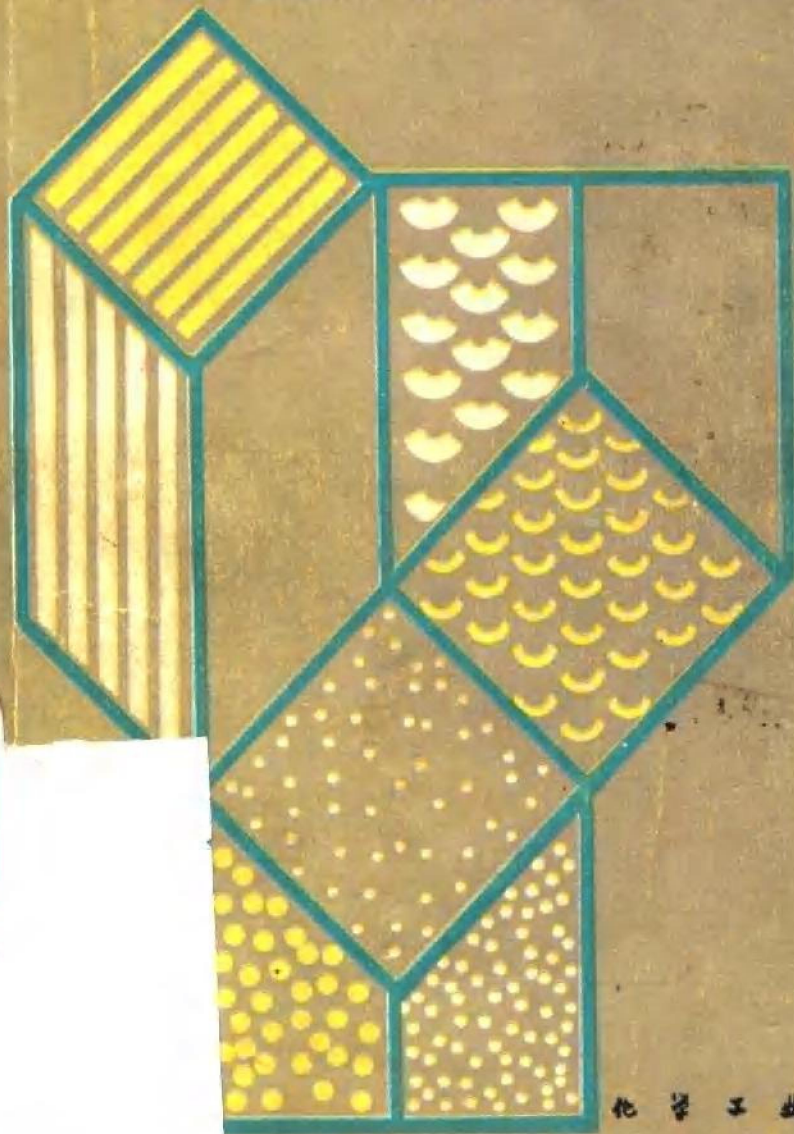


填充床 传热与传质过程

〔日〕 若尾法昭 影井清一郎 著



化学工业出版社

填充床传热与传质过程

〔日〕若尾法昭

著

影井清一郎

沈静珠 李有润 译

化学工业出版社

内 容 简 介

本书是英国索尔福德 (Salford) 大学 休斯 (R. Hughes) 博士主编的化工专论丛书中的一卷。全书共分八章。前四章主要介绍了填充床传质过程的实验研究、传质扩散系数的确定, 以及多孔催化剂内的扩散和反应; 后四章阐述了填充床内的传热过程。包括稳态和非稳态的数学模型、热响应实验技术、参数估值方法, 以及各有关传热系数的确定。

书中总结了填充床传递过程研究的历史, 对一些最新开发的数学模型、实验技术、数据处理及参数关联式作了重点阐述; 学科内有争论的问题也作了精辟的分析。可供化学工程科研、教学和工程技术人员使用, 也可作为研究生教材及大学生参考用书。

沈静珠、李有润翻译。袁乃驹审核。

N. Wakao and S. Kaguei

Heat and Mass Transfer in Packed Beds

Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. 1982

填充床传热与传质过程

沈静珠 李有润 译

责任编辑: 李洪勋 陈丽

封面设计: 许 立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $9^{7/8}$ 字数270千字印数1—2,090

