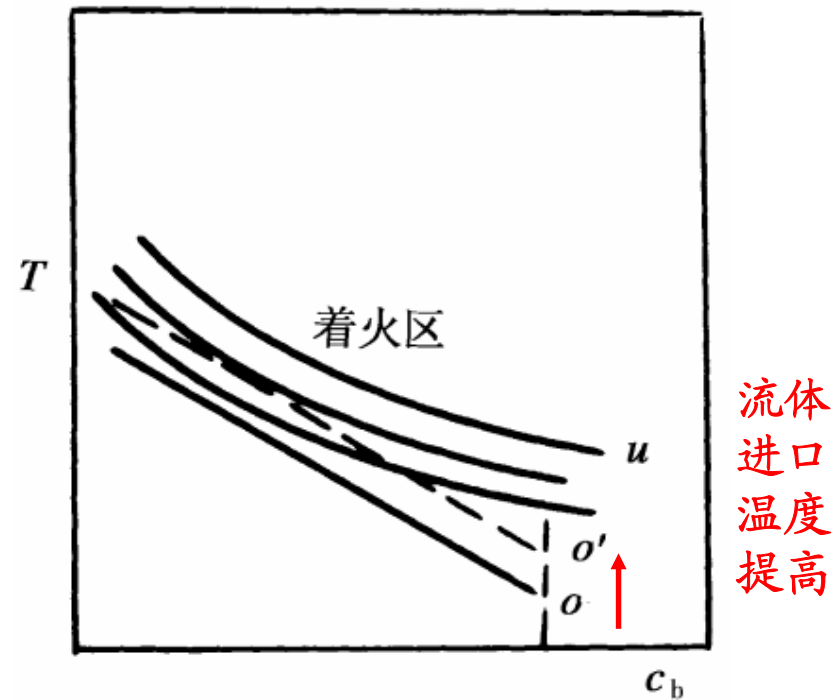


该直线表示绝热反应器内流体状态的轨线，也称绝热反应器的操作线。

## 9.2.3 临界着火条件与临界熄火条件

绝热固定床反应器内催化剂颗粒操作状态的突变现象

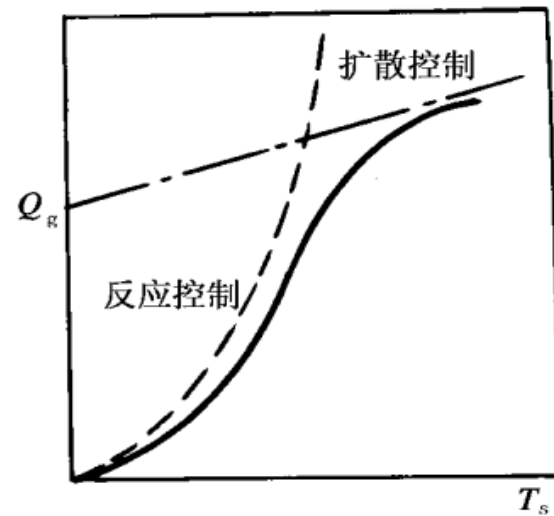
同初始物料的温度、温度状况以及由物系性质决定的绝热温升大小有关，还取决于反应器内流体的线速度



绝热固定床催化反应器的着火条件

## 9.2.4 在上操作点时的催化剂颗粒温度

催化剂颗粒或者反应器状态处于上操作点是否对化学反应有利，完全取决于化学反应动力学的特征。



在下操作点时，催化剂颗粒温度和周围流体温度相差无几。但在上操作点时，两者可相差很大的数值。

催化剂颗粒的表面温度是不能直接被测量得知的，只能按催化剂颗粒与流体间极限温差予以估计。

## 9.2.4 在上操作点时的催化剂颗粒温度

进行气固相催化反应的单个颗粒，在定态条件下，颗粒表面反应释放的热量必等于颗粒传给周围流体的热量，

$$(-\Delta H)R = ha(T_s - T_b)$$

在上操作点时，过程处于传质控制阶段，因而表观反应速率等于极限传质速率

$$R = k_g ac_b$$

催化剂颗粒的最大温升

$$\Delta T_M = (T_s - T_b)_{\max} = \frac{k_{\text{gr}}}{h} (-\Delta H) c_b$$

## 9.2.4 在上操作点时的催化剂颗粒温度

传热和传质是同一流动条件下的结果，因此按传质和传热类似律，由传质因子 $j_D$ 与传热因子 $j_H$ 与 $Re$ 数的函数式可得

$$\left. \begin{aligned} J_D &= \frac{k_g \rho}{G} (Sc)^{2/3} = f(Re) \\ J_H &= \frac{h}{G \cdot c_p} (Pr)^{2/3} = f(Re) \end{aligned} \right\} \frac{k_g}{h} = \frac{1}{\rho c_p} \left( \frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3}$$

$Pr$  —— Prandtl 准数(  $= \frac{c_p \mu}{\lambda}$  ) ;

$Sc$  —— Schmidt 准数(  $= \frac{\mu}{\rho D}$  ) ;

$\mu$  —— 流体粘度 ;

$D$  —— 流体中反应组分的分子扩散系数 ;

$\lambda$  —— 流体的导热系数。

## 9.2.4 在上操作点时的催化剂颗粒温度

$$\frac{k_g}{h} = \frac{1}{\rho c_p} \left( \frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3}$$

↓ 代入

$$\Delta T_M = (T_s - T_b)_{\max} = \frac{k_g}{h} (-\Delta H) c_b$$

令催化剂颗粒绝热温升为  $\Delta T_{\text{ad}} = \frac{(-\Delta H) c_b}{\rho c_p}$

在上操作点时，催化剂颗粒温度与流体温度之间的差值大小仅与物系性质有关。

$$\Delta T_M = \Delta T_{\text{ad}} \left( \frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3}$$

