



第六章 多相系统中的化学反应 与传递现象

Chapter 6 Chemical Reactions & Transport Phenomena In A Multiphases System



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

本章内容

第一节 多相催化反应过程步骤

Multiphases Catalytic Reaction Processes

第一节 流体与催化剂颗粒外表面间的传质与传热

Mass&Heat Transfer Between Fluid&catalyst Pellet Surface

第三节 外扩散对多相催化反应的影响

Effects Of External Diffusion On Multiphase Catalytic Reactions

第四节 多孔催化剂中的扩散与反应

Diffusion And Reaction In A porous Catalyst Particle

第五节 多相催化反应过程中扩散影响的判定

第六节 扩散干扰下的动力学假象



多相系统中的化学反应与传递现象

Chemical Reactions & Transport Phenomena In A Multiphases System

对于多相反应系统，反应物和产物在相内和相间的传质与传热会影响到反应系统的性能。在有的情况下，传质与传热的影响甚至占主导地位。

本章主要讨论气固催化反应过程中的传质与传热问题，重点探讨传质与传热对反应过程的影响。首先考察多孔催化剂中气体的扩散问题，并在此基础上进一步分析固体催化剂中同时进行反应和扩散的情况。扩散对于复合反应选择性的影响、扩散存在条件下的表观动力学现象等问题也将在本章有所阐述。



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

第一节 多相催化反应过程步骤

Multiphases Catalytic Reaction Processes

反应在催化剂表面上进行，所以反应物首先要从流体主体扩散到催化剂表面，表面反应完成之后，生成的产物需要从催化剂表面扩散到到流体主体中去。所以不仅需要考虑反应动力学因素，还要考虑传递过程的影响。



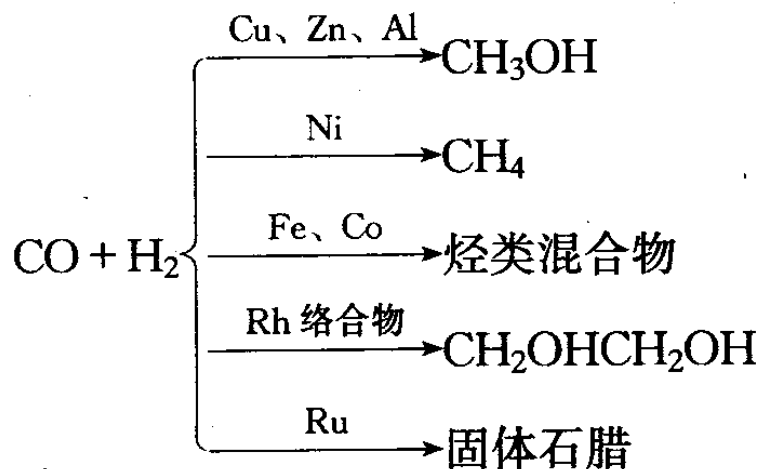
气固相催化过程

- 气固相：反应物和产物均为气相，催化剂为固相。
- 催化剂参与反应，但在反应过程中不消耗。
- 催化剂的加入可以改变反应速率。
- 催化剂的加入，不能改变反应的平衡。催化剂以同样的比例同时改变正逆反应的速率。



- 催化剂可以在复杂的反应系统，有选择地加速某些反应。

- 同样的反应物在不同催化剂的作用下可以生成不同的产品。



- 如果希望催化剂充分发挥作用，应当尽可能增加反应物与催化剂的接触。



固体催化剂的宏观结构及性质

Macrostructure & Properties Of Solid Catalysts

- ① 多孔结构：即颗粒内部是由许许多多形态不规则互相连通的孔道组成，形成了几何形状复杂的网络结构。
- ② 孔的大小对比表面积 S_g 有影响，孔的大小存在一个分布，可以用压汞仪来测定孔的大小。孔容用 V_g 表示 (cm^3/g)
 S_g 的单位为 m^2/g



③ 平均孔半径 r_a

$$\langle r_a \rangle = \frac{1}{V} \int_0^{V_e} r_a dV \quad (6-1)$$

如果没有孔容分布的数据，可用估算的方法计算平均孔径。假设孔为圆柱形，平均半径为 $\langle r_a \rangle$ ，平均长度，每克催化剂中有 n 个孔，则： \bar{L}



$$V_g = n(\pi \langle r_a \rangle^2 \bar{L}) \quad S_g = n(2\pi \langle r_a \rangle \bar{L})$$

(两式相除得)

$$\langle r_a \rangle = 2V_g / S_g$$

④孔隙率。其定义为

$$\varepsilon_p = \frac{\text{孔隙体积}}{\text{固体体积(=骨架体积) + 孔隙体积}}$$

$$\varepsilon_p = V_g \rho_p$$



对于固体颗粒，有如下三种密度定义，
应该注意区分开来：

颗粒密度：

$$\rho_p = \frac{\text{固体质量}}{\text{颗粒的体积}}$$

真密度：

$$\rho_i = \frac{\text{固体质量}}{\text{床层的体积(或骨架体积)}}$$

堆密度：

$$\rho_b = \frac{\text{固体质量}}{\text{床层的体积}}$$



定义中，三者都是单位体积中的固体质量，但差别在于体积计算不同。三种密度的大小顺序为：

$$\rho_i > \rho_p > \rho_b$$

床层空隙率 ε 与前面讲的孔隙率 ε_p 不同，

$$\varepsilon \text{ 对颗粒床而言 } \quad \varepsilon = \frac{\text{床层的空隙体积}}{\text{床层体积}}$$

$$\varepsilon_p \text{ 对单一颗粒而言 } \quad \varepsilon_p = \frac{\text{颗粒内部的孔体积}}{\text{颗粒体积}}$$



