

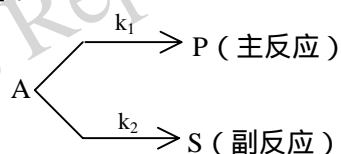
第九章 反应过程的温度特征和反应器的温度分布

温度是影响反应结果的一个极为敏感的因素，多数化学反应的反应速率随温度升高而增大。对于简单反应，为了获得最大反应速率，要求采用尽可能高的温度。其最优温度应落在该反应过程有关约束条件所规定的边界极值上，这些约束条件包括催化剂的耐热温度、反应物或产物热分解温度等。对于复杂反应的温度条件，应根据选择率的温度效应，按主、副反应活化能的相对大小确定。工业反应器中，在强烈搅拌达到全混流或热效应很小时，整个反应器内温度均一。但在大多数工业反应器中，存在着径向或轴向温度分布，对反应过程具有重要影响。本章将从反应动力学特征出发，确定反应过程优惠的温度条件；分析工业反应器内存在轴向温度分布和径向温度分布时对反应器性能的影响；并讨论工业反应器中优惠温度条件的实施方案。

9.1 反应过程的温度特性

9.1.1 平行反应

对于平行反应：



反应速率方程式为

$$r_P = k_1 C_A^{n_1}$$

$$r_S = k_2 C_A^{n_2}$$

显然，目的产物 P 选择率的温度效应由主、副反应速率常数 k_1/k_2 决定。即

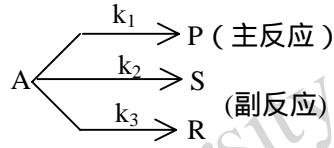
$$\beta = \frac{r_P}{r_P + r_S} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}} \quad (9-1)$$

式中

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{10}}{k_{20}} e^{(E_2 - E_1)/RT} \quad (9-2)$$

比值 k_1/k_2 的大小随温度的变化取决于主、副反应活化能的相对值。当 $E_1 > E_2$ ，即主反应活化能大于副反应活化能，提高温度有利于反应过程选择率的提高；反之， $E_1 < E_2$ 时，则降低温度能使选择率提高，如图 3-14 所示。总之，以选择率为目标时，最优反应温度在过程约束条件的极值上。若最优温度取低温时，反应速率必然很低，在这种情况下，反应温度的确定需要在选择率和反应速率这两项目标之间进行协调。

当平行反应为两个以上时，例如

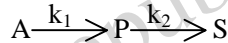


反应过程选择率由三个反应活化能的相对关系确定。当主反应活化能 E_1 为最大或最小时，优惠的温度条件容易确定，分别是在过程约束条件的最高或最低温度的极值上。当主反应活化能 E_1 处于中间值时，若 $E_2 < E_1 < E_3$ 时，根据求极值的原理，可以证明最适宜的反应温度 T_{opt} 为

$$T_{opt} = \frac{E_3 - E_2}{R \ln \left[\frac{k_{30} (E_3 - E_1)}{k_{20} (E_1 - E_2)} \right]} \quad (9-3)$$

9.1.2 串连反应

若一级串连反应



P 为目的产物，则根据选择率定义可得

$$\beta = 1 - \frac{k_2 C_P}{k_1 C_A} \quad (9-4)$$

可见串连反应选择率的温度效应由 k_2/k_1 所确定，与平行反应相同，如图 9-1 所示。当 $E_1 > E_2$

时，即主反应活化能大于副反应活化能时，提高温度有利于产物 P 的选择率提高，而当 $E_1 < E_2$ 时，则降低温度有利于选择率的提高。

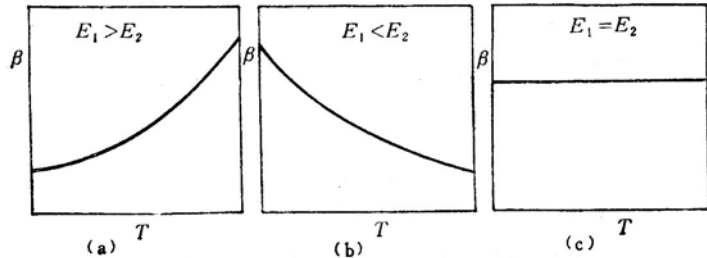


图 9-1 串连反应选择率的温度效应

9.1.3 可逆反应

由第三章可知，可逆反应的反应速率不但受动力学常数的影响，而且受化学平衡常数的约束。以一级可逆反应为例



反应速率

$$(-r_A) = (k_1 + k_2)(C_A - C_{Ae}) \quad (9-6)$$

或

$$(-r_A) = (k_1 + k_2)C_{A0}(x_{Ae} - x_A) \quad (9-7)$$

平衡转化率是在反应温度下反应可能达到的限度。可用下式计算

$$x_{Ae} = \frac{K}{1+K} \quad (9-8)$$

式中 K 为反应平衡常数。可逆反应速率的温度效应与简单反应速率的温度效应具有明显差别。

对可逆吸热反应，反应平衡常数和反应速率常数都随温度升高而增大，即反应净速率随温度升高而增大。所以可逆吸热反应与不可逆简单反应具有相同的反应速率温度效应。为提高反应速率，应尽可能在高温下反应。当然，反应温度的确定要考虑允许温度上限的各种约束条件。

