



Catalytic Reactor  
Engineering

陈诵英 孙彦平 编著

# 催化反应器工程

Catalytic Reactor  
Engineering



化学工业出版社



Catalytic Reactor Engineering

# 催化反应器工程

陈诵英 孙彦平 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

催化反应是使用催化剂的化学反应，工业上使用的催化剂绝大部分是固体催化剂。催化反应器的重要发展基本来自于新催化剂的发展。

催化反应器是装填固体催化剂的容器。为了增强流固间的传递过程，发展了多种形式的催化反应器。但是，随着国民经济和科学技术的发展，要求催化科学和工程科学进一步发展，基于新催化剂的开发后再发展适用反应器的串行模式已经难以满足需要。例如，在常用的固定床反应器中，高的催化剂利用效率要求催化剂颗粒愈细愈好，而这会导致不可接受的床层压力降。为解决这个难题，愈来愈要求把催化剂的研究发展与适用反应器的研究发展从以前的串联模式向平行模式过渡。例如，由于环境法规愈来愈严格，对污染物处理的要求愈来愈高，一些在石油炼制和化学工业中常用的催化反应器根本无法满足要求。为此，结合催化剂的发展同时进行催化反应器的发展，由此应运而生的是结构催化剂和结构反应器，如独居石催化剂和反应器的发展。对这类结构催化剂与结构反应器，它们之间的界线已经变得很模糊，需要引入催化反应器工程的概念。

《催化反应工程基础》一书已经详细介绍了催化反应工程的基础知识，也就是物料平衡或摩尔平衡、反应速率方程、反应的化学计量式、能量或热量平衡、流体的扩散（边界层内和固体催化剂颗粒内）和流固间的接触（流体力学或水力学或压力降），以及等温和非等温催化反应器的设计思路和方法。为了完善催化反应工程的内容，需要有具体的催化反应器工程的内容。因此，作为以上图书的后续部分，《催化反应器工程》除介绍工业上常用的催化反应器，包括它们的适用范围、基本结构以及每类催化反应器的优点和缺点等外，重点介绍了催化反应工程发展新趋势的内容，特别是结构催化剂和结构反应器等催化反应器工程，以及一些新催化反应过程，如酶和生物催化剂及反应器、电和光催化剂及反应器等。

全书分为6章，第1章介绍气固工业催化反应器，重点是固定床和流化床反应器。固定床反应器的内容包括绝热固定床催化反应器、自热固定床催化反应器和非等温非绝热管式反应器的反应器模型和设计参数以及多稳态、飞温控制和应用实例等内容；流化床催化反应器的内容包括气固流动和流区，以及气固间的颗粒和热量传递，流化床反应器的类型以及它们的反应器模型，流化床催化反应器的设计 and 应用实例。第2章介绍气液固三相催化反应器，包括涓流床催化反应器、鼓泡填料塔反应器、三相流化床催化反应器、机械搅拌浆态反应器、鼓泡塔浆态反应器等，反应器内的流动和流体力学特性、气液固间传热关联、压力降关联以及反应器各自的特性，并比较了它们的优

缺点和适用的场合等。第3章介绍了新近快速发展的结构催化剂和结构催化反应器,内容包括结构填料的性质和特性,结构填料中的传递现象,突出其高空速和低压降的特点;还介绍了纤维催化剂及其应用。第4章重点介绍蜂窝独居石催化剂和反应器,主要是陶瓷和金属独居石的结构、性质特点及其制备技术,特别是涂渍技术;独居石反应器内的流体力学特点和传递现象规律;独居石反应器模型和设计方法,以及它们新近的发展和应用;并详细介绍了重要的工业应用例子,包括汽车尾气净化器和脱除烟道气中氮氧化物的催化剂和反应器。第5章介绍酶和生物催化反应工程,内容包括游离酶和固定化的催化反应动力学以及酶催化反应器设计,细胞生长动力学和生物催化反应器的设计。第6章介绍新催化反应过程即电催化和光催化反应工程,内容包括电催化反应和电极动力学,燃料电池和蓄电池中的电极过程动力学,电催化有机合成反应和光催化反应及其反应器。除电催化和光催化反应工程这一章由太原理工大学孙彦平教授编写外,其余各章由浙江大学陈诵英教授编写。

