

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская,  
Н. Г. Дигуров, Р. А. Козловский**

**ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И РАСЧЕТ  
АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ТОПЛИВА И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Москва

2015

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

**Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская,  
Н. Г. Дигуров, Р. А. Козловский**

**ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И РАСЧЕТ  
АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ТОПЛИВА И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Под ред. Т. В. Бухаркиной

*Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области  
химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для  
студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению  
«Химическая технология»*

Москва

2015

УДК 662.7:662.66(075.8)

ББК 35.51-5

Б31

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива имени А. Н. Башкирова» Московского государственного университета тонких технологий

имени М. В. Ломоносова

*Б. В. Пешнев*

Доктор технических наук, профессор кафедры «Информатики и компьютерного проектирования» Российского химико-технологического университета

им. Д. И. Менделеева

*Т. Н. Гартман*

**Бухаркина Т. В.**

Б31 Основы проектирования и расчет аппаратов химической технологии топлива и углеродных материалов: учеб. пособие / Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Р. А. Козловский; под ред. Т. В. Бухаркиной. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 136 с.  
ISBN 978-5-7237-1028-3

Изложены методологические основы проектирования аппаратов технологии топлива и углеродных материалов. Приведены методики расчета материальных и тепловых балансов. Показаны методы расчета основных процессов с использованием математических моделей.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению химическая технология по специальности химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов; также будет полезно преподавателям и аспирантам вузов и научным работникам, занимающимся расчетом и проектированием в химической и других отраслях промышленности.

УДК 662.7:662.66(075.8)

ББК 35.51-5

Учебное издание

БУХАРКИНА Татьяна Владимировна

ВЕРЖИЧИНСКАЯ Светлана Владимировна

ДИГУРОВ Николай Гаппоевич

КОЗЛОВСКИЙ Роман Анатольевич

**ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И РАСЧЕТ АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ ТОПЛИВА И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Редактор Р. Г. Чиркова

Подписано в печать 20.10.14 г. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 7,91. Уч. изд. л. 8,44. Тираж 150 экз. Заказ 37

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

ISBN 978-5-7237-1028-3

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	9
1. Основы проектирования.....	10
1.1. Предпроектная разработка.....	14
1.2. Проектирование.....	15
1.3. Работа монтажно-технологического отдела.....	17
1.4. Понятие о системе автоматизированного проектирования.....	19
2. Методика расчета материальных балансов.....	21
2.1. Стехиометрические соотношения.....	21
2.2. Материальный баланс простых реакций.....	28
2.2.1. Материальный баланс для систем с постоянным объемом.....	29
2.2.2. Материальный баланс для систем с изменяющимся объемом.....	30
2.3. Материальный баланс сложных реакций.....	35
3. Интегральный тепловой баланс химического реактора.....	41
4. Определение основных размеров аппарата.....	49
4.1. Реакторы периодического действия.....	50
4.2. Реакторы непрерывного действия.....	52
4.2.1. Объем аппарата.....	53
4.2.2. Сечение аппарата.....	54
4.2.3. Высота аппарата.....	56
5. Расчет аппаратов по математическим моделям.....	58
5.1. Уравнения нестационарного массо- и теплопереноса с источниками....	58
5.2. Реактор периодического действия.....	65
5.2.1. Адиабатический режим.....	68
5.2.2. Методика расчета аппарата периодического действия.....	69
5.3. Реактор идеального смешения.....	75
5.3.1. Материальный баланс реактора идеального смешения.....	75
5.3.2. Тепловой баланс реактора идеального смешения.....	76
5.3.3. Методика расчета реактора по модели идеального смешения.....	81
5.4. Реактор идеального вытеснения.....	82
5.4.1. Материальный баланс реактора идеального вытеснения.....	83
5.4.2. Тепловой баланс реактора идеального вытеснения.....	88
5.4.3. Методика расчета реактора по модели идеального вытеснения....	99

5.5. Оценка модели реактора по распределению времен пребывания .....	100
5.6. Однопараметрическая диффузионная модель .....	103
5.6.1. Материальный баланс реактора .....	103
5.6.2. Тепловой баланс реактора.....	106
5.6.3. Методика расчета реакторов по диффузионной модели .....	110
5.7. Ячеечная модель.....	111
5.7.1. Материальный баланс реактора .....	112
5.7.2. Тепловой баланс реактора.....	113
5.7.3. Методика расчета реакторов по ячейной модели .....	113
5.8. Реакторы контактно-каталитических процессов .....	118
5.8.1. Двухпараметрическая квазигомогенная модель стационарного слоя.....	118
5.8.2. Двухфазная модель аппарата с псевдооживленным слоем .....	123
5.9. Математическая модель камеры коксования .....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	133
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	134
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	135

# СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

## Основные обозначения

- A, B, C, D, E, F, G, P, R, T, Y, Z – вещества участвующие и образующиеся в реакции;
- Ar – критерий Архимеда;
- B – целевой продукт;
- c – концентрация, кмоль/м<sup>3</sup> (моль/м<sup>3</sup>);
- c\* – безразмерная концентрация трассера;
- $\tilde{c}$  – концентрация при движении вещества в псевдоожиженном слое, кмоль/м<sup>3</sup> (моль/м<sup>3</sup>);
- c<sub>ап</sub> – доля массы аппарата, кг<sub>ап</sub>/м<sup>3</sup>;
- C<sub>P</sub> – мольная теплоемкость, кДж/(моль·°C);
- C<sub>P</sub><sup>m</sup> – массовая теплоемкость, кДж/(кг·°C);
- d (D) – диаметр, м;
- D – коэффициент диффузии вещества, м<sup>2</sup>/с;
- e – число реакций, в которых участвует вещество A, шт;
- E – энергия активации, кДж/моль;
- f – количество ячеек в реакторе с обратным перемешиванием или число операций в цикле или число реакций, в которых участвует вещество B, шт;
- F – мольный поток веществ, кмоль/с (моль/с);
- g – удельная производительность установки, т/(год·м<sup>3</sup>);
- G – производительность (мощность) установки, т/год, или массовый поток реакционной смеси, кг/ч (кг/с);
- h – удельная мольная энтальпия вещества, кДж/моль;
- ΔH – мольный тепловой эффект, кДж/моль;
- ΔH<sup>m</sup> – массовый тепловой эффект, кДж/кг;
- k<sub>i</sub> – константа скорости реакции i-ой стадии процесса;
- l – текущая длина / высота реактора, м;
- L – рабочая длина / высота аппарата без насадки, м;

- $L'$  – суммарная высота встроенных теплообменников, газораспределительных устройств и др., м;
- $L^*$  – рабочая высота аппарата с насадкой, м;
- $m$  – общее число веществ-участников на  $i$ -ой стадии реакции или число веществ на выходе из реактора, шт, или масса, кг (г, т);
- $M$  – молекулярная масса, кмоль/кг;
- $n$  – число параллельно работающих аппаратов или число входящих в реактор веществ, шт;
- $N$  – количество молей вещества, кмоль (моль);
- $p$  – общее число стадий процесса, шт;
- $P$  – давление, МПа;
- $Pe_L$  – критерий Пекле;
- $q^m$  – массовая удельная теплота фазового перехода, кДж/кг;
- $Q_i$  – составляющие теплового баланса, кДж/ч (кДж/с);
- $Q_{\text{топ.}}^H$  – низшая теплота сгорания топлива, кДж/ч (кДж/с);
- $r_i$  – инвариантная скорость  $i$ -ой стадии процесса;
- $R$  – радиус, м;
- $Re$  – критерий Рейнольдса;
- $S_T$  – поверхность теплопередачи, м<sup>2</sup>;
- $S$  – сечение аппарата, м<sup>2</sup>
- $t (T)$  – температура, °С (К);
- $\Delta t (\Delta T)$  – разность температур, °С (К);
- $u$  – объемная скорость потока, 1/ч (1/с);
- $u_0$  – условная объемная скорость потока, 1/ч (1/с);
- $V$  – объем, м<sup>3</sup> (л);
- $w$  – линейная скорость потока, м/с;
- $w^\Phi$  – фиктивная линейная скорость, м/(с·м<sup>2</sup>);
- $W$  – объемный поток, м<sup>3</sup>/с;
- $X_A$  – степень превращения основного реагента;
- $x_j^A$  – химический выход вещества  $j$ ;
- $y$  – мольная доля вещества в смеси, моль/моль смеси;

