

L. K. 都拉斯瓦梅 编
R. A. 马歇尔卡

世界化学反应工程新进展

FRONTIERS IN CHEMICAL REACTION ENGINEERING



烃加工出版社

THE HYDROCARBON PROCESSING PRESS

世界化学反应工程新进展

L.K.都拉斯瓦梅 R.A.马歇尔卡 编

邹仁奎 陆乃宸 等译

烃 加 工 出 版 社

内 容 提 要

本书是根据国际化学反应工程会议(1984, 印度浦那)上各国著名学者的学术报告翻译汇集而成。主要反映了近年来世界化学反应工程领域中的新进展和新成就, 包括气-固催化和非催化反应、多相反应、聚合反应、流化床反应和生化反应等过程和反应器方面的新资料, 并且包括了反应工程方面的基本方法, 如反应器的基本设计、如何为反应器设计而取得所需的可靠实验室数据以及化学工程中的计算方法等。这些内容对于改进现有反应过程和设备的效率、设计新进程和新设备都有参考价值。可供从事化学反应工程研究、设计和生产的科学技术人员和高等学校师生阅读。

FRONTIERS IN CHEMICAL REACTION ENGINEERING

L. K. DOKAISWALLY AND R. A. MASHMUKAR

Wiley Eastern Limited

1984

*

世界化学反应工程新进展

L. K. 都拉斯瓦梅 R. A. 马歇尔卡 编

邹仁鋈 陆乃宸 等译

*

经加工出版社出版

北京京辉印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 18¹/₄ 印张 445千字 印1—3,670册

1988年12月北京第1版 1988年12月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-037-5/TQ·028 定价: 4.60元

译 序

现代化学反应工程学的基础,可以追溯到1947年,当时出版了O.A.Hougen和K.M.Watson教授编著的《化学过程原理Ⅱ,动力学和催化》一书。该书尚未应用现代数学分析法,而在固定床催化反应器的设计步骤方面已与现在的方法差不多。在十多年之后,O.Levenspiel教授的专著《化学反应工程》一书出版之后,化学反应器分析和设计等方面的领域被普遍称之为化学反应工程。近年来,对化学工程中化学反应过程和传递现象的了解逐渐深刻,从而以化学反应工程学观点,将化学和物理现象结合,用数学分析方法对化学反应体系和反应器的分析与设计的水平有明显提高,这对于提高现有工业反应器的效率、研究新的化学反应过程和开发新的反应设备将会有重要的启发。当今,化学反应工程学已进入到有关的各行业中,并正在发挥其重要作用,如石油化工、精细化工、生物化学、化工冶金、电化学、核技术、环境科学等领域。

1984年在印度召开的国际化学反应工程会议(ICREC),有美、英、日、法、联邦德国、加拿大、意大利、芬兰、比利时等国家二百位左右著名专家参加。我是应邀出席此次会议的唯一的一名中国代表。为了将此次会议所反映的世界化学反应工程新进展和新成就,为我国更多的从事化学反应工程研究、设计、生产、教学的同行们所利用,特从带回的会议文集“Frontiers in Chemical Reaction Engineering”中选出一些重要报告,由陈甘棠教授、倪广平高级工程师、陆乃宸高级工程师等专家译成中文。全书译稿由我统一校订整理。我在会议上所作的报告,已在《化工机械》和《河北省科学院学报》(英文版)发表。此报告是在会议文集(会前预印)出版之后应邀提交的,来不及列入会议文集,但遵照经加工出版社的意见,将部分内容也收入本译文集中。

出席此次会议的各国有关专家,对本书的翻译工作给予了热情的支持。联邦德国H.Hofmann教授将“如何取得设计化学反应器所需的可靠实验室数据”一文中的插图,专门寄给我一份放大的原图和照片,供制版之用,以期中译本能印出较清楚的插图。会议主席、印度国家化学实验院院长L.K.Doraiswamy教授和印度孟买化学工艺学院系主任M.M.Sharma教授来信对本书的翻译出版表示赞赏。

我们在翻译过程中,凡发现原报告中有不妥之处,都经推敲和查证而加以改正,并加“译注”予以说明。但由于我们水平有限,难免有错误和不足之处,热诚欢迎读者批评指正,以便再版时修改。

我期望通过此书的翻译出版,对化学反应工程方面的国际学术交流能起一点小小的作用,对我国的四化建设事业能作一点小小的贡献。

邹仁铎

一九八六年六月十四日

目 录

综 论

固定床反应器基础设计的进展.....	3
如何取得设计化学反应器所需的可靠实验室数据.....	27
反应工程中的计算方法.....	43
液-液反应的发展新方向	59
化学反应器的演变和进展.....	77
过程的强化.....	81
聚合反应工程.....	89