由于编者的水平所限,肯定会存在不尽如人意的地方,敬请同行专家学者和广大的读者批评指正,不胜感谢。

编著者

2011年2月

## 第1章 主要气固工业催化反应器

1

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 1.1 引言 .....                     | 1  |
| 1.2 绝热固定床催化反应器 .....             | 1  |
| 1.2.1 反应器模型 .....                | 2  |
| 1.2.2 模型参数的无因次化 .....            | 4  |
| 1.2.3 绝热固定床反应器的设计数据 .....        | 4  |
| 1.2.4 多稳态 .....                  | 5  |
| 1.2.5 设计参数和判据 .....              | 6  |
| 1.3 自热固定床催化反应器 .....             | 7  |
| 1.4 非等温非绝热管式催化反应器 .....          | 9  |
| 1.4.1 模型 .....                   | 9  |
| 1.4.2 无因次参数 .....                | 11 |
| 1.4.3 设计数据 .....                 | 12 |
| 1.5 应用实例 .....                   | 14 |
| 1.5.1 参数敏感性和飞温 .....             | 14 |
| 1.5.2 一维、二维模型 .....              | 16 |
| 1.5.3 设计参数 .....                 | 16 |
| 1.5.4 固定床反应器的控制 .....            | 16 |
| 1.5.5 小结 .....                   | 17 |
| 1.6 气固流化床催化反应器中的气固流动和流区 .....    | 17 |
| 1.6.1 引言 .....                   | 17 |
| 1.6.2 固体颗粒在床层中的流动和气固流化中的流区 ..... | 18 |
| 1.6.3 流化床反应器气固流动和传递 .....        | 21 |
| 1.7 气固流化床反应器模型 .....             | 26 |
| 1.7.1 鼓泡流化床反应器模型 .....           | 27 |
| 1.7.2 湍流流化床反应器模型 .....           | 28 |
| 1.7.3 循环流化床反应器模型 .....           | 28 |
| 1.8 气固流化床催化反应器设计 .....           | 30 |
| 参考文献 .....                       | 38 |

## 第2章 气液固三相催化反应器

39

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 2.1 引言 .....              | 39 |
| 2.1.1 应用 .....            | 39 |
| 2.1.2 三相催化反应器的类型 .....    | 41 |
| 2.1.3 固定床和浆态床反应器的比较 ..... | 42 |
| 2.1.4 操作模式 .....          | 44 |
| 2.2 涓流床催化反应器 .....        | 45 |

|        |                           |    |
|--------|---------------------------|----|
| 2.2.1  | 引言 .....                  | 45 |
| 2.2.2  | 流区分类 .....                | 47 |
| 2.2.3  | 压力降 .....                 | 49 |
| 2.2.4  | 流体滞留量 .....               | 52 |
| 2.2.5  | 气液传质 .....                | 54 |
| 2.2.6  | 液固传质 .....                | 57 |
| 2.2.7  | 轴向离散 .....                | 58 |
| 2.2.8  | 液体分布 .....                | 61 |
| 2.2.9  | 部分润湿和对反应器性能的影响 .....      | 62 |
| 2.2.10 | 非等温催化反应 .....             | 67 |
| 2.2.11 | 传热 .....                  | 68 |
| 2.2.12 | 压力对涓流床操作参数和反应器性能的影响 ..... | 69 |
| 2.2.13 | 例子 .....                  | 72 |
| 2.3    | 鼓泡填料塔反应器 .....            | 75 |
| 2.3.1  | 引言 .....                  | 75 |
| 2.3.2  | 流区 .....                  | 76 |
| 2.3.3  | 压力降 .....                 | 78 |
| 2.3.4  | 气体滞留和液体滞留 .....           | 79 |
| 2.3.5  | 气液传质 .....                | 80 |
| 2.3.6  | 液固传质 .....                | 80 |
| 2.3.7  | 轴向离散 .....                | 81 |
| 2.3.8  | 例子 .....                  | 81 |
| 2.4    | 三相流化床催化反应器 .....          | 85 |
| 2.4.1  | 引言 .....                  | 85 |
| 2.4.2  | 液固流化床 .....               | 85 |
| 2.4.3  | 流区 .....                  | 88 |
| 2.4.4  | 床层收缩和膨胀现象 .....           | 89 |
| 2.4.5  | 气体和液体滞留 .....             | 89 |
| 2.4.6  | 气泡直径 .....                | 91 |
| 2.4.7  | 颗粒夹带 .....                | 92 |
| 2.4.8  | 气液传质 .....                | 92 |
| 2.4.9  | 液固传质 .....                | 93 |
| 2.4.10 | 轴向离散 .....                | 93 |
| 2.4.11 | 传热 .....                  | 94 |
| 2.5    | 机械搅拌浆态反应器 .....           | 95 |
| 2.5.1  | 引言 .....                  | 95 |
| 2.5.2  | 催化剂的悬浮 .....              | 96 |
| 2.5.3  | 搅拌的功率消耗 .....             | 97 |

|        |                    |     |
|--------|--------------------|-----|
| 2.5.4  | 气体滞留 .....         | 99  |
| 2.5.5  | 气泡直径 .....         | 100 |
| 2.5.6  | 气液传质 .....         | 100 |
| 2.5.7  | 液固传质 .....         | 103 |
| 2.5.8  | 密闭搅拌反应器 .....      | 104 |
| 2.6    | 鼓泡塔浆态反应器 .....     | 106 |
| 2.6.1  | 引言 .....           | 106 |
| 2.6.2  | 鼓泡塔浆态反应器中的流区 ..... | 107 |
| 2.6.3  | 催化剂颗粒的悬浮 .....     | 108 |
| 2.6.4  | 气体滞留 .....         | 109 |
| 2.6.5  | 平均气泡直径 .....       | 110 |
| 2.6.6  | 气液传质 .....         | 110 |
| 2.6.7  | 液固传质 .....         | 111 |
| 2.6.8  | 鼓泡塔中的轴向离散 .....    | 111 |
| 2.6.9  | 传热 .....           | 112 |
| 2.6.10 | 催化剂分离 .....        | 112 |
|        | 参考文献 .....         | 114 |