⑤ 颗粒尺寸与形状

用筛分法测量，如用40~60目筛子，然后取平均值。颗粒粒度用与颗粒相当的球体直径表示。“相当直径”有三种定义：

- (1) . 与颗粒体积相等的球体直径
- (2) . 与颗粒外表面积相等的球体
- (3) . 与颗粒比表面积相等的颗粒直径

形状系数：用 ψ_a 表示，为与颗粒体积相同的球体的外表面积 a_s 与颗粒的外表面积 a_p 之比，即：

$$\varphi = a_s / a_p \quad \varphi \leq 1$$



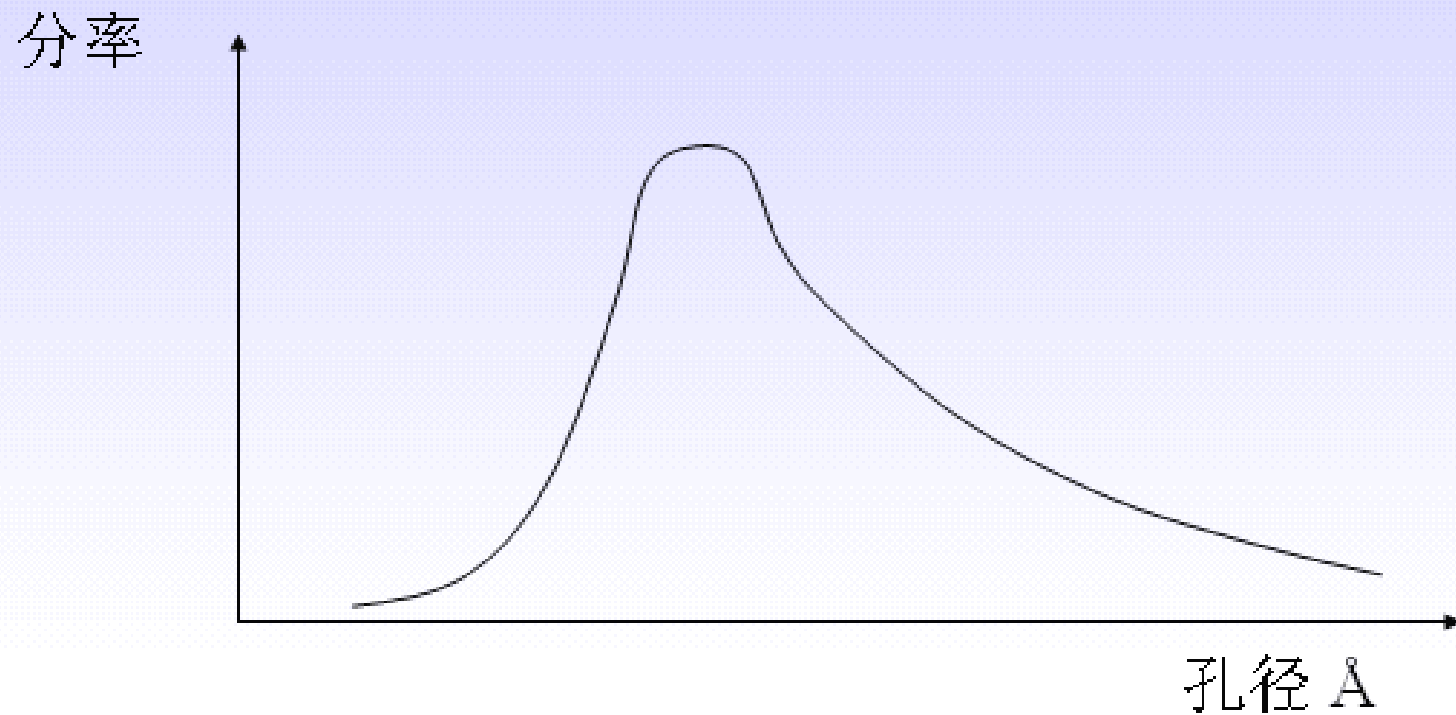
孔径分布（孔体积分布）

催化剂是多孔物质，其孔的大小当然是不规则的。不同的催化剂孔大小的分布不同。

- 只有孔径大于反应物分子的孔才有催化意义。
- 测定方法：压汞法和氮吸附法
- 典型的孔径分布曲线



- 孔径分布

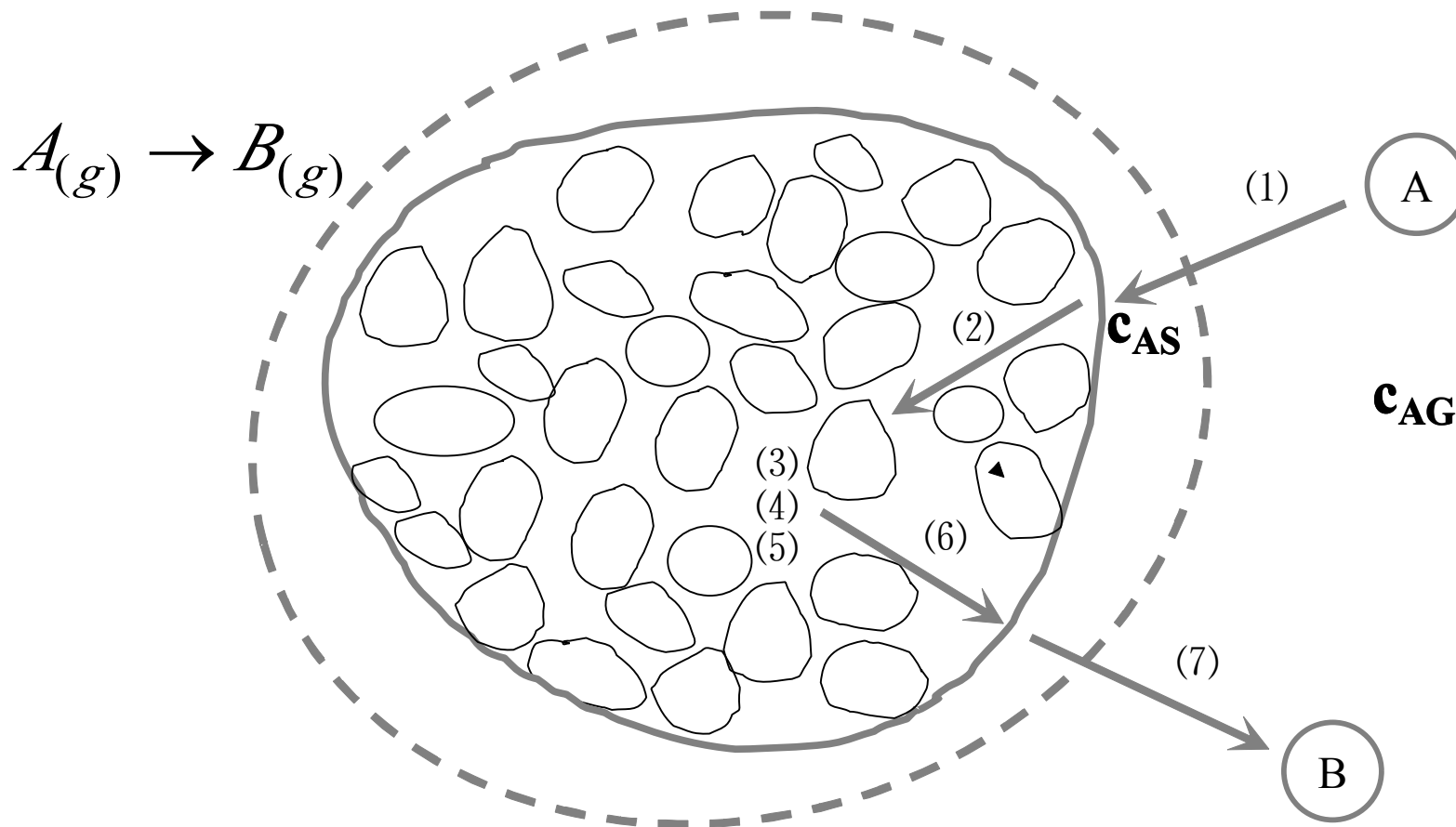




武汉工程大学

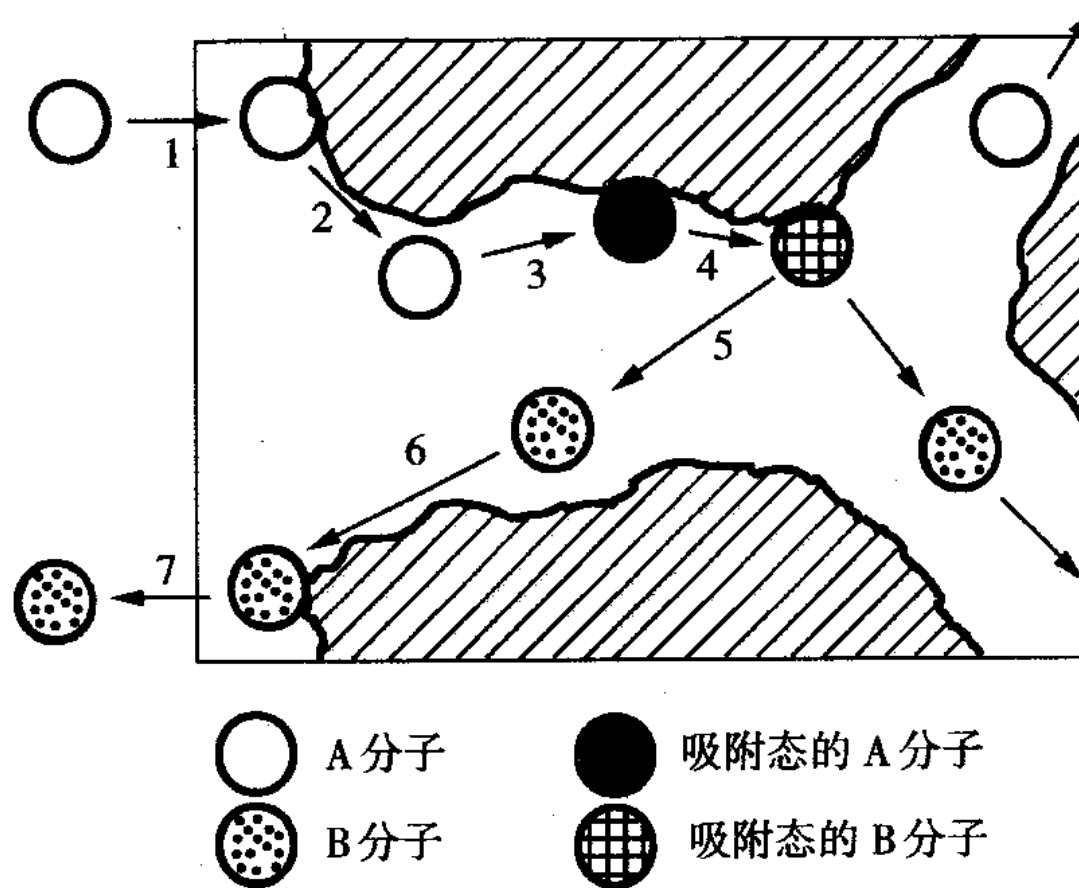
Wuhan Institute of Technology

精化 化学反应工程





- 固体催化剂的特殊结构，造成化学反应主要在催化剂的内表面进行。
- 催化剂的表面积绝大多数是内表面积。





气固相催化反应的7个步骤、3个过程：

1. 反应物由气流主体扩散到催化剂外表面；
2. 反应物由催化剂外表面扩散到内表面；
3. 反应物在催化剂表面活性中心上吸附；
4. 吸附在活性中心的反应物进行化学反应；
5. 产物在催化剂表面活性中心上脱附；
6. 产物由催化剂内表面扩散到外表面；
7. 产物由催化剂外表面扩散到气流主体。



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

- 1, 7为外扩散过程
- 2, 6为内扩散过程
- 3, 4, 5为化学动力学过程
- 针对不同具体情况，三个过程进行的速率各不相同，其中进行**最慢的称为控制步骤**，控制步骤进行的速率决定了整个宏观反应的速率。



第二节 流体与催化剂外表面间的传质与传热

Mass&Heat Transfer Between Fluid&catalyst Pellet Surface

1. 基本方程:

$$N_A = k_G a_m (c_{AG} - c_{AS}) \quad q = (-R_A)(-\Delta H_r)$$

$$q = h_S a_m (T_S - T_G) \quad q = N_A (-\Delta H_r)$$



2. 传递系数

$$j_D = \frac{k_{GP}}{G} (S_C)^{2/3} \quad S_C = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$
$$j_H = \frac{h_S}{GC_P} (P_r)^{2/3} \quad P_r = \frac{C_p \mu}{\lambda}$$

对固定床

$$\varepsilon \cdot j_D = \frac{0.357}{Re^{0.359}}$$

$$3 \leq Re \leq 1000$$

$$0.6 \leq S_C \leq 5.4$$

$$\varepsilon \cdot j_H = \frac{0.395}{Re^{0.36}}$$

$$0.6 \leq P_r \leq 3000$$

$$30 \leq Re \leq 10^5$$

$$j_D = j_H$$



第三节 外扩散对多相催化反应的影响

Effects Of External Diffusion On Multiphase Catalytic Reactions

