

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Н.В. Ушева, А.В. Кравцов

МАКРОКИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РАСЧЕТ РЕАКТОРОВ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

2-е издание

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 544.42+66.023.2(076.5)

ББК 24.54я73

У937

Ушева Н.В., Кравцов А.В.

У937 Макрокинетика химических процессов и расчет реакторов: лабораторный практикум/ Н.В. Ушева, А.В. Кравцов; Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 100 с.

ISBN 0-00000-000-0

В учебном пособии рассматриваются теоретические основы и методы математического анализа влияния процессов диффузии и теплопередачи при протекании химических реакций, а также методы расчета различных типов химических реакторов.

Учебное пособие подготовлено на кафедре химической технологии и химической кибернетики ТПУ и предназначено для студентов химико-технологических специальностей. Содержит описание лабораторных работ, выполнение которых позволяет получить практические навыки исследования макрокинетики химических процессов и расчета химических реакторов.

УДК 544.42+66.023.2(076.5)

ББК 24.54я73

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор ТУСУРа

С.В. Смирнов

Кандидат технических наук, зав. лабораторией Института химии

нефти СО РАН

Н.В. Юдина

ISBN 0-00000-000-0

© Томский политехнический университет, 2007

© Ушева Н.В., Кравцов А.В., 2007

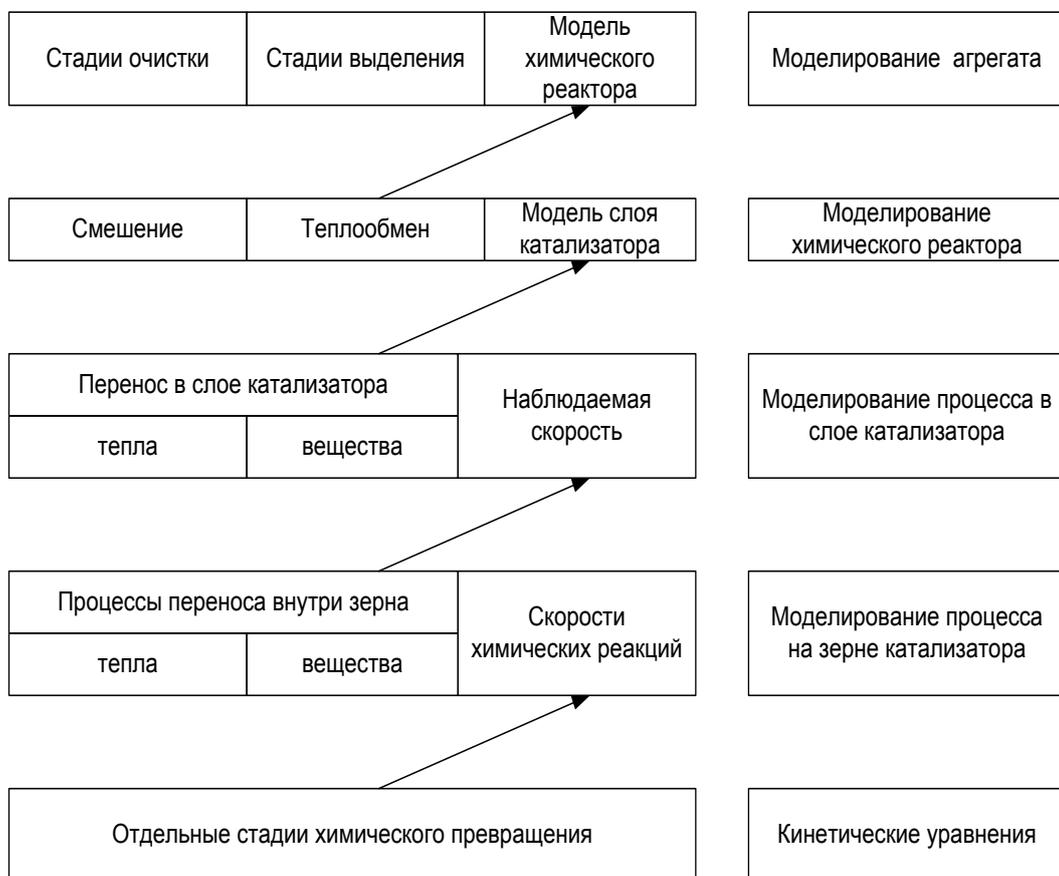
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2013

Введение

В химической технологии широко применяется моделирование – метод исследования процессов на моделях для прогнозирования результатов их протекания в аппаратах любого размера.

Для изучения процессов в химических реакторах, в которых протекают химические реакции и происходят процессы переноса вещества и тепла, используют в основном математическое моделирование.

Поскольку влияние химических и физических составляющих процесса зависит от размера и типа реактора, активности, размера и формы зерен катализатора математическую модель создают на основе декомпозиции процесса на его составляющие:



Поэтому, при расчете химических реакторов одним из этапов является исследование протекания химических реакций в зерне катализатора (макрокинетика химических процессов) с последующей разработкой математического процесса в слое катализатора и промышленном реакторе.

1. МАКРОКИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Лабораторная работа №1

Расчет эффективных коэффициентов диффузии при протекании гетерогенных химических реакций

Цель работы

1. Рассчитать коэффициенты молекулярной и кнудсеновской диффузии.
2. Рассчитать эффективный коэффициент диффузии в порах при варьировании размера зерна катализатора и диаметра пор.

Перенос вещества в пористых телах

Макрокинетика изучает протекание химической реакции в реальных условиях, когда на основной химический процесс накладываются побочные физические процессы, такие как тепло- и массоперенос.

Транспорт реагентов внутрь пор катализатора, а продуктов из пор может осуществляться потоками вещества вследствие разности давлений (конвекционный) и концентраций (диффузионный). Роль конвекционного потока в этих случаях обычно незначительна. Решающую роль в транспорте реагирующих веществ играет диффузия.

Чтобы рассчитать наблюдаемую скорость каталитической реакции необходимо знать значение скорости диффузии (скорости транспорта вещества), которая определяется коэффициентом диффузии. Молекулярная диффузия представляет собой область диффузионной кинетики, когда перенос массы вещества осуществляется молекулами в объеме вещества. Перенос тепла внутри зерна катализатора происходит как за счет теплопроводности реакционной смеси, заполняющей поры, так и за счет теплопереноса в твердом каркасе пористого катализатора. Поскольку теплопроводность твердого вещества катализаторов много выше теплопроводности газовых смесей, эффективные коэффициенты теплопроводности катализаторов обычно на порядок превышают коэффициент теплопроводности реакционной смеси. При проведении некоторых каталитических процессов с незначительными тепловыми эффектами можно пренебречь существующими малыми температурными градиентами и рассматривать массоперенос как изотермический. В большинстве же случаев при анализе процессов переноса в катализаторах

необходимо принимать во внимание существование заметных температурных градиентов. Следовательно, при математическом описании процессов переноса, определяющих проведение экзотермических реакций с заметными скоростями, большими тепловыми эффектами и значительной энергией активации, необходимо использовать уравнение связанного тепло- и массопереноса.

Процесс переноса массы в пористых катализаторах анализировать значительно сложнее, чем перенос теплоты. Это связано с тем, что помимо переноса за счет молекулярной диффузии в крупных порах имеет место кнудсеновский перенос в порах малого диаметра, причем оба типа переноса сопровождаются локальными адсорбционно-десорбционными процессами. Перенос массы в крупных порах, диаметр которых много больше длины свободного пробега молекул, хорошо описывается уравнением молекулярной диффузии. Массоперенос в порах, диаметр которых сравним с длиной свободного пробега молекул, определяется кнудсеновской диффузией. Разница между коэффициентами молекулярной и кнудсеновской диффузии может достигать двух порядков.

Для реальных пористых катализаторов используется понятие эффективного коэффициента диффузии, учитывающего макро- и микропоры в зерне катализатора.

Кроме **молекулярной** диффузии в крупных порах (соударение молекул в объеме), возможен **кнудсеновский** поток (соударение молекул со стенками узких пор) и **фольмеровский** поток по поверхности твердого вещества.

Для любого диффузионного потока справедлив закон Фика, по которому поток пропорционален градиенту концентраций:

$$q_D = \pm D \cdot S \frac{dc}{dl}, \quad q \geq 0, \quad (1.1)$$

где q – количество вещества, переносимое диффузионным потоком через поверхность S в единицу времени, моль/с;

l – длина в метрах, м;

c – концентрация вещества, моль/м³;

D – коэффициент диффузии, м²/с.

Основным законом молекулярной теплопроводности является закон Фурье, согласно которому тепловой поток пропорционален градиенту температур:

$$q_t = -\lambda \cdot S \frac{dT}{d\ell}, \quad (1.2)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, $\frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{К} \cdot \text{с}}$,

T – температура, К.

В соответствии с молекулярно-кинетической теорией газов коэффициент диффузии можно оценить:

$$D = \frac{1}{3} \bar{g} \cdot \lambda', \quad (1.3)$$

где \bar{g} – средняя скорость движения молекул, м/с;

λ' – длина свободного пробега молекулы, м.

Для смеси газов А и В коэффициент диффузии вычисляют по упрощенной формуле:

$$D_{A,B} = \frac{0,43 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,5}}{P \cdot (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0,5}, \quad (1.4)$$

где $D_{A,B}$ – коэффициент диффузии, м²/с;

V_A и V_B – мольные объемы газов А и В;

M_A и M_B – молекулярные массы газов А и В;

P – давление, МПа;

T – температура, К.

Таблица 1.1

Атомные объемы

Компонент	Н	О	Н	Воздух	S	С	Бензольное кольцо
Атомный объем	3,7	7,4	15,6	29,9	25,6	14,8	-15

Мольный объем водорода равен 14,3.

Таблица 1.2

*Коэффициенты диффузии в воздухе при следующих условиях
T = 0°C и P = 0,1 МПа*

Компонент	Н	О	Н	Воздух	S	С	Бензольное кольцо
Атомный объем	3,7	7,4	15,6	29,9	25,6	14,8	-15

Коэффициент диффузии вещества A в смеси с веществами B, C, E и т.д. (где мольные доли $\gamma_A, \gamma_B, \dots$ и коэффициенты диффузии в бинарных смесях D_{AB}, D_{AC}, D_{AE}) выразится:

$$D_A = \frac{1 - \gamma_A}{\frac{\gamma_B}{D_{AB}} + \frac{\gamma_C}{D_{AC}} + \frac{\gamma_E}{D_{AE}}}. \quad (1.5)$$

Также коэффициент молекулярной диффузии можно вычислить по формуле

$$D_{ik} = \frac{b \cdot T^{1,5}}{P \cdot \sigma^2 \cdot \Omega} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_k}}, \quad (1.6)$$

где T – температура, К;

P – давление, атм;

σ – среднее сечение столкновения молекул, Å;

M – молярная масса, г/моль.

$$b = 0,00214 - 0,0004927 \sqrt{\frac{1}{M_i} - \frac{1}{M_k}}; \quad (1.7)$$

$$\Omega = 1,075(T^*)^{-0,1615} + 2(10 \cdot T^*)^{-0,741 \cdot \lg(10 \cdot T^*)}; \quad (1.8)$$

$$T^* = T / (\varepsilon \cdot k), \quad \sigma = \frac{\sigma_i + \sigma_k}{2}; \quad (1.9)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 2^6 \cdot \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_i \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_k} \frac{\sigma_i^3 \cdot \sigma_k^3}{(\sigma_i + \sigma_k)^6}. \quad (1.10)$$

Для приближенной оценки значений σ и ε/k предложены следующие формулы:

$$\sigma = 0,1866 \cdot V_{кр}^{1/3} \cdot Z_{кр}^{-6/5}; \quad (1.11)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 65,3 \cdot T_{кр} \cdot Z_{кр}^{18/5}, \quad (1.12)$$

где $T_{кр}$ – критическая температура, К;

$V_{кр}$ – критический мольный объем, см³/моль;

$Z_{кр}$ – критический коэффициент сжимаемости газа.

Коэффициент молекулярной диффузии для жидкостей при $T = 20^\circ\text{C}$ можно вычислить следующим образом:

$$D_{жс} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A \cdot B \sqrt{\mu} (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (1.13)$$

где $D_{ж}$ – коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
 A и B – поправочные коэффициенты для диффундирующего вещества и растворителя. Для газов $A=1$; для воды $B=4,7$;
 μ – динамический коэффициент вязкости, $\text{мПа}\cdot\text{с}$.

$$D_t = D_{20} (1 + b(t - 20)); \quad (1.14)$$

$$b = \frac{0,2\sqrt{\mu}}{\sqrt[3]{\rho}}, \quad (1.15)$$

где μ – динамический коэффициент вязкости при $T = 20^\circ\text{C}$;
 ρ – плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$;
 t – температура, $^\circ\text{C}$.

Коэффициент диффузии газа в жидкости примерно в 10^4 раз меньше, чем коэффициент диффузии в газах.

Пример: рассчитаем коэффициент диффузии NH_3 в воде.

$$V_{\text{NH}_3} = 15,6 + 3 \cdot 3,7 = 26,7;$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 3,7 + 7,4 = 14,8.$$

При $t=50^\circ\text{C}$, если $\mu=1$ сПз, $\rho=1000$ $\text{кг}/\text{м}^3$, $b=0,02$,
 $D_{50} = 0,0039 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Диффузионный поток Кнудсена наблюдается, когда радиус пор r меньше длины свободного пробега молекулы.

Так для пор радиусом 100Å поток будет кнудсеновским до значения давления $P = 10$ МПа. Коэффициент кнудсеновской диффузии равен:

$$D_K = \frac{2}{3} r \cdot \bar{g}, \quad (1.16)$$

$$D_K = \frac{2}{3} \cdot r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (1.17)$$

либо

$$D_K = 0,97 \left(\frac{T}{M} \right)^{0,5} r, \quad (1.1) \quad 8)$$

где r – радиус пор, м;

D_K – коэффициент кнудсеновской диффузии, м²/с.

Для неоднородной пористой среды рассчитывают эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{эфф} = D \left[1 - \exp\left(-D_K/D\right) \right]. \quad (1.19)$$

В случае небольших по размерам пор и кнудсеновской диффузии хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений для эффективного коэффициента диффузии получается при использовании соотношения:

$$D_{эфф} = \frac{D_K \cdot \theta}{\delta}, \quad (1.20)$$

где θ – доля свободного объема зерна катализатора;

δ – коэффициент извилистости пор ($\delta \approx 2$).

Эффективный коэффициент диффузии слабо зависит от температуры. Энергия активации процесса диффузии составляет $E_D = 8-20$ кДж/моль.

Пример: Рассчитать эффективный коэффициент диффузии кислорода в пористом катализаторе со средним радиусом пор 30 \AA (3 нм) при 800 К, если коэффициент извилистости пор равен 2 и доля свободного объема зерна катализатора равна 0,6.

$$\begin{aligned} D_{эфф, O_2} &= \frac{\theta}{\delta} D_{K, O_2} = \frac{\theta}{\delta} \frac{2}{3} r \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \\ &= \frac{0,6}{2} \cdot \frac{2}{3} \cdot 3 \cdot 10^{-9} \left(\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 800}{3,14 \cdot 32} \right)^{1/2} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 / \text{с}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Для других компонентов смеси эффективный коэффициент диффузии можно пересчитать следующим образом:

$$D_{эфф, H_2} = D_{эфф, O_2} \left(\frac{32}{2} \right)^{1/2} = 17,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$$

или в общем виде

$$D_{эфф, j} = D_{эфф, i} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2}, \quad (1.22)$$

где M_i и M_j – молекулярные массы i -го и j -го веществ.
Для пересчета при другой температуре

$$D_{эфф, T_2} = D_{эфф, T_1} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2}. \quad (1.23)$$

По формулам (1.4, 1.18, 1.19) рассчитаны коэффициенты молекулярной и кнудсеновской диффузии и эффективный коэффициент диффузии для некоторых веществ в зерне катализатора цилиндрической формы с радиусом поры 45 Å при температуре 780 К. Результаты исследования приведены в табл. 1.3 и на рис. 1.1–1.2.

Таблица 1.3

Результаты расчета коэффициентов молекулярной, кнудсеновской диффузии и эффективного коэффициента диффузии

Компоненты	D, м ² /с	D _к , м ² /с			D _{эфф.} , м ² /с
		r _{поры} =30 Å	r _{поры} =45 Å	r _{поры} =60 Å	
C ₃ H ₈	9,48·10 ⁻⁵	1,24·10 ⁻⁸	1,86·10 ⁻⁸	2,48·10 ⁻⁸	0,558·10 ⁻⁸
C ₃ H ₆	9,68·10 ⁻⁵	1,27·10 ⁻⁹	1,91·10 ⁻⁹	2,54·10 ⁻⁹	0,570·10 ⁻⁹
C ₄ H ₁₀	8,81·10 ⁻⁵	1,08·10 ⁻⁸	1,62·10 ⁻⁸	2,16·10 ⁻⁸	0,486·10 ⁻⁸
C ₄ H ₈	8,93·10 ⁻⁵	1,10·10 ⁻⁸	1,65·10 ⁻⁸	2,20·10 ⁻⁸	0,495·10 ⁻⁸
H ₂	34·10 ⁻⁵	5,82·10 ⁻⁸	8,73·10 ⁻⁸	11,6·10 ⁻⁸	2,619·10 ⁻⁸

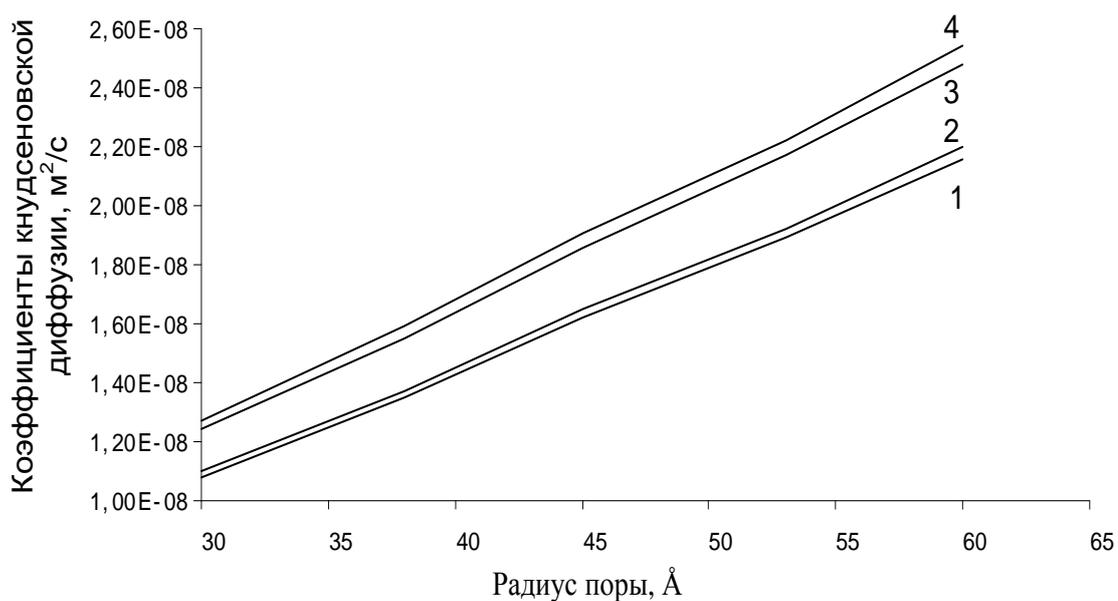


Рис. 1.1. Изменение коэффициентов кнудсеновской диффузии от радиуса поры в зерне катализатора при протекании химической реакции:
 1 – C_4H_{10} ; 2 – C_4H_8 ; 3 – C_6H_8 ; 4 – C_3H_6

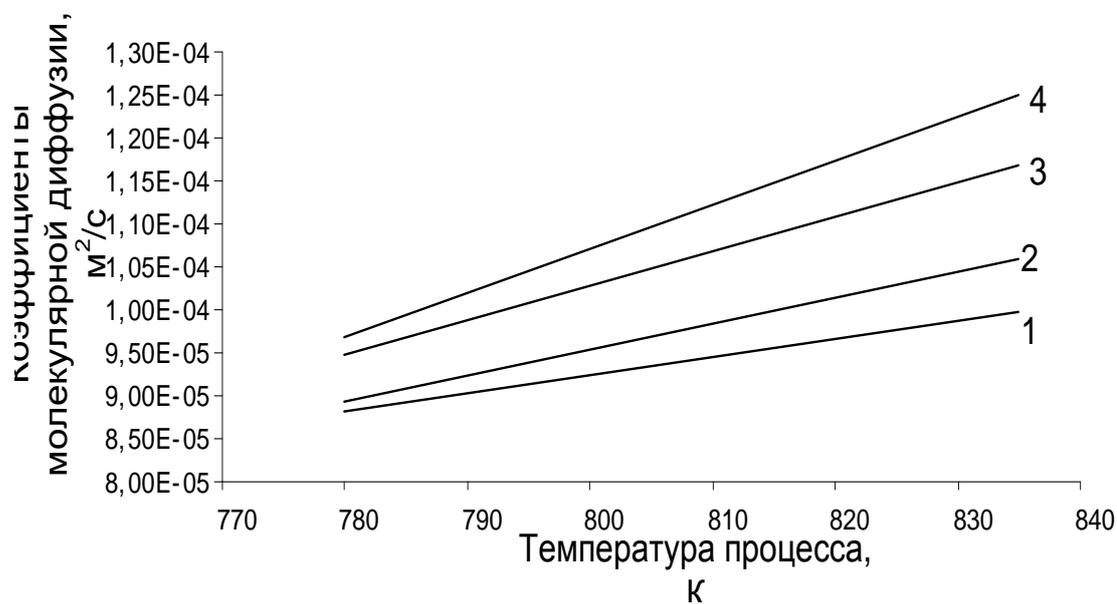


Рис. 1.2. Изменение эффективных коэффициентов диффузии от температуры проведения процесса:
 1 – C_4H_{10} ; 2 – C_4H_8 ; 3 – C_6H_8 ; 4 – C_3H_6

Таблица 1.4

Варианты заданий

№ п/п	Химическая реакция	Диаметр поры, Å	Давление, МПа	Температура, К
1	2	3	4	5
1	$C_2H_4 + C_3H_6 \longrightarrow C_5H_{10}$ $C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$	5	0,1	793
2	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$ $C_2H_4 + C_3H_6 \longrightarrow C_5H_{10}$	15	0,1	833
3	$C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$ $C_2H_4 + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$	10	0,2	790
4	$C_4H_8 + C_5H_{10} \longrightarrow C_9H_{12} + 3H_2$ $C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$	25	0,5	823
5	$C_4H_{10} \longrightarrow i-C_4H_{10}$ $C_7H_8 + C_3H_6 \longrightarrow C_{10}H_8 + 3H_2$	35	0,3	795
6	$C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$ $C_4H_8 + C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{10} + 3H_2$	40	0,35	805
7	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$ $C_3H_6 + H_2 \longrightarrow C_3H_8$	95	0,15	813
8	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$ $C_2H_4 + C_3H_6 \longrightarrow C_5H_{10}$	85	0,32	800
9	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$ $C_2H_4 + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$	70	0,4	790
10	$C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$ $C_2H_4 + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$	50	0,44	805

Окончание табл. 1.4

1	2	3	4	5
11	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$ $C_3H_6 + H_2 \longrightarrow C_3H_8$	65	0,45	800
12	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$ $C_3H_6 + C_4H_8 \longrightarrow C_7H_8 + 3H_2$	45	0,45	815
13	$C_6H_{14} \longrightarrow i - C_6H_{14}$ $2C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{10} + 3H_2$	15	0,3	795
14	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$ $C_3H_6 + C_4H_8 \longrightarrow C_7H_8 + 3H_2$	90	0,1	810
15	$C_6H_{14} \longrightarrow i - C_6H_{14}$ $C_7H_8 + C_3H_6 \longrightarrow C_{10}H_8 + 3H_2$	75	0,5	825
16	$C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$ $C_4H_8 + C_5H_{10} \longrightarrow C_9H_{12} + 3H_2$	80	0,3	792
17	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$ $2C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{10} + 3H_2$	55	0,42	815
18	$C_4H_{10} \longrightarrow CH_4 + C_3H_6$ $C_3H_6 + C_3H_6 \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2$	100	0,45	820
19	$C_3H_6 + C_3H_6 \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2$ $C_4H_{10} \longrightarrow i - C_4H_{10}$	20	0,1	793
20	$C_6H_6 + C_4H_8 \longrightarrow C_{10}H_8 + 3H_2$ $C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$	30	0,4	800

Порядок выполнения работы

1. Рассчитать коэффициенты молекулярной и кнудсеновской диффузии, эффективный коэффициент диффузии.

