

催化剂的热稳定性

重点问题

- 熄火和着火点满足什么要求？
- 放热或移热速率曲线、着火点受哪些因素影响？如何影响？
- 单颗粒催化剂绝热温升如何计算，与一个反应的绝热温升有何异同？
- 绝热反应器操作线是什么？绝热反应器哪一段容易着火？如何避免着火？
- 为何除在临界点外多态数量是1、3、5等单数？
- 绝热反应器的着火线受什么因素影响？
- 稳定性判据是什么，如何从中确定反应器传热最大温差和最大管径？

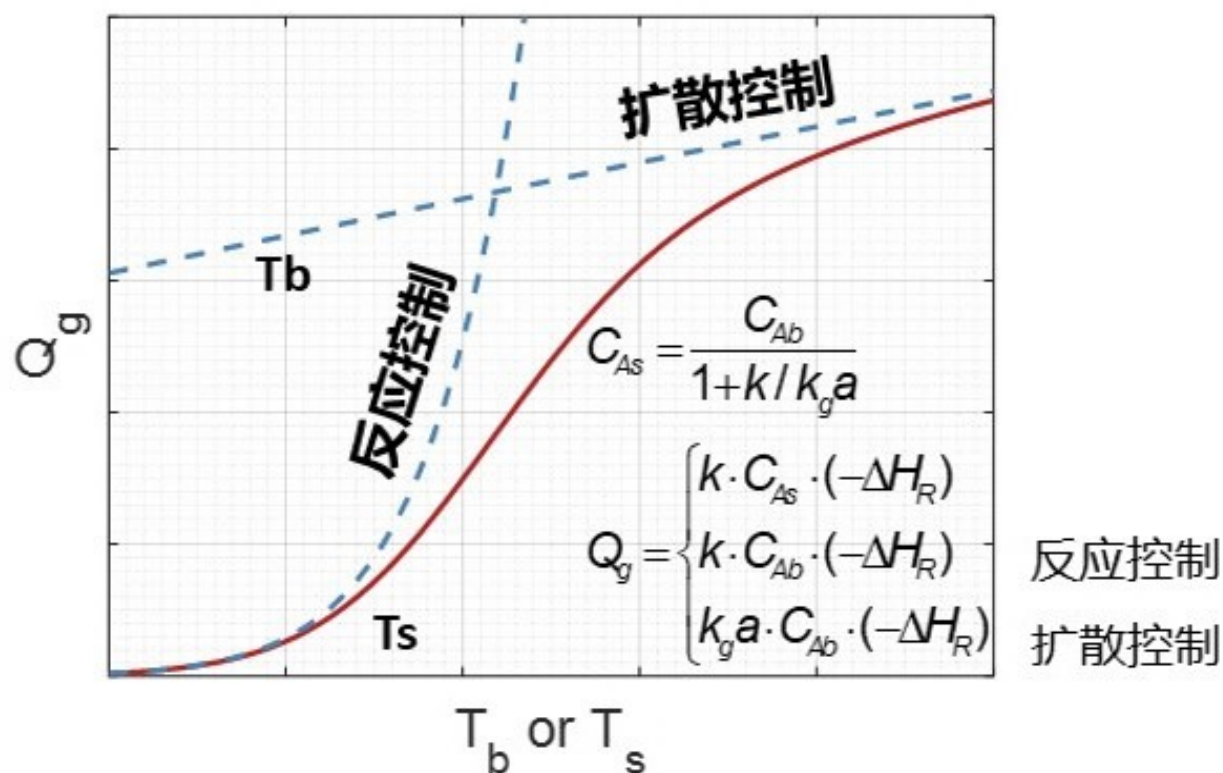
1. 颗粒的定态温度

假定：放热反应、
 粒内无内扩散阻力、
 粒外对流热质传递

定态条件： $Q_g = Q_r$

放热曲线：

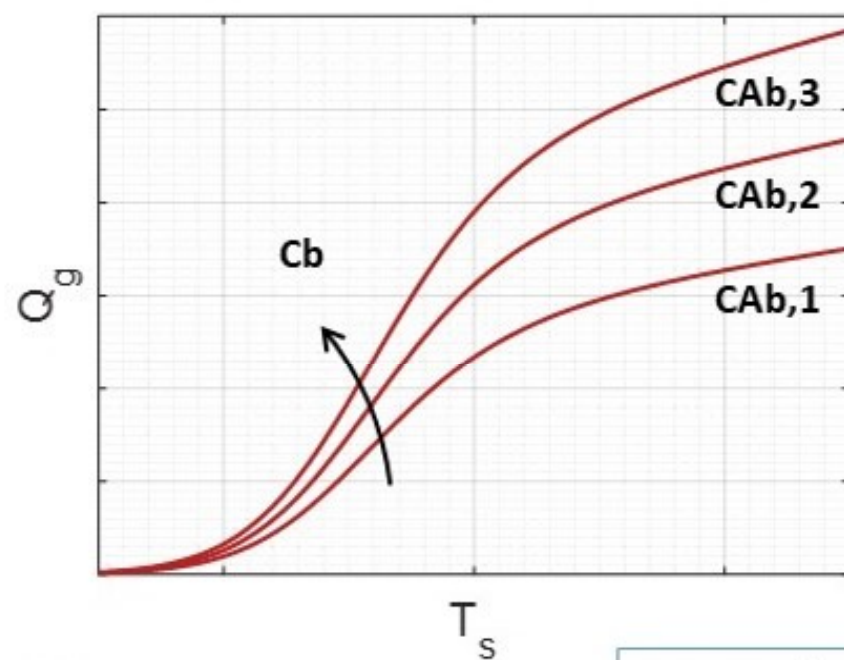
$$Q_g = \begin{cases} \text{低温, 反应控制} & Q_g = (-\Delta H)kC_b^n V_P & \text{指数曲线} \\ \text{中间过渡区, 反应+传质} & & \text{S形曲线} \\ \text{高温, 扩散控制} & Q_g = (-\Delta H)k_g a C_b V_P & \text{接近直线} \end{cases}$$



催化剂颗粒的热稳定性

放热曲线:

$$Q_g = \begin{cases} \text{低温, 反应控制} & Q_g = (-\Delta H)kC_b^n V_P & \text{S形曲线} \\ \text{中间过渡区, 反应+传质} & \\ \text{高温, 扩散控制} & Q_g = (-\Delta H)k_g a C_b V_P & \text{接近直线} \end{cases}$$



$$C_{Ab,1} < C_{Ab,2} < C_{Ab,3}$$

$$C_{Ab} \uparrow \Rightarrow Q_g \uparrow$$

催化剂颗粒的热稳定性

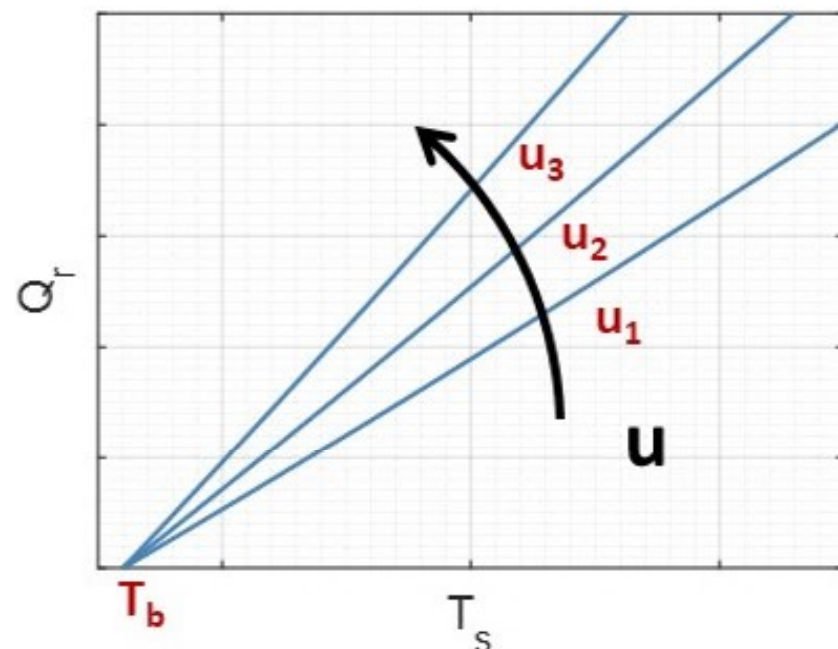
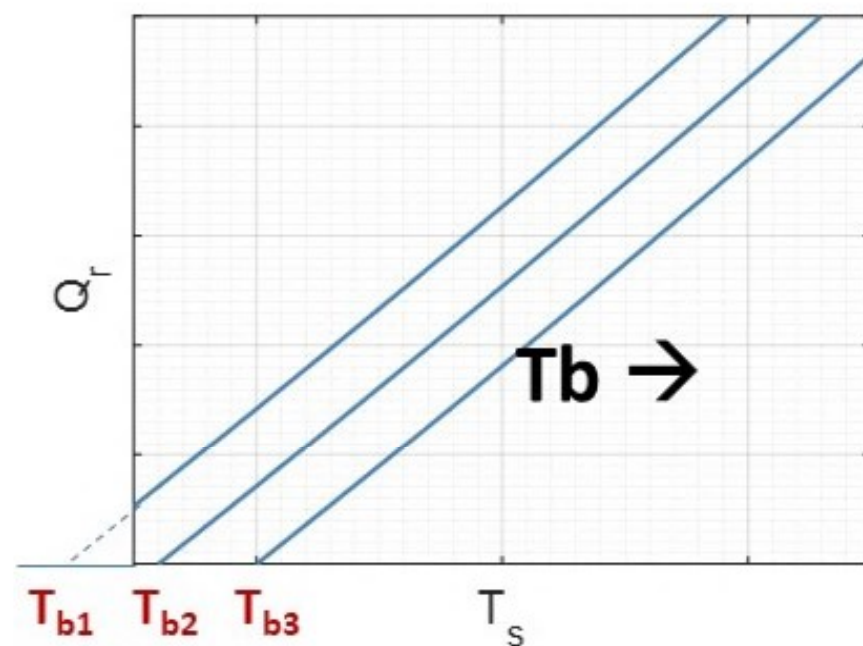
移热曲线: $Q_r = ha(T_s - T_b)V_P$ 线性

