层的温度分布，所得結果与实驗值基本上一致。

朱葆琳　王学松

（中国科学院石油研究所）

1957年2月7日

文中所用符号

D_p'＝填充物与球体具有相同表面面积的球徑(L)，

Dt ＝管徑(L)，h_w＝管壁薄膜傳热系数($H/L^2\theta d$)，

K ＝流体的导热系数($H/L\theta d$)，

K_e ＝有效导热系数($H/L\theta d$)，

L ＝管长或填充床層高度(L)，

R_e ＝修正 Reynold 准数$=\frac{D_p'G}{\mu}$，無因次，

L＝长度，M＝質量，H＝热量，θ＝时間，

d＝溫度，G＝流体質量速度，μ＝流体粘度($M/L\theta$)。

〔1〕 A. P. Colburn, I. E. C., **23**, 910 (1931).

〔2〕 M. Leva, I. E. C., **39**, No. 7, 857 (1947).

〔3〕 M. Leva, I. E. C., **40**, No. 3, 415 (1948).

〔4〕 M. Leva, I. E. C., **40**, No. 3, 747 (1948).

〔5〕 朱葆琳、游文泉，中国科学院石油研究所研究报告与資料，第2号 (1956).

〔6〕 朱葆琳、游文泉，同上，第6号 (1956).

〔7〕 J. O. Hougen & E. L. Piret, C. E. P., **47**, No. 6, 295 (1951).

〔8〕 D. F. Molino & J. O. Hougen, C. E. P., **48**, No. 3, 147 (1952).

〔9〕 C. A. Coberly & W. R. Marshall, C. E. P., **47**, No. 6, 141 (1951).

〔10〕 D. C. Bunnel & J. M. Smith, I. E. C., **41**, No. 9, 1977 (1949).

〔11〕 J. M. Campbell & R. L. Huntington, Pet. Ref., **31**, No. 2, 123 (1952).

〔12〕 М. Э. Аэров и Н. Н. Умник, Ж. Т. Ф., XXI, вып1., 1351 (1951).

〔13〕 前田四郎，化学机械，**13**, 79 (1949).

〔14〕 D. A. Plautz & H. F. Johnstone, A. I. Ch. E., **1**, No. 2, 193 (1955).

〔15〕 J. H. Quinton & J. A. Storrow, Chem. Eng. Science, **5**, No. 6, 245 (1956).

〔16〕 W. B. Argo & J. M. Smith, C. E. P., **49**, No. 8, 443 (1953).

固定床接触反应器的溫度分布与濃度分布

近代化学工業广泛地采用了催化加工过程。对于热效应不大或者溫度选擇性不高的化学反应，一般皆采用絕热式反应器，計算这种反应器的縱向溫度和濃度分布是沒有什么困难的。但是对某些热效应較大与溫度选擇性較高的反应过程来說，反应器內必須具有換热設备，計算这种反应器的縱向和徑向的溫度分布与濃度分布是很困难的，因为在反应器內同时进行着傳热、傳質和化学反应三个过程，这些过程又是相互联系、相互抑制的。对于这样复杂的問題过去一直求諸于試驗，但是应該注意到固定床接触反应器的操作經常是很稳定的，有許多反应可以維持数年之久而沒有显著变化，这說明反应器內傳热、傳質和化学反应等过程虽然复杂，而它們之間却存在着一定的規律。

在稳定状态下，流体流过具有內部放热或吸热的非均相系統，傳热的关系可以取無限小的单元体积进行微量的热平衡：

对气相：

$$\mathrm{div}(\vec{UC}_p\rho T)=\mathrm{div}(K\mathrm{grad}T)+h_v(T_s-T)\cdots\cdots(1)$$

对固相：

$$h_v(T_s-T)=\mathrm{div}(K_s\,\mathrm{grad}\,T_s)+\gamma\Delta H\cdots\cdots(2)$$

(1)＋(2)：

$$\mathrm{div}(\vec{UC}_p\rho T)=\mathrm{div}(K\mathrm{grad}T)+\mathrm{div}(K_s\,\mathrm{grad}\,T_s)+\gamma\Delta H\cdots\cdots(3)$$

(3) 式应用于圓柱形反应管，經过簡化又可写成：

$$C_pG\frac{\partial T}{\partial x}=Ke\left(\frac{\partial^2T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\gamma\Delta H\cdots\cdots(4)$$

(4) 式的边界条件为：

$$\left.\begin{array}{ll} x=0 & T=T_0 \\ r=0 & \dfrac{\partial T}{\partial r}=0 \\ r=r_0 & -Ke\dfrac{\partial T}{\partial r}=h_w(T_{r_0}-T_w)\end{array}\right\}\quad(5)$$

同理，通过微量物料平衡，圓柱型反应管的傳質关系可以写成

$$u\frac{\partial c}{\partial x}=E_t\left(\frac{\partial^2c}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right)+\gamma\cdots\cdots(6)$$

化学反应速率γ是溫度与作用物濃度的函数，即

$$\gamma=bf(c)e^{-\frac{E}{RT}}\cdots\cdots(7)$$

床層的有效导热系数K_e，系K, K_s, K_{series}, K_r之和，其值可参見前文[1]。但由填充換热器測得的K_e应用于反应器必須加以校正，因为在反应器內，化学反应主要在催化剂上进行，催化剂的溫度恒較周圍气体为高（放热的情况），因此，热量不能通过催化剂顆粒来傳遞，即K_{series}已不再發揮作用，所以K_e应用于反应器需要减去K_{series}。

丁普生[2]，Topper[3]不考虑傳質，并假設$\gamma\cdot\Delta H=q_0$及$\gamma\cdot\Delta H=q_0+aT$，解(4)式求得

$$\frac{T-T_w}{T_0-T_w}=\sum_{n=1}^{\infty}\left\{1+\frac{q_0r_0^2}{K_e\lambda_n^2(T_w-T_0)}\right\}\frac{2J_1(\lambda_n)J_0\left(\lambda_n\frac{r}{r_0}\right)}{\lambda_n[J_0^2(\lambda_n)+J_1^2(\lambda_n)]}\exp\left(-\lambda_n^2\frac{K_eX}{C_pGr_0^2}\right)+\frac{q_0r_0^2}{(T_0-T_w)4K_e}\left[1+\frac{2K_e}{h_wr_0}-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]\cdots\cdots(8)$$

$$\frac{T-T_\omega}{T_0-T_\omega}=\frac{\left(T_\omega+\frac{q_0}{a}\right)}{(T_0-T_\omega)}\left\{\frac{J_0\left(r\sqrt{\frac{a}{K_e}}\right)}{\left[J_0\left(r_0\sqrt{\frac{a}{K_e}}\right)-\frac{K_e}{h_\omega}\sqrt{\frac{a}{K_e}}J_1\left(r_0\sqrt{\frac{a}{K_e}}\right)\right]}-1\right\}$$

$$-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\left\{T_\omega\left(S-\frac{a}{C_pG}\right)-t_0S-\frac{q_0}{C_pG}\right\}2J_1(\lambda_n)}{(T_0-T_\omega)S\lambda_nJ[_0^2(\lambda_n)+J_1^2(\lambda_n)]}$$

$$J_0\left(\frac{r}{r_0}\lambda_n\right)\exp(-S_nX)\cdots\cdots(9)$$

若$\gamma\cdot\Delta H=A\cdot e^{-\frac{E}{RT}}$，即一般零次反应的关系式，(4)式的解可应用 Grossman[3]圖解法求得。

Wilhelm[5], Grossman[4], Hougen[6], Smith[7-9] 等不考虑床層的傳質关系，应用电模拟法和 Grossman 圖解法求得 (4) (7) 二式的解。Wilhelm 等首先采用电模拟法来解决反应器的温度分布問題，但是他們低估了 (1) (3)二式中 div(Kgrad T)的作用，把它忽略不計，因此得到的联立微分方程式是：

$$C_pG\frac{\partial T}{\partial X}+h_v(T_s-T)=0\cdots\cdots(10)$$

$$\text{div}\,(K_s\text{grad}\,T_s)=\gamma\cdot\Delta H+C_pG\frac{\partial T}{\partial X}\cdots\cdots(11)$$

与此相反，本文認为当有流体流过反应床層的情况下，K 远較 K_s 重要，尤其在高綫速下，K_s 与 K 对比，反使 K_s 可以忽略不計。此外 Wilhelm 等所用的电模型是根据上述联立微分方程式建立的，而作者采用的是直接模拟法，主要根据物理現象的相似。

Baron[10]假設傳質与傳热的 P_e 准数一样，即 (4) (6) 式中 $E_t=\frac{K_e}{C_p\rho}$，提出一种圖解法，考虑到床層的傳質、傳热和化学反应。

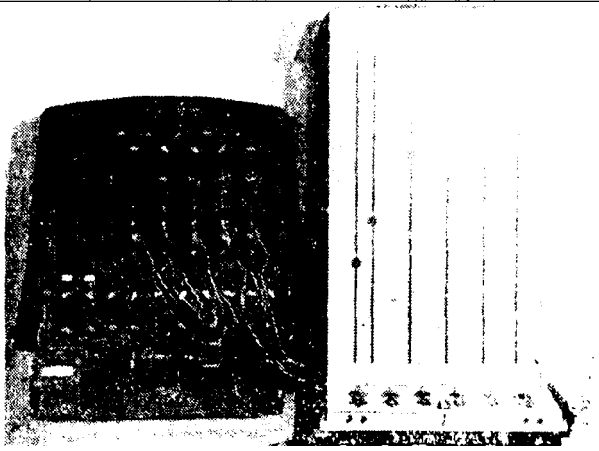


圖 1　直流电模拟装置

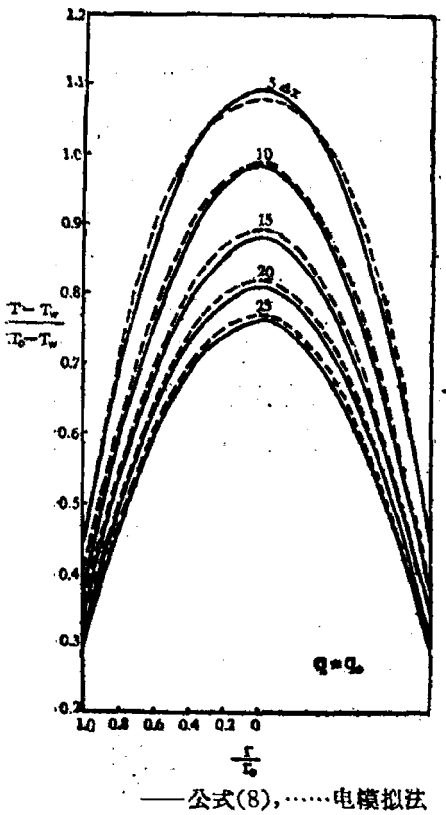
作者首先用直流电模拟法（参見圖 1）解决下列三种情况：

(A)　$\gamma\cdot\Delta H=q_0$　　即式(8)。

(Б)　$\gamma\cdot\Delta H=q_0+aT$　即式(9)。

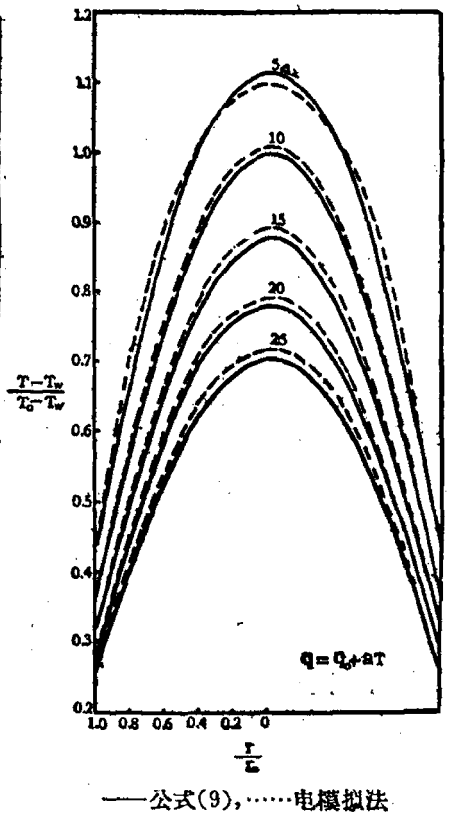
(B)　$\gamma\cdot\Delta H=Ae^{-\frac{E}{RT}}$

(A) (Б) 所获得的結果与丁普生等的理論解进行了比較，見圖 2 和圖 3。(B) 所获得的結果見圖 4。



——公式(8)，……电模拟法

圖 2　电模拟法与公式(8)結果比較



——公式(9)，……电模拟法

圖 3　电模拟法与公式(9)結果比較

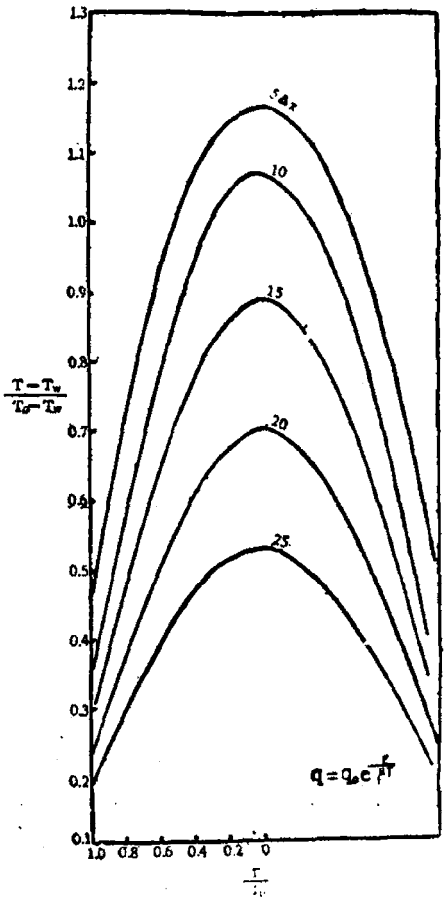
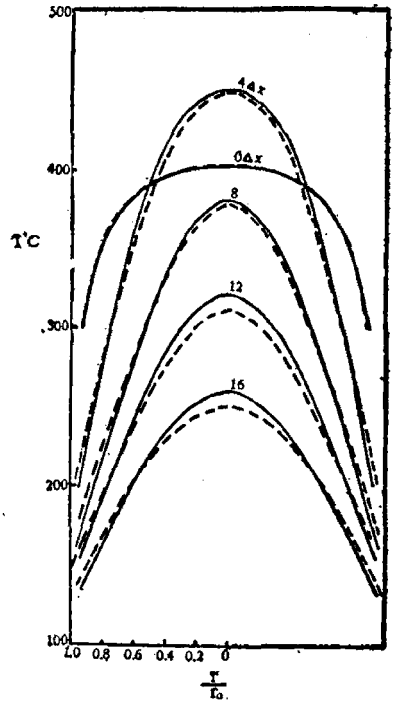


圖 4　电模拟法試驗結果

最后，作者应用了 Wilhelm 的填充床層傳質数据[11]，前文[1]的傳热数据，Smith等[8]的 SO_2 氧化成 SO_3 的反应动力学数据，用直流电模拟法求出床層的



——Smith 数据，……电模拟法

圖 5　电模拟法与 Smith 实驗数据比較

各处徑向的温度分布和濃度分布所得数据与Smith[9]測定結果的比較見圖 5。由以上的結果来看，电模拟解、理論解和实驗值基本上是符合的。这里要指出，理論解和圖解应用的范圍是有限制的，而在放大的情况下直接实驗測定是有困难的，因此用电模拟法来求固定床接触反应器的温度分布和濃度分布是一个很好的办法。

朱葆琳　王学松

（中国科学院石油研究所）

1957 年 2 月 7 日

文内所用符号

L=长度，M=質量，H=热量，θ=时間，d=温度，

A, b=常数，a=常数($H/\theta L^2 d$)，C=作用物濃度(M/L^3)，

C_p=流体定压比热($H/M\cdot d$)，D_p=催化剂直徑(L)，

E=活化能，E_t=有效扩散系数(L^2/θ)，

e=自然对数=2.7……，

G=流体質量速度($M/L^2\theta$)，ΔH=反应热(H/M)，

h_p=填充物表面容量傳热系数($H/L^3\theta d$)，

h_w=管壁薄膜傳热系数($H/L^2\theta d$)，

$K=K_c+K_f$=气相导热系数($H/L\theta d$)，

K_c=流体分子导热系数($H/L\theta d$)，

K_e=床層有效导热系数($H/L\theta d$)，

K_f=流体对流导热系数($H/L\theta d$)，

K_r=輻射导热系数($H/L\theta d$)，

K_s=固相导热系数($H/L\theta d$)，

K_{series}=串联导热系数($H/L\theta d$)，

q_0=化学反应速率为常数时的放热量($H/\theta L^3$)，

R=气体常数，r=徑向座标(L)，r_0=管徑(L)，

S=轉換因子，T=温度(d)，T_0=床層进口温度(d)，

T_{r_0}=管半徑r_0处的温度(d)，T_s=固相温度(d)，

T_ω=床層夹套温度(d)，u=流体直綫速度(L/θ)，

X=縱向座标(L)，J_0=零阶貝塞尔函数，

J_1=一阶貝塞尔函数，

$P_e=\dfrac{D_p u}{E_t}=\dfrac{D_p C_p G}{K_e}$=Peclet 准数，

ρ=流体密度(M/L^3)，γ=化学反应速率($M/\theta L^3$)，

$\lambda_n=i\sqrt{\dfrac{SC_pG}{K_e}}r_0$。

〔1〕朱葆琳、王学松，填充床層热的傳导——床層的温度分布，科学通报，1957年第6期，178 頁.

〔2〕丁善生，Heat Transfer in Packed Beds, I. E. C., **47**, No. 11, 2293 (1955).

〔3〕L. Topper, Heat Transfer in Cylinders with Heat Generation, A. I. Ch. E., **1**, No. 4, 463 (1955).

〔4〕L. M. Grossman, The Calculation of Temperature Distribution in Catalytic Converters, Trans, Am. Inst. Chem. Engs., Vol XLII, 535 (1946).

〔5〕R. H. Wilhelm, W. C. Johnson, Reaction Rate, Heat Transfer, and Temperature Distribution in Fixed Bed Catalytic Converters, C. E. P., **44**, No. 2, 105 (1948).

〔6〕O. A. Hougen & K. M. Watson, Chemical Process Principles, John Wiley (1947), part III, P-1033.

〔7〕R. E. Hall & J. M. Smith, Design of Gas-Solid Catalytic Reactors, C. E. P., **45**, No. 4, 459 (1949).

〔8〕R. W. Olson & J. M. Smith, Catalytic Oxidation of Sulfer Dioxide, C. E. P., **46**, No. 12, 614 (1950).

〔9〕H. B. Irvin & J. M. Smith, Design of Fixed Bed Catalytic Reactors, **47**, No. 6, 287 (1951).

〔10〕T. Baron, Generalized Graphical Method for the Design of Fixed Bed Catalytic Reactors, C. E. P., **48**, No. 3, 118 (1952).

〔11〕R. H. Wilhelm & R. A. Bernard, Turbulent Diffusion in Fixed Beds of Packed Solids, C. E. P., **46**, No. 5, 244 (1950).