2. Разработать программу расчета.
3. Исследовать влияние температуры, размера пор катализатора и диаметра зерна на коэффициенты диффузии.

Контрольные вопросы и задания

1. Что изучает наука макрокинетика химических процессов?
2. Что изучает диффузионная кинетика?
3. Какими законами описывается диффузия в порах зерна катализатора?
4. Какие виды диффузии веществ вы знаете?
5. Какие методы расчета коэффициентов диффузии в газовой и жидкой фазе вы знаете?

Лабораторная работа №2 Моделирование процессов в пористом зерне катализатора

Цель работы

1. Ознакомиться с методикой построения математических моделей процессов, протекающих в зерне катализатора.
2. Ознакомиться с аналитическими и численными методами решения дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных.
3. Рассчитать макрокинетические параметры: фактор эффективности и параметр Тиле.
4. Исследовать изменение концентрации в зерне катализатора (плоско-параллельная пластина) при протекании химической реакции.

Математическое моделирование химических процессов, протекающих в зерне катализатора

Основой математического моделирования промышленных гетерогенных каталитических процессов является математическое описание на отдельном зерне катализатора. Анализ процессов тепло- и массопереноса в единичном зерне катализатора важен еще и потому, что позволяет наметить пути выбора или синтеза оптимальных промышленных катализаторов, поскольку от интенсивности процесса переноса в зерне ката-

лизатора зависит не только удельная каталитическая активность катализатора, но и избирательность процесса.

Обычно катализаторы, используемые в химической промышленности, представляют собой гранулы, таблетки, кольца, цилиндры и др., с высокоразвитой внутренней поверхностью. Так как внутренняя поверхность зерна катализатора становится доступной для реагентов за счет молекулярной диффузии, то диффузия не тормозит процесс в том случае, если скорость ее оказывается не меньше, чем скорость всех остальных процессов. Следовательно, при математическом описании процессов переноса, определяющих проведение экзотермических реакций с заметными скоростями, большими тепловыми эффектами и значительной энергией активации, необходимо использовать уравнение связанного тепло- и массопереноса.

Существуют несколько моделей пористой структуры зерен катализатора.

1. Квазигомогенная (диффузионная) модель. Рассматривает гранулу катализатора как однородную среду, в которой происходит химическая реакция с заданной скоростью и перенос вещества, который характеризуется эффективным коэффициентом диффузии. В такой математической модели пористость катализатора учитывается лишь косвенным образом за счет эффективного коэффициента диффузии $D_{эфф}$.

2. Капиллярная модель. Эта модель предполагает, что гранула катализатора состоит из набора цилиндрических капилляров с некоторым заданным радиусом R_n .

3. Глобулярная модель. По данной модели гранула катализатора представляется как совокупность сферических частиц одинакового размера. Размеры пор рассчитываются исходя из диаметра частиц в местах их наиболее близкого соприкосновения.

4. Полидисперсная модель. Предполагается, что гранула катализатора – это совокупность частиц, образующих капилляры различных размеров. Наиболее широко распространено представление о пористой структуре зерна катализатора, в виде бидисперсной структуры, то есть считается, что зерно катализатора состоит из микро- и макропор. Причем макропоры называются транспортными порами, в которых диффузионных осложнений не возникает.

При построении квазигомогенных моделей зерна катализатора обычно рассматриваются следующие формы зерна катализатора:

1. Цилиндрическая форма – характеризуется величиной $2R$ (рис.2.1а);
2. Сферическая форма – характеризуется величиной R (рис.2.1б);

3. Плоскопараллельная пластина – характеризуется величиной L (рис.2.1в).

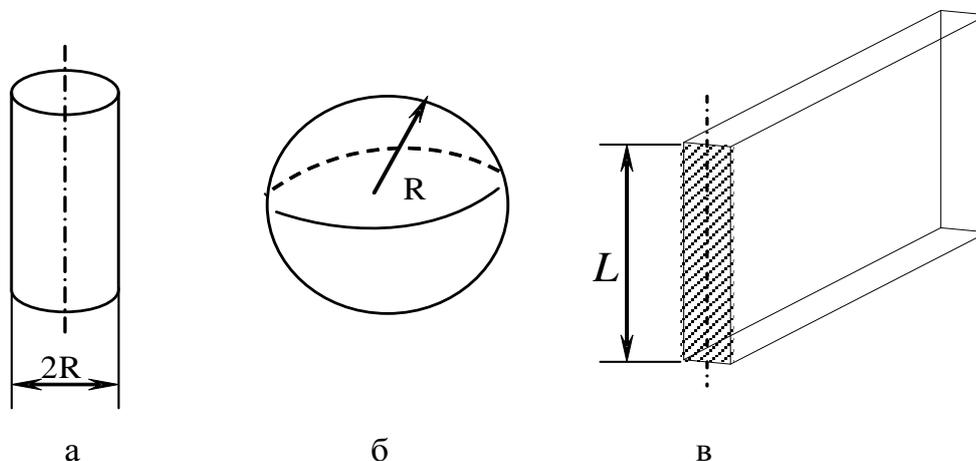


Рис.2.1. Формы зерен катализатора:

а) цилиндрическая; б) сферическая; в) плоскопараллельная пластина

Математическое описание процессов переноса в пористых катализаторах строится на основе предположения о применимости законов Фика и Фурье, отражающих влияние тепло- и массопереноса на протекание процесса.

Наблюдаемая кинетика химических превращений может быть описана на основе закона действующих поверхностей. Концентрации и температуры на поверхности частиц и в обтекающем зерно катализатора потоке могут значительно различаться. При этих предположениях система уравнений, определяющих нестационарный связанный тепло- и массоперенос на отдельном зерне катализатора различной формы (квазигомогенная модель), имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} &= D_{\text{эфф}} \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{a}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] - W(C, T); \\ \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda_{\text{эфф}} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{a}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] + (\pm Q) \cdot W(C, T), \end{aligned} \quad (2.1)$$

где C_i – концентрация i -го вещества, моль/м³;
 $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, м²/с;
 r – текущий размер частицы катализатора, м;

a – параметр формы зерна катализатора
($a=0,1,2$ для пластины, цилиндра и сферы, соответственно);

$W(C, T)$ – скорость химической реакции, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$;

Q – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль

ρ – плотность катализатора, кг/м^3 ;

C_p – удельная теплоемкость, Дж/кг/К;

$\lambda_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент теплопроводности катализатора, $\frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{К} \cdot \text{с}}$.

При этом начальные условия $C_i(r,0)=C_{i,0}(r)$; $T(r,0)=T_0(r)$.

Граничные условия имеют вид

$$t \geq 0 \quad r=R;$$

при

$$r=0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0. \quad (2.2)$$

Рассмотрим построение модели зерна катализатора в виде цилиндрических капилляров (капиллярная модель).

Пусть протекает химическая реакция первого порядка в элементарном объеме цилиндрической поры dV с длиной dl . Изменение скорости химической реакции в элементарном объеме определяется скоростью на внутренней поверхности поры катализатора:

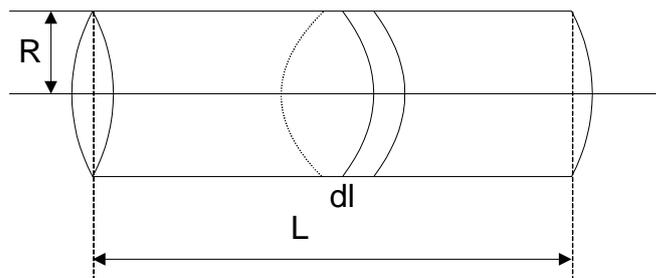


Рис.2.2. Зерно катализатора в виде цилиндрической поры

$$dW = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dl \cdot k \cdot C. \quad (2.3)$$

Накопление вещества в этом элементарном объеме за счет диффузии будет определяться диффузией через площадь поперечного сечения поры:

$$dW_{\text{дифф}} = D \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{d^2 C}{dl^2} \cdot dl. \quad (2.4)$$

В стационарном режиме скорости химической реакции и молекулярной диффузии уравниваются:

$$D \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dl \cdot \frac{d^2 C}{dl^2} = 2 \cdot \pi \cdot dl \cdot k \cdot C. \quad (2.5)$$

После преобразования уравнение (2.5) примет вид

$$\frac{d^2 C}{dl^2} = \frac{2 \cdot k \cdot C}{D \cdot r}. \quad (2.6)$$

Граничные условия имеют вид:

при $l = 0$, $C = C_0$;

при $l = L$, $\frac{dC}{dl} = 0$.

Пусть зерно катализатора имеет форму плоско-параллельной пластины, тогда:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} \pm W(C, T). \quad (2.7)$$

При этом в зерне катализатора протекает реакция первого порядка:

$$W = k \cdot C. \quad (2.8)$$

В стационарном режиме протекания процесса это уравнение примет вид

$$\frac{d^2 C}{dl^2} = -\frac{k \cdot C}{D_{\text{эфф}}}. \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) имеет аналитическое решение:

$$C = C_0 \cdot \frac{e^{\varphi(1-l/L)} + e^{-\varphi(1-l/L)}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}, \quad (2.10)$$

где C_0 – начальная концентрация исходного вещества, моль/л;

L – размер зерна катализатора, м;
 l – текущее значение размера зерна катализатора, м;
 φ – параметр Тиле.

Параметр Тиле характеризует протекание реакции внутри зерна катализатора и рассчитывается для реакции первого порядка по следующей формуле:

$$\varphi = L \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эфф}}}}, \quad (2.11)$$

где L – размер зерна катализатора, м;
 k – константа скорости химической реакции, с⁻¹;
 $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, м²/с.

Важной характеристикой протекания процесса внутри зерна катализатора является фактор эффективности η .

Фактор эффективности равен отношению наблюдаемой скорости химической реакции к скорости химической реакции в кинетической области и зависит от формы зерна катализатора. Для катализатора в виде плоско-параллельной пластины

$$\eta = th\varphi / \varphi = \frac{1}{\varphi} \cdot \left[\frac{e^{\varphi} - e^{-\varphi}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}} \right].$$

Для зерна катализатора сферической формы

$$\eta = \frac{3}{\varphi} \cdot \left(\frac{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}{e^{\varphi} - e^{-\varphi}} - \frac{1}{\varphi} \right). \quad (2.12)$$

Фактор эффективности изменяется от 0 до 1 и характеризует степень использования внутренней поверхности зерна катализатора.

Если $D \gg k$; $\varphi \rightarrow 0$; $\eta \rightarrow 1$, то реакция протекает в *кинетической* области.

Если $D \ll k$; $\varphi \rightarrow$ большая величина; $\eta \rightarrow 0$, то реакция протекает в *диффузионной* области.

Пример результатов расчетов по данной модели приведен на рис. (2.3–2.7).

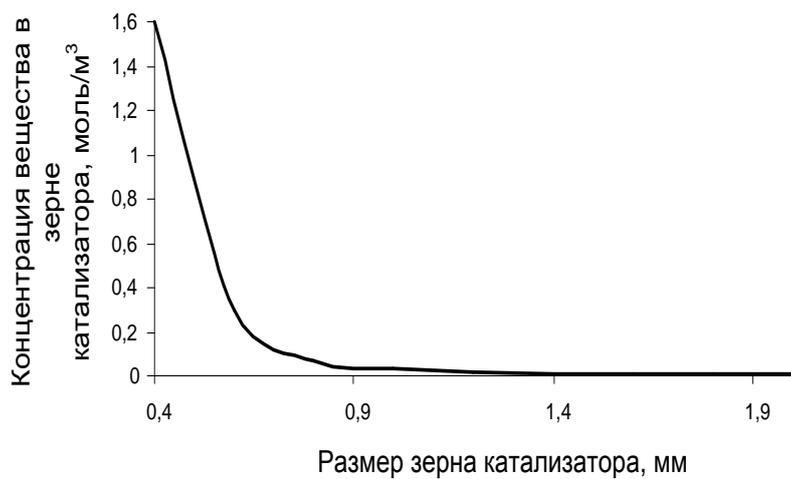


Рис.2.3. Изменение концентрации вещества по длине поры зерна катализатора

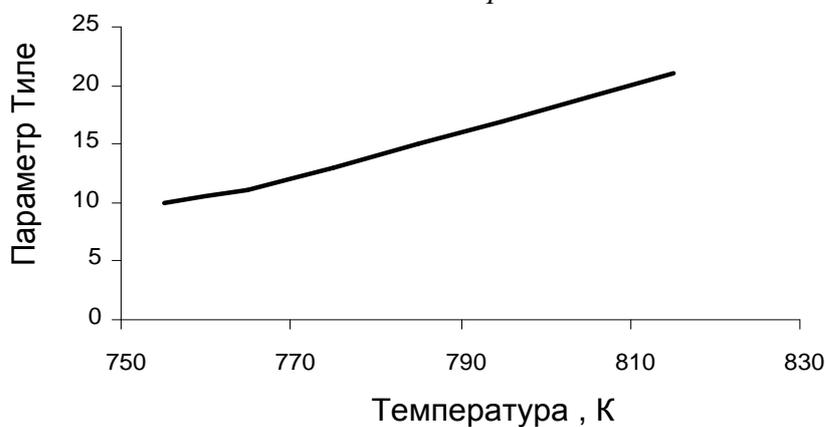


Рис. 2.4. Изменение параметра Тиле от температуры проведения процесса

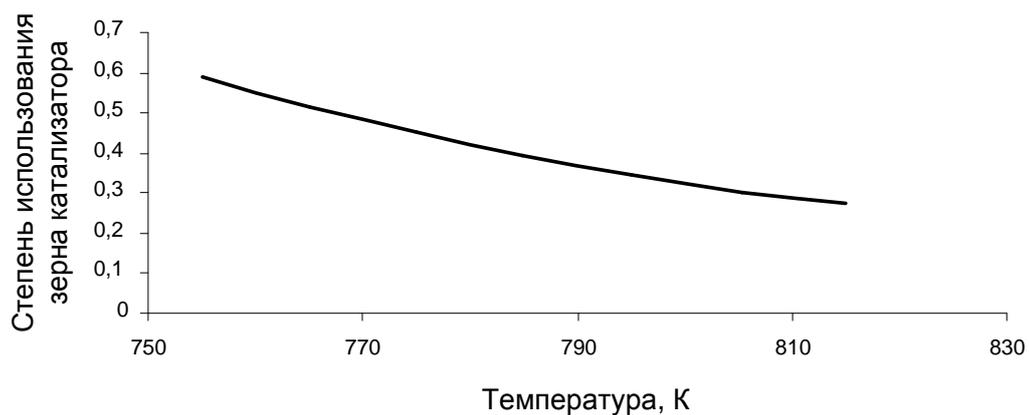


Рис. 2.5. Зависимость фактора эффективности от температуры процесса

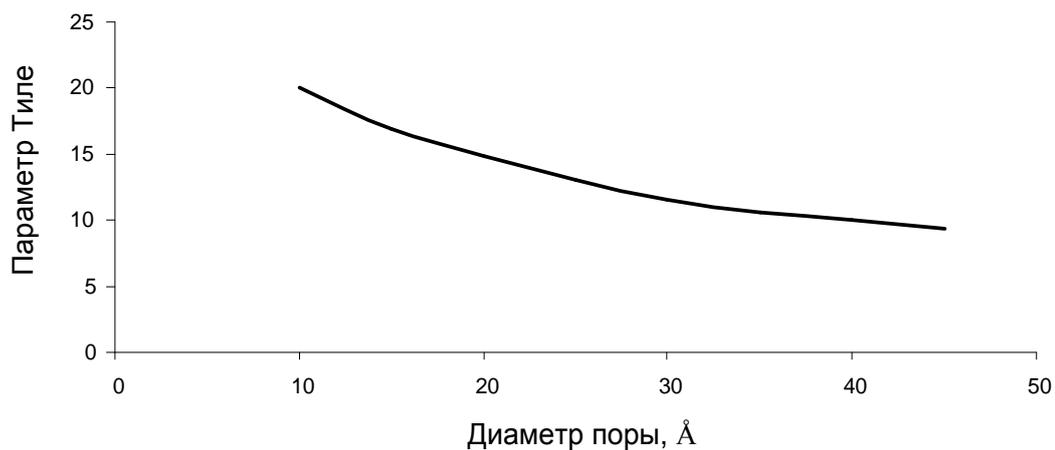


Рис. 2.6. Изменение параметра Тиле от диаметра поры катализатора

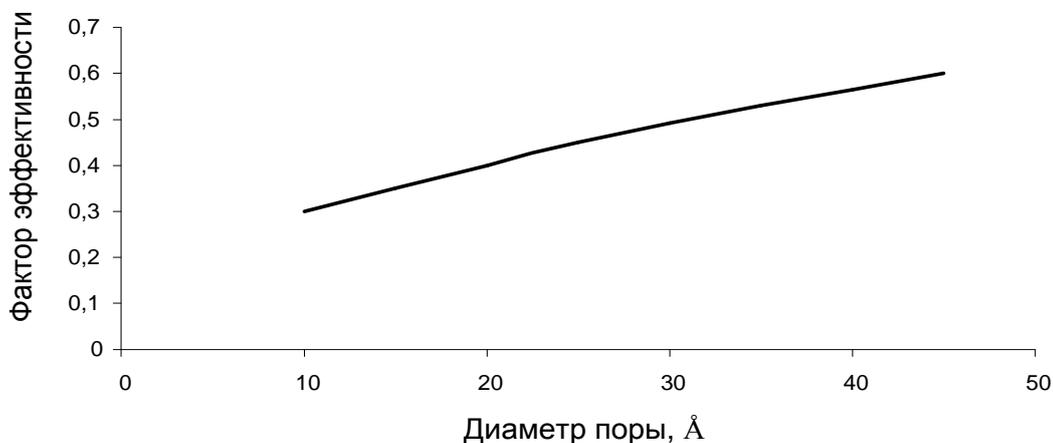


Рис.2.7. Зависимость фактора эффективности от диаметра поры катализатора

Рассмотрим численное решение уравнения (2.9). Методом конечных разностей распишем составляющую второго порядка $\frac{\partial^2 C}{\partial l^2}$ в уравнении (2.9):

$$\frac{\partial^2 C}{\partial l^2} = \frac{C^{j-1} - 2C^j + C^{j+1}}{\Delta l^2}. \quad (2.13)$$

Подставим в уравнение (2.9):

$$\frac{C^{j-1} - 2C^j + C^{j+1}}{\Delta l^2} = -\frac{k \cdot C^j}{D_{эфф}}. \quad (2.14)$$

Решение уравнения (2.14) получим в следующем виде:

$$C^{j+1} = \left(2 - \frac{k \cdot \Delta l^2}{D_{\text{эфф}}} \right) \cdot C^j - C^{j-1}, \quad (2.15)$$

где k – константа скорости химической реакции, c^{-1} ;

Δl – шаг по длине зерна катализатора.

В динамическом режиме концентрацию вещества в зерне катализатора можно найти, используя численные методы решения дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных.

Найдем решение уравнения (2.7), используя метод конечных разностей:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{C_{i+1}^j - C_i^j}{\Delta t}; \\ \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} &= \frac{C_i^{j-1} - 2C_i^j + C_i^{j+1}}{\Delta l^2}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Подставим выражения для производных в уравнение (2.7):

$$\frac{C_{i+1}^j - C_i^j}{\Delta t} = \frac{C_i^{j-1} - 2C_i^j + C_i^{j+1}}{\Delta l^2} \cdot (-D) - k_1 \cdot C_i^j. \quad (2.17)$$

Найдем решение полученного алгебраического уравнения относительно искомой концентрации C_i^{j+1} , обозначив Δt – шаг по времени τ и Δl – шаг по длине h :

$$\begin{aligned} C_i^{j+1} &= 2C_i^j - \frac{k}{D} \cdot h^2 \cdot C_i^j - C_i^{j-1} + \frac{h^2}{\tau D} \cdot C_i^j - \frac{h^2}{\tau D} \cdot C_{i+1}^j; \\ C_i^{j+1} &= \left(2 - \frac{kh^2}{D} + \frac{h^2}{\tau D} \right) \cdot C_i^j - C_i^{j-1} - \frac{h^2}{\tau D} C_{i+1}^j. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Таблица 2.1

Варианты заданий

№ п/п	Химическая реакция	D зерна, мм	K ₀ , c ⁻¹	E _a , кДж/моль
1	2	3	4	5
1	$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2$	2	$0,51 \cdot 10^8$	128,63

Окончание табл. 2.1

1	2	3	4	5
2	$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$	1	$0,58 \cdot 10^8$	120,25
3	$C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$	2	$0,81 \cdot 10^8$	122,34
4	$C_5H_{12} \longrightarrow C_5H_{10} + H_2$	1	$0,88 \cdot 10^8$	113,13
5	$C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_{12} + H_2$	1	$0,52 \cdot 10^8$	110,16
6	$C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$	2	$0,55 \cdot 10^8$	139,83
7	$C_4H_{10} \longrightarrow CH_4 + C_3H_6$	3	$0,74 \cdot 10^8$	115,22
8	$C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	2	$0,85 \cdot 10^8$	131,98
9	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$	1	$0,50 \cdot 10^8$	127,79
10	$C_5H_{12} \longrightarrow C_2H_4 + C_3H_8$	1	$0,83 \cdot 10^8$	121,92
11	$C_5H_{12} \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_6$	2	$0,74 \cdot 10^8$	121,98
12	$C_6H_{14} \longrightarrow CH_4 + C_5H_{10}$	1	$0,57 \cdot 10^8$	126,95
13	$C_6H_{14} \longrightarrow C_2H_4 + C_4H_{10}$	3	$0,76 \cdot 10^8$	134,08
14	$C_6H_{14} \longrightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	1	$0,57 \cdot 10^8$	121,92
15	$C_4H_{10} \longrightarrow i - C_4H_{10}$	2	$0,55 \cdot 10^8$	134,91
16	$C_5H_{12} \longrightarrow i - C_5H_{12}$	1	$0,50 \cdot 10^8$	129,89
17	$C_6H_{14} \longrightarrow i - C_6H_{14}$	2	$0,53 \cdot 10^8$	117,73
18	$C_4H_8 \longrightarrow i - C_4H_8$	3	$0,80 \cdot 10^8$	121,51
19	$C_5H_{10} \longrightarrow i - C_5H_{10}$	1	$0,79 \cdot 10^8$	120,67
20	$C_6H_{14} \longrightarrow i - C_6H_{14}$	1	$0,85 \cdot 10^8$	124,44

Порядок выполнения работы

1. Составить математическую модель сферического зерна катализатора для заданной химической реакции.
2. Разработать программу расчета.
3. Исследовать изменение концентрации реагирующих веществ в зерне катализатора, оценить фактор эффективности.

5. Исследовать влияние температуры, размера зерна катализатора на наблюдаемую скорость химической реакции.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое макрокинетическая область протекания химической реакции?
2. Какие макрокинетические области протекания вы знаете?
3. Что такое наблюдаемая скорость химической реакции?
4. Какие модели применяются для описания процессов в зерне катализатора?
5. Какие численные методы используются при моделировании процессов в зерне катализатора?
6. Физико-химическая сущность перехода химической реакции из кинетической области во внутреннедиффузионную.

Лабораторная работа №3

Моделирование химической реакции в зерне катализатора полидисперсной структуры

Цель работы

1. Ознакомиться с методикой построения математических моделей процессов, протекающих в зерне катализатора полидисперсной структуры.
2. Ознакомиться с методами решения дифференциальных уравнений второго порядка, методом факторизации (прогонки). Разработать программу расчета.
3. Исследовать изменение концентрации реагирующих веществ в зерне катализатора полидисперсной структуры при протекании химической реакции.

Решение дифференциальных уравнений методом факторизации (прогонки)

В зерне катализатора полидисперсной структуры происходят перенос вещества в макро- и микропорах и химическая реакция первого порядка. Модель зерна катализатора для стационарного режима описывается уравнением:

$$D_L \frac{d^2 x}{dl^2} - u \frac{dx}{dl} + k \cdot x = 0, \quad (3.1)$$

где x – концентрация вещества, мольн. доли;

l – длина поры, м;

u – линейная скорость потока, м/с;

D_L – коэффициент диффузии, м²/с;

k – константа скорости химической реакции, с⁻¹.