$T_b \uparrow \Rightarrow 1, 2, 3$ 平行线

$u \uparrow \Rightarrow h \uparrow \Rightarrow$ 斜率 \uparrow

$$Q_r = ha(T_s - T_b)V_P = 0$$

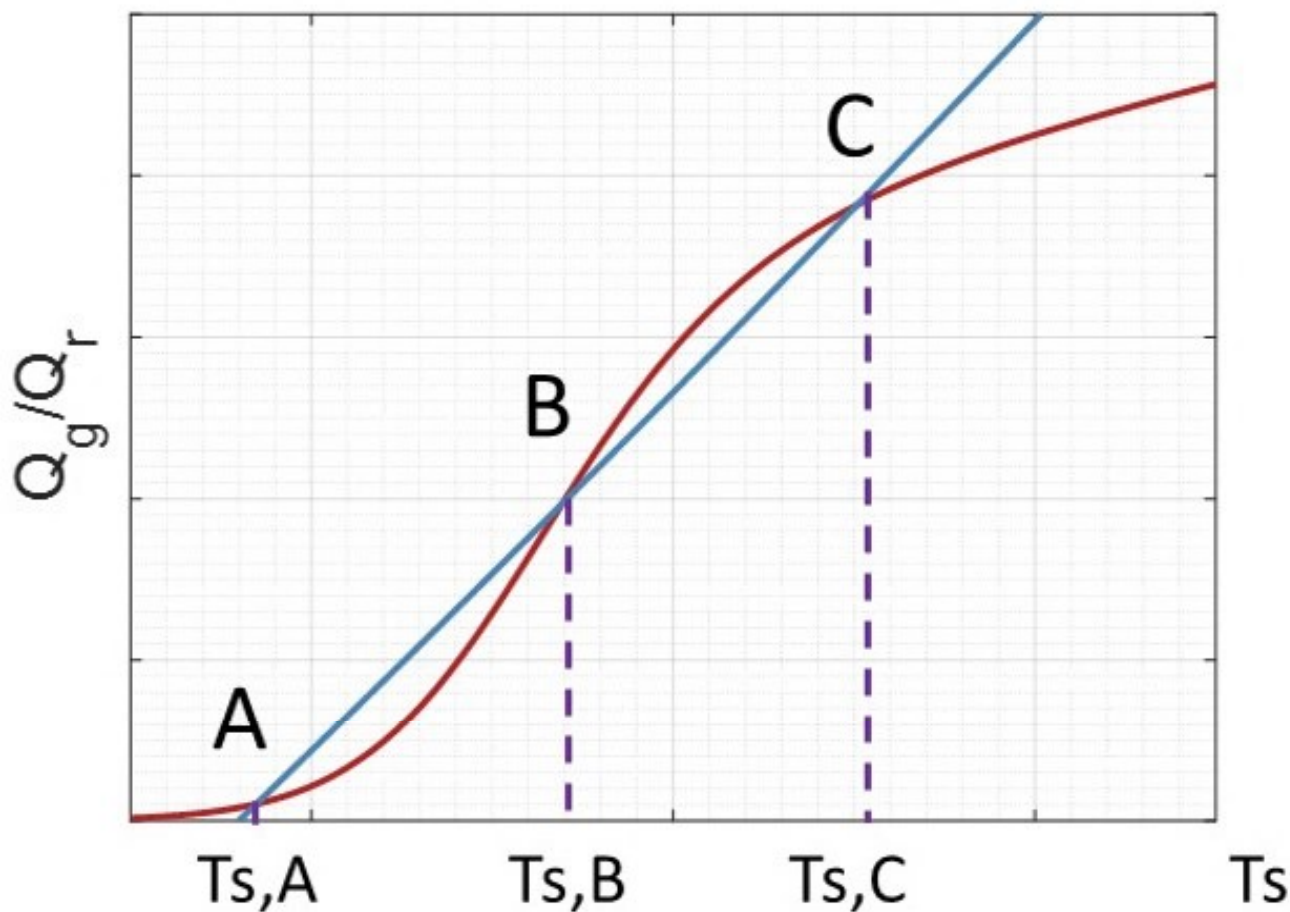
$\Rightarrow T_s = T_b$



在横坐标上的交点: T_b , 斜率 haV_P

多定态 (多态) :

在同一操作条件下,
可以有2个或2个以
上操作状态, 均满
足定态质量与能量
衡算方程, 如交点A,
B, C



定态稳定性条件

C点: (1)扰动使 $T_{s,c} \uparrow$, 偏离 C点

$\because Q_r > Q_g \therefore$ 自动冷却回到 C点

(2)扰动使 $T_{s,c} \downarrow$, 偏离 C点

$\because Q_g > Q_r \therefore$ 自动升温回到 C点

C点—稳定的定态点 (稳定点)

B点: (1)扰动使 $T_{s,B} \uparrow$, 偏离 B点

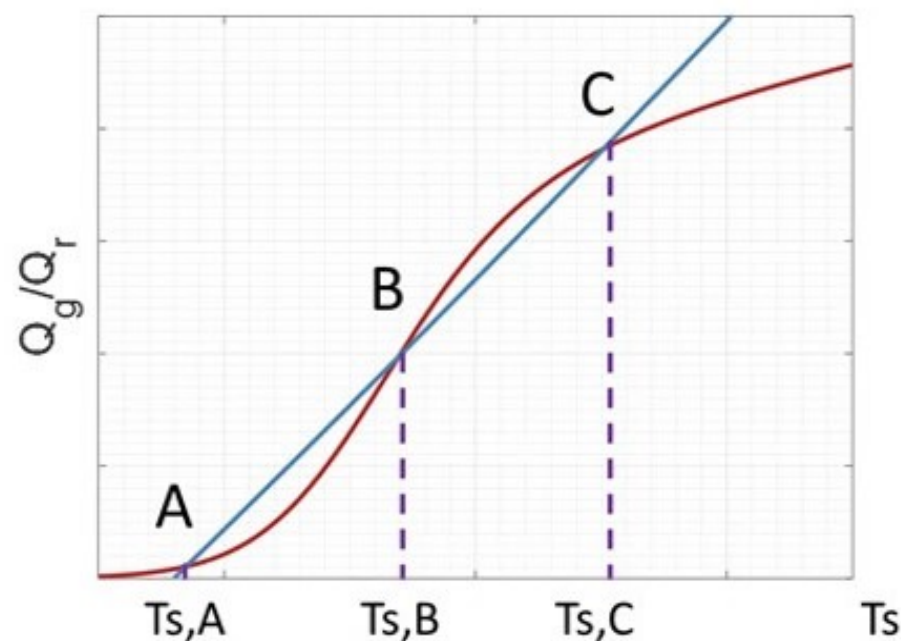
$\because Q_g > Q_r \therefore$ 自动升温到 C点

(2)扰动使 $T_{s,B} \downarrow$, 偏离 B点

$\because Q_r > Q_g \therefore$ 自动冷却到 A点

B点—不稳定的定态点 (不稳定点)

A点: 同C点



热稳定条件:

$$\frac{dQ_r}{dT} > \frac{dQ_g}{dT}$$

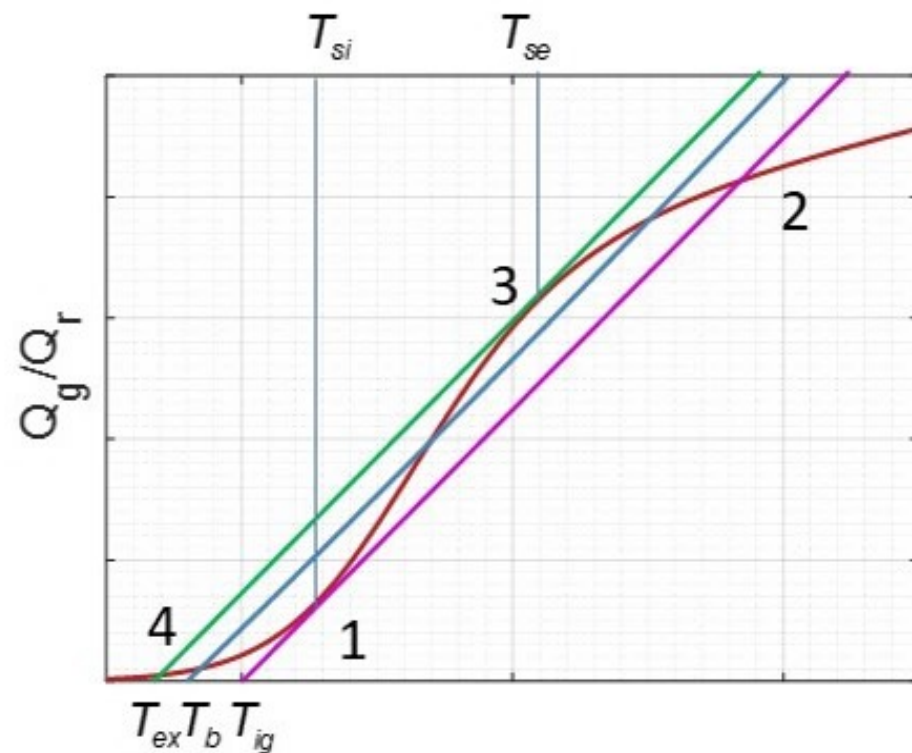
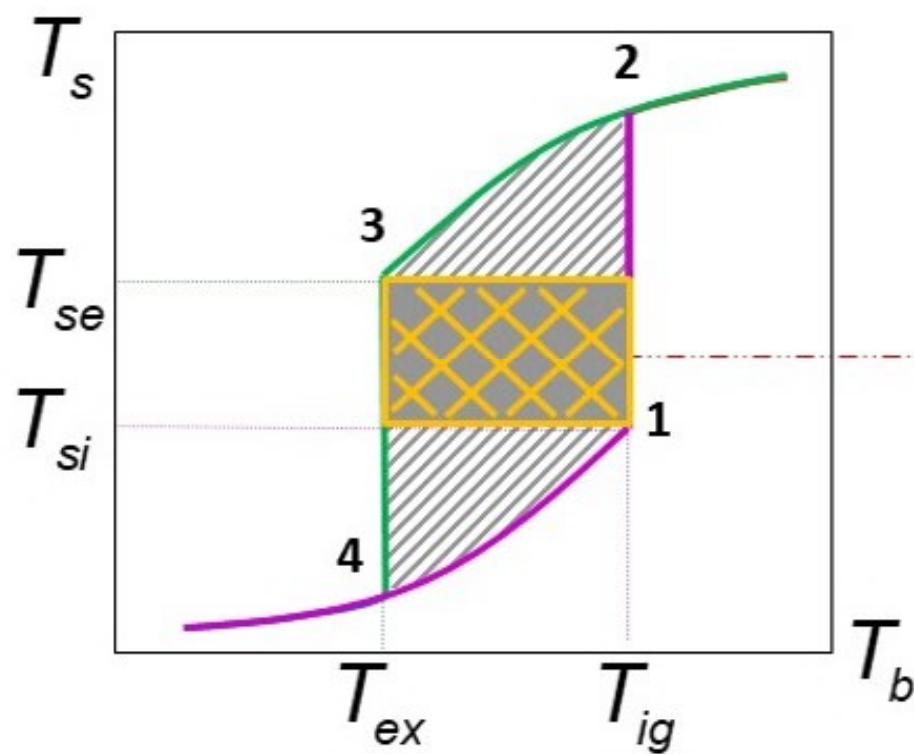
着火与熄火

着火: $T_b \uparrow \rightarrow 1 \rightarrow \text{突跃} \rightarrow 2$

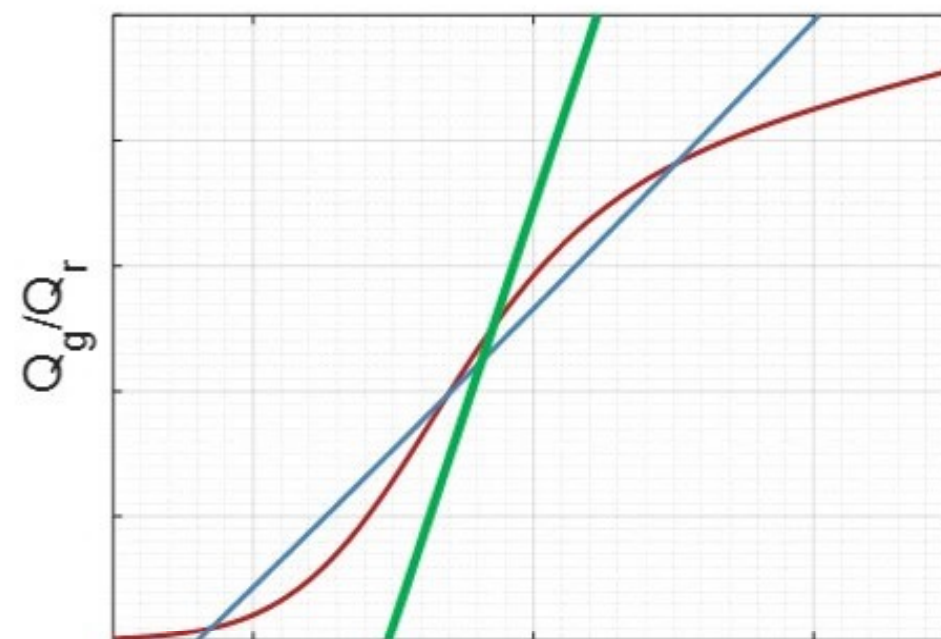
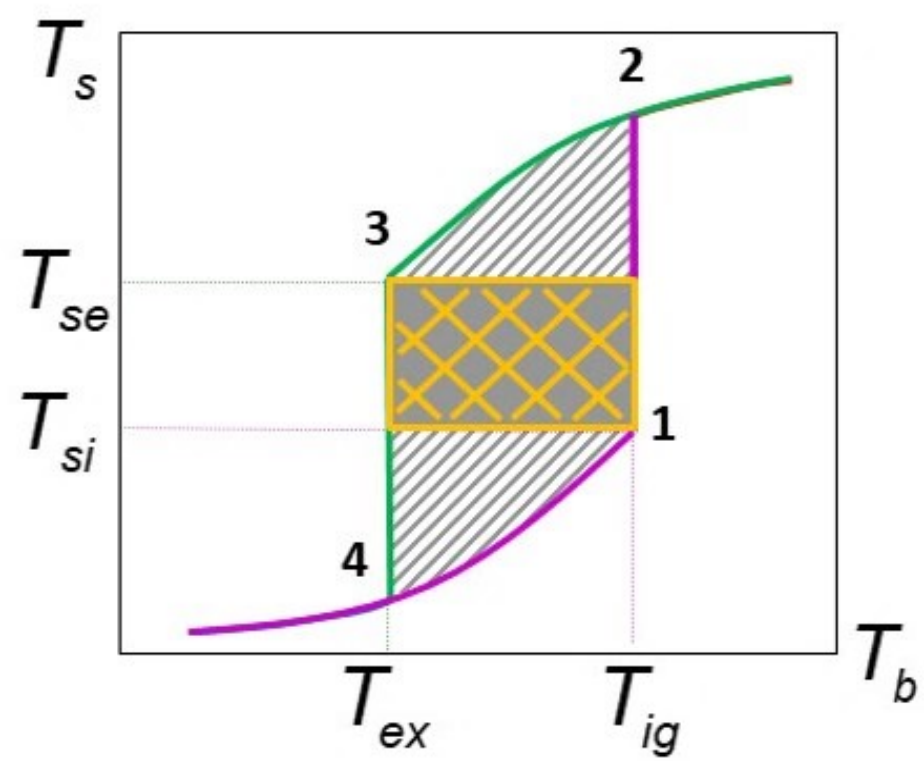
临界着火点 (T_{ig}, T_{si})

熄火: $T_b \uparrow \rightarrow 3 \rightarrow \text{突降} \rightarrow 4$

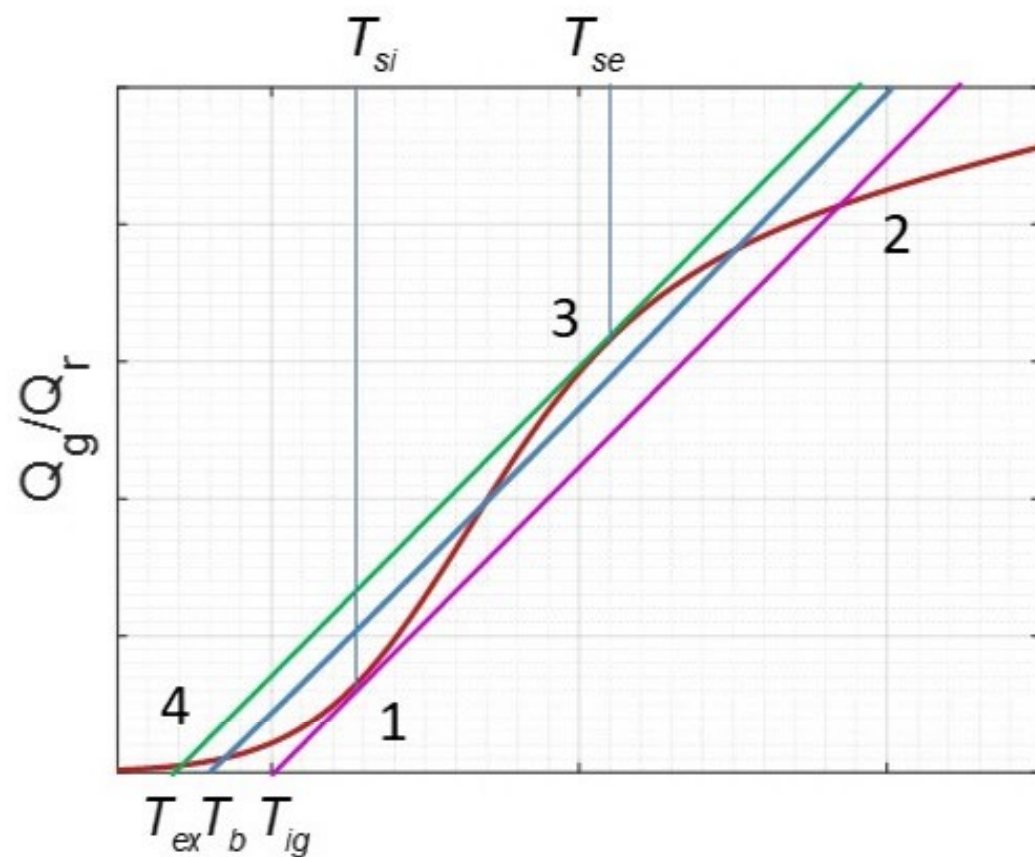
临界熄火点 (T_{ex}, T_{se})



多态区域 $T_{ex} < T_b < T_{ig}$
 超过 T_{ig} , 在高态下操作
 低于 T_{ex} , 在低态下操作



临界着火与熄火温度



临界状态满足：

$$\begin{cases} Q_g = Q_r \\ \frac{dQ_g}{dT} = \frac{dQ_r}{dT} \end{cases}$$

着火与熄火 (对应的气相) 温度

临界着火温度 (低温区, 反应控制)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_g = (-\Delta H)kC_b^nV_P = (-\Delta H)k_0e^{-E/RT_{si}}C_b^nV_P \\ Q_r = ha(T_s - T_b)V_P = ha(T_{si} - T_{ig})V_P \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dQ_r}{dT} = haV_P = \frac{Q_r}{T_{si} - T_{ig}} \\ \frac{dQ_g}{dT} = Q_g \cdot \frac{E}{RT_{si}^2} \end{array} \right.$$



$$T_{ig} = T_{si} - \frac{RT_{si}^2}{E}$$

着火与熄火 (对应的气相) 温度

临界熄火温度 $T_{ex} = T_{se} - \Delta T_{ad}$ (高温区, 传质控制)

