



ОСНОВЫ РАСЧЕТА РЕАКТОРОВ

Взаимодействие газообразных реагентов на поверхности твердого катализатора состоит из следующих стадий:

- 1) подвод реагентов из потока газа к поверхности катализатора конвективной диффузией
- 2) перенос реагентов внутри пор катализатора молекулярной диффузией
- 3) адсорбция реагентов на поверхности катализатора
- 4) химическая реакция на поверхности катализатора
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора
- 6) перенос продуктов реакции внутри пор катализатора к его поверхности молекулярной диффузией
- 7) отвод продуктов реакции от поверхности катализатора в поток газа конвективной диффузией.

При осуществлении различных химических процессов роль каждой стадии различна. Даже при осуществлении одной и той же реакции, но при различных температурах возможно протекание реакции в условиях, когда процесс лимитируют различные стадии.

Наиболее медленная стадия процесса является лимитирующей.

На область протекания реакции оказывает также влияние отложение кокса.

Пример: при крекинге в движущемся слое катализатора реакция вначале протекает во внешнедиффузионной области с высокой скоростью, затем по мере отложения кокса на внешней поверхности частиц катализатора реакция переходит во внутридиффузионную область и, наконец, по мере отложения кокса в порах катализатора реакция переходит в кинетическую область.

- Если скорость диффузии (стадии 1; 2; 6 и 7) гораздо меньше скорости химической реакции (стадия 4), то общая скорость процесса будет определяться скоростью диффузии, т. е. химический процесс идет в диффузионной области.
- Если, наоборот, скорость химической реакции гораздо меньше скорости диффузии, то общая скорость процесса будет определяться скоростью химической реакции, т. е. химический процесс идет в кинетической области.

При осуществлении процесса в диффузионной области его могут лимитировать:

- стадии 1 и 7, когда процесс идет во внешней диффузионной области
- стадии 2 и 6, когда процесс идет во внутренней диффузионной области.

Процессы адсорбции (стадии 3 и 5) проходят быстро и не лимитируют скорости химического процесса.

Наиболее часто скорость химического превращения лимитируется скоростью химической реакции или скоростью подвода реагентов к поверхности катализатора, когда реакция завершается на поверхности катализатора

При установившемся каталитическом процессе количество подводимого диффузией вещества в единицу времени (W_D) равно количеству вещества, вступающего в химическую реакцию (W_X),

т. е. скорости этих процессов равны между собой и, соответственно, равны общей скорости химического превращения $W_{\text{общ}}$:

$$W_D = W_X = W_{\text{общ}} \quad (1)$$

Рассмотрим соотношение скоростей химической реакции и диффузии на примере необратимой реакции первого порядка.

При этом $W_d = k_d(C_g - C_p)$; $W_x = kC_c$; $W_{\text{общ}} = k_{\text{общ}}C_g$.

Где

C_g - концентрация реагента в потоке газа,

C_c — концентрацию реагента на поверхности катализатора.

С учетом равенства (1) получаем :

$$k_d(C_g - C_p) = kC_p = k_{\text{общ}}C_g$$

Или систему уравнений: $k_d(C_g - C_p) = kC_p$;

$$k_d(C_g - C_c) = k_{\text{общ}}C_g,$$

$$\longrightarrow 1/k_{\text{общ}} = (1/k_d) + (1/k).$$

Т.о., общее сопротивление при химическом превращении складывается из диффузионного сопротивления и сопротивления протеканию химической реакции.

- Если $k_d < k$, то $1/k_{\text{общ}} \sim 1/k_d$ или $k_{\text{общ}} \sim k_d$ и реакция протекает в диффузионной области.
- Если же $k_d \gg k$, то $1/k_{\text{общ}} \sim 1/k$ или $k_{\text{общ}} \sim k$ и реакция протекает в кинетической области.

В том случае, когда селективность процесса не зависит от температуры для интенсификации процесса можно применять более высокую температуру.

При увеличении температуры возрастают скорости диффузии и химической реакции, но скорость химической реакции растет быстрее, чем скорость диффузии, поэтому один и тот же химический процесс при различных температурах может идти в различных областях:

- при низких — в кинетической области,
- при высоких — в диффузионной.

Большинство промышленных процессов, таких как дегидрирование этилбензола в стирол, дегидрирование бутилена в дивинил и т. д., проходит в кинетической области.