多 相 反 应 器

均相催化气-液反应动力学模型化.....	103
无梯度气-液-固反应器	110
气-液-固流化系统的最小流化速度	115
在气-液和气-液-固化工和生化反应器中模拟传热、传质和流体动力学性能的新子函数	123
含有细颗粒催化剂淤浆中伴有化学反应的气体吸收速率	132

气-固催化和非催化反应器

晶状沸石在硅铝催化剂基体中的分布对活性和选择性的影响	143
多孔性催化剂颗粒的有效扩散系数	153
填充床催化反应器中的流体分散系数	163
邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐反应器构型的研究	171
气态烃转化炉的最优化	183
化学反应器的动态行为 I. 多晶体铂上氧化氮被氨还原过程中反应速率振荡的数学模型化	193
化学反应器的动态行为 II. 有关非均相催化体系中振荡现象的新情况.....	204
多管式催化反应器的操作稳定性	212

流 化 床 反 应 器

振动流化床化学反应器	223
丙烯氨氧化制丙烯腈流化床催化反应器非稳态操作的研究	231

生化反应器

外循环气升塔反应器内的细胞培养	245
连续发酵时种群的控制	255

聚合反应器

VK 塔式反应器中己内酰胺连续聚合的模型化	265
间歇反应器中单体终止链增长聚合过程的多目标分析和优化	275

综 论

固定床反应器基础设计的进展

G.F.FROMENT

陆乃宸 邹仁璠 译

摘 要

本文首先把注意力集中在催化剂活性部位和颗粒水平上的一些微观设计问题,然后,从宏观尺度,亦即从反应器水平上来讨论问题。在研究出现界面和粒内梯度的可能性的同时,也强调了可靠动力学数据的重要性。文章对反应器模型作了分类,且讨论了这些模型表达式的特征。对工业反应器设计中常见的一些问题,诸如冷却剂温度固定或变化的连续换热反应器中参数的灵敏度问题、并流或逆流自热式操作问题、粒内浓度梯度问题等,文中一一作了阐述。

一、引 言

由于小型和大型反应器之间不可能完全相似,常常迫使人们在开发化学反应器的过程中采用逐级放大的方法,这种方法至少包括两个中间阶段,即中间试验和实验厂试验。但是应该认识到,即使是规模相当大的中试装置也难于准确地表现出最终工业反应器的行为。中间试验如果不是用于获取过程更多的基础信息,则它将不能成为成功地进行开发放大的一种保证。再者,它也并不是求取基础数据最恰当的装置,因为我们很难设想通过一套单一的装置来研究诸如反应动力学、热传递、扩散阻力和分散等为数众多的现象。例如,有关流体动力学方面的有用数据,可通过与工业装置同样大小的模型装置来收集。

时至今日已没有一台反应器不是通过一定程度的模型化方法来完成开发工作的,这句话并不言过其实。模型化方法是本文所主张的方法,这种方法是把过程分解为其基本现象,通过文献资料或合适的实验方法独立地对其中每个现象进行研究,然后再按照各个现象之间的