- $z$  – безразмерная величина относительной длины;  
 $Z$  – потери на выходе из реактора;  
 $Z_{j,0}$  – коэффициент сжимаемости  $j$ -го компонента потока на входе в реактор;  
 $K_{\Gamma}$  – объемный коэффициент массообмена;  
 $K_T$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·град);  
 $K$  – кокс;  
 $\Pi$  – общий периметр реактора, м, или пластический слой;  
 $\text{ПК}$  – полукокс;  
 $\text{Ш}$  – влажная шихта;  
 $\text{Ш}^*$  – сухая шихта;  
 $\Phi_j^A$  – мольная интегральная селективность реакции по веществу  $j$ ;  
 $\Phi_{j,m}^A$  – массовая интегральная селективность реакции по веществу  $j$ ;  
 $\alpha$  – коэффициент избытка воздуха в топке печи или коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·град);  
 $\beta_j$  – коэффициент избытка реагента, т.е. отношение концентраций или потоков вещества  $j$  на входе в реактор или на выходе из него к концентрации или потоку вещества  $A$  на входе в реактор;  
 $\delta_i$  – толщина теплоизоляции, м;  
 $\Delta$  – оператор Лапласа;  
 $\varepsilon$  – коэффициент изменения объема;  
 $\varepsilon_{\text{пс}}$  – порозность слоя;  
 $\eta$  – химическая переменная, кмоль  $j$ ;  
 $\theta$  – безразмерное время;  
 $\Theta_0$  – приведенная температура вещества  $j$ ;  
 $\lambda_i$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м<sup>2</sup>;  
 $\mu$  – вязкость, спз;  
 $\nu$  – стехиометрический коэффициент вещества в реакции;  
 $\xi$  – химическая переменная, кмоль $j$ /м<sup>3</sup>;  
 $\pi_0$  – приведенное давление вещества  $j$ ;  
 $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

- $\sigma^2$  – безразмерная дисперсия распределения времен пребывания элементов потока;  
 $\tau$  – астрономическое время протекания процесса, ч (с);  
 $\tau_0$  – условное время контакта, ч (с);  
 $\bar{\tau}$  – среднее время пребывания, ч (с);  
 $\tau_k$  – время контакта реагентов в аппарате, ч (с);  
 $\varphi$  – коэффициент заполнения аппарата;  
 $\varphi_j^A$  – дифференциальная селективность реакции по веществу  $j$ ;  
 $\nabla$  – оператор Гамильтона.

### Индексы

- |      |   |          |                               |
|------|---|----------|-------------------------------|
| *    | – ячейка;                                 | кат      | – катализатор;                |
| 0    | – параметр на входе в реактор;            | кр       | – критическая;                |
| D    | – диффузионная составляющая;              | м        | – меньшая;                    |
| i    | – номер стадии процесса, аппарата, пробы; | н        | – сплошная;                   |
| j,0  | – реагенты;                               | нз       | – непроизводительные затраты; |
| j    | – продукты;                               | осн      | – основной;                   |
| K    | – конвективная составляющая;              | п        | – полный;                     |
| n    | – нормальная составляющая;                | с        | – стандартный;                |
| R    | – радиальная составляющая;                | ср       | – средняя;                    |
| t    | – тангенциальная составляющая;            | ст       | – стационарный;               |
| ап   | – аппарат;                                | T        | – теплоноситель               |
| б    | – бóльшая;                                | тр       | – трубка;                     |
| в    | – витания;                                | топл     | – топливо;                    |
| возд | – воздух;                                 | у        | – унос;                       |
| г    | – газ;                                    | ф        | – фиктивный;                  |
| д    | – дискретная;                             | ц        | – цикл;                       |
| дым  | – дымовые газы;                           | ч        | – частица;                    |
| и    | – истинная;                               | $\Sigma$ | – суммарный.                  |
| к    | – конечный;                               |          |                               |

## **ВВЕДЕНИЕ**

Образование современного специалиста химика-технолога любой квалификации в области технологии топлива и углеродных материалов должно базироваться на знании физических основ процессов массо- и теплообмена; математического моделирования и расчёта аппаратов технологии топлива и углеродных материалов; на понятии о проектировании предприятий топливперерабатывающих и производств углеродных материалов. В пособии затронуты в том или ином объёме все эти вопросы. Для более глубокого их изучения рекомендуется обращаться к специальной литературе, включая справочную.

Общей методической основой учебного пособия является математическое моделирование и системный подход. Количественное описание технологических процессов нашло свое отражение в главах пособия, посвященных проектированию и расчету оборудования (массо- и теплообменные аппараты, печи, реакторы и пр.) технологии топлива и углеродных материалов.

Для лучшего понимания методик расчета тех или иных реакторов и схем в пособии рассмотрены соответствующие примеры.

# 1. ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Проектирование – это процесс создания проекта. Проект – сумма графических и текстовых материалов, которые позволяют выполнять строительство, монтаж оборудования и в итоге пуск предприятия.

Предприятие вначале создается на бумаге, а затем на базе проектно-сметной документации (ПСД) реально строится.

Различают несколько видов строительства:

- новое строительство;
- реконструкция;
- расширение и техническое перевооружение действующего предприятия.

Новым строительством называется сооружение нового завода или последующих его очередей. Расширение также относится к новому строительству. Целью расширения является увеличение мощности действующего предприятия с одновременным улучшением технико-экономических показателей.

