

Химические реакторы

A large industrial chemical plant at night, illuminated by yellow lights, with a city skyline in the background under a dark blue sky. The plant features several tall distillation columns and complex piping systems. The scene is viewed from an elevated position, possibly a walkway or platform, with a railing visible in the foreground.

Гетерогенно-каталитические химические процессы

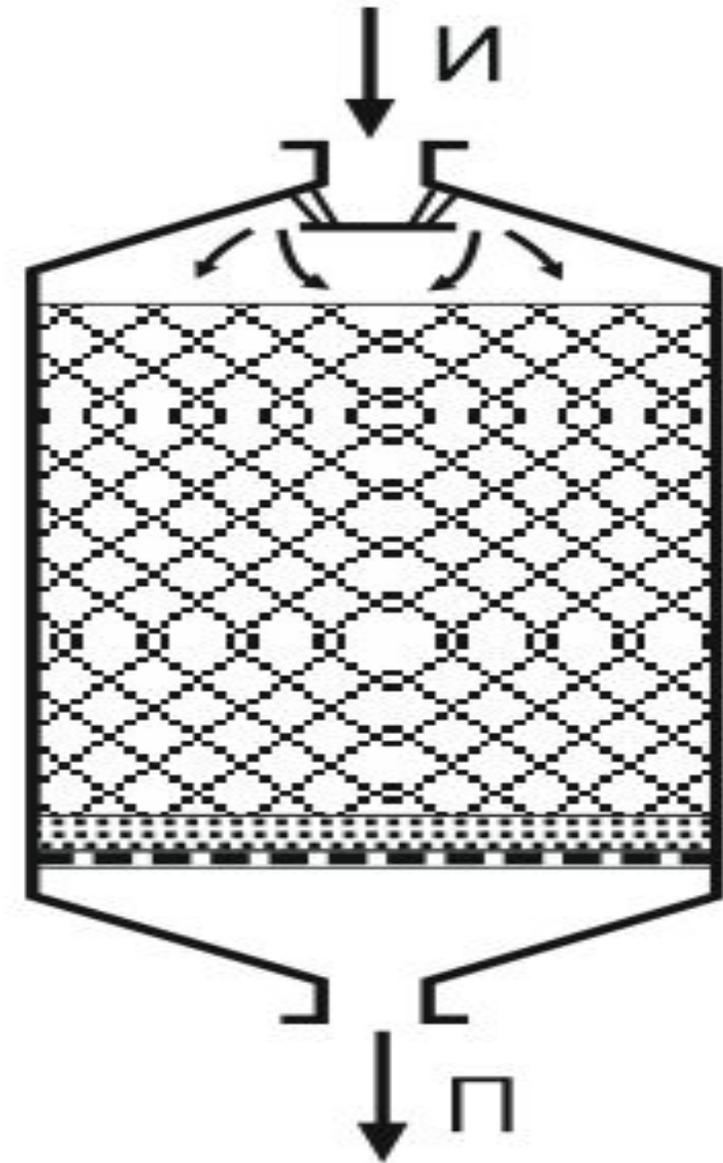
Лекция № 13

КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

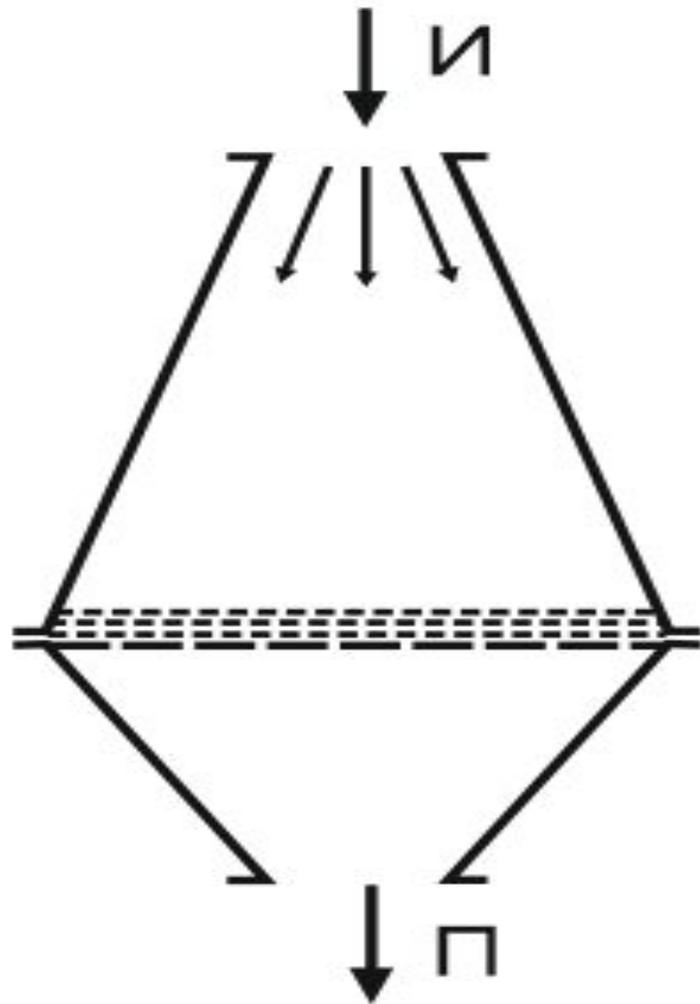
- По типу каталитической системы каталитические реакторы подразделяются на гомогенные (реагенты и катализатор находятся в одной фазе) и гетерогенные (реагенты и катализатор находятся в разных фазах).
- По тепловому режиму реактора подразделяются на два основных идеальных типа: адиабатический и изотермический.
- По структуре слоя катализатора реактора делятся на системы с неподвижным и движущимся слоем.
- По периодичности функционирования реакторы можно подразделить на реакторы непрерывного и периодического действия.
- По режиму эксплуатации реакторы могут быть стационарными и нестационарными.

Реактор с неподвижным слоем катализатора.