1. 外扩散有效因子 η_x 的定义:

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

$$\text{即: } \eta_x = \frac{k_w c_{AS}^\alpha}{k_w c_{AG}^\alpha} = \frac{c_{AS}^\alpha}{c_{AG}^\alpha}$$

$$k_G a_m (c_{AG} - c_{AS}) = k_w c_{AS} \implies c_{AS} = c_{AG} / (1 + D_a)$$

$$\text{丹克莱尔数: } D_a = k_w / (k_G a_m)$$

↑
一级不可逆反应

$$a = 1, \quad h_x = \frac{1}{1 + D_a}$$



a级不可逆反应 丹克莱尔数: $D_a = k_w C_{AG}^{a-1} / (k_G a_m)$

1. 外扩散有效因子 η_X 的定义:

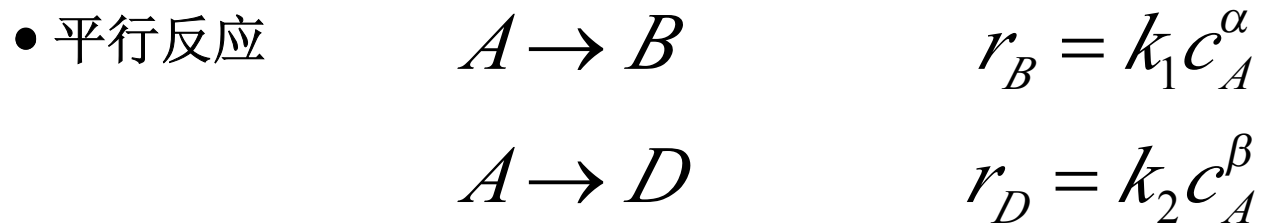
$$\alpha = 2, \quad \eta_X = \frac{1}{4D_{a_2}} \left(\sqrt{1+4D_a} - 1 \right)^2$$

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

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



2. 外扩散对复合反应选择性的影响



外扩散无影响时的瞬时选择性

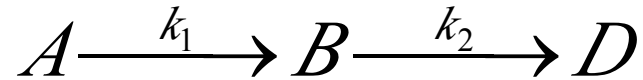
外扩散有影响时的瞬时选择性

$$S' = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_{AG}^{\beta - \alpha}}$$

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



- 连串反应



外扩散无影响时的瞬时选择性

外扩散有影响时的瞬时选择性

$$S = \frac{(k_1 c_{AG} - k_2 c_{BG})}{k_1 c_{AG}} = 1 - \frac{k_2 c_{BG}}{k_1 c_{AG}} \quad S = \frac{1}{1 + D_{a2}} - \frac{k_2 c_{BG} (1 + D_{a1})}{k_1 c_{AG} (1 + D_{a2})}$$



推导外扩散有影响时的瞬时选择性:

$$\begin{aligned}k_G a_m (c_{AG} - c_{AS}) &= k_1 c_{AS} \\k_G a_m (c_{BS} - c_{BG}) &= k_1 c_{AS} - k_2 c_{BS} \\k_G a_m (c_{DS} - c_{DG}) &= k_2 c_{BS}\end{aligned}$$

$$c_{AS} = \frac{c_{AG}}{(1 + D_{a1})}$$

$$c_{BS} = \frac{D_{a1} c_{AG}}{(1 + D_{a1})(1 + D_{a2})} + \frac{c_{BG}}{(1 + D_{a2})}$$

$$D_{a1} = \frac{k_1}{k_G a_m}, \quad D_{a2} = \frac{k_2}{k_G a_m}$$

又:

$$\begin{aligned}S &= \frac{(k_1 c_{AS} - k_2 c_{BS})}{k_1 c_{AS}} \\&= 1 - \frac{k_2 c_{BS}}{k_1 c_{AS}}\end{aligned}$$

