

Химические реакторы

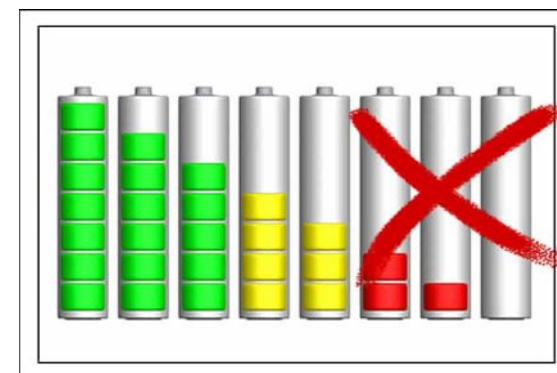
Гетерогенно-каталитические химические процессы

Лекция № 15

1

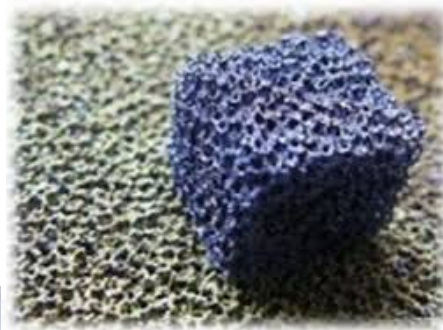
Основные потребительские характеристики промышленных катализаторов

- Высокая активность и селективность. Это зависит не только от химического состава катализатора, но и от его удельной поверхности и оптимальной пористой структуры.
- Устойчивость к отравлению каталитическими ядами, а так же способность минимизировать отложение кокса на поверхности катализатора в органических реакциях.
- Устойчивость к механическим и тепловым воздействиям.
 - Срок службы катализатора может выражаться промежутком времени между регенерациями или общей продолжительностью работы до полной потери активности.
 - Технология катализатора должна хорошо воспроизводиться.
 - Теплопроводность.
 - Снижение стоимости катализатора



Носители и нанесенные катализаторы различной структуры

Носители для катализаторов могут быть самых разнообразных форм: гранулированные, порошковые, коллоидные, экструдированные, прессованные в форме таблеток, шариков и т.д.



Три основных способа изготовления носителя катализаторов:

- Гранулирование
- Таблетирование
- Непрерывное прессование (экструдирование)

Свойства блочных носителей различной структуры

Все проницаемые материалы можно разбить на две группы: материалы с неорганизованной и организованной макроструктурой.

Классификация макроструктуры проницаемых материалов

- Проницаемые порошковые материалы (ППМ)
- Проницаемые волокнистые материалы (ПВМ)
- Проницаемые сетчатые материалы (ПСМ)
- Высокопроницаемые ячеистые материалы (ВПЯМ)
- Высокопроницаемые сотовые материалы (ВПСМ)

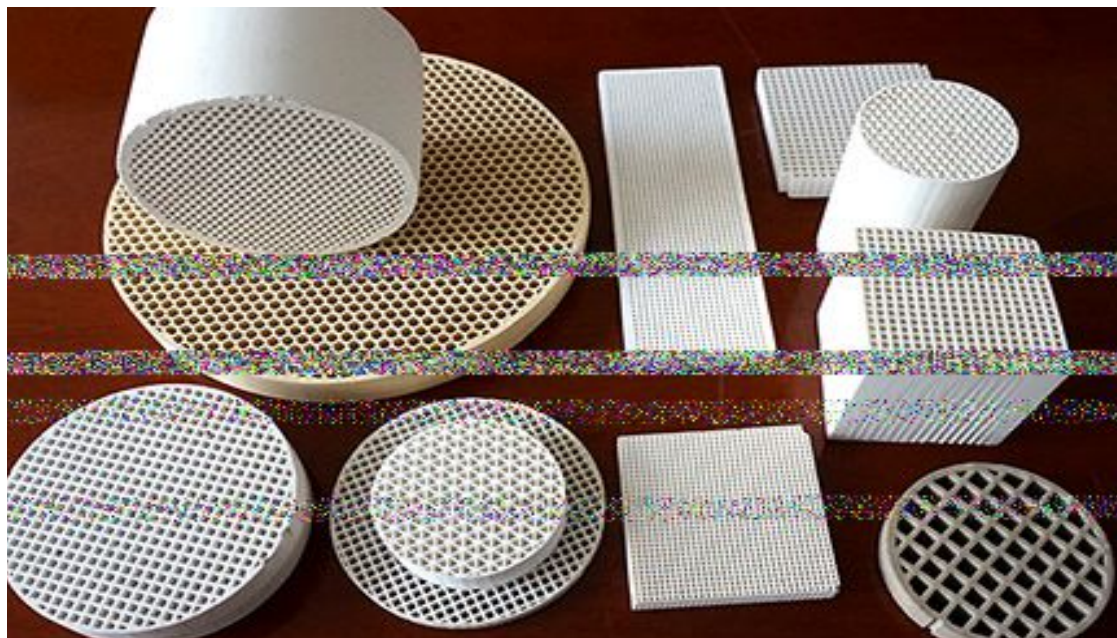
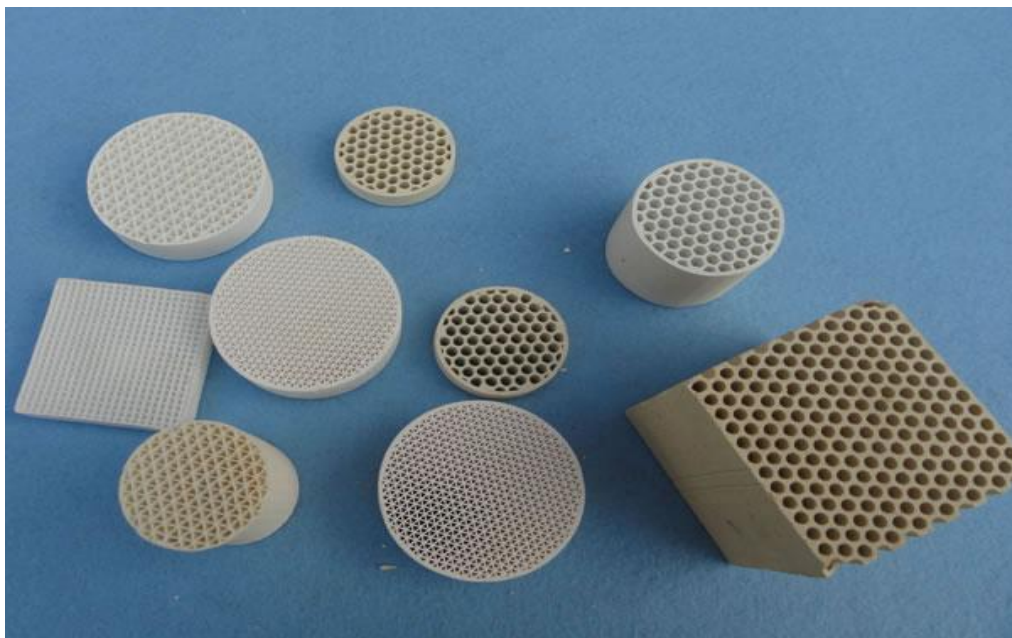
Проницаемые материалы		Порозность, %	Размеры каналов, мкм
I Группа	ППМ	20...45	10...200
	ПВМ	30...80	20...300
II Группа	ПСМ	20...80	20...200
	ВПЯМ	75...97	200...5000
	ВПСМ	50...80	800...7000

Блочные катализаторы сотовой структуры

По ряду потребительских характеристик блочные носители сотовой структуры, изготовленные из любого материала, значительно превосходят традиционные носители в виде гранул.

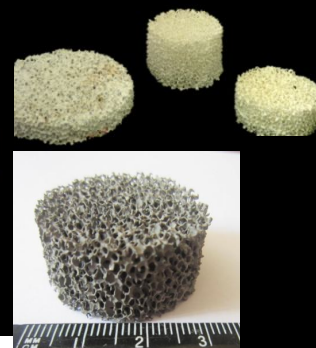
И несмотря на то, что «реакторы с сотовой структурой» довольно хорошо зарекомендовали в ряде технологических процессов, они обладают некоторыми недостатками:

- низкие скорости межфазного массо - и теплопереноса;
- заниженное радиальное смешение реагентов;
- накапливание подложки при нанесении активного компонента в углах каналов.



