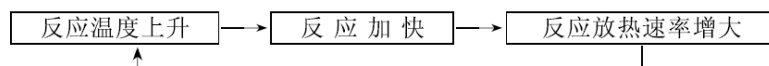


## 第九章 热量传递与反应器的热稳定性

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。

对放热反应过程



### 9.1 热稳定性和参数灵敏性的概念

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。

- \*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。

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。

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。

### 9.2 催化剂颗粒温度的热稳定性

#### 9.2.1 催化剂颗粒的定态温度

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。

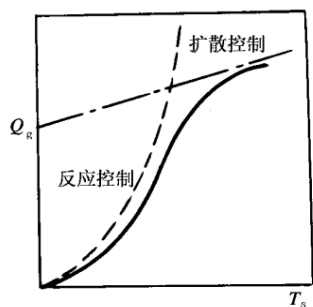
当流体主体中反应物浓度给定时，反应放热速率为

$$Q_g = (-\Delta H)RV_p$$

在反应温度较低条件下，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，它的放热速率为

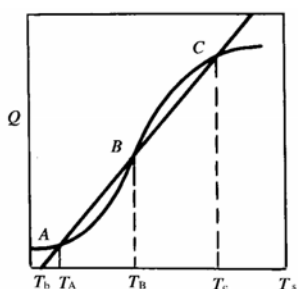
$$Q_g = (-\Delta H)kc_b^n V_p$$

反应放热速率与温度的关系呈指数曲线的形式



催化剂颗粒与周围流体间的传热速率为

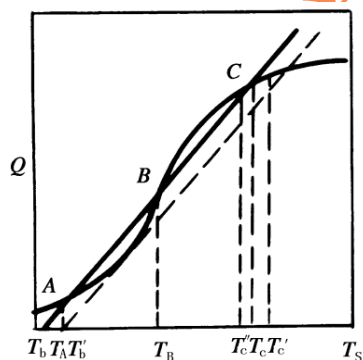
$$Q_r = ha(T_s - T_b)V_p$$



### 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。

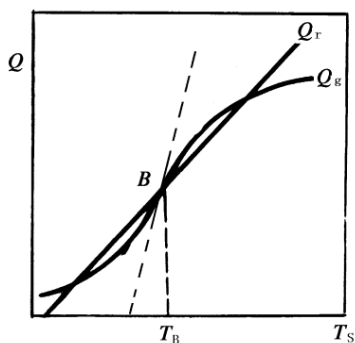


定态稳定与否取决于该定态点上放热速率斜率和移热速率斜率的相对大小。定态稳定的条件是

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

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。

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  $T_b$ 。



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

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。

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。

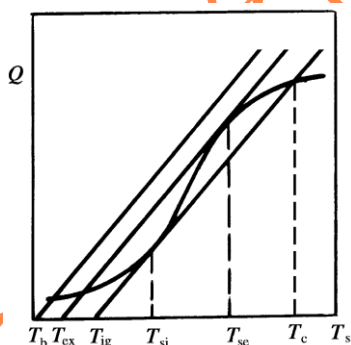
从工程观点——流体在反应器中线速度的大小,确保所需的定态处于稳定状态。

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。



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:

$$T_{ig} = f(c_b, u) \quad T_{ex} = \varphi(c_b, u)$$

设反应动力学用幂函数形式表示,则反应放热速率为

$$Q_g = (-\Delta H)RV_p = (-\Delta H)k_s c_s^n V_p$$

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，

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

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

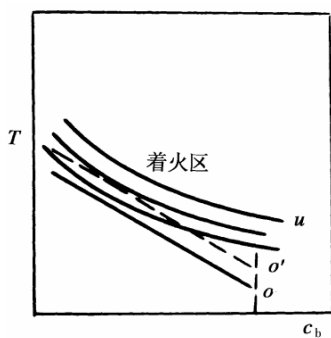
$$T_{si} = f[E, n(-\Delta H), a, u, c_b]$$

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。

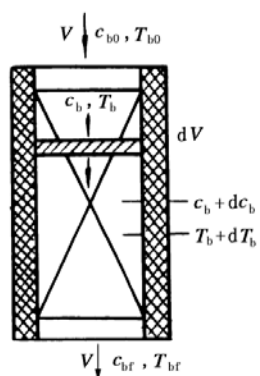
对于临界熄火状态，接近于上操作点，离扩散控制的极限状态较近，可利用式(9-3)中的结果，同样可求得临界熄火温度的关系式