得外扩散有影响时的瞬时选择性:

$$S = \frac{1}{1 + D_{a2}} - \frac{k_2 c_{BG} (1 + D_{a1})}{k_1 c_{AG} (1 + D_{a2})}$$



例6.3

解：(1) 只考虑浓度差不考虑温度差，认为 $T_s = T_G = 450 K$ ，
可以算得 $k_1 = 0.310 \text{ cm}^3 / (\text{g} \cdot \text{s})$, $k_2 = 0.130 \text{ cm}^3 / (\text{g} \cdot \text{s})$

$$D_{a1} = 0.310 / 40 = 7.75 \times 10^{-3}, D_{a2} = 0.130 / 40 = 3.25 \times 10^{-3}$$

$$S = \frac{1}{1 + D_{a2}} - \frac{k_2 c_{BG} (1 + D_{a1})}{k_1 c_{AG} (1 + D_{a2})} = 0.786$$

若不考虑外扩散影响，

$$S' = 1 - k_2 c_{BG} / k_1 c_{AG} = 0.790$$

(2) 同时考虑气相与颗粒外表面的浓度差和温度差，

$$T_s = 460 K, k_1 = 0.494 \text{ mol} / (\text{g} \cdot \text{s}), k_2 = 0.184 \text{ mol} / (\text{g} \cdot \text{s})$$

$D_{a1} = 0.01235, D_{a2} = 0.0046$ ，带入 (1) 中求 S 公式，得，

$$S = 0.8077$$

(3) 若只考虑表面颗粒温度差，不考虑浓度差

$$S'' = 1 - 0.184 \times 0.5 / 0.494 = 0.8138$$

比较以上结果可知：当 $T_s = T_G$ 时，外扩散阻力的影响，总是使连串反应的选择性降低。



例6.4

解：令 A 代表噻吩， B 代表氢

(1) 求 $(D_k)_A$ 。 $V_g = \varepsilon_p / \rho_p$

$$(r_a) = 2\varepsilon_p / S_g \rho_p = 31.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

由 $D_k = 9.7 \times 10^{-3} r_a \sqrt{T/M}$, $(D_k)_A = 8.22 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$

(2) 求复合扩散系数。

$$D_A = \frac{1}{1/(D_k)_A + 1/D_{AB}} = 6.97 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

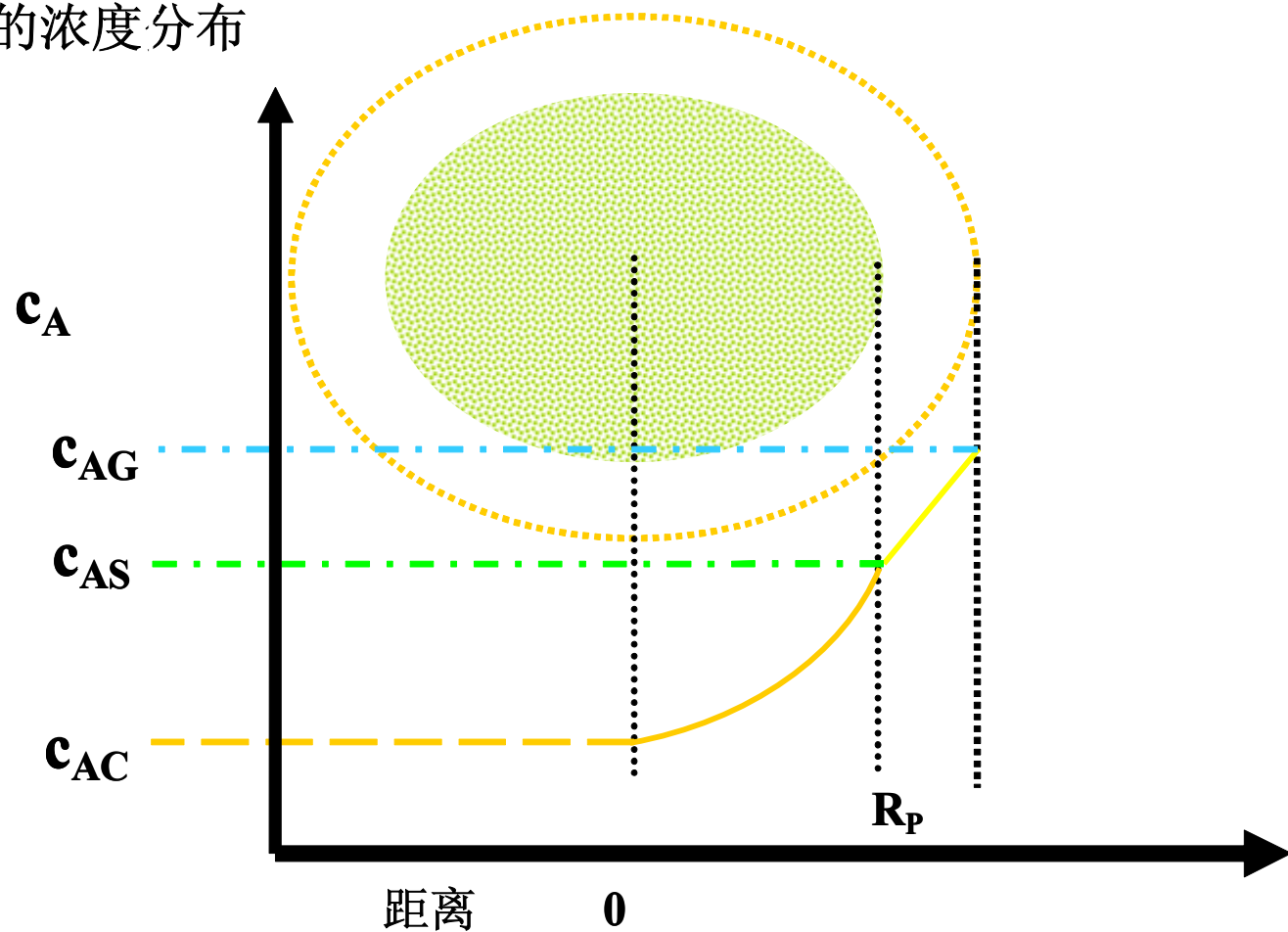
(3) 求有效扩散系数。

$$D_{eA} = D_A \varepsilon_p / \tau_m = 9.29 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$$