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 ppi после пропитки керамическим шликером и высокотемпературного обжига



Полифункциональные контактные элементы на основе керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ)

контактные элементы обладают:

- рекордно высокой доступной внешней поверхностью (до $5700 \text{ м}^2/\text{м}^3$),
- низким гидро- или газодинамическим сопротивлением,
- высокой удельной поверхностью активного слоя (до $450 \text{ м}^2/\text{г}$),
- высоким коэффициентом внешней диффузии,
- высокой степенью перемешивания и диспергирования.

В сочетании с традиционными для керамики характеристиками - высокой механической прочностью и износостойкостью, химической и термостойкостью, возможностью формования изделий любой конфигурации - позволяют при высоких эффективности и нагрузках на элемент активизировать сорбционно-каталитические процессы с достаточно высокими скоростями при малых концентрациях реагирующих веществ, а также исключить истирание и унос катализатора в реакционной зоне.

Сорбционно- и каталитически активные композиции:

- **монометаллические слои Ni, Co, Pd, Pt, Cu, Ag и т.д. ;**
- **оксиды данных металлов;**
- **композиции сложного состава типа $\text{Au/Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ или $\text{Me}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_2$, где Me – редкоземельные металлы,**
- **надпероксиды щелочных и щелочноземельных металлов**

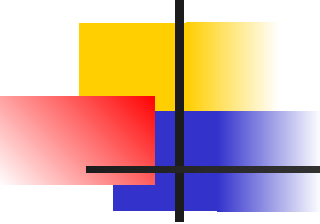
■ Области применения

- **Газофазные процессы:**
 - - сорбционно-каталитическая очистка воздуха и отходящих газов от вредных веществ (оксидов азота и углерода; углеводородов; изотопов водорода, радиойода и радиоцезия);
 - гидрогенизация оксидов углерода;
 - осушка газов и регенерация воздуха в замкнутых объектах
- **В жидкой фазе:**
 - каталитические процессы в оргсинтезе:
 - нитрование, гидрирование и алкилирование;
 - гидрооблагораживание нефтепродуктов

РАЗРАБОТКИ

кафедры ОХТ: научная лаборатория «Катализ в промышленности»



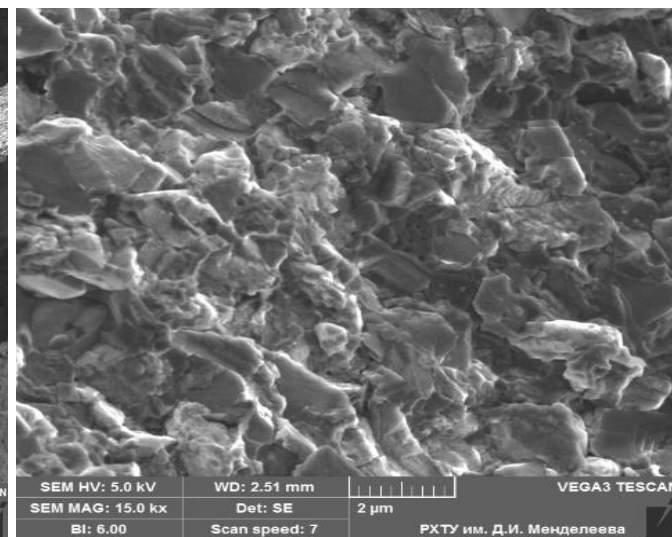
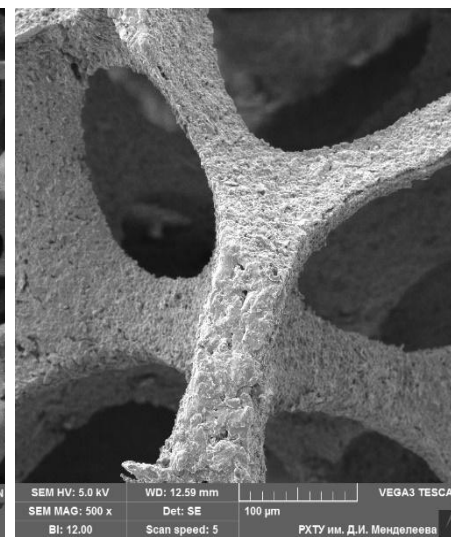
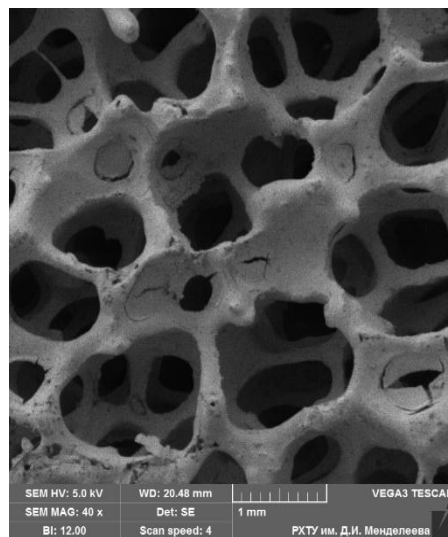
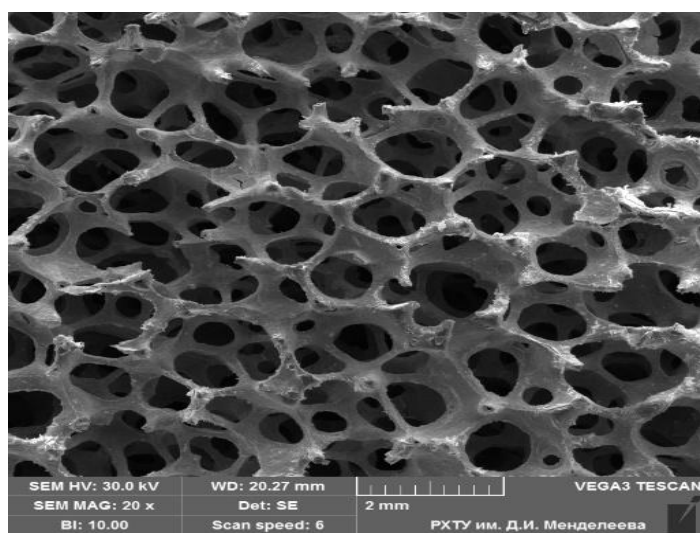


Новый катализатор (блочный ячеистый) может применяться во многих технологических процессах на химических предприятиях и в других отраслях промышленности, существенно меняя характеристики технологического процесса: изменяя энергозатраты на преодоление гидравлического сопротивления, увеличивая нагрузку на катализатор, повышая извлечение вредного компонента из отходящих газов производства. В некоторых случаях использование нового типа катализатора может привести к изменению отдельных стадий технологического процесса.



Полифункциональные контактные элементы на основе ВПЯМ

Обладают свойствами, которые чрезвычайно важны для процессов с большим перепадом давления, с диффузионным сопротивлением и с реакциями высокоэндотермическими (паровой риформинг) или высокоэкзотермическими (процесс Фишера-Тропша).



Макроструктура ВПЯМ и поверхность перемычки ячейки

Полифункциональные сорбционно- каталитические контакты на основе ВПЯМ

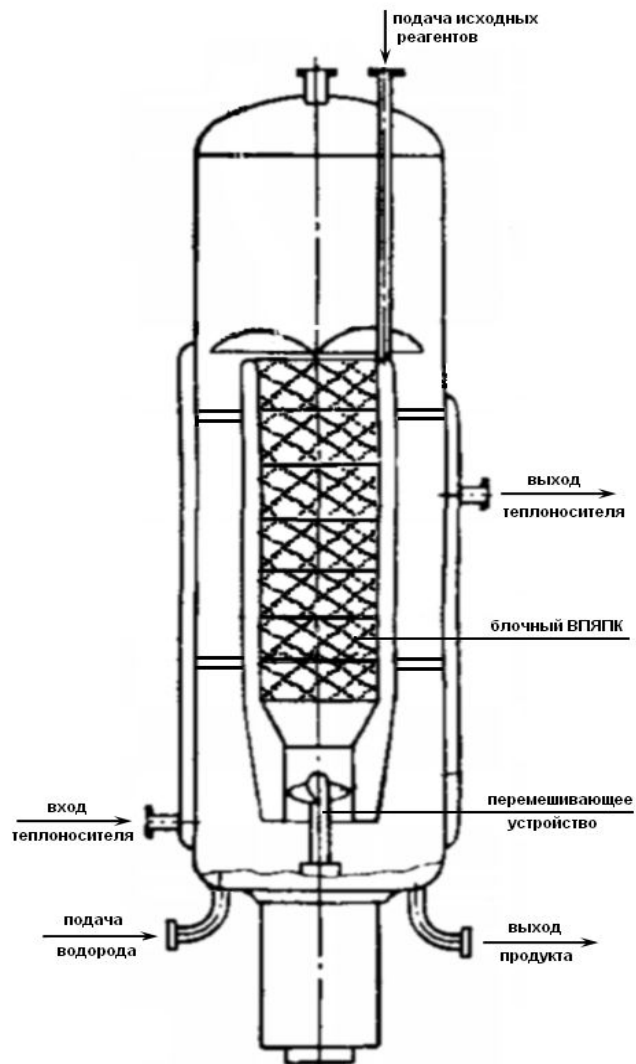
Сорбционно- и каталитически активные композиции:

- моно- или биметаллические слои из переходных и благородных металлов (Ni, Co, Cu, Pd, Pt, Ru, Ag и т.д.);
- оксиды кальция, никеля, железа, кобальта, меди, серебра, марганца; их смеси и композиции сложного состава типа $Au/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$ или $Me_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где Me – редкоземельные металлы;
- надпероксиды щелочных и щелочноземельных металлов.



Исходный ППУ и контактные элементы различной формы и плотности пор

Схема реактора с регулярным стационарным слоем из блочных ячеистых катализаторов («статический смеситель») для жидкофазных процессов с участием водорода



Катализатор размещен стационарно в реакторе восстановления. Реагенты поступают по циркуляционной трубе на блочный стационарный катализатор.

Реакционная зона может рассматриваться как «статический смеситель», или «неподвижная мешалка».

Неподвижный каталитический слой, сформированный из крупноформатных блоков ячеистого строения, обладает пространственно-упорядоченной структурой, которая обеспечивает поршневой характер движения реакционной смеси и равномерное распределение потока по сечению слоя, что соответствует модели идеального вытеснения.

Существующие варианты каталитических нейтрализаторов

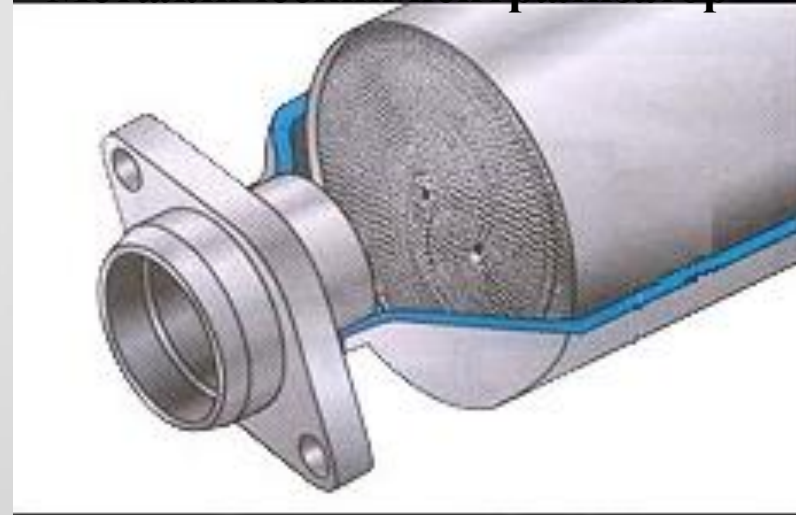
Сотовый нейтрализатор



Достоинства:

- ❖ **Высокая эффективность на топливе, соответствующем требованиям ЕЭК ООН**

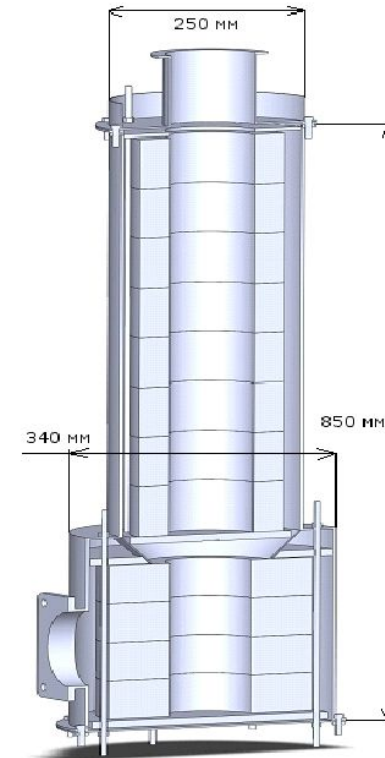
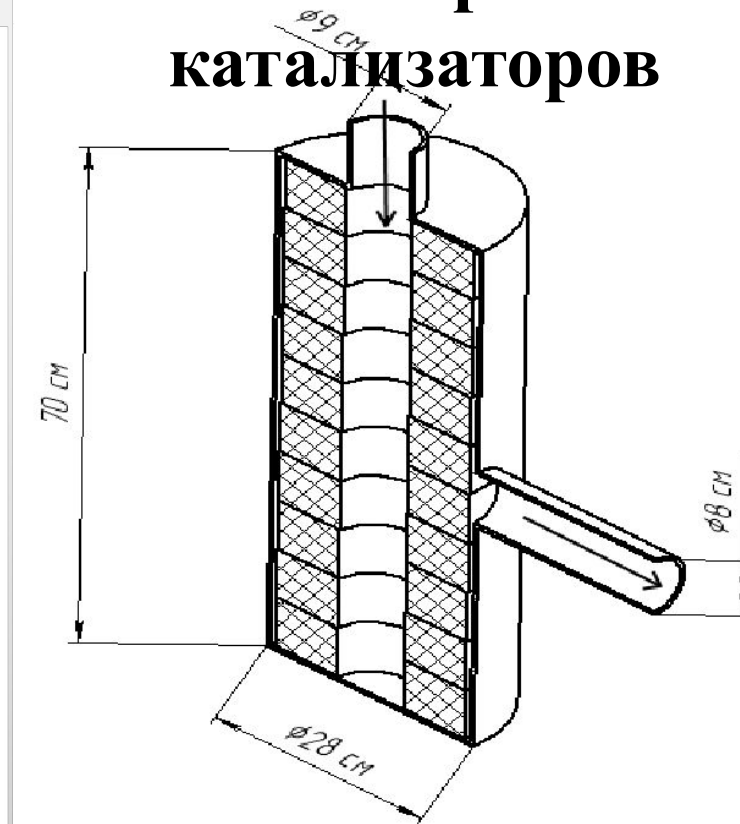
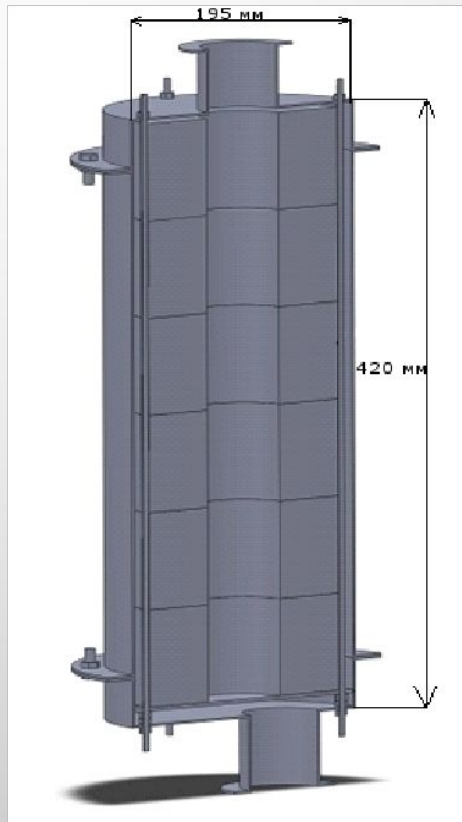
Металлический нейтрализатор



Недостатки:

- **Высокая стоимость**
- **Малый срок службы на топливе, не соответствующем требованиям ЕЭК ООН**
- **Не фильтруют сажу**

Конструкции каталитических нейтрализаторов на основе высокопористых ячеистых катализаторов