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

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。



绝热床催化反应器



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

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

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

### 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

$$R = k_g a c_b$$

催化剂颗粒的最大温升

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

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

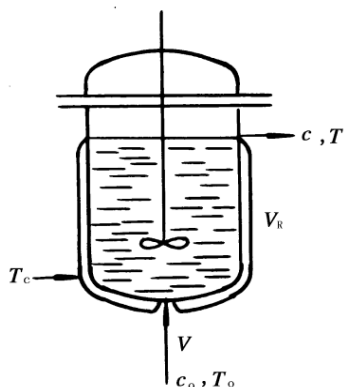
$$\frac{k_g}{h} = \frac{1}{\rho c_p} \left( \frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3}$$

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

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

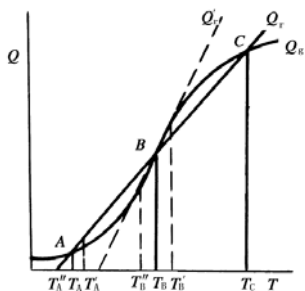
### 9.3.1 全混釜的热平衡条件



反应过程的放热速率

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

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，



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，

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

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

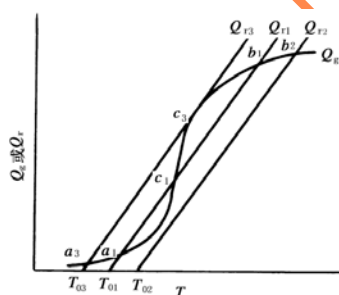
反应器的多态现象：在同样操作条件下，反应器内可能出现三种不同的操作温度  $T_A$ 、 $T_B$  和  $T_C$ ，在数学上称为多解。A 为下操作点，相应于低转化率；C 为上操作点，相应为高转化率。全混釜的热稳定条件

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

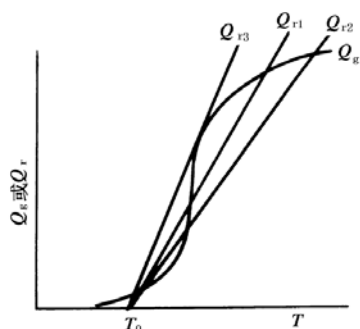
可逆放热反应，由于受化学平衡的限制，放热速率曲线有一极大值。

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。

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。



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。



### 9.3.4 最大允许温差

$$\Delta T_{\max} = (T - T_c)_{\max} = \frac{RT^2 c_{A0}}{E c_{Af}}$$

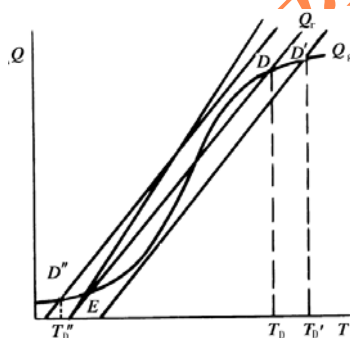
反应器所需具有的最小传热面积

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

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。

### 9.3.5 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”。



### 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。

#### 例 9-1

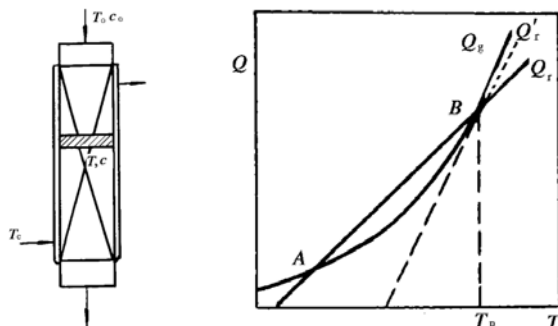
一个不可逆放热反应，在一容积为  $10m^3$  的全混反应釜反应器中进行。进料反应物浓度



$c_{AO} = 5 \text{ kmol/m}^3$ , 进料流量  $v = 90^2 \text{ m}^3/\text{s}$ , 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  $(-\Delta H) = 1.998 \times 10^4 \text{ J/mol}$ , 反应速率常数为  $k = 1013 \exp(-12000/T)$ , 溶液密度  $\rho = 850 \text{ kg/m}^3$ , 比热  $c_p = 2199 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ 。

## 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



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

增大移热速率线的斜率, 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  $a_t$ 。

临界反应器比表面积

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

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。

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  $U_{at}$  和较小的温差, 否则就不能满足热稳定条件。

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。



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  $U = 122 \text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{h})$ 。

9.4.4 热反馈与整体稳定性

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。

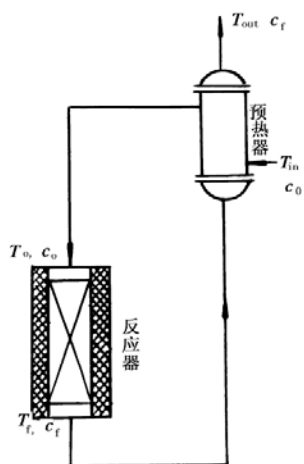
气固催化反应过程，局部的不稳定往往也是不允许的。

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。



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。