1986年9月北京第1版1986年9月北京第1次印刷

统一书号15063·3812定价2.40元

前 言

约在25年之前，若尾法昭还是研究生时就开始从事填充床反应器内的传热和传质过程的研究。最初，他致力于填充床内的稳态传热问题，主要研究轴向和径向有效导热系数。从实验中，若尾意外地发现轴向有效导热系数大于径向有效导热系数。不久得知威廉（Wilhelm）发表了用示踪剂进行混合扩散实验的研究结果，亦表明气体轴向混合扩散系数大于径向的混合扩散系数。

填充床是一个非均相体系，是由固体颗粒和颗粒空隙间流动的流体所组成。由于其非均相性和复杂性，在填充床中无法应用精确的流体力学理论，而代之以一些惯用的或统计的方法。威廉的假设就是一个典型的例子。他假定填充床可看作为一系列混合小单元，每一个单元内包含一个颗粒。由于数字计算机的发展，使这一设想能应用到填充床的分析和设计之中。

兰茨（Ranz）的模型是假定流体在一个球形网格内混合。根据这种假设，可以理解填充床内横向混合产生的原因。后来，矢木和国井发展了这一模型，并用来说明和关联径向有效导热系数。

在填充床传热方面，就作者所知，冈恩（Gunn）是第一个采用颗粒内温度为径向对称分布模型，用热频率响应方法，测得较大的流体轴向导热系数。这一发现具有重大的意义，沃特迈伊尔（Vortmeyer）和若尾曾分别对此进行了解释。

在低雷诺数下，颗粒与流体间的传热、传质系数随流速的减小而异乎寻常地降低，四十年来人们一直对此迷惑不解而长期争论不休。事实上，许多研究人员都由实验中观测到了这种异常现象。一些作者已从理论上对此进行阐述，指出流体的传质混合扩散系数与体系的类型有关，即体系是惰性填充床，还是反应床，或是床内颗粒表面与流体间只有传质过程。如果采用适当的流体混合扩散系

数，那么，低于一定的雷诺数后，颗粒与流体间的传递系数就不再继续降低。

通常采用威克-卡伦贝契 (Wicke-Kallenbach) 装置测定多孔固体内的气体有效扩散系数。早先，对二组元气体的有效扩散系数的数据曾出现一些混乱的解释，认为对二组元气体只有在努森扩散区，扩散通量才与分子量的平方根成反比。但胡克沙古恩 (Hoogschagen) 由实验发现此关系同样适用于容积扩散区。根据这一重要的发现，埃文斯 (Evens)，沃特逊 (Watson) 和马森 (Mason)，斯科特 (Scott) 和达林 (Dullien)，以及罗思菲尔德 (Rothfeld) 等从理论上对从容积区过渡到努森区这整个区域内的毛细管内气体扩散现象作了进一步的探讨。波拉特 (Pollard) 和普雷逊特 (Present)，在还没有数字计算机的条件下，用人工的方法，从理论上计算求得了气相自扩散系数。他们的计算结果，出乎意料地与博赞克特 (Bosanquet) 凭直观推出的简单公式求得的结果几乎完全一致。一般认为，催化剂内孔扩散的重要性，是卅年代后期，由达姆克莱 (Damköhler)，西勒 (Thiele) 和策尔特维斯基 (Zeldowitsch) 同时分别指出的。但实际上，早在1909年简纳 (Jüttner) 就发表了有关的文章。后来，惠勒 (Wheeler) 提出了平行孔模型，对催化剂内扩散理论研究作出了重要贡献。但是，总的说来，自简纳的开创性工作以来，多孔催化剂内的传递现象的研究工作，进行还是相当缓慢的。

近年来，成功地将色谱测量技术用于确定填充床内的速率参数。由奥斯特卡德 (Ostergaard) 和米切尔森 (Michelsen)，安德森 (Anderssen) 和怀特 (White)，斯密司 (Smith)，西尔弗斯顿 (Silveston) 和赫金斯 (Hudgins) 等开发了各种估值方法，这些估值方法正在不断地得到发展。