Примерами процессов, идущих в диффузионной области, являются окисление метилового спирта в формальдегид, окисление изопропанола в ацетон и т.д.

Область протекания реакции можно определить по

- 1) температурному коэффициенту
- 2) кажущемуся порядку реакции
- 3) зависимости суммарной скорости реакции от гидродинамики.

Определение области протекания реакции по температурному коэффициенту.

Зависимость константы химической реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k_T = k_0 \exp [-E/(RT)]$$

а температурный коэффициент:

$$K = k_1 / k_2 = \exp \{[-E/(RT_1)] + [E/(RT_2)]\}.$$

При увеличений температуры реакции на 10 °С скорость реакции, а следовательно, и температурный коэффициент увеличиваются в 2—3 раза.

Меньшее значение относится к высоким температурам,

Большее — к низким температурам проведения контактного процесса.

Скорость же диффузии в соответствии с уравнением

$$D_2 = D_1 (T_2/T_1)^{1,5-2,0}$$

при повышении температуры на 10°C увеличивается примерно в 1,3раза.

Поэтому численное значение температурного коэффициента позволяет судить об области протекания реакции.

Определение области протекания реакции по кажущемуся порядку реакции

В кинетическом уравнении реакции

$dC/d\tau = -kC^n$ - показатель степени при концентрации, соответствующий порядку реакции, может иметь различное значение тогда как для процесса диффузии $n = 1$.

Т.о., если $n > 1$, то определяющей стадией является химическая реакция и процесс идет в кинетической области.

если $n = 1$, то это или реакция первого порядка, или химический процесс, идущий в диффузионной области.

Определение области протекания реакции по зависимости суммарной скорости реакции от гидродинамики

Скорость химической реакции не зависит от гидродинамики, а скорость диффузии зависит от нее, поэтому из уравнения очевидно,

$$dC/d\tau = ARe^n$$

что

если $n = 0$, то процесс идет в кинетической области,

если $n > 0$, то в диффузионной или в переходной области.

Помимо области протекания реакции при расчете контактных аппаратов необходимо учитывать, например, следующие факторы:

- большой тепловой эффект и зависимость скорости реакции от температуры;
 - наличие побочных реакций;
 - изменение объема реагентов ;
- и т. д.

Многообразие факторов, влияющих на реакцию, обуславливает и многообразие методов расчета контактных аппаратов.

Рассмотрим простейшие и вместе с тем важнейшие
из них.

Расчет контактных аппаратов на основе удельной производительности катализатора.

Удельной производительностью катализатора $q_{\text{КАТ}}$ [в $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$] -называется объем газов или паров, пропускаемых за 1 ч через один объем катализатора.

Объем газов приведен к нормальным условиям ($P = 0,1 \text{ МПа}$, $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$),

$q_{\text{КАТ}}$ имеет размерность $(\text{ед. времени})^{-1}$, т. е. она обратно пропорциональна времени контакта газов с катализатором.

Пользование величиной $q_{\text{КАТ}}$ удобно в случае сложных процессов (например, процессов нефтепереработки, когда в реакторы подаются сложные смеси углеводородов).

При этом одновременно протекает множество реакций и описать кинетику процесса не удастся, а изменения объема и температуры реагентов в ходе реакции неизвестны.

Поэтому ход процесса и приходится характеризовать удельной производительностью катализатора по объему исходной газовой смеси.

Кривая зависимости выхода целевого продукта от удельной производительности проходит через максимум, т. е. имеется оптимальная удельная производительность, при которой достигается максимальный выход.

Так как степень превращения при $q_{\text{КАТ}}^{\text{ОПТ}}$ известна, то по уравнению $q_{\text{КАТ}}^{\text{ОПТ}} = V_{\text{ЧАС}} / V_{\text{КАТ}}$ при известном значении объемного расхода $V_{\text{ЧАС}}$ нетрудно найти - *объем катализатора $V_{\text{КАТ}}$ при заданной производительности по целевому продукту.*

При известном объеме катализатора нетрудно определить площадь сечения и высоту слоя катализатора.

Так как скорость реагентов влияет только на ход реакций, идущих в диффузионной области, а большинство реакций проходит в кинетической области, то выбор площади сечения и высоты слоя является произвольным.

Определяющим фактором при этом могут быть

- давление процесса,
- гидравлическое сопротивление слоя,
- номенклатура выпускаемых аппаратов и т. д.

Этот метод наиболее часто применяется для расчета аппаратов шахтного типа.