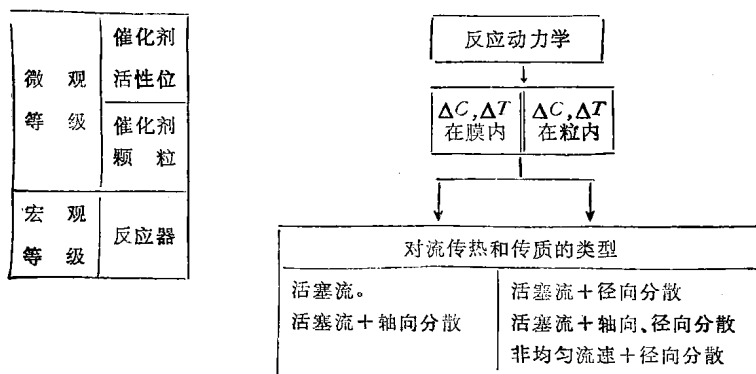


图 1 固定床催化反应器模型化中应考虑的一些方面

相互作用把它们再组合在一起。

在设计或模拟催化反应器时, 有些问题必须先加以讨论。这些问题以及它们之间的关系如图1所示。

下面将对图1中所给出的几个方面进行详细讨论, 并加以定量表达。

二、活性位水平上的微观设计问题——化学动力学

可靠的反应器设计首先是以准确的动力学方程为基础的, 但这些方程往往被简化到不能反映出基本反应特性的程度, 它们只能在极狭窄的操作范围内适应。常常采用一级反应动力学, 这纯粹是为了数学上的方便。如果能明确地说明与催化剂相互作用的机理, 那么就得出 Hougen-Watson 型速率方程, 这些方程是以在分母中含有吸附项为其特征的。如果在整个反应中只有一个速率控制步骤, 例如常见的催化剂已达平衡的情形, 方程就不致过分复杂。但由于复杂反应网络中每一个反应都可有一个速率控制步骤, 这样就会有一大批“竞选的”模型。这就要求有宽广的操作变量范围内的精确实验数据, 并要求有高效的优化程序来筛选这些模型^[40, 41]。

对于复杂反应, 仅有描述进料消耗的总速率方程是得不到足够信息的, 对某一产物的选择性至少与总转化率同等重要。若要研究操作变量对选择性的影响, 至少得有一组能描述主反应产物生成的速率方程以及各中间物生成和消耗的速率方程。这组方程只有当反应网络本身的结构是已知时才能导出。为了阐明反应网络的结构, 就要求仔细鉴别反应产物和中间物, 这往往需要从物理—化学的观点, 洞悉种种可能的反应机理和催化剂的作用。对这个问题尚没有一般性的答案, 但过程的灵敏度分析以及过程目标相对于动力学精度的灵敏度分析能提供重要信息。在优选模型和参数优化估值中采用序贯法试验设计可提高上述任务的效率^[47]。复杂反应应该是这些技术显示成效的领域, 但迄今尚无实例。

一般来说, 需要采用集总法, 这不单为了限制模型的复杂程度, 而且也是由于缺乏多组分进料组成和产物组成的资料。柴油催化裂化的动力学模型就是这方面的一个熟知的例子。长期以来此模型采用三集总, 即集总为三个组分: 柴油、汽油和焦, 最近该模型已采用十集总^[66, 69]。Ramage等^[70]以及 Marin和Froment^[69]曾建立了细致的催化重整模型, Steyns和Froment 用同法建立了加氢裂化模型^[64]。对复杂反应进行较仔细地模型化的趋势已日趋明显, 并由于催化科学、分析技术以及计算机能力方面的进展而得到了促进。

由于中毒、结焦或烧结所引起的催化剂失活, 使问题更趋复杂。关于中毒失活, Hegedus和McCabe^[52]以及Butt^[16]已作了综述, 而Froment^[42, 43, 45]以及Delmon和Grage^[24]则分别综述了结焦失活和由烧结引起的失活。

三、颗粒水平上的微观设计问题

(一) 界面梯度

当主体流到催化剂颗粒的传质和传热速率本质上小于化学反应速率时, 颗粒周围将存在浓度梯度和温度梯度。对于单一反应, 若以组分A作为关键组分, 可写出从主体流(C, T)处到催化剂床层中某一颗粒的质量和热量通量式。

$$k_g(C - C_s) = \frac{d_p}{6} r_A(C_s, T_s) \rho_s \quad (1)$$

$$h_f(T_s - T) = \frac{d_p}{6} (-\Delta H) r_A(C_s, T_s) \rho_s \quad (2)$$

已经发表了许多有关流体与填充床间 k_g 和 h_f 的关联式。近来 Schlünder^[81]曾对此作过综述。Balakrishnan和Pai^[82]的近期工作,把 h_f 分解成多方面的贡献,建立了一种方法,该法有希望与较精确的非均相固定床模型具有同等重要的地位。Mears^[71,72]曾提出过以下判据:对于 n 级不可逆反应,如果