对于气固反应系统，因为它的物性准数  $Pr$  和  $Sc$  的值都很接近于 1，所以它的温差几乎等于物系的绝热温升。

## 9.3 连续搅拌釜式反应器的热稳定性

### 9.3.1 全混釜的热平衡条件

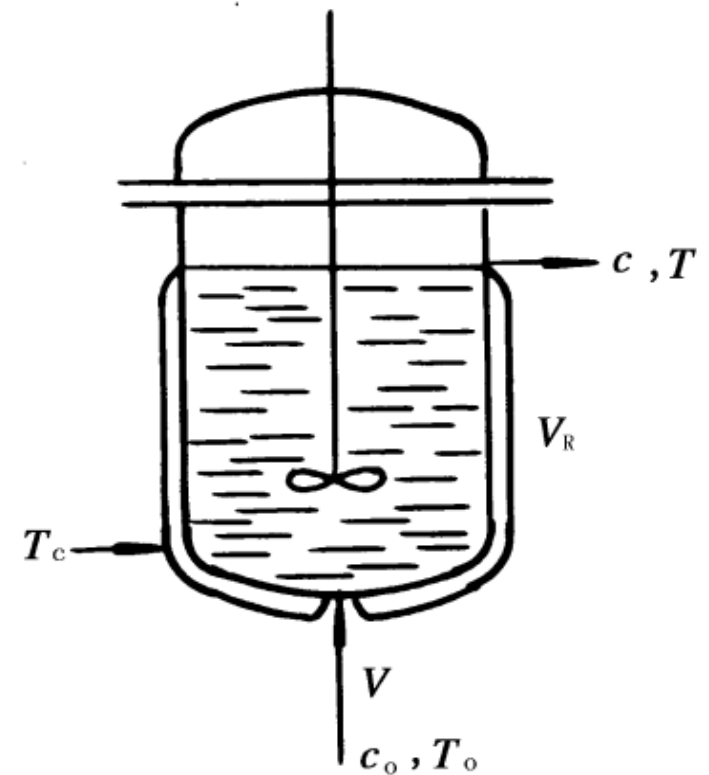
一级不可逆均相放热反应



对组分 A 作物料衡算

$$vc_{AO} = vc_{Af} + V_R kc_{Af}$$

$$c_{Af} = \frac{c_{AO}}{1 + k\tau}$$



连续釜式反应器示意图



## 9.3.1 全混釜的热平衡条件

反应过程的放热速率

$$Q_g = (-\Delta H) k c_{Af} V_R = \frac{(-\Delta H) k_0 c_{Af} V_R \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{1 + k_0 \tau \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