### 第3章 结构催化剂和结构催化反应器

116

|       |                                  |     |
|-------|----------------------------------|-----|
| 3.1   | 引言 .....                         | 116 |
| 3.1.1 | 多相催化反应器的结构内构件 .....              | 117 |
| 3.1.2 | 反应和分离的结构内构件 .....                | 118 |
| 3.1.3 | 催化结构填料的分类 .....                  | 119 |
| 3.2   | 结构催化剂固定床反应器中的传递现象简介 .....        | 120 |
| 3.2.1 | 流区 .....                         | 120 |
| 3.2.2 | 压力降和液体滞留 .....                   | 121 |
| 3.2.3 | 气液传质和气液界面面积 .....                | 121 |
| 3.2.4 | 液固传质速率 .....                     | 122 |
| 3.2.5 | 停留时间分布 (RTD) .....               | 122 |
| 3.2.6 | 热传输 .....                        | 122 |
| 3.2.7 | 结构反应器模型 .....                    | 122 |
| 3.3   | 结构催化材料特性及其工业应用 .....             | 123 |
| 3.3.1 | 蜂窝独居石: 陶瓷和金属 .....               | 123 |
| 3.3.2 | 开放错流结构波纹填料 (OCFS) 及其流体力学特性 ..... | 124 |
| 3.3.3 | 闭合错流结构波纹填料 (CCFS) 及其流体力学特性 ..... | 128 |
| 3.3.4 | 编织线结构填料及其流体力学特性 .....            | 129 |
| 3.3.5 | 发泡体: 金属、陶瓷和石墨基 .....             | 131 |
| 3.3.6 | 不同结构填料间的比较 .....                 | 132 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 3.3.7 结构催化填料的工业应用 ..... | 134 |
| 3.4 纤维(布)催化剂及其应用 .....  | 136 |
| 3.4.1 引言 .....          | 136 |
| 3.4.2 纤维材料和其催化剂制备 ..... | 138 |
| 3.4.3 纤维结构的几何性质 .....   | 143 |
| 3.4.4 纤维和布催化剂的应用 .....  | 144 |
| 3.4.5 传质和流体力学 .....     | 148 |
| 参考文献 .....              | 149 |

## 第4章 蜂窝独居石催化剂和反应器

151

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 4.1 引言 .....                  | 151 |
| 4.2 独居石结构 .....               | 153 |
| 4.3 流体力学 .....                | 154 |
| 4.3.1 流区 .....                | 155 |
| 4.3.2 压力降 .....               | 156 |
| 4.3.3 液体滞留 .....              | 157 |
| 4.3.4 流体分布 .....              | 158 |
| 4.3.5 轴向和径向离散 .....           | 159 |
| 4.4 质量和热量传递 .....             | 160 |
| 4.4.1 质量传递 .....              | 160 |
| 4.4.2 热量传递 .....              | 162 |
| 4.4.3 蜂窝独居石催化剂用于放热反应 .....    | 165 |
| 4.5 独居石反应器 .....              | 169 |
| 4.5.1 独居石反应器性能 .....          | 169 |
| 4.5.2 蜂窝独居石反应器和常用反应器的比较 ..... | 169 |
| 4.5.3 反应器模型 .....             | 171 |
| 4.6 蜂窝独居石反应器的设计 .....         | 171 |
| 4.6.1 引言 .....                | 171 |
| 4.6.2 模型 .....                | 172 |
| 4.6.3 独居石催化剂的效率因子 .....       | 173 |
| 4.6.4 最佳几何体的选择 .....          | 175 |
| 4.6.5 小结 .....                | 177 |
| 4.7 蜂窝独居石及催化剂的制备 .....        | 178 |
| 4.7.1 引言 .....                | 178 |
| 4.7.2 挤压技术生产陶瓷蜂窝独居石 .....     | 181 |
| 4.7.3 催化剂活性组分的加入 .....        | 188 |
| 4.7.4 金属独居石 .....             | 194 |

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| 4.8 蜂窝独居石催化剂的应用实例 .....                      | 201 |
| 4.8.1 汽车尾气净化三效催化剂 .....                      | 201 |
| 4.8.2 三效 (TWCs) 催化剂: 原理和操作 .....             | 204 |
| 4.8.3 贫燃脱 $\text{NO}_x$ 催化剂 .....            | 211 |
| 4.8.4 $\text{DeNO}_x$ SCR 独居石催化剂 .....       | 216 |
| 4.8.5 在独居石 SCR 催化剂中化学动力学和传递过程的数学<br>描述 ..... | 218 |
| 4.8.6 $\text{DeNO}_x$ 本征动力学参数的计算 .....       | 220 |
| 参考文献 .....                                   | 222 |