这里只提到了一部分研究者的姓名和他们的工作，还有许多研究者也作出了不少有价值的工作。

最后，作者希望本书将有助于化学工程领域中研究生和研究人员对填充床反应器内传热与传质现象的理解。

张华群博士和休斯博士对整个手稿提出了许多建设性意见，谨致衷心的感谢。

若尾法昭
影井清一郎

主 要 符 号

- A 面积 (m^2)
- $A_\omega = A^{\text{I}}_\omega / A^{\text{II}}_\omega$, 频率为 ω 的振幅比
- $A^{\text{I}}_\omega, A^{\text{II}}_\omega$ 分别为输入及响应信号的频率为 ω 的谐波的振幅. 见例1.1 (s); 第六章和第七章 (K)
- a 单位体积填充床的颗粒表面积; 对球形颗粒 $a = 3(1-\varepsilon_b)/R(\text{m}^{-1})$
- a 毛细管半径 (m)
- $\bar{a}$ 平均孔径 (m)
- a_n 由式 (1.34a) 定义 (s^{-1}); 式 (1.41a) 定义 (mol m^{-3}) 及式 (6.17a) 定义 (K) 的系数
- a_n 式 (5.4c) 或 (8.6) 的 n 次根.
- a_n^* 由式 (1.46a) 定义的系数 (mol m^{-3})
- a_n^+ 由式 (1.42a) 定义 (mol m^{-3}) 及式 (6.16) 定义 (K) 的系数
- $a^{\text{I}}_\omega, a^{\text{II}}_\omega$ 分别为输入及响应信号的频率为 ω 的余弦分量: 见第一章 1.5节 (mol s m^{-3}) 及例1.1(s)
- b_n 由式 (1.34b) 定义 (s^{-1}); 式 (1.41b) 定义 (mol m^{-3}) 及式 (6.17b) 定义 (K) 的系数
- b_n^* 由式 (1.46b) 定义的系数 (mol m^{-3})
- b_n^+ 由式 (1.42b) 定义 (mol m^{-3}) 及式 (6.16) 定义 (K) 的系数
- $b^{\text{I}}_\omega, b^{\text{II}}_\omega$ 分别为输入及响应信号的频率为 ω 的正弦分量: 见第一章 1.5节 (mol s m^{-3}) 及例1.1 (s)
- C 流体主体中的浓度 (mol m^{-3})
- C' 空床或惰性床层内的浓度 (mol m^{-3})
- $C^{\text{I}}, C^{\text{II}}$ 分别为输入和响应浓度 (mol m^{-3})
- C^* 单元模型中流体的浓度 (mol m^{-3})
- C^{*a}, C^{*s} 分别为 C^* 的反对称和对称分量 (mol m^{-3})

- $C^*(\text{II})$ 两互相接触的单元中的浓度 (mol m^{-3})
 C_A, C_B 分别为反应物A和B的浓度 (mol m^{-3})
 C_{AS}, C_{BS} 分别为反应物A和B在颗粒表面上的浓度 (mol m^{-3})
 $C_{\text{出口}}$ 出口浓度 (mol m^{-3})
 C_F 流体的比热 ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 $C_{\text{入口}}$ 进口浓度 (mol m^{-3})
 C_{ps}, C_s 颗粒表面的浓度 (mol m^{-3})
 C_s 固体颗粒的比热 ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 c 颗粒内孔气相示踪剂的浓度 (mol m^{-3})
 c^* 单元模型中粒内气相浓度 (mol m^{-3})
 c^{*a}, c^{*s} 分别为 c^* 的反对称和对称分量 (mol m^{-3})
 $c^*(\text{II})$ 两互相接触的单元中粒内的气相浓度 (mol m^{-3})
 c_a 大孔中气体浓度 (mol m^{-3})
 C_{ad} 颗粒的吸附量 (mol kg^{-1})
 C_{ad}^* 单元的吸附量 (mol kg^{-1})
 c_i 微孔中气体浓度 (mol m^{-3})
 D' 空床段的混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_a 以颗粒单位横截面积为基准的大孔中气体有效扩散系数, ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_{ax} 以单位流通面积为基准的流体轴向混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 $(D_{ax})_{\text{惰性}}$ 无孔惰性颗粒床中, 以单位流通面积为基准的流体轴向混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 $(D_{ax})_{\text{混合}}$ D_{ax} 的扰动分量 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_e 颗粒内有效扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_i 以微孔颗粒的单位横截面积为基准, 微孔中气相有效扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_K 努森扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 $(D_m)_{\text{界膜}}$ 通过催化剂颗粒外界膜的第m组份的扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_{mm} 物料m的自扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_{mn} 物料m和n的双分子扩散系数
 D_p 颗粒直径
 D_r 以单位流通截面为基准的流体径向混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