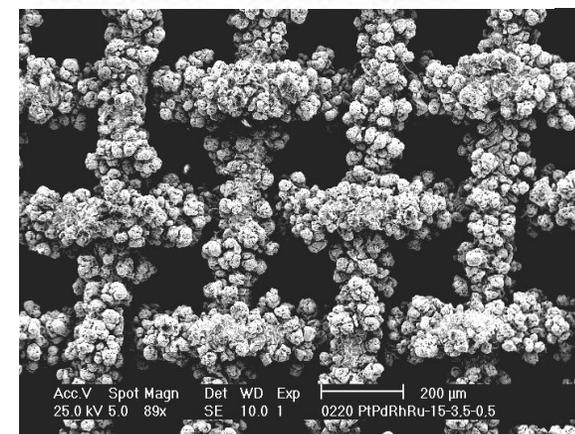
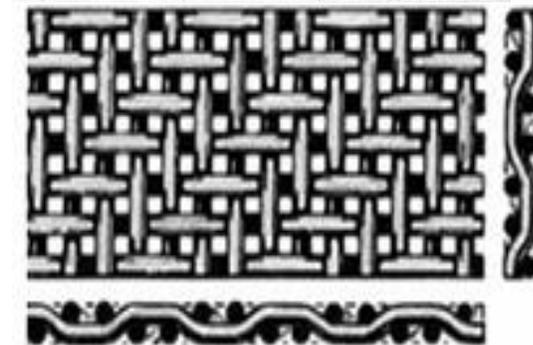
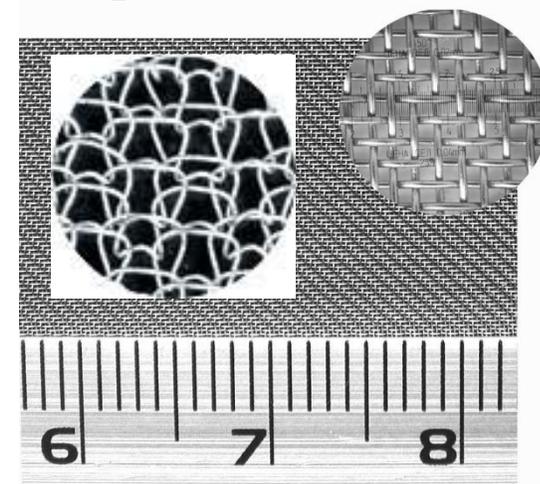
Катализатор в виде частиц различной формы (размер 3-8 мм) засыпан в аппарат «в навал». Вес катализатора может составлять несколько тонн.



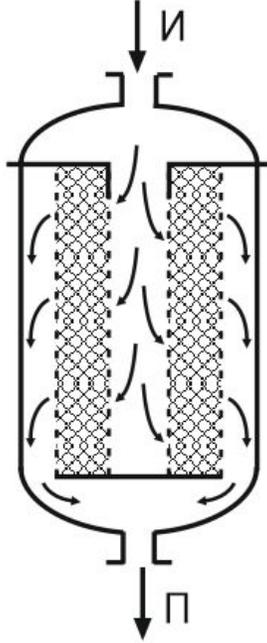
Реактор с неподвижным слоем катализатора для протекания быстрых процессов



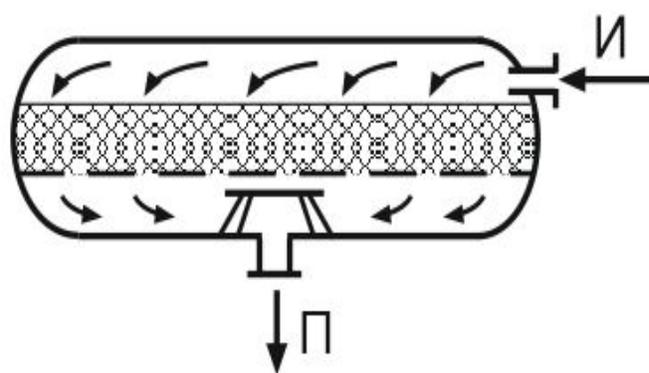
Окисления метанола в формальдегид осуществляют в слое серебряного катализатора толщиной несколько сантиметров, а окисления аммиака в производстве азотной кислоты - в слое из нескольких (10-15) платиновых сеток



Реактор с неподвижным слоем катализатора

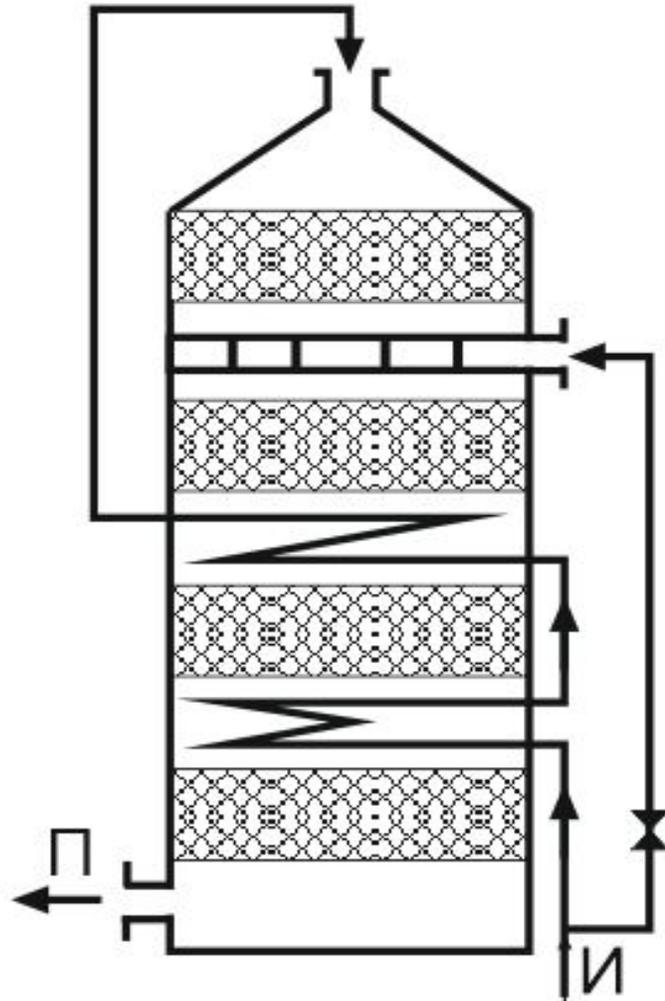


Для уменьшения гидравлического сопротивления и энергетических затрат катализатор располагают так, чтобы газ проходил в радиальном направлении через слой в виде цилиндра



Небольшая толщина и большое поперечное сечение вытянутого вдоль аппарата каталитического слоя позволяют в несколько раз уменьшить энергетические затраты по сравнению с аппаратом с аксиальным ходом газа

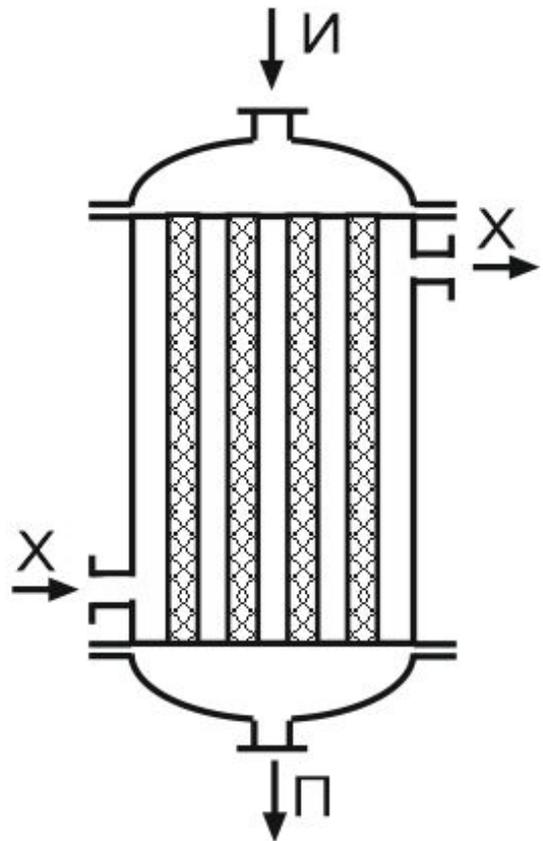
Адиабатический многослойный каталитический реактор



Теплота между слоями отводится в теплообменниках или вводом холодного газа.

Процесс в реакторе протекает адиабатически, без отвода тепла постороннему теплоносителю, но организация теплообмена между потоками внутри реактора создает необходимый температурный режим процесса.

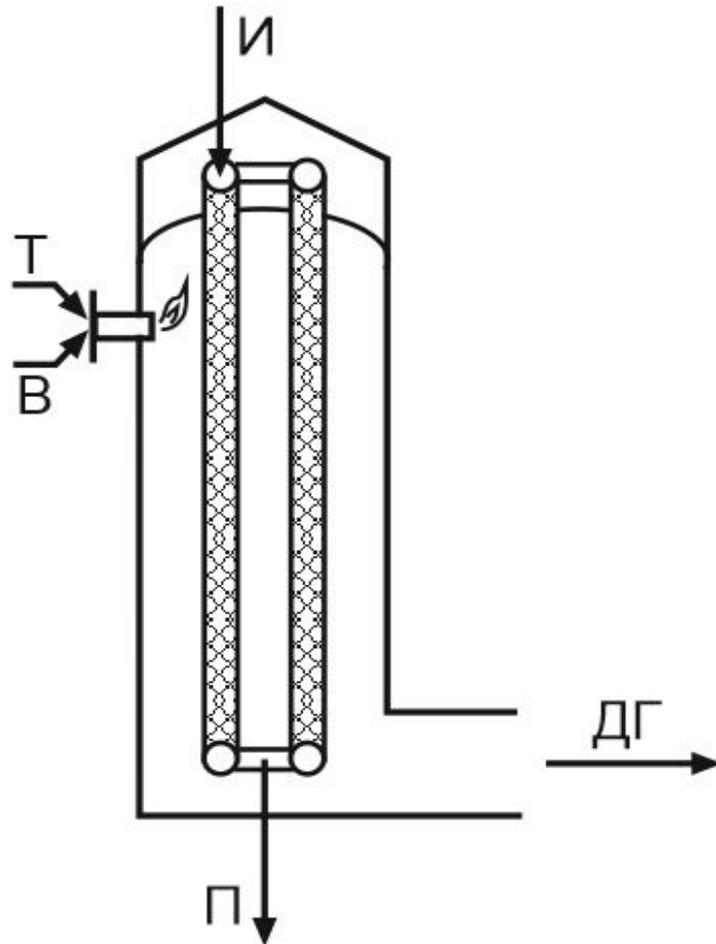
Трубчатые каталитические реакторы



Для отвода теплоты непосредственно из реакционной зоны. Реакторы по общему виду похожи на кожухотрубные теплообменники, - универсальный тип каталитического реактора. В трубки загружают катализатор, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель.

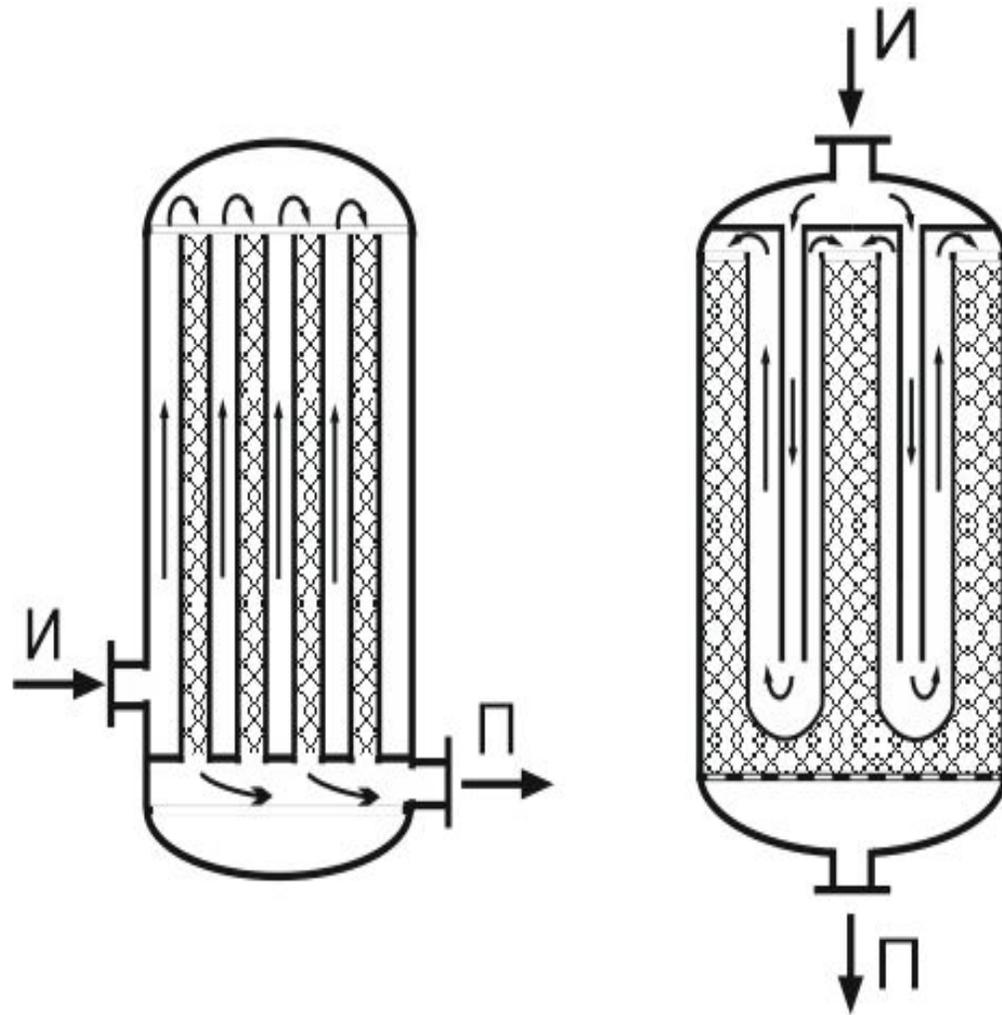
Диаметр трубок составляет 20-40 мм. Их количество зависит от производительности реактора и достигает нескольких тысяч.

Реактор с неподвижным слоем катализатора для эндотермических процессов



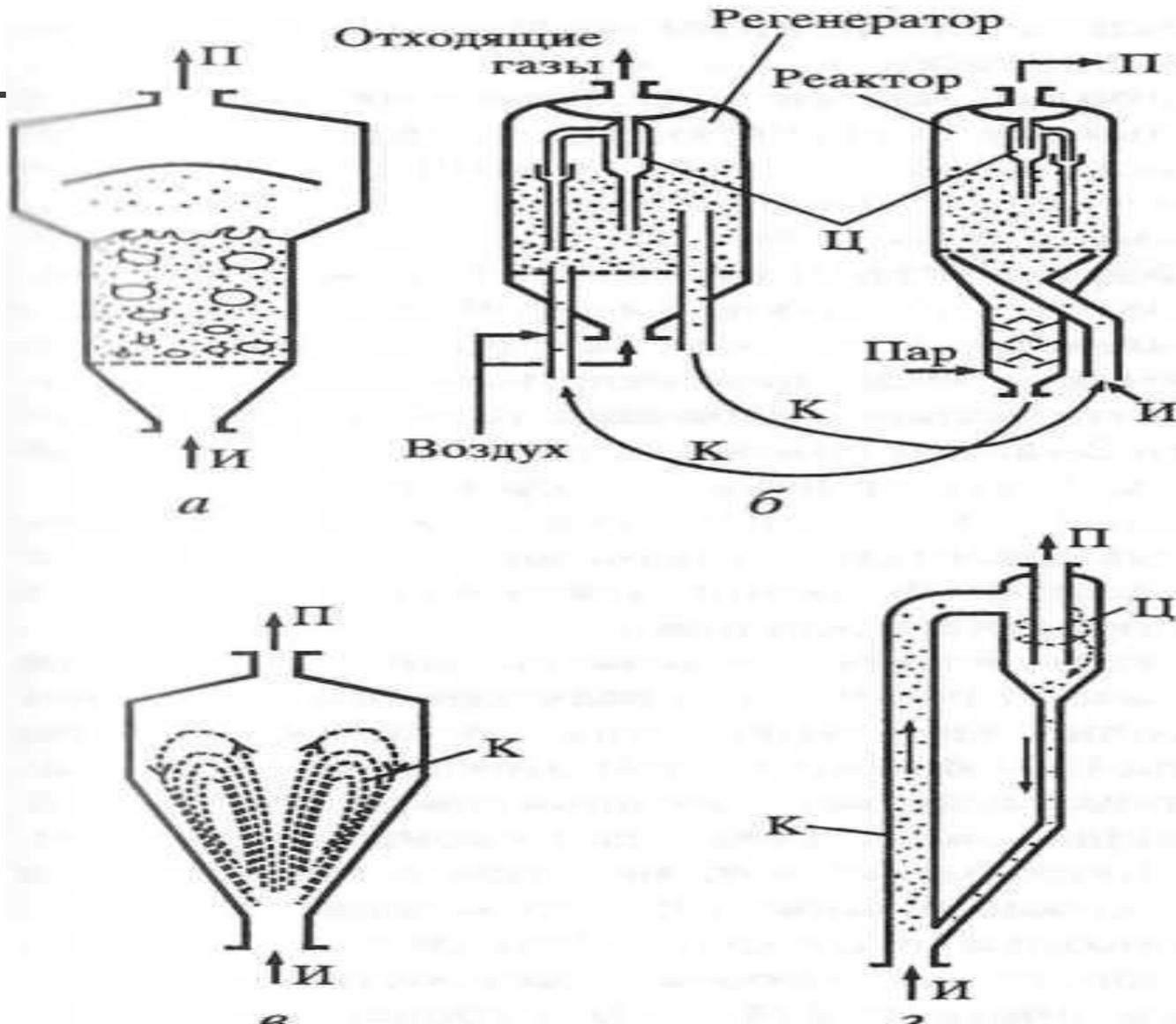
Для обеспечения теплотой эндотермических процессов используют горячие дымовые газы - дегидрирование циклогексанола в производстве капролактама, конверсия метана. Реактор похож не на кожухотрубный теплообменник, а на трубчатую печь.

Автотермические реакторы

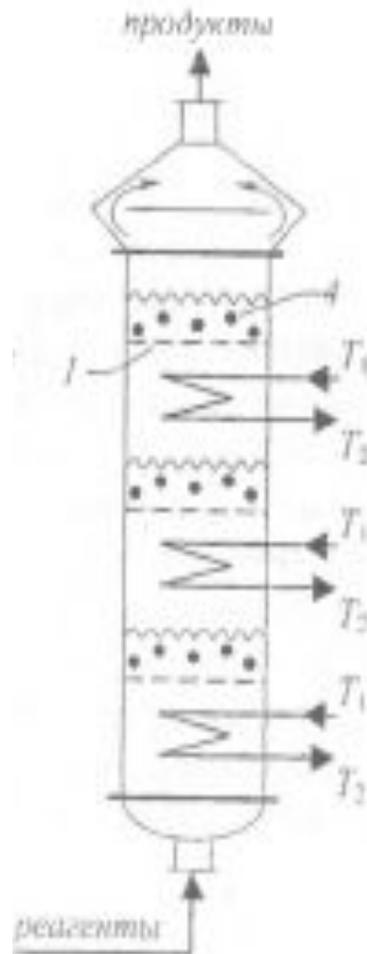


Отводить теплоту реакции из слоя катализатора можно не только посторонним теплоносителем, но и свежей реакционной смесью. В целом процесс протекает адиабатически, но организация теплообмена между потоками внутри него позволяет устанавливать нужный температурный режим для процесса.

Схемы реакторов для гетерогенно-каталитических процессов со взвешенным слоем катализатора

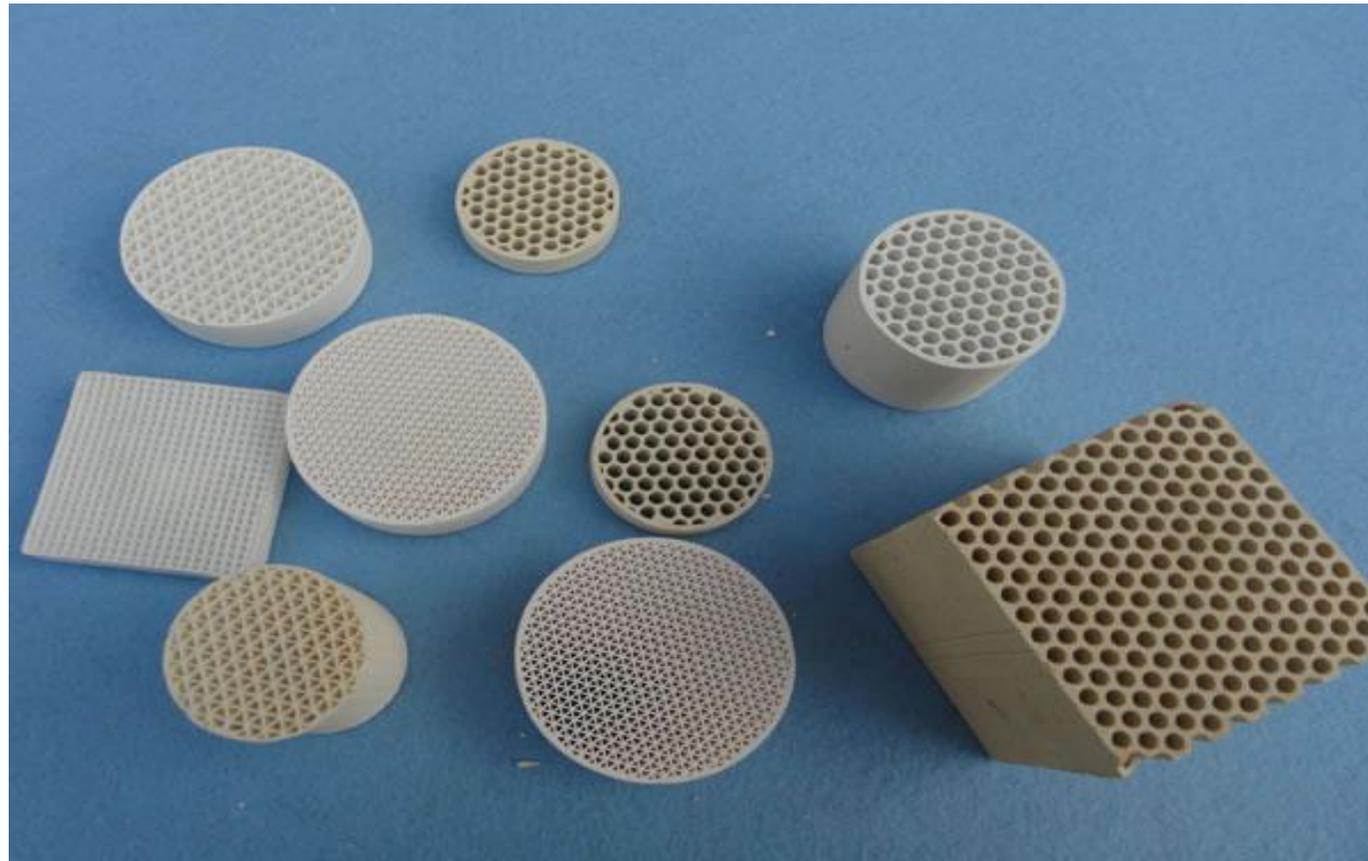


Полочный многослойный реактор с кипящими слоями катализатора



1 – реактор,
4 – взвешенный слой катализатора,
 T_1 и T_2 – температура теплоносителя на входе и выходе из реактора