Расчет адиабатических реакторов для реакций, протекающих в кинетической области.

В основе расчета может быть определение времени контакта, с помощью которого объем катализатора $V_{\text{кат}}$ находят по уравнению

$$W_{\text{час}} \tau = V_{\text{кат}}$$

В реакторах адиабатического типа отсутствует теплообмен через стенку аппарата, поэтому температура реагентов по мере прохождения слоя катализатора изменяется.

С изменением температуры меняется и скорость реакции. Температурный интервал большинства реакций составляет $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е.

$$t_{\text{раб}} = t_{\text{опт}} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Если для этого интервала определить эффективную температуру, т. е. температуру, при которой в изотермических условиях достигается такая же степень превращения, что и в адиабатических условиях, то по этой температуре время реакции находится решением уравнения кинетики:

$$dx/d\tau = kf(x) \quad (2)$$

Если данные для расчета эффективной температуры отсутствуют, то интегрировать уравнение кинетики нельзя, так как k зависит от температуры.

В этом случае определяют конечную температуру смеси по уравнению:

$$t_K = t_H + (C * q / c_p)(x_K - x_H) \quad (3)$$

где C — концентрация реагирующего компонента;
 q — тепловой эффект реакции;
 c_p — удельная теплоемкость смеси реагентов.

Ввиду малости изменения температуры ($\Delta t = 50^\circ \text{C}$) экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры $k = k_0 \exp[-E/(RT)]$ может быть заменена линейной:

$$k = a + b \cdot t \quad (4)$$

Постоянные a и b можно легко найти из системы уравнений:

$$k_1 = a + b \cdot t_1'$$

$$k_2 = a + b \cdot t_2'$$

для чего необходимо знать k при двух различных температурах.

Подставляя уравнение (3) в (4), получаем

$$k = a + b \cdot t_H + b (C \cdot q / C_p) (x_K - x_H).$$

Используя значение k в уравнении кинетики и интегрируя его, определяем время реакции при заданной величине x_K .

Расчет адиабатических реакторов для реакций, протекающих в диффузионной области.

Так как определяющей является диффузионная стадия, расчет аппарата ведется по критериальным уравнениям, описывающим массообмен, но модифицированным применительно к контактным химическим реакциям.

Процесс массопередачи описывается уравнением первого порядка: $dx/d\tau = k_v (1 - x)$,

где k_v — коэффициент массопередачи, отнесенный к единице объема катализатора, $ч^{-1}$.

После интегрирования находим:

$$\tau = (l/k_v) * \ln [1/(1 - x)] \text{ или } k_v = (1/\tau) \ln [1/(1 - x)].$$

Подставляя $1/\tau = V_{\text{час}}/(FH)$, получаем:

$$\mathbf{Rv = V_{\text{час}}/(FH) * \ln[1/(1-x)]} \quad (5)$$

Используя в уравнении (5) выражения $k_v = k_F \sigma_{yd}$ и $V_{час}/F = W_o$, имеем:

$$H \sigma_{yd} / \ln[1 - (1-x)] = W_o / k_F \quad (6)$$

Коэффициент массопередачи k_F может быть найден по критериальным уравнениям:

- $Nu = 0,725 Re^{0,4} Pr^{0,33}$ — для ламинарного режима ($Re < 30$) (7)
- $Nu = 0,395 Re^{0,64} Pr^{0,33}$ — для турбулентного режима ($Re > 30$) (8)

Здесь $Nu = k_F d_{\text{Э}} / D$; $Re = W d_a h = W_o d_{\text{Э}} f(V_{CB}, \nu)$; $Pr = \nu / D$; $d_{\text{Э}} = 4 V_{CB} / \sigma_{yd}$;

D — коэффициент диффузии реагирующего компонента через слой газов, экранирующих катализатор;

ν — кинематическая вязкость.

Расчет высоты слоя катализатора складывается из определения коэффициента массопередачи k_F по уравнениям (7) и (8), а затем высоты слоя H по уравнению (6).

Расчет реакторов с теплообменной поверхностью, имеющей постоянную температуру.

В этом случае расчет выполняется аналогично расчету адиабатического реактора для реакций, идущих в кинетической области. Время реакции определяется интегрированием уравнения кинетики (2) с учетом зависимости константы скорости реакции от температуры (4).

При наличии теплоотвода через стенку на нагрев реагентов идет не вся теплота и температура реагентов становится ниже, чем в адиабатическом аппарате.