- (D_r)_{惰性} 无孔惰性颗粒床层内, 以单位流通截面为基准的流体径向混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- (D_r)_{混合} D_r 的扰动分量 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- $D_{a,i}$ 以微孔颗粒单位横截面积为基准, 微孔中吸附质的有效扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- D_T 柱体直径 (m)
- D_v 分子扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- E 本征化学反应的活化能 (J mol^{-1})
- E' 总括化学反应的活化能 (J mol^{-1})
- E° 圆柱单元模型中有效扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- (E°)_{惰性} 无孔惰性颗粒床层中有效扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- $E^\circ(\text{II})$ 两个相互接触的单元模型中有效扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- E_{ax} 以空床横截面为基准的流体轴向混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- E_i 催化剂有效系数
- $F(S)$ 传递函数
- $[F(S)]_{C-S}$ 传递函数 (C-S模型)
- $[F(S)]_{D-C}$ 传递函数 (D-C模型)
- $[F(S)]_{\text{舒曼}}$ 传递函数 (舒曼(Schumann)模型)
- F_{ij} 表面i到表面j的角系数
- $\bar{F}_{ij}$ 表面i到表面j的总括角系数
- F_v 体积流量 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
- f 由方程 (5.59) 定义的辐射校正系数
- $f(t)$ 反传递函数, 亦即脉冲响应信号 (s^{-1})
- $G = u\rho_r$, 床层单位横截面积的流体的质量流速 ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- h_p 颗粒与流体间的给热系数 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
- h_p^+ 颗粒与流体间的给热系数, 按 $\alpha_{ax}=0$ 考虑。 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
- h_r 以颗粒单位表面积为基准的辐射给热系数 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
- h_r' 以横截面积为基准的辐射给热系数 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
- h_r^+ 灰体的辐射给热系数 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
- h_w 壁面给热系数 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
- I_n $F(\text{in}\pi/\tau)$ 的虚部
- $I_n(\quad)$ 第一类n阶变型贝塞尔函数

- I_{ω} $P(i\omega)$ 的虚部
- $i = (-1)^{1/2}$
- J 毛细管内的扩散通量 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- J_0 多孔介质内的扩散通量 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- $J_{\text{传热}}$ 传热因子, $=Nu(Pr^{1/3}Re)$
- $J_{\text{传质}}$ 传质因子, $=Sh(Sc^{1/3}Re)$
- $J_n(\)$ 第一类 n 阶贝塞尔函数
- K 总括速度常数 (s^{-1})
- K° 流体滞止时,圆柱单元模型的有效导热系数 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- K_A 吸附平衡常数 (一级) ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)
- K_{eq} 化学反应平衡常数
- $K_n(\)$ 第二类 n 阶变型贝塞尔函数
- k_a 吸附速度常数 (一级) ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
- k_e° 流体滞止时床层有效导热系数 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- $(k_e^{\circ})_{\text{导热}}$ k_e° 的导热分量 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- $(k_e^{\circ})_{\text{辐射-导热}}$ k_e° 的导热和辐射分量 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- $(k_e^{\circ})_{\text{接触}}$ k_e° 的接触传热分量 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- $k_{e,ax}$ 轴向有效导热系数 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- $k_{e,r}$ 床层单位横截面积为基准的液相有效导热系数 (C-S模型) ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- $k_{e,r}$ 径向有效导热系数 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- $k_{e,s}$ 床层单位横截面积为基准的固相有效导热系数 (C-S模型) ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- k_f 流体的导热系数 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- k_t 颗粒与流体间的传质系数 (m s^{-1})
- k_t^+ 颗粒与流体间的传质系数,按 $D_{ax}=0$ 考虑, (m s^{-1})
- k_s 固体的导热系数 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- k_s 化学反应速度常数 (一级) (s^{-1})
- L 距离或者高度 (m)
- L_D 无效空间段的半高度 (m)
- L_e 孔的实际长度 (m)
- l 响应信号测点与床层出口间的距离 (m)
- M 分子量