Граничные условия:

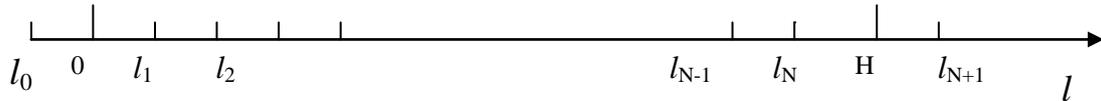
при $Z=0$

$$u(x - x_{ex}) = D_L \frac{dx}{dl}; \quad (3.2)$$

при $Z=H$

$$\frac{dx}{dl} = 0.$$

Разобьем ось l от 0 до H на N узлов.



Представим дифференциальное уравнение второго порядка (3.1) в конечно-разностном виде:

$$\frac{d^2 x}{dl^2} = \frac{x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}}{\Delta l^2};$$

$$\frac{dx}{dl} = \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta l},$$

где Δl – шаг по длине поры.

Тогда дифференциальное уравнение (3.1) в i -м узле можно представить в виде:

$$D_L \frac{(x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}))}{\Delta Z^2} - u \frac{(x_i - x_{i-1}))}{\Delta Z} - k \cdot x_i = 0; \quad (3.3)$$

$$\frac{D_L}{\Delta l^2} x_{i+1} - \left(\frac{u}{\Delta l} + \frac{2D_L}{\Delta l^2} + k \right) x_i + x_{i-1} \left(\frac{D_L}{\Delta l^2} + \frac{u}{\Delta l} \right) = 0 \quad (3.4)$$

или

$$a_i \cdot x_{i+1} - b_i x_i + c_i x_{i-1} = 0, \quad \text{при } (1 \leq i \leq N), \quad (3.5)$$

где a_i, b_i, c_i – некоторые коэффициенты.

Значения функции x в двух соседних узлах определяется соотношением:

$$x_i = \alpha_i \cdot x_{i+1} + \beta_i, \quad \text{при } (1 \leq i \leq N), \quad (3.6)$$

где α_i, β_i – прогоночные коэффициенты.

Запишем соотношение (3.6) для $(i-1)$ -го узла

$$x_{i-1} = \alpha_{i-1} x_i + \beta_{i-1} \quad (3.7)$$

и подставим в уравнение (3.5).

После приведения подобных членов получим

$$x_i = \frac{a_i}{b_i - c_i \alpha_{i-1}} x_{i+1} + \frac{c_i \cdot \beta_{i-1} - f_i}{b_i - c_i \cdot \alpha_{i-1}}. \quad (3.8)$$

Примем значение функции $f_i = 0$.

Тогда, сравнивая уравнения (3.6) и (3.8), получим следующие рекуррентные соотношения для прогоночных коэффициентов α_i и β_i :

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i - \alpha_{i-1} c_i}; \quad (3.9)$$

$$\beta_i = \frac{c_i \beta_{i-1}}{b_i - c_i \alpha_{i-1}}. \quad (3.10)$$

Для расчета прогоночных коэффициентов необходимо оценить их значение в нулевом узле:

$$u(x - x_{\text{вх}}) = D_L \frac{dx}{dl}, \quad \text{при } l = 0, \quad (3.11)$$

$$x_0 = x_{\text{вх}},$$

или в разностном виде

$$u(x_1 - x_{\text{вх}}) = D_L \frac{x_1 - x_0}{\Delta l}, \quad \text{при } l = 0. \quad (3.12)$$

Отсюда

$$x_0 = \left(1 - \frac{u\Delta l}{D_L}\right)x_1 + \frac{u\Delta l \cdot x_{ex}}{D_L}. \quad (3.13)$$

Запишем соотношение (3.7) для первого узла ($i=1$):

$$x_0 = \alpha_0 \cdot x_1 + \beta_0. \quad (3.14)$$

Сравнивая (3.13) и (3.14), получим:

$$\alpha_0 = \left(1 - \frac{u\Delta l}{D_L}\right); \quad (3.15)$$

$$\beta_0 = \frac{u\Delta l \cdot x_{ex}}{D_L}. \quad (3.16)$$

Таким образом, используя соотношения (3.9), (3.10), (3.15) и (3.16), рассчитываются значения прогоночных коэффициентов во всех узлах, начиная с первого (прямая прогонка). Далее, прежде чем найти значение искомой функции x в выделенных узлах по уравнению (3.7), следует определить x_{N+1} . Для этого используем второе граничное условие:

$$\frac{dx}{dl} = 0, \quad \text{при } l = H. \quad (3.17)$$

Или в разностном виде

$$\frac{x_{N+1} - x_N}{\Delta l} = 0, \quad \text{при } l = H. \quad (3.18)$$

Отсюда

$$x_{N+1} = x_N. \quad (3.19)$$

Тогда из уравнения (3.6) для N -го узла:

$$x_N = \alpha_N x_{N+1} + \beta_N. \quad (3.20)$$

Из уравнений (3.19) и (3.20) следует

$$x_{N+1} = \frac{\beta_N}{1 - \alpha_N}. \quad (3.21)$$

Последовательно подставляя значения x в уравнение (3.7), найдем значение искомой функции во всех узлах.

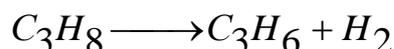
Из изложенного вытекает следующий алгоритм решения уравнений диффузионной модели:

1. Задают число узлов разбиения N .
2. Рассчитывают Δl , a_i , b_i , c_i , при $(1 \leq i \leq N)$.
3. Рассчитывают значения прогоночных коэффициентов α_0 и β_0 (3.15), (3.16).
4. Определяют прогоночные коэффициенты α_i и β_i при $(1 \leq i \leq N)$ по уравнениям (3.9), (3.10) (прямая прогонка).
5. Рассчитывают значения функции в $(N+1)$ -м узле (3.21).
6. Определяют значения искомой функции x_i $(1 \leq i \leq N)$ в узлах разбиения по уравнению (3.7).

Достаточным условием сходимости решения в методе прогонки является следующее соотношение между коэффициентами:

$$|b_i| \geq |a_i| + |c_i| \quad \text{при } (1 \leq i \leq N).$$

Пример: рассчитаем изменение концентрации в зерне катализатора при протекании следующей химической реакции:



Константа скорости данной реакции равна $k = 1,6 \text{ с}^{-1}$. Эффективный коэффициент диффузии пропана $D(C_3H_8) = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Скорость потока в порах зерна катализатора $u = 0,005 \text{ м/с}$ и начальная концентрация пропана $x_{ex} = 0,7$ мольн. доли.

1. Пусть диаметр зерна катализатора $d_{\text{зерна}} = 5 \text{ мм}$. Зададим число узлов разбиения $N=10$.
2. Рассчитаем значение шага вычисления Δl и коэффициенты a_i , b_i , c_i .

$$\Delta l = H/N = 0,005/10 = 5 \cdot 10^{-4};$$

$$a_1 = \frac{D}{\Delta Z^2} = \frac{4,2 \cdot 10^{-9}}{2,5 \cdot 10^{-7}} = 0,017;$$

$$b_1 = \frac{u}{\Delta Z} + \frac{2 \cdot D}{\Delta Z^2} + k = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-4}} + \frac{2 \cdot 4,2 \cdot 10^{-9}}{2,5 \cdot 10^{-7}} + 1,6 = 11,634;$$

$$c_1 = \frac{D}{\Delta Z^2} + \frac{u}{\Delta Z} = \frac{4,2 \cdot 10^{-9}}{2,5 \cdot 10^{-7}} + \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-4}} = 10,017.$$

Проверим условие сходимости решения $|b_i| \geq |a_i| + |c_i|$

$$|11,634| \geq |0,017| + |10,017|.$$

3. Рассчитаем значения прогоночных коэффициентов α_0 и β_0 .

$$\alpha_0 = \left(1 - \frac{u \cdot \Delta Z}{D}\right) = \left(1 - \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{4,2 \cdot 10^{-9}}\right) = -594,238;$$

$$\beta_0 = \frac{u \cdot \Delta Z \cdot x_{ex}}{D} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,7}{4,2 \cdot 10^{-9}} = 416,667.$$

4. Определим значения прогоночных коэффициентов α_i и β_i по следующим формулам (прямая прогонка):

$$\alpha_1 = \frac{a_1}{b_1 - \alpha_0 \cdot c_1} = \frac{0,017}{11,634 + 594,238 \cdot 10,017} = 2,817 \cdot 10^{-6};$$

$$\beta_1 = \frac{c_1 \cdot \beta_0}{b_1 - \alpha_0 \cdot c_1} = \frac{10,017 \cdot 416,667}{11,634 + 594,238 \cdot 10,017} = 0,6998;$$

$$\alpha_2 = \frac{a_1}{b_1 - \alpha_1 \cdot c_1} = \frac{0,017}{11,634 - 2,817 \cdot 10^{-6} \cdot 10,017} = 0,0014;$$

$$\beta_2 = \frac{c_1 \cdot \beta_1}{b_1 - \alpha_1 \cdot c_1} = \frac{10,017 \cdot 0,6998}{11,634 - 2,817 \cdot 10^{-6} \cdot 10,017} = 0,6026 \text{ и т.д.}$$

.....

$$\alpha_{10} = \frac{a_1}{b_1 - \alpha_9 \cdot c_1} = \frac{0,017}{11,634 - 0,001446 \cdot 10,017} = 0,00145;$$

$$\beta_{10} = \frac{c_1 \cdot \beta_9}{b_1 - \alpha_9 \cdot c_1} = \frac{10,017 \cdot 0,2132}{11,634 - 0,001446 \cdot 10,017} = 0,1838.$$

5. Рассчитаем значение концентрации в $(N+1)$ узле:

$$x_{11} = \frac{\beta_{11}}{1 - \alpha_{11}} = \frac{0,1838}{1 - 0,00145} = 0,159.$$

6. Определим изменения концентрации пропана по длине поры зерна катализатора по следующему уравнению (обратная прогонка):

$$x_i = \alpha_i \cdot x_{i+1} + \beta_i;$$

$$x_{10} = \alpha_{10} \cdot x_{11} + \beta_{10} = 0,00145 \cdot 0,159 + 0,1838 = 0,184;$$

$$x_9 = \alpha_9 \cdot x_{10} + \beta_9 = 0,00144 \cdot 0,184 + 0,2132 = 0,214;$$

$$x_8 = \alpha_8 \cdot x_9 + \beta_8 = 0,00139 \cdot 0,214 + 0,2474 = 0,248 \text{ и т.д.}$$

Значения рассчитанных концентраций приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Концентрация, мольн. доля	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀
	0,700	0,603	0,520	0,448	0,387	0,333	0,287	0,248	0,214	0,184

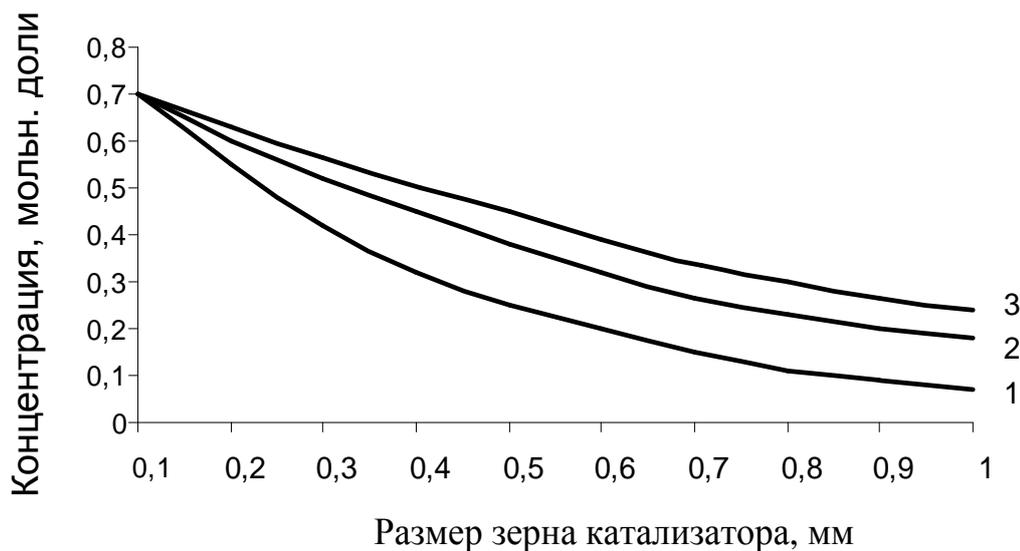


Рис.3.1. Изменение концентрации вещества в зерне катализатора при различных линейных скоростях: 1 – U=0,003 м/с; 2 – U=0,005 м/с; 3 – U=0,007 м/с

Таблица 3.2

Варианты заданий

№ п/п	Химическая реакция	Концентрация исходного вещества, мольн. Доли	Константа скорости, с ⁻¹	Линейная скорость потока, м/с	Эффект. коэфф. диффузии, м ² /с	Размер зерна, мм
1	2	3	4	5	6	7
1	$C_4H_8 \xrightarrow{k_1} i - C_4H_8$	0,72	1,39	0,0055	$1,24 \cdot 10^{-8}$	6

Продолжение табл. 3.2

1	2	3	4	5	6	7
2	$C_7H_{16} \xrightarrow{k_1} C_4H_{10} + C_3H_6$	0,68	1,24	0,0047	$1,55 \cdot 10^{-8}$	9
3	$C_4H_8 \xrightarrow{k_1} C_2H_4 + C_2H_4$	0,65	0,87	0,0050	$1,91 \cdot 10^{-8}$	5
4	$C_6H_{14} \xrightarrow{k_1} i - C_6H_{14}$ (2-метилпентан)	0,75	1,15	0,0036	$1,65 \cdot 10^{-8}$	10
5	$C_6H_{14} \xrightarrow{k_1} i - C_6H_{14}$ (2,3-диметилбутан)	0,72	0,88	0,0050	$2,12 \cdot 10^{-8}$	10
6	$C_5H_{12} \xrightarrow{k_1} C_5H_8 + 2H_2$	0,63	0,95	0,0035	$1,89 \cdot 10^{-8}$	6
7	$C_4H_{10} \xrightarrow{k_1} CH_4 + C_3H_6$	0,79	1,15	0,0045	$1,08 \cdot 10^{-8}$	5
8	$C_5H_{12} \xrightarrow{k_1} i - C_5H_{12}$ (2-метилбутан)	0,85	0,63	0,0043	$1,27 \cdot 10^{-8}$	5
9	$C_3H_8 \xrightarrow{k_1} CH_4 + C_2H_4$	0,64	1,27	0,0056	$1,62 \cdot 10^{-8}$	8
10	$C_5H_{12} \xrightarrow{k_1} C_4H_8 + CH_4$	0,72	0,84	0,0055	$1,95 \cdot 10^{-8}$	5
11	$C_6H_{14} \xrightarrow{k_1} C_5H_{10} + CH_4$	0,79	1,15	0,0043	$2,15 \cdot 10^{-8}$	5
12	$C_4H_{10} \xrightarrow{k_1} C_2H_6 + C_2H_4$	0,66	0,73	0,0043	$2,31 \cdot 10^{-8}$	7
13	$C_3H_8 \xrightarrow{k_1} CH_4 + C_2H_4$	0,75	1,19	0,0052	$1,24 \cdot 10^{-8}$	7
14	$C_5H_{12} \xrightarrow{k_1} C_2H_6 + C_3H_6$	0,43	0,98	0,0062	$2,03 \cdot 10^{-8}$	8
15	$C_7H_{16} \xrightarrow{k_1} C_4H_{10} + C_3H_6$	0,51	0,76	0,0037	$1,87 \cdot 10^{-8}$	6
16	$C_6H_{14} \xrightarrow{k_1} i - C_6H_{14}$ (2-метилпентан)	0,52	1,32	0,0051	$2,20 \cdot 10^{-8}$	9

1	2	3	4	5	6	7
17	$C_6H_{14} \xrightarrow{k_1} i - C_6H_{14}$ (2,3-диметилбутан)	0,53	0,82	0,0045	$1,59 \cdot 10^{-8}$	10
18	$C_4H_8 \xrightarrow{k_1} i - C_4H_8$ (3-метилпропан)	0,54	1,27	0,0050	$1,10 \cdot 10^{-8}$	5
19	$C_3H_8 \xrightarrow{k_1} CH_4 + C_2H_4$	0,56	0,91	0,0047	$2,35 \cdot 10^{-8}$	8
20	$C_5H_{12} \xrightarrow{k_1} C_4H_8 + CH_4$	0,56	1,30	0,0050	$1,26 \cdot 10^{-8}$	6

Порядок выполнения работы

1. Составить математическую модель зерна катализатора полидисперсной структуры для заданной химической реакции.
2. Ознакомиться с численным методом решения дифференциальных уравнений – методом факторизации (прогонки). Разработать программу расчета.
3. Рассчитать изменение концентрации реагирующих веществ по длине поры катализатора.
4. Построить зависимость концентрации вещества от размера зерна катализатора. Оценить степень использования внутренней поверхности зерна катализатора.

Контрольные вопросы и задания

1. В каких случаях необходимо учитывать полидисперсную структуру зерна катализатора?
2. Какими уравнениями описываются процессы в макро- и микропорах?
3. Какие численные методы решения дифференциальных уравнений второго порядка вы знаете?
4. Поясните сущность метода прогонки (факторизации)?
5. Варьирование какими параметрами процесса позволяет устранять внутреннедиффузионные осложнения?

2. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Лабораторная работа №4

Исследование динамических режимов реакторов идеального вытеснения

Цель работы

1. Ознакомиться с численными методами решения линейных дифференциальных уравнений в частных производных.
2. Приобрести практические навыки исследования математической модели нестационарного реактора идеального вытеснения с использованием метода конечных разностей.
3. Рассчитать изменение концентраций по длине реактора и времени проведения процесса.
4. Определить время выхода реактора на стационарный режим при различных скоростях потока.

Общие сведения

Элементы теории разностных схем

Во многих практических задачах искомые функции зависят от нескольких переменных, и описывающие такие задачи уравнения содержат частные производные искомых функций. Они называются **уравнениями с частными производными**. В химической технологии такими уравнениями описываются большинство нестационарных процессов: теплообмена, массообмена, диффузии, химические процессы в реакторах.

Например, динамическая модель реактора идеального вытеснения имеет вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U \frac{\partial C_i}{\partial l} + W_i, \quad (4.1)$$

- где C_i – концентрация i -го вещества, моль/м³;
 W_i – скорость химической реакции, моль/(м³·с);
 l – длина реактора, м;
 t – время работы аппарата, с;
 U – линейная скорость потока, м/с.

Начальные и граничные условия:

$$\text{при } t=0 \quad C_i(0,l)=C_{i,0};$$

при $l=0$ $C_i(t,0)=C_{i,0}$.

Полная математическая постановка задачи наряду с дифференциальными уравнениями содержит также некоторые дополнительные условия. Если решение ищется в ограниченной области, то задаются условия на ее границе, называемыми **граничными (краевыми) условиями**.

Если одной из независимых переменных является время t , то задаются некоторые условия в начальный момент времени t_0 , называемые **начальными условиями**. Задачи, при формулировке которых ставятся начальные и граничные условия, называются **нестационарными краевыми задачами**.

Будем рассматривать лишь **корректно поставленные задачи**, решение которых существует и единственно в некотором классе начальных и граничных условий и непрерывно зависит как от этих условий, так и от коэффициентов уравнений.

Среди численных методов решения уравнений с частными производными широко применяются **разностные методы**.

Они основаны на введении некоторой разностной сетки в рассматриваемой области. Значения производных, начальные и граничные условия выражаются через значения функций в узлах сетки, в результате чего получается система алгебраических уравнений, называемая **разностной схемой**. Решая эту систему уравнений, можно найти в узлах сетки значения сеточных функций, которые приближенно считаются равными значениям искомых функций.

Определим, что такое конечная разность. Пусть $y=f(x)$ – заданная функция. Обозначим через $\Delta x=h$ фиксированную величину приращения аргумента (шаг). Тогда выражение

$$\Delta y = \Delta f(x) = f(x + \Delta x) - f(x) \quad (4.2)$$

называется первой конечной разностью функции y .

Аналогично определяют конечные разности высших порядков, например, конечная разность второго порядка:

$$\begin{aligned} \Delta^2 y = \Delta[f(x + \Delta x) - f(x)] &= [f(x + 2\Delta x) - f(x + \Delta x)] - \\ &- [f(x + \Delta x) - f(x)] = f(x + 2\Delta x) - 2f(x + \Delta x) + f(x). \end{aligned} \quad (4.3)$$

При численном дифференцировании функции погрешность зависит от шага h , и ее записывают в виде $O(h^k)$. Показатель степени k называют порядком погрешности аппроксимации производной. Оценку погрешности можно проиллюстрировать с помощью ряда Тэйлора:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\Delta x + \frac{f''(x)}{2} \Delta x^2 + \frac{f'''(x)}{3} \Delta x^3 + \dots \quad (4.4)$$

Пусть функция $f(x)$ задана в виде таблицы $f(x_i)=y_i(i=0,1,\dots,n)$. Запишем ряд Тэйлора при $x=x_i$, $\Delta x = -h$ с точностью до членов порядка h :

$$y_0 = y_1 - y_1' h + O(h^2). \quad (4.5)$$

Отсюда найдем значение производной в точке $x=x_i$:

$$y_1' = \frac{y_1 - y_0}{h} + O(h);$$

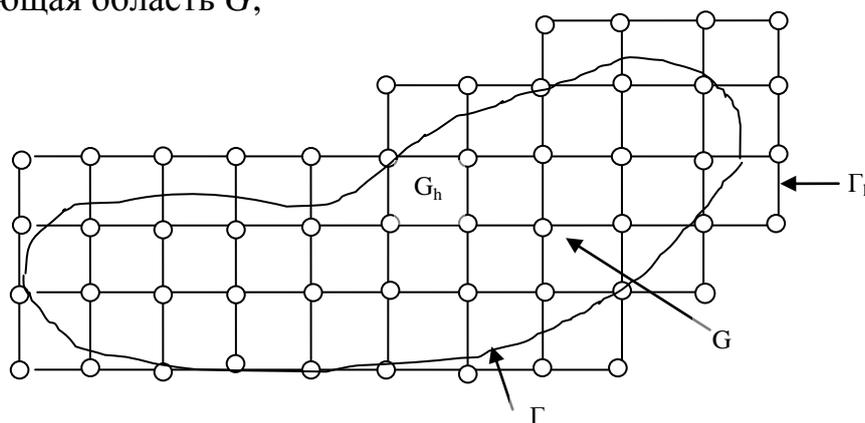
$$y_i' = \frac{y_i - y_{i-1}}{h} + O(h). \quad (4.6)$$

Мы рассмотрим один вид источников погрешности – погрешность аппроксимации. Она определяется величиной остаточного члена. Погрешность аппроксимации при увеличении шага h , как правило, возрастает. Кроме того, могут быть погрешности округлений при выполнении расчетов.

Метод сеток (метод конечных разностей)

Сущность метода сеток для приближенного решения краевых задач для двумерных дифференциальных уравнений заключается в следующем:

- 1) в плоской области G , в которой разыскивается решение, строится сеточная область G_h , состоящая из одинаковых ячеек и приближающая область G ;



- 2) заданное дифференциальное уравнение заменяется в узлах построенной сетки соответствующим конечно-разностным уравнением;

3) на основании граничных условий устанавливаются значения искомого решения в граничных узлах области G_h .

Найдя решение конечно-разностного уравнения, для чего, вообще говоря, нужно решить систему алгебраических уравнений с большим числом неизвестных, мы получим значения искомой функции в узлах сетки, т.е. будем иметь численное решение данной задачи.

Выбор сеточной области производится в зависимости от конкретной задачи, но во всех случаях контур Γ_h сеточной области G_h следует выбирать так, чтобы он возможно лучше аппроксимировал контур Γ заданной области G .

Сеточная область может состоять из квадратных, прямоугольных, треугольных и других клеток. От выбора основного размера клетки h зависит величина остаточного члена R_h при замене дифференциального уравнения конечно-разностным. Поэтому размер h должен определяться требованием, чтобы этот остаточный член был меньше погрешности, допустимой при решении. Однако такой путь не всегда целесообразен, т.к. получаемый при этом размер h настолько мал и, естественно, число клеток настолько велико, что решение оказывается практически невыполнимым.

