

第九次课

第5章 催化剂与催化动力学基础

► 非均相催化反应速率表达

对于均相反应，已经定义：
$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{及} \quad -r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

由于气固相催化反应发生在催化剂表面，而且催化剂的量对于反应的速率起着关键的作用，因此，反应速率不再由反应体积来定义，而改由催化剂体积来定义。

1. 以催化剂体积定义反应速率

$$r = \frac{1}{V_s} \frac{d\xi}{dt} \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-3} \quad \text{或} \quad -r_A = -\frac{1}{V_s} \frac{dn_A}{dt} \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-3}$$

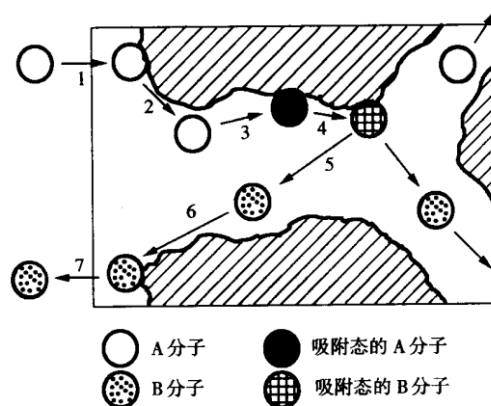
2. 以催化剂质量定义反应速率

$$r = \frac{1}{m_s} \frac{d\xi}{dt} \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \quad \text{或} \quad -r_A = -\frac{1}{m_s} \frac{dn_A}{dt} \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$$

3. 以催化剂内表面积定义反应速率

$$r = \frac{1}{S_V} \frac{d\xi}{dt} \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-2} \quad \text{或} \quad -r_A = -\frac{1}{S_V} \frac{dn_A}{dt} \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-2}$$

- 固体催化剂的特殊结构，造成化学反应主要在催化剂的内表面进行。
- 催化剂的表面积绝大多数是内表面积。



气固相催化反应过程

气固相催化反应的7个步骤、3个过程：

1. 反应物由气流主体扩散到催化剂外表面；
2. 反应物由催化剂外表面扩散到内表面；
3. 反应物在催化剂表面活性中心上吸附；
4. 吸附在活性中心的反应物进行化学反应；
5. 产物在催化剂表面活性中心上脱附；
6. 产物由催化剂内表面扩散到外表面；
7. 产物由催化剂外表面扩散到气流主体。

1,7 为外扩散过程；2,6 为内扩散过程；3,4,5 为化学动力学过程。

针对不同具体情况，三个过程进行的速率各不相同，其中进行最慢的称为控制步骤，控制步骤进行的速率决定了整个宏观反应的速率。

➤ 固体催化剂

固体催化剂由三部分组成：**活性组分、载体和助剂**。三者不能截然分开。

通常对活性组分的要求：具有尽可能高的催化活性，选择性和抗毒性。

通常对载体的要求：高强度，高比表面。

活性组分：

- 以金属为主，根据不同的用途，有金属氧化物及硫化物等等。
- 一个成功的催化剂往往是主催化剂和助催化剂及载体的完美结合。
- 活性组分的选择，根据目前的知识水平只能有一个大致的方向，尚不能预先选择。

载体：

- 以多孔物质为主，如硅藻土、三氧化二铝等。
- 根据不同的需要，有不同的孔径和比表面。
- 强度高，是对所有载体的要求。

助催化剂：

- 加入的量小，增加催化活性，增加选择性，延长催化剂寿命

催化剂的比表面积、孔体积和孔体积分布

比表面积

S_g – 单位质量催化剂具有的 表面积 $m^2 g^{-1}$

通常介于 $5-1000 m^2 g^{-1}$ 之间。注意因次

测定方法：BET

小比表面的测定为难题。

孔体积(孔容) $V_g - cm^3 g^{-1}$ 单位质量催化剂内部微孔的体积

孔容与催化剂颗粒强度 为一对矛盾，孔容大则 强度下降。

在多数情况下，希望孔 容大一些。

固体密度(真密度) $\rho_s - g \cdot cm^{-3}$ 单位催化剂固体物质

(不包括孔体积) 体积的质量

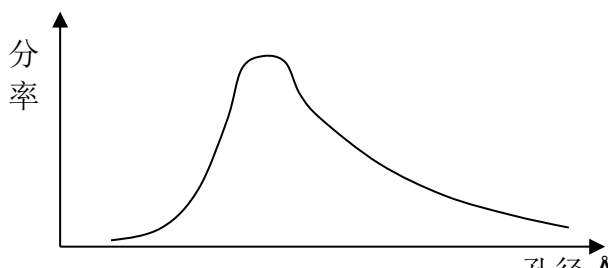
颗粒密度 $\rho_p - g \cdot cm^{-3}$ 单位催化剂颗粒体积 的质量