## 第5章 酶和生物催化反应工程

224

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 5.1 可溶性酶催化反应动力学 .....            | 224 |
| 5.1.1 引言 .....                   | 224 |
| 5.1.2 Michaelis-Menten 动力学 ..... | 225 |
| 5.1.3 酶催化反应的瞬态动力学 .....          | 232 |
| 5.1.4 酶催化反应的阻滞 .....             | 233 |
| 5.1.5 双或多底物酶催化反应 .....           | 240 |
| 5.1.6 例子 .....                   | 242 |
| 5.2 固定化酶的催化反应动力学 (非均相) .....     | 243 |
| 5.2.1 引言 .....                   | 243 |
| 5.2.2 游离酶的固定化 .....              | 244 |
| 5.2.3 固定化酶催化的反应动力学 .....         | 245 |
| 5.2.4 有膜扩散和粒内扩散时的效率因子 .....      | 247 |
| 5.2.5 固定化酶的活性和失活 .....           | 248 |
| 5.3 酶催化反应器 .....                 | 249 |
| 5.3.1 均相酶催化反应器 .....             | 250 |
| 5.3.2 非均相酶催化反应器 .....            | 252 |
| 5.4 微生物细胞的基础知识 .....             | 253 |
| 5.4.1 细胞的大小和形状 .....             | 254 |
| 5.4.2 细胞的分类 .....                | 255 |
| 5.4.3 微生物细胞的增殖和调控 .....          | 256 |
| 5.5 细胞生长动力学 .....                | 258 |
| 5.5.1 细胞生长的特点 .....              | 258 |
| 5.5.2 环境对细胞生长的影响 .....           | 260 |
| 5.5.3 细胞生长动力学模型 .....            | 261 |
| 5.5.4 氧控制发酵-生物反应器中的传递过程 .....    | 273 |
| 5.6 生物催化反应器 .....                | 277 |
| 参考文献 .....                       | 279 |

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| 6.1 电催化和电极动力学 .....                              | 280 |
| 6.1.1 引言 .....                                   | 280 |
| 6.1.2 电化学系统 .....                                | 281 |
| 6.1.3 电催化热力学和电极反应动力学 .....                       | 282 |
| 6.1.4 电极反应系统 .....                               | 285 |
| 6.1.5 多孔催化电极系统 .....                             | 289 |
| 6.2 燃料电池和蓄电池中的电催化 .....                          | 299 |
| 6.2.1 旁流背进式 $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ 多孔电极 ..... | 299 |
| 6.2.2 DMFC Pt-Ru 阳极的宏观动力学 .....                  | 302 |
| 6.2.3 多孔电极的多尺度分析 .....                           | 312 |
| 6.2.4 锂离子蓄电池正极多尺度分析 .....                        | 319 |
| 6.3 电催化有机合成反应 .....                              | 324 |
| 6.3.1 循环流动填充床电催化有机合成反应 .....                     | 324 |
| 6.3.2 硝基苯电还原制对氨基苯酚 PBEDR 实例 .....                | 329 |
| 6.3.3 填充床电极的理论 .....                             | 330 |
| 6.4 光催化反应工程及其反应器 .....                           | 335 |
| 6.4.1 引言 .....                                   | 335 |
| 6.4.2 半导体光催化反应热力学 .....                          | 337 |
| 6.4.3 半导体光催化反应动力学 .....                          | 341 |
| 6.4.4 太阳能光催化水处理反应器 .....                         | 347 |
| 参考文献 .....                                       | 353 |

# 第1章 主要气固工业催化反应器

## 1.1 引言

凡是流体流过装填有固定催化剂颗粒所形成的床层而进行催化反应的装置都称为固定床反应器。其中占有最重要地位的是气体反应物通过固体颗粒催化剂床层进行的催化反应。气固固定床催化反应其实是使用最广泛的催化反应器之一，在石油炼制和大规模基本化学品和中间产物的生产中大量使用，表 1-1 列出了一些使用固定床反应器的工业催化过程的例子。与催化剂颗粒处于流动状态的催化反应器相比较，固定床催化反应器具有如下优点：催化剂不易跑损和磨损，气体流动呈活塞流，反应速率较高，而且可以严格控制反应物的停留时间，因此容易获得高转化率和高选择性等。缺点有：催化剂利用率相对较低（特别对快反应，使用贵金属催化剂），降低传递阻力和低压力降难以两全等。

表 1-1 一些工业催化反应

| 反 应   | 原 料     | 产 品      | 反 应 | 原 料       | 产 品  |
|-------|---------|----------|-----|-----------|------|
| 加氢/脱氢 | 苯       | 环己烷      | 氧化  | 甲醇        | 甲醛   |
|       | 丙酮      | 异丙醇      |     | 丁烯        | 顺酐   |
|       | 硝基苯     | 苯胺       |     | 乙醇        | 乙酸   |
|       | 苯酚      | 环己醇, 环己酮 | 加成  | 乙炔, HCl   | 氯乙烯  |
| 氧化    | 乙苯      | 苯乙烯      |     | 乙炔, 醋酸    | 醋酸乙烯 |
|       | 邻二甲苯, 萘 | 苯酐       | 其他  | 丙烯, 氨, 氧气 | 丙烯腈  |
|       | 乙烯      | 环氧乙烷, 乙醛 |     | 氮气, 氢气    | 氨    |