Обычно задача решается сначала при большом значении h , т.е. при малом числе клеток, и лишь после того, как задача грубо приближенно решена для этой крупной сетки, переходят к более мелкой сетке или во всей области или в какой-то ее части.

Идея метода сеток известна давно и восходит еще к Эйлера. Без ЭВМ выполнять расчеты этим методом практически невозможно, так как для достаточно точного решения краевой задачи нужно совместно решать колоссальное число алгебраических уравнений.

Рассмотрим достаточно узкий класс задач для уравнений первого и второго порядков, линейных относительно производных.

В случае двух независимых переменных x, y эти уравнения можно записать в виде

$$a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + d \frac{\partial u}{\partial x} + e \frac{\partial u}{\partial y} + fu = g. \quad (4.7)$$

Здесь $u=u(x,y)$ – искомая функция. Коэффициенты a, b, c, d, e, f и правая часть g могут зависеть от переменных x, y и искомой функции u . В связи с этим уравнение (4.7) может быть: а) с постоянными коэффициентами; б) линейным, если g линейно зависит от u , а коэффициенты за-

висят только от x, y ; в) квазилинейным, если коэффициенты зависят от u ; это самый общий вид уравнения (4.7).

Существуют различные виды уравнений в зависимости от соотношения между коэффициентами. Рассмотрим некоторые из них. При $a=b=c=f=0, d \neq 0, e \neq 0$ получается уравнение первого порядка вида

$$\frac{\partial u}{\partial x} + p \frac{\partial u}{\partial y} = q, \quad (4.8)$$

называемое **уравнением переноса**. На практике в этом уравнении одной из переменных может быть время t . Тогда его называют также **эволюционным уравнением**.

Если хотя бы один из коэффициентов a, b, c отличен от нуля, то (4.7) является уравнением второго порядка. В зависимости от знака дискриминанта $D=b^2-ac$ оно может принадлежать к одному из трех типов: **гиперболическому** ($D>0$), **параболическому** ($D=0$) или **эллиптическому** ($D<0$).

Приведем примеры уравнений с частными производными второго порядка, которые будем в дальнейшем рассматривать: **волновое уравнение** (гиперболическое)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (4.9)$$

уравнение теплопроводности или диффузии (параболическое)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad a > 0, \quad (4.10)$$

уравнение Лапласа (эллиптическое)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0. \quad (4.11)$$

Если правая часть уравнения (4.11) отлична от нуля, то оно называется **уравнением Пуассона**.

Приведенные уравнения называются **уравнениями математической физики**. К их решению сводятся многие прикладные задачи. Прежде чем переходить к обсуждению численных методов решения указанных уравнений, рассмотрим основные вопросы построения разностных схем.

Рассмотрим решение дифференциального уравнения в частных производных первого порядка следующего вида:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + a \frac{\partial U}{\partial x} = F(x, t), \quad (4.12)$$

пусть, $a > 0$.

Расчетная область при решении уравнения (4.12) может быть как бесконечной, так и ограниченной.

В первом случае, задавая начальное условие: при $t=0$

$$U(x, 0) = \Phi(x), \quad (4.13)$$

получаем задачу Коши для полуплоскости

$$t \geq 0, -\infty < x < \infty.$$

На практике обычно приходится решать уравнение (4.12) в ограниченной области. Начальное условие в этом случае задается на отрезке l_1 ; граничное условие нужно задать при $x=0$, т.е. на отрезке l_2 . Таким образом, задача состоит в решении уравнения (4.12) с начальными и граничными условиями (4.13) и в ограниченной области G :

$$0 \leq t \leq T, 0 \leq x \leq 1. \quad (4.14)$$

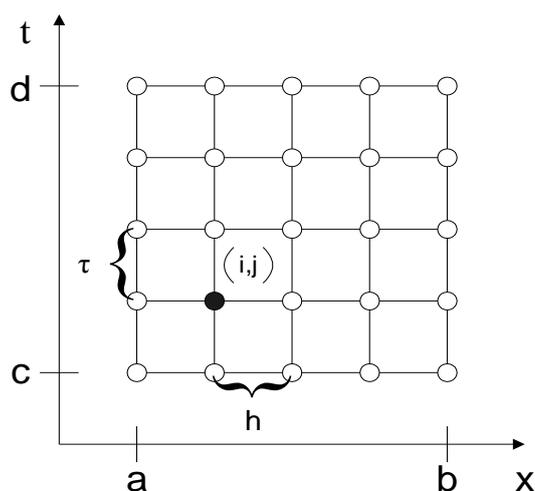


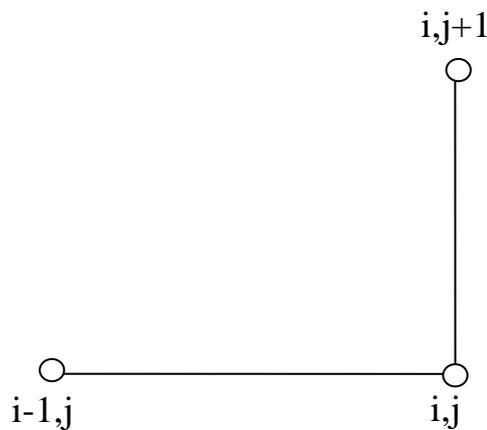
Рис. 4.1. Прямоугольная сетка

Рассмотрим разностные схемы для решения уравнений (4.3,4.4,4.7). Построим в области G равномерную прямоугольную сетку с помощью прямых

$$\begin{aligned} x_i &= i \cdot h \quad (i = 0, 1, \dots, I), \\ t_j &= j \cdot \tau \quad (j = 0, 1, \dots, J). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Вместо функций $F(x, t)$, $\Phi(x)$ будем рассматривать сеточные функции, значения которых в узлах (x_i, t_j) равны U_i^j, f_i^j .

Для построения разностной схемы удобно использовать шаблоны. Например: правый нижний уголок.



При этом входящие в уравнение производные аппроксимируются конечно-разностными соотношениями:

$$\frac{U_i^{j+1} - U_i^j}{\tau} + a \frac{U_i^j - U_{i-1}^j}{h} = f_i^j. \quad (4.1)$$

Решая разностное уравнение относительно единственного неизвестного значения U_i^{j+1} на $j+1$ слое, получим следующую разностную схему:

$$\begin{aligned} U_i^{j+1} &= \lambda \cdot U_{i-1}^j + (1 - \lambda) \cdot U_i^j + \tau \cdot f_i^j; \\ \lambda &= a \cdot \tau / h, \quad i = 1, 2, \dots, I, \quad j = 0, 1, \dots, J - 1. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Полученная схема явная, поскольку значения каждой функции в каждом узле верхнего слоя $t=t_{j+1}$ выражаются явно с помощью соотношений (4.17) через ранее найденные ее значения на предыдущем слое.

Для начала счета по схеме (4.17), т.е. для вычисления сеточной функции на первом слое, необходимы ее значения на слое $j=0$. Они определяются начальным условием, которое для сеточной функции записывается:

$$U_i^0 = \varphi_i, \quad (i = 0, 1, \dots, I). \quad (4.18)$$

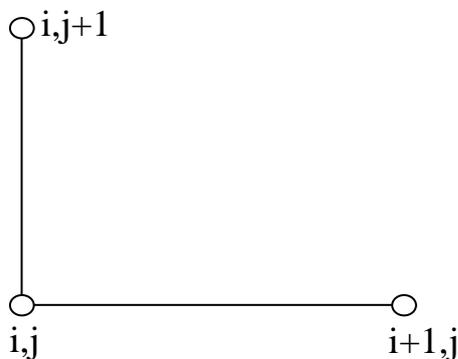
Граничное условие

$$U_0^j = \psi_j, \quad j = 1, 2, \dots, J. \quad (4.19)$$

Таким образом, решение исходной задачи сводится к решению разностной задачи (4.17–4.19). Найденные значения сеточной функции U_i^j принимаются в качестве значений искомой функции U в узлах сетки. Данная схема условно устойчива: условие устойчивости имеет вид

$$0 < \tau \leq h/a. \quad (4.20)$$

Если $a < 0$, то условие (4.20) не выполняется и схема не сходится. Можно построить сходящуюся схему и для $a < 0$. В качестве шаблона примем левый нижний уголок.



Разностное уравнение примет вид

$$\frac{U_i^{j+1} - U_i^j}{\tau} + a \frac{U_{i+1}^j - U_i^j}{h} = f_i^j. \quad (4.21)$$

Эта схема является условно устойчивой при $a < 0$, если выполнено соотношение

$$\tau \leq -h/a. \quad (4.22)$$

Если производную $\partial U / \partial x$ аппроксимировать на $j+1$ слое (шаблон правый верхний уголок), то получится неявная схема. Разностное уравнение примет вид

$$\frac{U_i^{j+1} - U_i^j}{\tau} + a \frac{U_i^{j+1} - U_{i-1}^{j+1}}{h} = f_i^j. \quad (4.23)$$

Получится следующая разностная схема

$$U_i^{j+1} = \frac{U_i^j + \lambda U_{i-1}^{j+1} + \varphi_i^j}{1 + \lambda}; \quad (4.24)$$

$$\lambda = \frac{a \cdot \tau}{h}, \quad t^j = j \cdot \tau,$$

$$l_i = i \cdot h.$$

Достоинство данной схемы заключается в том, что она, безусловно, устойчива.

Моделирование реактора идеального вытеснения в нестационарном режиме

Пусть в реакторе идеального вытеснения протекает реакция первого порядка:



Скорость данной химической реакции (W), записанная по закону действующих масс равна:

$$W = k \cdot C_A, \quad (4.26)$$

где k – константа скорости, c^{-1} ;

C_A – концентрация вещества A , моль/ m^3 ;

W – скорость химической реакции, моль/($m^3 \cdot c$).

Данная реакция протекает в реакторе идеального вытеснения, материальный баланс которого записывается в общем виде следующим образом:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U \frac{\partial C_i}{\partial l} + W_i, \quad (4.27)$$

при $t=0$ $C_i(0,l)=C_{i,0}$;

при $l=0$ $C_i(t,0)=C_{i,0}$;

где C_i – концентрация i -го вещества, моль/м³;

U – линейная скорость потока, м/с;

t – время проведения процесса, с;

l – линейный размер реактора (высота, длина), м;

W_i – скорость химической реакции по i -му веществу, моль/(м³·с).

Для реакции (4.25) модель реактора идеального вытеснения запишется следующим образом:

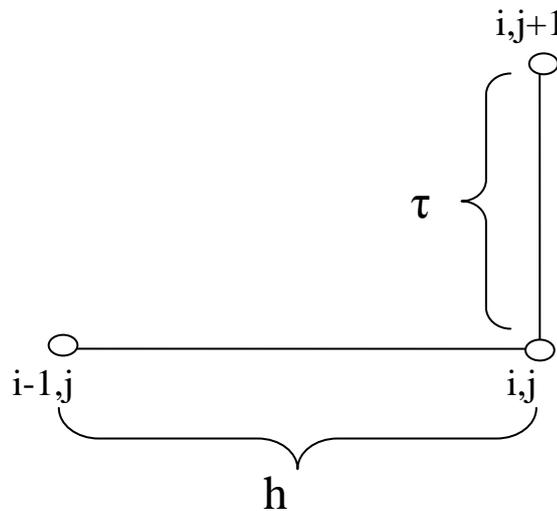
$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -U \frac{\partial C_A}{\partial l} - k \cdot C_A, \quad (4.28)$$

с начальными и граничными условиями:

при $t=0$ $C_A(0,l)=C_{A,0}$;

при $l=0$ $C_A(t,0)=C_{A,0}$,

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + U \frac{\partial C_A}{\partial l} = -k \cdot C_A. \quad (4.29)$$



Запишем уравнение (4.29) в конечно-разностном виде, используя в качестве шаблона правый нижний уголок:

$$\frac{C_{A_i}^{j+1} - C_{A_i}^j}{\tau} + U \frac{C_{A_i}^j - C_{A_{i-1}}^j}{h} = -k \cdot C_{A_i}^j, \quad (4.30)$$

где τ – шаг по времени;

h – шаг по длине.

Решение уравнения (4.29) модели реактора идеального вытеснения получим в следующем виде:

$$C_{A_i}^{j+1} = C_{A_i}^j - \lambda(C_{A_i}^j - C_{A_{i-1}}^j) - kC_{A_i}^j \cdot \tau, \quad (4.31)$$

где $\lambda = U \cdot \tau / h$.

Блок-схема расчета концентрации вещества как функции времени и длины реактора приведена на рис. 4.4. Программа расчета приведена в приложении Б.

Погрешность приближенного решения, полученного методом сеток, складывается из двух погрешностей: погрешности аппроксимации дифференциального уравнения разностным; погрешности приближенного решения системы разностных уравнений.

В табл. 4.1 и на рис. 4.2–4.3 приведены результаты исследования динамического режима работы реактора идеального вытеснения.

Таблица 4.1

Изменение концентрации исходного вещества в реакторе идеального вытеснения в зависимости от длины реактора и времени проведения процесса

Время, с	Длина реактора, м				
	1	2	3	4	5
0	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
1	0,75	0,667	0,642	0,642	0,642
2	0,75	0,648	0,582	0,554	0,549
3	0,75	0,644	0,56	0,505	0,479
4	0,75	0,643	0,554	0,484	0,437
5	0,75	0,643	0,552	0,476	0,418
6	0,75	0,643	0,551	0,473	0,409
7	0,75	0,643	0,551	0,473	0,406
8	0,75	0,643	0,551	0,472	0,405
9	0,75	0,643	0,551	0,472	0,405
10	0,75	0,643	0,551	0,472	0,405

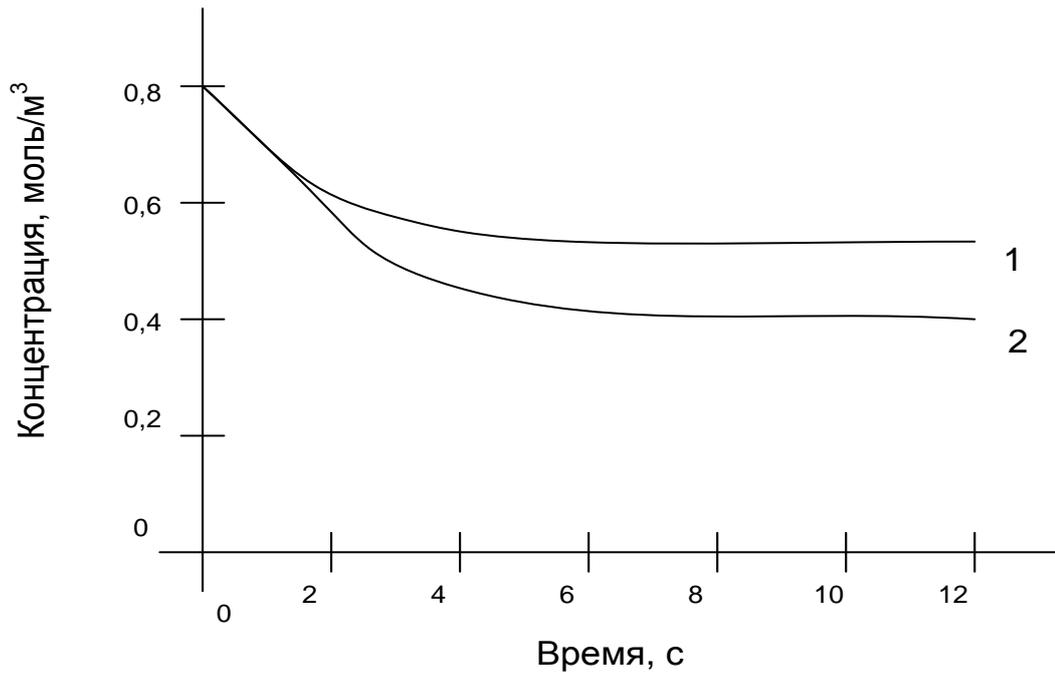


Рис.4.2. Изменение концентрации исходного вещества в зависимости от времени проведения процесса при различной длине реактора
1 – 3 м, 2 – 5 м

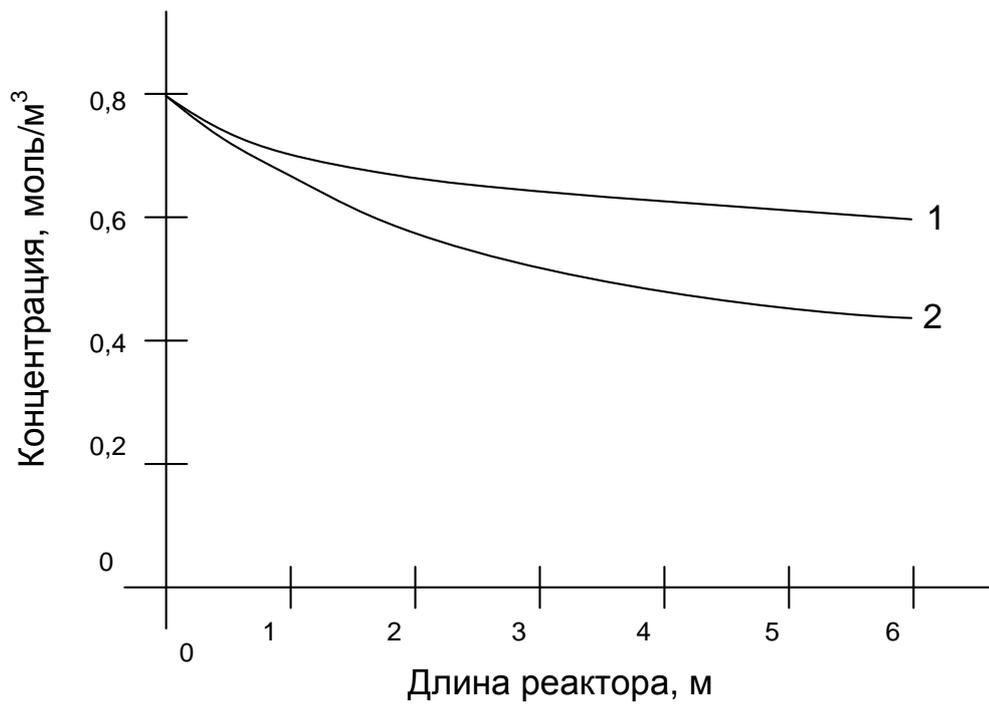


Рис.4.3. Изменение концентрации исходного вещества в зависимости от длины реактора при различном времени проведения процесса
1 – 2 с, 2 – 4 с

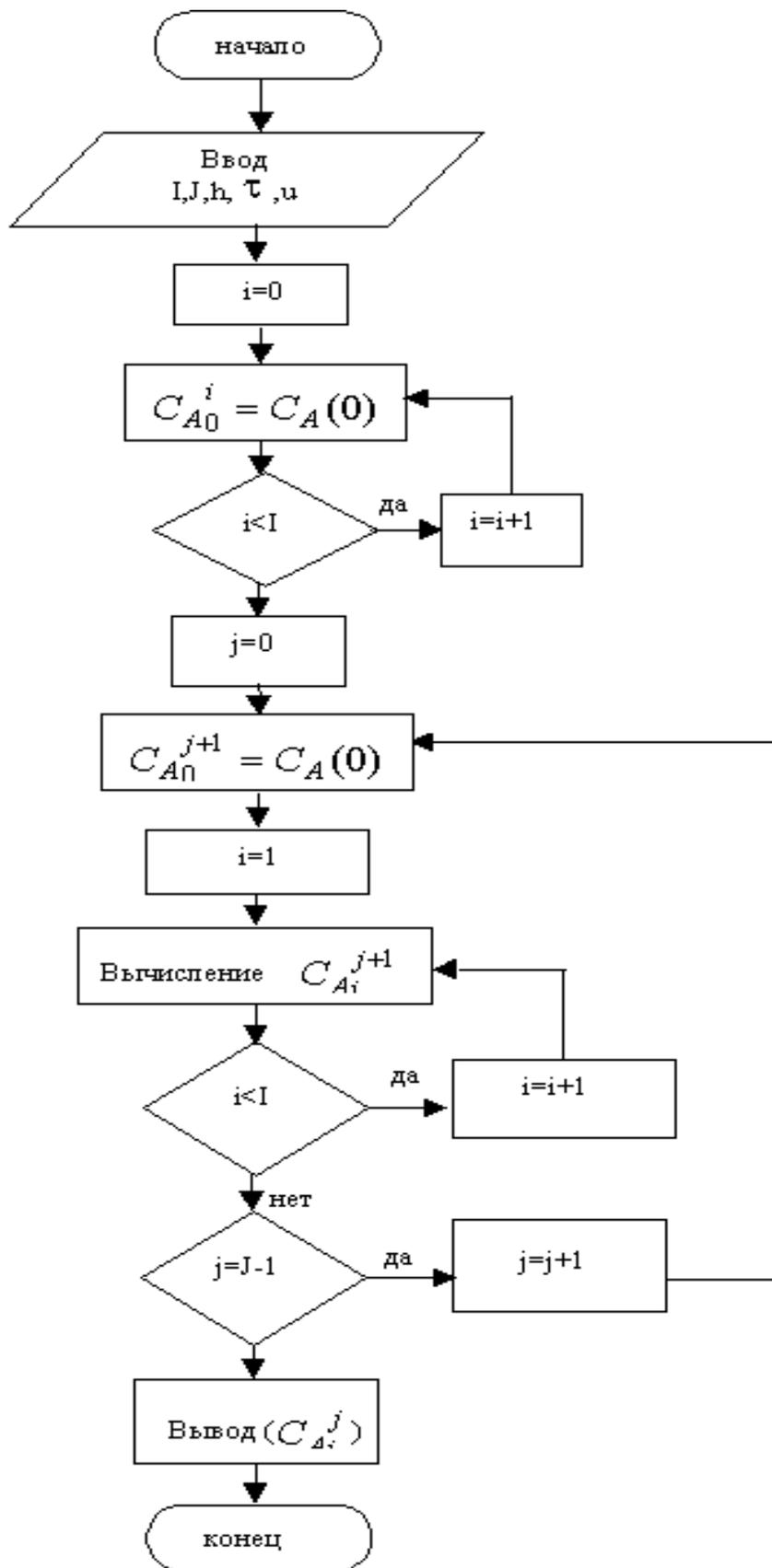


Рис. 4.4. Блок-схема моделирования нестационарного реактора идеального вытеснения

Таблица 4.2

Варианты заданий

Номер варианта	Концентрация вещества А, моль/л	Константа скорости, с ⁻¹	Линейная скорость потока, м/с	Длина реактора, м	Время проведения процесса, с
1	0,43	0,39	0,55	6	25
2	0,54	0,24	0,47	9	30
3	0,52	0,27	0,50	5	18
4	0,72	0,15	0,36	10	15
5	0,68	0,28	0,50	10	25
6	0,65	0,25	0,35	6	18
7	0,75	0,15	0,45	5	23
8	0,72	0,23	0,43	5	27
9	0,63	0,27	0,56	8	25
10	0,56	0,37	0,55	5	28
11	0,79	0,15	0,43	5	20
12	0,85	0,33	0,43	7	10
13	0,56	0,19	0,52	7	25
14	0,64	0,28	0,62	8	20
15	0,51	0,27	0,37	6	23
16	0,72	0,32	0,51	9	24
17	0,79	0,34	0,45	10	20
18	0,53	0,27	0,50	5	19
19	0,66	0,26	0,47	8	23
20	0,75	0,30	0,50	6	20

Порядок выполнения работы

1. Изучить решение дифференциального уравнения в частных производных методом конечных разностей.

2. Составить математическую модель реактора идеального вытеснения и записать ее решение с использованием метода конечных разностей.
3. В соответствии с вариантом задания составить программу расчета.
4. Рассчитать изменение концентрации исходного вещества в зависимости от времени проведения процесса и длины реактора.
5. Исследовать влияние линейной скорости потока на время выхода реактора на стационарный режим.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое динамический режим работы реактора?
2. Приведите примеры возникновения динамических режимов работы химических реакторов в промышленных условиях?
3. Какие реакторы могут быть описаны моделью идеального вытеснения?
4. Поясните сущность метода конечных разностей при решении дифференциальных в частных производных?
5. Какие параметры влияют на время выхода реактора на стационарный режим?

Лабораторная работа №5 Расчет каталитических химических реакторов

Цель работы

1. Составить математическую модель адиабатического химического реактора, с учетом влияния макрокинетических осложнений.
2. Выбрать математический метод решения системы дифференциальных уравнений.
3. Исследовать протекание химических реакций в слое катализатора.
4. Рассчитать изменения концентрации и температуры в ходе химического процесса, обосновать выбор размера зерна катализатора.
5. Выбрать наиболее эффективный технологический режим проведения процесса.

Моделирование реакторов с неподвижным слоем катализатора

В различных областях химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности для проведения гетерогенных процессов широко применяют реакторы с неподвижным слоем катализатора (РНСК). В связи с разнообразием процессов, осуществляемых в РНСК, разнообразны и конструкции этих аппаратов. В настоящее время работают крупногабаритные аппараты с адиабатическими слоями катализатора и промежуточным отводом тепла (производство серной кислоты, синтез аммиака, гидрокрекинг и др.), трубчатые реакторы с теплоносителем в межтрубном пространстве, реакторы с радиальным движением потока (каталитический риформинг, циклизация легких алканов и др.) Для решения различных задач химической технологии широко применяются методы математического моделирования химических производств и реакторов.

Основой для математического описания сложного взаимодействия процессов переноса и химических реакций в реакторе являются законы сохранения вещества, энергии и импульса. Они записываются, как правило, в виде сложных систем дифференциальных уравнений в частных производных, практическим способом решения которых является применение ЭВМ.

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные модели РНСК. Можно выделить два типа моделей РНСК. В моделях первого типа реактор представляется в виде одной или нескольких непрерывных фаз, взаимодействующих между собой, а их описание строится в основном на принципах механики сложных сред. Модели этого типа можно назвать квазинепрерывными, или континуальными. Второй тип моделей основан на дискретном представлении слоя с привлечением методов статистической механики: слой рассматривают как массив ячеек идеального перемешивания с определенными связями между ними. Такие модели называют ячейчными.

Рассмотрим некоторые наиболее характерные континуальные модели стационарных процессов РНСК.

Квазигомогенные модели являются наиболее распространенными и наиболее простыми. В этих моделях основные элементы реактора – слой катализатора и движущийся через него реакционный поток – в отличие от реальной ситуации рассматривают как некоторую гипотетическую гомогенную непрерывную среду. Каждой точке реактора приписывают определенные значения концентрации и температуры, которые изменяются непрерывно и плавно от точки к точке. Принимают, что пе-

ренос вещества и тепла осуществляется за счет конвективного переноса основным потоком, на который накладываются различные рассеивающие механизмы.

Таким образом, уравнения, описывающие потоки вещества и тепла согласно квазигомогенной модели зернистого слоя, имеют вид:

$$\overrightarrow{j_D} = \bar{u}C - D_{эф} \overrightarrow{\nabla} C; \quad (5.1)$$

$$\overrightarrow{j_T} = uC_p \cdot \rho_f \cdot T - \lambda_{эф} \overrightarrow{\nabla} T, \quad (5.2)$$

где $\overrightarrow{j_D}, \overrightarrow{j_T}$ – поток соответственно вещества и тепла;

$D_{эф}, \lambda_{эф}$ – эффективные коэффициенты диффузии и теплопроводности;

C – концентрация реагента в движущейся фазе;

T – температура в движущейся фазе;

C_p – удельная теплоемкость реагента;

ρ_f – плотность движущейся среды;

\bar{u} – скорость потока.

Квазигомогенная модель слоя в общем виде, т.е. с учетом химических превращений, описывается уравнениями:

$$div \overrightarrow{j_D} = \rho_B \cdot r_A; \quad (5.3)$$

$$div \overrightarrow{j_T} = (-\Delta H) \cdot \rho_B \cdot r_A, \quad (5.4)$$

с соответствующими граничными условиями, где ρ_B – насыпная плотность слоя катализатора;

r_A – скорость реакции на единицу массы катализатора;

ΔH – теплота реакции.

Уравнение 5.1–5.4 должны быть дополнены уравнениями состояния, движения и неразрывности потока для определения скорости. Ввиду сложности гидродинамической картины течения в зернистом слое универсальной формы уравнения движения пока не найдено.

Поэтому, как правило, скорость потока считают постоянной во всех точках реактора или же используют экспериментальные данные о ее распределении по сечению реактора.

При всех упомянутых выше упрощениях, приводящих к квазигомогенной модели в общем виде (уравнения 5.1–5.4), последняя остается еще достаточно сложной для анализа и расчета. В связи с этим используют различные частные случаи квазигомогенной модели.

Модель идеального вытеснения

Это простейшая модель РНСК. Свое название она получила в соответствии с описанием процессов переноса тепла и вещества по слою. Предполагается, что физические свойства реакционного потока и параметры процессов переноса постоянны (берутся их средние значения), конвективный перенос в поперечном направлении отсутствует и все величины симметричны относительно оси реактора. Математическое описание модели политропического реактора имеет вид:

$$u \frac{dC}{dZ} + \rho_B \cdot r_A = 0; \quad (5.5)$$

$$u \cdot \rho_f \cdot C_P \frac{dT}{dZ} - (-\Delta H) \cdot \rho_B \cdot r_A + \frac{K_T \cdot F}{V} (T - T_w) = 0, \quad (5.6)$$

с граничными условиями на входе в реактор:

$$Z=0; C=C_0; T=T_0.$$

Z – продольная координата реактора;

T_w – температура стенки реактора;

V – объем реактора;

F – поверхность теплопередачи;

K_T – коэффициент теплопередачи.

По данной модели (уравнения 5.5–5.6) можно оценивать основные параметры процесса, необходимые для получения заданной степени превращения, а также влияние температур стенки реактора и подаваемого сырья на параметрическую чувствительность, образование горячих точек и т.д. На основании этой модели часто исследуют и рассчитывают процессы с некоторыми особенностями, в частности, автотермические,

реакторы с рециркуляцией потока, процессы с изменяющейся активностью. Использование простейшей модели в данном случае оправдано тем, что применение более сложных моделей может затруднить выявление новых качественных закономерностей.

Дисперсионная (диффузионная) модель

Дисперсионная (диффузионная) модель, или модель неполного смешения по потоку, предполагает учет продольной дисперсии тепла и вещества и представляет собой более общую модель. Ее математическое описание имеет вид

$$D_{ea} \frac{d^2 C}{dZ^2} - u \frac{dC}{dZ} - \rho_B \cdot r_A = 0; \quad (5.7)$$

$$\lambda_{ea} \frac{d^2 T}{dZ^2} - u \cdot \rho_f \cdot C_P \frac{dT}{dZ} + (-\Delta H) \cdot \rho_B \cdot r_A - \frac{K_T \cdot F}{V} (T - T_w) = 0, \quad (5.8)$$

с граничными условиями:

$$Z = 0; u(C_0 - C) = -D_{ea} \frac{dC}{dZ}; u \cdot \rho_f \cdot C_P (T_0 - T) = -\lambda_{ea} \frac{dT}{dZ}; \quad (5.9)$$

$$Z = L; \frac{dC}{dZ} = \frac{dT}{dZ} = 0, \quad (5.10)$$

D_{ea} – эффективный коэффициент аксиальной диффузии;

λ_{ea} – эффективный коэффициент аксиальной теплопроводности;

L – длина реактора.

Дисперсионные модели применяются для исследования множественности стационарных состояний и других динамических эффектов (явления зажигания, потухания, колебательные режимы, миграция реакционных зон по слою и др.), связанных с наличием обратных связей в слое. Математически обратная связь в дисперсионной модели отражается наличием членов со второй производной, которые в модели служат для описания дисперсионных, рассеивающих эффектов.

Модель неполного смешения по радиусу контактной трубки

Эта модель учитывает сопротивление переносу тепла и массы в поперечном сечении потока. Ее используют в случае реакций с большими

тепловыми эффектами, когда профиль температуры в поперечном сечении потока может значительно отличаться от плоского. Математическое описание модели имеет вид

$$D_{ea} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) - u \frac{\partial C}{\partial Z} - \rho_B \cdot r_A = 0; \quad (5.11)$$

$$\lambda_{ea} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u \cdot \rho_f \cdot C_P \frac{\partial T}{\partial Z} - (-\Delta H) \cdot \rho_B \cdot r_A = 0, \quad (5.12)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} Z = 0: C_0 - C; T_0 - T; \\ r = 0: \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \\ r = R_t: \frac{\partial C}{\partial r} = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_W}{\lambda_{er}} (T - T_W), \end{aligned} \quad (5.13)$$

где r – радиальная координата;

R_t – радиус контактной трубки.

Как показали результаты расчетов промышленных процессов, проведенных по этой двумерной модели, а также экспериментальных исследований, даже при умеренных тепловых эффектах в реакторах с теплоотводом через стенку возможны значительные перепады температур в поперечном сечении реактора, что может приводить к различию констант скорости реакции в центре и около стенки реактора в несколько раз. В этой связи рассматриваемую модель используют для расчета трубчатых реакторов с теплоносителем в межтрубном пространстве при выборе оптимального диаметра контактной трубки. Особенно важен учет радиальных изменений параметров для процессов со сложными реакциями, протекающими по нескольким маршрутам с различной энергией активации. Пренебрежение изменением температуры в поперечном сечении реактора может существенно сказаться на точности расчета селективности процесса.

Численные методы решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений

Для численного решения обыкновенных дифференциальных уравнений существует множество различных пошаговых методов, которые можно разделить на четыре общих категории:

- 1) методы рядов Тейлора;
- 2) методы Рунге-Кутты;
- 3) многошаговые методы;
- 4) методы экстраполяции.

Рассмотрим более подробно метод Рунге-Кутты. Этот метод предназначен для аппроксимации методов, основанных на рядах Тейлора, но без явного вычисления производных, за исключением первой.

Классический метод Рунге-Кутты четвертого порядка выражается формулой:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3),$$

где

$$\begin{aligned} k_0 &= H \cdot f(y_n, t_n); \\ k_1 &= H \cdot f\left(y_n + \frac{1}{2}k_0, t_n + \frac{H}{2}\right); \\ k_2 &= H \cdot f\left(y_n + \frac{1}{2}k_1, t_n + \frac{H}{2}\right); \\ k_3 &= H \cdot f(y_n + k_2, t_n + H), \end{aligned} \tag{5.14}$$

где H – шаг; y_n – значение переменной на шаге n .

При этом рассматриваются дифференциальные уравнения вида

$$y' = f(y, t)$$

и заданы начальные условия $y(t_0) = y_0$.

В методе Рунге-Кутты на каждом шаге требуется четыре вычисления функции $f(y, t)$.

Методы Рунге-Кутты имеют несколько достоинств. Их легко программировать; они численно устойчивы для широкого класса задач. По-

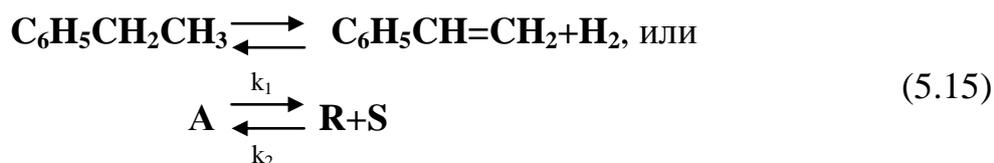
сколько для вычисления y_{n+1} нужно лишь одно значение решение y_n , то метод является самостартующим.

Величину шага H_n можно изменять на любом этапе вычислений. В настоящее время разработано несколько модификаций метода Рунге-Кутты, в которых включается контроль длины шага.

Исследование химического процесса, протекающего в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора

Пример 1. Расчет процесса дегидрирования этилбензола в стирол

Стирол – это сырье для производства каучука общего назначения. Получают стирол из этилбензола, подвергая его каталитическому дегидрированию:



Наибольшее распространение получили катализаторы на основе окислов железа, которые обеспечивают высокую степень превращения этилбензола и успешно эксплуатируются в высокопроизводительных адиабатических реакторах.

Математическое моделирование любого процесса включает следующие основные этапы:

- 1) формализацию изучаемого процесса – составление математического описания процесса;
- 2) создание алгоритма, моделирующего изучаемый процесс;
- 3) установление адекватности модели изучаемому объекту;
- 4) исследование процесса с применением разработанной математической модели.

Адиабатические химические реакторы, как правило, рассчитываются на основе модели идеального вытеснения. Это предположение оправдано, во-первых, тем, что при адиабатическом ведении процесса отсутствуют радиальные градиенты температуры и концентраций реа-

гентов, а во-вторых, достаточно большим отношением высоты аппарата к его диаметру, что позволяет пренебречь продольным переносом тепла и вещества.

Тогда квазигомогенная модель процесса дегидрирования этилбензола в стирол с учетом макрокинетических осложнений может быть описана следующей системой уравнений материального и теплового балансов:

$$\frac{dC_A}{dV} = \frac{(1-\varepsilon)}{\nu} \cdot \eta(-k_1C_A + k_2C_R \cdot C_S); \quad (5.16)$$

$$\text{при } V=0; C_A(0) = C_{A,0};$$

$$\frac{dC_R}{dV} = \frac{(1-\varepsilon)}{\nu} \eta \cdot (k_1C_A - k_2C_R \cdot C_S);$$

$$\frac{dC_S}{dV} = \frac{(1-\varepsilon)}{\nu} \eta \cdot (k_1C_A - k_2C_R \cdot C_S);$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H) \cdot (1-\varepsilon)W \cdot \left(\frac{R_1 \cdot T}{P}\right)}{\nu \cdot C_P^{CM}}, \quad (5.17)$$

где V – объем слоя катализатора, м³

ν – расход сырья, м³/с;

W – наблюдаемая скорость химической реакции, кмоль/м³·с;

$$W = \eta \cdot W_{кин};$$

$W_{кин}$ – скорость химической реакции в кинетической области, кмоль/м³·с;

η – фактор эффективности;

T – температура в реакторе, К;

C_P^{CM} – мольная теплоемкость потока, Дж/моль·К;

ε – порозность слоя катализатора;

$(-\Delta H)$ – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль;

P – давление в системе, МПа;

R_1 – газовая постоянная, 0,00845 м³·МПа/кмоль·К;

R – газовая постоянная, Дж/моль·К;

$$k_i = k_{i,0} \cdot e^{-E_i/RT}, \quad (5.18)$$

где k_i – константа скорости i -й химической реакции, с⁻¹;

E_i – энергия активации i -й химической реакции, Дж/моль.

$$C_P^{CM} = \sum_{i=1}^n C_{P_i} \cdot x_i, \quad (5.19)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента;

C_i – концентрация i -го вещества, кмоль/м³;

$$C_{P_i} = a_i + b_i T + C_i T^2, \quad (5.20)$$

где C_{P_i} – мольная теплоемкость i -го вещества.

Целью расчета химического реактора является определение профилей температуры и концентраций по длине реактора при стационарном режиме работы аппарата и объема катализатора необходимого для достижения заданной степени превращения.

Пример результатов расчетов приведен в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Изменение степени превращения и температуры в реакторе при различной высоте слоя катализатора ($P=0,12$ МПа, насыпной вес катализатора 1140 кг/м³, $\eta=1$)

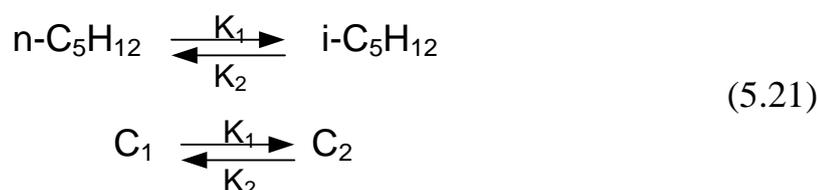
Объем слоя катализатора, м ³	Степень превращения этилбензола, %	Температура, °К
0	0	893,0
0,1	8,3	886,6
0,6	28,7	858,5
1,1	42,5	839,5
1,7	51,1	827,7
2,2	57,1	819,5
2,8	61,6	813,3
3,3	65,1	808,5

На основании полученных результатов можно определить объем катализатора, необходимый для достижения заданной степени превращения.

На основании математической модели уравнений 5.16–5.20 можно провести исследование по влиянию технологических параметров, таких как давление, расход реагентов, высота слоя катализатора и диаметр реактора, входной температуры на степень превращения исходных веществ и избирательность процесса.

Пример 2. Расчет процесса изомеризации н-пентана

На катализаторе протекают следующие химические реакции:



Принимаем квазигомогенную модель зерна катализатора сферической формы:

$$\begin{aligned} D_{\text{эфф}} \left[\frac{d^2 c_1}{dr^2} + \frac{\alpha}{r} \frac{dc_1}{dr} \right] &= -k_1 c_1 + k_2 c_2; \\ D_{\text{эфф}} \left[\frac{d^2 c_1}{dr^2} + \frac{\alpha}{r} \frac{dc_1}{dr} \right] &= -k_1 c_1 + k_2 c_2; \\ \lambda_{\text{эфф}} \left[\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{\alpha}{r} \frac{dT}{dr} \right] &= (-\Delta H)(-k_1 c_1 + k_2 c_2), \end{aligned} \quad (5.22)$$

где c_1, c_2 – концентрации н-пентана и и-пентана, соответственно, $\alpha = 2$.

Параметр Тиле (φ) и фактор эффективности (η) для зерна катализатора сферической формы рассчитываем по уравнениям:

$$\varphi = R_3 \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эфф}}}}; \quad (5.23)$$

$$\eta = 3 \left[\frac{1}{\varphi} \text{cth} \varphi - \frac{1}{\varphi^2} \right], \quad (5.24)$$

где R_3 – радиус зерна катализатора, м;

k – константа скорости, с^{-1} ;

$D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Вследствие того, что процесс изомеризации сопровождается не большим положительным тепловым эффектом, то в слое катализатора нет существенных температурных градиентов, следовательно, мы можем принять квазигомогенную модель химического реактора идеального вытеснения. В данном случае система уравнений материального и теплового балансов для стационарного режима будет иметь вид:

$$\begin{aligned} -U \frac{dc_1}{dl} + (W_{\text{набл1}} - W_{\text{набл2}}) \cdot (1 - \varepsilon) &= 0; \\ -U \frac{dc_2}{dl} - (W_{\text{набл1}} - W_{\text{набл2}}) \cdot (1 - \varepsilon) &= 0; \\ -U \frac{dT}{dl} + \frac{Q(W_{\text{набл1}} - W_{\text{набл2}}) \cdot \left(\frac{R_1 \cdot T}{P}\right) (1 - \varepsilon)}{C_p^{\text{см}}} &= 0, \end{aligned} \quad (5.25)$$

где Q – тепловой эффект химических реакций, Дж/моль;

C_1, C_2 – концентрация н-пентана и и-пентана, кмоль/м³

$C_p^{\text{см}}$ – теплоемкость смеси газов, Дж/(моль·К); $W_{\text{набл1}}, W_{\text{набл2}}$ – наблюдаемая скорость реакции (кмоль/м³·с), которая рассчитывается по уравнениям:

$$\begin{aligned} W_{\text{набл1}} &= \eta_1 \cdot k_1 c_1; \\ W_{\text{набл2}} &= \eta_2 \cdot k_2 c_2, \end{aligned} \quad (5.26)$$

где η_1, η_2 – фактор эффективности реакций 1 и 2.

Систему уравнений 5.25 можно решить методом Рунге-Кутты четвертого порядка, при следующих начальных условиях:

$$l = 0: c_1 = c_1^0; c_2 = c_2^0; T = T_{\Delta}.$$

Исходные данные для расчета

Процесс изомеризации проводился на установке Л-35/5–300 на цеолитсодержащем катализаторе СИ-1.

Технологические условия проведения процесса:

Сырье – легкая пентан-гексановая фракция НК 70 °С;

Нагрузка по сырью 35 м³/ч.;

Объемная скорость подачи сырья	2 ч ⁻¹ ;
Кратность циркуляции ВСГ	1000 м ³ /м ³ ;
Температура на входе в реакторы	543 К;
Давление в реакторах	2,5 МПа.
<i>Состав сырья, доли мольные:</i>	
н-пентан	0,325;
и-пентан	0,141;
Водородсодержащий газ	0,534.
<i>Данные для расчета зерна катализатора:</i>	
Радиус зерна	5, мм;
Радиус пор катализатора	5, Å;
Предэкспоненциальный множитель	$k_{01} = 2,9 \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$
	$k_{02} = 7,9 \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$;
Энергия активации	$E_1 = 139,2, \text{кДж/моль}$
	$E_2 = 150,2, \text{кДж/моль}$
<i>Данные для расчета слоя катализатора:</i>	
Линейная скорость потока	10 м/с;
Высота слоя	20 м;
Порозность слоя	0,3.

Пример результатов расчетов процесса изомеризации н-пентана

Результаты моделирования процесса в зерне катализатора представлены в табл. 5.2.

Значения параметра Тиле для прямой и обратной реакции соответственно и фактора эффективности (табл 5.2) свидетельствуют о том, что реакция протекает в кинетической области. Для прямой реакции коэффициент эффективности несколько меньше, так как концентрация н-пентана на входе больше, чем и-пентана, что соответственно влияет на скорость химической реакции.

Таблица 5.2

Значения параметра Тиле и фактора эффективности

Радиус зерна, мм	Параметр Тиле		Коэфф. эфф-ти	
	прямой	обратн.	прямой	обратн.
3	0,3262	0,1617	0,993	0,9983
5	0,5437	0,2694	0,9808	0,9952
7	0,7612	0,3772	0,9634	0,9906

Результаты расчета изменения концентраций веществ в слое катализатора приведены на рис. 5.1.

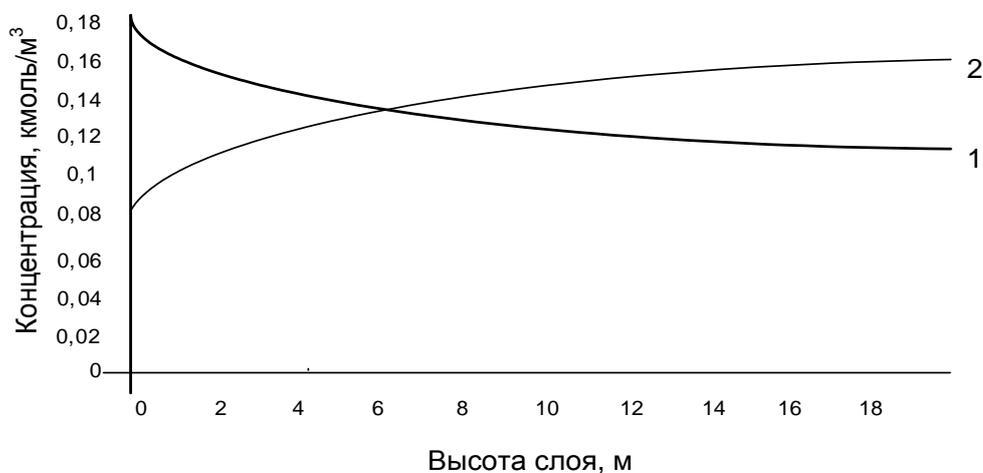


Рис. 5.1. Профиль концентраций в слое катализатора:
1 – n-пентан; 2 – i-пентан

Увеличение температуры реакции приводит к снижению фактора эффективности, так как существенно возрастает скорость химической реакции, и торможение переноса массы становится более значительным.

