

$$\sum_{i=1}^n \pm (\Delta H_{ri})_{T_0} * dF_i * \pm Kq(T - T_T) dS_q = \left( \sum_{j=1}^m F_j C_{p_j} + F_{uH} * C_{p_{uH}} \right)$$

$$\sum_{i=1}^n \pm (\Delta H_{ri})_{T_0} |r_i|^* dV \pm Kq(T - T_T) dS_q = \left( \sum_{j=1}^m F_j C_{p_j} + F_{uH} * C_{p_{uH}} \right) dT$$

$$\sum_{i=1}^n \pm (\Delta H_{ri})_{T_0} |r_i|^* S dl \pm Kq(T - T_T) \cap dl = \left( \sum_{j=1}^m WC_j C_{p_j} + WC_{uH} * C_{p_{uH}} \right) dT$$

Или разделив левую и правую части уравнение на площадь сечения трубки реактора  $S$  и учитывая  $\frac{W}{S} = \frac{4}{R_i}$

Запишем:

$$\pm(\Delta H r_i)_{T_0} |r_i|^* dl \pm Kq(T - T_T) \frac{4}{d} dl = \left( \sum_{j=1}^m WC_j Cp_j + WC_{ин} * Cp_{ин} \right) dT$$

В этом уравнении имеется  $\cap$  выражение скорости реакций, содержащих  $\cap$ - ключевых реагентов.

Решение уравнение теплового баланса будет возможным, если дополнительно имеются  $\cap$  – уравнения связи.

Таковыми уравнениями являются характеристические уравнения ключевых реагентов сложной реакции. Если для проточного РИС, это были алгебраические, то теперь – обычные дифференциальные уравнения первого порядка:

$$\pm \frac{d(WC_i)}{dl} = |r_A|$$

В технологических расчетах при изменяющемся объеме системы чаще всего используют постоянное значение средней линейной скорости потока, что позволяет написать:

$$\pm \frac{dC_i}{dl} = \frac{|r_i|}{W}$$

*Определение объема РИВ, в котором протекает сложная реакция при  $T = \text{const}$  теплоносителя и постоянном по длине реактора давлении, сводится к следующему.*

*Задается значение  $\Phi_v$  и рассчитывают, исходя из заданной производительности по целевому продукту  $G_v$ , начальную и затем среднюю линейную скорость потока. Решают уравнение теплового баланса совместно с  $\Pi$  характеристическими уравнениями численными методами.*

Расчет заканчивают при достижении заданной конверсии, т.е. при совпадении расчетного и заданного задания

$$C_A = C_{A0} \left( \frac{1 - X_A}{1 + E X_{AL}} \right)$$

Осуществляют проверку правильности выбора интегральной селективности

$$\Phi_S = \frac{V_A}{V_B} * \frac{C_{BL}}{C_{A0} - C_{AL}}$$

Если в политропическом РИВ  $T \neq \text{const}$  и  $P = f(l)$ , то к указанной выше системе из  $n+1$  уравнений добавляется еще два.

- 1)  $\pm G C_p dT_T = \pm K q (T - T_T) \Omega dl$      $\Omega$  - периметр трубки реактора
- 2)  $dP = -\lambda \frac{w_{o\phi}^2}{2d} dl$ ,    где  $\tilde{\rho} = \rho_o \left( \frac{1 + E X_{AL}}{1} \right)$

Ранее уже отмечалось, что изменение концентраций веществ в периодическом реакторе во времени и в РИВ по его длине идентичны.

Это вызвано тем, что их характеристические уравнения, т.е. уравнения математического баланса аналогичны друг другу. Подобная аналогия наблюдается и в уравнениях теплового баланса.

Например: уравнения теплового баланса адиабатического периодического реактора и РИВ, выражается через полностью совпадают. Если в периодическом адиабатическом реакторе для экзотермической реакции нарастание температуры будет происходить во времени до ее теоретического значения, то в адиабатическом реакторе РИВ по его длине.

Соответственно, в подитропическом периодическом

## Реакционные узлы для гетерогенно-каталитических процессов

*- это процессы при проведении которых химическое воздействие осуществляется в результате контакта реагентов с катализатором*

Рассматривать будем твердый катализатор.

В ряде отраслей промышленности ТООНС гетерогенно-каталитические процессы являются преобладающими.

### **Применение:**

- при крекинге и риформинге нефтяного сырья,
- гидрирования и дегидрирования,
- окислений, окислительном аммонолизе,
- конверсии метана,
- синтезе на основе синтез-газа.

Наибольший интерес представляют реакциями газообразных веществ на поверхности твердых катализаторов, которые могут находиться в неподвижном (стационарном) слое, движущемся или псевдооживленном состоянии.

Выбор реактора со стационарным или движущемся (псевдооживленным) слое определяется:

- 1) кинетикой процесса,
- 2) величиной теплового эффекта реакции и условиями теплообмена,
- 3) продолжительностью работы катализатора без заметной потери его активности

## *Конструктивное оформление контактных аппаратов со стационарным слоем катализатора*

Гетерогенно-каталитические процессы сопровождаются выделением тепла или поглощением и их конструкция определяется способом подвода тепла. *По конструкции такие аппараты можно разделить на следующие группы:*

- Реакторы без теплообмена в ходе процесса (адиабатические). Конструктивно они выполняются в виде шахтных (или емкостных) аппаратов.
- Реакторы с делением слоя катализатора по сечению. Конструктивно они выполняются в

Реакторы первой группы в конструктивном отношении наиболее просты и представляют собой полый аппарат, заполненный сплошным слоем катализатора.

*Они работают в адиабатическом режиме.*

Их использование предполагает, что при рабочем перепаде температуры по длине реактора интегральная селективность процесса меняется относительно мало.

Эти реакторы используются при небольшом тепловом эффекте реакции или невысоких концентрациях реагентов, когда скорость тепловыделения так же будет невысока.

Шахтные аппараты применяются так же в тех случаях, когда есть возможность отвода реакционного тепла твердым инертным разбавителем, смешанным с катализатором

# Гетерогенно - каталитические реакции

С помощью гетерогенного катализа в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза осуществляются процессы

- ❖ гидрирования,
- ❖ дегидрирования,
- ❖ многие реакции окисления и окислительного аммонолиза,
- ❖ гидратации и дегидратации,
- ❖ алкилирования и т.д

## Преимущество гетерогенного катализа перед гомогенным:

- в малом расходе катализатора на единицу количества продукта,
- в снижении или полном устранении токсичных сточных вод и расхода реагентов на промывку реакционной массы,
- в гетерогенном катализе нередко меньше коррозия аппаратуры,
- капитальные затраты и т.д.