按操作方法，可以把气固固定床催化反应器分为绝热式和非绝热非等温两大类。虽然气固固定床反应器有若干不同的结构，但把其区分为绝热操作和非绝热操作是方便的。绝热催化反应器与外界环境的热交换可以忽略不计，反应的热效应被反映到反应混合物的温度变化。绝热反应器具有结构简单，催化剂均匀堆放在支撑板上，装填催化剂量较多，设备利用率高，设计放大相对容易等特点。

## 1.2 绝热固定床催化反应器

在绝热反应器中催化剂以均匀形式装填成一个固定的床层，外面被绝缘的夹套包围。在工业中使用最多的绝热反应器形式如图 1-1 所示。当温度变化对催化反应的选择性或得率没有不利影响时可以使用绝热反应器，例如反应热不大、只有一个

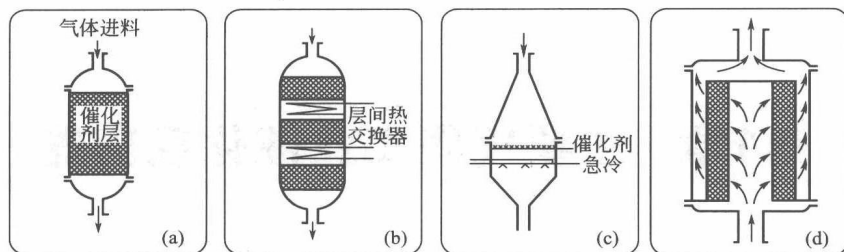


图 1-1 不同类型的绝热固定床催化反应器

反应发生或有几个反应物大大过量时会发生这样的情形。

在反应器中除了在催化剂颗粒尺度上发生的现象外，还有反应器尺度上发生的宏观现象：在流动方向上的对流，以及因为复杂的流动和反应器进口和出口间的浓度和温度的巨大改变而引起的热量和质量的分散效应，如图 1-2 所示。为降低压力降，也可以设计径向（图 1-3）或薄层固定床反应器，如甲醇氧化反应器（图 1-4）。

在处理有害有毒物质方面，固定床的使用也在增加：从发电厂烟道气中除去氮氧化物，汽车尾气的净化等。

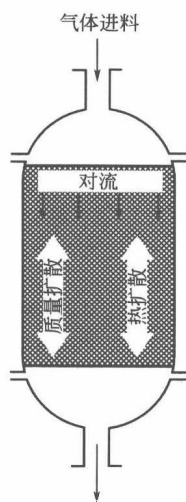


图 1-2 轴向反应器中的传递现象

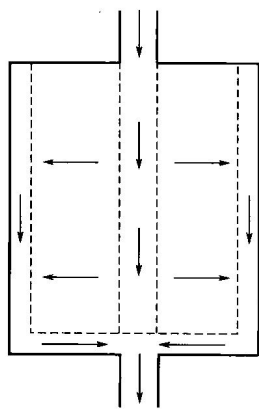


图 1-3 径向催化反应器

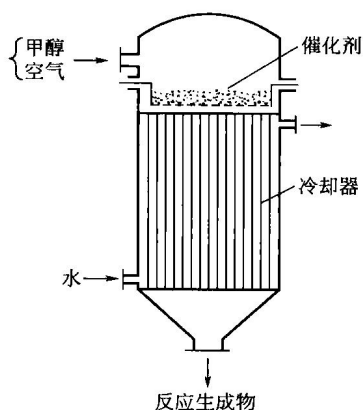


图 1-4 甲醇氧化薄层绝热反应器

### 1.2.1 反应器模型

已经被提出和研究过的固定床催化反应器模型被 Froment 等分类，如表 1-2 所示。对绝热反应器，由于质量和热量的对流和分散都是在流体流动的方向，因此没有必要考虑二维模型，使用一维的准均相模型就足够了，也就是表 1-2 中的 A I 活塞流模型。它对放热不是很大的催化反应（如氨合成、乙苯脱氢等）仅有中等温度变化的情形有合理的描述，此时只须考虑传热和传质的对流机理。对反应器很长、

流过催化剂床层的流速很大、反应热不大和催化剂颗粒小的情况，该活塞流模型就可以非常满意地描述各类绝热反应器。对有  $N$  个物种和  $R$  个反应的体系，该模型（对  $j$  物种）表示为：

$$u \frac{dC_j}{dz} - \rho_b R_j(C, T) = 0 \quad (1-1)$$

$$u \rho_f c_{pf} \frac{dT}{dz} - \rho_b \sum_i (-\Delta H_i) r_i(C, T) = 0 \quad (1-2)$$

$$\text{边界条件:} \quad z=0, C_j=C_{0j}, T=T_0 \quad (1-3)$$

表 1-2 固定床催化反应器模型

| A 准均相模型 ( $T=T_s, C=C_s$ ) |       |             | B 非均相模型 ( $T \neq T_s, C \neq C_s$ ) |         |
|----------------------------|-------|-------------|--------------------------------------|---------|
| 一维                         | A I   | 基本, 理想, 活塞流 | B I                                  | + 界面梯度  |
|                            | A II  | + 轴向混合      | B II                                 | + 颗粒内梯度 |
| 二维                         | A III | + 径向混合      | B III                                | + 径向混合  |