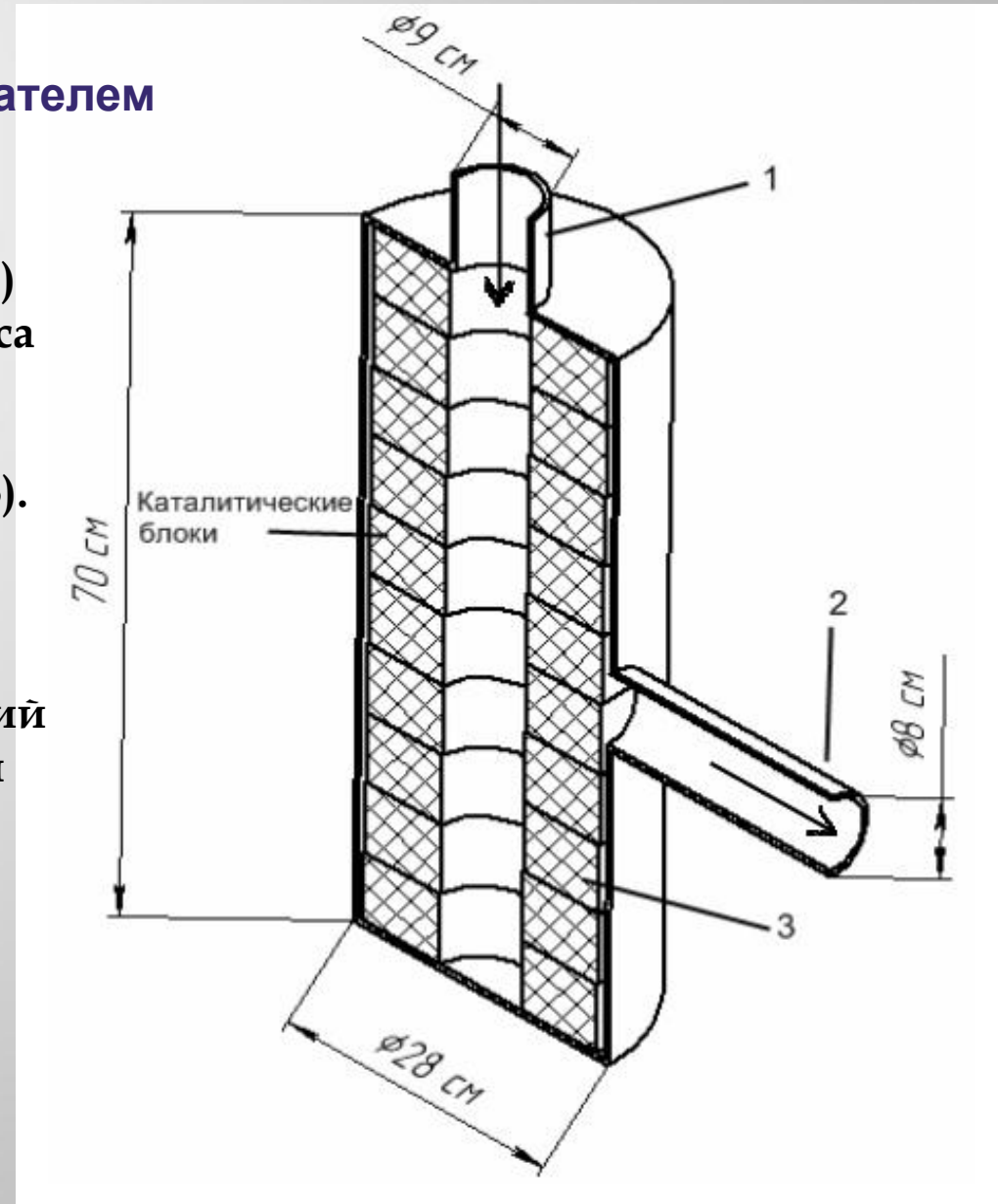


Преимущества:

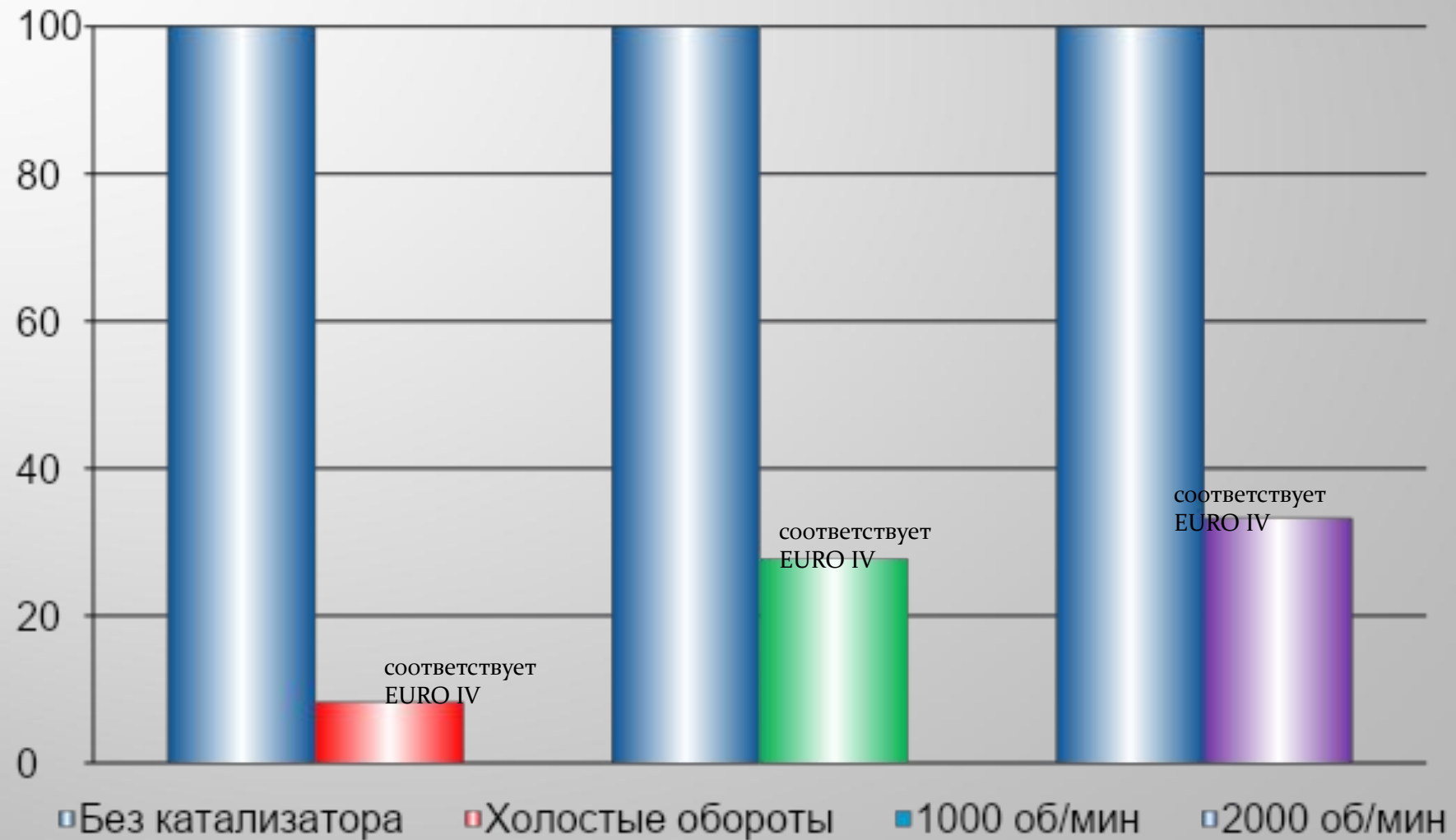
- ☐ Активная фильтрация сажи
- ☐ Меньшая стоимость по сравнению с зарубежными аналогами
- ☐ Адаптация к российским условиям (длительное время работы на топливе с высоким содержанием серы)

Конструкция нейтрализатора отходящих газов автомобиля, оснащенного дизельным двигателем внутреннего сгорания

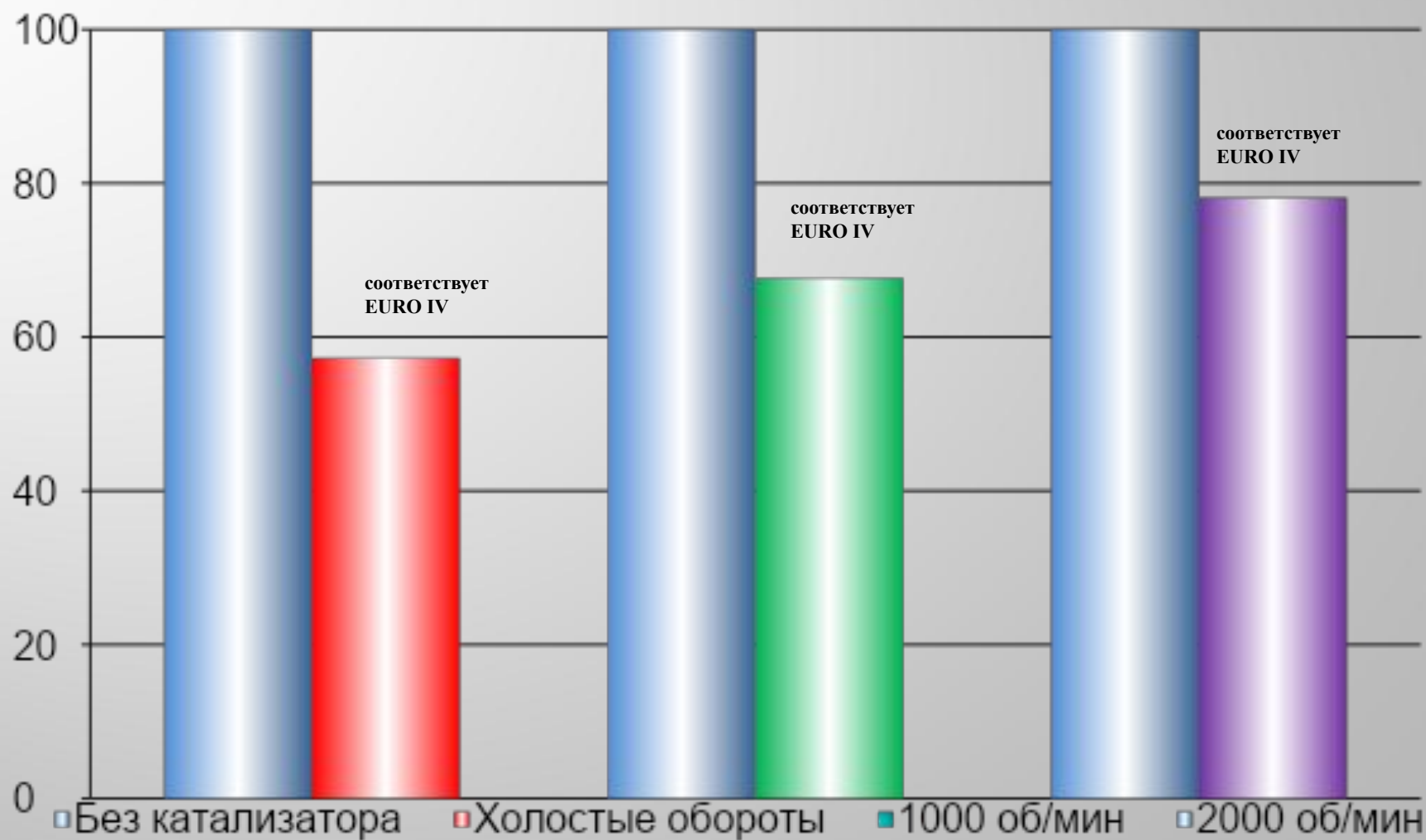
Устройство состоит из входного (1) и выходного патрубков (2), корпуса и специальной конструкции, удерживающей каталитические блоки в определенном порядке (3). Между каждым каталитическим блоком помещена волокнистая прокладка, которая служит гасителем механических колебаний при встряске глушителя во время движения автомобиля. Для улучшения показателей очистки ОГ от вредных компонентов каждая прокладка также пропитана активным компонентом.



Степень снижения содержания угарного газа до и после установки нейтрализатора на а/м КАМАЗ



Степень снижения содержания углеводородов до и после установки нейтрализатора на а/м КамАЗ



Постановка задачи оптимизации предусматривает следующее:

- Установить *критерий оптимизации* F , экстремальное значение которого надо найти.
- Выбрать переменные, значения которых надо найти такими, чтобы критерий F принял экстремальное значение.
- Установить математическую связь критерия оптимизации F с управляющими параметрами u , т.е. получить зависимость $F(u)$.
- Определить ограничения, накладываемые на переменные.

Таким образом, задача оптимизации выглядит так:

$$F(x,u) = \text{extr}(u)$$

$$u_{\min} \leq u \leq u_{\max}; \quad x_{\min} \leq x \leq x_{\max}$$

Эти уравнения есть общая постановка *задачи оптимизации*.

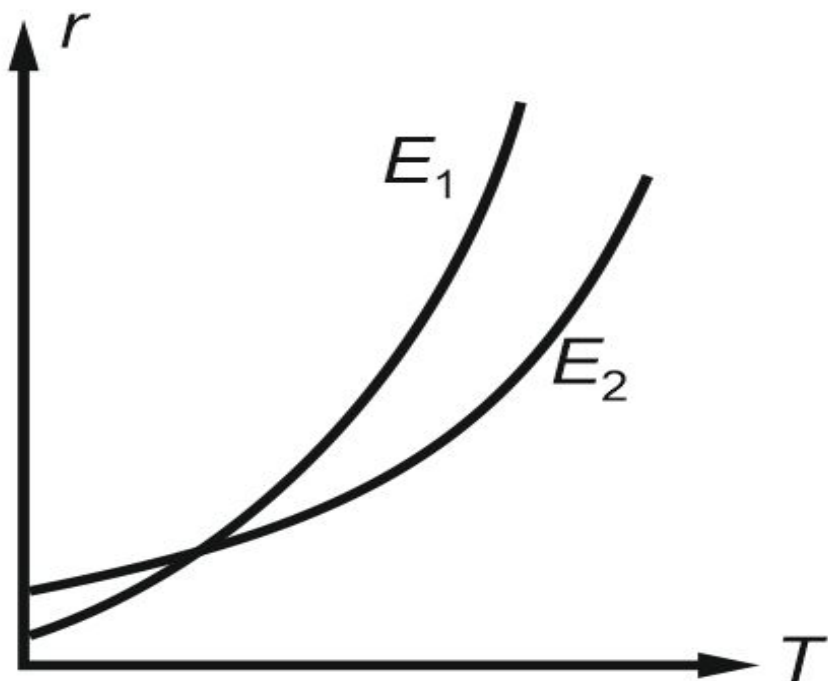
Теоретическая оптимизация химического процесса в каталитическом реакторе

Скорость превращения зависит от концентраций реагентов и температуры: задача - как надо менять температуру по мере протекания реакции, чтобы получить заданное превращение с максимальной интенсивностью. Критерием оптимизации является τ , управляющим параметром – T , и в неподвижном слое катализатора (режим идеального вытеснения):

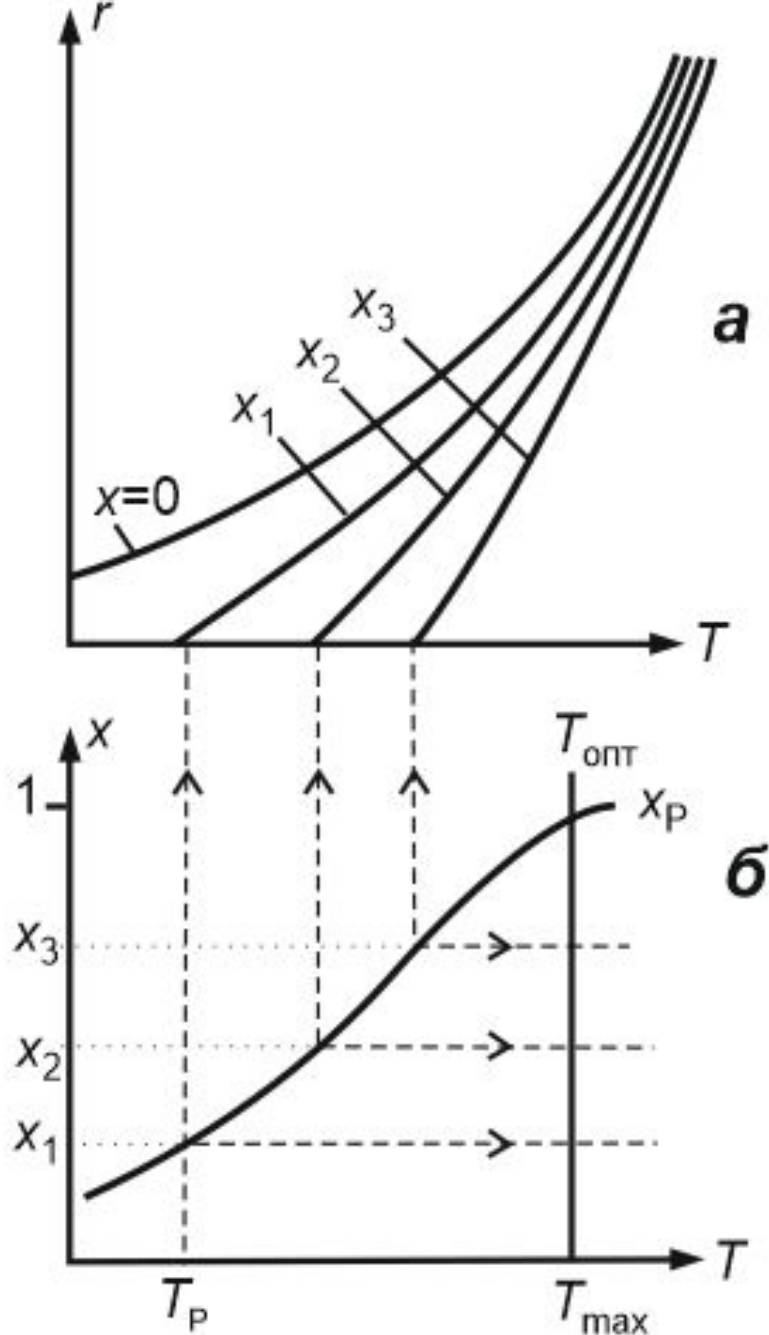
$$F(u) \equiv \tau(T) = \int_0^x \frac{dx}{r(x, T)}; \quad T \leq T_{\max}$$

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПРОСТЫХ НЕОБРАТИМЫХ И ОБРАТИМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В процессе с простой реакцией концентрации всех компонентов меняются в соответствие со стехиометрией реакции, и состав реакционной смеси определяется *единственной независимой* переменной - степенью превращения x ключевого компонента, она не зависит от других переменных, не "связан" с ними. Такой процесс называют *несвязанным процессом*. Максимальная интенсивность процесса (минимальное τ) будет достигаться, если скорость превращения r будет максимальна при каждом значении x .



Влияние температуры T на скорость простой необратимой реакции $r(T)$ для реакций с энергиями активации E_1 и E_2 ($E_1 > E_2$);

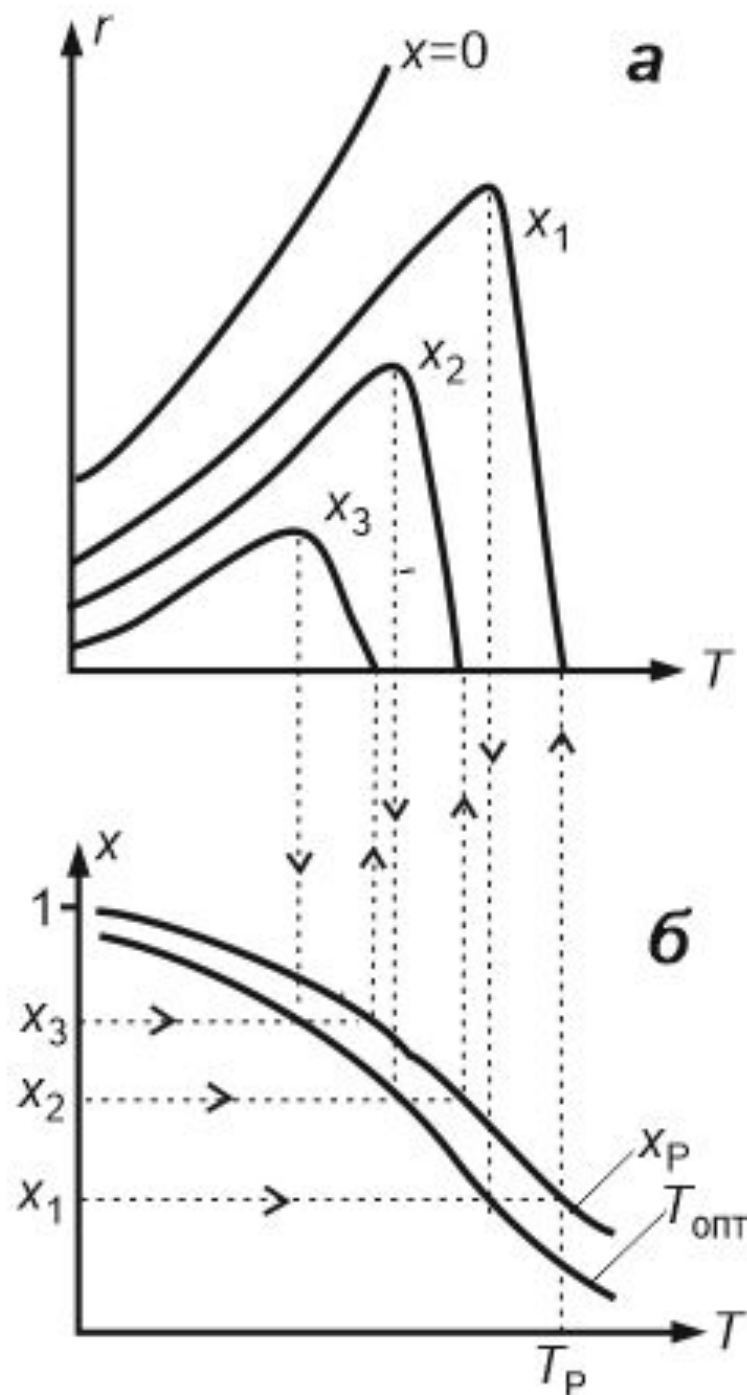


Зависимость скорости обратимой эндотермической реакции r от температуры T (а) и график " T - x " (б).

x_p - равновесная степень превращения;

$T_{\text{опт}}$ - оптимальные температуры;

T_p - равновесная температура

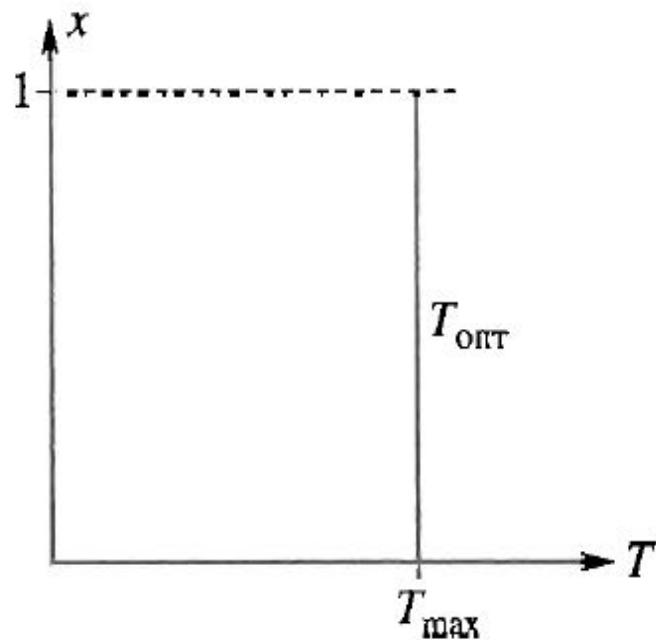


Зависимость скорости обратимой экзотермической реакции r от температуры T (а) и график " T - x " (б):

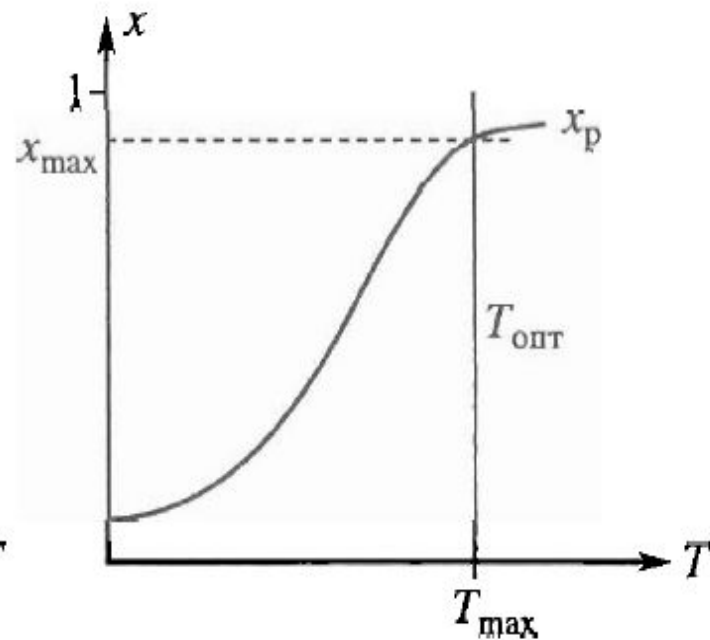
x_p - равновесная степень превращения;

$T_{\text{опт}}$ - оптимальные температуры;

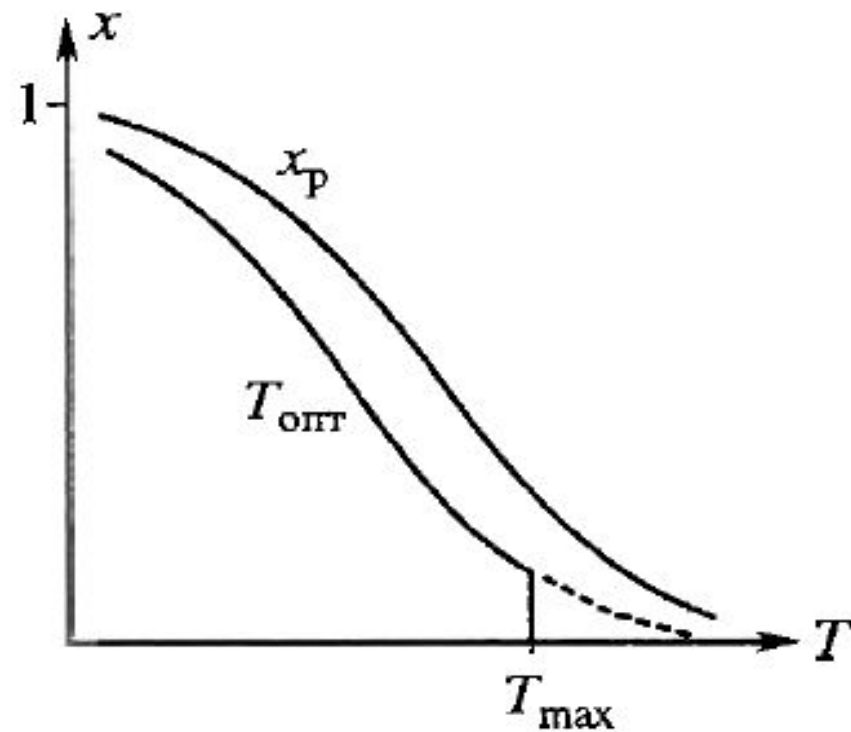
T_p - равновесная температура



a



б

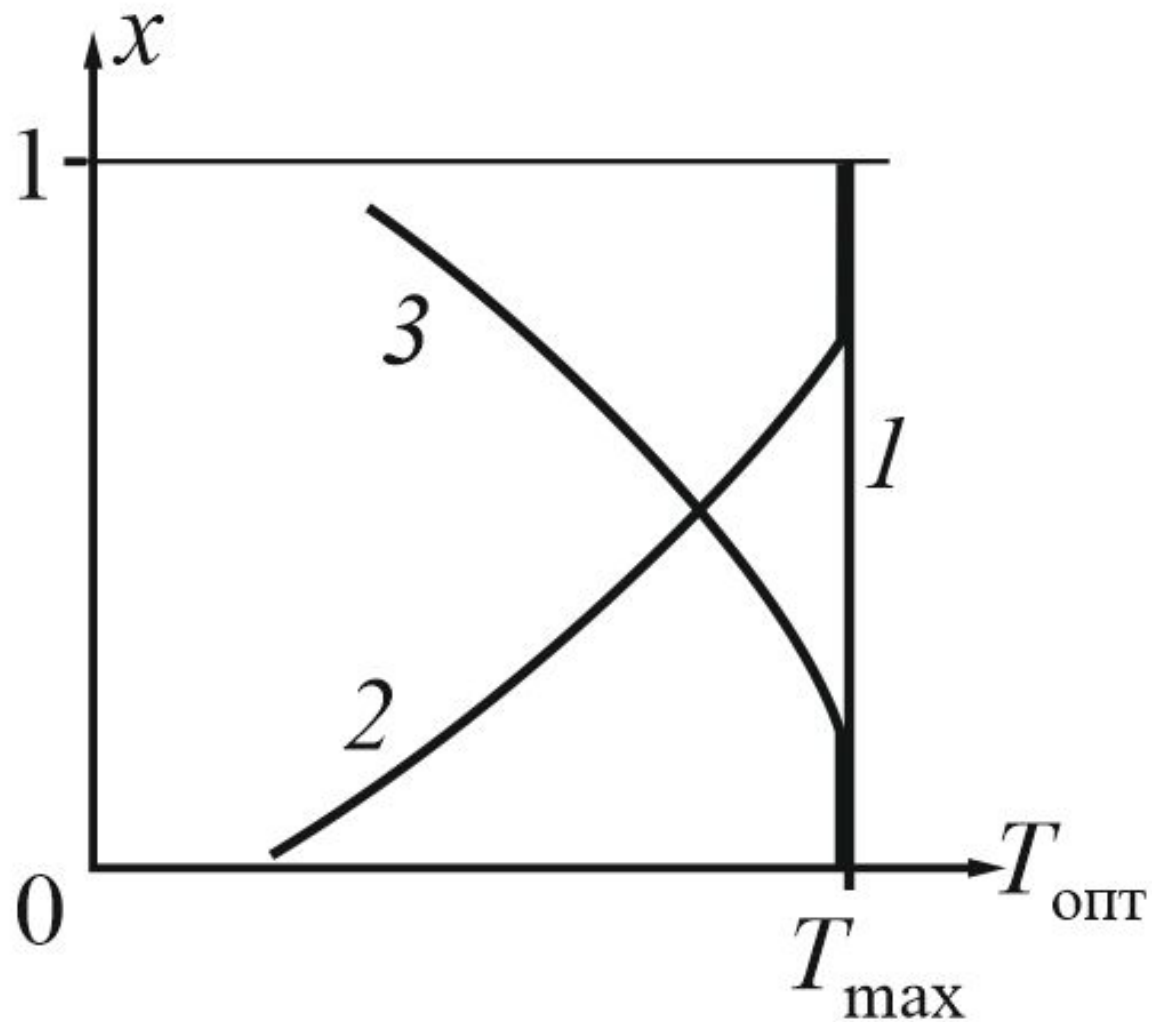


в

Оптимальные температуры $T_{\text{опт}}$ в координатах « T – x » при протекании простых реакций: необратимой (а), обратимой эндотермической (б) и обратимой экзотермической (в).

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО СЛОЖНОЙ СХЕМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Для сложной схемы превращения при определении максимальной интенсивности добавляется ограничение на селективность процесса по компоненту R, $S \geq S_{\text{мин}}$.
При последовательной и параллельной схемах превращения частные реакции необратимые, и максимальная интенсивность процесса будет при $T_{\text{макс}}$.
Но условие на селективность при этом могут не выполняться. *Процесс связанный* - два его показателя (x и S) взаимосвязаны в течении процесса.



Оптимальные температуры $T_{\text{опт}}$ для параллельной (1, 2) и последовательной (1, 3) схем превращения ($1 - E_1 > E_2$; $2, 3 - E_1 < E_2$)

К выбору реактора и оптимизации его режима

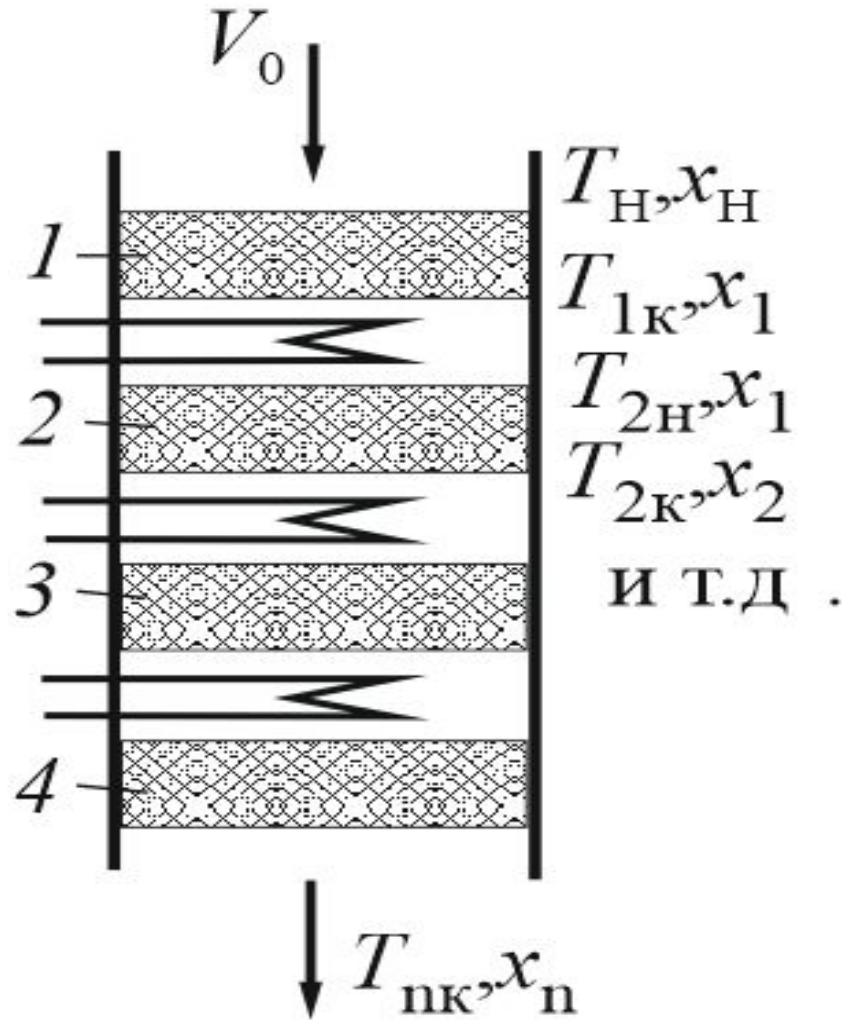


Схема многослойного реактора с промежуточными теплообменниками

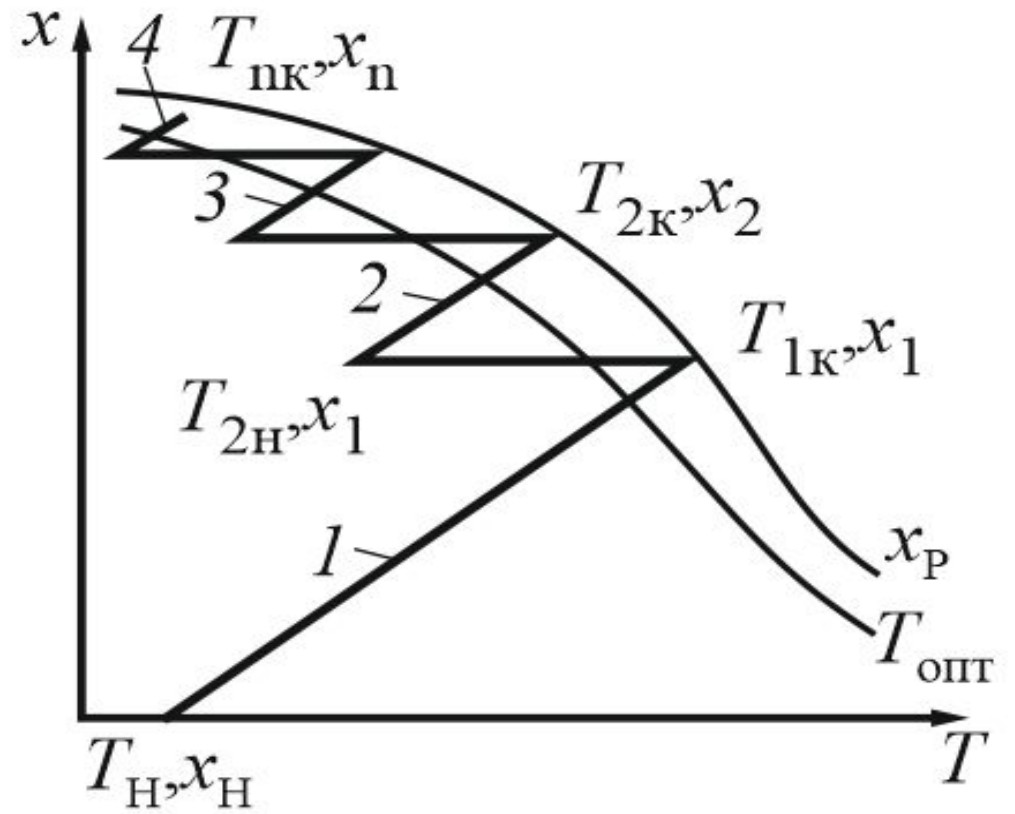
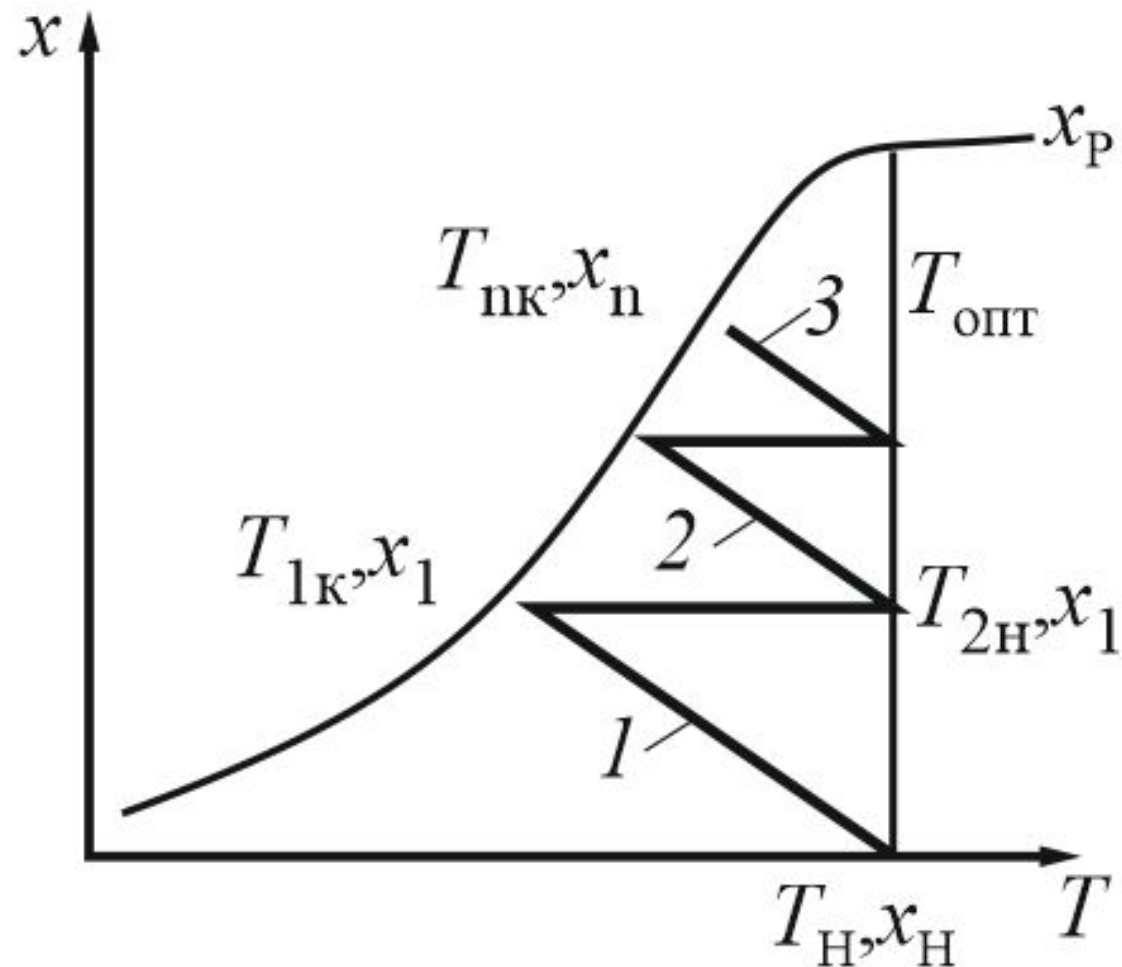


Диаграмма "Т-х" при протекании обратимой экзотермической реакции;

x_p - равновесные степени превращения;

$T_{опт}$ - оптимальные температуры



К выбору реактора и оптимизации его режима: графики " T - x " его режима при протекании обратимой эндотермической реакций;

x_p - равновесные степени превращения;
 $T_{опт}$ - оптимальные температуры

КАСКАД ОДНОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ, РЕАКТОР С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМИ СЛОЯМИ КАТАЛИЗАТОРА