$$c_{Af} = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau}$$

$Q_g$  —— 反应放热速率；

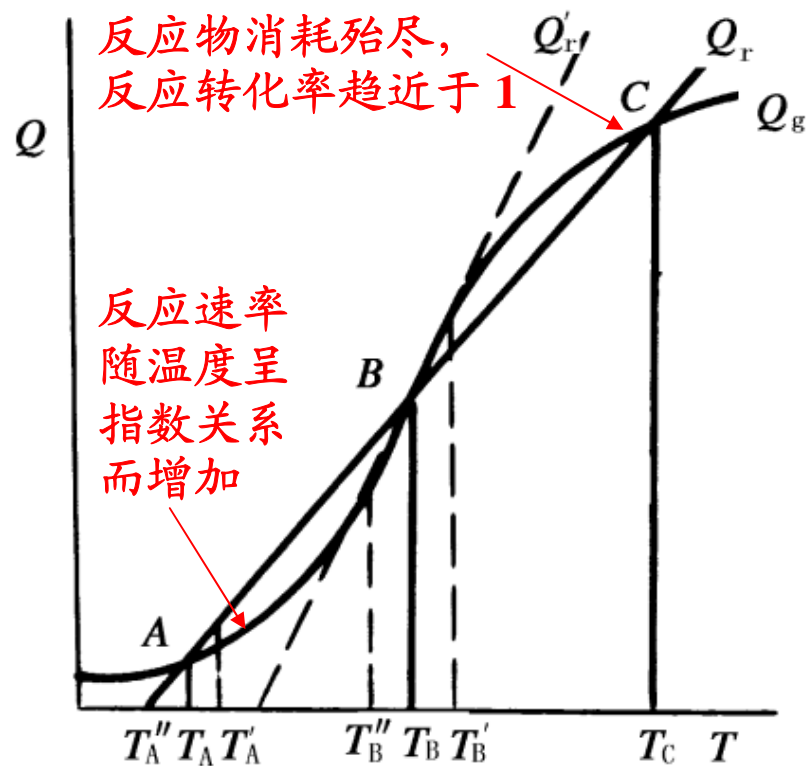
$(-\Delta H)$  —— 反应热效应。

表示了放热速率  $Q_g$  与反应温度  $T$  之间的关系。

## 9.3.1 全混釜的热平衡条件

反应速率常数与温度呈指数函数关系，放热速率  $Q_g$  随反应温度的变化呈 S 形曲线，

前半部分属低转化率区，后半部分是高转化率区。



全混釜中的  $Q \sim T$  关系

## 9.3.1 全混釜的热平衡条件

反应器的移热速率为通过器壁传热量与反应物流体热焓变化带走的热量之和，

$$Q_r = UA(T - T_c) + v\rho c_p(T - T_0)$$

$Q_r$  —— 移热速率；

$A$  —— 传热面积；

$U$  —— 反应器壁总传热系数。

略去反应过程中反应混合物密度、粘度、比热等物性参数随温度的变化，同时为简化讨论，设  $T_0 = T_c$ ，

$$Q_r = (UA + v\rho c_p)(T - T_c)$$

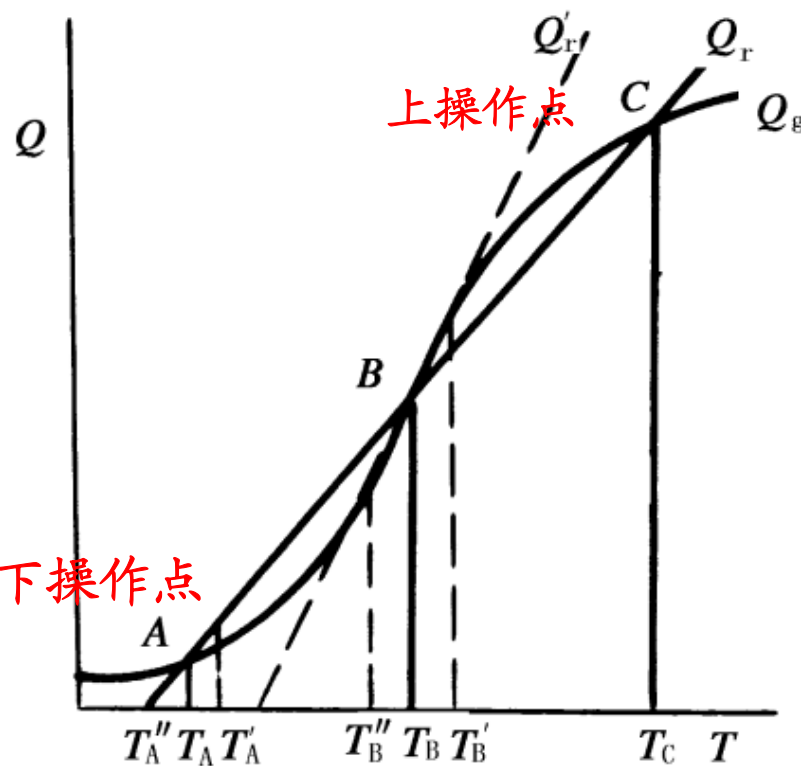
## 9.3.2 全混釜反应器的热稳定性

### 反应器的多态现象

在同样操作条件下，反应器内可能出现三种不同的操作温度  $T_A$ 、 $T_B$  和  $T_C$ ，在数学上称为多解。

A, C 点是稳定的定态操作点

B 点不具有热自衡能力，是不稳定的定态操作点。



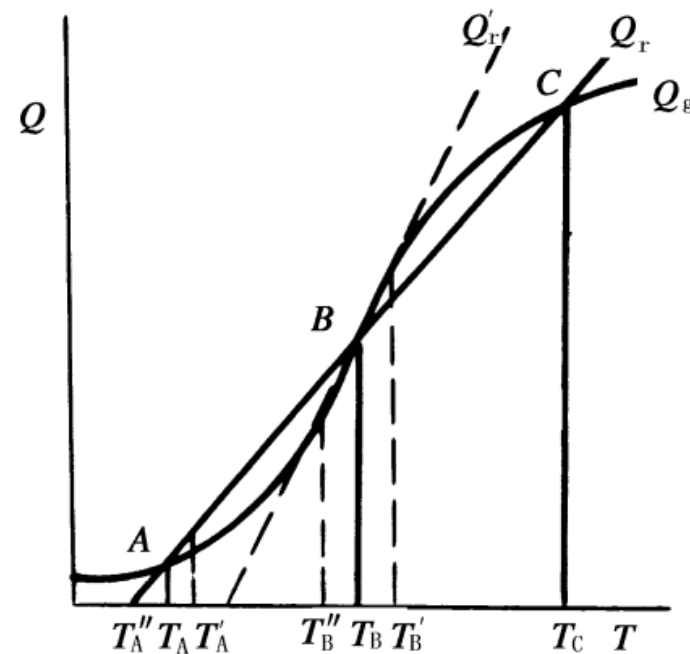
全混釜中的  $Q \sim T$  关系

## 9.3.2 全混釜反应器的热稳定性

A 为下操作点，相应于低转化率；C 为上操作点，相应于高转化率。

全混釜的热稳定条件

$$\frac{dQ_{\text{g}}}{dT} < \frac{dQ_{\text{r}}}{dT}$$

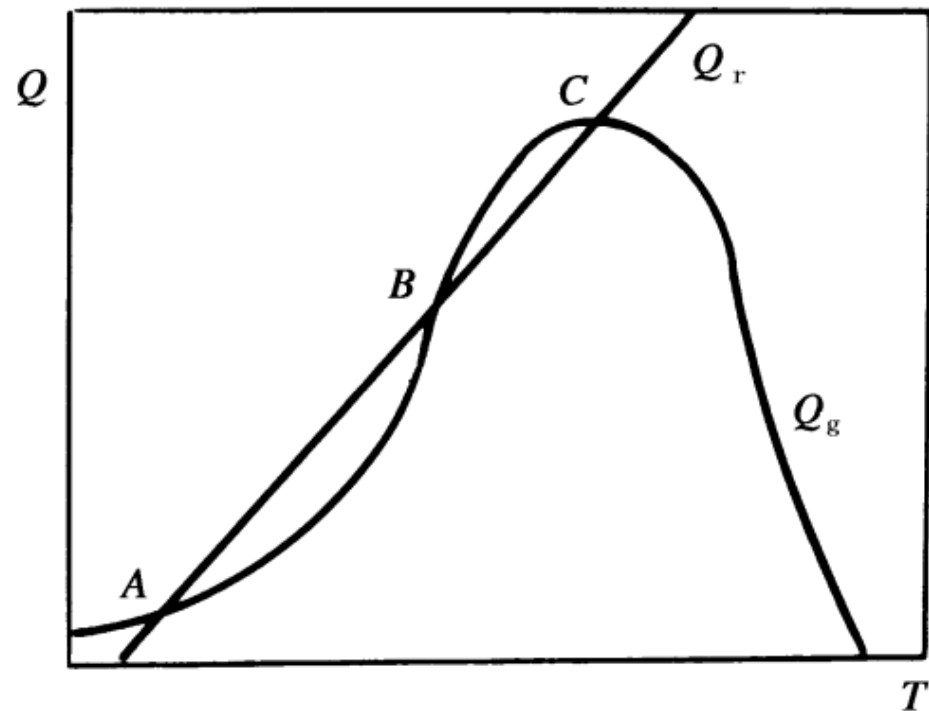


全混釜中的  $Q \sim T$  关系

## 9.3.2 全混釜反应器的热稳定性

### 可逆放热反应

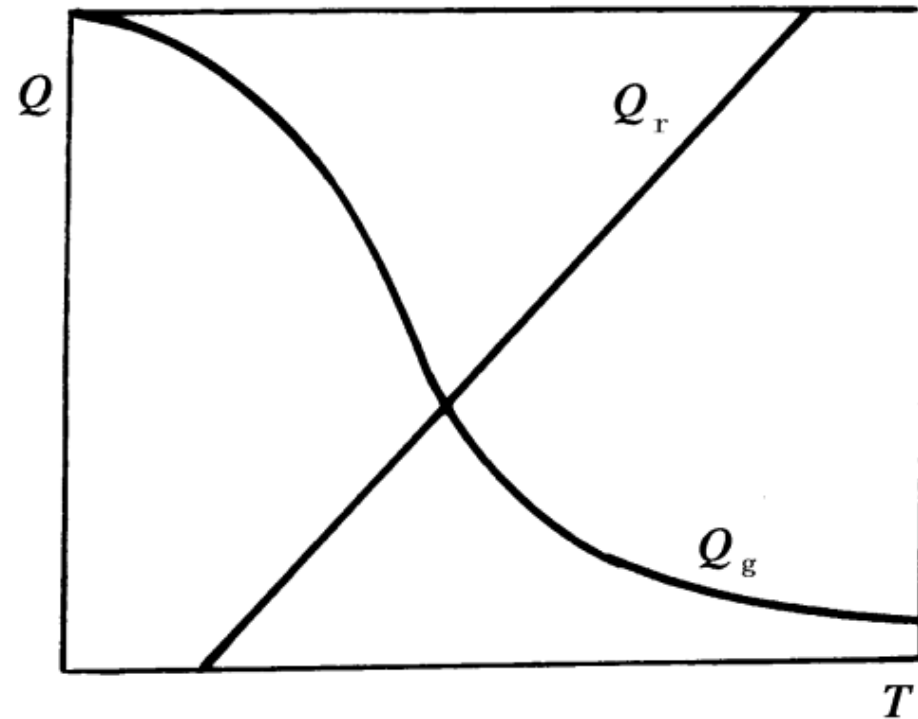
由于受化学平衡的限制，放热速率曲线有一极大值。



可逆放热反应的放热曲线