$$\frac{r_A \rho_s d_p}{2k_g C} < \frac{0.15}{n} \quad (3)$$

则不存在界面浓度梯度。如果

$$\frac{(-\Delta H) r_A \rho_s d_p}{2h_f T} < 0.15 \frac{R'T}{E} \quad (4)$$

则不出现界面温度梯度——这是较可能的情形。上述判据,当实测总包速率与本征反应速率的偏差小于5%时是令人满意的。

界面梯度可能引起多重稳态现象。一些检验由界面梯度引起多重态的演绎判据, Luss^[83]已作过综述。对于放热反应,在给定的主体流条件 (C, T) 下,当

$$\frac{\beta_f \gamma}{1 + \beta_f} \leq f(\beta_f, n) \quad (5)$$

则将出现多重态。 $n=1$ 时,对所有的 β_f 值,函数 $f(\beta_f, n)$ 等于4; n 为任意值时,随着 β_f 的增大函数值趋近于4;当 $0 \leq n \leq 2$,函数 $f(\beta_f, n)$ 介于1(当 $n=0, \beta_f=0$)和5.82($n=2, \beta_f=0$)之间。如果不等式(5)不被满足,多重态仍有可能出现,但仅限于无因次数群 $V_p k(T) \rho_s C^{n-1} / S_p k_g \beta_f^{-1}$ 为某些限定值时^[80]。最近, Tsotsis等^[86]对Hougen-Watson型动力学模型提出了判据。对这类速率方程,在等温吸热反应条件下也可能出现多重态。

(二) 界面梯度和粒内梯度

把颗粒视为连续体,热量和质量通过颗粒的传递过程可用Fick-Fourrier方程进行描述。设颗粒周围主体流浓度和温度参数为 C 和 T ,则对该颗粒有

$$\frac{D_s}{\xi^2} \cdot \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dC_s}{d\xi} \right) - r_A(C_s, T_s) \rho_s = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\lambda_s}{\xi^2} \cdot \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dT_s}{d\xi} \right) + r_A(C_s, T_s) \rho_s (-\Delta H) = 0 \quad (7)$$

边界条件为

$$\left. \begin{aligned} \xi = 0 \text{ 处, } & \frac{dC_s}{d\xi} = \frac{dT_s}{d\xi} = 0 \\ \xi = \frac{d_p}{2} \text{ 处, } & k_g(C_s - C) = -D_s \frac{dC_s}{d\xi} \\ & h_f(T_s - T) = -\lambda_s \frac{dT_s}{d\xi} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

颗粒内部微孔的网络结构因素,仅仅通过有效扩散系数 D_s 粗略地计入模型之中。对于只须

考虑分子扩散的情况, D_e 可由下式求得

$$D_e = \frac{\epsilon_p}{\tau} D_m \quad (9)$$

上式引入弯曲因子 τ 是因为微孔并不是沿着法线从表面到中心的方向排列。 D_e 可用稳态 Wicke-Kallenbach 方法测定^[98], 或用瞬变气相色谱法测定, 该法计入了封闭端微孔的影响^[99]。用于计算 D_e 或 τ 的微孔结构模型已有报道^[92, 94]。Beekman 和 Froment^[10] 近期提出的随机模型, 对丁烯脱氢用的氧化铬-氧化铝催化剂弯曲因子的计算值为 $\tau = 4$, 接近于实验值 $\tau = 5$ 。

Butt^[15]应用 Wakao 和 Smith^[94] 的简单微孔模型计算了 λ_e 值, 但对催化反应来说, 颗粒内部的温度梯度通常可以忽略。

如果只存在界面温度梯度和粒内浓度梯度, 则方程组(6)和(7)中只剩方程(6)就够了, 此时的边界条件为:

$$\left. \begin{aligned} \xi = 0, \quad \frac{dC_s}{d\xi} &= 0 \\ \xi = \frac{d_p}{2}, \quad -D_e \frac{dC_s}{d\xi} &= r_A(C_s^*, T_s^*) \rho_s \\ h_f(T_s^* - T) &= -\lambda_e \frac{dT_s}{d\xi} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

对于等温颗粒内部为一级反应的情况, 可得到如下分析解:

$$\eta = \frac{1}{\phi} \frac{(3\phi) \coth(3\phi) - 1}{3\phi} \quad (11)$$

式中 η 为有效因子, 它是实际反应速率与不存在扩散阻力时反应速率的比值。以下式表示的 Thiele 模数

$$\phi = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{k \rho_s}{D_e}}$$

对任何形状的颗粒均能适用且足够精确。它是随着温度的变化而变化的。在以上的处理中, r_A 是取颗粒表面的浓度和温度 (C_s^*, T_s^*) 的。有时也取主体流的条件 (C, T), 以便把界面膜内的浓度梯度也包括到 η 值中去, 这样, 一级反应等温有效因子的分析表达式就变成

$$\eta_o = \frac{3\text{Sh}}{\phi^2} \left[\frac{\phi \cosh \phi - \sinh \phi}{\phi \cosh \phi + (\text{Sh} - 1) \sinh \phi} \right] \quad (12)$$

式中 $\text{Sh} = \frac{k_g \delta}{D_e}$, 而 δ 为界面膜厚度。

如果反应不是一级, 或者是 Hougen-Watson 型速率方程, 那么就不能得到 η 和 η_o 的解析解, 这就是人们为什么要寻求近似解的原因。已有一些文献^[6, 12, 77]报道了 η 与 ϕ 间的依赖关系近似式, 简单来说, 计算仍然可采用(11)式, 但应应用如下广义模数

$$\phi = \frac{V_p r_A(C_s^*, T_s^*) \rho_s}{\sqrt{2} S_p} \left[\int_{C_{s,0}}^{C_s^*} D_e r_A(C_s, T_s) dC_s \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (13) \textcircled{1}$$

①原式有误, 已改正。——译注

此模数包含温度变量, 还包含浓度变量, 因此在整个反应器中, 即使是等温反应, η 值也是变化的。

广义模数仅适用于简单反应, 对于复杂反应, 像 (6) 式那样的方程必须进行数值积分。

Gottifredi等^[60]曾导出了一些 η 与 ϕ 的经验关联式, 它们适用于等温颗粒和正 n 次幂函数型的动力学表达式, 也适用于Hougen-Watson型方程。其关联式可写为

$$\eta = a \frac{\sqrt{r + \phi^2}}{s + \phi^2}$$

其中

$$\phi = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{k \rho_s}{D_e} (C_i^*)^{n-1}}$$

式中 a 、 s 、 r 因动力学方程不同而异, 但通常与其参数呈代数学关系。Wedel和Luss^[65]给出了适用于任意幂函数型以及简单Hougen-Watson型速率方程的近似解, 它也适用于非等温情况, 但可能要涉及两个积分的数值计算。

另外, 一些在可测变量的基础上用于判断是否需要计入粒内梯度的演绎判据是有用的。Weisz-Prater判据^[67]是人们熟知的一种: 欲使 $\eta > 0.95$, 以致等温颗粒内部的浓度梯度可被忽略, 必须满足以下不等式

$$\frac{r_A \rho_s d_p^2}{4D_e C_i^*} < \begin{matrix} 6.0 & \text{对零级反应} \\ 0.6 & \text{对一级反应} \\ 0.3 & \text{对二级反应} \end{matrix} \quad (14)$$

式中 r_A 为实测速率。

对于颗粒内部以及界面膜内部都不存在梯度的情形 ($\eta = 1 \pm 0.05$), Mears^[71, 72]提出应有

$$\frac{r_A \rho_s d_p^2}{4D_e C} < \frac{1 + 0.33 \frac{\gamma(-\Delta H) r_A \rho_s d_p}{2h_f T}}{|\eta - \beta_p \gamma| (1 + 0.33n \frac{r_A \rho_s d_p}{2k_g C})} \quad (15)$$

式中 β_p 和 γ 按气相主体流中的浓度 C 和温度 T 计算。

在实验室工作中常遇到的低 Re 数范围内, k_g 和 h_g 相对于流速的变化不很敏感, 据此Koros和Nowak^[62]建立了一种测试无界面梯度和粒内梯度的实验判别法, 但正如Madon和Boudart^[67]最近所指出, 此法要求制备具有不同活性物质含量的催化剂颗粒。如果不存在传热和传质阻力, 则反应速率与活性组分含量的比值应保持常数。

对于给定的几何和操作条件, 在一定的参数值范围内有可能出现不止一条稳态分布曲线。Van den Bosch和Luss^[60]对一级不可逆反应导出了如下唯一性判据:

$$\frac{\beta \gamma}{1 + \beta} < 4 \quad (16)$$

当颗粒内部存在浓度梯度和温度梯度时, 式中 $\beta = \beta_p$, 当粒内存在浓度梯度且界面存在浓度梯度和温度梯度, 则 $\beta = \epsilon_s \beta_f$ 。一旦式(16)不满足, 对于前者有可能在一定的 ϕ 值范围内出现多重态, 对于后者, 则有可能在一定的雪伍德(Sherwood)准数值范围内出现多重态。

与只存在界面梯度的情况相比较可知,粒内浓度梯度的存在,缩小了可能出现多重态的参数空间范围。

最近,较精细地描述催化剂颗粒的模型已引起注意。Jensen 和 Ray^[57]建立了一个载体型金属催化剂模型,用独立的连续性方程和能量方程描述了各单个微晶的行为。这些方程与颗粒方程有较弱的耦合关系,它们仍然属于连续体类型的。这种“多卵石表面模型”在适当的条件下,即使在大Lewis数时,也出现多重稳态和振荡现象。此模型表现出与Keil和Wicke^[58]在铂/氧化铝上CO氧化的实验数据相一致的趋势:随着气体温度的增加,振荡的振幅和周期减小。这与连续体模型的模拟不同。在较高的温度246℃下,转化率振荡和温度振荡的振幅分别小于0.2%和0.3℃,这就使我们提出这样一个疑问:除了为取得真正的微晶温度信息外(例如在有关烧结问题的研究中),对于模拟正常操作的颗粒是否也需要这样一个模型?

Tsotsis^[59]研究了嵌入非活性基质中催化剂微晶群体的情况,这些微晶之间以及它们与反应流体之间进行着热量和质量的交换。该模型只局限于一级反应以及微晶内部无梯度的场合,它用于导出这样的条件,即在上述条件下,无限小的干扰就将使空间上均一的稳定状态变成自发的不稳定态,并朝着空间上的不均一状态发展。此模型可直接延伸应用于催化剂颗粒床。

Beekman和Froment^[10]把催化剂颗粒模拟成一个微孔网络,按此结构导出最终的通量方程。显然,这些方程与连续体模型相比是复杂多了。这样一个非均相模型,适用于描述表面通量的预测不能提供足够信息的场合。例如在渣油加氢脱硫过程中,由于结焦使活性位覆盖和微孔阻塞以及由于金属沉积而导致的催化剂失活,就是这种情况。又如目前用于汽车消声器中的多层催化剂,有关微孔结构、反应和传递现象间相互作用的局部信息,该模型也同样是很重要的。

四、反应器水平上的宏观设计问题

(一) 填充床中的热量和质量传递

在反应器设计中,一般把热量和质量看作仅按活塞流进行输送,由此假定床层横截面上没有浓度梯度,且对于非绝热反应器假定温度梯度集中在近壁膜层中。从床层到壁面的热量传递用系数 α_i 来表征,并按纯粹的对流传热加以关联。但由于流体相中的分子扩散和湍流扩散,以及填充物本身的存在,使流动型态对活塞流发生偏离(但在工业条件下分子扩散和湍流扩散对传质通常没有多少影响)。用类似于处理分子扩散和湍流扩散的方法,按费克型方程描述这部分传质通量,这样就把以上三种因素集总在一起了。通量与梯度之间的比例因子称为有效扩散系数或有效分散系数。最后把这部分通量迭加到活塞流上。由于填充床在强制流动方向上和径向上性质的非一致性,对分散现象来讲床层并不是各向同性的,因此可把分散现象区别为轴向和径向两个部分。轴向和径向有效扩散系数都按佩克莱特(Peclet)准数对雷诺(Reynolds)准数的函数关系进行关联。在湍流区,有效轴向扩散的佩克莱特准数 Pe_{ma} 值约为 $1 \sim 2^{[60]}$,有效径向扩散的佩克莱特准数值约为 $8 \sim 10$ 。以Fahien和Smith方程^[61]为例,颗粒与管径的比值也已包含在上述关联之中。显然,质量的有效扩散带来了补充形式的对流传热。另外,其它的机理,象流体和固体中的热传导和热辐射也对传热作出贡献。凡此种种有别于由活塞流所引起的对流传热的所有热量传递机理,都被集总纳入有效热

传导之中, 然后将其热通量迭加于由活塞流所引起的通量之上。这种集总处理法的优点是显然的: 它可使反应器积分过程的每一个步长, 避免求解许多描述所有不同热量传递分量的方程, 其中有些是高度非线性的。上述处理方法, 可简易地导出能量方程中附加的类似传导项, 反映热通量的轴向和径向分量, 它们可用轴向和径向有效导热系数 $\lambda_{e,a}$ 和 $\lambda_{e,r}$ 来表征。鉴于径向空隙率的不均匀性, 以及近壁处流动条件与中心部位存在差异, 且目前对此种差异尚不清楚, 有必要引入表征径向传热的第二个参数: 二维情况下的壁给热系数 α_w ——切勿与上述的 α_i 相混淆, 它们在本质上是不同的。已有 $\lambda_{e,a}$ 、 $\lambda_{e,r}$ 和 α_w 对Reynolds数的实验关联^[48,59], 有关这些参数的模型亦已建立^[60,100,101,102,103], 它们包含静态的和动态的贡献, 前者与流动无关, 后者是由分散所引起。

以上这种填充床传热和传质的概念, 以及那种把非活塞流输运部分集总成有效扩散和有效导热的处理手段, 即所谓拟均相模型, 显然是不区分气相和固相的。特别在反应条件下, 正如方程(6)和(7)所描述的那样, 在催化剂颗粒周围和内部有可能存在浓度和温度梯度。计及这些梯度时就属于“非均相”模型的范畴。如果在这些模型中继续沿用“有效”的概念, 那么有效扩散也必须区别气相和固相的贡献。

按照上述概念对传热和传质的数学描述是列出一些微分方程, 并得出所谓连续体模型。除了一些非现实的理想情况外, 这些连续性方程和能量方程一般不能得到解析解, 它们的数值积分往往也不是容易获得的, 特别对于两点边值问题更是如此。为了数学上的方便, 有人提出了槽列模型 (cell model)^[5,21,4,74], 这些模型把床层看成由许多按一维或二维排列的小反应槽所组成, 气相在每个小槽中是完全混和的。小槽尺寸的选择必须与热量和质量传递的实测情况相适应, 一般取轴向深度为一个颗粒直径 d_p , 径向宽度为 $0.8d_p$ 。在稳态条件下, 从该模型将得到一组仅具有初值边界条件的代数方程。迄今为止所采用的大多数模型把热量传递看作仅存在于气相之中, 这种简化可能产生严重误差^[37]。Kunii和Furusawa^[61]建立了一个精细的模型, 在其连续体模型部分中, 把各种性质的热量传递机理集总纳入有效热传导, 而对每一个小槽, 它包含第 i 行中一个颗粒的前半部分和第 $(i+1)$ 行中一个颗粒的后半部分, 并在此二颗粒间以及与此相邻的颗粒间留出空隙。Sundaresan等^[65]最近的文章中引入了一个时滞的概念, 以避免有关完全混和槽列的无限大传播速率问题。

在强放热反应过程中有时会遇到比值 d_i/d_p 约为5的情形, 在这种情况下应用连续体模型是否正确? 可能很难作出结论。此时也许会有这样的错觉: 相信当今的槽列模型是这类问题的答案。但事实上我们首先要求的应该是有关此情况下充分的流体动力学信息, 同时, 本文将要介绍的模型是属于连续体类型的。

(二) 填充床中的压力降

压力降方程显然没有考虑详细的流动型态, 而常写成

$$-\frac{dP_t}{dz} = f \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (17)$$

式中 f 为Ergun型摩擦因子, 与空隙率和Re数的关系如下式所示:

$$f = \frac{1-\varepsilon}{3} \left(a + b \frac{1-\varepsilon}{\text{Re}} \right)$$

文献报道的 a 值: $\text{Re}/(1-\varepsilon)$ 低于500时为 $1.75^{[60]}$; $\text{Re}/(1-\varepsilon)$ 介于1000~5000时为1.24; $\text{Re}/(1-\varepsilon)$ 介于0.1~10.0时为 $1.75^{[60]}$ 。式中 b 值对上述三种情况依次为150、368和 $4.2\text{Re}^{5/6}$ 。

这些表达式中的 Re 数包含一个形状因子, 以使结果一般化。但对于空心环, 则必须采用专门的关联式, 例如可参看 Brauer^[14]、Reichelt 和 Blas^[80] 的著作。

(三) 模型方程

按照图 1 以及(一)和(二)中所讨论过的一些方面, 可对管式填充床反应器的模型如表 1 进行分类, 该表由 Froment^[38,39] 给出并已被广泛地认可。

表 1 填充床管式反应器模型分类

	拟 均 相 模 型		非 均 相 模 型	
	$T=T_s; C=C_s$		$T \neq T_s; C \neq C_s$	
一 维	A·I	理想流型, 基础模型	B·I	+ 界面膜梯度
二 维	A·II	+ 轴向分散	B·II	+ 粒内梯度
	A·III	+ 径向分散	B·III	+ 径向分散

下面将把表 1 中所列模型表达为数学形式, 并对其特性和应用加以讨论和说明。模型方程都按稳态、单一反应和密度为常数的条件写出的, 以免掩盖其主要特征。

1. 基础的拟均相模型 (A·I)

$$u_s \frac{dC}{dz} + r_A \rho_B = 0 \quad (18)$$

$$u_s \rho_g c_p \frac{dT}{dz} + 4 \frac{\alpha_i}{d_i} (T - T_w) - (-\Delta H) r_A \rho_B = 0 \quad (19)$$

$$-\frac{d\phi_i}{dz} = f \frac{\rho_g u_i^2}{d_p} \quad (20)$$

初始条件为:

$$z = 0; C = C_0, T = T_0 \text{ 和 } \phi_i = \phi_{i0}$$

式(19)中 T_w 是内壁面温度, α_i 为床层与内壁面间的给热系数。一些纯粹对流传热型的 α_i 关联式已有报道, 例如可参阅 Leva^[64]、Verschoor 和 Schuit^[92]、Maeda^[68] 等著作。另外, De Wasch 和 Froment^[27] 也计入了热传导的贡献, 此时有

$$\frac{\alpha_i d_p}{\lambda_g} = \frac{\alpha_i^0 d_p}{\lambda_g} + 0.033 \left(\frac{c_p \mu}{\lambda_g} \right) \left(\frac{d_p G}{\mu} \right) \quad 30 < \text{Re} < 100$$

式中●

$$\alpha_i^0 = \frac{2.44 \lambda_g^0}{d_i^{4/3} r}$$

其中 λ_g^0 可按下文二维拟均相模型中所述关联式进行计算。

上述模型已被广泛地用于大多数反应器的模拟, 至今仍然如此, 在第五部分中将给出它的一些应用实例。

2. 轴向分散模型 (A·II)

$$(D_{ea})_s \frac{d^2 C}{dz^2} - u_s \frac{dC}{dz} - r_A \rho_B = 0 \quad (22)$$

$$\lambda_{ea} \frac{d^2 T}{dz^2} - u_s \rho_g c_p \frac{dT}{dz} - 4 \frac{\alpha_i}{d_i} (T - T_w) + (-\Delta H) r_A \rho_B = 0 \quad (23)$$

●原式有误, 已改正。——译注

压力降方程同式(20)。其边界条件为:

$$\left. \begin{aligned} u_s(C_s - C) &= -(D_{sa})_s \frac{dC}{dz} \\ u_s \rho_s c_p (T_s - T) &= -\lambda_{sa} \frac{dT}{dz} \end{aligned} \right\} \text{在 } z=0 \text{ 处}$$

$$\frac{dC}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \quad \text{在 } z=L \text{ 处}$$

这些边界条件将导致二点边值问题, 有关这一方面已作过广泛的讨论^[98]。另外也应注意, 上式中 $(D_{sa})_s$ 是基于表观流速 u_s 的, 而 Pe_{ma} 对 Re 的关联式中, Pe_{ma} 是基于颗粒间空隙中的流速的, 显然, $(D_{sa})_s = \varepsilon(D_{sa})_i$ 。对气体, Pe_{ma} 介于1到2之间。参数 λ_{sa} 可由 Pe_{ha} 算得, 后者 i 值近于2, 而Votruba等^[99]得出其值近于0.5。

Young和Finlayson^[104]导出了可忽略轴向分散效应的判据, 对于反应速率随着床层轴向距离单调减小的情形(例如等温操作、吸热反应的绝热操作、过分冷却的放热反应操作等), 该判据是进口条件的函数。如果进口条件满足下式, 则轴向分散效应可以忽略:

$$\frac{r_{A0} \rho_B d_p}{u_s C_s} \ll Pe_{ma} \quad (24)$$

和

$$\frac{(-\Delta H) r_{A0} \rho_B d_p}{(T_s - T_w) u_s \rho_s c_p} \ll Pe_{ha} \quad (25)$$

在工业反应器中, 流速相当高, 所以这些条件常可满足。

当反应速率在反应器某中间位置出现极大值时, 例如由于出现热点, 上述判据就不适用了。显然, 此时由温度峰的陡度或浓度梯度决定是否必须考虑轴向分散, 但没有普遍的判据。Young和Finlayson^[104]还曾指出, 当下列不等式成立时轴向分散可以略去不计:

$$\max \left| \frac{dx}{d\left(\frac{z}{d_p}\right)} \right| \ll Pe_{ma} \quad (26)$$

$$\max \left| \frac{dT}{d\left(\frac{z}{d_p}\right)} \right| \ll Pe_{ha} \quad (27)$$

式中梯度可按一维活塞流拟均相模型近似估算。如果不满足(27)式, 这就意味着有很陡的温度梯度。考虑到选择性方面的问题, 这种情况应力求避免。因此在工业上用轴向分散模型来模拟是没有多大必要的。

此模型方程的结构带来了出现多重稳态的可能性, 但这只有对于伴有高活化能的强放热过程以及当轴向混合的影响相当大时才是可能的。对于一级反应, 只要 Pe_{ma} 小于某一定值且第一Damköhler准数 Da 介于两值之间, 则当

$$\beta_r \gamma > \frac{4\gamma}{\gamma - 4} \quad (28)$$

时, 就会出现多重态。多重态只有对极薄的床层才是可能的^[55]。这种预测多重态的方法是

①原式右端漏负号。——译注