Таблица 5.3

Варианты заданий расчета химического реактора с неподвижным слоем катализатора (Объем слоя катализатора 30 м³ свободный объем слоя катализатора 0.3)

№ п/п	Химическая реакция	Технологические параметры	$K_0, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	Расход сырья, м ³ /с
1	2	3	4	5	6
1	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$P=0.51\text{МПа } T=793 \text{ К}$	$0,58 \cdot 10^8$	119,97	3,0
2	$\text{C}_5\text{H}_{12} = \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$	$P=0.6\text{МПа} \cdot T=833\text{К}$	$0,81 \cdot 10^8$	122,06	2,5
3	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	$P=0.2 \text{ МПа} \cdot T=790 \text{ К}$	$0,51 \cdot 10^8$	128,33	3,5
4	$\text{C}_4\text{H}_{10} = i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$P=0.54\text{МПа} \cdot T=793 \text{ К}$	$0,88 \cdot 10^8$	112,86	1,5
5	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	$P=0.5\text{МПа } T=795 \text{ К}$	$0,52 \cdot 10^8$	127,03	2,0
6	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$P=0.4\text{МПа } T=800 \text{ К}$	$0,55 \cdot 10^8$	119,55	3,2
7	$\text{C}_4\text{H}_{10} = i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$P=0.3\text{МПа } T=795 \text{ К}$	$0,85 \cdot 10^8$	114,95	2,2
8	$\text{C}_6\text{H}_{14} = i\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$P=0.3\text{МПа} \cdot T=805\text{К}$	$0,74 \cdot 10^8$	131,67	1,8
9	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	$P=0.35\text{МПа} \cdot T=805\text{К}$	$0,50 \cdot 10^8$	127,49	2,4
10	$\text{C}_5\text{H}_{12} = \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$	$P=0.45\text{МПа} \cdot T=815\text{К}$	$0,83 \cdot 10^8$	121,64	3,5
11	$\text{C}_6\text{H}_{14} = i\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$P=0.5\text{МПа } T=825 \text{ К}$	$0,74 \cdot 10^8$	131,67	3,2
12	$\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	$P=0.45\text{МПа} \cdot T=820\text{К}$	$0,76 \cdot 10^8$	126,65	2,8
13	$\text{C}_5\text{H}_{12} = \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$	$P=0.45\text{МПа} \cdot T=800\text{К}$	$0,57 \cdot 10^8$	133,76	2,5
14	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$P=0.44\text{МПа} \cdot T=805\text{К}$	$0,57 \cdot 10^8$	121,64	2,3

1	2	3	4	5	6
15	$C_5H_{12}=CH_4+C_4H_8$	$P=0.42\text{МПа}\cdot T=815\text{K}$	$0,55\cdot 10^8$	134,60	1,9
16	$C_5H_{12}=CH_4+C_4H_8$	$P=0.4\text{МПа}\ T=790\text{ K}$	$0,50\cdot 10^8$	129,58	1,7
17	$C_3H_8=C_3H_6+H_2$	$P=0.3\text{МПа}\ T=793\text{ K}$	$0,53\cdot 10^8$	117,46	1,5
18	$C_5H_{12}=CH_4+C_4H_8$	$P=0.3\text{МПа}\ T=800\text{ K}$	$0,80\cdot 10^8$	121,22	3,1
19	$C_4H_{10}=C_2H_6+C_2H_4$	$P=0.63\text{МПа}\ T=810\text{ K}$	$0,79\cdot 10^8$	120,38	3,5
20	$C_5H_{12}=CH_4+ C_4H_8$	$P=0.65\text{МПа}\cdot T=813\text{K}$	$0,85\cdot 10^8$	124,15	3,0

Порядок выполнения работы

1. В соответствии с заданием составить математическую модель реактора с неподвижным слоем катализатора с учетом наблюдаемой скорости процесса.
2. Разработать алгоритм решения, составить программу расчета, провести расчеты.
3. Исследовать влияние температуры и давления на выход продуктов, степень использования зерна катализатора.
4. Выбрать наиболее эффективный режим проведения процесса.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие типы химических реакторов применяются при проведении гетерогенных каталитических процессов?
2. Что такое квазигомогенная модель?
3. Какие модели применяются при моделировании реакторов с неподвижным слоем катализатора?
4. Какие численные методы используются при решении систем дифференциальных уравнений математических моделей реакторов с неподвижным слоем катализатора?
5. Каким образом можно учесть макрокинетические осложнения при моделировании химического реактора?
6. Что такое порозность зернистого слоя катализатора, как можно ее измерить?

Лабораторная работа №6 Расчет жидкофазного реактора алкилирования

Цель работы

1. Составить математическую модель жидкофазного реактора каскадного типа алкилирования изобутана.

2. Исследовать процесс алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией в присутствии серной кислоты.

Исходные данные для расчета

Производительность установки по сырью 50000 кг/ч (с учетом рециркуляции изобутана).

Таблица 6.1

Пример состава сырья (при соотношении изобутан/бутилен 7:1)

Показатели	Компоненты					
	1	2	3	4	5	6
	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	и-C ₄ H ₁₀	н-C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
Молекулярная масса	42	44	56	58	58	72
Плотность, кг/м ³ при 278 К	627,3	597,9	642,0	575,3	595,0	641,0
Концентрация, %масс	0,18	0,48	11,2	78,24	9,54	0,36
Расход, кг/ч	90	240	5600	39120	4770	180

Плотность алкилата принята равной плотности октана при 278 К, $\rho=715$ кг/м³; плотность катализатора 1820 кг/м³.

Мольное соотношение изобутан-олефин (бутилен) необходимо поддерживать в пределах 6:1 до 10:1, чем выше данное соотношение, тем больше выход алкилата. Реакция алкилирования осуществляется при температуре 275–283 К, объемная скорость 0,1–0,6 ч⁻¹. В процессе в качестве катализатора применяется 97 % серная кислота.

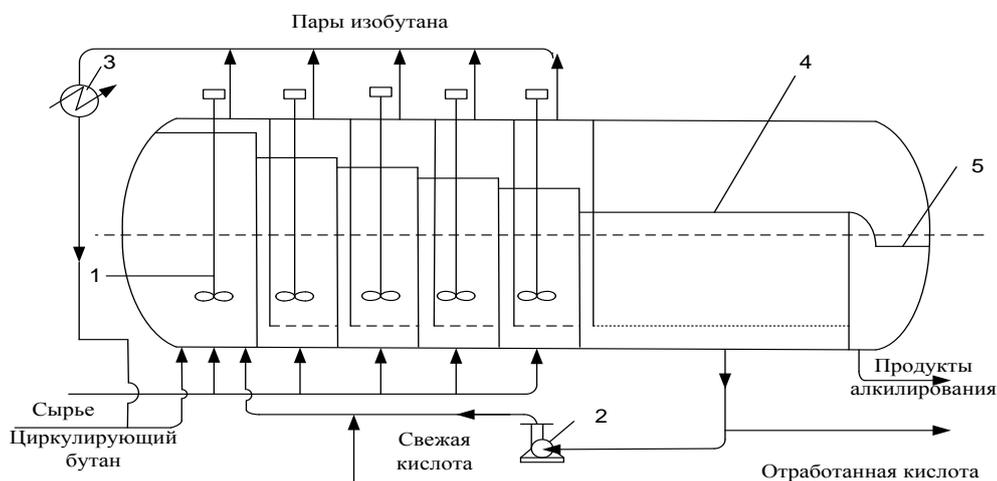


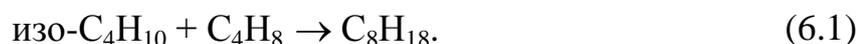
Рис.6.1. Жидкофазный реактор алкилирования изобутана:
1 – смеситель; 2 – насос; 3 – конденсатор; 4 – отстойник кислоты;
5 – аккумулятор алкилата

Алкилирование осуществляется в реакторе (рис.6.1), реакционная

зона которого состоит из пяти последовательных и равных по размерам секций.

На основании промышленных данных примем соотношение кислоты и углеводородов $\alpha=1,2$.

В реакторе протекает химическая реакция:



Значения кинетических параметров: $k_0 = 1,38 \cdot 10^8$; энергия активации $E = 9,3 \cdot 10^4$ Дж/моль.

Давление при температуре реакции $T=278$ К рассчитаем по уравнению изотермы жидкой фазы:

$$m = \sum_{i=1}^7 m_i \cdot X_i + m_k,$$

где m_i – давление насыщенных паров чистых веществ;

X_i – мольные доли углеводородных компонентов;

m_k – давление насыщенного пара серной кислоты.

При температуре 278 К давление насыщенных паров серной кислоты можно принять равным нулю. При этом в каждой секции давления насыщенных паров составит $175 \cdot 10^3$ Па.

Объем одной секции реактора равен 15 м^3 , (длина секции 2м, диаметр 3,1м). Тогда объем реакционной зоны составляет 75 м^3 . В реакционных аппаратах емкостного типа степень заполнения составляет 0,7–0,85. В реакторе алкилирования предусмотрена зона отстаивания, в которой происходит разделения выходящих из пятой секции реактора углеводородов и серной кислоты. При времени отстаивания 60 мин и степени заполнения равной 0,7 объем зоны отстаивания составляет 150 м^3 . Таким образом, общий объем реактора алкилирования равен 225 м^3 .

Термодинамические параметры углеводородов для расчета теплового баланса реактора приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Термодинамические параметры углеводородов при $T=300$ К

Углеводород	C_p , Дж/моль·К	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\lg K_p$
Изобутан	97,28	-134,68	-20,21	3,518
Бутилен	86,06	-0,25	71,71	-12,488
Пропен	64,18	20,33	62,97	-10,966
Октан	189,74	-208,74	17,78	3,093
Бутан	97,91	-126,31	-16,48	2,869
Пропан	73,89	-103,97	-23,01	4,004

Рассчитаем энтальпию химической реакции алкилирования изобутана бутиленом

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{np} - \sum \Delta H_{исх}; \quad (6.2)$$

$$\Delta H_p = -208,74 - (-134,68 - 0,25) = -208,74 + 134,63 = -74,11 \text{ кДж/моль},$$

т.е. реакция экзотермическая протекает с выделением тепла.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G_p = \sum \Delta G_{np} - \sum \Delta G_{исх}; \quad (6.3)$$

$$\Delta G_p = 17,78 - (-20,21 + 71,71) = -33,72 \text{ кДж/моль},$$

таким образом, возможно самопроизвольное протекание реакции.

В реакторе алкилирования не предусмотрен отвод тепла, следовательно, тепловой режим работы аппарата адиабатический.

В данном жидкофазном реакторе предусмотрено интенсивное перемешивание реакционной смеси, поэтому в каждой секции гидродинамический режим движения потоков близок к режиму идеального перемешивания. Кроме того, реактор состоит из пяти равных по объему секций. На основании вышеизложенного химический реактор алкилирования можно описать ячеечной моделью при числе ячеек $N=5$.

Обозначим: C_1, C_2, C_3 – соответственно концентрации реагирующих веществ: изобутана, бутилена, октана (мольн. доли);

C_4-C_7 – концентрации: пропена, пропана, бутана, пентана (мольн. доли);

τ – время контакта, с;

t – время проведения процесса, с;

k – константа скорости химической реакции, с^{-1} ;

Q – тепловой эффект реакции, Дж/моль;

C_p^{CM} – теплоемкость смеси, Дж/моль·К;

N – число ячеек.

Тогда систему уравнений материального баланса можно записать следующим образом. Для первой ячейки:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{1,1}}{dt} &= \frac{N}{\tau} (C_{1,0} - C_{1,1}) - k \cdot C_{1,0} \cdot C_{2,0}; \\ \frac{dC_{2,1}}{dt} &= \frac{N}{\tau} (C_{2,0} - C_{2,1}) - k \cdot C_{1,0} \cdot C_{2,0}; \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\frac{dC_{3,1}}{dt} = \frac{N}{\tau} (C_{3,0} - C_{3,1}) + k \cdot C_{1,0} \cdot C_{2,0}.$$

Для второй ячейки:

$$\frac{dC_{1,2}}{dt} = \frac{N}{\tau} (C_{1,1} - C_{2,1}) - k \cdot C_{1,1} \cdot C_{2,1};$$

$$\frac{dC_{2,2}}{dt} = \frac{N}{\tau} (C_{2,1} - C_{2,2}) - k \cdot C_{1,1} \cdot C_{2,1};$$

$$\frac{dC_{3,2}}{dt} = \frac{N}{\tau} (C_{3,1} - C_{3,2}) + k \cdot C_{1,1} \cdot C_{2,1}.$$

Либо в общем виде систему уравнений материального баланса можно представить как:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{1,j}}{dt} &= \frac{N}{\tau} (C_{1,j-1} - C_{1,j}) - k \cdot C_{1,j-1} \cdot C_{2,j-1}; \\ \frac{dC_{2,j}}{dt} &= \frac{N}{\tau} (C_{2,j-1} - C_{2,j}) - k \cdot C_{1,j-1} \cdot C_{2,j-1}; \\ \frac{dC_{3,j}}{dt} &= \frac{N}{\tau} (C_{3,j-1} - C_{3,j}) + k \cdot C_{1,j-1} \cdot C_{2,j-1}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

где j – номер ячейки, $j=1-5$.

Уравнение теплового баланса:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{N}{\tau} (T_{j-1} - T_j) + \frac{Q}{C_P^{CM}} (k \cdot C_{1,j-1} \cdot C_{2,j-1});$$

$$C_P^{CM} = \sum C_{pi} \cdot C_i,$$

где C_{pi} – теплоемкость i -го вещества;

C_i – концентрация i -го компонента.

Начальные условия: при $t=0$, $C_i(0) = C_{i,0}$; $T(0) = T_0$.

Система уравнений математического описания процесса алкилирования может быть решена с использованием численных методов решения обыкновенных дифференциальных уравнений, например, метода Эйлера либо Рунге-Кутты.

Варианты заданий

№ п/п	Время, час	Температура, К	Мольное соотношение изо-С ₄ Н ₁₀ /С ₄ Н ₈
1	2	3	4
1	2.0	275	6:1/8:1
2	5.0	276	6:1/8:1
3	4.0	275	6:1/8:1
4	6.0	284	6:1/8:1
5	2.0	280	6:1/9:1
6	8.0	285	6:1/8:1
7	3.0	275	6:1/8:1
8	7.0	280	7:1/10:1
9	3.0	285	7:1/10:1
10	2.0	285	7:1/10:1
11	9.0	282	7:1/10:1
12	4.0	285	7:1/10:1
13	10.0	276	6:1/9:1
14	5.0	278	6:1/9:1
15	8.0	278	6:1/9:1
16	4.0	280	6:1/9:1
17	7.0	275	6:1/9:1
18	3.0	280	6:1/9:1
19	9.0	284	6:1/8:1
20	6.0	282	7:1/10:1

Порядок выполнения работы

1. Разработать алгоритм расчета реактора при описании его ячеечной моделью с использованием численных методов.
2. Рассчитать выход продуктов алкилирования при постоянной производительности установки и заданном составе сырья.
3. Исследовать влияние мольного соотношения изобутан-бутилен в интервале от 6:1 до 10:1.

Контрольные вопросы и задания

1. Поясните особенности проведения жидкофазных химических процессов?
2. Какие типы химических реакторов применяются для проведения жидкофазных химических процессов?

3. Какие катализаторы применяются при проведении процессов алкилирования?
4. Поясните особенности математических моделей жидкофазных химических реакторов?
5. Сформулируйте физико-химическую сущность ячеечной модели.

Лабораторная работа №7

Расчет химических реакторов с кипящим слоем катализатора

Цель работы

1. Ознакомиться с методами построения математических моделей реакторов с кипящим слоем катализатора.
2. Составить математическую модель реактора окисления этилена на серебряном катализаторе. Рассчитать параметры математической модели.
3. Выбрать метод решения системы дифференциальных уравнений, разработать алгоритм и программу расчета.
4. Провести исследования влияния технологических параметров на степень превращения этилена и селективность образования целевого продукта

Основные теоретические положения

Сложность гидродинамической обстановки в аппаратах кипящего слоя предопределяет особый подход к их расчету. При моделировании каталитического реактора необходимо учитывать влияние как кинетических закономерностей процесса, так и гидродинамических факторов на выход продукта. Наибольшее распространение получили двухфазные модели, учитывающие наличие неоднородностей в слое.

Известно множество вариантов двухфазных моделей, отличающихся степенью идеализации реальной структуры слоя. В простейшем случае они исходят из наличия в слое пузырей (дискретной или разреженной фазы) и плотной части слоя (плотной или непрерывной фазы), каждая из которых как бы представляет собой однофазный реактор. Согласно предложенным моделям, как правило, в пузырях химическая реакция не протекает, а состав реакционной смеси изменяется в результате газообмена с плотной частью слоя. В плотной части слоя принимает-

ся режим идеального вытеснения или полного перемешивания по газу. Ниже рассматриваются двухфазные модели, которые наиболее существенно отличаются одна от другой принятыми допущениями.

Модель с полным перемешиванием в плотной части слоя и потоком газа через пузыри

Считается, что весь газ сверх необходимого для начала псевдооживления проходит слой в виде пузырей постоянного размера, причем каждый пузырь во время подъема в слое обменивается газом с плотной частью слоя за счет потока газа через пузырь и молекулярной диффузии. В пузыре не происходит химической реакции, она протекает в плотной части слоя, в которой газ движется в режиме полного перемешивания.

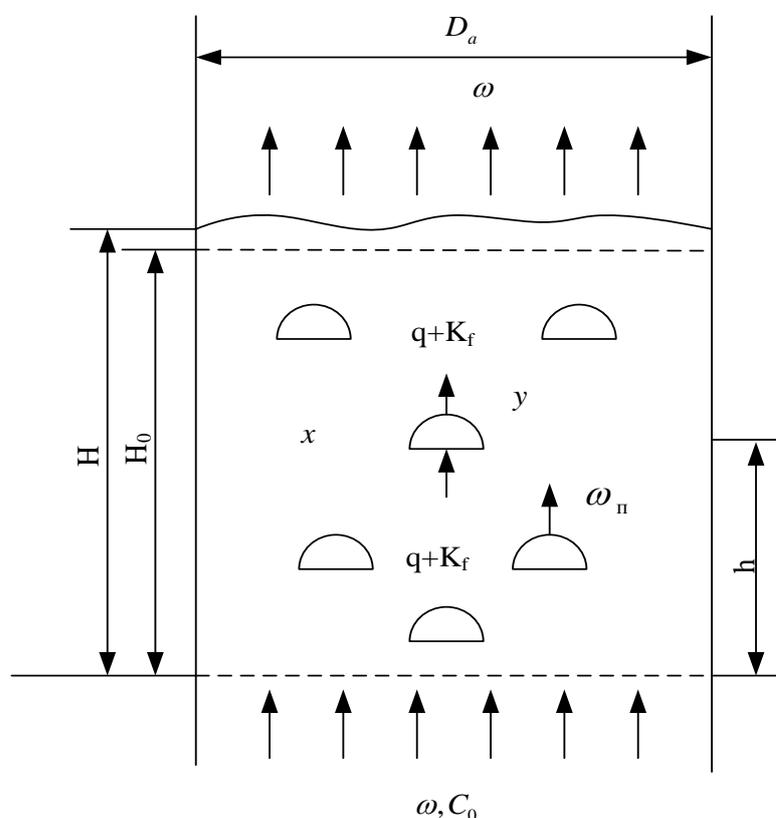


Рис.7.1. Схема кипящего слоя

Поскольку наличие пузырей приводит к расширению слоя от начальной высоты H_0 при скорости начала взвешивания ω_0 до рабочей высоты H при некоторой рабочей скорости ω , то справедливо следующее выражение:

$$\varphi H = H - H_0, \quad (7.1)$$

φ – доля объема, занимаемая пузырями в объеме слоя, или газонаполнение.

Уравнение неразрывности потока:

$$\varphi\omega_{\Pi} = \omega - \omega_0. \quad (7.2)$$

Связь диаметра пузыря d_{Π} с расширением слоя задается уравнением

$$0,711(gd_{\Pi})^{0,5}/(\omega - \omega_0) = H_0/(H - H_0). \quad (7.3)$$

На рис. 7.1 показана схема для составления материальных балансов по этой модели. Газовая смесь с концентрацией основного реагирующего компонента C_0 входит в слой с рабочей скоростью ω , рассчитанной на все сечение аппарата при температуре и давлении в аппарате. В плотной части слоя протекает химическая реакция и степень превращения основного компонента изменяется от нуля до x_K . В пузырях за счет обмена газом с плотной частью слоя степень превращения изменяется от нуля до некоторого значения y на высоте расположения пузыря h . Каждый пузырь имеет объем v и поверхность f . Если пренебречь изменением объема за счет химической реакции, то материальный баланс для единичного пузыря в дифференциальной форме записывается следующим образом:

$$v \frac{dy}{d\tau} = v\omega_{\Pi} \frac{dy}{dh} = (q + Kf)(x - y), \quad (7.4)$$

где q – поток газа через пузырь;

K_f – коэффициент массообмена между пузырем и плотной частью слоя, отнесенный к поверхности пузыря.

Уравнение (7.4) можно проинтегрировать, так как в плотной части слоя принят режим полного перемешивания и степень превращения равна конечной (x_K). В результате интегрирования получим зависимость степени превращения в пузырях от текущей высоты:

$$y = x_K(1 - \exp[-(q + Kf)h/\omega_{\Pi}v]). \quad (7.5)$$

Поскольку в плотной части слоя принимается режим полного перемешивания, то материальный баланс для нее составляется в интегральной форме. Баланс складывается из следующих пяти составляющих.

1. Приток реагента в плотную часть слоя на входе в аппарат, равный $\omega_0 C_0 S$, где S – площадь поперечного сечения слоя.

2. Приток реагента из пузырей в плотную часть слоя:

$$n(q + Kf)SC_0 \int_0^H (1 - y) dh, \quad (7.6)$$

где n – количество пузырей в единице объема слоя.
Используя уравнение (7.5), после интегрирования получаем:

$$n(q + Kf)SC_0(1 - x_K) - n\nu\omega_{II}SC_0x_R \exp[-(q + Kf)H/(\nu\omega_{II})]. \quad (7.7)$$

Произведение количества пузырей n на объем пузыря ν равно газонаполнению; тогда с учетом (7.2) можно записать:

$$n(q + Kf)SHC_0(1 - x_K) - (\omega - \omega_0)SC_0x_K \exp[-(q + Kf)H/(\nu\omega_{II})]. \quad (7.8)$$

3. Расход реагента вследствие перетока из плотной части в пузыри:

$$n(q + Kf)SHC_0(1 - x_K). \quad (7.9)$$

4. Расход реагента из плотной части слоя с выходящим газовым потоком:

$$\omega_0SC_0(1 - x_K). \quad (7.10)$$

5. Расход реагента на химическую реакцию в плотной части слоя:

$$HS(1 - \varphi)W, \quad (7.11)$$

где W – скорость химической реакции, отнесенная к единице объема плотной части слоя. Предполагается, что порозность плотной части слоя постоянна и не зависит от рабочей скорости газа.

Уравнение материального баланса имеет вид

$$x_K \left\{ 1 - \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \exp \left[- \frac{(q + Kf)H}{\nu\omega_{II}} \right] \right\} = \frac{H_0}{\omega_0} \frac{W}{C_0}. \quad (7.12)$$

Общая степень превращения z_K на выходе из реактора определяется конечными значениями x_K и y_K для плотной части слоя и пузырей с учетом вклада двух потоков газа при смешении:

$$z_K = \frac{\omega_0}{\omega} x_K + \frac{\omega - \omega_0}{\omega} y_K. \quad (7.13)$$

Для расчета потока газа через сферический пузырь и коэффициента массообмена между пузырем и плотной частью слоя получено уравнение:

$$q + Kf = \left(3\pi\omega_0 d_{\Pi}^2 / 4\right) + \left(0,975 D^{0,5} g^{0,25} f / d_{\Pi}^{0,25}\right), \quad (7.14)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии основного реагента.

Модель с идеальным вытеснением в плотной части слоя и потоком газа через пузыри

Эта модель отличается от предыдущей режимом течения газа в плотной части слоя. Уравнение (7.4) для единичного пузыря остается без изменений, а материальный баланс для элемента всего слоя высотой dh может быть записан следующим образом:

$$SC_0\omega_0 \frac{dx}{dh} + SC_0(\omega - \omega_0) \frac{dy}{dh} - S(1 - \varphi)u(x) = 0. \quad (7.15)$$

Уравнения (7.4) и (18) с учетом (7.14) и (15) и перехода к безмерной высоте $\xi = h / H_0$ имеют вид

$$\frac{dy}{d\xi} = \frac{6(H - H_0) \left(\frac{3\omega_0}{4d_{\Pi}} + \frac{0,975 D^{0,5} g^{0,25}}{d_{\Pi}^{1,25}} \right) (x - y)}{\omega - \omega_0}; \quad (7.16)$$

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{H_0}{\omega_0} \frac{(1 - \varphi)u(x)}{C_0} - \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \frac{dy}{d\xi}. \quad (7.17)$$

Степень превращения на выходе из реактора определяется по уравнению(7.13).