## 9.3.2 全混釜反应器的热稳定性

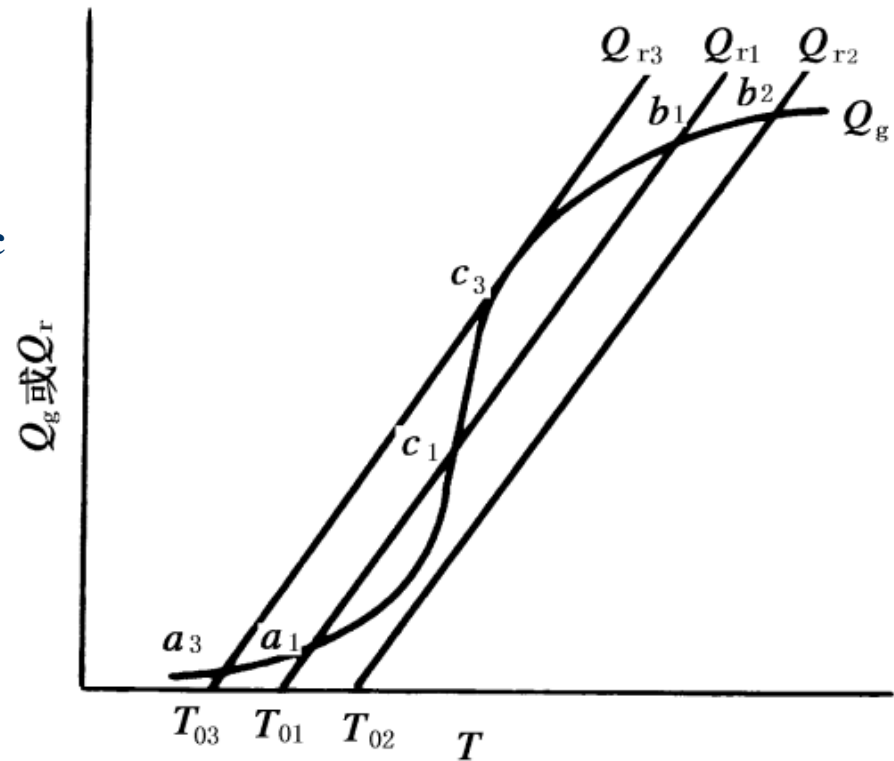
定态为唯一的，不存在多态。由于供热曲线的斜率永远大于吸热曲线的最大斜率，所以总是热稳定的。



吸热反应的定态点

## 9.3.3 操作参数对热稳定性的影响

改变全混流反应器的操作参数，如进料流量 $v$ 、进料温度 $T_0$ 、冷却介质温度 $T_c$ 与传热系数 $U$ 等都会对热稳定性产生影响。



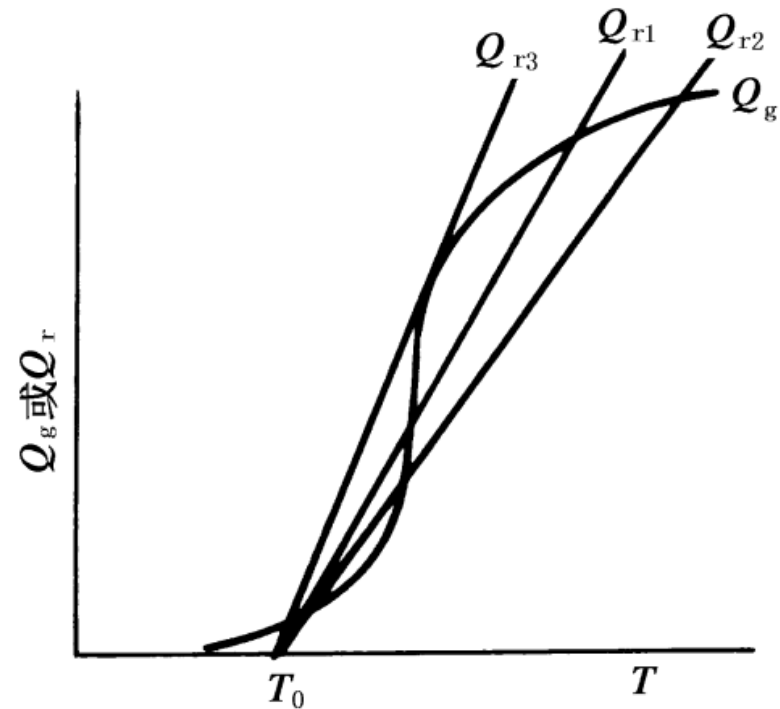
进料温度对全混釜反应器热稳定性的影响



## 9.3.3 操作参数对热稳定性的影响

增大进料体积流量,  $Q_r$   
直线的斜率增大

冷却介质温度  $T_c$  降低,  
传热面积  $A$  及传热系数  $U$  增  
大, 都会增大移热速率, 但超  
过一定的限度, 将使全混釜反  
应器处于低温稳定状态。为了  
使反应器稳定操作, 必须采取  
有效措施, 如采用尽可能小的  
传热温差。



加料流率对全混釜反应器热稳定性影响

## 9.3.4 最大允许温差

$$Q_g = (-\Delta H) k c_{Af} V_R = \frac{(-\Delta H) k_0 c_{Af} V_R \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{1 + k_0 \tau \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

$$Q_r = (UA + v\rho c_p)(T - T_c)$$

对温度求导后代入

$$\frac{dQ_g}{dT} < \frac{dQ_r}{dT} \longrightarrow \Delta T_{\max} = (T - T_c)_{\max} = \frac{RT^2 c_{AO}}{E} c_{Af}$$

全混釜的最大允许温差

## 9.3.4 最大允许温差

反应器所需具有的最小传热面积

$$Q_r = (UA + v\rho c_p)(T - T_c)$$

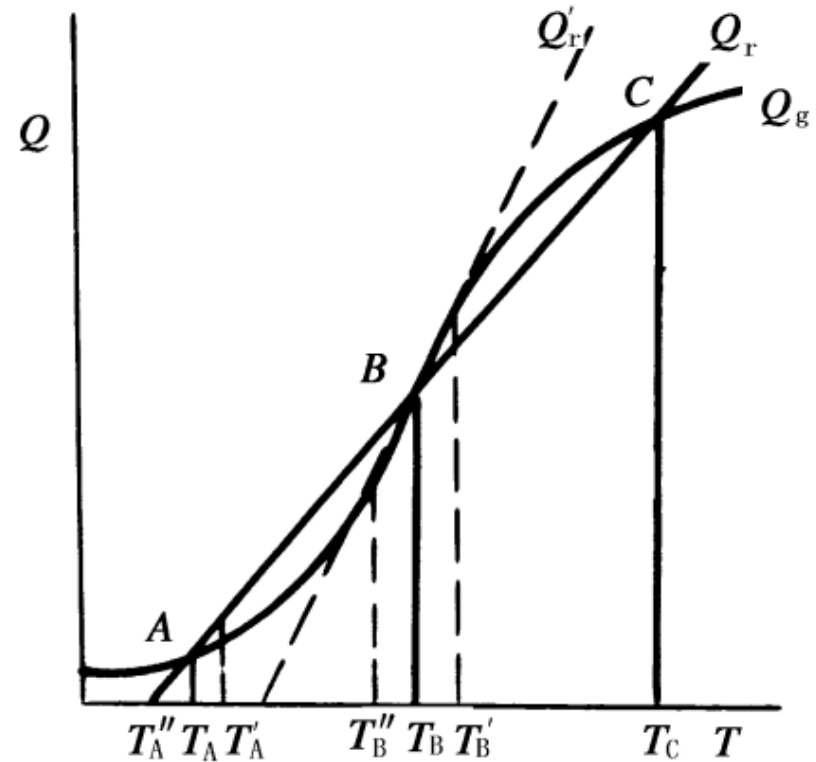
$$A_{\min} = \frac{Q_g}{U\Delta T_{\max}} - \frac{v\rho c_p}{U} = \frac{(-\Delta H)kc_{Af}V_R}{U\Delta T_{\max}} - \frac{v\rho c_p}{U}$$