A II 是轴向离散模型，它比 A I 模型多考虑一个用轴向扩散系数表示的轴向混合，可应用于短床层。由于其非线性，是一个非线性边值问题，需要用迭代法求解。

$$\epsilon D_{ej} \frac{d^2 C_j}{dz^2} - u \frac{dC_j}{dz} + \rho_b R_j(C, T) = 0 \quad (1-4)$$

$$\lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} - u \rho_f c_{pf} \frac{dT}{dz} + \rho_b \sum_i (-\Delta H_i) r_i(C, T) = 0 \quad (1-5)$$

$$z=0, -\epsilon D_{ej} \frac{dC_j}{dz} = u(C_{0j} - C_j), -\lambda_e \frac{dT}{dz} = u \rho_f c_{pf} (T_0 - T) \quad (1-6)$$

$$\text{边界条件:} \quad z=L, \frac{dC_j}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$$

对强放热反应（如各类氧化反应），需要用非均相模型以考虑因传质和传热引起的在催化剂表面和气相中的不同条件，也就是表 1-2 中的最一般化的模型（B II 模型加上热量和质量的离散），以考虑着火-熄火现象。

$$-\epsilon D_{ej} \frac{d^2 C_j}{dz^2} + u \frac{dC_j}{dz} + k_g a_j (C_j - C_{ssj}) = 0 \quad (1-7)$$

$$-\lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} + u \rho_f c_{pf} \frac{dT}{dz} + h_g a (T - T_{ss}) = 0 \quad (1-8)$$

$$z=0, -\epsilon D_{ej} \frac{dC_j}{dz} = u(C_{0j} - C_j), -\lambda_e \frac{dT}{dz} = u \rho_f c_{pf} (T_0 - T) \quad (1-9)$$

$$\text{边界条件:} \quad z=L, \frac{dC_j}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$$

这些反应器模型与微观尺度的等温单颗粒扩散反应方程耦合获得整个催化反应器工程模型。一般而言，求解方程组是复杂的，因此在反应速率表达式中使用预先计算好的催化剂颗粒效率因子可以有效简化催化反应器工程模型。为计算方便，最

好能使用比较简单的模型。

### 1.2.2 模型参数的无因次化

引进的无因次变量有：

$$z^* = \frac{z}{L}, C^* = \frac{C}{C_0}, C_{ss}^* = \frac{C_{ss}}{C_0}, \Theta = \frac{E(T-T_0)}{RT_0^2}, \Theta_{ss} = \frac{E(T_{ss}-T_0)}{RT_0^2} \quad (1-10)$$

以及会碰到的无因次参数：

$$Bo_{aL} = \text{Bodenstein 数} = \frac{ud_p}{\epsilon D_e} \times \frac{L}{d_p} = Bo_a \frac{L}{d_p} \quad (1-11)$$

$$Pe_{aL} = \text{Peclet 数} = \frac{u \rho_f c_{pf} d_p}{\lambda_e} \times \frac{L}{d_p} = Pe_a \frac{L}{d_p} \quad (1-12)$$

$$J_D = \frac{k_g a L}{u}, J_H = \frac{h_g a L}{\rho_f c_{pf} u} \quad (1-13)$$

$$Da = \text{Damkohler 数} = \frac{r(C_0, T_0) L}{C_0 u} = \frac{A \exp[-E/(RT)] C_0^{n-1} L}{u} \quad (1-14)$$

$$B = \text{无因次绝热温升} = \frac{(-\Delta H) C_0}{\rho_f c_{pf} T_0} \times \frac{E}{RT_0} = (\beta_G)_0 \quad (1-15)$$

式中,  $Bo_a$ ,  $Pe_a$  基于催化剂颗粒直径;  $Bo_{aL}$ ,  $Pe_{aL}$  基于反应器长度  $L$ 。此外还有已知的参数  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\phi$ 。而要记住  $J_D$  和  $J_H$  与已知的无因次特征数  $Nu$  ( $h_g$ ) 和  $Sh$  ( $k_g$ ) 多少有些关系。

### 1.2.3 绝热固定床反应器的设计数据

对固定床而言, 压力降是一个重要的设计参数, 不仅影响催化剂床层性能, 而且影响动力消耗。流体流过固体催化剂颗粒床层的压力损失主要来自于流体与固体颗粒间的摩擦和流体流线的弯曲和变化。影响压力降的因素可以区分为两大类: 一类来自流体, 它的性质如黏度、密度等及它的质量流速; 另一类来自催化剂床层, 它的高度、空隙率和颗粒的物理特性如颗粒大小、形状、表面粗糙度等。经验告诉我们, 计算固定床反应器的压力降推荐使用 Ergun 关联方程是合适的:

$$\frac{\Delta p}{L} = \left[ \frac{150(1-\epsilon)\mu}{d_p} + 1.75G \right] \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \times \frac{G}{d_p \rho_f g_c} \quad (1-16)$$

流体在催化剂床层中流动一般处于湍流, 与催化剂颗粒的碰撞、扰流和孔道的扩大和缩小使流体不断分散和汇合, 导致轴向 (和径向) 的混合和扩散, 分别用轴向 (和径向) 有效扩散系数  $D_e$  (和  $D_{er}$ ) 来描述。

气体轴向扩散系数 (轴向  $Pe_a$  用  $Bo_a$  表示) 使用下面的方程计算:

$$\frac{1}{Bo_a} = \frac{D_e}{v d_p} = \frac{0.5}{1 + 9.5 \frac{\epsilon}{Re \cdot Sc}} + \frac{0.75\epsilon}{Re \cdot Sc} \quad (1-17)$$

利用不同作者的实验数据给出的关联示于图 1-5 中。

上述的几个关联式中都包含有床层空隙率。固定床层的空隙率  $\epsilon$  与催化剂颗粒直径和管子直径之比  $d_p/d_t$  的关系见图 1-6。

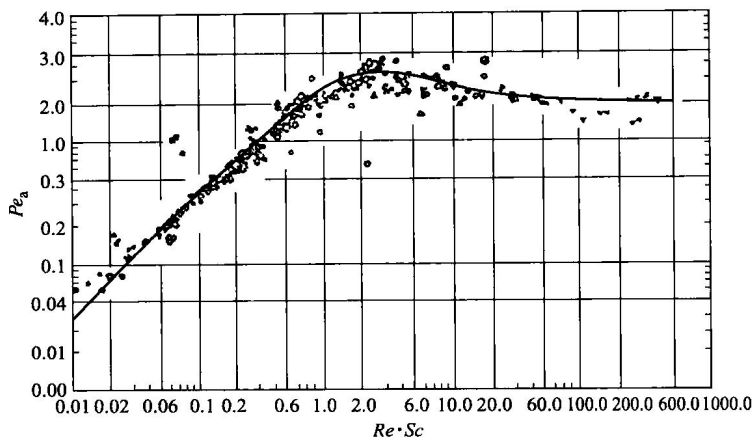


图 1-5 气体轴向离散系数关联

对固定床层中的传热有与传质类似的机理。轴向热扩散系数使用下面的方程计算：

$$\frac{1}{Pe_a} = \frac{\lambda_e}{u \rho_f c_{pf} d_p} = \frac{\lambda_{af}}{u \rho_f c_{pf} d_p} + \frac{\lambda_{as}/\lambda_f}{Re \cdot Pr} + \frac{u \rho_f c_{pf}}{ah d_p} \quad (1-18)$$

高 Reynold 数下  $Pe_a$  近似等于 2。

#### 1.2.4 多稳态

A II 模型之所以受到关注，是因为有轴向扩散存在而导致在整个反应器内有可能出现多稳态现象。图 1-7 表示在两种情形下不同轴向扩散系数时反应器进口和出口温度间的关系，第二种情形指出有出现三个解的可能性，也就是反应器可能有多个稳定态。对强放热反应，出现多稳态的可能性更大一些。对一级反应，可以使用下面的式子来判别多稳态的出现：

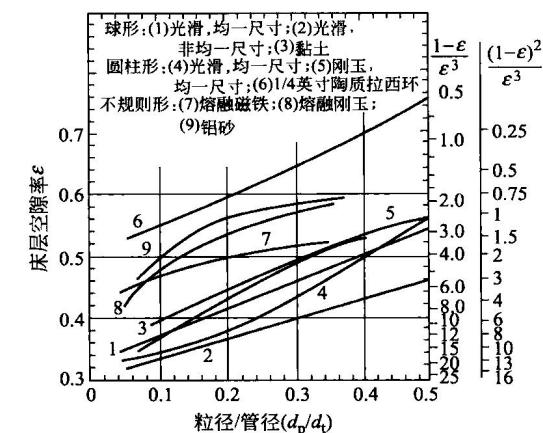


图 1-6 固定床层的空隙率

$$B > \frac{4\gamma}{\gamma - 4} \quad (1-19)$$

$\gamma = E/(RT_s)$ 。如果满足该条件，在给定  $Pe_L$  数时，有一个出现多稳态的  $Da$  数的范围。对较高的  $Pe_L$  数，该范围缩小，超过其临界值就只有一个稳定态了。非常重要的一点是，要预先知道是否可能出现多稳态现象，这样才能够只可能出现在单一稳定态的参数范围内做最优设计。有分析指出，在工业过程中发生多稳态的参

数范围离工业实践是很远的。但是也有人不那么乐观，在考察熄火点的中间实验反应器中的 CO 氧化反应实验数据（图 1-8）与从反应器模型预测的数据之间是相当一致的。

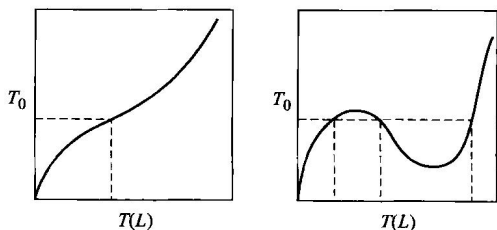


图 1-7 含轴向混合一维管式反应器（出口温度）

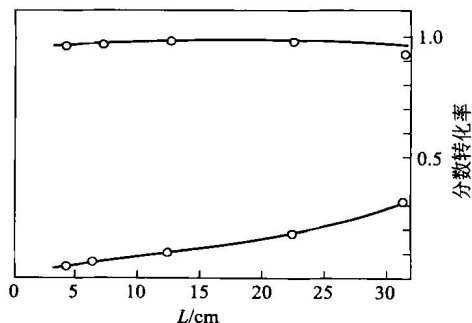


图 1-8 反应器模型预测与实验数据的比较（CO 氧化）

### 1.2.5 设计参数和判据

考虑管式绝热反应器体系时，我们要使用一些参数（无因次形式）。除了在讨论催化剂颗粒动力学时已知的参数  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\phi$  外，还有  $Nu$ 、 $Sh$ 、 $Bo_a$ 、 $Pe$  和  $Da$  等。此外，对给定的反应体系，已知的有反应热、本征动力学速率以及催化剂本身的特征。于是，对给定的生产速率的设计参数为：①成型催化剂的尺寸；②反应物进口浓度；③线速度（或比  $d_t/d_p$ ）；④  $L/d_p$ ；⑤进口温度。 $c_{O_2}$  通常不是一个独立变量，因为它们影响在分离部分的能量消耗，因此进口浓度的值来自反应和分离两部分间的优化。

只要可能，我们应该选择：①为了获得合理的绝热温升（低的  $\beta$  值），进口浓度不要太高，这样有可能避免多稳定态的问题；②为了避免颗粒间的热量和质量传输和轴向离散的问题，线速度应该足够高；③为了使压力降保持在较低的水平，反应器的高度不能太高。当绝热温升  $\beta$  太高时，可以采用多段反应器，并在段与段之间放置热交换器 [图 1-1(b)]。这一概念对有化学平衡限制的反应非常重要，如图 1-9 所示的氨合成的例子。中间换热可以采用不同的形式，如图 1-10 所示。图 1-10(a) 是针对吸热反应的，中间用加热器，如乙苯脱氢反应；图 1-10(b) 是把反应热用来加热原料气体，也可以把换热盘管放在反应器中 [图 1-10(c)]；图 1-10(d) 和图 1-10(e) 是用激冷方式把冷气体（可以是原料气体也可以是惰性气体）直接加入到产物气体中。

在放大管式绝热反应器时可能受到限制，如果有非常高的生产能力时，压力降变成一个不可逾越的障碍（限制）。为了克服这些问题，已经发展出径向流动反应器 [图 1-1(d)]，因为低的压力降可以有更高的产量和更高的生产能力，其次也可以使用具有更高催化剂效率因子的较细的催化剂颗粒。用图 1-1(d) 反应器并做如下假定：不发生沟流和短路，没有轴向和角方向的梯度，可以用早先的

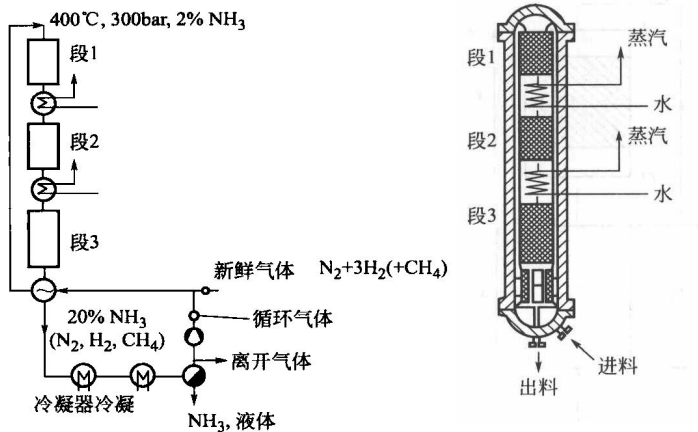


图 1-9 多段氨合成反应器示意图

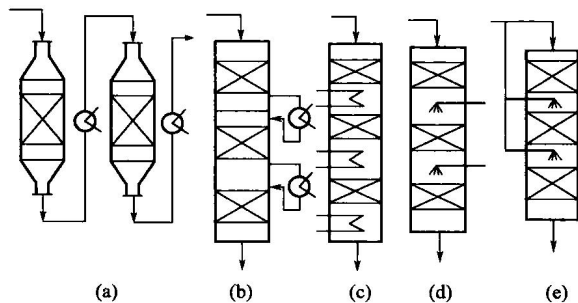


图 1-10 中间换热的不同形式

模型描述。作为工业应用的例子有乙苯脱氢和氨合成。

### 1.3 自热固定床催化反应器

在绝大多数情况下，进入反应器的气体必须被加热到催化反应能够引发的温度，绝热反应控制常常需要在进出口气体间安置热交换器，产生所谓自热反应器（图 1-11）。经过分析指出，自热反应器也可能产生多稳态现象（图 1-12）。因此为了避免可能出现的多稳态，涉及这类反应器时必须小心。自热反应器一个工业应用的例子是 NEC 氨合成反应器（图 1-13）。

其他重要的应用包括用直接可再生热交换控制的自热反应，此时催化剂填料同时也作为再生热交换器。图 1-14 表示的是它的基本布置。用一个燃烧器把催化固定床加热到反应温度后，冷的反应气体流入催化剂床层，被热的催化剂填料加热发生反应。与此同时催化剂填料被冷却，因此反应前锋移向填料。在离开催化剂床层前，用一个阀使流向转换过来，温度前锋再一次回来并加热已经冷下来的催化剂填