



А.А. Ляпков

***Материальные и
тепловые расчеты в
химической технологии***



А.А. Ляпков

***Материальные и
тепловые расчеты в
химической технологии***

Учебное пособие

Томск 2005

УДК [66.01:678.5].6

Ляпков, А.А.

Материальные и тепловые расчеты в химической технологии. Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2005. – 105 с.

В учебном пособии большое внимание уделено составлению и расчету материальных и тепловых балансов проектируемых производств, а также конструированию и расчету реакторных устройств полимеризации и поликонденсации. Рассмотрено основное оборудование заводов полимерной химии. Показаны конструктивные особенности реакторов для производства пластических масс.

Учебное пособие может служить практическим руководством для инженерно-технических работников предприятий, производящих высокомолекулярные соединения.

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

© Ляпков А. А.

© Томский политехнический университет, 2005

Оглавление

Основные условные обозначения.....	4
Материальные балансы химических процессов.....	5
Принципы составления материальных балансов.....	5
Основные показатели химических процессов.....	6
Материальный баланс.....	9
Общий материальный баланс.....	12
Постадийный материальный баланс.....	13
Расчет ОРЗ.....	26
Примеры расчетов.....	27
Тепловой баланс.....	34
Общие положения.....	34
Адиабатические реакторы.....	38
Модель РИВ. Режим без внешнего теплообмена.....	40
Статическая форма.....	40
Динамическая форма теплового баланса.....	40
Политермические реакторы.....	41
Модель РИВ. Режим с внешним теплообменом.....	42
Модель РПД.....	45
Изотермические реакторы.....	48
Реальные реакторы.....	49
Трубчатая конструкция. Модель диффузионная.....	49
Модель с радиальным переносом в круглой трубе.....	49
Емкостная аппаратура с мешалками (типа кубовой).....	49
Конструктивные типы полимеризаторов.....	50
Классификация полимеризаторов.....	50
Примеры аппаратурного оформления различных процессов технологии высокомолекулярных соединений.....	52
Реакционные котлы.....	52
Автоклавы.....	56
Колонные аппараты-полимеризаторы.....	61
Горизонтальные реакторы.....	64
Ленточный полимеризатор.....	64
Реакторы типа теплообменников.....	66
Трубчатый полимеризатор.....	66
Реакторы пленочного типа.....	68
Заключение.....	69
Литература.....	102
1. Основная.....	102
2. Дополнительная.....	103

Основные условные обозначения

a	– расходный коэффициент
B	– выход целевого продукта в расчете на пропущенное сырье
K	– конверсия
Π	– потери
C	– селективность
c	– теплоемкость
d, D	– диаметр
E	– энергия активации
f	– фугитивность (летучесть)
G	– массовый расход вещества
ΔG	– энергия Гиббса
h	– высота аппарата или слоя
I	– энтальпия паров
i	– энтальпия жидкости
K_p	– константа равновесия
K	– константа фазового равновесия
M	– молекулярная масса
m	– масса вещества
n	– количество вещества, мольное соотношение реагентов
P	– давление
p	– парциальное давление
R	– универсальная газовая постоянная
S	– количество растворенного газа
Q	– количество теплоты
T	– температура в градусах Кельвина
t	– температура в градусах Цельсия
u	– массовая скорость
V	– объем
v	– объемная скорость
w	– линейная скорость
Z	– число часов работы установки в году
x, y, z	– концентрация компонента
α	– коэффициент растворимости
μ	– динамическая вязкость
ν	– кинематическая вязкость
ρ	– плотность
d_4^{20}	– относительная плотность
ε	– вероятность, порозность слоя сыпучего материала

Материальные балансы химических процессов

Принципы составления материальных балансов

Согласно закону сохранения материи, масса веществ, поступающих и какую-либо систему, равна массе веществ, покидающих эту систему, независимо от того, какие физические или химические изменения они претерпевают.

В нефтехимических процессах суммарное количество поступающих на переработку сырья и реагентов равно суммарному количеству полученных продуктов переработки. Для нефтехимических процессов, являющихся чаще всего непрерывными, уравнения материального баланса принято составлять для часового прихода и расхода веществ:

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G_{\text{кон}} \quad (1)$$

где $\sum G_{\text{нач}}$, $\sum G_{\text{кон}}$ – суммарное количество веществ, поступающих в систему и покидающих ее, соответственно, кг/ч.

$$\sum G_{\text{нач}} = G_{1\text{нач}} + G_{2\text{нач}} + \dots + G_{i\text{нач}}, \quad (2)$$

$$\sum G_{\text{кон}} = G_{1\text{кон}} + G_{2\text{кон}} + \dots + G_{i\text{кон}}. \quad (3)$$

Материальный баланс может быть составлен и для отдельных компонентов системы. Так, в системах, в которых не происходит химических превращений, например в процессах ректификации, абсорбции и др., должен соблюдаться баланс по каждому компоненту:

$$\sum G_{i\text{нач}} \cdot x_{i\text{нач}} = \sum G_{i\text{кон}} \cdot x_{i\text{кон}}. \quad (4)$$

где $G_{i\text{нач}}$, $G_{i\text{кон}}$ – количество i -го компонента в исходном сырье и в потоках, выводимых из системы, соответственно; $x_{i\text{нач}}$, $x_{i\text{кон}}$ – массовая концентрация компонента в исходном сырье и потоках, выводимых из системы, соответственно.

В системах, в которых протекают химические превращения, масса поступающего i -го компонента равна сумме масс превращенного и непревращенного i -го компонента:

$$G_{i\text{нач}} = G_{i\text{непр}} + G_{i\text{превр}}. \quad (5)$$

где $G_{i\text{непр}}$, $G_{i\text{превр}}$ – количество непревращенного и превращенного i -го компонента соответственно

Для систем, работающих с рециркуляцией газообразных веществ (прямая гидратация этилена, оксосинтез, гидрирование эфиров СЖК, окисление этилена в оксид и др.), обычно приходится составлять отдельно газовые балансы: для реагирующих веществ и инертных примесей, поступающих в систему с исходным потоком газа и образующихся в реакции, для каждого компонента системы или для групп компонентов.

В технических расчетах материальный баланс составляют для установки в целом или для отдельного аппарата.

В процессе производства нефтехимических продуктов всегда имеются потери. Это могут быть механические потери за счет неплотностей оборудования (насосов, компрессоров, аппаратов и трубопроводов), а также потери целевого продукта за счет неполного извлечения его из продуктов реакции в процессе их разделения.

С учетом механических потерь материальный баланс может быть представлен уравнением:

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G'_{\text{кон}} + G_{\text{пот}} \quad (6)$$

где $G'_{\text{кон}} = G_{\text{кон}} - G_{\text{пот}}$.

В уравнении (6) $G'_{\text{кон}}$ включает и ту часть целевого продукта, которая теряется при извлечении его из продуктов реакции, поскольку ее учитывают в составе побочных

продуктов. Если же баланс составляют для каждого продукта, то потери при извлечении включают в общий состав потерь.

При составлении материальных балансов учитывают все производственные потери, вследствие чего количество сырья и реагентов, поступающих на установку, больше, чем это необходимо для получения заданного количества продукта. Однако технологический расчет аппаратуры отдельных установок составляют для общего количества поступающего на них сырья и реагента без учета потерь.

Основные показатели химических процессов

Нефтехимические процессы характеризуются следующими основными показателями.

Количество вещества системы n – одна из основных величин, определяемая числом структурных элементов (атомов, молекул, ионов и других частиц), содержащихся в системе.

Молярная масса – отношение массы вещества к количеству вещества:

$$M = \frac{m}{n}. \quad (7)$$

Молярный объем – отношение объема вещества к количеству вещества:

$$V_m = \frac{V}{n}. \quad (8)$$

Молярная доля компонента смеси – отношение количества вещества компонента, содержащегося в смеси, к общему количеству вещества смеси:

$$x_i = \frac{n_i}{n}. \quad (9)$$

Объемная доля компонента смеси – отношение объема компонента, содержащегося в смеси, к общему объему смеси:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}. \quad (10)$$

Показатель *объемная доля* используется, как правило, для характеристики газовых смесей и для идеальных газов на основании закона Авогадро совпадает с показателем *молярная доля*.

Массовая доля компонента смеси – отношение массы i -го компонента, содержащегося в смеси, к общей массе смеси:

$$w_i = \frac{m_i}{m}. \quad (11)$$

Молярное отношение – отношение количества вещества компонента к количеству вещества остальной части смеси.

Объемное отношение – отношение объема компонента к объему остальной смеси.

Массовое отношение – отношение массы компонента к массе остальной смеси.

Молярная концентрация – отношение количества вещества компонента к общему объему смеси:

$$C_i = \frac{n_i}{V}. \quad (12)$$

Массовая концентрация – отношение массы компонента к общему объему смеси:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}. \quad (13)$$

Технологические расчеты ряда производств органического синтеза, в которых преобладают газофазные процессы, требуют применения газовых законов, характеризующих состояние газа и устанавливающих взаимосвязь параметров состояния. Приведенные в дальнейших расчетах объемные расходы газов отнесены к нормальным условиям ($T_0 = 273 \text{ K}$, $P_0 = 101325 \text{ Па}$). Молярный объем любого идеального газа при

нормальных условиях равен $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ (закон Авогадро).

Для определения параметров состояния идеального газа используют уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \quad (14)$$

где p – давление газа, Па; V – объем газа, м^3 ; n – количество вещества, моль; m – масса газа, кг; M – молярная масса газа, кг/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К ($T = t \text{ }^\circ\text{C} + 273$).

Для приведения объема газа данной массы к реальным условиям применяют уравнение состояния:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0}. \quad (15)$$

Для определения общего давления смеси газов используют закон Дальтона – давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений компонентов:

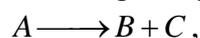
$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n. \quad (16)$$

Из этого следует, что парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению общего давления на объемную (молярную) долю данного компонента:

$$p_i = p \cdot \varphi_i = p \cdot x_i. \quad (17)$$

Конверсия исходного сырья – количество превращенного сырья (компонента сырья), отнесенное к загрузке реактора, выраженное в процентах или долях единицы.

Рассмотрим простейшую реакцию



где B – целевой продукт.

Пусть количество компонента A в загрузке реактора равно G_A^{H} , в продуктах реакции G_A^{K} (кг/ч) или N_A^{H} и N_A^{K} (кмоль/ч). Тогда конверсию компонента A (в %) можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{G_A^{\text{H}} - G_A^{\text{K}}}{G_A^{\text{H}}} \cdot 100 = \frac{N_A^{\text{H}} - N_A^{\text{K}}}{N_A^{\text{H}}} \cdot 100 = \frac{G_A^{\text{np}}}{G_A^{\text{H}}} \cdot 100 = \frac{N_A^{\text{np}}}{N_A^{\text{H}}} \cdot 100. \quad (18)$$

Конверсия характеризует степень превращения сырья в целевые и побочные продукты и, в конечном счете, количество сырья, подлежащего рециркуляции.

Выход целевого продукта в расчете на пропущенное сырье — количество целевого продукта, отнесенное к загрузке реактора, выраженное в % (масс.) или массовых долях.

Если количество целевого продукта обозначить G_B (кг/ч) выход продукта B в расчете на пропущенное сырье G_A^{H} составит

$$B = \frac{G_B}{G_A^{\text{H}}} \cdot 100. \quad (19)$$

Селективность — доля (или процент) превращенного сырья, израсходованная на образование целевого продукта:

$$C_B = \frac{N_B}{N_A^{\text{np}}} \cdot 100. \quad (20)$$

Селективность процесса характеризует степень полезного использования сырья.

Количество сырья A , превращенного в продукт B , равно $G_{A \rightarrow B} = N_B \cdot M_A$. Отсюда следует, что

$$C_B = \frac{G_{A \rightarrow B}}{G_A^{\text{np}}} = \frac{N_B \cdot M_A}{G_A^{\text{np}}} = \frac{N_B}{N_A^{\text{np}}} \cdot 100. \quad (21)$$

Таким образом, выражения (20) и (21) идентичны.

Селективность также определяют как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу, или как отношение количества целевого продукта к его стехиометрическому количеству, которое могло бы образоваться при отсутствии побочных реакций.

Если бы реакция шла без образования побочных продуктов, то количество полученного продукта было бы равно

$$G_B^{\text{стех}} = \frac{G_A^{\text{нр}} \cdot M_B}{M_A}, \quad (22)$$

а селективность:

$$C_B = \frac{G_B}{G_B^{\text{стех}}}. \quad (23)$$

Легко показать, что селективности, рассчитанные по уравнениям (21) и (23), будут одинаковы. Подставим выражение для $G_B^{\text{стех}}$ из уравнения (22) в уравнение (23):

$$C_B = \frac{G_B \cdot M_A}{G_A^{\text{нр}} \cdot M_B} = \frac{N_B}{N_A^{\text{нр}}}. \quad (24)$$

В литературе часто используют понятие «выход от теоретического», подразумевая под этим селективность, выраженную как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу. Такое выражение селективности («выход от теоретического») неприменимо к обратимым реакциям, так как в этом случае теоретическое или равновесное количество вещества B равно:

$$G_A^{\text{теор}} = G_B^{\text{стех}} \cdot V_B^p, \quad (25)$$

где V_B^p – равновесный выход продукта при данных условиях, доли единицы.

Селективность равна

$$C_B = \frac{G_B}{G_B^{\text{стех}} \cdot V_B^p}. \quad (26)$$

Селективность выражают в мольных долях или процентах.

В технических расчетах под селективностью иногда понимают выход целевого продукта в расчете на разложенное сырье и выражают ее в % (масс.) или массовых долях:

$$C'_B = \frac{G_B}{G_A^{\text{нр}}}. \quad (27)$$

Эта величина связана с селективностью, выраженной в мольных долях, следующим соотношением

$$C_B = \frac{C'_B \cdot M_A}{M_B}. \quad (28)$$

Выражать селективность в массовых долях или процентах удобно в тех случаях, когда молекулярные массы сырья и целевого продукта близки, например в процессах дегидрирования.

Если реагируют два и более веществ или образуется два и более продуктов реакции, селективность определяют по каждому из них.

Расходный коэффициент – расход сырья на получение одной тонны целевого продукта.

Расходный коэффициент рассчитывают на основании стехиометрического расхода сырья на реакцию (или реакции), учитывая селективность процесса (или его отдельных стадий), механические потери сырья и продуктов, а также степень извлечения целевого продукта из продуктов реакции.

Стехиометрический расходный коэффициент для реакции $A \longrightarrow B + C$ равен

$$a_{\text{стех}} = \frac{M_A}{M_B}. \quad (29)$$

Расходный коэффициент с учетом селективности процесса:

$$a_c = \frac{a_{\text{стех}}}{C} \text{ или } a_c = \frac{1}{C'}. \quad (30)$$

Для процессов, протекающих в несколько стадий, расходный коэффициент рассчитывают, учитывая селективность каждой стадии:

$$a_c = \frac{a_{\text{стех}}}{(C_1 \cdot C_1' \cdot \dots \cdot C_n)}. \quad (31)$$

С учетом потерь расходный коэффициент равен

$$a = a_c \cdot \left(1 + \frac{a}{100}\right), \quad (32)$$

где a – суммарные потери на всех стадиях, % (масс.).

Если потери отнесены к количеству целевого продукта, то расходный коэффициент равен

$$a = \frac{a_c}{1 - \frac{a}{100}}. \quad (33)$$

В некоторых процессах для расчета расходных коэффициентов пользуются не селективностью, а выходом целевого продукта в расчете на пропущенное сырье. Так расходные коэффициенты рассчитывают для процессов, в которых сырье представляет собой сложную смесь, а реакция идет с большой глубиной. Примером такого процесса является пиролиз бензина или газойлевых фракций, когда не представляется возможным определить конверсию сырья. Расходный коэффициент в этом случае равен:

$$a = \frac{G_A^n}{G_B} \cdot \left(1 + \frac{a}{100}\right). \quad (34)$$

Материальный баланс

Хотя известны общие принципы составления материального баланса, тем не менее, составление его представляет определенные трудности. Эти трудности возникают вследствие того, что подвергающиеся переработке жидкие и газовые смеси имеют сложный состав, причем точное содержание второстепенных компонентов, которые присутствуют в относительно малых концентрациях, обычно неизвестно. Трудности расчета возрастают для технологических процессов с рециркуляцией материальных потоков. Главная задача расчета процессов с рециркуляцией - определить по заданному количеству сырья или целевого продукта суммарных загрузок каждого аппарата, необходимых для определения его основных размеров.

Выполнение расчетов по составлению материального баланса требует ясного представления о существе процессов, протекающих в том или ином аппарате, а при сложном составе и рециркуляции перерабатываемых материалов - еще и соблюдение определенной последовательности. При составлении материального баланса целесообразно придерживаться следующего порядка:

- составление технологической схемы материальных потоков;
- изображение диаграммы материального баланса;
- уточнение задачи и выполнение расчетов.

Технологическая схема материальных потоков должна быть выполнена достаточно подробно. На схеме должны быть нанесены все без исключения линии материальных потоков, как основных, так и вспомогательных. Линии следует охарактеризовать, указав известные данные о составах и величинах потоков, а также температурные условия и

давление. Когда все это представлено на схеме, легко установить, какие недостающие величины подлежат определению расчетным путем.

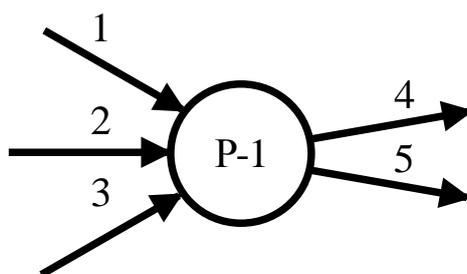


Рис.1. Диаграмма материального баланса аппарата:
1, 2, 3 - потоки, приходящие в реактор; 4, 5 – потоки, выходящие из аппарата

Диаграмма материального потока изображается в соответствии с технологической схемой материальных потоков. Она позволяет представить соотношение между материальными потоками и взаимодействие между ними в наглядной форме, что в значительной мере облегчает расчет и уменьшает вероятность ошибок.

При отсутствии рециркуляции диаграмму можно изображать упрощенно. На диаграмме в этом случае аппараты можно обозначать точками или кружочками, а потоки - стрелками, направленными к точке (входящие в аппарат потоки) или от точки (выходящие из аппарата потоки) (рис.1).

При отсутствии рециркуляционных потоков расчет удобно вести последовательно от одного аппарата к другому, начиная с того, для которого известны характеристики (количество, состав) материальных потоков. При наличии рециркулирующих потоков приходится делать расчет сразу для группы аппаратов, объединенных общими рециркуляционными потоками.

Уточнение задачи расчета заключается в изучении диаграммы и установлении, какие величины, характеризующие потоки, уже известны и какие из них должны являться предметом расчета.

Прежде чем приступить к конструированию реактора, предварительно необходимо произвести подробный химико-технологический расчет всего процесса производства полимеров или той его части, которая непосредственно связана с конструированием реактора.

В основу любого техно-эконо-химического расчета положены два основных законов природы: закон сохранения массы вещества и закон сохранения энергии. На первом из этих законов базируется всякий материальный, а во втором - тепловой балансы.

Применительно к расчету материального баланса какого-либо процесса этот закон принимает следующую форму:

$$G_{\text{нач}} = G_{\text{кон}} + G_{\text{пот}},$$

где $G_{\text{нач}}$ – вес исходных реагентов, кг; $G_{\text{кон}}$ – вес целевого продукта, кг; $G_{\text{пот}}$ – весовая потеря реагентов, кг.

Когда производится материальный расчет процесса, необходимо учитывать массу каждого компонента поступающего в данный реактор (приход), и массу каждого компонента, уходящего из аппарата (расход).

Приступая к составлению материального и теплового баланса процесса необходимо ясно и четко представить себе закономерности и ход этого процесса. На основании этих закономерностей, с учетом известных для данного процесса величин, составляется методика расчета, которая зависит не только от рода производства, но также от способа переработки и качества исходных мономеров, от режима работы аппарата и других конкретных факторов и условий производства.

Исходными данными для составления материального баланса являются:

- схема технологическая, отражающая характер и последовательность стадий производства того или иного полимера;
- годовая производительность производства по данному продукту цеха. Если в цехе производится несколько видов продукции, то материальный расчет составляется отдельно для каждого продукта;
- производственная рецептура загрузки всех компонентов по каждой технологической стадии;
- потери по всем технологическим стадиям в %%. Эти величины определяются по данным научно-исследовательских институтов или путем расчетов процессов, описываемых химическими уравнениями, или по данным обследования аналогичных производств (по данным практик технологической или преддипломной).

В зависимости от характера требований материальный расчет периодических процессов может быть составлен в трех вариантах: исходя из суточной или часовой производительности производства; на 1 т готового продукта; на количество готовой продукции, получаемой за одну операцию.

Наиболее целесообразным является суточный (часовой) материальный баланс. Материальный баланс непрерывного производства рассчитывается на часовую выработку продукта.

Если исходные данные для составления материального баланса заданы в виде уравнений химических реакций, то расчет материального баланса удобно вести на 100 кмоль исходной смеси с последующим пересчетом полученного результата на заданную производительность.

Различают теоретический и практический материальный баланс.

Теоретический материальный баланс рассчитывается на основе стехиометрического уравнения реакции. Для его составления достаточно знать уравнение реакции и молекулярные массы компонентов.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из компонентов сырья, степень превращения, потери сырья и готового продукта и т. д.

Практический материальный баланс делится на две основные части: общий материальный баланс и постадийный (пооперационный) баланс.

Цель материального расчета – определение расхода сырья и вспомогательных материалов для обеспечения заданной производительности по целевому продукту (иногда определение выхода целевого и побочных продуктов исходя из расхода сырья). Поэтому до выполнения материального расчета необходимо:

- изучить существующие методы получения продукта или переработки сырья, выбрать наиболее экономически эффективный метод (на данном уровне развития химической промышленности);
- детально рассмотреть теоретические основы выбранного метода, проанализировать влияние различных технологических факторов на термодинамику и кинетику химического процесса (температуры, давления, отношения поступающих исходных веществ, объемной скорости, свойств и состояния катализатора, времени пребывания реагентов в аппарате и др.), выбрать оптимальные условия проведения процесса;
- ознакомиться с основными физико-химическими характеристиками сырья, вспомогательных материалов и продуктов, а также с требованиями стандартов или технических условий к их качеству;
- изучить технологическую схему процесса, обратив особое внимание на режим работы аппаратов, материальные расчеты которых предстоит выполнить;
- на основе всестороннего изучения действующего производства, технологической и конструкторской документации, литературных данных

решить (совместно с руководителем дипломного или курсового проекта), какие конкретные предложения по совершенствованию технологии и оборудования будут внесены в технологическую схему процесса и отражены в расчетах;

– составить схему материальных и энергетических потоков производства, стадии.

Это позволит осознанно выполнить материальный расчет, учесть все особенности работы отдельных аппаратов, избежать неточностей при составлении материальных балансов аппаратов, стадий, сводного материального баланса производства. Только на основе схемы материальных потоков и выполненного материального расчета можно проводить технологические расчеты, определить расходные коэффициенты, необходимые для калькуляции себестоимости получаемого продукта, оценить экономическую эффективность процесса, наметить пути его дальнейшего совершенствования. Данные материального баланса позволяют провести анализ влияния изменения основных технологических параметров на технико-экономические показатели процесса (в расчетно-исследовательских проектах).

Материальный баланс основан на стехиометрических законах: сохранения массы вещества, эквивалентов, кратных и простых объемных отношений, Авогадро. Материальный баланс составляют по уравнению целевой реакции, учитывая протекающие побочные реакции. Теоретический материальный баланс рассчитывается на основе стехиометрического уравнения целевой реакции, и для его составления достаточно знать молярные массы реагирующих веществ. Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, степень конверсии, селективность процесса, молярное (объемное, массовое) отношение реагентов, потери сырья и готового продукта на всех стадиях производства. Сравнение данных теоретического и практического материальных балансов (теоретических и практических расходных коэффициентов) позволяет выявить возможные пути усовершенствования данного процесса, его интенсификации.

Общий материальный баланс

Общий материальный баланс связан с определением расхода всех видов сырья в единицу времени: сутки, часы, сек. Общий или собственно материальный расчет состоит из следующих основных этапов:

а) Определение числа работы дней в году цеха.

Для периодических процессов:

$$Д = 365 - (Р + В),$$

где $Д$ - количество рабочих дней в году; $Р$ - количество дней в году, отведенных на капитальный и другие вида ремонта, предусмотренного графиком планово-предупредительного ремонта (ППР) цеха; $В$ - количество выходных и праздничных дней в году.

Для непрерывных процессов:

$$Д = 365 - Р.$$

В этом случае величина $Р$ включает в себя также и время, отводимое на остановку непрерывного производства для очистки аппарата, замены катализатора и т.п.

б) Определение суточной (часовой, секундной) производительности цеха без учета потерь:

$$П_c = \frac{N}{Д},$$

где $П_c^б$ – суточная производительность готового продукта без учета потерь, т/сут; N - производительность готового продукта, т/год.

в) Определение суточной (часовой, секундной) производительности цеха ($П$) с учетом потерь продукта по стадиям:

$$P_c^n = \frac{N}{1 - \frac{a}{100}}$$

где a – общий процент потерь продукта по всем стадиям процесса.

г) Определение общей величины потерь продукта по всем стадиям, кг/сут.

$$P = P_c^n - P_c$$

Потери в весовых единицах по отдельным стадиям будут выглядеть следующим образом: 1-я стадия – $P \cdot a_1$, кг/сут; 2-я стадия – $P \cdot a_2$, кг/сут и т.д. (где a_1, a_2 – процент потерь продукта на отдельных стадиях). Сумма этих величин должна быть точно равной величине P .

д) Определение суточного расхода каждого вида сырья с учетом потерь, исходя из рецептуры загрузки компонентов. При этом необходимо предварительно рассчитать рецептуру в процентах на содержание каждого компонента в реакционной смеси, принимая последнюю за 100%. Потери реакционной смеси на каждой технологической стадии в равной степени относятся к каждому из компонентов, если не имеет места отгон одного из продуктов, выделение в осадок и т.д.

е) Определение потерь исходного сырья до получения реакционной смеси при транспортировке, загрузке и т.д. На величину этих потерь необходимо увеличить расход каждого из компонентов.

ж) Расчет расходных коэффициентов на тонну готового продукта по каждому типу применяемого сырья и данные оформляют в виде таблицы.

Постадийный материальный баланс составляется в виде таблиц прихода и расхода продуктов на каждой стадии, исходя из результатов первой части материального расчета.

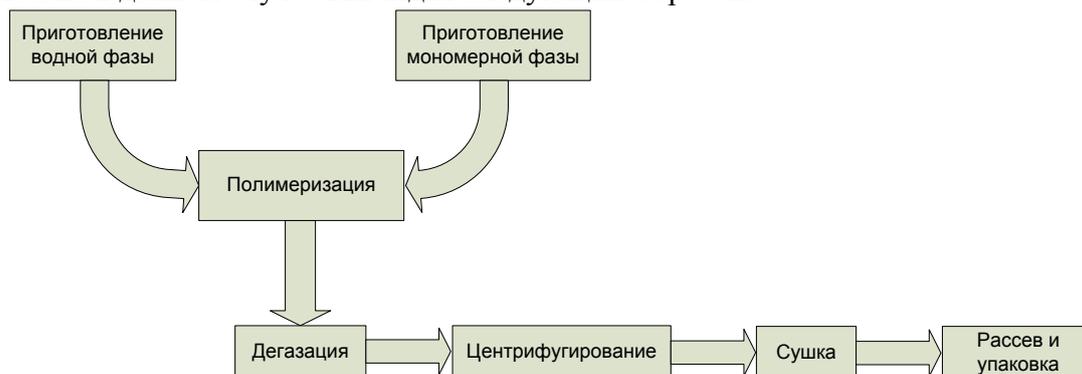
Мощность технологической аппаратуры в проектируемых производствах должна соответствовать проектному заданию и отражать конкретно те количественные оценки, которые предусмотрены материальными балансами соответствующих позиций. Определяющими позициями в технологической цепочке в этом смысле являются реакционные устройства, т.к. они обеспечивают химическую переработку сырья в целевой продукт. В этой связи определение размера зоны химического превращения (ОРЗ) является главной задачей при проектировании будущей конструкции.

Постадийный материальный баланс

Постадийный материальный баланс составляется в виде таблиц прихода и расхода продуктов на каждой стадии, исходя из результатов первой части материального расчета.

Постадийный материальный баланс рассмотрим на конкретном примере – *производстве суспензионного поливинилхлорида*.

Перед материальным расчетом необходимо составить диаграмму материальных потоков. Она в данном случае выглядит следующим образом:



Данный процесс включает в себя следующие стадии: приготовление и загрузка сырья, полимеризация, дегазация, промывка и центрифугирование, сушка, просеивание и упаковка.

Годовая производительность цеха $N = 4600$ т/год, процесс периодический. Число рабочих дней в году равно $D = 365 - 59 = 306$. Производительность в сутки без учета потерь составляет:

$$\Pi_c = \frac{N}{D} = \frac{4600}{306} = 15,033 \text{ т/сут или } 15032,68 \text{ кг/сут.}$$

Потери по стадиям равны:

- приготовление водной фазы $\alpha_1 - 0,2 \%$;
- приготовление мономерной фазы $\alpha_2 - 0,2 \%$;
- полимеризация $\alpha_3 - 0,2 \%$;
- дегазация $\alpha_4 - 0,2 \%$;
- промывка и центрифугирование $\alpha_5 - 0,3 \%$;
- сушка $\alpha_6 - 0,3 \%$;
- просеивание и упаковка $\alpha_7 - 0,2 \%$.

Степень превращения винилхлорида (ВХ) равна 0,8.

Тогда производительность в сутки с учетом потерь составляет величину, равную:

$$\Pi_c^{\Pi} = \frac{\Pi_c}{\left(1 - \frac{\alpha_3}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{\alpha_6}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{\alpha_7}{100}\right)}$$

$$\Pi_c^{\Pi} = \frac{15032,68}{\left(1 - \frac{0,2}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right)} = 15214,387 \text{ кг/сут.}$$

Производительность в сутки без учета потерь на абсолютно сухой полимер (влажность готового продукта $\phi - 0,5 \%$):

$$\Pi'_c = \Pi_c \cdot \left(1 - \frac{\phi}{100}\right)$$

$$\Pi'_c = 15032,68 \cdot \left(1 - \frac{0,5}{100}\right) = 14957,516 \text{ кг/сут.}$$

Производительность в сутки с учетом потерь на абсолютно сухой поливинилхлорид (ПВХ) составляет:

$$\Pi'_c^{\Pi} = \Pi_c^{\Pi} \cdot \left(1 - \frac{\phi}{100}\right)$$

$$\Pi'_c^{\Pi} = 15214,387 \cdot \left(1 - \frac{0,5}{100}\right) = 15138,315 \text{ кг/сут.}$$

Общие потери ПВХ составляют:

$$\Pi = \Pi'_c^{\Pi} - \Pi'_c = 15138,315 - 14957,516 = 180,799 \text{ кг/сут.}$$

Рецептура загрузки сырья на полимеризацию следующая:

- винилхлорид $y_1 - 100$ вес.ч.;
- вода умягченная $y_2 - 150$ вес.ч.
- инициатор $y_3 - 0,06$ вес.ч.;
- некаль $y_4 - 0,04$ вес.ч.;
- натрий фосфорнокислый $y_5 - 0,02$ вес.ч.;

Суточный расход винилхлорида с учетом всех потерь:

$$G_{\text{ВХ}}^2 = \frac{\Pi'_c^{\Pi}}{\left(\frac{y_{3i} f \cdot M_{\text{ДАк}}}{M_R} + x\right) \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2}{100}\right)}$$

$$G_{\text{ВХ}}^2 = \frac{15138,315}{\left(\frac{0,0006 \cdot 0,937 \cdot 164,211}{68,099} + 0,8\right) \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right)} = 18955,292 \text{ кг/сут},$$

где $f_{\text{И}}$ – эффективность инициирования 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (ДАК); $M_{\text{ДАК}}$ – молекулярная масса ДАК, кг/кмоль; M_{R} – молекулярная масса активного радикала, кг/кмоль; x – степень превращения винилхлорида.

Загрузка реактора по мономеру составит:

$$G_{\text{ВХ}}^3 = G_{\text{ВХ}}^2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2}{100}\right);$$

$$G_{\text{ВХ}}^3 = 18955,292 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 18917,381 \text{ кг/сут}$$

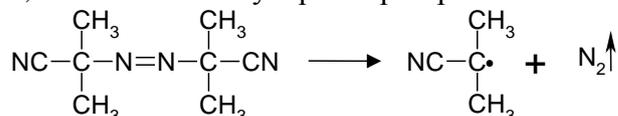
Загрузка реактора по инициатору:

$$G_{\text{ДАК}}^3 = G_{\text{ВХ}}^2 \cdot \frac{y_3}{100} = 18917,381 \cdot \frac{0,06}{100} = 11,350$$

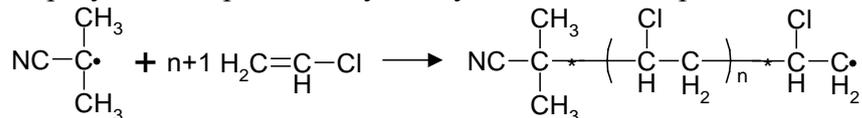
Суточный расход ДАК с учетом потерь составит:

$$G_{\text{ДАК}}^2 = \frac{G_{\text{ДАК}}^3}{\left(1 - \frac{\alpha_2}{100}\right)} = \frac{11,350}{\left(1 - \frac{0,2}{100}\right)} = 11,373 \text{ кг/сут}.$$

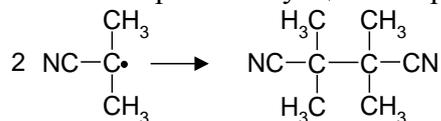
2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил разлагается при нагревании по схеме



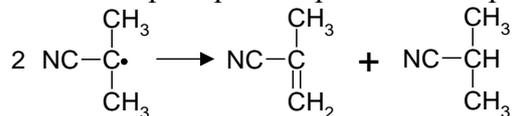
Образующиеся радикалы участвуют не только в реакции полимеризации



но и в побочных превращениях. Допускается участие радикалов в реакции рекомбинации с образованием тетраметилсукцинонитрила:



и в реакции диспропорционирования с образованием метакрилонитрила и изобутиронитрила:



Из взятого на реакцию количества инициатора:

- на образование концевых групп расходуется:

$$G_{\text{КГ}}^3 = \frac{\Pi_{\text{С}}^{\text{П}}}{\left(\frac{x \cdot M_{\text{ДАК}}}{y_{3\text{И}} f \cdot M_{\text{R}}} + 1\right)} = \frac{15138,315}{\left(\frac{0,8 \cdot 164,211}{0,0006 \cdot 0,937 \cdot 68,099} + 1\right)} = 4,411 \text{ кг/сут};$$

- остается непрореагировавшего ДАК:

$$G_{\text{ДАК}}^{3\text{Н}} = G_{\text{ДАК}}^2 \cdot (1 - f_{\text{И}}) \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{100}\right),$$

$$G_{\text{ДАК}}^{3\text{Н}} = 11,350 \cdot (1 - 0,937) \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 0,714$$

- образуется азота:

$$G_{N_2}^3 = \frac{G_{\text{ДАК}}^2}{M_{\text{ДАК}}} \cdot f \cdot M_2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{100}\right);$$

$$G_{N_2}^3 = \frac{11,350}{164,211} \cdot 0,937 \cdot 28,013 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 1,811 \text{ кг/сут.}$$

- образуется низкомолекулярных нитрилов:

$$G_{\text{НН}}^3 = G_{\text{ДАК}}^2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{100}\right) \cdot f_{\text{и}} - G_{N_2}^2 - G_{\text{КГ}}^2$$

$$G_{\text{НН}}^3 = 11,350 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) \cdot 0,963 - 1,811 \text{ кг/сут.} = 4,393$$

Загрузка реактора по стабилизатору суспензии (некалю):

$$G_{\text{Н}}^3 = G_{\text{ВХ}}^2 \cdot \frac{y_4}{100} = 18917,381 \cdot \frac{0,04}{100} = 7,567 \text{ кг/сут.}$$

Суточный расход некаля с учетом потерь составит:

$$G_{\text{Н}}^1 = \frac{G_{\text{Н}}^3}{\left(1 - \frac{\alpha_1}{100}\right)} = \frac{7,567}{\left(1 - \frac{0,2}{100}\right)} = 7,582 \text{ кг/сут.}$$

Загрузка реактора по регулятору рН (фосфорнокислый натрий Na_3PO_4):

$$G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^3 = G^2 \cdot \frac{y_5}{100} = 18917,381 \cdot \frac{0,02}{100} = 3,783 \text{ кг/сут.}$$

Суточный расход Na_3PO_4 составит:

$$G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^1 = \frac{G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^3}{\left(1 - \frac{\alpha_1}{100}\right)} = \frac{3,783}{\left(1 - \frac{0,2}{100}\right)} = 3,791 \text{ кг/сут.}$$

Загрузка реактора по умягченной воде:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^3 = G^2 \cdot \frac{y_2}{100} = 18917,381 \cdot \frac{150}{100} = 28376,071$$

Суточный расход умягченной воды на приготовление водной фазы составит:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^1 = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}^3}{\left(1 - \frac{\alpha_1}{100}\right)} = \frac{28376,071}{\left(1 - \frac{0,2}{100}\right)} = 28432,937 \text{ кг/сут.}$$

Таблица 1

Приготовление водной фазы

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. Вода	28432,937	99,960	1. Водная фаза, в т.ч.:	28387,422	99,800
2. Стабилизатор суспензии	7,582	0,027	Вода	28376,071	
3. Регулятор рН	3,791	0,013	Стабилизатор суспензии	7,567	
			Регулятор рН	3,783	
			2. Потери, в т.ч.:	56,889	0,200
			Вода	56,866	
			Стабилизатор суспензии	0,015	
			Регулятор рН	0,008	
Всего	28444,310	100,000	Всего	28444,310	100,000

Таблица 2

Приготовление мономерной фазы

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. Хлористый винил	18955,292	99,940	1. Мономерная фаза, в т.ч.:	18928,731	99,800
2. ДАК	11,373	0,060	Хлористый винил	18917,381	
	0,000	0,000	ДАК	11,350	
			2. Потери, в т.ч.:	37,933	0,200
			Хлористый винил	37,911	
			ДАК	0,023	
Всего	18966,665	100,000	Всего	18966,665	100,000

Количество образующегося ПВХ на стадии полимеризации найдем как:

$$G_{\text{ПВХ}} = G_{\text{ВХ}}^2 \cdot x + G_{\text{КТ}} = 18917,381 \cdot 0,8 + 4,411 = 15138,3 \text{ кг/сут.}$$

Останется непрореагировавшего мономера:

$$G_{\text{ВХ}}^3 = G_{\text{ВХ}}^2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{100} - x\right),$$

$$G_{\text{ВХ}}^3 = 18917,381 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100} - 0,8\right) = 3745,641$$

Потери ПВХ на стадии полимеризации составят:

$$G_{\text{ПВХ}}^{3\text{П}} = G_{\text{ПВХ}} \cdot \frac{\alpha_3}{100}, \quad G_{\text{ПВХ}}^{3\text{П}} = 15138,3 \cdot \frac{0,2}{100} = 30,277$$

Потери ВХ на стадии полимеризации составят:

$$G_{\text{ВХ}}^{3\text{П}} = G_{\text{ВХ}}^2 \cdot \frac{\alpha_3}{100} = 18917,381 \cdot \frac{0,2}{100} = 37,835$$

Потери воды на стадии полимеризации составят:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{3\text{П}} = G_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot \frac{\alpha_3}{100} = 28376,071 \cdot \frac{0,2}{100} = 56,752$$

Потери стабилизатора суспензии на стадии полимеризации составят:

$$G_{\text{H}}^{3\text{П}} = G_{\text{H}}^2 \cdot \frac{\alpha_3}{100} = 7,567 \cdot \frac{0,2}{100} = 0,015$$

Потери регулятора рН на стадии полимеризации составят:

$$G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^{3\text{П}} = G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^2 \cdot \frac{\alpha_3}{100} = 3,783 \cdot \frac{0,2}{100} = 0,008$$

Потери инициатора на стадии полимеризации составят:

$$G_{\text{ДАК}}^{3\text{П}} = G_{\text{ДАК}}^2 \cdot \frac{\alpha_3}{100} = 11,350 \cdot \frac{0,2}{100} = 0,023$$

Останется после полимеризации в составе суспензии:

- воды

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^3 = G_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{100}\right), \quad G_{\text{H}_2\text{O}}^3 = 28376,071 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 28319,319$$

- стабилизатора суспензии

$$G_{\text{H}}^3 = G_{\text{H}}^2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{100}\right); \quad G_{\text{H}}^3 = 7,567 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 7,552$$

- регулятора рН

$$G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^3 = G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{100}\right); \quad G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^3 = 3,783 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 3,776$$

- ПВХ

$$G_{\text{ПВХ}}^3 = G_{\text{ПВХ}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{100}\right); G_{\text{ПВХ}}^3 = 15138,315 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 15108,039$$

Таблица 3

Стадия полимеризации					
Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. Водная фаза, в т.ч.:	28387,422	60,000	1. Суспензия ПВХ, в т.ч.:	47191,244	99,736
Вода	28376,071		Вода	28319,319	
Стабилизатор суспензии	7,567		Стабилизатор суспензии	7,552	
Регулятор pH	3,783		Регулятор pH	3,776	
1. Мономерная фаза, в т.ч.:	18928,731	40,000	ПВХ	15108,039	
Хлористый винил	18917,381		Хлористый винил	3745,641	
ДАК	11,350		ДАК	0,714	
			Низкомолекулярные нитрилы	4,393	
			Азот	1,811	
			2. Потери, в т.ч.:	124,909	0,264
			Вода	56,752	
			Стабилизатор суспензии	0,015	
			Регулятор pH	0,008	
			ПВХ	30,277	
			Хлористый винил	37,835	
			ДАК	0,023	
Всего	47316,153	100,000	Всего	47316,153	100,000

На стадии дегазации отдувку мономера будем проводить комбинированным методом. Вначале будем использовать продувку суспензии инертным газом (азотом), а затем остатки мономера будем удалять вакуумированием до остаточного давления 40 кПа. Общая степень дегазации $\eta = 0,985$. Инертного газа на продувку берем в мольном отношении к мономеру 3 : 1. Тогда необходимо подать азота на продувку:

$$G_{\text{NBX}}^{4C} = G^3 \cdot \frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{BX}}} \cdot 3 = 3745,641 \cdot \frac{28,013}{62,499} \cdot 3 = 5036,615$$

Определим количество винилхлорида и азота, ушедших в газгольдер:

$$G_{\text{BX}}^{4Г} = G_{\text{BX}}^3 \cdot \eta \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) = 3745,641 \cdot 0,985 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 3682,078$$

или

$$g_{\text{BX}}^{4Г} = \frac{G_{\text{BX}}^{4Г}}{M_{\text{BX}}} = \frac{3682,078}{62,499} = 58,914 \text{ кмоль/сут};$$

$$G_{\text{N}_2}^{4Г} = G_{\text{N}_2}^3 \cdot \eta \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) + G_{\text{N}_2}^{4C} \cdot \eta \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right),$$

$$G_{\text{N}_2}^{4Г} = 1,811 \cdot 0,985 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) + 5036,615 \cdot 0,985 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 4952,924$$

$$\text{или } g_{\text{N}_2}^{4Г} = \frac{G_{\text{N}_2}^{4Г}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{4952,924}{28,013} = 176,806 \text{ кмоль/сут.}$$

Объемное содержание водяных паров в газах, направляемых в газгольдер при 50 °С

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\Gamma} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{50} \cdot 100\%}{P_{\text{O}}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{12580 \cdot 100\%}{40,0 \cdot 10^3} \cdot 0,963 = 30,3 \%,$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – мольная доля воды в суспензии, принимая что ПВХ практически не летуч;

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{50} = 12580$ Па – парциальное давление насыщенных паров воды при 50 °С.

Тогда количество паров воды, поступающих в газгольдер составит:

$$g_{\text{H}_2\text{O}}^{4\Gamma} = \frac{(g_{\text{ВХ}}^{4\Gamma} + g_{\text{N}_2}^{4\Gamma}) \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\Gamma}}{100\% - \omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\Gamma}} = \frac{(58,914 + 176,806) \cdot 30,3}{100 - 30,3} = 102,460 \text{ кмоль/сут},$$

или $G_{\text{H}_2\text{O}}^{4\Gamma} = g_{\text{H}_2\text{O}}^{4\Gamma} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 102,460 \cdot 18,015 = 1845,849$ кг/сут.

Потери ПВХ на стадии дегазации составят:

$$G_{\text{ПВХ}}^{4\text{П}} = G_{\text{ПВХ}}^3 \cdot \frac{\alpha_4}{100} = 15108,030 \cdot \frac{0,2}{100} = 30,216$$

Потери ВХ на стадии дегазации составят:

$$G_{\text{ВХ}}^{4\text{П}} = G_{\text{ВХ}}^3 \cdot \frac{\alpha_4}{100} = 3745,641 \cdot \frac{0,2}{100} = 7,491$$

Потери воды на стадии дегазации составят:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{4\text{П}} = G_{\text{H}_2\text{O}}^3 \cdot \frac{\alpha_4}{100} = 28319,319 \cdot \frac{0,2}{100} = 56,639$$

Потери стабилизатора суспензии на стадии дегазации составят:

$$G_{\text{Н}}^{4\text{П}} = G_{\text{Н}}^3 \cdot \frac{\alpha_4}{100} = 7,552 \cdot \frac{0,2}{100} = 0,015$$

Потери регулятора рН на стадии дегазации составят:

$$G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^{4\text{П}} = G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^3 \cdot \frac{\alpha_4}{100} = 3,776 \cdot \frac{0,2}{100} = 0,008$$

Потери инициатора на стадии дегазации составят:

$$G_{\text{ДАК}}^{4\text{П}} = G_{\text{ДАК}}^3 \cdot \frac{\alpha_4}{100} = 0,714 \cdot \frac{0,2}{100} = 0,001$$

Потери азота на стадии дегазации составят:

$$G_{\text{N}_2}^{4\text{П}} = G_{\text{N}_2}^3 \cdot \frac{\alpha_4}{100} + G_{\text{N}_2}^{4\text{С}} \cdot \frac{\alpha_4}{100} = 1,811 \cdot \frac{0,2}{100} + 5036,615 \cdot \frac{0,2}{100} = 10,077$$

Потери низкомолекулярных нитрилов на стадии дегазации составят:

$$G_{\text{НН}}^{4\text{П}} = G_{\text{НН}}^3 \cdot \frac{\alpha_4}{100} = 4,393 \cdot \frac{0,2}{100} = 0,009$$

Определим количество оставшейся воды, винилхлорида и азота после дегазации:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{4\Gamma} = G_{\text{H}_2\text{O}}^3 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) - G_{\text{H}_2\text{O}}^{4\text{П}},$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^4 = 28319,319 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) - 1845,849 = 26416,831$$

$$G_{\text{ВХ}}^4 = G_{\text{ВХ}}^3 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right),$$

$$G_{\text{ВХ}}^4 = 3745,641 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 3698,572$$

$$G_{\text{N}_2}^{4\text{С}} = \left(G_{\text{N}_2}^3 + G_{\text{N}_2}^4\right) \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) - G_{\text{N}_2}^{4\text{П}},$$

$$G_{N_2}^4 = (1,811 + 5036,615) \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) - 4952,924 = 75,425$$

Останется в суспензии после дегазации:

- ПВХ $G_{\text{ПВХ}}^4 = G_{\text{ПВХ}}^3 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) = 15108,039 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 15077,823$

- Стабилизатора суспензии: $G_{\text{Н}}^4 = G_{\text{Н}}^3 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) = 7,552 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 7,537$

- регулятора pH $G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^4 = G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^3 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) = 3,776 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 3,768$

- ДАК $G_{\text{ДАК}}^4 = G_{\text{ДАК}}^3 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) = 0,714 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 0,712$

- низкомолекулярных нитрилов

$$G_{\text{НН}}^4 = G_{\text{НН}}^3 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_4}{100}\right) = 4,393 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 4,384$$

Таблица 4.

Дегазация

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. Суспензия ПВХ, в т.ч.:	47191,244	90,356	1. Суспензия ПВХ, в т.ч.:	41642,553	79,732
Вода	28319,319		Вода	26416,831	
Стабилизатор суспензии	7,552		Стабилизатор суспензии	7,537	
Регулятор pH	3,776		Регулятор pH	3,768	
ПВХ	15108,039		ПВХ	15077,823	
Хлористый винил	3745,641		Хлористый винил	56,072	
ДАК	0,714		ДАК	0,712	
Низкомолекулярные нитрилы	4,393		Низкомолекулярные нитрилы	4,384	
Азот	1,811		Азот	75,425	
2. Азот	5036,615	9,644	2. Газы в газгольдер, в т.ч.:	10480,851	20,068
			Хлористый винил	3682,078	
			Азот	4952,924	
			Пары воды	1845,849	
			3. Потери, в т.ч.:	104,456	0,200
			Вода	56,639	
			Стабилизатор суспензии	0,015	
			Регулятор pH	0,008	
			ПВХ	30,216	
			Хлористый винил	7,491	
			ДАК	0,001	
			Низкомолекулярные нитрилы	0,009	
			Азот	10,077	
Всего	52227,859	100,000	Всего	52227,859	100,000

После центрифугирования влажность ПВХ составляет $\omega_{\text{Н}} = 30\%$. Для уменьшения содержания примесей в готовом продукте его промывают водой с температурой не выше 90°C в мольном отношении к мономеру 1,48 : 1.

Тогда необходимое количество воды на промывку составит:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{5C} = G^4 \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{ПВХ}}} \cdot 1,48;$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{5C} = 15077,823 \cdot \frac{18,015}{62,499} \cdot 1,48 = 6432,329$$

Потери ПВХ на стадии центрифугирования составят:

$$G_{\text{ПВХ}}^{5П} = G_{\text{ПВХ}}^4 \cdot \frac{\alpha_5}{100};$$

$$G_{\text{ПВХ}}^{5П} = 15077,823 \cdot \frac{0,3}{100} = 45,233 \text{ кг/сут.}$$

Потери ВХ на стадии центрифугирования составят:

$$G_{\text{ВХ}}^{5П} = G_{\text{ВХ}}^4 \cdot \frac{\alpha_5}{100} = 56,072 \cdot \frac{0,3}{100} = 0,168$$

Потери воды на стадии центрифугирования составят:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{5П} = (G_{\text{H}_2\text{O}}^4 + G_{\text{H}_2\text{O}}^{5C}) \cdot \frac{\alpha_5}{100};$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{5П} = (26416,831 + 6432,329) \cdot \frac{0,3}{100} = 98,547$$

Потери стабилизатора суспензии на стадии центрифугирования составят:

$$G_{\text{H}}^{5П} = G_{\text{H}}^4 \cdot \frac{\alpha_5}{100}; G_{\text{H}}^{5П} = 7,537 \cdot \frac{0,3}{100} = 0,023$$

Потери регулятора рН на стадии центрифугирования составят:

$$G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^{5П} = G_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^4 \cdot \frac{\alpha_5}{100} = 3,768 \cdot \frac{0,3}{100} = 0,011$$

Потери инициатора на стадии центрифугирования составят:

$$G_{\text{ДАК}}^{5П} = G_{\text{ДАК}}^4 \cdot \frac{\alpha_5}{100}; G_{\text{ДАК}}^{5П} = 0,712 \cdot \frac{0,3}{100} = 0,002$$

Потери низкомолекулярных нитрилов на стадии центрифугирования составят:

$$G_{\text{НН}}^{5П} = G_{\text{НН}}^4 \cdot \frac{\alpha_5}{100}; G_{\text{НН}}^{5П} = 4,384 \cdot \frac{0,3}{100} = 0,013$$

Потери азота на стадии центрифугирования составят:

$$G_{\text{N}_2}^{5П} = G_{\text{N}_2}^4 \cdot \frac{\alpha_5}{100}; G_{\text{N}_2}^{5П} = 76,425 \cdot \frac{0,3}{100} = 0,226$$

Останется в суспензии:

- ПВХ

$$G_{\text{ПВХ}}^5 = G_{\text{ПВХ}}^4 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right); G_{\text{ПВХ}}^5 = 15077,823 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) = 15032,589$$

- ВОДЫ

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^5 = \frac{G_{\text{ПВХ}}^4 \cdot \frac{\varphi_{\text{Ц}}}{100}}{1 - \frac{\varphi_{\text{Ц}}}{100}}; G_{\text{H}_2\text{O}}^5 = \frac{15032,589 \cdot \frac{30}{100}}{1 - \frac{30}{100}} = 6442,609$$

Уйдет с маточником:

- ВОДЫ

$$G_{H_2O}^{5M} = (G_{H_2O}^4 + G_{H_2O}^{4C}) \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right) - G_{H_2O}^5,$$

$$G_{H_2O}^{5M} = (26416,831 + 6432,329) \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) - 6442,609 = 26308,005 \text{ сут.}$$

- хлористого винила

$$G_{BX}^{5M} = G_{BX}^4 \cdot \frac{G_{H_2O}^{5M}}{G_{H_2O}^4} = 56,072 \cdot \frac{26308,005}{26416,831} = 55,842 \text{ кг/сут.}$$

- стабилизатора суспензии

$$G_H^{5M} = G_H^4 \cdot \frac{G_{H_2O}^{5M}}{G_{H_2O}^4} = 7,537 \cdot \frac{26308,005}{26416,831} = 7,506 \text{ кг/сут.}$$

- регулятора pH

$$G_{Na_3PO_4}^{5M} = G_{Na_3PO_4}^4 \cdot \frac{G_{H_2O}^{5M}}{G_{H_2O}^4} = 3,768 \cdot \frac{26308,005}{26416,831} = 3,753 \text{ кг/сут.}$$

- инициатора

$$G_{ДАК}^{5M} = G_{ДАК}^4 \cdot \frac{G_{H_2O}^{5M}}{G_{H_2O}^4} = 0,712 \cdot \frac{26308,005}{26416,831} = 0,709 \text{ кг/сут.}$$

- низкомолекулярных нитрилов

$$G_{НН}^{5M} = G_{НН}^4 \cdot \frac{G_{H_2O}^{5M}}{G_{H_2O}^4} = 4,384 \cdot \frac{26308,005}{26416,831} = 4,366 \text{ кг/сут.}$$

- азота

$$G_{N_2}^{5M} = G_{N_2}^4 \cdot \frac{G_{H_2O}^{5M}}{G_{H_2O}^4} = 75,425 \cdot \frac{26308,005}{26416,831} = 75,115 \text{ кг/сут.}$$

Останется в суспензии:

- мономера

$$G_{BX}^{5M} = G_{BX}^4 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right) - G_{BX}^5 = 56,072 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) - 55,842 = 0,062$$

- стабилизатора суспензии

$$G_H^{5M} = G_H^4 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right) - G_H^5 = 7,537 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) - 7,506 = 0,008$$

- регулятора pH

$$G_{Na_3PO_4}^{5M} = G_{Na_3PO_4}^4 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right) - G_{Na_3PO_4}^5;$$

$$G_{Na_3PO_4}^5 = 3,768 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) - 3,753 = 0,004$$

- инициатора

$$G_{ДАК}^{5M} = G_{ДАК}^4 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right) - G_{ДАК}^5 = 0,712 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) - 0,709 = 0,001$$

- низкомолекулярных нитрилов

$$G_{\text{HH}}^5 \text{ M} = G_{\text{HH}}^4 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right) - G_{\text{HH}}^5 = 4,384 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) - 4,366 = 0,005$$

- азота

$$G_{\text{N}_2}^5 \text{ M} = G_{\text{N}_2}^4 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_5}{100}\right) - G_{\text{N}_2}^5 = 75,425 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) - 75,115 = 0,084$$

Таблица 5.

Промывка и центрифугирование

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. Суспензия ПВХ, в т.ч.:	41642,553	86,620	1. Влажный ПВХ, в т.ч.:	21475,362	44,671
Вода	26416,831		Вода	6442,609	
Стабилизатор суспензии	7,537		Стабилизатор суспензии	0,008	
Регулятор рН	3,768		Регулятор рН	0,004	
ПВХ	15077,823		ПВХ	15032,589	
Хлористый винил	56,072		Хлористый винил	0,062	
ДАК	0,712		ДАК	0,001	
Низкомолекулярные нитрилы	4,384		Низкомолекулярные нитрилы	0,005	
Азот	75,425		Азот	0,084	
2. Вода на промывку	6432,329	13,380	2. Маточник, в т.ч.:	26455,295	55,029
			Вода	26308,005	
			Стабилизатор суспензии	7,506	
			Регулятор рН	3,753	
			Хлористый винил	55,842	
			ДАК	0,709	
			Низкомолекулярные нитрилы	4,366	
			Азот	75,115	
			3. Потери, в т.ч.:	144,225	0,300
			Вода	98,547	
			Стабилизатор суспензии	0,023	
			Регулятор рН	0,011	
			ПВХ	45,233	
			Хлористый винил	0,168	
			ДАК	0,002	
			Низкомолекулярные нитрилы	0,013	
			Азот	0,226	
Всего	48074,882	100,000	Всего	48074,882	100,000

Сушку проводим в сушилке кипящего слоя воздухом с начальной температурой $t_0 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$, относительной влажностью $\varphi_0 = 0,7$ и влагосодержанием $x_0 = 0,0095 \text{ кг/кг}$ сухого воздуха, который подогревается в калорифере до $130 \text{ }^\circ\text{C}$ и имеет температуру на выходе из сушилки $t_2 = 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Остаточная влажность ПВХ после сушки составляет $\omega_k = 0,5 \%$. Тогда количество влаги, удаляемой из суспензии ПВХ составит:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{6W} = G_C^5 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_6}{100}\right) \cdot \frac{\omega_H - \omega_k}{100 - \omega_k},$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{6W} = 21475,364 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) \cdot \frac{30,0 - 0,5}{100 - 0,5} = 6347,966$$

Начальная энтальпия свежего воздуха $I_0 = 42,3 \text{ кДж/кг}$ сухого воздуха. При нагревании воздуха в калорифере до температуры $t_1 = 95 \text{ }^\circ\text{C}$ его энтальпия увеличивается до $I_1 = 146,7 \text{ кДж/кг}$ сухого воздуха. Для определения параметров отработанного воздуха на диаграмме $I - x$ построим рабочую линию при адиабатическом процессе сушки, т. е. при $I_1 = I_2$

(рис. 2). Тогда при температуре на выходе $t_2 = 45^\circ\text{C}$ отработанный воздух будет иметь параметры $\varphi_2 = 0,6$ и $x_2 = 0,039$ кг/кг сухого воздуха. Расход сухого воздуха в сушилке на испарение влаги составит:

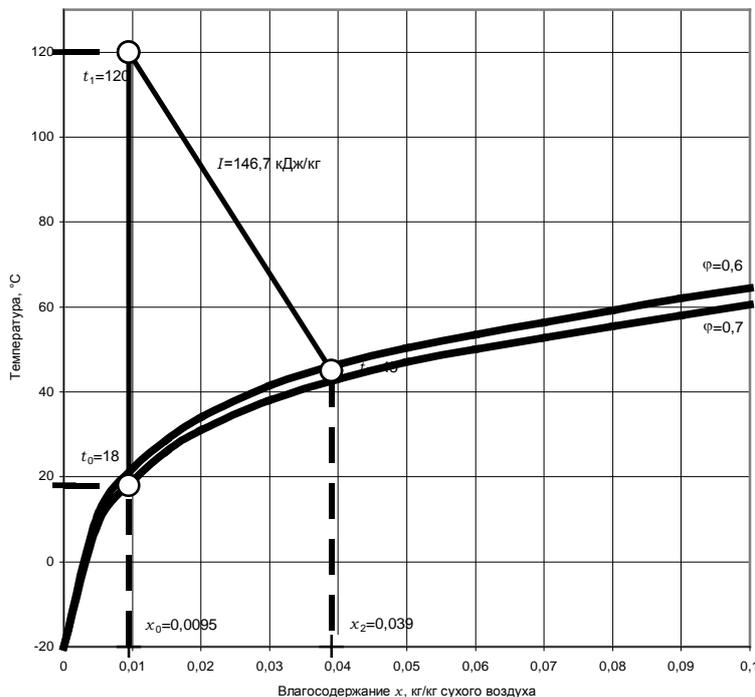


Рис. 2. Рабочий цикл сушилки кипящего слоя

$$G_B^{6L} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}^{6W}}{x_2 - x_0} = \frac{6442,609}{0,039 - 0,0095} = 215185,29 \text{ кг/сут.}$$

В процессе сушки азот и остатки хлористого винила полностью удаляются из суспензии. Также происходит удаление летучих продуктов разложения инициатора, стабилизатора суспензии и т.д.

Останется ПВХ:

$$G_{\text{ПВХ}}^6 = G_{\text{ПВХ}}^5 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_6}{100}\right) = 15032,589 \cdot \left(1 - \frac{0,3}{100}\right) = 14987,491 \text{ кг/сут.}$$

После сушки конечный продукт содержит воды:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^6 = G^6 \cdot \frac{\omega_k}{100 - \omega_k} = 14987,491 \cdot \frac{0,5}{100 - 0,5} = 75,315 \text{ кг/сут.}$$

Потери ПВХ на стадии сушки составят:

$$G_{\text{ПВХ}}^{6\Pi} = G_{\text{ПВХ}}^5 \cdot \frac{\alpha_6}{100} = 15032,589 \cdot \frac{0,3}{100} = 45,098 \text{ кг/сут.}$$

Потери воды на стадии сушки составят:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{6\Pi} = G_{\text{H}_2\text{O}}^5 \cdot \frac{\alpha_6}{100} = 6442,609 \cdot \frac{0,3}{100} = 19,328 \text{ кг/сут.}$$

Потери воздуха на стадии сушки составят:

$$G_B^{6\Pi} = G_B^{6L} \cdot \frac{\alpha_6}{100} = 215185,287 \cdot \frac{0,3}{100} = 645,556 \text{ кг/сут.}$$

Таблица 6.

Сушка

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. Влажный ПВХ, в т.ч.	21475,362	9,074	1. ПВХ, в т.ч.	15062,806	6,365
Вода	6442,609		Вода	75,315	0,500
Стабилизатор суспензии	0,008		ПВХ	14987,491	99,500
Регулятор pH	0,004		2. Отработанный воздух, в т.ч.	220887,843	93,335
ПВХ	15032,589		Воздух	214539,731	
Хлористый винил	0,062		Хлористый винил	0,062	
ДАК	0,001		Азот	0,084	
Низкомолекулярные нитрилы	0,005		Вода	6347,966	
Азот	0,084		2. Потери, в т.ч.	710,000	0,300
2. Воздух	215185,287	90,926	Вода	19,328	
			Стабилизатор суспензии	0,008	
			Регулятор pH	0,004	
			ПВХ	45,098	
			Хлористый винил	0,0002	
			ДАК	0,001	
			Низкомолекулярные нитрилы	0,005	
			Азот	0,0003	
			Воздух	645,556	
Всего	236660,649	100,000	Всего	236660,649	100,000

На последней стадии происходит просев готового ПВХ и упаковка его в мешкотару и контейнеры. При этом потери ПВХ составят:

$$G_{\text{ПВХ}}^{\text{П}} = G_{\text{ПВХ}}^6 \cdot \frac{\alpha_7}{100} = 14987,491 \cdot \frac{0,2}{100} = 29,975 \text{ кг/сут.}$$

Потери воды на стадии рассева и упаковки составят:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{П}} = G_{\text{H}_2\text{O}}^6 \cdot \frac{\alpha_7}{100} = 75,314 \cdot \frac{0,2}{100} = 0,151 \text{ кг/сут.}$$

Готовый продукт содержит:

- ПВХ

$$G_{\text{ПВХ}}^7 = G_{\text{ПВХ}}^6 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_7}{100}\right) = 14987,491 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 14957,516 \text{ кг/сут.}$$

- воды

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^7 = G_{\text{H}_2\text{O}}^6 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_7}{100}\right) = 75,314 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{100}\right) = 75,163 \text{ кг/сут.}$$

Таблица 7.

Просеивание и упаковка

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. ПВХ, в т.ч.:	15062,805	100,000	1. Товарный ПВХ, в т.ч.:	15032,680	99,800
Вода	75,315		Вода	75,163	
ПВХ	14987,491		ПВХ	14957,516	
			2. Потери, в т.ч.:	30,126	0,200
			Вода	0,151	
			ПВХ	29,975	
Всего	15062,806	100,000	Всего	15062,806	100,000

Таблица 8.

Расходные коэффициенты сырья на 1 т. готового продукта

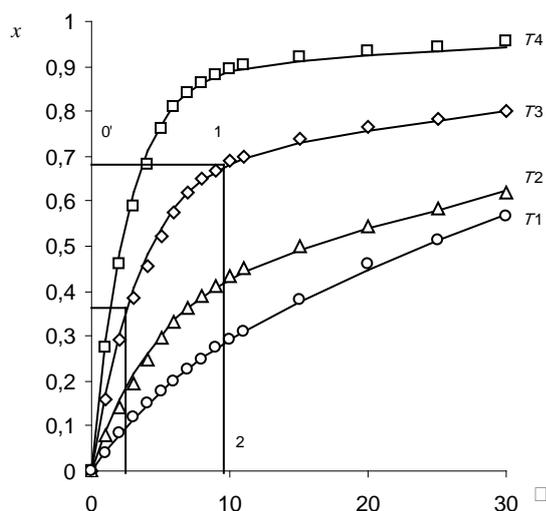
Наименование сырья	Расход в кг/сут	Расходный коэффициент, кг/т готового продукта	Расходный коэффициент, кг/100 кг мономера
Винилхлорид	18955,292	1260,939	–
Инициатор ДАК	11,373	0,757	0,06
Некаль	7,582	0,504	0,04
Фосфорнокислый натрий	3,791	0,252	0,02
Умягченная вода	28432,937	1891,408	150,00

Расчет ОРЗ

Наиболее простое выражение, позволяющее определить ОРЗ, представляется зависимостью

$$V = U \cdot \tau, \quad (35)$$

где U – объемный расход, м³/с; τ – время контакта, с; V – ОРЗ, м³.

Рис. 3. Зависимость $x = f(T, \tau)$

Эта зависимость применима к любым проточным реакторам, но требует информации по τ , которое является нелинейной функцией степени превращения, давления, температуры, концентраций и конкретного типа реакции. Обычно эту информацию для идеального представления получают из публикаций (отчетов) по исследуемой реакции, используемой в проекте. Зачастую это бывает график, подобный представленному на рис. 3.

Для идеализированных реакторов трубчатого или кубового (РПД) типов определение τ производится прямым отсчетом по заданному значению x . Для примера, это может соответствовать построению линии 0'-1 при температуре T и измеренного в арифметическом масштабе

отрезка 0-2. Далее определение ОРЗ производится по (35).

Для реакторов с мешалками непрерывного действия (кубового типа) в зависимость (35) необходимо добавлять корректирующий множитель K , т.к. время контакта будет больше, чем определенное для РИВ:

$$V = U \cdot \tau \cdot K$$

при тех же показателях по x , что и для реактора вытеснения. Новое время контакта

$$\tau = \tau \cdot K \quad (36)$$

рекомендуется определять следующим образом.

Допустим, имеем график зависимости $x = f(\tau)$ в следующем представлении (рис. 4). Требуется определить по этому графику время контакта для реактора с мешалкой непрерывного действия при конверсии $x=0,43$ (точка B).

потребуется 100 %-го ЭГ $G_{ТФК} = 1,5 \cdot \frac{62}{166} = 0,56$ т. На процесс поликонденсации потребуется

ЭГ всего $G_{ЭГ} = 0,56 \cdot 0,89 = 0,5$ т, из них на реакцию $G_{ЭГ}^P = \frac{0,5}{1,5} = 0,333$ т. Останется

непрореагировавшего ЭГ $G_{ЭГ}^B = 0,5 - 0,333 = 0,167$ т. Избыточные 0,167 т ЭГ после регенерации возвращается в процесс.

При образовании элементарных звеньев ПЭТФ выделяется 2 моля H_2O , следовательно, на 1,03 т ПЭТФ образуется $G_B = 1,03 \cdot 2 \cdot \frac{18}{192} = 193$ т H_2O .

Ответ:

Материальный баланс получения ПТЭФ, т

Приход		Расход	
ТФК	0,89	ПЭТФ	1,03
ЭГ, свежий	0,333	ЭГ на регенерацию	0,167
ЭГ, возвратный	0,167	Вода	0,193
Всего	1,39	Всего	1,39

Материальный баланс в т на 1 т синтетического волокна

Приход		Расход	
Влажный ПЭТФ, в т.ч.:	1,035	Синтетическое волокно	1,0
ПТЭФ	1,03	Потери ПТЭФ	0,045
влага	0,005		
Замасливатель	0,005		
Диоксид титана	0,005		
Всего	1,045	Всего	1,045

Пример 2

В РПД протекает жидкофазная реакция первого порядка без изменения плотности реагирующих веществ. До $\tau_1 = 120$ с в целевой продукт превращается 20 % исходного вещества. Определить степень превращения при $\tau_2 = 360$ с в РИВНД и в РИСНД.

Решение

Для РПД и РИВНД

$$\tau = \frac{V_P}{V_O} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k \cdot C_{A_0} (1 - x_A)} = -\frac{\ln(1 - x_A)}{k},$$

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\ln(1 - x_{A_1})}{\ln(1 - x_{A_2})},$$

$$x_{A_2} = 1 - (1 - x_{A_1})^{\frac{\tau_2}{\tau_1}} = 1 - (1 - 0,20)^{\frac{360}{120}} = 0,488.$$

Для РИСНД:

$$\tau \text{ в } \frac{x_A \cdot C_{A_0}}{-r_A} = \frac{x_A}{k \cdot (1 - x_A)} \quad \frac{\tau_2}{\tau_1} = -\frac{x_{A_2}}{(1 - x_{A_2}) \cdot \ln(1 - x_{A_1})};$$

при $\tau_1 = 120$ с $x_{A_1} = 0,2$;

$$\text{при } \tau_2=360 \text{ с } x_{A_2} = \frac{\tau_2}{\tau_2 - \frac{\tau_1}{\ln(1-x_{A_1})}} = \frac{360}{360 - \frac{120}{\ln(1-0,2)}} = 0,402.$$

Ответ: $x_{A_2}=0,488$ (РИВНД) и $x_{A_2}=0,402$ (РИСНД).

Пример 3

Жидкофазная необратимая реакция первого порядка протекает с изменением плотности реакционной смеси в реакторе периодического действия. При степени превращения $x_A = 0$, плотность $\rho = 800 \text{ кг/м}^3$; а при $x_A = 1$, $\rho = 1040 \text{ кг/м}^3$. Известно, что за время $\tau = 130 \text{ с}$ объем реакционной смеси уменьшится на 12% от первоначальной величины. Определить степень превращения, которая будет достигнута в РИСНД и РИВНД объемом $V = 0,1 \text{ м}^3$ каждый, при скорости подачи $U = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$.

Решение

Характеристическое уравнение РПД будет иметь вид:

$$-\ln\left(1 + \frac{\Delta V}{\delta \cdot V}\right) = k \cdot \tau, \quad (37)$$

где степень изменения плотности системы δ :

$$\delta = \frac{\rho_{x=0} - \rho_{x=1}}{\rho_{x=1}} = \frac{800 - 1040}{1040} = -0,231.$$

Из уравнения (37) определяем k :

$$k = -\frac{1}{\tau} \cdot \ln\left(1 + \frac{\Delta V}{\delta \cdot V}\right) = -\frac{1}{130} \cdot \ln\left(1 + \frac{0,012}{0,231 \cdot 0,1}\right) = 5,638 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Находим x_A для РИСНД по характеристическому уравнению и уравнению скорости реакции:

$$\tau_{\text{РИСНД}} = \frac{V}{U} = \frac{C_{A_0} \cdot x_A}{r_A} = \frac{x_A \cdot (1 + \delta \cdot x_A)}{k \cdot (1 - x_A)} \text{ и } r_A = k \cdot C_A = k \cdot C_{A_0} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \delta \cdot x_A}.$$

После несложных преобразований получаем квадратное уравнение

$$\delta \cdot x_A^2 + \left(1 + \frac{V \cdot k}{U}\right) \cdot x_A - \frac{V \cdot k}{U} = 0,$$

один из корней которого и является искомым решением.

Время в РИВНД

$$\tau_{\text{РИСНД}} = \frac{V}{U} = C_{A_0} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = \frac{1}{k} \cdot \int_0^{x_A} \frac{1 + \delta \cdot x_A}{1 - x_A} \cdot dx_A.$$

После интегрирования получаем

$$k \cdot \frac{V}{U} = (1 + \delta) \cdot \ln \frac{1}{1 - x_A} - \delta \cdot x_A,$$

откуда находим x_A используя например метод последовательных приближений:

program Conversion;

const k = 5.638e-3; V = 0.1; Vo = 5e-3; ron = 800;

rok = 1040; epsilon = 1e-7; dx = 1e-7;

var x, RIVND, RISND, sigma, delta : real;

begin

sigma := k*V/Vo;

delta := (ron-rok)/rok;

repeat

x := x+dx;

```

RISND := x*(1+ delta *x)/(1-x);
until abs(RISND-sigma) <= epsilon;
writeln (x:5:3,' ', RISND);
repeat
    x:=x+dx;
    RIVND:=(1+delta)*(-ln(1-x))-delta *x;
until abs(RIVND-sigma)<=epsilon;
writeln (x:5:3,' ', RIVND);
end.

```

Ответ: $x_A = 0,103$ (РИСНД), $x_A = 0,108$ (РИВНД).

Пример 4

Производительность трубчатого реактора полимеризации этилена при 170 МПа равна 6000 кг/ч полиэтилена. Реактор имеет диаметр 60 мм и длину 1000 м. Определить объемную скорость подачи этилена (при указанном давлении и средней температуре газа 190 °С), если степень конверсии этилена равна 12,5 %.

Решение

Массовый расход этилена

$$G = \frac{G_p}{x_p} = \frac{6000}{0,125} = 48000 \text{ кг/ч.}$$

Объемный расход этилена при указанном давлении и температуре:

$$V_o = \frac{G \cdot V_M \cdot P_o \cdot T}{M \cdot T_o \cdot P} = \frac{48000 \cdot 22,4 \cdot 0,1013 \cdot (190 + 273)}{28 \cdot 273 \cdot 170} = 38,8 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Объем реактора:

$$V_p = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot L = \frac{3,14 \cdot 0,06^2}{4} \cdot 1000 = 2,83 \text{ м}^3.$$

Объемная скорость подачи этилена:

$$U = \frac{V_o}{V_p} = \frac{38,8}{2,83} = 13,7 \text{ ч}^{-1}.$$

Пример 5

Составить материальный баланс трубчатого конвертора метана для конверсии природного газа по следующим данным:

- годовая производительность агрегата по метанолу-ректификату $M = 750000$ т;
- годовой фонд рабочего времени $Z = 7200$ ч;
- расход природного газа 947 м³ на 1 т метанола-ректификата;
- давление процесса конверсии 2,0 МПа;
- температура на выходе из зоны катализа 860°С;
- объемное отношение водяной пар: природный газ 2,83:1;
- степень конверсии метана (уточняется расчетом) 0,83;
- состав природного газа (ϕ_i , %): CH_4 –97,9; C_2H_6 –0,6; C_3H_8 –0,2; C_4H_{10} –0,1; N_2 –0,8; CO_2 –0,4.

Последовательность расчета:

1. рассчитывают объемный расход компонентов парогазовой смеси на входе в трубчатую печь (основной аппарат стадии);
2. определяют изменение состава газа после конверсии гомологов метана;
3. рассчитывают состав газа после прохождения реакций конверсии метана и оксида углерода.

Часовая производительность агрегата по метанолу-ректификату:

$$g = \frac{M}{Z} = \frac{750000}{7200} = 104,167 \text{ т/ч.}$$

Расходуется природного газа:

$$V_{\text{пр}} = g \cdot 947 = 104,167 \cdot 947 = 98750 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Рассчитывают состав природного газа и заносят его в табл.9.

Таблица 9.

Состав исходного природного газа.		
Компонент	Содержание, %	Расход, м ³ /ч
CH ₄	97,9	96676,25
C ₂ H ₆	0,6	592,5
C ₃ H ₈	0,2	197,5
C ₄ H ₁₀	0,1	98,75
N ₂	0,8	790
CO ₂	0,4	395
Всего	100	98750

Реакции

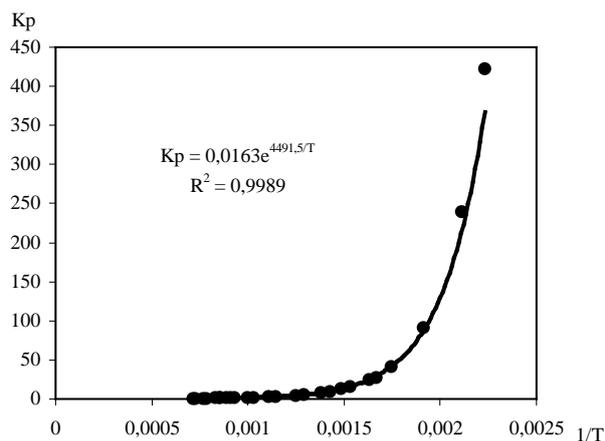
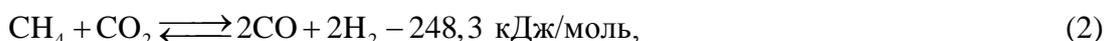


Рис 5. Зависимость константы равновесия реакции (4) от температуры

Соотношение CO : CO₂ в конвертированном газе можно принять отвечающим равновесию реакции (4) при температуре газа на выходе из конвертора, т. е. при 860 °С давлением 2 МПа, поскольку:

- равновесие этой реакции достигается быстрее, чем других (1) – (4);
- равновесие других реакций при этой температуре в значительно большей степени сдвинуто в сторону продуктов реакции.

Значение константы равновесия этой реакции при 860 °С равно 0,8583 (см. рис. 5).

Решение

Конверсия метана природного газа – метод производства водорода и азотоводородной смеси при синтезе аммиака, а также метод получения синтез-газа для производства метанола. Это взаимодействие метана природного газа с водяным паром, CO₂ и кислородом [реакции (1) – (4)] осуществляют чаще всего каталитически, в трубчатых или шахтных конверторах. Реакции (1) и (2) эндотермичны и процесс конверсии метана в целом происходит с поглощением теплоты. Необходимая теплота подводится в конвертор путем сжигания части природного газа до CO₂ и H₂O, а также по реакции (3) и (4),

идущим с выделением тепла. Одновременно с метаном конвертируются до CO и H₂ также высшие углеводороды, содержащиеся в природном газе: C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀.

Обозначим содержание компонентов в конвертированном газе (в м³) – V_{CO₂}, V_{CO}, V_{H₂O} и V_{H₂};

Определим объем непрореагировавших углеводородов в конвертированном газе (в пересчете на CH₄):

$$V_{CH_4}^H = (1-x) \cdot 98750 \cdot \sum n \cdot \frac{\%_{C_nH_m}}{100} = (1-0,83) \cdot 98750 \cdot (0,979 + 2 \cdot 0,006 + 3 \cdot 0,002 + 4 \cdot 0,001) = 16804,29 \text{ м}^3.$$

Для определения состава конвертированного газа составим уравнения материального баланса по содержанию каждого из элементов в природном и конвертированном газе.

1. Баланс по углероду

$$V_{C_nH_m} + V_{CO_2}^{исх} = V_{CO_2} + V_{CO} + V_{CH_4}^H;$$

$$98750 \cdot 0,01 \cdot (97,9 + 2 \cdot 0,6 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,1 + 0,4) = V_{CO_2} + V_{CO} + 16804,29,$$

откуда:

$$V_{CO_2} = 82439,46 - V_{CO}. \quad (37)$$

2. Баланс по кислороду (с учетом того, что в исходной ПГС содержится

$$V_{H_2O}^{исх} = 98750 \cdot 2,83 = 279462,50 \text{ м}^3 \text{ водяного пара})$$

$$0,5 \cdot V_{H_2O}^{исх} + V_{CO_2}^{исх} = V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O}$$

Откуда

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = V_{CO_2}^{исх} + V_{H_2O}^{исх},$$

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = 98750 \cdot 0,01 \cdot 0,4 + 0,5 \cdot 279462,5 = 140126,25$$

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = 140126,25 \quad (38)$$

3. Баланс по водороду

$$98750 \cdot 0,01 \cdot \sum \frac{m}{2} \cdot \frac{\%_{C_nH_m}}{100} + V_{H_2O}^{исх} = V_{H_2} + 2 \cdot V_{CH_4}^H + V_{H_2O};$$

$$98750 \cdot 0,01 \cdot (2 \cdot 97,9 + 3 \cdot 0,6 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1) + 279462,50 =$$

$$= V_{H_2} + 16804,29 \cdot 2 + V_{H_2O};$$

Откуда

$$V_{H_2} = 442267,68 - V_{H_2O}. \quad (39)$$

Поскольку соотношение между CO и CO₂ в конечном газе определяется условиями равновесия реакции **Ошибка! Источник ссылки не найден.** при 860, то можно записать:

$$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{V_{CO_2} \cdot V_{H_2}}{V_{CO} \cdot V_{H_2O}} = 0,8583. \quad (40)$$

В этом случае $K_p = K_C = K_N$ и можно выразить константу равновесия через объемы компонентов в одном и том же объеме конвертированного газа, полученном из 98700 м³ исходного природного газа.

В уравнениях (37), (38) и (39) выразим объемы компонентов через V_{H₂O} и подставим эти выражения в уравнение (40).

Для этого подставим значение V_{CO₂} из (37) в (38) и получим:

$$V_{CO} = V_{H_2O} - 115373,58. \quad (41)$$

Подставляя в (37) значение V_{CO} из (41) получим:

$$V_{CO_2} = 197813,04 - V_{H_2O}.$$

Подставляя в (40) вместо значений V_{CO_2} , V_{CO} и V_{H_2} их выражения через V_{H_2O} получим:

$$\frac{(197813,04 - V_{H_2O}) \cdot (442267,68 - V_{H_2O})}{(V_{H_2O} - 115373,58) \cdot V_{H_2O}} = 0,8583. \quad (42)$$

Решение уравнения (40):

$$V_{H_2O}^2 - 197813,04 \cdot V_{H_2O} - 442267,68 \cdot V_{H_2O} + 87486314274,55 = -99025,14 \cdot V_{H_2O} + 0,8583 \cdot V_{H_2O}^2,$$

$$V_{H_2O}^2 - 3818317,38 \cdot V_{H_2O} + 617405981322,43 = 0,$$

$$V_{H_2O} = \frac{3818317,38}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{-3818317,38}{2}\right)^2 - 617405981322,43} = 1909158,69 \pm 1739965,78,$$

$$V_{H_2O} = 169192,91 \text{ м}^3.$$

Находим содержание остальных компонентов в конвертированном газе:

$$V_{CO_2} = 197813,04 - 169192,91 = 28620,13 \text{ м}^3.$$

$$V_{CO} = 169192,91 - 115373,58 = 53819,33 \text{ м}^3.$$

$$V_{H_2} = 442267,68 - 169192,91 = 273074,77 \text{ м}^3.$$

Прореагировало водяного пара $279462,50 - 169192,91 = 110269,59 \text{ м}^3$. Состав газа после конверсии приведен в табл.10.

Таблица 10.

Состав конвертированного газа.

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	м ³ /ч	% (об.)	м ³ /ч	% (об.)
CH ₄	16804,29	3,10	16804,29	4,504
H ₂	273074,77	50,35	273074,77	73,189
CO	53819,33	9,92	53819,33	14,425
CO ₂	28620,13	5,28	28620,13	7,671
N ₂	790,00	0,15	790,00	0,212
H ₂ O	169192,91	31,20		
Итого	542301,43	100,00	373108,52	100,00

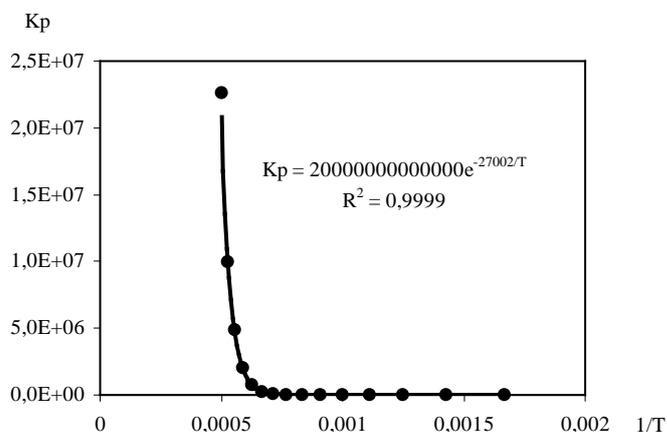


Рис. 6. Зависимость константы равновесия реакции (1) от температуры

Для уточнения степени конверсии метана рассчитываем константу равновесия реакции при 860 °С. Определяем парциальные давления (в МПа) компонентов смеси по формуле: $p_i = P \cdot \varphi_i$. Текст вывода не может распространяться более чем на 1000 символов.

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}$$

$$K_p = \frac{0,1984 \cdot 1,007^3}{0,062 \cdot 0,624} \cdot 100 = 523,67$$

Принимая температуру в зоне контакта

$$t = t_{\text{кон}} - \frac{\Delta t}{2} = 860 - \frac{50}{2} = 835 \text{ } ^\circ\text{C}$$

находим значение K_p равное 523,25 (см. рис.5). Рассчитанное значение константы равновесия достаточно близко к справочному (погрешность 0,08 %), следовательно, степень конверсии метана 0,83 принята верно.

По этим данным составляем материальный баланс конвертора метана (табл.11).

Таблица 11.

Исходные вещества	Материальный баланс конвертора метана.		Продукты реакции		
	м ³ /ч	кг/с		м ³ /ч	кг/с
Природный газ, в т.ч.:	98750		Сухой конвертированный газ, в т.ч.:	373108,52	
CH ₄	96676,25	91,51	CH ₄	16804,29	15,91
C ₂ H ₆	592,50	1,05	H ₂	273074,77	32,48
C ₃ H ₈	197,50	0,51	CO	53819,33	88,95
C ₄ H ₁₀	98,75	0,34	CO ₂	28620,13	74,32
N ₂	790,00	1,31	N ₂	790,00	1,31
CO ₂	395,00	1,03			
Водяной пар	279462,50	297,05	Водяной пар	169192,91	179,83
Итого:	378212,5	392,8	Итого:	542301,43	392,8

Функционал составит:

$$f = \frac{V_{\text{H}_2} - V_{\text{CO}}}{V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2}} = \frac{273074,77 - 53819,33}{53819,33 + 28620,13} = 2,965,$$

что соответствует оптимальному технологическому режиму.

Тепловой баланс

Общие положения

Большинство химических процессов ООС проводится при температурах, отличных от нормальной, поэтому для создания в объеме реактора температуры, необходимой для проведения процесса, требуется обогрев или охлаждение с помощью соответствующих теплоносителей или хладагентов. Химическая реакция сопровождается выделением или поглощением теплоты, и, таким образом, при обогреве реакторов должен учитываться тепловой эффект химической реакции.

Тепловой баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход теплоты процесса. Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$\sum Q_{\text{пр}} = \sum Q_{\text{расх}} \quad (43)$$

Для процессов непрерывного действия тепловой баланс составляется на единицу времени, а для процессов периодического действия – на время цикла обработки.

Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов химических реакций (экзотермических и эндотермических) и физических превращений (испарение, конденсация и др.) происходящих в аппарате; с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс выражают в виде таблиц и диаграмм, а для расчета используют следующее уравнение:

$$Q_{\text{T}} + Q_{\text{Ж}} + Q_{\text{Г}} + Q_{\text{Ф}} + Q_{\text{Р}} + Q_{\text{П}} = Q'_{\text{T}} + Q'_{\text{Ж}} + Q'_{\text{Г}} + Q'_{\text{Ф}} + Q'_{\text{Р}} + Q'_{\text{П}}, \quad (44)$$

где $Q_{\text{T}}; Q_{\text{Ж}}; Q_{\text{Г}}$ – количество теплоты, вносимое в аппарат твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно; $Q'_{\text{T}}; Q'_{\text{Ж}}; Q'_{\text{Г}}$ – количество теплоты, уносимое из аппарата выходящими продуктами и полупродуктами реакции и непрореагировавшими

исходными веществами в твердом, жидком и газообразном виде; Q_{Φ} и Q'_{Φ} – теплоты физических процессов, происходящих с выделением и поглощением теплоты соответственно; Q_{μ} и Q'_{μ} – количество теплоты в результате экзо- и эндотермических реакций; Q_{Π} – количество теплоты, подводимое в аппарат извне (дымовыми газами, нагретым воздухом, сжиганием топлива, электроэнергией и т.д.); Q'_{Π} – потери теплоты в окружающую среду, а также ее отвод через холодильники, помещенные внутри аппарата.

Величины Q_{Γ} , $Q_{\text{ж}}$, Q_{Γ} , Q'_{Γ} , $Q'_{\text{ж}}$, Q'_{Γ} рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него, по формуле:

$$Q = G \cdot c_p \cdot t, \quad (45)$$

где G – количество вещества, C_p – средняя теплоемкость этого вещества, t – температура, отсчитанная от какой-либо точки (обычно от 0 °С).

Теплоемкость газов, участвующих в процессе, для данной температуры (Т°К) можно подсчитать, пользуясь формулой:

$$c_p = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2. \quad (46)$$

Чаще всего приходится иметь дело со смесями веществ. Поэтому в формулу (45) подставляют теплоемкость смеси $c_{p,см}$, которая может быть найдена по закону аддитивности.

Так, для смеси трех веществ, имеющих теплоемкости $c_{p,1}$, $c_{p,2}$, $c_{p,3}$:

$$c_{p,см} = \frac{G_1 \cdot c_{p,1} + G_2 \cdot c_{p,2} + G_3 \cdot c_{p,3}}{G_1 + G_2 + G_3}. \quad (46)$$

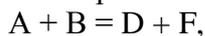
Суммарная теплота физических процессов, происходящих в аппарате, может быть рассчитана по уравнению:

$$Q_{\Phi} = G_1 \cdot r_1 + G_2 \cdot r_2 + G_3 \cdot r_3, \quad (47)$$

где G_1, G_2, G_3 – количества компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в данном аппарате; r_1, r_2, r_3 – теплота фазовых переходов (конденсация, кристаллизация, растворение и т.д.).

Число членов в правой части этого уравнения (47) должно соответствовать числу индивидуальных компонентов, изменивших в аппарате (в ходе процесса) свое фазовое состояние. Аналогично рассчитывают расход теплоты на те физические процессы, которые идут с поглощением теплоты (Q'_{Φ}) – десорбция газов, парообразование, плавление, растворение и т.п.

Тепловые эффекты химических реакций могут быть рассчитаны на основе теплот образования веществ, участвующих в реакции. Так, по закону Гесса, тепловой эффект реакции определяется как разность между теплотами образования продуктов реакции и теплотами образования исходных веществ. Например, для модельной реакции:



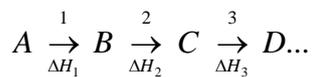
изобарный тепловой эффект q_p равен:

$$q_p^0 = (q_{\text{обр.,D}}^0 + q_{\text{обр.,F}}^0) - (q_{\text{обр.,A}}^0 + q_{\text{обр.,B}}^0). \quad (48)$$

Изобарные теплоты образования из элементов различных веществ $q_{\text{обр}}^0$ (или $\Delta H_{\text{обр}}^0$) приведены в справочниках физико-химических, термодинамических или термодинамических величин.

На основе двух типов сложных реакций – последовательной и параллельной (или их комбинации друг с другом) – можно рекомендовать следующие схемы вычисления суммарного теплового эффекта.

Последовательная реакция, например



1-x x·C₂ x·C₃ и т.д.

Для последовательной реакции, состоящей из m элементарных стадий, тепловой эффект левой стадии (Q) будет равняться

$$Q_{P_i} = \Delta H_i \cdot \sum_{i+1}^m (x \cdot C_{i+1}),$$

где i – номер стадии ($i = 1, 2, 3, \dots, m$).

Общий итог по тепловому эффекту будет складываться из всех Q_{P_i} :

$$\Delta \bar{H} = \sum_{i+1}^m Q_{P_i}.$$

Для примера продемонстрируем применимость изложенного. Пусть $m=3$ (т.е. необходимо определить количество выделяющегося тепла при получении конечного продукта D):

вклад 1 стадии: $i=1$; $Q_{P_1} = \Delta H_1 \cdot (x \cdot C_2 + x \cdot C_3 + x \cdot C_4) = \Delta H_1 \cdot x$;

вклад 2 стадии: $i=2$; $Q_{P_2} = \Delta H_2 \cdot (x \cdot C_3 + x \cdot C_4)$;

вклад 3 стадии: $i=3$; $Q_{P_3} = \Delta H_3 \cdot x \cdot C_4$;

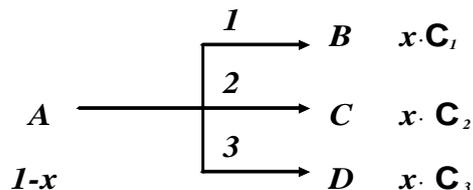
$$\Delta H = [\Delta H_1 + \Delta H_2 \cdot (C_3 + C_4) + \Delta H_3 \cdot C_4] \cdot x.$$

Если $\Delta H_1=1000$; $C_3=0,2$; $\Delta H_2=1500$; $C_4=0,1$; $\Delta H_3=-2000$; $x=0,8$, получим $\Delta H = (1000 + 1500 \cdot 0,3 - 2000 \cdot 0,1) \cdot 0,8 = 1000$.

Параллельная реакция

$$Q_{P_i} = \Delta H_i \cdot x \cdot \Phi_i;$$

$$\Delta \bar{H} = \sum_{i+1}^m Q_{P_i}.$$



Если взять те же значения ΔH , C и x , как в предыдущем примере, то при $m=3$ (для любого конечного продукта)

$$\Delta \bar{H} = (\Delta H_1 \cdot \Phi_1 + \Delta H_2 \cdot C_2 + \Delta H_3 \cdot C_3) \cdot x = (1000 \cdot 0,7 + 1500 \cdot 0,2 - 2000 \cdot 0,1) \cdot 0,8 = 640.$$

Для определения зависимости теплового эффекта реакции от температуры применяют уравнение Нернста:

$$q_{pp} = q^0 + \Delta a_0 \cdot T + 1/2_1 \cdot \Delta a_1 \cdot T^2 + 1/3_2 \cdot \Delta a_2 \cdot T^3, \quad (49)$$

где $\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2$ – разности коэффициентов уравнения (46) для продуктов реакции и исходных веществ.

Подвод теплоты в аппарат Q_{II} можно учитывать по потере количества теплоты теплоносителей, например, греющей водой

$$Q_{II} = G_{p, B} \cdot C_{p, B} \cdot (t_{нач} - t_{кон}) \quad (50)$$

или паром

$$Q_{II} = G \cdot r \quad (51)$$

или же по формуле теплопередачи через греющую стенку:

$$Q_{II} = K_T \cdot F \cdot (t_r - t_x) \cdot \tau, \quad (52)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи; F – поверхность теплообмена; t_t, t_x – соответственно средняя температура греющего (воды, пара и т.п.) и нагреваемого (холодного) вещества в аппарате; τ – время.

По этой и другим формулам теплопередачи можно также рассчитать отвод теплоты от реагирующей смеси в аппарат или потерю теплоты в окружающую среду (Q_{Π}'). Эту статью расхода теплоты часто вычисляют по изменению количества теплоты хладагента, например, охлаждающего воздуха или воды.

Теплоту, полученную при сжигании топлива или при превращении электрической энергии в тепловую за единицу времени (например, секунду), подсчитывают по формулам:

для пламенных печей

$$Q_{\Pi,пл} = B \cdot Q_n^p; \quad (53)$$

для электрических печей

$$Q_{\Pi,эл} = N \cdot \beta, \quad (54)$$

где B – расход топлива, м³/с или кг/с, Q_n^p – низшая теплота сгорания топлива, Дж/м³ или Дж/кг, N – электрическая мощность печи, Вт, β – коэффициент полезного действия.

Количество теплоты, вносимой влажным воздухом, можно рассчитать по формуле:

$$I_{\text{возд}} \cdot x = t \alpha \cdot G_{\text{теор}} \cdot (1,02 + 1,95 \cdot x) \cdot t_{\text{возд}}, \quad (55)$$

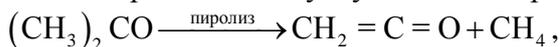
где α – коэффициент избытка воздуха (для твердого топлива обычно $\alpha = 1,3 \div 1,7$, для жидкого – $1,1 \div 1,2$, для газообразных – $1,0 \div 1,2$); 1,02 и 1,95 – соответственно удельная теплоемкость воздуха и водяных паров, кДж/кг; x – влагосодержание воздуха, кг на 1 кг сухого воздуха; $t_{\text{возд}}$ – температура воздуха, поступающего в камеру сгорания.

Пример 6

Составить тепловой баланс (на 1 ч работы) стадии пиролиза при производстве уксусного ангидрида из ацетона и рассчитать количество природного газа, необходимое для сжигания в зоне реакции. Состав природного газа, % об.: CH_4 – 98, N_2 – 2. Производительность по уксусному ангидриду 24 т/сутки. Температура пиролиза 800°C. Степень превращения ацетона в кетен за один цикл 0,25. Тепловой эффект реакции – 83,7 кДж/моль. Теплота испарения ацетона 553,5 кДж/кг. Теплоемкость ацетона при 20 °C 2,09 кДж/(кг·град), в диапазоне от 20 до 56 °C – 2,12 кДж/(кг·град), а в диапазоне от 56 до 800 °C – 2,315 кДж/(кг·град), теплоемкость реакционной смеси при 800 °C 2,26 кДж/(кг·град). Теплотворная способность чистого метана 890310 кДж/кмоль.

Решение

Стадии производства уксусного ангидрида из ацетона описываются реакциями:



Расход (кг/ч) ацетона:

по реакции $58 \cdot 1000 / 102 = 568$;

с учетом степени превращения $568 / 0,25 = 2270$.

Приход теплоты: $Q_{\text{пр}} = 2270 \cdot 2,09 \cdot 20 = 94886$ кДж.

Расход теплоты (кДж):

на нагрев ацетона от 20 до 56 °C $Q_1 = 2270 \cdot 2,12 \cdot (56 - 20) = 173246$;

на испарение ацетона $Q_2 = 2270 \cdot 553,5 = 1256440$;

на перегрев ацетона до 800 °C $Q_3 = 2270 \cdot 2,315 \cdot (800 - 56) = 3908336$

по реакции $Q_4 = 568 \cdot 83,7 \cdot 10^3 / 58 = 819683$;

с отходящими газами $Q_5 = 2270 \cdot 2,26 \cdot 800 = 4104160$.

Суммарный расход $Q_{\text{расх}} = 10261865$ кДж.

Количество тепла, которое необходимо подвести в зону реакции

$$Q = Q_{\text{расх}} - Q_{\text{пр}} = 10261865 - 94886 = 10166979 \text{ кДж.}$$

Следовательно, количество метана, необходимое для сжигания в зоне реакции $10166979/890310 = 11,42$ кмоль или в пересчете на природный газ: $11,42 \cdot 22,4/0,98 = 261,18 \text{ м}^3$. Сводим тепловой баланс установки в таблицу 12.

Таблица 12.

Тепловой баланс установки

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
$Q_{\text{пр}}$	94886	0,92	Q_1	173246	1,69
Q	10166979	99,08	Q_2	1256440	12,24
			Q_3	3908336	38,09
			Q_4	819683	7,99
			Q_5	4104160	39,99
Итого	10261865	100	Итого	10261865	100

Температура существенно влияет на результат химического процесса. Поэтому при расчете и выборе модели реактора необходимо учитывать влияние на химический процесс теплового эффекта реакции. Чтобы поддерживать в реакторе определенный температурный режим, следует или подводить тепло к реакционной массе, или отводить его от нее, или перемешивать содержимое реактора с одновременным регулированием температуры реагентов на входе в реактор. В зависимости от температурного режима различают три основных типа реакторов.

Адиабатическими называют реакторы идеального вытеснения, работающие без подвода и отвода тепла в окружающую среду через стенки реактора или при помощи теплообменных элементов. Все тепло, выделяемое в реакторе, аккумулируется реакционной смесью.

Изотермическими называют реакторы, в которых процесс протекает при постоянной температуре во всем объеме реактора. Необходимая температура в реакторе устанавливается или благодаря подводу или отводу тепла реакции, или за счет регулирования температуры поступающей реакционной смеси. Изотермический режим приближенно достигается и в реакторах вытеснения при протекании в них процессов с малыми тепловыми эффектами или при весьма низкой концентрации реагентов.

Политермическими называют реакторы, которые характеризуются частичным отводом тепла реакции или подводом тепла извне в соответствии с заданной программой изменения температуры по длине (высоте) реактора вытеснения или неполного смешения. Политермичны во времени реакторы смешения периодического действия. Реакторы смешения с наличием теплообменных элементов, в которых подводится или отводится только часть тепла реакции тоже политермичны. Реакторы полного смешения, работающие без отвода тепла в окружающую среду и без применения теплообменных элементов, являются одновременно изотермическими и интегрально-адиабатическими, так как конечную температуру на выходе из реактора можно определить по уравнению адиабаты.

Адиабатические реакторы

Изменение температуры в адиабатическом реакторе Δt прямо пропорционально степени превращения x_A , концентрации ключевого реагента C_A , тепловому эффекту реакции q_p и обратно пропорциональна теплоемкости реакционной смеси C_p . Изменение

температуры положительно для экзо- и отрицательно для эндотермических процессов. Запишем общее выражение теплового баланса для установившегося процесса как равенство прихода $\sum Q_{пр}$ и расхода $\sum Q_{расх}$ тепла:

$$\sum Q_{пр} = \sum Q_{расх}$$

Отнесем к приходу начальное теплосодержание входящей реакционной смеси Q_n и тепловые эффекты реакций, а также физических процессов, происходящих в реакционном объеме Q_p , тогда:

$$\sum Q_{пр} = Q_n \pm Q_p$$

В адиабатическом процессе теплообмен реактора с окружающей средой отсутствует и все тепло отводится с продукционной смесью, масса которой равна G , средняя теплоемкость \bar{c}_p и температура t_k т.е. $\sum Q_{расх} = G \cdot \bar{c}_p \cdot t_k$.

Принимая по принципу аддитивности, что средняя массовая теплоемкость реакционной массы, поступающей в объем и выходящей из него, постоянна, получаем

$$Q_n = G \cdot \bar{c}_p \cdot t_n,$$

где t_n – температура реакционной массы, поступающей в реактор.

Для любой простой реакции количество выделившегося или поглощенного в реакторе тепла Q_p будет пропорционально весовой концентраций продукта в выходящей смеси C_B или концентрации основного исходного вещества в поступающей смеси и степени его превращения $C_{A,0}$, x_A , т.е.

$$Q_p = G \cdot \Delta H \cdot C_B = G \cdot \Delta H \cdot C_{A,0} \cdot x_A,$$

где ΔH – тепло реакции (процесса) на единицу массы целевого продукта. Таким образом, суммарное уравнение теплового баланса для реакции $A \longrightarrow B$:

$$G \cdot \bar{c}_p \cdot t_n \pm G \cdot \Delta H \cdot C_{A,0} \cdot x_A = G \cdot \bar{c}_p \cdot t_k$$

Преобразуя это уравнение, получаем характеристическое уравнение адиабаты для упомянутой реакции:

$$t_k = t_n \pm \frac{q_p \cdot C_{A,0} \cdot x_A}{\bar{c}_p}, \quad (56)$$

или

$$\pm \Delta H \cdot C_{A,0} \cdot x_A = \bar{c}_p \cdot (t - t_n).$$

Для реакций типа $mA + nB \longrightarrow dD + rR$ следует учитывать поправочный коэффициент β , выражающий отношение массы целевого продукта (например D) к массе основного исходного вещества A ($\beta = G_D / G_A$):

$$t_k = t_n \pm \beta \cdot \frac{q_p \cdot C_{A,0} \cdot x_A}{c_p}. \quad (57)$$

Если принять, что в реакторе могут протекать экзо- и эндотермические реакции, то общее уравнение теплового баланса для проточного реактора полного смешения имеет вид:

$$\pm \Delta H \cdot C_{A,0} \cdot x_A = \bar{c}_p \cdot (t - t_n).$$

Модель РИВ. Режим без внешнего теплообмена

Режим без внешнего теплообмена (например, стенка реактора хорошо теплоизолирована), составляющие теплового баланса представляются тремя энергетическими слагаемыми:

$$\left(\begin{array}{l} \text{приход тепла с} \\ \text{потоком на вхо-} \\ \text{де в реактор} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{тепло, выделя-} \\ \text{ющееся в} \\ \text{зоне реакции} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{тепло, выноси-} \\ \text{мое потоком} \\ \text{из реактора} \end{array} \right) = 0. \quad (58)$$

В зависимости от типа протекающей реакции слагаемые теплового баланса должны быть раскрыты более подробно, с использованием данных по физико-химическим свойствам участников процесса. И в этом случае можно использовать две формы записи: статическую, не связанную с τ , и динамическую.

Статическая форма

Допустим, имеем реакцию типа $\nu_1 A + \nu_2 B \rightarrow \nu_3 C + \nu_4 D$.

Тогда приход тепла в реактор определяется суммой

$$F_{A_0} \cdot c_{P_1} \cdot T_0 + F_{A_0} \cdot \alpha_2 \cdot \beta \cdot c_{P_2} \cdot T_0,$$

тепловыделение при протекании химической реакции составит

$$F_{A_0} \cdot \Delta H \cdot x,$$

тепло, уносимое с потоком из реактора,

$$F_{A_0} \cdot (1 - x) \cdot c_{P_1} \cdot T_x + F_{A_0} \cdot \alpha_2 \cdot (\beta - x) \cdot c_{P_2} \cdot T_x + F_{A_0} \cdot T_x \cdot (\alpha_3 \cdot c_{P_3} + \alpha_4 \cdot c_{P_4}) \cdot x.$$

После сокращения каждого слагаемого на F_{A_0} и подстановок

$$c_{P_0} = (1 - x) \cdot c_{P_1} + \alpha_2 \cdot (\beta - x) \cdot c_{P_2} + x \cdot (\alpha_3 \cdot c_{P_3} + \alpha_4 \cdot c_{P_4}),$$

$$\bar{c}_P = (1 - x) \cdot c_{P_1} + \alpha_2 \cdot (\beta - x) \cdot c_{P_2} + x \cdot (\alpha_3 \cdot c_{P_3} + \alpha_4 \cdot c_{P_4});$$

получим решение относительно текущей температуры

$$T_x = T_0 \cdot \frac{c_{P_0}}{\bar{c}_P} + \Delta H \cdot \frac{x}{\bar{c}_P}. \quad (59)$$

Содержание использованных символов:

F_{A_0} – мольная нагрузка по ключевому компоненту на входе в реактор;

T_0 – температура потока на входе;

T_x – текущая температура в зоне реактора (по длине);

β – коэффициент избытка второго реагента (мольный);

$\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ – отношение ν_i/ν_1 ($i = 2, 3, 4$ соответственно слева направо, начиная с B);

c_{P_i} – мольные теплоемкости компонентов при средней температуре;

x – конверсия компонента A ;

ΔH – тепловой эффект реакции;

\bar{c}_P – эффективная теплоемкость потока.

Последнюю величину можно использовать как среднее значение, если расчет вести на 1 моль потока. Тогда теплоемкости определяются по правилу аддитивности (через мольные доли).

Динамическая форма теплового баланса

Общее выражение

$$\frac{dT}{d\tau} = K' \cdot r \cdot \Delta H,$$

где $K' = \frac{1}{(C_0 \cdot \bar{c}_p)}$, при $r = -\frac{dC}{d\tau}$ и $dC = -C_0 \cdot dx$ $dT = \Delta H \cdot \frac{dx}{\bar{c}_p}$.

Пример 7

Для трубчатого реактора, работающего без внешнего теплообмена, соответствующего модели РИВ, определить профиль изменения температуры потока от достигаемой конверсии при следующих условиях:

Уравнение реакции $A + 2B \rightarrow C + 3D$, температура потока на входе в реактор $T_0 = 100^\circ\text{C}$, табличные значения теплоемкостей:

$$c_{P_A} = c_{P_1} = 112,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; c_{P_B} = c_{P_2} = 100,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$c_{P_C} = c_{P_3} = 85,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; c_{P_D} = c_{P_4} = 72,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Избыток второго реагента (B) $\beta = 1,5$.

Степень превращения на выходе из реактора $x = 0,8$.

Тепловой эффект реакции $\Delta H = 9150 \text{ Дж/моль}$.

Решение

По (4.25) изменение температуры потока составит

$$T_x = T_0' \cdot \frac{c_{P_0}}{\bar{c}_p} + \Delta H \cdot \frac{\Delta x}{\bar{c}_p},$$

а) выбираем шаг по конверсии $\Delta x = 0,2$; тогда при $x = 0$ $T_0' = 273,16 \text{ К}$;

б) делаем первый шаг $x = 0,2$;

$$c_{P_0} = 112,3 + 2 \cdot 1,5 \cdot 100,0 = 412,3;$$

$$\bar{c}_p = (1 - 0,2) \cdot 112,3 + 2 \cdot (1,5 - 0,2) \cdot 100,0 + 1 \cdot 0,2 \cdot 85,0 + 3 \cdot 0,2 \cdot 72,0 = 410,0;$$

$$T_1 = 273,16 \cdot \frac{412,3}{410} + 9150 \cdot \frac{0,2}{410} = 379,68 \text{ К};$$

в) делаем второй шаг $x = 0,4$;

$$c_{P_0} = (1 - 0,2) \cdot 112,3 + 2 \cdot (1,5 - 0,2) \cdot 100,0 + 1 \cdot 0,2 \cdot 85,0 + 3 \cdot 0,2 \cdot 72,0 = 410,0;$$

$$\bar{c}_p = (1 - 0,4) \cdot 112,3 + 2 \cdot (1,5 - 0,4) \cdot 100,0 + 1 \cdot 0,4 \cdot 85,0 + 3 \cdot 0,4 \cdot 72,0 = 407,78;$$

$$T_2 = 379,68 \cdot \frac{410,0}{407,78} + 9150 \cdot \frac{0,2}{407,78} = 386,272 \text{ К};$$

г) аналогично назначаются $x = 0,6$ и $x = 0,8$ и производится расчет соответствующих температур. Получим следующие значения: $T_3 = 392,937$ и $T_4 = 399,677 \text{ К}$.

Политермические реакторы

Тепловой баланс интегрально-политермического реактора смешения складывается из следующих величин:

$$\sum Q_{\text{пр}} = G \cdot \bar{c}_p \cdot t_{\text{н}} \pm G \cdot \Delta H \cdot C_{A,0} \cdot x_A;$$

$$\sum Q_{\text{расх}} = G \cdot \bar{c}_p \cdot t_{\text{к}} \pm K_T \cdot F \cdot \Delta t_{\text{ср}},$$

где K_T – коэффициент теплопередачи, F – поверхность теплопередачи, $\Delta t_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила теплопередачи.

При неизменной весовой теплоемкости и установившемся режиме

$$\pm G \cdot \Delta H \cdot C_{A,0} \cdot x_{A, \text{к}} \mp G \cdot \bar{c}_p \cdot (t - t_{\text{ср}}) \pm K_T \cdot F \cdot \Delta t.$$

Левая часть этого уравнения представляет тепло, выделившееся в результате реакции при степени превращения x_A . Правая часть – сумма тепла, переданного через стенку реактора и унесенного продуктами реакции. Изменение температуры в реакторе

рассчитывают по уравнению (при $G=1$)

$$t_k - t_n = \pm \frac{\Delta H C_{A,0} x_A}{\bar{c}_p} \pm \frac{K_T \cdot F \cdot \Delta t}{\bar{c}_p}; \quad (60)$$

степень превращения

$$x_A = \pm \frac{\bar{c}_p \cdot (t_k - t_n)}{\Delta H \cdot C_{A,0}} \pm \frac{K_T \cdot F \cdot \Delta t}{G \cdot \Delta H \cdot C_{A,0}}; \quad (61)$$

поверхность теплопередачи

$$F = \frac{\pm G \cdot \Delta H \cdot C_{A,0} \cdot x_A \pm G \cdot \bar{c}_p \cdot (t_k - t_n)}{K_T \cdot \Delta t}. \quad (62)$$

Тепловой баланс политермического реактора идеального вытеснения для элементарного участка реактора имеет вид:

$$G \cdot \Delta H \cdot C_{A,0} \cdot dx_{\text{окр}} = G \cdot \bar{c}_p \cdot dt \pm K_T \cdot F' \cdot (t - t_{\text{окр}}) \cdot d\tau,$$

где t – температура в элементе реактора, $t_{\text{окр}}$ – температура в рубашке.

Приведенное уравнение позволяет рассчитать изменение температуры, степень превращения и поверхность теплопередачи в политермическом реакторе идеального вытеснения.

Модель РИВ. Режим с внешним теплообменом

К выражению (4.24) добавляется слагаемое, учитывающее теплопередачу через стенку реактора, которое на каждом шаге по τ или x будет представляться выражением

$$k_T \cdot d \cdot (T_H - T_X) = K_T \cdot \omega \cdot \pi \cdot D \cdot d\tau \cdot (T_H - T_X) \text{ при } d\tau = C_0 \cdot \frac{dx}{r}.$$

В итоге тепловой баланс запишется в следующем виде:

$$c_{p_0} \cdot T_{0H} \pm \bar{c}_p \cdot T_x \pm \Delta H \cdot x \pm \frac{1}{F_0} \cdot K_T \cdot \omega \cdot \pi \cdot D \cdot (T_H - T_x) \cdot \int_0^x \frac{C_0}{r} \cdot dx = 0. \quad (63)$$

Принятые обозначения:

ω – линейная скорость потока;

D – диаметр трубы;

K_T – коэффициент теплопередачи;

T_H – температура охлаждения (или нагрева) за стенкой реактора;

S – поверхность теплообмена.

Решение уравнения (4.27) можно осуществить итерационным способом с фиксированным шагом по x , но можно использовать более удобный дифференциальный метод. В последнем случае раскрывается содержание r , представленное через переменную x . Для примера возьмем $r = k \cdot c = k \cdot c_0 \cdot (1 - x)$. Тогда решение (63) для текущей температуры принимает вид

$$T_x = \frac{c_{p_0} \cdot T_0}{\bar{c}_p} \pm \frac{\Delta H \cdot x}{\bar{c}_p} \pm K_T \cdot \omega \cdot \pi \cdot D \cdot \frac{T_H - T_x}{F_0 \cdot k \cdot \bar{c}_p} \cdot \frac{\Delta x}{1 - x}.$$

Если принять $H = \Delta H \cdot x$ и $ТП = K_T \cdot \omega \cdot \pi \cdot D$,

то

$$T_x = \frac{c_{p_0} \cdot T_0}{\bar{c}_p} \pm \frac{H}{\bar{c}_p} \pm ТП \cdot \frac{\Delta x}{1 - x} \cdot \frac{T_H - T_x}{F_0 \cdot k \cdot \bar{c}_p}.$$

Для придания последнему выражению алгебраической сущности предлагается определить константу скорости по температуре на предыдущем шаге по x . При переходе на следующий шаг по x необходимо значение T_0 изменить на полученное T_x , а также присвоить c_{p_0} значение \bar{c}_p с предыдущего шага.

Пример 8

Требуется определить характер изменения температуры по длине идеального трубчатого реактора с внешним подогревом для проведения в нем реакции типа $A \xrightarrow{(Y)} B$.

Данные для расчета:

Диаметр реактора $D = 0,7$ м.

Y – инертная среда; жидкость.

Количество компонентов питания на входе $A=0,3$ М.д., $F_0=1,2$ кмоль/с.

Тепловой эффект реакции $\Delta H = 250$ кДж/кмоль.

Линейная скорость потока $\omega = 2,7$ м/с.

Коэффициент теплопередачи через стенку реактора $K_T = 75$ кДж/(м²·с·К).

Средняя теплоемкость потока $\bar{c}_p = 72$ кДж/(моль·К), (принять неменяющейся).

Начальная температура потока $T_0 = 420$ К.

Температура потока подогрева $T_H = 600$ К.

Скорость реакции $r = k_0 \cdot (1 - x) \cdot e^{-\frac{10500}{T}}$, где $k_0 = 7,5 \cdot 10^{13}$.

Конверсия на выходе из реактора $x = 0,45$.

Решение

Общее выражение теплового баланса

$$Q_{\text{вх}} + Q_{\text{х.р.}} + Q_{\text{подогр}} - Q_{\text{вых}} = 0.$$

Предлагается использовать дифференциальный вариант расчета, представленный через конечные разности по x .

Задаемся величиной шага. Допустим, $\Delta x=0,05$, тогда для любого участка длины Δl , соответствующего $\Delta x=0,05$, тепловой баланс запишется в виде

$$F_0 \cdot \bar{c}_p \cdot T_0 + \Delta H \cdot F_0 \cdot \varphi \cdot \Delta x + K_T \cdot \Delta S \cdot (T_H - T) - F \cdot \bar{c}_p \cdot T_x = 0,$$

где φ – мольная доля компонента A ; T_x – текущая температура; F_0 – общая мольная масса потока.

Так как $\Delta S = \pi \cdot D \cdot \Delta l$, $\Delta l = \omega \cdot C_0 \cdot \Delta x / r$, то после некоторых преобразований получим

$$T_x = T_0 + \frac{\Delta x \cdot \Delta H \cdot \varphi}{\bar{c}_p} + \frac{K_T \cdot \pi \cdot D \cdot \omega \cdot (T_H - T_x)}{F_0 \cdot \bar{c}_p} \cdot \frac{\Delta x}{k_0 \cdot (1-x) \cdot e^{-\frac{10500}{T_x}}},$$

при этом $x=n \cdot \Delta x$, n – номер шага по x , а T_0' – входное значение T на каждом шаге. При определенных значениях подсчитываются постоянные коэффициенты:

$$A_0 = T_0'; \quad A_1 = \frac{\Delta H \cdot \Delta x \cdot \varphi}{\bar{c}_p}; \quad A_2 = \frac{K_T \cdot \pi \cdot D \cdot \omega}{F_0 \cdot \bar{c}_p}; \quad C = \frac{\Delta x}{k_0 \cdot (1-x) \cdot e^{-\frac{10500}{T_x}}};$$

$$A_1 = \frac{\Delta H \cdot \Delta x \cdot \varphi}{\bar{c}_p} = \frac{250 \cdot 10^3 \cdot 0,05 \cdot 0,3}{72} = 52,1;$$

$$A_2 = \frac{K_T \cdot \pi \cdot \omega \cdot D}{F_0 \cdot \bar{c}_p} = \frac{75 \cdot 3,14159 \cdot 2,7 \cdot 0,7}{1,2 \cdot 10^3 \cdot 75} = 5,154 \cdot 10^{-3}.$$

Используя для $e^{-\frac{10500}{T_x}}$ допущение $T_x = T_0'$, получим рабочее выражение для T_x :

$$T_x = \frac{A_0 + A_1 + A_2 \cdot T \cdot C}{1 + A_2 \cdot C},$$

$$\text{где } C = \frac{C_0 \cdot \Delta x}{k_0 \cdot (1 - n \cdot \Delta x) \cdot e^{-\frac{10500}{T_0}}}$$

Для перехода от функции $T = f(x)$ к $T = f(l)$ будем пользоваться дополнительным условием $\Delta l = \omega \cdot \Delta x / r$.

Тогда на первом шаге ($n=1$):

$$T'_0 = 420; x=0,05; C = \frac{346,46 \cdot 0,05}{7,5 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{10500}{420}} \cdot (1 - 1 \cdot 0,05)} = 0,0875;$$

$$T_1 = \frac{420 + 52,1 + 600 \cdot 5,154 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0875}{1 + 5,154 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0875} = 477,18;$$

$$\Delta l_1 = \frac{2,7 \cdot 0,05}{7,5 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{10500}{420}} \cdot (1 - 1 \cdot 0,05)} = 4,490 \text{ м}; l_1 = \Delta l_1 = 4,490 \text{ м}.$$

Второй шаг ($n=2$):

$$T'_0 = 477,18; x=0,1; C = \frac{346,46 \cdot 0,05}{7,5 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{10500}{477,18}} \cdot (1 - 2 \cdot 0,05)} = 0,0105;$$

$$T_1 = \frac{477,18 + 52,1 + 600 \cdot 5,154 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0105}{1 + 5,154 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0105} = 529,54;$$

$$\Delta l_1 = \frac{2,7 \cdot 0,05}{7,5 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{10500}{477,18}} \cdot (1 - 2 \cdot 0,05)} = 0,236 \text{ м};$$

$$l_2 = \Delta l_1 + \Delta l_2 = 4,490 + 0,236 = 4,726 \text{ м}.$$

Третий шаг ($n=3$):

$T'_0 = 529,54; x=0,15; n \cdot \Delta x=0,15; T_3=581,65; \Delta l_3=0,0283 \text{ м}; l_3=4,7543 \text{ м}$ и так далее до $n \cdot \Delta x=0,45$.

Итоговая матрица результатов

n	x	T_x	Δl
0	0	420	4,4904238
1	0,05	477,1828	0,236309
2	0,1	529,5367	0,0283242
3	0,15	581,6525	0,0050745
4	0,2	633,7416	0,0012228
5	0,25	685,8264	0,0003706
6	0,3	737,9101	0,0001348
7	0,35	789,9936	5,68E-05
8	0,4	842,077	2,704E-05
9	0,45	894,1604	1,427E-05
Всего			4,7619578

Программа для вычисления профиля температуры по длине реактора:

program RIV;

uses crt;

const dH=250.0e3; Kt=75.0; w=2.7; F0=1.2;

 Cp=72.0; k0=7.5e13; D=0.7; Fi=0.3; dx=0.05; Tn=600.0;

var Tx, T0, M1, M2, C1, l, x : real;

 n : integer;

```

    dev : text;
begin
  ClrScr;
  assign(dev, 'reakt.out');
  rewrite(dev);
  T0:=420.0;
  M1:=dH*dx*Fi/Cp;
  writeln(dev,'M1 = ',M1:7:3);
  M2:=Kt*Pi*D*w/(F0*Cp);
  writeln(dev,'M2 = ',M2:7:3);
  l:=0;
  for n:=1 to 5 do
  begin
    x:=x+dx;
    C1:=dx/(k0*exp(-10500/T0)*(1-x));
    writeln(dev,'C1 = ',C1);
    writeln(dev,'dl = ',w*C1);
    Tx:=(T0+M1+M2*C1*Tn)/(1+M2*C1);
    l:=l+w*C1;
    writeln(dev,'n = ',n,' ',x = ',x:4:2,' ',Tx = ',Tx:7:2,' ',l = ',l:7:5);
    T0:=Tx;
  end;
  close(dev);
end.

```

Модель РПД

Наиболее характерная ситуация эксплуатации периодических реакторов с мешалками, соответствующих идеальному РПД, связана с периодом запуска и периодом стационарного изотермического теплового режима.

Например, при запуске реактора необходимо разогревать содержимое реакционной зоны до какого-то значения рабочей температуры. Для этого в рубашку (или змеевик) необходимо подавать греющий поток и при работающей мешалке дожидаться достижения необходимой температуры. Далее, для поддержания постоянного значения рабочей температуры характер теплообмена должен меняться в зависимости от теплового эффекта реакции и величины тепловых потерь. Во время разогрева на первой стадии начинает протекать химическая реакция с выделением (или поглощением) тепла, которое будет суммироваться с теплом, подводимым извне. К моменту достижения рабочей температуры степень превращения ключевого компонента достигнет какого-то значения x . Формально на этом временном интервале рассматриваемый процесс теплообмена повторяет описание, характерное для РИВ, работающего с внешним теплообменом. Таким образом, математическое описание стадии запуска определяется следующим образом:

$$\tau_1 = C_0 \cdot \int_0^x \frac{dx}{r} + \bar{c}_p \cdot T_{0н} \pm \Delta_0 H \cdot \varphi_1 \Delta x - \bar{c}_p \cdot T_x \pm \frac{1}{F_0} \cdot K_T \cdot \Delta S \cdot (T - T) \cdot d\tau = 0,$$

где τ_1 – время разгона.

В данном случае, поверхность теплопередачи $S = \text{const}$ определена заранее.

Расчет тепловых характеристик РПД сводится к определению температурного профиля и величины достигаемой x_1 (заодно и τ_1), по которой затем производится определение времени, необходимого для завершения реакции при постоянной температуре

(что уже не связано с тепловыми расчетами) по условию $\tau_2 = C_0 \cdot \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r}$.

Пример 9

Для проведения процесса, в основе которого предусмотрено протекание реакции типа $A \xrightarrow{(Y)} B$ (где Y - инертный растворитель) в реакторе периодического действия (РПД) необходимо определить температурный профиль стадии разогрева до 80°C ; время этой стадии τ_1 и значение достигаемой степени превращения x_1 .

Исходные данные для расчета:

Габариты зоны реакции – $D=1$ м; $H=1$ м.

Кинетическое уравнение химической реакции

$$r = k \cdot C_0 \cdot (1-x) \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}), \quad k = k_0 \cdot e^{-\frac{10000}{T}}, \quad k_0 = 0,7 \cdot 10^{11}.$$

Начальная температура $T_0=20^\circ\text{C}$.

Общая мольная загрузка реактора $F_0=7,5 \cdot 10^3$ моль/с.

Мольная доля реагента A $\varphi = 0,8$.

Тепловой эффект реакции $\Delta H = 10000$ Дж/моль.

Коэффициент теплопередачи $K_T = 400$ Дж/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{K}$).

Поверхность теплообмена $S = 3,89$ м.

Эффективная средняя теплоемкость реакционного объема в интервале температур от 20 до 105°C – $\bar{c}_p = 100$ Дж/(моль·К).

Температура потока теплообмена – $T_H = 105^\circ\text{C}$.

Решение

Связывая приведенную выше форму записи теплового баланса конкретно для $r = k \cdot C_0 \cdot (1-x)$ и при делении всех слагаемых на \bar{c}_p , получаем

$$T'_0 + \frac{\Delta H \cdot dx \cdot \varphi}{\bar{c}_p} - T_x + \frac{K_T \cdot S \cdot (T_H - T_x)}{F_0 \cdot \bar{c}_p} \cdot \frac{C_0 \cdot dx}{k \cdot C_0 \cdot (1-x)} = 0.$$

Переходя к представлению $dx = \Delta x$ и при подстановках

$$A_0 = T'_0; \quad A_1 = \frac{\Delta H \cdot \Delta x \cdot \varphi}{\bar{c}_p}; \quad A_2 = \frac{K_T \cdot S}{F_0 \cdot \bar{c}_p}; \quad C = \frac{\Delta x}{k_0 \cdot e^{-\frac{10000}{T}} \cdot (1-x)};$$

получим рабочее выражение для T_x :

$$T_x = \frac{A_0 + A_1 + A_2 \cdot T \cdot C}{1 + A_2 \cdot C},$$

где $x = n \cdot \Delta x$ при шаговом решении задачи, а T'_0 – входное значение температуры на каждом шаге, равное T_x на шаге $n - 1$.

Пусть $n = 1$; $\Delta x = 0,05$; $x = 1 \cdot 0,05$; $T'_0 = 293,16$ К,

тогда: $A_0 = 293,16$ К; $C = \frac{0,05}{0,7 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{10000}{293}} \cdot (1-1 \cdot 0,05)} = 499,443$;

$$A_1 = \frac{10000 \cdot 0,05 \cdot 0,8}{100} = 4; \quad A_2 = \frac{400 \cdot 3,89}{7,5 \cdot 10^3 \cdot 100} = 2,0747 \cdot 10^{-3};$$

$$T_x = \frac{293,16 + 4 + 2,0747 \cdot 10^{-3} \cdot 378,16 \cdot 499,443}{1 + 2,0747 \cdot 10^{-3} \cdot 499,443} = 338,22;$$

$$\tau_1 = \frac{C}{60} = \frac{499,443}{60} = 8,324 \text{ мин};$$

при $n = 2$; $\Delta x = 0,05$; $x = 2 \cdot 0,05$; $T'_0 = 338,22$ К имеем $A_0 = 338,22$ К; $A_1 = 4$;

$$A_2 = 2,0747 \cdot 10^{-3}; C = \frac{0,05}{0,7 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{10000}{338,22}} \cdot (1 - 2 \cdot 0,05)} = 5,4982;$$

$$T_x = \frac{338,22 + 4 + 2,0747 \cdot 10^{-3} \cdot 378,16 \cdot 5,4982}{1 + 2,0747 \cdot 10^{-3} \cdot 5,4982} = 342,62; \tau_2 = \frac{C}{60} = \frac{5,4982}{60} = 0,092$$

мин;

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 = 8,324 + 0,092 = 8,416 \text{ мин.}$$

В итоге результаты получаются следующие:

n	x	T_x	τ (мин)
1	0,05	338,22	8,324
2	0,1	342,62	8,416
3	0,15	346,88	8,482
4	0,2	351,05	8,531
5	0,25	355,15	8,568

При выборе меньшего значения шага ($\Delta x = 0,01$) получаются более точные результаты, представленные соответственно на рис. 7 и 8.

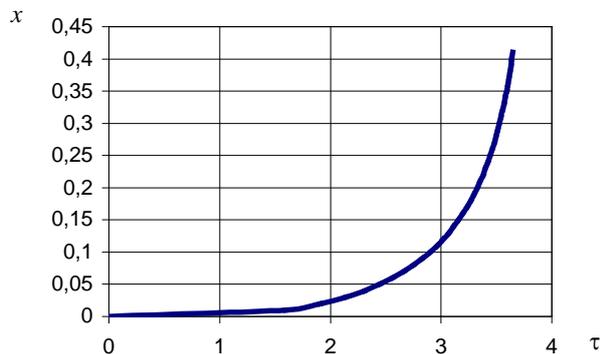


Рис. 7. Зависимость $x = f(\tau)$

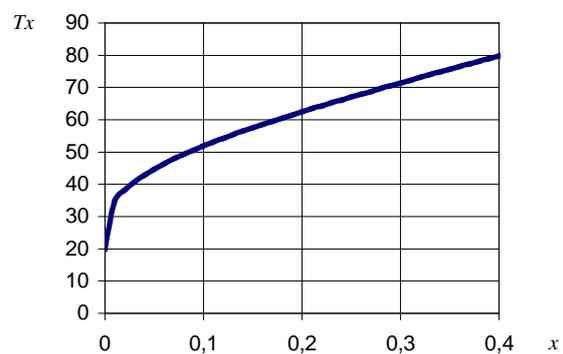


Рис. 8. Зависимость $T = f(x)$

Программа для вычисления времени рзгона РПД и достигаемой на этой стадии степени превращения приведена ниже:

```

program RPD;
uses crt;
const dH=10e3; Kt=400.0; F0=7500; S=3.89; Tk=353.16;
      Cp=100.0; k0=0.7e11; Fi=0.8; dx=0.05; Tn=378.16;
var Tx, A0, A1, A2, C1, x, tau : real;
    n : integer;
    dev : text;
begin
  ClrScr;
  x:=0;
  tau:=0;
  n:=0;
  assign(dev, 'reak.out');
  rewrite(dev);
  A0:=293.16;
  A1:=dH*dx*Fi/Cp;
  writeln(dev, 'A1 = ', A1:7:3);
  A2:=Kt*S/(F0*Cp);

```

```

writeln(dev,'A2 = ',A2:7:3);
repeat
  x:=x+dx;
  n:=n+1;
  C1:=dx/(k0*exp(-10000/T0)*(1-x));
  writeln(dev,'C1 = ',C1);
  writeln(dev,'tx = ',C1/60);
  tau:=tau+C1/60;
  Tx:=(A0+A1+A2*C1*Tn)/(1+A2*C1);
  writeln(dev,'n = ',n,' ',x = ',x:4:2,' ',Tx = ',Tx:7:2,' ',τ = ',tau);
  A0:=Tx;
until Tx>=Tk;
close(dev);
end.

```

Изотермические реакторы

При изотермическом режиме для любого реактора форма теплового баланса трансформируется в единственный вид $T = \text{const}$.

В этом случае тепловой расчет служит для проверки достаточности поверхности теплообмена. Для проведения такого расчета должны быть известны нижеследующие данные:

- размеры реактора;
- тепловой эффект реакции;
- материал реактора;
- количество компонентов и их плотность, вязкость, удельные теплоты плавления и испарения, теплоемкость и др.;
- возможные виды тепло- и хладагентов и их оптимальные параметры.

Тепловой расчет реактора периодического действия рекомендуется проводить в следующей последовательности:

- разбить цикл работы реактора на основные стадии: загрузка, нагревание и др.;
- определить температуру внешних поверхностей аппарата по стадиям и, соответственно, часовые теплотери;
- составить тепловые балансы для каждой стадии процесса;
- определить часовой расход тепла или холода по стадиям, и распределить этот расход по отдельным элементам поверхности теплообмена (секции-рубашки, обратный холодильник);
- определить теплонапряженности L_1 , ($\text{Вт}/\text{м}^2$) поверхности теплообмена со стороны тепло- и хладоносителя в рубашке и коэффициент теплоотдачи α_1 , $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$;
- проделать те же определения для стенки корпуса со стороны реакционной массы (L_2 , α_2);
- сопоставить значения L_1 и L_2 , которые должны быть равными с точностью до 2...3 %.

Для идеального реактора полного перемешивания, одиночного или входящего в систему каскада реакторов данного наименования, по причине стационарности технологического режима возможен только изотермический тепловой режим для каждого в отдельности или ступенчатый (изотермический) режим в каскадном исполнении. В таких случаях тепловой баланс выражается как $T = \text{const}$ или $T_1 = \text{idem}$; $T_2 = \text{idem}$; ...; $T_n = \text{idem}$.

Реальные реакторы

Трубчатая конструкция. Модель диффузионная

В общем виде аналитическая форма теплового баланса представляется выражением

$$\frac{1}{\text{Pe}_T} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \varepsilon^2} - \frac{\partial T}{\partial \varepsilon} + \frac{\Delta H}{c_p} \cdot r_i - K_T \cdot (T_n - T_k) = 0, \quad (64)$$

в котором $\text{Pe}_T = \frac{\omega \cdot l \cdot c_p}{\lambda}$ – критерий Пекле (тепловой), λ – эффективная теплопроводность среды.

В тех частных случаях, когда не предусматривается внешний теплообмен ($K_T = 0$), последнее слагаемое исключается из (64), а оставшаяся часть баланса будет соответствовать адиабатическому тепловому режиму. Решать уравнение типа (64) рекомендуется по неявной схеме совместно с условием материального баланса.

Модель с радиальным переносом в круглой трубе

Модель с радиальным переносом в круглой трубе характерна для каталитических аппаратов с неподвижным слоем активной насадки.

Тепловой режим в реакторе определяется зависимостью

$$n_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial T}{\partial \rho} \right) - \frac{\partial T}{\partial \varepsilon} + \frac{\Delta H}{C_p} \cdot r_i = 0,$$

граничные условия:

$$\text{на оси} - \rho = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial \rho} = 0;$$

$$\text{у стенки} - \rho = 1; \quad \frac{\partial T}{\partial \rho} = \gamma \cdot (T_x - T_n).$$

Здесь $n_T = \frac{\lambda \cdot l_0}{\omega \cdot c_p \cdot R_0^2}$; ρ – координата по радиусу (безразмерная); R_0 – радиус трубы;

$$\gamma = \frac{K_T \cdot R_0}{\lambda}.$$

Следует заметить, что внешний теплообмен для данной модели через стенку реализуется как граничное условие у стенки (при $\rho = 1$). Если внешний теплообмен отсутствует, то первое слагаемое в записи теплового баланса превращается в нуль, а модель становится РИВ с адиабатическим тепловым режимом.

Емкостная аппаратура с мешалками (типа кубовой)

Для емкостных аппаратов с мешалками основным тепловым режимом является изотермический. Этот признак обычно реализуется при достаточно интенсивном перемешивании. Но нередки случаи, когда в таких реакторах объемное перемешивание не является полным. В таких ситуациях отнесение действующего (или проектируемого) реактора к реальному или идеальному можно осуществить по значению критерия Re_D . Обычно принято считать конструкцию идеальной, если $\text{Re}_D \geq 200$, но для расчетных действий зачастую хватает точности, когда $\text{Re}_D > 50$. В качестве примера можно привести емкостную конструкцию проточного типа по жидкому реагенту (одиночную или в каскаде) с продувкой газом содержимого ОРЗ.

При составлении теплового баланса для задач такого типа и при его решении необходимо придерживаться последовательности действий, изложенных выше.

Конструктивные типы полимеризаторов

Полимеризатор, как реактор, в котором протекает основной процесс химической технологии – образование высокомолекулярного продукта в результате сложного взаимодействия исходных мономеров, должен работать эффективно, т.е. обеспечивать требуемую глубину и избирательность химического превращения. Следовательно, полимеризатор должен удовлетворять целому ряду различных требований:

- иметь необходимый реакционный объем;
- обеспечивать определенный гидродинамический режим движения реагентов;
- создавать требуемую поверхность контакта взаимодействующих фаз;
- поддерживать необходимый теплообмен в процессе;
- поддерживать необходимый уровень активности катализаторов и т.д.

В промышленных условиях важнейшее значение приобретают не только скорость химического превращения мономеров, но и производительность аппаратуры, поэтому выбор типа и конструкции оборудования является одним из самых главных и ответственных этапов в реализации химико-технологического процесса.

Классификация полимеризаторов

По конструктивным признакам все реакторы синтеза полимеров можно объединить в следующие группы: реакционные котлы с мешалкой, автоклавы, реакторы горизонтальные барабанного типа, трубчатки, колонные аппараты, ленточные реакторы, реакторы пленочного типа, полимерные формы, шнековые и др. (рис. 9).

Реакционные котлы являются наиболее обширной группой реакторов, используемых как для периодических, так и для непрерывных процессов. Реагенты могут поступать в аппарат в жидком или полужидком состоянии, в виде суспензии при нормальном или повышенном давлении. Обогрев или охлаждение полимеризующейся массы в таком реакторе

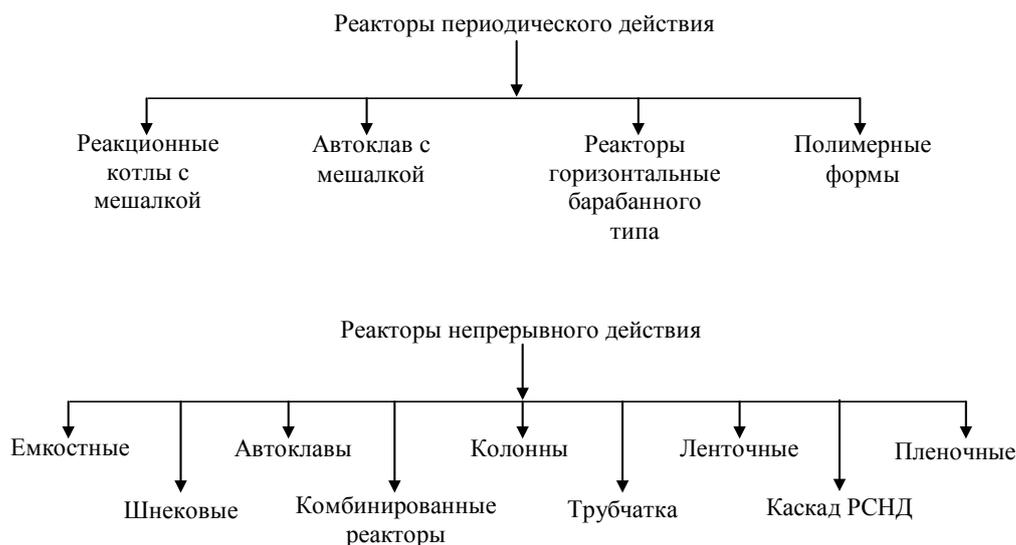


Рис. 9. Классификация реакторов периодического и непрерывного действия

осуществляется с помощью рубашки или змеевика, помещаемого внутрь реактора.

Трубчатка – наиболее типичный представитель аппаратов «идеального» вытеснения. Конструктивной особенностью такого полимеризатора является небольшой внутренний диаметр его труб и небольшая толщина их стенок, что обеспечивает большую поверхность теплообмена, приходящегося на единицу объема реактора и позволяет осуществить интенсивный теплообмен. Общая длина трубки достигает 350 м.

Емкостные аппараты высокого давления называются автоклавами. Они изготавливаются

стальными, литыми, кованными и сварными.

Горизонтальные реакторы представляют собой цилиндрический горизонтальный сосуд, снабженный обогревающей рубашкой. Перемешивание и транспортировка массы вдоль корпуса реактора осуществляется вращающимися наклонными дисками. Такие реакторы целесообразно использовать в поликонденсационном процессе для создания зеркала испарения.

Ленточный полимеризатор представляет собой газонепроницаемый короби имеет в качестве основного рабочего органа бесконечную стальную ленту, натянутую на два барабана. Общая длина реактора 10 м.

Реакторы пленочного типа конструктивно отличаются друг от друга. Например, такой реактор может быть выполнен в виде двух концентрических цилиндров с теплопроводными стенками. Внутренний цилиндр выполнен в виде винта, который при вращении равномерно перемешивает реакционный слой и перемещает его вдоль оси реактора.

В последние годы для полимеризации этилена на катализаторах, нанесенных на твердый дисперсный носитель, получили распространение газофазные реакторы, работающие в режиме псевдооживления. Из других типов реакторов следует упомянуть аппараты, в которых проводится полимеризация в форме, в тонких слоях под действием фотооблучения или радиолизом. Все эти процессы протекают без перемешивания.

Шнековые реакторы используются для обработки сред с вязкостью до 10^8 Па·с, при рабочей температуре до 300 °С. Их применяют в процессах этерификации целлюлозы, для синтеза полиамидов и других полимеров.

К реакторам типа полимеризационных форм можно отнести различные периодически действующие устройства, в которых во время процесса полимеризации не происходит перемешивания реагентов и полимер получается непосредственно в виде готового изделия (листа, трубы, пластины, блока и т.д.). Этот тип реакторов применяется наиболее широко в производстве полиметилметакрилата и сополимеров акриловых мономеров, стирола. Около 7 % полимерных материалов получается по этому принципу.

Наиболее употребительная аппаратура для ведения процесса полимеризации в растворе – различного типа реакторы смешения. Разбавление мономера позволяет относительно легко регулировать температурный режим процесса в реакторах с внешним теплоотводом. Высокие скорости полимеризации при ионном инициировании в газожидкостном (гетерофазном) варианте процесса позволяют проводить реакцию в одноступенчатом реакторе смешения. Необходимое увеличение объема реактора, обусловленное снижением скорости процесса, может быть получено за счет использования нескольких последовательно соединенных реакторов. Однако при заданной производительности объем реактора будет все-таки больше по сравнению с объемом реактора периодического действия (если не рассматривать время загрузки и разгрузки) или по сравнению с объемом реактора идеального вытеснения.

Особенности полимеризации в дисперсной фазе диктуют применение реакторов с эффективными и перемешивающими устройствами и внешними и теплообменными поверхностями. Процесс обычно ведут периодически в кубовых реакторах, объем которых может достигать десятков кубометров.

Для проведения непрерывных процессов используют каскады последовательно соединенных реакторов смешения. При производстве каучуков и некоторых сополимеров число ступеней в каскаде достигает 20 и более.

Наиболее удобным и эффективным оборудованием для проведения поликонденсации в расплаве являются горизонтальные реакторы.

В большинстве случаев для проведения поликонденсации в растворе можно применять типовое химическое оборудование. Вследствие этого поликонденсация в растворе может конкурировать с поликонденсацией в расплаве как по стоимости всего процесса, так и по затратам на оборудование.

Для проведения межфазной поликонденсации обычно применяют обыкновенный

реактор с мешалкой, который можно использовать как в периодическом, так и непрерывном процессах. Перемешивание в таких аппаратах может быть затруднено набуханием образовавшегося полимера и его налипание на выступающие части реактора.

Для поликонденсации в системах жидкость-газ наряду с барботажным вариантом было предложено осуществление процесса в пенном режиме. Пенный режим характеризуется весьма интенсивными процессами массо- и теплопередачи и поэтому является весьма эффективным.

Конструктивная классификация полимеризаторов объединяет всю реакционную аппаратуру в следующие группы:

- реакторы емкостного типа (котлы);
- автоклавы;
- колонные реакторы;
- горизонтальные полимеризаторы;
- ленточные реакторы;
- реакторы типа теплообменников;
- трубчатка.

Конструктивный тип реактора зависит от условий проведения процесса и свойств участвующих в нем веществ (мономеров).

К важнейшим из факторов, определяющих устройство реактора, можно отнести следующие:

- агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции а также их химические свойства;
- температуру и давление при которых протекает процесс;
- тепловой эффект процесса и скорость теплообмена;
- интенсивность перемешивания реагентов;
- непрерывность или периодичность процесса;
- удобство монтажа и ремонта аппарата;
- простоту его изготовления, доступность конструкционных материалов и т.д.

Из всех перечисленных выше факторов агрегатное состояние вещества оказывает самое большое влияние на принцип действия реактора и в целом должно определять конструктивный тип реакторного устройства. Кроме того, в зависимости от этого фактора находится выбор некоторых основных и вспомогательных деталей аппарата, таких как, например, перемешивающее устройство, поверхность теплообмена и т.д. Наконец, как было показано выше, метод изготовления тоже будет влиять на конструкцию реакционного устройства, внося свои коррективы в набор и оформление основных и вспомогательных деталей полимеризатора.

Примеры аппаратного оформления различных процессов технологии высокомолекулярных соединений

Реакционные котлы

Самым распространенным типом реакторных устройств для синтеза полимеров является реакционный котел (рис. 10). Реакторы подобного типа используются для получения форполимера стирола, полиэфирных смол, новолачных смол по периодическому способу, полипропилена и полиэтилена при низком давлении и других полимеров.

Корпус 1 и крышка 4 аппарата обычно выполнены из легированной стали. Компоненты реакции могут смешиваться перед поступлением в реактор или непосредственно в аппарате (так называемое смешивание в объеме). Для этого котлы

снабжаются перемешивающими устройствами. Мешалка 2 якорного типа или иной конструкции выполнена также из легированной стали. Привод мешалки осуществляется от электродвигателя через редуктор. Для уплотнения вала мешалки служит сальниковое или торцовое уплотнение.

Обогрев или охлаждение реагирующей массы в реакционном котле осуществляется с помощью приваренной к корпусу односекционной внешней рубашки 3 или змеевика, помещаемого внутрь аппарата.

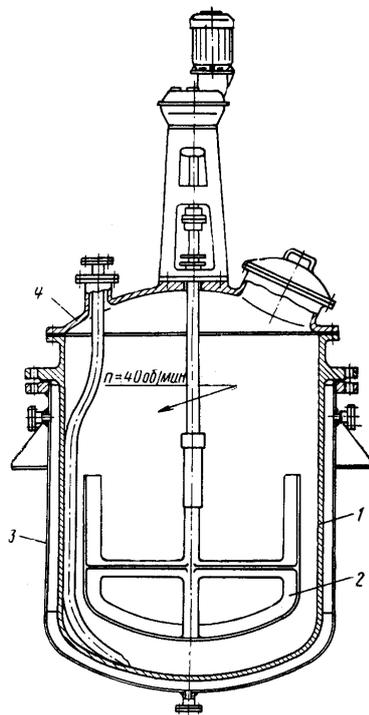


Рис. 10. Реакционный котел:

1 – корпус; 2 – мешалка; 3 – рубашка; 4 – крышка

Входные патрубки реакционных котлов снабжают сифонами, которые предотвращают разбрызгивание загружаемой в аппарат жидкости и уменьшают накопление статического электричества.

Нижний конец сифона обязательно должен быть срезан под углом 45° к горизонтальной плоскости, так как это уменьшает разбрызгивание. Сифон может служить и для перекачивания прореагировавшей смеси.

Реакционные котлы периодического действия загружаются через специальный люк, который целесообразно снабдить быстродействующим гидравлическим или электрическим

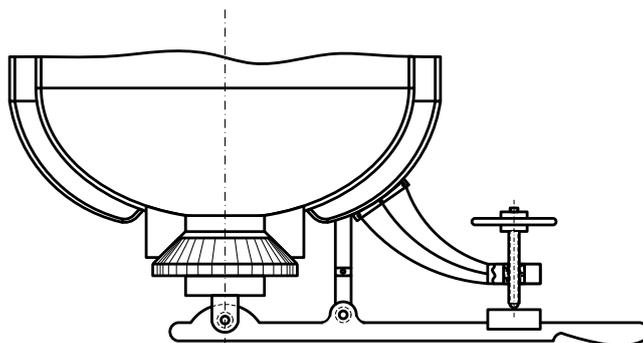


Рис. 11. Клапанное сливное устройство реакционных котлов

запорным устройством.

Для разгрузки аппарата периодического действия, особенно в условиях повышенной вязкости реакционной массы, рекомендуется использовать сливные устройства клапанного типа (рис. 11), которым не страшно попадание полимера в зазор между корпусом и пробкой клапана.

На рис. 12 изображен форполимеризатор стирола, представляющий собой типичный

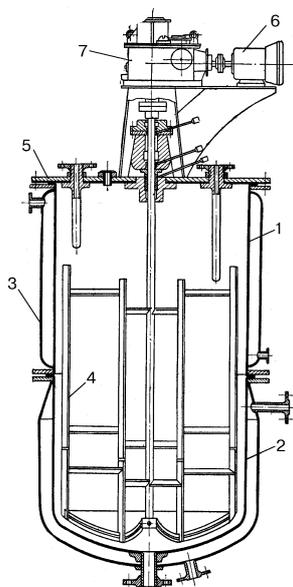


Рис. 12. Форполимеризатор стирола

реакционный котел емкостью 3 м^3 с мешалкой 4 и двухсекционной рубашкой 3. Корпус аппарата состоит из двух царг 1 и 2 диаметром 1,3...1,4 м, сферического отбортованного днища и плоской крышки 5. Рубашка верхней царги приварная, а нижней царги – съемная. Мощная рамная мешалка 4 (50...60 об/мин) приводится во вращение электродвигателем 6 через редуктор 7, размещенный на плоской крышке аппарата 5. Корпус аппарата изготовлен из двухслойной стали.

На рис. 13 показан полимеризатор емкостью 12 м^3 , применяемый в производстве эмульсионного каучука СКС-30А.

Корпус полимеризатора 1 выполнен из нержавеющей стали Х18Н9Т, снабжен рубашкой 2 со спиральным ходом хладагента и внутренним стаканом 3 или змеевиком. Суммарная поверхность охлаждения составляет около 40 м^2 .

Пропеллерная мешалка 4 помещена во внутренний двустенный стакан 3, выполняющий роль диффузора для улучшения циркуляции эмульсии в аппарате. Мешалка приводится в действие электродвигателем через редуктор 5.

На рис. 14 изображен реактор для производства фенолоформальдегидных смол по периодическому способу. Варочный аппарат представляет собой котел, изготовленный из легированной стали. Корпус аппарата 1 снабжен паровой рубашкой 4 со вмятинами. Для перемешивания реакционной массы на валу крепятся якорная мешалка 5. Для предотвращения налипания и последующего пригорания полимера

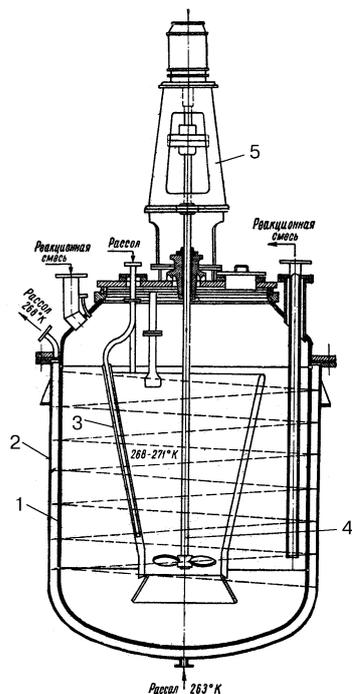


Рис. 13. Полимеризатор для производства стирольного каучука

на стенках аппарата, на лопастях якорной мешалки устанавливают специальные скребки из пружинной стали, которые снимают с внутренних стенок реактора слой налипающего полимера. Мешалка приводится в действие приводом 7, скорость вращения мешалки равна 30...50 об/мин.

Аппарат снабжен сливным устройством 6, установленным в днище 2 и люком для очистки котла 8, расположенным на крышке аппарата 3.

На рис. 15 показан реактор емкостью 25 м³ для получения полипропилена. Корпус реактора 1 снабжен теплообменной рубашкой 2, выполненной из полутруб, и перемешивающим устройством якорно-лопастного типа (частота вращения 30 об/мин).

Верхняя лопастная часть перемешивающего устройства 3 предназначена для смешения жидкой пропан-пропиленовой фракции с твердым катализатором. Нижняя рамная мешалка 4 служит для перемешивания осаждающейся суспензии полимера.

На рис. 16 изображен реактор для полимеризации этилена с пропиленом в присутствии гетерогенного катализатора Циглера-Натта. Процесс получения статсополимера проводят в растворе гептана при температуре 50 °С и давлении 0,6...0,9 МПа.

Реактор объемом 43 м³, представляет собой вертикальный цилиндрический емкостной аппарат смешанного типа с мешалкой 13 и рубашкой 8, который успешно сочетает в себе достоинства как РИС, так и РИВ.

Так как главными особенностями данного процесса являются: гетерофазность и большой реакционный объем, то существует опасность возникновения градиента температур по сечению аппарата, что снижает стереоспецифичность и, следовательно, качество продукта. В связи с этим в реакторе установлена многоярусная быстроходная турбинная мешалка 13. Для предотвращения оседания образующегося сополимера нижняя турбина мешалки снабжена скребками. Реактор снабжен электродвигателем с редуктором 1, и дополнительной поверхностью теплообмена в виде встроенных в аппарат пучков труб 9, которые играют также роль волнорезов (устраняют появление воронок около стенок аппарата).

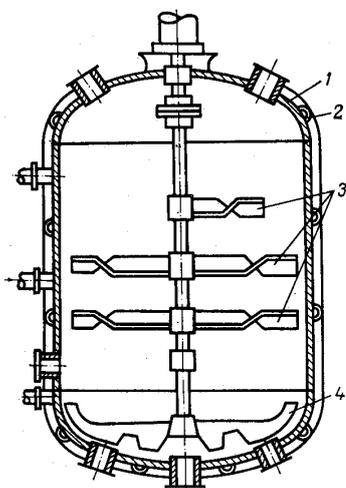


Рис. 15. Реактор для синтеза полипропилена

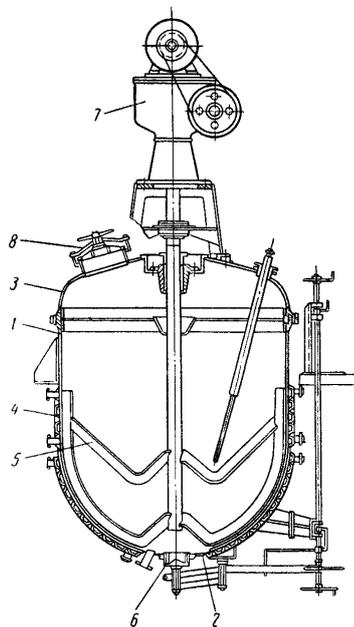


Рис. 14. Реактор для производства новолачных смол

Наличие в реакционной среде токсичных, пожаровзрывоопасных веществ приводит к необходимости уплотнения всех соединений в реакторе. В связи с этим используется аппарат с приварной крышкой 5, а вращающийся вал 12 уплотнен торцевым уплотнением 3. Для исключения радиального биения вала используются двухрядные радиально-упорные роликовые подшипники, закрепленные в стойке 2.

Поддержание температурного режима осуществляется подачей теплоносителя в рубашку аппарата. При сравнительно невысоких параметрах процесса ($50\pm 2^\circ\text{C}$) в качестве теплоносителя используют подогретую острым паром воду, что позволяет применить несъемную рубашку 8 с гладкими стенками и перегородками. Для контроля температурного режима реактор имеет термогильзу 14 для размещения датчика температуры.

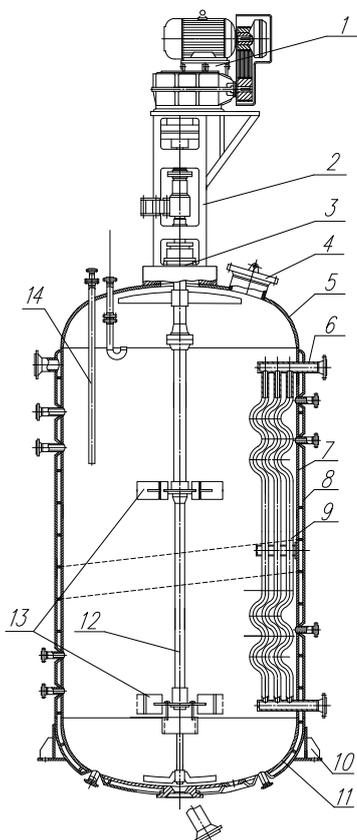


Рис. 16. Реактор для синтеза сополимера этилена с пропиленом:

1 – мотор-редуктор; 2 – стойка; 3 – торцевое уплотнение; 4 – люк; 5 – крышка; 6 – штуцер; 7 – обечайка; 8 – рубашка; 9 – волнорез; 10 – опора; 11 – днище; 12 – вал; 13 – мешалка; 14 – гильза

через нижний штуцер 5 сжатым азотом, подаваемым в аппарат.

Мешалка для интенсификации теплообмена в начале процесса вращается со скоростью 40 об/мин, а в конце – 20 об/мин. Процесс длится 5...6 ч.

Автоклавы

На рис. 18 показан реактор-автоклав для синтеза полиэтилена с мешалкой. Он работает под давлением 150 МПа и является типичным примером комбинированного реакционного аппарата, в котором сочетаются процессы вытеснения и смешения.

Реактор снабжен нижними опорами 10 для установки на фундамент.

На рис. 17 приведен поликонденсатор для получения лавсана. Реактор снабжен якорной мешалкой 1. Привод мешалки состоит из двухскоростного электродвигателя 16 и редуктора 15, расположенных на стойке 14, установленной на крышке аппарата 12. Крышка крепится болтами к корпусу аппарата 11. На ней расположены штуцеры для подачи расплавленного дигликольтерефталата 13.

Корпус аппарата снабжен рубашкой 9 с электропатронами 3 для подогрева дифенильной смеси. В рубашке имеются штуцера для подачи 4 и слива 6 дифенильной смеси и продувки рубашки 18. На корпусе аппарата расположены штуцера для КИП 2, 7, 8, 10, 17, 19.

Разгрузка реактора осуществляется

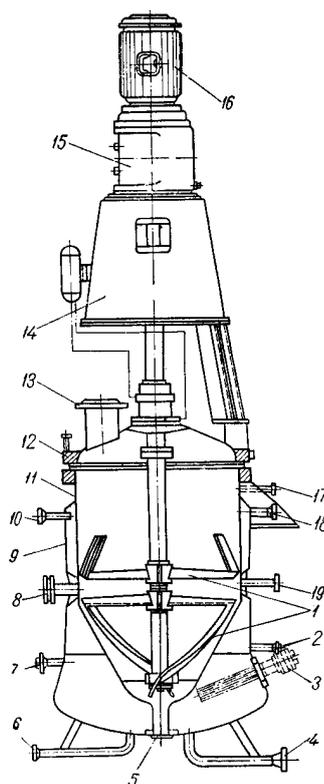


Рис. 17. Поликонденсатор для получения лавсана

Автоклав представляет собой реактор, состоящий из двух секций 1 и 2. Нижняя (рабочая) секция аппарата образует реакционный объем, в котором расположена мешалка винтового типа 3, интенсивно перемешивающая реакционную среду. Верхняя секция корпуса присоединяется к нижней при помощи пробки 5 и гайки 4. В верхнюю секцию вмонтирован электродвигатель 6 для вращения мешалки. Двигатель работает непосредственно в среде этилена.

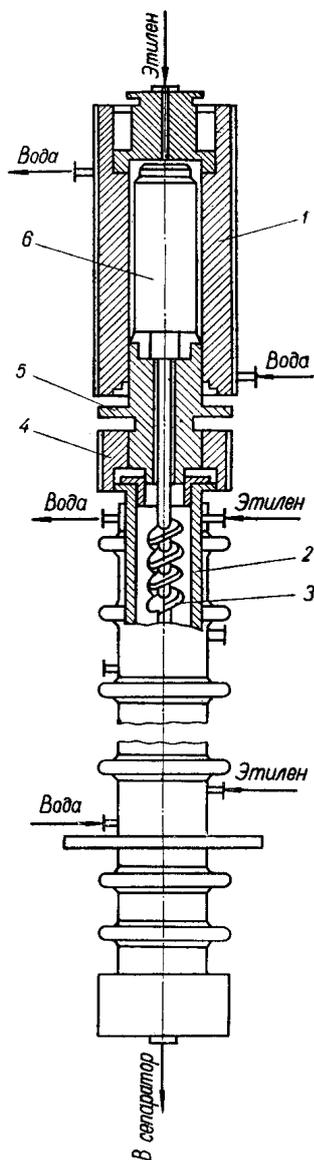


Рис. 18. Реактор-автоклав для полимеризации этилена

Этилен высокого давления с небольшой примесью кислорода (используемого в качестве инициатора), подогретый до 59...70 °С, подается в реактор на трех отметках: в крышку моторной части корпуса (для смазки и охлаждения подшипников ротора), в верхнюю и среднюю зоны реакционной части корпуса. Распределение потоков газа между последними двумя точками регулируется таким образом, чтобы в реакционном объеме аппарата поддерживалась температура около 200 °С.

Секции аппарата снабжены охлаждающими водяными рубашками для отвода реакционного тепла.

Частота вращения мешалки составляет 1500 об/мин, объем аппарата 0,5 м³.

Разработана конструкция полимеризатора – автоклава с лопастной мешалкой, который работает под давлением 250 МПа (рис. 19).

Полимеризатор представляет собой вертикальный толстостенный цилиндрический сосуд, состоящий из двух частей корпуса электродвигателя 1 и собственно корпуса реактора 2. Крышки 3 и 4 плоские. Корпусы между собой и крышки с корпусами соединяются разъемными полумуфтами 5, 6 и 7. Уплотнение соединений осуществляют тремя металлическими кольцами обтюраторами 8 со сферической уплотнительной поверхностью. Корпусы полимеризатора имеют три съемные гладкие рубашки 9. Электродвигатель 10 установлен в корпусе и работает в среде этилена. В средней части полимеризатора установлены две разрывные предохранительные мембраны 11.

Массу перемешивают четыре лопастные мешалки 12. Мешалки съемные, они обеспечивают работу полимеризатора по однозонному или двухзонному вариантам. На валу мешалки, которую используют для двухзонного процесса полимеризации, установлена перегородка 13. Сравнительно небольшой зазор между перегородкой и корпусом полимеризатора позволяет вести процесс полимеризации в верхней и нижней зонах при различной температуре.

Две мешалки служат для однозонного процесса, а две другие – для двухзонного процесса. Вал мешалки (рис. 20) имеет облегченную конструкцию. По всей длине вала сделаны три U-образных пазы. Для лучшего горизонтального перемешивания по всей длине пазов просверлены горизонтальные отверстия.

Перед пуском полимеризатор в течение 4,5 ч нагревают до 250 °С горячим воздухом, который подают в рубашки корпуса из электрокалориферов. После начала процесса полимеризации обогрев отключают. Мощность электронагрева 210 кВт.

Лопастные мешалки обеспечивают хорошее местное горизонтальное перемешивание

массы. Местное перемешивание необходимо для рассеивания теплоты реакции и поддержания динамического равновесия в полимеризаторе. Общее вертикальное перемешивание массы необходимо для получения равномерной температуры среды по всей высоте реакционной зоны. Хорошее общее перемешивание массы особенно необходимо при высоких скоростях движения мономера, что позволяет избежать чрезмерного охлаждения массы в местах подачи свежего холодного мономера.

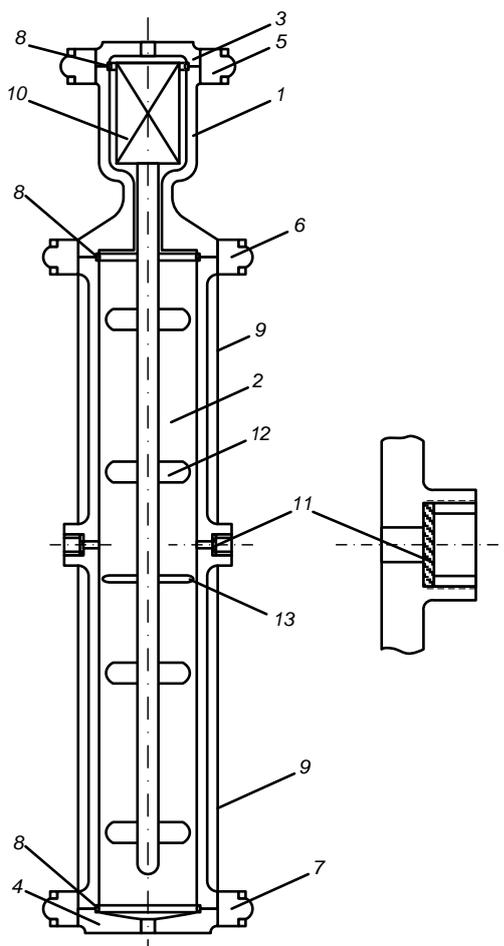


Рис. 19. Реактор-автоклав с лопастной мешалкой

При однозонном процессе мономер с температурой 40 °С подают в корпус электродвигателя, а с температурой 160 °С нижнюю часть полимеризатора (примерно на, высоте 1/3 корпуса). Инициатор подводят в двух точках: в верхнюю часть корпуса полимеризатора и совместно с мономером в нижнюю часть корпуса.

При двухзонном процессе половину мономера подают в корпус электродвигателя, а другую половину – в верхнюю часть полимеризатора. Инициатор подводят в верхнюю и нижнюю части полимеризатора.

Тепло реакции идет на нагрев холодного свежего мономера. Степень конверсии мономера лимитируется температурой выходящей из полимеризатора масса и температурой свежего мономера. Чем больше будет разность этих температур, тем большая степень конверсии может быть достигнута. Температуру в реакционных зонах полимеризатора регулируют расходом инициатора и контролируют четырьмя термопарой. Давление в корпусе полимеризатора измеряют двумя датчиками давления. Работу каждого датчика дублируют манометром. Заданное давление в полимеризаторе регулируют дроссельным клапаном, установленным на линии выхода массы из полимеризатора.

На рис. 21 показан один из наиболее распространенных типов автоклавных реакторов с перемешивающим устройством на давление 320 МПа (3200 кгс/см²).

Реактор представляет собой вертикальный толстостенный цилиндрический сосуд с отношением длины к внутреннему диаметру от 10 до 20. Реактор снабжен рубашками, в которых циркулирует теплохладоагент (жидкость или воздух). Корпус реактора сверху и снизу закрывается крышками 27, 16, которые уплотняются металлическими абтюраторами 25, 14. Поджатие крышек к корпусу осуществляется разъемными полумуфтами 26, 17 с помощью шпилек 3. Для фиксации крышек относительно корпуса реактора предусмотрены штифты 4.

В центральной части корпуса установлена разъемная муфта 10, которая выполняет роль опорной конструкции и служит одновременно для крепления

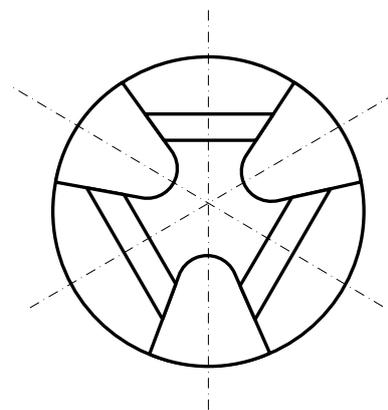


Рис. 20. Разрез вала мешалки

разрывных предохранительных клапанов 20, предназначенных для сброса газа из реактора в случае повышения давления сверх расчетного. Разрывные предохранительные клапаны крепятся с помощью штуцеров 19 на внутренней поверхности стенки корпуса. При таком расположении клапанов уменьшается вероятность забивания выхлопных отверстий полимером.

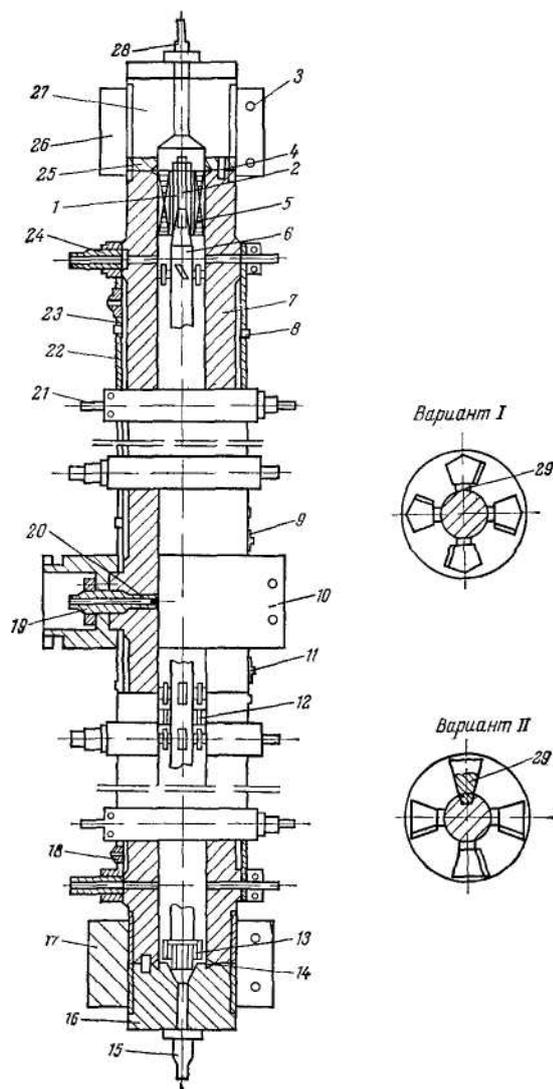


Рис. 21. Реактор с мешалкой:

- 1 — ротор; 2, 3 — шпильки; 4 — штифты;
- 5 — электродвигатель; 6 — мешалка; 7 — корпус реактора; 8 — компенсатор; 9, 18 — патрубки;
- 10 — разъемная муфта; 11, 23 — патрубки;
- 12 — перегородка; 13 — подшипник;
- 14, 25 — обтюраторы; 15 — выводной штуцер;
- 16, 27 — нижняя и верхняя крышки;
- 17, 26 — разъемные полумуфты; 19 — штуцер;
- 20 — разрывной предохранительный клапан;
- 21 — термопары; 22 — теплообменные рубашки;
- 24, 28 — штуцеры для ввода этилена;
- 29 — лопасти мешалки.

Этилен в реактор может подаваться в одну 24 или несколько точек по высоте реактора, но обязательно небольшое его количество (>5%) должно постоянно поступать через электродвигатель 5 для его охлаждения. Полиэтилен и непрореагировавший этилен удаляются из реактора снизу через штуцер 15 на нижней крышке.

Для контроля температуры в реакторе установлены термопары (против ввода газа или инициатора). Электродвигатель 5 встроен в корпус реактора и при работе охлаждается поступающим в реактор свежим этиленом. Перемешивание реакционной среды осуществляется мешалкой 6, на вал которой надеваются лопасти различной конфигурации, например пятиугольной (вариант I) или трапецидальной (вариант II). Наклон лопастей к горизонтали может меняться в зависимости от необходимости направления перемешивания.

Лопasti пятиугольной формы при вращении вала охватывают практически все поперечное сечение реактора (зазор между лопастью и стенкой аппарата составляет около 3 мм), заставляя реакционную среду перемещаться сверху вниз. Лопasti трапецидальной формы охватывают лишь 70% поперечного сечения реактора. Они наклонены в сторону, противоположную наклону лопастей пятиугольной формы, и перемешивают среду снизу вверх. Изменяя тип и число лопастей и угол их наклона, можно регулировать интенсивность перемешивания реакционной среды и тем самым поддерживать заданный температурный перепад по высоте реактора.

В верхней и нижней частях реактора угловое смещение лопастей относительно горизонтали может составить 30...75°, а в средней части 10...45°. Благодаря этому, наиболее интенсивное вертикальное перемешивание осуществляется в верхней и нижней зонах аппарата.

Для перемешивания реакционной массы применяются мешалки и другого вида. На

рис. 22. представлены шесть конструкций мешалок. Самая простая конструкция мешалки *I* имеет две лопасти *1* в виде пластин, проходящие по всей длине вала параллельно оси вращения и закрепленные на двух перемычках *2*. Вал может быть полым и служить для прохода теплоносителя.

Мешалка может иметь более двух лопастей. Лопасти изготавливают плоскими *II* и изогнутыми *III*. При плоских лопастях в объеме реактора могут образовываться застойные зоны, поэтому предпочтительнее конфигурация *IV*. Внутренняя поверхность лопастей может иметь криволинейную конфигурацию *V*. Профиль такой лопасти предпочтительнее профиля лопасти *IV*.

Для лучшей циркуляции и перемешивания и для уменьшения массы мешалки перемычки желательно изготавливать перфорированными. Такие мешалки *VI* уменьшают осевое перемешивание среды и обеспечивают одинаковое время пребывания отдельных частиц этилена и полиэтилена в реакционном пространстве за счет уменьшения до минимума участков поверхности мешалки, расположенных наклонно к ее продольной оси.

Верхняя коническая часть вала перемешивающего устройства входит в вал ротора электродвигателя и крепится с помощью шпильки *2*. Нижний конец вала мешалки установлен в подшипнике *13* (см. рис. 21). Масса вала воспринимается подшипниками электродвигателя, которые работают в более благоприятных температурных условиях.

При необходимости автоклавный реактор с мешалкой можно разделить перегородками так, чтобы получилось как бы несколько реакторов (один над другим) с самостоятельными температурными зонами. В таком реакторе положение лопастей может регулироваться в зависимости от необходимого направления потоков реакционной смеси в реакторе.

Лопасти располагаются под углом не менее 10° к горизонтали и не менее 10° к вертикали. Число лопастей и плоскости их размещения определяются требуемой степенью радиального и продольного смешения в любой части реактора. Отношение длины к диаметру реактора определяется оптимальным превращением этилена и необходимым числом температурных зон.

Таким образом, варьирование конфигурации мешалки, частоты ее вращения, распределения газа в зонах реактора, а также выбор инициатора, его концентрация и распределение по зонам дает возможность обеспечить определенный температурный режим в реакторе и получить полимеры с заданными свойствами.

Автоклавное реакционное устройство с мешалкой имеет следующие недостатки:

- вал мешалки занимает значительную часть реакционного пространства;
- наличие подшипников в зоне реактора создает угрозу разложения этилена в случае их разрушения и при остановке мешалки.

Достоинством автоклавного реактора является отсутствие станций перегретой воды. Тепло, выделяемое во время работы, может сниматься и утилизироваться. Реактор имеет простое устройство, легко монтируется, процесс в нем легко поддается регулировке.

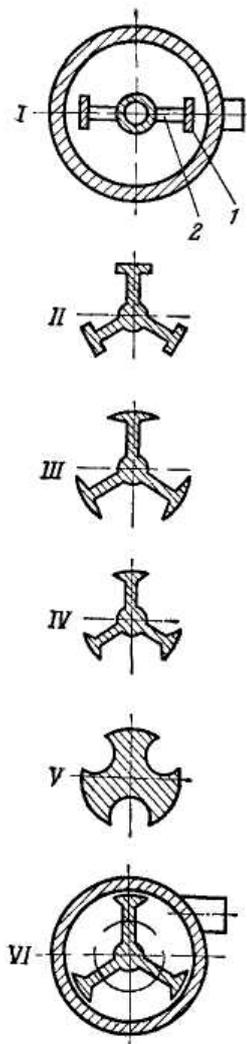


Рис. 22. Конструкции мешалок:

- I* — мешалка с двумя лопастями (*1* — лопасть; *2* — перемычка);
II, III, IV, V — трехлопастные мешалки различной конфигурации; *VI* — лопасти с перфорированными

На рис. 23 показан реактор-автоклав без перемешивающего устройства. Он предназначен для полимеризации этилена под давлением 100...350 МПа.

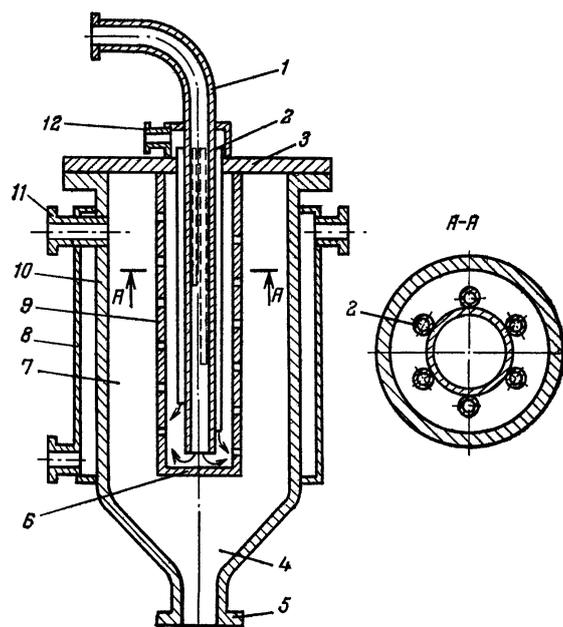


Рис. 23. Реактор-автоклав без перемешивающего устройства

Реактор состоит из корпуса 5, снабженного теплообменной рубашкой 9, входным 12 и выходным 7 патрубками. Отношение диаметра реактора к его длине, в зависимости от конкретных условий процесса, может находиться в пределах от 1:30 до 1:300.

В центре корпуса на крышке 11 установлена перфорированная труба 10, образующая с корпусом кольцевое пространство, в котором осуществляется процесс полимеризации, на выходе из реактора образуется полость для завершения полимеризации 6.

Внутри перфорированной трубы находится труба 1, по которой в реакционную зону подается этилен. Поступающий через трубу 1 холодный этилен не подвергается воздействию высокой температуры в реакторе, пока он не попадет в перфорированную трубу 10. Отверстия в ней расположены так, чтобы определенное количество этилена равномерно распределялось в реакционной зоне 8. Это обеспечивает одинаковые температурные условия и одинаковое распределение инициатора по всему объему. По наружному периметру трубы 1 расположены трубки 2 различной длины, по которым в реактор подается этилен с инициатором. Длина и диаметр трубок выбираются так, чтобы обеспечить определенные концентрации инициатора в различных точках перфорированной трубы.

Обогащенный инициатором этилен поступает через патрубок 3 и через трубки 2 во внутреннюю полость перфорированной трубы 10, где смешивается с холодным этиленом, подаваемым по трубе 1. Смесь обоих потоков через отверстия в перфорированной трубе поступает в кольцевую зону реакции и смешивается с горячим этиленом, подаваемым в реактор через патрубок 12. Полимеризация завершается в нижней полости реактора и полиэтилен, содержащий непрореагировавший этилен, выгружается через патрубок 7.

Колонные аппараты-полимеризаторы

К ним относятся аппараты, служащие для получения полистирола, фенолформальдегидных смол, поликапролактама и других полимеров.

На рис. 24 изображена колонна для синтеза полистирола в массе. Колонна состоит из шести цилиндрических царг 1–6, нижнего конуса 7 и крышки 8, и образует соответственно семь температурных зон, снабженных отдельными рубашками для высокотемпературного нагрева. Кроме того, царги 1 и 2 оборудованы дополнительными внутренними змеевиками 9 и 10. Цилиндрические змеевики выполнены из стали X18H9T. Царги и конус

реактора изготовлены из той же стали и соединяются между собой с помощью стальных накидных фланцев.

28%-й раствор полимера в мономере после форполимеризатора вводится в верхнюю царгу колонны, расплав готового полимера непрерывно выгружается в шнек-приемник через штуцер в нижнем конусе аппарата. Скорость движения реакционной массы в аппарате не превышает 0,1 м/час, что, с учетом высоких значений вязкости, свидетельствует о ламинарном характере потока.

При высоте корпуса аппарата свыше 8 м процесс полимеризации длится 30...40 ч, причем температура в реакционном объеме растет от 100 до 200...220 °С.

На рис. 25 приведена конструкция реактора колонного типа для получения Фенолформальдегидных смол непрерывным методом.

Колонна состоит из расположенных одна над другой секций 1. Мешалки 2 всех секций имеют общий вал 3 и приводятся в движение приводом 5. Вал мешалки свободно проходит из одной секции в другую через сваренные в днище каждой секции патрубки 4. Верхние концы их приподняты над уровнем реакционной массы.

Паровые пространства всех секций колонны сообщаются между собой и соединены штуцером 6 с общим обратным холодильником.

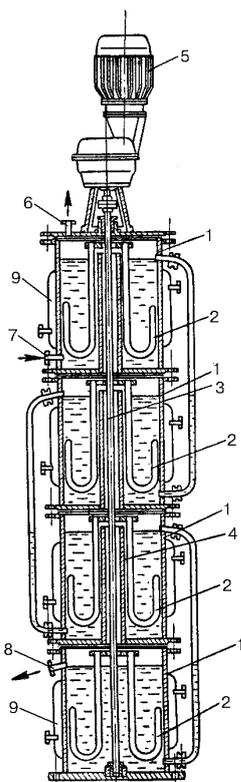


Рис. 25. Многосекционная колонна для синтеза новолачных смол непрерывным способом

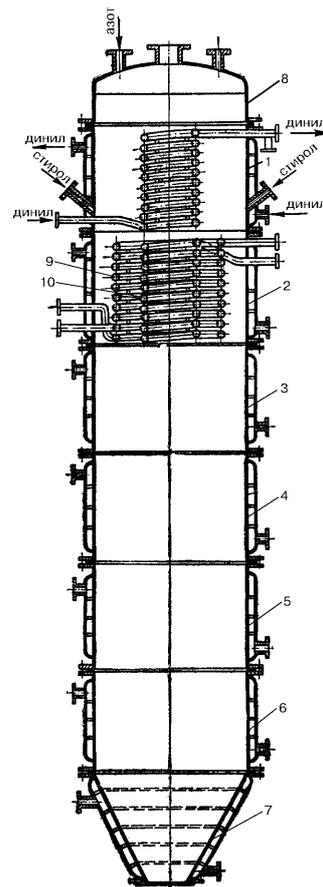


Рис. 24. Полимеризационная колонна

Ввод реагентов осуществляется в верхний загрузочный штуцер 7, а выход готового продукта происходит через штуцер 8, расположенный в нижней части аппарата. Каждая секция реактора снабжена рубашкой 9.

Процесс конденсации протекает в каждой секции ступенчато и состав реакционной смеси изменяется от секции к секции.

Для газофазной полимеризации этилена сконструирован реактор, вид которого показан на рис. 26.

Реактор представляет собой колонный полимеризатор непрерывного действия.

Он состоит из двух зон: зоны полимеризации 1 и зоны сепарации 2. Зона полимеризации 1 представляет собой цилиндрический сосуд 3 диаметром 1,4 м, который снабжен коническим отбортованным днищем 4. В днище тангенциально установлены шесть барботеров 5 для подачи мономера. Днище закрыто крышкой 6 со штуцером 7 для подачи катализатора (хромацен, предварительно нанесенный на специально приготовленный силикагель со средним размером частиц 30 мкм.). Зона полимеризации соединена с зоной сепарации коническим переходником 8.

Зона сепарации 2 представляет собой цилиндрический сосуд 9 диаметром 2,2 м с эллиптической отбортованной

крышкой 10. При выходе парогазовой смеси в зону сепарации ее скорость уменьшается, что позволяет снизить унос частиц полиэтилена. Давление в аппарате 2,5 МПа.

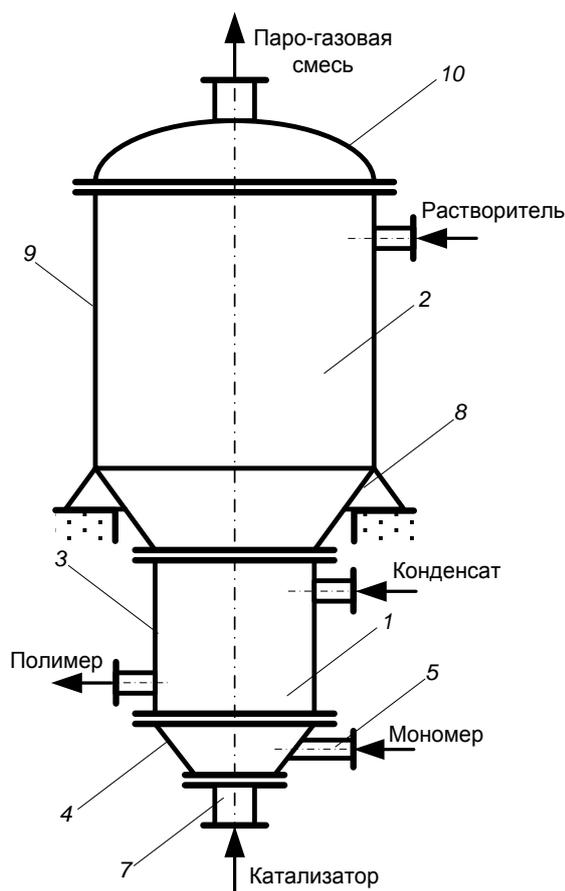


Рис. 26. Реактор полимеризации этилена в газовой фазе

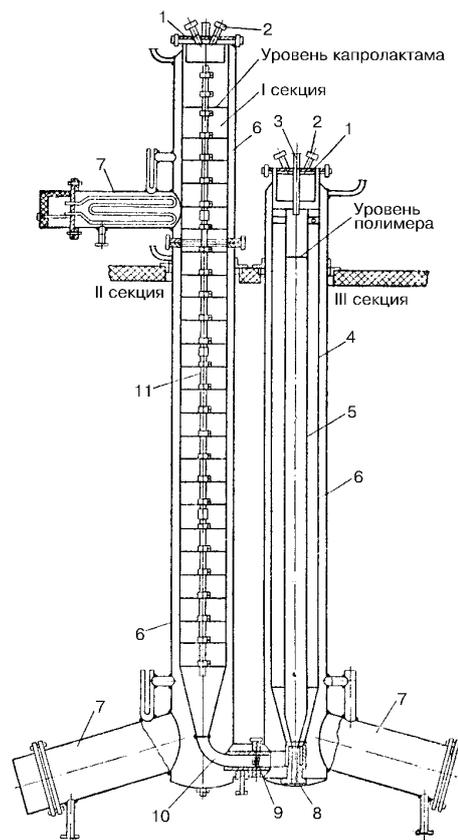


Рис. 27. Колонный полимеризатор для капролактама

Для ввода катализатора в реактор, находящийся под давлением, используется поршневая конструкция, работающая от сжатого газа. Этот узел оказался наиболее капризным при эксплуатации промышленной установки.

Колонные аппараты вытесняющего действия находят также применение в процессах непрерывной полимеризации капролактама (рис. 27).

Реакционный аппарат состоит из трех вертикальных секций, соединенных между собой по принципу сообщающихся сосудов. Первая и вторая секция находятся в одной трубе, снабженной крышкой 1, смотровым стеклом 2 и штуцером для уровнемера 3. Для турбулизации потока массы и во избежание проскока капролактама в нижнюю часть колонны верхняя ее часть снабжена мешалкой 11, а средняя и нижняя – несколькими перфорированными тарелками.

Нагрев колонны осуществляется парами динила до температуры порядка 270 °С через секции нагревательной рубашки 6. Нагревание динила происходит при помощи электропатронов, расположенных в карманах 7.

Перепуск реакционной смеси в нижнюю часть второй трубы 4 происходит через соединительный патрубок 10. Труба 5 смонтирована внутри трубы 4. Полимеризующая масса поднимается по трубе 4, переливается в верхний открытый конец трубы 5, спускается по ней вниз и выводится из аппарата через штуцер 8, расположенный в коническом днище трубы 5.

Горизонтальные реакторы

Примером такого рода аппаратов является поликонденсатор для непрерывного синтеза полиэтилентерефталата, вид которого показан на рис. 28.

Реактор представляет собой цилиндрический горизонтальный сосуд 6, снабженный обогревающей рубашкой 5.

Перемешивание и транспортировка массы вдоль корпуса реактора осуществляется вращающимися сетчатыми наклонными дисками 4. Вместо дисковой мешалки можно установить мешалку с лопастями, которые образуют спиральную поверхность. Вал мешалки 3 вращается от привода 1, в подшипниках, установленных в плоских крышках 2. Вращающиеся диски перемещают массу вдоль корпуса к выходу из аппарата.

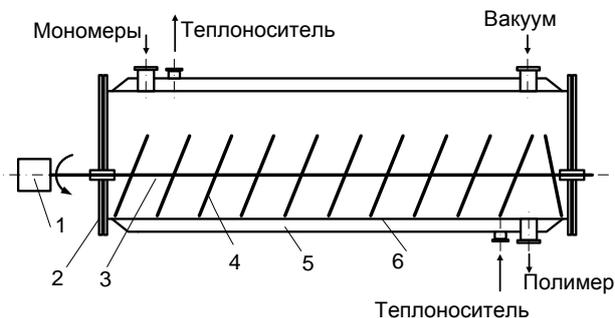


Рис. 28. Горизонтальный реактор для синтеза полиэтилентерефталата

В реакторе обеспечен хороший подогрев массы и большая поверхность зеркала испарения массы, необходимая для полного удаления

низкомолекулярных веществ. Для этого реактор заполняют массой до оси вала мешалки.

Процесс поликонденсации протекает в тонком слое. Масса покрывает тонким слоем диски и попадает в паровое пространство реактора, где создается разрежение. При этом достигается эффективное удаление выделяющихся при реакции паров низкомолекулярных веществ. Масса с дисков удаляется скребками корпуса аппарата и все его части, соприкасающиеся с реакционной массой, изготовлены из кислотостойкой стали.

При наличии реакционной массы с большой вязкостью применяют горизонтальные пленочные реакторы с вращающимся корпусом (рис. 29).

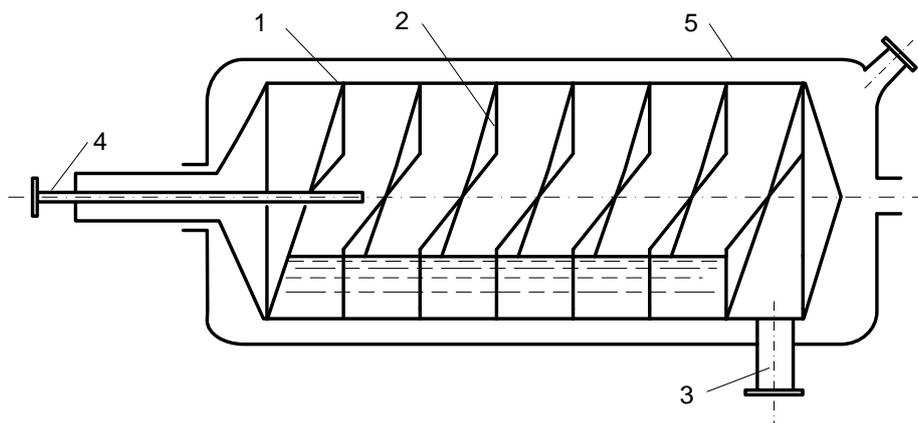


Рис. 29. Реактор с вращающимся корпусом

Масса располагается тонким слоем на внутренней поверхности вращающегося корпуса 1. Внутри реактора установлена спиральная мешалка 2, которая при вращении корпуса перемешивает массу и продвигает ее для выгрузки к штуцеру 3. Компоненты вводятся в реактор через питающую трубу 4. Реактор обогревается через неподвижную гладкую рубашку 5.

Ленточный полимеризатор

Ленточный полимеризатор (рис. 30) представляет собой газонепроницаемый короб и имеет в качестве основного рабочего органа бесконечную стальную ленту, натянутую на два барабана. Один барабан неподвижен и является приводным, другой имеет

возможность перемещаться вдоль оси полимеризатора с целью натяжения ленты.

Лента (рис. 31) изготовлена из специальной нержавеющей стали толщиной около 0,6 мм. Ширина ленты – 450 мм, длина пути по горизонтали – около 9 м, скорость движения ленты – 60 м/мин. Общая длина реактора 10 м. В средней части аппарата между барабанами установлен на кронштейне лоток, вследствие чего верхняя ветвь ленты принимает лоткообразную форму в которой хорошо удерживается реакционная смесь.

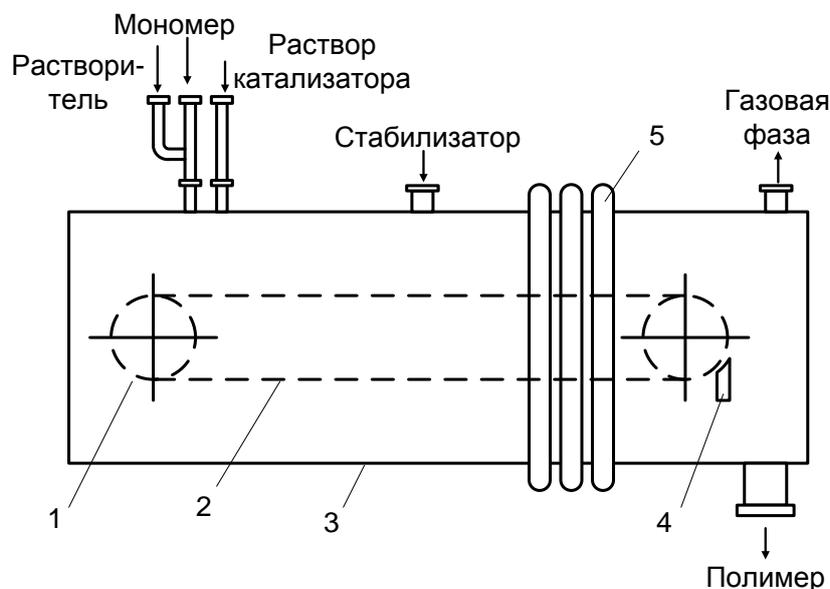


Рис. 30. Ленточный полимеризатор

1 – барабан; 2 – лента; 3 – корпус; 4 – нож; 5 – компенсатор

Исходный мономер (изобутилен) подается на ленту полимеризатора после смешения в трубопроводе с растворителем (этиленом) в соотношении 1:1. Далее на ленту подается катализатор (раствор фтористого бора в этилене).

Для предотвращения деполимеризации полиизобутилена при нагревании на ленту полимеризатора непрерывно поступает стабилизатор, в качестве которого обычно применяют 20%-й раствор третбутилфенолсульфида в низкомолекулярном полиизобутилене. Реакция длится несколько секунд, степень превращения достигает 90...94 %.

На ленте откладывается слой полимера толщиной 2...3 см, затем этот слой срезается ножом и полимер после дегазации подается на упаковку.

Недостатком реактора является частый обрыв ленты. При бурном начале реакции выделяется много газообразного растворителя, который подхватывает крошку полимера. В результате такого разбрызгивания на стенках реактора нарастает слой полимера, затрудняющий движение ленты и способствующий выходу ее из строя.

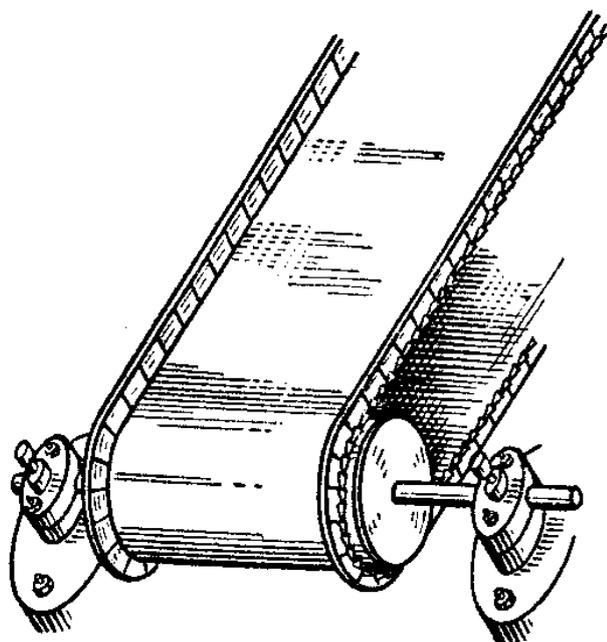


Рис. 31. Лента полимеризатора

Реакторы типа теплообменников

На рис. 32 показан трубчатый реактор для синтеза бутылкаучука.

Для интенсивной внутренней циркуляции реагентов предусмотрен осевой насос 4 (пропеллерная мешалка). Для интенсивного отвода тепла, выделяющегося при полимеризации изобутилена с изопреном, аппарат имеет встроенный охлаждаемый трубный пучок 3.

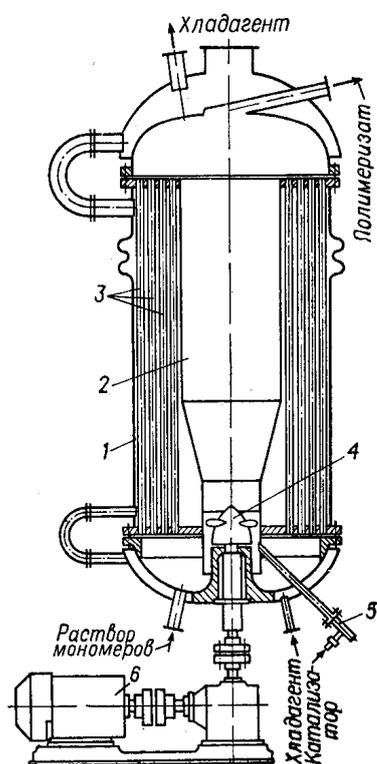


Рис. 32. Полимеризатор для синтеза бутылкаучука:

- 1 – корпус; 2 – центральная циркуляционная труба; 3 – трубки; 4 – осевой насос;
5 – форсунка; 6 – электродвигатель

удлиненного типа. Клапан форсунки снабжен иглой, с помощью которой прочищается сопло при забивке его полимером.

Трубчатый полимеризатор

Метод полимеризации этилена в газовой фазе при высоком давлении и повышенной температуре в присутствии инициатора является основным способом производства полиэтилена высокого давления.

Процесс полимеризации осуществляется в трубчатом полимеризаторе. Он является наиболее типичным представителем аппаратов идеального вытеснения.

Конструктивной особенностью полимеризатора является небольшой внутренний диаметр его труб и небольшая толщина стенок, что обеспечивает большую поверхность теплообмена, приходящуюся на единицу объема полимеризатора, и позволяет осуществить интенсивный теплообмен. На рис. 33 показана конструкция трубчатого полимеризатора.

Труба 1 имеет длину 2...4 м при общей длине полимеризатора 57...100 м. Трубы заключены в рубашку 2 и соединены между собой двойниками или калачами 3. Труба в

рубашке центруется, как показано на рис. 34.

На рис. 35 показано соединение труб с помощью линзового уплотнения. Концы соединяемых трубы 1 и калача 2 имеют резьбу, на которую навертываются фланцы 3 и 4. Края трубы и калача несколько выступают из фланцев. Торцы трубы и калача обрабатывают на конус под углом 20°. Форма уплотняющей линзы 5, которая помещается на стыке трубы и калача, сферическая. При затягивании болтов фланцевого соединения торцы трубы и калача плотно прижимаются к линзе и создают надежное уплотнение. Линзу изготавливают из более мягкого металла, чем металл трубы, что обеспечивает необходимую плотность соединения. При необходимости таким же образом уплотняют узел отбора проб (рис. 36).

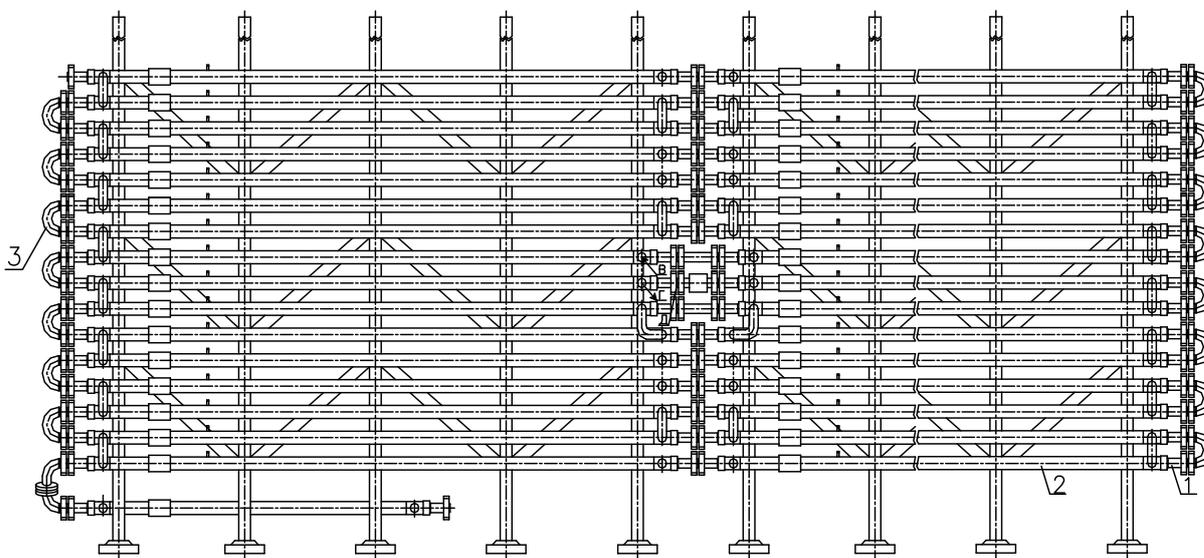


Рис. 33. Трубчатый полимеризатор:
1 – трубчатка; 2 – рубашка; 3 – калач

Разработана конструкция полимеризатора производительностью 400...500 кг/ч полиэтилена с длиной трубчатки 350 м. Аппарат имеет 33 трубы с длиной 7886 мм каждая. Рабочее давление, в реакторе 145...150 МПа, расчетное давление в рубашке 6,0 МПа. Материал труб, а также калачей и линз – сталь 20Х3МВФ, материал рубашки Ст.20.

Длину зоны полимеризации при турбулентном режиме движения массы по трубе рассчитывают по формуле:

$$L = \frac{4V \cdot T}{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2} \text{ м,}$$

где V – объемная минутная производительность реактора, м³/мин; $d_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр полимеризатора, выбранный по расчетному диаметру трубы согласно ГОСТ на толстостенные трубы из легированных сталей; T – температура, °С.

Принятые внутренний диаметр и длина трубы полимеризатора проверяется тепловым расчетом. Установлено, что 25...30 % тепла реакции полимеризация отводят через стенку трубчатки с помощью хладагента. Затруднения с отводом тепла реакции не позволяют повысить производительность трубчатки без увеличения ее длины.

Трубчатый полимеризатор состоит из трех

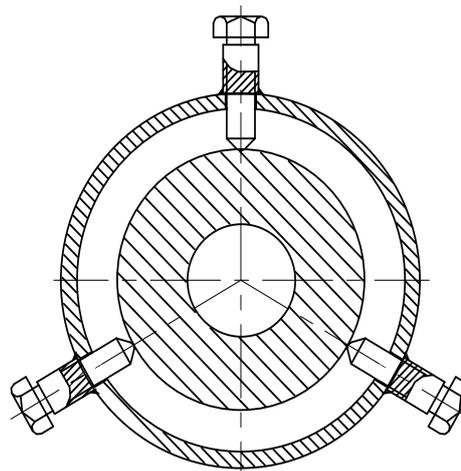


Рис. 34. Центровка трубы в рубашке

технологических зон. Первая зона выполнена из труб с внутренним диаметром 10 мм. Она служит для нагрева этилена паром, который поступает в паровую рубашку каждой трубы. Вторая зона выполнена из труб с диаметром 16 мм, а третья зона из труб с диаметром 24 мм. Во второй и третьей зонах идет процесс полимеризации. Тепло реакции отводится перегретой водой, подаваемой в гладкую рубашку каждой трубы. Расход мономера на каждую зону поддерживают одинаковым.

Часть тепла реакции, протекающей во второй технологической зоне, используют для нагрева до температуры реакции мономера, поступающего в следующую зону. Степень

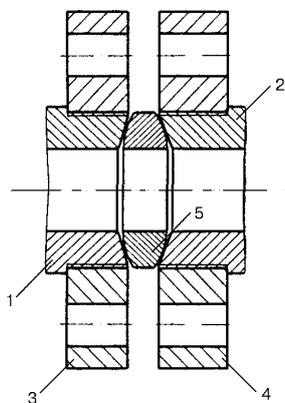


Рис. 35. Линзовое уплотнение:
1 – труба; 2 – калач; 3, 4 – фланцы на резьбе; 5 – уплотняющая линза

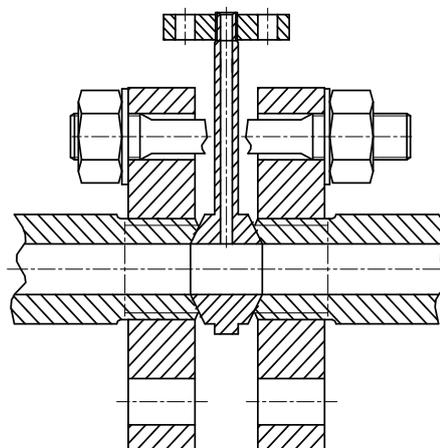


Рис. 36. Узел отбора проб в трубчатом полимеризаторе

конверсии мономера возросла до 15...17 % (12...15 % ранее).

Производительность реактора возросла в 1,5 раза за счет снижения времени пребывания мономера в зонах реакции и за счет отвода тепла реакции дополнительным вводом мономера.

Основными факторами, определяющими производительность трубчатого реактора, степень конверсии мономера в нем и молекулярно-массовое распределение получаемого полимера, являются:

- подача газа;
- количество инициатора;
- давление и температура газа на входе в реактор и выходе из него;
- температура реакционной массы по секциям.

Реакторы пленочного типа

Реактор пленочного типа (рис. 37) может быть выполнен в виде двух concentric cylinders with heat-conducting walls.

Внутренний цилиндр выполнен в виде винта, который при вращении равномерно перемешивает реакционный слой и перемещает его вдоль оси реактора. Меняя скорость вращения внутреннего цилиндра и, следовательно, время пребывания массы в реакторе, варьируют характеристики получаемого полимера. Реакционная смесь из реактора подается в испарительную камеру, находящуюся под вакуумом. Мгновенное расширение вызывает разделение реакционной массы на смолу и на побочные продукты реакции.

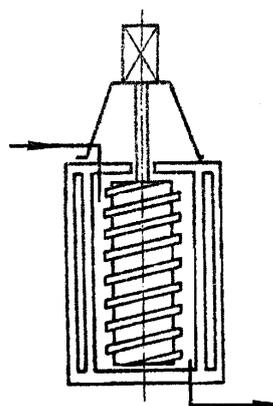


Рис. 37. Реактор пленочного типа из двух concentric cylinders

Освобожденная от примесей смола непрерывно отбирается шнеком на охлаждение.

Другим примером реактора пленочного типа может служить аппарат со свободным движением пленки вдоль обогреваемой поверхности (рис. 38).

Реактор выполнен в виде колонны 1, разделенной коническими поверхностями на ряд реакционных камер, изолированных друг от друга с помощью гидрозатворов. Каждая камера имеет индивидуальный отвод 4 газообразных продуктов реакции поликонденсации. Компоненты по питающему патрубку 5 попадают в верхнюю камеру.

Реакционная масса стекает вдоль обогреваемой конической поверхности 2 к стенке колонны и попадает в периферийный гидрозатвор 3, затем движется по следующей конической поверхности 6 к центральному гидрозатвору 7. Готовый продукт отбирается из нижней секции аппарата.

Недостатком реактора пленочного типа со свободным движением пленки является плохое перемешивание массы, имеющей повышенную вязкость.

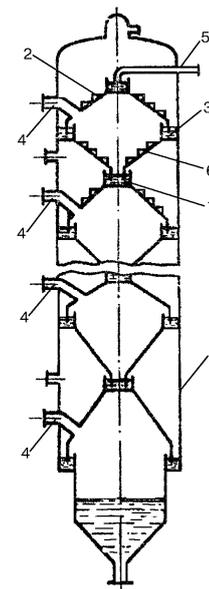


Рис. 38. Камерный реактор пленочного типа

РЕАКТОРЫ ДЛЯ КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Контактно-каталитическими называются процессы, при проведении которых химическое взаимодействие осуществляется в результате контакта реагентов с катализатором. Как катализатор, так и реагенты могут находиться в любой фазе — твердой, жидкой, газообразной. Однако к данной группе будем относить только процессы с участием твердого катализатора. При этом реагенты чаще находятся в парообразном состоянии, а иногда в виде двухфазной системы газ — жидкость.

Из всех гетерогенных реакций в технологии основного органического и нефтехимического синтеза наибольший интерес представляют гетерогенно-каталитические. Они реализуются при крекинге и риформинге нефтяного сырья, гидрировании и дегидрировании, окислении, окислительном аммонолизе, конверсии метана, синтезах на основе СО и водорода и во многих других процессах.

По состоянию катализатора реакторы для контактно-каталитических процессов могут быть разделены на группы: аппараты с неподвижным слоем катализатора; аппараты с движущимся слоем катализатора; аппараты с кипящим слоем катализатора.

Чаще всего это реакции газообразных веществ на поверхности твердых катализаторов, которые могут находиться в неподвижном (стационарный слой), движущемся или псевдооживленном состоянии. Выбор реактора со стационарным или движущимся (псевдооживленным) слоем определяется главным образом кинетикой процесса, тепловым эффектом реакции и условиями теплообмена, продолжительностью работы катализатора без заметной потери активности. Основными преимуществами псевдооживленного слоя (по сравнению со стационарным) являются изотермичность, хороший контакт между газом и твердыми частицами (т. е. отсутствие внешне- и внутридиффузионных сопротивлений), возможность непрерывной регенерации катализатора. К недостаткам можно отнести невысокую удельную производительность, истирание катализатора и загрязнение катализаторной пылью (шламом) «сырого» продукта, громоздкость реакторного блока и сложность поддержания необходимой циркуляции катализатора.

Использование аппарата одной из перечисленных групп для осуществления реакции определяется условиями ее проведения.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХОД КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

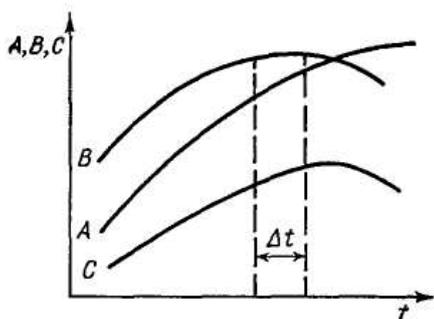


Рис. 39. Влияние температуры на ход контактного процесса:

- A* – количество прореагировавшего сырья;
- B* – выход целевого продукта;
- C* – производительность по целевому продукту

Ход реакции, проводимой на катализаторе, зависит от многих факторов. Наиболее важными являются температура и давление, время контакта, скорость реагентов, состав исходной смеси, состав катализатора и т. д. Многообразие факторов, влияющих на процесс превращения, определяется тем, что катализаторы кроме основной могут ускорять и другие реакции, параллельные и последовательные. В результате контактно-каталитического процесса получается несколько веществ, поэтому выбор условий проведения реакции всегда

служит цели получения максимального количества целевого продукта.

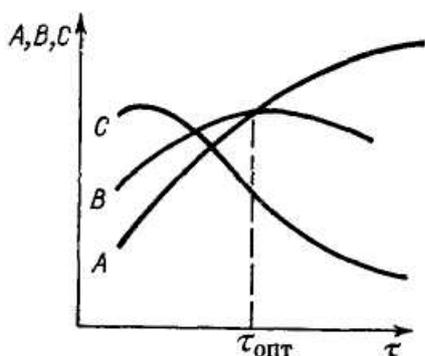


Рис. 40. Влияние времени контакта на ход контактного процесса.

Обозначения те же, что и на рис. 1

Влияние температуры проявляется в том, что скорость химического превращения, согласно закону Аррениуса, с повышением температуры увеличивается. Однако имеется оптимальная температура, выше которой скорость разложения или дальнейшего превращения продукта реакции превышает скорость его образования. Поэтому, несмотря на увеличение количества прореагировавшего сырья выход продукта и, следовательно, производительность аппарата по целевому продукту уменьшается.

На температурной зависимости хода контактного процесса (рис. 39) нужно отметить интервал температур $\Delta t = t_{i \text{ ден}} - t_{i \text{ ет}}$ в пределах

которого достигается максимальный выход целевого продукта. Величина этого интервала, называемого плато температур, в значительной мере определяет конструкцию аппарата.

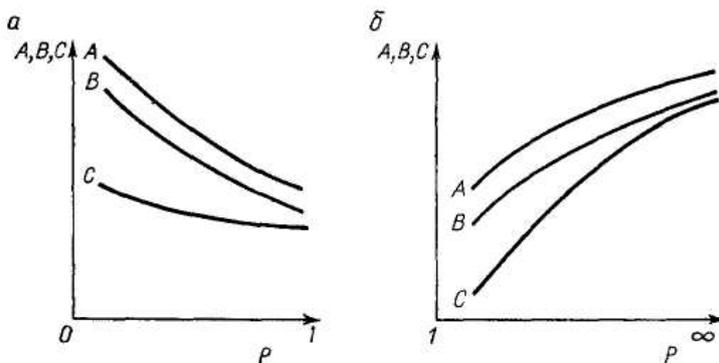


Рис. 41. Влияние давления на ход контактного процесса:

- a* – для реакций, идущих с увеличением объема;
 - б* – для реакций, идущих с уменьшением объема.
- Другие обозначения те же, что и на рис. 1

Время контакта оказывает аналогичное влияние на выход целевого продукта (рис. 40). При времени контакта, превышающем оптимальное, побочные реакции уменьшают выход целевого продукта. Производительность единицы объема катализатора, определяемая из

формулы $\tau = \frac{V_{\dot{E}}}{V_{\times}}$ при увеличении τ будет уменьшаться. Здесь V_K — объем катализатора; $V_{\dot{E}}$ — объемная производительность.

Однако при малых значениях τ , как следует из рис. 40, возможно некоторое увеличение производительности по целевому продукту, связанное с большой скоростью реакции в начальные моменты времени.

Влияние давления (рис. 41) определяется принципом Ле-Шателье. Если реакция идет с уменьшением объема, достижению равновесия благоприятствует давление; если реакция идет с увеличением объема, то по термодинамическим соображениям процесс можно вести при атмосферном давлении или целесообразно поддерживать в реакторе небольшое избыточное давление, чтобы не было подсоса воздуха. Когда необходим вакуум, процесс можно проводить и при атмосферном давлении для исключения подсоса воздуха, но при разбавлении реагентов инертным газом, в качестве которого чаще всего используется водяной пар.

Рассмотренные факторы и определяют в основном конструктивные особенности реакторов. Другие факторы существенны при расчетах и ведении процессов в любых реакторах.

РЕАКТОРЫ СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Контактно-каталитические процессы сопровождаются выделением или поглощением значительных количеств тепла. Вследствие этого конструкция аппарата с неподвижным катализатором определяется главным образом способом подвода или отвода тепла.

Конструктивно эти аппараты можно разделить на следующие группы:

1. Реакторы без теплообмена с внешней средой (адиабатические). Они выполняются в виде шахтных (или емкостных) аппаратов.
2. Реакторы с делением слоя по высоте на отдельные зоны. Реакционная смесь проходит последовательно через все зоны. Между ними осуществляется нагрев или охлаждение смеси во встроенных и выносных теплообменниках и печах, а также путем ее смешения с газообразными веществами, чаще всего с исходными реагентами. Конструктивно выполняются в виде полочных аппаратов.
3. Реакторы с делением слоя катализатора по сечению. Это трубчатые аппараты с расположением катализатора в трубном или межтрубном пространстве, а также в виде ретортных печей.
4. Комбинированные реакторы, представляющие собой сочетание в общем корпусе аппаратов предыдущих групп.

Схемы реакторов представлены на рис. 1–3.

Реакторы первой группы (рис. 42) по конструкции наиболее просты и представляют собой полный цилиндрический или шарообразный аппарат, имеющий решетку (перфорированную пластину), на которую насыпан слой катализатора. Реагенты поступают в аппарат сверху, а продукты выводятся снизу. Такая организация потоков направлена на предупреждение истирания частиц катализатора и

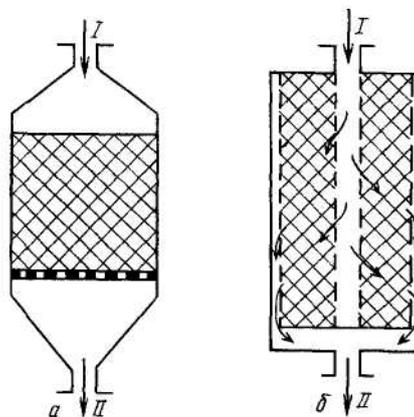


Рис. 42. Адиабатические контактные аппараты:

a — шахтного типа; *b* — с центральной перфорированной трубой;
I — реагенты; *II* — реакционный газ

уноса образующейся пыли с отходящими реакционными газами. В верхней части реактора имеется распределитель газового потока по сечению слоя катализатора. Этой цели может служить, например, слой колец Рашига или иных инертных частиц, насыпаемых поверх слоя катализатора. Реакторы снабжены люками для загрузки и выгрузки катализатора или специальными приспособлениями, например вакуумным отсосом. По радиусу и высоте слоя расположены карманы с термодатчиками для контроля и регулирования процесса.

Некоторые реакторы снабжены перфорированной трубой, проходящей сверху вниз в центре слоя. Между стенкой аппарата и слоем катализатора имеется кольцевой зазор. Исходные реагенты вводятся либо в этот зазор, либо в перфорированную центральную трубу. В первом случае продукты, пройдя слой катализатора от периферии к центру, выводятся через трубу. Во втором случае, наоборот, они проходят от центра к периферии, спускаются вниз и выводятся через специальный штуцер.

Реакторы этой группы работают в адиабатическом режиме. Их использование предполагает, что при рабочем перепаде температуры реакционной смеси от ее входа до выхода интегральная селективность процесса меняется относительно мало.

Такие аппараты применяют при небольшом тепловом эффекте реакции или невысоких концентрациях реагентов, что достигается путем их разбавления инертными веществами, в качестве которых часто применяют водяной пар. Например, в случае эндотермических равновесных реакций, идущих с увеличением объема, роль водяного пара сводится к уменьшению процессов отложения кокса на поверхности катализатора, использованию его как теплоносителя и инертного разбавителя, сдвигающего равновесие вправо. Преимущественно таким образом осуществлен процесс дегидрирования этил- и изопропилбензолов в стирол и метилстирол.

В случае, если перепад температур по высоте слоя так велик, что сказывается на работе катализатора (падение его удельной производительности в случае эндотермических

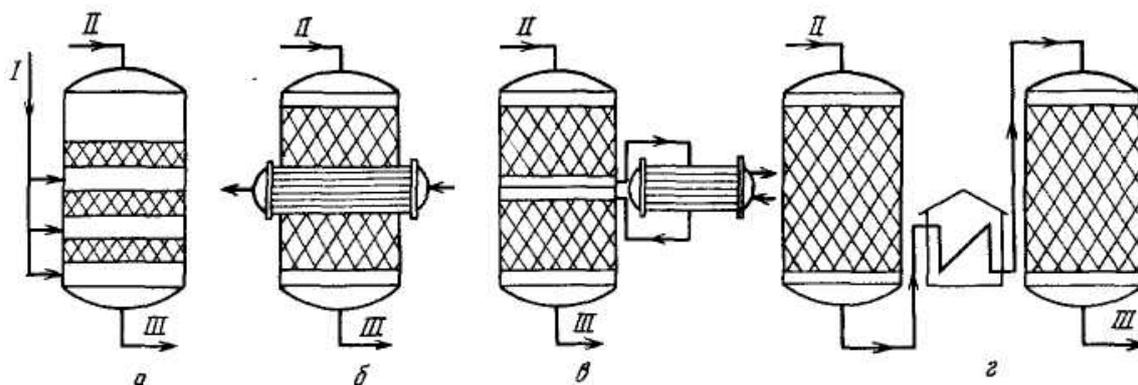


Рис. 43. Многослойные адиабатические реакторы с промежуточным теплообменом:
 а – с разбавлением байпасным газом; б – с внутренним теплообменником; в – с внешним теплообменником;
 г – многокорпусный аппарат с промежуточным подогревом в печи;
 I – байпасный поток; II – реагенты; III – реакционный газ

или спекание, разрушение - в случае экзотермических процессов) и на селективности, могут быть использованы реакторы второй группы (рис 43). Например, при эндотермическом процессе риформинга прямогонного бензина используют три адиабатических каталитических реактора. В трубчатой печи осуществляется подогрев исходной реакционной смеси, попадающей в первый реактор, и промежуточных смесей, выходящих из первого и второго реакторов.

При гидрировании насыщенных альдегидов используют колонные полочные аппараты. В промежутках между слоями (корзинами) катализатора, расположенными на полках, вводят холодный водород, который и воспринимает избыточное тепло, выделяемое в результате реакции в каждой адиабатической секции. Несмотря на то что

отдельные секции реактора работают в адиабатическом режиме, в целом деление слоя на секции позволяет проводить реакцию в заданном интервале температур.

Реакторы третьей группы (рис. 44) чаще всего представляют собой многотрубный аппарат с размещением катализатора в трубках или межтрубном пространстве.

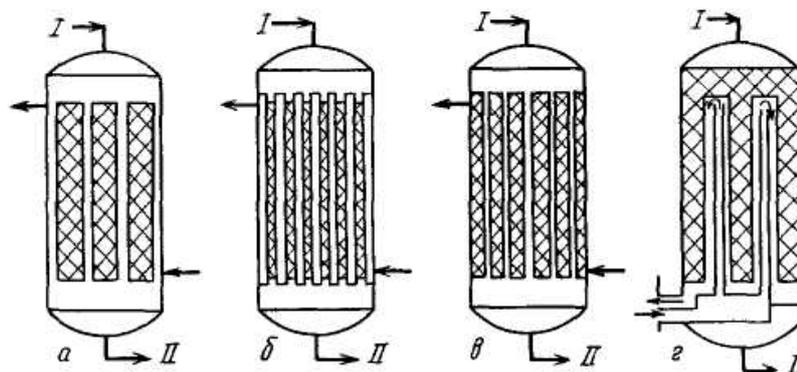


Рис. 44. Теплообмен в реакторах с неподвижным слоем:

а – аппарат с кольцевыми охлаждающими зонами; *б* – аппарат с катализатором в трубках; *в* – аппарат с катализатором в межтрубном пространстве; *г* – аппарат с двойными теплообменными трубками; *I* – реагенты; *II* – реакционный газ

Поверхность трубок служит поверхностью теплопередачи. В зависимости от характера процесса реакторы третьей группы допускают применение разнообразных теплоносителей (хладоагентов): воды, кипящего водного конденсата, рассола, ВОТ (высокотемпературных органических теплоносителей), топочных газов, расплавов солей и др. Созданы агрегаты большой единичной мощности с числом трубок, достигающим нескольких тысяч (до 10000). Исключительную важность приобретают равномерное распределение потока реагентов по сечению всех трубок и создание одинаковых условий их теплообмена с теплоносителем (хладоагентом), что позволяет поддерживать небольшой перепад температур по высоте слоя. В реакторах используют трубки диаметром 2,5–5 см и высотой 4–9 м.

Конструктивно реакторы этой группы значительно сложнее и более металлоемки, чем двух предыдущих групп. Примерами использования таких реакторов могут служить процессы гидрирования фенола в циклогексанол, окисления этилена в оксид, нафталина и *о*-ксилола во фталевый ангидрид и др.

В аппаратах четвертой группы слой катализатора разделен теплообменными поверхностями и в вертикальном, и в горизонтальном сечениях. Например, в реакторе для получения углеводородов из синтез-газа слой катализатора пронизывают горизонтальные металлические трубки, в которых движется хладоагент. В свою очередь, они пропущены через вертикальные металлические пластины прямоугольного сечения, к которым они привариваются. Пластины и трубы служат для отвода тепла, выделяющегося в результате реакции.

Во всех типах реакторов, как правило, используются частицы катализатора в виде таблеток диаметром 1,5–6 мм. Уменьшение диаметра приводит к большому перепаду давления по высоте слоя, увеличение – к появлению диффузионных эффектов.

Аппараты шахтного (емкостного) типа

В конструктивном отношении эти аппараты наиболее просты и представляют собой обечайку, засыпанную сплошным слоем катализатора. Такие аппараты используются при небольшом тепловом эффекте реакции или в том случае, когда имеется возможность снижения количества выделяющегося тепла путем разбавления реагента инертным газом.

Инертным разбавителем может быть любой газ, но так как после аппарата продукты реакции должны быть отделены от разбавителя, то наилучшим промышленным разбавителем является водяной пар, отделение которого производится обычной конденсацией.

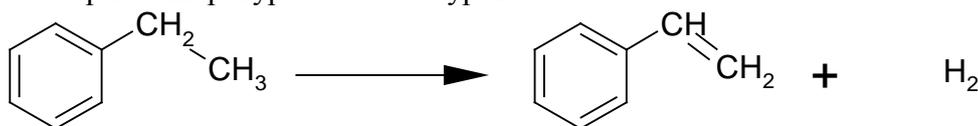
Шахтные аппараты применяются также в тех случаях, когда есть возможность отвода реакционного тепла твердым инертным разбавителем, смешанным с катализатором. Так, керамические гранулы, перемешанные с катализатором, во время реакции аккумулируют реакционное тепло до предела, допускаемого режимной температурой реакции. После цикла реагирования должен следовать цикл охлаждения нагретых разбавителя и катализатора. Возможен обратный случай, когда инертный разбавитель отдает свое тепло реагентам и периодически должен нагреваться.

Использование разбавителей реагентов или катализаторов, если это не связано с технологическими соображениями, снижает производительность аппарата и поэтому экономически нецелесообразно. Выгодней оказывается применить аппарат более сложной конструкции, использовав один из методов отвода тепла из слоя катализатора, но сохранив высокую производительность аппарата. Однако если реакция идет с увеличением объема и для снижения парциального давления продуктов реакции реагенты нужно разбавлять водяным паром, применение шахтных реакторов оправдано. Иногда предварительный нагрев реагентов до температуры реакции в печах невозможен из-за термических превращений. Тогда их смешивают с перегретым водяным паром. В этом случае также можно использовать шахтные (емкостные) реакторы.

При отложении кокса на катализаторе необходима его регенерация путем выжигания кокса. Тепло реакции сгорания кокса аккумулируется катализатором и инертным разбавителем, теплоемкость которого должна быть высокой. В процессе реагирования это тепло идет на покрытие отрицательного теплового эффекта реакции.

Примерами процессов, проводимых в аппаратах шахтного типа являются дегидрирование этилбензола в стирол, прямая гидратация этилена, дегидрирование бутиленов в дивинил и др. Тепловые эффекты при этом велики, но осуществляться такие реакции могут в адиабатических условиях.

Дегидрирование этилбензола в стирол. Дегидрирование этилбензола осуществляется при температуре 600 °С по уравнению



Реакция идет с увеличением объема, поэтому проводить ее следовало бы под вакуумом. Однако это обуславливает значительное усложнение конструкций аппарата и затрудняет ведение процесса. В результате вместо вакуума используется разбавление водяным паром. При этом снижается парциальное давление реагента, т. е. достигается тот же эффект, что и при применении вакуума.

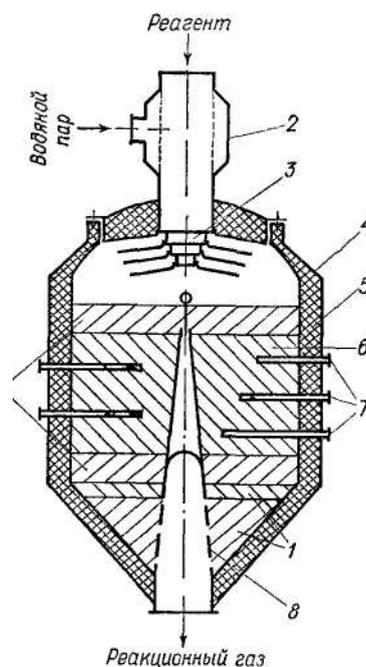


Рис. 45. Реактор для дегидрирования этилбензола в стирол:

- 1 – инертная насадка; 2 – смеситель газов; 3 – распределитель газов по сечению; 4 – корпус, 5 – футеровка; 6 – слой катализатора, 7 – гильзы для термопар; 8 – перфорированный элемент

Кроме того, разбавление водяным паром связано с тем, что нагрев паров этилбензола до температуры реакции (600 °С) недопустим, и эта температура достигается смешением с перегретым водяным паром. Реакция идет с поглощением тепла в адиабатических условиях, поэтому температура реагентов в ходе реакции уменьшается. Если уменьшение температуры составляет 60 °С, то смесь поступает в аппарат с перегревом на 30 °С и рабочая температура процесса равна $t_{\text{оаа}} = t_{\text{тгд}} \pm 30 \text{ } ^\circ\text{C}$.

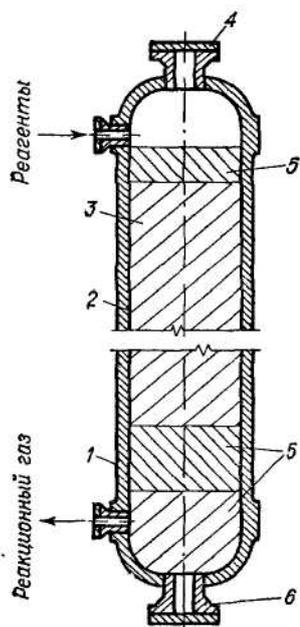


Рис. 46. Реактор для гидратации этилена:
1 – корпус; 2 – облицовка; 3 – слой катализатора; 4, 6 – люки для загрузки и выгрузки катализатора соответственно; 5 – слой инертной насадки

Аппарат (рис. 45) состоит из корпуса 4 с внутренней футеровкой 5, устройства для смешения этилбензола с водяным паром 2, распределителя 3 реакционной смеси по сечению аппарата. Для измерения температуры реагентов в слой катализатора 6 введены термодары 7. Для выравнивания потока реагентов служат слои инертной насадки. Вывод продуктов производится через конусный перфорированный элемент 8.

При дегидрировании бутилена в дивинил в аппарат подобного типа поступает смесь бутилена и водяного пара. Водяной пар служит для снижения парциального давления бутилена и является теплоносителем, как и в процессе дегидрирования этилбензола. Кроме того, катализатор может быть пересыпан инертным носителем, что позволяет аккумулировать тепло реакции в самом слое при работе аппарата в циклическом режиме.

По конструкции к аппаратам шахтного типа можно отнести некоторые реакторы, предназначенные для осуществления процессов с промежуточным теплообменом

между секциями, но при конструктивном оформлении отдельных секций в виде самостоятельных реакторов. Например, процесс риформинга прямогонных бензинов с целью повышения октанового числа проводится в трех последовательно соединенных аппаратах. После каждого аппарата охлажденная смесь нагревается в трубчатой печи. В целом процесс осуществляется с промежуточным теплоподводом, но в пределах каждого реактора процесс идет в адиабатических условиях. Эти реакторы можно отнести к аппаратам шахтного типа, так как распределение температур в каждом аппарате и его конструкция определяются условиями, существующими в шахтных аппаратах.

Реактор для гидратации этилена. Гидрататор изображен на рис. 46. Этот реактор, как и изображенный на рис. 47, служит примером аппаратов, работающих под высоким давлением. Их отличительной особенностью является большая толщина стенок и малый диаметр корпуса. Корпус выполнен цельнокованным, верх и низ аппарата полукругло загнуты в горячем состоянии и затем отожджены.

Аппарат рассчитан на работу под давлением, поэтому диаметр его невелик (1–1,5 м), а толщина стенок составляет 70 мм. Высота 10 м. В аппарат засыпан инертный носитель и кольца Рашига для уменьшения уноса фосфорной кислоты, являющейся катализатором, и создания подпорного слоя. На этих подпорных слоях располагается катализатор. Объем катализатора 8 м³. Так как катализатором служит жидкая фосфорная кислота, то для получения пористого слоя катализатора ею пропитывается пористый алюмосиликатный шариковый носитель. Для защиты корпуса от действия фосфорной кислоты аппарат облицован изнутри листовой медью толщиной 3 мм. В штуцеры вставлены втулки из нержавеющей стали. Герметичное соединение втулок с медной футеровкой осуществляется

серебряной пайкой в среде аргона. Таким образом, вся внутренняя поверхность, соприкасающаяся с фосфорной кислотой, оказывается футерованной. На отечественных заводах аппараты могут изготавливаться с верхней и нижней крышками.

Возможность использования шахтного аппарата для этого процесса объясняется малой степенью превращения этилена за один проход (<5 %) и, соответственно, малым количеством выделяющегося тепла.

Температура на входе в аппарат 280 °С, на выходе 300–315 °С, т. е. нагрев смеси небольшой. Давление 8 МПа.

Реактор для гидрирования сернистой нефти. Шахтные аппараты применяются также для взаимодействия жидкости и газа на твердом катализаторе. При этом смесь газа и жидкости может двигаться через слой катализатора либо сверху вниз, либо снизу вверх. В контактном аппарате для очистки сернистой нефти (рис. 47) газожидкостная смесь движется сверху вниз. Нагретая смесь сернистой нефти и водорода поступает по трубе в верхнюю часть аппарата. Для предотвращения разрушения футеровки струей газожидкостной смеси установлен отражатель 4. Равномерное распределение жидкости по сечению аппарата достигается с помощью распределительной тарелки 5. Тарелки для равномерного стекания

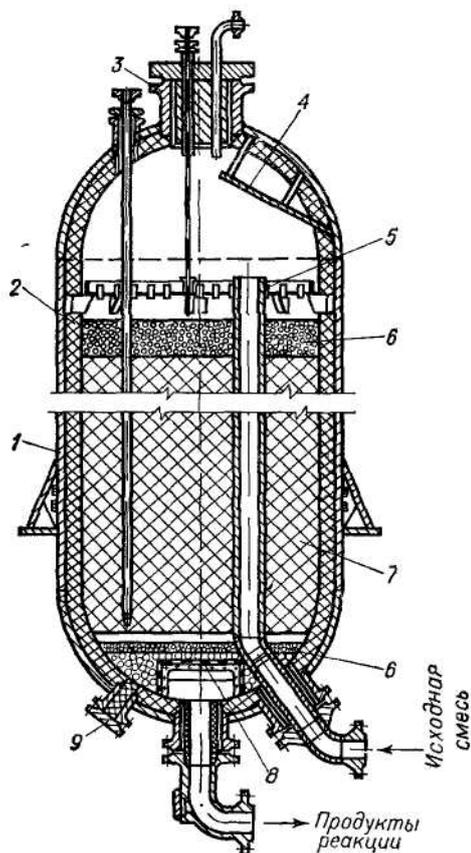


Рис. 47. Реактор для гидрирования сернистой нефти:

1 – корпус, 2 – футеровка; 3, 9 – люки для загрузки и выгрузки катализатора, соответственно; 4 – отбойник, 5 – распределительная тарелка; 6 – слой инертной насадки, 7 – слой катализатора, 8 – перфорированный колпак для вывода продуктов

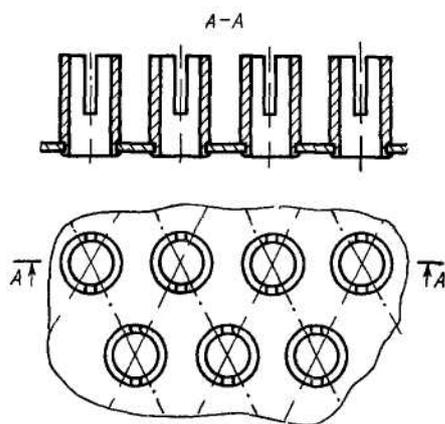


Рис. 48. Распределительная тарелка.

8 МПа. Диаметр аппарата 2,6 м, высота 7 м.

Во всех аппаратах шахтного типа необходимо отметить наличие слоя шаровой насадки или слоя кускового материала (в нижней части – под слоем катализатора, в верхней части – поверх него). Назначение инертной насадки заключается в выравнивании потока газа перед входом в слой катализатора или уменьшении гидравлического сопротивления перед входом в выводной патрубок.

Инертная насадка состоит из частиц большего размера, чем частицы катализатора, и

жидкости снабжены патрубками с глубокими прорезями (рис. 48). Газожидкостная смесь, пройдя слой катализатора и перфорированный колпак 8, выводится из аппарата. В этом процессе сера, растворенная в нефти, реагирует с водородом с образованием сероводорода, и, таким образом, нефть освобождается от серы.

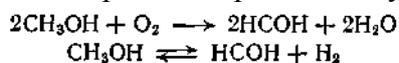
Температура процесса 400 °С, давление

поэтому обладает меньшим сопротивлением. Люки для загрузки и выгрузки катализатора не связаны со входными и выходными патрубками. Это необходимо для того, чтобы при загрузке-выгрузке катализатора не отсоединять трубопроводы.

Конверторы метана. Конвертор метана, работающий при низком давлении (шахтный конвертор), представляет собой цилиндрический аппарат, изготовленный из углеродистой стали (рис. 49, а). Изнутри аппарат футерован огнеупорным материалом. В верхней конической части аппарата закреплен смеситель. Температура в конверторе обычно поддерживается в пределах 880–950 °С. Шахтные конверторы метана используют в схемах получения газа под атмосферным и повышенным давлением при автотермическом способе конверсии природного газа. В схемах с двухступенчатой конверсией метана шахтный конвертор устанавливают во второй ступени.

При конверсии метана под давлением до 2 МПа применяют конверторы, конструкция которых приведена на рис. 49, б. Это вертикальный стальной сварной аппарат. Внутренняя поверхность реактора футерована теплоизоляционным и огнеупорным материалом. Для охлаждения стенок аппарат снабжен пароводяной рубашкой. Катализатор располагается на сферическом своде. Режим работы конвертора контролируется термопарами, установленными в слое катализатора и в диффузоре смесителя, а работа котла-утилизатора – термопарами под сводом конвертора и на выходе газа из котла. В зависимости от производительности отделения конверсии в промышленности используют конверторы разных диаметров. Например, при диаметре 2 м производительность конвертора составляет 4,5–5,0 тыс. м³/ч природного газа, а при 3 м – более 12 тыс. м³/ч.

Контактный аппарат для синтеза формальдегида. Формальдегид получают путем контактного окисления метилового спирта кислородом воздуха:



Катализатором процесса является серебро, нанесенное на пемзу, размолотую до частиц размером 3–5 мм. Количество серебра на носителе составляет 35–40 % от веса всей контактной массы. Смесь воздуха и паров метилового спирта входит в верхнюю часть контактного аппарата (рис. 50), проходит конусную часть 1, служащую для выравнивания скоростей газов по сечению аппарата, и поступает в слой катализатора 3, расположенный на

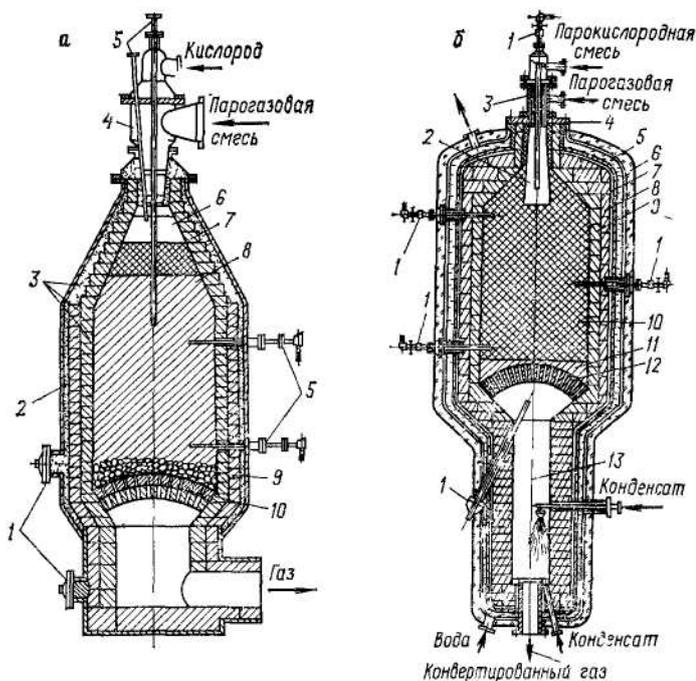


Рис. 49. Конверторы метана при низком (а) и повышенном (б) давлениях:

- а) 1 – монтажные люки; 2 – корпус конвертора; 3 – теплоизоляция; 4 – смеситель; 5 – термопары; 6 – свободное пространство над катализатором; 7 – катализатор крупнокусковой на магнезите; 8 – катализатор ГИАП-3 6Н; 9 – высокоглиноземистый огнеупор; 10 – перфорированный свод;
- б) 1 – термопары; 2 – диффузор; 3 – смеситель; 4 – крышка; 5 – водяная рубашка; 6 – корпус; 7 – шамотная крошка; 8 – легковесный шамот; 9, 11 – высокоглиноземистый кирпич; 10 – катализатор; 12 – перфорированный свод; 13 – увлажнитель

инертной насадке 4, которая в свою очередь укладывается на сетке 5.

Газы в аппарат подаются при 100–120 °С. Температура в слое катализатора составляет 600–750 °С. После выхода из слоя катализатора контактные газы необходимо быстро охладить для прекращения побочных реакций. Охлаждение контактных газов до 80–160 °С достигается во встроенном теплообменнике. Для компенсации температурных удлинений корпус теплообменника имеет линзовые компенсаторы.

Из общей высоты аппарата, равной примерно 6 м, высота слоя катализатора составляет всего 70 мм; высота слоя инертной пемзы, в которой начинает нарушаться равномерный профиль скоростей, так как газы далее должны попасть в отверстия перфорированной плиты, равно 30 мм. Высота же трубок теплообменника составляет 2,5 м. Таким образом, конструкция этого аппарата тоже определяется необходимостью отвода тепла, хотя сама реакция в слое катализатора проходит в адиабатических условиях.

Диаметр аппарата равен 1,6 м. Давление в аппарате 66,6 кПа. В начальный период для пуска аппарата включается электроспираль 2. Реакция идет вначале только около нее. Постепенно от тепла, выделяющегося при реакции, разогревается весь слой. После этого пусковая электроспираль выключается.

Конструктивной особенностью рассматриваемого аппарата является опорное устройство для укладки слоя катализатора (рис. 51). Слой катализатора располагается на сетке с мелкой ячейкой. Непосредственная укладка сетки на трубную решетку невозможна, так как необходимо отделить трубную часть аппарата, имеющую низкую температуру охлаждающей воды, от слоя катализатора с очень высокой температурой. Кроме того, для выравнивания потока газа в слое катализатора и для исключения прогиба сетка должна опираться на поверхность с мелкой и частой перфорацией.

С этой целью на трубную решетку помещается литой колосник 1, на который накладывается перфорированная плита 4, имеющая большое количество мелких отверстий диаметром 6–8 мм, и только затем укладывается сетка 3. Колосник и перфорированная плита могут быть не целыми, а состоять из отдельных элементов.

Для исключения прорыва газа около стенок аппарата края сетки загибаются вверх и прижимаются к стенкам с помощью разжимного кольца.

Отличием этого аппарата от всех рассмотренных ранее является то, что он предназначен для проведения реакции в диффузионной области. Поскольку химическая стадия процесса проходит очень быстро, высота слоя катализатора оказывается очень малой.

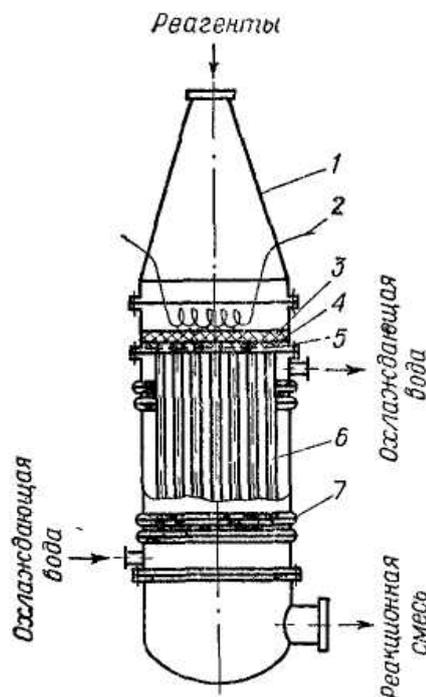


Рис. 50. Контактный аппарат для синтеза формальдегида:
1 – конусная часть;
2 – пусковая электроспираль,
3 – катализатор; 4 – инертная насадка (пемза); 5 – сетка;
6 – трубки; 7 – линзовый компенсатор

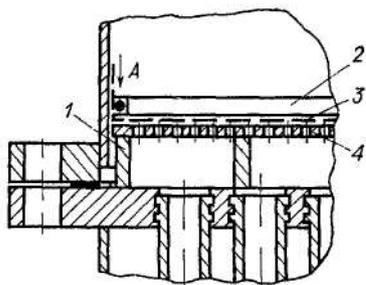


Рис. 51. Опорное устройство:
1 – колосник; 2 – разжимное кольцо;
3 – сетка; 4 – перфорированная плита

Таким образом, внешним проявлением того, что реакция идет в диффузионной области, может служить малая высота слоя катализатора. К процессам, идущим в диффузионной области, относятся в основном процессы окисления, которые протекают с высокой скоростью и с большим выделением тепла.

Трубчатые и ретортные аппараты

В аппаратах этого типа поверхности охлаждения расположены параллельно движению реагентов и, таким образом, отвод или подвод тепла осуществляется по мере его выделения или поглощения.

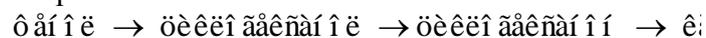
Конструктивно реакторы рассматриваемой группы могут быть выполнены в виде трубчатого аппарата с охлаждающей рубашкой около каждой трубки, трубчатого аппарата с общей охлаждающей рубашкой (аппарат кожухотрубного типа с размещением катализатора в трубках или межтрубном пространстве), аппарата с двойными трубками, когда слой катализатора имеет кольцевое сечение, и аппарата ретортного типа, когда слой катализатора имеет прямоугольное сечение.

Реактор типа «труба в трубе». В качестве примера рассмотрим аппарат для полимеризации пропан-пропиленовой фракции, который состоит из отдельных секций (обычно 12), работающих параллельно. Отдельная секция аппарата показана на рис. 52. Условия проведения процесса: температура 260 °С, давление 7 МПа. В качестве хладагента применяется кипящая вода под давлением, необходимым для получения требуемой температуры. Поэтому использовать общую рубашку большого диаметра для всех труб оказывается невозможным, так как она должна быть значительной толщины. При установке рубашек около каждой трубы появляется возможность использования рубашек меньшей толщины. Этим и объясняется применение аппаратов типа «труба в трубе».

Внутренний диаметр реакционной трубы составляет 150 мм. Высота отдельного элемента равна 14 м. Достоинство аппарата такого типа заключается в возможности применения хладагента высокого давления. Недостатком является малая производительность аппарата, большая занимаемая площадь, неудобства выгрузки катализатора.

Трубчатый контактный аппарат для дегидрирования циклогексанола.

Дегидрирование циклогексанола является частью технологической схемы получения капрона:



Из капролактама получают капрон. Аппарат для дегидрирования изображен на рис. 53. Процесс проводится при температуре 450—460 °С и давлении 0,1 МПа. Для поддержания требуемой температуры реакции нельзя применять ни один из известных

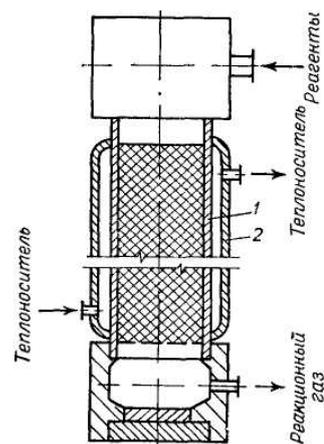


Рис. 52. Секция многотрубного аппарата типа «труба в трубе»: 1 – корпус, 2 – рубашка

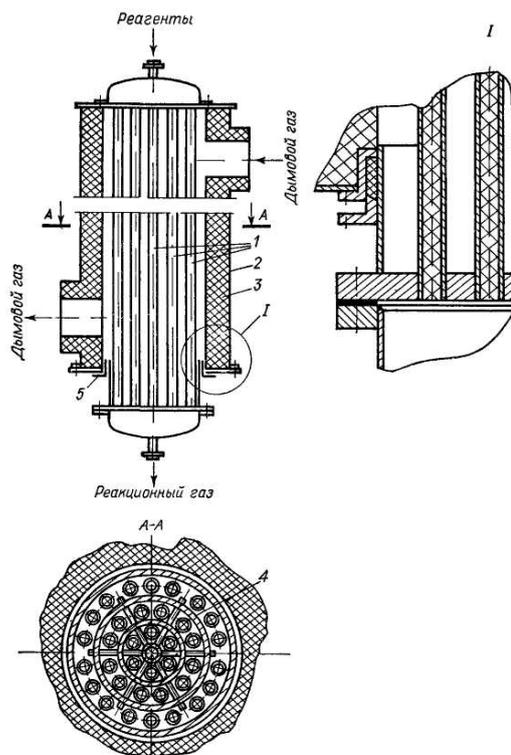


Рис. 53. Трубчатый контактный аппарат для дегидрирования циклогексанола: 1 – контактные трубки, 2 – корпус, 3 – футеровка, 4 – перегородка, 5 – сальник

теплоносителей, поэтому нагрев осуществляется дымовыми газами, требуемая температура которых (500°C) достигается смешением топочных газов ($1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$) с отработанными газами.

Аппарат имеет концентрические перегородки, обеспечивающие равномерный нагрев всех трубок, и сальник, выполняющий роль компенсатора температурных удлинений. Диаметр аппарата 1,8 м, высота 6,5 м, диаметр трубок 57 мм.

Трубчатые аппараты применяются очень широко, в частности, такие аппараты были использованы наряду с шахтными для дегидрирования этилбензола. Особенностями трубчатых аппаратов являлось отсутствие обечайки и размещение трубки в топочной камере, а также наличие дисковых перегородок, служащих, как и в обычных кожухотрубных теплообменниках, для турбулизации потока дымовых газов в межтрубном пространстве и смешения циркулирующих дымовых газов со свежими в целях достижения требуемой температуры газов, обогревающих контактные трубы.

Безусловно, трубчатые аппараты дороже шахтных, поэтому в производстве стирола они были вытеснены шахтными.

Конверсия метана. Процесс конверсии природного газа в трубчатых печах проводят при атмосферном или повышенном давлении (рис. 54). Основной конструктивной особенностью трубчатой печи является большое число (от десятков до нескольких сотен) реакционных труб – трубчатых реакторов. Трубы заполнены катализатором и объединены коллектором на входе парогазовой смеси и на выходе конвертированного газа.

При получении исходного газа рабочая температура стенок реакционных труб составляет $900\text{—}980^{\circ}\text{C}$. В процессе паровой конверсии природного газа при низком давлении с дозированием CO_2 применяют катаные трубы из стали X23H18 или X25H20C2.

Поскольку паровая с дозированием CO_2 (бескислородная) конверсия метана – процесс эндотермический, необходимое для проведения реакции тепло поддерживают за счет обогрева реакционной зоны (труб с катализатором) топочным газом. Последний сжигают в беспламенных панельных горелках, расположенных на продольной стене печи.

Ретортные аппараты. Такие аппараты применяют для получения дивинила контактным разложением этилового спирта по способу академика С. В. Лебедева. Ретортная печь, в которой объединены 24 реторты (имеются также

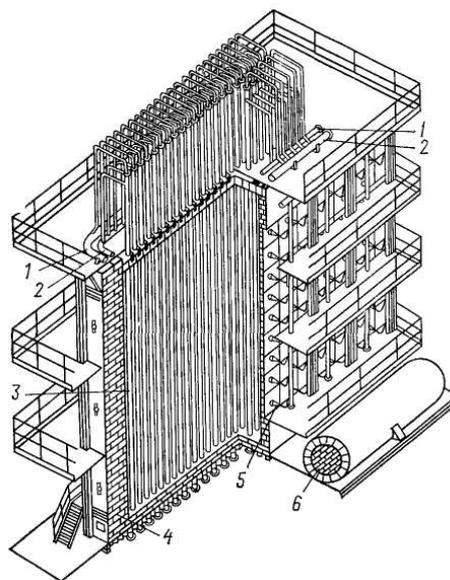


Рис. 54. Трубчатая печь:

- 1, 2 – коллекторы конвертированного и исходного газов; 3 – реакционная труба; 4 – футеровка; 5 – горелка, 6 – дымоход

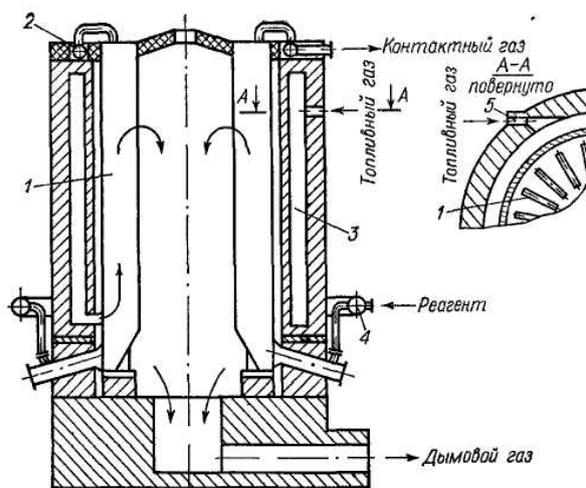


Рис. 55. Ретортная печь для синтеза дивинила:

- 1 – реторта; 2 – сборный коллектор на выходе продуктов; 3 – муфель; 4 – распределительный коллектор на входе реагентов; 5 – форсунка

печи на 16, 30 и более реторт) изображена на рис. 55. Температура реакции 360–370 °С. Диаметр и высота аппарата 6,5 м.

Ретортная печь для синтеза дивинила. Основным элементом ретортной печи является реторта (рис. 56) прямоугольного сечения 80x1000 мм (раньше 100x1000 мм) и высотой 5250 мм. Прямоугольное сечение реторты позволяет при равной его площади получить меньший перепад температуры по сечению слоя катализатора, чем в круглой трубе, и компактно разместить реторты в печи. Особенностью печи является размещение реторт в муфеле, тепло от стенок которого передается ретортам лучеиспусканием, в результате чего достигается более равномерный прогрев реторт, чем при пламенном обогреве.

Для предотвращения деформации реторт через боковые стенки их пропущены металлические прутки, которые приварены к наружной поверхности стенок реторты.

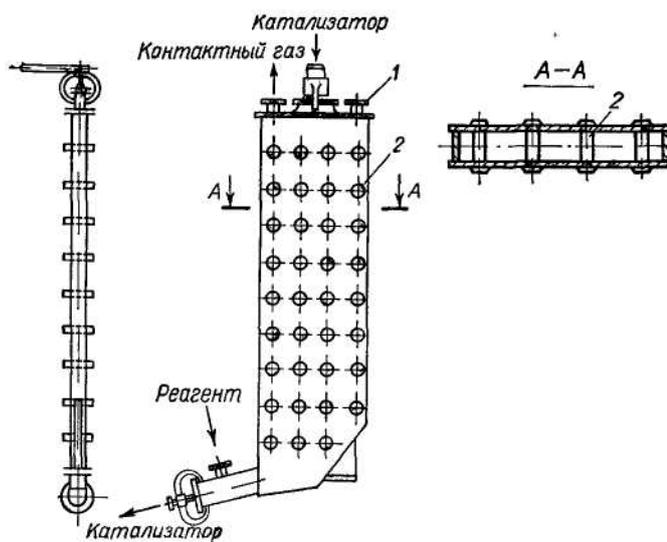


Рис. 56. Реторта:

1 – штуцер для гильзы термопары, 2 – тяги

В отечественной промышленности ретортные печи работают с момента пуска первых заводов и еще сохраняют свое значение, давая 50 % всего дивинила.

Газ перед попаданием в реторту ранее пропускался через змеевик, расположенный в печи. Это позволяло использовать для нагрева газов тепло отходящих дымовых газов. Однако прогар змеевиков заставлял часто останавливать печь. В настоящее время вместо этих змеевиков, число которых равнялось числу реторт, нагрев газа проводится в одном выносном перегревателе.

Аппараты полочного типа

Деление слоя катализатора по высоте позволяет осуществить промежуточный подвод или отвод тепла по высоте слоя катализатора, подводить дополнительные количества реагентов или отводить конденсирующиеся продукты реакции.

Деление слоя катализатора по высоте приводит к усложнению конструкции аппарата, но оно позволяет проводить реакцию в заданном интервале температур.

В качестве примера многочисленной группы полочных аппаратов рассмотрим **реактор синтеза метилового спирта** (рис. 57). Реакция проводится под давлением 20–30 МПа при 400–420 °С. Диаметр аппарата 0,8 м, высота 12 м.

Полки с катализатором, находятся внутри стакана, помещенного в корпус. Поступающие газы движутся в кольцевом зазоре между стаканом и корпусом, предохраняя таким образом последний от нагрева, а сами нагреваются до температуры реакции вначале в кольцевом пространстве между корпусом и стаканом, затем во встроенном теплообменнике в

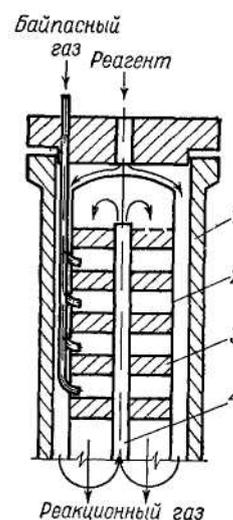


Рис. 57. Полочный аппарат для синтеза метилового спирта

1 – корпус, 2 – стакан, 3 – полка с катализатором 4 – центральная труба.

нижней части аппарата (на рис. 57 не показан) и, наконец, в центральной трубе 4.

Кроме организации движения реагентов и использования тепла отходящих газов для нагрева поступающей смеси особенностью конструкции является также подвод байпасного газа между полками с катализатором для охлаждения реагентов после каждого слоя катализатора. Байпасный газ — это тот же самый реагент, но имеющий более низкую температуру, чем реагенты, нагревшиеся в слое катализатора от тепла, выделяемого при реакции. Ввод байпасного газа позволяет поддерживать температуру реагентов в необходимом интервале по всей высоте аппарата.

Конструкция колонны синтеза метанола при низком давлении существенно отличается от описанной выше. Вследствие снижения температуры синтеза до 220–280 °С колонна не имеет насадки. Температурный режим поддерживают подачей холодного газа непосредственно в слой катализатора. В технологических схемах производства метанола, работающих при давлении 5–10 МПа, используют колонну синтеза шахтного типа (рис. 58). Размеры аппарата зависят от производительности одного агрегата (диаметр реактора меняется от 3,6 до 4,4 м). Для регулирования температуры в слое катализатора по высоте колонны предусмотрен ввод холодного газа. Смешение холодного газа с основным потоком осуществляется в специальных газораспределителях. Температурная зависимость по высоте слоя катализатора имеет пикообразный характер (рис. 58).

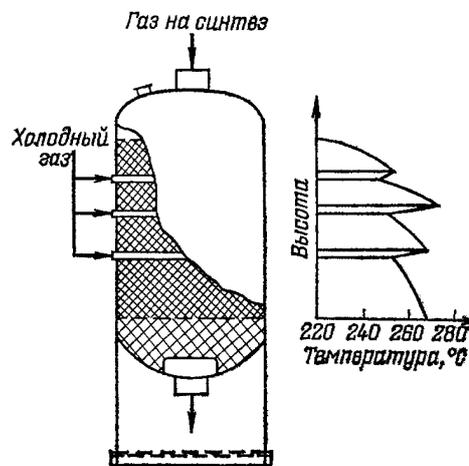


Рис. 58. Колонна синтеза метанола шахтного типа

Реактор для удаления серы из метана. Процесс удаления серы из газообразного метана, содержащего серу в небольшом количестве в виде органических соединений CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, CS_2 , заключается в превращении ее в сероводород путем каталитической реакции и осаждении последнего на пастообразной массе окиси цинка. Для конверсии серы используют обычно катализатор Редмунда, в присутствии которого при температуре 400 °С и давлении 2,5 ат происходят реакции:



Реактор представляет собой стальной цилиндр с несколькими полками (рис. 59). На полках находятся катализатор и пастообразная окись цинка. Полки для пастообразной окиси цинка имеют такую же форму, что и полки для катализатора.

Метан вводится в реактор при 400 °С и после отделения серы покидает его при температуре 360 °С, следуя в установку для каталитического крекинга или каталитической конверсии. Расход поступающего в реактор метана составляет 200 м³/ч на 1 т катализатора.

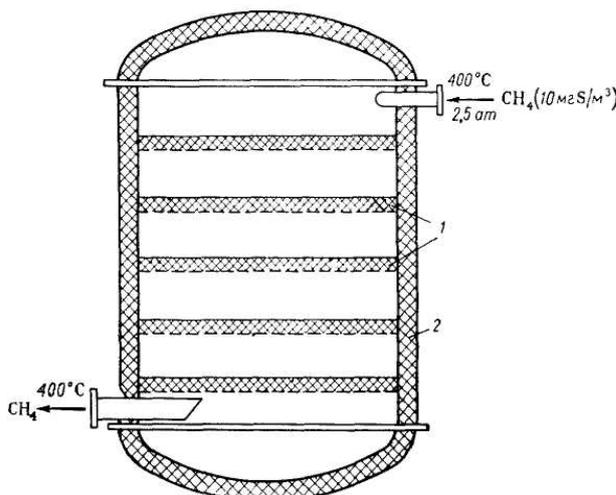


Рис. 59. Реактор для удаления серы из метана: 1 - катализатор; 2 - изоляция

Аппараты комбинированного типа

Примером аппарата комбинированного типа является контактный аппарат (рис. 60) для синтеза углеводородов из синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). Аппарат имеет прямоугольное сечение.

Высота аппарата 2,5 м, размеры в плане 1,5х5,0 м. Слой катализатора пронизывают 600 горизонтальных трубок диаметром 30 мм. В свою очередь трубы пропущены через вертикальные пластины прямоугольного сечения и приварены к ним. Толщина пластин 1,6 мм, расстояние между ними 7,4 мм. В пространство между трубами и пластинами засыпается катализатор. Таким образом, слой катализатора оказывается поделенным в сечении пластинами, а по высоте – трубами. Пластины и трубы служат для отвода тепла, выделяющегося при реакции. Теплопроводность металлических пластин выше, чем теплопроводность слоя катализатора, поэтому на больших удалениях от труб тепло от катализатора передается пластинами, а от пластин – трубам.

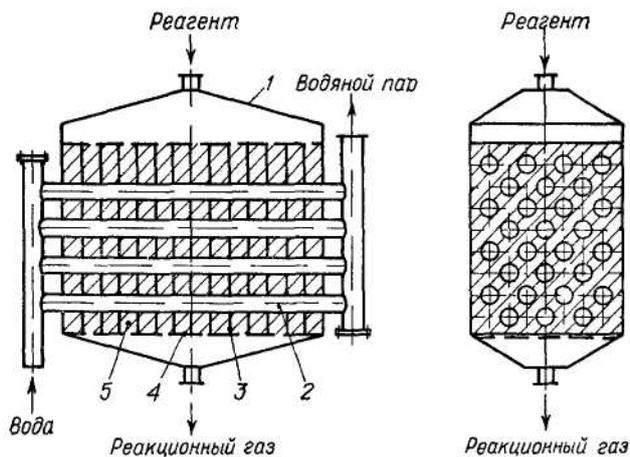


Рис. 60. Контактный аппарат для синтеза углеводородов из синтез-газа:

1 – корпус; 2 – трубка; 3 – пластина; 4 – ситчатое дно; 5 – катализатор

Процесс проводится при давлении ~0,1 МПа и температуре 170–210 °С. Тепло отводится водой, испаряющейся в трубках.

ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

В слое катализатора температура изменяется по сечению и по высоте. Общее уравнение нестационарного теплового потока имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \pm \frac{q}{c \cdot \rho}$$

Первый член уравнения характеризует изменение температуры во времени, т.е. изменение внутренней энергии, второй — скорость подвода тепла теплопроводностью по всем направлениям в пространстве, третий – мощность внутренних источников тепла. Внутренним источником тепла для химической реакции является тепловой эффект реакции, который может быть как положительным, так и отрицательным. Коэффициент температуропроводности слоя катализатора:

$$a = \frac{\lambda_y}{\tilde{n} \cdot \rho}$$

где $\lambda_y = \lambda_o + \lambda_\epsilon + \lambda_\kappa$ – эквивалентная теплопроводность слоя катализатора, Вт/(м·К); λ_t – теплопроводность твердого скелета частиц катализатора, Вт/(м·К); λ_κ – теплопроводность за счет конвекции газа в пустотах слоя, Вт/(м·К); λ_λ – теплопроводность лучеиспусканием (может не учитываться при $t < 400$ °С), Вт/(м·К); q – теплонапряженность слоя катализатора по количеству выделяемого или поглощаемого тепла, Дж/(м³·с); c – теплоемкость единицы объема катализатора, Дж/(кг·К); ρ – насыпная плотность слоя, кг/м³.

Для стационарного процесса $\frac{\partial t}{\partial \tau} = 0$. Следовательно, уравнение теплопроводности слоя катализатора для стационарных (рабочих) условий примет вид:

$$a \cdot \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \pm \frac{q}{c \cdot \rho} = 0.$$

Это уравнение может быть решено для аппаратов с различной геометрией слоя катализатора. Слой катализатора может иметь круглую, прямоугольную, кольцевую форму сечения, а также форму сечения межтрубного пространства (рис. 61). Геометрия слоя будет

оказывать влияние на профиль температуры в его сечении.

Рассмотрим профиль температур в слоях простейшей формы – круглом и прямоугольном. Сравнение тепловых режимов в слоях различной геометрии удобно вести по максимальному перепаду температур.

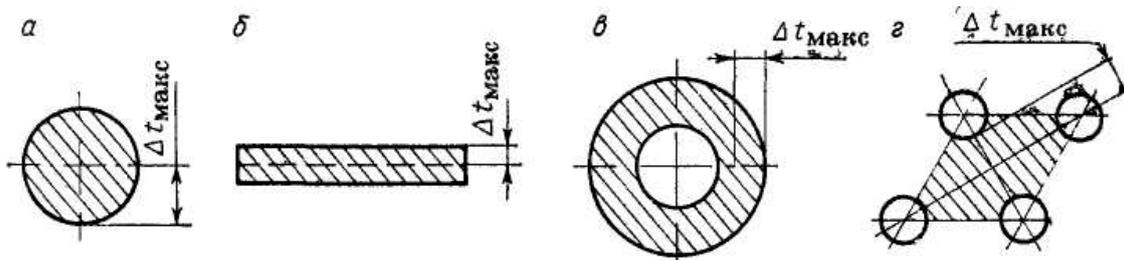


Рис. 61. Формы сечения слоя катализатора:

a – круглое сечение слоя; *б* – прямоугольное сечение слоя; *в* – кольцевое сечение слоя; *г* – сечение слоя, находящегося в межтрубном пространстве

Перепад температур в слое прямоугольного сечения. Рассмотрим профиль температур в каком-либо сечении слоя катализатора. Так как мы рассматриваем одно сечение по высоте, то $\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0$. Для слоя прямоугольного сечения, когда одна сторона прямоугольника в несколько раз больше другой, можно принять $\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = 0$, так как слой можно считать неограниченной пластиной.

Уравнение теплопередачи примет вид: $a \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{q}{c \cdot \rho} = 0$ или

$$a \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = -\frac{q}{c \cdot \rho}. \quad (1)$$

Профиль температур в слое катализатора представлен на рис. 24. Вследствие симметрии профиля температур можно рассматривать только одну половину пластины. Напишем граничные условия для правой половины пластины:

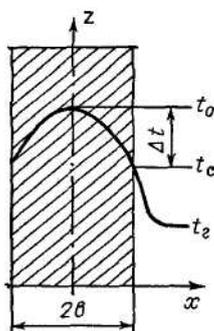


Рис. 24. Профиль температур в слое катализатора.

$$\frac{dt}{dx} = 0 \text{ при } x = 0; \quad (2)$$

$$-\lambda_y \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = a \cdot (t_{\text{нб}} - t_a) \text{ и } \text{д} \text{ } x = b. \quad (3)$$

Первое условие означает наличие максимума температуры при $x = 0$. Второе условие выражает равенство количеств тепла, подводимого к стенке теплопроводностью катализатора и отдаваемого от стенки теплоотдачей к газу. Оно получается из равенства:

$$Q = -\lambda_y \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \cdot F \cdot \tau = a \cdot F \cdot (t_{\text{нб}} - t_a) \cdot \tau.$$

Интегрируем дважды уравнение (1)

$$\frac{dt}{dx} = -\frac{q \cdot x}{\lambda_y} + \tilde{N}_1; \quad (4)$$

$$t = -\frac{q \cdot x^2}{2 \cdot \lambda_y} + \tilde{N}_1 \cdot x + C_2. \quad (5)$$

Из уравнения (4) и граничного условия (2) находим $C_1 = 0$. Для определения C_2 используем уравнение (4) и (5) и граничное условие (3). Из уравнения (4) имеем:

$$\frac{dt}{dx} = -\frac{q \cdot b}{\lambda_y} \Rightarrow \lambda_y \cdot \frac{dt}{dx} = -q \cdot b;$$

$$t_{\text{нб}} = t_{\text{а}} + \frac{q \cdot b}{a} \Rightarrow C_2 = t_{\text{а}} + \frac{q \cdot b}{a} + \frac{q \cdot b^2}{2 \cdot \lambda_y}$$

С учетом постоянных C_1 и C_2 общее решение примет вид:

$$t_x = t_{\text{а}} + \frac{q \cdot b}{a} + \frac{q \cdot (b^2 - x^2)}{2 \cdot \lambda_y}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что температура зависит от расстояния x в квадрате, т.е. профиль температур имеет параболический вид, как это изображено на рис. 3.17. Для определения максимального перепада температур найдем значения температуры в двух

крайних точках: при $x = 0$ $t_0 = t_{\text{а}} + \frac{q \cdot b}{a} + \frac{q \cdot b^2}{2 \cdot \lambda_y}$, а при $x = b$ $t_{\text{нб}} = t_{\text{а}} + \frac{q \cdot b}{a}$.

$$\text{Отсюда } \Delta t = t_0 - t_{\text{нб}} = \frac{q \cdot b^2}{2 \cdot \lambda_y}.$$

Перепад температур в слое круглого сечения. Для трубчатого аппарата анализ распределения температур удобнее вести в цилиндрических координатах. Уравнение теплопроводности в цилиндрических координатах примет вид:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dt}{dr} = -\frac{q}{\lambda_y}. \quad (7)$$

Граничные условия:

$$\frac{dt}{dr} = 0 \text{ при } r = 0; \quad (8)$$

$$-\lambda_y \cdot \frac{dt}{dr} = a \cdot (t_{\text{нб}} - t_{\text{а}}) \text{ при } r = b. \quad (9)$$

Для интегрирования уравнения (7) делаем подстановку $\frac{dt}{dr} = u$. После этого уравнение

(7) примет вид:

$$\frac{du}{dr} + \frac{u}{r} = -\frac{q}{\lambda_y} \Rightarrow r \cdot du + u \cdot dr = \frac{q \cdot r \cdot dr}{\lambda_y}.$$

Так как $r \cdot du + u \cdot dr = d(u \cdot r)$, то после интегрирования имеем $u \cdot r = -\frac{q \cdot r^2}{2 \cdot \lambda_y} + C_1$ или:

$$\frac{dt}{dr} = -\frac{q \cdot r}{2 \cdot \lambda_y} + \frac{C_1}{r}. \quad (10)$$

Второе интегрирование дает:

$$t = -\frac{q \cdot r^2}{4 \cdot \lambda_y} + C_1 \cdot \ln r + C_2. \quad (11)$$

Из уравнения (10) и граничного условия (8) находим $C_1 = 0$. Для определения C_2 используем уравнения (10) и (11) и граничное условие (9). Из уравнения (10) при $r = b$ имеем:

$$\lambda_y \cdot \frac{dt}{dr} = \frac{q \cdot b}{2}. \quad (12)$$

Из уравнений (9) и (12) находим:

$$t_{\text{нб}} = t_{\text{а}} + \frac{q \cdot b}{2 \cdot a}. \quad (13)$$

Используя уравнение (11), с учетом (13) получаем:

$$C_2 = t_a + \frac{q \cdot b}{2 \cdot a} + \frac{q \cdot b^2}{4 \cdot \lambda_y}$$

С учетом постоянных C_1 и C_2 общее решение примет вид:

$$t_r = t_a + \frac{q \cdot b}{2 \cdot a} + \frac{q \cdot (b^2 - r^2)}{4 \cdot \lambda_y}$$

Для определения максимального перепада температур найдем значение температуры в крайних точках:

при $r = 0$ найдем $t_0 = t_a + \frac{q \cdot b}{2 \cdot a} + \frac{q \cdot b^2}{4 \cdot \lambda_y}$;

при $r = b$ найдем $t_{\text{нб}} = t_a + \frac{q \cdot b}{2 \cdot a}$.

Отсюда

$$\Delta t = t_0 - t_{\text{нб}} = \frac{q \cdot b^2}{4 \cdot \lambda_y}$$

Сравнивая максимальный перепад

температур в слоях с прямоугольным и круглым сечением, можно отметить, что на одном и том же расстоянии b перепад температур в слое круглого сечения в два раза меньше, чем в слое прямоугольного сечения. Объясняется это тем, что на единицу поверхности теплоотвода в слое круглого сечения приходится в два раза меньший объем катализатора, чем в слое прямоугольного сечения (рис. 62).

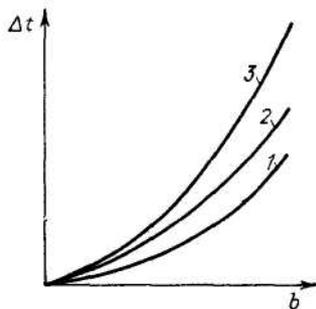


Рис. 63. Максимальный перепад температур:

1 – в слое круглого сечения; 2 – в слое кольцевого сечения; 3 – в слое прямоугольного сечения

Однако практически всегда перепад температур в межтрубном пространстве будет выше, чем в трубках, так как в конструкциях типовых аппаратов площадь сечения межтрубного пространства больше, чем трубного, и, следовательно, количество катализатора, приходящееся на единицу поверхности теплоотвода, будет выше в межтрубном пространстве, чем в трубном.

Зависимость максимального перепада температур от расстояния, на котором измеряется этот перепад, изображена на рис. 63.

Наиболее широко в промышленности применяются трубчатые аппараты, имеющие круглое сечение слоя. Примером аппарата с прямоугольным сечением слоя является ретортная печь. Максимальный перепад температур

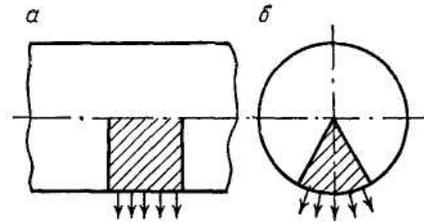


Рис. 62. Количество катализатора, приходящееся на единицу поверхности теплоотвода: а – в слое прямоугольного сечения; б – в слое круглого сечения

Слой кольцевого сечения по максимальному перепаду температур при отводе тепла через наружную и внутреннюю поверхности будет занимать промежуточное положение между слоями прямоугольного и круглого сечения. В первом предельном случае, когда радиус внутренней поверхности стремится к нулю, получается слой круглого сечения. Во втором предельном случае, когда оба радиуса стремятся к бесконечности, получается слой прямоугольного сечения.

При размещении катализатора в межтрубном пространстве максимальный перепад температур будет зависеть от расстояния между трубами, т.е. от шага труб.

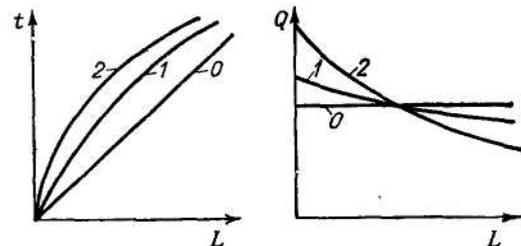


Рис. 64. Изменения температуры и тепловой нагрузки по длине слоя катализатора в шахтном аппарате. Цифры на кривых – порядок реакции

в реторте больше, чем в трубке, при равных расстояниях, на которых измеряется перепад температур.

Если сравнить реторту с трубкой, имеющей такую же площадь поперечного сечения, что и реторта, то перепад температур в реторте будет меньше. Кроме того, прямоугольные реторты легко разместить в пространстве печи. Поэтому, несмотря на более сложную

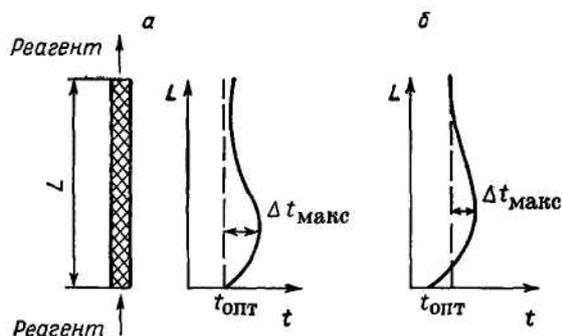


Рис. 65. Профиль температур по длине слоя катализатора (экзотермический процесс):

a – температура входящих газов равна оптимальной температуре реакции,

б – температура входящих газов ниже оптимальной температуры реакции

от порядка реакции. Поперечный градиент температур в шахтных аппаратах при хорошей теплоизоляции корпуса отсутствует, вследствие чего профиль температур по высоте слоя будет определять поле температур во всем объеме катализатора.

Газ в контактных аппаратах может проходить слой катализатора не только в вертикальном направлении, но и в горизонтальном, поэтому в дальнейшем будем говорить об изменении температуры не по высоте, а по длине слоя в направлении движения газов.

Изменения температуры и тепловой нагрузки по длине слоя катализатора в шахтном аппарате представлены на рис. 64, из которого следует, что чем выше порядок реакции, тем больше будет неравномерность тепловыделений по длине слоя. Максимальная тепловая нагрузка имеет место в начале слоя и минимальная в конце слоя.

В аппаратах с отводом тепла через стенку профиль температур по длине слоя будет зависеть от соотношения скоростей тепловыделений и теплоотвода. Интенсивность теплоотвода по длине слоя остается приблизительно величиной постоянной. Поэтому в конце слоя, где тепловая нагрузка имеет минимальное значение, температура будет понижаться. Профиль температур по длине слоя будет иметь вид, изображенный на рис. 65. При этом во всех точках слоя температура выше той, которая является оптимальной

для данной реакции. Для приближения температуры слоя к оптимальной реагенты необходимо подавать в слой катализатора с перегревом для эндотермических реакций и с недогревом для экзо-термических реакций. Например, в ретортной печи реакция идет с поглощением тепла при оптимальной температуре 370 °С, а исходная смесь подается в реторту с перегревом на 5–10 °С.

При рассмотрении продольного профиля температур необходимо помнить, что в поперечном сечении слоя также имеется перепад температур, поэтому при построении

длительное время.

Полученные соотношения характеризуют профиль температур в определенном сечении слоя. При переходе от сечения к сечению профиль будет изменяться, так как меняется теплонапряженность каталитического пространства.

Изменение температуры по высоте слоя. Кривая тепловыделений имеет такой же вид, как и кривая кинетики процесса. Поэтому в шахтных аппаратах при адиабатическом режиме профиль температур по высоте слоя будет зависеть

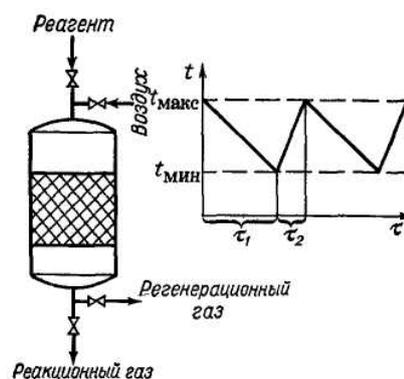


Рис. 66. Аппарат сменно-циклического действия:

τ_1 – время реакции; τ_2 – время регенерации

продольного профиля температур необходимо для каждого поперечного сечения выбрать некоторую среднюю температуру.

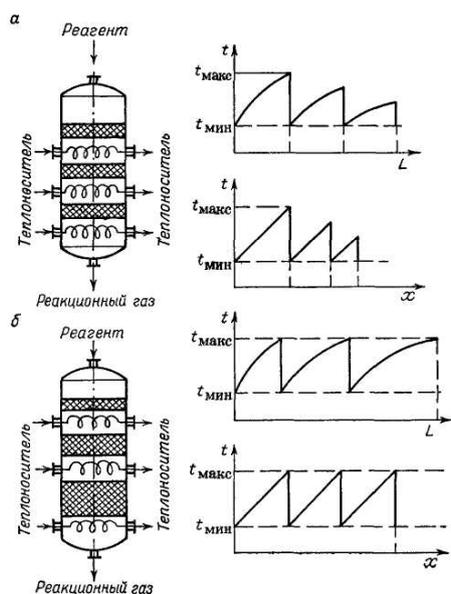


Рис. 67. Тепловой режим в полочных аппаратах:
 а – при равной толщине слоя катализатора на полках; б – при различной толщине слоя катализатора на полках

полках может быть одинаковым (рис. 67, а) или различным (рис. 67, б). Если объем катализатора на всех полках одинаков, то максимальное падение температуры имеет место на первой полке. При использовании различных объемов катализатора на полках удастся добиться более равномерного температурного режима на всех полках.

При работе контактного аппарата по схемам, изображенным на рис. 67, в общем корпусе необходимо устанавливать полки с катализатором и теплообменные устройства, что усложняет конструкцию и эксплуатацию аппарата. Поэтому чаще используется регулирование температуры в полочных аппаратах путем смешения реагентов с байпасным газом.

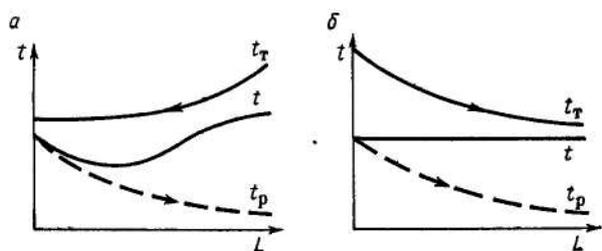


Рис. 69. Профиль температур в трубчатом аппарате для эндотермической реакции:
 а – противоток реагентов и теплоносителя;
 б – проток реагентов и теплоносителя;
 t – температура слоя; t_T – температура теплоносителя; t_p – температура реагентов;
 L – длина слоя

Способы выравнивания температурного поля. Приближение к оптимальной температуре процесса в шахтных аппаратах возможно, когда они работают в сменноциклическом режиме (рис. 66): цикл реагирования, сопровождающийся поглощением тепла, сменяется циклом регенерации катализатора, идущим с выделением тепла. Проведение процесса в рабочем интервале температур возможно путем подбора времени реагирования и времени регенерации. Поскольку в таком режиме необходимо выдержать рабочий интервал температур и сбалансировать количество поглощаемого при реакции и выделяемого при регенерировании тепла, то для осуществления этих условий приходится реагенты или катализатор смешивать с инертным газообразным или твердым теплоносителем.

В полочных аппаратах температурный режим процесса регулируется подогревом или охлаждением реагентов между полками (рис. 67). Объем катализатора на

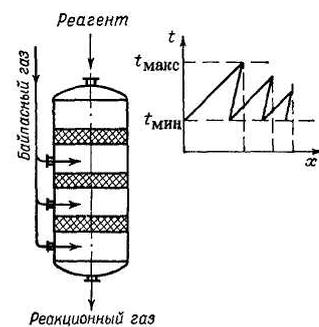


Рис. 68. Тепловой режим в полочном аппарате с промежуточным вводом реагентов

Недостаток этого способа регулирования температуры заключается в том, что концентрация продуктов реакции уменьшается при каждом смешении с байпасным газом. Снижение степени превращения при одновременном понижении температуры графически изображено на рис. 68.

В трубчатых аппаратах на продольный профиль температур оказывает влияние направление движения теплоносителя. В случае проточного движения теплоносителя и реагентов максимальная разность температур, а следовательно, и

максимальное количество отводимого тепла имеют место в начале слоя. Максимальное количество тепла, выделяющегося или поглощаемого при реакции, также характерно для начала слоя. Поэтому при прямоточном движении теплоносителя и реагентов удастся добиться более равномерного профиля температур по длине слоя, чем в случае противоточного их движения, когда скорость тепловыделений максимальна в начале слоя, а разность температур теплоносителя и реагентов максимальна в конце слоя. Продольные профили температур для эндотермической реакции изображены на рис. 69. Аналогичные профили могут быть получены для экзотермической реакции.

Гидродинамический режим движения реагентов в слое катализатора

В аппаратах с неподвижным слоем катализатора движение газообразных реагентов обычно осуществляется сверху вниз для уменьшения уноса пыли.

Для многофазных процессов, т. е. для процессов взаимодействия жидкости и газа на поверхности твердого катализатора, направление движения определяется временем пребывания реагентов. При движении сверху вниз время пребывания жидкости в слое катализатора мало вследствие гравитационного стекания жидкости вниз по частицам катализатора. При движении снизу вверх время пребывания жидкости регулируется ее расходом. Время пребывания газа в слое катализатора в обоих случаях регулируется расходом газа.

Гидравлическое сопротивление слоя при прохождении через него газообразных реагентов определяется по уравнению:

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{H}{d_y} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2}. \quad (14)$$

Коэффициент сопротивления λ зависит от режима движения газа:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{140}{Re} \text{ при } Re < 30 \text{ (ламинарная область);} \\ \lambda &= \frac{16}{Re^{0,2}} \text{ при } Re = 30 - 7000 \text{ (переходная область);} \\ \lambda &\approx 0,44 \text{ при } Re > 7000 \text{ (турбулентная область).} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$$\text{Эквивалентный диаметр частиц катализатора } d_y = \frac{4 \cdot V_{\text{н\ddot{a}}}}{\sigma_{\text{с\ddot{а}}}}$$

Для расчетов по этой формуле необходимо знать объем пустот между частицами катализатора, или свободный объем слоя, $V_{\text{св}}$ и удельную поверхность катализатора $\sigma_{\text{уд}}$. Свободный объем называется также порозностью слоя ε и определяется как доля пустот в общем объеме катализатора (в $\text{м}^3/\text{м}^3$):

$$V_{\text{н\ddot{а}}} = \varepsilon = \frac{V_{\text{н\ddot{е}}} - V_{\text{е}}}{V_{\text{н\ddot{е}}}}. \quad (16)$$

Порозность слоя для катализаторов различной формы изменяется от 0,36 до 0,55. Если невозможно экспериментально измерить порозность с использованием уравнения (16), допустимо в среднем принимать $\varepsilon = 0,4$.

Удельная поверхность $\sigma_{\text{уд}}$ (в $\text{м}^2/\text{м}^3$) может быть рассчитана по известным значениям поверхности $F_{\text{ч}}$ и объема $V_{\text{ч}}$ отдельной частицы:

$$\sigma_{\text{с\ddot{а}}} = \frac{F_{\text{ч}}}{V_{\text{ч}}} \cdot (1 - \varepsilon).$$

Таким образом, величина d_3 (в м) будет равна:

$$d_y = \frac{4 \cdot \varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{V_{\text{ч}}}{F_{\text{ч}}}. \quad (17)$$

Действительная скорость газа в пустотах слоя w , которая используется при расчетах

по уравнению (14), может быть определена по приведенной скорости газа w_0 , т. е. по скорости газа, отнесенной к полному сечению аппарата:

$$w = \frac{w_0}{V_{\text{на}}} = \frac{w_0}{\varepsilon}. \quad (18)$$

Это же значение скорости подставляется и в выражение критерия Рейнольдса в уравнениях (15):

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d_{\text{ч}}}{\nu} = \frac{w_0 \cdot d_{\text{ч}}}{\varepsilon \cdot \nu}. \quad (19)$$

Поскольку для ламинарной области $\lambda = \frac{A}{\text{Re}}$ а для турбулентной области $\lambda = B = \text{const}$, то выражение для коэффициента сопротивления, охватывающее ламинарную и турбулентную область, должно быть двучленным:

$$\lambda = \frac{A}{\text{Re}} + B \quad (20)$$

По результатам обработки опытных данных получен конкретный вид уравнения (20):

$$\lambda = \frac{133}{\text{Re}} + 2,33. \quad (21)$$

Следовательно, гидравлическое сопротивление слоя катализатора можно также рассчитать по уравнениям (14) и (21). Если в уравнение (14) подставить выражения (17), (18) и (21), то получим:

$$\frac{\Delta P}{l} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot w_0}{d_{\text{ч}}^2} + 1,75 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\gamma \cdot w_0^2}{g \cdot d_{\text{ч}}}. \quad (22)$$

Диаметр частиц $d_{\text{ч}}$ для подстановки в уравнение (22) должен быть определен как диаметр равнообъемного шара, т.е. шара, имеющего такой же объем, как и частица катализатора. Уравнение для определения диаметра частиц получается из следующего выражения:

$$\frac{F_{\text{ч}}}{V_{\text{ч}}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{ч}}^3}{6 \cdot \pi \cdot d_{\text{ч}}^2}$$

откуда $d_{\text{ч}} = \frac{6 \cdot V_{\text{ч}}}{F_{\text{ч}}}. \quad (23)$

Таким образом, в уравнение (22) подставляется совершенно иное значение диаметра частиц, чем в выражения (14), (19), (21).

Уравнение (22) считается удобным для расчетов, так как в него входят определяемые или рассчитываемые величины ε , $d_{\text{ч}}$, w_0 и оно применимо для всего интервала возможных скоростей газа.

Значение диаметра, определяемое по формуле (17), получено из выражения для гидравлического диаметра канала:

$$d_{\text{ч}} = \frac{4 \cdot V_{\text{на}}}{\sigma_{\text{га}}}.$$

Такое значение диаметра используется при рассмотрении внутренней задачи, т. е. при движении потока внутри рассматриваемого канала (внутри трубы, по порам в слое катализатора и т.д.). Оно соответствует эквивалентному диаметру пустот в слое катализатора.

Значение диаметра, определяемое по формуле (23), соответствует эквивалентному диаметру частицы, а не канала,

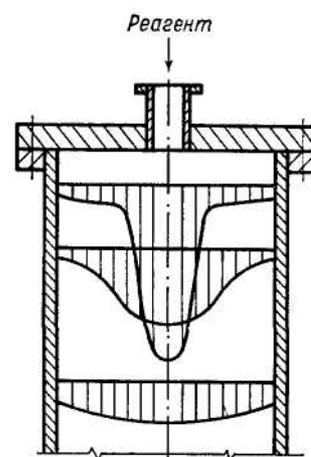


Рис. 70. Профили скоростей газа в различных сечениях слоя катализатора при наличии струи газа на входе в аппарат

по которому движется газ. Оно используется при рассмотрении внешней задачи, т. е. при обтекании частицы внешним потоком. Хотя при расчете гидравлического сопротивления (слоя катализатора) более правильным является использование гидравлического диаметра, однако в формуле (22) использован диаметр эквивалентного шара, так как для частиц

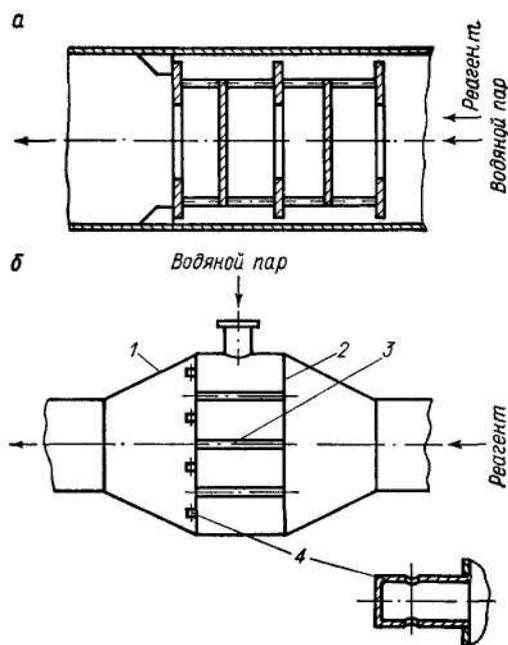


Рис. 71. Схемы смесителей:
a – смеситель типа „диск – кольцо“; *б* – трубчатый смеситель;
 1 – корпус; 2 – трубная решетка;
 3 – трубка; 4 – колпачок

неправильной формы определить гидравлический диаметр сложно. Диаметр равнообъемного шара определяется легко: находят объем нескольких частиц, например пятидесяти, и рассчитывают объем одной частицы, а по нему определяют диаметр, предполагая, что частица имеет шаровую форму:

$$d_{\pm} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{\pm}}{\pi}}$$

Расчет гидравлического сопротивления особенно важен для аппаратов, работающих под вакуумом, так как при величине гидравлического сопротивления слоя, превышающем 0,1 МПа, вакуума во входном сечении аппарата не будет.

На эффективность работы аппарата влияет равномерность распределения потока газа по сечению. Неравномерность может возникать из-за резких поворотов и изменений проходного сечения (например, рис. 70). Поэтому требуется установка специальных распределительных и выравнивающих устройств. Хотя условия отвода потока оказывают меньшее влияние на равномерность поля скоростей, однако на выходе газа из слоя катализатора тоже необходима установка выравнивающих устройств,

Наиболее часто для выравнивания поля скоростей в верхней и нижней частях слоя катализатора укладываются слои инертной насадки. Кроме того,

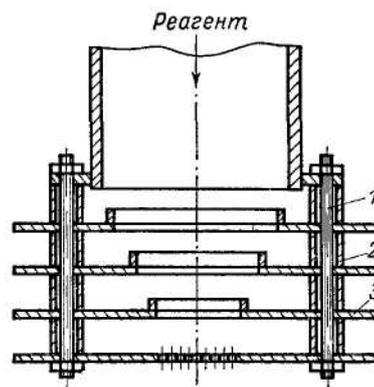


Рис. 72. Дисковый распределитель потока:
 1 – стяжная шпилька; 2 – распорная втулка; 3 – диск

используются различные конструктивные приемы.

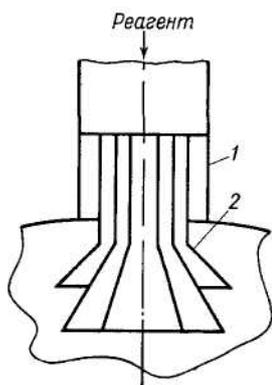


Рис. 73. Распределитель потока диффузорного типа:
1 – патрубок; 2 – диффузор

межтрубному пространству, получают в колпачках направление, перпендикулярное направлению потоков газа, движущихся по трубному пространству. В результате достигается очень эффективное перемешивание.

Устройства, устанавливаемые на входе в аппарат, показаны на рис. 72 и рис. 73. Распределитель потока диффузорного типа обеспечивает во входном сечении аппарата движение потока не только в осевом направлении, но и в радиальном, в результате чего профиль скоростей газа становится более равномерным. Работа дискового распределителя потока также основана на сообщении газу радиального движения.

Для перемешивания байпасного газа с основным потоком между полками контактного аппарата используются устройства, показанные на рис. 74. Байпасный газ подводится к центру аппарата и выходит из распределительного устройства в виде струй, направленных перпендикулярно потоку основного газа.

Помимо отмеченных применяются и другие способы выравнивания поля скоростей. Общим для всех способов является или значительная отдаленность входного сечения от слоя катализатора и плавное изменение сечения аппарата, или создание дополнительного гидравлического сопротивления для потока газа перед слоем катализатора в виде засыпок, распределительных устройств и т.д.

Так, в трубчатых аппаратах скорости движения реагентов в разных трубках будут равными только тогда, когда гидравлическое сопротивление всех трубок будет одинаковым. Поэтому при засыпке катализатора в трубки

Для смешения газов в подводящем трубопроводе, например для смешения углеводородного газа с водяным паром, применяются устройства, изображенные на рис. 71. Смеситель типа «диск — кольцо» (рис. 71, а) прост по устройству, но обладает невысокой эффективностью. Действие его основано на искривлении пути движения газа, образовании вихрей в потоке газа и, как следствие вихревого движения, перемешивании газа.

Трубчатый смеситель (рис. 71, б) более сложен по конструкции, но и более эффективен. Действие его основано на том, что перемешиваемые газы разделяются на множество параллельных потоков. При этом потоки одного газа направляются между потоками другого газа.

Кроме того, потоки газа, проходящие по

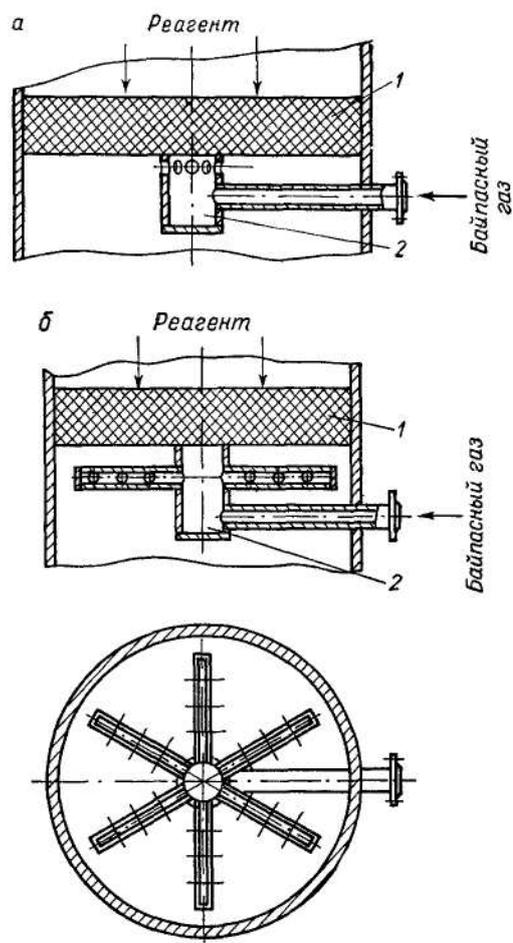


Рис. 74. Устройства для смешения байпасного газа и реагентов:
а – в полочном аппарате; б – в аппаратах большого диаметра;
1 – слой катализатора; 2 – смеситель.

проверяется гидравлическое сопротивление каждой из них.

АППАРАТЫ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Аппараты с неподвижным слоем катализатора имеют ряд недостатков: 1) большие градиенты температур в сечении и по высоте слоя из-за малой теплопроводности неподвижного слоя катализатора; 2) высокое гидравлическое сопротивление слоя катализатора (гидравлическое сопротивление особенно возрастает, если с целью получения большой поверхности контакта применять мелкий катализатор с диаметром частиц 2—3 мм); 3) неустановившийся выход в результате падения активности катализатора по мере его дезактивации; 4) периодичность работы во многих случаях вследствие науглероживания катализатора и необходимости переключения аппарата на регенерацию.

Указанных недостатков в значительной степени лишены аппараты с псевдооживленным слоем катализатора.

При продувании потока газа через слой мелкодисперсного катализатора, когда напор, теряемый газом при прохождении через слой, станет равным весу слоя катализатора, частицы приподнимаются потоком газа, доля пустот между ними увеличивается и частицы получают возможность свободного хаотического перемещения в пределах слоя. Слой таких движущихся частиц напоминает кипящую жидкость, поэтому он и называется кипящим, или псевдооживленным, слоем мелкодисперсных частиц.

Использование аппаратов с псевдооживленным слоем рассмотрим на примере каталитического крекинга, применяемого для переработки керосиновых и соляровых дистиллятов прямой перегонки нефти. Продуктами крекинга являются бензин, газ, газойлевые фракции. При крекинге образуется большое количество кокса – 5–8 % от веса крекируемого сырья. Кокс откладывается на поверхности катализатора, снижая его активность.

При осуществлении крекинга в неподвижном слое катализатора крекинг и регенерация осуществляются в одном аппарате. Эти операции чередуются часто. Крекинг, регенерация и вспомогательные операции длятся по 10 мин. Крекинг идет с поглощением, а регенерация – с выделением тепла. Поэтому в аппарате необходимо устанавливать теплообменные поверхности двух видов – для подвода тепла при крекинге и для отвода тепла при регенерации. По этим причинам установки с неподвижным слоем являются неэкономичными и развитие получили установки с псевдооживленным или движущимся слоем катализатора.

Схемы установок с псевдооживленным слоем катализатора

Реактор и регенератор могут быть расположены параллельно, т.е. на одном уровне, оси их параллельны и необходим двукратный подъем катализатора – из реактора в регенератор и из регенератора в реактор. Возможно соосное расположение – регенератор размещается над реактором, оси их совпадают и необходим однократный подъем катализатора из реактора в регенератор, а из регенератора в реактор катализатор поступает самотеком.

Кроме того, можно

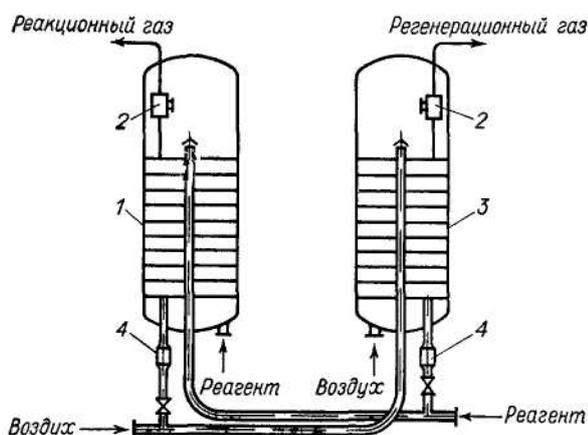


Рис. 75. Расположение реактора и регенератора на одном уровне:

1 – реактор; 2 – циклоны; 3 – регенератор,
4 – отпарные секции

применять одноаппаратные схемы, когда реакция и регенерация проводятся попеременно в одном и том же аппарате, т. е. аппарат выполняет роль реактора и регенератора. Такие схемы целесообразны, когда не требуется частая регенерация катализатора, например для процессов окисления органических веществ кислородом воздуха. В этом случае наряду с реакцией идет непрерывно частичная регенерация катализатора, так как одним из реагентов является кислород воздуха.

Схема установки для получения олефинов с расположением реактора и регенератора на одном уровне изображена на рис. 75. Катализатор, циркулирующий между реактором и регенератором, подается в верхние части аппаратов по пневмотранспортным линиям, а выводится из нижних частей аппаратов. Для повышения селективности процесса аппараты разделены по высоте на ряд секций. Катализатор движется сверху вниз, проходя секции, образованные секционирующими тарелками провального типа. Сырье подается в нижнюю часть реактора. Часть сырья используется для транспорта катализатора из регенератора в реактор. В нижнюю часть регенератора поступает воздух. Часть воздуха используется для транспорта катализатора из реактора в регенератор. В отдельные секции подается перегретый водяной пар или дымовые газы, служащие для отдувки из пор катализатора углеводородов или кислорода.

Продукты и газы регенерации выводятся через систему двух- или четырехступенчатых циклонов, служащих для улавливания частиц катализатора.

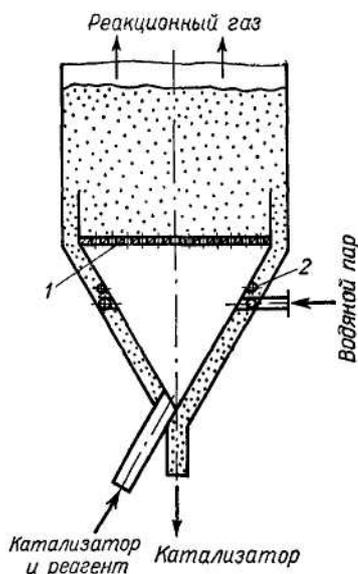


Рис. 77. Нижняя часть несекционированного реактора:
1 – перфорированная тарелка;
2 – кольцевой распределитель пара

или воздухом по транспортной линии в нижнюю часть аппарата (рис. 74). При такой подаче реагирующий газ вначале выполняет роль транспортирующего агента, а затем проходит слой псевдоожиженного катализатора снизу вверх. Если же катализатор подается на верхнюю тарелку, то транспортирующий его реагент проходит аппарат, минуя слои катализатора,

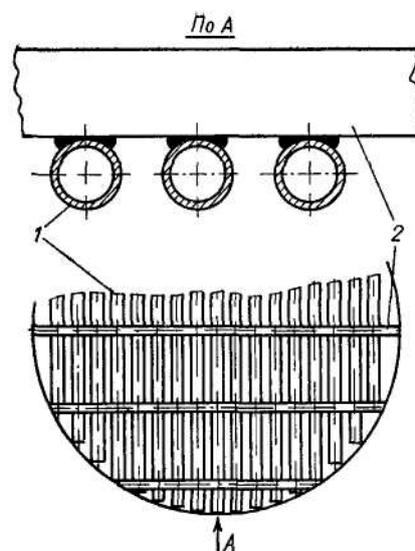


Рис. 76. Трубчатая решетка:
1 – труба; 2 – планка

Секционирование аппарата уменьшает вредное влияние продольного перемешивания реагирующих газов, улучшает избирательность процесса, устраняет вибрацию аппарата, которая имеет место при высоких слоях катализатора из-за проскока крупных пузырей газов. Секционирующие тарелки провального типа выполняются в виде перфорированных листов или трубного колосника, особо прочного, так как трубы обладают высокой жесткостью. Для соединения труб в трубную решетку с фиксированным расстоянием между трубами, применяются планки, которые привариваются к трубам (рис. 76). Перфорированные листы не имеют такой жесткости, как трубы, поэтому тарелки из них имеют форму конструкций с поперечными ребрами, придающими жесткость.

При отсутствии секционирующих тарелок катализатор вводится вместе с сырьем

находящиеся на тарелках. В этом заключается недостаток подачи катализатора в верхнюю часть аппарата.

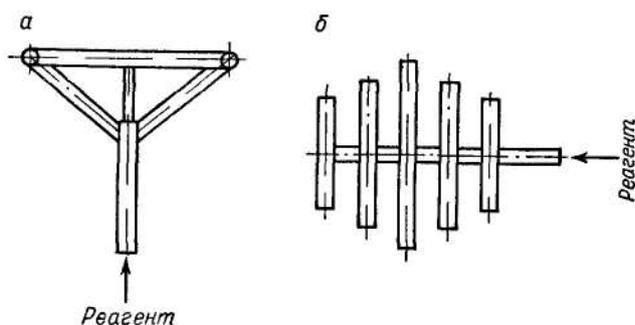


Рис. 78. Трубчатые распределители:
а – с нижним подводом газов; б – с боковым подводом газов (вид сверху)

В реакторе установлен кольцевой распределитель пара (рис. 77), позволяющий осуществлять отдувку катализатора внутри аппарата, а не в специальной выносной отпарной секции. Для равномерного распределения пара по сечению отпарной секции или реагентов по сечению контактного аппарата применяются трубчатые распределители (рис. 78). Отверстия в трубах для предотвращения забивания направлены вниз.

При соосном расположении реактора и регенератора (рис. 79) вместо двух пневмотранспортных линий с криволинейными участками имеется одна прямая пневмотранспортная труба. Криволинейные участки подвергаются более интенсивному эрозионному износу, чем прямолинейные. Кроме того, труба проходит внутри аппаратов, в результате чего отсутствуют потери тепла при транспорте катализатора. Расположение регенератора на большой высоте усложняет его монтаж, обслуживание и ремонт.

Достоинства аппаратов с псевдооживленным слоем катализатора: малый градиент температур; высокий коэффициент теплоотдачи от теплообменных поверхностей; малое гидравлическое сопротивление; подвижность слоя дает возможность организации непрерывного процесса с постоянной циркуляцией катализатора.

Однако имеются и существенные недостатки. Не считая не очень высокую избирательность процессов, как главный недостаток следует отметить существенную эрозию, которой подвергаются элементы аппаратов от действия псевдооживленных твердых частиц при высокой температуре. Наиболее подвержены износу змеевики для охлаждения газов, расположенные перед циклонами, а сами циклоны. Эрозионный износ частиц катализатора также очень велик. Постепенное истирание частиц катализатора вызывает увеличение его потерь, необходимость установки пылеулавливающих устройств и постепенную забивку пылью теплообменной аппаратуры, стоящей после контактного аппарата. По этой причине контактно-каталитические процессы в псевдооживленном слое катализатора удается проводить лишь при использовании катализаторов с достаточной механической прочностью.

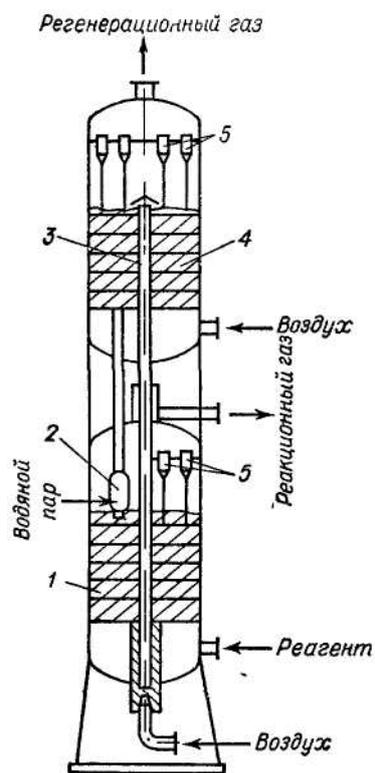


Рис. 79. Совмещенный реакторно-регенераторный блок:
1 – реактор; 2 – отпарная секция; 8 – пневмотранспортная труба; 4 – регенератор; 5 – циклоны

Закономерности псевдооживленного состояния

В аппаратах с псевдооживленным слоем используются частицы диаметром 50 – 1500 мкм, т.е. слой является полидисперсным. Применение частиц различного размера

связано, во-первых, с трудностью изготовления частиц одинакового размера, а во-вторых, с тем, что полидисперсный слой имеет лучшее качество псевдооживления, так как мелкие частицы заполняют пространство между крупными.

Частицы диаметром < 50 мкм плохо оживляются из-за слипания. При диаметре > 1500 мкм частицы имеют малую удельную поверхность. Для расчетов используется среднее гармоническое значение диаметра, определяемое выражением:

$$\frac{1}{d_{\text{нб}}} = \sum \frac{x_i}{d_i}, \quad (24)$$

где x_i — весовая доля фракции, имеющей среднеарифметический диаметр d_i .

Для определения среднего диаметра частиц проводят рассев на наборе сит порции катализатора. Сита имеют размер отверстий 40 мкм и выше. После получения нескольких (4–7) фракций с различным среднеарифметическим диаметром каждой фракции и определения веса каждой фракции средний диаметр смеси частиц легко определяется по уравнению (24). Перепад температур по сечению и высоте псевдооживленного слоя, если не считать небольшого участка в нижней части, на котором происходит разогрев реагентов до температуры слоя, невелик и составляет 1–3 °С. Поэтому в псевдооживленном слое катализатора процесс идет практически в изотермическом режиме. Высокое значение эффективного коэффициента теплопроводности псевдооживленного слоя объясняется конвективным переносом тепла движущимися частицами.

Скорость газа, необходимая для перевода неподвижного слоя частиц в псевдооживленное состояние, зависит от физических свойств газа и частиц. В критериальном виде эта зависимость имеет вид:

$$\text{Re} = f(\text{Ar}).$$

Для процесса гравитационного осаждения эту зависимость удалось представить в виде степенных уравнений для ламинарной, переходной и турбулентной областей. Для процесса псевдооживления получить простые степенные уравнения не удалось, и они имеют следующий вид:

для расчета скорости начала псевдооживления $w_{\text{кр}}$

$$\text{Re}_{\text{ед}} = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,2 \cdot \sqrt{\text{Ar}}};$$

для расчета скорости уноса частиц из слоя $w_{\text{ун}}$

$$\text{Re}_{\text{от}} = \frac{\text{Ar}}{18 + 0,61 \cdot \sqrt{\text{Ar}}};$$

Здесь

$$\text{Re}_{\text{ед}} = \frac{w_{\text{ед}}}{\nu}; \quad \text{Re}_{\text{от}} = \frac{w_{\text{от}} \cdot d}{\nu}; \quad \text{Ar} = \frac{\rho_{\text{дв}} - \rho_{\text{а}}}{\rho_{\text{а}}} \cdot \frac{g \cdot d^3}{\nu^2}.$$

Скорость газа рассчитывается на полное сечение аппарата, т.е. для описания псевдооживленного состояния используется не действительная скорость газа в пустотах слоя, а приведенная скорость, равная расходу газа, деленному на площадь сечения аппарата. Скорость уноса соответствует выносу частиц из слоя, т.е. режиму пневмотранспорта. Следовательно, рабочая скорость газа должна находиться в пределах:

$$w_{\text{ед}} < w_{\text{дв}} < w_{\text{от}}.$$

Отношение $\frac{w_{\text{дв}}}{w_{\text{ед}}}$ называется числом псевдооживления. Максимальное значение числа

псевдооживления равно $\frac{w_{\text{от}}}{w_{\text{ед}}}$ и зависит от величины критерия Архимеда:

$$\frac{w_{\text{от}}}{w_{\text{ед}}} = 70 \quad \text{при} \quad \text{Ar} = 50;$$

$$\frac{w_{oi}}{w_{eo}} = 10 \text{ при } Ar = 1 \cdot 10^6.$$

Таким образом, для крупных и тяжелых частиц число псевдооживления может

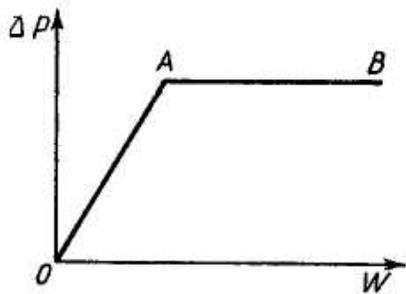


Рис. 80. Гидравлическое сопротивление слоя катализатора: OA – в режиме фильтрации (неподвижный слой), AB – в режиме псевдооживления

достигать 10, а для мелких 70. Уже при $\frac{w_{oia}}{w_{eo}} = 2$

наступает практически полное перемешивание твердых частиц в псевдооживленном слое.

Гидравлическое сопротивление псевдооживленного слоя с возрастанием скорости газа не увеличивается, как в неподвижном слое, а остается величиной постоянной (рис. 80) и равной во всем интервале рабочих скоростей весу слоя твердых частиц, деленному на площадь поперечного сечения аппарата. С ростом скорости газа происходит лишь увеличение порозности слоя.

Тепловые процессы в псевдооживленном слое могут быть подразделены на внешний теплообмен, т.

е. теплоотдачу от теплообменных поверхностей к псевдооживленному слою, и внутренний теплообмен, т. е, теплоотдачу от газа к твердым частицам.

Качественная зависимость коэффициента теплоотдачи при внешнем теплообмене от скорости газа и величины критерия Архимеда показана на рис. 81. Уравнение для расчета скорости, соответствующей максимальному значению коэффициента теплоотдачи, имеет вид:

$$Re = 0,12 \cdot Ar^{0,5}. \quad (25)$$

Для восходящей ветви кривых, изображенных на рис. 38, теплообмен может быть описан уравнением:

$$Nu = 2 \cdot Re^{0,4}.$$

Подставляя сюда значение Re из уравнения (25), получаем максимально возможное значение коэффициента теплоотдачи, которое зависит только от физических свойств частиц и газа:

$$Nu_{i \text{ нап}} = 0,86 \cdot Ar^{0,2}.$$

Коэффициент теплоотдачи для псевдооживленного слоя выше чем для чистого газа, примерно в 50 раз, так как твердые частицы при движении около теплообменных поверхностей разрушают ламинарную пленку газа, которая оказывает основное сопротивление передаче тепла. По сравнению с неподвижным слоем коэффициент теплоотдачи к псевдооживленному слою примерно в 10 раз выше, чем коэффициент теплоотдачи к газу, движущемуся через неподвижный слой катализатора.

В псевдооживленном слое внешний теплообмен может происходить со стенками аппарата или со встроенными теплообменными поверхностями. Встроенные теплообменные элементы могут состоять из вертикальных и горизонтальных труб или трубок Фильда, кольцевых поверхностей, змеевиков и т. д. Для горизонтальных поверхностей коэффициент теплоотдачи имеет несколько меньшее значение, чем для вертикальных, из-за ухудшения условий обтекания горизонтальных поверхностей теплообмена и образования застойных зон в верхней части горизонтальных теплообменных трубок.

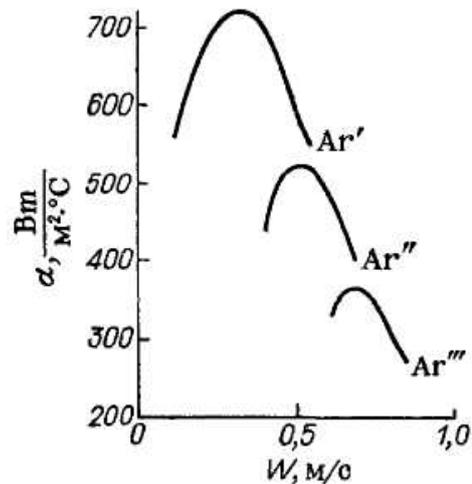


Рис. 81. Зависимость коэффициента теплоотдачи от псевдооживленного слоя к поверхности теплоотдачи ($Ar' > Ar'' > Ar'''$)

Если скорость газа увеличивать выше значения, соответствующего максимальному коэффициенту теплоотдачи, то порозность слоя увеличивается, т.е. уменьшается концентрация твердых частиц в единице объема псевдооживленного слоя, в результате чего коэффициент теплоотдачи начинает уменьшаться, стремясь к значению коэффициента теплоотдачи для чистого газа.

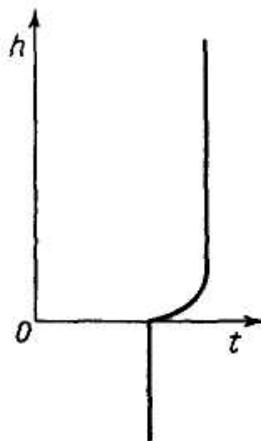


Рис. 82. Изменение температуры реагентов по высоте псевдооживленного слоя

Для описания внутреннего теплообмена, т. е. теплообмена между газом и твердыми частицами, пригодно уравнение, описывающее теплообмен между газом и одиночной частицей $Nu = 2 + 0,37 \cdot Re^{0,6} \cdot Pr^{0,33}$.

Это уравнение обычной конвективной диффузии, в котором в правой части появилось слагаемое, соответствующее значению Nu при $Re = 0$, т.е. слагаемое характеризующее теплоотдачу не за счет конвективной диффузии, а за счет чистой теплопроводности окружающей частицу среды при отсутствии конвекции.

На практике не возникает необходимости точного расчета внутреннего теплообмена, так как он имеет место лишь в нижней части еля, составляющей ~ 1 см (рис.82). Теплоемкость газообразных реагентов невелика, и это способствует быстрому достижению теплового равновесия.

На конверсию реагентов в псевдооживленном слое катализатора влияет перемешивание газообразных и твердых частиц. Однако если последние интенсивно перемешиваются в слое за счет гравитационных сил, то компоненты газовой фазы перемешиваться таким образом не могут. Здесь играет роль неравномерность поля скоростей газа по сечению слоя и во времени (см. рис. 83), в результате чего кажущаяся степень перемешивания оказывается достаточно высокой. При расчете аппаратов с псевдооживленным слоем режим можно принимать близким к идеальному смешению.

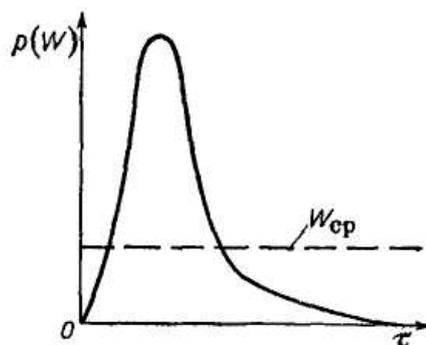


Рис. 83. Вероятность распределения скоростей газа в некоторой точке псевдооживленного слоя во времени

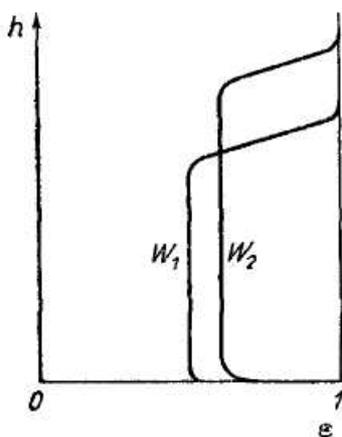


Рис 84. Зависимость порозности от высоты псевдооживленного слоя и скорости газа ($w_1 < w_2$)

Качество псевдооживления характеризуется распределением частиц катализатора в объеме слоя. Однородное псевдооживление может быть получено при использовании жидкости как псевдооживляющего агента. При псевдооживлении газом слой имеет неоднородную структуру, концентрация частиц по высоте слоя изменяется и появляется проскок крупных пузырей газа. Эти явления объясняются реологическими характеристиками псевдооживленного слоя. Слой твердых частиц обладает всеми свойствами, характерными для жидкостей, в том числе и вязкостью. Изменение порозности слоя по высоте представлено на рис. 84.

В нижней части слоя порозность несколько меньше, чем в средней. На этом участке проявляется действие газовых струй, выходящих из отверстий газораспределительной тарелки, на которой находится

слой. В средней (основной) части слоя порозность остается постоянной, а в верхней части слоя (в зоне сепарации) увеличивается до единицы, т. е. происходит полное отделение потока газа от твердых частиц. Средняя порозность псевдооживленного слоя может быть рассчитана по уравнению:

$$\varepsilon = \left(\frac{18 \cdot \text{Re} + 0,36 \cdot \text{Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0,21}.$$

На практике $\varepsilon = 0,5 - 0,8$. С учетом выражения для порозности псевдооживленного слоя для процесса внутреннего теплообмена могут быть рекомендованы уравнения:

$$\text{Nu} = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{\text{Re}}{\varepsilon} \right)^{1,3} \cdot \text{Pr}^{0,33} \text{ при } \frac{\text{Re}}{\varepsilon} < 200;$$

$$\text{Nu} = 0,4 \cdot \left(\frac{\text{Re}}{\varepsilon} \right)^{0,66} \cdot \text{Pr}^{0,33} \text{ при } \frac{\text{Re}}{\varepsilon} > 200.$$

Аппараты с движущимся слоем гранулированного катализатора

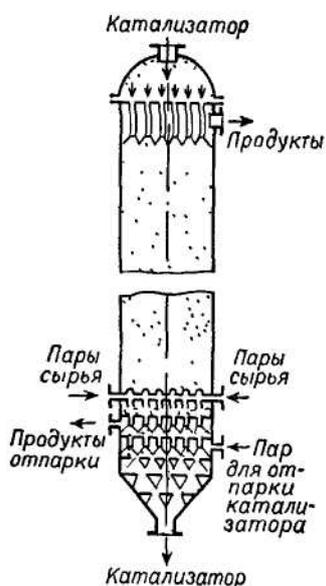


Рис. 85. Реактор с движущимся слоем катализатора

Движущийся слой гранулированного катализатора тоже позволяет осуществить непрерывный процесс. Катализатор обычно имеет форму шариков. Для уменьшения истирания корпуса аппарата скорость движения катализатора невелика и составляет 2–8 мм/с. Схема аппарата изображена на рис. 84.

Катализатор движется под действием силы тяжести сверху вниз. Реагенты же могут двигаться как снизу вверх, так и сверху вниз, т.е. возможен противоток или прямоток реагентов и катализаторов. Установки с движущимся катализатором, также как и установки с псевдооживленным слоем, состоят из реактора, регенератора и катализаторопроводов. Применяются схемы с однократным и двукратным подъемом катализатора. Подъем катализатора осуществляется либо пневмотранспортом, либо механически с помощью ковшового элеватора или скипового подъемника,

Закономерности работы аппаратов с движущимся слоем катализатора сходны с закономерностями работы

аппаратов с неподвижным катализатором. Можно лишь отметить, что порозность движущегося слоя примерно на 10 % выше, чем порозность неподвижного слоя. В отечественной промышленности аппараты с движущимся катализатором получили распространение в основном в нефтеперерабатывающей промышленности.

Циркуляция катализатора необходима для поддержания определенного уровня его активности в реакторе с движущимся или псевдооживленным слоем.

Количественной характеристикой циркуляции катализатора является кратность циркуляции n — отношение катализатора, поступающего в реактор G_k (в кг/ч), к расходу поступающего сырья G_0 (в кг/ч):

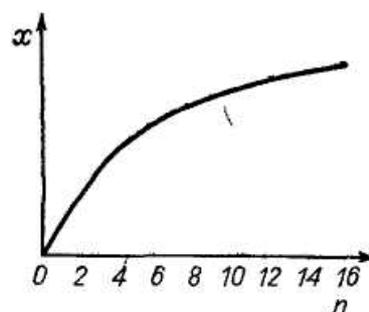


Рис. 85. Зависимость выхода при каталитическом крекинге от кратности циркуляции

$$n = \frac{G_c}{G_0}$$

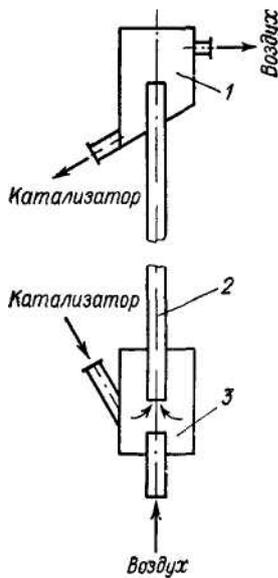


Рис. 86. Схема пневмотранспорта:
1 — сепаратор; 2 — пневмотранспортная труба; 3 — дозатор

Чем выше кратность циркуляции n , тем выше равновесная активность катализатора в реакторе и больше степень превращения сырья (рис. 85). Для различных процессов кратность циркуляции имеет различные значения и зависит от скорости образования кокса. В процессе каталитического крекинга с псевдооживленным катализатором кратность циркуляции составляет $n = 7 - 14$.

Работа установок зависит от способа транспорта катализатора (пневмотранспорт в разреженной фазе; пневмотранспорт в плотной фазе, транспорт механическими устройствами).

Наиболее распространен в промышленности транспорт в разреженной фазе. Система транспорта состоит из дозатора, пневмотранспортной трубы и сепаратора (рис. 86). Дозатор (рис. 87) обеспечивает подхват потоком воздуха твердых частиц. Условие подъема твердой частицы потоком газа должно быть условие равенства силы тяжести частицы и силы сопротивления среды:

$$\frac{n \cdot d_{\pm}^3 \cdot (\rho_{\text{ка}} - \rho_{\text{а}}) \cdot g}{6 \cdot g} = \xi \cdot \frac{\pi \cdot d_{\pm}^2}{4} \cdot \frac{\rho \cdot w_{\text{акд}}^2}{2}$$

Отсюда получаем выражение для расчета скорости витания частицы $w_{\text{вит}}$, т.е. скорости, соответствующей началу подъема частицы потоком газа:

$$w_{\text{акд}} = \sqrt{\frac{4 \cdot (\rho_{\text{ка}} - \rho_{\text{а}}) \cdot g \cdot d_{\pm}}{3 \cdot \xi \cdot \rho_{\text{а}}}}$$

При пневмотранспорте скорость газа должна несколько превышать скорость витания частицы. Тогда условие осуществления пневмотранспорта принимает вид:

$$w_{\pm} = K \cdot w_{\text{акд}} = (1,5 - 2,0) \cdot w_{\text{акд}}$$

Для расчета коэффициента сопротивления ξ при обтекании частицы потоком газа пользуются уравнениями:

ламинарный режим ($Re < 2$)

$$\xi = \frac{24}{Re}$$

переходный режим ($Re = 2 - 5000$)

$$\xi = \frac{18,6}{Re^{0,66}}$$

турбулентный режим ($Re > 5000$)

$$\xi = 0,48 = \text{const}$$

Пневмотранспорт в разреженной фазе требует большого расхода транспортирующего газа. Скорость газа при этом составляет 14 – 30 м/с при скорости твердых частиц 7 – 12 м/с. Перепад давления невелик (~10 – 20 кПа). Транспорт является непрерывным и применяется для аппаратов с псевдооживленным слоем. Транспорт в плотной фазе может применяться в установках с псевдооживленным и с движущимся катализатором. При этом требуется периодическое введение порции твердых частиц в систему транспорта. Твердые частицы в трубопроводе движутся в виде сплошных поршней,

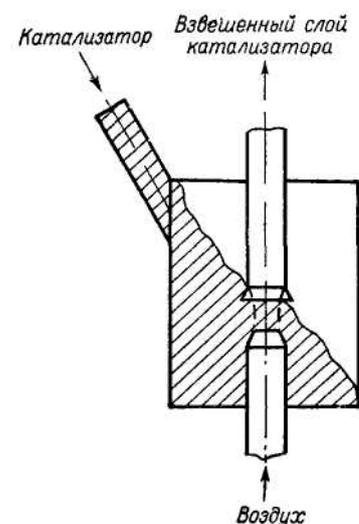


Рис. 87. Дозатор

проталкиваемых давлением газа. Для транспорта в сплошной фазе требуется большое давление (~0,7 — 0,8 МПа). Скорость движения твердых частиц составляет 2 — 3 м/с. Она меньше, чем при транспорте в разреженной фазе, поэтому и истирание транспортных линий меньше.

При механическом транспорте применяются механические устройства для периодического подъема порций катализатора. Для обеспечения непрерывности процесса в реакторном блоке необходимы бункеры в нижней и в верхней частях установки с запасами катализатора.

Реактор для производства фталевого ангидрида. До 1944 г. фталевый ангидрид получали только в реакторах типа теплообменника с неподвижным слоем, охлаждаемых, например, ртутью.

В настоящее время фталевый ангидрид получают в промышленных масштабах из нафталина с катализатором из V_2O_5 в движущемся слое. Используемый в этих целях реактор (без циркуляции катализатора) представлен на рис. 88.

Катализатор практически не дезактивируется, поэтому реактор не имеет регенератора.

Преимущество такого реактора по сравнению с реактором с неподвижным слоем:

- 1) возможность работы с небольшим количеством воздуха в пределах взрываемости смеси нафталина с воздухом;
- 2) производительность повышается на 10–15 %;
- 3) продукты реакции имеют меньшее количество примесей;
- 4) тепло, выделяющееся при проведении реакции, можно рекуперировать;
- 5) более простая и дешевая конструкция.

Необходимо иметь в виду, что гранулометрический состав катализатора при проведении процесса во взвешенном слое изменяется, поэтому приходится работать с небольшой объемной скоростью.

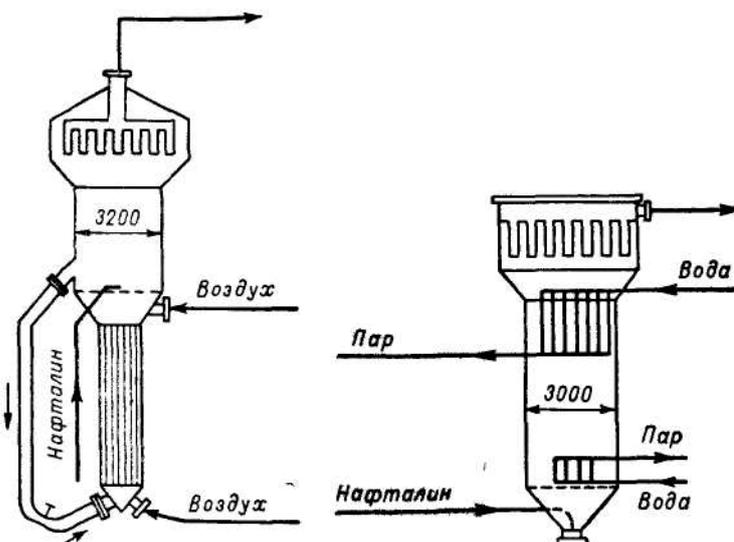


Рис. 88. Реакторы с движущимся слоем для окисления *o*-ксилола или нафталина во фталевый ангидрид

Заключение

Для химико-технологического образования существенное значение имеет практическое освоение основ проектирования и методов расчета реакторов. Для облегчения работы в этом направлении и предлагается настоящее учебное пособие, в котором рассмотрены общие вопросы проектирования производств полимерной химии, составления материальных и тепловых балансов, применяемые конструкции полимеризаторов и другие вопросы.

Следует помнить, что расчет объема реактора не сводится к определению его основных геометрических размеров с целью подбора на этой основе стандартного или проектирования и заказа нестандартного оборудования. Инженерный расчет – это творческая работа, включающая определение размеров реакторов лишь как составную и, пожалуй, не самую главную часть. Он предусматривает прежде всего сравнительный количественный анализ различных вариантов технологических схем получения полимеров с применением

различного оборудования. Для этого необходимы расчеты материальных и тепловых балансов, из которых определяются затраты материалов, теплоты, электроэнергии и других ресурсов. Необходим также предварительный выбор материала и конструкции и определение размеров аппаратов, что дает возможность оценить сложность изготовления, потребность в материалах и др.

Литература

1. Основная

- 1.1. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ляпков А.А. Основы проектирования и оборудование производства полимеров. Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, Часть 1. – 1998. – 118 с., Часть 2. – 1999. – 114 с., Часть 3. – 2004. – 68 с.
- 1.2. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Полимеризаторы в примерах и задачах. Сборник примеров и задач. – Томск: Изд. ТПУ, 2003. – 72 с.
- 1.3. Ляпков А.А., Иванов Г.Н., Бочкарев В.В. Расчеты реакционной аппаратуры химических производств. Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2002. – 122 с.
- 1.4. Ровкина Н.М., Ляпков А.А. Технологические расчеты в процессах синтеза полимеров. Сборник примеров и задач. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. – 167 с.
- 1.5. Н.А.Козулин, А.Я.Шапиро, Р.К.Гавурина. Оборудование для производства и переработки пластических масс. – Л.: ГХИ, 1963. – 784 с.
- 1.6. Я.И.Гринберг. Проектирование химических производств. – М.: Химия, 1970. – 268 с.
- 1.7. С.А.Вольфсон. Основы создания технологического процесса получения полимеров. – М.: Химия, 1987. – 264 с.
- 1.8. С.С.Иванчев. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
- 1.9. А.А.Берлин, С.А.Вольфсон, Н.С.Ениколопян. Кинетика полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
- 1.10. Дж.А.Байзенберг, Д.Х.Себастиан. Инженерные проблемы синтеза полимеров. – М.: Химия, 1988. – 688 с.
- 1.11. П.А.Кирпичников, В.В.Береснев, Л.М.Попова. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
- 1.12. Л.Б.Зубакова, М.Е.Огнева, Г.М.Цейтлин. Методическое пособие к технологической части дипломного проекта. – М.: Изд. МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1972. – 36 с.
- 1.13. В.В.Бочкарев, А.А.Ляпков. Выполнение графической части курсового и дипломного проектов. Методическое пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 1997. – 56 с.
- 1.14. О.Левеншпиль. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. – 624 с.
- 1.15. Л.М.Батунер. Процессы и аппараты органического синтеза и биохимической технологии. – Л.: Химия, 1966. – 520 с.
- 1.16. Г.Н.Иванов. Основы проектирования и оборудование предприятий органического синтеза. Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПИ им. С.М.Кирова, 1991. – 112 с.
- 1.17. Г.Н.Иванов, В.М.Сутягин. Основные методы расчета химических реакторов. Учебное пособие. – Томск: изд. ТПИ им. С.М.Кирова, 1986. – 89 с.
- 1.18. В.В.Бочкарев, А.А.Ляпков. Оптимизация процессов химической технологии органических веществ. Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 1995. – 96 с.
- 1.19. В.В.Бочкарев, А.А.Ляпков. Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза. Сборник примеров и задач. – Томск: Изд. ТПУ, 1998. – 112 с.
- 1.20. Л.И.Турчак. Основы численных методов. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
- 1.21. А.Е.Мудров. Численные методы для ПЭВМ на языках БЕЙСИК, ФОРТРАН и ПАСКАЛЬ. – Томск, МП “Раско”, 1991. – 272 с.
- 1.22. Лашинский А.А., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. – Л.: Машиностроение, 1970. – 752 с.

- 1.23. Лашинский А.А. Конструирование сварных химических аппаратов. – Л.: Машиностроение, 1981. – 382 с.
- 1.24. Альперт Л.З. Основы проектирования химических установок. – М.: Высшая школа, 1970. – 328 с.
- 1.25. Генкин А.Э. Оборудование химических заводов. – М.: Высшая школа, 1970. – 352 с.
- 1.26. Кавецкий Г.Д. Оборудование для производства пластмасс. – М.: Химия, 1986. – 224 с.

2. Дополнительная

- 2.1. С.А.Вольфсон. От колбы до реактора. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
- 2.2. Б.Е.Беркман. Основы технологического проектирования производств органической химии. – М.: Химия, 1970. – 368 с.
- 2.3. Д.А.Гуревич. Проектные исследования химических производств. – М.: Химия, 1976. – 280 с.
- 2.4. М.Г.Рудин, Г.Ф.Смирнов. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. – Л.: Химия, 1984. – 256 с.
- 2.5. В.П.Перевалов, Г.И.Колдобский. Основы проектирования и оборудование производств тонкого органического синтеза. – М.: Химия, 1987. – 288 с.
- 2.6. Реакции в полимерных системах. / Под.ред. С.С.Иванчева. – Л.: Химия, 1987. – 304 с.
- 2.7. В.А.Кабанов, Д.А.Топчиев. Полимеризация ионизирующихся мономеров. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
- 2.8. С.А.Вольфсон, Н.С.Ениколопян. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1980. – 312 с.
- 2.9. С.А.Бесков. Технохимические расчеты. – М.: Высшая школа, 1962. – 468с.
- 2.10. В.П.Будтов, В.В.Консетов. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.
- 2.11. И.А.Грязнов, И.Г.Дигуров, В.В.Кафаров, М.Г.Макаров. Проектирование и расчет аппаратов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1995. – 256 с.
- 2.12. В.О.Рейхсфельд, В.С.Шеин, В.И.Ермаков. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука. – Л.: Химия, 1985. – 264 с.
- 2.13. О.Флореа, О.Смигельский. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 448 с.
- 2.14. Р.Арис. Оптимальное проектирование химических реакторов. – М.: ИЛ, 1963. – 238 с.
- 2.15. В.Е.Краскевич, К.Х.Зеленский, В.И.Гречко. Численные методы в инженерных исследованиях. – К.: Вища шк., 1986. – 263 с.
- 2.16. Х.Розенброк, С.Стори. Вычислительные методы для инженеров-химиков. – М.: Мир, 1968. – 444 с.
- 2.17. Ю.И.Макаров, А.Э.Генкин. Технологическое оборудование химических и нефтеперерабатывающих заводов. – М.: Машиностроение, 1976. – 368 с.
- 2.18. Полимеризационные процессы. Аппаратурно-технологическое оформление и математическое моделирование. Сборник статей. – Ленинград: ОНПО Пластполимер, 1974. – 257 с.
- 2.19. Козин Н.П. Оборудование заводов полимерной химии. Учебное пособие. – Казань: КХТИ им. С.М.Кирова, 1971. – 104 с.
- 2.20. Козин Н.П. Оборудование заводов производства полимеров. Аппараты поликонденсационных процессов. Учебное пособие. – Казань: КХТИ им. С.М.Кирова, 1972. – 52 с.
- 2.21. Крыжановский В.К., Соколов В.Н. Оборудование для производства полимеров. Учебное пособие. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1991. – 52 с.
- 2.22. Чернобыльский И.И., Хайтин Б.Ш. Полимеризационные аппараты. – Киев: Техника, 1968. – 164 с.

Алексей Алексеевич Ляпков

***Материальные и
тепловые расчеты в
химической технологии***

Учебное пособие

Подписано к печати

Формат 60x84/16. Бумага офсетная.

Печать RISO. Усл.печ.л. . Уч.-изд.л. .

Тираж 100 экз. Заказ № . Цена свободная.

Издательство ТПУ. 634050, Томск, пр.Ленина, 30.