



Тема 5.5

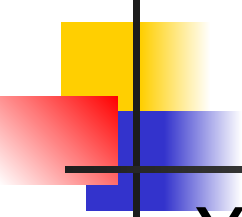
- ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ОБЪЕМЕ



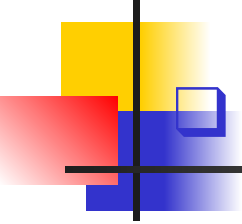
Тепловая обстановка в частице катализатора

Зависит от

- ❖ выделяющегося (поглощаемого) при реакции тепла
- ❖ теплообмена между частицей и окружающей реакционной средой через поверхности раздела фаз

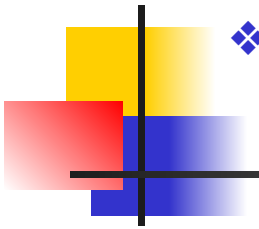


Химическая реакция, протекающая с выделением или поглощением тепла, приводит к местному разогреву или охлаждению частицы катализатора, в результате появляется температурный градиент в элементарном объеме, сопровождающийся переносом тепла.



В общем случае температуры окружающей газовой (жидкой) фазы T_0 , поверхности T_n и центра T_c зерна катализатора не совпадают.

- Относительные значения этих температур определяются тепловым балансом в элементарном объеме и зависят от теплового эффекта реакции



- ❖ В гетерогенном химическом процессе реагирующее вещество диффундирует по порам внутрь зерна катализатора, его превращение и тепловыделение происходит практически во всем объеме частицы.
- ❖ Градиент температуры в объеме частицы является результатом совместного протекания процессов превращения вещества, переноса вещества и переноса тепла.

Перенос и превращение вещества

$$D_{эф.} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + W(C) = 0$$

- ❖ Граничные условия: при $r = R_0$ $C = C_{0i}$;
при $r = 0$ $dC/dr = 0$

Перенос теплоты и тепловыделения

$$\lambda_3 \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + q_p r(C, T) = 0$$

Внутренний разогрев частицы катализатора

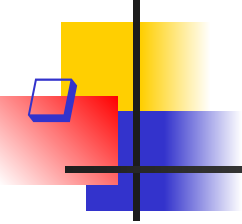
$$T - T_n = \frac{q_p D_{эф}}{\lambda_3} (C_0 - C)$$

- ❖ Введем степень превращения $x = (C_0 - C)/C_0$ и умножим числитель и знаменатель на теплоемкость реагирующей смеси c_p

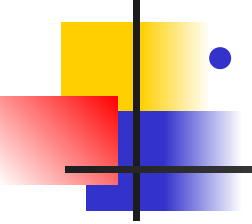
$$T - T_n = \frac{q_p C_0 D_{эф} c_p}{c_p \cdot \lambda_3} x$$

Внутренний разогрев частицы катализатора

- $T - T_{\text{п}} = \Delta T$ – разогрев зерна катализатора в направлении от периферии к центру зерна
- Все величины правой части уравнения для определенного процесса постоянные, за исключением степени превращения, значение которой от периферии ($r = R_0$) к центру ($r = 0$) меняется от 0 до 1


$$\Delta T_{ад} = \frac{q_p C_0}{c_p} \quad \text{– адиабатический прогрев}$$

- Показывает, на сколько градусов нагреется (охладится) реакционная смесь, если реакция пройдет до конца адиабатически.
- $\Delta T_{ад}$ – важная характеристика химического процесса, для многих промышленных реакций достигает нескольких сот градусов

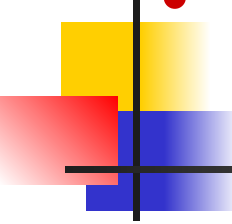
- 
- Эффективный коэффициент диффузии в порах зерна катализатора составляет $D_{эф} = 0,1 D$.
 - Теплопроводность пористых катализаторов $\lambda_3 \approx 10 \lambda$
 - Отношение $\lambda/c_p = a$ – коэффициент температуропроводности;
для газов $a \approx D$



Внутренний разогрев частицы катализатора

$$\Delta T = \Delta T_{ad} \frac{D_{эф}^{0,1}}{D_{эф}^{10}} = 0,01 \cdot \Delta T_{ad} \cdot x$$

- При значениях ΔT_{ad} в несколько сот градусов максимальный разогрев в центре зерна, где $x = 1$ (полное превращение), не превысит несколько градусов.
- В режимах, когда полное превращение не достигается даже в центре зерна ($x < 1$), перепад температуры еще меньше.
- В случае эндотермической реакции ($q_p < 1, \Delta T_{ad} < 0$) температура в центре зерна будет меньше, чем на поверхности.
- Малый температурный градиент внутри зерна позволяет считать процесс в пористом зерне катализатора (в малом объеме) изотермическим.

- 
- Температура на внешней поверхности зерна T_n зависит от температуры потока вокруг зерна T_0 и определяется тепловым балансом на внешней поверхности зерна.

- Скорость теплообмена $Q_T = \alpha(T_n - T_0)$
- Скорость тепловыделения $Q_P = q_p r(C_n, T_n)$

- В стационарном режиме $Q_T = Q_P$
$$\alpha(T_n - T_0) = q_p r(C_n, T_n)$$



Для реакции первого порядка

$$\beta(C_0 - C_n) = kC_n$$

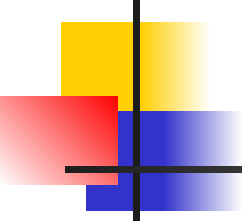
$$\beta = a/c_p, \quad x_n = (C_0 - C_n)/C_0$$

Внутренний разогрев частицы катализатора





$$T_n - T_0 = \frac{q_p C_0}{c_p} x_n$$

ИЛИ

$$T_n - T_0 = \Delta T_{ad} \cdot x_n$$

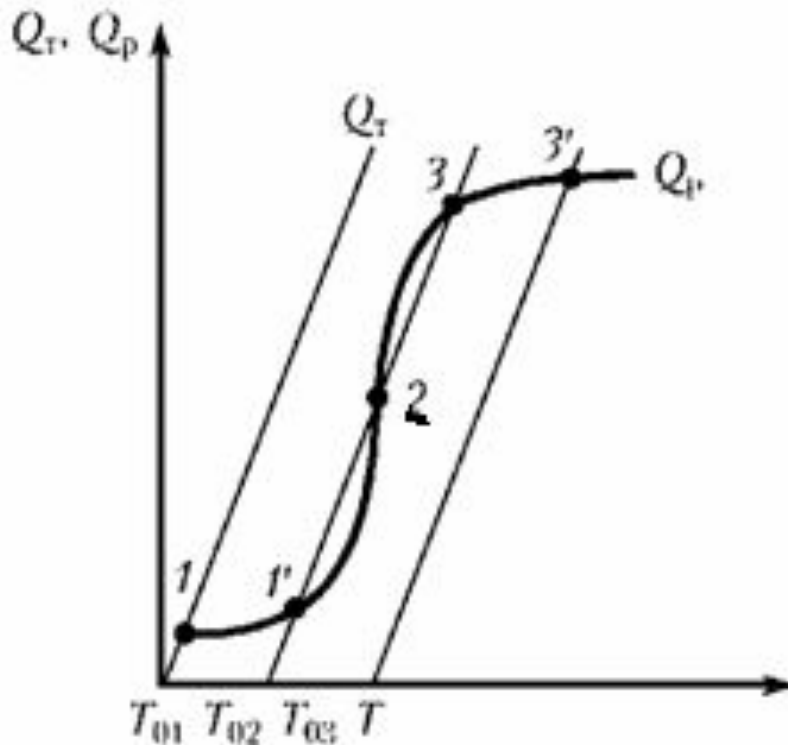
- 
-
- В случае экзотермической реакции ($q_p > 0$) произойдет разогрев поверхности частицы, т.е. $T_{\pi} - T_0 > 0$.
 - В случае эндотермической реакции ($q_p < 0$), наоборот, температура поверхности T_{π} будет меньше температуры реакционной смеси, т.е. $(T_{\pi} - T_0) < 0$.

$$\alpha(T_n - T_0) = \frac{q_p k C_0}{\left(1 + \frac{k}{\beta}\right)}$$

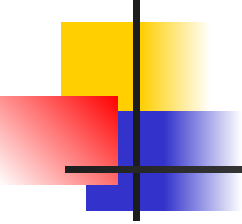
- 
 Левая часть представляет теплоотвод $Q_T(T_n)$ и имеет линейную зависимость от T_n .
- 
 Правая часть — скорость тепловыделения в результате реакции, дает зависимость $Q_p(T_n)$ в виде S-образной кривой.
- 
 При низкой температуре, когда $k/\beta \ll 1$, тепловыделение $Q_p = q_p k C_0$ и благодаря росту k увеличивается экспоненциально от T_n .
- 
 При высокой температуре, когда $k/\beta \gg 1$, процесс переходит в диффузионную область и тепловыделение $Q_p = q_p \beta C_0$ практически перестает зависеть от T_n из-за малой чувствительности β к температуре и исчерпания C_0 .

$$T_n - T_0 = \Delta T_{ad} \frac{k\beta}{(1 + k\beta)}$$

Графический метод решения



- Точка пересечения зависимостей $Q_T(T_{\pi})$ и $Q_P(T_{\pi})$, когда теплообмен равен тепловыделению, является решением уравнения и стационарным температурным режимом процесса T_{π} .

- 
- ❖ В зависимости от значения T_0 даже в простом случае возможно одно или три решения уравнения — стационарных режимов.
 - ❖ При низкотемпературном режиме температура поверхности T_n близка к температуре потока T_0 .
 - ❖ При высокотемпературном режиме разогрев поверхности близок к адиабатическому и T_n существенно отличается от T_0 .



❖ Точка 2 — промежуточная.

❖ Наличие трех решений указывает, что даже при одинаковых условиях процесса (T_0 и C_0 , условия тепло- и массообмена) возможны несколько стационарных режимов, т.е. существует неоднозначность стационарных режимов.