



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

А.Н. Смирнов
С.А. Крылова
В.И. Сысоев

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАКТОРАХ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2017

УДК 66.01 (075)
ББК 35.115я7

Рецензенты:

Зав. кафедрой физической химии НИТУ «МИСиС»,
доктор химических наук, профессор

М.В. Астахов

Ведущий инженер технологической группы КХП ОАО «ММК»,
кандидат технических наук

Д.А. Кубак

Химические процессы в реакторах [Электронный ресурс] : учебное пособие / Андрей Николаевич Смирнов, Светлана Александровна Крылова, Виктор Иванович Сысоев ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Изд. 2-е, подгот. по печ. изд. 2016 г. – Электрон. текстовые дан. (1,44 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBMPC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой обучения в высших учебных заведениях по дисциплинам «Общая химическая технология», «Химические реакторы» (направление подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология), «Анализ и синтез ХТС» (направление подготовки магистров 18.04.01 Химическая технология). В учебном пособии рассмотрены основы теории химических реакторов: классификация, принципы математического моделирования, применение их для построения моделей реакторов с идеальной структурой потока. Приводится анализ моделей изотермического гомогенного процесса при протекании химических реакций по различным схемам и гетерогенных процессов в системах газ(жидкость)-твердое. Пособие содержит многовариантные задания, примеры решения задач, контрольные вопросы и библиографический список для самостоятельной работы по дисциплине. В конце пособия приведено приложение, где в табличной форме представлены формулы, основные показатели и краткий анализ моделей процессов в идеальных реакторах.

Пособие может быть также полезным студентам, обучающимся по направлениям подготовки 18.03.01, 18.04.01 (Химическая технология) при выполнении исследовательских и выпускных квалификационных работ.

УДК 66.01 (075)
ББК 35.115я7

© Смирнов А.Н., Крылова С.А., Сысоев В.И., 2016
© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», 2016

Оглавление

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ПЕРЕМЕННЫХ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ПОКАЗАТЕЛИ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ.....	8
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И РЕЖИМОВ ИХ РАБОТЫ	9
2.1. ОРГАНИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ	10
2.2. ОРГАНИЗАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ	13
2.3. КОНСТРУКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКТОРОВ	14
2.4. ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ВО ВРЕМЕНИ	14
2.5. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ.....	15
3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ.....	16
3.1. МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ.....	19
3.2. МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ.....	22
3.3. МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ.....	24
4. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ГОМОГЕННЫЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ.....	26
4.1. АНАЛИЗ ПРОЦЕССА В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ	26
4.2. РЕЖИМЫ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИЙ И ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ.....	28
4.2.1. Простая необратимая реакция	29
4.2.2. Простая обратимая реакция	34
4.2.3. Сложная реакция с параллельной схемой превращения	38
4.2.4. Сложная реакция с последовательной схемой превращения	42
4.3. ПРОТОЧНЫЙ РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ	45
4.4. СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ	47
4.5. КАСКАД РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ	50
4.6. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.....	52
4.7. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	60
4.8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	67

5. ГЕТЕРОГЕННЫЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ	69
5.1. Режим и лимитирующие стадии процесса	72
5.2. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ СКОРОСТЬЮ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА	73
5.3. СИСТЕМА «ГАЗ (ЖИДКОСТЬ) – ТВЕРДОЕ (НЕ ПОЛНОСТЬЮ РЕАГИРУЮЩЕЕ)».....	78
5.4. СИСТЕМА «ГАЗ (ЖИДКОСТЬ) - ТВЕРДОЕ (ПОЛНОСТЬЮ РЕАГИРУЮЩЕЕ)»	90
5.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА	98
5.6. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.....	100
5.7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	103
5.8. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	105
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	110
ПРИЛОЖЕНИЕ	112

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ПЕРЕМЕННЫХ

Единицы измерения величин выражены через
соответствующие единицы международной системы (СИ)

C - концентрация вещества, моль/м³;
 D - коэффициент молекулярной диффузии, м²/с;
 E - энергия активации, Дж/моль;
 F - площадь поверхности, сечение реактора, м²;
 F_T - площадь поверхности теплообмена, м²;
 $F_{y\phi}$ - удельная поверхность контакта фаз, м²/м³;
 K_m - коэффициент массопередачи, м/с;
 K_T - коэффициент теплопередачи, Дж/(м²·с·К);
 N - количество вещества, моль;
 Q - количество теплоты, Дж;
 R, r - размер (радиус) частицы полный и текущий соответственно, м;
 R_0 - первоначальный размер твердой частицы;
 S_R и S'_R - интегральная (полная) и дифференциальная селективность (избирательность) по веществу R соответственно;
 T - температура, К.
 V_0 - объемная скорость, м³/сек;
 V_p - объем реактора, м³;
 W_i - скорость превращения (поток) i -го вещества, моль/(м³·с), (моль/с);
 W_n - наблюдаемая скорость превращения, моль/(м³·с), моль/(м²·с);
 c_p - удельная теплоемкость, Дж/(моль·К); Дж/(м³·с·К);
 k - константа скорости реакции, (с⁻¹ если $n=1$, м³/(моль·с) если $n=2$ и т.д.);
 n - порядок реакции;
 n_0 - количество твердого компонента в единице объема;
 q - тепловой поток, Дж/с;
 r - скорость гомогенной химической реакции, моль/(м³·с);
 $r_{я}$ - размер непрореагировавшего ядра твердой частицы, м;
 t - астрономическое время, с;
 t_k - время полного превращения твердой частицы, с;
 u - скорость потока, м/с.
 β - коэффициент массообмена, м/с;
 β_s - коэффициент массообмена на поверхности зерна, м²/с;
 ρ - безразмерный радиус;
 τ - условное время реакции, с;
 x_B - степень превращения вещества В.

ВВЕДЕНИЕ

Химико-технологический процесс (ХТП) представляет собой совокупность физических, химических и механических операций, проводимых в определенной последовательности с целью переработки исходного сырья в целевой продукт.

ХТП обычно представляет собой последовательность четырех основных стадий:

- 1) подготовка сырья;
- 2) химическое превращение;
- 3) выделение целевых продуктов;
- 4) утилизация отходов.

Наиболее важной стадией, в основном, определяющей эффективность ХТП является стадия химического превращения, которая изучается дисциплинами «Общая химическая технология», "Химические реакторы". Стадии 1) и 3) изучается дисциплиной "Процессы и аппараты химической технологии", стадия 4) - "Безопасность жизнедеятельности".

Химическое превращение, осуществляется в специальных аппаратах, которые носят название химических реакторов. В реакторе происходят определенные физические процессы (гидродинамические, диффузионные, тепловые), с помощью которых создаются оптимальные условия для протекания химического превращения, т.е. работа химического реактора определяется взаимосвязью физических и химических процессов.

Таким образом, **химический реактор** - это аппарат, в котором осуществляются химико-технологические процессы, сочетающие химические реакции с тепло- и массообменом.

Химический реактор является основным аппаратом технологической схемы, который должен обеспечить заданную глубину и избирательность химического превращения при максимальной производительности.

От правильности выбора типа, конструкции реактора и режима его работы в большой степени зависит эффективность и безопасность процесса в целом.

Основные задачи, решаемые технологом при использовании реакторов: определение типа аппарата, его конструктивных и технических параметров; оптимизация условий ведения процесса и работы (эксплуатации) аппарата; принятие необходимых мер по обеспечению безопасности и устойчивости работы реактора. Успешное решение этих задач требует понимания сути и механизма протекающих в реакторе процессов и явлений.

В данном учебном пособии рассмотрены теоретические закономерности процессов в химических реакторах с идеальной структурой потока, приводятся примеры и задачи расчетного характера, вопросы для самоконтроля.

Более подробное изложение теории количественных закономерностей химических процессов, принципов расчета и выбора химического реактора и параметров проведения процесса можно найти в литературе, список которой приводится в конце пособия.

Представленные в пособии многовариантные задачи могут быть использованы для самостоятельных расчетов студентами очной и заочной форм обучения, а также на аудиторных практических занятиях и семинарах.

Материал, изложенный в данном пособии, базируется, прежде всего, на дисциплинах «Общая и неорганическая химия», «Физическая химия», «Общая химическая технология», "Процессы и аппараты химической технологии". Для описания химических процессов и технологического расчета химических реакторов также необходимы знания (умения, навыки), сформированные в результате изучения дисциплин: физика (разделы – механика и молекулярная физика), математика (дифференциальное и интегральное исчисление).

Дисциплина «Химические реакторы» является основой для последующего изучения ряда специальных (профессиональных) дисциплин по направлению "Химическая технология" как для бакалавров (18.03.01), так и для магистров (18.04.01). Авторы надеются, что представленное учебное пособие будет полезно преподавателям, студентам и магистрантам не только направления «Химическая технология», но и других направлений, связанных с осуществлением процессов в химических реакторах.

1. ПОКАЗАТЕЛИ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ

Эффективность работы реактора оценивают по таким показателям как производительность, интенсивность, а также по технологическим показателям процесса в реакторе - конверсии реагентов (степени превращения), выходу продуктов и селективности.

Производительность – количество целевого продукта (G), производимое в единицу времени или переработанного сырья в единицу времени:

$$П = G / t .$$

Единицы измерения - кг/час, т/сут, т/год и т.п.

Производительность непрерывно действующего аппарата можно характеризовать объемной скоростью V_0 . Объемная скорость – величина, обратная времени пребывания t (времени контакта):

$$V_0 = V_p / t ,$$

Где V_p – объем реактора.

Так как производительность реактора зависит от его объема, чтобы сравнивать эффективность работы разных по объему реакторов, используют понятие "интенсивность".

Интенсивность - это производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата - к его объему (V) или сечению (F):

$$И = \frac{П}{V(или F)} = \frac{G}{V(или F) \cdot t} .$$

Единицы измерения - кг/(час·м³), т/(сут·м²) и т.п.

Степень превращения (x_i) - отношение количества превратившегося исходного сырья i ($N_{i0} - N_i$) к его начальному количеству N_{i0} . Например, для вещества А:

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} .$$

Степень превращения может принимать значения в пределах $0 \leq x_i \leq 1$.

Селективность (избирательность) полная, или *интегральная*, S_R показывает, какая доля превратившегося исходного вещества расходуется на образование заданного продукта R:

$$S_R = \frac{N_{A \rightarrow R}}{N_A^0 - N_A},$$

$N_A^0 - N_A$ - общее количество прореагировавшего вещества A.

Дифференциальная селективность S_R' - это отношение скорости превращения исходного вещества A в продукт R к общей скорости превращения A:

$$S_R' = \frac{w_R}{w_R + w_P + \dots}$$

где w_R , w_P - скорости образования продуктов R, P и др.

Выход продукта - это отношение количества полученного целевого продукта n_R , к максимально возможному его количеству $n_{R,max}$, которое могло бы быть получено при данных условиях осуществления химической реакции:

$$E_R = \frac{n_R}{n_{R,max}}.$$

Величина $n_{R,max}$ зависит от типа осуществляемой химической реакции.

Селективность процесса и выход продукта характеризуют эффективность химического процесса по использованию сырья для получения целевого продукта, если превращение происходит по сложной реакции с образованием нескольких продуктов.

В производственных условиях с целью уменьшения расхода сырья стремятся получить возможно более высокие значения степени превращения, селективности и выхода продукта.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И РЕЖИМОВ ИХ РАБОТЫ

Многообразие химических процессов при производстве непрерывно расширяющегося ассортимента химических продуктов обуславливает и разнообразие химических реакторов для их осуществления. В соответствии с этим классификация реакторов может

быть осуществлена по различным признакам, некоторые из которых приведены ниже.

2.1. Организация материальных потоков

Поток в реакционной зоне:

- вытеснения
- смешения
- неидеальный

Движение потоков через реактор:

- проточный (непрерывнодействующий)
- непроточный (периодический)
- полунепрерывный.

В зависимости от гидродинамической обстановки можно разделить все реакторы на реакторы *смешения* и *вытеснения*.

В теории химических реакторов обычно сначала рассматривают два идеальных аппарата – реактор идеального, или полного, смешения и реактор идеального, или полного, вытеснения.

Реакторы идеального смешения (РИС-н) – это реакторы непрерывного действия, в которых осуществляется турбулентный гидродинамический режим. Реакторы смешения – это емкостные аппараты с мешалкой или циркуляционным насосом (рис.1).



Рис. 1. Схема проточного реактора с мешалкой

В РИС-н параметры, движущая сила и скорость процесса постоянны по объему реактора (табл. П1 приложения), причем отклонение средней движущей силы от постоянного значения равно нулю.

На практике приблизиться к режиму идеального смешения можно, обеспечив интенсивное перемешивание реакционной смеси механическими мешалками разного типа или циркуляционными насосами, создающими высокую кратность циркуляции. Смешение, близкое к идеальному, легче выполнить в емкостных аппаратах с приблизительно равным диаметром и высотой.

Реакторы идеального вытеснения (РИВ) – реакторы непрерывного действия, в которых осуществляется ламинарный гидродинамический режим. В них потоки реагентов движутся в одном направлении без перемешивания, обратного или поперечного перемещения.

Реакторы вытеснения – трубчатые аппараты, имеющие вид удлиненного канала (рис.2).



Рис. 2. Схема реактора вытеснения

В РИВ параметры, движущая сила и скорость процесса изменяются по длине реактора (см табл. П1 приложения), причем отклонение средней движущей силы от постоянного значения является максимальным.

В реальном реакторе можно приблизиться к режиму идеального вытеснения, если реакционный поток – турбулентный и при этом длина канала существенно превышает его поперечный размер (например, для цилиндрических труб $L/D > 20$).

Реальные реакторы в большей или меньшей степени приближаются к модели идеального вытеснения или идеального смещения. Внесение определенных поправок на неидеальность позволяет использовать модели идеальных аппаратов в качестве исходных для описания реальных реакторов.

Движение потоков через реактор:

- проточный (непрерывнодействующий)
- непроточный (периодический)
- полунепрерывный

Для реакторов *периодического действия* характерно падение движущей силы процесса во времени вследствие уменьшения концентрации реагентов в ходе процесса (см. табл. П1 приложения). Это приводит к тому, что режим работы таких реакторов нестационарен и требует изменения параметров процесса (T , p и др.) для компенсации этого падения и поддержания скорости процесса на заданном уровне.

Между отдельными реакционными циклами в периодическом реакторе необходимо осуществить вспомогательные операции – загрузку реагентов, выгрузку продуктов и чистку ректора. Поскольку во время этих вспомогательных операций не может быть получено дополнительное количество продукта, их наличие обуславливает снижение производительности периодического реактора.

В реакторе *непрерывного действия* (проточном) все отдельные стадии процесса химического превращения вещества (подача реагирующих веществ, химическая реакция, вывод готового продукта) осуществляются параллельно, одновременно и, следовательно, непроизводительные затраты времени на операции загрузки и выгрузки отсутствуют. Поэтому на современных крупнотоннажных химических производствах, где требуется высокая производительность реакционного оборудования, большинство химических реакций осуществляют в непрерывнодействующих реакторах.

Время пребывания отдельных частиц потока в непрерывнодействующем реакторе, в общем случае, – случайная величина. Так как от времени, в течение которого происходит реакция, зависит глубина химического превращения, то она будет разной для частиц с разным временем пребывания в реакторе. Средняя глубина превращения определяется видом функции распределения времени пребывания отдельных частиц, зависящим, в свою очередь, от характера перемешивания, структуры потоков в аппарате и для каждого гидродинамического типа реактора индивидуальным.

Реактор *полунепрерывного (полупериодического) действия* характеризуется тем, что один из реагентов поступает в него непрерывно, а другой – периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся непрерывно или наоборот.

2.2. Организация тепловых потоков

Тепловой режим реактора (определяет расход теплоты реакции):

- адиабатический
- с внешним теплообменом.

Температурный режим процесса:

- изотермический
- неизотермический.

Протекающие в реакторах химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами (это тепловые эффекты химических реакций и сопровождающих их физических явлений, таких, например, как процессы растворения, кристаллизации, испарения и т.п.). Вследствие выделения или поглощения теплоты изменяется температура и возникает разность температур между реактором и окружающей средой, а в определенных случаях – температурный градиент внутри реактора. Разность температур ΔT является движущей силой теплообмена.

При *адиабатическом режиме* в реакторе отсутствует теплообмен с окружающей средой и тепло химической реакции полностью расходуется на изменение температуры реакционной смеси.

При *изотермическом режиме* в реакторе поддерживают постоянную температуру в ходе всего процесса путем отвода или подвода тепла.

При *политермическом режиме* температура в реакторе непостоянна, при этом часть тепла может отводиться от реакционной смеси или подводиться к ней.

Адиабатический и изотермический режимы представляют собой предельные идеальные случаи. Однако режимы многих реакторов в производственных условиях приближаются к этим моделям.

Особо следует выделить *автотермические* реакторы, в которых поддержание необходимой температуры процесса осуществляется только за счет теплоты химического процесса без использования внешних источников энергии. Обычно стремятся к тому, чтобы химические реакторы, особенно применяемые в крупнотоннажных производствах, были автотермическими.

2.3. Конструктивные характеристики реакторов

Химические реакторы отличаются друг от друга и по ряду конструктивных характеристик, оказывающих влияние на расчет и изготовление аппаратов. По этому принципу классификации можно выделить следующие типы реакторов:

- емкостные реакторы (автоклавы; реакторы-камеры; вертикальные и горизонтальные цилиндрические конверторы и т.п.);
- колонные реакторы (реакторы-колонны насадочного и тарельчатого типа; каталитические реакторы с неподвижным, движущимся и псевдооживленным слоем катализатора; полочные реакторы);
- реакторы типа теплообменника;
- реакторы типа реакционной печи (шахтные, полочные, камерные, вращающиеся печи и т.п.) [4].

2.4. Характер изменения параметров процесса во времени

В зависимости от характера изменения параметров процесса во времени одни и те же реакторы могут работать в *стационарном* и *нестационарном* режимах.

Режим работы реактора называют *стационарным*, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке характеризуется одинаковыми значениями концентраций реагентов или продуктов, температуры, скорости и других параметров процесса в любой момент времени, например: изменение количества вещества в единичный промежуток времени $dN/dt = 0$; изменение количества теплоты единичный промежуток времени $dq/dt = 0$.

В стационарном режиме параметры потока на выходе из реактора не зависят от времени. Обычно это постоянство выходных параметров обеспечивается постоянством во времени параметров на входе в реактор.

Если в произвольно выбранной точке происходят изменения параметров химического процесса во времени по тому или иному закону, режим работы реактора называют *нестационарным*. Нестационарный режим является более общим. Стационарный режим возможен для непрерывно действующих проточных реакторов. Но даже эти реакторы работают в нестационарном режиме в моменты их пуска и остановки. Нестационарными являются все периодические процессы.

2.5. Фазовый состав реакционной смеси

Для выбора конструкции химического реактора и способов управления проведением процесса существенное значение имеет *фазовый состав* реакционной системы.

В зависимости от того, сколько фаз образуют исходные реагенты и продукты реакции, химические реакции делят на гомофазные и гетерофазные.

Гомофазными называют реакции, в которых все вещества находятся в пределах одной фазы (границы раздела фаз отсутствуют).

Гетерофазными называют реакции, в которых исходные реагенты и продукты образуют более чем одну фазу.

В зависимости от *зоны протекания* реакции делятся на гомогенные и гетерогенные реакции.

В случае **гомогенных** реакций реагенты и продукты находятся в одной фазе (жидкой или газообразной) и реакция протекает в объеме этой фазы.

В случае **гетерогенных реакций** по меньшей мере один из реагентов или продуктов находится в фазовом состоянии, отличающемся от фазового состояния остальных участников реакции.

Понятия «гомогенная» и «гетерогенная» реакции не совпадают с понятиями «гомофазный» и «гетерофазный» процессы. Гомогенность и гетерогенность реакции отражает в определенной степени ее механизм: протекает ли реакция в объеме какой-то одной фазы или на поверхности раздела фаз. Гомофазность и гетерофазность процесса позволяют лишь судить о фазовом составе участников реакции.

По вышеуказанному признаку химические реакторы можно разделить на три группы: реакторы для проведения

- гомогенных (газофазных и жидкофазных);
- гетерогенных (газожидкостных, газ - твердое вещество, жидкость твердое вещество и др.);
- гетерогенно-каталитических процессов.

Отличительной особенностью гетерогенно-каталитических реакторов является наличие твердого катализатора.

Число конструкций и типов реакторов, применяемых в настоящее время, очень велико. Однако, для всех реакторов существуют общие принципы, на основе которых можно найти связь между конструкцией аппарата и основными закономерностями протекающих в нем химических процессов.

Для систематизации многообразия процессов в химических реакторах и создания теории химических процессов и реакторов применяется метод математического моделирования.

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ

Математическое моделирование химических процессов и реакторов - метод научного исследования, основанный на изучении процессов путем анализа их математических моделей.

Математическое моделирование позволяет предсказывать протекание процессов в реакторах различной конструкции и размеров и определять их оптимальные аппаратно-технологические параметры.

Математическая модель – некоторое упрощенное представление процесса в реакторе, которое сохраняет наиболее существенные свойства реального объекта и передает их в математической форме. В зависимости от поставленной задачи математическая модель учитывает разное число признаков объекта и поэтому может быть широкой или узкой.

Требования к математической модели часто бывают противоречивыми. С одной стороны, модель должна быть проще реального объекта, наглядно и четко передавать все качественные стороны изучаемого явления. С другой стороны, модель должна быть достаточно полной и подробной, точно передавать не только качественные, но и количественные закономерности явления, иначе она не будет адекватно описывать процесс при изменении условий работы реактора.

Таким образом, разработка математической модели реактора всегда связана с поиском компромисса между указанными требованиями.

В связи с этим, для решения поставленной задачи целесообразно применить системный подход, в частности, его *иерархический принцип*, суть которого состоит в том, что сложная система - химический реактор - рассматривается как совокупность подсистем разных уровней, связанных между собой (рис.3).



Рис. 3. Иерархическая структура математической модели процесса в химическом реакторе

Таким образом, математическая модель процесса в реакторе представляется системой математических моделей разного масштаба.

Иерархический подход позволяет устанавливать первоначальные связи между физическими и химическими величинами явлений, исходя из основных законов химической кинетики и физики в форме так называемых *основных уравнений*. Данные уравнения отражают только те свойства явлений, которые являются общими для всей рассматриваемой подсистемы.

Для процессов диффузии, теплопроводности и гидродинамики такими уравнениями являются соответственно классические уравнения Фика, Фурье-Кирхгоффа, Навье-Стокса. В основе моделирования химических процессов лежат уравнения химической кинетики. Для упрощения решения такой системы многие из этих уравнений можно объединить в одном или двух уравнениях, отражающих фундаментальные законы природы - законы сохранения массы и энергии.

После составления математической модели проводится ее исследование, т.е. изучение свойств с использованием математического аппарата качественного анализа и вычислительных методов. Выявленные свойства модели интерпретируют как свойства изучаемого объекта, т.е. химического реактора.

Для изучения процесса в реакционной зоне будем придерживаться изложенной ниже последовательности этапов построения модели.

1. Определить макроструктуру потока. Для упрощения модели вначале рассматривают реакторы с идеальной структурой потока - идеального смешения и идеального вытеснения.

2. Выбрать элементарный объем и элементарный промежуток времени.

Элементарный объем - это объем, многократно повторяющийся в реакционной зоне, в пределах которого переменные (концентрация, температура) являются постоянными или изменяются незначительно.

В общем случае элементарный объем физически бесконечно мал во всех измерениях, но в некоторых частных случаях (например, для аппарата идеального смешения) его можно считать равным всему объему реактора, т.к. выходные свойства потока будут идентичны свойствам содержимого реактора.

Элементарный промежуток времени выбирается таким образом, чтобы в его пределах можно было пренебречь изменениями концентрации и температуры внутри элементарного объема. Элементарный промежуток времени бесконечно мал для нестационарных режимов и может быть любым для стационарных режимов, например, 1 ч или 1 мин.

3. Для элементарного объема получить наблюдаемую скорость превращения $W_n(C, T)$. Для первоначальных представлений о процессе в реакторе можно принять, что $W_n(C, T)$ имеет вид (структуру) кинетической модели.

4. Установить явления переноса между элементарными объемами, создающие условия для протекающего в них процесса и определяющие их взаимодействие.

5. На основе законов сохранения массы и энергии построить математическую модель, которая в самом общем виде выглядит следующим образом:

$$\frac{dN}{dt} = \sum N_{ex} + \sum N_{uct} \quad (1)$$

$$\frac{dq}{dt} = \sum Q_{\text{вх}} + \sum Q_{\text{ист}} \quad (2)$$

где dN/dt и dq/dt – накопление вещества и теплоты в выделенном элементарном объеме;

$N_{\text{вх}}$, $Q_{\text{вх}}$ – материальные и тепловые потоки, входящие в выделенный объем (выходящие потоки имеют отрицательное значение); потоки могут быть как конвективные (вызванные перемещением реагентов), так и диффузионные (вследствие возникновения градиентов концентраций и температуры);

$N_{\text{ист}}$, $Q_{\text{ист}}$ – источники вещества и теплоты *внутри* выделенного объема. Источником вещества является химическая реакция, источником теплоты – химическая реакция и фазовые превращения.

