第十次课

第 5 章 催化剂与催化动力学基础

例 5-1　镍催化剂在 200℃时进行苯加氢反应，若催化剂微孔的平均孔径 $d_0=5\times10^{-9}$[m]，孔隙率 $\varepsilon_P=0.43$，曲折因子 $\tau=4$，求系统总压为 101.33kPa 及 3039.3kPa 时，氢在催化剂内的有效扩散系数 $D_e$。

解：为方便起见以 A 表示氢，B 表示苯。由前面表格可得：

$M_A=2$　$V_A=7.07\ \mathrm{cm^3mol^{-1}}$

$M_B=78$　$V_B=90.68\ \mathrm{cm^3mol^{-1}}$

氢在苯中的分子扩散系数为：

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

$$D_{AB}=0.436\frac{(273+200)^{1.5}\left(\frac{1}{78}+\frac{1}{2}\right)^{0.5}}{p\left(7.07^{\frac{1}{3}}+90.68^{\frac{1}{3}}\right)^2}=\frac{78.15}{p}\qquad \mathrm{cm^2s^{-1}}$$

当 $p$=101.33 kPa 时 $D_{AB}=0.7712\ \mathrm{cm^2s^{-1}}$

$p$=3039.3 kPa 时 $D_{AB}=0.02571\ \mathrm{cm^2s^{-1}}$

氢在催化剂孔内的克努森扩散系数为：

$$D_k=4850d_o\sqrt{(T/M)}\qquad \mathrm{cm^2s^{-1}}$$

$$D_k=4850\left(5\times10^{-7}\right)\sqrt{\frac{473}{2}}=0.0373\qquad \mathrm{cm^2s^{-1}}$$

在 101.33kPa 时，分子扩散的影响可以忽略，微孔内属克努森扩散控制：

$$D_e=D\frac{\varepsilon_P}{\tau}=0.0373\frac{0.43}{4}=0.004010\qquad \mathrm{cm^2s^{-1}}$$

当 $p$=3039.3kPa 时，两者影响均不可忽略，综合扩散系数为：

$$D=\frac{1}{\frac{1}{0.0373}+\frac{1}{0.02571}}=0.01522\qquad \mathrm{cm^2s^{-1}}$$

有效扩散系数为：

$$D_e=D\frac{\varepsilon_P}{\tau}=0.01522\frac{0.43}{4}=0.001636\qquad \mathrm{cm^2s^{-1}}$$

- 气固相催化反应等温宏观动力学

考虑到内扩散问题的影响，定义催化剂有效因子 $\eta$

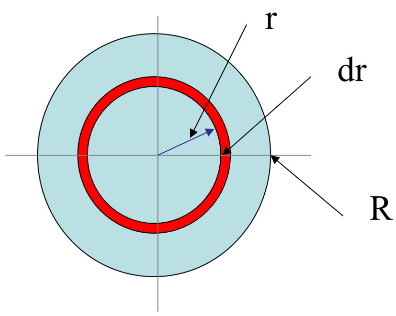
$$\eta=\frac{\text{单位体积（质量）催化剂单位时间的实际反应量}}{\text{单位体积（质量）催化剂单位时间在外表面温度、浓度下的反应量}}$$

注意是在外表面温度、浓度下的反应量，而不是在外表面的反应量。

对照：

球型催化剂上等温宏观动力学

对置于连续气流中的球型催化剂粒子，取一微元对反应物 A 进行物料衡算




并令
$z=r/R$

$$\begin{array}{cccc} \text{输入A量} - & \text{输出A量} = & \text{反应消耗A量} + & \text{积累A量} \\ D_e \times 4\pi (r+\mathrm{d}r)^2 \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(c_A + \dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}r}\mathrm{d}r\right) - & D_e \times 4\pi r^2 \dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}r} = & 4\pi r^2 \mathrm{d}r(-r_A) + & 0 \end{array}$$