第四节 多孔催化剂中的扩散与反应 Diffusion And Reaction In A porous Catalyst Particle

1. 反应物的浓度分布



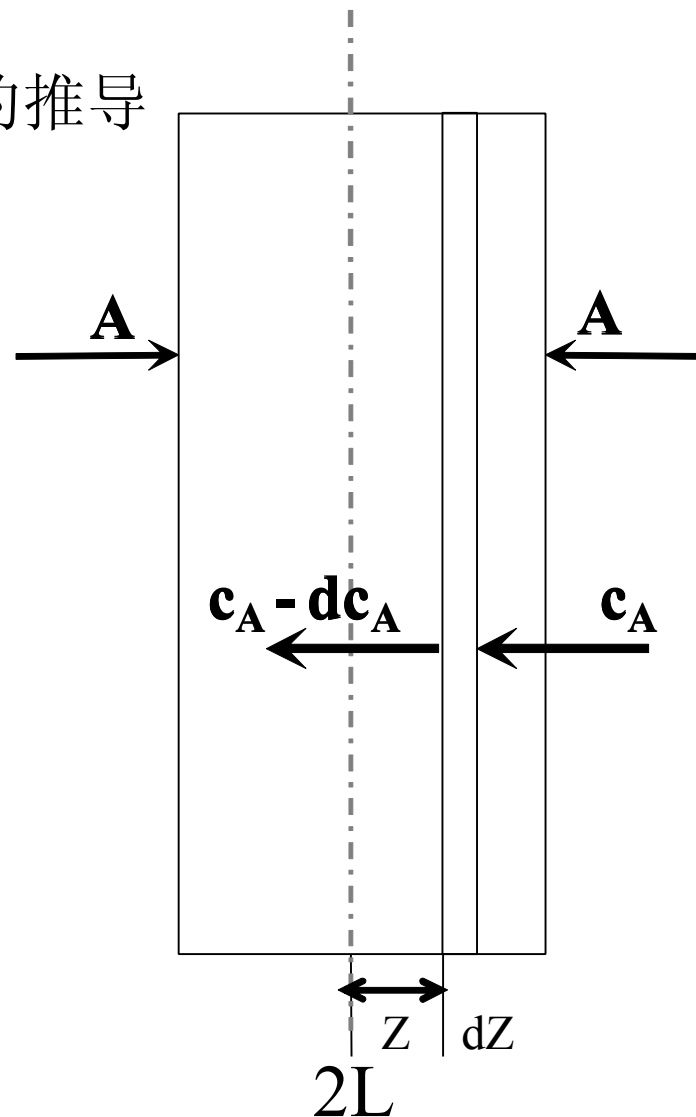


2. 颗粒内反应物浓度分布方程的推导

- 薄片催化剂

基本假设:

- ① 催化剂颗粒等温;
- ② 孔隙结构均匀, 各向同性;
- ③ 厚度远比长度和宽度小, 即反应物A从颗粒外表面向内表面的扩散可按一维扩散问题处理。





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

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

$$\frac{d^2 \xi}{d\zeta^2} = \phi^2 \xi$$

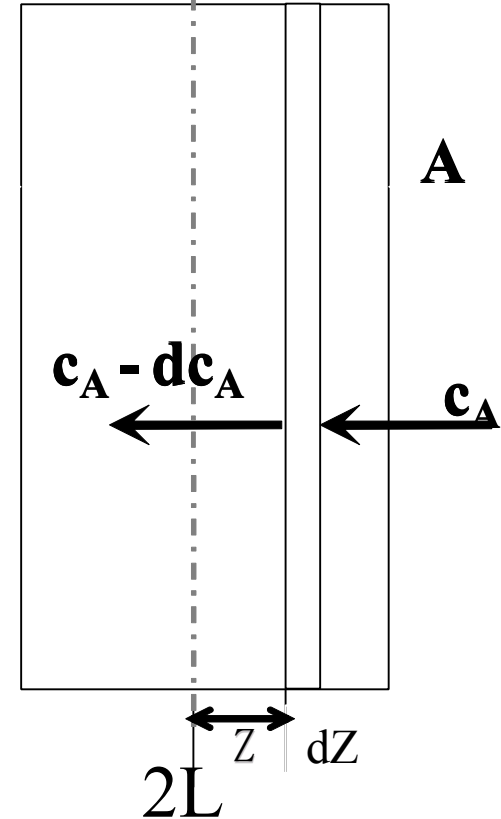
$$\xi = \frac{c_A}{c_{AS}}, \quad \zeta = \frac{Z}{L}, \quad \phi^2 = L^2 \frac{k_p}{D_e}$$

a: 扩散面积

k_p: 按催化剂体积计

A

A



单位时间扩散进入A量 - 单位时间扩散出的A量 = 单位时间反应的A量



3. 内扩散有效因子

$$\eta = \frac{\text{内扩散有影响时颗粒外表面处的反应速率}}{\text{内扩散无影响时颗粒外表面处的反应速率}} = \frac{\langle r_A \rangle}{r}$$

对一级不
可逆反应

$$\langle r_A \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L k_p c_A dZ$$

$$r = k_p c_{AS}$$

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

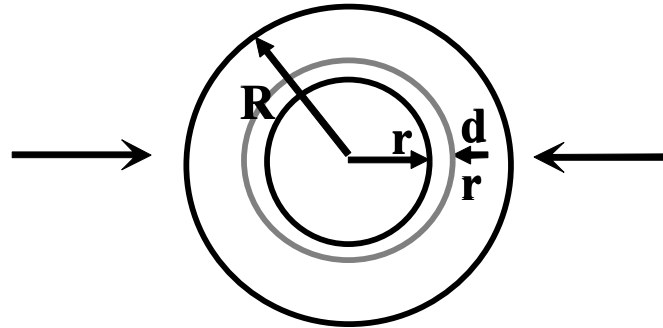
$$\frac{d^2 \xi}{d\zeta^2} = \phi^2 \xi$$

薄片催化剂

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



● 球形催化剂



$$D_e \left[\underline{4\pi(r+dr)^2} \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r+dr} - D_e \left[\underline{4\pi r^2} \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_r \right] - 4\pi r^2 dr k_p c_A \right]$$



$$\left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r+dr} = \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_r + \frac{d}{dr} \left(\frac{dc_A}{dr} \right) dr$$



$$\phi = \frac{V_p}{a_p} \sqrt{\frac{k_p}{D_e}}$$

比较: 薄片催化剂

$$\phi = L \sqrt{\frac{k_p}{D_e}}$$

整理, 并忽略 dr^2 项, 得,

$$\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} = \frac{k_p}{D_e} c_A$$

$$r = R_p, \quad c_A = c_{AS}$$

$$r = 0, \quad \frac{dc_A}{dr} = 0$$

$$\frac{c_A}{c_{AS}} = \frac{R_p \sinh(3\phi r / R_p)}{r \cdot \sinh(3\phi)}$$

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



• 圆柱催化剂

$$\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc_A}{dr} = \frac{k_p}{D_e} c_A$$

$$\frac{c_A}{c_{AS}} = \frac{I_0(2\phi \cdot r/R_p)}{I_0(2\phi)}$$

特别注意:

$$\phi = \frac{V_p}{a_p} \sqrt{\frac{k_p}{D_e}}$$

$$r = R_p, \quad c_A = c_{AS}$$

$$r = 0, \quad \frac{dc_A}{dr} = 0$$

$$\eta = \frac{I_1(2\phi)}{[\phi I_0(2\phi)]}$$

$$\phi < 0.4, \quad \eta \approx 1$$

$$\phi > 3.0, \quad \eta = \frac{1}{\phi}$$



例6.5

解: 0.1013 Mpa 下气体分子的平均自由程近似 10^{-5} cm ,

$$\frac{\lambda}{2r_a} = 10.4 > 10$$

因此, 气体在催化剂颗粒内属于努森扩散,

$$D_k = 9.7 \times 10^3 r_a \sqrt{T/M} = 1.70 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$D_{eA} = V_g \rho_p D_k / \tau_m = 2.38 \times 10^{-3} \rho_p \text{ cm}^2 / \text{s}$$

题给反应速率常数 k_w 以催化剂质量为基准, 需要换算为颗粒体积为基准。

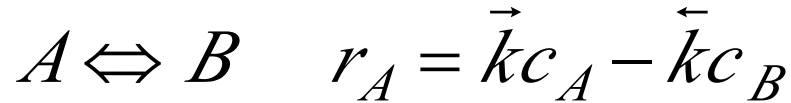
$$k_p = k_w \rho_p = 0.92 \rho_p \text{ s}^{-1}$$

$$\text{梯尔模数 } \phi = \frac{V_p}{a_p} \sqrt{\frac{k_p}{D_e}} = 7.86$$

$$\text{内扩散有效因子 } \eta = \tanh(\phi) / \phi = 0.127$$



- 一级可逆反应
结果如何??



球形催化剂

$$c_B = c_{A0} - c_A$$

$$r_A = (\vec{k} + \bar{k})c_A - \bar{k}c_{A0}$$

$$\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} = \frac{\vec{k} + \bar{k}}{D_e} (c_A - c_{Ae})$$

平衡时, $(\vec{k} + \bar{k})c_{Ae} - \bar{k}c_{A0} = 0$

$$r_A = (\vec{k} + \bar{k}) \cdot (c_A - c_{Ae})$$

$$\phi = \frac{V_p}{a_p} \sqrt{\frac{\vec{k} + \bar{k}}{D_e}} \quad \eta = \frac{1}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right]$$



例6.6

解：一级可逆反应速率方程为： $r_A = \bar{k}c_A - \bar{k}c_B$

若 c_{A0} 为组分A的初始浓度，则 $c_B = c_{A0} - c_A$ ，上式可以写为 $r_A = (\bar{k} + \bar{k})c_A - \bar{k}c_{A0}$

设 c_{Ae} 为组分A的平衡浓度，反应平衡时， $r_A = 0$ ，故有 $(\bar{k} + \bar{k})c_{Ae} - \bar{k}c_{A0} = 0$

$$r_A = (\bar{k} + \bar{k})(c_A - c_{Ae})$$

这是一级可逆反应速率的另一表达方式。为求内扩散有效因子，需要建立扩散反应方程

$$\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} = \frac{\bar{k} + \bar{k}}{D_e} (c_A - c_{Ae})$$

$$\text{设 } u = c_A - c_{Ae} \text{ 及 } \phi = \frac{R_p}{3} \left(\frac{\bar{k} + \bar{k}}{D_e} \right)^{1/2}$$

则上式变为：

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du}{dr} = \frac{9\phi^2}{R_p^2} u$$



相应的边界条件改写为：

$$r = R_p, u = u_s = c_{AS} - c_{Ae}$$

$$r = 0, du / dr = 0$$

$$\frac{u}{u_s} = \frac{c_A - c_{Ae}}{c_{AS} - c_{Ae}} = \frac{R_p \sinh(3\phi r / R_p)}{r \sinh(3\phi)}$$

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



例6.7

解：当甲苯的浓度为 c_A 时，

则氢的浓度为 $c_{B0} - (c_{A0} - c_A) = (c_{B0} - c_{A0}) + c_A$

$$f(c_A) = c_A c_B^{0.5} = c_A [(c_{B0} - c_{A0}) + c_A]^{0.5} = c_A (0.38 + c_A)^{0.5}$$

由于外扩散阻力可以忽略，当转化率为10%时，甲苯浓度

$$c_{AS} = 0.1 - 0.1 \times 0.1 = 0.09 \text{ kmol/m}^3$$

由积分表可以查处下列积分

$$\int_0^{c_{AS}} c_A (0.38 + c_A)^{0.5} dc_A = 0.686 \times 10^{-3}$$

带入有关数值

$$\eta = \frac{a_p \sqrt{2D_e}}{V_p \sqrt{k_p f(c_{AS})}} \left[\int_{c_{AC}}^{c_{AS}} f(c_A) dc_A \right]^{1/2} = 0.4624$$



4. 内外扩散都有影响时的有效因子

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

$$(-R_A) = k_G a_m (c_{AG} - c_{AS}) = \eta k_w c_{AS} = \eta_o k_w c_{AG}$$

$$c_{AS} = \frac{c_{AG}}{1 + \frac{k_w}{k_G a_m} \eta} \quad (-R_A) = \eta \cdot k_w c_{AS} = \frac{\eta \cdot k_w c_{AG}}{1 + \frac{k_w}{k_G a_m} \eta}$$

$$\eta_o = \frac{\eta}{1 + \eta \frac{k_w}{k_G a_m}} = k_w c_{AG} \left(\frac{\eta}{1 + \eta \frac{k_w}{k_G a_m}} \right)$$



对薄片催化剂

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

$$D_a = \frac{k_w}{k_G a_m}$$

$$\eta_o = \frac{\tanh(\phi)}{\phi \left[1 + \frac{k_w}{k_G a_m} \tanh(\phi) \right]}$$

$$Bim = \frac{Lk_G}{D_e}$$

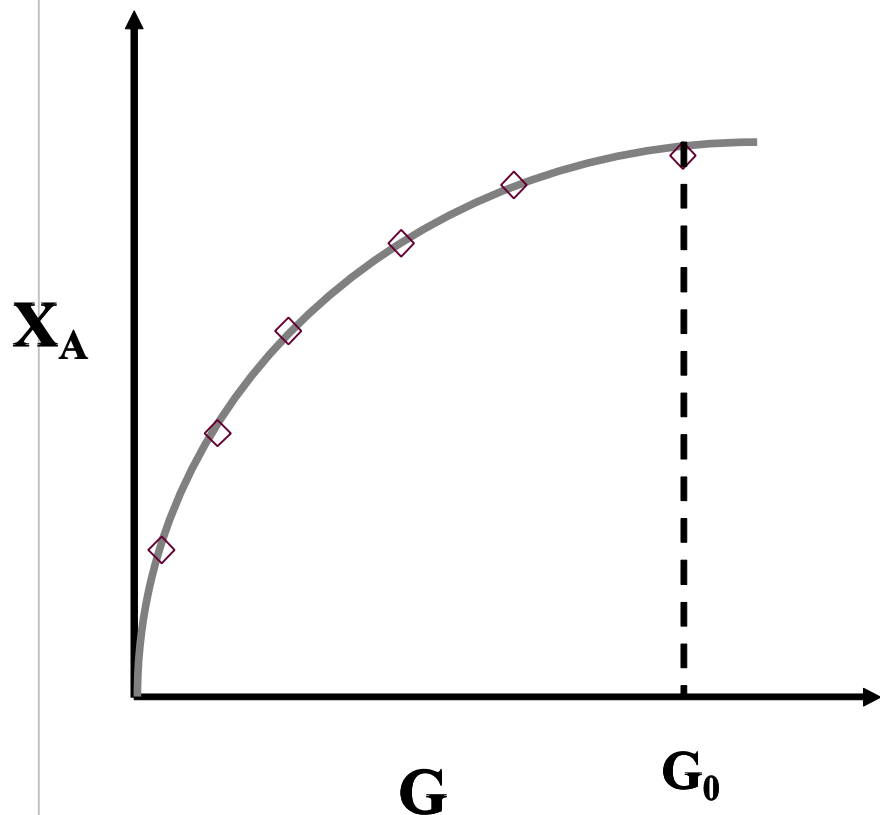
表示外扩散与内扩散阻力的相对大小

$$\eta_o = \frac{\tanh(\phi)}{\phi \left[1 + \frac{\phi \tanh(\phi)}{Bim} \right]}$$