Уравнения вида (1) в общем случае составляются для всех участвующих в процессе веществ, хотя практически в расчетах допустимо использовать их меньшее число, учитывая сохранения общей массы веществ и стехиометрические соотношения между реагирующими веществами.

Для многофазных процессов уравнения (1) и (2) составляют для каждой фазы.

6. Дополнить *начальными* и *граничными* условиями уравнения (1) и (2), чтобы они имели определенное решение (были замкнуты). Для химических процессов в качестве граничных условий обычно задаются значения концентрации и температуры.

Начальные условия - это совокупность значений переменных величин (концентрации, температуры и др.) и некоторого числа их производных в начальный момент времени, т.е. при $t=0$.

Рассмотрим реализацию представленной последовательности для построения математических моделей процессов в следующих реакторах:

- идеального смешения периодического действия (ИС-п);
- идеального смешения непрерывного (проточного) действия (ИС-н);
- идеального вытеснения непрерывного (проточного) действия (ИВ).

3.1. Модель реактора идеального смешения периодического действия

Схема реактора в режиме *ИС-п* представлена на рис.4.

Описание процесса. Все компоненты загружают одновременно. Процесс протекает определенное время до достижения необходимой степени превращения. Затем полученную смесь выгружают. Состав

реакционной массы (А – реагент, R – продукт) одинаков во всем объеме V_p и непрерывно изменяется во времени (рис.5).

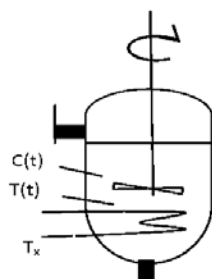


Рис. 4. Схема реактора в режиме ИС-п

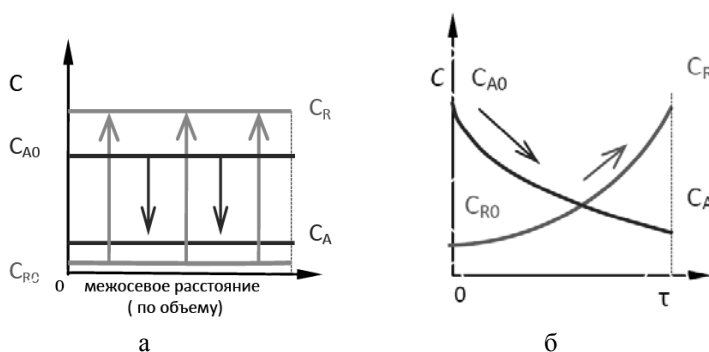


Рис. 5. Изменение концентрации участников реакции в зависимости от межосевого расстояния (по объему реактора) (а) и времени (б) в режиме ИС-п

В течение процесса возможен теплообмен с теплоносителем, имеющим температуру T_x . Так как реакция протекает при интенсивном перемешивании, можно считать, что температура в каждый момент времени по объему V_p реакционной зоны одинакова.

Площадь поверхности теплообмена обозначим F_T , коэффициент теплоотдачи K_T .

Процесс – *нестационарный*: $dN / dt \neq 0$ и $dq / dt \neq 0$.

Элементарный объем - вся интенсивно перемешиваемая реакционная зона.

В реакторе нет входящих и выходящих потоков, т.е. $\sum N_{BX} = 0$ и $\sum Q_{BX} = 0$.

Источником i -го вещества является химическое превращение:

$$\sum N_{уст,i} = W_i(C, T) \cdot V_p,$$

где $W_i(C, T)$ - скорость превращения вещества.

Материальный баланс реактора - уравнение (1) - будет выглядеть следующим образом (для i - вещества):

$$\frac{dN_i}{dt} = W_i(C, T) \cdot V_p.$$

Количество вещества в реакторе можно выразить через его концентрацию, если объем реагирующей смеси не меняется (V_p - const): $N_i = V_p \cdot C_i$. С учетом этого предыдущее уравнение принимает вид:

$$\frac{dC_i}{dt} = W_i(C, T) \quad (3)$$

Источники теплоты:

-теплообмен с теплоносителем: $K_T \cdot F_T (T_X - T)$;

-тепловой эффект химического превращения (для единственной реакции): $Q_p r(C, T) \cdot V_p$,

где $r(C, T)$ - скорость химической реакции,

$Q_p r(C, T)$ - скорость тепловыделения.

Тепловой баланс реактора - уравнение (2) - примет вид:

$$\frac{dq}{dt} = Q_p \cdot r(C, T) \cdot V_p + K_T \cdot F_T (T_X - T).$$

Изменение количества теплоты в реакторе dq связано с изменением в нем температуры: $dq = c_p V_p dT$ (принимая теплоемкость c_p неизменной). Определим удельную поверхность теплообмена, как поверхность теплообмена, отнесенную к единице объема реактора:

$F_{y\partial} = F_T / V_p$, выразим через нее F_T . После соответствующих подстановок в вышеприведенное уравнение и сокращения V_p получим:

$$\frac{c_p \cdot dT}{dt} = Q_p \cdot r(C, T) + K_T \cdot F_{y\partial} (T_X - T) \quad (4)$$

Начальные условия: процесс начинается при концентрациях C_{i0} и температуре T_0 . Начальные условия для уравнений (3) и (4):

$$C = C_{i0}, \quad T = T_0 \quad \text{при } t = 0. \quad (5)$$

3.2. Модель реактора идеального смешения непрерывного действия

Схема реактора в режиме **ИС-н** представлена на рис.6.

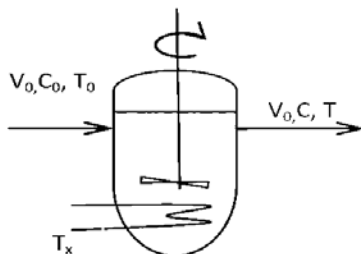


Рис. 6. Схема реактора в режиме ИС-н

Описание процесса. В единицу времени в реактор входит поток реагентов объемом V_0 ($\text{м}^3/\text{сек}$), содержащий компоненты в количестве $V_0 \cdot C_{i0}$. В реакторе наблюдается резкое изменение (уменьшение) концентрации исходного вещества (А) и увеличение концентрации продукта R при входе в реактор в результате мгновенного смешения с реакционной массой. Реактор проточный, процесс протекает непрерывно.

Профили концентраций реагента А и продукта R во времени и по объему реактора показаны на рис.7.

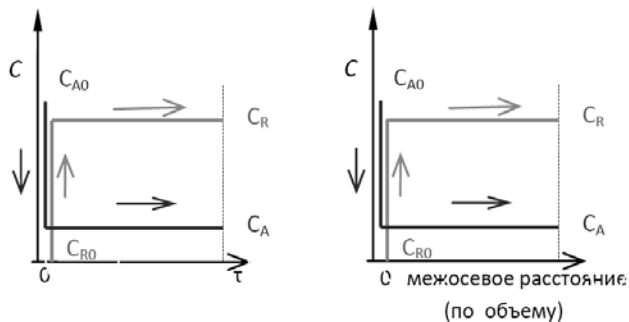


Рис. 7. Изменение концентрации участников реакции в зависимости от времени и межэселевого расстояния (по объему реактора) в режиме ИС-н

Температура во входном потоке - T_0 . Принимаем, $V_p - \text{const}$. Из реактора выходит поток V_0 с температурой T с содержанием каждого компонента - $V_0 \cdot C_i$. Очевидно, что концентрации C_i и температура T в выходном потоке такие же, как в реакторе.

Режим - **стационарный**, т.е. $dN / dt = 0$ и $dq / dt = 0$.

Элементарный объем - вся интенсивно перемешиваемая реакционная зона.

Материальный баланс реактора - уравнение (1) - будет выглядеть следующим образом (для i - вещества):

$$0 = V_0 \cdot C_{i0} - V_0 \cdot C_i + W_i(C, T) \cdot V_p \quad (6)$$

Определим отношение $V_p / V_0 = \tau$ - как условное время реакции (среднее время пребывания частиц в реакционной зоне). Уравнение (6) преобразуем к виду

$$\frac{C_i - C_{i0}}{\tau} = W_i(C, T) \quad (7).$$

Предположим, что теплоемкость реакционной смеси в процессе не меняется: $c_p - \text{const}$. Уравнение теплового баланса (2) будет выглядеть следующим образом:

$$0 = V_0 \cdot c_p \cdot T_0 - V_0 \cdot c_p \cdot T + Q_p \cdot r(C, T) \cdot V_p + K_T \cdot F_T (T_X - T)$$

Используя определение условного времени реакции и удельной поверхности теплообмена $F_{y0} = F_T / V_p$, получаем

$$\frac{c_p \cdot (T - T_0)}{\tau} = Q_p \cdot r(C, T) + K_T \cdot F_{y0} (T_X - T) \quad (8).$$

Начальные условия – концентрации C_{i0} и температура T_0 – входят в уравнения (7), (8).

3.3. Модель реактора идеального вытеснения непрерывного действия

Схема реактора в режиме **ИС-п** представлена на рис. 8.

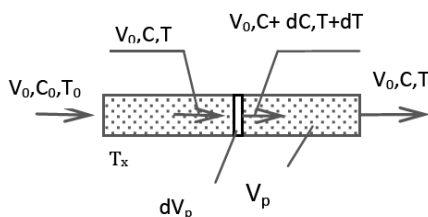


Рис. 8. Схема реактора в режиме ИВ

Реактор идеального вытеснения представляет собой длинный канал (трубку) с сечением F , через который проходит поток реакционной смеси с объемной скоростью V_0 . Каждый элемент потока, условно выделенный двумя плоскостями перпендикулярными оси канала, движется через него как твердый поршень, вытесняя предыдущие элементы потока и не перемешиваясь ни с предыдущими, ни со следующими за ним элементами. Перемешивание происходит внутри каждого элемента по сечению.

Процесс в реакторе протекает непрерывно. Концентрации компонентов C_i , непрерывно изменяются в направлении движения потока по длине реактора, но остаются постоянными в каждом отдельно взятом сечении на данный момент времени (рис. 9).

В общем случае, температура потока T вследствие химических превращений также изменяется. Одновременно с протеканием реакции возможен теплообмен с теплоносителем через стенку.

Процесс **стационарный**, т.е. $dN/dt = 0$ и $dq/dt = 0$.

Элементарный объем – $dV_p = F \cdot dl$, где dl – длина элементарного участка.

Источник вещества в выделенном объеме – химическое превращение.

Источники теплоты – реакция и теплообмен через боковую поверхность dF_T .

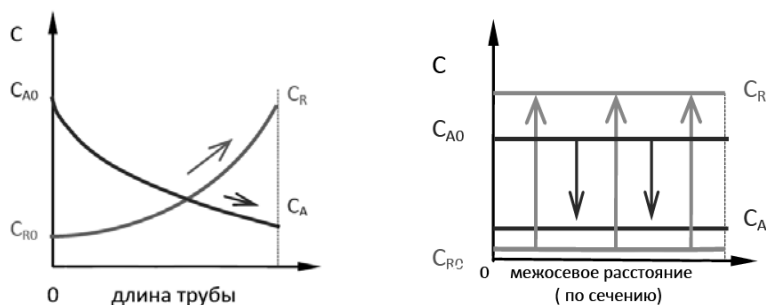


Рис. 9. Изменение концентрации участников реакции по длине реактора и межселевого расстояния (по сечению) на данный момент времени в режиме ИВ-н

Материальный баланс реактора – уравнение (1) – будет выглядеть следующим образом (для i - вещества):

$$0 = V_0 \cdot C_i - V_0 \cdot (C_i + dC_i) + W_i(C, T) \cdot dV_p.$$

Используя приведенное выше определение τ и, соответственно, $d\tau = dV_p/V_0$, запишем

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i(C, T) \quad (9).$$

Скорость потока, рассчитанная на все сечение реактора F при нормальных условиях $u = V_0 / F$, объем реактора $V_p = l \cdot F$. Условное время реакции можно связать со скоростью потока: $\tau = V_p / V_0 = l/u$.

Уравнение теплового баланса (2) принимает вид:

$$0 = V_0 c_p T - V_0 c_p (T + dT) + Q_p r(C, T) dV_p + K_T \cdot dF_T (T_X - T)$$

Определим $dF_T/dV_p = F_{y\partial}$ (для трубки диаметром D_{mp} удельная поверхность теплообмена $F_{y\partial} = \pi D_{mp} l / (0,25 \pi D_{mp}^2 l) = 4/D_{mp}$) и получим:

$$\frac{c_p \cdot dT}{d\tau} = Q_p \cdot r(C, T) + K_T \cdot F_{y\partial} (T_X - T) \quad (10)$$

Начальные условия: концентрации C_{i0} и температура T_0 на входе в реактор:

$$C = C_{i0}, \quad T = T_0 \quad \text{при} \quad t = 0. \quad (11).$$

Полученные уравнения материального и теплового балансов для различных режимов представлены в табл.П2 приложения.

4. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ГОМОГЕННЫЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

4.1. Анализ процесса в химическом реакторе

Анализ процесса в химическом реакторе – исследование влияния условий процесса и характеристик (свойств) его составляющих на показатели работы реактора, а также выявление особенностей процесса и режима.

Условия процесса – состав исходной реакционной смеси (исходные концентрации реагентов C_{i0}), объем поступающего потока (нагрузка на реактор V_0), температуры входного потока T_0 , хладагента T_X (для процессов с теплоотводом) или в реакторе (для изотермического процесса – T).

Характеристики процесса - схема превращения и тип реакций (вид кинетических уравнений), энергия активации, тепловой эффект; для неизотермических процессов – параметры теплоотвода (коэффициенты теплопередачи, величина поверхности теплообмена, теплофизические свойства потока.).

Показатели процесса – степень превращения x , селективность S , выход продукта E , а так же профили концентрации, степени превращения и температуры в реакторе, их изменение во времени. Зная эти показатели, можно далее определять и другие: конструктивные параметры реактора, энергетические затраты, экономические показатели и др.

Особенности процесса и режима – влияние условий и свойств процесса на его показатели; управление процессом (изменение условий и свойств для достижения желаемых показателей); критические режимы (например, их существование, неустойчивость).

Анализ процесса в химическом реакторе осуществляется с использованием метода математического моделирования. Один из вариантов последовательности проводимого анализа представлен ниже.

1. Обоснование и построение математической модели процесса.
2. Преобразование уравнений математической модели к виду, удобному для дальнейшего исследования.
3. Решение уравнений математической модели для получения зависимостей, подлежащих анализу. Решение может быть аналитическое (если это возможно), либо графическое.
4. Представление результатов решения уравнений, в основном, в графическом виде как наиболее удобном для общего анализа.
5. Интерпретация результатов решения уравнений на процесс в исследуемом реакторе, т.е. перенос полученных зависимостей между переменными уравнений (τ , C , T , x и т.д.) на состояние процесса в реакторе (распределение концентрации, температуры по объему и их изменению во времени).
6. Выявление свойств математической модели на основе поведения (изменения) решения при изменении параметров уравнений и перенос свойств модели на процесс в реакторе.
7. Сопоставление процессов в реакторах различного типа.
8. Выявление особенностей уравнений математической модели и, следовательно, особенностей режима.

Рассмотрим **изотермический гомогенный процесс** в реакторе.

Так как в изотермическом процессе отсутствует движущая сила теплообмена ($\Delta T = 0$), то из математической модели реактора первоначально можно исключить уравнение теплового баланса. Гомогенный химический процесс протекает в одной фазе, в которой

условия протекания реакции во всем выбранном объеме выровнены. Поскольку явления переноса здесь не существенны, то можно считать, что закономерности гомогенного химического процесса будут совпадать с закономерностями химической реакции.

Уравнение материального баланса является исходным уравнением для получения характеристического уравнения реактора, выражаемого зависимостью:

$$\tau = f(C_0, x, r),$$

где τ – время пребывания реагентов в реакторе; C_0 – начальная концентрация исходного реагента; x – степень превращения исходного реагента; r – скорость химической реакции.

Время пребывания реагентов в реакторе определяет интенсивность работы реактора. Главной задачей при изучении химических процессов, протекающих в реакторах любого типа, является установление функциональной зависимости времени пребывания реагентов в реакторе от различных факторов.

4.2. Режимы идеального смешения периодический и идеального вытеснения

Так как уравнения материального баланса для режимов ИВ и ИС-п идентичны, для анализа процессов в этих режимах далее будем использовать одно уравнение:

$$\frac{dC}{d\tau} = W(C); \quad C = C_{i0}, \quad T = T_0 \quad \text{при} \quad \tau = 0,$$

принимая $\tau \equiv \tau$ или t в зависимости от процесса:

t — астрономическое время;

$\tau = V_p / V_0$ характеризует среднее время, в течение которого обновляется содержимое проточного реактора. Ранее оно было определено как условное время реакции, т.к. действительное время пребывания частиц в проточном реакторе смешения является случайной величиной в отличие от времени пребывания реагентов в периодическом реакторе.

Для реактора ИВ условное время реакции можно связать с длиной реактора l и скоростью потока u : $\tau = l/u$.

Различие режимов ИВ и ИС-п в реакторах будет проявляться при интерпретации свойств модели на свойства процесса.

В правую часть уравнения вместо $W(C)$ нужно подставить конкретное кинетическое уравнение. Тогда можно будет рассчитать время реакционного цикла, необходимое для достижения заданной степени превращения (заданной конечной концентрации). Для этого рассмотрим протекание в реакторе реакций разного типа.

4.2.1. Простая необратимая реакция

Выразим скорость превращения $W(C)$ для реакции *первого* порядка $A \rightarrow B$

$$W(C) = -k \cdot C \quad (12).$$

С учетом уравнения (12) математическая модель (1) принимает вид:

$$dC/d\tau = -k \cdot C, \quad C = C_0 \text{ при } \tau = 0 \quad (13).$$

После интегрирования уравнения $\int_{C_0}^C dC / C = k \int_0^\tau d\tau$

получим:

$$\ln(C / C_0) = -k \cdot \tau.$$

Из него выразим время, необходимое для достижения заданной конечной концентрации

$$\tau = \frac{1}{k} \ln(C_0 / C)$$

или концентрацию в зависимости от времени пребывания в реакторе

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau} \quad (14).$$

Если использовать определение степени превращения x и выразить через нее концентрацию $C = C_0(1 - x)$, то уравнение (13) примет вид

$$dx/d\tau = k(1-x), \quad x=0 \quad \text{при } \tau=0.$$

Его решением будет

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} \quad \text{и} \quad x = 1 - e^{-k\tau} \quad (15).$$

Анализ процесса

Влияние условий процесса на изменение концентрации и степени превращения (анализ зависимостей $C(\tau)$ или $x(\tau)$).

На рис.10 представлены графические зависимости $C(\tau)$ из уравнения (14) и $x(\tau)$ из уравнения (15) для реакции первого порядка ($n=1$).

В режиме ИС-п процесс протекает *нестационарно*, $\tau \equiv t$ и со временем t концентрация исходного вещества C уменьшается в соответствии с зависимостью (14) - рис. 11, а. Но в каждый момент времени $t_2, t_3, t_4, \dots$ концентрация во всех точках реактора одинакова (рис. 11, б). Если взять любое линейное измерение l внутри объема реактора (межосевое расстояние), то зависимости $C(l) = \text{const}$ для разных t .

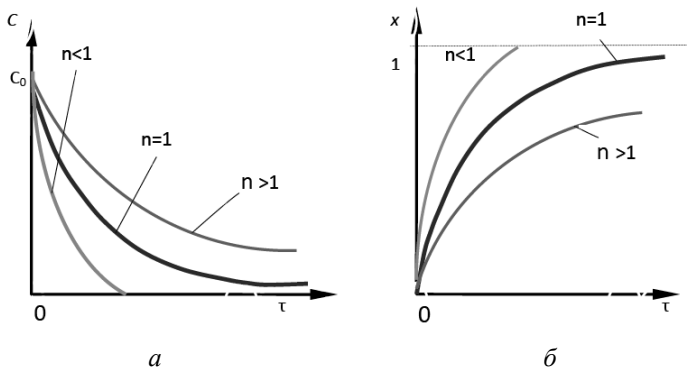


Рис. 10. Зависимости концентрации исходного вещества C (а) и степени превращения x (б) от τ для простых необратимых реакций разного порядка n в режимах ИВ (или ИС-п)

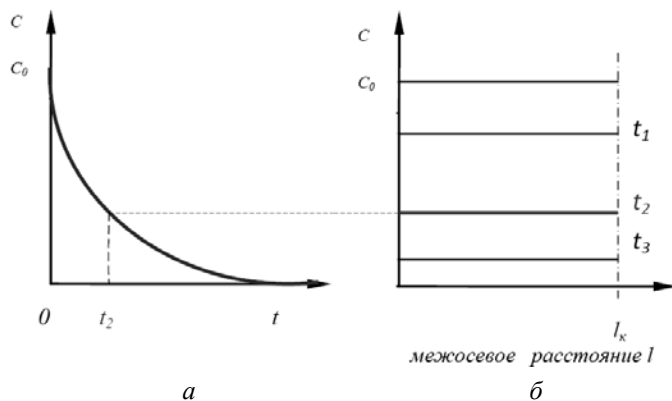


Рис. 11. Изменение концентрации C от времени t (а) и межсегментового расстояния l (б) в РИС-п

В режиме ИВ процесс протекает *стационарно*. Концентрация C уменьшается по длине реактора l , которая пропорциональна τ ($l = \tau \cdot u$), (рис. 12, б. Но в каждом сечении l реактора $C(\tau) = \text{const}$ (рис. 12, а).

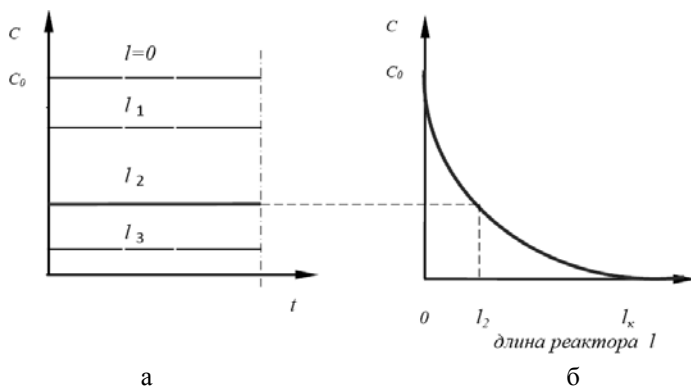


Рис. 12. Изменение концентрации C от времени t (а) и по длине реактора l (б) в проточном ИВ

Влияние порядка реакции. Если порядок реакции равен n ($n \neq 1$), вместо $W(C)$ подставим кинетическое уравнение: $W(C) = -kC^n$, тогда уравнение (1) можно преобразовать к виду

$$dC/d\tau = -k \cdot C^n$$

или, если использовать степень превращения

$$dx/d\tau = -k \cdot C_0^{n-1}(1-x)^n \quad (16)$$

После интегрирования этих уравнений соответственно получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{n-1} &= (C^{1-n} - C_0^{1-n}) = -k\tau \\ \text{и} \quad \frac{1}{n-1} &= [1 - (1-x)^{1-n}] = kC_0^{1-n}\tau; \end{aligned} \quad (17).$$

Из выражения (17) получаем зависимость $C(\tau)$:

$$C(\tau) = [C_0^{1-n} - (1-n)k\tau]^{1/(1-n)} \quad (18).$$

Из уравнения (18) следует, что с увеличением τ концентрация C уменьшается, т.е. исходное вещество в ходе реакции расходуется. Соответственно, степень превращения $x = (C_0 - C)/C_0$ будет возрастать. Изменение $C(\tau)$ для $n < 1$ и $n > 1$ различно (см. рис.10).

При $n < 1$ полное превращение ($x = 1$ или $C = 0$) будет достигнуто при конечном значении τ равном

$$\tau = \frac{C_0^{1-n}}{k(1-n)}.$$

Для анализа случая $n > 1$ сначала приведем уравнение (18) к виду:

$$C = \frac{1}{[C_0^{1-n} + (n-1)k\tau]^{1/(n-1)}}.$$

В ходе процесса (т.е. с увеличением τ), концентрация реагента (C) асимптотически стремится к нулю (как и для реакции первого порядка): $C \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$.

Влияние температуры. В уравнениях скорости превращения (12) или (16) от температуры зависит только константа скорости k : увеличивается при увеличении температуры. Поэтому при более высокой температуре процесса скорость реакции будет увеличиваться, а концентрация реагента (C) - быстрее уменьшаться со временем (рис.13).

При протекании *простой необратимой реакции* увеличение температуры всегда благоприятно влияет на интенсивность процесса в реакторе — уменьшается объем реактора в проточном режиме или время процесса в периодическом реакторе для достижения заданной степени превращения.

Таким образом, процесс целесообразно проводить при максимально допустимой температуре, которая определяется особенностями конкретного процесса.

