

# 第五章

## 多相系统中的化学反应与传递现象

# 本章内容

- ① 多相催化反应过程步骤
- ② 气体在多孔介质中的扩散
- ③ 内扩散有效因子的计算
- ④ 气固相催化反应的总速率方程
- ⑤ 内扩散对复合反应选择性的影响
- ⑥ 气固相间热质传递传递过程对总体反应速率的影响
- ⑦ 多相催化反应过程中扩散影响的判定
- ⑧ 扩散干扰下的动力学假象

# 5.1 多相催化反应过程步骤

## 固体催化剂的宏观结构和性质

① 比表面积  $S_g$  : 单位质量催化剂颗粒所具有的表面积。与催化剂的孔道尺寸有关。

② 孔容: 单位质量催化剂颗粒所具有的孔体积。

③ 平均孔半径:

$$\langle r_a \rangle = \frac{1}{V_g} \int_0^{V_g} r_a dV$$

$$\langle r_a \rangle = \frac{2V_g}{S_g}$$

# 5.1 多相催化反应过程步骤

## 固体催化剂的宏观结构和性质

④ 孔隙率:

$$\varepsilon_p = \frac{\text{孔隙体积}}{\text{颗粒体积}}$$

$$\varepsilon_p = V_g \cdot \rho_p$$

$$\text{颗粒密度 } \rho_p = \frac{\text{固体的质量}}{\text{颗粒的体积}}$$

$$\text{真密度 } \rho_t = \frac{\text{固体的质量}}{\text{固体的体积}}$$

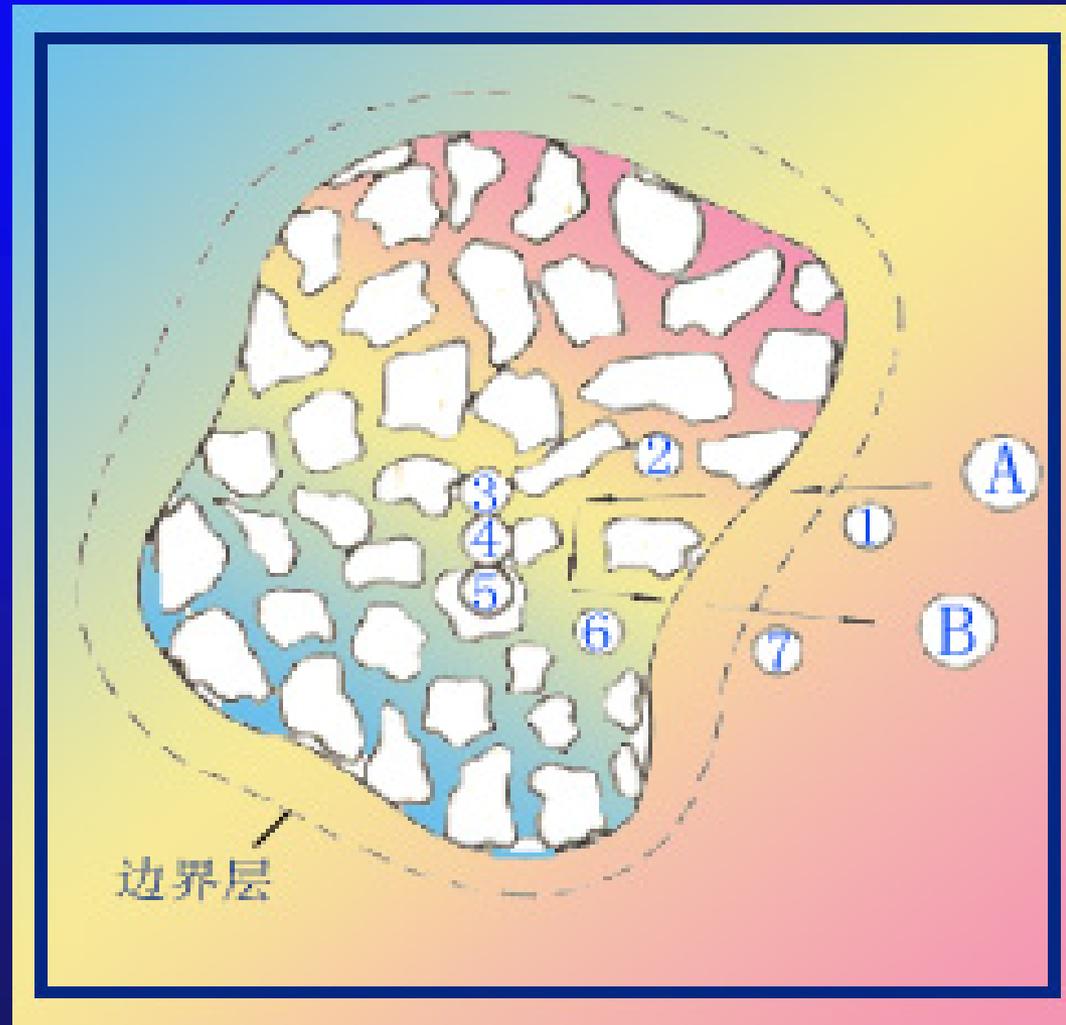
$$\text{堆密度 } \rho_b = \frac{\text{固体的质量}}{\text{床层的体积}}$$