Для определения температуры реагентов напишем баланс теплоты для элемента слоя высотой dH :

$$G_{\text{час}} q dx = a F'_{\text{уд}} (t - t_{\text{СТ}}) dH + G_{\text{час}} C_p \Delta t \quad (9)$$

где

a — коэффициент теплоотдачи от реагентов к стенке, Вт/(м²·К);

$F'_{\text{уд}}$ — удельная поверхность теплоотдачи, приходящаяся на 1 м высоты слоя, м²/м;

t — средняя температура реагентов в пределах слоя высотой dH ;

Δt — повышение температуры реагентов в слое высотой dH ;

$t_{\text{СТ}}$ — температура стенки, практически равная температуре кипящего или конденсирующего теплоносителя.

Левая часть уравнения (9) обозначает количество теплоты, выделившейся в результате реакции.

Первый член правой части этого уравнения — количество теплоты, отведенной через стенку,

Второй — количество теплоты, пошедшей на нагрев реагентов.

По сравнению с количеством теплоты, отведенной через стенку, количество теплоты, идущее на нагрев реагентов, мало, поэтому, пренебрегая им, из уравнения теплового баланса получим:

$$dx/dH = aF'_{уд}(t-t_{СТ}) / G_{час} q$$

Решив это уравнение совместно с уравнением кинетики реакции, найдем температуру реагентов. Кроме того, имеем:

$$d\tau = (F / V_{\text{час}}) dH$$

$$dx / d\tau = (a + bt) f(x) \quad (10)$$

$$dx / d\tau = (V_{\text{час}} a F'_{\text{уд}} (t - t_{\text{СТ}}) / F G_{\text{час}} q$$

Отсюда с учетом $\rho V_{\text{час}} = G_{\text{час}}$ получим:

$$t = [a F'_{\text{уд}} t_{\text{СТ}} / \rho F q + a f(x)] / [a F'_{\text{уд}} / \rho F q - b f(x)]$$

Таким образом, если для адиабатического реактора температура реагентов была выражена через степень превращения x , то в данном случае она выражена не только через x , но и через a и через постоянную $t_{\text{СТ}}$

Подставляя это значение температуры в кинетическое уравнение (10), после интегрирования определим время реакции τ .

Расчет реактора с теплообменной поверхностью, имеющей переменную температуру

При отводе или подводе теплоты движущимся теплоносителем рассмотрим наиболее благоприятный случай прямоточного движения теплоносителя.

Изменение температуры теплоносителя из уравнения теплового баланса, если пренебречь теплотой, идущей на нагрев реагентов, можно представить как:

$$t_T = t_T^H + [G_{\text{час}} C / (G_T c_T)] \quad (11)$$

● где

t_T t_T^H — температура теплоносителя при степени превращения реагентов x и начальная температура теплоносителя, соответственно.

Тепловой баланс для элемента слоя высотой dH имеет вид $G_{\text{час}} Cq dx = KF'_{\text{уд}}(t - t_T) dH$.

При подстановке значения t_T из уравнения (11) получаем:

$$dx/dH = [KF'_{\text{уд}}(t - t^H_T) / G_{\text{час}} q] - q / (G_T c_T) \quad (12)$$

Здесь K — коэффициент теплопередачи через стенку от реагентов к теплоносителю.

Далее решение аналогично предыдущему случаю. При совместном решении уравнения (12) и уравнения кинетики реакции получаем выражение для определения температуры реагентов.

В этом выражении температура реагентов будет являться функцией степени превращения x и коэффициента теплопередачи K , а также постоянной начальной температуры реагентов t^H_T .

Выражение для температуры реагентов подставляется в уравнение кинетики. После интегрирования уравнения кинетики определяем время реакции t .

Графический метод расчета

Графический метод применяется в тех случаях, когда уравнение кинетики реакции неизвестно, но имеются кинетические кривые $x = f(t)$ при различных температурах.

Время реакции определяется графическим интегрированием уравнения $dx/dt = f(x, t)$, откуда

$$Dt = dx/f(x, t) \quad t = \int dx/f(x, t)$$

Интеграл численно равен площади, ограниченной кривой $f(x, t)$, осью абсцисс и двумя ординатами.

Для построения функции $f(x, t)$ кинетические кривые $x = f(\tau)$ (рис.1) графическим дифференцированием преобразовывают в графики $d\tau/dx = f(x)$ (рис. 2).