- M 摩尔质量 (kg mol^{-1})
 $M_n^{\text{I}}, M_n^{\text{II}}$ 分别为输入和响应信号的 n 次矩 (s^n)
 $M_1^* = m_1^*/m_0^*(\text{s})$
 $m_0^{*\text{I}}, m_0^{*\text{II}}$ 分别为输入和响应信号的 n 次加权矩 (s^n)
 N 扩散速度 (mol s^{-1})
 $N_D = D_{ax}/(LU)$, 传质混合扩散数
 $N_H = \alpha_{ax}/(LU)$, 传热混合扩散数
 $Nu = h_p D_p / k_f$, 努塞尔数 (修正D-C模型)
 Nu' 努塞尔数 (原始D-C模型)
 Nu'' 努塞尔数 (C-S模型)
 Nu''' 努塞尔数 (舒曼模型)
 $Nu_r = h_r D_p / k_s$ 径向努塞尔特数
 n_d 从气体到颗粒的摩尔通量 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
 n_x 轴向通过单元模型横截面积的扩散速度 (mol s^{-1})
 P 总压 (Pa)
 $Pe_{ax} = D_p U / D_{ax}$, 轴向彼克列数
 $(Pe_{ax})_{\text{混合}} = D_p U / (D_{ax})_{\text{mixing}}$, Pe_{ax} 数的扰动分量
 $Pe_r = D_p U / D_r$, 径向彼克列数
 $(Pe_r)_{\text{混合}} = D_p U / (D_r)_{\text{mixing}}$, Pe_r 数的扰动分量
 P_n^m 第一类 n 阶缔合勒让德函数
 $Pr = C_p \mu / k_f$, 普兰德数
 P_0 大气压力 (Pa)
 P 灰体表面的辐射能力
 p_g 灰气体的辐射系数
 Q 两半球间的辐射给热率 (W)
 Q_p 从流体向颗粒的给热率 (W)
 $\bar{q}$ 单元模型中轴向平均导热率 (W)
 $q_{\text{横向}}$ 单位面积的横向热流率 (W m^{-2})
 q_v 固体单位体积的发热率 (W m^{-3})
 q_x 单元模型中轴向导热率 (W)
 R 颗粒半径 (m)
 R' 圆柱单元半径 (m)
 $Re = D_p u \rho_f / \mu = D_p G / \mu$, 雷诺数

- R_g 气体常数 ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
 R_n $F(\text{in}\pi/\tau)$ 的实部
 R_p 单个颗粒内的总括反应速度 (mol s^{-1})
 R_T 柱体半径 (m)
 R_v 基于计量式的反应速度 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
 R_ω $F(i\omega)$ 的实部
 r 颗粒的径向距离 (m)
 r 柱形填充床的径向距离 (m)
 r' 单元模型的径向距离 (m)
 r_i 微孔颗粒内的径向距离 (m)
 r_0 微孔颗粒的半径 (m)
 r_v 催化剂颗粒单位体积的化学反应速度 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
 r_r 反应器单位体积的化学反应速度 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
 $Sc = \mu/(\rho_r D_v)$, 施米特数
 $Sh = k_f D_p/D_v$, 舍伍德
 $Sh^+ = k_f^+ D_p/D_v$, 按 $D_{ax}=0$ 考虑的舍伍德数
 S_g 单位质量多孔物体的孔表面积 ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$)
 s 拉普拉氏算子 (s^{-1})
 T 温度 (K)
 T_c 中心轴处的温度 (K)
 $T_{\text{出口}}$ 流体出口温度 (K)
 T_F 流体温度 (K)
 T_F^* 单元模型中流体温度 (K)
 $T_F^{\text{I}}, T_F^{\text{II}}$ 分别为输入和响应温度信号 (K)
 $(T_F^{\text{II}})_{\text{C-S}}$ 响应温度信号 (C-S模型) (K)
 $(T_F^{\text{II}})_{\text{D-C}}$ 响应温度信号 (D-C模型) (K)
 $(T_F^{\text{II}})'_{\text{D-C}}$ 响应温度信号 (原始D-C模型) (K)
 $(T_F^{\text{II}})_{\text{Schuman}}$ 响应温度信号 (舒曼模型) (K)
 $T_{\text{入口}}$ 流体进口温度 (K)
 T_L 床层出口温度 (K)
 T_m 平均混合温度 (K)
 T_{Ps} 颗粒表面温度 (K)
 T_s 固体温度 (K)

- T_s^* 单元模型中固体温度 (K)
 T_w 壁面温度 (K)
 T_0 床层进口温度 (K)
 t 温度变量 (s)
 U 流体实际流速 (m s^{-1})
 U_0 总括传热系数 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
 u 流体空床流速 (m s^{-1})
 u' 在空床内的流速 (m s^{-1})
 V 反应器体积 (m^3)
 V_s 单位质量多孔物体的孔体积 ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)
 V_p 颗粒体积 (m^3)
 $\bar{v}$ 分子平均速度 (m s^{-1})
 X 转化率
 x 轴向距离 (m)
 $Y_n(\)$ 第二类 n 阶贝塞尔函数
 y_m 组分 m 的摩尔分率

希文符号

- $a = 1 + J_2/J_1$
 a 调节系数
 a 式 (5.25) 定义的系数
 α_{ax} 流体轴向热混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 α_{ax}' 由式 (6.3) 定义的流体轴向热混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 $\alpha_F = k_F/(C_F \rho_F)$, 流体的导温系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 α_r 流体径向热混合扩散系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 $\alpha_s = k_s/(C_s \rho_s)$, 固体的导温系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 ν_0 定义见式 (6.19a)
 ν_1 定义见式 (6.19b) (s)
 Δ 由式 (1.55) 定义的差值 (s)
 δ 扩散率
 δ 式 (5.52) 中的温度跳跃系数 (m)
 δ_H 式 (6.21) 定义的系数
 δ_0 定义见式 (1.63a)
 δ_1 定义见式 (1.64a) (s)

- ε 均方根误差
- ε_a 颗粒中大孔体积分率
- ε_b 床层空隙率
- $\varepsilon_t, \varepsilon_t', \varepsilon_t'', \varepsilon_t^*$ 均方根误差 (频率响应)
- ε_i 颗粒中微孔体积分率
- ε_{ip} 微孔细粒在颗粒中所占的体积分率
- ε_p 颗粒的孔隙率
- ε_s 固体的体积分率
- ε_s' 均方根误差 (阶跃响应)
- ϑ 角度变量 (rad)
- Λ 接触面积分率
- Λ_D 由式 (1.86a) 定义的系数
- Λ_{ad} 由式 (1.90a) 定义的系数
- Λ_H 由式 (6.38b) 定义的系数
- λ 平均自由程 (m)
- λ_0 P_0 时平均自由程 (m)
- μ 流体的粘度 (Pa·s)
- μ_n^I, μ_n^{II} 分别为输入和响应信号的 n 次中心矩 (s^n)
- μ_n^{*I}, μ_n^{*II} 分别为输入和响应信号的 n 次加权中心矩 (s^n)
- ρ_F 流体的密度 (kg m^{-3})
- ρ_p, ρ_s 颗粒的密度 (kg m^{-3})
- σ 斯蒂芬-波尔茨曼常数 ($\text{W m}^{-2}\text{K}^{-4}$)
- σ_H^2 由式 (6.19) 定义的方差 (s^2)
- σ_M^2 由式 (1.64) 定义的方差 (s^2)
- τ, τ^* 半周期
- τ 微孔的形状因子
- $\bar{\tau} = L/U$, 平均停留时间 (s)
- Φ 球坐标中角度变量 (rad)
- $\phi = R(k_x/D_0)^{1/2}$, 一级不可逆化学反应的简纳模数
- ϕ_R 由式 (3.88) 定义的, 一级可逆化学反应的简纳模数
- $\phi_\omega = \phi_\omega^{II} - \phi_\omega^I$, 相位差 (rad)
- $\phi_\omega^I, \phi_\omega^{II}$ 分别为输入和响应信号的频率为 ω 的谐波分量的相位 (rad)
- ψ 由式 (5.57) 定义的压力参数
- ω 频率 (rad s^{-1})

目 录

前言

主要符号

第一章 由示踪剂响应实验进行参数估值	1
1.1 惰性体系的混合扩散活塞流	1
1.2 吸附色谱法	26
1.3 探测元件附近无效空间的影响	48
1.4 床层为无限长的假设	52
第二章 流体混合扩散系数	60
2.1 混合扩散对转化率的影响	60
2.2 反应体系内流体的混合扩散系数	65
2.3 吸附床内流体的混合扩散系数	72
第三章 多孔催化剂颗粒内的扩散与反应	77
3.1 球形催化剂颗粒中浓度分布为中心对称的假设	77
3.2 等温条件下一级不可逆反应的有效系数	79
3.3 气体的孔扩散	88
3.4 一级可逆反应的简纳模数	103
第四章 颗粒-流体间的传质系数	112
4.1 已发表的气相数据综述	113
4.2 已经发表的液相数据的综述	121
4.3 传质实验数据的重新评价	123
第五章 稳态传热	131
5.1 稳态时床层温度	131
5.2 径向有效导热系数	142
5.3 壁面给热系数	162
5.4 总括给热系数	166
5.5 轴向有效导热系数	166
第六章 热响应实验	170
6.1 冈恩和德苏萨的频率响应法	171

6.2	一击式热输入参数估值法	174
6.3	流体热混合扩散系数	191
6.4	静止床的瞬间有效导热系数	192
6.5	床层为无限长的假定	196
第七章	非稳态传热模型	202
7.1	舒曼, C-S 和 D-C 模型的阶跃和频率响应	202
7.2	D-C 模型中球形颗粒内温度分布为中心对称的假定	207
7.3	流体热混合扩散系数对 D-C 模型努塞尔数的影响	208
7.4	C-S 模型	212
7.5	舒曼模型	217
第八章	颗粒-流体间的给热系数	220
8.1	稳态实验数据的综述和修正	228
8.2	非稳态实验数据的综述和修正	239
8.3	Nu 数的关联	245
附录A	物理性质	249
A.1	SI 单位制的某些基本物理常数	249
A.2	单位换算	250
A.3	元素, 某些无机和有机化合物的物理性质	254
A.4	常用气体的物理性质	258
A.5	常用液体的物理性质	260
A.6	合成树脂的物理性质	262
A.7	常用固体材料的导热系数	265
A.8	双组分气体扩散系数的计算	266
A.9	双组分气体体系的扩散系数	267
A.10	气体在水中的扩散系数	272
附录B	计算机程序 (Fortran 77)	273
B.1	按1.1.6.2节所示方法计算响应信号; 计算二维误差 等值线图的均方根误差	273
B.2	输出数据	293
附录C	应用数字计算机推导矩量方程	294
C.1	推导式 (1.63) 和 (1.64)	294
C.2	推导1.3节中所述系统的一次矩	296

第一章 由示踪剂响应实验进行参数估值

本章将讨论由示踪剂的输入和响应信号进行参数估值的方法。最初，用矩量法对填充床混合扩散活塞流模型中的参数进行估值。此法在理论上具有一定价值，但在实际中信号的前沿和尾部在矩量计算中占的比重太大，而通常响应信号都有拖尾，这样信号尾部的实验误差和截断误差都将给矩量分析计算带来严重的影响。

为了克服这一缺点，相继提出了一系列修正方法。有奥斯特卡德 (Østergaard) 和米切尔森 (Michelsen) 的加权矩量法和传递函数拟合法^[1]；甘根 (Gangwal) 等的傅立叶解析法^[2]以及克莱门茨 (Clements) 的曲线拟合法^[3]等。

克莱门茨指出应用时间域或拉普拉斯域的曲线拟合法可求得准确的参数。安德森 (Anderssen) 和怀特 (White) 认为如果可求得最优加权因子，则加权矩量法与时间域拟合法效果几乎相同^[4,5]。沃尔夫 (Wolff) 等也提出了类似的结论^[6]。

通常，矩量法、加权矩量法、传递函数法和傅立叶解析法都要将测得的信号乘以称之为加权因子的时间函数，显然，最好的加权因子是 1，也就是说最好用实时分析 (real-time analysis) 来确定参数。

1.1 惰性体系的混合扩散活塞流

将惰性示踪剂注入无孔颗粒填充床的流体内，并在床层内下游，相距为 L 的两处分别测出输入及响应的信号浓度为 $C_{\text{实验}}^I(t)$ 和 $C_{\text{实验}}^{II}(t)$ 。设浓度 C 无径向分布，则混合扩散活塞流的数学模型为：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.1)$$

式中 D_{ax} 为流体轴向混合扩散系数， U 为实际流速， x 为轴向距离。