对于可逆放热反应，温度对反应速率的影响与可逆吸热反应不同。随着温度升高，可逆放热反应的动力学常数和平衡常数变化恰恰相反。即随温度升高，反应速率常数增大，而平衡常数则降低，平衡转化率减小。因此，反应速率受两种相互矛盾因素的影响。当反应物组成不变时，在较低温度范围内， $[\frac{\partial(-r_A)}{\partial T}]_{x_A} > 0$ ，且其值随温度升高而逐渐减小；当温度增

加到某一定值时， $[\frac{\partial(-r_A)}{\partial T}]_{x_A} = 0$ ，此时反应速率达到最大值；再提高温度，则

$[\frac{\partial(-r_A)}{\partial T}]_{x_A} < 0$ ，且其值随温度升高而逐渐增大。对于一定的反应物组成，具有最大反应速率

的温度，称为相应于这个组成的最优反应温度 T_{opt} 。不同反应物组成时相应的最优温度为最优温度线，也称最优操作温度线。根据求极值原理，将可逆反应速率方程式对温度求导并使导数等于零，即

$$[\frac{\partial(-r_A)}{\partial T}]_{c_{A0}, x_A} = 0 \quad (9-9)$$

可求得最优反应温度 T_{opt}

$$T_{opt} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln[\frac{E_2 k_{20}}{E_1 k_{10}} \frac{x_A}{(1-x_A)}]} \quad (9-10)$$

另外，当可逆放热反应速率为零时，过程处于平衡状态。相应于平衡状态的温度为平衡温度 T_{eq} 。

$$T_{eq} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln[\frac{k_{20}}{k_{10}} \frac{x_A}{(1-x_A)}]} \quad (9-11)$$

根据式(9-10)和(9-11)标绘于图 9-2。图中 1 为平衡温度线，2 为最优温度线。比较式(9-10)和(9-11)可得：

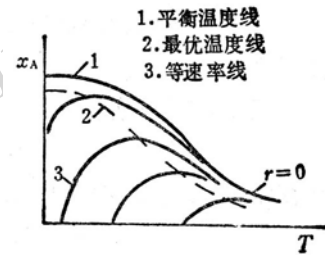
$$T_{opt} = \frac{T_{eq}}{1 + \frac{RT_{eq}}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}} \quad (9-12)$$

在反应器中，为得到一定的产品，要使反应器体积为最小，此时管式反应器或管式固定床反应器沿长度的温度应使从反应器进口到出口的每一微元上的可逆反应净速率为最大。反应器计算方程式为

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (9-12)$$

式中 $(-r_A)$ 是在一定操作条件及一定物料组成下的反应速率

率，是组成和温度的函数。设 T_{opt} 是对特定转化率 x_A 时使 $(-r_A)$ 具有最大值时的温度，这样的计算，可以使系统中各个微元的反应速率为最大，使反应器体积最小。因此，沿反应器长度，即从反应器进口到出口，按最优操作温度 T_{opt} 就



要求有一个由高温到低温的温度序列。

图 9-2 最优温度与平衡温度示意图

由此可见，对于可逆放热反应，反应器中的温度控制应按最优温度序列要求实施，然而在实际应用时受到很多限制。其一是催化剂的活性变化，其结果使最优温度序列不能恒定。而且，一般来说，温度愈高，催化剂活性变化愈快。所以从最高生产量要求而得到的温度序列，不一定满足工业用催化剂活性稳定对温度的要求。其二，要沿反应器长度调节热交换量以获得最优温度序列，显然要从反应器进口到出口通过器壁按这种数量级实现连续改变的热量交换，几乎是不可能的。所以理想的最优温度序列在工业上无法实现，但最优温度的某些近似处理是能够实现的。

例 9-1 已知气相可逆反应 $A + B \rightleftharpoons P$ ，反应动力学方程为

$$(-r_A) = k_1 (p_A p_B - \frac{p_P}{K}) \quad \text{mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$$

式中： $k_1 = k_{10} e^{-E/(RT)}$ ， $k_0 = 1.26 \times 10^{-4}$ ， $E = 91211 \text{ J/mol}$ ， K 为平衡常数，

$$K = 7.18 \times 10^{-7} e^{123846/(RT)}$$

已知： $p_{A0} = p_{B0} = 0.5 \text{ MPa}$ ， $p_{P0} = 0$ ， $P = 1 \text{ MPa}$ ，求最优温度与转化率的关系。

解：根据已知条件， $P = 1 \text{ MPa}$ ， $p_{A0} = p_{B0} = 0.5 \text{ MPa}$ ，求得 $y_{A0} = 0.5$

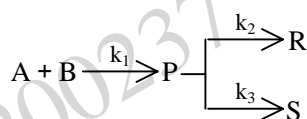
从反应式可知 $\delta_A = \frac{1-2}{1} = -1$ ，且 $p_A = p_B$ ，所以