孔隙率 $\varepsilon_p - [-]$ 催化剂孔体积占总体积 的分率

以上参数之间互有换算 关系。

孔径分布 (孔体积分布)

- 催化剂是多孔物质, 其孔的大小当然是不规则的。不同的催化剂孔大小的分布不同。
- 只有孔径大于反应物分子的孔才有催化意义。
- 测定方法：压汞法和氮吸附法
- 典型的孔径分布曲线



➤ 气-固相催化反应本征动力学

本征：完全没有扩散影响的，单纯的反应物及产物在催化剂表面吸附脱附反应过程。其动力学表达为本征动力学。

物理吸附和化学吸附

物理吸附——吸附剂与被吸附物靠范德华力结合

化学吸附——吸附剂与被吸附物之间可视为发生化学反应

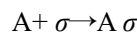
	物理吸附	化学吸附
选择性	弱	强
吸附温度	通常低于沸点温度	可高于沸点温度
吸附热	接近被吸附物的冷凝热	接近反应热

➤ 化学吸附与脱附

化学吸附速率的表达

活性中心：固体催化剂表面能够与气相分子发生反应的原子。以符号 σ 表示。

吸附式可以表示为如下型式：



A - 反应物, σ - 活性中心, $A\sigma$ - 吸附了反应物的活性中心

吸附率:

$$\theta_A = \frac{\text{被A组分覆盖的活性中心数}}{\text{总活性中心数}}$$

如果有多种组分被吸附，则有 $\theta_B, \theta_C, \theta_D, \dots$ 等等

空位率:

$$\theta_V = \frac{\text{未被覆盖的活性中心数}}{\text{总活性中心数}}$$

$$\text{自然有} \left(\sum_{i=1}^n \theta_i \right) + \theta_V = 1$$

既然吸附过程可以视为化学反应（基元反应），吸附速率式就可以写成：

$$r_a = k_{a0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) p_A \theta_V$$

作为吸附的逆过程，脱附可以写为：

$$r_d = k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \theta_{A\sigma}$$

表观速率:

$$r = r_a - r_d = k_{a0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) p_A \theta_V - k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \theta_{A\sigma}$$

达到平衡时，吸附与脱附速率相等

$$r = r_a - r_d = 0$$

$$k_{a0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) p_A \theta_V = k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \theta_A$$

平衡常数 K_A :

$$K_A = \frac{k_{a0}}{k_{d0}} \exp\left(\frac{E_d - E_a}{RT}\right) = \frac{k_{a0}}{k_{d0}} \exp\left(\frac{q}{RT}\right) = \frac{\theta_A}{p_A \theta_V}$$

上式称吸附平衡方程

式中: $q = E_d - E_a$

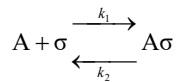
θ 难于测量, 不便应用。可利用吸附模型求得 θ 。

Langmuir 吸附模型

基本假定 :

- 1 催化剂表面活性中心的分布是均匀的 ;
- 2 吸、脱附活化能与表面覆盖率无关 ;
- 3 每个活性中心只能吸附一个分子 ;
- 4 吸附的分子之间互不影响。

基于以上假定



吸附速率 $r_a = k_a p_A \theta_V$

脱附速率 $r_d = k_d \theta_A$

表观速率:

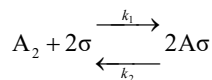
$$r = r_a - r_d = k_a p_A \theta_V - k_d \theta_A = k_a p_A (1 - \theta_A) - k_d \theta_A$$

吸附达到平衡时, $r = 0$, $k_a p_A (1 - \theta_A) = k_d \theta_A$

令 $K_A = k_a / k_d$, 为吸附平衡常数

则: $\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$ Langmuir 吸附等温式

对解离吸附:



吸附速率 $r_a = k_a p_A \theta_V^2$

脱附速率 $r_d = k_d \theta_A^2$

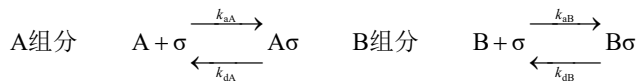
表观速率:

$$r = r_a - r_d = k_a p_A \theta_V^2 - k_d \theta_A^2 = k_a p_A (1 - \theta_A)^2 - k_d \theta_A^2$$

吸附达到平衡时, $r = 0$, $k_a p_A (1 - \theta_A)^2 = k_d \theta_A^2$

则: $\theta_A = \frac{\sqrt{K_A p_A}}{1 + \sqrt{K_A p_A}}$

对双组分吸附：



吸附速率 $r_{aA} = k_{aA} p_A \theta_V$ 吸附速率 $r_{aB} = k_{aB} p_B \theta_V$

脱附速率 $r_{dA} = k_{dA} \theta_A$ 脱附速率 $r_{dB} = k_{dB} \theta_B$

表观速率： 表观速率：

$$r_A = r_{aA} - r_{dA} = k_{aA} p_A \theta_V - k_{dA} \theta_A \quad r_B = r_{aB} - r_{dB} = k_{aB} p_B \theta_V - k_{dB} \theta_B$$

仍有 $K_A = k_{aA}/k_{dA}$ ， $K_B = k_{aB}/k_{dB}$ 及平衡时 $r_A = r_B = 0$

根据覆盖率的定义： $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$

$$\text{则：} \theta_A = K_A p_A \theta_V \quad \theta_B = K_B p_B \theta_V \quad K_A p_A \theta_V + K_B p_B \theta_V + \theta_V = 1$$

可以解得：

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

因此：

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad \text{和} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

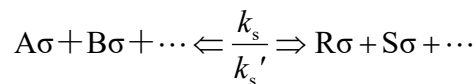
同理，对于多组分：

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i p_i}$$

根据不同的吸附机理，有多种型式。

➤ 表面化学反应

目的：定义被吸附在催化剂活性中心上的反应物之间的反应速率。



将被催化剂活性中心吸附的反应物之间进行的化学反应通常被认为是基元反应，其速率表达式符合质量作用定律。

正反应速率 $r_s = k_s \theta_A \theta_B = k_{s0} \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \theta_A \theta_B$

逆反应速率 $r'_s = k'_s \theta_R \theta_S = k'_{s0} \exp\left(\frac{-E'_s}{RT}\right) \theta_R \theta_S$

表观速率 $r = r_s - r'_s = k_s \theta_A \theta_B - k'_s \theta_R \theta_S$

平衡常数 $K_s = \frac{k_s}{k'_s} = \frac{\theta_R \theta_S}{\theta_A \theta_B}$

以下需要解决的是吸附、脱附和表面反应速率的结合。

➤ 反应本征动力学

基于理想吸附假定，得到双曲型 (Hougen-Watson) 型方程。

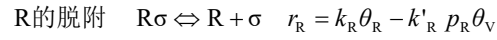
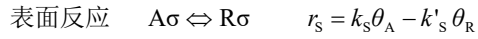
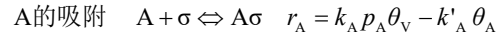
基本假定：

1. 在吸附、反应、脱附三个过程中必有一个最慢，这个最慢的步骤被称为控制步骤，代表了本征反应速率；
2. 除控制步骤外的其它步骤均处于平衡状态；
3. 吸附和脱附都可以用 Langmuir 吸附模型描述。

对于一个反应过程



设想其机理步骤为：各步的速率方程为：



$$\text{并且: } \theta_A + \theta_R + \theta_V = 1$$

分不同控制步骤讨论

a. 吸附过程为控制步骤

吸附速率表达即为动力学方程的主体

$$r_A = k_A p_A \theta_V - k'_A \theta_A$$

$$\text{表面反应达到平衡: } r_S = k_S \theta_A - k'_S \theta_R = 0$$

$$\frac{k_S}{k'_S} = K_S = \frac{\theta_R}{\theta_A} \quad \theta_A = \frac{1}{K_S} \theta_R$$

$$\text{脱附过程也达到平衡: } r_R = k_R \theta_R - k'_R p_R \theta_V = 0$$

$$K_R = \frac{\theta_R}{p_R \theta_V} \quad \theta_R = K_R p_R \theta_V \quad \theta_A = \frac{1}{K_S} K_R p_R \theta_V$$