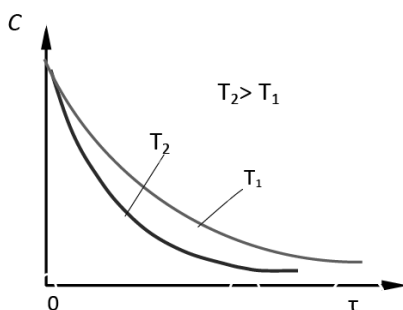


Рис. 13. Влияние температуры T на зависимость $C(\tau)$ ($T_2 > T_1$) для режима ИВ (или ИС-п)

Влияние начальной концентрации реагента $A - C_0$.

При увеличении C_0 :

1) увеличивается производительность процесса, т.е. количество превращаемого в реакторе вещества, т.к. увеличивается скорость реакции ($r = k C^n$);

2) возрастает количество вещества, которое надо превращать, т.е. изменяется степень превращения при заданной нагрузке на реактор V_0 .

Для процесса с реакцией первого порядка ($n=1$) C_0 не влияет на зависимость $x(\tau)$ (см уравнение (15): скорость реакции, и количество вещества изменяются с концентрацией одинаково.

Если протекает реакция не первого порядка, то функция $x(\tau)$ определяется значением C_0 в виде коэффициента $k \cdot C_0^{n-1}$ (уравнение (16)). Если $n>1$, то с ростом C_0 этот коэффициент становится больше, соответственно, степень превращения возрастает: скорость реакции с концентрацией увеличивается интенсивнее, чем количество вещества в смеси (сплошные и штриховые кривые на рис. 14).

Если $n<1$, то коэффициент $k \cdot C_0^{n-1}$ уменьшается с увеличением C_0 , и степень превращения уменьшается: увеличение скорости реакции с концентрацией происходит медленнее, чем количество вещества в смеси.

Анализ модели процессов ИС-п и ИВ-н с протеканием простой необратимой реакции представлен в виде таблицы ПЗ приложения.

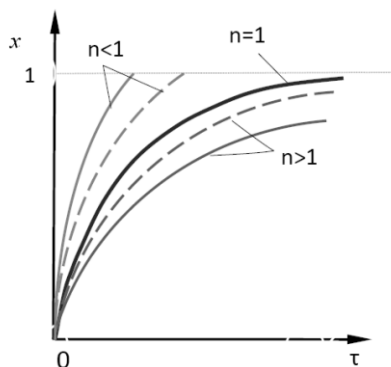
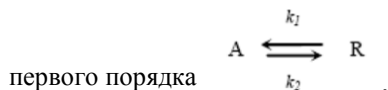


Рис. 14. Влияние C_0 на изменение функции $x(\tau)$ для реакций разного порядка для режима ИВ (или ИС-п); сплошные линии для C_{01} , штриховые - для $C_{02} > C_{01}$.

4.2.2. Простая обратимая реакция

Рассмотрим процесс с протеканием простой обратимой реакции



Скорость данной обратимой реакции зависит от концентрации веществ А и R, поэтому кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$r(C) = k_1 C_A - k_2 C_R$$

Выразим концентрации C_A и C_R через степень превращения x реагента А:

$$C_A = C_0(1 - x), C_R = C_0 \cdot x,$$

где C_0 - исходная концентрация А. Модель процесса примет вид

$$dx/d\tau = k_1(1 - x) - k_2 \cdot x, \quad x = 0 \text{ при } \tau = 0. \quad (19).$$

Преобразуем уравнение (19) к виду

$$dx/d\tau = k_1 - (k_1 + k_2) \cdot x,$$

после его интегрирования получим:

$$\tau = \frac{\ln[k_1 - (k_1 + k_2) \cdot x] - \ln k_1}{k_1 + k_2} \quad (20).$$

Выразим из уравнения (20) степень превращения реагента А - x :

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau} \right] \quad (21).$$

Анализ процесса

Анализ зависимости $x(\tau)$. В ходе процесса (с увеличением τ) степень превращения реагента будет увеличивается вплоть до $x = k_1 / (k_1 + k_2)$ при $\tau \rightarrow \infty$.

Константа равновесия обратимой реакции выражается уравнением $K_p = k_1/k_2$, а равновесная степень превращения $x_p = \frac{K_p}{1 + K_p}$. Отсюда

предельное превращение, достигаемое в реакторе, будет соответствовать состоянию равновесия и равновесной степени превращения:

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{k_1 / k_2}{1 + k_1 / k_2} = \frac{K_p}{1 + K_p} = x_p$$

Зависимость $x(\tau)$ представлена на рис. 15.

Для сопоставления на этом же графике штриховой линией показана зависимость $x(\tau)$ для необратимой реакции.

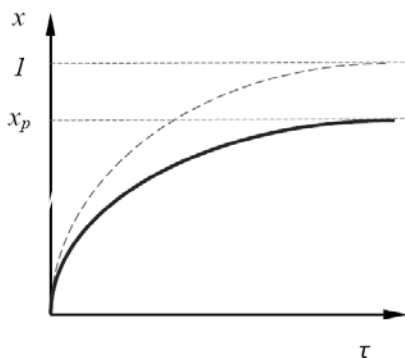


Рис. 15. Зависимость степени превращения реагента А x от τ для простой обратимой (сплошная линия) и для необратимой реакции (штриховая) в режимах ИВ (или ИС-п)

Рассматриваемая реакция имеет первый порядок в прямом и обратном направлениях, поэтому начальная концентрация не влияет на степень превращения.

Влияние температуры. Константы k_1 и k_2 увеличиваются с ростом температуры. Это изменение различным образом влияет на общую скорость реакции: k_1 увеличивает, а k_2 уменьшает скорость. Суммарный эффект зависит от интенсивности увеличения k_1 и k_2 с температурой, т.е. от соотношения их энергий активации (соответственно E_1 и E_2). Тепловой

эффект обратимой реакции равен разности энергий активации обратной и прямой реакций: $Q_p = E_2 - E_1$.

Для экзотермической реакции $Q_p > 0$ и $E_2 > E_1$, поэтому k_2 (и скорость обратной реакции) увеличивается с температурой сильнее, чем k_1 (и скорость прямой реакции); для эндотермической это соотношение будет обратным.

Зависимость $x(\tau)$ при разных температурах для эндотермической и экзотермической реакций представлена на рис.16.

В начале процесса, при τ близком к 0, увеличение T приводит к увеличению интенсивности как экзотермической (кривая 3), так и эндотермической реакции (кривая 2), пока вклад обратной реакции в общую скорость незначителен.

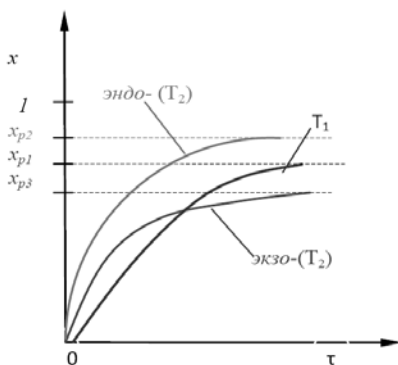


Рис. 16. Зависимость $x(\tau)$ при температурах T_1 и $T_2 > T_1$ для эндотермической и экзотермической реакций в реакторе ИВ (или ИС-п); штриховыми линиями показаны равновесные степени превращения x_p для тех же условий

Далее для эндотермической реакции k_1 с температурой возрастает больше, чем k_2 , и вклад прямой реакции в общую скорость превращения увеличивается при всех значениях x . Эндотермическая реакция при увеличении температуры протекает интенсивнее. Поэтому, оптимальным температурным режимом является такой, когда при всех степенях превращения поддерживается максимально допустимая температура.

Для экзотермической реакции влияние температуры на равновесие обратное: k_2 увеличивается с температурой больше, чем k_1 , вклад обратной реакции в общую скорость превращения растет, x_p

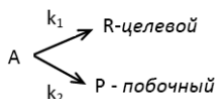
уменьшается. Поэтому интенсивно начавшийся с повышением T экзотермический процесс затем протекает менее интенсивно.

Таким образом, для достижения максимальной интенсивности процесса с обратимой экзотермической реакцией оптимальным температурным режимом является такой, когда процесс начинается при высокой температуре, а затем в ходе процесса (по мере увеличения степени превращения) ее снижают по линии оптимальных температур.

Анализ модели процессов ИС-п и ИВ-н с протеканием простой обратимой реакции представлен в виде таблицы П4 приложения.

4.2.3. Сложная реакция с параллельной схемой превращения

Рассмотрим процесс с протеканием сложной реакции первого порядка с параллельной схемой превращения:



Скорости превращения компонентов А, R и P выражаются следующими уравнениями:

$$W_A = -k_1 C_A - k_2 C_A = -(k_1 + k_2) C_A$$

$$W_R = k_1 C_A$$

$$W_P = k_2 C_A$$

Математически процесс описывается системой уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2) C_A \\ \frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A \\ \frac{dC_P}{d\tau} = k_2 C_A \\ C_A = C_0, C_R = C_P = 0 \text{ при } \tau = 0 \end{array} \right. \quad (22)$$

Решение первого уравнения системы (22) аналогично решению (14) для простой необратимой реакции:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2)\tau} \quad (23).$$

Подставим выражение его во второе уравнение системы (22):

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_0 \cdot e^{-(k_1+k_2)\tau}$$

после интегрирования получим:

$$C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0 [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}] \quad (24)$$

Выражение для C_S получим аналогично:

$$C_P = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_0 [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}] \quad (25).$$

Анализ процесса

Влияние условий процесса на изменение концентрации и степени превращения (анализ зависимостей $C(\tau)$ или $x(\tau)$).

Изменение концентраций реагентов во времени представлено на рис. 17.

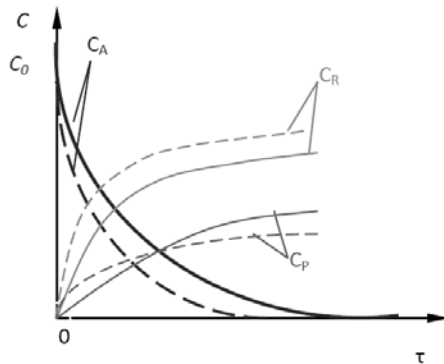


Рис. 17. Изменение концентрации реагентов во времени τ в реакторе ИВ (или ИС-п) при протекании сложной параллельной реакции; сплошные линии построены при температуре T_1 , штриховые — при $T_2 > T_1$, и $E_1 > E_2$

С течением реакции концентрации монотонно изменяются: исходного вещества C_A уменьшаются, а продуктов C_R и C_P увеличиваются.

Влияние температуры. С увеличением температуры процесс в реакторе будет протекать интенсивнее — изменение концентраций будет протекать за меньшее время τ (см. штриховые линии на рис. 17). Степень влияния температуры на k_1 и k_2 зависит от соотношения энергий активации этих реакций, соответственно, E_1 и E_2 . Если $E_1 > E_2$, то концентрация R возрастет при всех τ . Концентрация продукта $P(C_P)$ вначале возрастет (с температурой увеличивается скорость превращения), а затем - уменьшится, т.к. большая доля реагента A будет расходоваться на образование R .

Селективность процесса (дифференциальная) зависит от соотношения констант скоростей реакций (см. выше), и от порядка реакций.

Если принять вещество R за целевой продукт, то дифференциальная селективность по R выразится следующим образом:

$$S'_R = \frac{w_R}{w_R + w_P} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 C_A^{n_2 - n_1}}$$

Если $n_1 = n_2$, то селективность не зависит от концентрации C_A , т.е. от глубины протекания процесса.

Если $n_1 > n_2$, т.е. $n_2 - n_1 < 0$, тогда с уменьшением концентрации C_A S'_R уменьшается до нуля. В ходе реакции, т.е. уменьшения C_A , образование R будет замедляться сильнее, чем P . Соответственно и S'_R , и S_R в процессе будут уменьшаться. С увеличением C_A $S'_R \rightarrow 1$.

Если $n_1 < n_2$, т.е. $n_2 - n_1 > 0$, тогда влияние концентрации C_A на селективность будет обратным: с уменьшением C_A $S'_R \rightarrow 1$. С увеличением C_A S'_R уменьшается до нуля.

На рис. 18 представлены зависимости дифференциальной селективности S'_R от концентрации C_A (а) и интегральной селективности $S_R(\tau)$ (б) для параллельной реакции, протекающей в реакторе ИВ при различном соотношении порядков частных реакций n_1 и n_2 .

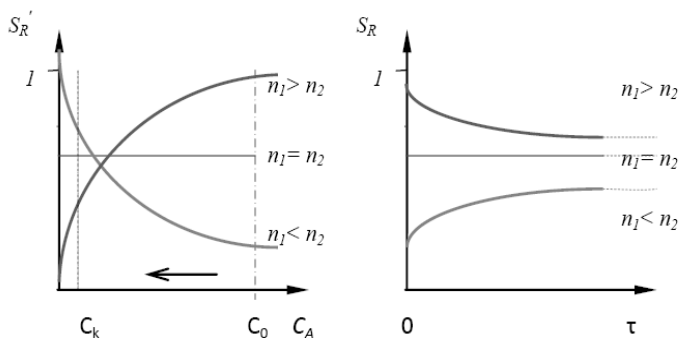


Рис. 18. Зависимость дифференциальной селективности $S_R'(\tau)$ для параллельной реакции от концентрации C_A (а) и интегральной селективности $S_R(\tau)$ (б) в реакторе ИВ (ИС-п) при различном соотношении порядков частных реакций n_1 и n_2 .

Выводы.

1. При равенстве порядков реакций ($n_1 = n_2$) в параллельной схеме превращения достигаемая в реакторе степень превращения не будет влиять на селективность процесса.

Если $n_1 > n_2$, то достижение высоких степеней превращения может быть нецелесообразным из-за уменьшения избирательности по продукту R. Для увеличения селективности процесс следует проводить при больших концентрациях исходного вещества.

Если $n_1 < n_2$, то увеличение степени превращения способствует повышению селективности по продукту R. Для достижения более высокой селективности процесс выгодно проводить при малых значениях концентрации исходного вещества.

2. Влияние температуры на интенсивность и селективность.

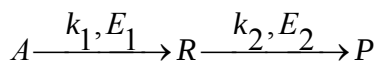
Если $E_1 > E_2$, то повышение температуры хорошо сказывается и на интенсивности, и на селективности процесса,

Если $E_1 < E_2$ снижение температуры благоприятно для селективности процесса по R в ущерб его интенсивности.

Анализ модели процессов ИС-п и ИВ-н с протеканием сложной параллельной реакции представлен в виде таблицы П5 приложения.

4.2.4. Сложная реакция с последовательной схемой превращения

Рассмотрим процесс с протеканием сложной реакции первого порядка с последовательной схемой превращения



Процесс, состоящий из последовательно протекающих частных реакций первого порядка, математически описывается системой уравнений :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A \\ \frac{dC_R}{d\tau} = -k_1 C_A - k_2 C_R \\ \frac{dC_P}{d\tau} = -k_2 C_R \\ C_A = C_0, C_R = C_P = 0 \text{ при } \tau = 0 \end{array} \right. \quad (26)$$

Решение первого уравнения из системы (26) было получено ранее:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \tau} \quad (27)$$

Подставим это выражение во второе уравнение системы (26):

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -k_1 C_0 \cdot e^{-k_1 \tau} - k_2 C_R \quad (28).$$

Интегрируя это уравнение, используя начальное условие $C_R(0)=0$ для определения константы интегрирования, получим

$$C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_0 [e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}] \quad (29).$$

Подставим выражение (29) в третье уравнение системы, проинтегрируем его и выразим концентрацию продукта P :

$$C_P = C_0 \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 \tau} - k_1 e^{-k_2 \tau}}{k_2 - k_1} \right] \quad (30).$$

Анализ процесса

Влияние условий процесса на изменение концентрации веществ.

Графическое изображение зависимостей $C_A(\tau)$, $C_R(\tau)$, $C_P(\tau)$ представлено на рис.19.

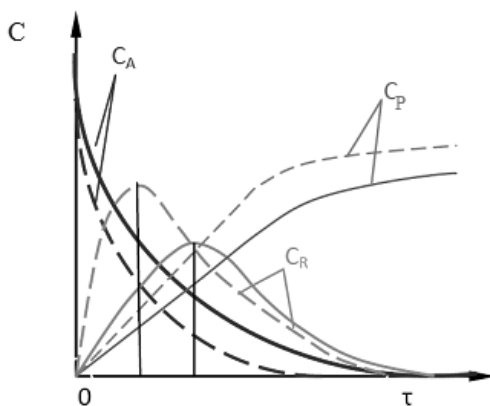


Рис. 19. Изменение концентрации реагентов в РИВ (РИС-п) при протекании последовательной реакции; сплошные линии при T_1 и E_1 , штриховые - $T_2 > T_1$ и $E_1 > E_2$

Концентрация реагента A в ходе процесса уменьшается согласно уравнению (27). Концентрация продукта R сначала интенсивно увеличивается, но затем, по мере уменьшения C_A , скорость образования

R замедляется. Одновременно накопление вещества R усиливает его превращение в P. В какой-то момент $\tau = \tau_{\max}$ скорости образования и расхода промежуточного продукта R сравниваются, после чего концентрация R в системе уменьшается, т.к. он в основном расходуется на образование P.

Влияние температуры. С увеличением температуры в реакторе процесс будет протекать интенсивнее (штриховые линии на рис. 19). Поэтому за меньшее время $\tau_{\max}$ будет достигнут максимальный выход продукта R. Причем, если энергия активации первой реакции E_1 больше чем второй E_2 , то при повышении температуры от T_1 до T_2 максимальный выход R ($C_R^{\max}$) увеличится (k_1 увеличивается в большей степени, чем k_2) и интегральная селективность S_R тоже увеличится (рис.20).

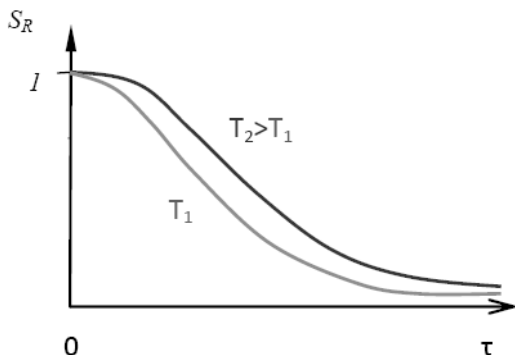


Рис. 20. Зависимость $S_R(\tau)$ в РИВ-н (РИС-п) с протеканием последовательной реакции при T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$ и $E_1 > E_2$)

Поскольку от отношения k_1/k_2 зависит и дифференциальная селективность S'_R : $S'_R = f(r_R/r_P)$, где $r_R/r_P = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_R} - 1$, то в этом случае S'_R также увеличится.

Если $E_2 > E_1$, то при повышении температуры от T_1 до T_2 максимальный выход R ($C_R^{\max}$) и S'_R уменьшатся.

Выводы: Максимальный выход R ($C_R^{\max}$) достигается при определенном значении $\tau = \tau_{\max}$ (длина реактора в режиме ИВ или время процесса в режиме ИС-п).

При уменьшении τ увеличивается селективность по R , но при этом уменьшается x . Если целевым продуктом является P , то целесообразно добиваться как можно большей степени превращения x .

Увеличение температуры целесообразно если $E_1 > E_2$: увеличивается интенсивность процесса, выход R и селективность по R .

Анализ модели процессов ИС-п и ИВ-н с протеканием простой обратимой реакции представлен в виде таблицы Пб приложения.

4.3. Проточный реактор идеального смешения в стационарном режиме

В отличие от дифференциальной формы исходных уравнений для периодического реактора балансовые уравнения стационарного реактора идеального смешения записываются сразу в виде конечного алгебраического уравнения: $(C - C_0) / \tau = W(C)$.

Простая необратимая реакция $A \rightarrow R$

Если порядок реакции равен 1, то уравнение будет иметь вид

$$\frac{C - C_0}{\tau} = kC \quad (31)$$

или если ввести степень превращения $x = (C_0 - C) / C_0$:

$$\frac{x}{\tau} = k(1 - x) \quad (32).$$

Из уравнений (31) и (32) выразим концентрацию реагента A и его степень превращения:

$$C = \frac{C_0}{(1 + k\tau)}, \quad x = \frac{k\tau}{(1 + k\tau)} \quad (33).$$

На рис. 21 представлен вид зависимости $C(\tau)$.

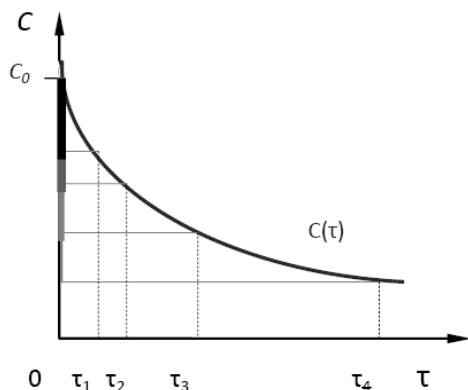


Рис. 21. Зависимость $C(\tau)$ для РИС-н

Для конкретного реактора РИС-н $\tau = V_p/V_0$ - фиксированная величина. На входе в реактор происходит почти мгновенный скачок концентрации от C_0 до C и далее $C = \text{const}$. Величина скачка будет зависеть от V_p и нагрузки V_0 . Представленная зависимость $C(\tau)$ - это набор режимов различных реакторов, а не изменение концентрации в одном реакторе. Различные значения τ соответствуют реакторам разного объема V_p или одному реактору, работающему при разных нагрузках V_0 .

Характер влияния T , C_0 , n на $C(\tau)$ аналогичен РИВ-н (см. рис.10, 13, 14).

Вид зависимостей $x(\tau)$, $C(\tau)$, влияние на них температуры, а также изменение селективности $S_R(\tau)$ для остальных типов реакций будут также аналогичны рассмотренным для РИВ-н (см. рис.15-20).

Расчетные уравнения для режима ИС-н с протеканием различных типов реакций представлены в табл. П7 приложения.

Реальные реакторы в большей или меньшей степени приближаются к модели идеального вытеснения или идеального смешения. Внесение определенных поправок на неидеальность позволяет использовать модели идеальных аппаратов в качестве исходных для описания реальных реакторов.

4.4. Сравнение эффективности работы изотермических реакторов

1. **Движущая сила процесса.** Влияет на общую скорость процесса:

$$W_A = f(k, F, \Delta C).$$

Модель реактора влияет на скорость процесса преимущественно через концентрацию вещества А, которая в ходе процесса понижается по логарифмической кривой для реактора ИВ (от C_0 до C_k) и равна конечной C_k для реактора ИС. Поэтому средняя движущая сила процесса ΔC в проточных реакторах смешения (ИС-н) всегда ниже, чем в реакторах идеального вытеснения (ИВ-н) и ректорах периодического действия (ИС-п). Эта разница увеличивается при увеличении степени превращения x_A .

2. **Интенсивность процесса.** Определяется величиной $\tau = V_p / V_0$ - условным временем для достижения заданной степени превращения x_A (или конечной концентрации C_k). В реакторе ИВ-н из-за более высокой скорости реакции условное время меньше, чем в реакторе ИС-н: $\tau_{ИВ} < \tau_{ИСн}$. Также соотносятся и объемы реакторов: $V_{p,ИВ} < V_{p,ИСн}$. Процесс протекает интенсивнее в режиме ИВ для всех типов рассмотренных реакций.

3. **Периодичность и непрерывность действия реакторов.** Производительность периодически работающего реактора ниже, чем проточного, т.к. затрачивается дополнительное время на загрузку реагентов, выгрузку продуктов, а иногда и на промывку реактора.

Использование реактора периодического действия целесообразно для малотоннажных, многоассортиментных производств (реактивов, лакокрасочных материалов, различных полимерных добавок и т.д.), т.е. там, где для достижения достаточной глубины превращения требуется сравнительно длительное время, а объемы производства невелики.

Критерием целесообразности проведения процесса непрерывно или периодически являются экономические показатели работы реакторов. Как правило, при проведении такого сравнения оказывается, что периодические процессы выгодны при относительно невысокой производственной мощности в тех случаях, когда получают дорогостоящие продукты.

4. **Селективность** (при протекании сложных реакций).

Параллельная схема превращения. Селективность зависит от отношения констант скоростей целевого и побочного процессов k_1/k_2 и от порядков соответствующих реакций n_1 и n_2 .

Если $n_1 > n_2$, для получения высокой селективности по R , как было указано выше, нужно иметь наибольшее значение C_A (т.е. невысокие x_A). Это достигается применением реактора ИВ или ИС-п.

Для гетерогенных реакций с участием газовой фазы, увеличение C_A достигается повышением общего давления в системе.

Если $n_1 < n_2$ концентрация C_A должна быть возможно меньшей (т.е. увеличение x_A способствует увеличению избирательности по R). Это можно обеспечить в реакторе ИС-н. Также снизить C_A можно разбавлением реагентов. Для гетерогенных реакций с участием газовой фазы, уменьшение C_A достигается снижением общего давления в системе.

Если $n_1 = n_2$, селективность не зависит от C_A (от глубины превращения x_A) и от модели реактора.