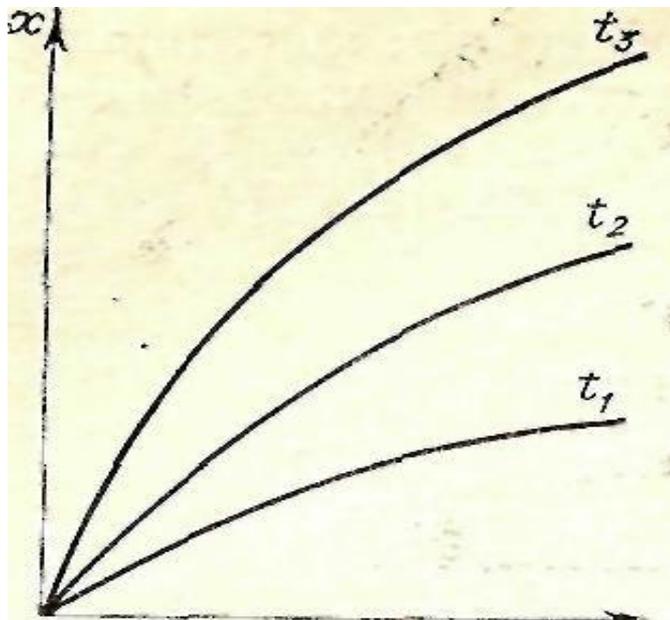


Рис. 1- Кинетические кривые

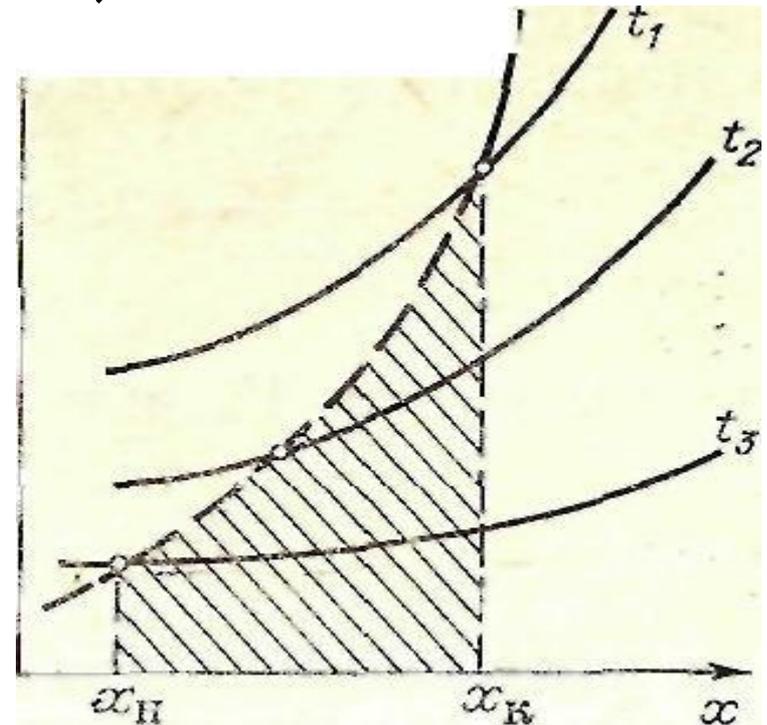


Рис. 2- Зависимость $d\tau/dx = f(x)$

Для того чтобы на полученном графике построить функцию $f(x, t)$, необходимо знать изменение температуры реагентов с изменением степени превращения x .

для изотермического режима $t = \text{const} = f(x)$

для адиабатического режима $t = t_H + (C^* q^* x / C_p)$,

т. е. температура является линейной функцией x и может быть легко рассчитана для любого значения x .

Нанося на кривые рис. 6 точки, соответствующие расчетным значениям $t = f(x)$, и проводя по этим точкам кривую, получаем $f(x, t)$.

Время реакции определяем по площади под кривой $f(x, t)$, ограниченной ординатами x_H, x_K .

Для реакции, протекающей с увеличением объема, уравнение реакции примет вид

$$dx/d\tau = f(x) (1 + \zeta x),$$

где

$\zeta = V_r / V_r^H$ — относительное увеличение объема газов при полном превращении.

Определение времени реакции при переменном объеме реагентов приводится по графику

$$(1 + \zeta x) d\tau/dx = f(x).$$

Таким образом, графический способ расчета может быть применен для изотермического или адиабатического процессов.