⑤ 形状系数（球形度，圆球度）:

$$\psi_a = \frac{a_s}{a_p}$$

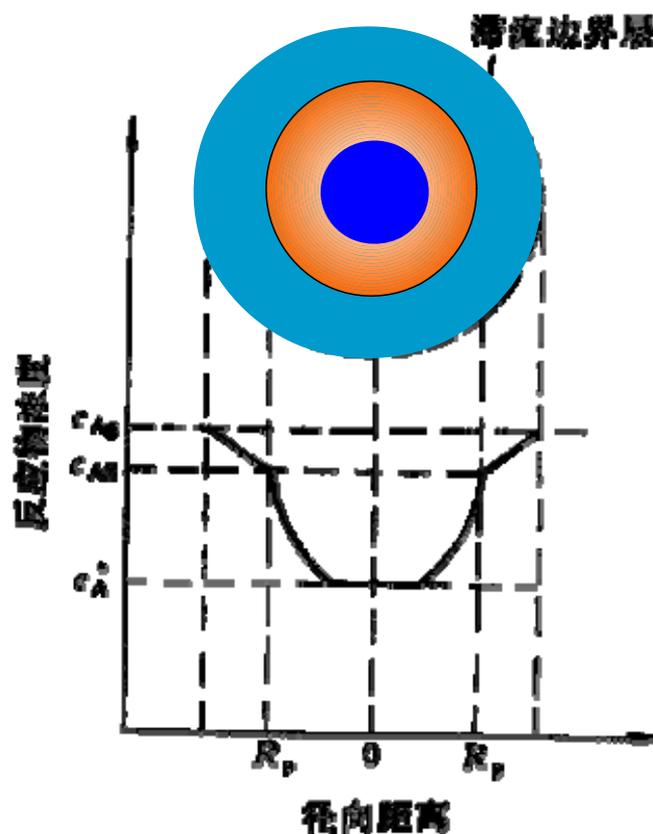
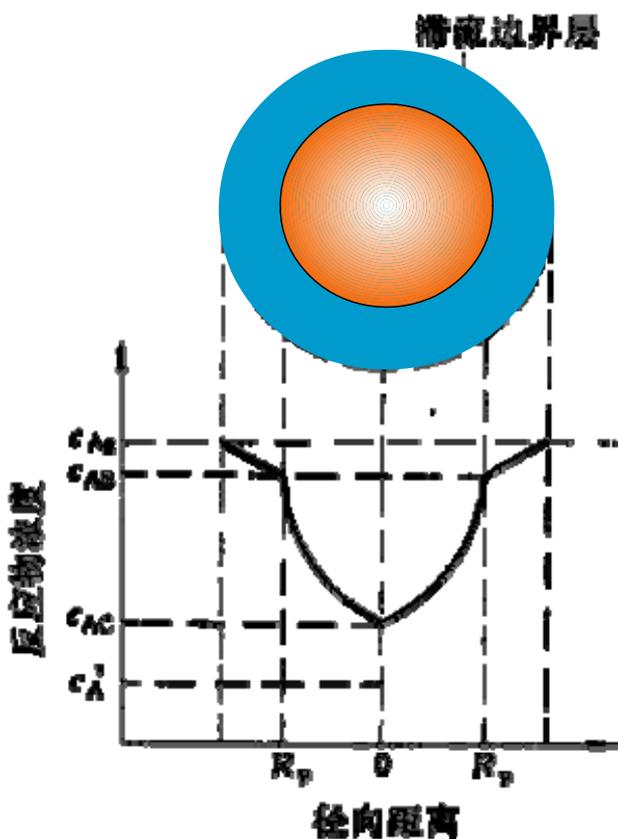
⑥ 催化剂颗粒粒度的表示方法：以筛分或当量直径表示

## 5.1 多相催化反应过程步骤



# 5.1 多相催化反应过程步骤

催化剂内反应组分的浓度分布



## 5.2 气体在多孔介质中的扩散

- 分子扩散

$$\lambda / 2r_a \leq 10^{-2}$$

$$D_{AB} = \frac{0.001T^{1.75} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5}}{p \left[ (\sum V)_A^{1/3} + (\sum V)_B^{1/3} \right]^2}$$

- 努森扩散

$$\lambda / 2r_a \geq 10$$

$$D_x = 9.70 \times 10^5 r_a \sqrt{T/M}$$

- 构型扩散

孔径与分子大小相当

- 表面扩散

表面迁移

- 综合扩散系数

等分子反方向扩散时

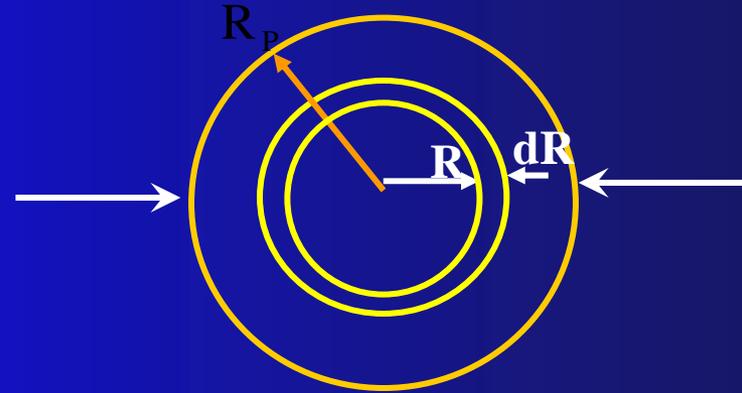
$$\frac{1}{D_{Ae}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}$$

- 有效扩散系数

$$D_{eff} = \frac{\theta}{\delta} D_e$$

## 5.3 内扩散有效因子的计算

球形催化剂颗粒内反应  
组分浓度分布微分方程



$$D_e \left[ 4\pi(R + dR)^2 \left( \frac{dc_A}{dR} \right)_{R+dR} - D_e \left[ 4\pi R^2 \left( \frac{dc_A}{dR} \right)_R \right] = 4\pi R^2 dR k_v f(c_A)$$

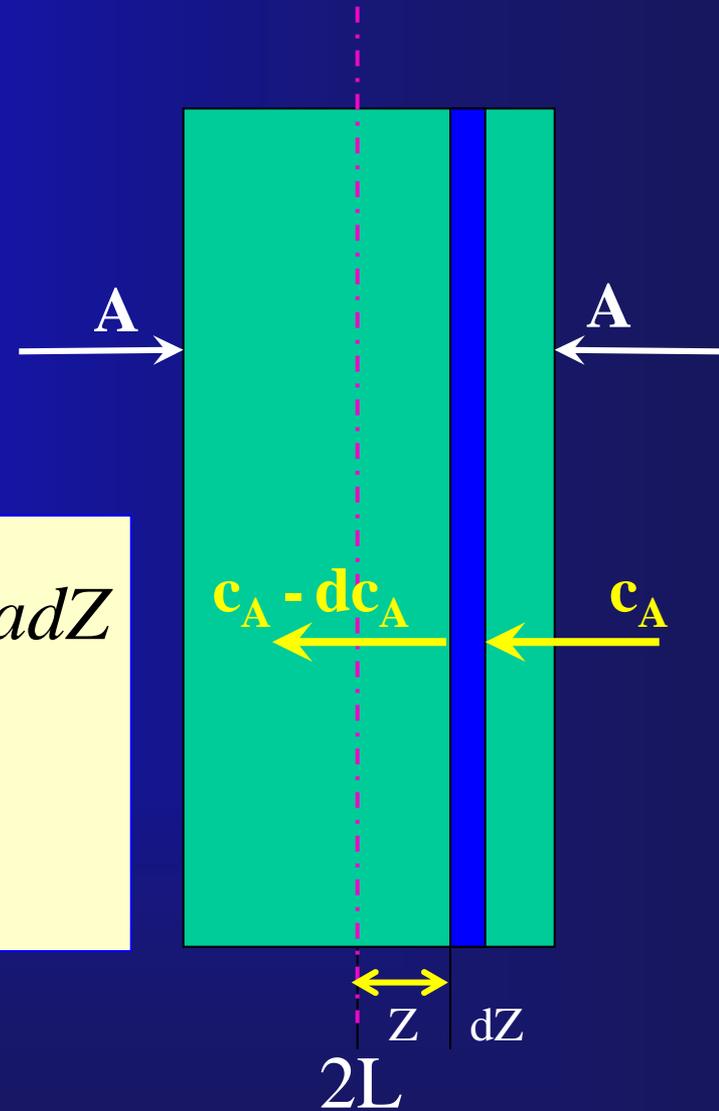
$$\left( \frac{dc_A}{dR} \right)_{R+dR} = \left( \frac{dc_A}{dR} \right)_R + \frac{d}{dR} \left( \frac{dc_A}{dR} \right) dR$$

## 5.3 内扩散有效因子的计算

薄片催化剂颗粒内反应  
组分浓度分布微分方程

$$D_e a \left( \frac{dc_A}{dZ} \right)_{z+dZ} - D_e a \left( \frac{dc_A}{dZ} \right)_z = k_v f(c_A) a dZ$$

$$\frac{d^2 c_A}{dZ^2} = \frac{k_v}{D_e} c_A$$



## 5.3 内扩散有效因子的计算

一级不可逆反应

球形催化剂

整理，并忽略 $dr^2$ 项

$$\frac{d^2 c_A}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dc_A}{dR} = \frac{k_V}{D_e} c_A$$

$$\begin{aligned} R = R_p, \quad c_A &= c_{AS} \\ R = 0, \quad \frac{dc_A}{dR} &= 0 \end{aligned}$$

$$C_A = \frac{C_{AS} R_p \sinh(3\phi R / R_p)}{R \cdot \sinh(3\phi)}$$

$$\phi = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{k_V}{D_e}}$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[ \frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right]$$

## 5.3 内扩散有效因子的计算

薄片催化剂

$$\frac{d^2 c_A}{dZ^2} = \frac{k_p}{D_e} c_A, \quad \frac{d^2 \xi}{d\zeta^2} = \phi^2 \xi$$

$$\xi = \frac{c_A}{c_{AS}}, \quad \zeta = \frac{Z}{L}, \quad \phi^2 = L^2 \frac{k_v}{D_e}$$

$$\frac{c_A}{c_{AS}} = \frac{\cosh(\phi Z / L)}{\cosh(\phi)}$$

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$$

## 5.3 内扩散有效因子的计算

不同形状催化剂有效因子

$$\phi = \frac{V_P}{S_P} \sqrt{\frac{k_v}{D_e}}$$

$V_P$  : 颗粒体积

$S_P$  : 颗粒表面积

非一级反应的内  
扩散有效因子

Satterfield 近似解

Kjaer 近似解

Bischoff 近似解

粒度.温度等对内扩散有效因子的影响

## 5.4 气固相催化反应的总速率方程

反应总速率方程

$$(r_A)_g = k_g S_e (C_{Ag} - C_{AS}) = \eta k_s f(C_{AS}) S_i$$

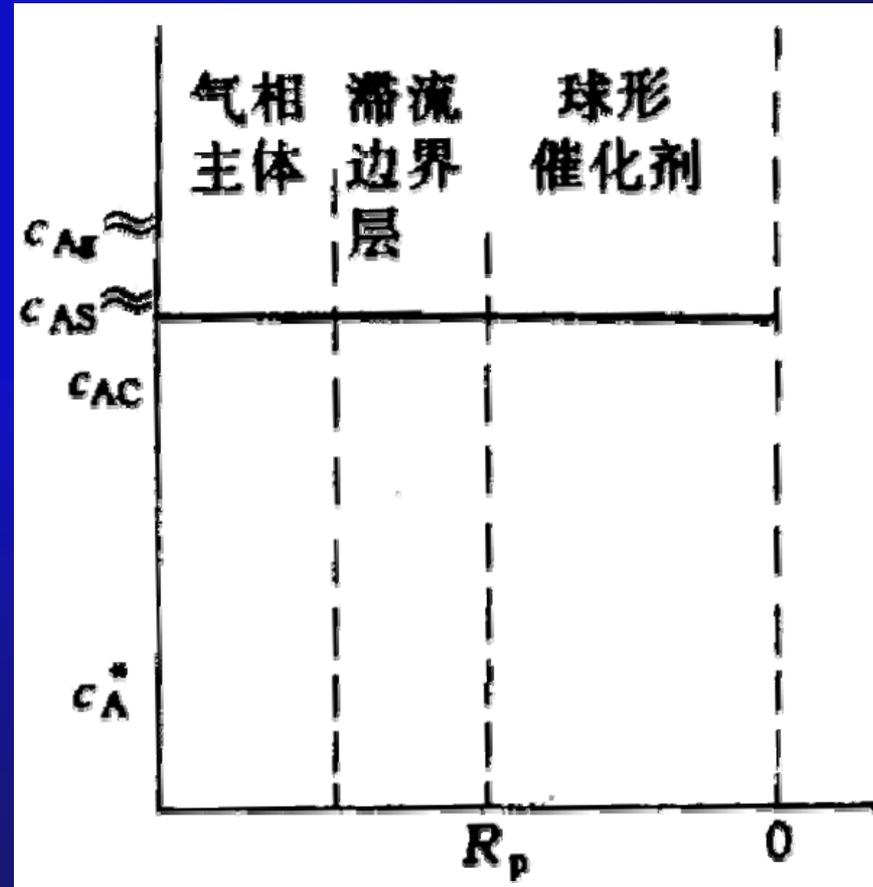
传热总速率方程

$$(r_A)_g (-\Delta H_R) = \eta k_s f(C_{AS}) S_i (-\Delta H_R) = \alpha_s S_e (T_s - T_g)$$

## 5.4 气固相催化反应的总速率方程

反应控制阶段的判别

本征动力学控制

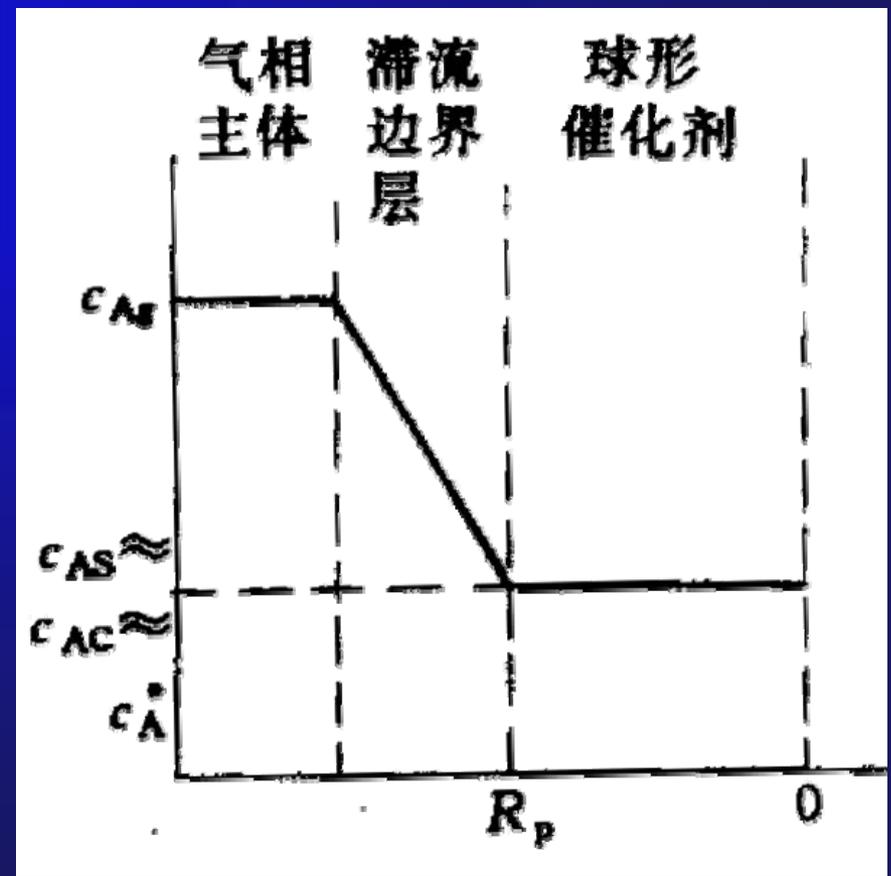
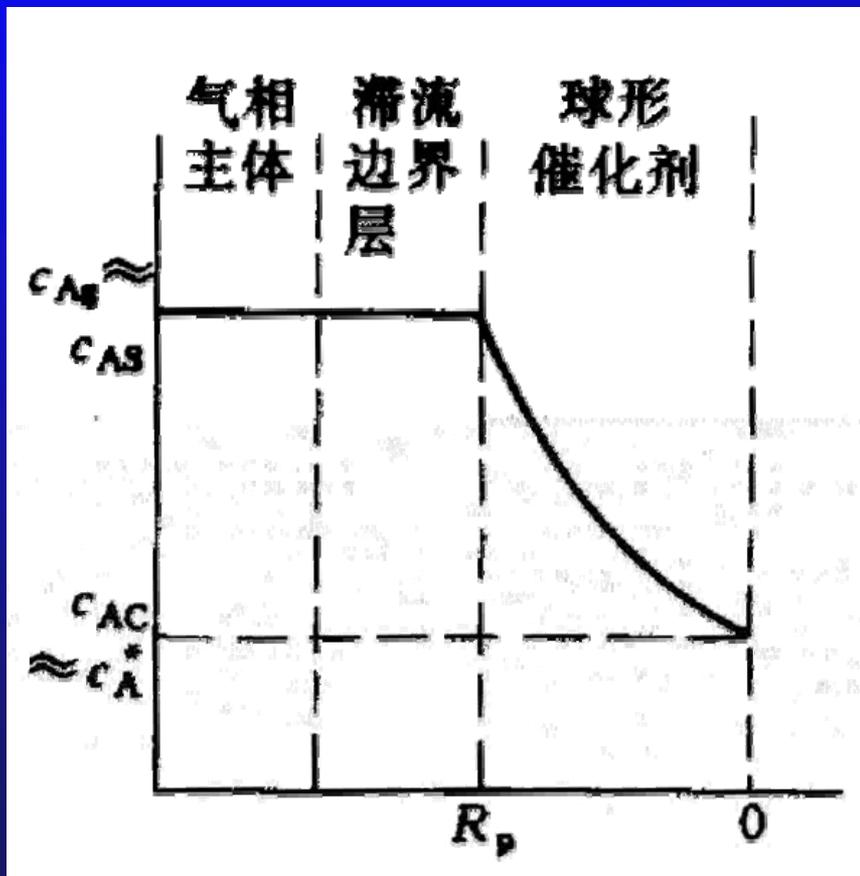


# 5.4 气固相催化反应的总速率方程

反应控制阶段的判别

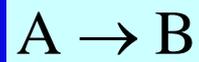
内扩散强烈影响

外扩散控制



## 5.5 内扩散对复合反应选择性的影响

平行反应



$$r_B = k_1 C_A^\alpha$$

$$\alpha > 0$$



$$r_D = k_2 C_A^\beta$$

$$\beta > 0$$

$$S = \frac{r_B}{r_B + r_D} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{AS}^{\beta-\alpha}}$$

连串反应



$$S = \frac{r_B}{r_A} = 1 - \frac{k_2 C_B}{k_1 C_A}$$

## 5.6 气固相间热质传递过程对总体反应速率的影响

外扩散有效因子  $\eta_X$  的定义:

$$\eta_X = \frac{\text{外扩散有影响时颗粒外表面处的反应速率}}{\text{外扩散无影响时颗粒外表面处的反应速率}}$$

即: 
$$\eta_X = \frac{k_W c_{AS}^\alpha}{k_W c_{Ag}^\alpha} = \frac{c_{AS}^\alpha}{c_{Ag}^\alpha}$$

$$c_{AS} = c_{Ag} / (1 + D_a)$$

$$\alpha = 1, \quad \eta_X = \frac{1}{1 + D_a}$$

## 5.6 气固相间热质传递过程对总体反应速率的影响

外扩散有效因子  $\eta_X$

$$\alpha = 2, \quad \eta_X = \frac{1}{4D_a} \left( \sqrt{1 + 4D_a} - 1 \right)^2$$

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \eta_X = \left[ \frac{2 + D_a^2}{2} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4}{(2 + D_a^2)^2}} \right) \right]^{1/2}$$

$$\alpha = -1, \quad \eta_X = \frac{2}{\left( 1 + \sqrt{1 - 4D_a} \right)}$$

## 5.6 气固相间热质传递传递过程 对总体反应速率的影响

内外扩散都有影响时的有效因子

$$\eta = \frac{\text{内外扩散均有影响时的反应速率}}{\text{扩散无影响时的反应速率}}$$

$$r_{Ag} = k_g S_e (c_{Ag} - c_{AS}) = \eta k_S S_i c_{AS} = \eta_o k_S S_i c_{Ag}$$

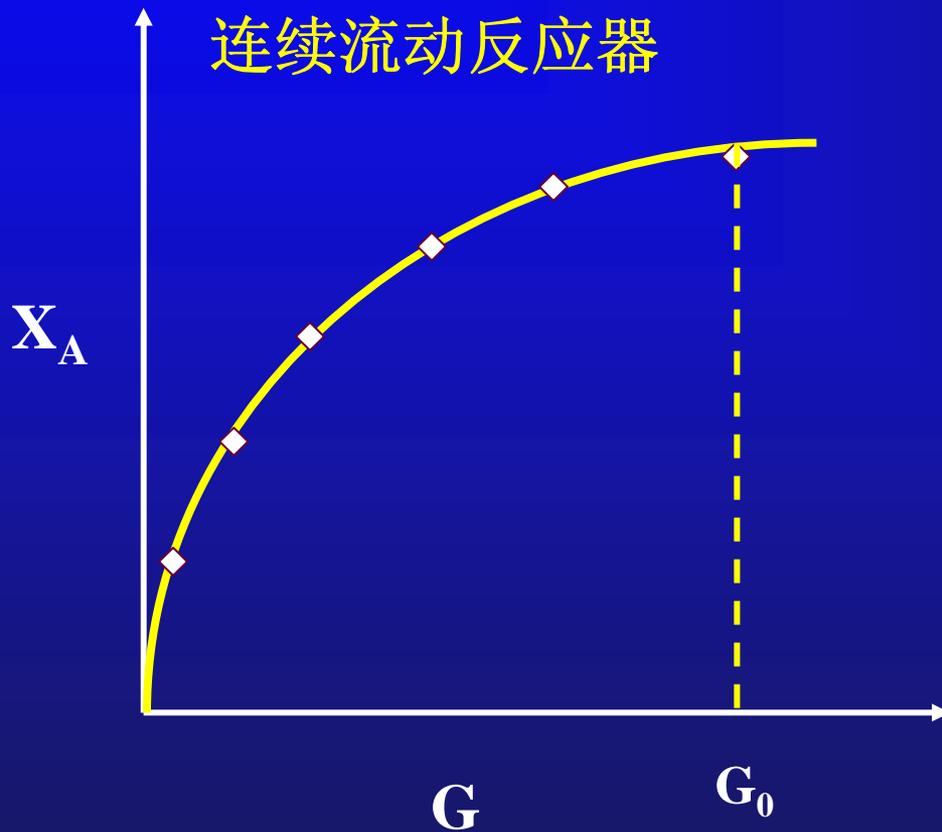
$$c_{AS} = \frac{c_{Ag}}{1 + \frac{k_S S_i}{k_g S_e} \eta}$$

$$r_{Ag} = k_S S_i c_{Ag} \left( \frac{\eta}{1 + \eta D_a} \right)$$

$$\eta_o = \frac{\eta}{1 + \eta \cdot D_a}$$

# 5.7 多相催化反应过程中扩散影响的判定

## 外扩散影响的判定



在 $T$ 、 $c_{A0}$ 、 $\tau$   
不变的条件下  
改变 $G$

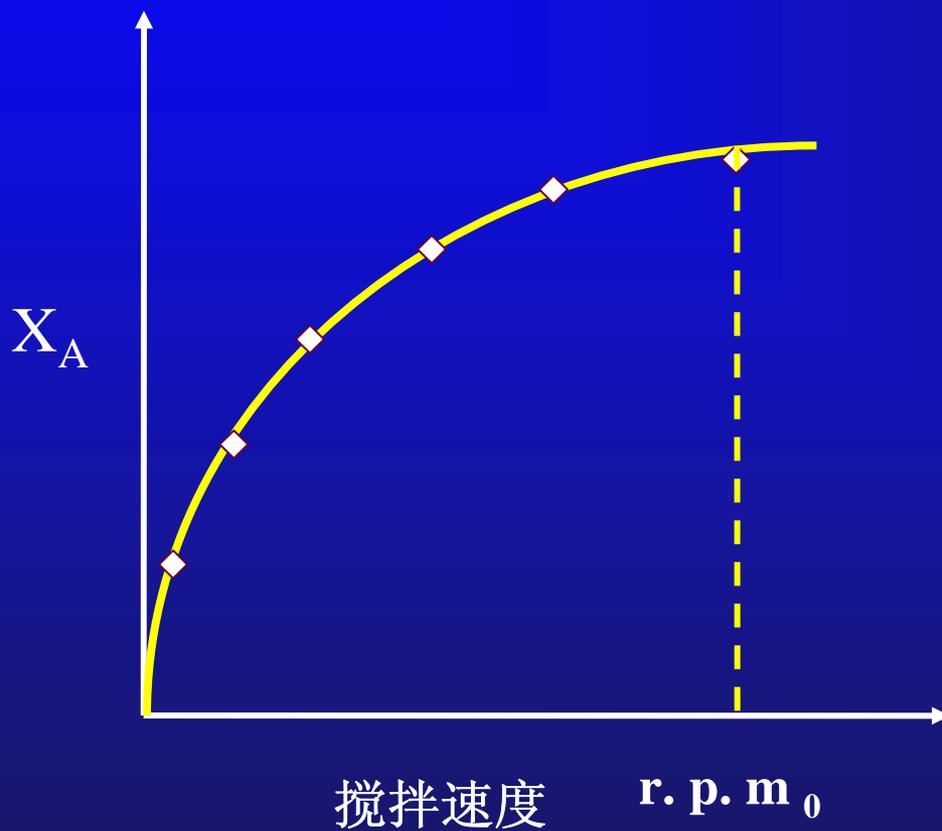
当 $G \geq G_0$ ,

外扩散无影响

$$G = \left( \frac{Q}{\frac{\pi}{4} d^2} \right) \rho$$

## 5.7 多相催化反应过程中扩散影响的判定

外扩散影响的判定

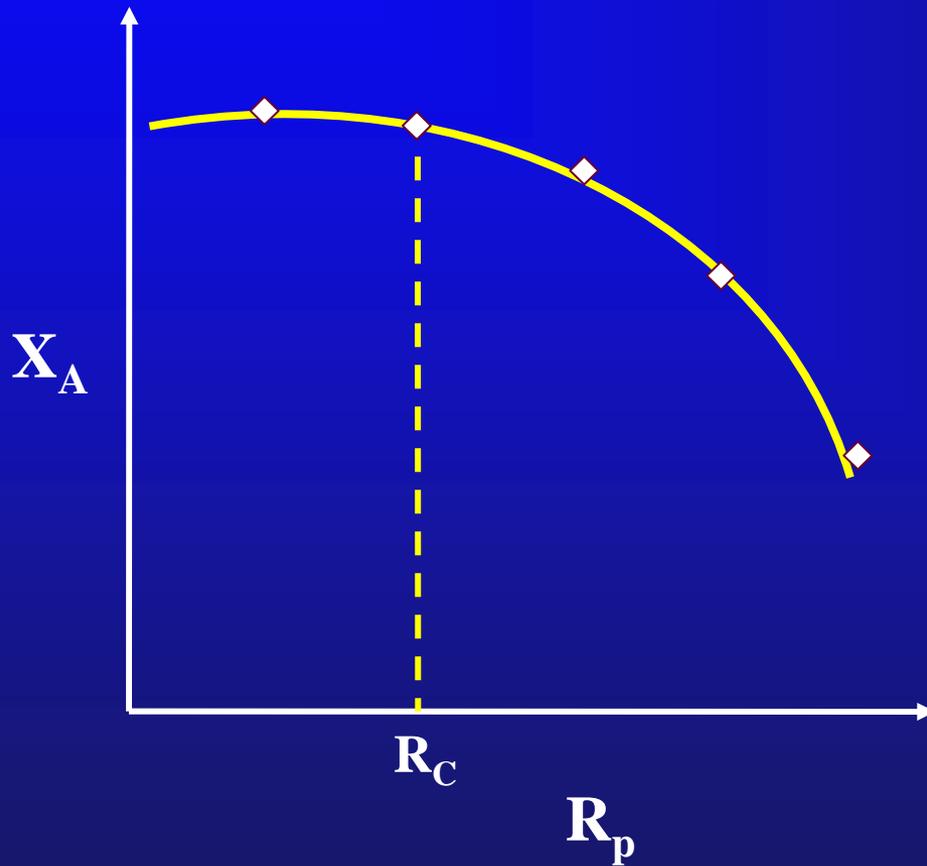


间歇反应器

当 $rpm \geq rpm_0$ ，外扩散无影响

## 5.7 多相催化反应过程中扩散影响的判定

内扩散影响的判定



当 $R_p \leq R_c$ , 内扩散无影响

## 5.8 扩散干扰下的动力学假象

内扩散干扰下的动力学假象—表观级数推导

$$\ln r_A^* = \ln \eta + \ln k_v + \alpha \ln c_{Ag} \quad (A)$$

$$\frac{d \ln r_A^*}{d \ln c_{Ag}} = \alpha + \frac{d \ln \eta}{d \ln c_{Ag}} \quad (B)$$

$$r_A^* = k_a c_{Ag}^{\alpha_a} \quad (C)$$

$$\ln r_A^* = \ln k_a + \alpha_a \ln c_{Ag} \quad (C')$$

$$\frac{d \ln r_A^*}{d \ln c_{Ag}} = \alpha \quad (D)$$

## 5.8 扩散干扰下的动力学假象

内扩散干扰下的动力学假象—表观级数推导

$$\begin{aligned}\alpha_a &= \alpha + \frac{d\ln\eta}{d\ln c_{Ag}} \\ &= \alpha + \frac{d\ln\eta}{d\ln\phi} \frac{d\ln\phi}{d\ln c_{Ag}}\end{aligned}\quad (\text{E})$$

$$\phi^2 = \frac{L^2 k_v [f(c_{Ag})]^2}{2D_e \int_{c_{AC}}^{c_{Ag}} f(c_A) dc_A}$$

$$\frac{d\ln\phi}{d\ln c_{Ag}} = \frac{\alpha - 1}{2}$$

$$\alpha_a = \alpha + \frac{\alpha - 1}{2} \frac{d\ln\eta}{d\ln\phi}$$

## 5.8 扩散干扰下的动力学假象

内扩散干扰下的动力学假象—表观活化能推导

$$\ln r_A^* = \ln k_a + \alpha_a \ln c_{Ag} \quad (C')$$

$$\frac{d \ln r_A^*}{d(1/T)} = \frac{d \ln k_a}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R} \quad (F)$$

$$k_a = k_{a0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln r_A^*}{d(1/T)} &= \frac{d \ln k_v}{d(1/T)} + \frac{d \ln \eta}{d(1/T)} \\ &= -\frac{E}{R} + \frac{d \ln \eta}{d(1/T)} \quad (G) \end{aligned}$$

## 5.8 扩散干扰下的动力学假象

内扩散干扰下的动力学假象—表观活化能的推导

$$-\frac{E_a}{R} = -\frac{E}{R} + \frac{d \ln \eta}{d(1/T)}$$

$$E_a = E - R \frac{d \ln \eta}{d \ln \phi} \frac{d \ln \phi}{d(1/T)}$$

$$\frac{d \ln \phi}{d(1/T)} = -\frac{E}{2R}$$

$$E_a = E + \frac{E}{2} \frac{d \ln \eta}{d \ln \phi}$$

## 5.8 扩散干扰下的动力学假象

内扩散干扰下的动力学假象

表观级数

$$\alpha_a = \alpha + \frac{\alpha - 1}{2} \frac{d \ln \eta}{d \ln \phi}$$

表观活化能

$$E_a = E + \frac{E}{2} \frac{d \ln \eta}{d \ln \phi}$$