绝热温升 $\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H)C_b}{\rho C_p}$?



$$T_s - T_b = \frac{(-\Delta H_r)C_b}{\rho \cdot C_p} \left(1 - \frac{C_{es}}{C_b}\right) = \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{C_{es}}{C_b}\right) ?$$



颗粒的外表面温度

质量衡算: $R = k_g a(C_b - C_{es})$

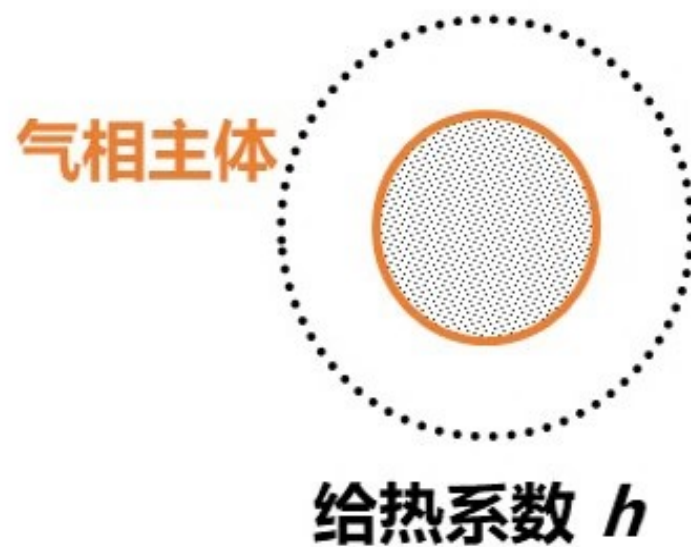
热量衡算: $Q = (-\Delta H_r) \cdot R \cdot V_P = ha(T_s - T_b) \cdot V_P$

$$(-\Delta H_r) \cdot k_g a(C_b - C_{es}) = ha(T_s - T_b)$$

$$T_s - T_b = \frac{(-\Delta H_r)k_g}{h}(C_b - C_{es})$$

$$\frac{J_H}{J_D} \approx 1 \rightarrow k_g Sc^{2/3} = \frac{h}{\rho C_p} Pr^{2/3} \rightarrow \frac{Pr}{Sc} \approx 1$$

$$\Rightarrow T_s - T_b = \frac{(-\Delta H_r)C_b}{\rho \cdot C_p} \left(1 - \frac{C_{es}}{C_b}\right) = \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{C_{es}}{C_b}\right)$$



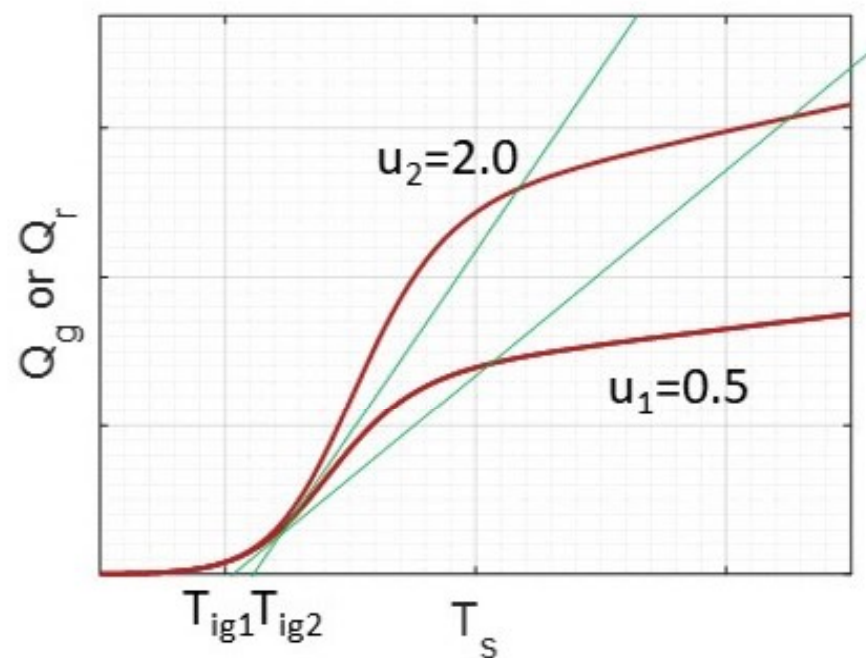
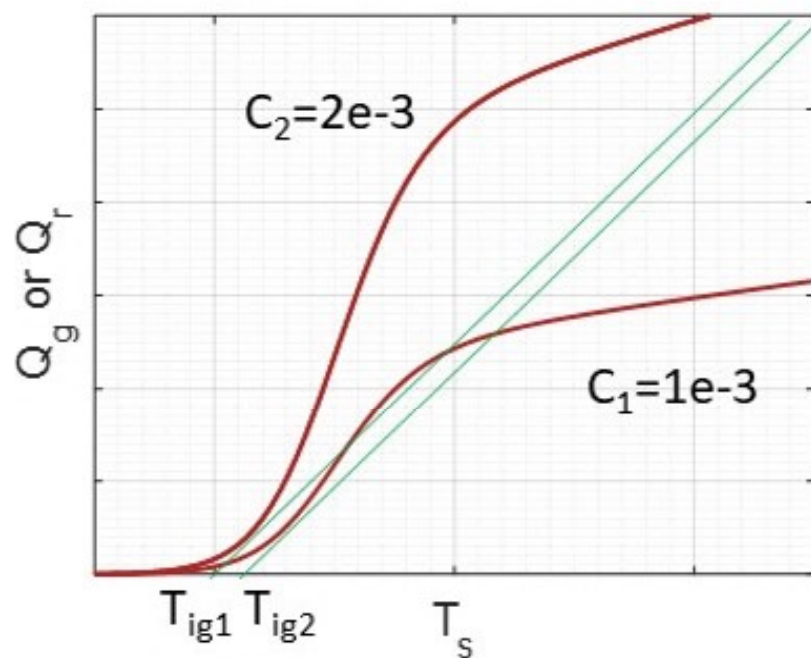
T_{ig} 的影响因素

$$T_{ig} = f(C_b, u)$$

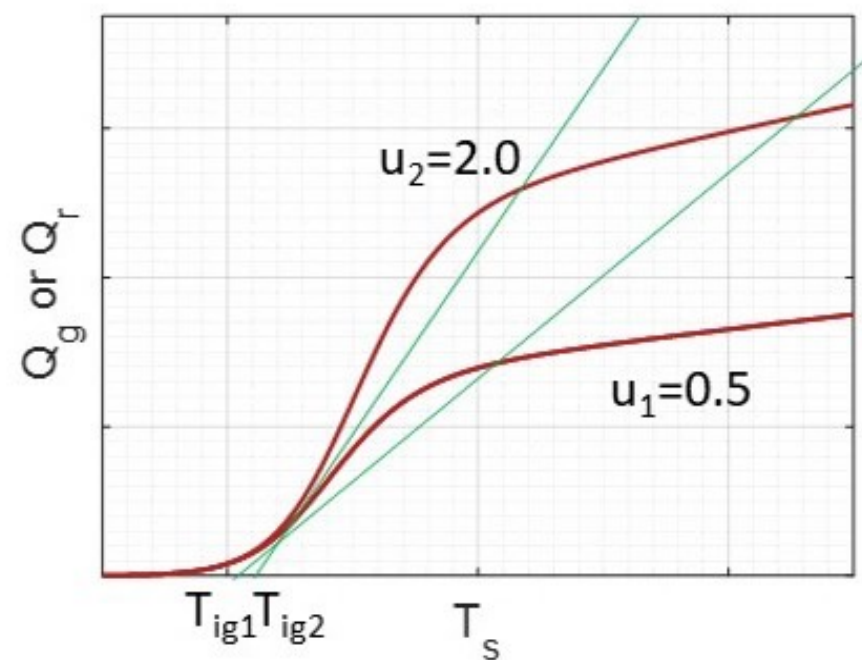
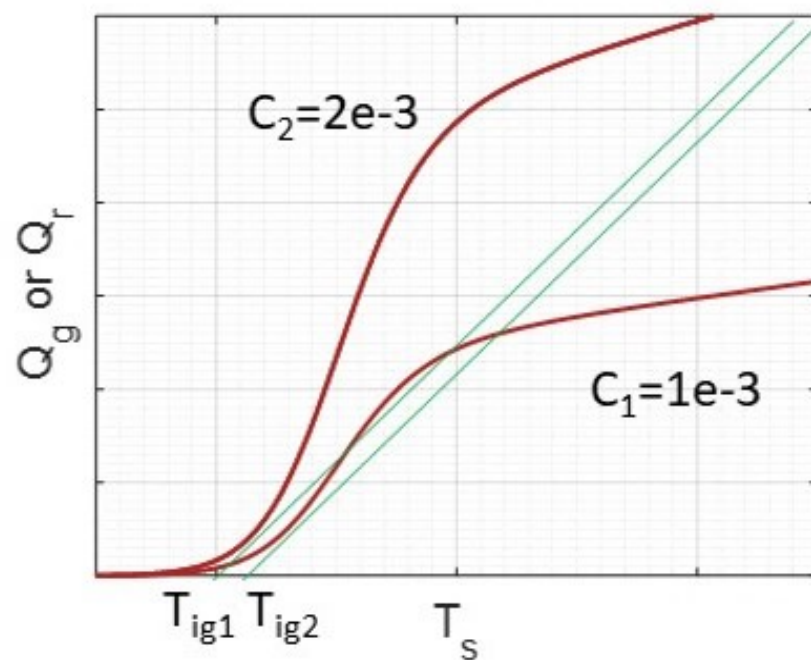
可调参数 C_b, u