最大允许温差决定了全混釜反应器的冷却介质温度条件和控制要求。最小传热面积则决定了全混釜反应器中传热面积的设置要求。

## 9.3.4 最大允许温差

中等转化率(B点操作)

用于进行强放热反应的反应器，其冷却介质必须保持在较高温度。



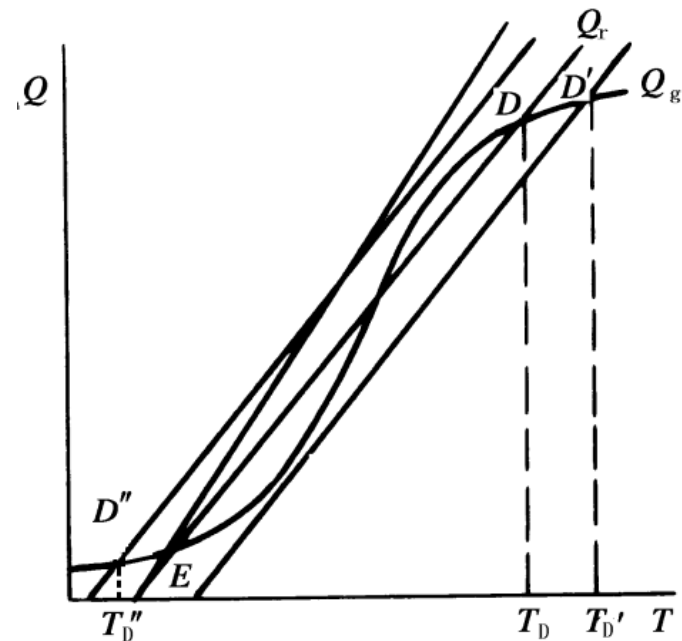
全混釜中的  $Q \sim T$  关系

## 9.3.5 全混釜的参数灵敏性

在给定的工艺条件下，主要的调节参数是冷却介质温度 $T_c$ 。

**D点操作：**如果对 $T_c$ 作微小的下行调节，此时移热线将向左平移，交放热线于 $D''$ 点，即到下操作点，相应的温度为 $T_D''$ 。温度发生剧烈下降，反应结果从高转化率变为低转化率。——“**熄火**”（显示出很强的灵敏性）

**E点附近**也会发生同样的现象。冷却介质温度的微小上升、传热系数 $U$ 的微小下降，将使操作点急剧移动，温度剧升，此即称为“**飞温**”。



全混釜的“熄火”与“飞温”

## 9.3.6 全混釜的可控性

全混釜反应器内由于物料的剧烈混合——同时发生升温或降温——原则上不致发生局部温度过高或过低的现象。

如果反应物系的热容较大，如反应物系为液体，那末温度的升降就比较迟缓而易于调节和控制。对于这样的反应器，设计时可不必一定要满足热稳定条件，可以利用简单的手控或自控装置完全可能实现闭环稳定。

调节过于滞后，仍然会出现失控现象，造成飞温或熄火。

## 例9-1

一个一级不可逆放热反应  $A \longrightarrow P$

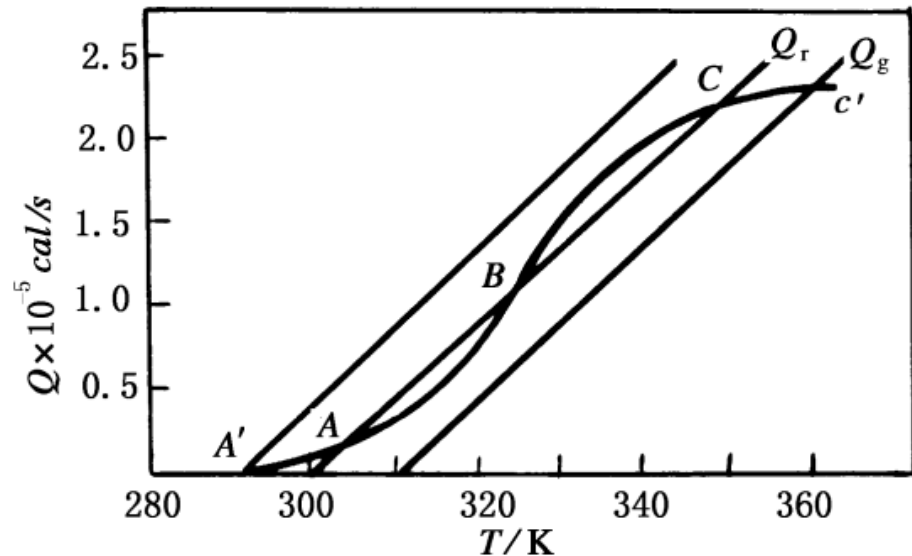
在一容积为  $10m^3$  的全混反应釜反应器中进行。进料反应物浓度  $c_{A0} = 5kmol/m^3$ ，进料流量  $v = 90^{-2}m^3/s$ ，假定溶液的密度和比热在整个反应过程中不变，试计算在绝热情况下当进料温度分别为  $290K$ 、 $300K$  和  $310K$  时反应器所能达到稳定状态的反应温度和转化率。已知反应热  $(-\Delta H) = 1.998 \times 10^4 J/mol$ ，反应速率常数为  $k = 1013 \exp(-12000/T)$ ，溶液密度  $\rho = 850kg/m^3$ ，比热  $c_p = 2199 J/(kg \cdot K)$ 。

