

第八章 气固催化反应过程的传递现象

热质传递:物质的传递,热量的传递

在多孔性催化剂上进行的气固催化反应过程,一般需要经历下列几个步骤:

- (1) 反应物从气流主体扩散到催化剂颗粒的外表面;
- (2) 反应物从颗粒的外表面经催化剂颗粒的内孔扩散到颗粒的内表面;
- (3) 反应物在颗粒内表面上进行化学反应;
- (4) 反应产物从内孔深处向孔口逆向扩散;
- (5) 反应产物从催化剂外表面扩散返回气流主体。

在气固相催化反应过程中存在着质量传递过程,按其质量传递性质依次是外部传递过程和内部传递过程,它的起因是气流主体和催化剂外表面和内表面之间存在浓度差。

气固催化反应必然伴随热效应:对放热反应,反应热释放在催化剂表面上;对吸热反应,则自催化剂表面上吸收热量,由此造成催化剂表面和气流主体之间的温度差,其值不但取决于放热速率,也与外部传热速率和内部传热速率有关。

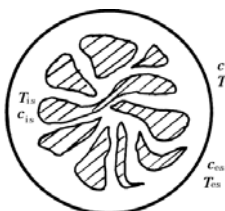
气固催化反应的传递过程存在两种不同的尺度:

- (1) 微团尺度的传递。(如颗粒尺度的内外传递过程)
- (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。

8.1 气固催化反应过程的研究方法

三种不同的温度和浓度:

流体主体的温度 T_b 、催化剂颗粒外表面上温度 T_{es} 和催化剂颗粒内表面上的温度 T_{is} ; 以及流体主体中的浓度 c_b 、催化剂颗粒外表面上的浓度 c_{es} 和催化剂颗粒内孔表面上的浓度 c_{is} 。



只有当内、外传递的阻力降低到很低以致可以忽略不计时,上述三个温度和浓度才会趋于一致。

$$c_b \approx c_{es} \approx c_{is}$$

$$T_b \approx T_{es} \approx T_{is}$$

反应本征动力学关系式不会受热质传递影响而发生变化。反应的本征动力学方程仍以函数形式表示:

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

已知反应场所的浓度 c_{is} 和温度 T_{is} , 则反应速率同均相反应过程一样:

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

通常采用二种处理方法：A.效率因子法 B.表观动力学法

A.效率因子法

在实验室装置中，若采取足够有效的措施，使内、外扩散阻力降至很低，而使 $c_b \approx c_{es} \approx c_{is}$, $T_b \approx T_{es} \approx T_{is}$ ，则就可通过改变主体温度 T_b 和浓度 c_b ，实验测定获得反应的本征动力学规律，其反应速率为：

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

反应的选择率

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

通常以可实测的流体主体温度 T_b 和浓度 c_b 代替真正反应场所的 T_{is} 和 c_{is} 进行计算。

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

$$\beta = \eta_\beta \cdot \varphi(T_b, c_b)$$

效率因子法的实质：以反应本征动力学为基础，动力学参数就是本征动力学参数，通过理论和实验的研究以确定在实际应用条件下有关的效率因子。

B.表观动力学法

设法模拟实际反应条件，通过实验测定，直接以气流主体温度 T_b 和浓度 c_b 关联得出非均相反应过程动力学方程。由此获得的动力学为反应的表观动力学。

表观动力学根据尺度的不同，又可分为颗粒表观动力学和床层表观动力学。

在实测的条件下，将外扩散阻力降至很低，此时 $T_b \approx T_{es}$, $c_b \approx c_{es}$ ，测得的即为催化剂颗粒表观动力学。用 R 表示表观反应速率，则颗粒表观动力学为：

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

相应的颗粒表观选择率

$$\beta_{ob} = \Phi_1(T_{es}, c_{es})$$

颗粒表观动力学是反应的本征动力学和内扩散动力学的综合表达。直接模拟反应条件，测取床层反应速率和选择率的规律，则床层表观动力学为：

$$R = G_2(T_b, c_b) \quad \beta_{ob} = \Phi_2(T_b, c_b)$$

效率因子法和表观动力学法的基本共同点：都是力图将反应速率和选择率表达成以实际测量的气流主体温度 T_b 和气流主体浓度 c_b 的函数。两种方法可以统称为非均相反应的拟均相化。

两种方法的根本区别：效率因子法以反应的本征动力学作为基础，它的动力学参数——反应级数 n 和活化能 E 均为本征动力学参数，而将传递过程的影响都归纳在效率因子 η 中以作修正。效率因子 η 的大小显示传递过程对反应结果影响的大小。

