

第八次课

用 Matlab 解微分方程及绘图

1. 解简单的一阶线性齐次微分方程。

$$\frac{dc_1}{d\theta} + Nc_1 = Nc_0$$

求微分方程（组）的解析解命令：

**dsolve('方程 1','方程 2',...,'方程 n','初始条件','自变量')**

$$\frac{dc_1}{d\theta} + Nc_1 = Nc_0$$

$$(\theta = 0, c_1 = 0)$$

输入命令：

```
dsolve('Dc1+N*c1=N*c0','c1(0)=0','theta')
```

得到结果：

```
ans =  
  
c0 - c0*exp(-N*theta)
```

定义自变量

练习：等温恒容不可逆反应的动力学方程

$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$kt = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$ $c_A = c_{A0}e^{-kt}$
$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}$ $c_A = \frac{1}{kt + \frac{1}{c_{A0}}}$

2. 绘制不同  $N$  值下  $F(\theta)$  以及  $E(\theta)$  的图形。

$$F(\theta) = 1 - e^{-N\theta} \left( 1 + \frac{1}{1!} (N\theta) + \frac{1}{2!} (N\theta)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} (N\theta)^{N-1} \right)$$

$$E(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} e^{-N\theta}$$

Matlab 相关命令：

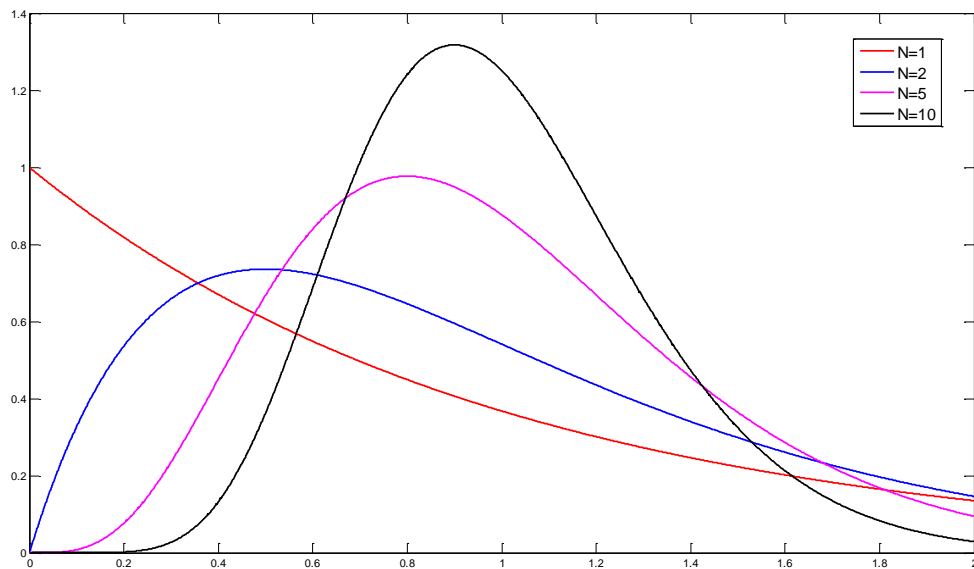
`factorial(n)`      %求 n 的阶乘

`plot(x,y,'r','linewidth',2)`      %绘图命令，r 代表红色，线宽为 2

画  $N=1, 2, 5, 10$ ,  $E(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} e^{-N\theta}$  的图形。

a) 编写一个 m 文件, 将  $E(\theta)$  表达式给出。

```
function [ Y ] = E( N, theta ) %定义函数 E
Y=N^N*theta^(N-1)*exp(-N*theta)/factorial(N-1);
x=0:0.001:2; %定义并给 x 赋值
y=zeros(1,length(x)); %初始化 y, 使 y 与 x 为等长数组
for i=1:length(x) %循环语句, 求不同 x 值时对应的 y 值
    y(i)=E(1,x(i));
end
plot(x,y) %画出 x, y 图形
```



画  $N=1, 2, 5, 10$ ,  $F(\theta)$  的图形。

$$F(\theta) = 1 - e^{-N\theta} \left( 1 + \frac{1}{1!} (N\theta) + \frac{1}{2!} (N\theta)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} (N\theta)^{N-1} \right)$$

a) 编写一个 m 文件, 将  $F(\theta)$  表达式给出。

```

function [ Z ] = F( N,theta ) %定义函数 F

c=0; %初始化一个中间变量 c

for i=0:(N-1) %循环语句, 用于求和
    c=c+(N*theta)^i/factorial(i)
end

Z=1-exp(-N*theta)*c; %定义函数表达式

return
end

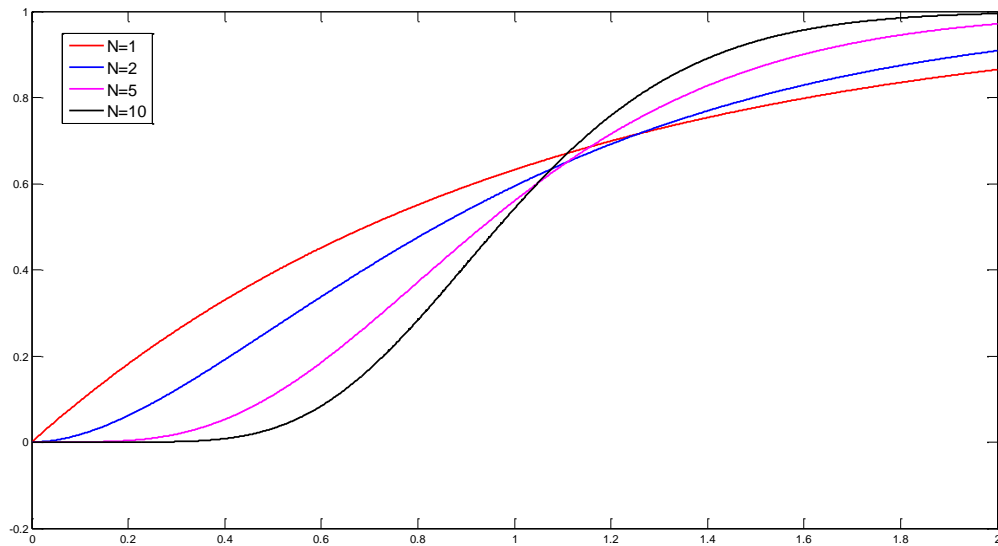
```

b) 编写一个 m 文件, 赋不同的  $N$  值, 画出  $F(\theta)$  图形。

```

x=0:0.001:2;
y=zeros(1,length(x));
for i=1:length(x)
    y(i)=F(1,x(i));
end
plot(x,y,'r','linewidth',2)

```



例题：某一液相分解反应，若已知其为一级反应， $k=0.307\text{min}^{-1}$ ，当平均停留时间为 15min 时，其  $\sigma_0^2 = 0.211$ ，多级全混流串联模型来模拟，求模型参数  $N$  及最终转化率为多少？  
解：

$$N = \frac{1}{\sigma_0^2} = \frac{1}{0.211} = 4.74$$

取  $N=4$ ,

$$x_A = 1 - \frac{1}{(1+k\tau/N)^N} = 1 - \frac{1}{(1+0.307 \times 15/4)^4} = 0.953$$

取  $N=4.74$ ,

$$x_A = 1 - \frac{1}{(1+k\tau/N)^N} = 1 - \frac{1}{(1+0.307 \times 15/4.74)^{4.74}} = 0.96$$

例题：用多级全混流串联模型来模拟一管式反应装置中的脉冲实验，已知  $\sigma_t^2 = 8.971$ ， $\bar{t} = 6.187$ ， $k = 0.15$ ，求：

- 1) 推算模型参数  $N$ ；
- 2) 推算一级不可逆等温反应的出口转化率。

解：

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = \frac{8.971}{6.187^2} = 0.234$$

$$N = \frac{1}{\sigma_\theta^2} = 4.27$$

取  $N=4$ ,

$$x_A = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{k\bar{t}}{N}\right)^N} = 0.566$$

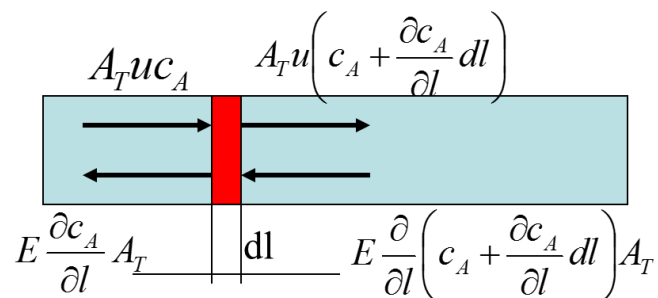
### 3. 轴向扩散模型

基本假设：

- 垂直于流体流动方向的每一个截面上，具有均匀的径向浓度；
- 沿流体流动方向，具有相同的流体速度；
- 物料浓度是流体流动距离的连续函数。

轴向扩散模型是描述非理想流动的主要模型之一，特别运用于返混程度较小的系统，如管式、塔式反应器等。

对反应物做物料衡算：



$$\left( \begin{array}{l} \text{流入} + \quad \text{轴向扩散入} \\ A_T u c_A + \quad E \frac{\partial}{\partial l} \left( c_A + \frac{\partial c_A}{\partial l} dl \right) A_T \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{流出} + \quad \text{轴向扩散出} \\ A_T u \left( c_A + \frac{\partial c_A}{\partial l} dl \right) + \quad E \frac{\partial c_A}{\partial l} A_T \end{array} \right)$$

$$= \left( \begin{array}{l} \text{反应} \\ (-r_A) A_T dl \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{积累} \\ \frac{\partial c_A}{\partial t} A_T dl \end{array} \right)$$

A：横截面积；u：线速度；

整理得：

$$E \frac{\partial^2 c_A}{\partial l^2} - u \frac{\partial c_A}{\partial l} - \frac{\partial c_A}{\partial t} + r_A = 0$$

对示踪实验， $r_A = 0$ ，因此

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = E \frac{\partial^2 c_A}{\partial l^2} - u \frac{\partial c_A}{\partial l}$$

无因次化： 令  $c = \frac{c_A}{c_{A0}}$ ， $\theta = \frac{t}{\tau}$ ， $z = \frac{l}{L}$

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{E}{uL} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} \quad (L：反应器总长)$$

令：  $Pe = \frac{uL}{E}$  彼克列(Peclet)数

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z}$$

$Pe$ 的物理意义：流动量与扩散量的比值，数值越大返混程度越小。

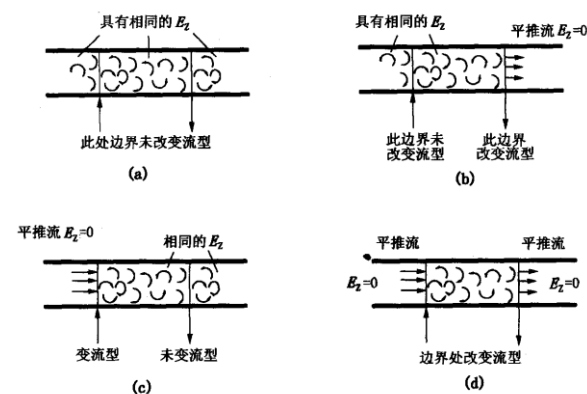
扩散系数  $E \Rightarrow \infty$ ，则  $Pe \Rightarrow 0$ ，全混流

扩散系数  $E \Rightarrow 0$ ，则  $Pe \Rightarrow \infty$ ，平推流

不同的边界条件会有不同的结果。

依流体进出反应器时是否发生流型变化，

共有四种边界条件



轴向扩散模型边界条件示意图

开开，开闭，闭开，闭闭。

反应器内有返混，如边界处有返混，则为开式边界条件，若边界处没有返混，则为闭式边界条件。

初始条件:

$$\text{当 } \theta = 0 \text{ 且 } \begin{cases} z < 0 \\ z > 0 \end{cases} \quad c = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$$

开开式边界条件:

$$\text{当 } \theta > 0 \text{ 且 } \begin{cases} z \Rightarrow -\infty \\ z \Rightarrow \infty \end{cases} \quad c = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$$

闭闭式边界条件:

$$\text{当 } \theta > 0 \text{ 且 } \begin{cases} z = 0 \\ z = 1 \end{cases} \quad c = \begin{cases} 1 \\ \text{Const} \end{cases}$$

只有开开式边界条件有解析解。

开开式边界条件下的解:

$$\frac{c}{c_0} = F(\theta) = \frac{1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{\text{Pe}}}{2} \frac{1 - \theta}{\sqrt{\theta}} \right) \right)$$

erf -- 误差函数

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx,$$

$$\operatorname{erf}(\pm \infty) = \pm 1 \quad \operatorname{erf}(0) = 0 \quad \operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$$

$$E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\frac{\pi}{\text{Pe}} \theta^3}} \exp \left( - \frac{(1 - \theta)^2}{\left( \frac{4\theta}{\text{Pe}} \right)} \right)$$

两个特征值:

$$\bar{\theta} = 1 + \frac{2}{\text{Pe}}$$

$$\sigma_0^2 = \frac{2}{\text{Pe}} + 8 \left( \frac{1}{\text{Pe}} \right)^2$$

当返混程度相当小时, 通常认为  $\text{Pe} > 100$ , 其数学期望和方差分别为:

$$\bar{\theta} = 1 \quad \sigma_0^2 = \frac{2}{\text{Pe}}$$

闭闭式边界条件:

$$\bar{\theta} = 1$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} \left( 1 - \frac{1}{Pe} (1 - \exp(-Pe)) \right)$$

开闭及闭开式边界条件:

$$\bar{\theta} = 1 + \frac{1}{Pe}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} + 3 \left( \frac{1}{Pe} \right)^2$$

$F(\theta)$ 与 $E(\theta)$ 只能通过数值解得到。

作业: 用 Matlab 作图。

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{Pe}}{2} \frac{1-\theta}{\sqrt{\theta}} \right) \right)$$

$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\frac{\pi}{Pe} \theta^3}} \exp \left( -\frac{(1-\theta)^2}{\left( \frac{4\theta}{Pe} \right)} \right)$$

