

Химические реакторы

Практическое занятие № 2

Энергетический баланс и тепловые расчеты химических процессов

- **Энергетический (тепловой) баланс составляют как при проектировании нового производства, химико-технологического процесса, аппарата, системы, установки, так и для анализа уже существующего.**

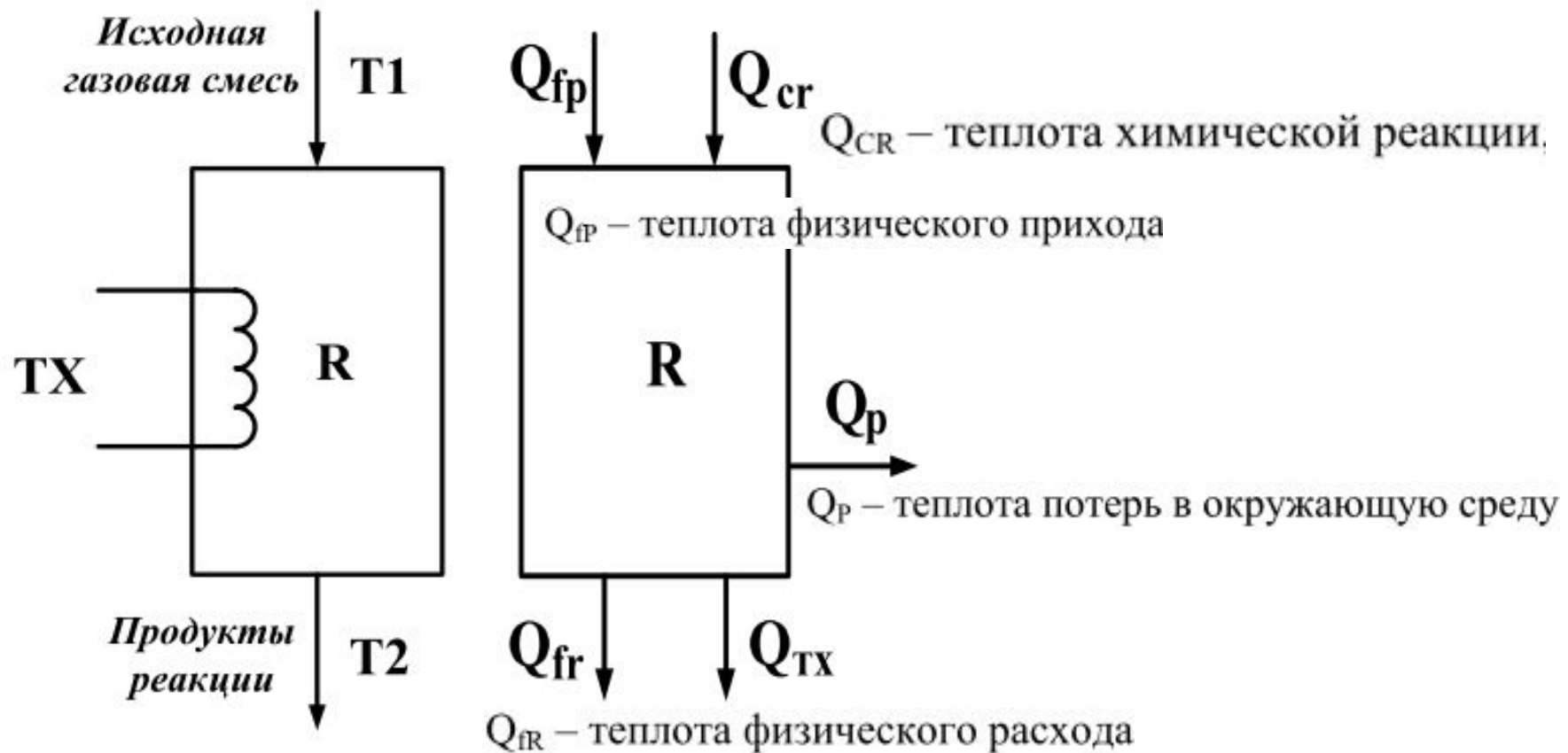
Энергетический (тепловой) баланс

- Энергетический (тепловой) баланс составляют на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым **в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна.**
- Обычно в химических процессах закон сохранения энергии формулируется следующим образом: **приход тепловой энергии в данной производственной операции равен расходу его в той же операции.**