***По способу осуществления разделяют гетерогенно-каталитические процессы :***

- с неподвижным слоем катализатора, когда его используют в виде достаточно крупных гранул (0,3

# Катализаторы:

- Переходные металлы 1гр(Cu, Ag) и 8 гр (Fe, Ni, Co, Pt, Pd)
- Все кроме серебра – при гидрировании.
- Cu, Ag – в ряде реакции окисления и окислительного дегидрирования (синтез этиленоксида на Ag, формальдегида из  $\text{CH}_3\text{OH}$  на Ag и Cu)
- Оксиды металлов ( MgO, ZnO, CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , молибдаты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ \* $2\text{MoO}_3$ , хромиты ( $\text{CuO}$ \* $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ \* $\text{Cr}_2\text{O}_3$  )

# Факторы влияющие на ход контактно-каталитического процесса

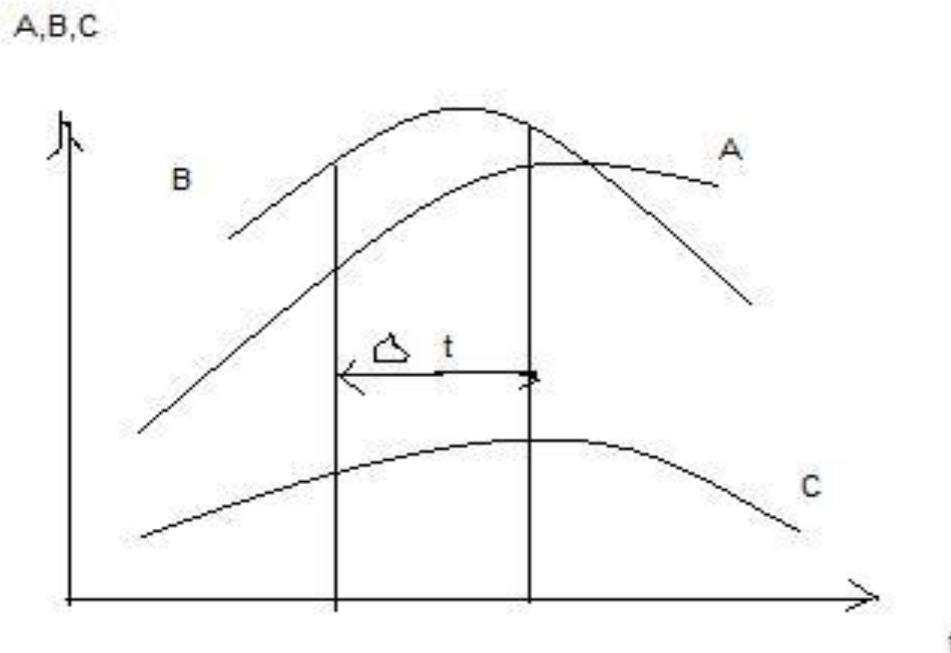
- $T$ ,
- $P$ ,
- время контакта,
- скорость реагентов,
- состав исходной смеси,
- состав катализатора

# Влияние температуры

- скорость химического превращения, согласно закону Аррениуса с увеличением температуры увеличивается. Однако, имеется оптимальная температура выше которой скорость разложения или дальнейшего превращения продукта реакции превышает скорость его образования.

Поэтому несмотря на увеличения количества прореагированного сырья, выход продукта, а следовательно производительность аппарата по целевому продукту уменьшается.

# Влияние температуры на ход процесса



A — количество прореагировавшего сырья.  
B — выход целевого продукта.  
C — производительность по целевому продукту.

На температурной зависимости хода контактного процесса следует отметить интервал температур  $\Delta t = t_{\max} - t_{\min}$  в пределах

*Время контакта* оказывает аналогичное влияние на выход целевого продукта.

При времени контакта превышающем оптимальные, побочные реакции уменьшают выход целевого продукта.

Производительность единицы объема катализатора, определяется из формулы:

$$\tau = \frac{V_k}{W_{\text{час}}}$$

- $V_k$  – объем катализатора
- $W_{\text{час}}$  – объемная производительность будет уменьшаться при увеличении  $\tau$ .

*Влияние давления* определяется принципом Ле-Шателье.

Если реакция происходит с уменьшением объема, достижению равновесия благоприятствует давление; если реакция идет с увеличением объема, то по термодинамическим соображениям процесс можно вести при атмосферном давлении или целесообразно поддерживать в реакторе небольшое избыточное давление, чтобы не было подсоса .

## Технологические характеристики твердых катализаторов.

- Технологические характеристики твердых катализаторов.
- Активность катализатора – мера ускоряющего воздействия по отношению к данной реакции.
- $T$  зажигания – минимальная  $t^0$  при которой каталитический процесс начинает идти с достаточной для практических целей скоростью.
- Селективность – способность избирательно ускорять целевую реакцию.

## Конструктивное оформление аппаратов со стационарным слоем.

- Реакторы без теплообмена в ходе процесса (адиабатические).  
конструктивно они выполняются в виде шахтных ( или емкостных) аппаратов.
- Реакторы с делением слоя катализатора по сечению.  
Конструктивно они выполняются в виде трубчатых аппаратов с

*Реакторы первой группы в конструктивном отношении наиболее просты и представляют собой полый аппарат, заполненный сплошным слоем катализатора.*

Они работают в адиабатическом режиме. Их использование предполагает, что при рабочем перепаде температуры по длине реактора интегральная селективность процесса меняется относительно мало.

Эти реакторы используются при небольшом тепловом эффекте реакции, или невысоких концентраций реагентов, когда скорость тепловыделения так же будет невысока

Последнее достигается путем разбавления реагентов инертным газом в качестве которого чаще всего используется водяной пар.

*Шахтные аппараты* применяются так же в тех случаях, когда есть возможность отвода реакционного тепла твердым инертным разбавителем, смешанным с катализатором.

Так, керамические гранулы, смешанные с катализатором, во время реакции аккумулируют реакционное тепло до предела, допускаемого режимной температурой реакции.

После цикла реагирования должен следовать цикл охлаждения нагретых разбавителей и катализатора.

Возможен обратный случай, когда инертный разбавитель отдает свое тепло реакторам и периодически должен нагреваться.

Использование разбавителей реагентов или катализаторов, если это не связано с технологическими соображениями снижает производительность аппарата

# Примерами проводимыми в аппаратах шахтного типа является

- дегидрирование этилбензола в стирол,
- прямая гидратация этилена,
- дегидрирование бутиленов в дивинил.