整理得

$$\frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}z^2} + \frac{2}{z}\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z} = \frac{R^2}{D_e}(-r_A) \qquad \mathrm{BC}: \begin{array}{l} r=0, z=0, \dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z}=0 \\ r=R, z=1, c_A=c_{AS} \end{array}$$

为球型催化剂的基础方程

根据不同本征动力学，可得相应的宏观动力学方程。

推导过程：

$$D_e \times 4\pi (r+\mathrm{d}r)^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(c_A + \frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}r}\mathrm{d}r\right) - D_e \times 4\pi r^2 \frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}r} = 4\pi r^2 \mathrm{d}r(-r_A)$$

$$D_e \times 4\pi (r^2 + 2r\mathrm{d}r + \mathrm{d}r^2)\left(\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}r} + \frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}r^2}\mathrm{d}r\right) - D_e \times 4\pi r^2 \frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}r} = 4\pi r^2 \mathrm{d}r(-r_A)$$

忽略高阶无穷小并整理：

$$2r\mathrm{d}r\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}r} + r^2 \frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}r^2}\mathrm{d}r = \frac{r^2 \mathrm{d}r(-r_A)}{D_e}$$

令$z=\dfrac{r}{R}$，　　则$\mathrm{d}r = R\mathrm{d}z$，　　$\mathrm{d}r^2 = R^2 \mathrm{d}z^2$，　　$r = Rz$

代入上式得

$$\frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}z^2} + \frac{2}{z}\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z} = \frac{R^2}{D_e}(-r_A) \qquad \mathrm{BC}: \begin{array}{l} r=0, z=0, \dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z}=0 \\ r=R, z=1, c_A=c_{AS} \end{array}$$

对于等温一级不可逆反应，

$$-r_A = kc_A$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}z^2} + \frac{2}{z}\frac{\mathrm{d}c_A}{dz} = \frac{R^2}{D_e}kc_A$$

定义无因次数群(Thiele模数)$\varphi_S = \dfrac{R}{3}\sqrt{\dfrac{k}{D_e}}$，则$\dfrac{R^2}{D_e}k = (3\varphi_S)^2$

$$\frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}z^2} + \frac{2}{z}\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z} = (3\varphi_S)^2 c_A$$

二阶常微分方程，解之并代入边界条件得：

$$c_A = \frac{c_{AS}}{z}\frac{sinh(3\varphi_S z)}{sinh(3\varphi_S)} \qquad \text{——描述浓度分布}$$

代入$-R_A=\dfrac{\int_0^{V_S}(-r_A)\mathrm{d}V_S}{\int_0^{V_S}dV_S}$中：

$$-R_A=\frac{1}{V_S}\int_0^{V_S}(-r_A)\mathrm{d}V_S \qquad \left(V_S=\frac{4}{3}\pi r^3 \qquad \mathrm{d}V_S=4\pi r^2\mathrm{d}r\right)$$

$$-R_A=\frac{1}{\left(\dfrac{4}{3}\pi R^3\right)}\int_0^R(kc_A)4\pi r^2\mathrm{d}r$$

$$-R_A=\frac{1}{\left(\dfrac{4}{3}\pi R^3\right)}\int_0^R\left(kc_{AS}\frac{sinh\left(3\varphi_S\dfrac{r}{R}\right)}{sinh(3\varphi_S)}\right)4\pi r^2\mathrm{d}r$$

$$-R_A=\frac{1}{\varphi_S}\left(\frac{1}{th(3\varphi_S)}-\frac{1}{3\varphi_S}\right)kc_{AS} \qquad -R_A=\eta kc_{AS}$$

令$\eta=\dfrac{1}{\varphi_S}\left(\dfrac{1}{tanh(3\varphi_S)}-\dfrac{1}{3\varphi_S}\right)$

为等温一级不可逆反应有效因子

$-R_A=\eta kc_{AS}$ 　　或$-R_A=\eta(-r_{AS})$

$$\eta=\frac{-R_A}{-r_{AS}}$$

$$tanh(x)=\frac{e^x-e^{-x}}{e^x+e^{-x}} \qquad \text{当}\varphi_S>3,tanh(3\varphi_S)\Rightarrow 1,\ \eta\Rightarrow\frac{1}{\varphi_S}$$

$$\text{当}\varphi_S<0.4,\eta\Rightarrow 1$$

对于非一级反应

$-r_A=kf(c_A)$，将$f(c_A)$作泰勒级数展开：

$$f(c_A)=f(c_{AS})+\frac{(c_A-c_{AS})}{1!}f'(c_{AS})+\frac{(c_A-c_{AS})^2}{2!}f''(c_{AS})+\ldots\ldots$$

取前两项：

$f(c_A)=f(c_{AS})+(c_A-c_{AS})f'(c_{AS})$

令$v=f(c_A)/f'(c_{AS})$

则$v=\dfrac{f(c_{AS})}{f'(c_{AS})}+c_A-c_{AS}$

微分:$\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}=\dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z} \qquad \dfrac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}z^2}=\dfrac{\mathrm{d}^2c_A}{\mathrm{d}z^2}$

将$v=\dfrac{f(c_{AS})}{f'(c_{AS})}+c_A-c_{AS} \qquad \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}=\dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z} \qquad \dfrac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}z^2}=\dfrac{\mathrm{d}^2c_A}{\mathrm{d}z^2}$代入：

$\dfrac{\mathrm{d}^2c_A}{\mathrm{d}z^2}+\dfrac{2}{z}\dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z}=\dfrac{R^2}{D_e}(-r_A)$得： $\dfrac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}z^2}+\dfrac{2}{z}\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}=\dfrac{R^2}{D_e}kvf'(c_{AS})$

与一级反应相似，令$\varphi_S=\dfrac{R}{3}\sqrt{\dfrac{k}{D_e}f'(c_{AS})}$

得:$\dfrac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}z^2}+\dfrac{2}{z}\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}=(3\varphi_S)^2v$

$r=0,z=0,\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}=0$

$r=R,z=1,v=\dfrac{f(c_{AS})}{f'(c_{AS})}\left(\text{由}v=\dfrac{f(c_{AS})}{f'(c_{AS})}+c_A-c_{AS}\text{得到}\right)$

对于非一级反应，结果汇总

（等温、球型非一级反应近似解）：

$$(-R_{\rm A})=\eta(-r_{\rm AS})$$

$$\eta=\frac{1}{\varphi_{\rm S}}\left(\frac{1}{tanh(3\varphi_{\rm S})}-\frac{1}{3\varphi_{\rm S}}\right)$$

$$\varphi_{\rm S}=\frac{R}{3}\sqrt{\frac{k}{D_{\rm e}}f'(c_{\rm AS})}$$

可以把一级反应看成是非一级反应的一个特例，但此时的解为精确解。

Thiele 模数的物理意义

$$\varphi_{\rm S}=\frac{R}{3}\sqrt{\frac{k}{D_{\rm e}}f'(c_{\rm AS})}，式中：\frac{R}{3}=\frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2}=\frac{V_{\rm S}}{S_{\rm S}}=\frac{球体体积}{球体外表面积}$$

由泰勒级数展开的前两项：

$$f(c_{\rm A})=f(c_{\rm AS})+(c_{\rm A}-c_{\rm AS})f'(c_{\rm AS})$$

$$当c_{\rm A}=0时，f'(c_{\rm AS})=\frac{f(c_{\rm AS})}{c_{\rm AS}}$$

$$\text{Thiele}模数中：kf'(c_{\rm AS})=\frac{kf(c_{\rm AS})}{c_{\rm AS}}=\frac{(-r_{\rm A})_{\rm S}}{c_{\rm AS}}$$

$$(\varphi_{\rm S})^2=\frac{V_{\rm S}^2}{S_{\rm S}^2}\frac{(-r_{\rm A})_{\rm S}}{D_{\rm e}c_{\rm AS}}=\frac{V_{\rm S}(-r_{\rm A})_{\rm S}}{D_{\rm e}S_{\rm S}\dfrac{c_{\rm AS}}{V_{\rm S}/S_{\rm S}}}=\frac{最大反应速率}{最大内扩散速率}$$