第五节 多相催化反应过程中扩散影响的判定

1. 外扩散影响的判定



连续流动反应器

在 T 、 c_{A0} 、 τ 不变的条件下改变 G

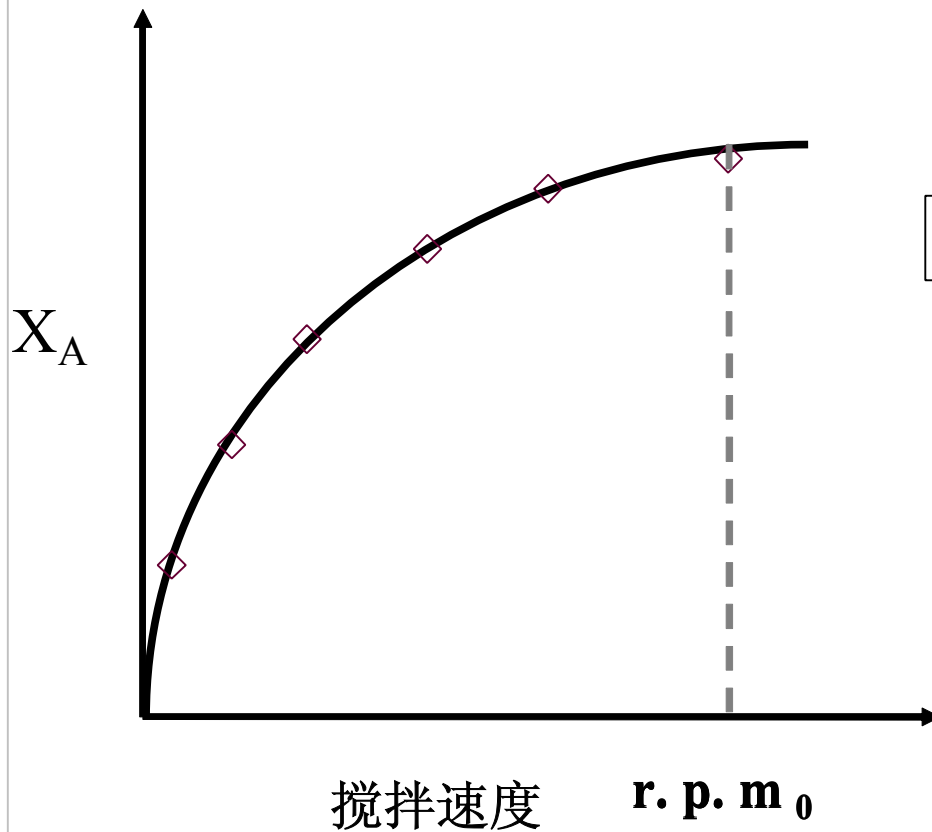
当 $G \geq G_0$,

外扩散无影响

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



• 间歇反应器



当 $rpm \geq rpm_0$, 外扩散无影响



• 工业反应器

$$\frac{R_A^* L}{c_{AG} k_G} < \frac{0.15}{\alpha}$$

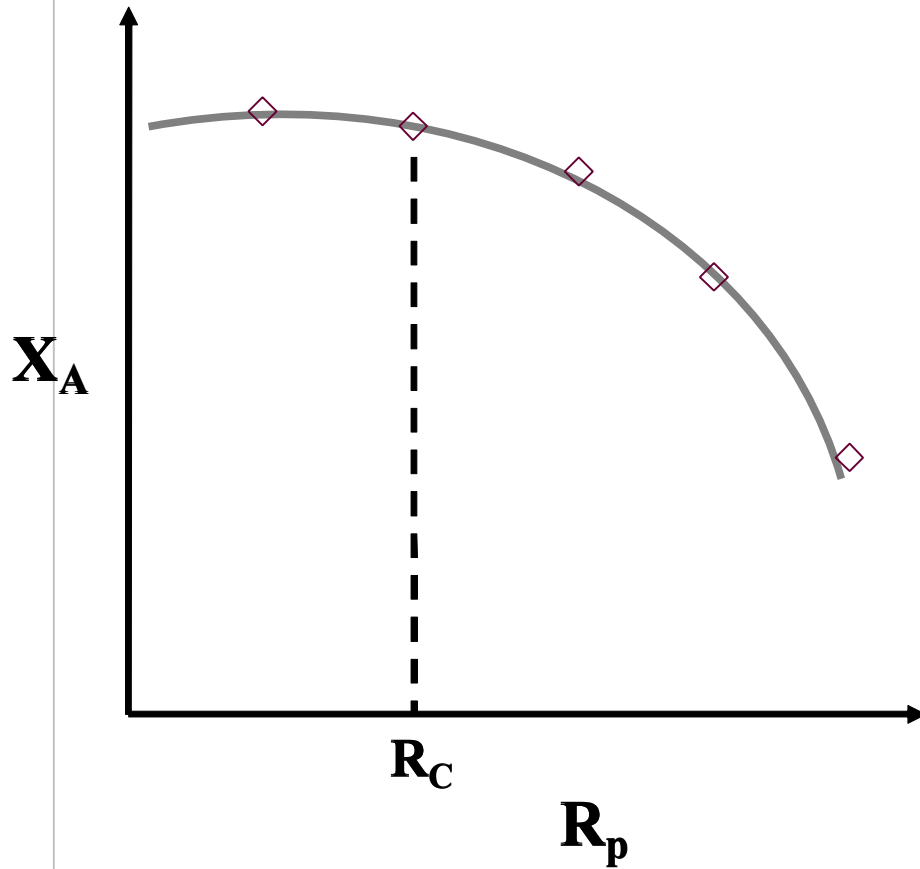
浓差判据

$$\frac{LR_A^* (-\Delta H_r)}{h_S T_G} < 0.15 \frac{RT_G}{E}$$

温差判据



2. 内扩散影响的判定



当 $R_p \leq R_C$, 内扩散无影响



• 一级不可逆反应

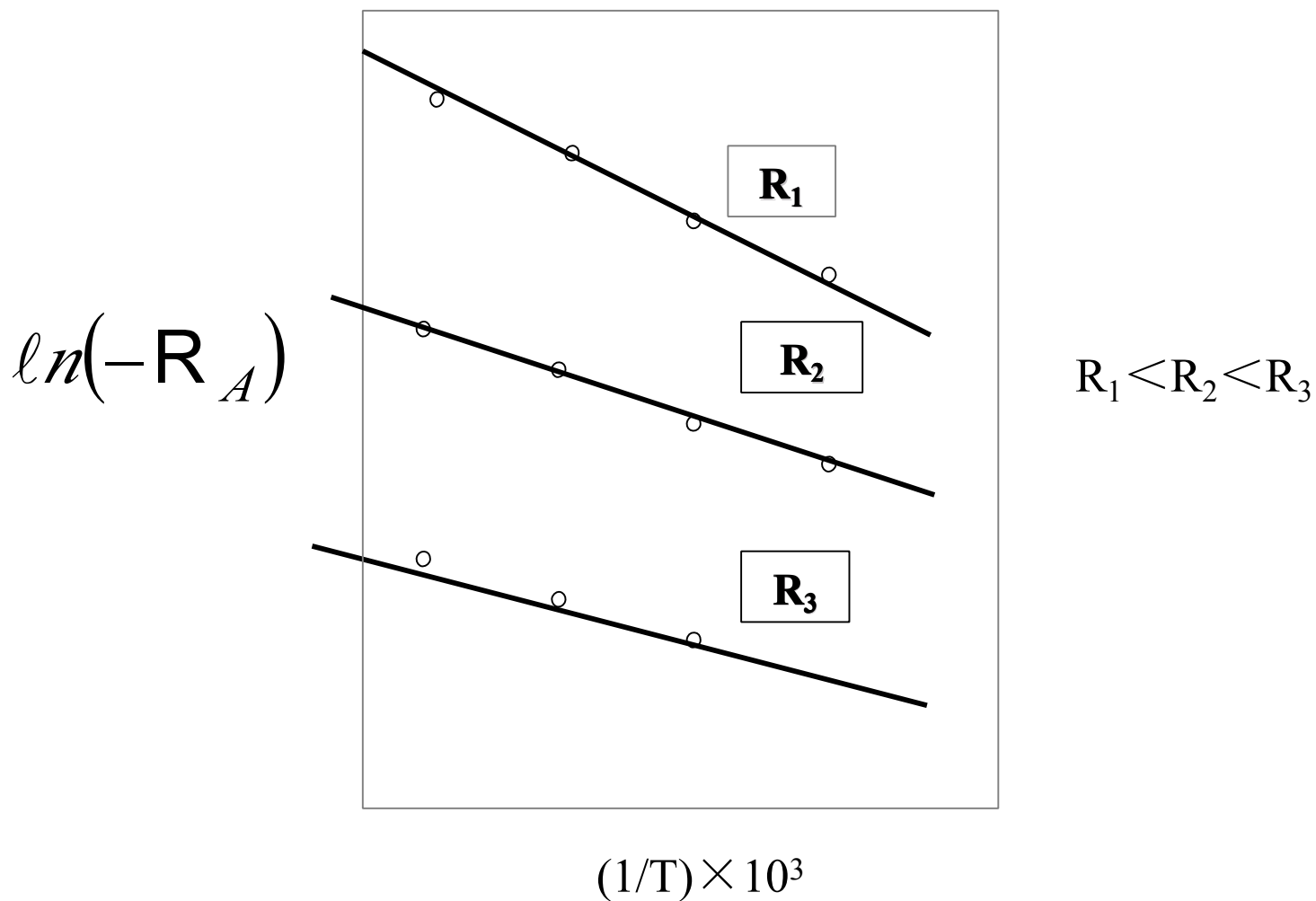
$$\phi_s = \frac{R_A^* L^2}{D_e c_{AG}} \ll 1$$