表观动力学方法则不作上述这样的区分，它将传递过程的影响归纳在表观动力学参数中，因而分别称之为表观反应级数 n_{ob} 和表观反应活化能 E_{ob} 。

8.2 等温条件下的催化剂颗粒外部传质过程

假设：反应热效应很小，催化剂内外表面温度和气流主体温度基本相等，

$$T_b \approx T_{es} \approx T_{is}$$

整个催化剂颗粒内部浓度与颗粒外表面浓度相等

$$C_{es} \approx C_{is}$$

假定在催化剂颗粒内发生的是单组分不可逆反应



本征反应速率方程式

$$(-r_A) = k \cdot c_{is}^n = k \cdot c_{es}^n$$

8.2.1 反应速率和传质速率

气固相催化反应的外扩散过程特征：反应物 A 由气相主体扩散到催化剂颗粒的外表面；在催化剂颗粒外表面上进行化学反应。（二个过程都属速率方程）

对颗粒外部的传质速率 N

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

颗粒催化剂外表面上的化学反应速率

$$(-r_A) = k \cdot c_{is}^n = k \cdot c_{es}^n$$

传质过程和化学反应过程是相继发生的串联过程，在定态操作条件下这两个过程的速率相等，且等于整个过程的表观速率 R

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

对一级反应，

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

$$\frac{c_{es}}{c_b} = \frac{1}{1 + \frac{k}{k_g a}}$$

结论：

(1) 在气固催化反应中，外扩散过程对化学反应的影响，是由传质过程引起的反应表面与气流主体间的浓度差异造成的；

(2) 颗粒外部传质过程的存在，造成反应场所——颗粒外表面的浓度 c_{es} 小于气流主体浓度 c_b ，即颗粒外部传质过程存在造成的结果是使反应速率降低；

(3) 颗粒外部传质过程存在对反应场所——颗粒外表面浓度 c_{es} 影响的程度取决于 $k/k_g a$ 的数值。

8.2.2 极限反应速率和极限传质速率

气固催化反应过程中由于存在传质过程，导致反应场所即颗粒外表面浓度 c_{es} 总是小于主体浓度 c_b ，因此反应速率总是小于反应速率的极限值 $(-r)_{lim}$ 。

极限反应速率

$$(-r)_{lim} = k c_b^n$$

颗粒外部传质速率

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

在气流主体浓度 c_b 恒定的条件下, 当 c_{es} 趋于零时传质速率趋近于它的极限值
极限传质速率

$$N_{lim} = k_g a c_b$$

当极限传质速率大大地大于极限反应速率, 催化剂颗粒的表面浓度接近于气流主体浓度,

$$c_b \approx c_{es} \quad R = k c_{es}^n \approx (-r)_{lim}$$

整个过程的速率趋近于极限反应速率, 过程速率完全由化学反应规律决定——化学反应速率控制。要提高过程速率, 必须采用操作手段来增大化学反应速率, 比如提高反应温度等。当极限传质速率大大地大于极限反应速率, 催化剂颗粒的表面浓度接近于气流主体浓度,

$$c_{es} \approx 0 \quad R = k_g a (c_b - c_{es}) \approx N_{lim}$$

整个过程的速率趋近于极限传质速率, 过程速率完全由传质规律决定——传质速率控制。要提高过程速率, 必须采用操作手段来增大传质速率, 比如提高气速等等。

速率控制步骤分析方法: 所谓速率控制步骤是在若干个过程串连组成的系统中, 当其中某一步极限速率同其它各步的极限速率相比要小得多时, 则该步骤就是整个过程的控制步骤。整个过程的速率由控制步骤的速率所决定。

在定态条件下, 催化剂颗粒外表面的反应速率和颗粒外部传质速率不论在何种情况下始终相等,

$$R = N_A = (-r_A)$$

极限反应速率和极限传质速率只是说明一种可能性, 二者之间差别愈大, 则其中极限速率低的那一过程对表现速率影响愈大。极限速率控制步骤从某种意义上讲就是低速率控制步骤, 它使表现反应速率 R 趋近于最低过程速率。

8.2.3 等温条件下催化剂颗粒的外部效率因子 η_1

效率因子的大小反映了传质过程对化学反应速率的影响程度, 定量地表示了外部扩散过程的影响。对于级数为 n 的反应, 颗粒外部传质过程和反应过程是相继发生的串连过程, 定态时:

$$R_A = (-r_A) = N_A$$

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

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

$$\left(\frac{c_{es}}{c_b}\right)^n + \frac{k_g a c_b}{k c_b^n} \left(\frac{c_{es}}{c_b}\right) - \frac{k_g a c_b}{k c_b^n} = 0$$

达姆克勒 (Damk hler) 准数, 物理意义是极限反应速率与极限传质速率之比。

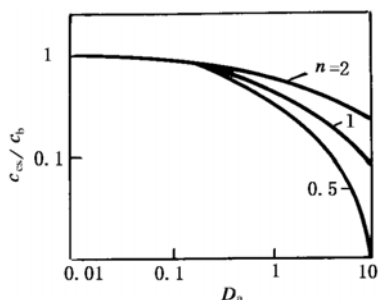
$$Da = \frac{k c_b^n}{k_g a c_b} = \frac{k c_b^{n-1}}{k_g a}$$

$$\left(\frac{c_{es}}{c_b}\right)^n + \frac{1}{Da} \left(\frac{c_{es}}{c_b}\right) - \frac{1}{Da} = 0$$

只要反应级数 n 确定, 就能解得催化剂外表面的反应物浓度 c_{es} , 它仅是 Da 准数的函数:

$$\left(\frac{c_{es}}{c_b}\right) = f(Da)$$

c_{es}/c_b 数值随着 Da 的增加而降低——颗粒外表面反应物浓度与气相主体浓度的差值随着 Da 的增加而变得越来越大。



非均相的气固催化反应可采用易于反应工程分析的效率因子法处理, 按定义有

$$R = kc_{es}^n = \eta_1 kc_b^n$$

$$\eta_1 = \frac{kc_{es}^n}{kc_b^n} = \left(\frac{c_{es}}{c_b}\right)^n$$

外部效率因子 η_1 对一定级数的反应也必定是 Da 准数的函数。对一级反应

$$\eta_1 = \frac{c_{es}}{c_b} = \frac{1}{1 + Da}$$

$$Da = \frac{kc_b^n}{k_g a c_b} = \frac{kc_b^{n-1}}{k_g a}$$

Da 准数中包含了本征反应速率常数 k , 只有当 k 已知, 才能计算 Da 准数和外部效率因子。在实际的气固催化反应系统中, 通过实验测得的是气相主体浓度 c_b 下的表观反应速率 R 和通过关联式计算的传质系数 k_g , 将 η_1 表示为 $\eta_1 \cdot Da$ 的函数

$$\frac{c_{es}}{c_b} = 1 - \eta_1 \cdot Da$$

$$\eta_1 = \varphi(\eta_1 \cdot Da)$$

$$\eta_1 Da = \frac{R}{k_g a c_b}$$

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

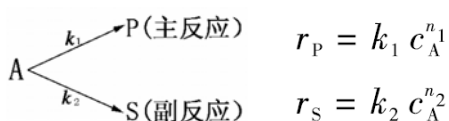
子也接近于 1。因此, Da 准数可作为颗粒外部传质影响程度大小的判据。 Da 准数愈大, 外部传质过程影响愈严重。

(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。当反应为非一级时, Da 准数不仅与反应速率常数及传质系数有关, 还与气流主体浓度和反应级数有关。如果存在浓度分布(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不相等, 传质过程影响程度在各处也不一样。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。

(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。

8.2.4 外扩散对反应选择率的影响

外扩散的结果——改变了反应场所的浓度。对于平行反应



颗粒外部传质阻力可忽略时, $c_{Aes} = c_{Ab}$, 对比速率 S_o 为:

$$S_o = \frac{r_P}{r_S} = \frac{k_1 c_{Ab}^{n_1}}{k_2 c_{Ab}^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} c_{Ab}^{n_1 - n_2}$$

$$\beta_1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{S_o}}$$

颗粒外部传质阻力不可忽略时, $c_{Aes} < c_{Ab}$, 对比速率 S_D 为

$$S_D = \frac{r_P}{r_S} = \frac{k_1 c_{Aes}^{n_1}}{k_2 c_{Aes}^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} c_{Aes}^{n_1 - n_2}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{S_D}}$$

等温条件下, 可得

$$\frac{S_D}{S_o} = \left(\frac{c_{Aes}}{c_{Ab}} \right)^{n_1 - n_2}$$

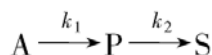
对于平行反应

(1) 当主反应级数大于副反应级数 ($n_1 > n_2$) 时, 颗粒外扩散阻力的存在使实际反应场所颗粒外表面反应物浓度下降, 对于反应选择率是不利的。

(2) 当主反应级数低于副反应级数 ($n_1 < n_2$) 时, 外部传质阻力存在, 有利于选择率提高。

(3) 当主反应级数与副反应级数相同 ($n_1 = n_2$) 时, 外部传质阻力的存在对选择率无影响。

对串连反应



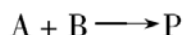
$$\beta = 1 - \frac{k_2 c_P}{k_1 c_A}$$

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

考察双组分在颗粒外部传质的影响时需分清各个组分的浓度状态及它们对反应结果的不同影响。

设反应为



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

$$(-r_A) = kc_A^a c_B^b$$

反应物 A, B 从气流主体扩散到催化剂颗粒外表面的传质速率分别为

$$N_A = (k_g a)_A (c_{Ab} - c_{Aes}) \quad N_B = (k_g a)_B (c_{Bb} - c_{Bes})$$

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

$$R_A = (k_g a)_A (c_{Ab} - c_{Aes}) = kc_{Aes}^a c_{Bes}^b$$

$$R_B = (k_g a)_B (c_{Bb} - c_{Bes}) = kc_{Aes}^a c_{Bes}^b$$

写成无因次形式

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

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

反应组分 A 和 B 的达姆克勒准数的物理意义

$$(Da)_A = \frac{kc_{Ab}^a c_{Bb}^b}{(k_g a)_A c_{Ab}} = \frac{(-r_A)_{lim}}{(N_A)_{lim}} = \frac{\text{极限反应速率}}{\text{A 组分极限传质速率}}$$

$$(Da)_B = \frac{kc_{Ab}^a c_{Bb}^b}{(k_g a)_B c_{Bb}} = \frac{(-r_B)_{lim}}{(N_B)_{lim}} = \frac{\text{极限反应速率}}{\text{B 组分极限传质速率}}$$

只要反应级数 a, b 已知，可解得颗粒外表面 A 和 B 组分浓度，并且为 $(Da)_A$ 和 $(Da)_B$ 的函数

$$\frac{c_{Aes}}{c_{Ab}} = f_1[(Da)_A, (Da)_B] \quad \frac{c_{Bes}}{c_{Bb}} = f_2[(Da)_A, (Da)_B]$$

根据颗粒外部效率因子定义

$$R = \eta_1 \cdot kc_{Ab}^a c_{Bb}^b = kc_{Aes}^a \cdot c_{Bes}^b$$

$$\eta_1 = \left(\frac{c_{Aes}}{c_{Ab}}\right)^a \cdot \left(\frac{c_{Bes}}{c_{Bb}}\right)^b$$

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, $\eta_1 \approx 1$ 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。

物料衡算

$$N_A = N_B$$

$$(k_g a)_A (c_{Ab} - c_{Aes}) = (k_g a)_B (c_{Bb} - c_{Bes})$$

$$\frac{c_{Bes}}{c_{Bb}} = 1 - \frac{(N_A)_{\lim}}{(N_B)_{\lim}} \left(1 - \frac{c_{Aes}}{c_{Ab}} \right)$$

$$(N_A)_{\lim} = (k_g a)_A \cdot c_{Ab}$$

$$(N_B)_{\lim} = (k_g a)_B \cdot c_{Bb}$$

$$M = \frac{(N_A)_{\lim}}{(N_B)_{\lim}}$$

若 $M > 1$, A 组分的极限传质速率大于 B 组分的极限传质速率。过程由 B 组分的传质速率控制, 在催化剂颗粒的外表面上 B 组分浓度趋于零, $c_{Bes} \approx 0$, 此时

$$\frac{c_{Aes}}{c_{Ab}} = 1 - \frac{1}{M}$$

若 $M < 1$, B 组分的极限传质速率大于 A 组分的极限传质速率。过程由 A 组分的传质速率控制, 在催化剂颗粒的外表面上 A 组分浓度趋于零, $c_{Aes} \approx 0$, 此时

$$\frac{c_{Bes}}{c_{Bb}} \approx 1 - M$$

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。

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。

对双组分反应系统

$$\text{当 } N_{\lim A} \ll N_{\lim B} \text{ 时, } R = N_{\lim A} = (k_g a)_A \cdot c_{Ab}$$

$$\text{当 } N_{\lim B} \ll N_{\lim A} \text{ 时, } R = N_{\lim B} = (k_g a)_B \cdot c_{Bb}$$

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

要能增大极限传质速率使过程达到反应控制,有效的措施是增大催化剂颗粒的比表面积 a 和气膜传质系数 k_g 。

催化剂颗粒的比表面积 a 为单位催化剂体积的外表面积,与颗粒的形状和大小有关。对球形颗粒

$$a = \frac{A_p}{V_p} = \frac{6}{d_p}$$

一般工业固定床反应器中,催化剂颗粒直径不小于 2 mm 。

流体与催化剂颗粒外表面间的传质系数取决于颗粒外表面滞流膜的性质及颗粒外流体主体的流动状态。

传质速率

$$N = k_g a (c_b - c_{es}) = k_G a (p_b - p_{es})$$

$$k_g = k_G RT$$

流体与颗粒外部的传质阻力主要受流体力学条件影响。

颗粒与流体的物性及颗粒粒度也影响传质系数,其间关系式为

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

Sh ——舍伍德准数 $\left(\frac{k_g d_p}{D}\right)$; u ——气体表观速度;
 D ——气体的分子扩散系数;

Re ——雷诺准数 $\left(\frac{d_p u \rho}{\mu}\right)$; ρ ——气体的密度;
 μ ——气体的粘度;

Sc ——施密特准数 $\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)$; A ——无因次常数。

传质 J_D 因子定义

$$J_D = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} = \left(\frac{k_g \rho}{G}\right) \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{2/3} = \frac{k_g \rho}{G} Sc^{2/3} = f(Re)$$

流速增加,传质系数 k_g 随之相应增加。在工业反应器中进行气固相催化反应,只要反应系统一定,即温度、浓度、催化剂颗粒的当量直径 d_p 、扩散系数 D 、流体粘度 μ 、密度 ρ 就是确定值。唯一能够改变 k_g 的操作参数就是 G 。

判断颗粒外部传质阻力是否存在,最常用最有效的办法是改变流速,即改变极限传质速率。如果流速改变对反应速率毫无影响,则表明颗粒外部传质阻力可忽略不计。反之,则表明颗粒外部传质阻力存在。

反应速率常数以反应器体积为基准,比表面积 a 也应采用单位反应器体积为基准的外表面积。反应器体积 V 和反应器中颗粒所占体积 V_p 间的关系为:

$$V_p = (1 - \epsilon) V$$

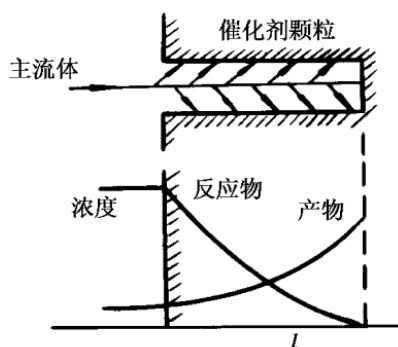
例 8-1

在 Ni 催化剂上进行苯加氢反应,生成环己烷。催化剂为球形颗粒 $d_p=10\text{ mm}$, 颗粒堆积密度 $\rho = 0.6\text{ g/cm}^3$, 颗粒真密度 $\rho_c=0.9\text{ g/cm}^3$, 反应混合物组成为 1.2%, 氢 92%, 环己烷 6.8%, 均为摩尔分率。由于氢大量过量,此反应可以认为对苯为一级反应。已知反应温度为 80°C , 压力为 0.1 MPa (绝压), 反应混合物流过反应器的质量流率 $G=1000\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 气体混合

物粘度 $1.16 \times 10^{-5} \text{Pa}\cdot\text{s}$, 气体混合物扩散系数 $D = 6.75 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 。实测催化剂质量反应速率 $R = 0.0153 \text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。设气相主体和催化剂外表面温度相等, 试估计催化剂外表面苯的浓度和外部效率因子。

8.3 等温条件下的催化剂颗粒内部传质过程

多孔结构的催化剂颗粒内表面积远大于其外表面, 内表面是主要的反应表面。内部传质过程是传质和反应同时发生并交互影响的过程, 内扩散与反应过程之间的关系是一个复杂的串并联过程。



8.3.1 催化剂颗粒内的浓度分布

反应为单组分的不可逆反应, 其动力学仍以幂函数表示

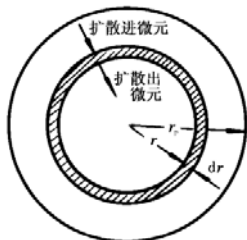
$$(-r) = kc_{is}^n$$

着重分析内扩散对过程的影响, 忽略颗粒外部传质过程的影响, 即 $c_b = c_{es}$, 且 $T_{is} = T_{es} = T_b$ 。

简化模型的基本假设:

- (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 $De(dc_{is}/dr)$ 。虽然实际扩散过程是在催化剂颗粒内孔里进行的。为讨论方便, 将以单位颗粒截面上的扩散速率来表征扩散速率的大小, 因而, 式中 De 称为催化剂颗粒的有效扩散系数;
- (3) 催化剂颗粒内的反应速率为 kc_{mis} 。尽管实际上化学反应是在颗粒内的表面上进行, 但仍以单位颗粒体积作为反应速率的基准, 其中还包含了单位催化剂体积中反应表面积大小这一因素。

定态下, 对反应组分进行物料衡算



在单位时间内扩散进入微元壳体的量

$$4\pi(r + dr)^2 De \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_{r+dr}$$

单位时间内反应物扩散离开微元壳体的量

$$4\pi r^2 De \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_r$$

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

$$4\pi (r + dr)^2 De \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_{r+dr} - 4\pi r^2 De \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_r = 4\pi r^2 dr kc_{is}^n$$

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

$$\frac{d^2 c_{is}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_{is}}{dr} = \frac{kc_{is}^n}{De}$$

球形催化剂颗粒内反应物浓度分布的微分方程式

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

$$c_{is}^* = \frac{c_{is}}{c_b} = f\left(\frac{r}{r_p}, \Phi\right)$$

Φ 准数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：

$$\Phi = \sqrt{\frac{kc_b^n}{\frac{3}{r_p} \left(De \frac{c_b}{3r_p} \right)}} = \sqrt{\frac{\text{极限反应速率}}{\text{极限颗粒内扩散速率}}}$$

Φ 大，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。当 Φ 准数趋于零时，

$$c_{is}^* = \frac{c_{is}}{c_b} = 1$$

表明颗粒内部反应物浓度处处相等，说明此时内扩散对反应过程已没有影响，过程速率完全取决于反应动力学的特性。

Φ 准数是表征内部传质对过程影响的一个重要参数， Φ 准数愈大，内部传质对过程影响也愈大。

8.3.2 等温催化剂颗粒的内部效率因子

颗粒内部效率因子 η_2 ：颗粒实际反应速率与无内扩散阻力时反应速率的比值

$$\eta_2 = \frac{R}{kc_{es}^n}$$

颗粒内的实际反应速率应取整个颗粒速率的平均值

$$R = \int_0^{V_p} kc_{is}^n dV_p / V_p$$

颗粒内实际反应速率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，即

$$R = 4\pi r_p^2 De \left(\frac{dc_{is}}{dr} \right)_{r=r_p}$$

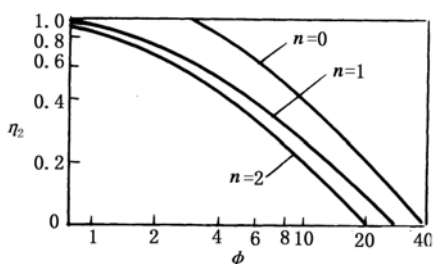
对球形颗粒，把一级不可逆反应的颗粒内部浓度分布代入，

$$\left. \frac{dc_{is}}{dr} \right|_{r=r_p} = \left. \frac{d}{dr} \left[\frac{c_b \cdot \sinh(\Phi \cdot \frac{r}{r_p})}{\frac{r}{r_p} \cdot \sinh(\Phi)} \right] \right|_{r=r_p} = \frac{\Phi c_b}{r_p} \left[\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right]$$

若不存在内扩散影响，整个催化剂颗粒内组分浓度均等于外表面浓度 c_{Aes} ，且 $c_{Aes} = c_{Ab}$ ，这时反应速率为

$$\frac{4}{3} \pi r_p^3 k c_{Ab} \eta_2 = \frac{3}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right)$$

反应级数愈高，颗粒内部传质对过程影响愈大。



对于各种非球形的催化剂颗粒，把西勒准数 Φ_L 定义为

$$\Phi_L = L \sqrt{\frac{k c_b^{n-1}}{De}}$$

特征长度 L

$$L = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\text{颗粒体积}}{\text{颗粒外表面积}}$$

对半径为 r_p 球形催化剂颗粒

$$L = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_p^3}{4 \pi r_p^2} = \frac{r_p}{3}$$

Φ_L 与 Φ 的关系为

$$3\Phi_L = \Phi$$

例 8-2

乙烯直接水合制乙醇的初始反应速率符合一级反应的动力学方程。在 300°C ， 7.0MPa 时，其反应速率常数为 0.09s^{-1} 。催化剂颗粒直径为 5mm ，有效扩散系数 $De=7.04 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ 。试求颗粒催化剂的内部效率因子。

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， $c_{es} = c_b$ ，此时如果 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

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

若 Φ 准数很大, 则内部效率因子 η_2 迅速降低。对不同级数反应和不同形状催化剂颗粒, 其内部效率因子 η_2 与 Φ_L 准数关系为

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

则表观反应速率 R 为

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

$$R = \frac{(kDe)^{1/2}}{L} \cdot c_b^{\frac{n+1}{2}} = \bar{k} \bar{c}_b^n$$

表观反应速率常数

$$\bar{k} = \frac{(k \cdot De)^{1/2}}{L}$$

表观反应级数

$$\bar{n} = \frac{n+1}{2}$$

反应速率常数和有效扩散系数与温度的关系分别为

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad De = (De)_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

表观反应速率常数与温度的函数关系

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

表观活化能

$$\bar{E} = \frac{1}{2}(E + E_0)$$

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。

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

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} 小于颗粒外表面浓度 c_{Aes} , 而颗粒内表面的产物浓度 c_{pis} 高于颗粒外表面的产物浓度 c_{pes} 。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。

对于平行反应的讨论类似于外扩散对选择率的影响, 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。

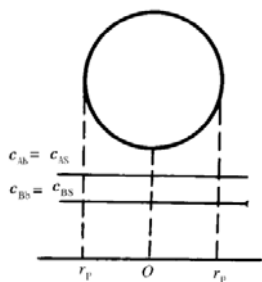
8.3.5 双组分反应时颗粒内部的传质过程

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。

$$\Phi = \sqrt{\frac{kc_b^n}{\frac{3}{r_p} \left(De \frac{c_b}{3r_p} \right)}} = \sqrt{\frac{\text{极限反应速率}}{\text{极限颗粒内扩散速率}}}$$

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 Φ 准数值，也可能有很大的差别。

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 \rightarrow 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。 \rightarrow 颗粒内各组分浓度处处相等，无浓度梯度存在。



双组分不可逆反应



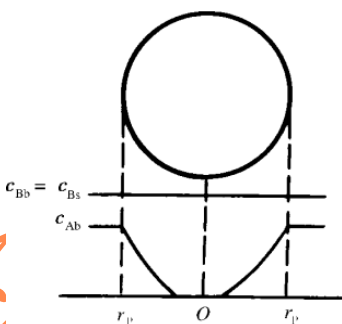
反应动力学方程

$$(-r_A) = kc_{A, is}^n c_{B, is}^m$$

假设反应物 A 的内扩散阻力很大，而反应物 B 相对于 A 来说内扩散阻力要小得多，即

$$D_{Ae} c_{Ab} \ll D_{Be} c_{Bb}$$

在颗粒内部反应物 A 的浓度是逐渐下降，呈现一定的分布，而反应物 B 的浓度仍应不变。



在这种极端情况下，用来表征内扩散大小的 Φ 准数显然应以反应物 A 作为关键组分，

即

$$\Phi_A = r_p \sqrt{\frac{kc_{Ab}^n c_{Bb}^m}{D_{Ae} c_{Ab}}}$$

当反应物 A 的内扩散影响很严重，即 Φ_A 较大时

$$\eta_2 \approx \frac{3}{\Phi_A}$$

$$\begin{aligned} R &= \frac{3\sqrt{D_{Ac}}}{r_p \sqrt{kc_{Ab}^{n-1} c_{Bb}^m}} kc_{Ab}^n c_{Bb}^m \\ &= \frac{3}{r_p} \sqrt{kD_{Ac}} c_{Ab}^{\frac{n+1}{2}} c_{Bb}^{\frac{m}{2}} \\ &= \bar{k} c_{Ab}^{\bar{n}} c_{Bb}^{\bar{m}} \end{aligned}$$

反应的表观活化能

$$\bar{E} = \frac{1}{2}(E + E_D) \approx \frac{E}{2}$$

表观反应级数，对反应物 A（关键组分）为

$$\bar{n} = \frac{n+1}{2}$$

对反应物 B（非关键组分）

$$\bar{m} = \frac{m}{2}$$

总表观级数为

$$\bar{n} + \bar{m} = \frac{n+m+1}{2}$$

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。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

决定内部效率因子的唯一参数是 Φ 准数，影响内部效率因子的因素也完全取决于影响 Φ 准数的因素。影响 Φ 准数的因素主要为温度，反应物浓度和催化剂颗粒尺寸和结构。

(1) 反应温度的影响

温度的变化对本征化学反应速率变化很敏感，其活化能通常在 80~250 kJ/mol 左右，而扩散速率对温度变化的敏感程度相对而言要小得多，其活化能只在 4~12 kJ/mol 之间。因此提高温度将使 Φ 准数增大，从而降低 η_2 。

(2) 反应物浓度的影响

浓度影响取决于本征反应级数 n 。只有当反应本征级数为一级时，反应物浓度对反应速率和扩散速率的影响相同，此时 Φ 准数才与浓度无关， η_2 也不随浓度发生变化。当 $n > 1$ 时，反应物浓度愈高， Φ 准数愈大，内部效率因子 η_2 就愈低；当 $n < 1$ 时，正好相反。因此，当 $n \neq 1$ ，气固相催化反应采用管式固定床反应器时，反应管内各处的内部效率因子并不相等， $n > 1$ 时，进口端的内部效率因子要比出口端为低， $n < 1$ 时，进口端内部效率因子就高于出口端。

(3) 催化剂颗粒结构与尺寸的影响

随着颗粒粒度的增加， Φ 准数提高，内部效率因子不断下降。由于颗粒粒度增加，使反应物在颗粒内孔中的扩散阻力增加，使内扩散影响渐趋严重，从而降低了效率因子。内孔的孔径大小，孔道的曲折程度以及颗粒本身的形状都能影响颗粒内部的效率因子。

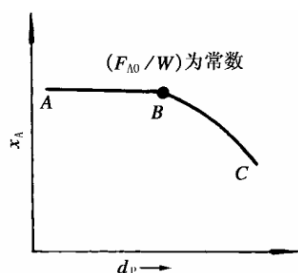
所有增大反应速率的措施都使内部效率因子 η_2 降低, 然而并不意味着使实际速率降低。内部效率因子不是影响实际反应速率唯一的因素。

在采取措施增加反应速率时, η_2 下降, 但极限反应速率却随之增大。另一方面, 从内部扩散影响的两个极端情况来考虑, 当内扩散阻力很小, 而对反应不产生影响时, 实际反应速率完全取决于反应的本征速率。此时增加反应速率的措施将增大实际反应速率。即使在内扩散的影响非常严重的条件下, 增加反应速率的措施, 如提高温度或反应物浓度, 也决不会使扩散速率降低, 而只可能使其增加, 因而实际反应速率也必然是增加的。

8.3.7 颗粒内扩散阻力的判别

内扩散阻力对反应的影响程度, 可通过以下几种实验方法加以考察:

A. 粒度试验



当反应系统消除了内扩散阻力, Φ 准数已足够小, 粒径变化引起的 Φ 准数变化不能造成表观反应速率或其他技术指标 (如转化率、选择率) 变化, 表观反应速率趋向于本征反应速率。当内扩散阻力影响很大时,

$$\eta_2 \approx \frac{3}{\Phi_A}$$

内部效率因子反比于颗粒半径 r_p

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{r_{p2}}{r_{p1}}$$

说明内扩散阻力影响已经非常严重。因此, 可以根据实验的结果选定催化剂粒径, 只要选用的催化剂粒径小于相当于 B 点的 d_p , 便可认为内扩散阻力影响可忽略。

B. 测量表观反应速率 R

在实际工业生产中, 往往本征反应速率常数 k 和级数 n 是未知的, 在这种情况下, 可以利用实测表观反应速率 R , 通过无因次参数 $\Phi_L^2 \eta_2$ 计算来判断。

$$\Phi_L^2 \cdot \eta_2 = \frac{L^2 R}{c_{Ab} De}$$

C. 改善颗粒内传质的措施

改善颗粒内扩散阻力二个有效措施:

- (1) 在工程上能承受的压降条件下, 尽可能的采用细颗粒催化剂。
- (2) 改变催化剂的工程结构, 降低内部传质阻力, 以利于选择率的提高。例如用多孔粉末压制成的颗粒, 存在粉末中的小孔和粉末之间的大孔的双孔结构。

采用活性组分非均匀分布办法提高串连反应的选择率, 既可充分利用活性组分, 又可减少内部传质阻力的影响。

例 8-3

今进行某一气固催化反应动力学的研究,反应为 $A+B \rightarrow R$, 反应温度为 200°C , A 的分压 $p_A=0.051\text{MPa}$, B 的分压 $p_B=0.253\text{MPa}$ 。所用催化剂颗粒的平均直径为 0.14cm , 催化剂颗粒密度为 1.39g/cm^3 , 测得催化剂质量表观反应速率 $R=0.032\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 若有效扩散系数 $De=0.024\text{cm}^2/\text{s}$, 试估计内部传递的影响

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。

单组分反应



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

当 $n=1$ 时, 则可求得催化剂颗粒外表面反应组分浓度 c_{es}

$$c_{es} = \frac{k_g a c_b}{\eta_2 k + k_g a}$$

$$R = \frac{1}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{\eta_2 k}} \cdot c_b = \frac{k c_b}{Da + \frac{1}{\eta_2}} = \frac{k c_b}{\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} - 1} = \eta \cdot k \cdot c_b$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} - 1$$

若颗粒外扩散阻力可忽略不计, $Da \approx 0$ 则 $\eta_1 \approx 1$

$$\eta \approx \eta_2 \quad R = \eta_2 k c_b$$

若颗粒内扩散阻力可忽略不计, 则 $\eta_2 \approx 1$

$$\eta \approx \eta_1 \quad R = \eta_1 k c_b$$

若颗粒内外扩散阻力均可忽略不计, 则 $\eta_1 \approx 1, \eta_2 \approx 1$

$$\eta \approx 1 \quad R = k c_b$$

8.5 非等温条件下的催化剂颗粒外部传质过程

催化剂颗粒外表面与流体间的传递包括传质过程和传热过程, 催化剂外表面上的浓度 c_{es} 与外表面上的温度 T_s 有关, T_s 又与流体主体温度 T_b 有关。

分析催化剂颗粒温度与流体温度之间的差异有三个基本特点:

(1) 温度测量上的差别。通常在工业装置中采用热电偶埋在催化剂床层中测定温度。由于测温管与催化剂颗粒接触面积远小于与流体接触的面积。因此测到的温度应是流体温度。催化剂颗粒实际温度必须用反应工程理论进行思维和判断。

(2) 温度对反应速率和选择率的敏感性。

反应速率: 通常情况下, 温度升高 10°C 反应速率可增加一倍。

选择率: 主副反应活化能相差较大时, 温度对选择率有很大影响。

因此当颗粒实际温度与流体温度差 30°C 左右时, 温差对反应速率和选择率的影响将不可忽视。这时在进行反应过程优化计算时, 最优温度可能被颗粒和流体间温度差所覆盖, 将达不到预计优化的目的。

(3) 对强放热反应, 由于传热过程与反应过程相互交联作用, 可能产生恶性循环, 即温度升高, 反应速率剧增, 反应放热速率也愈大, 颗粒与流体间温度差也愈大, 促使反应温度进一步的上升, 这样可能产生恶性循环。对吸热反应, 传热过程与反应过程相互交联作用不会产生恶性循环。

8.5.1 催化剂颗粒外部传热

在稳态条件下, 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, 即

$$Q = (-\Delta H_r) \cdot R \cdot V_p = ha(T_s - T_b) \cdot V_p$$

稳态时, 颗粒外部传质速率 N_A 等于表观反应速率 R

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

$$T_s - T_b = \frac{(-\Delta H_r) k_g (c_b - c_{es})}{h}$$

$$T_s - T_b = \left(\frac{J_D}{J_H}\right) \left(\frac{Pr}{Sc}\right)^{2/3} \frac{(-\Delta H_r)}{\rho \cdot c_p} (c_b - c_{es})$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho \cdot c_p} c_b$$

ΔT_{ad} 称为绝热温升, 物理含义: 气体混合物在绝热条件下进行反应, 单位体积内所含反应物全部反应后, 所释放的反应热使反应混合物升高的温度, 它仅与物系性质有关, 而与操作条件无关。

$$T_s - T_b = \left(\frac{J_D}{J_H}\right) \left(\frac{Pr}{Sc}\right)^{2/3} \cdot \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{c_{es}}{c_b}\right)$$

根据颗粒外部传热阻力造成的结果是: 对放热反应, 催化剂颗粒外表面温度 T_s 大于流体主体温度 T_b ; 对吸热反应, 催化剂颗粒外表面温度 T_s 小于流体主体温度 T_b 。

例 8-4

催化剂结炭后采用空气进行烧焦是一个燃烧过程, 属快反应。过程很可能是颗粒外部传质控制。设烧焦温度为 500°C , 反应热按 -136.1 kJ/mol 计算 (CO 和 CO_2 以一定比例), 空气 中含氧量为 20.8%, 热容为 $1.09 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$, 气体密度为 0.456 kg/m^3 , 试估计催化剂颗粒表面温度 T_s 。

8.5.2 非等温颗粒外部效率因子

颗粒外表面的传热阻力存在时, 催化剂颗粒外表面温度 T_s 与流体主体温度 T_b 不相等, 此时, 外部效率因子 η_1 不仅与反应物颗粒外表面和流体间的浓度差 ΔC 有关, 还与二者之间的温度差 ΔT 有关。

外部效率因子

$$\eta_1 = \frac{R}{k(T_b)c_b^n} = \frac{k(T_s)c_{es}^n}{k(T_b)c_b^n}$$

$$\eta_1 = \frac{k_s}{k_b} (1 - \eta_1 \cdot Da)^n$$

温度效应

$$\frac{k_s}{k_b} = \frac{k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT_s}\right]}{k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT_b}\right]} = \exp\left[-\frac{E}{RT_b} \left(\frac{T_b}{T_s} - 1\right)\right]$$

$$\frac{T_s - T_b}{T_b} = \frac{\Delta T_{ad}}{T_b} \left(\frac{J_D}{J_H}\right) \left(\frac{Pr}{Sc}\right)^{2/3} \left(1 - \frac{c_{es}}{c_b}\right)$$

对气固系统,

$$\frac{T_s}{T_b} - 1 = \frac{\Delta T_{ad}}{T_b} \left(1 - \frac{c_{es}}{c_b}\right)$$

$$\eta_1 = (1 - \eta_1 \cdot Da)^n \exp\left[-\gamma_1 \left(\frac{1}{1 + \beta_1 \cdot \eta_1 \cdot Da} - 1\right)\right]$$

(1) 对放热反应。由于催化剂颗粒表面温度大于流体主体温度, 使表观反应速率 R 比以流体温度 T_b 和流体主体浓度 c_b 计算的极限反应速率要大, 则使非等温颗粒外效率因子 $\eta_1 \geq 1$ 。

(2) 对吸热反应。这时影响非等温外部效率因子 η_1 的温度效应和浓度效应均使 η_1 降低, 因此 $\eta_1 \leq 1$ 。

(3) 颗粒外部阿累尼乌斯参数 γ_1 表征反应活化能 E 的影响, 其对 η_1 的影响比颗粒外部热效参数 β_1 更敏感。

8.6 非等温条件下的催化剂颗粒内部传质过程

8.6.1 催化剂颗粒内部的传热

为了确定催化剂内的温度分布, 估计颗粒内温差, 可以利用热量衡算进行计算。假定:

(1) 催化剂颗粒内部传热主要以热导为主, 可以用导热定律计算, 所用的导热系数 λ_e 称为颗粒有效导热系数。

(2) 催化剂为球形颗粒。在颗粒半径 r 处取 dr 微元壳体进行热量衡算, 定态时, 微元壳层内的反应放热量必须以一定的温差传出, 即

$$d\left[-\lambda_e \left(\frac{dT_{is}}{dr}\right) \cdot 4\pi r^2\right] = 4\pi r^2 dr \cdot kc_{Ais}^n (-\Delta H_r)$$

$$\lambda_e \frac{dT_{is}}{dr} = -De(-\Delta H) \frac{dc_{Ais}}{dr}$$

$$T_{is} - T_{es} = \frac{De(-\Delta H_r)}{\lambda_e} (c_{Aes} - c_{Ais})$$

若在颗粒内反应完全, 即 $c_{Ais} = 0$, 得到反应物料在催化剂颗粒内部全部反应可能达到的最大温差:

$$\Delta T_{\max} = (T_{is} - T_{es})_{\max} = \frac{De(-\Delta H_r) c_{Aes}}{\lambda_e}$$

例 8-5

在球形催化剂上进行一级不可逆反应, 气相温度为 337°C , 压力为 0.1MPa , 组分 A 的摩尔分率为 5% 。催化剂粒径为 $d_p = 2.4\text{ mm}$, 有效导热系数 $\lambda_e = 5.02 \times 10^{-3}\text{ J}/(\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C})$, 组分 A 在颗粒内的有效扩散系数 $De = 0.15\text{ cm}^2/\text{s}$, 反应热 $(-\Delta H) = 48070\text{ J/mol}$, 且外扩散阻力影响可

忽略，求 ΔT_{\max} 。

8.6.2 非等温颗粒内部效率因子

本征反应级数为 n ，速率常数为 k ，非等温条件下颗粒内部效率因子

$$\eta_2 = \frac{R}{k(T_b)c_b^n} = \frac{\int k(T_{is})c_{is}^n \frac{dV_p}{V_p}}{k(T_b)c_b^n}$$

在非等温条件下计算颗粒内部效率因子必须联立求解颗粒内部热量和物料衡算方程，得到催化剂颗粒内部的浓度分布和温度分布。这两个方程不易得到解析解，只能借助于数值求解，最终求得颗粒内部效率因子 η_2 。

例 8-6

乙烯在常压下加氢，用 Cu-Mg 氧化物为催化剂。是一个一级反应。催化剂为球形，直径 1.27cm，有效扩散系数为 $3 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ ，有效导热系数为 $14.65 \times 10^{-4} \text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ 。原料气中含乙烯 17%，催化剂颗粒密度为 $1.16 \text{g}/\text{cm}^3$ ，反应热为 $(-136882 \text{J}/\text{mol})$ ，催化剂表面温度为 353 K，活化能为 $74510 \text{J}/\text{mol}$ ，催化剂质量反应速率常数 $k=0.138 \text{cm}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$ ，忽略催化剂外扩散，求颗粒内部非等温有效系数。

8.7 固体催化剂的工程设计

课后了解。