(1) $C_b \uparrow \Rightarrow T_{ig} \downarrow$

(2) $u \downarrow \Rightarrow h \downarrow \Rightarrow T_{ig} \downarrow$



着火与熄火

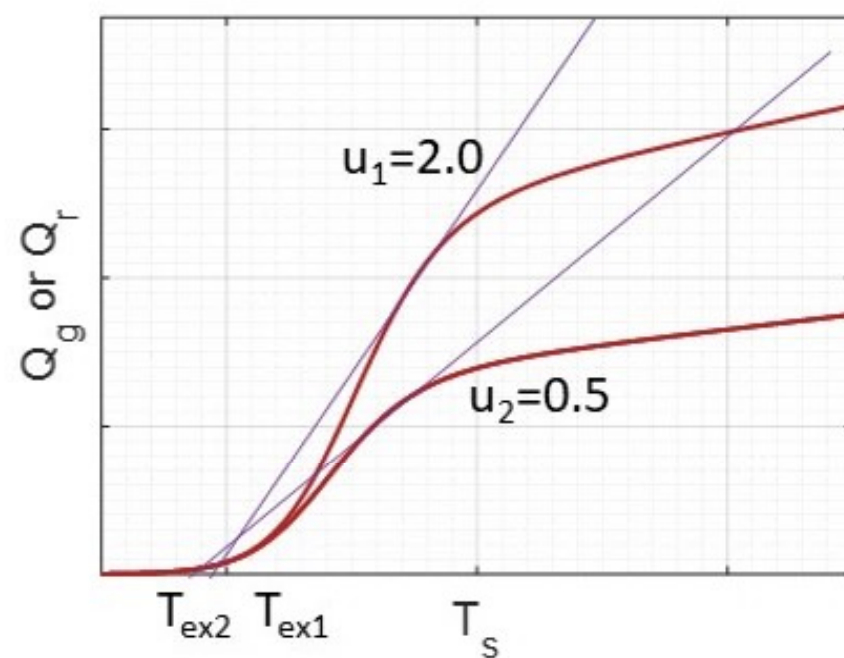
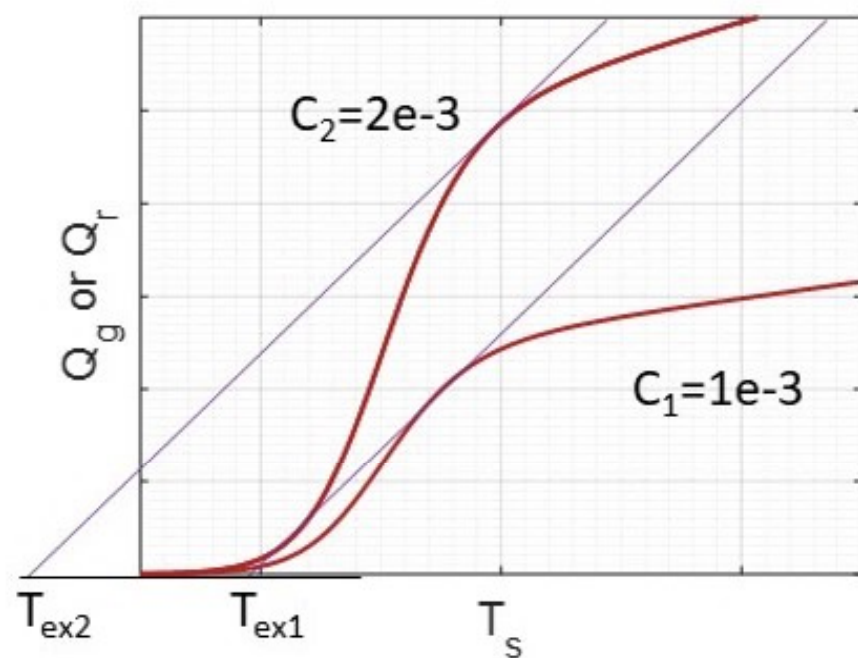


临界着火点

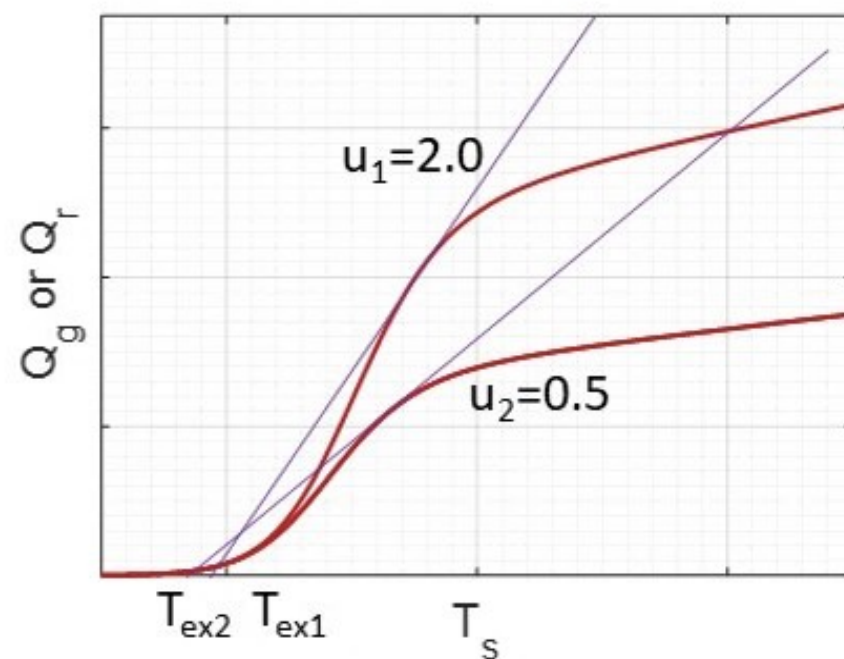
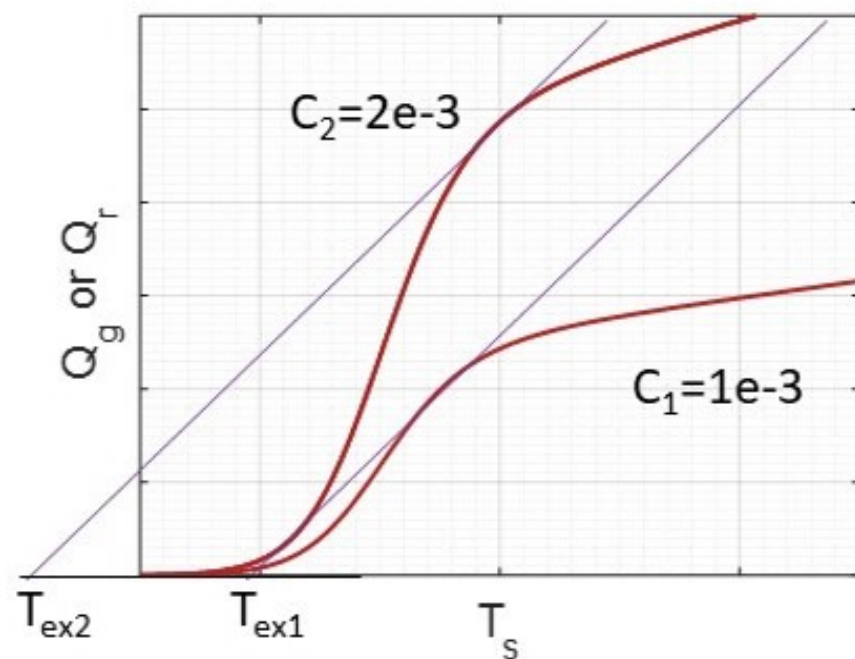
在高浓度下操作，或在低气速下操作，气相在低温下就可能着火

着火与熄火

T_{ex} 的影响因素 $C_b \uparrow \Rightarrow T_{ex} \downarrow$ $u \downarrow \Rightarrow h \downarrow \Rightarrow T_{ex} \downarrow$



着火与熄火



临界熄火点

在高浓度下操作，气相温度较低才能熄火

在低气速下操作，气相温度较低才能熄火

绝热床反应器

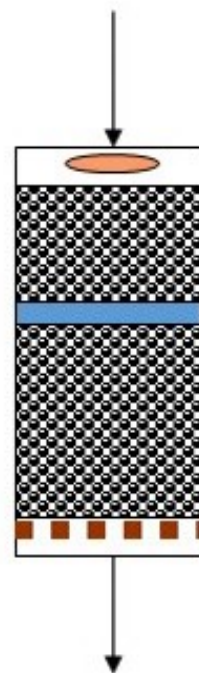


1、反应过程分析

绝热 — 径向C、T均一

$$T, C = f(Z)$$

取微元 $dV_R = Sdz$



$$\left. \begin{array}{l} \text{质量衡算: } \frac{dx}{dz} = \frac{R \cdot S}{vC_{A0}} \\ \text{热量衡算: } \frac{dT}{dz} = \frac{R \cdot S(-\Delta H)}{v\rho C_p} \end{array} \right\} \text{绝热床基本方程}$$