例 5-2　相对分子质量为 120 的某组分，在 360℃的催化剂上进行反应。该组分在催化剂外表面处的浓度为 $1.0\times10^{-5}\rm mol\cdot cm^{-3}$ 实测出反应速率为 $1.20\times10^{-5}\rm mol\cdot cm^{-3}s^{-1}$。已知催化剂是直径为 0.2cm 的球体，孔隙率$\varepsilon_{\rm P}$=0.5，曲折因子 $t$=3，孔径 $d_0=3\times10^{-9}$m，试估算催化剂的效率因子。

解：由于孔径很小，可以设想扩散过程属克努森扩散

①计算有效扩散系数 $D_{\rm e}$

$$D_{\rm k}=4850\times3\times10^{-7}\sqrt{\frac{273+600}{120}}=3.342\times10^{-3}\qquad \rm cm^2s^{-1}$$

$$D_{\rm e}=D_{\rm k}\frac{\varepsilon_{\rm P}}{\tau}=3.342\times10^{-3}\times\frac{0.5}{3}=5.57\times10^{-4}\qquad \rm cm^2s^{-1}$$

②求$(-R_{\rm A})$与 $\varphi_{\rm S}$ 的关系。

本题没有提供本征动力学方程，设本征动力学方程为：

$(-r_{\rm A})=kf(c_{\rm A})$

由于

当 $c_{\rm A}$=0 时，$f(c_{\rm A})$=0

$$f(c_{\rm A})=f(c_{\rm AS})+(c_{\rm A}-c_{\rm AS})f'(c_{\rm AS})$$

$$f'(c_{\rm AS})=\frac{f(c_{\rm AS})}{c_{\rm AS}}$$

将上关系代入 $\varphi_{\rm S}$ 中，则：

$$\varphi_{\rm S}^2=\left(\frac{R}{3}\right)^2\frac{k}{D_{\rm e}}\frac{f(c_{\rm AS})}{c_{\rm AS}}=\frac{R^2}{9}\frac{(-r_{\rm A})_{\rm S}}{D_{\rm e}c_{\rm AS}}$$

$$(-r_{\rm A})_{\rm S}=9D_{\rm e}c_{\rm AS}\left(\frac{\varphi_{\rm S}}{R}\right)^2$$

$$(-R_A)=\eta(-r_A)_S=9D_e c_{AS}\left(\frac{\varphi_S}{R}\right)^2\eta$$

整理得：

$$\varphi_S^2\eta=\frac{R^2}{9}\frac{(-R_A)}{D_e c_{AS}}=\frac{0.1^2}{9}\times\frac{1.2\times10^{-5}}{5.57\times10^{-4}\times1\times10^{-5}}=2.394$$

从效率因子与 $\varphi_S$ 的关系可知：

$$\varphi_S^2\eta=\varphi_S\left(\frac{1}{tanh(3\varphi_S)}-\frac{1}{3\varphi_S}\right)=2.394$$

用试差法可求得：

$$\eta=\frac{1}{\varphi_S}\left(\frac{1}{tanh(3\varphi_S)}-\frac{1}{3\varphi_S}\right)=0.3218$$