Тепловые эффекты при этом велики, но осуществляться такие реакции могут в адиабатических условиях.



Реакция идет с поглощением тепла в адиабатических условиях, поэтому температура реагентов в ходе реакции уменьшается.

Если уменьшение температуры составляет  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то смесь поступает в аппарат с нагревом на  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и рабочая температура процесса равна  $t_{\text{раб}} = t_{\text{опт}} + 30\text{ }^{\circ}\text{C}$   $X_a = 40\%$

Аппарат состоит из корпуса 4 с внутренней футеровкой 5, устройства для смешения этилбензола с вод. Паром 2, распределителя 3 по сечению аппарата, для замера температуры термопары 7. 6 – слой катализатора.

Для выравнивания потока реагентов – слой инертной насадки. Реактор для гидратации этилена и контактный аппарат синтеза  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . К ним же можно отнести реактор для гидратации этилена, контактный аппарат синтеза формальдегида.

## Реакторы второй группы:

В аппаратах этого типа поверхности охлаждения расположены параллельно движению реакторов, и, таким образом, отвод или подвод тепла осуществляется по мере его выделения или поглощения. Конструктивно реакторы рассматриваемой группы могут быть выполнены в виде трубчатого аппарата с охлаждающей рубашкой около каждой трубки, трубчатого аппарата с общей охлаждающей рубашкой (аппарат кожухотрубного типа).

# Реактор гидратации этилена.

Этот реактор может служить примером аппаратов, работающих под высоким давлением.

Особенностью, является большая толщина стенок (примерно 70 мм) и сравнительно малой диаметр корпуса (примерно 1-1,5 м).

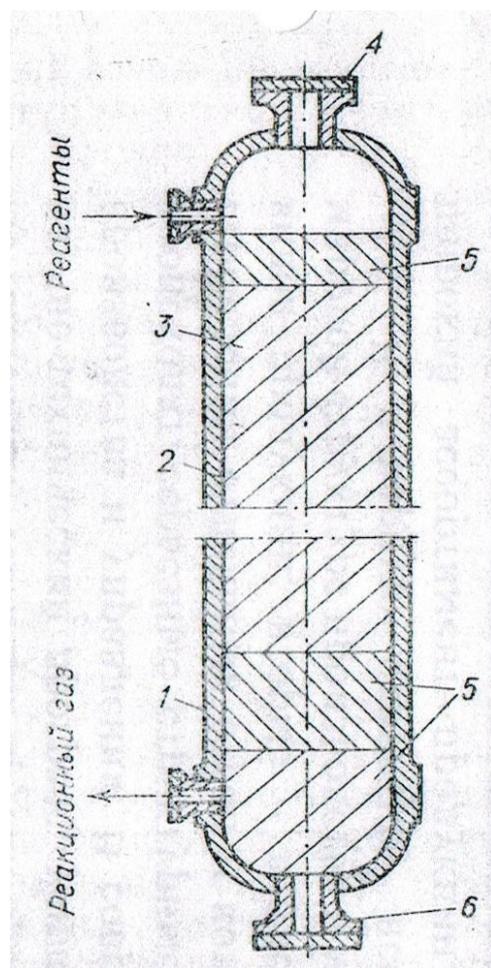
Корпус выполнен цельнокованым Н аппарата примерно 10м.

В аппарат засыпаны катализатор (инертный носитель, пропитанный фосфорной кислотой), и кольца Рашига в качестве подпорного слоя.

Объем катализатора 8 м<sup>3</sup>.

Для защиты корпуса от действия фосфорной кислоты аппарат облицован внутри листовой медью (3мм).

# Реактор гидратации этилена



Возможность использования шахтного аппарата для этого процесса объясняется малой степенью превращения этилена за один проход (меньше 5%) и, соответственно, малым количеством выделяющейся теплоты. Т на входе 280°С на выходе 300-315°С Р=8МПа.

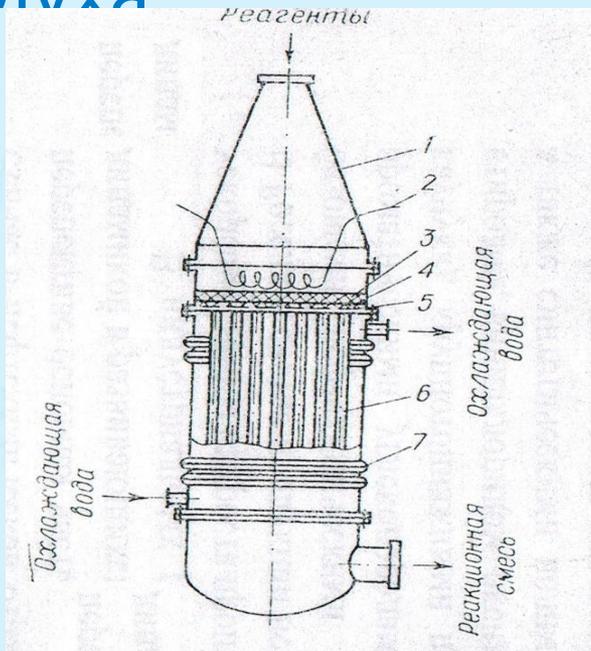
*Преимущество* рассмотренных реакторов

- Простота
- дешевизна
- равномерное распределение температуры по сечению реактора.

*Недостаток* – неизбежное колебание температуры по высоте реакционной зоны.

Применяется когда реакция имеет широкий температурный оптимум и сопровождается

# Формальдегид получают путем контактного окисления метилового спирта кислородом воздуха

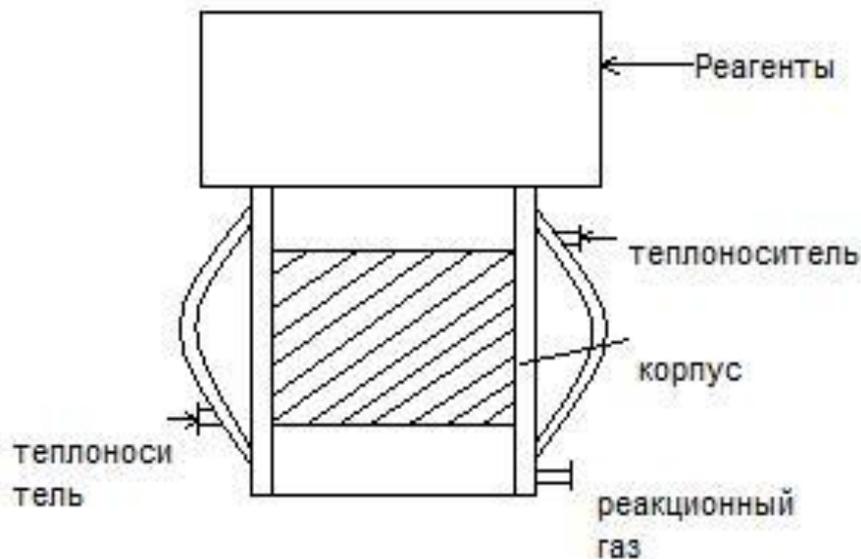


Катализатором процесса  
является серебро, нанесенное на пемзу,  
размолотую до частиц  
размером 3-5мм.  
Смесь воздуха и паров  
метилового спирта входит  
в верхнюю часть контактного  
аппарата, проходит конусную часть 1,  
служащую для выравнивания скорости газов по  
сечению аппарата и поступает в слой катализатора 3,  
расположенной на инертной насадке 4, которая

Когда слой катализатора имеет кольцевое сечение и аппарат ретортного типа, когда слой катализатора имеет прямоугольное сечение.

Примеры:

- *Реактор типа вырубка в трубе*: - аппарат для полимеризации пропан-пропиленовой фракции: который состоит из отдельных секций (обычно 12), работающих параллельно. Отдельная секция показана на рисунке.



$t=260^{\circ}\text{C}$ , давление 7 МПа. В качестве хладагента кипящая вода под давлением, необходимой для получения требуемой температуры. Поэтому использовать общую рубашку большого диаметра для всех труб оказывается невозможным, т.к. она должна быть значительной

## Трубчатый контактный аппарат для дегидрирования циклогексанола:

фенол → циклогексанол → циклогексанон → капролакта  
М

$T=450-460^{\circ}\text{C}$   $P=0,1$  МПа.

Нагрев осуществляется дымовыми газами.

Реакторные аппараты – Для получения дивинила контактным разложением этилового спирта по способу С.В. Лебедева. Ретортная печь, в которой объединены 24 реторты (имеются печи на 16, 30 и более ретортные температура равна  $360-370^{\circ}\text{C}$ . Диаметр и высота аппарата 6,5 м. Основным элементом ретортной печи

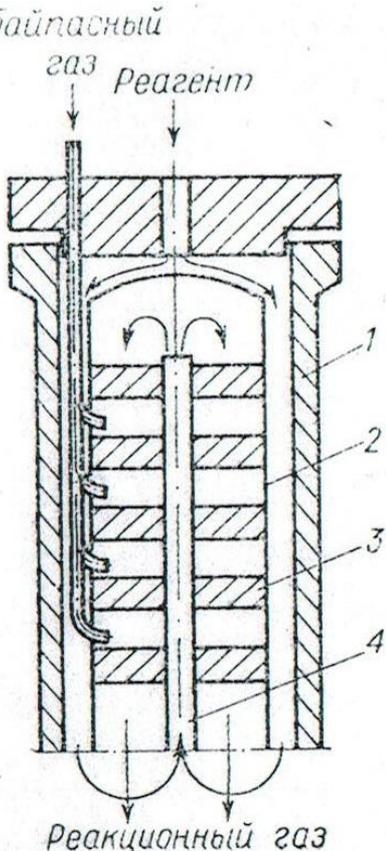
Прямоугольное сечение реторты позволяет при равной его площади получить меньший перепад температуры по сечению слоя катализатора, чем в круглой трубе и компактно разместить реторты в печи.

Особенности реторт – расположение в муфеле конструктивные реакторы этой группы значительно сложнее предыдущей. Этот недостаток компенсируется возможностью достижения относительно небольшого перепада температур по длине реактора для многих реакций ТООНС.

Аппараты полочного типа:

Не смотря на то что отдельные секции реактора работают в адиабатическом режиме, в целом подобное деление слоя по высоте позволяет проводить реакцию в заданном интервале температуры.

В качестве примера многочисленной группы полочных аппаратов рассмотрим реактор синтеза метилового спирта



- **$P = 20 - 30$  МПа при  $400 - 420$  °С  $d = 0,8$  м,  $H = 12$  м**
- Полки с катализатором находятся внутри стакана, помещенного в корпус. Поступающие газы

*Особенностью конструкции является так же подвод байпасного газа между полками с катализатором для охлаждения реагентов после каждого слоя катализатора.*

Байпасный газ – это тот же самый реагент, но имеющий более низкую температуру, чем реакторы, нагревающиеся в слое катализатора от тепла выделяемого при реакции.

Ввод байпасного газа позволяет поддерживать температуру реагентов в необходимом интервале по высоте реактора.

## *Комбинированные реакторы.*

Примером является контактный аппарат для синтеза углеводородов из синтез газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) аппарат имеет прямолинейное сечение.

Слой катализатора пронизывает 600 горизонтальных трубок  $d = 30\text{ мм}$ .

В свою очередь трубы пропущены через вертикальные пластины прямоугольного сечения и приварены к ним.

Толщина пластины 1,6 мм, расстояние между ними 7,4 мм.

# Реакционный узел дегидрирования алкилбензолов

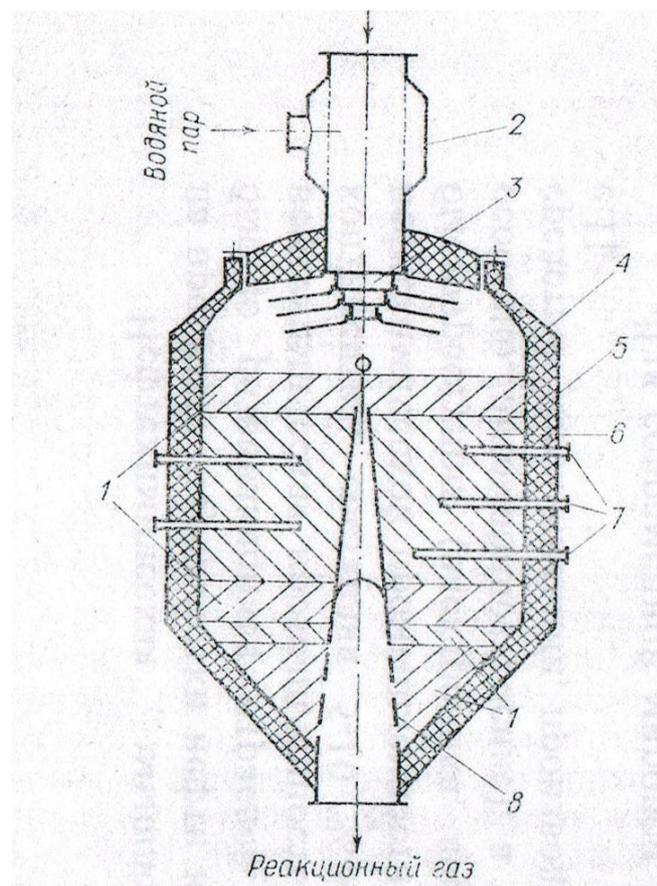
Можно выполнять разным образом.

1) трубчатый реактор, обогреваемый топочным газом.

Достоинство:

- близкий к изотермическому профиль температуры, что позволяет получать повышенную степень конверсии при хорошей селективности
- высокая металлоемкость и капитальные затраты.

# Дегидрирование Этилбензола



## 2) Адиабатический реактор

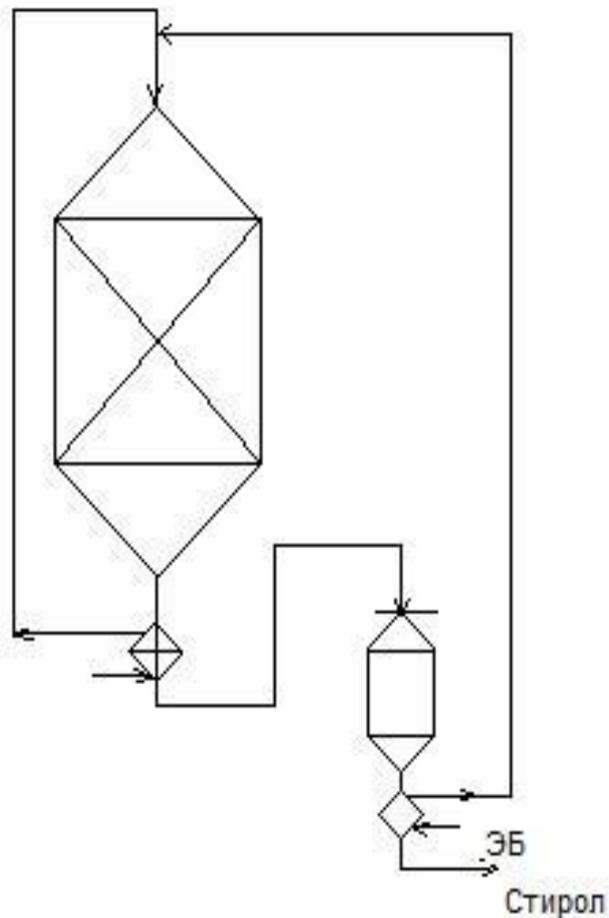
Водяной пар играет здесь и роль аккумулятора тепла, не давая смеси охладиться. При получении стирола в единичном адиабатическом реакторе.  $X_A = 40\%$  и температура 600-620 на входе и до 540-570 °С на выходе.

Недостаток реактора:

-существенное охлаждение смеси, вызывающая смещение равновесия, в нежелательную сторону и зависящая от этого снижения скорости и селективности.

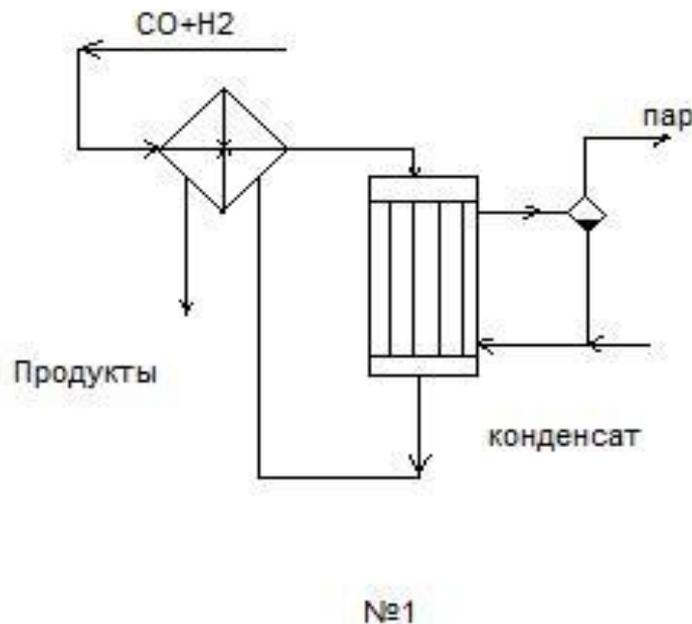
На новых установках применяют конструкции, приближающие процесс к изотермическому и лучше учитывающие особенности равновесия реакции.

В одном из них используется два реактора, синтезирующих в



Имеется реактор, у которого два-три кольцевых слоя катализаторы, причем первый в первый слой поступает весь этил бензол, но лишь часть водяного пара в пространства между слоями катализатора подают

# Реакционный узел при синтезе метанола

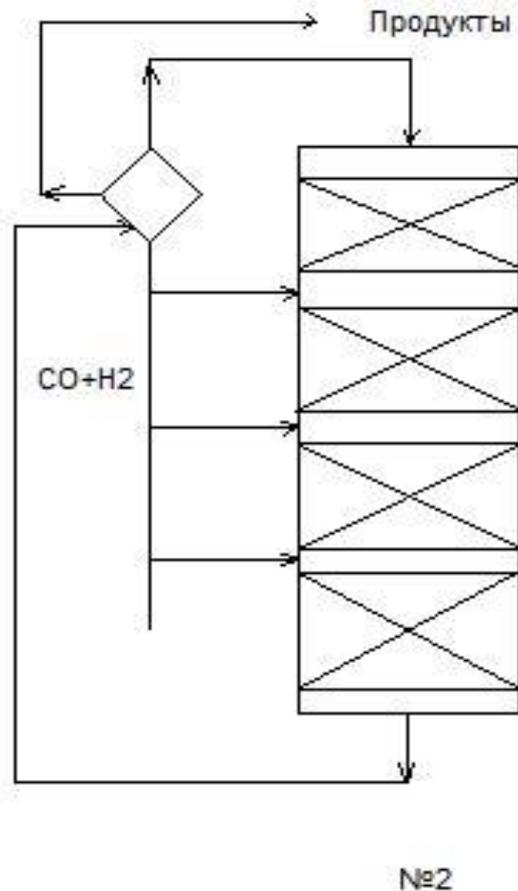


*Выполняют по разному, что зависит от способа отвода тепла и приведения реакции.*

Трубчатые реакторы, в трубах, которых находится катализатор и движется реакционная масса, охлаждаемая кипящим в межтрубном пространстве водным конденсатом.

Тепло реакционных газов используют для подогрева исходной смеси. В этом случае достигается наиболее высокий энергетический КПД и генерируется примерно одна тонна пара высокого давления на одну тонну метанола, но высока металлоемкость аппарата в котором реакционное пространство приходится лишь небольшая часть объема.

Наибольшее распространение получили поэтому адиабатические реакторы с несколькими (обычно с четырьмя) слоями катализатора



- В этих аппаратах теплообменные устройства отсутствуют, а для съема тепла и регулирования температуры подают **ХОЛОДНЫЙ**

# Общие свойства гетерогенно-каталитических систем

При изучении этих систем нужно принимать во внимание факторы, усложняющие расчеты, помимо тех, которые обычно рассматриваются для гомогенных систем.

В связи с тем что теперь имеются две фазы необходимо учитывать перенос веществ (часто и тепла) от фазы к фазе.

Очевидно,

- 1) в общем случае уравнение скорости процесса кроме обычных кинетических уравнений

При математическом моделировании, реактора со стационарным слоем катализатора необходимо учитывать

- 1) перенос вещества и тепла между потоком реакционной смеси и катализатором,
- 2) перенос вещества и тепла в пористом зерне катализатора,
- 3) химическое превращение на всех поверхности катализатора( включая поверхность пор) теплообмен с окружающей средой и другие.

В реакторе с неподвижным слоем катализатора

# Гидравлическое сопротивление и организация катализаторного слоя.

При больших слоях катализатора необходим учет гидравлического сопротивления, которое зависит от свободного объема слоя. (Е - порозности). Потерю давления определяют по уравнению, аналогичному для пустотелых реакторов вытеснения.

$$-\frac{dP}{dl} = \lambda * \frac{\rho * \omega^2}{2d_{экв}}$$

Где:

λ- коэффициент трения

- P – общее давление
- ω – действительная линейная скорость потока в пустотах слоя катализатора, каналах стационарного слоя катализатора.
- ρ – плотность реакционной массы
- d<sub>экв</sub> – эквивалентный диаметр этих каналов

Эквивалентный диаметр является функцией порозности слоя  $E$  и удельной поверхности частиц катализатора:

$$\sigma = \frac{6(1-E)}{\Phi * dr}$$

$$d_{экв} = \frac{4E}{\sigma} = \frac{4V_{свобод}}{\sigma}$$

- $\sigma$  – удельная поверхность катализа
- $\Phi$  – фактор формы частицы
- $E$  – доля пустот в общем объеме катализатора
- $dr$  – диаметр шара, равновеликого частиц по объему.

- Чаще всего произведение  $\Phi^* dr$  рассматривают как единый параметр, определяемый экспериментально в каждом конкретном случае.

Надежный расчет величины  $E$  затруднителен, и её, как правило, так же определяют экспериментально.

Для оценочных расчетов перепада давления стационарного слоя зернистого материала при свободной укладки величины  $E$  можно принять равной 0,45.

В аппаратах с зернистым слоем материала для расчета чаще всего используют не действительную, а фиктивную и линейную скорость.

$$\omega^* = \frac{W}{S}$$

Где

$W$  - объемная скорость потока

$S$  – поперечное сечение аппарата.

Связь действительной и фиктивной линейных скоростей потока осуществляется через порозность слоя

$$\omega = \frac{\omega^*}{E}$$

$$Re = \frac{\omega \rho d_{\text{экв}}}{\mu} = \frac{2}{3} * \frac{\Phi}{1-E} * \frac{\omega^* d_r \rho}{\mu}$$

Учитывая полученные соотношения, можно написать:

$$-\frac{dP}{dL} = \frac{3}{4} \lambda \frac{1}{\Phi * d_r} * \frac{1-E}{E^3} * \rho \omega^2$$

Коэффициент сопротивления  $\lambda$  зависит от режима движения потока. По результатам обработки опытных данных, полученных для стационарного слоя зернистого материала при свободной укладке, было предложено следующее критериальное уравнение

$$\lambda = \frac{133}{Re} + 2,33$$

Где:

$$Re = \frac{\omega \rho d_{\text{экв}}}{\mu} = \frac{2}{3} * \frac{\Phi}{1-E} * \frac{\omega^* d_r \rho}{\mu}$$

С учетом полученных последних соотношений

имеем

$$-\frac{dP}{dL} = 150 \frac{(1-E)^2}{E^3} * \frac{\mu \omega^*}{(\Phi d_r)^2} + 1,75 \frac{1-E}{E^3} * \frac{\rho \omega^*}{\Phi d_r}$$

*Начальные условия:*

$l=0$ .  $P=P_0$  – давление потока на входе в слой. При протекании химических реакций линейная скорость и плотность потока могут меняться. Изменение степени превращения определяющего реагента. В этом случае уравнение легко интегрируется

## *Квазигомогенная модель реактора со стационарным слоем катализатора, расчет. Расчет на ЭВМ.*

Согласно этой модели предполагается

- что выделенном элементарном объеме реактора температура потока и катализатора равна
- что изменением температуры в зерне катализатора им можно пренебречь.

Такие допущения выполняются в случае отсутствия сопротивлений массо- и теплопереноса от реакционной массы к поверхности катализатора и далее к его центру.

Фактически квазигомогенная модель рассматривает

В поли тропических реакторах со стационарным слоем катализатора наряду с изменением температуры вдоль реактора часто имеют место радиальные градиенты температуры.

Они тем сильнее, тем больше термическое сопротивление слоя катализатора, включая реакционную среду.

При экзотермических процессах самые высокие температуры достигаются в тех зонах реактора, которые наиболее удалены от поверхности теплоотвода.

Температурный радиальный градиент по слою в некоторых случаях может быть весьма

В связи с этим при расчете политропических реакторов со стационарным зернистым слоем катализатора имеющим невысокую теплопроводность, в рамках квазигомогенной модели учитывается радиальная масса и теплопереносов уравнениях материального и теплового балансов.

В общем случае изменение концентраций определяющего вещества А и температуры реакционной смеси, будет происходить по трем координатным осям реактора x,y,z.

По аналогии с ламинарным потоком, осложненным диффузией, материальный баланс реактора со стационарным слоем катализатора согласно квазигомогенной модели будет иметь вид:

$$\omega \frac{dC_A}{dz} - |r_A| = 0$$

$$|r_A|$$

В цилиндрических координатах уравнение математического баланса можно записать следующим образом:

$$D_{AL} * \frac{d^2 C_A}{dl^2} + D_{Al} \left( \frac{1}{R} * \frac{dC_A}{dR} + \frac{d^2 C_A}{dR^2} \right) - \tilde{\omega} * \frac{dC_A}{dl} - |r_A| = 0$$

Для простых реакций уравнение теплового баланса в цилиндрических координатах представляется в виде:

$$\lambda_l \frac{d^2 T}{dl^2} + \lambda_R \left( \frac{1}{R} * \frac{dT}{dR} + \frac{d^2 T}{dR^2} \right) - \varpi * \rho C_p * \frac{dT}{dl} \pm |\Delta H_r|_{T_0} * |r_A| = 0$$

Для решения этих двух уравнений необходимо занять по четыре граничных условий для каждого:

- На входе в слой катализатора для потока вещества и тела выполняются те же соотношения, которые использовались при реакции диффузионной модели гомогенного реактора.

$$\tilde{\omega}^* A_{C_0} = \bar{\omega}^* C_A - D_{Al} \frac{dC_A}{dl} \quad \text{при } l=0$$

$$\tilde{\omega}^* \rho \tilde{C}_{pm} T_0 = \bar{\omega}^* \tilde{\rho} \tilde{C}_{pm} T - \lambda_l \frac{dT}{dl} \quad \text{при } l=0$$

□ Аналогично на выходе из слоя:

•  $\frac{dC_A}{dl} = 0$  , при  $l=L$

•  $\frac{dT_p}{dl} = 0$  , при  $l=L$

□ На поверхности слоя катализатора, имеющего контакт с теплообменной трубкой выполняются условия:

$$\frac{dT}{dR} = 0,$$

(при  $R = R^*$ , где  $R^*$  - расстояние от оси слоя до поверхности теплообменника, т.е. радиус слоя катализатора.

при  $R = R^*$ , где  $T_T$  - температура теплоносителя.

□ На оси слоя катализатора выполняются условия симметрии:

$$\frac{dc_A}{dR} = 0$$

при  $R=0$ ;  $\frac{dT}{dR} = 0$ , при  $R=0$

Представленная система уравнений материального и теплового баланса совместно с граничными условиями, а также с уравнением падения давления в слое, является наиболее общей математической квазигомогенной моделью, описывающей работу реактора со стационарным слоем

Часто в промышленных трубчатых реакторах с неподвижным слоем катализатора высота слоя значительно больше диаметра частиц катализатора.

Если выполняется условие  $\frac{L}{d_p} \geq 30$  ,

то в зависимости от порядка реакции продольной диффузией можно пренебречь и в уравнении как материального, так и теплового баланса нужно учитывать только радиальные составляющие:

$$D_{AR} \left( \frac{1}{R} * \frac{dC_A}{dR} + \frac{d^2 C_A}{dR^2} \right) - w * \frac{dC_A}{dl} - |r_A| = 0$$

При высоких слоях катализатора расчет может осуществляться по модели идеального вытеснения.

- Возможны случаи когда по радиусу слоя не наблюдаются сколько-нибудь заметные термических и диффузионных сопротивлений( например, при использовании металлических катализаторов), но используются реакторы с невысокими слоями катализатора.

В этом случае расчет осуществляется с использованием диффузионной модели, учитывающей продольное перемешивание как и для реакторов:

$$\lambda_l \frac{d^2 T}{dl^2} - w^* \tilde{\rho} \tilde{C}_{pm} \frac{dT}{dl} \pm |\Delta H_r|_{T_0} * |r_A| \pm K_q (T - T_T)^{\frac{4}{\alpha}} = 0$$

- В общем случае при расчете химического реактора со стационарным слоем катализатора по квазигомогенной модели используются эффективные коэффициенты массо- и теплопереноса:  $DR$ ,  $Dl$ ,  $\lambda R$ ,  $\lambda l$ .

Имеются критериальные уравнения, позволяющие рассчитывать эти коэффициенты.

Было показано что для турбулентного режима:

Радиальный коэффициент массопереноса вещества в

газовом потоке может быть определен из соотношения

$$P_{eR} = 8,5 \left[ 1 + 19,4 \left( \frac{d_z}{d} \right)^2 \right]$$

Более точное значение радиального критерия Пекле определяется по формуле:

# Тепловые процессы в слое катализатора

В слое катализатора температура изменяется по сечению и по высоте.

В общем виде это уравнение нестационарного теплового потока имеет вид:

$$\frac{dt}{dt}$$

$$\frac{d^2t}{dx^2} + \frac{d^2t}{dy^2} + \frac{d^2t}{dz^2}$$

$$\frac{q}{c\rho}$$

-изменение по времени  $t^0$ ;

$$\frac{q}{c\rho}$$

$\lambda_{\text{э}} = \lambda_{\text{т}} + \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{л}}$  - эквивалентная теплопроводность слоя катализатора Вт/м\*

- $\lambda_{\text{т}}$ - теплопроводность твердого скелета частиц катализатора
- $\lambda_{\text{к}}$ - теплопроводность за счет конвекции газа в пустоте слоя
- $\lambda_{\text{л}}$  - теплопроводность лучепусканием
- $q$ - тепло-напряженности слоя катализатора по количеству выделяемого или поглощаемого тепла
- $c$ - теплоемкость единицы объема катализатора
- $\rho$ - насыпная плотность слоя

Поэтому требуется установка  
специальных  
распределительных и  
выравнивающих устройств.

Наиболее часто для выравнивания поля скоростей в верхней и нижней частях слоя катализатора укладывается слой *инертной насадки*.

Кроме того используют различные конструктивные приемы: но необходимо обеспечить равномерный профиль температур в самом слое.

### Неравномерность поля скоростей газа в слое катализатора определяется

1) укладкой катализатора: т.е. величиной порозности в различных участках слоя.

Неравномерность профиля скоростей возникает из-за влияния пристенного слоя, в котором порозность всегда выше, чем в центральной части слоя катализатора.

2) зависит от отношения диаметра аппарата  $D$  к диаметру частиц катализатора  $d_r$ .

При  $D/d_r \leq 8$  профиль становится более плоским, а при  $D/d_r > 15-20$  вогнутым: т.е. скорость газа у стенки аппарата в 1,5 – 2,0 раза выше скорости в центре слоя.

Неравномерность приводит к тому, что различные участки слоя

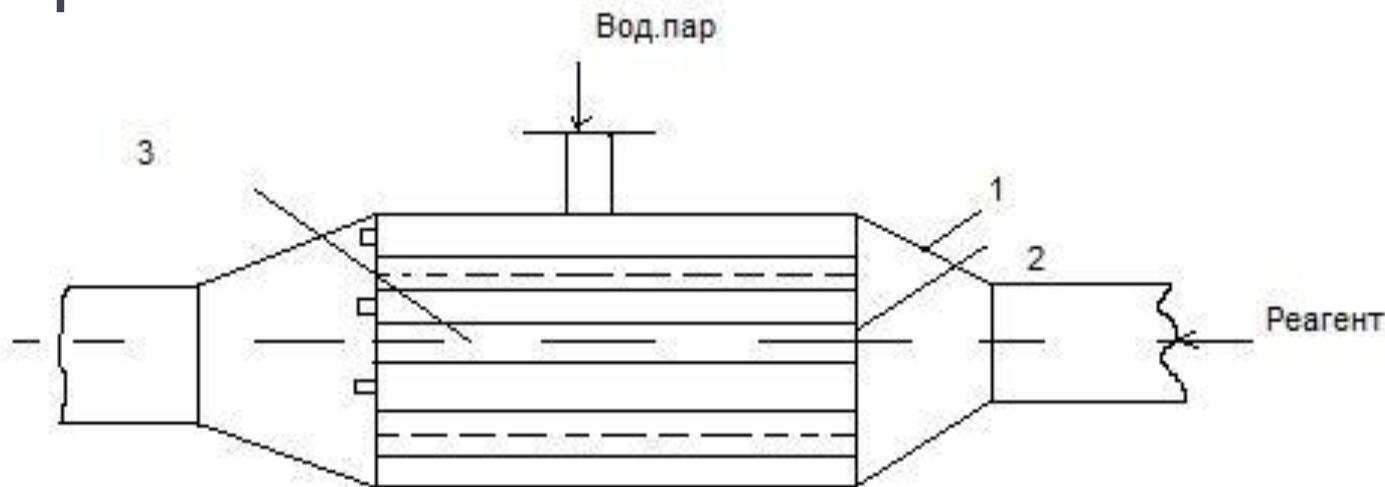
Одним из способов обеспечения равномерного поля скоростей газа в катализаторе является покрытие внутренней поверхности аппарата коалиновой ватой, что позволяет за счет деформирования ваты получить в пристенном слое порозность равную порозности центрального слоя.

Для смешения газов например для углеводородного газа + водяной пар смеситель.

Для смешения газов в подводящем трубопроводе, например для смешения углеводородного газа с водяным паром, применяются специальные устройства

Действие его основано на искривлении пути движения газа, образование вихрей в потоке газа и как следствие вихревого движения, перемешивании газа.

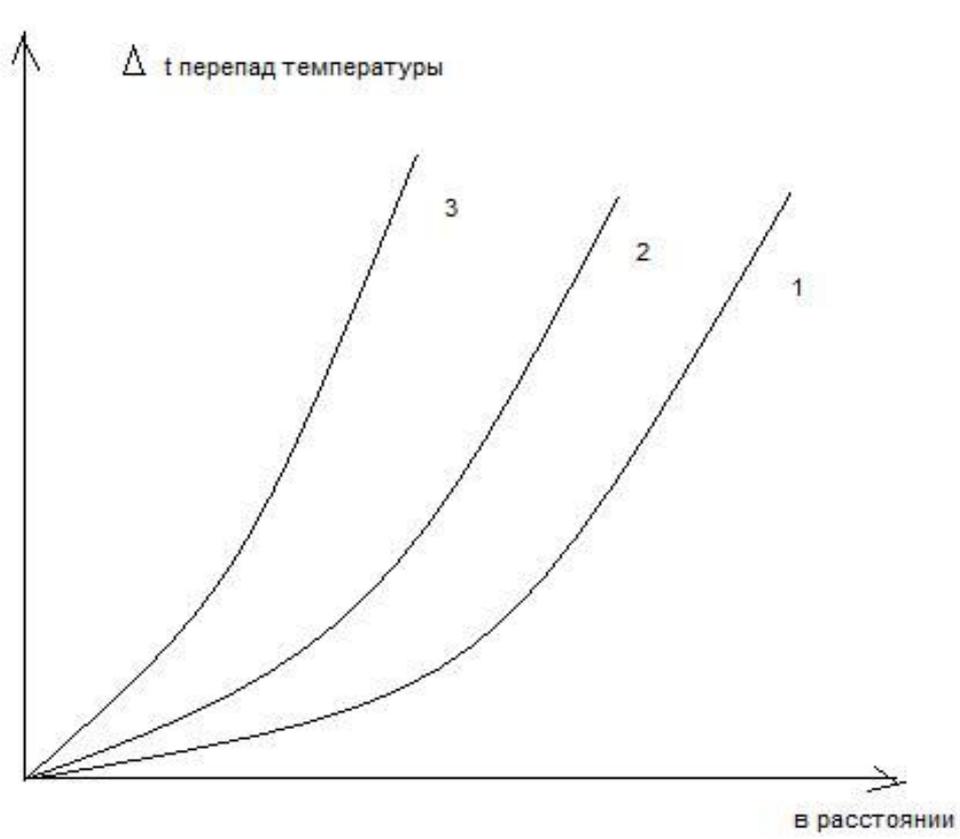
# Трубчатый смеситель - более сложен по конструкции, но более эффективен



Действие его основано на том, что перемешиваемые газы разделяются на множество параллельных потоков. При этом потоки одного газа направляются между потоками другого газа.

Кроме того, потоки газа, проходящие по межтрубному пространству получают в колпачках направление перпендикулярное направлению потоков газов движущихся по трубному пространству.

- Сравнивая максимальный перепад температур в слоях прямоугольного и круглого сечения, можно отметить что на одном и том же расстоянии перепад температур в слое круглого сечения в 2 раза меньше, чем в слое прямоугольного сечения, т.к на единицу поверхности теплоотвода в слое круглого сечения приходится в 2 раза меньший объем катализатора, чем в слое прямоугольного сечения.
- Слой кольцевого сечения по максимальному перепаду температур при отводе тепла через наружную или внутреннюю поверхности будет занимать промежуточное положение между слоями прямоугольного и круглого сечения.



## Способы выравнивания температурного поля

- Шахтный аппарат – сменно-циклический режим.
- В полочных аппаратах температура регулирования подачи и охлаждения между полками.

Использование равных

- 1) объемов катализатора на полках
- 2) смешение с байпасным газом