Энергетический (тепловой) баланс

- **Тепловой (энергетический) баланс составляют по данным: материального баланса и тепловых эффектов химических реакций (экзо- и эндотермических), и физических превращений (испарения, кристаллизации, адсорбции, абсорбции и т.д.), происходящих в реакторе, с учетом подвода теплоты извне (теплообменник-нагреватель) или отвода теплоты из зоны реакции (теплообменник-холодильник) и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки реактора**

Пример: слева - схема химического реактора с теплообменником, справа - схема основных потоков теплового баланса этого реактора



R-реактор, ТХ- теплообменник-холодильник

Тепловой (энергетический) баланс рассчитывают по уравнениям:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{fp}}(\text{T}) + Q_{\text{fp}}(\text{Ж}) + Q_{\text{fp}}(\text{Г}) + Q_{\text{f1}} + Q_{\text{cr1}} + Q_{\text{to1}}$$

$$Q_{\text{расход}} = Q_{\text{fr}}(\text{T}) + Q_{\text{fr}}(\text{Ж}) + Q_{\text{fr}}(\text{Г}) + Q_{\text{f2}} + Q_{\text{cr2}} + Q_{\text{to2}} + Q_{\text{p}}$$

где $Q_{\text{fp}}(\text{T})$, $Q_{\text{fp}}(\text{Ж})$, $Q_{\text{fp}}(\text{Г})$ – количество тепловой энергии, вносимое с поступающими в реактор твердым, жидким и газообразным материалами, соответственно;

$Q_{\text{fr}}(\text{T})$, $Q_{\text{fr}}(\text{Ж})$, $Q_{\text{fr}}(\text{Г})$ – количество тепловой энергии для выходящих из реактора материалов;

Q_{f1} , Q_{f2} – тепловая энергия физических процессов, протекающих с выделением и поглощением теплоты;

Q_{cr1} и Q_{cr2} – теплота экзо- и эндотермических реакций;

Q_{to1} и Q_{to2} – тепловая энергия, подводимая в реактор и отводимая из него;

Q_{p} - потери тепловой энергии в окружающую среду.

Тепловой (энергетический) баланс

Согласно закону сохранения энергии:

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

- Значения $Q_{\text{fr}}(\tau)$, $Q_{\text{fr}}(\text{ж})$, $Q_{\text{fr}}(\text{г})$ вычисляют отдельно для каждого вида поступающего материала
- Значения $Q_{\text{fr}}(\tau)$, $Q_{\text{fr}}(\text{ж})$, $Q_{\text{fr}}(\text{г})$ вычисляют отдельно для каждого вида выходящего материала

Расчет значений $Q_{fp}(т)$, $Q_{fp}(ж)$, $Q_{fp}(г)$ для поступающего материала

$$Q_{fp}(т) = G(т) \cdot c \cdot T$$

$$Q_{fp}(ж) = G(ж) \cdot c \cdot T$$

$$Q_{fp}(г) = V \cdot c \cdot T$$

где $G(т, ж)$ – количество твердого или жидкого материала (для периодических процессов кг; для непрерывных процессов - кг/ч);

V - расход газовой смеси, м³/ч;

c – средняя удельная теплоемкость, отвечающая конечному изменению температуры, кДж/(кг·градус);

T – температура, отсчитанная от какой-нибудь заданной точки, обычно от 0°C.

Расчет теплоемкости при смеси материалов

- При смеси материалов рассчитывают теплоемкость смеси по законам аддитивности:

$$c_{см} = \frac{G_1 * c_1 + G_2 * c_2 + G_i * c_3}{G_1 + G_2 + G_i}$$

где $c_1, c_2 \dots c_i$ – теплоемкости материалов в смеси;
 $G_1, G_2 \dots G_i$ – количество материалов в смеси.

Расчет теплоемкости для газов

- Для газов молярные теплоемкости C_p (кДж/кмоль·К) или объемные теплоемкости (кДж/куб.м·К) при постоянном давлении можно определить при изменении температуры T , определенной в градусах Кельвина (К), по эмпирическим уравнениям:

для неорганических веществ
$$c_p = a + b \cdot T + c' / T^2$$

для органических веществ
$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

где a, b, c, c', d – коэффициенты.

Источник справочной информации:

«Краткий справочник физико-химических величин» / Под. ред. К.П.Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. - 200 с.

Расчет теплоемкости при смеси газов

- Для газовой смеси расчет теплоемкости проводят, также используя правило аддитивности:

$$C_{см,р} = (Z_1 \cdot C_1 + Z_2 \cdot C_2 + \dots + Z_i \cdot C_i)$$

где Z_1, Z_2, \dots, Z_i – концентрации (мольная доля) компонентов смеси; сумма всех концентраций компонентов должна быть равна 1

Расчет теплоты физических процессов

- Теплоту физических процессов (Q_{f1} , Q_{f2}) рассчитывают для каждого компонента, изменившего фазовое состояние:

$$Q_f = G_f \cdot g_{fp}$$

где G_f – количество компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в реакторе, кг;
 g_{fp} – соответствующая теплота фазовых переходов, кДж/кг

Экзо- и эндотермические физические процессы

**Физические процессы разделяют
на две основные категории:**

1. с выделением теплоты: конденсация, кристаллизация, растворение, абсорбция и адсорбция газов (**экзотермические**)
2. с поглощением теплоты: десорбция газов, плавление, растворение, испарение (**эндотермические**)

Расчет теплоты химических реакций Q_{cr}

- Теплоту химических реакций (экзо- и эндотермических) вычисляют по уравнению превращения каждой реакции (основной и побочным):

$$Q_{cr} = n_i \cdot q_{cr}$$

где n_i – количество молей прореагировавшего ключевого компонента, находящегося в недостатке в исходной смеси (n_A), или количество молей полученного целевого продукта (n_D), кмоль; для непрерывных процессов размерность n_i будет кмоль/ч.

q_{cr} – удельный тепловой эффект реакции A или D (кДж/кмоль)

расчет удельного теплового эффекта реакции q_{cr}

- расчет удельного теплового эффекта реакции ведется через изменение энтальпии реакции:

$$q_{cr} = -\Delta H^0/a \text{ или } q_{cr} = -\Delta H^0/d$$

где ΔH^0 - изменение энтальпии реакции (кДж) реакции: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

Энтальпию реакции находят как разность сумм теплот образования продуктов (ΔH_{oc} , ΔH_{oD}) и сумм теплот образования исходных веществ (ΔH_A , ΔH_B) с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}} = \\ &= (c \cdot \Delta H^0_C + d \cdot \Delta H^0_D) - (a \cdot \Delta H^0_A + b \cdot \Delta H^0_B) \end{aligned}$$

Расчет количества молей прореагировавшего ключевого компонента А или полученного целевого продукта D для формулы $Q_{cr} = n_i \cdot q_{cr}$

Для непрерывных процессов, протекающих в газовой фазе:

$$n_A = V \cdot ZN \cdot X / v_m;$$

$$n_D = V \cdot ZN \cdot X \cdot M_D \cdot d / (a \cdot v_m),$$

где V – расход газовой смеси, $m^3/ч$

ZN - исходная концентрация ключевого компонента, мольная доля;

X – степень превращения;

M_D – молекулярная масса продукта, $кг/кмоль$;

a, d - стехиометрические коэффициенты, $кмоль$.

v_m – объем, занимаемый 1 $кмоль$ газа, при стандартных условиях:
температура 298К, давление $1,013 \cdot 10^5$ Па

Расчет тепловой энергии (Q_{t0})

- тепловую энергию всех экзотермических реакций заносят статью «**Приход**» теплового баланса
- тепловую энергию всех эндотермических реакций заносят в статью «**Расход**»

Расчет тепловой энергии (Q_{to})

- Подвод тепловой энергии в реактор или отвод теплоты из реактора (Q_{to}) можно рассчитать по потере теплосодержания теплоносителя (*например, греющей воды*)

$$Q_{to} = G_w \cdot c_w \cdot (T_n - T_k)$$

где G_w - количество горячей воды, кг;

c_w - теплоемкость горячей воды, кДж/(кг·градус);

$(T_n - T_k)$ - разность температур горячей и отработанной воды, градус.

Расчет тепловой энергии (Q_{to})

- Расчет можно произвести по уравнению теплопередачи через греющую или охлаждающую стенку для непрерывных процессов:

$$Q_{to} = K_T \cdot F \cdot (T_R - T_{ст})$$

где K_T - коэффициент теплопередачи, кДж/(м²·градус·ч);

F – поверхность теплопередачи;

T_R – температура реакционной смеси в реакторе и она же температура на выходе из реактора, °С;

$T_{ст}$ – температура внутренней стенки теплообменника – холодильника, °С.

Расчет потерь теплоты в окружающую среду Q_p

- Потери теплоты в окружающую среду (Q_p) принимаются равными 3-5% от известной статьи теплового баланса, их всегда заносят в расходную часть баланса и рассчитываются согласно уравнению:

$$Q_p = (0,03-0,05) \cdot Q_{\text{прихода}}$$

Допуски при расчете теплового (энергетического) баланса

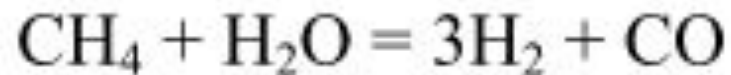
- В расчетах теплового баланса все газы и растворы предполагаются идеальными
- Для аппаратов непрерывного действия тепловой баланс составляют на единицу времени, а для аппаратов периодического действия – на время цикла обработки

Из теплового баланса и энергетических расчетов можно рассчитать:

- начальные концентрации ключевого реагента,
- степень превращения,
- поверхность теплопередачи,
- температуру в реакторе и исходной смеси на входе в реактор,
- расход газовой смеси и т.д.

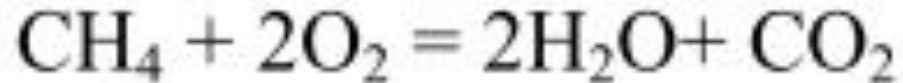
Пример расчета

- **Дано:**
- В смеситель поступает природный газ (V_1 , куб.м/ч) состава CH_4 – 98 об.%; N_2 -2 об.% и водяной пар, при этом соотношение исходных концентраций $Z_{\text{NCH}_4}/Z_{\text{NH}_2\text{O}}$ составляет $1/2$,
- затем паро-газовая смесь ($\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$) направляется в каталитический реактор, где протекает реакция конверсии метана с водяным паром по реакции 1 (эндотермическая):



Дано:

- Так как реакция конверсии метана эндотермическая, то для поддержания температурного режима в реактор подают теплоноситель, получаемый сжиганием природного газа кислородом воздуха в печи по реакции 2 (экзотермическая)



Задание:

- Составить тепловой баланс реактора и рассчитать зависимость температуры газовой смеси на выходе из реактора (T_2) от степени конверсии (X): $T_2=f(X)$

Дополнительные данные для расчета:

1. X - степень конверсии метана с водяным паром ($X= 0,5-0,9$);
2. Степень окисления метана кислородом воздуха в печи равна 1;
3. Кислород взят в соответствии со стехиометрией реакции (2);

Дополнительные данные для расчета:

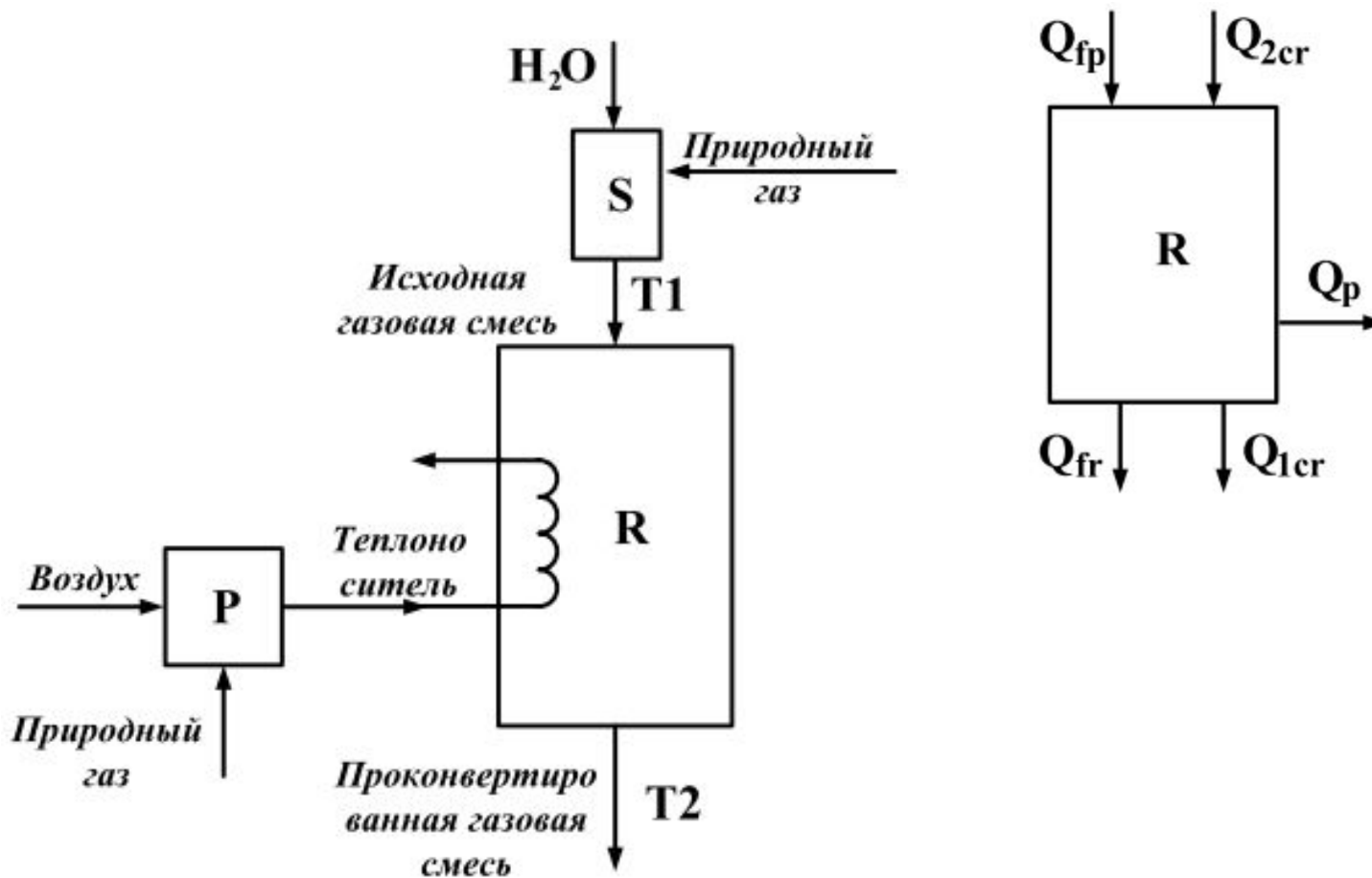
- T_1 – температура газовой смеси на входе в реактор ($T_1 = 50-250^\circ\text{C}$);
- V_1 - расход природного газа, направленный в реактор на конверсию с водяным паром ($V_1 = 10000 - 60000$ куб.м /ч);
- V_2 – расход сжигаемого природного газа в печи ($V_2 = 15000-80000$ куб.м /ч)
- Изменение энтальпии реакций 1 и 2:
 $\Delta H_1 = 206\ 000$ кДж; $\Delta H_2 = -805\ 000$ кДж.

Дополнительные данные для расчета:

- Изменением объема газовой смеси и теплоемкости в результате протекания реакции конверсии пренебречь.
- Средние теплоемкости исходной и проконвертированной газовой смеси равны: $2,34 \text{ кДж}/(\text{куб.м} \times \text{градус})$.
- Удельные тепловые потери в реакторе конверсии составляют 3% от тепловой энергии, приносимой газовой смесью в реактор;
- Тепловые потери в печи сжигания составляют 5% от энергии, выделяющейся от сжигания природного газа.

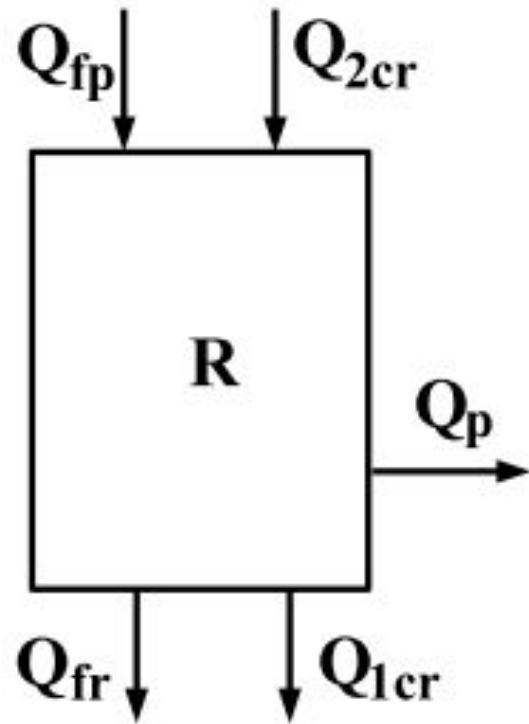
Решение.

Химико-технологическая схема (ХТС)



R-реактор, P-подогреватель, S-смеситель

Схема основных потоков теплового баланса



Q_{fp} – теплота физического прихода,

Q_{fr} – теплота физического расхода,

Q_p – теплота потерь в окружающую среду,

Q_{1CR} – теплота химической реакции (эндотермическая),

Q_{2CR} – теплота химической реакции (экзотермическая)

Составление теплового баланса

- В статью **«Приход»** теплового баланса записываем все тепловые потоки, приносящие энергию в реактор:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{fr}} + Q_{\text{cr2}}$$

- В статью **«Расход»** записываем все тепловые потоки, которые уносят энергию из реактора:

$$Q_{\text{расход}} = Q_{\text{fr}} + Q_{\text{cr1}} + Q_{\text{p}}$$

Расчет Q_{fp} – теплоты физического прихода

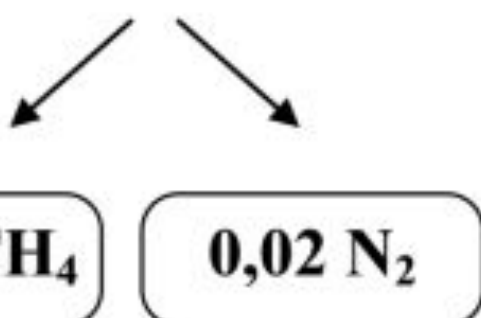
- теплота физического прихода Q_{fp} – это поток тепловой энергии, которую приносит с собой нагретая до температуры T_1 исходная газовая смесь после смесителя

$$Q_{fp} = 2,96 \cdot V_1 \cdot c \cdot T_1$$

- 2,96 – коэффициент, устанавливающий связь между исходной смесью и смесью после смешения

- Расчет ведется исходя из условий задачи, согласно которой: природный газ и водяной пар поступают в смеситель в количествах:
- **1 часть природного газа** ($0,98 \text{ CH}_4 + 0,02 \text{ N}_2$) + **1,96 частей водяного пара** (водяной пар находим из соотношения $Z\text{NCH}_4/Z\text{NH}_2\text{O} = 1/2$ количества CH_4 ($0,98$), соответственно, количество водяного пара составляет $2 \cdot 0,98 = 1,96$).
- **Природный газ и водяной пар поступают в смеситель суммарно в количестве:**
 $1 + 1,96 = 2,96$ частей

Количество природного газа и водяного пара, поступающих в смеситель

$$2,96 = \underline{1} +$$


0,98 CH₄

0,02 N₂

$$\underline{1,96}$$


$$\frac{ZN_{CH_4}}{ZN_{H_2O}} = \frac{1}{2} \Rightarrow \Rightarrow$$
$$ZN_{H_2O} = 2 * ZN_{CH_4} =$$
$$= 2 * 0,98 = 1,96$$

Расчет теплоты химической реакции 2 (экзотермической) Q_{2CR}

- Теплота химической реакции Q_{2CR} - это поток тепловой энергии, которую приносит в реактор теплоноситель (продукты сжигания природного газа), с учетом потерь 5%

$$Q_{cr2} = 1,05 \cdot (V_2 / v_m) \cdot Z_{N_{CH_4}} \cdot \Delta H_2$$

Расчет Q_{fr} – теплоты физического расхода

- Теплота физического расхода Q_{fr} – это поток тепловой энергии, которую уносит из реактора реакционная смесь, нагретая до температуры T_2

$$Q_{fr} = 2,96 \cdot V_1 \cdot c \cdot T_2$$

Расчет теплоты химической реакции 1 (эндотермической) Q_{1CR}

- Теплота химической реакции Q_{1CR} - это поток тепловой энергии, затрачиваемый на конверсии метана с учетом изменения концентрации метана после смесителя

$$Q_{cr1} = 2,96 \cdot V_1 \cdot X \Delta H_1 / (3 v_m)$$

Расчет потерь тепловой энергии Q_p

$$Q_p = 0,03 \cdot Q_{fp}$$

Расчет:

- Расчет начинаем со средних значений параметров задания: подставляем в статьи теплового баланса средние значения из рекомендованных интервалов изменения параметров в условии задачи:

- Рассчитываем **«приход»**

$$Q_{\text{фр}} = 2,96 \cdot 40000 \cdot 2,34 \cdot 150 = 41,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{сг2}} = 1,05 \cdot 50000 / 22,4 \cdot 0,98 \cdot 805000 = 1849 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{фр}} + Q_{\text{сг2}} = 1890,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Расчет:

■ Рассчитываем «расход»

$$Q_{fr} = 2,96 \cdot V1 \cdot c_p \cdot T2 = 2,96 \cdot 40000 \cdot 2,34 \cdot T2 = 0,28 \cdot 10^6 \cdot T2 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_p = 0,03 \cdot Q_{fr} = 0,03 \cdot 116,36 \cdot 10^6 = 3,5 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Для первого расчета принимаем $X=0,5$

$$Q_{cr1} = 2,96 \cdot V1 \cdot X \cdot 206000 / (3 \cdot v_m) = 2,96 \cdot 40000 \cdot 0,5 \cdot 206000 / (3 \cdot 22,4) = 181,5 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$T2 = (Q_{\text{приход}} - Q_{cr1} - Q_p) / 0,28 \cdot 10^6 = 6091 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Из предварительного расчета **получаемая температура (T2) очень высокая**, что свидетельствует о завышенной приходной части теплового баланса. Следовательно: **уменьшаем значения V2 с 40000 до 15000 куб.м/ч и T1 со 150 до 50°С.**

Расчет по скорректированным значениям T_1 и V_2

$$Q_{\text{fp}} = 2,96 \cdot 40000 \cdot 2,34 \cdot 50 = 13,86 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{cr2}} = 1,05 \cdot 15000 / 22,4 \cdot 0,98 \cdot 805000 = 554,7 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{fp}} + Q_{\text{cr2}} = 568,56 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тогда $T_2 = 1370 \text{ }^\circ\text{C}$

- Для второго расчета принимаем степень конверсии метана $X = 0,7$

$$Q_{\text{cr1}} = 254,1 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

- Остальные статьи баланса остаются без изменения, тогда $T_2 = 1110 \text{ }^\circ\text{C}$

- Для третьего расчета принимаем степень конверсии метана $X=0,9$

$$Q_{сг1} = 326,7 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

- Остальные статьи баланса остаются без изменения, тогда $T_2 = 851^\circ\text{C}$

Степень конверсии, X	T ₂ , °C
0,5	1370
0,7	1110
0,9	851

Вывод:

- Температура проконвертированной газовой смеси на выходе из реактора (T_2) изменяется от 851°C до 1370°C .
- Так как реакция конверсии метана с водяным паром эндотермическая, то с увеличением степени конверсии температур реакционной смеси на выходе из реактора уменьшается.
- Из теплового баланса следует, что «приходная» часть баланса не изменяется, а в «расходной» части Q_{cr1} возрастает.
- Для выполнения условия $Q_{\text{прихода}} = Q_{\text{расхода}}$ должна уменьшаться теплота физического расхода Q_{fr} .