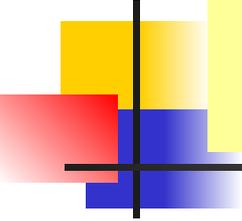




## Тема 5.5

---

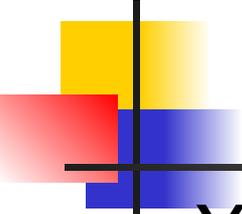
- ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ОБЪЕМЕ



# Тепловая обстановка в частице катализатора

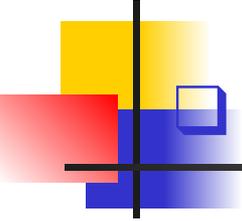
Зависит от

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



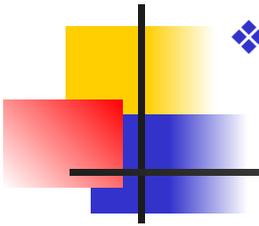
---

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

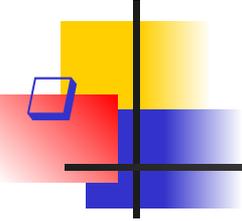
$$T - T_n = \frac{q_p D_{эф}}{\lambda_3} (C_0 - C)$$

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

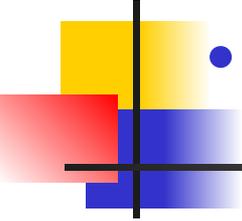
$$T - T_n = \frac{q_p C_0 D_{эф} c_p}{c_p \cdot \lambda_3} x$$

# 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

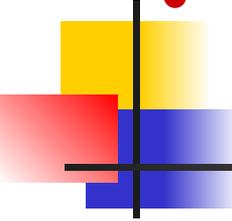
- 
- Эффективный коэффициент диффузии в порах зерна катализатора составляет  $D_{эф} = 0,1 D$ .
  - Теплопроводность пористых катализаторов  $\lambda_3 \approx 10 \lambda$
  - Отношение  $\lambda/c_p = a$  – коэффициент температуропроводности;  
для газов  $a \approx D$



# 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  $\Delta T_{ad}$  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

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

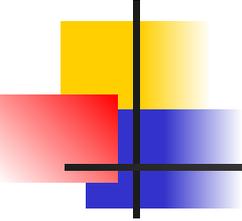
$$\beta = a/c_p, \quad x_n = (C_0 - C_n)/C_0$$

**Внутренний разогрев частицы катализатора**

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

ИЛИ

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

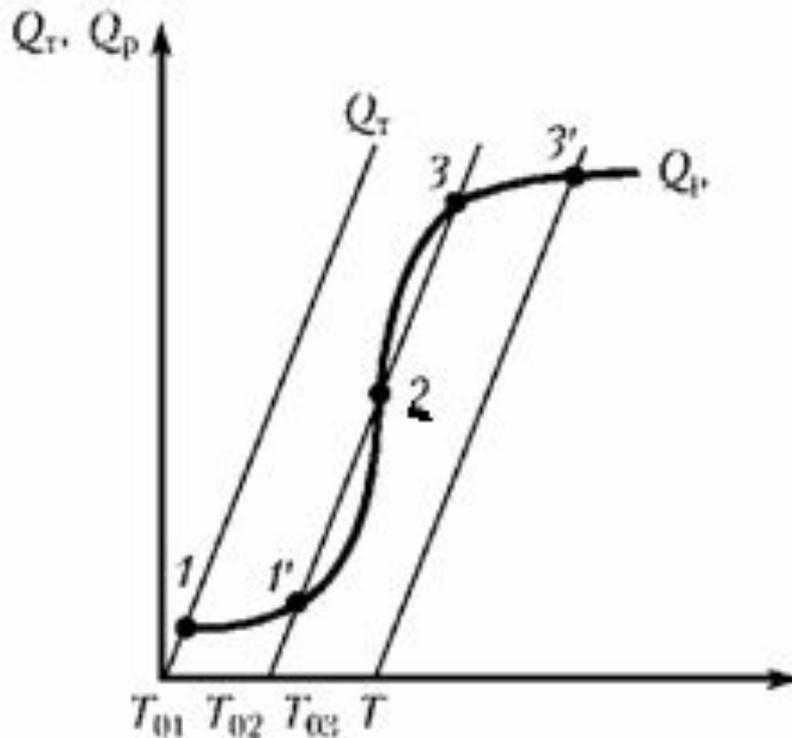
- 
- 
- В случае экзотермической реакции ( $q_p > 0$ ) произойдет разогрев поверхности частицы, т.е.  $T_n - T_0 > 0$ .
  - В случае эндотермической реакции ( $q_p < 0$ ), наоборот, температура поверхности  $T_n$  будет меньше температуры реакционной смеси, т.е.  $(T_n - T_0) < 0$ .

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

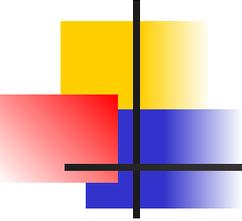
- 
 Левая часть представляет теплоотвод  $Q_T(T_n)$  и имеет линейную зависимость от  $T_n$ .
- 
 Правая часть — скорость тепловыделения в результате реакции, дает зависимость  $Q_p(T_n)$  в виде S-образной кривой.
- 
 При низкой температуре, когда  $k/\beta \ll 1$ , тепловыделение  $Q_p = q_p k C_0$  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  $\beta$  к температуре и истощения  $C_0$ .

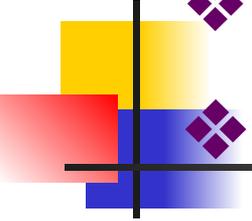
$$T_n - T_0 = \Delta T_{ad} \frac{k\beta}{(1 + k\beta)}$$

## 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  $T_{\pi}$ .

- 
- ❖ 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.