

Температура в реакторе может изменяться:

- ✓ за счет протекания химической реакции (результат теплового эффекта реакции)
- ✓ за счет фазовых переходов (испарения, кристаллизации, растворения вещества)
- ✓ за счет теплообмена с окружающей средой (естественного и принудительного);

Под температурным режимом реактора подразумеваем поддержание в нем оптимальной для осуществления данной химической реакции температуры (температурного интервала)

Три варианта теплового режима реактора :

1. Адиабатический

(принудительный теплообмен с окружающей средой отсутствует)

2. Изотермический

(путем подвода или отвода тепла в реакторе поддерживается постоянная рабочая температура)

3. Политропический

(принудительно осуществляется частичный подвод или отвод тепла)

Уравнение теплового баланса реактора

Уравнение теплового баланса в общем виде

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{расход}},$$

где $Q_{\text{приход}}$ – количество тепла, поступающего в реактор в единицу времени,
 $Q_{\text{расход}}$ – количество тепла, расходуемого в реакторе в единицу времени.

Для экзотермической реакции тепло приходит в реактор с реагентами ($Q_{\text{сырье}}$) и выделяется в результате химической реакции ($Q_{\text{хим.р.}}$), соответственно:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{сырье}} + Q_{\text{хим.р.}}$$

Расход тепла происходит в результате уноса тепла с продуктами ($Q_{\text{прод.}}$), теплообмена с окружающей средой ($Q_{\text{т/об.}}$), а также «накапливается» в реакторе ($Q_{\text{накоп.}}$), соответственно:

$$Q_{\text{расход}} = Q_{\text{прод.}} + Q_{\text{т/об.}} + Q_{\text{накоп.}}$$

Исходя из равенства $Q_{\text{приход}} = Q_{\text{расход}}$ получаем:

$$Q_{\text{накоп.}} = Q_{\text{сырье}} - Q_{\text{прод.}} - Q_{\text{т/об.}} + Q_{\text{хим.р.}}$$

или

$$Q_{\text{накоп.}} = - Q_{\text{конв.}} - Q_{\text{т/об.}} + Q_{\text{хим.р.}}$$

где

$Q_{\text{конв.}} = Q_{\text{прод.}} - Q_{\text{сырье}}$ – это количество тела, выносимого из реактора
 КОНВЕКТИВНЫМ ПОТОКОМ

Дифференциальная форма уравнения теплового баланса для элементарного объема $dx dy dz$

3

$$\rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\rho \cdot C_p \cdot (W_x \frac{\partial T}{\partial x} + W_y \frac{\partial T}{\partial y} + W_z \frac{\partial T}{\partial z}) + \lambda \cdot (\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}) - F_{уд.} \cdot K \cdot \Delta T + r_A \cdot \Delta H$$

где

ρ – плотность реакционной смеси, кг/м³;

C_p – удельная теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг · К);

x, y, z – пространственные координаты;

W_x, W_y, W_z - составляющие скорости движения потока в направлении осей x, y, z ;

λ – коэффициент теплопроводности реакционной смеси, Вт/(м · К);

$F_{уд.}$ – удельная поверхность теплообмена, м²/м³;

K – коэффициент теплопередачи, кДж/(м² · ч · К) или Вт/(м² · К);

$\Delta T = T - T_{\text{теплоносителя}}$ (температура реакционной смеси и температура теплоносителя
соответственно);

r_A - скорость химической реакции, моль/(м³ · ч);

ΔH – тепловой эффект реакции, кДж/моль.

(1 Вт = 3600 Дж/час = 3,6 кДж/ч)

<p>левая часть уравнения характеризует скорость накопления тепла в объеме, для которого составляется баланс</p>	$\rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial \tau}$
<p>первое слагаемое в правой части уравнения определяет скорость конвективного переноса тепла</p>	$- \rho \cdot C_p \cdot (W_x \frac{\partial T}{\partial x} + W_y \frac{\partial T}{\partial y} + W_z \frac{\partial T}{\partial z})$
<p>второе скорость отвода тепла за счет молекулярного переноса</p>	$\lambda \cdot (\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2})$
<p>третье отвод тепла путем внешнего теплообмена</p>	$- F_{уд.} \cdot K \cdot \Delta T$
<p>четвертое скорость подвода тепла в результате химической реакции</p>	$+ r_A \cdot \Delta H$

Уравнения теплового баланса для реакторов различного типа выводятся при следующих «допущениях»:

1. для РИС-П отсутствует градиент температур, соответственно слагаемые, включающие производные по температуре по осям координат трехмерного пространства равны 0.
2. Для РИВ изменение температуры происходит только в одном направлении – по длине реактора, при этом перенос тепла за счет молекулярной теплопроводности приравнивается к 0.
3. Для РИС-Н работающего в стационарном режиме отсутствует градиент параметров во времени и в объеме аппарата, поэтому уравнение составляется для всего аппарата по конечным разностям температур на входе и выходе из аппарата.

Уравнения теплового баланса для реакторов различного типа

Реактор	Тепловой режим реактора		
	Политропический (режим частичного внешнего теплообмена)	Адиабатический (слагаемое по внешнему теплообмену равно нулю)	Изотермический ($dT = T_{\text{Вход}} - T_{\text{Выход}} = 0$)
РИС-П	$\Delta H \cdot d\alpha_A = \frac{\rho \cdot C_p}{C_{A,0}} \cdot dT + \frac{F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T}{C_{A,0}} \cdot d\tau$	$\Delta H \cdot d\alpha_A = \frac{\rho \cdot C_p}{C_{A,0}} \cdot dT$	На практике не применяется (хотя в реакторе малых размеров, например, лабораторном для исследования кинетики, легко можно организовать изотермический режим; Вопрос: за счет чего?)
РИВ	$\Delta H \cdot d\alpha_A = \frac{\rho \cdot C_p}{C_{A,0}} \cdot dT + \frac{F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T}{C_{A,0}} \cdot \frac{dl}{w}$ ($dl/d\tau = w$ – линейная скорость, м/с)	$\Delta H \cdot d\alpha_A = \frac{\rho \cdot C_p}{C_{A,0}} \cdot dT$	$\Delta H \cdot d\alpha_A = \frac{F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T}{C_{A,0}} \cdot \frac{dl}{w}$
РИС-Н	$\Delta H \cdot \alpha_A = \frac{\rho \cdot C_p}{C_{A,0}} \cdot (T_{\text{Вход}} - T_{\text{Выход}}) + \frac{F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T}{C_{A,0}}$ (градиенты параметров заменяются конечными разностями)	$\Delta H \cdot \alpha_A = \frac{\rho \cdot C_p}{C_{A,0}} \cdot (T_{\text{Вход}} - T_{\text{Выход}})$	$\Delta H \cdot \alpha_A = \frac{F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T}{C_{A,0}}$

Выбор теплового режима реактора, исходя из технологического типа химической реакции

Тип химической реакции	Критерии эффективности процесса	Температурный режим
Простая необратимая реакция	Скорость реакции (рост t увеличивает скорость реакции)	Постоянная максимально оптимальная температура или повышающийся температурный режим

Тип химической реакции	Критерии эффективности процесса	Температурный режим
Простая обратимая эндотермическая реакция с любым тепловым эффектом	<p>Скорость реакции и положение равновесия (рост t увеличивает скорость реакции и смещает положение равновесия в целевом направлении)</p>	Постоянная максимально оптимальная температура
Простая обратимая экзотермическая реакция с небольшим тепловым эффектом	<p>Скорость реакции и положение равновесия (рост t увеличивает скорость реакции и слабо влияет на положение равновесия)</p>	Постоянная максимально оптимальная температура
Простая обратимая экзотермическая реакция с высоким тепловым эффектом	<p>Скорость реакции и положение равновесия (рост t увеличивает скорость реакции и смещает положение равновесия в сторону реагентов)</p>	Понижающийся температурный режим

Тип химической реакции	Критерии эффективности процесса	Температурный режим
<p>Сложная необратимая реакция</p> <p>Энергия активации целевой реакции \approx энергии активации побочной реакции</p>	<p>Скорость реакции и селективность по целевому продукту</p> <p>(рост t увеличивает скорость реакции и не влияет на селективность)</p>	
<p>Сложная необратимая реакция</p> <p>Энергия активации целевой реакции больше энергии активации побочной реакции</p>	<p>Скорость реакции и селективность по целевому продукту</p> <p>(рост t увеличивает скорость реакции и увеличивает селективность по целевому продукту)</p>	
<p>Сложная необратимая реакция</p> <p>Энергия активации целевой реакции больше энергии активации побочной реакции</p>	<p>Скорость реакции и селективность по целевому продукту</p> <p>(рост t увеличивает скорость реакции и снижает селективность по целевому продукту)</p>	

Тип химической реакции	Критерии эффективности процесса	Температурный режим
<p>Сложная необратимая реакция</p> <p>Энергия активации целевой реакции \approx энергии активации побочной реакции</p>	<p>Скорость реакции и селективность по целевому продукту</p> <p>(рост t увеличивает скорость реакции и не влияет на селективность)</p>	<p>Постоянная максимально оптимальная температура или повышающийся температурный режим</p>
<p>Сложная необратимая реакция</p> <p>Энергия активации целевой реакции больше энергии активации побочной реакции</p>	<p>Скорость реакции и селективность по целевому продукту</p> <p>(рост t увеличивает скорость реакции и увеличивает селективность по целевому продукту)</p>	<p>Постоянная максимально оптимальная температура</p>
<p>Сложная необратимая реакция</p> <p>Энергия активации целевой реакции больше энергии активации побочной реакции</p>	<p>Скорость реакции и селективность по целевому продукту</p> <p>(рост t увеличивает скорость реакции и снижает селективность по целевому продукту)</p>	<p>Постоянная минимально оптимальная температура</p>

Устойчивость режима работы реактора

Обычно реактор не работает в строго стационарном режиме. Небольшие колебания состава исходных реагентов, температуры, давления, скорости потоков и другие возмущения могут вывести процесс из стационарного состояния. Химико-технологический процесс протекает нормально только в том случае, если малые внешние воздействия ведут к малым отклонениям от режима процесса и после снятия произведенного возмущения система может возвратиться к прежнему состоянию. Такая система называется устойчивой.

В неустойчивой системе отклонение, вызванное случайным возмущением на входе в реактор, увеличивается во времени; режим после снятия возмущения не возвращается в исходное стационарное состояние. Единственной причиной неустойчивости химических процессов является температурная неустойчивость, то есть самоускорение или самозамедление реакции под воздействием изменения собственного теплового эффекта. Причина заключается в различной зависимости скорости тепловыделения и скорости теплоотвода. При любом изменении технологического параметра происходит изменение скорости химической реакции, а значит, меняется скорость выделения или поглощения тепла. Скорость же теплоотвода или теплоподвода остается постоянной. Нарушается баланс между приходом и расходом тепла в реакторе (тепловой баланс). Следствием этого является нарушение стационарности процесса в проточном реакторе. Если произведенное нарушение режима приводит к увеличению разницы между приходом и расходом тепла, система уже не может вернуться в исходное стационарное состояние.

Оценка изменения температуры при проведении реакции в адиабатическом режиме

Пример: алкилирование бензола олефинами в реакторе с неподвижным слоем катализатора (модифицированные цеолиты).

Промышленные производства:

- ✓ получение этилбензола (одностадийный способ получения стирола дегидрирование этилбензола; совместное получение оксида пропилена и стирола);
- ✓ получение изопропилбензола (совместный процесс получения фенола и ацетона, получение оксида пропилена)

Рассматриваем реакцию бензол – пропилен

Исходные данные:

Производительность установки по изопропилбензолу 9576,0 кг/час.

Сырье:

- Бензол 100 %;
- Пропилен в составе пропан-пропиленовой фракции (95 %-об пропилен, остальное пропан).

Конверсия пропилена 100 %.

Селективность по изопропилбензолу 99,95 %, по н-пропилбензолу 0,05 %.

Рассчитываем серию балансов при варьировании мольного соотношения бензол/пропилен, при этом количество пропилена на входе оставляем неизменным.

Примеры материального баланса

	Вход		Выход		моль бензола на 1 моль пропилена	2,000
	кг/час	кмоль/час	кг/час	кмоль/час		
Бензол	12453,0	159,42529	Бензол	6226,5	79,7126	
Пропилен	3354,3	79,7126	Пропилен	0,0	0,0000	
Изопропилбензол	0,0	0,0000	Изопропилбензол	9576,0	79,6728	
н-пропилбензол	0,0	0,0000	н-пропилбензол	4,8	0,0399	
пропан	185,0	4,1954	пропан	185,0	4,1954	
ПАБ	0,0	0,0000	ПАБ	0	0	
сумма вход	15992,3		сумма выход	15992,3		

	Вход		Выход		моль бензола на 1 моль пропилена	5,400
	кг/час	кмоль/час	кг/час	кмоль/час		
Бензол	33623,1	430,44829	Бензол	27396,6	350,7356	
Пропилен	3354,3	79,7126	Пропилен	0,0	0,0000	
Изопропилбензол	0,0	0,0000	Изопропилбензол	9576,0	79,6728	
н-пропилбензол	0,0	0,0000	н-пропилбензол	4,8	0,0399	
пропан	185,0	4,1954	пропан	185,0	4,1954	
ПАБ	0,0	0,0000	ПАБ	0	0	
сумма вход	37162,4		сумма выход	37162,4		

Далее нашли теплоты образования участников протекающих в системе реакций и рассчитали тепловые эффекты реакций.

Примечание:

- ✓ В рассматриваемом примере удельный вклад реакции образования н-пропилбензола незначительный, поэтому его приравнивали к тепловому эффекту целевой реакции;
- ✓ Тепловой эффект реакции рассчитывался для температуры 298 К;
- ✓ Теплоты образования бензола и изопропилбензола брались для конденсированного (жидкого состояния вещества), для пропилена для состояния идеального газа.

Далее нашли теплоемкости всех компонентов системы (как для входа, так и для выхода).

Примечание:

- ✓ При расчете использовались значения теплоемкости при 298 К, состояние вещества такое же как и для теплот образования (для пропана – состояние идеального газа);
- ✓ Теплоемкость н-пропилбензола приравнивали к теплоемкости изопропилбензола

Расчет изменения температуры в результате химической реакции по уравнениям:

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{XP} \cdot \Delta n_B}{\left(\sum_i (Cp_i \cdot n_i) \right)_{\text{вход}}} \quad \Delta T = \frac{\Delta H_{XP} \cdot \Delta n_B}{\left(\sum_j (Cp_j \cdot n_j) \right)_{\text{выход}}}$$

Где

ΔH_{XP} – тепловой эффект реакции, кДж/моль (-110,61 кДж/моль);

$\Delta n_{\text{ИПБ}}$ – количество моль бензола, вступившего в химическую реакцию, моль;

Cp_i и n_i – теплоемкость (кДж/моль*К) и количество (моль) i -го компонента на входе в реактор;

Cp_j и n_j – теплоемкость и количество j -го компонента на выходе из реактора;

Пример на следующем слайде

	Вход		Выход	
	кг/час	кмоль/час	кг/час	кмоль/час
Бензол	33623,1	430,44829	27396,6	350,7356
Пропилен	3354,3	79,7126	0,0	0,0000
Изопропилбензол	0,0	0,0000	9576,0	79,6728
н-пропилбензол	0,0	0,0000	4,8	0,0399
пропан	185,0	4,1954	185,0	4,1954
ПАБ	0,0	0,0000	0	0
сумма вход	37162,4		сумма выход	37162,4

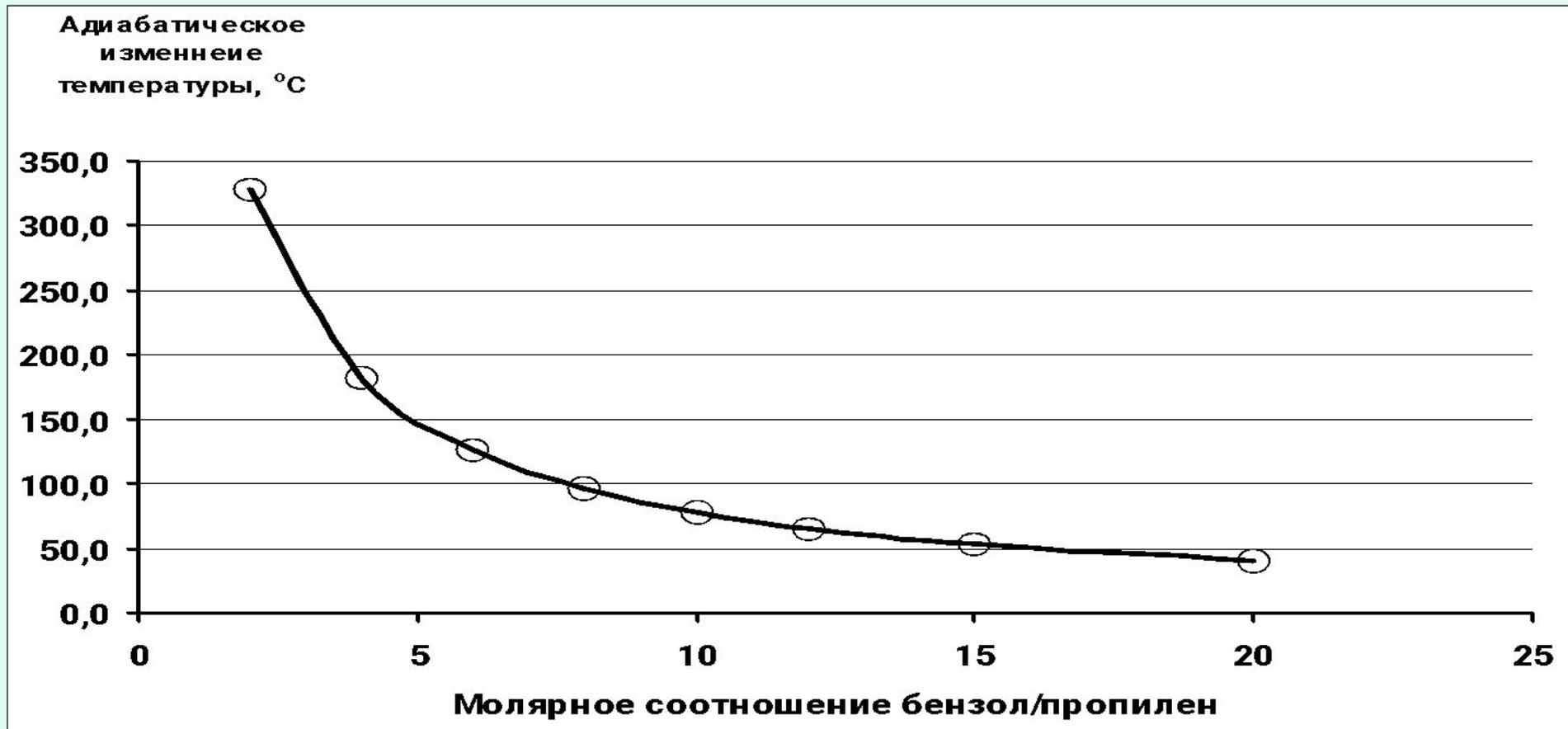
массовое соотношение бензол/пропилен
10,024

	теплоемкость входного потока превратилось бензола, кмоль тепловой эффект реакции, кДж/моль	теплоемкость выходного потока
превратилось бензола, кмоль	79,71265	79,71265
тепловой эффект реакции, кДж/моль	110,61	110,61
числитель, кДж	8817015,71	8817015,712
Ср бензол, кДж/моль*К	0,13463	
Ср пропилен, кДж/моль*К	0,06432	
Ср пропан, кДж/моль*К	0,0736	
Ср изопропилбензол, кДж/моль*К	0,2154	
знаменатель	63387,1516	64698,42465

delta T, oC 139,1 136,3
количество аппаратов 2,8 2,7

Количество реакционных аппаратов рассчитывалось исходя из допустимого перепада температуры на один реактор не более 50°C .

При расчете исходили из опубликованных экспериментальных результатов, согласно которым в диапазоне температур $150 - 200^{\circ}\text{C}$ селективность реакции практически не изменяется.



Вопрос: какой избыток бензола следует использовать чтобы можно было провести реакцию в одном аппарате? В трех аппаратах?