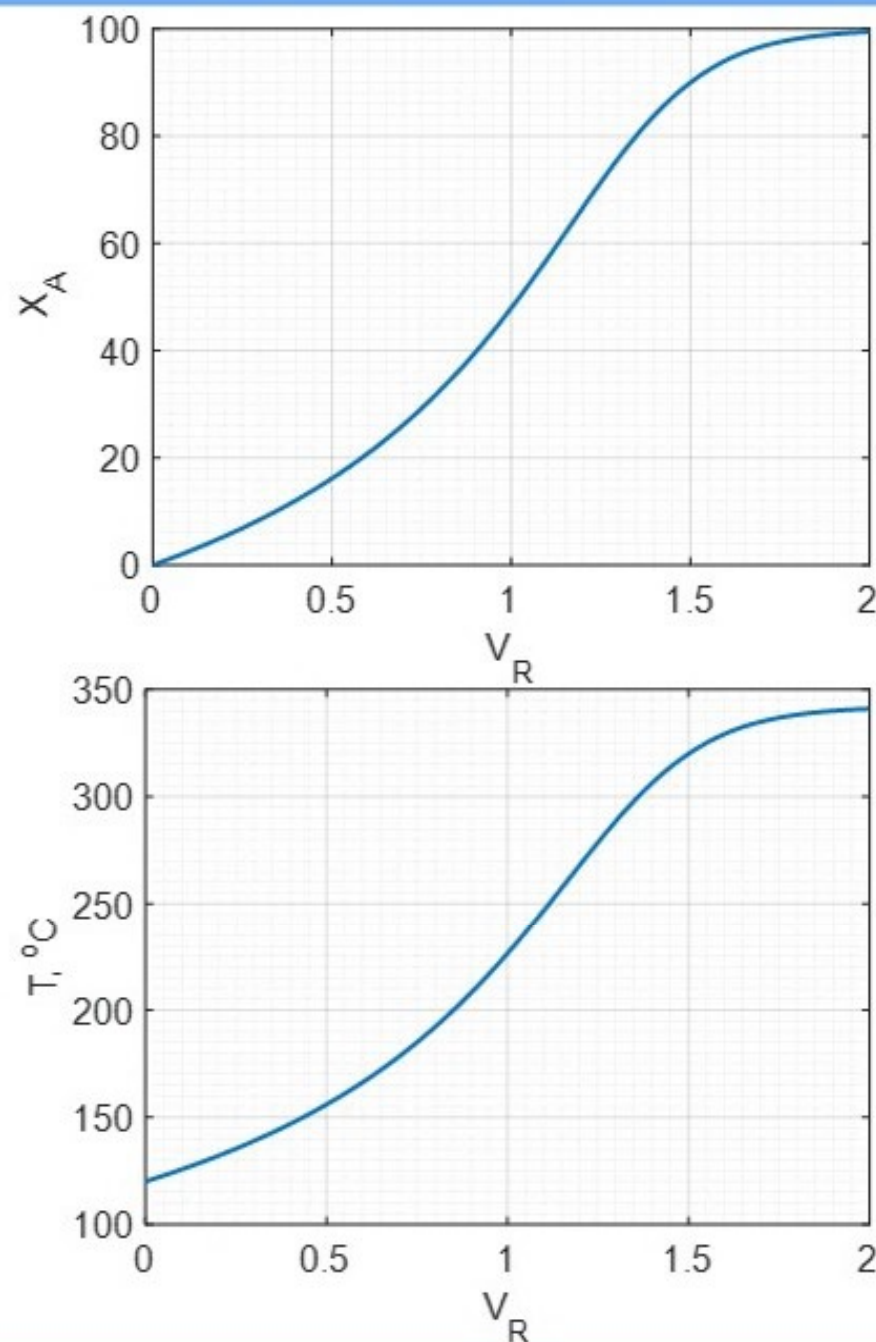
$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H)C_{A0}}{\rho C_p} (x_A - x_{A0})$$

绝热床基本方程

$$\frac{dx}{dz} = \frac{R \cdot S}{vC_{A0}}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{R \cdot S(-\Delta H)}{v\rho C_p}$$

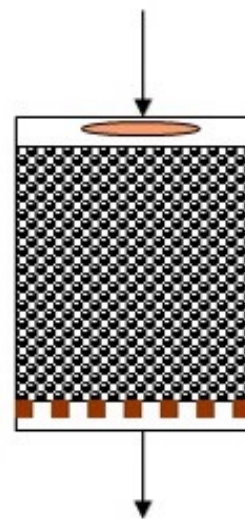
$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H)C_{A0}}{\rho C_p}(x_A - x_{A0})$$



绝热床反应器

2、结构：

反应器筒体，支承板，分布器



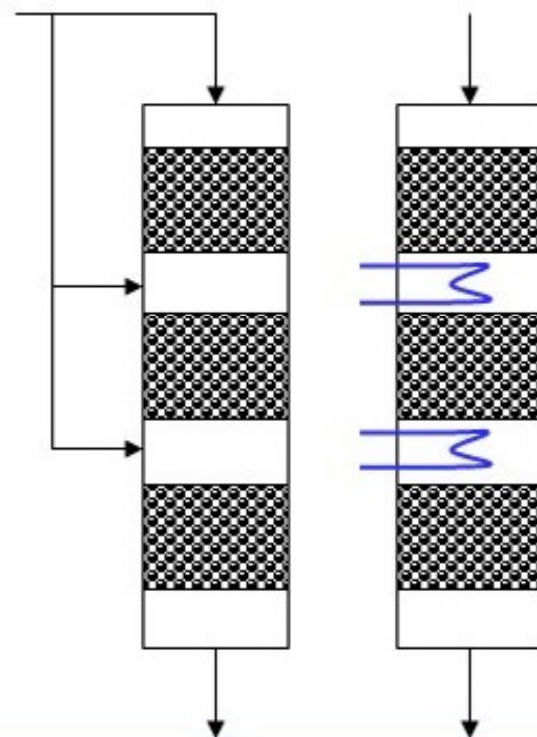
3、多段绝热式反应器

目的：耐热催化剂，可逆放热、吸热反应

间接冷却——器内，器外

直接冷激——冷原料，惰性物料

优化段数：不大于6 段



4、放大方法

数学模型放大—要求已知反应动力学

拟均相，一维，平推流模型

$$T, C = f(Z)$$

经验放大 { 动力学分析，影响因素
工程因素分析—**线速度**

放大时考虑问题：

- A. 等线速度放大
- B. 线速度对反应的影响
- C. 线速度不灵敏区域

绝热式固定床反应器的操作

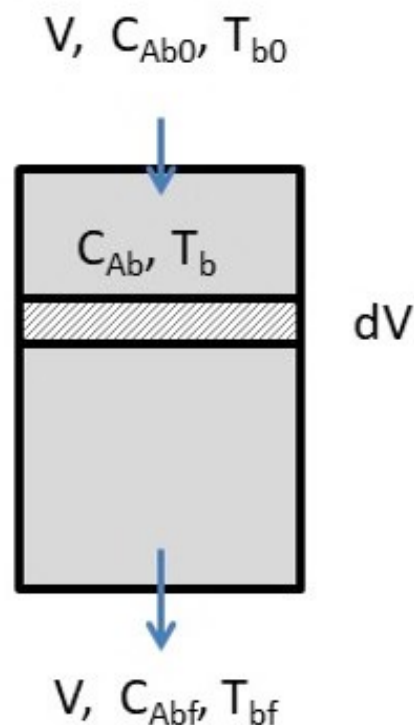
绝热 { (1) 与外界无热交换
(2) 反应热完全由反应物系自身吸收

物料衡算: $-v dC_b = R dV$

热量衡算: $v \rho C_p dT_b = (-\Delta H) R dV$

$$dT_b = -\frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} dC_b$$

$$\Rightarrow T_b - T_{b0} = \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} (C_{b0} - C_b)$$



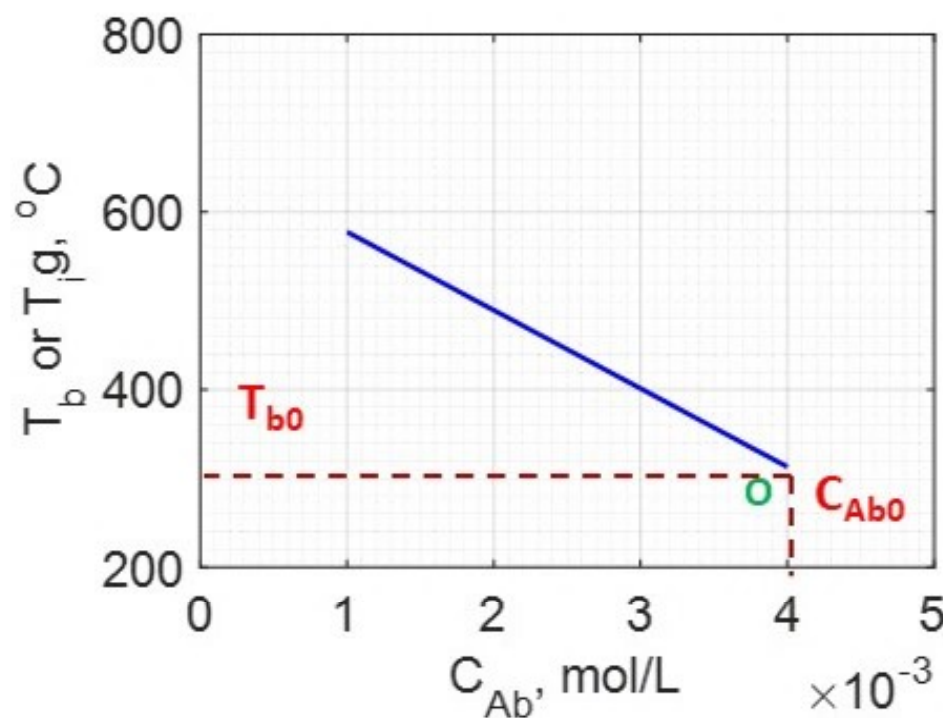
$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H) C_{b0}}{\rho C_p}$$

绝热床适用于 $\Delta T_{ad} < 200^\circ\text{C}$

绝热式固定床反应器的操作

在绝热反应器中任一截面上的流体温度与其浓度之间的关系，在 $T \sim C$ 图上为一直线，其起点为反应器的进口状态 (T_{b0}, C_{b0}) ，**斜率**等于 $(-\Delta T_{ad} / C_{b0})$ 。该直线是表示绝热反应器内流体状态的轨线，也称**绝热反应器的操作线**。