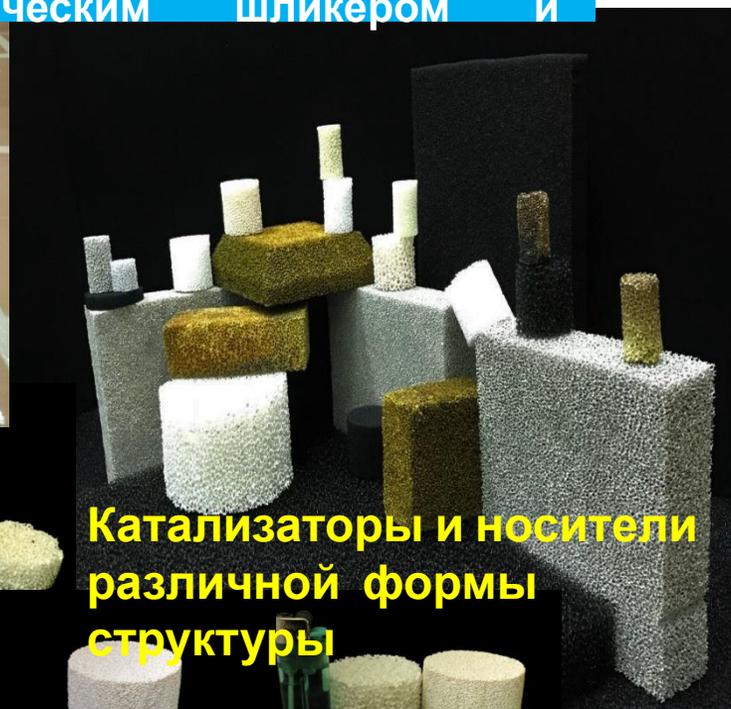
Блочные катализаторы сотовой структуры



КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ Полифункциональные контактные элементы на

основе керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ)

Метод синтеза основной матрицы – дублирование структуры полимерного прекурсора из ретикулированного пенополиуретана (ППУ) заданных геометрических размеров с плотностью пор 10-80 por после пропитки керамическим шликером и



КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА.

Анализ процесса в каталитическом реакторе:

- исследование влияния **условий процесса** (начальные концентрации реагентов – C_{i0}), величина поступающего потока (нагрузка на реактор – V_0), температуры входного потока T_0 , хладагента (для процессов с теплоотводом – $T_{\text{х}}$) или в реакторе (для изотермического процесса – T) и его **характеристик** (схема превращения и тип реакций (вид кинетических уравнений), энергия активации, тепловой эффект; для неизотермических процессов – параметры теплоотвода (коэффициенты теплопередачи, поверхность теплообмена, теплофизические свойства потока) **на показатели работы реактора** (степень превращения x , селективность S , выход продукта E , а также профили концентраций, степени превращения и температуры в реакторе, их изменение во времени.

14 - **Особенности процесса и режима** - изменение условий и свойств для достижения желаемых показателей, критические режимы (неустойчивость).

Иерархическая структура построения математической модели в химическом реакторе



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Уравнение материального баланса для выделенного элементарного объема dv_p в неподвижном слое катализатора:

$$dN/dt = \sum N_{вх} + \sum N_{ист}$$

Процесс протекает стационарно ($dN_i/dt = 0$), уравнение баланса примет вид

$$0 = V_0 C_i - V_0 (C_i + dC_i) + W_i(C, T) dv_p$$

Учитывая, что $d\tau = dv_p/V_0$, получим уравнение математической модели ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В

НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА:
$$dC_i/dt = W_i(C, T)$$

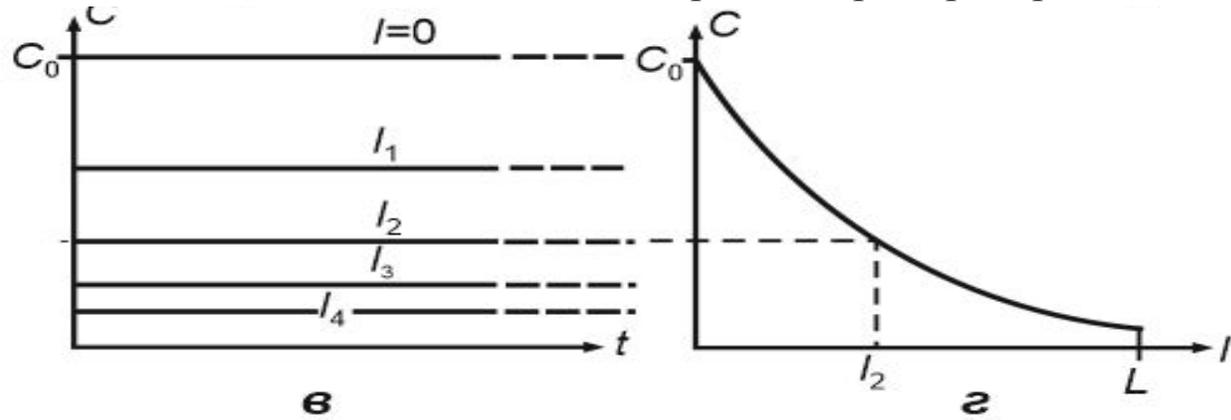
ДЛЯ ПРОСТОЙ НЕОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ ВИДА $A \rightarrow B$

$W(C) = -kC$ Математическая модель: $dC/d\tau = -kC$, при $\tau = 0$ $C = C_0$ $c_A =$

$c_{A0} \cdot \exp(-k\tau)$; $x_A = 1 - \exp(-k\tau)$

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A}$$

Так как процесс протекает стационарно концентрация C меняется по длине слоя катализатора l , которая пропорциональна τ ($l = \tau u$), но в каждом его сечении l $C(\tau) = \text{const}$ – график



Изотермический процесс в неподвижном слое катализатора для простой обратимой реакции

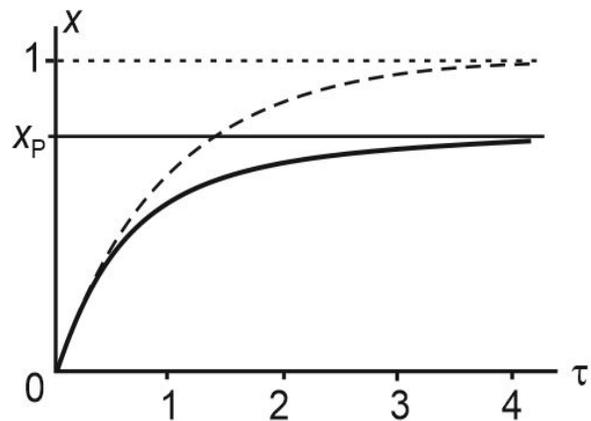
Скорость реакции $r(C) = k_1 C_A - k_2 C_R$ или через степень превращения x реагента А:
 $\frac{dx}{d\tau} = k_1(1-x) - k_2 x$, при $\tau = 0 \quad x = 0$

После проинтегрирования:
$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau} \right]$$

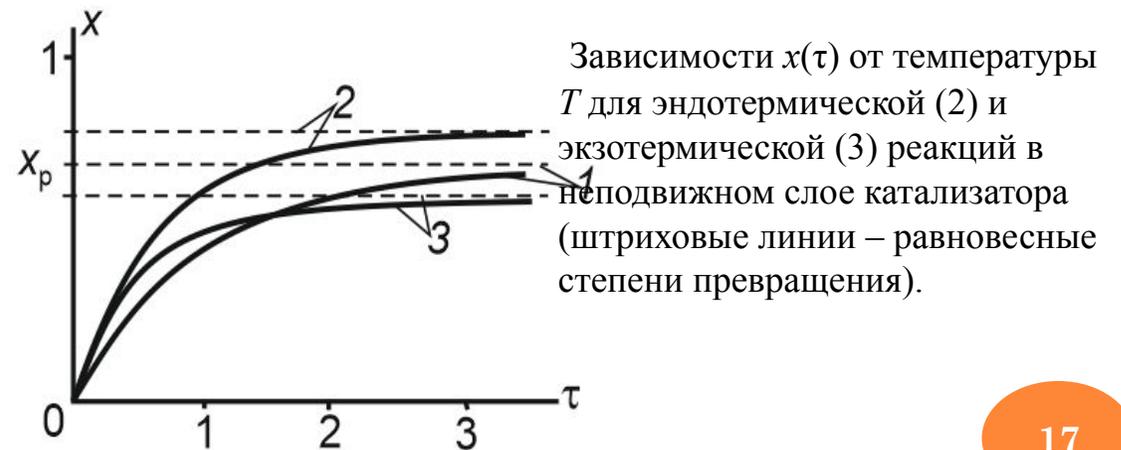
С увеличением τ степень превращения увеличивается вплоть до $x = k_1/(k_1 + k_2)$ при $\tau \rightarrow \infty$

Константа равновесия для обратимой реакции равна: $K_p = k_1/k_2$, а равновесная степень превращения $x_p = K_p/(1 + K_p)$. Отсюда предельное превращение, достигаемое в слое катализатора:

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{k_1/k_2}{1 + k_1/k_2} = \frac{K_p}{1 + K_p} \equiv x_p$$

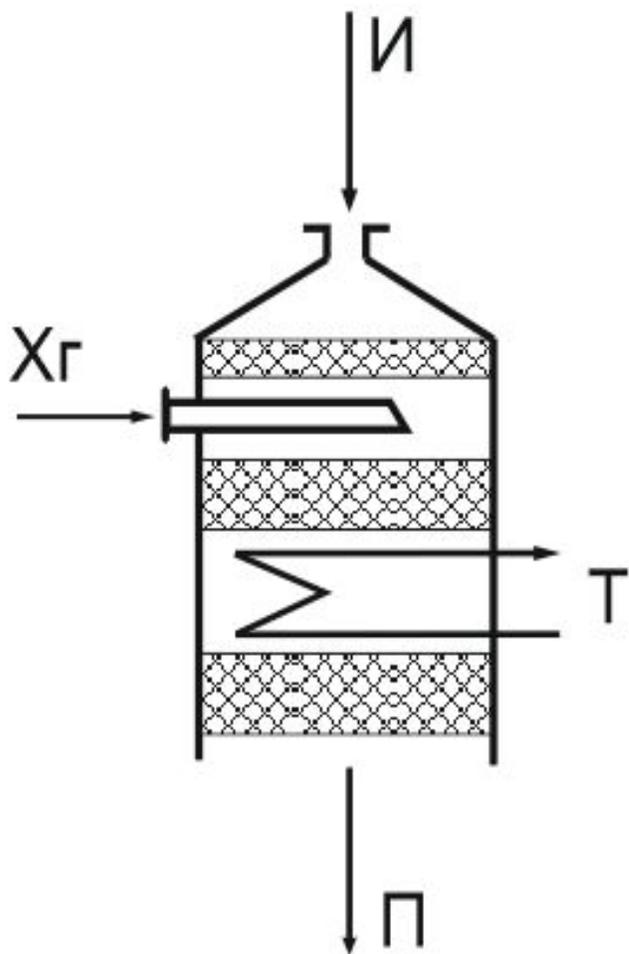


Зависимость степени превращения x от времени (τ). Пунктиром - $x(\tau)$ для необратимой реакции



Зависимости $x(\tau)$ от температуры T для эндотермической (2) и экзотермической (3) реакций в неподвижном слое катализатора (штриховые линии – равновесные степени превращения).