$E_2 = 147.14 \text{ KJ/mol}$, $E_3 = 67.72 \text{ KJ/mol}$, 显然, 平行主反应活化能大于平行副反应活化能, 即 $E_1 > E_3$; 而串连副反应, 即顺丁烯二酸酐深度氧化成碳的氧化物的反应活化能最大。

因此在温度优化考虑时, 在固定床反应器的进口部位, 由于原料浓度较高, 其平行副反应是影响反应选择率的主要因素。而在反应器的后部, 由于产物顺酐的生成和原料中苯浓度的减少, 这时串连副反应是造成选择率降低的主要因素。根据 $E_1 > E_3$, 反应器进口处应取高温;

而 $E_1 < E_2$, 为降低反应产物顺酐深度氧化反应的程度, 反应器后部应取低温。整个反应过程要求沿反应器长度呈前高后低的温度序列。

又如反应



若产品 P 是所需产物, 且各反应均为一级。为了获得最大收率, 对该反应不仅需要最优温度, 而且需要最优反应时间。如其活化能相对关系为 $E_2 < E_1 < E_3$, 表明该反应在低温下有利于副反应 $\text{P} \rightarrow \text{R}$; 而高温时, 则有利于副反应 $\text{P} \rightarrow \text{S}$ 。所以应该在高温与低温之间存在一个特定的温度, 此时收率为最高。

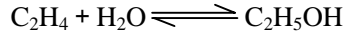
总之, 复合反应实际上可分解为基本反应的组合。按反应速率或反应选择率为技术目标, 根据反应的动力学特征, 计算反应过程所需要的优化温度条件或温度序列。当不具备反应过程动力学数据时, 可根据实验中进行温度条件的反应结果, 以得到反应系统特征的定性知识, 对反应过程温度条件作出选择。

2. 选择率与反应速率

在前述讨论优化温度条件时, 尽以选择率或收率为优化目标, 不计及反应速率。也即只考虑了原料的利用率, 不考虑反应器体积或催化剂体积的大小。例如在平行反应或串连反应中, 如果主反应活化能小于副反应活化能, 按选择率为优化目标时, 应选用低温操作。温度越低, 反应过程选择率越高, 但是低温必然导致反应速率迅速下降, 其结果使反应器体积或催化剂体积增大, 即相应设备投资增加。因此在实际工业操作中, 需同时考虑选择率和反应速率这两类目标进行操作条件优化讨论。

在评价工业反应过程的两个技术目标中, 其一是选择率, 即反应物转化为目的产物的分率。它可通过反应动力学分析, 由反应器选择及优化操作条件来实现使选择率提高。这是与时间无关的问题, 即只要选择率达到足够大, 可以给予充裕的反应时间。其二是反应速率, 使单位反应器体积 (或单位催化剂体积) 单位时间所得到的产品量达到最大, 显然这是涉及反应时间的速率问题。在工业上考虑选择率的同时计及反应速率是问题的实质。当反应温度对选择率和反应速率影响存在矛盾时, 应以反应选择率为主兼顾反应速率。对于不同的反应动力学特征, 可以采用最优温度序列。

前面已经讨论, 对可逆放热反应, 如乙烯水合反应



是一个可逆放热反应。提高温度可以提高正方向反应速率，但降低了平衡常数，从而减小了可能达到的最大收率，降低了原料的利用率。因此，在反应器进口处，由于反应气体组成远离平衡，为提高反应速率，采用较高的温度是有利的。在反应器出口处应降低温度，以提高所能达到的平衡转化率。实际上，在管式反应器的每一截面处都存在一定的最优温度。如果整个反应器都能达到最优温度要求，其结果就能使整个反应器产量达到最大。

对复合反应，当选择率和反应速率两个目标出现矛盾的操作条件要求时，需要考虑收率和产量的协调。如串连反应 $\text{A} \xrightarrow{1} \text{P} \xrightarrow{2} \text{S}$ ，其中 P 是目的产物，如果该反应的主反应活化能小于副反应活化能，从选择率目标出发，整个反应过程要尽可能在低温下操作。此时为达到一定处理量所要求的反应器体积必然很大。为了考虑产量目标，必需考虑反应速率。为了加速第一个反应——主反应速率，在反应前期可以提高温度，此时产物 P 浓度较低，副反应影响较小。随着反应的进行，产物 P 不断增加，为减少产物 P 的深度反应，反应温度应逐渐降低。而温度的降低，使副反应速率比主反应速率下降得快，可以减少产物 P 的深度反应。所以从兼顾选择率和反应速率出发，反应过程存在一个从高温到低温的温度序列。如果只考虑选择率，不考虑产量，即不考虑时间因素，则整个反应器温度应尽可能低。这就清楚地表明了这两类问题的区别。对于平行反应，如果主反应活化能小于副反应活化能，也可作类似的分析，得到一个由低到高的温度序列，以适应产量要求的条件。

以上简要分析了以选择率和反应速率为目标，反应系统的最优温度或最优温度序列，可作为分析问题的依据。至于最优值可以根据反应动力学数据，参阅有关文献进行计算。

9.2 反应器径向温度分布

在管式或管式固定床反应器中，反应物料组成必然沿流体流动方向改变。同时，在与流体流动方向垂直截面的半径方向上，反应流体组成也可能变化，这种变化是由于径向温度梯度和速度梯度造成的。

管式反应器按换热方式分等温、绝热、非绝热非等温等几种操作方式。等温操作反应器具有充分的换热条件，以保证反应器处于等温状态；或由于热效应较小，容易维持等温条件。等温反应器主要应用于实验研究。反应过程若在绝热条件下操作时，对放热反应，则反应器内随物料流动同时进行反应，因而沿轴向温度升高，形成反应器轴向渐升的温度序列；相反对吸热反应在绝热操作时，反应器内沿轴向呈渐降的温度序列。在由管壁换热的非绝热非等温管式反应器中，若进行放热反应时，反应所放出的热量需及时移走。否则造成反应器温度升高，可能引起副反应加剧，导致反应选择率降低或物料（包括催化剂）因温度过高而损坏。由管壁冷却的反应器，不论管外冷却如何，由于初始反应速率较快，温度先趋上升；随着反应进行，反应物浓度降低，反应放热速率将低于通过管壁的传热速率，反应流体温度逐渐下降。反应器内形成先升高后降低而且存在热点（最高温度）的轴向温度序列。图 9-3 表示了管式反应器在绝热和非绝热非等温操作情况下反应器的轴向温度变化。

对绝热操作，只要反应器内保持均匀流动，一般不存在径向温度分布。对通过管壁冷却的反应器，由于管内流体或催化剂床层的导热系数比较低，可能出现径向温度分布，特别是强放热反应时尤为突出。

温度对反应是极为敏感的因素，温度的变化会引起反应选择率的很大变化，甚至造成工业生产操作的失败。本节将以管式固定床反应器为例讨论反应器的径向换热、径向温度分布及其对反应的影响。下一节讨论反应器的轴向温度分布。

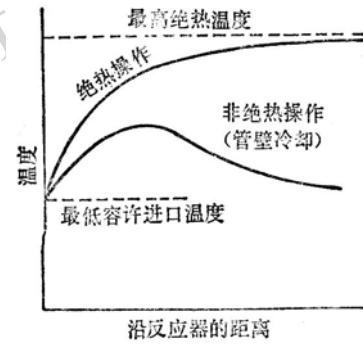


图 9-3 管式反应器的轴向温度变化

9.2.1 反应器的径向换热和径向温度分布

换热式固定床反应器中的径向换热是反应器与周围环境进行换热的主要途径。径向换热是一个复杂的综合过程，它包括床层流体的热传导、催化剂颗粒接触处的热传导、催化剂颗粒表面与表面间的辐射传热、颗粒内部的热传导及流体的径向对流传热等。为简化固定床内的径向传热，将上述各种传热过程简化归纳为径向有效导热系数 λ_{er} 来描述，且服从傅里叶定律，即

$$q = -\lambda_{er} \frac{dT}{dr} \quad (9-13)$$

式中径向有效导热系数 λ_{er} 主要取决于流体流动条件及流体性质，与催化剂性质关系较小。工业管式固定床反应器内的径向有效导热系数 λ_{er} ，大致如表 9-1 所示。

表 9-1 工业管式固定床反应器的 λ_{er} 值^[3]

催 化 剂	温度 ()	压力 (MPa)	气速 (m/s)	λ_{er} (KJ / (m.h.))
SO ₂ 氧化用钒催化剂	500	0.1	0.35	2.38
乙烯氧化用银催化剂	220	0.1	55	3.05
	220	0.1	1.65	5.85
合成甲醇催化剂	350	25	0.12	96.14
合成氨催化剂	500	30	0.10	66.46

文献中已发表若干径向有效导热系数 λ_{er} 的关联式，如Argo和Smith^[1]的计算式为

$$\lambda_{er} = \varepsilon_b \left[\lambda_f + \frac{d_p CpG}{Pe_r \varepsilon_b} + 4 \frac{\sigma}{2 - \sigma} d_p (0.173) \frac{\bar{T}^3}{100^4} \right] + (1 - \varepsilon_b) \frac{h\lambda_s d_p}{2\lambda_s + hd_p} \quad (9-14)$$

上式在一定条件下可作各种简化。其它关联式有国井^[2]的

$$\frac{\lambda_{er}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_{er}^0}{\lambda_f} + \alpha_1 \alpha_2 (Re_p \cdot Pr) \quad (9-15)$$

以及Froment^[3]的

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^0 + \frac{0.0025}{1 + 46\left(\frac{d_p}{dt}\right)^2} Re \quad (9-16)$$

式中： ε_b ——床层空隙率；

λ_f ——流体导热系数；

λ_s ——固体颗粒导热系数；

h ——颗粒表面总传热系数；

σ ——发射率；

G ——表观质量流速；

λ_{er}^0 ——流体静止时的径向导热系数；

α_1, α_2 ——系数。

只有在绝热操作的情况下，而且流体流动均匀的条件下，工业反应器床层径向截面上的温度才是均匀的，亦即不存在径向温度分布。当反应器床层与外界环境换热时，如进行放热反应，则热量从床层传向管壁，通过反应器管壁，再由外部冷却介质移走。由于床层径向传热阻力的存在，床层内径向各点的温度一般都存在差异。典型放热反应的反应器径向温度分布如图 9-4 所示。图中实线为反应器实际的径向温度分布，表明在管的中心轴上温度最高。按平推流反应器要求简化，计算时把反应器径向截面上的温度分布简化成具有平均温度的特性，如图中虚线所示。

乙烯氧化生产环氧乙烷使用内径为 2.1cm 的管式固定床反应器，当流体流速为 77100kg/(m²·h)，进料温度 T_0 及冷却介质温度 T_c

均为 250，反应管内催化剂床层的径向温度分布如图 9-5 所示。说明尽管反应管内径仅有 2.1cm，在床层深度为 0.2m 处的管中心温度比壁温高 26；在床层深度为 0.45m 处，管中心温度比壁温高 41。表明反应管内大约 1cm 的半径距离内有 40 的温差。说明像这类强放热反应床层中的径向温度变化不能忽视。

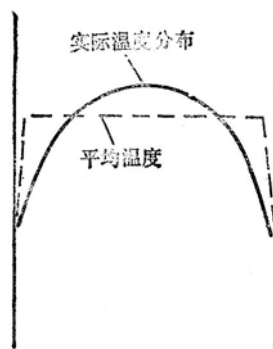


图 9-4 管式反应器

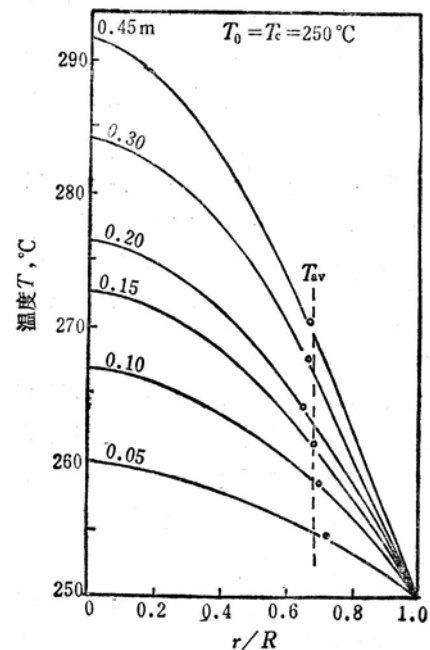


图 9-5 环氧乙烷反应器中

内

的径向温度分布 $T_0 = 250$ 的床层径向温度分布

9.2.2 径向温度分布对反应的影响

径向温度分布的存在破坏了设计中按平推流假设的基本前提。床层存在径向温度分布时，造成径向截面上各点反应物浓度和反应速率不均匀。对放热反应由径向温度引起的差别表明，床层内各截面的中心处流体温度高，反应速率快，反应物浓度降低也快；而在近壁处，流体温度低，反应速率慢，反应物消耗也少。因此造成了对平推流假设的严重偏离。在径向温度梯度较大时，由于反应速率对温度变化的敏感性，管中心和管壁处反应速率差可能很大。图 9-6 是 Smith^[4] 测定的温度分布，在管式固定床反应器中进行二氧化硫氧化反应，如果管壁处保持 197，在管中心处温度高达 500，如反应活化能为

80.01KJ/mol，则两处反应速率常数的比值为

$$\frac{e^{-80010/(8.31)(773)}}{e^{-80010/(8.31)(470)}} = 3270 \text{ (倍)}$$

由此可见径向温度分布使人们对反应速率难以预估。

再则，工业反应过程多数是复合反应，反应器操作条件主要根据选择率为目标，按均匀浓度确定最优操作温度。换句话说，如果反应器内径向截面浓度是均匀一致的，在优化分析中自然希望在一个均匀的径向最优温度下操作。温度对反应速率和选择率是极为敏感的因素，所以工业反应器中出现径向温度分布对反应是不利的，工业上应采取措施，力图消除或减少径向温度分布。消除径向温度分布是一个重要的工程问题。主要措施是加强径向传热，提高径向有效导热系数或降低反应放热强度。

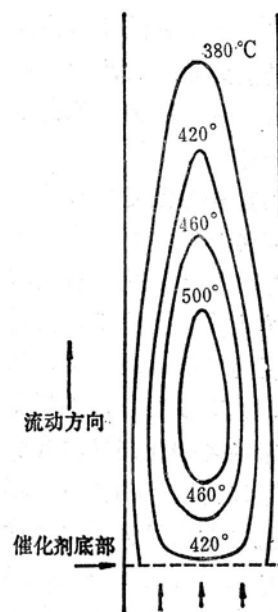


图 9-6 管式反应器中温度等高线

加强径向传热的有效措施是减小反应管直径，缩短床层径向传热距离。为此工业上对强放热反应的固定床反应器一般采用内径为 2.5cm 的管子，如邻二甲苯氧化生产苯酐用管式固定床反应器。也有少数工厂采用更细的管径，如内径为 1.9cm 的管子。考虑到催化剂颗粒在管内的填充状况，管径与催化剂颗粒直径必需保持适当的比例，不能采用更小的管径。