第六章 固定床反应器

床层空隙率 $\varepsilon_B$：单位体积床层内的空隙体积（没有被催化剂占据的体积，不含催化剂颗粒内的体积）。

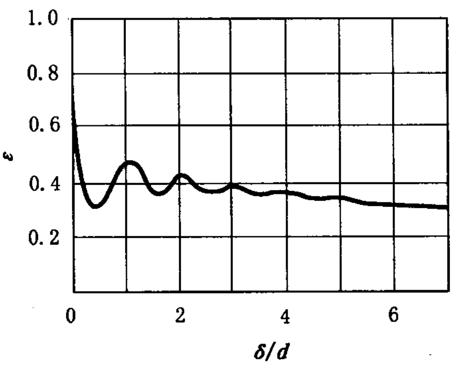
$$\varepsilon_B=\frac{空隙体积}{床层体积}=1-\frac{颗粒体积}{床层体积}=1-\frac{V_P}{V_B}=1-\frac{\rho_B}{\rho_P}$$

$\rho_B$—床层堆积密度，$\rho_P$—颗粒密度

若不考虑壁效应，装填有均匀颗粒的床层，其空隙率与颗粒大小无关。

壁效应：靠近壁面处的空隙率比其它部位大。

为减少壁效应的影响，要求床层直径至少要大于颗粒直径的 8 倍以上。




空隙率与床层径向位置的关系

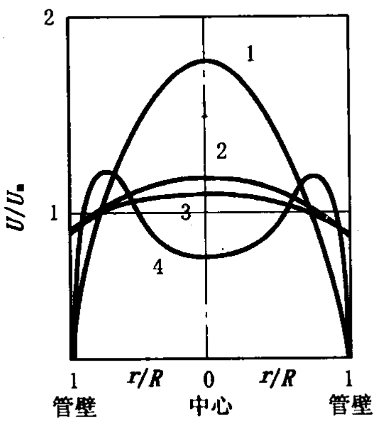



图 7-3 床层径向流速分布示意图
1—空管内层流；2—空管内湍流；3—填充层内液体流动；4—填充层内气体流动（$U_m$ 为平均流速）

ppt

颗粒的定型尺寸－－最能代表颗粒性质的尺寸为颗粒的当量直径。对于非球形颗粒，可将其折合成球形颗粒，以当量直径表示。方法有三，体积、外表面积、比表面积。

体积：(非球形颗粒折合成同体积的球形颗粒应当具有的直径)

外表面积：（非球形颗粒折合成相同外表面积的球形颗粒应当具有的直径)

比表面积：（非球形颗粒折合成相同比表面积的球形颗粒应当具有的直径)

球形体积：$V_S = \frac{\pi}{6} d^3 \Rightarrow \quad \left(\frac{6V_S}{\pi}\right)^{1/3} = d_V$

球形外表面积：$S_S = \pi d^2 \Rightarrow \quad \left(\frac{S_S}{\pi}\right)^{1/2} = d_a$

球形比表面积：$S_V = \frac{S_S}{V_S} = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi d^3}{6}} = \frac{6}{d} \Rightarrow$

$$d_S = \frac{6}{S_V} = 6\frac{V_S}{S_S}$$

混合粒子的平均直径：（各不同粒径的粒子直径的加权平均）

$$d_m = \frac{1}{\sum(x_i/d_i)}$$

计算直径为 9mm、高 7mm 的圆柱形铁铬催化剂的 $d_v$, $d_a$ 和 $d_s$，并比较它们的大小。
该催化剂体积为：

$$V_S = \frac{\pi d_{柱}{}^2 H}{4} = \frac{\pi d_V{}^3}{6} \qquad d_v = \sqrt[3]{1.5 d_{柱}{}^2 H} = 9.475\text{mm}$$

该催化剂表面积为：

$$S_S = 2\times\frac{\pi d_{柱}{}^2}{4} + \pi d_{柱} H = \pi d_a{}^2 \qquad d_a = 10.173\text{mm}$$

该催化剂比表面积为：

$$S_v = \frac{S_S}{V_s} = \frac{2\times\frac{\pi d_{柱}{}^2}{4} + \pi d_{柱} H}{\frac{\pi d_{柱}{}^2 H}{4}} = \frac{6}{d_S}$$

$$d_s = 8.217\text{mm}$$

$$d_a > d_v > d_S$$

气体流动通过催化剂床层，将产生压降。
压降计算通常利用厄根（Ergun）方程：

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}l}=\left(\frac{150}{Re_{\mathrm{m}}}+1.75\right)\left(\frac{1-\varepsilon_{\mathrm{B}}}{\varepsilon_{\mathrm{B}}^{3}}\right)\left(\frac{\rho_{\mathrm{g}}u_{\mathrm{m}}^{2}}{d_{\mathrm{s}}}\right)$$

*式中：*$Re_{\mathrm{m}}$ *：修正的雷诺数，* $Re_{\mathrm{m}}=\dfrac{d_{\mathrm{s}}u_{\mathrm{m}}\rho_{\mathrm{g}}}{\mu_{\mathrm{g}}\left(1-\varepsilon_{\mathrm{B}}\right)}$

$u_{\mathrm{m}}$*：平均流速*　　$l$*：床层高度*

$d_{\mathrm{s}}$ *：颗粒当量直径*　　$\rho_{\mathrm{g}}$ *：气体密度*

$\varepsilon_{\mathrm{B}}$*：床层空隙率*

可用来计算床层压力分布。

如果压降不大，在床层各处物性变化不大，可视为常数，压降将呈线性分布（大多数情况）

例 6.1　在内径为 50mm 的管内装有 4m 高的催化剂层，催化剂的粒径分布如表所示。

催化剂为球体，空隙率 $\varepsilon_{\mathrm{B}}$=0.44。在反应条件下气体的密度 $\rho_{\mathrm{g}}$=2.46kg.m$^{-3}$，粘度 $\mu_{\mathrm{g}}$=2.3×10$^{-5}$kg.m$^{-1}$s$^{-1}$，气体的质量流速 $G$=6.2kg.m$^{-2}$s$^{-1}$。求床层的压降。

| 粒径 $d_s$/mm | 3.40 | 4.60 | 6.90 |
|---|---|---|---|
| 质量分率 w | 0.60 | 0.25 | 0.15 |

解：①求颗粒的平均直径。

$$d_{\mathrm{S}}=\frac{1}{\sum\frac{x_i}{d_i}}=\left(\frac{0.60}{3.40}+\frac{0.25}{4.60}+\frac{0.15}{6.90}\right)^{-1}=3.96\mathrm{mm}=3.96\times10^{-3}\,\mathrm{m}$$

②计算修正雷诺数。

$$Re_{\mathrm{m}}=\frac{d_{\mathrm{S}}G}{\mu_{\mathrm{g}}\left(1-\varepsilon_{\mathrm{B}}\right)}=\frac{3.96\times10^{-3}\times6.2}{2.3\times10^{-5}\left(1-0.44\right)}=1906$$

③计算床层压降。

$$-\Delta p=\left(\frac{150}{Re_{\mathrm{m}}}+1.75\right)\frac{u_{\mathrm{m}}^{2}\rho_{\mathrm{g}}}{d_{\mathrm{S}}}\frac{\left(1-\varepsilon_{\mathrm{B}}\right)}{\varepsilon_{\mathrm{B}}^{3}}L$$

$$=\left(\frac{150}{Re_{\mathrm{m}}}+1.75\right)\frac{G^{2}}{d_{\mathrm{S}}\rho_{\mathrm{g}}}\frac{\left(1-\varepsilon_{\mathrm{B}}\right)}{\varepsilon_{\mathrm{B}}^{3}}L$$

$$=\left(\frac{150}{1903}+1.75\right)\frac{6.2^{2}}{3.96\times10^{-3}\times2.46}\frac{\left(1-0.44\right)}{0.44^{3}}\times4$$

$$=1.898\times10^{5}\,\mathrm{Pa}$$