## 例9-1

可用定态图解法求稳定态的反应温度

$$Q_g = \frac{(-\Delta H) V k c_{A0}}{1 + k\tau}$$
$$= \frac{9.99 \times 10^{21} \exp\left(-\frac{12\,000}{T}\right)}{1 + 10^{16} \exp\left(-\frac{12\,000}{T}\right)}$$

$$Q_r = v \rho c_p (T - T_0)$$
$$= 18\,692 (T - T_0)$$





## 9.4 管式固定床反应器的热稳定性

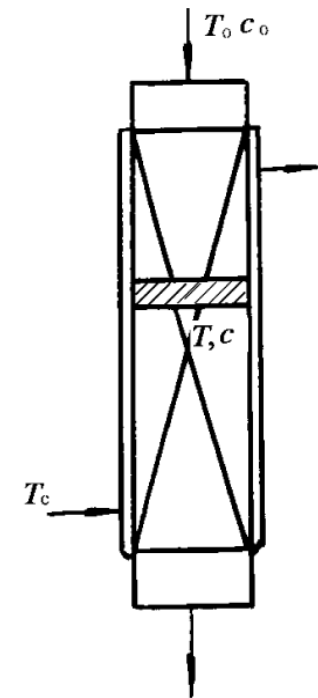
### 9.4.1 管式固定床反应器的热稳定条件 放热催化反应

假设:

\*流体通过床层时由自身温升所吸收的反应热较小,可忽略不计。

\*热量主要由间壁冷却移走。

\*同时忽略在床层径向的浓度和温度分布以及催化剂颗粒表面和流体之间的差异。



管式固定床反应器的热量衡算

## 9.4.1 管式固定床反应器的热稳定条件

取反应器内的一个微元作热量衡算

$$\text{反应放热速率 } Q_g = (-\Delta H)(1 - \epsilon_b)kc^n \Delta V_r \quad (10-38)$$