В настоящее время не существует единой методики расчета каталитических реакторов КС. Рассмотренные варианты двухфазных моделей отражают общие закономерности протекания каталитического процесса в реакторе с кипящим слоем. Количественные результаты существенно зависят от применяемой математической модели. При выборе двухфазной модели необходимо учитывать не только диапазоны изменения скоростей газа, высот слоя, диаметра частиц катализатора, т.е. параметров, определяющих гидродинамическую обстановку в слое, но и особенности протекания конкретного процесса.

Модель с полным перемешиванием в плотной части слоя позволяет получить удовлетворительные результаты при расчете простых каталитических процессов в слоях крупных частиц (средний диаметр частиц более 0,5 мм, скорость начала взвешивания более 0,1 м/с) при $\Delta\omega = \omega_0 > 0,2 \text{ м/с}$. Расчетные значения степени превращения реагента для более мелких частиц и меньших значениях $\Delta\omega$ получаются заниженными.

Применение этой модели для расчета сложных каталитических процессов, в которых кроме определения общей степени превращения основного реагента необходима оценка избирательности, нецелесообразно. Режим полного перемешивания в плотной части слоя, заложенный в модель, внесет существенные коррективы в соотношение скоростей конкурирующих процессов, что отразится, прежде всего, на значении избирательности и может даже привести к качественно неправильным результатам.

Степень превращения, рассчитанная по модели с идеальным вытеснением в плотной части слоя, получается выше, чем для случая с полным перемешиванием при прочих равных условиях. Эту модель можно применять для КС с мелкими частицами катализатора.

Ячеечная модель предназначена для расчета процессов, протекающих на мелких частицах катализатора (скорость начала взвешивания менее 0,1 м/с).

Для расчета сложных последовательных и параллельных процессов лучше использовать модели с идеальным вытеснением в плотной части слоя или ячейчные модели.

В основу всех двухфазных моделей заложено отдельное рассмотрение влияния гидродинамики и кинетики на показатели каталитического процесса. Такой подход оправдан далеко не всегда. Процесс, сопровождающийся существенным изменением объема, протекая в плотной части КС, должен привести к локальному изменению скорости газа и, следовательно, к изменению гидродинамической обстановки в слое.

Образование и подъем пузырей определяют интенсивность перемешивания твердых частиц и, как следствие, температурный режим работы реактора. Частицы катализатора все время контактируют с реакционной смесью различного состава, что должно отражаться на свойствах катализатора. Тогда кинетические характеристики, полученные в стационарных условиях, могут стать непригодными для описания скорости процесса.

Для получения достоверных количественных результатов расчета и окончательного выбора модели необходимо опираться на экспериментальные данные, полученные в опытном реакторе, размер которого существенно превышает размер неоднородностей в слое. Такой подход позволяет разработать математическую модель, применимую для расчета показателей процесса в большом интервале изменения исходных параметров и выбора оптимальных режимов работы реакторов.

Расчет химического реактора окисления этилена. Математическая модель процесса

В реакторе окисления этилена протекают следующие экзотермические необратимые реакции:



В качестве катализатора применяют металлическое серебро, осажденное на инертном носителе (пемза, силикагель, оксид алюминия). Для повышения селективности в катализатор вводят добавки сурьмы, висмута, оксида бария и др. Процесс проводят при небольшой концентрации этилена до 3% об., т.е. ниже нижнего предела взрываемости.

Процесс окисления этилена экзотермичен. Тепловой эффект, побочный реакции полного окисления, значительно превышает тепловой эффект основной реакции. Проведение процесса в реакторе с кипящим слоем позволяет применять мелкозернистый катализатор и интенсивно отводить выделяющееся тепло. В результате процесс протекает практически в изотермических условиях. В реакторе (рис.7.3) охлаждающая зона отделена от реакционной решеткой. Катализатор циркулирует через трубку, верхняя часть которой находится на границе кипящего слоя, а нижняя соединяется с трубкой, по которой поступает этилен. Он увлекает за собой катализатор и возвращает его в реакционную зону.

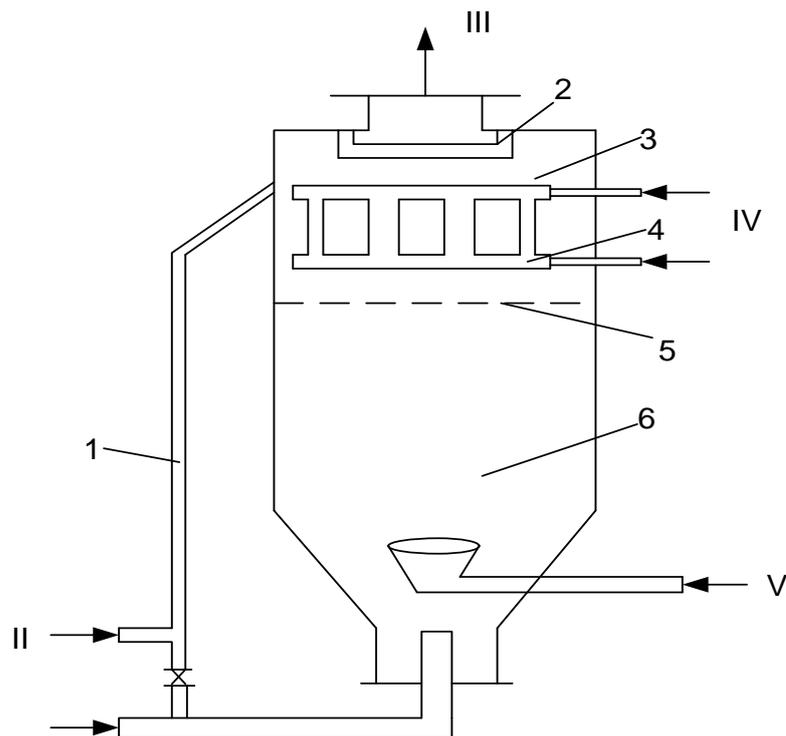


Рис. 7.2. Контактный аппарат для окисления этилена в кипящем слое:
 1 – труба для циркуляции катализатора; 2 – пористый фильтр; 3 – охлаждаемая зона с катализатором; 4 – трубчатый холодильник; 5 – решетка; 6 – зона катализа; I – этилен; II – продувочный газ; III – продукты; IV – хладагент; V – кислород

Исходные данные для расчета реактора окисления этилена на серебряном катализаторе

Давление $P=1-3\text{МПа}$
 Температура $T=473-523\text{К}$
 Диаметр частиц $1,5 \cdot 10^{-3}\text{м}$

Состав сырья:

C_2H_4 – 0,88 мольные доли (а)

O_2 – 0,05 мольные доли (в)

N_2 – 0,07 мольные доли

CO_2 – 0,0 мольные доли (с)

Относительная высота слоя $\xi = 0-1$

Начальная высота слоя $H_0=0,6\text{м}$; (может изменяться от 0,2–2м)

Скорость начала взвешивания $\omega = 0,4\text{м/с}$

Избыток скорости газа над скоростью начала взвешивания $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ может изменяться от 0,2 до 0,8 м/с.

Для расчета рабочей высоты слоя можно применить эмпирическую зависимость:

$$\frac{H}{H_0} = 1 + 0,9 \cdot \Delta\omega, \text{ тогда } H = H_0(1 + 0,9 \cdot \Delta\omega) = 0,71\text{м.}$$

Если φ доля объема занимаемая пузырями, то

$$\varphi = \frac{H - H_0}{H} = \frac{0,71 - 0,6}{0,71} = 0,15.$$

Если обозначить ω_{Π} – скорость подъема пузыря, то $\varphi \cdot \omega_{\Pi} = \omega - \omega_0$,

$$\omega_{\Pi} = \frac{\omega - \omega_0}{\varphi} = \frac{0,2}{0,15} = 1,33\text{м/с}.$$

Зная расширение слоя, рассчитывают средний диаметр пузыря по уравнению:

$$0,711(g \cdot d_{\Pi})^{0,5} \cdot (\omega - \omega_0) = \frac{H_0}{H - H_0};$$

$$d_{\Pi}^{0,5} = \frac{H_0}{H - H_0} \frac{1}{0,711 \cdot g^{0,5} (\omega - \omega_0)}.$$

Кинетическая модель окисления этилена кислородом в области выше верхнего предела взрываемости (т. е. при концентрации $C_2H_4 - 0,88$ и $O_2 - 0,05$ мол. доли) на промышленном серебряном катализаторе в диапазоне температур 473–523 К представляется следующими уравнениями:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_3) \frac{P_{O_2}}{1 + k_4 P_{C_2H_4O} + 2k_5 P_{CO_2}}; \quad (7.21)$$

$$\frac{dx_S}{d\tau} = k_1 \frac{P_{O_2}}{1 + k_4 P_{C_2H_4O} + 2k_5 P_{CO_2}} - k_2 \frac{P_{C_2H_4O_2}}{1 + k_4 P_{C_2H_4O} + 2k_5 P_{CO_2}}; \quad (7.22)$$

$$k_1 = 43 \exp[-71880/(RT)],$$

$$k_2 = 28,5 \exp[-76870/(RT)],$$

$$k_3 = 0,39 \exp[-56920/(RT)],$$

$$k_4 = 1,95 \cdot 10^{-9} \exp[29080/(RT)],$$

$$k_5 = 0,2k_4,$$

где x – общая степень превращения этилена;

x_s – степень превращения этилена в окись этилена;

k_1, k_2, k_3 – константы скоростей реакций (7.18), (7.19) и (7.20), соответственно, $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

$P_{O_2}, P_{C_2H_4O}, P_{CO_2}$ – парциальные давления соответствующих компонентов, Па;

k_4, k_5 – адсорбционные коэффициенты для окиси этилена и CO_2 , соответственно, Па^{-1} ; τ – время контакта, с.

Если обозначить P – общее давление: a, b и c – исходные концентрации этилена, кислорода и диоксида углерода в мольных долях, соответственно, то текущие парциальные давления газов в смеси равны:

$$P_{C_2H_4} = Pa \frac{1-x}{1-0,5ax_s};$$
$$P_{C_2H_4O} = Pa \frac{x_s}{1-0,5ax_s};$$
$$P_{O_2} = \frac{P(b-3ax+2,5ax_s)}{1-0,5ax_s};$$
$$P_{CO_2} = P \frac{2a(x-x_s)+c}{1-0,5ax_s}.$$

Тогда уравнения скоростей основного и побочных процессов преобразуются к виду:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_3)P(b - 3ax + 2,5ax_s) / A; \quad (7.23)$$

$$\frac{dx_s}{d\tau} = P[k_1(b - 3ax + 2,5ax_s) - k_2ax_s] / A, \quad (7.24)$$

где $A = 1 - 0,5ax_s + k_4Pax_s + 2k_5P[2a(x - x_s) + c]$.

Наличие последовательных и параллельных реакций, а также применение достаточно крупнозернистого катализатора предопределяет выбор двухфазной модели с идеальным вытеснением в плотной части слоя. Уравнения материальных балансов в плотной и разреженной фазах для процесса окисления этилена кислородом приводятся к виду:

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{H_0 T \cdot 9,81 \cdot 10^4}{\omega_0 \cdot 273} (k_1 + k_3) \frac{b - 3ax + 2,5ax_s}{A} - \frac{9(H - H_0)}{2d_{\Pi}} (x - y); \quad (7.25)$$

$$\frac{dx_s}{d\xi} = \frac{H_0 T \cdot 9,81 \cdot 10^4}{\omega_0 \cdot 273} k_1 \frac{(b - 3ax + 2,5ax_s - k_1 ax_s)}{A} - \frac{9(H - H_0)}{2d_{\Pi}} (x_s - y_s); \quad (7.26)$$

$$\frac{dy}{d\xi} = \frac{9\omega_0(H - H_0)}{2d_{\Pi}(\omega - \omega_0)} (x - y); \quad (7.27)$$

$$\frac{dy_s}{d\xi} = \frac{9\omega_0(H - H_0)}{2d_{\Pi}(\omega - \omega_0)} (x_s - y_s); \quad (7.28)$$

$$z = \frac{\omega_0}{\omega} x + \frac{\omega - \omega_0}{\omega} y; \quad (7.29)$$

$$z_s = \frac{\omega_0}{\omega} x_s + \frac{\omega - \omega_0}{\omega} y_s, \quad (7.30)$$

где y, y_s, z, z_s – общая степень превращения и степень превращения в окись этилена в пузырьковой фазе, и суммарная.

Избирательность процесса в плотной, разреженной фазе, и суммарная (S_x, S_y, S_z) определяются соотношениями:

$$S_x = x_s / x; S_y = y_s / y; S_z = z_s / z. \quad (7.31)$$

При заданных значениях диаметра частиц, начальной высоты слоя и избытка скорости газа над скоростью начала взвешивания по уравнениям (7.1–7.3), рассчитывают скорость начала взвешивания, рабочую высоту и средний диаметр пузыря в слое. Уравнения (7.25) – (7.28) интегрируются численно, например методом Рунге – Кутты.

Таблица 7.1

Варианты заданий

№ п/п	Давление, МПа	Температура, К	Избыток скорости газа $\Delta\omega$, м/с
1	2	3	4
1	1,0	473	0,20
2	1,15	475	0,25
3	1,30	480	0,28
4	1,45	485	0,30
5	1,60	490	0,32
6	1,75	495	0,35

Продолжение табл. 7.1

1	2	3	4
7	1,90	500	0,38
8	2,05	505	0,40
9	2,20	510	0,42
10	2,35	515	0,44
11	2,50	520	0,48
12	2,65	475	0,50
13	2,80	480	0,52
14	2,95	485	0,55
15	3,0	490	0,60
16	1,50	495	0,64
17	1,55	500	0,68
18	1,65	505	0,70
19	1,70	510	0,75
20	1,75	515	0,80

Порядок выполнения работы

1. В соответствии с заданием рассчитать параметры математической модели процесса окисления этилена на серебряном катализаторе.
2. Разработать алгоритм решения, составить программу расчета, провести расчеты.
3. Исследовать влияние технологических параметров на выход продуктов и селективность процесса.
4. Обсудить полученные результаты, сделать выводы. Полученные результаты подставить в виде таблиц и графиков.
5. Составить отчет о выполненной работе.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие типы химических реакторов применяются для проведения химических процессов с кипящим слоем катализатора?
2. Поясните особенности математических моделей реакторов с кипящим слоем катализатора?
3. Почему при проведении химических реакций в реакторе с кипящим слоем катализатора снижаются внутридиффузионные осложнения?
4. Какие катализаторы применяются при проведении процессов окисления этилена?
5. Чем обусловлено проведение процесса окисления этилена при низких степенях превращения сырья?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Таблица 1

Соотношения между единицами измерения

Величины	Единицы измерения в СИ	Соотношения между единицами измерения в СИ и наиболее часто встречающимися единицами других систем и внесистемными
Работа, энергия, количество теплоты	Дж	$1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ Дж}$ $1 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2} = 1 \text{ Дж}$
Вес (сила тяжести)	Н	$1 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2} = 1 \text{ Н}$ $1 \text{ кг} = 9,81 \text{ Н}$
Мощность	Вт	$1 \frac{\text{кгс} \cdot \text{м}}{\text{с}} = 9,81 \text{ Вт}$ $0,102 \frac{\text{кгс} \cdot \text{м}}{\text{с}} = 1 \text{ Вт}$ $1 \frac{\text{Дж}}{\text{с}} = 1 \text{ Вт}$ $1 \frac{\text{ккал}}{\text{час}} = 1,163 \text{ Вт}$
Газовая постоянная, R	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$1 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Коэффициент вязкости динамический, μ	$\text{Па} \cdot \text{с}$	$1 \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} = 1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$ $1 \text{ Пуаз} = 1 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}}$ $1 \text{ сП} = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} = \frac{1}{9810} \frac{\text{кгс}}{\text{м}^2}$
Коэффициент вязкости кинематический, $\nu = \frac{\mu}{\rho}$	$\text{м}^2/\text{с}$	

Приложение Б

Программа расчета реактора идеального вытеснения в динамическом режиме

Обозначения, принятые в программе

- u – линейная скорость потока, м/с;
 k – константа скорости химической реакции, с^{-1} ;
 c_0 – начальная концентрация, моль/л;
 t – время проведения процесса, с;
 ht, hl – шаг интегрирования по времени и длине;
 l – параметр уравнения расчета по методу сеток (конечных разностей);
 c_a – концентрация вещества, моль/л;
 x_a – степень превращения на выходе из реактора.

```
program riv;
const u=0.36; k=0.15; C0=0.72; t=20;
var ca:array [0..100,0..100] of real;
    l,ht,hl,xa:real;
    n,i,j:integer;
    r:text;
begin assign(r,'riv.pas');
rewrite(r);
ht:=0.5; hl:=0.5;
n:=round(t/ht);
for i:=0 to 10 do ca[0,i]:=c0;
for j:=0 to n do ca[j,0]:=c0;
for j:=0 to n do
for i:=1 to 10 do
begin
l:=u*ht/hl;
ca[j+1,i]:=ca[j,i]*(1-l-k*ht)+l*ca[j,i-1];
end;
writeln(r,'результаты');
writeln(r);
writeln(r,' время 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10');
j:=0;
```

```

while (j<=n) do
begin
write (r,j*ht:6:2);
for i:=1 to 10 do
write(r,ca[j,i]:8:3);
j:=j+2;
writeln(r);
end;
xa:=(c0-ca[40,10])/c0;
writeln(r,'степень превращения-', xa:5:3);
close(r);
end.

```

Приложение В

Программа расчета реактора с неподвижным слоем катализатора с учетом макрокинетики процесса

Обозначения, принятые в программе

n – количество веществ;
m – число кинетических констант;
r,r1 – газовая постоянная, Дж/моль·К; м³·МПа/кмоль·К
PP – давление, МПа;
kn – константа скорости, с⁻¹;
k0 – предэкспоненциальные множители;
Ea – энергии активации, Дж/моль;
Q – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль;
tem – температура, К;
cp – теплоемкость смеси, Дж/моль;
ne – фактор эффективности;
eps – доля свободного объема слоя катализатора;
fe – параметр Тиле;
c – концентрация вещества, кмоль/м³.

```

program RNCK;
const n=2;
      m=1;
      r=8.314;
      r1=0.00845;

```

```

    pp=1;
type mas1=array[1..n] of real;
    mas2=array[1..n+1] of real;
    mas3=array[1..m] of real;
var c,a,b,p,d,a1,V,Mm,y,Dm,De,Dk:mas1;
    f:mas2;
    k,k0,Ea,Q:mas3;
    t,tk,cp,h,tem,xa,ca0,cb0,tem0,ne,eps,fe,Vs,Ms,Des,Vk,Qs,dr,l,jr:real;
    i,j,jn,nn:integer;
    f1,f2:text;
procedure pr(c:mas1;k,q:mas3;tem,ne:real;var f:mas2; var cp:real);
const eps=0.3;
    var s:real;
        cc:mas1;
begin s:=0;
for i:=1 to n do
    s:=s+c[i];
    for i:=1 to n do
        cc[i]:=c[i]/s;
    for i:=1 to n do
cp:=cp+(a[i]+b[i]*tem+p[i]*tem*tem+d[i]*tem*tem*tem)*4.1887*cc[i];(рас
чет теплоемкости смеси)
    f[1]:=-k[1]*c[1]*ne*(1-eps);
    f[2]:=k[1]*c[1]*ne*(1-eps);
    f[3]:=Q[1]*k[1]*c[1]*ne*(1-eps)*r1*tem/(pp*cp);
begin assign(f1,'dariv.pas'); reset(f1);
    assign(f2,'rariv.pas'); rewrite(f2);
    for i:=1 to n do
read(f1,a1[i]);
readln(f1);
for i:=1 to n do
read(f1,V[i]);
readln(f1);
for i:=1 to n do
read(f1,Mm[i]);
readln(f1);
for i:=1 to m do
read(f1,k0[i]);
readln(f1);
for i:=1 to m do

```

пересчет концентраций

расчет правых частей
дифференциальных
уравнений модели

```

read(f1,Ea[i]);
readln(f1);
for i:=1 to m do
read(f1,Q[i]);
readln(f1);
readln(f1,h,Vk,Qs,tem0,dr,l);
for i:=1 to n do
readln(f1,a[i],b[i],p[i],d[i]);
readln(f1,ca0,cb0);
jr:=0;
for i:=1 to n do
jr:=jr+a1[i];
for i:=1 to n do
y[i]:=a1[i]/jr;
Vs:=0;Ms:=0;
for i:=1 to n do begin
Vs:=Vs+y[i]*V[i];
Ms:=Ms+y[i]*Mm[i];
end;
tk:=Vk/Qs;
tk:=9;
cb0:=0;
ca0:=pp*10/0.082/tem0;
nn:=trunc(int(tk/h/10));
writeln(f2,'    результаты расчета');
writeln(f2);
t:=0; jn:=0; c[1]:=ca0; c[2]:=cb0; tem:=tem0;
writeln(f2,'таблица 1 – расчет РИВ в стационарном режиме');
repeat t:=t+h;
jn:=jn+1;
for i:=1 to m do
k[i]:=k0[i]*exp(-Ea[i]/(r*tem));
for i:=1 to n do begin
Dm[i]:=0.43*exp(-7*ln(10))*exp(1.5*ln(tem))*sqrt(1/Mm[i]+1/Ms)/pp/sqr
(exp(1/3*ln(V[i]))+exp(1/3*ln(Vs))); (расчет коэффициентов молеку-
лярной диффузии)
Dk[i]:=0.97*sqrt(tem/Mm[i])*dr/2; (расчет коэффициентов кнудсе-
новской диффузии)
De[i]:=Dm[i]*(1-exp(-Dk[i]/Dm[i])); (расчет эффективного коэффи-
циента диффузии)

```

```

end;
Des:=0;
for i:=1 to n do
Des:=Des+De[i];
Des:=Des/n;
fe:=1*sqrt(k[1]/Des);
ne:=3*((exp(fe)+exp(-fe))/(exp(fe)-exp(-fe))-1/fe)/fe; (расчет фактора
эффективности)
pr(c,k,q,tem,ne,f,ср);
for i:=1 to n do
c[i]:=c[i]+h*f[i];
tem:=tem+h*f[n+1];
if jn=nn then
begin
ха:=(ca0-c[1])/ca0;
writeln(f2,t:5:0,c[1]:11:3,c[2]:10:3,tem:12:3,ха:10:7,ne:12:5,ср:12:5,k[1
]:12:5,fe:12:5);
jn:=0; end;
until t>=tk;
close(f1);
close(f2);
end.