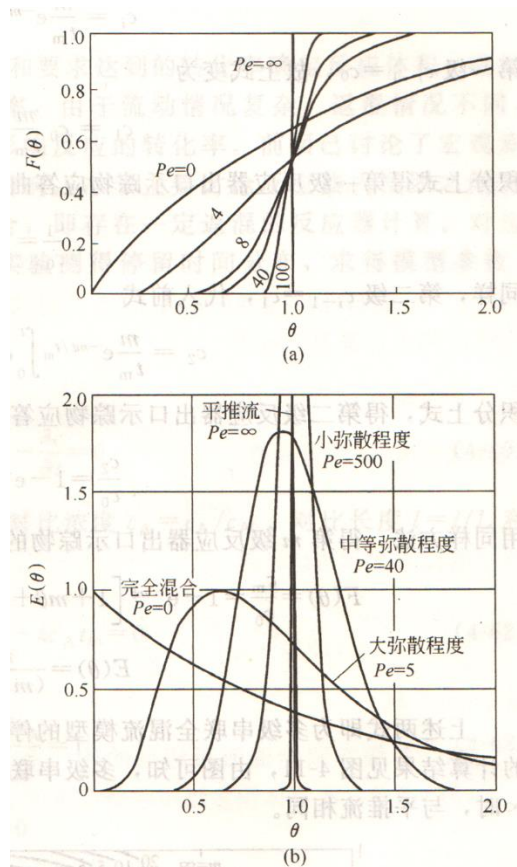


图 4-10 轴向混合模型

(a) 停留时间分布函数; (b) 停留时间分布密度

➤ 轴向混合反应器的转化率

考察最简单情况, 一级不可逆反应  $-r_A = kc_A$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - x_A = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 \exp \left[ -\frac{Pe}{2}(1-\beta) \right] - (1-\beta)^2 \exp \left[ -\frac{Pe}{2}(1+\beta) \right]}$$

其中  $\beta = \sqrt{1 + \frac{4k\bar{t}}{Pe}}$

例题: 轴向扩散非理想反应器中进行等温一级不可逆反应, 反应速率常数  $k = 2.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 物料在反应器中的平均停留时间为 374.4 s, 停留时间分布的方差  $\sigma_{\theta}^2 = 0.218$ , 求出口转化率。

解:  $Pe = \frac{2}{\sigma_{\theta}^2} = \frac{2}{0.218} = 9.17$

$$\beta = \sqrt{1 + \frac{4k\bar{t}}{Pe}} = \sqrt{1 + \frac{4 \times 2.84 \times 10^{-3} \times 374.4}{9.17}} = 1.21$$

$$\begin{aligned} \frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - x_A &= \frac{4 \times 1.21}{(1 + 1.21)^2 \exp \left[ -\frac{9.17}{2}(1 - 1.21) \right] - (1 - 1.21)^2 \exp \left[ -\frac{9.17}{2}(1 + 1.21) \right]} \\ &= 0.38 \end{aligned}$$

$$x_A = 0.62$$

## 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

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{及} \quad -r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

对于均相反应，已经定义：

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

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

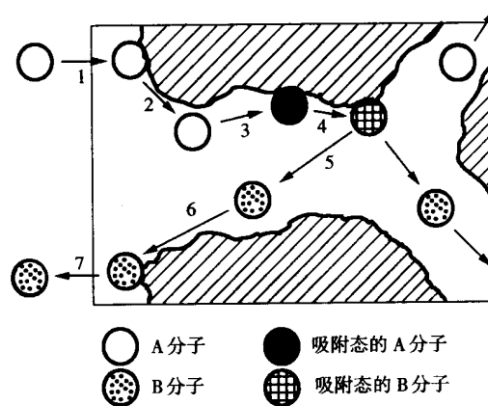
#### 2. 以催化剂质量定义反应速率

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

#### 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 $m^2g^{-1}$

通常介于 $5-1000m^2g^{-1}$ 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) $V_g - cm^3g^{-1}$ 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

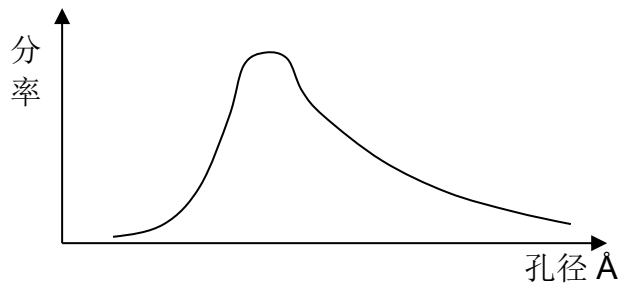
颗粒密度 $\rho_p - g \cdot cm^{-3}$ 单位催化剂颗粒体积的质量

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