$$\text{代入 } \theta_A + \theta_R + \theta_V = 1$$

$$\frac{1}{K_S} K_R p_R \theta_V + K_R p_R \theta_V + \theta_V = 1$$

$$\text{则: } \theta_V = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_S} + 1\right) K_R p_R + 1}$$

$$\text{代入 } \theta_A = \frac{1}{K_S} K_R p_R \theta_V \text{ 得 } \theta_A = \frac{\frac{K_R}{K_S} p_R}{\left(\frac{1}{K_S} + 1\right) K_R p_R + 1}$$

$$\text{将 } \theta_V = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_S} + 1\right) K_R p_R + 1} \text{ 和 } \theta_A = \frac{\frac{K_R}{K_S} p_R}{\left(\frac{1}{K_S} + 1\right) K_R p_R + 1}$$

$$\text{代入吸附速率表达: } r_A = k_A p_A \theta_V - k'_A \theta_A$$

$$\text{得 } r_A = k_A p_A \frac{1}{\left(\frac{1}{K_S} + 1\right) K_R p_R + 1} - k'_A \frac{\frac{K_R}{K_S} p_R}{\left(\frac{1}{K_S} + 1\right) K_R p_R + 1}$$

$$r_A = k_A \frac{p_A - \frac{K_R}{K_S K_A} p_R}{\left(\frac{1}{K_S} + 1\right) K_R p_R + 1} \quad \text{其中 } K_A = \frac{k_A}{k'_A}$$

b. 表面化学反应为控制步骤

表面反应速率表达即为动力学方程的主体

$$r_s = k_s \theta_A - k'_s \theta_R$$

$$\text{吸附达到平衡: } r_A = k_A p_A \theta_V - k'_A \theta_A = 0$$

$$\frac{k_A}{k'_A} = K_A = \frac{\theta_A}{p_A \theta_V} \quad \theta_A = K_A p_A \theta_V$$

$$\text{脱附过程也达到平衡: } r_R = k_R \theta_R - k'_R p_R \theta_V = 0$$

$$\frac{k_R}{k'_R} = K_R = \frac{p_R \theta_V}{\theta_R} \quad \theta_R = \frac{p_R \theta_V}{K_R}$$

$$\text{代入 } \theta_A + \theta_R + \theta_V = 1$$

$$K_A p_A \theta_V + \frac{p_R \theta_V}{K_R} + \theta_V = 1 \quad \theta_V = \frac{1}{K_A p_A + \frac{p_R}{K_R} + 1}$$

$$\text{相应地, 由 } \theta_A = K_A p_A \theta_V \text{ 和 } \theta_R = \frac{p_R \theta_V}{K_R} \text{ 得}$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{K_A p_A + \frac{p_R}{K_R} + 1} \quad \theta_R = \frac{\frac{p_R}{K_R}}{K_A p_A + \frac{p_R}{K_R} + 1}$$

代入表面反应速率表达

$$r_s = k_s \theta_A - k'_s \theta_R = k_s \frac{K_A p_A - \frac{p_R}{K_R}}{K_A p_A + \frac{p_R}{K_R} + 1}$$

c. 脱附过程为控制步骤

完全与此类似, 当脱附过程为控制步骤时

脱附速率表达即为动力学方程的主体

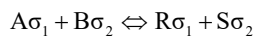
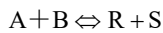
$$r_R = k_R \theta_R - k'_R p_R \theta_V$$

可以推导出:

$$r = r_R = k_R \frac{K_S K_A p_A - \frac{p_R}{K_R}}{K_A p_A (1 + K_S) + 1} \quad \left(K_R = \frac{k_R}{k'_R} \right)$$

可以将多个常数合成其它常数。

如果存在两种活性中心, 分别仅吸附 A 和 B, 此时对反应



$$\text{及 } \theta_A + \theta_R + \theta_{V1} = 1 \quad \theta_B + \theta_S + \theta_{V2} = 1$$

利用与前面完全相同的技巧, 可以推导出各种不同控制步骤时的动力学表达。

如当化学反应为控制步骤时:

$$r = \frac{k_R K_A K_B p_A p_B - k'_R K_R K_S p_R p_S}{(1 + K_A p_A + K_R p_R)(1 + K_B p_B + K_S p_S)}$$

方法:

- 1 将吸附、反应、脱附各步骤写清楚;
- 2 依质量作用定律写出反应、吸附、解吸速率式;
- 3 令所有非控制步骤达到平衡, 设平衡常数;

- 4 从平衡的各式中解出 θ ，代入到非平衡式中；
- 5 最后的结果中，只出现非平衡式（控制步骤）的速率常数、各平衡式的平衡常数及各组份的分压。各常数可以合并。

用途：

1. 建立动力学方程的骨架，确立动力学方程的基本型式，为在实验上得到动力学参数做准备。
2. 方程中的各 K 为待定参数。通过实验筛选合适的模型（模型识别），模型识别后通过进一步的实验确定模型参数（参数估值）得到满意的动力学模型。

本征动力学方程的实验测定

- 确定本征动力学重要的是消除内外扩散的影响。
- 内扩散影响的消除：将催化剂破碎，当用不同粒度的催化剂颗粒测定的动力学数据一致时，认为消除了内扩散的影响。
- 外扩散影响的消除：改变通过催化剂床层气体的线速度，减小气膜阻力。当气体线速度对反应动力学不产生影响时，认为消除了外扩散的影响。
- 在消除了内外扩散的影响后，通过实验室反应器测定动力学数据，利用实验数据进行模型识别和参数估值得到动力学方程。
- 利用统计学原理进行检验。
- 目前测定动力学数据的有效工具为无梯度反应器。
- 所谓无梯度，意为既没有温度梯度，又没有浓度梯度。
- 利用循环反应器的原理设计。

➤ 气-固相催化反应宏观动力学

与本征动力学的区别：在本征动力学的基础上叠加了内外扩散的影响。

$$-R_A = \frac{\int_0^{V_s} (-r_A) dV_s}{\int_0^{V_s} dV_s}$$

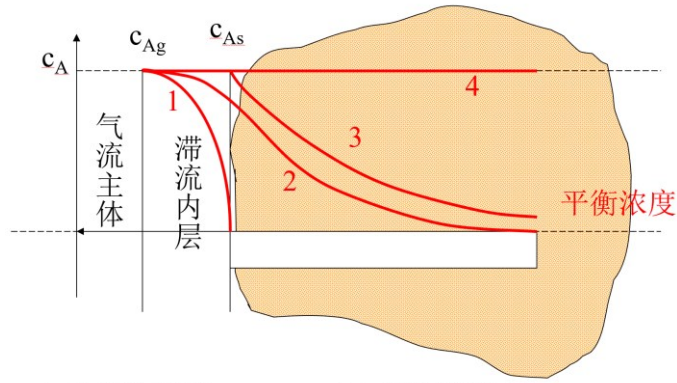
催化剂主要由多孔物质构成，本章讨论：

1. 气体在固体颗粒孔内的扩散规律；
2. 固体催化剂颗粒内的温度浓度分布；
3. 宏观反应速率关联式

要解决的问题：

- 我们希望得到和能够知道的是气流主体处的温度和反应物浓度，但实际发生化学反应的位置，其温度浓度与气流主体不同，而化学反应的速率，恰恰取决于难于测量的实际发生化学反应的位置的温度和浓度。
- 流体在流经固体表面时，在靠近表面的地方存在滞流层。正是这一滞流层，造成气流主体与催化剂表面温度浓度的不同。（外扩散问题）
- 催化剂主要由多孔物质组成；
- 催化剂的外表面积与内表面积相比微不足道；
- 化学反应主要发生在催化剂内表面；
- 由于扩散的影响，催化剂内表面与外表面温度浓度可能会有较大差别。
- 如何通过已知量估算催化剂内部的温度浓度分布（内扩散问题）

不同控制步骤示意



- 1 外扩散控制 3内扩散控制
2内外扩散同时控制 4动力学控制

催化剂颗粒内气体扩散

- 气体在催化剂内的扩散属孔内扩散，根据孔的大小分为两类——孔径较大时，为一般意义上的扩散；孔径较小时，属克努森（Knudson）扩散。
- 扩散的表达：费克（Fick）扩散定律

$$\frac{dn_A}{dt} = -D_A S \frac{dc_A}{dz} \quad D_A: \text{扩散系数 cm}^2\text{s}^{-1}$$

- 当微孔孔径远大于分子平均自由程时，扩散过程与孔径无关，属分子扩散。

判据：

$$\frac{\lambda}{d_0} < 10^{-2} \quad \begin{array}{l} \lambda: \text{分子平均自由程} \\ d_0: \text{孔径} \end{array}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi} d^2 p}$$

在标准状态下，各种气体分子的平均自由程的数量级约为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ m}$ 。

➤ 二元组分的分子扩散系数

A 组分在 B 中的扩散系数按下式计算：

$$D_{AB} = 0.436 \frac{T^{1.5} (1/M_A + 1/M_B)^{0.5}}{p (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \quad \text{cm}^2\text{s}^{-1}$$

式中：

T : 系统温度 K p : 系统压力 kPa

M_A, M_B : A, B 组分的相对分子质量

V_A, V_B : A, B 组分的分子扩散体积 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$

原子及分子的扩散体积:

原子扩散体积/cm ³		一些简单分子的扩散体积/cm ³			
C	16.5	H ₂	7.07	N ₂ O	35.9
H	1.98	D ₂	6.70	NH ₃	14.9
O	5.48	He	2.88	H ₂ O	12.7
(N)	5.69	N ₂	17.9	(CCl ₂ F ₂)	114.8
(Cl)	19.5	O ₂	16.6	(Cl ₂)	37.7
(S)	17.0	空气	20.1	(SiF ₄)	69.7
Ar	16.1	CO	18.9	(Br ₂)	67.2
kr	22.8	CO ₂	26.9	(SO ₂)	41.1

Ne	5.59	芳烃及多环化合物	20.2
(Xe)	37.9		

混合物中组分的扩散系数

组分 A 在混合物 M 中的扩散

$$D_{AM} = \frac{(1-y_A)}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i}{D_{Ai}} \right)}$$

y_i : i组分的摩尔分数
 D_{Ai} : A组分对i组分的二元扩散系数

注意：如果M中含有A，则分母项包含 D_{AA}

D 的算法有许多，此处列举其一。

属半经验，注意单位。

克努森扩散

$$\lambda/d_0 > 10 \text{ 时}$$

$$D_k = 4850 d_0 \sqrt{(T/M)} \quad \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

式中： D_k 努森扩散系数 T 温度

M 扩散物的相对分子质量 d_0 微孔直径 cm

由于扩散的主要阻力为孔壁，扩散物在什么体系中扩散已经无关紧要。

经验公式

平均孔径近似计算

$$d_0 = 4 \frac{\varepsilon_p}{S_v} = 4 \frac{\varepsilon_p}{\rho_p S_g}$$

式中：

ε_p 催化剂颗粒孔隙率

S_v 催化剂颗粒的比表面积 $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$

ρ_p 催化剂颗粒密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

S_g 单位催化剂的比表面积 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$

综合扩散

- 微孔孔径在一定范围之内，两种扩散同时起作用。
- 当 $10^{-2} < \lambda/d_0 < 10$ 时

$$D = \frac{1}{1/D_k + (1-ay_A)/D_{AB}}$$

$$a = 1 + \frac{N_B}{N_A} \quad \begin{array}{l} N_A, N_B: \text{A, B组分的扩散通量} \\ y_A: \text{A组分在气相中的摩尔分率} \end{array}$$

等分子扩散， $N_A = -N_B$ ， $a = 0$

$$D = \frac{1}{1/D_k + 1/D_{AB}}$$

有效扩散

- 在前面孔扩散的基础上进行两点修正：
- 1、以孔的真实长度代替直孔长度
- $x_L = tl$
- 2、计算基准变成催化剂外表面积

孔截面积 $S = S_s \theta$

S_s : 颗粒外表面积, θ : 颗粒孔面积分率

注意: 催化剂孔隙是均匀的, 任意截面上孔面积分率都相等且等于催化剂的孔隙率

即: $\theta = \varepsilon_p$, 因此, $S = S_s \varepsilon_p$

因此:

$$\frac{dn_A}{dl} = -DS \frac{dc_A}{dx_L} = -DS_s \varepsilon_p \frac{dc_A}{d(\tau l)} = -D \frac{\varepsilon_p}{\tau} S_s \frac{dc_A}{dl}$$

$$\text{令 } D_e = D \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

则:

$$\frac{dn_A}{dl} = -D_e S_s \frac{dc_A}{dl}$$

D_e : 以催化剂外表面积为基准的有效扩散系数
通常, ε_p 取0.4-0.5, τ 取1-7