提高管内流体流动速度，也可以增强径向有效导热能力，但流体流速的提高受到反应转化率与压降的约束。

另外的有效措施是降低反应的放热强度，如降低反应物浓度、降低催化剂活性或采用惰性颗粒稀释催化剂等都可以降低反应的放热强度。然而，反应物浓度的选择是根据反应过程选择率要求确定的工艺条件，一般需服从工艺上的要求。

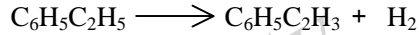
9.3 反应器的轴向温度序列和实施方法

9.3.1 反应器的轴向温度序列

气固相催化反应采用绝热操作，在工业上主要应用于两种情况。一种是反应热效应较小的过程，在绝热条件下操作反应系统可维持在接近等温情况。另一种是强吸热反应，或绝热温

升不太大的放热反应。今以吸热反应为例，说明工业绝热反应器的轴向温度序列。

乙苯脱氢生产苯乙烯是一个吸热反应过程。



该反应属强吸热反应，而且在反应过程中分子数增加。因此采用减压操作是有利的。工业上多数使用水蒸汽作为稀释剂以降低反应组份的分压，从而达到减压的效果。水蒸汽的另一作用是用它的显热提供反应所需的热量。工业上一般先将水蒸汽过热到 700 以上，和原料乙苯混合后送入反应器。所用催化剂为氧化铁。反应温度的选择取决于催化剂寿命。在绝热情况下，随着反应转化率的提高，反应器温度呈单调递减的床层轴向温度序列，如图 9-7 所示；对绝热放热反应，则必然形成沿床层轴向递增的温度分布，如图 9-8 所示。当进行绝热温升大的强放热反应时，气体和固相还具有不同的温度。

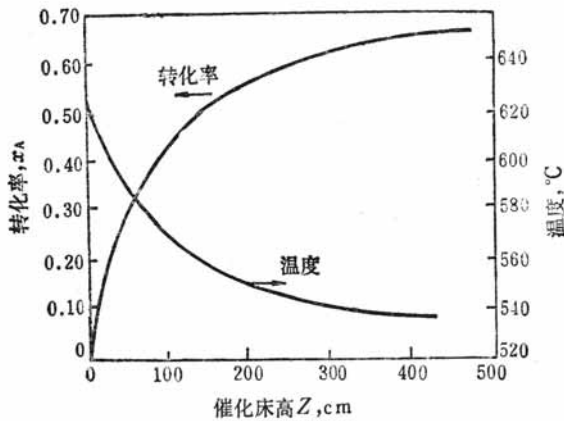


图 9-7 乙苯脱氢反应器的转化率和温度随床高的变化关系

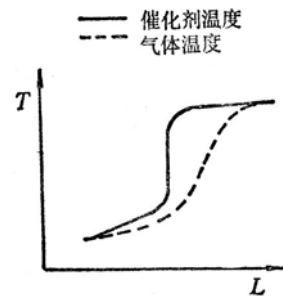


图 9-8 绝热放热反应的床层温度分布

换热式固定床反应器用于放热反应时，是反应系统与管外冷却介质之间进行换热的过程，反应与径向换热同时进行。不论反应器外部冷却条件如何，反应器进口段，由于初始反应速率较快，反应器内流体温度趋于上升；随后由于反应放热速率逐步降低，当反应放热速率低于通过管壁的传热速率时，反应流体温度开始下降。这样，反应流体温度由进口段上升到出口段下降过程必然有一个极值点，称为反应器的“热点”温度。这种先升高后降低的轴向温度分布如图 9-9，该图为邻二甲苯氧化生产苯酐固定床反应器中的轴向温度分布。

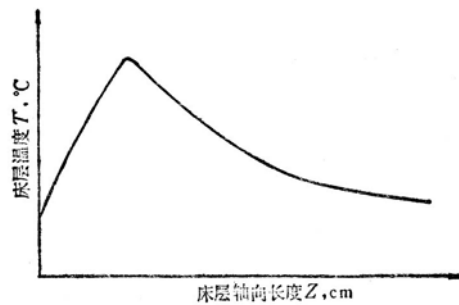


图 9-9 邻二甲苯氧化生产苯酐的固定床反应器轴向温度分布

在工业反应器中，无论是出现递减、递增或是具有热点的轴向温度序列，对反应器操作具有重要意义。根据反应过程选择率的要求，反应器不同轴向位置的不同浓度，要求相应有不同的最优温度。也就是说，反应器沿床层轴向位置要求有相应的温度序列。因此如何造成有利于反应过程的轴向温度序列，是工业反应器开发过程的一个重要课题。

9.3.2 反应器轴向温度序列的实施

工业上要使反应器温度沿反应管长所要求的最优温度序列而变化,在具体实施上有一定的困难,只能采用近似趋于这种最优条件的各种实施方案^[5]。

1. 绝热反应器的优化措施

绝热反应器的基本特征是在绝热条件下进行化学反应,无论是催化剂还是反应物料,在反应过程中都不与外界环境进行换热。对于绝热反应器,应用于吸热反应时,床层温度形成渐降的序列;相反,应用于放热反应时,则形成渐升的温度序列。

对可逆放热反应,为使整个反应始终在最大反应速率下操作,应当有一个沿反应管长度呈前高后低的最优温度序列。按照这种最优温度曲线,在反应器进口端要求极高的温度,在生产上一开始就把物料加热到很高温度,不但浪费热能,而且也没有必要。因为这时反应物浓度很高,反应速率快。为了合理利用热量,可以先进行绝热反应,使物料由绝热升温升高到最优温度曲线,然后以边反应边换热的方式使反应沿最优温度曲线进行到所要求的转化率,如图 9-10 中沿线 ABC 的温度序列进行。也可采用多段绝热、段间冷却的方法进行操作。例如二氧化硫氧化的多段串连绝热反应器即是这种操作方法。图 9-11 示出的是段间换热式多段绝热反应器的 T-x 图。图中 AB、CD、EF、GH 分别表示第一、二、三、四段反应器温度和转化率变化的关系,是各段反应器的绝热操作线;水平线 BC、DE、FG、HK 分别表示段间换热时气体温度的变化情况,在换热过程中,不发生反应,所以转化率不变。这几条水平线称为冷却线。这种方案可以使反应始终在接近最优温度线附近操作。另一种方法是原料气冷激式多段绝热反应器的操作情况,即段间用原料气冷激降温,如图 9-12 所示。因为在冷激过程中加入了低温的原料气,从而使气体中转化率降低,所以图中冷激线不与横轴平行。

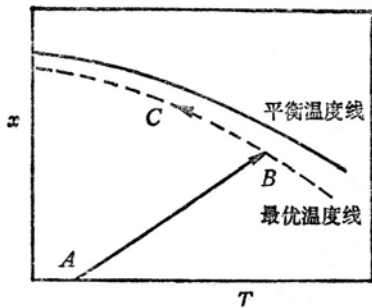


图 9-10 连续换热反应器的 T-x 图

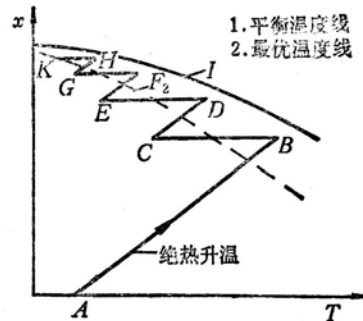


图 9-11 中间换热式多段绝热反应器的 T-x 图

对于可逆吸热反应,温度升高既有利于平衡又有利于反应速率,所以只要工艺条件许可,总是将反应温度控制得尽可能高。

对可逆反应的优化,除了力求趋近于最优温度分布操作外,还可采取控制浓度的一些措施。例如对平衡常数较小的反应,为降低反应产物浓度,提高反应物浓度,在反应过程中可以不断地从反应器中将产物分离出来,以减小逆反应速率,从而大大加快整个反应的速率。但这时必然增加了分离费用,过程的总经济效益,取决于另一类优化问题。

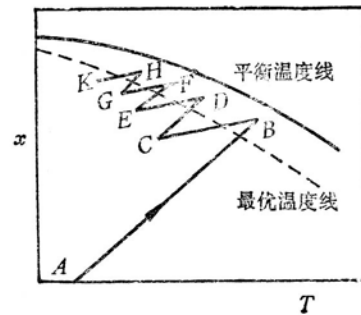


图 9-12 中间冷激式多段绝热反应器的 T-x 图

催化剂稀释也是一种改变床层轴向温度序列的工程措施。反应器床层用惰性载体稀释催化剂后装填的措施，本质是改变催化剂活性。当催化剂活性太高又不能改制新催化剂时或反应过程要求不同活性催化剂时，都可采用催化剂稀释的方法。根据反应过程对反应器轴向温度序列的要求可以采用床层不同的稀释比或整体稀释等方案。关于稀释比和稀释的分段方案，可按反应动力学确定，工业上多数依赖于实验。催化剂的稀释措施，还使反应器的操作稳定性及灵敏度发生变化。

另外，反应物料进口温度、管外冷却介质温度和床层线速度的改变也将影响反应器床层轴向温度序列。

本章小结

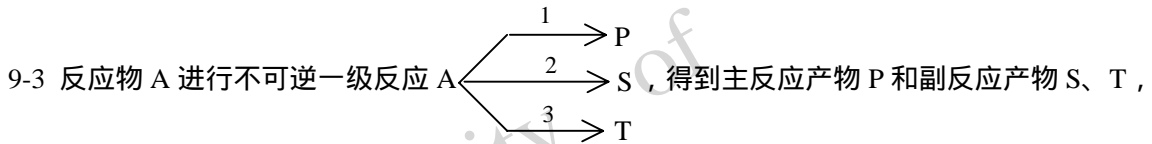
1. 平行或串连反应活化能的相对大小，决定了反应过程优化的温度水平或温度序列。
2. 工业反应器中存在的径向温度分布，导致反应器中反应结果的不利影响，在工程上应予消除。
3. 根据不同反应的动力学特征，需要合理的反应器轴向温度序列。可以调动各种工程手段改变轴向温度序列。例如改变反应气体进口温度、冷却介质温度和床层气体线速度等，也可以通过催化剂稀释、床层设置惰性金属导热片等工程措施，实现反应器轴向优化温度序列。

参考文献

- [1] Argo, W.B & J.M. Smith: Chem. Eng. Progr., 49, 443, (1953).
- [2] 国井大藏：化工工学，891 (1961)；750 (1962).
- [3] Dewasch, A.P. & G.F. Froment: Chem. Eng. Sci., 26, 629 (1971).
- [4] Smith, J.M.: Chemical Engineering Kinetics 3rd McGraw-Hill, 1985.
- [5] 浙江大学化学工程组：石油化工，6(4), 417 (1977).
- [6] 张 濂，沈瀛坪，袁渭康：华东化工学院学报，13(4), 467 (1987).