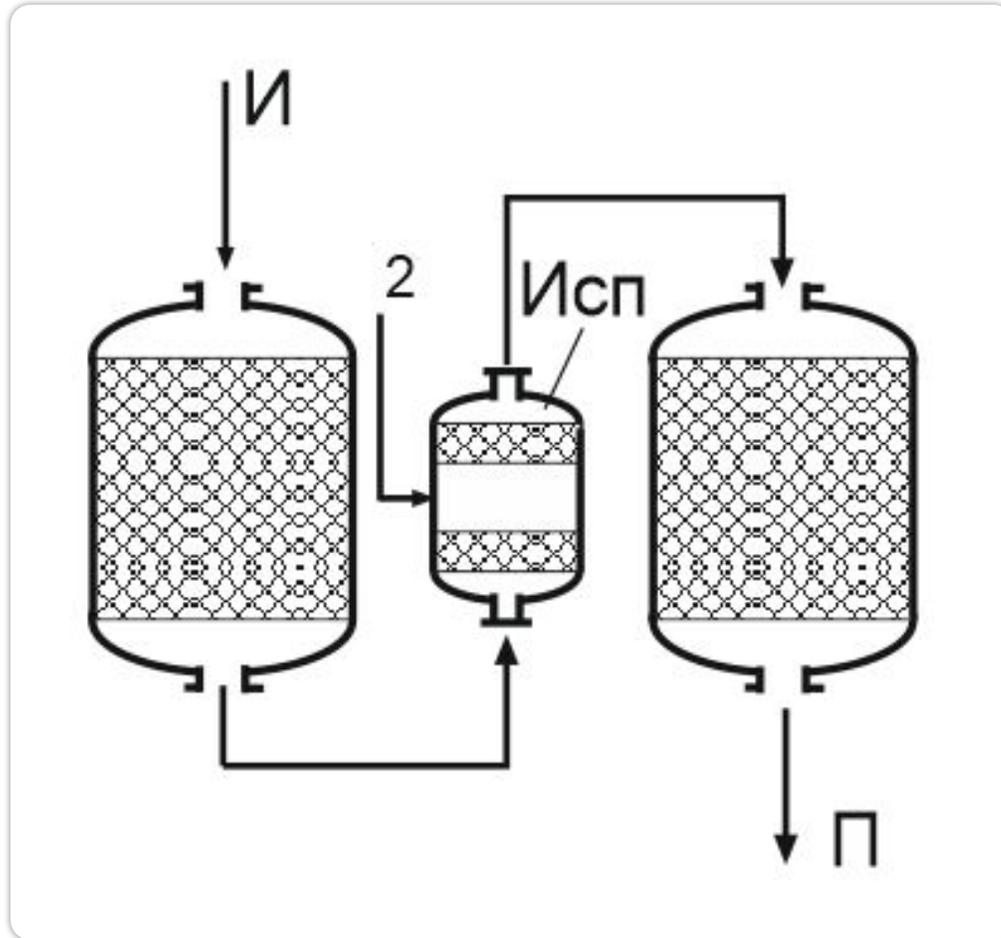
Неизотермический процесс в неподвижном слое катализатора



В однослойном реакторе движение потока близко к режиму идеального вытеснения и температура реакционной смеси меняется по мере ее продвижения – процесс в зоне реакции неизотермический.

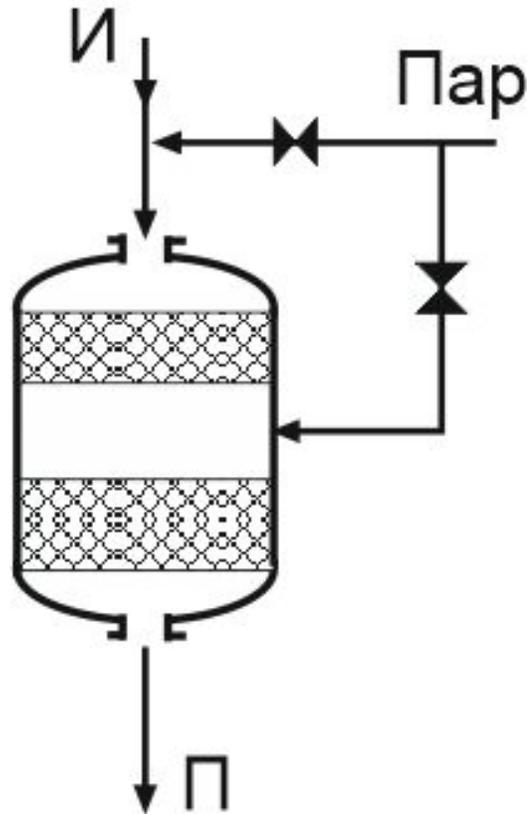
В многослойном реакторе или в последовательности реакторов теплообмен осуществляется вне реакционной зоны - между слоями (реакторами) в поверхностных теплообменниках, а также вводом холодной (горячей) реакционной смеси или ее компонентов

Неизотермический процесс в неподвижном слое катализатора



В реакторе паровой конверсии СО в производстве аммиака реакционная смесь после первого слоя охлаждается путем впрыска одного из реагентов - жидкой воды.

Неизотермический процесс в неподвижном слое катализатора



В реакторах производств мономеров синтетического каучука протекают эндотермические реакции дегидрирования (бутана, бутилена, этилбензола и др.). Как инертный разбавитель используют водяной пар. В слое катализатора температура уменьшается, и перед последующим слоем реакцию смесь нагревают путем ввода высокотемпературного острого пара.

В реакторе окисления SO_2 теплота отводится через теплообменную поверхность после второго и последующих слоев катализатора, а после первого слоя - вводом холодной реакционной смеси