```

Приложение Г

Таблица 1

Термодинамические функции индивидуальных углеводов

Углеводороды	Молекулярная формула	ΔH , кДж/моль		C_p , Дж/моль/К	
		600 К	800 К	600 К	800 К
Метан	CH ₄	-83,26	-87,11	52,51	63,51
Этан	C ₂ H ₆	-97,45	-102,68	89,33	108,07
Пропан	C ₃ H ₈	-119,91	-125,98	129,20	155,14
Бутан	C ₄ H ₁₀	-145,31	-152,34	168,62	201,79
Изобутан	C ₄ H ₁₀	-153,43	-160,25	169,95	202,88
Пентан	C ₅ H ₁₂	-168,87	-176,90	207,69	248,11

Окончание табл. 1

Углеводороды	Молекулярная формула	ΔH , кДж/моль		C_p , Дж/моль/К	
		600 К	800 К	600 К	800 К
Изопентан	C_5H_{12}	-176,86	-184,64	208,74	249,83
Гексан	C_6H_{14}	-192,88	-201,92	246,81	294,39
2-метилпентан	C_6H_{14}	-199,30	-207,86	249,37	296,23
2,3-диметил-бутан	C_6H_{14}	-203,59	-212,38	247,69	295,81
Гептан	C_7H_{16}	-216,73	-226,77	285,89	340,70
Октан	C_8H_{18}	-240,62	-251,71	324,97	387,02
Циклогексан	C_6H_{12}	-148,82	-155,60	225,22	279,32
Бензол	C_6H_6	69,91	64,89	157,90	188,53
Этилен	C_2H_4	44,35	40,88	71,55	84,52
Пропен	C_3H_6	8,28	3,22	107,53	128,37
Бутен-1	C_4H_8	-15,52	-21,51	117,03	174,89
Пентен-1	C_5H_{10}	-39,41	-46,36	186,44	221,54
Пентадиен 1,2	C_5H_8	133,05	128,20	170,71	199,58

Таблица 2

База данных по свойствам веществ

№ п/п	Формула	Наименование	Молек. масса	Норм. темп. кипения, К	Критич. темп, К	Критич. давление, атм	Критич. объем, см ³ /моль	Критич. коэф. сжимаемости	Фактор ацентричности Питцера	Плотность жидкости при темп. T*, г/см ³	T*, К
1	H ₂	Водород	2,016	20,4	33,2	12,8	65,0	0,305	-0,22	0,071	20,0
2	H ₂ O	Вода	18,015	373,2	647,3	217,6	56,0	0,229	0,344	0,998	293,0
3	N ₂	Азот	28,013	77,4	126,2	33,5	89,5	0,290	0,040	0,804	78,1
4	O ₂	Кислород	31,999	90,2	154,6	49,8	73,4	0,288	0,021	1,149	90,0
5	CO	Углерода монооксид	28,010	81,7	132,9	34,5	93,1	0,295	0,049	0,803	81,0
6	CO ₂	Углерода диоксид	44,010	194,7	304,2	72,8	94,0	0,274	0,225	0,777	293,0
7	CH ₄	Метан	16,043	111,7	190,6	45,4	99,0	0,288	0,008	0,425	111,7
8	CH ₄ O	Метанол	32,042	337,8	512,6	79,9	118,0	0,224	0,559	0,791	293,0
9	C ₂ H ₄	Этилен	28,054	169,4	282,4	49,7	129,0	0,276	0,065	0,577	163,0
10	C ₂ H ₆	Этан	30,070	184,5	305,4	48,2	148,0	0,285	0,098	0,548	183,0
11	C ₂ H ₆ O	Этанол	46,069	351,5	516,2	63,0	167,0	0,248	0,635	0,789	293,0
12	C ₃ H ₆	Пропилен	42,081	225,4	365,0	45,6	181,0	0,275	0,148	0,612	223,0
13	C ₃ H ₈	Пропан	44,097	231,1	369,8	41,9	203,0	0,281	0,152	0,582	231,0

Продолжение табл. 2

№ п/п	Формула	Наименование	Молек. масса	Норм. темп. кипения, К	Критич. темп, К	Критич. давление, атм	Критич. объем, см ³ /моль	Критич. коэф. сжимаемости	Фактор ацентричности Питцера	Плотность жидкости при темп. T*, г/см ³	T*, К
14	C ₄ H ₈	1-Бутен	56,108	266,9	419,6	39,7	240,0	0,277	0,187	0,595	293,0
15	C ₄ H ₈	Цис-2-Бутен	56,108	276,9	435,6	41,5	234,0	0,272	0,202	0,621	293,0
16	C ₄ H ₈	Транс-2-Бутен	56,108	274,0	428,6	40,5	238,0	0,274	0,214	0,604	293,0
17	C ₄ H ₈	Циклобутан	56,108	285,7	459,9	49,2	210,0	0,274	0,209	0,694	293,0
18	C ₄ H ₈	Изобутилен	56,108	266,3	417,9	39,5	239,0	0,275	0,190	0,594	293,0
19	C ₄ H ₁₀	н-Бутан	58,124	272,7	425,2	37,5	255,0	0,274	0,193	0,579	293,0
20	C ₄ H ₁₀	Изобутан	58,124	261,3	408,1	36,0	263,0	0,283	0,176	0,557	293,0
21	C ₅ H ₈	Циклопентен	68,119	317,4	506,0	—	—	—	—	0,772	293,0
22	C ₅ H ₁₀	1-Пентен	70,135	303,1	464,7	40,0	300,0	0,310	0,245	0,640	293,0
23	C ₅ H ₁₂	н-Пентан	72,151	309,2	469,6	33,3	304,0	0,262	0,251	0,626	293,0
24	C ₅ H ₁₂	2-Метилбутан	72,151	301,0	460,4	33,4	306,0	0,271	0,227	0,620	293,0
25	C ₅ H ₁₂	2,2-Диметилпропан	72,151	282,6	433,8	31,6	303,0	0,269	0,197	0,591	293,0
26	C ₆ H ₆	Бензол	78,114	353,3	562,1	48,3	259,0	0,271	0,212	0,885	289,0
27	C ₆ H ₁₀	Циклогексен	82,146	356,1	560,4	42,9	292,0	0,270	0,210	0,816	289,0
28	C ₆ H ₁₂	Циклогексан	84,162	353,9	553,4	40,2	308,0	0,273	0,213	0,779	293,0
29	C ₆ H ₁₂	Метилциклопентан	84,162	345,0	532,7	37,4	319,0	0,273	0,239	0,754	289,0

Продолжение табл. 2

№ п/п	Формула	Наименование	Молек. масса	Норм. темп. кипения, К	Критич. темп, К	Критич. давление, атм	Критич. объем, см ³ /моль	Критич. коэф. сжимаемости	Фактор ацентричности Питцера	Плотность жидкости при темп. T*, г/см ³	T*, К
30	C ₆ H ₁₂	1-Гексен	84,162	336,6	504,0	31,3	350,0	0,260	0,285	0,673	293,0
31	C ₆ H ₁₄	н-Гексан	86,178	341,9	507,4	29,3	370,0	0,260	0,296	0,659	293,0
32	C ₆ H ₁₄	2-Метилпентан	86,178	333,4	497,5	29,7	367,0	0,267	0,279	0,653	293,0
33	C ₆ H ₁₄	3-Метилпентан	86,178	336,4	504,4	30,8	367,0	0,273	0,275	0,664	293,0
34	C ₆ H ₁₄	2,2-Диметилбутан	86,178	322,9	488,7	30,4	359,0	0,272	0,231	0,649	293,0
35	C ₆ H ₁₄	2,3-Диметилбутан	86,178	331,2	499,9	30,9	358,0	0,270	0,247	0,662	293,0
36	C ₇ H ₈	Толуол	92,141	383,8	591,7	40,6	316,0	0,264	0,257	0,867	293,0
37	C ₇ H ₁₄	Циклогептан	98,189	391,9	589,0	36,7	390,0	0,300	0,336	0,810	293,0
38	C ₇ H ₁₄	1-Гептан	98,189	366,8	537,2	28,0	440,0	0,280	0,358	0,697	293,0
39	C ₇ H ₁₆	2-Метилгексан	100,205	363,2	530,3	27,0	421,0	0,261	0,330	0,679	293,0
40	C ₇ H ₁₆	3-Метилгексан	100,205	365,0	535,2	27,8	404,0	0,256	0,324	0,687	293,0
41	C ₇ H ₁₆	н-Гептан	100,205	371,6	540,2	27,0	432,0	0,263	0,351	0,684	293,0
42	C ₇ H ₁₆	2,2-Диметилпентан	100,205	352,4	520,4	27,4	416,0	0,267	0,289	0,674	293,0
43	C ₇ H ₁₆	3-Этилпентан	100,205	366,6	540,6	28,5	416,0	0,267	0,310	0,698	293,0
44	C ₇ H ₁₆	2,2,3-Триметилбутан	100,205	354,0	531,1	29,2	398,0	0,267	0,251	0,690	293,0
45	C ₈ H ₁₀	о-Ксилол	106,168	417,6	630,2	36,8	369,0	0,263	0,314	0,880	293,0

Продолжение табл. 2

№ п/п	Формула	Наименование	Молек. масса	Норм. темп. кипения, К	Критич. темп, К	Критич. давление, атм	Критич. объем, см ³ /моль	Критич. коэф. сжимаемости	Фактор ацентричности Питцера	Плотность жидкости при темп. T*, г/см ³	T*, К
46	C ₈ H ₁₀	м-Ксилол	106,168	412,3	617,0	35,0	376,0	0,260	0,331	0,864	293,0
47	C ₈ H ₁₀	п-Ксилол	106,168	411,5	616,2	34,7	379,0	0,260	0,324	0,861	293,0
48	C ₈ H ₁₀	Этилбензол	106,168	409,3	617,1	35,6	374,0	0,263	0,301	0,867	293,0
49	C ₈ H ₁₆	Этилциклогексан	112,216	404,9	609,0	29,9	450,0	0,270	0,243	0,788	293,0
50	C ₈ H ₁₆	1-Октен	112,216	394,4	566,6	25,9	464,0	0,260	0,386	0,715	293,0
51	C ₈ H ₁₈	н-Октан	114,232	398,8	568,8	24,5	492,0	0,259	0,394	0,703	293,0
52	C ₈ H ₁₈	2,2-Диметилгексан	114,232	382,0	549,8	25,0	478,0	0,264	0,338	0,695	293,0
53	C ₈ H ₁₈	3-Этилгексан	114,232	391,7	565,4	25,7	455,0	0,252	0,361	0,718	289,0
54	C ₉ H ₂₀	н-Нонан	128,259	424,0	594,6	22,8	548,0	0,260	0,444	0,718	293,0
55	C ₁₀ H ₈	Нафталин	128,174	491,1	748,4	40,0	410,0	0,267	0,302	0,971	363,0
56	C ₁₀ H ₂₂	н-Декан	142,286	447,3	617,6	20,8	603,0	0,247	0,490	0,730	293,0
57	C ₁₁ H ₂₄	н-Ундекан	156,313	469,1	638,8	19,4	660,0	0,240	0,535	0,740	293,0
58	C ₁₂ H ₂₆	н-Додекан	170,340	489,5	658,3	18,0	713,0	0,240	0,562	0,748	293,0
59	C ₁₃ H ₂₈	н-Тридекан	184,367	508,6	657,8	17,0	780,0	0,240	0,623	0,756	293,0
60	C ₁₄ H ₃₀	н-Тетрадекан	198,394	526,7	694,0	16,0	830,0	0,230	0,679	0,763	293,0
61	C ₁₅ H ₃₂	н-Пентадекан	212,421	543,8	707,0	15,0	880,0	0,230	0,706	0,769	293,0

Окончание табл. 2

№ п/п	Формула	Наименование	Молек. масса	Норм. темп. кипения, К	Критич. темп, К	Критич. давление, атм	Критич. объем, см ³ /моль	Критич. коэф. сжимаемости	Фактор ацентричности Питцера	Плотность жидкости при темп. T*, г/см ³	T*, К
62	C ₁₆ H ₃₄	н-Гексадекан	226,448	560,0	717,0	14,0	—	—	0,742	0,773	293,0
63	C ₁₇ H ₃₆	н-Гептадекан	240,475	575,2	733,0	13,0	1000,0	0,220	0,770	0,778	293,0
64	C ₁₈ H ₃₈	н-Октадекан	254,502	589,5	745,0	11,9	—	—	0,790	0,777	301,0
65	C ₁₉ H ₄₀	н-Нонадекан	268,529	603,1	756,0	11,0	—	—	0,827	0,789	305,0
66	C ₂₀ H ₄₂	н-Эйкозан	282,556	617,0	767,0	11,0	—	—	0,907	0,775	313,0

Таблица 3

Константы расчета теплоемкости уравнения

$$C_p = (A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3) \cdot 4.1887 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

№ п/п	Формула	Наименование	Константа А в уравнении теплоемкости	Константа В в уравнении теплоемкости	Константа С в уравнении теплоемкости	Константа D в уравнении теплоемкости	Стандартная энергия образования Гиббса, при 298К для идеального газа при 0,1МПа кДж/моль
1	H ₂	Водород	6,483	2,215E-3	-3,298E-6	1,826E-9	0,00

Продолжение табл. 3

№ п/п	Формула	Наименование	Константа А в уравнении теплоемкости	Константа В в уравнении теплоемкости]	Константа С в уравнении теплоемкости	Константа D в уравнении теплоемкости	Стандартная энергия образования Гиббса, при 298К для идеального газа при 0,1МПа кДж/моль
2	H ₂ O	Вода	7,701	4,595E-4	2,521E-6	-0,859E-9	-228,87
3	H ₂ S	Водорода сульфид	7,629	3,431E-4	5,809E-6	-2,810E-9	-33,09
4	NH ₃	Аммиак	6,524	5,692E-3	4,078E-6	-2,830E-9	-16,17
5	N ₂	Азот	7,440	-0,324E-2	6,400E-6	-2,790E-9	0,00
6	O ₂	Кислород	6,713	-0,879E-6	4,170E-6	-2,544E-9	0,00
7	SO ₂	Серы диоксид	5,697	1,600E-2	-1,185E-5	3,172E-9	-300,50
8	CO	Углерода монооксид	7,373	-0,307E-2	6,662E-6	-3,037E-9	-137,43
9	CO ₂	Углерода диоксид	4,728	1,754E-2	-1,338E-5	4,097E-9	-394,83
10	CH ₄	Метан	4,598	1,245E-2	2,860E-6	-2,703E-9	-50,89
11	CH ₄ O	Метанол	5,052	1,694E-2	6,179E-6	-6,811E-9	-162,69
12	C ₂ H ₂	Ацетилен	6,406	1,810E-2	-1,196E-5	3,373E-9	209,44
13	C ₂ H ₄	Этилен	0,909	3,740E-2	-1,994E-5	4,192E-9	68,19
14	C ₂ H ₆	Этан	1,292	4,254E-2	-1,657E-5	2,081E-9	-32,97
15	C ₂ H ₆ O	Этанол	2,153	5,113E-2	-2,004E-5	0,328E-9	-168,47

Продолжение табл. 3

№ п/п	Формула	Наименование	Константа А в уравнении теплоемкости	Константа В в уравнении теплоемкости]	Константа С в уравнении теплоемкости	Константа D в уравнении теплоемкости	Стандартная энергия образования Гиббса, при 298К для идеального газа при 0,1МПа кДж/моль
16	C ₃ H ₆	Пропилен	0,886	5,602E-2	-2,771E-5	5,266E-9	62,79
17	C ₃ H ₈	Пропан	-1,009	7,315E-2	-3,789E-5	7,678E-9	-23,50
18	C ₄ H ₈	1-Бутен	-0,715	8,436E-2	-4,754E-5	1,066E-8	71,38
19	C ₄ H ₈	Циклобутан	-12,003	1,200E-1	-8,498E-5	2,501E-8	110,16
20	C ₄ H ₈	Изобутилен	3,834	6,698E-2	-2,607E-5	2,173E-9	58,14
21	C ₄ H ₁₀	н-Бутан	2,266	7,913E-2	-2,647E-5	-0,674E-9	-17,17
22	C ₄ H ₁₀	Изобутан	-0,332	9,189E-2	-4,409E-5	6,915E-9	-20,90
23	C ₅ H ₈	Циклопентен	-9,915	1,106E-1	-6,160E-5	1,298E-8	110,92
24	C ₅ H ₁₀	1-Пентен	-0,032	1,034E-1	-5,534E-5	1,118E-8	79,21
25	C ₅ H ₁₂	н-Пентан	-0,866	1,164E-1	-6,163E-5	1,267E-8	-8,38
26	C ₅ H ₁₂	2-Метилбутан	-2,275	1,210E-1	-6,519E-5	1,367E-8	-14,83
27	C ₅ H ₁₂	2,2-Диметилпропан	-3,963	1,326E-1	-7,897E-5	1,823E-8	-15,25
28	C ₆ H ₆	Бензол	-8,101	1,133E-1	-7,206E-5	1,703E-8	129,81
29	C ₆ H ₁₀	Циклогексен	-16,397	1,732E-1	-1,293E-4	3,927E-8	106,98

Продолжение табл. 3

№ п/п	Формула	Наименование	Константа А в уравнении теплоемкости	Константа В в уравнении теплоемкости]	Константа С в уравнении теплоемкости	Константа D в уравнении теплоемкости	Стандартная энергия образования Гиббса, при 298К для идеального газа при 0,1МПа кДж/моль
30	C_6H_{12}	Циклогексан	-13,027	1,460E-1	-6,027E-5	3,156E-9	31,79
31	C_6H_{14}	н-Гексан	-1,054	1,390E1	-7,449E-5	1,551E-8	-0,25
32	C_6H_{14}	2-Метилпентан	-2,524	1,477E-1	-8,533E-5	1,931E-8	-5,03
33	C_6H_{14}	3-Метилпентан	-0,570	1,359E-1	-6,854E-5	1,202E-8	-2,14
34	C_6H_{14}	2,2-Диметил-бутан	-3,973	1,503E-	-8,314E-5	1,636E-8	-9,63
35	C_6H_{14}	2,3-Диметил-бутан	-3,489	1,469E1	-8,063E-5	1,629E-8	-4,10
36	C_7H_8	Толуол	-5,817	1,224-1	-6,605E-5	1,173E-8	122,14
37	C_7H_{14}	Циклогептан	-18,197	1,87E-1	-1,004E-4	1,806E-8	63,08
38	C_7H_{14}	1-Гептан	-0,789	1,504E-1	-8,388E-5	1,817E-8	95,92
39	C_7H_{16}	н-Гептан	-1,229	1,615E-1	-8,720E	1,829E-8	8,00
40	C_7H_{16}	2-Метилгексан	-9,408	2,064E-1	-1,502E-4	4,386E-8	3,23
41	C_7H_{16}	3-Метилгексан	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8	4,61
42	C_7H_{16}	2,2-Диметил-пентан	-11,966	2,139E-1	-1,519E-4	4,146E-8	0,08
43	C_7H_{16}	3-Этилпентан	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8	11,02
44	C_8H_{10}	о-Ксилол	-3,786	1,424E-1	-8,224E-5	1,798E-8	122,23

Продолжение табл. 3

№ п/п	Формула	Наименование	Константа А в уравнении теплоемкости	Константа В в уравнении теплоемкости]	Константа С в уравнении теплоемкости	Константа D в уравнении теплоемкости	Стандартная энергия образования Гиббса, при 298К для идеального газа при 0,1МПа кДж/моль
45	C_8H_{10}	м-Ксилол	-6,966	1,504E-1	-8,950E-5	2,025E-8	119,00
46	C_8H_{10}	п-Ксилол	-5,993	1,443E-1	-8,058E-5	1,629E-8	121,26
47	C_8H_{10}	Этилбензол	-10,294	1,689E-1	-1,149E-4	3,107E-8	130,73
48	C_8H_{16}	Этилциклогексан	-15,260	2,124E-1	-1,220E-4	2,634E-8	39,29
49	C_8H_{16}	1-Октен	-0,979	1,729E-1	-9,641E-5	2,072E-8	103,34
50	C_8H_{18}	н-Октан	-1,456	1,842E-1	-1,002E-4	2,115E-8	16,42
51	C_8H_{18}	2,2-Диметилгексан	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	10,72
52	C_8H_{18}	3-Этилгексан	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	16,55
53	C_8H_{18}	3-Метил-3-Этилпентан	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	19,94
54	C_9H_{12}	н-Пропилбензол	-7,473	1,788E-1	-1,099E-4	2,582E-8	137,39
55	C_9H_{12}	Изопропилбензол	-9,402	1,873E-1	-1,215E-4	3,084E-8	137,14
56	C_9H_{12}	1-Метил-2-Этилбензол	-3,928	1,671E-1	-9,841E-5	2,228E-8	131,23

Продолжение табл. 3

№ п/п	Формула	Наименование	Константа А в уравнении теплоемкости	Константа В в уравнении теплоемкости]	Константа С в уравнении теплоемкости	Константа D в уравнении теплоемкости	Стандартная энергия образования Гиббса, при 298К для идеального газа при 0,1МПа кДж/моль
57	C ₉ H ₂₀	н-Нонан	0,751	1,618E-1	-4,606E-5	-7,121E-9	24,84
58	C ₉ H ₂₀	2,2,3-Триметилгексан	-10,899	2,521E-1	-1,713E-4	4,745E-8	24,55
59	C ₉ H ₂₀	3,3-Диэтилпентан	-16,067	2,690E-1	-1,908E-4	5,508E-8	35,10
60	C ₁₀ H ₈	Нафталин	-16,433	2,030E-1	-1,554E-4	4,731E-8	223,84
61	C ₁₀ H ₁₄	н-Бутилбензол	-5,491	1,895E-1	-1,050E-4	2,047E-8	144,85
62	C ₁₀ H ₁₄	1,4-Диэтилбензол	-8,937	2,071E-1	-1,328E-4	3,370E-8	138,02
63	C ₁₀ H ₂₂	н-Декан	-1,890	2,295E-1	-1,263E-4	2,701E-8	33,26
64	C ₁₁ H ₂₄	н-Ундекан	-2,005	2,517E-1	-1,385E-4	2,954E-8	41,64
65	C ₁₂ H ₂₆	н-Додекан	-2,228	2,744E-1	-1,516E-4	3,246E-8	50,10
66	C ₁₃ H ₂₈	н-Тридекан	-2,499	2,974E-1	-1,651E-4	3,358E-8	58,52
67	C ₁₄ H ₃₀	н-Тетрадекан	-2,623	3,195E-1	-1,773E-4	3,817E-8	66,89
68	C ₁₅ H ₃₂	н-Пентадекан	-2,846	3,422E-1	-1,904E-4	4,108E-8	75,31
69	C ₁₆ H ₃₄	н-Гексадекан	-3,109	3,652E-1	-2,039E-4	4,418E-8	83,77
70	C ₁₇ H ₃₆	н-Гептадекан	-3,336	3,879E-1	-2,169E-4	4,710E-8	92,19

Окончание табл. 3

№ п/п	Формула	Наименование	Константа А в уравнении теплоемкости	Константа В в уравнении теплоемкости	Константа С в уравнении теплоемкости	Константа D в уравнении теплоемкости	Стандартная энергия образования Гиббса, при 298К для идеального газа при 0,1МПа кДж/моль
71	$C_{18}H_{38}$	н-Октадекан	-3,456	4,101E-1	-2,291E-4	4,964E-8	100,61
72	$C_{19}H_{40}$	н-Нонадекан	-3,700	4,329E-1	-2,424E-4	5,267E-8	109,03
73	$C_{20}H_{42}$	н-Эйкозан	-5,346	4,632E-1	-2,667E-4	6,039E-8	117,45

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
2. Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
3. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. – Л.: Химия, 1972. – 464 с.
4. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций: справочное издание. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
5. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. – М.: Химия, 1985. – 459 с.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей./под ред.Б.И.Соколова – Л.:Химия, 1982. – 591с.
7. Ермакова А. Методы макрокинетики применяемые при математическом моделировании химических процессов и реакторов. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2001. – 188с.
8. Воробьев А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике: учебное пособие. – М.: Изд-во Моск. Университета, 2003. – 98с.
9. Коновалов В.И., Гатапова Н.Ц. Макрокинетика промышленных процессов//Теоретические основы химической технологии. – 2004. – т.38. – №2. – с.123–132.
10. Темкин М.И. Простой способ приближенного вычисления фактора эффективности пористого катализатора.//Кинетика и катализ. – 1984. – т.25. – вып.2. – с.178 – 183.
11. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1987. – 575 с.
12. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб.пособие для вузов. – М.: Высш.шк., 1991. – 400 с.
13. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Кузьменко Е.А., Федоров А.Ф. Математическое моделирование химико-технологических процессов. Часть1. Лабораторный практикум. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 124с.
14. Форсайт Дж., Малькольм М., Модлер К. Машинные методы математических вычислений. – М.:Химия,1980. – 190с.
15. Турчак Л.И. Основы численных методов. – М.: Наука, 1987. – 308с.
16. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Компьютерный анализ технологических процессов. – Новосибирск: Наука, 1998. – 212 с.

17. Кафаров В.В., Михайлов Г.В. Введение в инженерные расчеты реакторов с неподвижным слоем катализатора. – М.:Химия,1969. – 89с.
18. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
19. Кузнецов А.А., Кагорманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности: учебное пособие. – Л.: Химия, 1974. – 342 с.
20. Расчеты аппаратов кипящего слоя./ под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова – Л.:Химия, 1986. – 352 с.
21. Стефогло Е.Ф., Жукова О.П., Кучин И.В. Моделирование газожидкостных процессов на суспендированном катализаторе. – Кемерово: Кузбассиздат, 2000. – 427с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. МАКРОКИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1	
РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА	14
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ	24
2. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4	
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5	
РАСЧЕТ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ	47
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6	
РАСЧЕТ ЖИДКОФАЗНОГО РЕАКТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ	61
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7	
РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	67
ПРИЛОЖЕНИЯ	79
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	97

Учебное издание

УШЕВА Наталья Викторовна
КРАВЦОВ Анатолий Васильевич

МАКРОКИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РАСЧЕТ РЕАКТОРОВ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор технических наук,*
профессор В.М. Погребенков
Дизайн обложки *И.О. Фамилия*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 05.11.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 10,87. Уч.-изд. л. 9,84.
Заказ . Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru