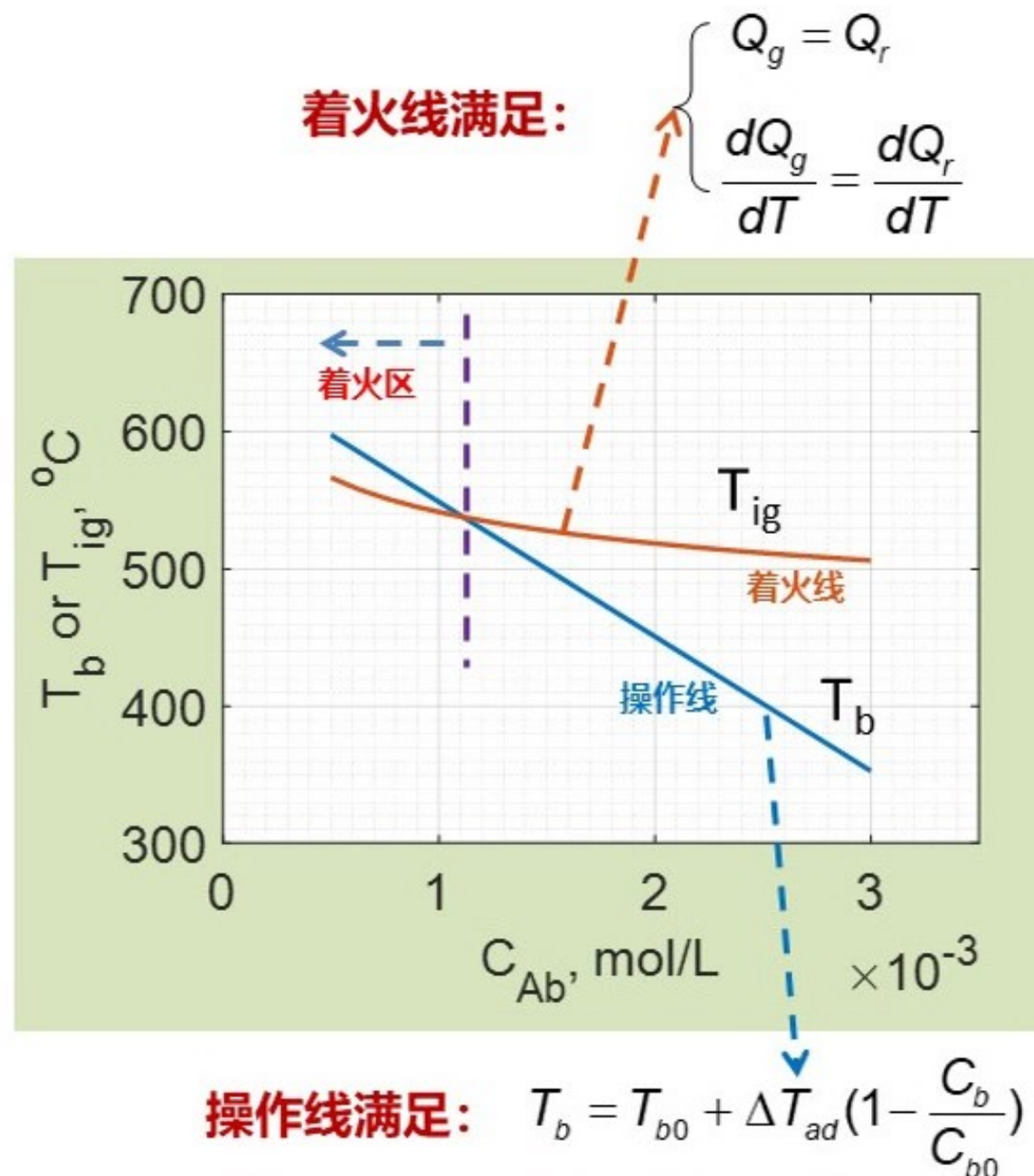
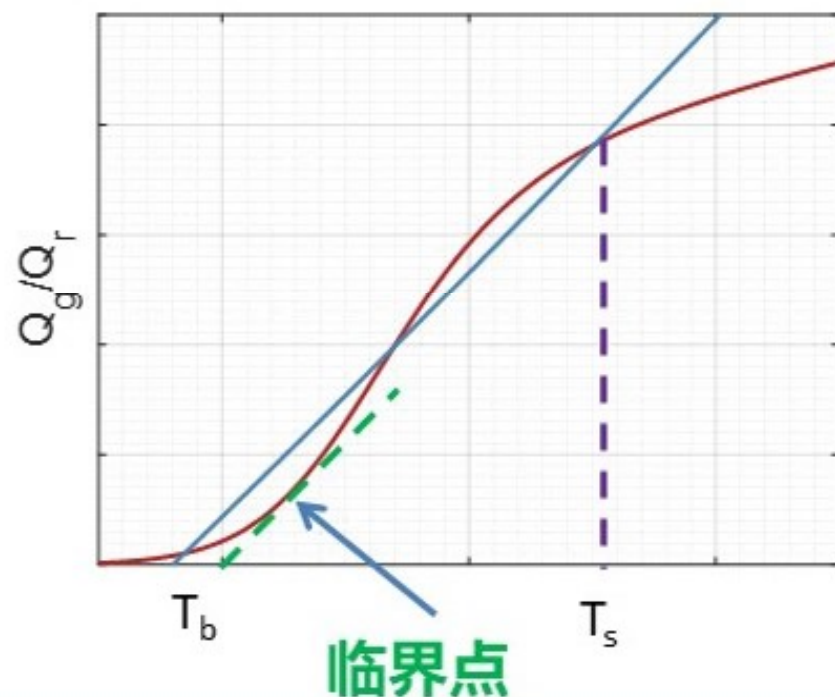
$$T_b = T_{b0} + \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{C_b}{C_{b0}}\right)$$



$$\text{斜率} = -\frac{\Delta T_{ad}}{C_{b0}} = -\frac{(-\Delta H)}{\rho C_p}$$

绝热式固定床反应器的操作

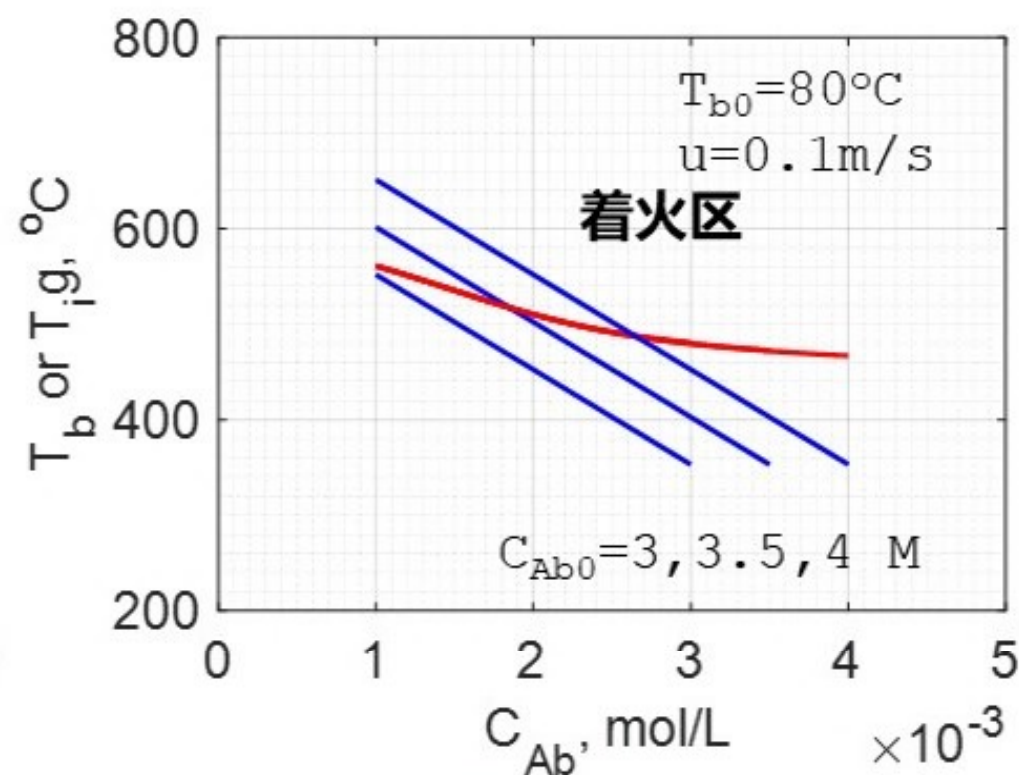
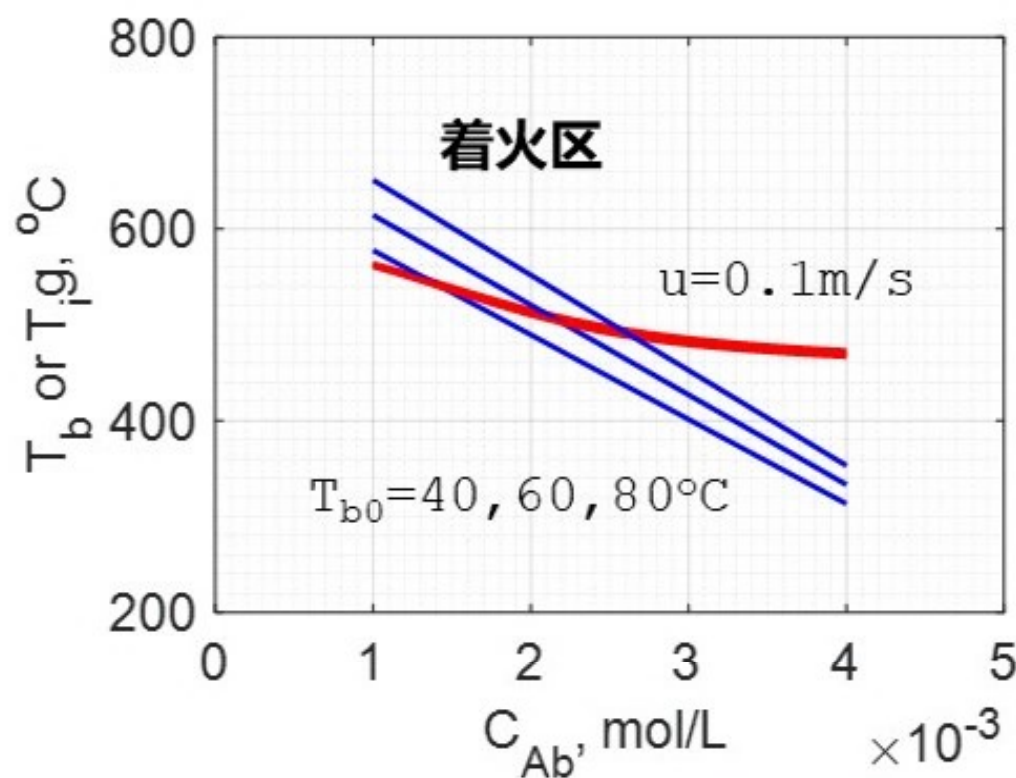
假设一绝热反应器从图中的○点开始操作，如操作线与临界着火线并不相交，表示该反应器内不会出现着火现象，反应始终在下操作点进行。



绝热式固定床反应器的操作

$$T_b \uparrow \Rightarrow T_{ig} \downarrow$$

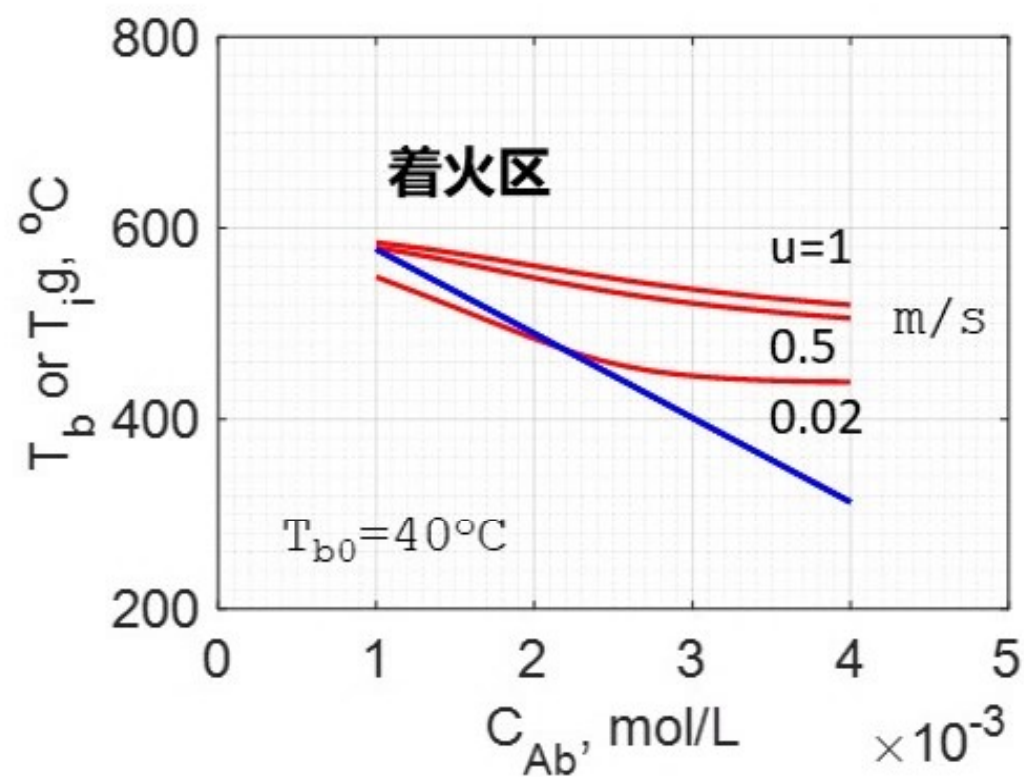
$$C_b \uparrow \Rightarrow T_{ig} \downarrow$$



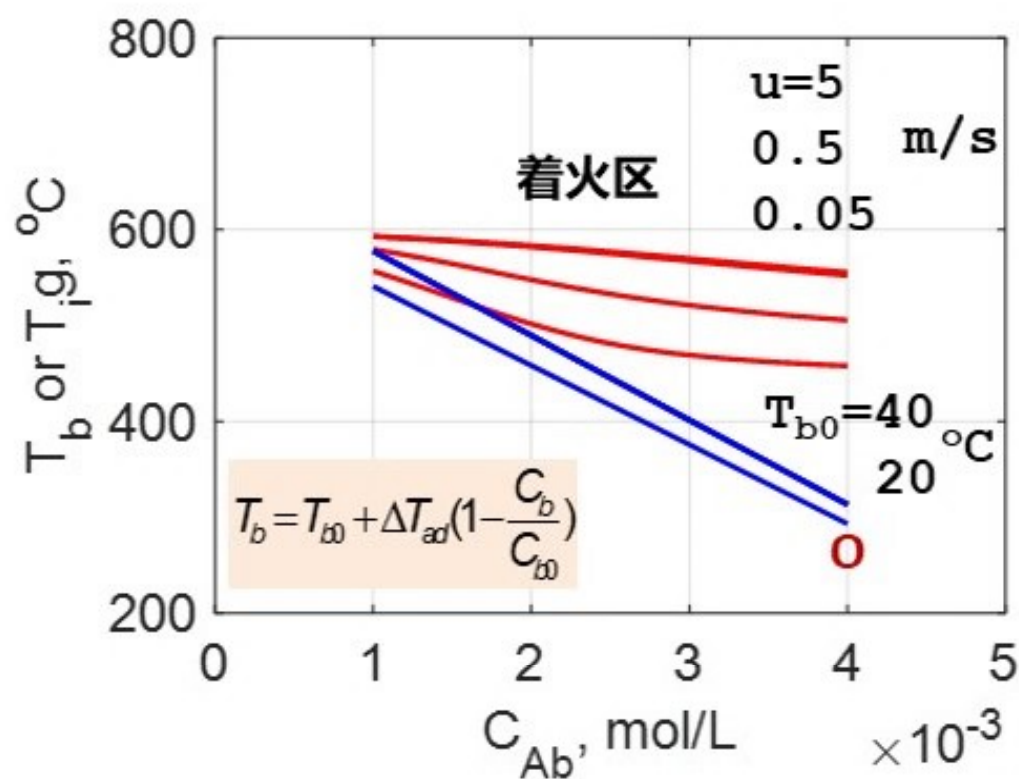
$$T_b = T_{b0} + \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{C_b}{C_{b0}}\right)$$

绝热式固定床反应器的操作

$$u \uparrow \Rightarrow h \uparrow \Rightarrow T_{ig} \uparrow$$



绝热式固定床反应器的操作



床层着火的影响因素:

- (1) 反应热 $(-\Delta H)$
- (2) 物性 $\rho C_p, k_g, h$
- (3) 进口温度 T_{b0} , 浓度 C_{b0}
- (4) 线速度 u

$\Delta T_{ad} \uparrow$

或 $T_{b0} \uparrow$

或 $C_{b0} \uparrow$

或 $u \downarrow$

热反馈与整体稳定性

局部稳定性:

颗粒催化剂的稳定性，固定床反应器传热稳定性问题是局限于单个催化剂的颗粒或是反应器中的一个微元，因此分别称为颗粒稳定性或微元的稳定性问题，属于局部稳定性问题。

整体稳定性:

对整体反应器而言，属于整体的热稳定性问题。
前提—**热反馈作用**的存在。

热反馈:

沿反应器轴向存在一个反向的热传递过程。

引起热反馈因素:

返混

催化剂颗粒的导热作用

流体的导热

反应器管壁的热传导等


热反馈与整体稳定性

局部的不稳定状态对反应器的操作状态影响:

假设反应器中**没有返混**现象存在，连续流动反应器中，一旦某一局部发生“飞温”，这部分流体将依次流向下游，最终离开反应器，反应器回复到原来操作状态。

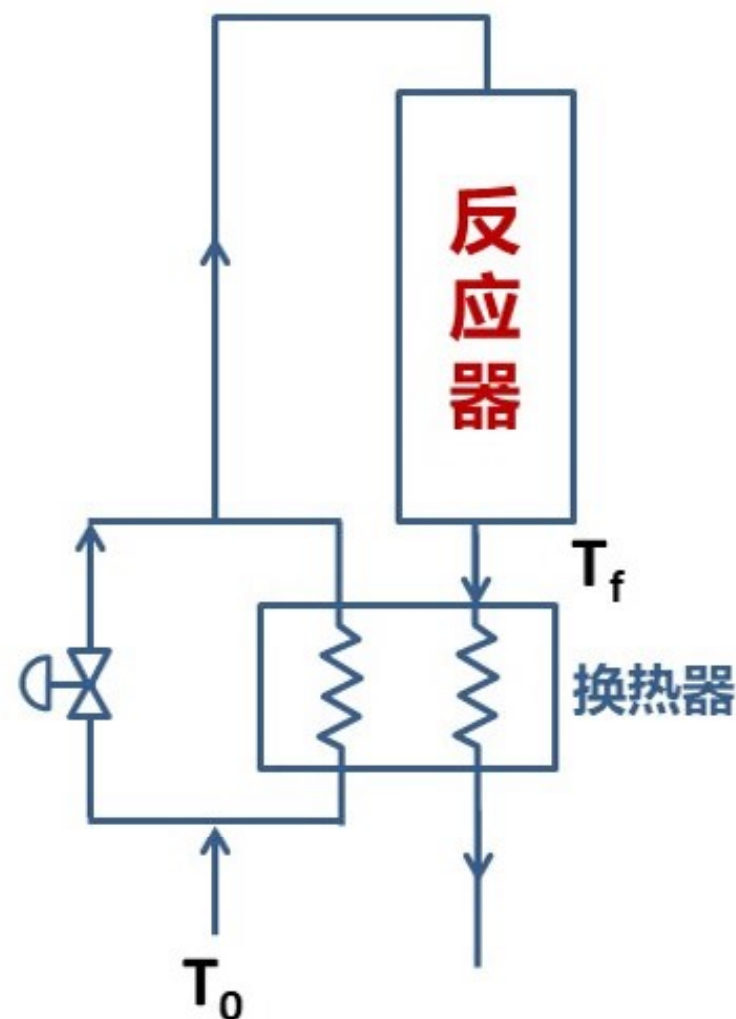
假如**存在热反馈**，热反馈的速率足够大，就能使某一局部不稳定造成的“飞温”后果逆向传至上游，从而可能导致整个反应器的“飞温”，出现反应器的整体热稳定性问题。

自热式固定床反应器的整体稳定性

$$T_0 \rightarrow T_f \Rightarrow T_0$$


本质—热反馈

- 引起 “着火” 或 “熄火”
- 操作控制要求高
- 适用于放热量和预热量相当的系统



自热式固定床反应器的整体稳定性