Последовательная схема превращения. Селективность по промежуточному продукту будет тем больше, чем больше C_A и k_1/k_2 . Поэтому с увеличением x_A селективность будет уменьшаться. Для обеспечения высокой селективности более предпочтительны реакторы ИВ и ИС-п. Если $k_1 \ll k_2$, то следует организовать процесс по циклической схеме с извлечением целевого продукта и последующей рециркуляцией непрореагировавшего сырья.

5. Выход целевого продукта (Е). Выход продукта R может быть рассчитан по формуле $E_R = S_R \cdot x_A$.

Выход продукта в реакторе ИВ или реакторе ИС-п определяется площадью под кривой зависимости $S_R(x)$; в реакторе ИС-н – площадью прямоугольника $S_R \cdot x_A$.

Если селективность с увеличением степени превращения уменьшается (например, параллельная схема при $n_1 > n_2$, последовательная схема), выход также будет уменьшаться. В этом случае площадь под кривой будет больше площади прямоугольника (рис.22,а), и следовательно предпочтителен реактор ИВ или ИС-п.

Если с увеличением степени превращения селективность растет (например, для параллельной схемы при $n_1 < n_2$), то площадь под кривой будет меньше площади прямоугольника (рис.22,б), следовательно, выход в реакторе ИС-н значительно выше, чем в реакторе ИВ или реакторе ИС-п.

Таким образом, для процесса с параллельной схемой превращения при $n_1 > n_2$ нецелесообразно добиваться достижения высоких степеней превращения, при которых снижается селективность по целевому продукту и его выход. Процесс будет идти интенсивнее и селективнее в реакторе ИВ или ИС-п.

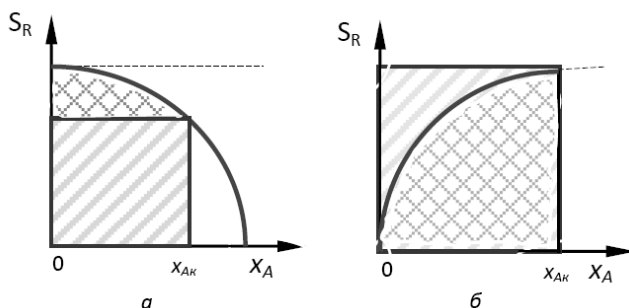


Рис. 22. Графическое сравнение РИВ-н и РИС-н как площадей геометрических фигур для необратимой реакции при убывающей (а) и возрастающей функции (б) $S_R(x_A)$

При $n_1 < n_2$ увеличение x_A способствует увеличению избирательности по целевому продукту и его выходу. Для этого предпочтительнее использовать реактор ИС-н. Однако, увеличение селективности процесса в реакторе ИС-н происходит в ущерб его интенсивности. Даже при достижении более высокого выхода целевого продукта при равной степени превращения реактор ИС-н имеет больший объем, чем реактор ИВ.

При $n_1 = n_2$, процесс лучше проводить в режиме ИВ, как более интенсивном, т.к. селективность не зависит от глубины превращения и от модели реактора.

В случае последовательной схемы превращения режимы ИВ и ИС-п обеспечивают более высокую селективность, интенсивность и более высокий максимальный выход промежуточного продукта.

В приведенном сравнении режимов реакторов не учитывался ряд факторов, ограничивающих применение аппаратов, работающих в режиме, близком к идеальному вытеснению, например, большое гидравлическое сопротивление трубчатых реакторов, трудность чистки таких аппаратов и т.д. Конструктивно проточные аппараты с интенсивным перемешиванием проще, но в них устанавливается низкая концентрация исходного реагента (равная конечной) и, следовательно, низкой будет скорость химической реакции. Для использования преимуществ реакторов смешения и в то же время поддержания в реакционной системе более высоких концентраций реагентов можно создать каскад реакторов идеального смешения последовательным включением в процесс нескольких реакторов.

4.5. Каскад реакторов идеального смешения

Основной недостаток единичного реактора смешения непрерывного действия – это низкая производительность в расчете на единицу реакционного объема аппарата. В таком реакторе вследствие того, что концентрации реагентов мгновенно снижаются до конечной величины, скорость реакции при больших степенях превращения невелика и поэтому для достижения высоких степеней превращения требуются реакторы большого объема.

Этого недостатка можно избежать, используя для проведения процесса несколько последовательно соединенных проточных реакторов (секций) идеального смешения (каскад) (рис.23).

Концентрация исходного реагента C_A в такой системе снижается до конечного значения не сразу, а постепенно от реактора к реактору (рис. 24).

В последнем реакторе каскада концентрации, следовательно, и скорость реакции те же, что и в единичном реакторе, но в каждом из предыдущих аппаратов каскада концентрации реагирующих веществ выше и, таким образом, скорости реакции будут выше, чем в последующем аппарате. В результате средняя скорость реакции в каскаде превысит среднюю скорость реакции в одиночном реакторе. Различие этих скоростей будет тем более значительным, чем больше число ступеней каскада и требуемая степень превращения реагентов.

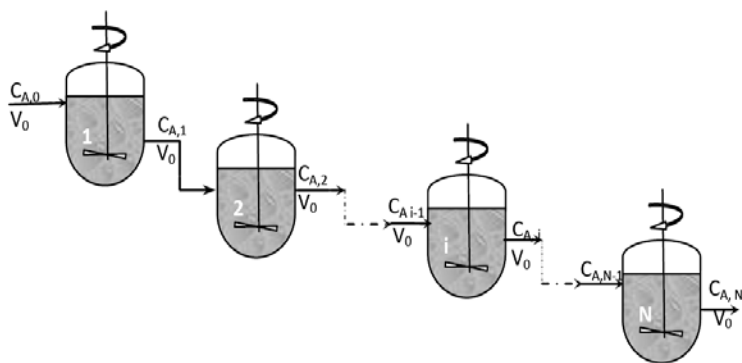


Рис. 23. Схема каскада реакторов идеального смешения

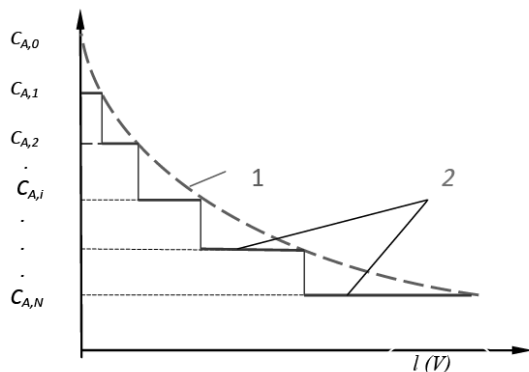


Рис. 24. Изменение концентрации реагента при прохождении реакционной смеси через реактор идеального вытеснения (1) и каскад реакторов идеального смешения (2)

Если число аппаратов в каскаде велико, то наблюдается близкое приближение к зависимости, характерное для реактора вытеснения, который работает всегда эффективнее. То есть каскад реакторов смешения заменяет реактор вытеснения (см. рис.24).

Для каскада реакторов идеального смешения должны выполняться следующие допущения об идеальности:

- в каждой секции каскада выполняются условия реактора идеального смешения, т. е. мгновенное изменение параметров процесса, равенство параметров во всех точках секции и в потоке, выходящем из нее;
- отсутствие обратного влияния: каждый последующий реактор не влияет на предыдущий.

Математическая модель каскада реакторов идеального смешения, работающего в изотермическом режиме, представляет собой систему уравнений материального баланса по какому-либо участнику реакции, включающую, по меньшей мере, N уравнений по числу секций каскада.

Материальный баланс по компоненту A для i -й секции в стационарном режиме работы каскада имеет вид

$$V_0 C_{A,i-1} - V_0 C_{A,i} - r_A(C_{A,i}) V_{pi} = 0 \quad (34)$$

или

$$\tau_i = \frac{V_{pi}}{V_0} = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{-r_A(C_{A,i})},$$

где τ_i – среднее время пребывания реакционной смеси в i -й секции;
 V_{pi} – реакционный объем i -й секции;

$C_{A,i-1}$ – концентрация реагента А на входе в i -ю секцию, равная концентрации на выходе из $(i-1)$ -й секции;

$C_{A,i}$ – концентрация реагента А на выходе из i -й секций.

Расчет каскада реакторов заключается в определении числа ступеней (числа реакторов) N , необходимых для достижения заданной степени превращения X_A или к определению состава реакционной смеси на выходе из i -й секции каскада.

Суммарный объем каскада реакторов можно рассчитать по уравнению:

$$\sum_i V_{pi} = \sum_i V_0 \tau_i = V_0 \sum_i \tau_i \quad (35).$$

С увеличением числа ступеней каскада повышается выход в расчете на единицу реакционного объема, но возрастает стоимость установки. Следовательно, для данного процесса существует некоторое оптимальное число ступеней каскада.

Для определения числа теоретических ступеней используют алгебраический и графический методы [2, 8, 9].

4.6. Задачи для самостоятельного решения

При решении задач рекомендуется воспользоваться соответствующими формулами из табл. ПЗ- П7 приложения.

Перед подстановкой численных значений в формулы проверьте соответствие единиц измерения!

Задача 4.6.1.

Описание процесса: Жидкофазный процесс описывается **необратимой** реакцией n -го порядка с константой скорости - k (мин^{-1} если $n=1$; $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$ если $n=2$). Реакция может быть осуществлена в проточных реакторах ИС или ИВ.

Объемный расход реагента А – V_{0A}

Начальная концентрация реагента А – $C_{A,0}$

Степень превращения – $x_A^{ИС}$ ($x_A^{ИВ}$)

Начальная концентрация продукта R – $C_{R,0}=0$.

Объем реактора – V_p

Производительность по R - N_R
 Время пребывания в реакторе - τ
 Определить неизвестные параметры, обозначенные - ?
 Данные для расчета в табл. 1.

Таблица 1

Данные к задаче 4.6.1

Ва- ри- ант	Реакция	k $n=1: \text{мин}^{-1},$ $n=2: \frac{\text{М}^3}{\text{М}^3 \cdot \text{мин}}$ (кмоль·мин)	$V_{0A},$ $\text{М}^3/\text{ч}$	$C_{A,0}$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	$x_A^{ИС}$	$x_A^{ИБ}$	$V_B,$ М^3	$N_R,$ $\frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}$	$\tau,$ МИН
1.	$A \rightarrow R$	0,45	1,8	-	?	?	0,15	-	?
2.	$2A \rightarrow R$	16,8	?	0,85	0,90	-	2,0	?	?
3.	$2A \rightarrow R$	16,8	?	0,85	-	0,90	0,6	?	?
4.	$2A \rightarrow R$	2,3	3,6	0,50	?	-	0,4	?	?
5.	$2A \rightarrow R$	2,3	3,6	0,50	-	0,70	?	?	?
6.	$A \rightarrow R$	0,26	4,0	2,00	?	-	?	?	6,0
7.	$A \rightarrow R$	0,7	3,5	1,50	?	-	?	?	3,0
8.	$2A \rightarrow R$	2,88	?	0,07	-	0,80	0,2	?	?
9.	$2A \rightarrow R$	2,88	?	0,07	0,80	-	0,2	?	?
10.	$2A \rightarrow R + S$	0,30	1,2	2,50	0,85	-	?	?	?
11.	$2A \rightarrow R$	0,24	-	1,80	-	0,88	?	3,8	?
12.	$2A \rightarrow R$	1,68	-	0,80	-	0,85	0,6	?	?
13.	$2A \rightarrow R$	1,68	-	0,80	0,85	-	2,0	?	?
14.	$A \rightarrow 2R$	0,38	1,2	-	0,90	-	?	-	?
15.	$A \rightarrow 2R$	0,38	1,2	-	-	0,90	?	-	?

Задача 4.6.2.

Описание процесса: Жидкофазная **обратимая** реакция n -го порядка может быть осуществлена в проточных реакторах ИС или ИВ.

Константа скорости прямой реакции - k_1 (мин^{-1} если $n=1$, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$ если $n=2$)

Константа скорости обратной реакции - k_2 (мин^{-1} если $n=1$, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$ если $n=2$)

Объемный расход реагента А - V_{0A}

Начальная концентрация реагента А - $C_{A,0}$

Объемный расход реагента В - V_{0B}

Начальная концентрация реагента В - $C_{B,0}$

Степень превращения - x_A

Начальная концентрация продукта R - $C_{R,0}=0$.

Объем реактора - V_p

Плотность реакционной смеси постоянная.

Определить неизвестные параметры, обозначенные - ?.

Данные для расчета в табл.2.

* Подача реагентов А и В отдельными потоками.

** Подача реагентов А и В в одном потоке.

Таблица 2

Данные к задаче 4.6.2

Вариант	Реакция	k_1	k_2	$V_{0A}, \text{ м}^3/\text{ч}$	$C_{A,0}, \text{ моль/дм}^3$	$V_{0B}, \text{ м}^3/\text{ч}$	$C_{B,0}, \text{ моль/дм}^3$	x_A	$V_{p, \text{ м}^3}$	Тип реактора
1.	$A + B \rightleftharpoons 2R$	1,1	1,9	25,5*	0,1	20,6*	0,15	0,40	?	ИС-н
2.	$A \rightleftharpoons R$	1,1	1,9	28,8	-	-	-	0,30	?	ИВ
3.	$2A \rightleftharpoons R + S$	0,12	0,013	4,80	1,5	-	-	0,80	?	ИС-н
4.	$A + B \rightleftharpoons R + S$	1,8	0,8	？**	0,5	？**	0,50	0,85	0,04	ИС-н
5.	$2A \rightleftharpoons R$	31,4	2,0	?	0,6	-	-	0,80	2,6	ИС-н
6.	$A + B \rightleftharpoons R + S$	1,8	0,8	？**	0,8	？**	0,80	0,90	0,04	ИС-н
7.	$A \rightleftharpoons R$	0,03	0,01	0,01	-	-	-	0,65	?	ИС-н
8.	$A \rightleftharpoons R$	0,03	0,01	?	-	-	-	0,68	0,01	ИВ
9.	$A \rightleftharpoons R$	0,076	0,019	2,00	-	-	-	?	1,0	ИВ
10.	$A + B \rightleftharpoons 2R$	2,5	1,8	75,0**	0,6	75,0**	0,6	0,50	?	ИС-н
11.	$2A \rightleftharpoons R + S$	1,2	0,1	?	1,5	-	-	0,80	6,0	ИС-н
12.	$A \rightleftharpoons R$	2,0	0,15	?	-	-	-	0,70	1,5	ИВ
13.	$2A \rightleftharpoons R$	0,5	0,03	3,5	0,15	-	-	0,60	?	ИС-н
14.	$A + B \rightleftharpoons 2R$	2,0	1,0	20,0**	0,1	20,0**	0,1	0,50	?	ИС
15.	$2A \rightleftharpoons R$	0,5	0,5	9,0	0,3	-	-	0,40	?	ИС

Задача 4.6.3.

Описание процесса: Жидкофазная **сложная параллельная** реакция может быть осуществлена проточных реакторах ИС или ИВ.

Константы скоростей реакций: k_1 и k_2

Объемный расход реагента А – V_{0A}

Начальная концентрация реагента А – $C_{A,0}$

Степень превращения – x_A

Объем реактора – V_p

Мольная нагрузка на реактор – $N_{A,0}$

Продолжительность процесса - τ

Концентрации веществ R и P на выходе – C_R, C_P

Селективность по веществу R – S_R

Определить неизвестные параметры, обозначенные - ?

Данные для расчета в табл.3.

Таблица 3

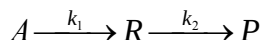
Данные к задаче 4.6.3

Ва- ри- ант	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$V_{0A}, \text{м}^3/\text{ч}$	$C_{A,0}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	x_A	$V_p, \text{м}^3$	$N_{A,0}, \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}$	$\tau, \text{мин}$	$C_R, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	$C_P, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	S_R	Тип реак- тора
1.	0,3	0,2	6,0	?	?	0,3	?	?	2,5	-	?	ИВ
2.	3,8	1,5	?	1,4	0,90	0,6	?	?	?	?	?	ИС-н
3.	3,8	1,5	?	1,4	0,90	0,2	?	?	?	?	?	ИВ
4.	?	?	-	-	0,90	-	-	50,0	$9,1 \cdot C_P$	C_P	-	ИС-н
5.	1,5	4,0	0,14	0,8	0,85	?	?	?	?	?	?	ИВ
6.	1,5	4,0	0,14	0,8	0,85	?	?	?	?	?	?	ИС-н
7.	4,0	1,5	0,14	0,8	0,85	?	?	?	?	?	?	ИВ
8.	4,0	1,5	0,14	0,8	0,85	?	?	?	?	?	?	ИС-н
9.	0,28	0,12	6,0	1,6	?	?	?	?	0,9	-	-	ИС-н
10.	120,0	42,0	-	1,0	0,95	-	-	?	?	?	-	ИВ

Ва- ри- ант	k_1 , мин ⁻¹	k_2 мин ⁻¹	V_{0A} , м ³ /ч	$C_{A,0}$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	x_A	V_R , м ³	$N_{A,0}$, $\frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}$	τ , мин	C_R $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	C_P $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	S_R	Тип реак- тора
11.	120,0	42,0	-	1,0	0,95	-	-	?	?	?	-	ИС-н
12.	1,5	0,5	10,0	2,8	?	?	?	?	1,5	-	?	ИС-н
13.	1,5	0,5	10,0	2,8	0,54	?	?	?	?	?	0,99	ИВ
14.	?	?	-	-	0,80	-	-	20,0	$8 \cdot C_P$	C_P	-	ИВ
15.	0,8	0,5	13,5	?	?	0,7	?	?	2,6	-	?	ИВ

Задача 4.6.4*Описание процесса:*

Жидкофазная сложная последовательная реакция



может быть осуществлена в проточных реакторах ИС или ИВ.

Константы скоростей реакций - k_1 и k_2 Объемный расход реагента А - v_A Начальная концентрация реагента А - $C_{A,0}$ Степень превращения - x_A Объем реактора - V_R Производительность по веществу R - N_R

Продолжительность процесса

для достижения максимальной производительности по R - $\tau_{R,\max}$ Концентрация вещества R на выходе - $C_{R,\max}$ Селективность по веществу R - S_R

Определить неизвестные параметры, обозначенные - ?.

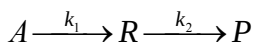
Данные для расчета указаны в табл.4.

Таблица 4

Данные к задаче 4.6.4

Вариант	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$V_{0A}, \text{м}^3/\text{ч}$	$C_{A,0}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	x_A	$V_{P3}, \text{м}^3$	$N_R, \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}}$	$\tau_{R,\text{max}}, \text{мин}$	$C_{R,\text{max}}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	S_R	Тип реактора
1.	5,0	1,8	1,8	4,8	?	?	?	?	?	?	ИС-н
2.	5,0	1,8	1,8	4,8	?	?	?	?	?	?	ИВ
3.	1,8	0,06	?	2,4	?	260	?	?	?	?	ИС-н
4.	1,8	0,06	?	2,4	?	260	?	?	?	?	ИВ
5.	?	?	?	1,5	0,85	8,5	?	0,5	?	?	ИС-н
6.	2,5	?	?	1,5	?	12,0	?	2,0	?	?	ИС-н
7.	10,0	4,0	?	1,8	0,7	7,0	?	?	?	?	ИС-н
8.	120	48	1,2	1,8	?	?	?	?	?	?	ИС-н
9.	?	?	?	0,7	0,9	0,8	?	0,5	?	?	ИС-н
10.	120	48	1,8	1,8	?	?	?	?	?	?	ИВ

4.6.5. Описание процесса: Жидкофазная сложная последовательная реакция



может быть осуществлена в проточных реакторах ИС или ИВ.

Константы скоростей реакций - k_1 и k_2

Объемный расход реагента А - v_A

Начальная концентрация реагента А - $C_{A,0}$

Степень превращения - x_A

Объем реактора – V_p
 Производительность по веществу R – N_R
 Продолжительность процесса - τ
 Концентрация веществ на выходе: $A - C_A$; $R - C_R$; $P - C_P$
 Селективность по веществу P – S_p
 Определить неизвестные параметры, обозначенные x .
 Данные для расчета указаны в табл.5.

Таблица 5

Данные к задаче 4.6.5

Вариант	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	V_{0A} , м ³ /ч	$\frac{C_{A,0}}{\text{моль}} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	x_A	V_{p^2} , м ³	τ , мин	$\frac{C_A}{\text{моль}} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	$\frac{C_R}{\text{моль}} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	$\frac{C_P}{\text{моль}} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	S_p	Тип реактора
11.	0,60	0,12	3,6	2,4	?	0,12	?	?	?	?	?	ИВ
12.	0,12	0,60	3,6	2,4	?	0,12	?	?	?	?	?	ИВ
13.	0,12	0,60	3,6	2,4	?	0,12	?	?	?	?	?	ИС-н
14.	0,12	0,60	3,6	2,4	0,70	?	?	?	?	?	?	ИВ
15.	0,12	0,80	40,0	2,4	?	60	?	?	?	?	?	ИС-н
16.	0,12	0,80	3,6	3,4	0,48	?	?	?	?	?	?	ИС-н
17.	0,18	0,06	2,4	2,4	?	0,06	?	?	?	?	?	ИС-н
18.	0,18	0,06	2,4	2,4	?	0,06	?	?	?	?	?	ИВ
19.	5,0	1,5	10,0	3,0	?	?	5,0	?	?	?	?	ИС-н
20.	5,0	1,5	10,0	3,0	?	?	5,0	?	?	?	?	ИВ

4.7. Примеры решения задач

Примеры 1 и 2.

Описание процесса: Жидкофазный процесс описывается **необратимой** реакцией n -го порядка (см. табл.) с константой скорости – k . Реакция может быть осуществлена в проточных реакторах ИС или ИВ.

Объемный расход реагента А – V_0

Начальная концентрация реагента А – $C_{A,0}$

Степень превращения – $x_A^{ИС}$ ($x_A^{ИВ}$)

Начальная концентрация продукта R – $C_{R,0}=0$.

Объем реактора – V_p

Производительность по продукту R – N_R

Время пребывания в реакторе – τ

Определить неизвестные параметры, обозначенные ?.

Пример 1.

Данные к примеру 1

Реакция	Тип реак- тора	k , мин^{-1}	V_0 , $\text{м}^3/\text{ч}$	$C_{A,0}$ $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	x_A	V_p , м^3	N_R , $\frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$	τ , мин
$A \rightarrow R$	ИС-н	1,2	2,5	2,0	?	?	?	1,5

Решение.

Объем реактора найдем по формуле, предварительно переведя τ , выраженное в минутах в ч :

$$V_p = V_0 \cdot \tau = 2,5 \cdot 0,025 = 0,0625 \text{ м}^3 = 62,5 \text{ дм}^3.$$

Производительность по продукту R – N_R можно рассчитать по формуле:

$$N_R = C_{A0} \cdot V_0 \cdot x_A \cdot \nu_R / \nu_A = N_A \cdot x_A \cdot \nu_R / \nu_A,$$

где ν_R , ν_A – стехиометрические коэффициенты.

Далее нужно найти степень превращения, достигаемую за время τ в реакторе ИС. Для этого воспользуемся формулой из табл. П7 приложения:

$$x_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{1,2 \cdot 1,5}{1+1,2 \cdot 1,5} = 0,64$$

Теперь найдем N_R :

Перед подстановкой проверьте соответствие единиц измерения!

Например, $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3} \cdot \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} = \text{кмоль} / \text{ч}$

$$N_R = 2 \cdot 2,5 \cdot 0,64 \cdot 1 / 1 = 3,2 \text{ кмоль} / \text{ч}$$

Ответ: $x_A^{\text{ПИС}} = 0,64$, $V_p = 62,5 \text{ м}^3$, $N_R = 3,2 \text{ кмоль} / \text{ч}$.

Пример 2.

Данные к примеру 2

Реакция	Тип реактора	$\frac{k, \text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{мин}}$	$\frac{V_0, \text{м}^3}{\text{ч}}$	$\frac{C_{A,0} \text{ моль}}{\text{дм}^3}$	x_A	$\frac{V_p, \text{м}^3}{\text{ч}}$	$\frac{N_R, \text{кмоль}}{\text{ч}}$	$\tau, \text{мин}$
$2A \rightarrow R$	ИВ	1,2	?	0,8	0,85	0,5	?	?

Решение. Объемный расход реагента $A - V_0$ выразим из формулы:

$$V_p = V_0 \cdot \tau, \text{ получим } V_0 = V_p / \tau$$

Время пребывания в реакторе ИВ τ найдем по формуле (см табл.ПЗ приложения):

$$\tau = \frac{(C_{0A})^{1-n}}{k(n-1)} [(1-x_A)^{1-n} - 1] = \frac{0,8^{1-2}}{1,2(2-1)} [(1-0,85)^{1-2} - 1] = 5,9 \text{ мин}$$

Теперь найдем объемный расход:

$$V_0 = \frac{0,5}{5,9} = 0,0847 \text{ м}^3 / \text{мин} = 5,08 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

и производительность по продукту R:

$$N_R = 0,8 \cdot 5,08 \cdot 0,85 \cdot 1/2 = 1,72 \text{ кмоль} / \text{ч}.$$

Ответ: $V_0 = 5,08 \text{ м}^3 / \text{ч}$, $N_R = 1,72 \text{ кмоль} / \text{ч}$, $\tau = 5,9 \text{ мин}$.

Примеры 3,4.

Описание процесса: Жидкофазная **обратимая** реакция n -го порядка (см. табл.) может быть осуществлена в проточных реакторах ИС или ИВ.

Константа скорости прямой реакции - k_1 (мин^{-1} если $n=1$, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$ если $n=2$)

Константа скорости обратной реакции - k_2 (мин^{-1} если $n=1$, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$ если $n=2$)

Объемный расход реагента А – V_{0A}

Начальная концентрация реагента А – $C_{A,0}$

Объемный расход реагента В – V_{0B}

Начальная концентрация реагента В – $C_{B,0}$

Степень превращения - x_A

Начальная концентрация продукта R – $C_{R,0}=0$.

Объем реактора – V_p

Плотность реакционной смеси постоянная.

Определить неизвестные параметры, обозначенные -?.

Данные к примеру 3

Реакция	k_1	k_2	V_{0A} , $\text{м}^3/\text{ч}$	$C_{A,0}$ $\text{моль}/\text{дм}^3$	x_A	V_p , м^3	Тип реактора
$2A \rightleftharpoons R + P$	5,5	1,3	10,0	1,5	0,80	?	ИС-н

Решение (к примеру 3).

Объем реактора найдем по формуле $V_p = V_0 \cdot \tau$.

Предварительно необходимо определить условное время пребывания τ , для чего запишем базовое уравнение для реактора ИС-н:

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T).$$

Кинетическое уравнение скорости превращения будет выглядеть следующим образом:

$$W_A(C, T) = -k_1 C_A^2 + k_2 C_R C_P$$

или

$$\frac{-C_{A0} \cdot x_A}{\tau} = -k_1 C_A^2 + k_2 C_R C_P$$

Выразим рабочие концентрации компонентов, которые в условиях ИС-н равны их конечным концентрациям:

$$C_A = C_{A0} - C_{A0} \cdot x_A = 1,5 - 1,5 \cdot 0,8 = 0,3 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$C_R = C_P = 0,5 C_{A0} \cdot x_A = 0,5 \cdot 1,5 \cdot 0,8 = 0,6 \text{ кмоль/м}^3$$

После подстановки значений в базовое уравнение получим:

$$\frac{-1,5 \cdot 0,8}{\tau} = -5,5 \cdot 0,3^2 + 1,3 \cdot 0,6 \cdot 0,6, \text{ откуда}$$

$$\tau = 44,4 \text{ мин} = 0,74 \text{ ч.}$$

Объем реактора

$$V_p = V_0 \cdot \tau = 10 \cdot 0,74 = 7,4 \text{ м}^3.$$

Ответ: $V_p = 7,4 \text{ м}^3$

Данные к примеру 4

Реакция	k_1	k_2	$V_{0A},$ м ³ /ч	$C_{A,0}$ моль/дм ³	$V_{0B},$ м ³ /ч	$C_{B,0},$ моль/дм ³	x_A	$V_p,$ м ³	Тип реактора
$A + B \rightleftharpoons 2R$	2,5	1,8	45,0*	0,5	45,0*	0,6	0,6	?	ИС-н

* Подача реагентов А и В отдельными потоками

Решение (к примеру 4).

Для расчета объема реактора воспользуемся формулой $V_p = V_0 \cdot \tau$. Здесь V_0 - это объемный расход при *рабочих условиях*, т.е. если реагенты подаются в реактор раздельными потоками, в уравнение подставляется их суммарный объем.

Условное время пребывания τ , найдем из базового уравнения для реактора ИС-н:

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T).$$

Кинетическое уравнение скорости превращения будет выглядеть следующим образом:

$$W_A(C, T) = -k_1 C_A C_B + k_2 (C_R)^2$$

или

$$\frac{-C_{A0} \cdot x_A}{\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 (C_R)^2$$

Так как реагенты подаются раздельными потоками, то в момент смешения их концентрация изменится и станет равной:

$$C'_{A0} = \frac{C_{A0} \cdot V_{A0}}{V_{A0} + V_{B0}} = \frac{0,5 \cdot 45}{45 + 45} = 0,25 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$C'_{B0} = \frac{C_{B0} \cdot V_{B0}}{V_{A0} + V_{B0}} = \frac{0,6 \cdot 45}{45 + 45} = 0,3 \text{ кмоль/м}^3.$$

Поскольку по стехиометрии реакции 1 кмоль А реагирует с 1 кмоль В, далее расчет ведем по веществу А.

Выразим рабочие концентрации компонентов, которые в условиях ИС-н равны их конечным концентрациям:

$$C_A = C'_{A0} - C'_{A0} \cdot x_A = 0,25 - 0,25 \cdot 0,6 = 0,1 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$C_B = C'_{B0} - C'_{A0} \cdot x_A = 0,3 - 0,25 \cdot 0,6 = 0,15 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$C_R = 2C'_{A0} \cdot x_A = 2 \cdot 0,25 \cdot 0,6 = 0,3 \text{ кмоль/м}^3$$

После подстановки значений в базовое уравнение получим:

$$-\frac{0,25 \cdot 0,6}{\tau} = -5,5 \cdot 0,1 \cdot 0,15 + 0,8 \cdot 0,3^2, \text{ откуда}$$

$$\tau = 14,3 \text{ мин} = 0,24 \text{ ч.}$$

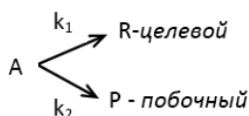
Рассчитаем объем реактора, подставляя в уравнение суммарный расход компонентов А и В:

$$V_p = V_0 \cdot \tau = (45 + 45) \cdot 0,24 = 21,6 \text{ м}^3.$$

$$\text{Ответ: } V_p = 21,6 \text{ м}^3.$$

Примеры 5,6

Описание процесса: жидкофазная сложная параллельная реакция



может быть осуществлена в проточных реакторах ИС или ИВ.

Константы скоростей реакций: k_1 и k_2

Объемный расход реагента А – V_{0A}

Начальная концентрация реагента А – $C_{A,0}$

Степень превращения – x_A

Объем реактора – V_p

Мольная нагрузка на реактор – $N_{A,0}$

Продолжительность процесса - τ

Концентрации веществ R и P на выходе – C_R, C_P

Селективность по веществу R – S_R

Определить неизвестные параметры, обозначенные - ?.

Данные к примеру 5

$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$V_{0A}, \text{м}^3/\text{ч}$	$C_{A,0}, \text{моль/дм}^3$	x_A	$V_p, \text{м}^3$	$N_{A,0}, \text{кмоль/ч}$	$\tau, \text{мин}$	$C_R, \text{моль/дм}^3$	S_R	Тип реактора
1,2	0,8	15,5	?	?	1,0	?	?	3,0	?	ИВ

Решение (к примеру 5). Определим продолжительность процесса:

$$\tau = \frac{V_p}{V_0} = \frac{1,0}{15,5} = 0,064 \text{ ч} = 3,9 \text{ мин.}$$

Из выражения для C_R реактора ИВ (см табл.П5 приложения) найдем начальную концентрацию реагента А:

$$C_{A0} = \frac{C_R}{\frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}]} = \frac{3,0}{\frac{1,2}{1,2 + 0,8} [1 - e^{-(1,2 + 0,8)3,9}]} = 5,0 \text{ кмоль / м}^3$$

Степень превращения составит:

$$x_A = 1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau} = 1 - e^{-(1,2 + 0,8)3,9} = 0,999.$$

Мольная нагрузка на реактор:

$$N_{A0} = V_{0A} \cdot C_{A0} = 15,5 \cdot 5,0 = 77,5 \text{ кмоль / ч.}$$

Селективность по веществу R:

$$S_R = \frac{N_{A \rightarrow R}}{\Delta N_A} = \frac{C_R}{C_{A0} \cdot x_A} = \frac{3,0}{5,0 \cdot 0,999} = 0,6.$$

Ответ: $C_{A,0}=5,0$ моль/дм³, $x_A=0,999$, $N_{A,0}= 77,5$ кмоль/ч, $\tau=3,9$ мин, $S_R=0,6$.

Данные к примеру 6

k_1 , мин ⁻¹	k_2 мин ⁻¹	x_A	τ , мин	C_R моль/дм ³	C_P моль/дм ³	Тип реактора
?	?	0,80	20,0	$8 \cdot C_P$	C_P	ИВ

Решение (к примеру 6). Запишем выражение для τ с учетом типа реактора (см. табл. П5 приложения):

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1 - x_A},$$

подставим в него известные значения τ и x_A и определим:

$$\frac{1}{k_1 + k_2} = 12,43; \quad k_1 + k_2 = 0,0805 \quad (a)$$

В выражения для концентраций C_R и C_S (см табл.П5 приложения), подставив известные значения, получим:

$$C_R = 9,94 \cdot k_1 \cdot C_{A0} \quad (б)$$

$$C_P = 9,94 \cdot k_2 \cdot C_{A0} \quad (в)$$

Из условия известно, что $C_R = 8 \cdot C_P$.

Подставим в него полученные выражения для C_R (б) и C_S (в):

$$9,94 \cdot k_1 \cdot C_{A0} = 8 \cdot 9,94 \cdot k_2 \cdot C_{A0}$$

Из уравнения (а) выразим k_1 и подставим его в полученное уравнение. После преобразований получим:

$$89,46 \cdot k_2 = 0,8,$$

откуда $k_2 = 0,009 \text{ мин}^{-1}$. Из соотношения (а) найдем $k_1 = 0,072 \text{ мин}^{-1}$.

Ответ: $k_1 = 0,072 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,0089 \text{ мин}^{-1}$.

4.8. Контрольные вопросы

1. Какой аппарат называется химическим реактором?
2. По каким показателям оценивают работу химических реакторов?
3. Принципы классификации химических реакторов.
4. Как изменяются основные параметры (концентрации веществ, степень превращения и скорость реакции) в пространстве и во времени в реакторах различного типа?
5. Какой режим работы химического реактора называется стационарным?

6. Цели и основные этапы математического моделирования химических процессов и реакторов.

7. В чем заключается иерархическая структура математической модели процесса в химическом реакторе?

8. Приведите последовательность этапов построения математической модели процесса в реакционной зоне.

9. Напишите уравнение материального и теплового баланса реактора в общем виде.

10. Составьте уравнения материального и теплового балансов для реакторов, работающих в режимах ИС-п, ИС-н, ИВ.

11. Проведите анализ изотермического процесса в реакторах ИС-п и ИВ при протекании:

- простой необратимой реакции
- простой обратимой реакции
- сложной параллельной реакции
- сложной последовательной реакции.

12. В чем заключается подобие и различие процесса в реакторах ИС-п и ИВ ?

13. Что такое условное время реакции и чем оно отличается от времени пребывания в реакторе?

14. Как меняются концентрации исходного компонента и продукта по длине реактора ИВ? Каковы их предельные значения?

15. Как изменится степень превращения в реакторе при протекании реакции первого порядка при увеличении начальной концентрации в 1,5 раза? Ответ поясните.

16. Какое предельное превращение можно получить в реакторе ИС-п при протекании обратимой реакции? Подтвердите это с помощью математической модели и изобразите графически.

17. В реакторе ИС-п протекает обратимая реакция. Как изменится скорость превращения в начале процесса в результате увеличения температуры? Изменится ли предельное превращение, как и почему?

18. Получите математическую модель процесса в реакторе ИВ при протекании сложной реакции: а) с параллельной схемой превращения; б) последовательной схемой превращения. Покажите график изменения концентраций компонентов по длине реактора и объяснит, его вид (почему концентрации увеличиваются, уменьшаются, не меняются).

19. В реакторе ИВ протекает последовательная реакция. Какие рекомендации можно сделать, чтобы добиться: а) максимального выхода промежуточного продукта; б) максимальной селективности по промежуточному продукту; в) максимального выхода конечного продукта?

20. Проведите анализ изотермического процесса в реакторе ИС-н с протеканием реакций различного типа.

21. Как меняется концентрация вещества по объему проточного реактора ИС ?

22. Сравните эффективность реакторов ИВ и ИС-н для различных типов реакций. Как влияет структура потока на селективность и выход целевого продукта?

23. Почему производительность реактора в режиме ИВ больше, чем в режиме ИС при протекании простых реакций?

24. Может ли режим реактора оказывать влияние на селективность процесса при протекании сложной реакции? Ответ обоснуйте.

25. Почему для достижения той же степени превращения при одинаковых условиях проведения реакции в проточном реакторе идеального смешения требуется существенно большее время пребывания реакционной смеси, чем в реакторе идеального вытеснения или в периодическом реакторе идеального смешения?

26. Проанализируйте достоинства и недостатки проточного реактора, режим в котором близок к идеальному смешению, по сравнению с реактором, режим в котором близок к идеальному вытеснению.

27. Сформулируйте основные допущения модели каскада реакторов идеального смешения.

28. Докажите, что модель каскада реакторов идеального смешения является промежуточной между моделями идеального вытеснения и идеального смешения. В чем заключается расчет каскада реакторов?

5. ГЕТЕРОГЕННЫЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Гетерогенные процессы - это процессы в гетерогенных системах, в которых реагирующие вещества находятся разных фазах, поэтому эти процессы связаны с переносом веществ через поверхность раздела фаз.

Если в гетерогенной системе не происходит химического взаимодействия между компонентами, то совершаются лишь их переходы из одной фазы в другую. Химическое взаимодействие между компонентами, находящимися в разных фазах, происходит на поверхности раздела фаз или внутри одной из них, причем химической реакции предшествует диффузия и перенос веществ через межфазную

поверхность. Подавляющее большинство химико-технологических процессов относится к гетерогенным.

По виду участвующих в процессе фаз различают следующие гетерогенные системы:

- а) газ-твердое;
- б) жидкость-твердое;
- в) газ-жидкость;
- г) несмешивающаяся система «жидкость-жидкость»;
- д) твердое-твердое;
- е) многофазные системы: «газ-жидкость-твердое», «жидкость-жидкость (несмешивающиеся) - газ».

Примеры некоторых некаталитических процессов в гетерогенных системах представлены в табл. 6.

Таблица 6

Примеры гетерогенных некаталитических процессов

Гетерогенная система	Примеры гетерогенных процессов
Газ-твердое	Физические: адсорбция, десорбция. Химические: обжиг руд, окисление металлов; восстановление твердых оксидов, горение твердых топлив.
Жидкость-твердое	Физические: адсорбция, плавление, растворение, кристаллизация, экстракция. Химические: выщелачивание, цементация.
Газ-жидкость	Физические: дистилляция, конденсация, адсорбция, ректификация. Химические: хемосорбция, окислительно-восстановительные реакции.
Жидкость – жидкость	Жидкостная экстракция, реакция шлак – металл, экстракция металла – металлом.
Твердое – твердое	Физические: спекание, фазовый переход. Химические: Восстановление оксидов углеродом, восстановление оксидов или галогенидов металлами, высокотемпературный синтез неорганических материалов.

Как было сказано выше, для осуществления химической реакции в гетерогенном процессе необходим перенос компонентов из объема фазы к месту их реагирования.

Механизмы переноса в твердом теле существенно отличаются от таковых в жидкости и газе. Газ и жидкость - фазы текучие, с подвижной поверхностью. Вклад конвективной составляющей переноса в них весьма велик, чего нет в твердом теле с жесткой и неподвижной внутренней структурой и внешней конфигурацией. Это позволяет указанное выше многообразие гетерогенных систем для построения моделей химического процесса свести к двум видам:

- «газ (жидкость) - твердое», т.е. взаимодействие текучей и «жесткой» фаз;
- «газ (жидкость)- жидкость», т.е. взаимодействие текучих фаз.

Изучение конкретных гетерогенных процессов обычно проводят по следующей схеме:

1. Рассматривается общая схема процесса (физическая картина явления, её основные элементы);

2. Определяется структура процесса, т.е. выделяются составляющие процесса и устанавливается их взаимодействие, представляется распределение веществ в объеме;

3. Исходя из структуры процесса на основе уравнений материального и теплового баланса составляется математическая модель процесса - уравнения, необходимые для расчета процесса. Математическая модель должна содержать как минимум:

- выражение для расчета наблюдаемой скорости превращения;
- зависимости, количественно отражающие ход процесса:
 - изменение размеров (радиуса) частицы в зависимости от времени превращения (t) $r = f(t)$ или $t = f(r)$;
 - изменение степени превращения в зависимости от времени $x_B = f(t)$ или $t = f(x_B)$.

4. С помощью математической модели проводится анализ гетерогенного химического процесса, рассматриваются лимитирующие стадии, режимы процесса;

5. Определяются пути интенсификации процесса.

5.1. Режим и лимитирующие стадии процесса

Режим и лимитирующая стадия - понятия и характеристики, присущие многостадийному процессу.

Химический процесс складывается, как правило, из следующих взаимосвязанных стадий:

- 1) подвод реагирующих компонентов в зону реакции;
- 2) химические реакции,
- 3) отвод образовавшихся продуктов из реакционной зоны.

Подвод реагирующих компонентов в зону реакции совершается посредством молекулярной диффузией или конвекции. При сильном перемешивании реагирующих веществ конвективный перенос называется турбулентной диффузией. В многофазных системах подвод реагирующих компонент может включать в себя абсорбцию или десорбцию газов, конденсацию паров, плавление твердых веществ или растворение их в жидкости, испарение жидкости или возгонку твердых веществ.

Химические реакции - основа процесса. На этой стадии происходит глубокое изменение структуры, состава и свойств веществ. В реагирующей смеси может протекать несколько последовательных (или параллельных) химических реакций, приводящих к образованию основного (целевого) продукта, а также ряд побочных реакций между основными реагентами и примесями, наличие которых в исходном сырье неизбежно. В результате, кроме целевого продукта образуются побочные и отходы производства.

Отвод полученного продукта может совершаться также, как и подвод реагирующих компонентов, путем диффузии, конвекции и перехода вещества из одной фазы в другую.

Общая скорость химического процесса есть результирующая скоростей перечисленных элементарных стадий, протекающих, как правило, последовательно и с различной скоростью. Общую скорость может лимитировать (определять) скорость одной из стадий. В зависимости от природы лимитирующей стадии различают три режима (или области протекания) гетерогенного процесса: кинетический, диффузионный и переходный.

Если наиболее медленно¹ идут химические реакции, то говорят, что процесс идет *в кинетической области*.

Если общую скорость лимитирует подвод реагентов или отвод продуктов, то процесс протекает *в диффузионной области*.

Если скорости всех стадий соизмеримы, то процесс протекает в *переходной области*.

В многостадийном процессе лимитирующая стадия по сравнению с другими имеет максимальную движущую силу и минимальную интенсивность (если у всех стадий движущая сила имеет один порядок по концентрации реагента).

В зависимости от природы лимитирующей стадии и режима процесса выбирают средства его интенсификации процесса и технологическое оборудование.

5.2. Общие принципы управления скоростью гетерогенного процесса

Скорость отдельной стадии процесса (реакция, массоперенос) определяется его **параметром** (константой скорости, коэффициентом массообмена, коэффициентом диффузии) и **движущей силой** (концентрацией - для реакции, разностью концентраций - для массопереноса).

В общем случае скорость гетерогенного процесса W описывается основным уравнением массопередачи:

$$W = K_m \cdot F_{уд} \cdot \Delta C, \quad (36)$$

где K_m – коэффициент массопередачи, м/с;

$F_{уд}$ – удельная поверхность контакта фаз, м²/м³;

ΔC – движущая сила процесса (разность концентраций вещества в разных точках системы)², моль/м³.

¹ Определение лимитирующей стадии как самой медленной может быть не всегда адекватно структуре модели процесса, т.к. например, в стационарном режиме скорости всех стадий равны.

² Движущей силой процесса является разность химических потенциалов, под которой, для упрощения изложения, мы будем понимать разность (градиент) концентраций

Из уравнения (36) следует, что увеличить скорость W можно увеличив ΔC , K_m , $F_{уд}$.

Движущей силой любого массообменного процесса является разность (градиент) концентраций. Если в разных точках объема фазы концентрация вещества различна (например, $C_1 > C_2$), молекулы вещества начнут самопроизвольно перемещаться в направлении меньшей концентрации. Движущая сила процесса будет равна $\Delta C = C_1 - C_2$. Скорость процесса тем больше, чем больше разность концентраций. Пределом протекания процесса является равенство концентраций во всем объеме фазы $C_1 = C_2$. В этот момент $\Delta C = 0$ и скорость процесса массопереноса $W = 0$.

В случае гетерогенного процесса массоперенос осуществляется не только внутри фазы, но и через границу раздела фаз. Рассмотрим перенос вещества A из потока с постоянной концентрацией ($C_1 = \text{const}$) из фазы 1 в фазу 2 (рис. 25).

Начальная концентрация A в фазе 2 равна нулю. Для описания процесса межфазного переноса воспользуемся двухпленочной моделью, согласно которой с обеих сторон поверхности раздела фаз имеются пограничные слои Пс1 и Пс2 (см. рис. 25). Перенос вещества в пограничных слоях осуществляется за счет молекулярной диффузии, а в объеме фаз за счет быстрой конвективной или турбулентной диффузии. При правильной организации переноса внутри фазы концентрации вещества A в ядре фазы 1 и на границе с пограничным слоем (Пс1) можно считать одинаковыми и равными C_1 , а в фазе 2 соответственно C_2 .

Структура процесса будет включать следующие основные стадии:

I – Перенос вещества A из объема фазы 1 через пограничный слой Пс1 к поверхности раздела фаз, где концентрация вещества A будет равна C_{zp1} . Движущая сила процесса

$$\Delta C_I = C_1 - C_{zp1}$$



Рис. 25. Профили концентраций у поверхности контакта фаз: в процессе переноса вещества A из фазы 1 в фазу 2 ($\longrightarrow$); в состоянии равновесия ($- \cdot - \cdot -$)

Пс1 и Пс2 - пограничные слои фаз 1 и 2 соответственно; C_1 и C_2 - концентрации переносимого вещества A в фазах 1 и 2 соответственно; $C_{гр1}$ и $C_{гр2}$ - концентрации вещества A у границы раздела фаз со стороны

Пс1 и Пс2 соответственно; $C_{зр1}^p$ и $C_{зр2}^p$ - равновесные концентрации вещества A фазах 1 и 2 соответственно.

II - Перенос вещества A через границу раздела фаз из фазы 1 в фазу 2. Процесс перехода вещества A через границу раздела фаз при данных внешних условиях (T и p) протекает самопроизвольно до достижения равновесного состояния системы, когда скорость перехода вещества A из фазы 1 в фазу 2 будет равна скорости перехода из фазы 2 в фазу 1. Равновесное распределение вещества A между фазами ($C_{гр1}^p$ и $C_{гр2}^p$) зависит от вида двухфазной системы. Например, для системы «газ-жидкость» эта связь определяется законом Генри, для систем «газ-твердое» и «жидкость - твердое» - изотермами адсорбции и т.д. В общем случае можно записать $C_{зр1}^p = f(C_{зр2}^p)$.

III - Перенос вещества A через пограничный слой Пс2 в объем фазы 2 с концентрацией C_2 . Движущая сила процесса

$$\Delta C_{III} = C_{зр2}^p - C_2.$$

Таким образом, процесс переноса A из фазы 1 в фазу 2 состоит из трех взаимосвязанных стадий, включая стадию подвижного равновесия:



При постоянной концентрации вещества A в фазе 1 ($C_1 = \text{const}$), движущая сила процесса будет определяться концентрацией C_2 . В начальный момент (момент соприкосновения фаз) движущая сила будет максимальна, т.к. $C_2 = C_{ep2} = C_{ep1} = 0$.

Процесс массопередачи закончится ($\Delta C_I = \Delta C_{III} = 0$) при $C_2 = C_{ep2} = C_{ep2}^p$ и $C_1 = C_{ep1} = C_{ep1}^p$, т.е. при установлении динамического равновесия на стадии II, когда концентрации вещества A на границе раздела в первой и второй фазе достигнут своих равновесных значений C_{ep1}^p и C_{ep2}^p соответственно.

Таким образом, величина движущей силы процесса массопередачи будет определяться уравнением:

$$\Delta C = C_1 - C_{ep1}^p.$$

Следовательно, для увеличения движущей силы и скорости процесса можно:

- 1) повысить рабочую концентрацию переходящего вещества (реагента) C_1 ;
- 2) понизить его равновесную концентрацию на границе раздела фаз C_{ep1}^p .

Для реализации второго условия нужно, изменяя внешние условия, сместить равновесие вправо (принцип Ле-Шателье). Если процесс экзотермический (растворение газа в жидкости, адсорбция) равновесие смещается вправо при понижении температуры; в случае эндотермического процесса (растворение жидкости и твердого вещества) – при повышении температуры.

Например, для системы «газ-жидкость» сместить равновесие процесса растворения газа в жидкости можно, увеличивая давление и уменьшая температуру. Для систем «газ - твердое» и «жидкость - твердое» необходимо найти условия смещения равновесия процесса адсорбции. Обычно для этого тоже понижают температуру и повышают давление. Для систем «жидкость - жидкость», а также «твердое -

жидкость» (твердое вещество растворяется в жидкости) обычно повышают температуру.

В химических гетерогенных процессах мощным фактором, смещающим фазовое равновесие, является химическая реакция (фазовое равновесие практически не устанавливается до тех пор, пока осуществляется химическая реакция).

Если химический процесс протекает **в диффузионной области** (скорость химической реакции намного больше скорости массопередачи), движущая сила процесса равна разнице между концентрацией вещества в передающей фазе и концентрацией его в зоне реакции:

$$\Delta C = C_1 - C_{\text{зрп(в зоне реакции)}} \cdot$$

В этом случае скорость процесса можно увеличить только путем повышения C_1 (например, использовать более концентрированное сырье).

Также увеличить скорость процесса в диффузионной области, можно увеличив коэффициент массопередачи K_m . Коэффициент массопередачи характеризует количество вещества, переданного из одной фазы в другую через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе, равной единице. Коэффициент массопередачи тем выше, чем больше коэффициент молекулярной диффузии диффундирующего вещества в данной фазе, чем интенсивнее организована конвективная диффузия и чем меньше толщина пограничного слоя δ . Для повышения коэффициента конвективной диффузии и уменьшения толщины пограничного слоя используют различные методы турбулизации внешнего потока (ядра фазы): повышение скорости движения потока, интенсификацию перемешивания, вибрацию поверхности, импульсный ввод энергии, воздействие электрических и магнитных полей и др.

Если процесс протекает **в кинетической области** (скорость химической реакции намного меньше скорости массопередачи), скорость можно увеличить, используя кинетические факторы (T , p , C , катализатор).

Если процесс протекает **в переходной области**, при соизмеримых скоростях процесса массопередачи и химической реакции, изменение внешних условий может оказать влияние и на скорость химической реакции, и на состояние фазового равновесия. Например, в случае, когда химической реакции предшествует растворение твердого реагента



повышение температуры приводит к увеличению концентрации растворенного вещества $B_{\text{раств}}$ в результате смещения фазового равновесия в сторону эндотермического процесса и к повышению константы скорости химической реакции. Скорость процесса однозначно будет возрастать.

Если химической реакции предшествует растворение газа



повышение температуры неоднозначно влияет на скорость процесса, т.к. оно приведет к увеличению константы скорости химической реакции, но при этом концентрация вещества А в растворе уменьшится. Предсказать, как изменится скорость процесса, в этом случае сложно.

Интенсифицировать гетерогенные процессы (особенно, протекающие в диффузионной области) также можно увеличив поверхность раздела фаз F или удельную поверхность $F_{\text{уд}} = F / V_p$ (V_p – рабочий объем реактора). Для увеличения удельной поверхности контакта фаз одну из фаз (наиболее плотную) измельчают и распределяют в объеме другой фазы. В системах «газ (жидкость) - твердое» измельчают твердую фазу и распределяют ее в объеме газа или жидкости, то есть работают с взвешенными твердыми частицами или с суспензиями. В системе «жидкость – жидкость» одна жидкость диспергируется в другой, образуя эмульсии. Для систем «газ – жидкость» применяют два режима:

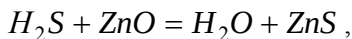
- барботажный - диспергирование газа в жидкости;
- скрубберный – диспергирование жидкости в газе.

Далее проведем описание процессов в системе «газ (жидкость) - твердое» с помощью математических моделей и определим способы интенсификации этих процессов.

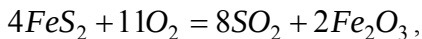
5.3. Система «газ (жидкость) – твердое (не полностью реагирующее)»

В промышленности большое значение имеют процессы взаимодействия «газ (жидкость) - твердое», в которых твердые частицы не изменяют своих размеров, например:

- сероочистка природного газа на оксидно-цинковом поглотителе



- обжиг серосодержащих руд



- восстановление оксидов металлов и окисление металлов и др.

К этому же типу относятся процессы, в которых в многокомпонентном твердом веществе реагирует часть его составляющих:

- горение зольных углей (не реагируют и остаются в твердом виде, минеральные составляющие),

- выщелачивание (растворение части компонентов),

- некоторые процессы хемосорбции, восстановления и отравления катализаторов (в них процесс продвигается фронтально вглубь твердой частицы).

Эти процессы описываются кинетической моделью "*сжимающееся ядро*". Для них характерным является уравнение

$$A_z + B_m = R_z + S_m \quad (37).$$

Образующееся твердое инертное вещество S компенсирует расход B , т.е. в ходе процесса размер твердой частицы не меняется. Реакция протекает на границе раздела твердых фаз исходного реагента B и продукта S .

Введем следующие обозначения:

C_0 - концентрация газообразного реагента A в потоке, моль/м³;

R_0 - первоначальный размер твердой частицы B , м;

$r_{\text{я}}$ - размер непрореагировавшего ядра твердой частицы B , м;

D - коэффициент диффузии A в слое инертного вещества, м²/с;

β_z - коэффициент массообмена на поверхности зерна, м/с;

x_B - степень превращения твердого вещества B ;

k - константа скорости реакции, м/с если $n=1$, м⁴/(моль·с) если $n=2$;

t - время процесса, с;

t_k - время полного превращения твердой частицы B , с;

$C_{\text{п}}, C_{\text{я}}$ — концентрация вещества A у наружной поверхности частицы и у ядра соответственно, моль/м³;

W_I, W_{II}, W_{III} - потоки вещества A соответствующих стадий процесса, моль/с.

Схема процесса представлена на рис.26.

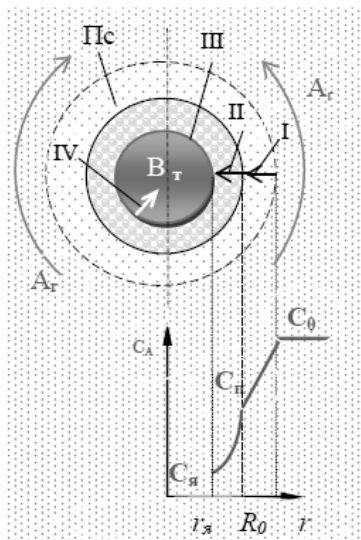


Рис. 26. Схема гетерогенного процесса «сжимающееся ядро»

B_r - твердая частица вещества B ; A_r - поток газа, содержащий реагент A с концентрацией C_0 ; Π_c - пограничный слой; R_0 - первоначальный размер твердой частицы B ; $r_{\text{я}}$ - размер непрореагировавшего ядра твердой частицы B ; C_{Π} , $C_{\text{я}}$ — концентрация вещества A у наружной поверхности частицы и у ядра соответственно; I, II, III, IV - стадии процесса (пояснения в тексте)

Твердую шарообразную частицу вещества B радиусом R_0 обтекает поток газа, содержащий реагент A с концентрацией C_0 . Температура частицы и в потоке одинаковы. Массообмен между фазами осуществляется через пограничный слой Π_c с помощью диффузии и характеризуется коэффициентом массообмена β . Для рассмотрения процесса массообмена на одиночной частице в неподвижном зернистом слое введем величину β_3 - коэффициент массообмена на поверхности зерна. Реакция (37) протекает на границе раздела твердых фаз исходного реагента и продукта. В какой-то момент процесса частица будет состоять из ядра радиусом $r_{\text{я}}$, содержащего не прореагировавшее вещество B , и

наружного слоя продукта S или/и не реагирующих, инертных для протекающей реакции компонентов ("зола").

Структура процесса

Поскольку объемное содержание вещества в твердой частице в сотни раз больше, чем в газе, и уменьшение размера частицы происходит намного медленнее установления процессов переноса, то процессы, протекающие в газовой фазе, можно считать **стационарными** относительно процесса в твердой фазе. Это позволяет рассматривать отдельно процессы для газообразных и твердых реагентов.

Структура процесса включает следующие стадии (этапы).

Для газообразного реагента:

I Перенос компонента A из потока к поверхности частицы.

II Перенос реагента через слой инертного вещества к поверхности ядра; как правило, инертное вещество представляет собой пористый материал, и перенос компонента осуществляется диффузией по порам.

III Реакция A_r с B_r на поверхности ядра.

Газообразные продукты отводятся в обратном порядке. Полагаем, что они не влияют на скорость превращения.

Для твердого реагента:

III Реакция A_r с B_r на поверхности ядра.

IV Изменение размера ядра B_r .

Распределение концентрации вещества A показано в нижней части рис. 26.

Математическая модель

Для газообразного реагента.

В стационарном режиме

$$W_I = W_{II} = W_{III} \quad (38)$$

Поток реагента A к поверхности шарообразной частицы S радиуса R_0 выражается уравнением:

$$W_I = -4\pi \cdot R_0^2 \cdot \beta_3(C_0 - C_n) \cdot \quad (39)$$

Перенос реагента A через слой инертного вещества к поверхности ядра твердой частицы B радиусом $r_{я}$:

$$W_{II} = -4\pi \cdot R_0 \cdot D[\rho_{я} / (1 - \rho_{я})] \cdot (C_n - C_{я}), \quad (40)$$

где $\rho_{я} = r_{я} / R_0$ - безразмерный радиус частицы.

Пусть реакция (37) имеет **первый порядок** по A , т.е. скорость превращения вещества A выразится уравнением

$$W_A = -k \cdot C_{я}.$$

Скорость превращения на поверхности ядра:

$$W_{III} = -4\pi \cdot r_{я}^2 \cdot W_A = -4\pi \cdot R_0^2 \cdot k \cdot C_{я} \cdot \rho_{я}^2 \quad (41).$$

Подставляя эти уравнения в равенство (38), получим выражение наблюдаемой скорости превращения A на всей частице $W_{\text{част}}$:

$$\begin{aligned} W_{\text{част}} &= \underbrace{-4\pi \cdot R_0^2 \cdot \beta_3(C_0 - C_n)}_a = \underbrace{-4\pi \cdot R_0 \cdot D \frac{\rho_{я}}{1 - \rho_{я}} \cdot (C_n - C_{я})}_b = \\ &= \underbrace{-4\pi \cdot R_0^2 \cdot k \cdot C_{я} \cdot \rho_{я}^2}_в \end{aligned} \quad (42)$$

Наблюдаемая скорость превращения вещества A , отнесенная к единичному объему твердой частицы выразится следующим образом:

$$W_n = W_{\text{част}} / V_{\text{част}}, \text{ где } V_{\text{част}} = 4/3\pi \cdot R_0^3 \text{ или}$$

$$W_n = \underbrace{\frac{3}{R_0} \cdot \beta_3(C_0 - C_n)}_a = \underbrace{\frac{3}{R_0^2} D \frac{\rho_{я}}{1 - \rho_{я}} (C_n - C_{я})}_b = \underbrace{\frac{3}{R_0} \cdot k \cdot C_{я} \cdot \rho_{я}^2}_в \quad (43).$$

Из системы двух уравнений ($a = б$ и $б = в$) можно выразить концентрации C_n и $C_{я}$, а затем W_n :

$$W_n = \frac{(3/R_0) \cdot k \cdot \rho_{\text{я}}^2 \cdot C_0}{1 + (k/D)R_0 \cdot \rho_{\text{я}} \cdot (1 - \rho_{\text{я}}) + (k/\beta_3)\rho_{\text{я}}^2}$$

$$\text{или} \quad W_n = K_n \cdot C_0, \quad (44)$$

где K_n – наблюдаемая константа скорости процесса.

Для удобства дальнейшего анализа процесса запишем выражение для K_n следующим образом:

$$K_n = 3 \left(\underbrace{\frac{R_0}{k \cdot \rho_{\text{я}}^2}}_{\text{кинет.}} + \underbrace{\frac{R_0^2}{D} \cdot \frac{1 - \rho_{\text{я}}}{\rho_{\text{я}}}}_{\text{внутридиф.}} + \underbrace{\frac{R_0}{\beta_3}}_{\text{внешнедиф.}} \right)^{-1} \quad (45).$$

Каждое из слагаемых в скобках «отвечает» за соответствующий режим процесса.

Для твердого реагента.

Скорости превращения веществ A и B связаны стехиометрическим соотношением $W_B / \nu = W_A / a$, где a и ν – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции между A и B .

В рассматриваемой реакции (37) $a = \nu = 1$, тогда $W_B = W_A = W_n$.

Изменение количества твердого реагента N_B в единичный промежуток времени равно скорости его превращения, протекающего на наружной поверхности S_r :

$$dN_B / dt = W_B \cdot S_r = W_B \cdot 4\pi \cdot r_{\text{я}}^2 = W_n \cdot 4\pi \cdot r_{\text{я}}^2 = W_{\text{част}} \quad (46).$$

Изменение размера ядра во времени ($dr_{\text{я}} / dt$) с учетом того, что

$$dN_B = 4\pi \cdot r_{\text{я}}^2 \cdot dr_{\text{я}} \cdot n_0, \quad (47)$$

где n_0 - количество твердого реагента в единичном объеме (для вещества с молярной массой M и плотностью γ : $n_0 = \gamma/M$), выразится уравнением

$$dr_{\text{я}} / dt = W_{\text{част}} / (4\pi \cdot R_0^2 \cdot n_0 \cdot \rho_{\text{я}}^2) \quad (48).$$

Анализ гетерогенного процесса «сжимающегося ядра»

Скорость отдельной стадии процесса (реакция, массоперенос) определяется его **параметром** (константой скорости, коэффициентом массообмена, коэффициентом диффузии) и **движущей силой** (концентрацией - для реакции, разностью концентраций - для массопереноса). Параметр процесса является характеристикой интенсивности его стадий.

Внешнедиффузионный режим. Лимитирующая стадия - перенос компонента через внешний пограничный слой газа, окружающий частицу. Этот этап характеризуется максимальной движущей силой, т.е. $C_{\text{п}} \ll C_0$, или $(C_0 - C_{\text{п}}) \approx C_0$.

Подставим в уравнение (48) значение $W_{\text{част}}$ в виде выражения a уравнения (42) :

$$d\rho_{\text{я}} / dt = -\beta_3 \cdot C_0 / (R_0 \cdot n_0 \cdot \rho_{\text{я}}^2).$$

После интегрирования этого уравнения в пределах безразмерного радиуса от 1 до $\rho_{\text{я}}$ и времени от 0 до t , получим

$$\frac{1 - \rho_{\text{я}}^3}{3} = \frac{\beta_3 \cdot C_0}{R_0 \cdot n_0} \cdot t$$

Время полного превращения $t_{\text{к}}$ наступает при условии $\rho_{\text{я}} = 0$:

$$t_{\text{к}} = R_0 \cdot n_0 / (3\beta_3 \cdot C_0) \quad (49)$$

Из выражения a в уравнении (43) получим:

$$\text{наблюдаемая скорость} \quad W_{\text{н}} = -\frac{3}{R_0} \cdot \beta_3 \cdot C_0, \quad (50)$$

а безразмерный радиус можно представить, как

$$\rho_{\text{я}} = (1 - t/t_k)^{1/3} \quad (51).$$

Степень превращения твердого реагента выразим согласно определению:

$$x_B = (N_{B0} - N_B) / N_{B0}, \quad (52)$$

где N_{B0} - количество твердого реагента в первоначальный момент:

$$N_{B0} = (4/3)\pi \cdot R_0^3 \cdot n_0;$$

N_B - количество твердого реагента в текущий момент

$$N_B = (4/3)\pi \cdot r^3 \cdot n_0.$$

С учетом уравнения (51) уравнение (52) примет вид

$$x_B = t/t_k \quad (53).$$

Выводы:

1. Исходя из уравнения (50), наблюдаемая скорость процесса W_H зависит только от условий массообмена и не меняется ни в течение превращения твердого реагента (прямая 1 на (рис. 27 а), ни во времени (прямая 1 на рис. 27 б).

2. Степень превращения вещества В - x_B со временем увеличивается линейно (прямая 1 на рис. 27 в).

3. В начале процесса, протекающего вблизи поверхности частицы, когда ядро претерпевает относительно небольшое изменение, его размер $r_{\text{я}}$ меняется медленно. Затем, по мере уменьшения твердой частицы, $r_{\text{я}}$ уменьшается быстрее (кривая 1 на рис. 27 г).

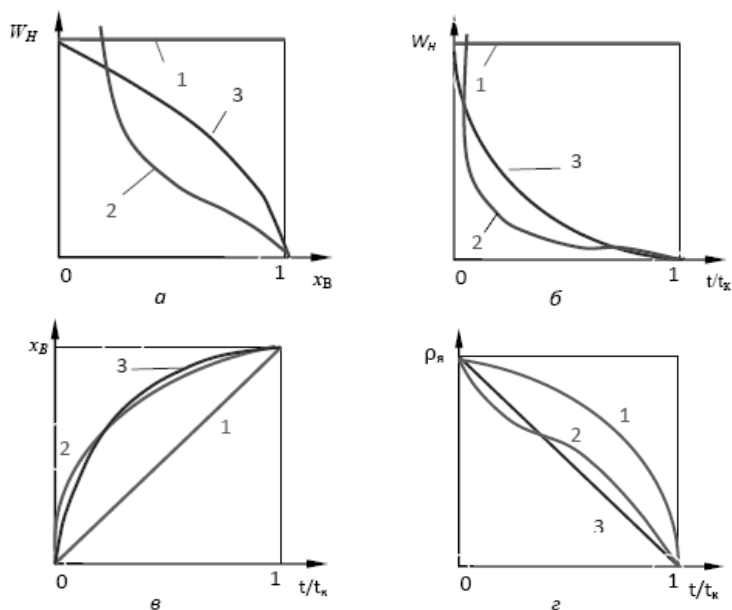


Рис. 27. Зависимость наблюдаемой скорости превращения W_H от степени превращения твердого реагента x_B (а) и ее изменение во времени (б). Изменение во времени степени превращения x_B (в) и размера ядра $\rho_я$ (г) в гетерогенном процессе «сжимающееся ядро».

Режимы: 1- внешнедиффузионный; 2- внутридиффузионный; 3- кинетический.

Внутридиффузионный режим. В этом случае лимитирующей стадией становится диффузионный перенос внутри частицы через слой инертного вещества. Максимальная движущая сила этой стадии осуществляется при значениях концентрации, отвечающих условиям: $C_0 \approx C_n$ и $C_я \ll C_n$. Можно принять $(C_n - C_я) \approx C_0$.

Подставим в уравнение (48) значение $W_{\text{част}}$ в виде выражения б уравнения (42). После интегрирования по частям получим выражение:

$$t = \frac{R_0^2 \cdot n_0}{6 \cdot D \cdot C_0} (1 - 3\rho_я^2 + 2\rho_я^3)$$

для времени полного превращения с учетом того, что $\rho_{\text{я}}=0$:

$$t_{\kappa} = R_0^2 \cdot n_0 / (6 \cdot D \cdot C_0) \quad (54)$$

Так как зависимости $\rho_{\text{я}} = f(t)$, $x_B = f(t)$, $W_{\text{н}} = f(t)$, $W_{\text{н}} = f(x_B)$ в явном виде получить затруднительно, ниже приведены уравнения для получения графических зависимостей в следующем виде:

$$t / t_{\kappa} = 1 - 3\rho_{\text{я}}^2 + 2\rho_{\text{я}}^3; \quad (55)$$

$$t / t_{\kappa} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \quad (56)$$

$$W_{\text{н}} = \frac{3D \cdot \rho_{\text{я}}}{R_0^2 \cdot (1 - \rho_{\text{я}})} C_0 \quad (57)$$

$$W_{\text{н}} = \frac{3D \cdot (1 - x_B)^{1/3}}{R_0^2 \cdot [1 - (1 - x_B)^{1/3}]} C_0 \quad (58).$$

Графические зависимости представлены кривыми 2 (см. рис. 27).

Вывод: диффузия, лимитирующая процесс, со временем затрудняется вследствие увеличения толщины слоя инертного вещества, поэтому наблюдаемая скорость превращения $W_{\text{н}}$ и интенсивность изменения степени превращения твердой частицы $x_{\text{в}}$ со временем замедляются (кривые 2 на рис. 27 б, в)

Кинетический режим. Лимитирующая стадия — химическая реакция, протекающая при максимально возможных концентрациях: $C_{\text{я}} \approx C_{\text{п}} \approx C_0$. Подставим в уравнение (48) значение $W_{\text{част}}$ в виде выражения в уравнения (42) при условии $C_{\text{я}} = C_0$:

$$d\rho_{\text{я}} / dt = -k \cdot C_0 / (R_0 \cdot n_0).$$

После интегрирования этого уравнения получаем

$$t = \frac{R_0 \cdot n_0}{kC_0}(1 - \rho_{\text{я}})$$

и время полного превращения

$$t_{\kappa} = \frac{R_0 \cdot n_0}{kC_0} \quad (59)$$

Из уравнения (43 в) получим выражения для $\rho_{\text{я}}$, $x_{\text{в}}$ и $W_{\text{н}}$:

$$\text{безразмерный радиус} \quad \rho_{\text{я}} = (1 - t/t_{\kappa}) \quad (60)$$

$$\text{степень превращения} \quad x_{\text{в}} = 1 - (1 - t/t_{\kappa})^3 \quad (61)$$

$$\text{наблюдаемая скорость} \quad W_{\text{н}} = (-3k/R_0)(1 - t/t_{\kappa})^2 \cdot C_0 \quad (62)$$

$$W_{\text{н}} = -(3k/R_0)(1 - x_{\text{в}})^{2/3} \cdot C_0 \quad (63).$$

Соответствующие графические зависимости представлены кривыми 3 (см. рис. 27).

Выводы:

1. Размер ядра со временем уменьшается равномерно, т.к. скорость реакции, отнесенная к единице поверхности, не меняется (реакция протекает при постоянной концентрации C_0) (см. кривая 3 рис. 27г).

2. Степень превращения частицы $x_{\text{в}}$ вначале резко увеличивается, а затем замедляется (см. кривая 3 рис. 27 в).

3. Наблюдаемая скорость превращения частицы уменьшается со временем при увеличении степени превращения $x_{\text{в}}$ (см. рис. 27 а, б).

Интенсификация процесса

Чем интенсивнее процесс, тем меньше время полного превращения частицы t_k .

Уменьшению полного времени превращения t_k [см уравнения (49), (54), (59)] во всех режимах способствуют:

–дробление частиц (уменьшение R_0)³. Особенно сильно это влияние заметно во внутридиффузионной области, в которой зависимость t_k от R_0 квадратична;

–повышение концентрации реагента в газовой фазе C_0 .

Некоторые меры для уменьшения полного времени превращения t_k эффективны только для определенного режима (наблюдаемая константа скорости K_n (см уравнение (45)) зависит от параметров стадий процесса (β , k , D).

В кинетическом режиме увеличение температуры интенсифицирует процесс за счет существенного увеличения константы скорости реакции k . Ускорить процесс можно также с помощью катализатора.

Во внешнедиффузионной области для увеличения коэффициента массообмена β , целесообразно увеличить скорость потока реагента и

³ Дробление частиц твердого реагента (увеличение поверхности контакта фаз), как было сказано выше, способствует уменьшению времени превращения вещества, однако не всегда следует стремиться к максимально возможной величине межфазной поверхности. Она должна быть **оптимальной**, так как слишком сильное измельчение твердой фазы увеличивает ее гидравлическое сопротивление и приводит к значительным потерям в результате уноса при больших скоростях потока газа или жидкости; а при организации пенного режима снижает эффективность использования объема реактора из-за чрезмерного увеличения кратности вспенивания.

Кроме того, наличие высокоразвитой поверхности еще не гарантирует высокой скорости процесса. Эта поверхность должна быть активной. Накопление продуктов реакции на поверхности контакта фаз часто является причиной уменьшения скорости процесса, а иногда и полного его ингибирования, то есть лимитирующей стадией может стать стадия диффузионного отвода продуктов реакции с поверхности. В таком случае для поддержания работоспособности поверхности на протяжении всего процесса **необходима организация ее постоянного обновления.**

степень его турбулизации, т.к. влияние температуры на β_3 незначительно.

Во внутридиффузионной области для увеличения коэффициента диффузии D нужно повышать пористость образующегося слоя продуктов реакции. Однако, поскольку коэффициента диффузии - индивидуальный параметр образующегося инертного материала, то в этом режиме практически нет других способов влияния на процесс, кроме дробления твердого материала.

Наблюдаемая скорость превращения будет зависеть и от размера ядра, которое уменьшается по мере превращения твердой частицы. При уменьшении радиуса ядра возможен переход из одного режима в другой. Например, начавшись во внешнедиффузионном режиме (третье слагаемое в скобках в уравнении (45) значительно больше остальных), процесс перейдет во внутридиффузионный или кинетический, поскольку с уменьшением $\rho_{\text{я}}$ возрастают первое и второе слагаемые, «ответственные» за эти области протекания процесса.

5.4. Система «газ (жидкость) - твердое (полностью реагирующее)»

Твердая шарообразная частица вещества B омывается потоком (текучей фазы) с концентрацией C_0 вещества A (рис. 28). У поверхности частицы образуется пограничный слой Пс. Через него реагент A проникает к поверхности частицы, где и происходит реакция, газообразные продукты которой удаляются в поток обратным путем. Твердая частица уменьшается, но концентрация вещества B внутри частицы остается постоянной до ее полного исчезновения. Температура частицы и в потоке одинаковы. Массообмен между фазами осуществляется с помощью диффузии и характеризуется коэффициентом массообмена β_3 между объемом потока и поверхностью частицы.

Характерное уравнение реакции: $A_z + B_m = R_z$ (64).

Примеры процессов:

- горение угля $C + O_2 = CO_2$;
- газификация угля $C + H_2O = CO + H_2$;
- растворение твердого вещества.

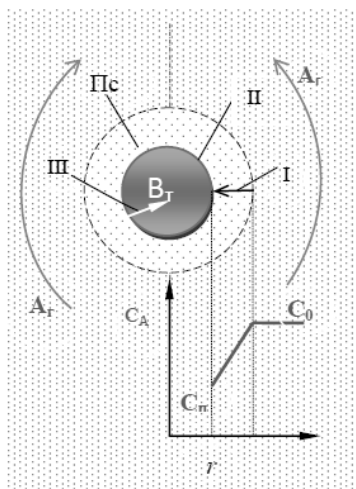


Рис. 28. Схема гетерогенного процесса «сжимающаяся сфера»

B_T - твердая частица; A_r - поток газа, содержащий реагент A с концентрацией C_0 ; Π_c - пограничный слой; r - размер твердой частицы B ; C_{Π} — концентрация вещества A у поверхности частицы B ; I, II, III - стадии процесса (пояснения в тексте)

Структура процесса

Структура процесса представлена следующими стадиями (этапами).

Для газообразного реагента:

I. Перенос реагента A из потока к поверхности частицы. Для этого концентрация A у поверхности C_{Π} должна быть меньше, чем в потоке. Распределение концентрации показано в нижней части рисунка 28.

II. Реакция A с твердым B на наружной поверхности частицы.

Газообразные продукты реакции R отводятся от поверхности реакции обратно в поток. Полагаем, что скорость реакции не зависит от концентрации R и их отвод от поверхности не влияет на процесс.

Для твердого реагента:

II. Реакция B с газообразным реагентом A на поверхности.

III. Изменение (уменьшение) размера частицы r . Первоначально частица имеет радиус R_0 .

Такой гетерогенный процесс, где частица твердого реагента уменьшается в размере, называют «**сжимающаяся сфера**».

Математическая модель

Процессы, протекающие в газовой фазе, считаем стационарными относительно процесса в твердой фазе (см выше).

Газообразный реагент. В стационарном режиме поток вещества A к поверхности W_I (этап I) и скорость реагирования A на ней W_{II} (этап II) равны

$$W_I = W_{II} \quad (65).$$

Поток реагента A зависит от площади поверхности частицы радиусом r - S_r и разности концентрации A в потоке C_0 и у поверхности C_n :

$$W_I = -\beta_3 \cdot S_r (C_0 - C_n) \quad (66).$$

Скорость реагирования A определяется скоростью его превращения на поверхности твердой частицы $W(C_n)$ и поверхностью частицы S_r

$$W_{II} = W(C_n) \cdot S_r \quad (67)$$

Подставляем уравнения (66) и (67) в равенство (65):

$$-\beta_3 \cdot (C_0 - C_n) = W(C_n) \quad (68)$$

Пусть протекает реакция **первого порядка** по A , т.е.

$$W(C_n) = -k \cdot C_n.$$

Уравнение (68) принимает вид:

$$\beta_3 \cdot (C_0 - C_n) = k \cdot C_n$$

Концентрация реагента A у поверхности частицы

$$C_n = C_0 / (1 + k / \beta_3) \quad (69).$$

Наблюдаемая скорость превращения (относится к единице поверхности)

$$W_n = -k \cdot C_n = -\frac{k}{1 + k / \beta_3} \cdot C_0 \quad (70).$$

Обозначим комбинацию параметров k и β_3 как K_n - наблюдаемую константу скорости

$$K_n = \frac{k}{1 + k / \beta_3} \quad (71)$$

получим

$$W_n = -K_n \cdot C_0 \quad (72).$$

Если химическая реакция имеет **второй** порядок, то выражение для $W_n(C_0)$ примет следующий вид:

$$W_n = -\frac{\beta_3^2}{4k} \cdot \left(\sqrt{1 + 4k \cdot C_0 / \beta_3} - 1 \right)^2.$$

Твердый реагент. Изменение количества твердого компонента N_B в единицу времени равно скорости его превращения, протекающего на наружной поверхности:

$$dN_B / dt = W_B \cdot S_r \quad (73).$$

Скорости превращения веществ связаны стехиометрическим соотношением $W_B / \nu = W_A / a$, где a и ν - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции между A и B .

В рассматриваемой реакции (64) $a = \nu = 1$, тогда $W_B = W_A = -k \cdot C_n = -K_n \cdot C_0$.

За время dt прореагирует тонкий поверхностный слой толщиной dr , содержащий твердого компонента B : $dN_B = n_0 \cdot S_r \cdot dr$,

где n_0 - количество вещества B в единичном объеме.

Преобразуем уравнение (73):

$$n_0 \cdot S_r \cdot dr / dt = -K_n \cdot C_0 \cdot S_r.$$

Отсюда получим изменение размера частицы во времени

$$dr / dt = -K_n \cdot C_0 / n_0 \quad (74).$$

Проинтегрируем уравнение (74) в пределах от начального момента $t = 0$ (первоначальный размер частицы R_0) до момента t (когда размер частицы уменьшается до r) и получим

$$R_0 - r = K_n \cdot (C_0 / n_0) \cdot t \quad (75)$$

Через какое-то время t_k твердая частица прореагирует полностью, т.е. в этот момент

$$r=0, \text{ т.е. } R_0 = K_n \cdot (C_0 / n_0) \cdot t_k.$$

Таким образом, время полного превращения частицы:

$$t_k = R_0 \cdot n_0 / (K_n \cdot C_0) \quad (76).$$

Используя безразмерный радиус $\rho = r / R_0$ и выражение (76), получим: $\rho = 1 - t / t_k$.

Степень превращения через ρ выразится следующим образом:

$$x_B = 1 - \rho^3 \text{ или отсюда } \rho = (1 - x_B)^{1/3} \quad (77)$$

Изменение степени превращения со временем

$$x_B = 1 - (1 - t/t_k)^3 \quad (78).$$

Анализ гетерогенного процесса «сжимающаяся сфера»

В рассматриваемом процессе "сжимающаяся сфера" в отличие от процесса "сжимающееся ядро" слой "зола" отсутствует, соответственно отсутствует внутридиффузионный режим. Общая скорость процесса будет определяться соответствующим лимитирующим фактором - константой скорости или коэффициентом массообмена.

Если процесс лимитируется химической реакцией, то выражения $x_B(t/t_k)$ и $\rho(t/t_k)$ идентичны таковым для кинетического режима процесса "сжимающееся ядро". Зависимости $\rho(t/t_k)$, $x_B(t/t_k)$, представлены на рис. 29 а и б. Наблюдаемая скорость реагирования частицы $W_{\text{част}}$ будет уменьшаться во времени вместе с уменьшением размера частицы, т.е. уменьшением поверхности реагирования (рис. 29 в).

Если процесс лимитируется внешней диффузией, то описать его сложнее, т.к. сопротивление поверхностного слоя зависит от скоростей газового потока и частицы, свойств газа и размера частицы, поэтому аналогичные зависимости определяются экспериментально и выражаются полуэмпирическими уравнениями.

Кинетический режим. Наименее интенсивна стадия химической реакции, т.е. $k \ll \beta_3$. Из уравнения (69) получаем $C_n \approx C_0$, т.е. реакция будет протекать при максимально возможной в этих условиях концентрации (у реакции максимальная движущая сила). Из выражений (71), (72) получим, что наблюдаемая скорость превращения равна скорости реакции $W_n = -k \cdot C_0$ и не зависит от параметра переноса β_3 .

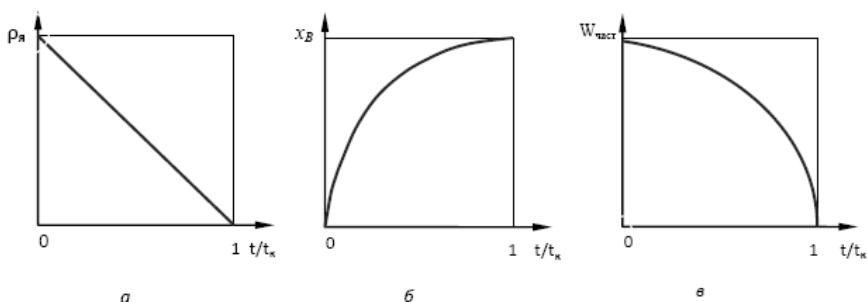


Рис. 29. Изменение во времени безразмерного радиуса частицы ρ (а), степени превращения твердого реагента x_v (б) и скорости превращения частицы $W_{\text{част}}$ (в) для гетерогенного процесса «сжимающаяся сфера»

Диффузионный режим. Интенсивность массообмена мала, т.е. $\beta_3 \ll k$, из уравнения (69) получим $C_n \ll C_0$, а из выражений (71), (72):

$$W_n = -\beta_3 \cdot C_0.$$

Массоперенос осуществляется при максимальной движущей силе $(C_0 - C_n) = C_0$, а скорость превращения не зависит от параметра реакции (константы скорости).

Интенсификация процесса

Используя уравнения (71) и (76) получим выражение для времени полного превращения твердой частицы:

$$t_\kappa = \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta_3} \right) \frac{R_0 \cdot n_0}{C_0} \quad (79).$$

Интенсификацию процесса определяют по уменьшению t_κ , которое можно достичь:

1. увеличением концентрации реагента в газе C_0 ;
2. дроблением частиц твердого компонента - уменьшением R_0 .

Влияние температуры и скорости потока на наблюдаемую скорость превращения ограничено соответствующим режимом процесса — кинетическим или диффузионным.

Температура более значительно влияет на константу скорости реакции k , чем на коэффициент массообмена β_3 . Влияние температуры на скорость превращения представлено на рис. 30. Для сравнения штриховой линией показана зависимость для константы скорости реакции.

При небольших температурах (правая часть графика) константа скорости реакции мала: $k \ll \beta_3$ и осуществляется кинетический режим. В этой области K_n совпадает с k . По мере увеличения температуры k и K_n продолжают увеличиваться, но разница между ними становится более существенной. При высоких температурах (левая часть графика) $k \gg \beta_3$, т.е. устанавливается диффузионный режим, $K_n = \beta_3$ и не зависит от температуры.



Рис. 30. Зависимость константы скорости реакции k и наблюдаемой константы K_n скорости превращения (сплошная линия) от температуры T в гетерогенном процессе «сжимающаяся сфера» в различных режимах

Скорость потока вещества A влияет на массообмен. При малой скорости потока u можно полагать, что $\beta_3 \ll k$, режим диффузионный, $K_n = \beta_3$ и массообмен увеличивается со скоростью потока. При больших скоростях потока режим процесса переходит в кинетический и перестает зависеть от u . Характер изменения $K_n(u)$ показан на рис. 31.

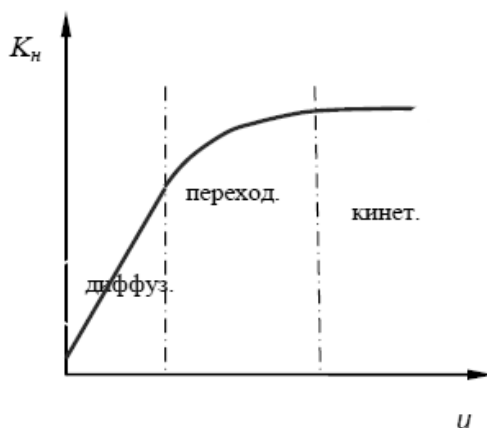


Рис. 31. Зависимость наблюдаемой константы скорости превращения K_n от скорости потока u в гетерогенном процессе «сжимающаяся сфера» в различных режимах.

5.5. Определение лимитирующей стадии процесса

Один и тот же процесс в зависимости от условий его проведения может лимитироваться химической или (и) диффузионной стадией и соответственно протекать в разных режимах (областях). От правильности определения режима (лимитирующей стадии) гетерогенного процесса зависит выбор инструментов управления этим процессом и его результат.

Для определения лимитирующей стадии используют различные экспериментальные методы, получая при этом кинетические зависимости на основе данных влияния размеров частицы и температуры на степень превращения твердого вещества.

Метод, основанный на изучении влияния температуры процесса на его скорость

Так как химическая реакция значительно чувствительнее к изменению температуры, чем другие чисто физические факторы (диффузия), то проводя процесс при разных температурах, можно установить, что лимитирует его скорость.

Так, например, если суммарная скорость процесса возрастает с повышением температуры в соответствии с законом Аррениуса

$k = k_0 \cdot e^{-E_a/(RT)}$, то лимитирующей стадией является реакция и процесс идет в кинетической области. При этом на графике зависимости скорости гетерогенного процесса от температуры наблюдается резкий рост скорости (или K_n) при постоянстве линейной скорости потока u и размера частиц R (см. рис. 30).

При проведении реакции в этой области можно экспериментально определить кинетические параметры химической реакции, которые обычно принимают значения: порядок реакции $n > 1$; энергия активации реакции $E_a > 40$ кДж/моль. К тому же, для реакций, протекающих при невысокой температуре (правило Вант-Гоффа) температурный коэффициент ($\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$) будет иметь значения больше 1,7.

Если же суммарная скорость процесса возрастает с увеличением скоростей потоков реагирующих фаз или с развитием межфазной поверхности, то определяющей стадией служит массообмен между фазами. В этом случае процесс идет в диффузионной области.

Причем, скорость *внешней (конвективной) диффузии* сильно зависит от гидродинамических условий. Следовательно, увеличение линейной скорости газового потока u относительно твердых частиц при неизменных R и T приведет к резкому увеличению скорости процесса (см. рис.31).

Скорость *внутренней диффузии* должна резко увеличиться в случае измельчения твердой фазы. Если изучение влияния температуры и линейной скорости потока не позволило определить лимитирующую стадию, а измельчение твердого материала вызвало существенный рост скорости гетерогенного процесса, то это значит, что процесс лимитируется диффузией газа в поры твердого вещества (внутريدиффузионная область).

Диффузионная область характеризуется значениями энергии активации реакции $E_a < 25$ кДж/моль. Порядок реакции обычно равен 1. Значение температурного коэффициента γ для реакций, протекающих при невысокой температуре, составит 1,3 – 1,7.

Если интенсивности отдельных этапов соизмеримы, то говорят, что процесс идет в переходной области.

*Метод, основанный на сравнении экспериментальных и
теоретических зависимостей*

Для определения лимитирующей стадии также можно сравнить зависимости $x_B(t/t_k)$, полученными по опытными данным и рассчитанными по уравнениям (53), (56), (61) (см. рис.27 в).

Для достижения одинаковой степени превращения двух видов твердых частиц, отличающихся размерами R_1 и R_2 , необходимы различные отрезки времени t_1 и t_2 . Зависимости между временем превращения двух частиц и их размерами выражаются следующими отношениями:

- для кинетической области (химическая реакция первого порядка):

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{t_{k2}}{t_{k1}} \approx \frac{R_2}{R_1} \quad (80)$$

- для внешнEDIффузионной области:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{t_{k2}}{t_{k1}} \approx \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^{1,2 \div 2} \quad (81)$$

- для внутрIDIффузионной области:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{t_{k2}}{t_{k1}} \approx \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 \quad (82).$$

5.6. Задачи для самостоятельного решения

Для решения задач можно воспользоваться расчетными формулами из таблицы П8 приложения.

Задача 5.6.1. Обжиг твердого вещества проводится в наклонном трубчатом реакторе длиной L . Частицы движутся со скоростью u . Известно, что при данных условиях за время t степень превращения твердого вещества составляет $x_B(t)$. Степень превращения твердого

вещества на выходе из реактора $x_B^{кон}$. Обжиг проводится в ... области. Определить неизвестные параметры, обозначенные - ?.

Исходные данные для расчета указаны в табл. 7.

Таблица 7

Данные к задаче 5.6.1

Вариант	Длина реактора $L, м$	Скорость движения частиц в реакторе $u, см/с$	Время превращения частиц, $t, с$	Степень превращения за время t $x_B(t)$	Конечная степень превращения $x_B^{кон}$	Область протекания процесса *
1.	?	10,0	60	0,70	0,95	К
2.	?	10,0	60	0,70	0,95	ВшД
3.	?	10,0	60	0,70	0,95	ВнД
4.	?	8,0	60	0,77	0,95	ВшД
5.	?	9,0	40	0,60	0,97	ВшД
6.	?	11,0	40	0,50	0,97	ВшД
7.	?	11,5	55	0,65	0,98	К
8.	?	8,0	60	0,80	0,93	К
9.	?	9,0	55	0,65	0,95	ВнД
10.	?	8,5	30	0,50	0,94	ВнД
11.	10	8,0	60	0,7	?	ВшД
12.	12	15,0	300	0,6	?	К
13.	12	?	250	0,7	? **	ВшД
14.	7	?	250	0,7	? **	К
15.	5	6,0	100	0,95	?	К

*К – кинетическая; ВшД – внешнедиффузионная; ВнД – внутридиффузионная; **время превращения для достижения $x_B^{кон}$ -120 с.

Задача 5.6.2. Твердые частицы размером $R_{0,i}$ реагируют по реакции $A_e + B_{mv} = R_e + S_{mv}$ в потоке газа за время t_i на $x_{B,i}$ %. Процесс протекает в ... области. Гранулометрический состав твердой смеси: ... x_B^{cp} – средняя степень превращения частиц за время t (или t – время пребывания вещества в реакторе для достижения x_B^{cp}). Определить неизвестные параметры, обозначенные - ?. Исходные данные для расчета указаны в табл. 8.

Таблица 8

Данные к задаче 5.6.2

Вариант	$R_{0,i}$, мм	t_i , мин	$x_{B,i}$ %	Область протекания процесса*	Гранулометрический состав $\frac{R_i}{\beta_i} \left(\frac{\text{мм}}{\%} \right)$	x_B^{cp}	t , мин
1.	10,0	10,0	80,0	ВшД	$\frac{5}{10}; \frac{6}{15}; \frac{8}{75}$	95,0	?
2.	6,0	6,7	90,0	К	$\frac{2}{15}; \frac{3}{60}; \frac{4}{25}$	?	6
3.	6,0	6,7	80,0	ВшД	$\frac{2}{40}; \frac{4}{50}; \frac{6}{10}$	90,0	?
4.	3,0	60,0	87,0	ВшД	$\frac{1,5}{50}; \frac{3}{25}; \frac{6}{25}$	96,0	?
5.	6,3	60,0	58,0	ВшД	$\frac{1,6}{50}; \frac{3,2}{25}; \frac{6,3}{25}$	95,0	?
6.	6,3	5,0	87,5	ВшД	$\frac{3,2}{50}; \frac{1,6}{50}$	87,5	?
7.	4,0	180,0	90,0	К	$\frac{1}{20}; \frac{2}{30}; \frac{4}{50}$	?	15
8.	12,0	20,0	75,0	ВшД	$\frac{6}{100}$	95,0	?
9.	3,0	10,0	100,0	К	$\frac{3}{40}; \frac{6}{60}$	?	6
10.	3,0	15,0	100,0	ВшД	$\frac{3}{30}; \frac{6}{70}$	?	6
11.	12,0	20,0	75	ВшД	$\frac{8}{100}$	75,0	?

Окончание таблицы 9

Вариант	$R_{0,i}$, мм	t_i , мин	$x_{B,i}$ %	Область протекания процесса*	Гранулометрический состав $\frac{R_i}{\beta_i} \left(\frac{\text{мм}}{\%} \right)$	x_B^{cp}	t , мин
12.	6,0	6,7	90	<i>ВиД</i>	$\frac{2}{15}; \frac{3}{60}; \frac{4}{25}$	95,0	?
13.	5,0	2,0	87,5	?	$\frac{5}{100}$	75,0	1,7
14.	2,0	4,0	0,5	?	$\frac{2}{100}$	90,0	10,4
15.	7,0	3,5	0,4	?	$\frac{7}{100}$	100,0	52,8

5.7. Контрольные вопросы

1. Какие процессы относятся к гетерогенным? Перечислите стадии гетерогенного процесса.

2. Как подразделяются гетерогенные процессы по виду участвующих фаз?

3. В чем заключается многостадийность гетерогенного процесса? Чем отличаются условия гетерогенного процесса и условия протекающей в нем реакции?

4. Что такое наблюдаемая скорость гетерогенного процесса, от чего она зависит

5. Что такое лимитирующая стадия в гетерогенном процессе? Как лимитирующая стадия определяет режим процесса?

6. Чем отличается модель «сжимающаяся сфера» от модели «сжимающееся ядро»? Приведите примеры процессов.

7. Нарисуйте схему и объясните структуру процесса «газ-твердое (полностью реагирующее). Какие этапы процесса можно выделить? Напишите исходное уравнение мат. модели этого процесса.

8. Напишите уравнения для наблюдаемой скорости превращения (для реакции первого порядка) и времени полного превращения твердой частицы.

9. Нарисуйте графики и объясните, как меняется во времени размер частицы, степень превращения твердого реагента, скорость превращения частицы.

10. Выведите уравнение для расчета константы скорости гетерогенного процесса в системе «газ – твердое», включающего химическую реакцию первого порядка.

11. Как зависит наблюдаемая константа скорости превращения в процессе «сжимающаяся сфера» от температуры и скорости потока? Как эти зависимости связаны с режимом процесса?

12. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса, экспериментально изучая влияние температуры на скорость образования продуктов в ходе этого процесса?

13. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса в системе «газ – твердое», используя теоретические зависимости между временем пребывания в реакторе и степенью превращения твердой фазы для различных областей протекания гетерогенного процесса?

14. Как можно интенсифицировать процесс «газ-твердое (полностью реагирующее)?

15. Нарисуйте схему и объясните структуру процесса «газ-твердое (неполностью реагирующее). Какие этапы процесса можно выделить? Напишите исходное уравнение математической модели этого процесса.

16. Изобразите профиль изменения концентрации газообразного реагента, при протекании гетерогенного процесса, описываемого моделью «сжимающееся ядро» в случаях, когда гетерогенный процесс: а) лимитируется внешней диффузией; внутренней диффузией; химической реакцией; б) не имеет лимитирующей стадии (протекает в переходной области).

17. Напишите уравнения для наблюдаемой скорости превращения и времени полного превращения твердой частицы для разных режимов процесса.

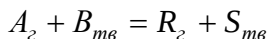
18. Нарисуйте графики и объясните, как меняется во времени размер частицы, степень превращения твердого реагента, скорость превращения частицы для процесса «сжимающееся ядро» в разных режимах.

19. В чем заключаются различия в расчете реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ – твердое» в случаях, когда твердая фаза состоит из частиц одного размера и когда она характеризуется каким-то распределением частиц по размерам?

20. Как можно интенсифицировать процесс «газ-твердое (не полностью реагирующее) в разных режимах его протекания?

5.8. Примеры решения задач

Пример 1. Твердые частицы вещества B реагируют в потоке газа вещества A по реакции



Процесс протекает в кинетической области. Гранулометрический состав твердой смеси следующий: 5% (масс.) частиц размером $R_0 = 3$ мм, 10% - размером 4 мм, 85% - размером 6 мм. Время полного превращения частиц – 4, 6, 10 мин. соответственно. Определить среднюю степень превращения частиц за 6 мин.

Решение. Для удобства представим исходные данные в виде таблицы

β , мас.доли	R_0 , мм	t_k , мин
0,05	3	4
0,10	4	6
0,85	6	10

Степень превращения является аддитивной величиной и может быть рассчитана по уравнению:

$$X_{m\theta} = \beta_1 \cdot X_{m\theta 1} + \beta_2 \cdot X_{m\theta 2} + \beta_3 \cdot X_{m\theta 3}$$

Частицы размером 3 мм и 4 мм прореагируют полностью (для них $X_{m\theta 1} = 1$ и $X_{m\theta 2} = 1$), т.к. среднее время пребывания частиц в зоне реакции – 6 мин больше (равно) времени полного превращения частиц 4 и 6 мин. Таким образом,

$$X_{m\theta} = \beta_1 \cdot X_{m\theta 1} + \beta_2 \cdot X_{m\theta 2} + \beta_3 \cdot X_{m\theta 3} = 0,05 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1 + 0,85 \cdot X_{m\theta 3}$$

Найдем степень превращения частиц размером 6 мм из уравнения:

$$t = t_k [1 - (1 - X_{m\theta 3})^{1/3}] \quad (\text{кинетический режим})$$

$$6 = 10[1 - (1 - X_{m\delta 3})^{1/3}]$$

$$X_{m\delta 3} = 0,936.$$

Определим среднюю степень превращения:

$$X_{m\delta} = 0,05 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1 + 0,85 \cdot 0,936 = 0,95$$

Ответ: 0,95.

Пример 2. Гетерогенный процесс описывается уравнением реакции $A_z + B_{m\delta} = R_z + S_{m\delta}$ и лимитируется внутренней диффузией. Твердые частицы размером 10 мм полностью реагируют за 15 минут. За время пребывания в зоне реакции степень превращения твердой фазы составляет 80%.

При переводе процесса в кинетическую область время полного превращения твердых частиц становится равным 12 мин, а при переводе его во внешнедиффузионную область - 10 мин.

Определить степень превращения твердого вещества в кинетической и внешнедиффузионной областях за аналогичное время пребывания.

Решение. Определим время пребывания частиц в зоне реакции по формуле (для внутридиффузионного режима):

$$t = t_{\kappa} [1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)]$$

$$t = 15[1 - 3(1 - 0,8)^{2/3} + 2(1 - 0,8)] = 5,6 \text{ мин.}$$

За это время степень превращения частиц во *внешнедиффузионной* области составит

$$x_B = t / t_{\kappa} = 5,6 / 10 = 0,56,$$

а в кинетической области найдем из уравнения

$$t = t_{\kappa} [1 - (1 - x_B)^{1/3}]$$

$$5,6 = 12[1 - (1 - x_B)^{1/3}]$$

отсюда $x_B = 0,85$.

Ответ: 0,85; 0,56.

Пример 3. Твердые частицы вещества B размером 1мм реагируют по реакции $A_2 + B_{тв} = R_2 + S_{тв}$ за 2 секунды на 30%, а за 5 секунд - на 75%. Определите лимитирующую стадию процесса.

Решение. Полное время превращения частицы (t_k) не зависит от времени пребывания частиц в реакторе. Поэтому, если лимитирующая стадия существует, то t_k , определенное для этой стадии, должно быть постоянным для любой степени превращения частицы.

Предположим, что лимитирующая стадия - химическая реакция. Тогда t_k в зависимости от степени превращения X_B выражается уравнением

$$t_k = \frac{t}{1 - (1 - x_B)^{1/3}}.$$

Определим t_k для

$$x_B=0,3: \quad t_k = \frac{2}{1 - (1 - 0,3)^{1/3}} = 17,8 \text{ с},$$

$$x_B=0,75: \quad t_k = \frac{5}{1 - (1 - 0,75)^{1/3}} = 13,5 \text{ с}.$$

Следовательно, химическая реакция не является лимитирующей стадией.

Предположим, что лимитирующая стадия - внутренняя диффузия, тогда

$$t_k = \frac{t}{1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)};$$

для $x_B=0,3$:
$$t_k = \frac{2}{1 - 3(1 - 0,3)^{2/3} + 2(1 - 0,3)} = 57,3 \text{ с,}$$

для $x_B=0,75$ $t_k = 16,1 \text{ с,}$

Следовательно, внутренняя диффузия тоже не является лимитирующей стадией.

Предположим, что лимитирующая стадия - внешняя диффузия, тогда

$$t_k = \frac{t}{x_B};$$

для $x_B=0,3$: $t_k=6,7 \text{ с,}$

для $x_B=0,75$ $t_k = 6,7 \text{ с,}$

Следовательно, лимитирующая стадия - внутренняя диффузия.

Пример 4.

Гетерогенный процесс описывается уравнением реакции

$$A_z + B_{m\phi} = R_z + S_{m\phi}$$

и лимитируется внутренней диффузией. Твердые частицы размером 6 мм за 10 мин реагируют на 95%. Определите время для достижения той же степени превращения для частиц размером 10 мм.

Решение. Для достижения одинаковой степени превращения двух видов твердых частиц, отличающихся размерами R_1 и R_2 , необходимы различные отрезки времени t_1 и t_2 . Воспользуемся зависимостью между временем превращения двух частиц и их размерами для внутридиффузионной области:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{t_{k2}}{t_{k1}} \approx \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2, \quad \frac{t_2}{10} \approx \left(\frac{10}{6} \right)^2,$$

откуда $t_2 = 27,8 \text{ мин.}$

Ответ: 27,8 мин

Пример 5. Обжиг ZnS проводится в наклонном трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся со скоростью 11,5 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 65 %. Определить длину реактора, обеспечивающую 95% степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в кинетической области.

Решение. Длина реактора определяется по формуле

$$L = u \cdot t,$$

где u – скорость движения частиц (скорость потока);

t – время пребывания вещества в реакторе для достижения заданной степени превращения x_B .

Воспользуемся зависимостью $t(x_B)$ для кинетической области:

$$t = t_{\kappa} [1 - (1 - x_B)^{1/3}],$$

и определим время полного превращения частиц:

$$t_{\kappa} = \frac{t}{1 - (1 - x_B)^{1/3}} = \frac{1}{1 - (1 - 0,65)^{1/3}} = 3,39 \text{ мин.}$$

Далее из зависимости $t(x_B)$ определим время для достижения заданной степени превращения:

$$t = t_{\kappa} [1 - (1 - x_B)^{1/3}] = 3,39 [1 - (1 - 0,95)^{1/3}] = 2,63 \text{ мин}$$

Определим длину реактора:

$$L = u \cdot t = 11,5 \cdot (2,63 \cdot 60) = 1814,7 \text{ см (18,14 м).}$$

Ответ: 18,14 м.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Бесков В.С.** Общая химическая технология [Текст]: Учебник для вузов./В.С. Бесков .- М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.-452с. 6 ил., табл.- ISBN 5-94628-150-X.
2. **Кутепов А.М.** Общая химическая технология [Текст]: Учебник для техн. вузов / А.М. Кутепов, Т.И.Бондарева, М.Г. Беренгартен. М.: Академкнига, 2004.-528с.: ил. - ISBN 5-94628-079-1.
3. Основы химической технологии [Текст]: учебник для студентов хим.-технол. спец. вузов / под ред. И.П. Мухленова. – Москва : Высшая школа, 1991 . – 463 с. : ил. : (в пер.):02-20.
4. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий Ч. 1 и 2. - С.-Пб. : АНО НПО "Профессионал", 2004. - 848 с., ил.
5. **Игнатенков, В.И.** Примеры и задачи по общей химической технологии [Текст]: Учебное пособие для вузов./ Игнатенков В.И., Бесков В.С.- М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.- 198 с. : ил.- ISBN 5-94628-130-5.
6. **Смирнов, Н.Н.** Химические реакторы в примерах и задачах [Текст]: Учебное пособие для вузов./ Смирнов Н.Н., Волжинский А.И.- Л.: Химия , 1986.- 224с. 6 ил.
7. **Кандауров, Б.П.** Общая химическая технология [Текст]: учеб. пособие для студ.высш.учеб.заведений/ Кандауров Б.П., Александров В.И., Артемов А.В.- М.: Издат.центр "Академия", 2005.- 336 с. — ISBN 5-7695-1792-1.
8. **Углев, Н.П.** Теория химических реакторов: введение в основные разделы курса [Текст]: Учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 184 с. – ISBN 978-5-88151-894-3.
9. **Швалёв, Ю.Б.** Общая химическая технология. Химические процессы и реакторы [Текст]: учебное пособие./ Швалёв Ю. Б., Коробочкин В. В. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 180 с.
10. **Туболкин, А.Ф.** Расчеты химико-технологических процессов [Текст]: Учебное пособие для вузов./ Туболкин А.Ф., Тумаркина Е.С., Тарат Э.Я. и др.; под ред. И.П. Мухленова - Л.: Химия , 1982.- 248с. ил.
11. Общая химическая технология [Текст]: учебное пособие : в 2 ч / К.В. Брянкин, Н.П. Утробин, В.С. Орехов, Т.П. Дьячкова. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – Ч. 2. – 172 с. – 150 экз. – ISBN 5-8265-0521-4.
12. **Смирнов, А.Н.** Химические реакторы. Гомогенный изотермический процесс [Электронный ресурс]: учеб. пособие/ А.Н. Смирнов, С.А. Крылова, В.И. Сысоев - ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И.

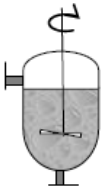
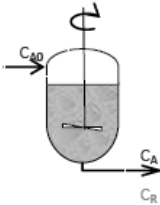
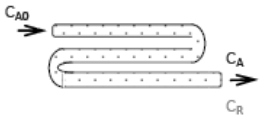
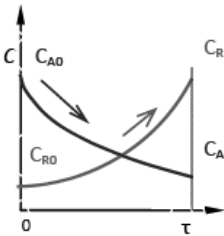
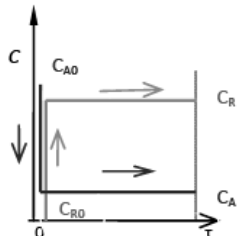
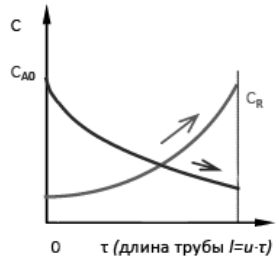
Носова» . –Электрон.текстовые дан. (1,40 Мб). -Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. - 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Загл. с титул.экрана.

13. **Смирнов, А.Н.** Гетерогенные химические процессы [Электронный ресурс]:учеб. пособие/ А.Н. Смирнов, С.А. Крылова, В.И. Сысоев - ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова» . –Электрон.текстовые дан. (1,18 Мб). -Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. - 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Загл. с титул.экрана.

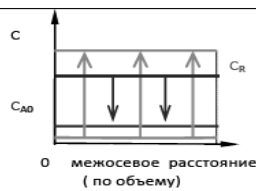
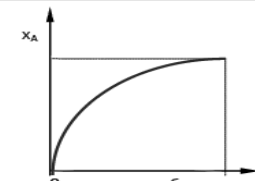
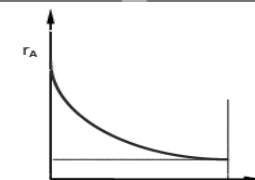
ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Профили концентраций, степени превращения и скорости в идеальных реакторах
(на примере реакции типа $A \longrightarrow R$)

Показатель	Тип реактора		
	ИС-п	ИС-н	ИВ-н
			
Изменение концентрации во времени $C(\tau)$			

Продолжение приложения. Окончание таблицы П1

Показатель	Тип реактора		
	ИС-н	ИС-н	
Изменение концентрации в зависимости от места (межосевого расстояния)			
Изменение степени превращения реагента А по объему (длине реактора)			
Изменение скорости реакции по объему (длине реактора)			

Уравнения материального и теплового балансов для реакционной зоны реакторов, работающих в режимах ИВ, ИС-п, ИС-н

Режим	Уравнение материального баланса	Уравнение теплового баланса
ИС-н	$\frac{C_i - C_{i0}}{\tau} = W_i(C, T)$	$\frac{c_p \cdot (T - T_0)}{\tau} = Q_p \cdot r(C, T) + K_T \cdot F_{y\partial} (T_X - T)$
ИС-п и ИВ	$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i(C, T)$ $\tau \equiv \tau \text{ или } t^*$	$\frac{c_p \cdot dT}{d\tau} = Q_p \cdot r(C, T) + K_T \cdot F_{y\partial} (T_X - T)$

* $\tau \equiv \tau$ или t в зависимости от процесса.

Для режима ИВ $\tau \equiv \tau$ и характеризует среднее время, в течение которого обновляется содержимое проточного реактора, $\tau = V_p / V_0$;

для режима ИС-п $\tau \equiv t$, t — астрономическое время.

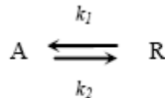
Анализ модели процессов ИС-п и ИВ-н с протеканием простой необратимой реакции $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ различного порядка

Характеристики, показатели и условия процесса	Порядок реакции n		
	$n=1$	$n > 1$	$n < 1$
Кинетическое уравнение	$r(C_A) = -k \cdot C_A$	$r(C_A) = -k \cdot C_A^n$	
τ	$\tau = \frac{1}{k} \ln(C_{A0} / C)$ $\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x}$	$\tau = \frac{C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}}{k(n-1)}$ $\tau = \frac{C_{A0}^{1-n}}{k(n-1)} [(1-x)^{1-n} - 1]$	
$C_A(\tau)$ $x_A(\tau)$	$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k\tau}$ $x_A = 1 - e^{-k\tau}$ (см рис.10)	$C = [C_{A0}^{1-n} - (1-n)k\tau]^{1/(1-n)}$ (см рис.10)	
	$C=0, x=1$ при $\tau \rightarrow \infty$ (полное превращение)		$C=0, x=1$ при конечном значении τ $\tau = C_{A0}^{1-n} / [k(1-n)]$
	Зависимости $C(\tau)$ и $x_A(\tau)$ выражают влияние условий процесса на изменение концентрации и степени превращения: во времени для режима ИС-п; по длине реактора - ИВ.		

Продолжение приложения
Окончание таблицы ПЗ

Характеристики, показатели и условия процесса	Порядок реакции n		
	$n=1$	$n> 1$	$n< 1$
C_{A0}	Не влияет на x_A	При увеличении C_{A0} x_A увеличивается (см рис.14)	При увеличении C_{A0} x_A уменьшается (см рис.14)
	При увеличении C_0 увеличивается скорость реакции и производительность процесса		
T	При увеличении T увеличивается k и уменьшается τ (время для режима ИС-п и объем реактора в режиме ИВ-н) для достижения заданной x_A (см рис.13). Процесс целесообразно проводить при максимально допустимой температуре.		

Таблица П4
Анализ модели процессов ИС-п и ИВ-н с протеканием простой обратимой реакции (первого порядка)



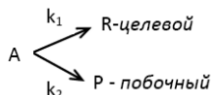
Характеристики, показатели и условия процесса	Уравнения, комментарии, выводы
Кинетическое уравнение	$r(C_A) = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R$ Скорость реакции зависит от концентрации двух веществ: реагента А и продукта R.

Характеристики, показатели и условия процесса	Уравнения, комментарии, выводы
τ	$\tau = \frac{\ln k_1 - \ln[k_1 - (k_1 + k_2) \cdot x]}{k_1 + k_2}$
$C_A(\tau)$ $x_A(\tau)$	$C_A = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} \left[\frac{k_1}{k_2} + e^{-(k_1 + k_2)\tau} \right]$ $x_A = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau} \right]$ $x_A = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \text{при } \tau \rightarrow \infty$ $x_A = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{K_p}{1 + K_p} = x_p \quad x_p < 1$ С увеличением τ степень превращения увеличивается и достигает максимальной x_p при $\tau \rightarrow \infty$, т.е. реакция протекает до равновесия (см рис.15).
C_{A0}	C_{A0} не входит в уравнение $x_A(\tau)$ Начальная концентрация не влияет на степень превращения
T	1) Общая скорость процесса. При увеличении T увеличиваются k_1 и k_2. Для экзотермической реакции энергия активации $E_2 > E_1$, поэтому k_2 увеличивается сильнее, чем k_1, общая скорость реакции уменьшается при увеличении T. Для эндотермической реакции энергия активации $E_1 > E_2$, поэтому k_1 увеличивается сильнее, чем k_2. Общая скорость реакции увеличивается при увеличении T.

Характеристики, показатели и условия процесса	Уравнения, комментарии, выводы
Т	2) Интенсивность превращения. При увеличении Т вначале процесса ($\tau \approx 0$) интенсивность увеличивается как для экзо-, так и для эндотермической реакции. Далее эндотермическая реакция протекает интенсивнее, чем экзотермическая (x_A увеличивается) (см рис.16). Эндотермическая реакция при увеличении Т всегда протекает интенсивнее. Для экзотермической реакции увеличение Т благоприятно до определенного момента (пока вклад обратной реакции незначителен)

Таблица П5

Анализ модели процессов ИС-п и ИВ-н
с протеканием сложной параллельной реакции

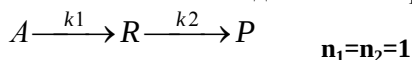


Характеристики, показатели и условия процесса	Уравнения, комментарии, выводы
Кинетическое уравнение	$r(C_A) = (k_1 + k_2) \cdot C_A$
τ	$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1 - x_A}$ $n_1 = n_2 = 1$

Характеристики, показатели и условия процесса	Уравнения, комментарии, выводы
$C_A(\tau)$ $x_A(\tau)$ $C_R(\tau)$ $C_P(\tau)$	$n_1 = n_2 = 1$ $C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2)\tau}$ $x_A = 1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}$ $C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} \cdot x_A$ $C_P = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A0} x_A$ В ходе реакции концентрация исходного вещества А уменьшается, а продуктов R и P увеличивается (см рис.17).
Т	При увеличении Т увеличиваются k_1 и k_2. От отношения k_1/k_2 зависит дифференциальная селективность S'_R : $S'_R = f(r_R/r_P) \quad r_R/r_P = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(n_1 - n_2)}$ При увеличении Т процесс будет протекать интенсивнее. Если энергия активации $E_1 > E_2$, то концентрация продукта R при повышении Т увеличивается при всех т. Концентрация Р сначала увеличивается, потом уменьшается, т.к. большая доля А будет расходоваться на образование R (см рис.17). Повышение Т благоприятно сказывается на интенсивности целевого процесса, при этом селективность по R также увеличивается. Если $E_2 > E_1$, при повышении Т большая доля А будет расходоваться на образование Р Повышение Т увеличивает интенсивность побочного процесса, снижая селективность по целевому продукту.

Характеристики, показатели и условия процесса	Уравнения, комментарии, выводы
$S'_R(\tau)$ $S_R(\tau)$	Дифференциальная селективность S'_R кроме отношения k_1/k_2 зависит также от порядков реакций n_1 и n_2. $n_1 > n_2$: В ходе процесса образование R замедляется сильнее, чем P. Селективность по целевому продукту R снижается (см рис.18) Для достижения высокой S'_R нужно иметь наибольшее значение C_A. Стремление достичь высокие x_A может быть нецелесообразным из-за уменьшения селективности по R. $n_1 < n_2$: Для достижения высокой S'_R нужно иметь невысокие значения C_A. С увеличением τ образование P замедляется сильнее, чем R. Селективность по целевому продукту R увеличивается. Увеличение x_A способствует увеличению избирательности по R. $n_1 = n_2$: S'_R не зависит от C_A. В ходе процесса интегральная и дифференциальная селективность не изменяются. Достижимая степень превращения x_A не влияет на селективность процесса

Анализ модели процессов ИС-п и ИВ-н
с протеканием сложной последовательной реакции

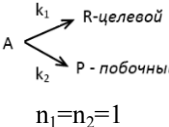


Характеристики, показатели и условия процесса	Уравнения, комментарии, выводы
Кинетическое уравнение	$r(C_A) = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R$
τ	$\tau = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-x}$
$C_A(\tau)$	$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \tau}$
$x_A(\tau)$	В ходе реакции концентрация исходного вещества А уменьшается. $x_A = 1 - e^{-k_1 \tau}$
$C_R(\tau)$	$C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A0} [e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}]$ Концентрация R сначала увеличивается (при $\tau < \tau_{\max}$), потом снижается, т.к. R начинает, в основном, расходоваться на образование P.
$\tau_{R\max}$	$\tau_{R\max} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2}$
$C_P(\tau)$	$C_P = C_{A0} \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 \tau} - k_1 e^{-k_2 \tau}}{k_2 - k_1} \right]$ Концентрация P сначала увеличивается медленно из-за малого содержания R, потом быстрее, и в конце реакции остается один конечный продукт P (см. рис.19).

Характеристики, показатели и условия процесса	Уравнения, комментарии, выводы
Т	При увеличении Т увеличиваются k_1 и k_2. Процесс идет интенсивнее. За меньшее τ будет достигнуто $\tau_{\max}$, т.е. максимальный выход промежуточного продукта (см рис.19). От отношения k_1/k_2 зависит дифференциальная селективность S'_R $S'_R = f(r_R/r_P)$ $r_R/r_P = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_R} - 1$ Если энергия активации $E_1 > E_2$, то при повышении температуры от T_1 до T_2 максимальный выход R ($C_R^{\max}$) увеличится. Селективность по R также увеличится (k_1 увеличивается в большей степени, чем k_2) (см рис.20). Увеличение температуры целесообразно. Если $E_2 > E_1$, то при повышении температуры от T_1 до T_2 максимальный выход R ($C_R^{\max}$) и селективность по R уменьшатся. Увеличение температуры нецелесообразно.
Максимальный выход R ($C_R^{\max}$) достигается при определенном значении $\tau=\tau_{\max}$ (длина реактора в режиме ИВ или время процесса в режиме ИС-п). При уменьшении τ увеличивается селективность по R, но при этом уменьшается x_A. Если целевым продуктом является P, то целесообразно добиваться как можно большей степени превращения x_A.	

Расчетные уравнения и комментарии для режима ИС-н

Тип реакции	Уравнения, комментарии
$A \xrightarrow{k} R$ $n=1$	$\tau = \frac{C_{A0} - C}{kC} = \frac{x_A}{k(1 - x_A)}$ $C = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau}; \quad x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$ Для конкретного реактора ИС-н $\tau = V_p/V_0$ - фиксированная величина. На входе в реактор происходит почти мгновенный скачок концентрации от C_0 до C и далее $C = \text{const}$ (см. рис.21). Величина скачка будет зависеть от V_p и нагрузки V_0.
$n \neq 1$	$\tau = C_{A0} \frac{x_A}{kC^n} = \frac{1}{kC^{n-1}} \frac{x_A}{(1 - x_A)^n}$ Характер влияния T, C_0, n на $C(\tau)$ аналогичен режиму ИВ (см. рис.10, 13, 14).
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ $n_1 = n_2 = 1$	$x_A = \frac{k_1 \tau}{1 + (k_1 + k_2) \tau}$ Предельное значение x_A при $\tau \rightarrow \infty$: $x_A = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = x_P \quad (\text{см рис. 15}).$ $\tau = \frac{x_A}{k_1 - (k_1 + k_2)x_A}$ Влияние T на $x_A(\tau)$ см режим ИВ (см. рис.16).

Тип реакции	Уравнения, комментарии
 k_1 → R-целевой k_2 → P-побочный $n_1=n_2=1$	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{(k_1 + k_2)C_A} = \frac{x_A}{(k_1 + k_2)(1 - x_A)}$ $x_A = \frac{(k_1 + k_2)\tau}{1 + (k_1 + k_2)\tau} \quad C_A = \frac{C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$ $C_R = \frac{k_1\tau \cdot C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau} \quad C_P = \frac{k_2\tau \cdot C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$ Качественный характер зависимостей $C(\tau)$, $x_A(\tau)$, $S(\tau)$, влияние на них Т см режим ИВ (см. рис.17,18).
$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} P$ $n_1=n_2=1$	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} = \frac{x_A}{k_1(1 - x_A)}$ $x_A = \frac{k_1\tau}{1 + k_1\tau} \quad C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1\tau}$ $C_R = \frac{k_1\tau \cdot C_{A0}}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$ $C_P = \frac{k_1 k_2 \tau^2 \cdot C_{A0}}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$ $\tau_{R\max} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$ Качественный характер зависимостей $C(\tau)$, $x_A(\tau)$, $S(\tau)$, влияние на них Т см режим ИВ (см. рис.19,20).

Формулы для расчета некоторых характеристик гетерогенного процесса "сжимающееся ядро"

$$A_z + B_{me} = R_z + S_{me} \text{ (реакция первого порядка по веществу A)}$$

<i>Характеристика</i>	<i>Кинетический режим</i>	<i>Внутри-Диффузионный режим</i>	<i>Внешне-диффузионный режим</i>
ω	$k \cdot C_0 \left(\frac{r_{я}}{R_0} \right)^2$	$\frac{r_{я} \cdot D}{R_0 \cdot (R_0 - r_{я})} C_0$	$\beta_3 \cdot C_0$
t_{κ}	$\frac{R_0 \cdot n_0}{k C_0}$	$\frac{R_0^2 \cdot n_0}{6 \cdot D \cdot C_0}$	$\frac{R_0 \cdot n_0}{3 \beta_3 \cdot C_0}$
$t(x_B)$	$t_{\kappa} [1 - (1 - x_B)^{1/3}]$	$t_{\kappa} [1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)]$	$t_{\kappa} \cdot x_B$
$t(R)$	$t_{\kappa} \left(1 - \frac{r_{я}}{R_0} \right)$	$t_{\kappa} \left[1 - 3 \left(\frac{r_{я}}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_{я}}{R_0} \right)^3 \right]$	$t_{\kappa} \left[1 - \left(\frac{r_{я}}{R_0} \right)^3 \right]$

C_0 - концентрация газообразного реагента А в потоке;

ω – скорость процесса, отнесенная к единице наружной поверхности;

Остальные условные обозначения см в начале пособия.

Учебное текстовое электронное издание

**Смирнов Андрей Николаевич
Крылова Светлана Александровна
Сысоев Виктор Иванович**

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАКТОРАХ

Учебное пособие

1,44 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2017 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра физической химии и химической технологии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru