

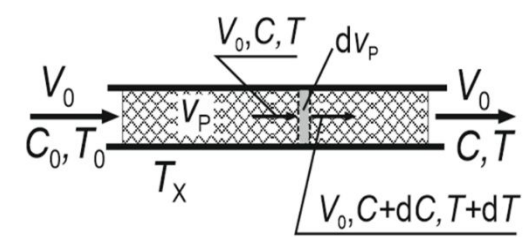
Химические реакторы

Гетерогенно-каталитические химические процессы

Лекция № 14

1

Неизотермический процесс в неподвижном слое катализатора



Математическая модель процесса на поверхности катализатора с учетом тепловыделения реакции : $W(C) = -kC$

$$\left. \begin{aligned} \beta(C_0 - C_{\Pi}) &= kC_{\Pi} \\ \alpha(T_{\Pi} - T_0) &= Q_p r(C_{\Pi}, T_{\Pi}) \end{aligned} \right\} (T_{\Pi} - T_0) = Q_p \beta(C_0 - C_{\Pi}). \text{ Учитывая, что: } \beta = \alpha/c_p \quad T_{\Pi} - T_0 = \frac{Q_p C_0}{c_p} x_{\Pi}$$

$\Delta T_{\text{ад}} = Q_p C_0 / c_p$ -- Адиабатический разогрев показывает на сколько нагреется реакционная смесь, если реакция пройдет до конца адиабатически

Математическая модель неизотермического процесса в неподвижном слое катализатора :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC}{d\tau} &= W(C, T) \\ c_p \frac{dT}{d\tau} &= Q_p r(C, T) - K_T F_{\text{уд}} (T - T_x) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \frac{r(C, T)}{C_0} \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{Q_p C_0}{c_p} \frac{r(C, T)}{C_0} - \frac{K_T F_{\text{уд}}}{c_p} (T - T_x) \end{aligned} \left\{ \begin{aligned} dx/d\tau &= r(x, T) \\ dT/d\tau &= \Delta T_{\text{ад}} r(x, T) - B(T - T_x) \end{aligned} \right. \\ \text{при } \tau = 0 \quad C = C_0 \quad T = T_H & \quad \text{при } \tau = 0 \quad x = x_H, \quad T = T_H \quad \text{при } \tau = 0 \quad x = x_H \quad T = T_H \end{aligned}$$

$Q_p C_0 / c_p = \Delta T_{\text{ад}}$ - адиабатический разогрев При адиабатическом режиме т.е. $B = 0$ тогда:

$K_T F_{\text{уд}} / c_p = B$ - параметр теплоотвода

Разделим второе уравнение на первое: $dT/dx = \Delta T_{\text{ад}}$ - и

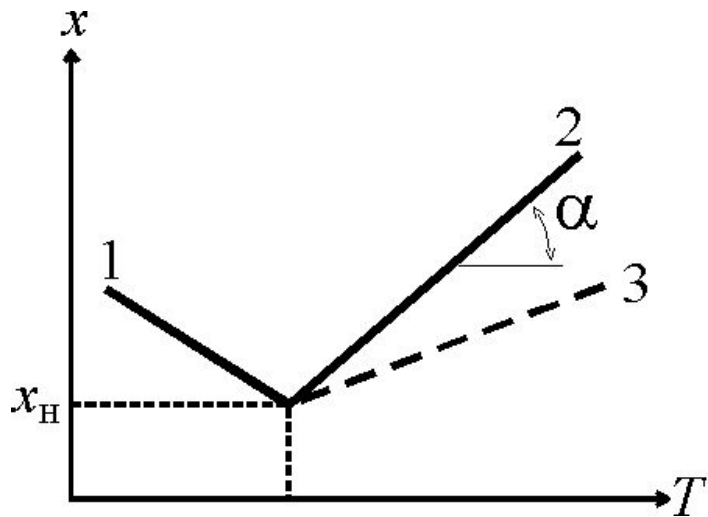
проинтегрируем в пределах от x_H до x и от T_H до T . Получим :

$T - T_H = \Delta T_{\text{ад}} (x - x_H)$, где $(T - T_H)$ - разогрев катализатора при достижении степени превращения x .

$$\frac{dx}{d\tau} = r(x, T)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \Delta T_{\text{ад}} r(x, T)$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad x = x_H, \quad T = T_H$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Delta T_{\text{ад}}}$$

Адиабатический процесс в неподвижном слое катализатора :

1 – эндотермическая реакция;

2, 3 – экзотермическая реакция

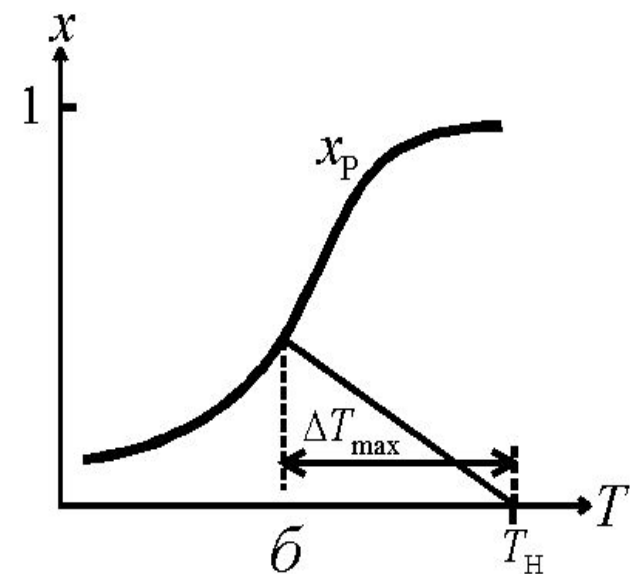
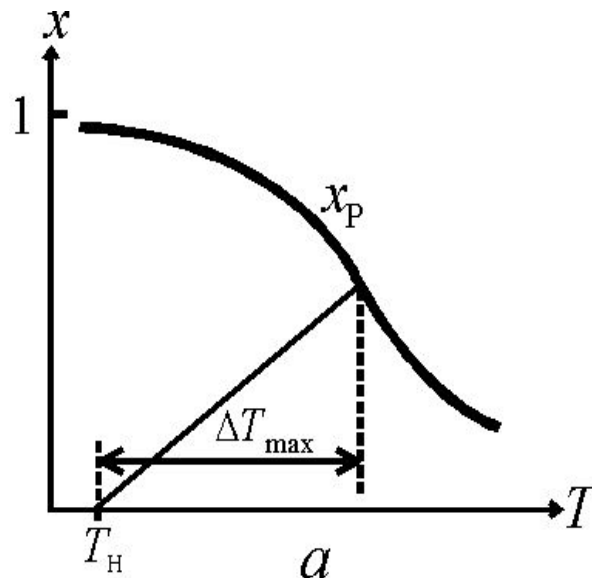
(2 – для $\Delta T_{\text{ад}}$, 3 – для $\Delta T'_{\text{ад}} > \Delta T_{\text{ад}}$)

Обратимая реакция

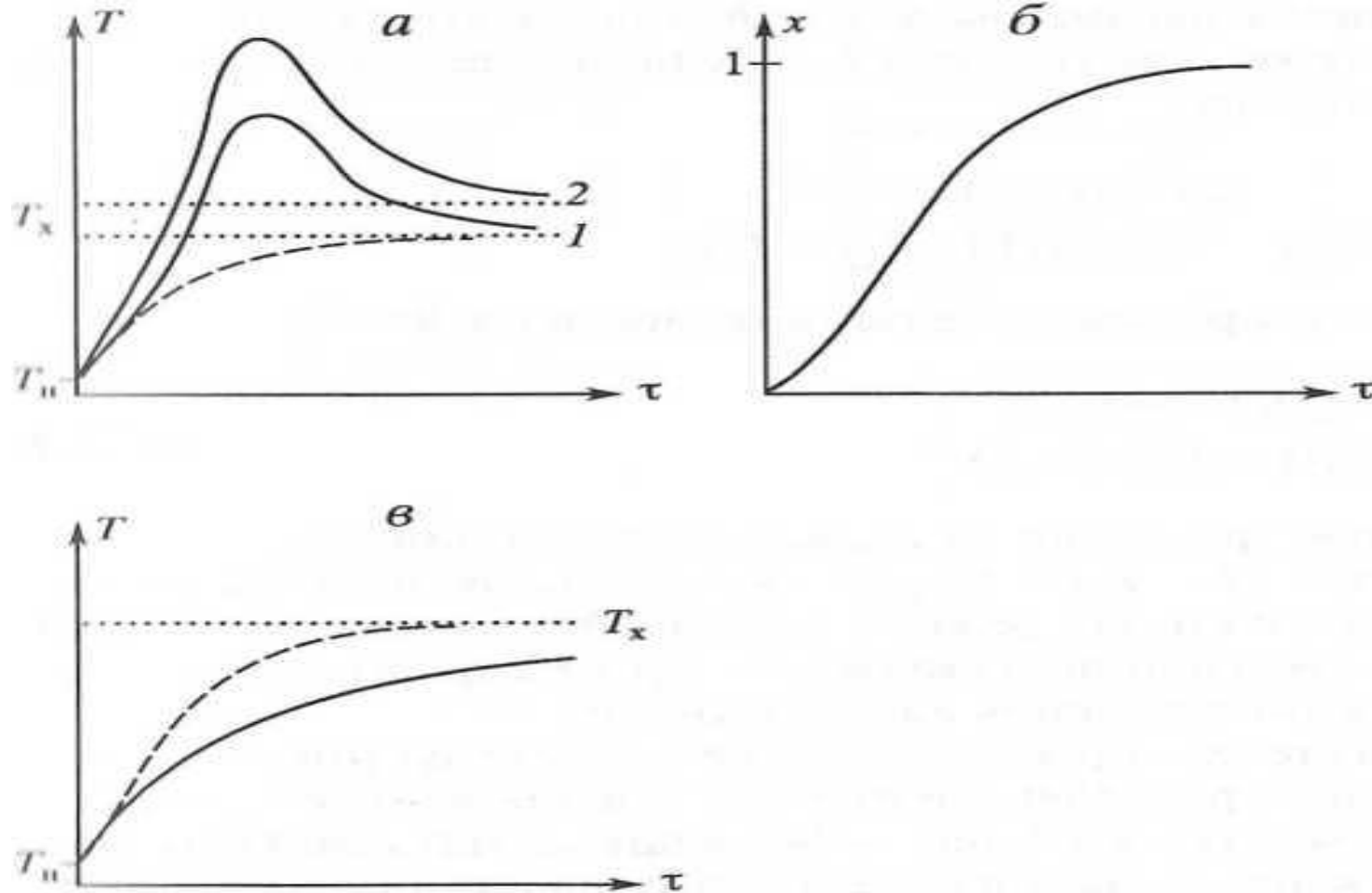
зависимости « T – x » для экзо- (а) и эндотермических (б) реакций

Адиабатический процесс протекает до равновесной степени превращения.

Максимальный разогрев катализатора ΔT_{max} определяют из диаграммы « T – x » : *пересечение адиабаты с равновесной линией (x_P)*.



Профили температуры T (а, в) и степени превращения x (б) в неподвижном слое катализатора с теплообменом без реакции (штриховые линии) и при протекании (сплошные линии) экзотермической (а) и эндотермической (в) реакции



Критические тепловые явления в гетерогенном каталитическом процессе. Неоднозначность стационарных режимов

Соотношение между разогревом поверхности катализатора $T_{\Pi} - T_0$ и превращением на ней исходного компонента $C_0 - C_{\Pi}$:

$$\alpha_3(T_{\Pi} - T_0) = Q_P \beta_3(C_0 - C_{\Pi})$$

Для реакции первого порядка: $r(C, T) = k(T)C$

Используем степень превращения на поверхности $x_{\Pi} = (C_0 - C_{\Pi})/C_0$,

связь коэффициентов массо- и теплообмена $\beta_3 = \alpha_3/c_p$,

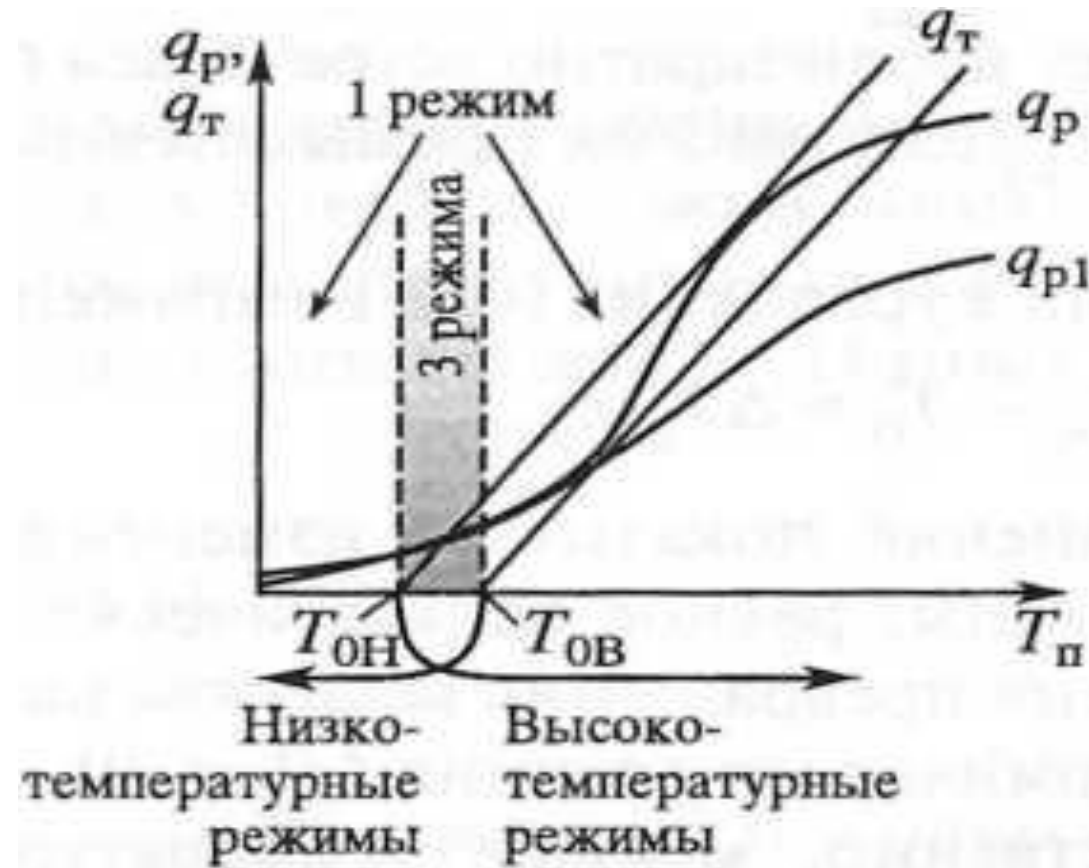
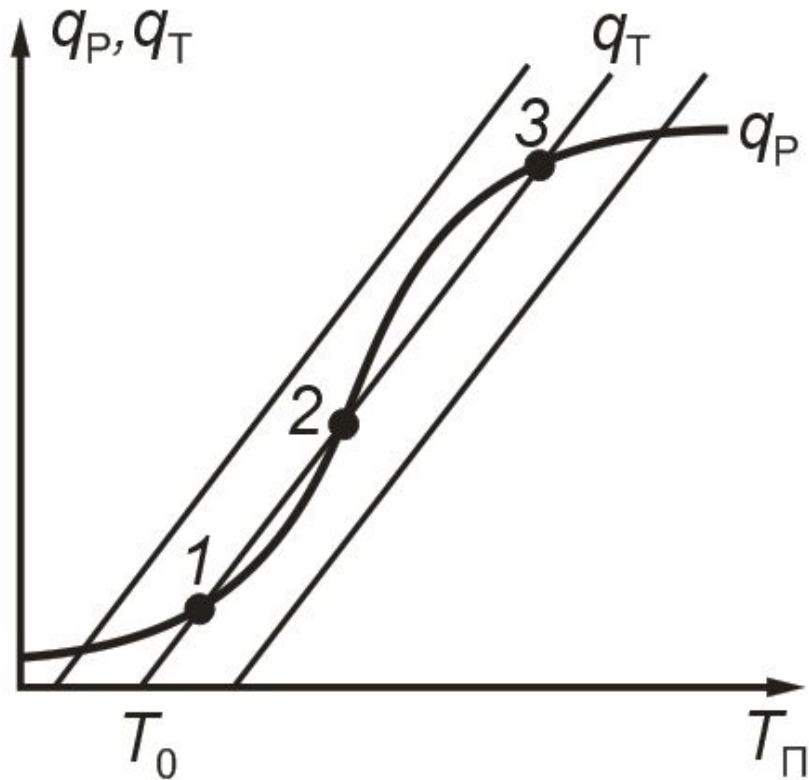
определение адиабатического разогрева $\Delta T_{ад} = Q_P C_0/c_p$ и получим разогрев поверхности

$$x_{\Pi} = (k/\beta_3) (1 - x_{\Pi}); \quad T_{\Pi} - T_0 = \Delta T_{ад} (k/\beta_3) (1 - x_{\Pi})$$

$$T_{\Pi} - T_0 = \Delta T_{ад} \frac{k/\beta_3}{1 + k/\beta_3}$$

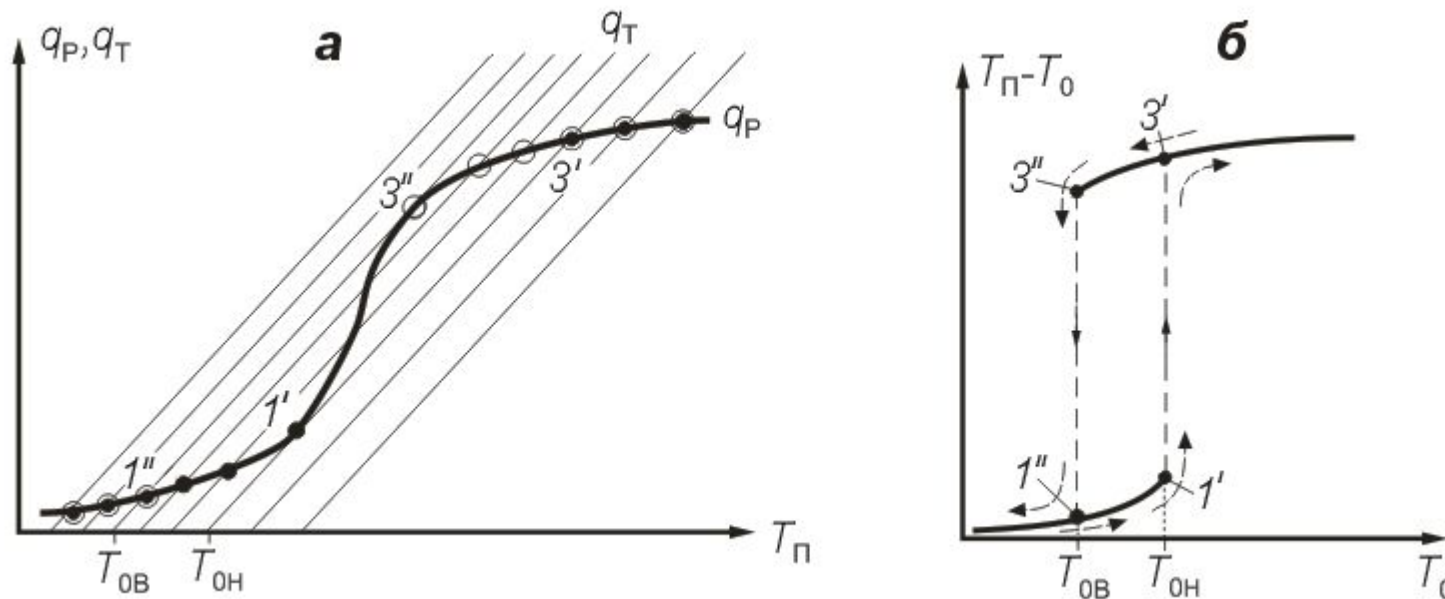
Экспоненциальная зависимость $k(T_{\Pi}) = k_0 \exp(-E/RT_{\Pi})$ не позволяет получить в явном виде значение T_{Π} . Используем графический метод решения.

Критические тепловые явления в гетерогенном каталитическом процессе. Неоднозначность стационарных режимов



Зависимости тепловыделения q_r и q_t от температуры поверхности $T_{\text{п}}$ для процесса взаимодействия газа с зерном катализатора; точки пересечения 1, 2, 3 соответствуют разным стационарным режимам

Гистерезис стационарных режимов



Гистерезис стационарных режимов неизотермического процесса на зерне катализатора. Диаграмма $q_p, q_T(T_{\text{п}})$ (а) и изменение температуры поверхности $T_{\text{п}}$ в зависимости от температуры потока T_0 (б)

Температура $T_{\text{ОН}}$ - "температура зажигания".

Температура $T_{\text{ОВ}}$ - "температура потухания".

Гистерезис стационарных режимов

Постепенное повышение T_0 приводит увеличению T_{Π} . По достижении T_{0H} низкотемпературные режимы перестанут существовать и произойдет скачок в область высокотемпературных режимов, начиная с состояния 3'. Температуру T_{0H} – "*температура зажигания*".

При постепенном уменьшении T_0 высокотемпературные режимы сохраняются до состояния 3'. Но дальнейшее уменьшение T_0 сохранит высокотемпературные режимы вплоть до T_{0B} , после чего произойдет переход скачком от состояния 3" к состоянию 1". Это – "*температура потухания*".

Автотермический реактор.

Процесс в таком реакторе – адиабатический (в системе отсутствует посторонний теплоноситель). Разность температур между входным и выходным потоками равна адиабатическому разогреву $\Delta T_{\text{ад}}$. Такой режим и реактор называют *автотермическими*.

Теплоноситель - исходная реакционная смесь, которая подается в трубки реактора и нагревается теплотой экзотермической реакции.

Математическая модель процесса.

$$\frac{dx}{d\tau} = r(x, T)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \Delta T_{\text{ад}} r(x, T) - B(T - T_x)$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad x = x_{\text{H}}, \quad T = T_{\text{H}}$$

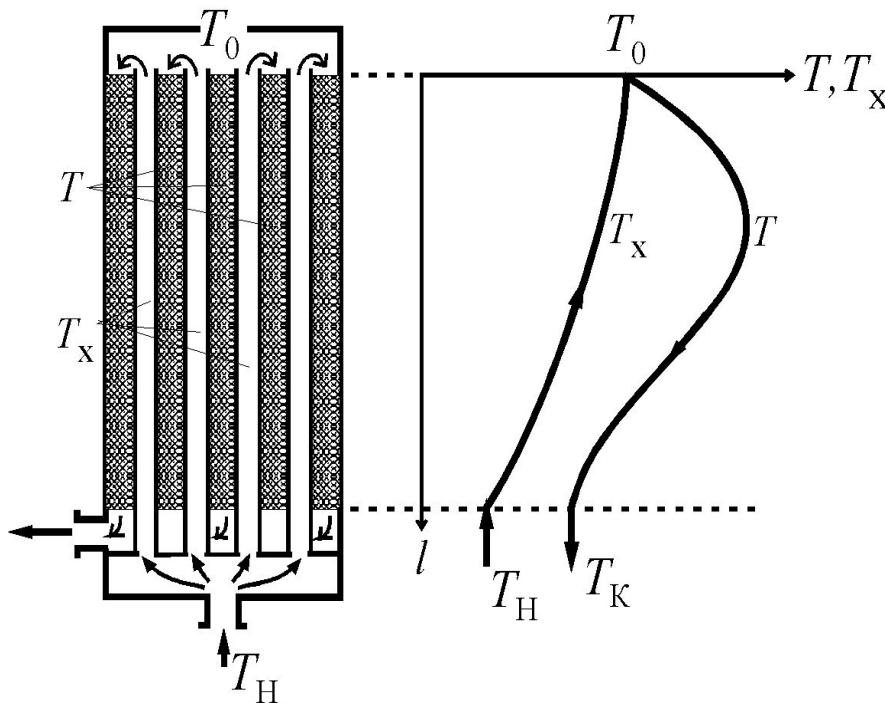
Нагрев реакционной смеси в трубках представлен уравнением:

$$-C_{\text{пл}} \frac{dT_x}{d\tau_x} = -K_T F_x, \quad (T - T_x)$$

где T, T_x – температура в реакционной зоне и в трубках соответственно;

$\tau_x = \frac{v_x}{V_0}$ – условное время пребывания потока в трубках; v_x – объём трубок;

$F_{\text{уд}} = \frac{F_T}{v_x}$ – поверхность теплообмена, отнесенная к единице объёма трубок



Перейдём от переменных τ_x и параметра $F_{x,уд}$ к

$$\tau = \frac{v_p}{V_0} : F_{уд} = \frac{F_T}{v_p}$$

Математическая модель процесса
в автотермическом реакторе:

$$dx/d\tau = r(x, T)$$

$$dT/d\tau = \Delta T_{ад} r(x, T) - B(T - T_1)$$

$$dT_1/d\tau = -B(T - T_1)$$

при $\tau = 0 \quad T = T_1, \quad x = x_H$

при $\tau = \tau_K \quad T_1 = T_H$

Неоднозначность стационарного режима.

В этом реакторе можно проследить положительную обратную связь по теплу между выходящим и входящим потоками через стенки трубок. При наличии обратной связи при некоторых условиях процесса возможно возникновение неоднозначности стационарного режима – возможность существования трёх стационарных режимов при одной температуре потока на входе в реактор T_H .

Перейдём от переменных τ_x и параметра $F_{x,уд}$ к

$$\tau = \frac{v_p}{V_0} : F_{уд} = \frac{F_T}{v_p}$$

Математическая модель процесса
в автотермическом реакторе:

$$dx/d\tau = r(x, T)$$

$$dT/d\tau = \Delta T_{ад} r(x, T) - B(T - T_1)$$

$$dT_1/d\tau = -B(T - T_1)$$

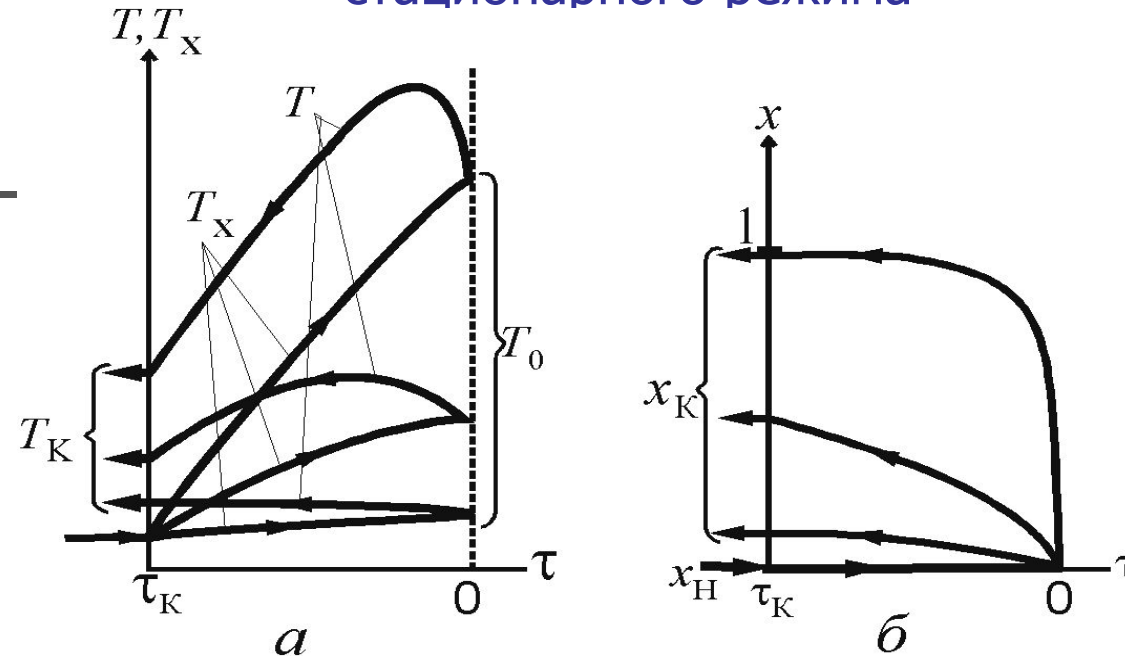
$$\text{при } \tau = 0 \quad T = T_1, \quad x = x_H$$

$$\text{при } \tau = \tau_K \quad T_1 = T_H$$

Неоднозначность стационарного режима.

В этом реакторе можно проследить положительную обратную связь по теплу между выходящим и входящим потоками через стенки трубок. При наличии обратной связи при некоторых условиях процесса возможно возникновение неоднозначности стационарного режима – возможность существования трёх стационарных режимов при одной температуре потока на входе в реактор T_H .

Зависимость изменения температуры (а) и степени превращения (б) от τ в автотермическом реакторе при неоднозначности стационарного режима



- В низкотемпературном стационарном режиме будут реализованы небольшие степени превращения.
- В высокотемпературном стационарном режиме достигается почти полная степень превращения и если разность температур между выходным и входным потоками равна примерно адиабатическому разогреву $T_K - T_H \approx \Delta T_{ад}$, то максимальная температура в реакционной зоне может быть в несколько раз больше адиабатического разогрева.
- Средний, наиболее выгодный режим является неустойчивым и потому не реализуемым.