$$\text{微元通过器壁移热速率 } Q_r = Ua_t \Delta V_r (T - T_c) \quad (10-39)$$

$\epsilon_b$  ——床层空隙率；

$\Delta V_r$  ——催化剂床层微元体积；

$a_t$  ——反应器的传热比表面积；

$U$  ——反应器管壁总传热系数；

$T_c$  ——管外冷却介质温度。

$$\text{热平衡方程 } Q_g = Q_r \quad (10-40)$$

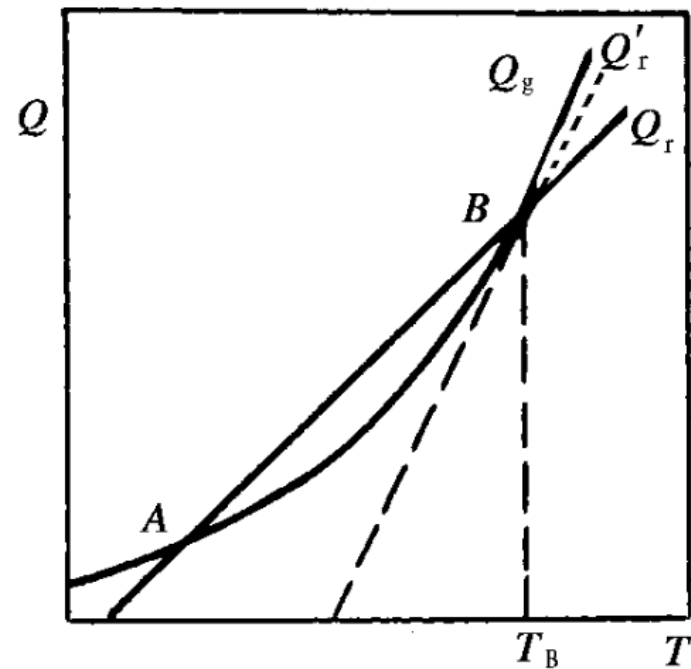
## 9.4.1 管式固定床反应器的热稳定条件

假设微元中反应物浓度不变

定态点 A 是稳定的，  
定态点 B 是不稳定的

定态稳定所需满足的条件

$$\frac{dQ_{sg}}{dT} < \frac{dQ_r}{dT}$$

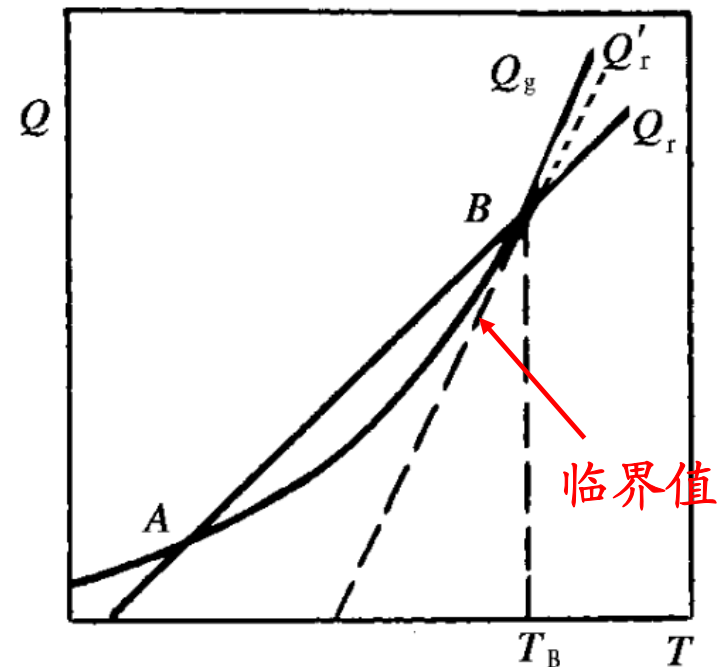


管式固定床反应器的热稳定性

## 9.4.2 最大允许管径和最大允许温差

### B点操作

在增大移热速率线斜率的同时增大管外冷却介质的温度



管式固定床反应器的热稳定性

## 9.4.2 最大允许管径和最大允许温差

增大移热速率线的斜率

$$Q_r = Ua_t \Delta V_r (T - T_c)$$

对一定的反应器体积只能增加管壁的传热系数或反应器比表面积的措施。最有调节余地的是反应器的传热比表面积  $a_t$ 。

$$Q_g = (-\Delta H)(1 - \epsilon_b)kc^n \Delta V_r$$

$$Q_r = Ua_t \Delta V_r (T - T_c)$$

对T  
求导

$$\frac{dQ_g}{dT} = (-\Delta H)(1 - \epsilon_b)\Delta V_r kc^n \frac{E}{RT^2}$$

$$\frac{dQ_r}{dT} = Ua_t \Delta V_r$$

## 9.4.2 最大允许管径和最大允许温差

结合  $\frac{dQ_g}{dT} < \frac{dQ_r}{dT}$

临界反应器比表面积

$$(a_t)_{\min} = \frac{1}{U} \cdot \frac{Q_g}{\Delta V_r} \cdot \frac{E}{RT^2}$$

对圆管形反应器，反应器比表面积的大小直接取决于管径的大小

$$a_t = \frac{4}{D_t}$$

反应管的直径

## 9.4.2 最大允许管径和最大允许温差

最大允许的反应管直径

$$(D_t)_{\max} = 4U \left( \frac{Q_g}{\Delta V_r} \right)^{-1} \frac{RT^2}{E}$$

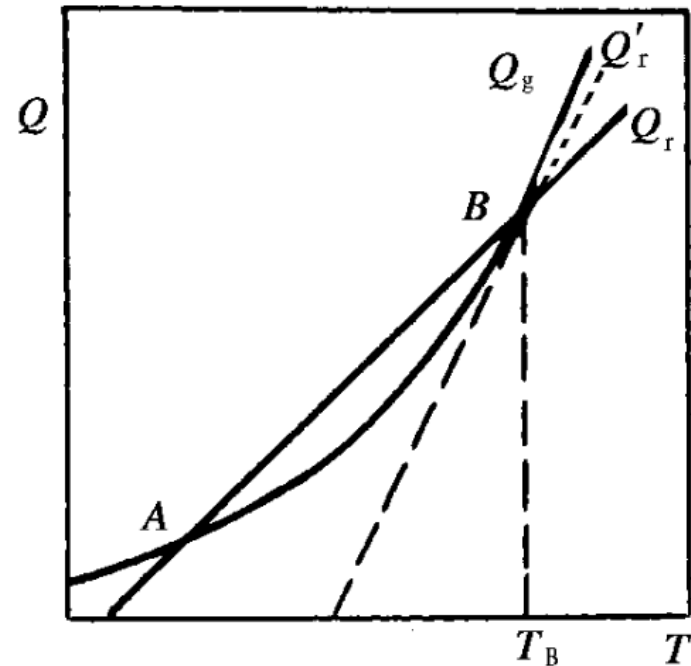
在管式固定床反应器内进行的反应，其放热愈强，反应器中的传热问题愈严重，反应管直径也要求愈小。强放热的气固催化反应往往采用列管式反应器。

换热式固定床反应器中强放热反应的重要标志是单位反应器体积的放热速率。

## 9.4.2 最大允许管径和最大允许温差

同一个操作条件可能有两种不同的定常状态

对于化学反应器中的传热过程，传热条件不能任意选择，必须采用很大的  $Ua_t$  和较小的温差，否则就不能满足热稳定条件。



管式固定床反应器的热稳定性



## 9.4.2 最大允许管径和最大允许温差

反应器的传热过程和一般传热问题的根本差别：

反应器内的化学反应与传热过程的相互交联，这种相互作用的具体表现就是定态稳定条件对传热措施的限制作用。

$$\text{反应放热速率 } Q_g = (-\Delta H)(1 - \epsilon_b)kc^n \Delta V_r$$

$$\text{微元通过器壁移热速率 } Q_r = Ua_t \Delta V_r (T - T_c)$$

$$\text{热平衡方程 } Q_g = Q_r$$

$$\text{定态稳定所需满足的条件 } \frac{dQ_g}{dT} < \frac{dQ_r}{dT}$$

## 9.4.2 最大允许管径和最大允许温差

最大允许温差

$$\Delta T_{\max} = (T - T_c)_{\max} = \frac{RT^2}{E}$$

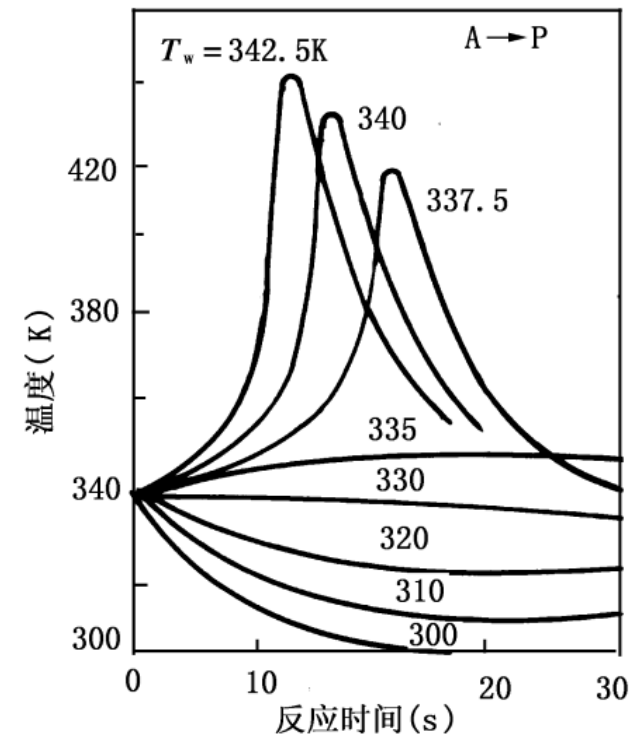
相应的最小允许的冷却介质温度

$$T_{c, \min} = T - \frac{RT^2}{E}$$

对一个高温条件下进行的强放热反应，必须采用高温的介质作为冷却剂。

## 9.4.3 管式催化反应器的灵敏性

管式固定床反应器即使满足了热稳定条件，它仍然可能有较大的参数灵敏性。进料温度、进口浓度和冷却介质温度等仍然可能对反应器内的温度，特别是对热点温度有较大的影响。



列管固定床反应器的参数灵敏性

## 例 9-2

苯氧化制顺丁烯二酸酐的反应在一列管式固定床反应器中进行。反应温度为 $400^{\circ}\text{C}$ ，如果管径选用 $20\text{mm}$ 的管子，问该反应器最大能够承受的放热强度为多少？已知反应活化能 $E=1.46 \times 10^5\text{J/mol}$ ，管壁传热系数 $U=122\text{kJ}/(\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{h})$ 。

$$(D_t)_{\max} = 4U \left( \frac{Q_g}{\Delta V_r} \right)^{-1} \frac{RT^2}{E}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{Q_g}{V_r} \right)_{\max} &= \frac{4U}{D_t} \cdot \frac{RT^2}{E} = \frac{4 \times 122}{0.02} \times \frac{8.31(400 + 273)^2}{1.46 \times 10^5} \\ &= 6.29 \times 10^5 \text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}) \end{aligned}$$

## 9.4.4 热反馈与整体稳定性

**局部稳定性** 单个催化剂的颗粒或是反应器中的一个微元

**整体的热稳定性** 整体反应器

局部的不稳定状态不一定会波及整个反应器的操作状态。

热反馈——沿反应器的轴向存在着一个反向的热传递过程

反应器整体热稳定性现象的前提是热反馈作用的存在。返混、催化剂颗粒的导热作用、流体的导热以及反应器管壁的热传导等都是热反馈因素。

## 9.4.4 热反馈与整体稳定性

反应器整体的不稳定状态是反应器正常操作所不允许的。

### 局部不稳定

气固催化反应过程，局部的不稳定往往也是不允许的。

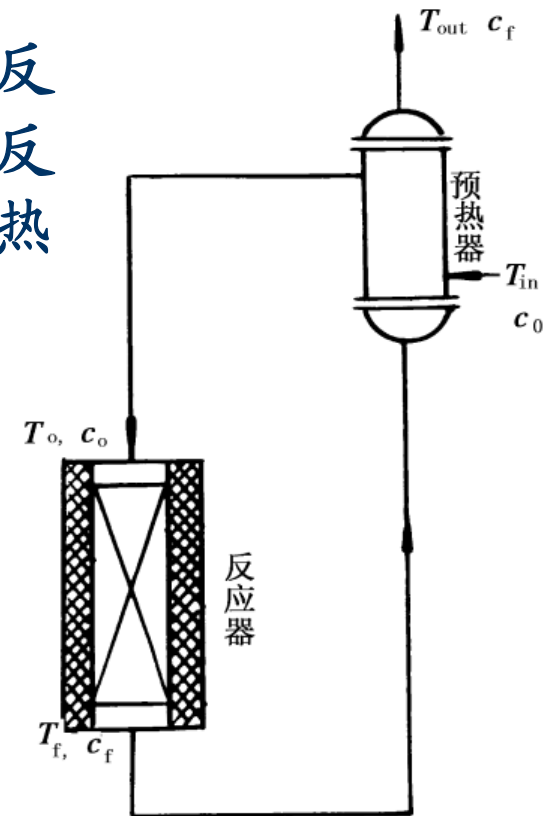
一方面是因为某一局部处于不稳定状态，则在外界扰动影响时它可能到上操作点操作，此时催化剂颗粒温度会有很大程度的提高，就要危及反应的结果，甚至烧毁催化剂和反应设备；

另一方面，催化剂颗粒或流体之间都有相当程度的热反馈作用存在，因此一旦局部有了问题就很可能波及整个反应器的操作。

## 9.5 化学反应系统的传热问题

自热式固定床反应器是绝热固定床反应器的一种特殊操作形式。利用已吸收反应热量而升至较高温度的产物流体去预热冷的原料流体。

优点：把原料的预热和产物的冷却过程耦合为一体，从而达到提高能量利用水平。



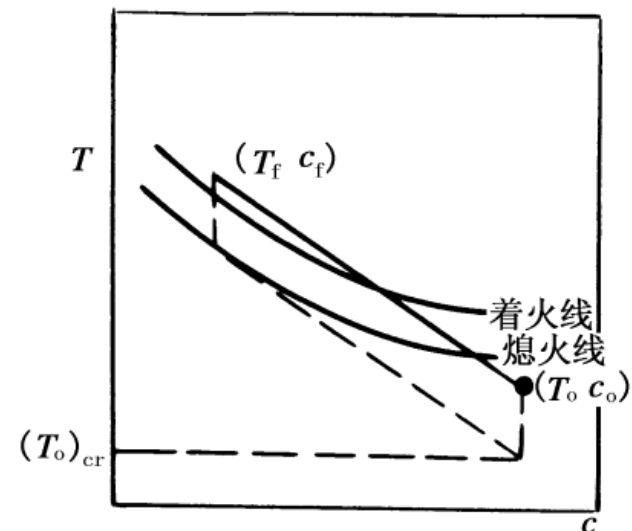
自热固定床反应器流程图

## 9.5 化学反应系统的传热问题

如果原料预热所需热量与反应释放热量较为相近，只需稍加调整就能达到热量平衡，实现自热操作。

如果二者相差甚远，则仍需附加大量的热交换面积，而反应系统的控制要求却大大提高，此时采用自热式操作利少弊多。

反应器进口温度降到某一临界值  $(T_0)_{cr}$  以下整个反应器将处于熄火状态。



绝热固定床催化反应器的临界进口温度

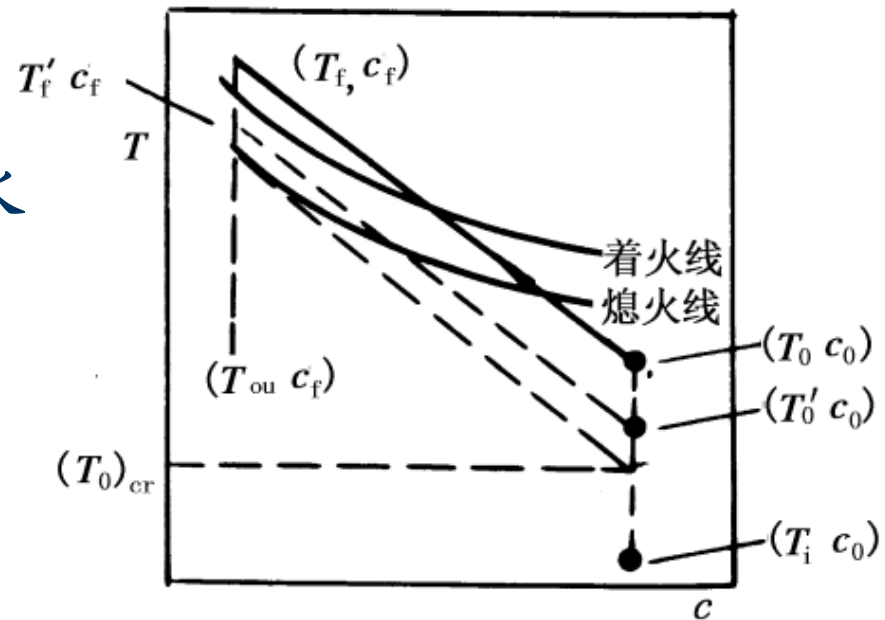


## 9.5 化学反应系统的传热问题

将绝热反应器改为自热操作

结果导致整个反应器熄火

预热器把反应器进口和出口联系起来，从而出现了一种新的恶性循环。这里的预热器起着热反馈的作用。



自热固定床反应器的熄火现象

## 9.6 本章小结

(1) 传热过程和放热反应同时进行而发生相互交联时，出现热稳定性问题。热稳定性同样有尺度之分催化剂颗粒的热稳定性和反应器的热稳定性。

(2) 放热反应中，由于放热曲线的非线性和移热线的线性关系，造成催化剂颗粒和反应器的多态操作问题，即有稳定操作态和不稳定操作态，同时出现着火和熄火现象。着火和熄火现象的典型特征是转变的突变性和滞后性。突变性的含义是没有中间状态，从某一温度突变为另一温度，上升称为着火；下降称为熄火。滞后性的含义是在某个温度着火，则在比该温度低的温度下才熄火。

## 9.6 本章小结

(3) 放热反应时，定态温度有稳定和不稳定之分。对于可控性强的过程，可以在不稳定的定态下操作，借助于人工或自动调节实现闭环稳定。对于可控性差的过程，必须设计成开环稳定，即需用小温差、大传热系数和大冷却面积的冷却方案。冷却温差必须小于某极限值。

(4) 反应放热强弱的判据因问题而异。对于颗粒尺度的稳定性，放热强弱的判据为绝热温升。对于管式反应器，放热强弱的标志是单位反应体积的放热量。