• 非一级反应

$$\phi_s = \frac{R_A^* L^2 f(c_{AG})}{2 D_e \int_{c_{AC}}^{c_{AG}} f(c_A) dc_A} \ll 1$$



第六节 扩散干扰下的动力学假象





1. 外扩散干扰下的动力学假象

$$(-R_A) = k_G a_m (c_{AG} - c_{AS}) = \eta \cdot k_w c_{AS}$$

$$c_{AS} = \frac{k_G a_m c_{AG}}{\eta k + k_G a_m}$$

$$(-R_A) = \frac{c_{AG}}{\frac{1}{\eta k_w} + \frac{1}{k_G a_m}}$$



2. 内扩散干扰下的动力学假象

- 表观级数

$$\alpha_a = \alpha + \frac{\alpha - 1}{2} \frac{d^l n \eta}{d^l n \phi}$$

表观级数的推导

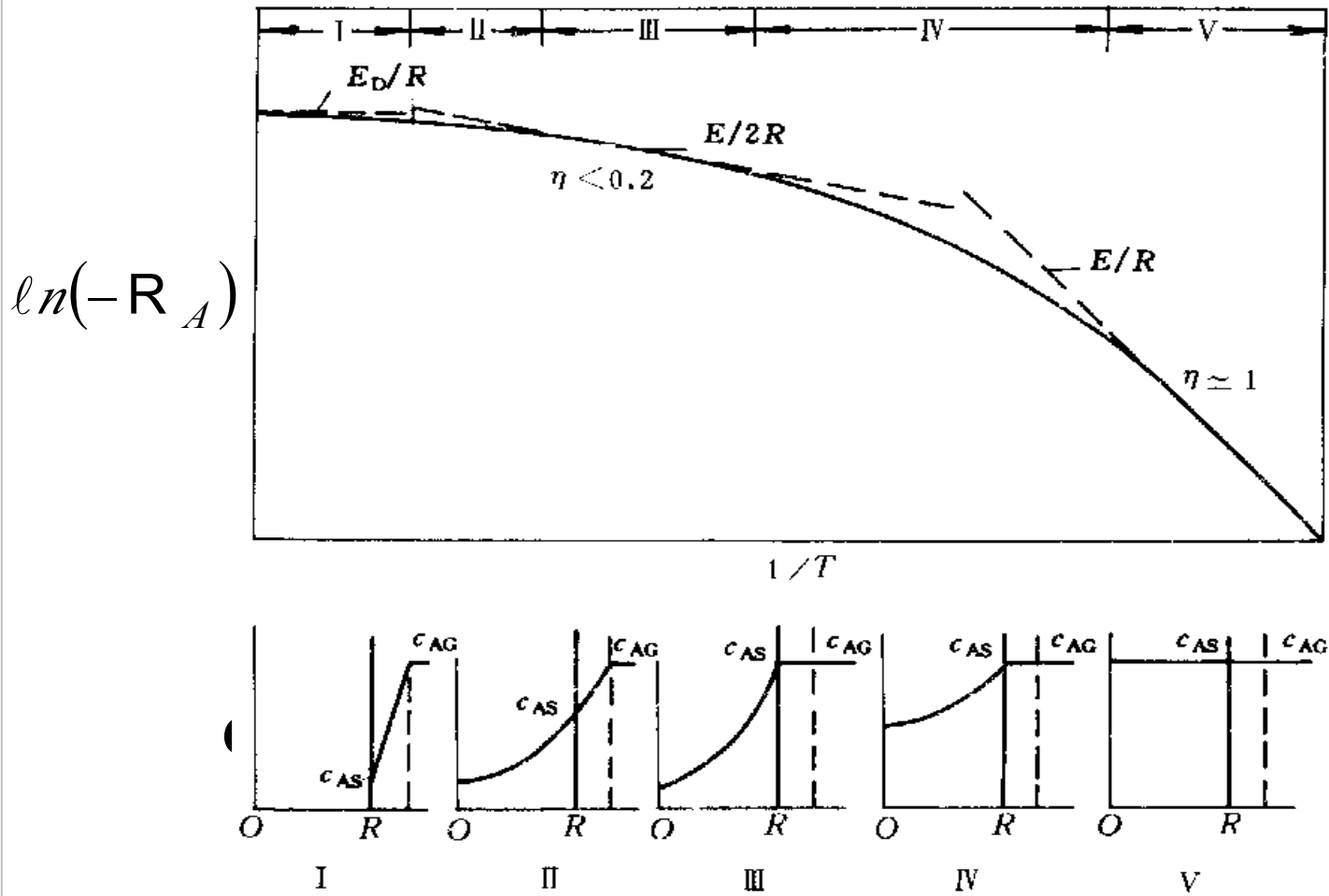
- 表观活化能

$$E_a = E + \frac{E}{2} \frac{d^l n \eta}{d^l n \phi}$$

表观活化能的推导



不同温度范围下的反应活化能





表观级数的推导

$$\ln R_A^* = \ln \eta + \ln k_p + \alpha \ln c_{AG} \quad (A)$$

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

外扩散忽略，内
扩散有影响时：

$$R_A^* = k_a c_{AG}^{\alpha_a} \quad (C)$$

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

α_a : 表观级数
 k_a : 表观速率常数

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



B、D两式联立，得

普遍化 ϕ

$$\begin{aligned}\alpha_a &= \alpha + \frac{d^n n \eta}{d^n n c_{AG}} \\ &= \alpha + \frac{d^n n \eta}{d^n n \phi} \frac{d^n n \phi}{d^n n c_{AG}}\end{aligned}\quad (E)$$

$$\phi^2 = \frac{L^2 k_p [f(c_{AG})]^2}{2D_e \int_{c_{AC}}^{c_{AG}} f(c_A) dc_A} \quad \frac{d^n n \phi}{d^n n c_{AG}} = \frac{\alpha - 1}{2}$$

得

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



本章回顾

- 固体催化剂主要结构参数的定义，区分固体颗粒的三种密度。
- 等温条件下气体在多孔介质中的扩散和颗粒有效扩散系数的计算。
- 多孔催化剂中扩散和反应过程的数学描述，西尔模数的定义和内扩散有效因子的概念，一级不可逆反应内扩散有效因子的计算。
- 气固催化反应内外扩散影响的判定和排除。



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程程

本章习题

P183

6.1 6.2 6.4 6.5

6.9 6.10 6.12