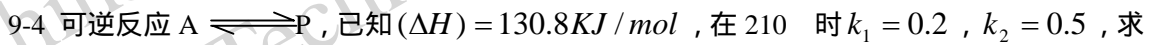
习题

- 9-1 在 150 等温管式反应器中进行一级反应，可达转化率为 0.6，现改为同样大小的全混流反应器，处理量不变，要求在全混流反应器中转化率为 0.7，问此时全混流反应器应在什么温度下操作？已知该反应活化能为 $83.6 \text{ KJ} / \text{mol}$ 。
- 9-2 一级反应 $A \rightarrow P$ ，反应活化能为 $83.6 \text{ KJ} / \text{mol}$ ，反应温度为 150，在平推流反应器中进行，其体积为 V_p ，如改用全混流反应器，其体积为 V_m ，试说明 V_p / V_m 的表达式。若转化率在 0.6 和 0.9 的两种情况下，为使 $V_p / V_m = 1$ ，则全混流反应器在什么温度下操作？



各反应活化能关系为 $E_2 < E_1 < E_3$ ，为提高产物 P 的选择率，证明最优温度为

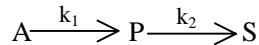
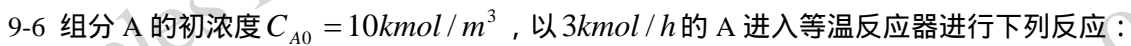
$$\tau_{opt} = \frac{E_3 - E_2}{R \ln \left[\frac{k_{03}(E_3 - E_1)}{k_{02}(E_1 - E_2)} \right]}$$



该温度下所能达到的最大转化率为多少？若要使 $x_A = 0.9$ ，则需采取何种措施？



$r_T = k_2 C_A$ ，已知 $k_{10} = 4.368 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ ， $E_1 = 41.7 \text{ KJ/(mol.K)}$ ， $k_{20} = 3.533 \times 10^{18} \text{ h}^{-1}$ ， $E_2 = 140.8 \text{ KJ/(mol.K)}$ ，若空时为 1h，试问在什么温度下操作 P 的收率为最大？

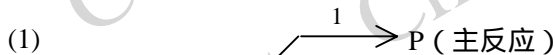


反应为一级串联反应，已知： $k_{10} = 1.7 \times 10^8 \exp\left(-\frac{6341.2}{T}\right) \text{ h}^{-1}$ ，

$k_{20} = 6.9 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{15098.1}{T}\right) \text{ h}^{-1}$ ，要求 $x_A = 0.9$ ，而目的产物 P 的浓度 C_P 为最大，

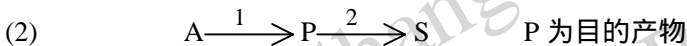
试按 CSTR 和 PFR 两种情况，反应器应在什么温度下进行？

9-7 试讨论下列反应过程应选用什么反应器及操作温度条件？



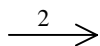
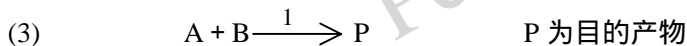
$$r_1 = k_{10} e^{\left(-\frac{20131}{T}\right)} C_A C_B^{0.9}$$

$$r_2 = k_{20} e^{\left(-\frac{10065}{T}\right)} C_A^{0.5} C_B^{1.8}$$



$$r_1 = k_{10} e^{\left(-\frac{8052}{T}\right)} C_A$$

$$r_2 = k_{20} e^{\left(-\frac{12582}{T}\right)} C_P^2$$



$$B + P \rightleftharpoons S$$

$$r_1 = k_{10} e^{\left(\frac{-15098}{T}\right)} C_A^2 C_B$$

$$r_2 = k_{20} e^{\left(\frac{-20131}{T}\right)} C_P C_B$$

9-8 反应 $A + B \rightarrow P$ ，其反应热为 $(\Delta H) = 125.4 \text{ KJ/molA}$ ，在总压为 0.1 MPa ， $T = 325$

下，用 8%A 和 92%B (mol/mol) 的原料气，以 40 kmol/h 的流率通过反应器，若采用多

段绝热操作，已知流体的平均比热为 $1.0 \text{ KJ/(kg}\cdot\text{)}$ ，密度为 0.5 kg/m^3 ，问：

- (1) 若每段允许温升为 50 ，要达到 $x_A = 0.8$ 所需的段数？
- (2) 若段数为 4，则为了保持最终转化率为 0.8，应采取什么措施？