Реконструкция состоит в полном или частичном переоборудовании производств на базе новой техники и технологии, но без строительства новых или расширения действующих цехов основного производственного назначения. Техническое перевооружение – это фактически реконструкция, выполняемая в более узких границах.

Процесс проектирования и строительства осуществляется проектными, субподрядными и строительно-монтажными организациями по поручению заказчика.

Заказчиком проектно-сметной документации является организация, которой предоставлено право капиталовложений в создание новых предприятий на земельном участке, отведенном ей по государственному акту, а также право капиталовложений в реконструкцию действующих предприятий.

Генеральный проектировщик – это обычно головной проектный институт отрасли, имеющий лицензию на право проведения определённых проектных работ, например, ВНИПИнефти – Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт нефти, ГИПРОКОКС, ГИПРОМЕЗ, ГИПРОАлюминий...

Субподрядные организации – это проектные организации, специализирующиеся на решении отдельных узких вопросов проектирования (сигнализация, вентиляция, КИПиА и т.д.).

Строительно-монтажные организации (СМО) выполняют строительство и монтаж оборудования. Могут быть привлечены и специальные организации, участвующие в пуске и наладке (например, коксохимстанция).

Цель проектирования – создание технологии получения целевого продукта, максимально эффективной по своим технико-экономическим показателям, при условии соблюдения требований санитарии, техники безопасности и экологии.

Порядок проектирования определен в строительных нормах и правилах (СНиП). Для большей согласованности при выпуске ПСД проектными организациями, например, в нефтеперерабатывающей отрасли все действующие нормы представляются в виде «Системы нормативной документации для проектирования», разрабатываемой ежегодно. Применение этой системы позволяет унифицировать выпускаемую ПСД, сократить её количество и улучшить качество при одновременном повышении производительности труда проектировщиков.

Этапы работ по созданию технологии следующие:

- 1) выполнение научно-исследовательских работ (НИР и НИОКР);
- 2) предпроектная разработка;
- 3) выполнение проекта;
- 4) строительство, монтаж оборудования, пуск предприятия.

Отраслевые научно-исследовательские институты (НИИ) выполняют комплекс работ, позволяющих выбрать способ получения целевого продукта, определить последовательность операций, тип аппаратов, режимы их работы. Результаты работы НИИ – основа для выполнения последующих предпроектных и проектных разработок. На базе отчета по НИР составляется технологический регламент производства (ТР). Обычно ТР составляют НИИ, которые хорошо знакомы с требованиями, предъявляемыми при проектировании и последующей эксплуатации цеха, отделения или установки. Для унификации регламентов имеются эталонные ТР по отраслям.

Технологический регламент содержит следующие сведения:

литературные данные о всех промышленных способах получения целевого продукта, используемых аппаратах и полученных результатах;

характеристика исходного сырья, вспомогательных материалов и продуктов;

физико-химические константы и свойства исходных, промежуточных и конечных веществ ( $\rho$ ,  $\mu$ ,  $C_p$ ,  $\lambda$  и др.);

физико-химические основы процесса (стехиометрия, термодинамика, кинетика, массо- и теплопередача);

принципиальная химико-технологическая схема процесса, приводимая в графическом виде с достаточно подробным ее описанием;

рабочие параметры процесса (температура, давление, степень превращения, селективность и др.);

материальный баланс по стадиям и в целом для проектируемого объекта, представляемый в виде таблиц;

тепловой баланс по стадиям;

методика расчета аппаратов, включая их математическое моделирование;

выбор гостированных аппаратов и выдача рекомендаций по конструированию нестандартной аппаратуры;

аналитический контроль производства;

побочные продукты и их утилизация;

системы КИПиА;

очистка сточных вод и газовых выбросов;

ТБ и санитария;

экология;

технико-экономический анализ.

Технологический регламент передается генпроектировщику, где анализируется специалистами этой организации на полноту и качество исполнения. При необходимости возможна доработка некоторых разделов ТР соответствующим НИИ.

Генпроектировщик совместно с заказчиком выполняет предпроектную разработку с выдачей соответствующей документации. Затем генпроектировщик выполняет проектную работу и разрабатывает проектно-сметную документацию. При необходимости он привлекает к работе субподрядные организации.

ПСД попадает в строительно-монтажные организации, которые на её основе строят корпуса предприятия, монтируют оборудование и т.д.

Рассмотрим подробнее работу НИИ. Выполнение НИР – это разработка всех технологических операций получения целевого продукта.

Один из современных подходов в создании нового технологического процесса состоит в следующем: прежде всего, используя литературные данные и результаты предварительных опытов, проводят технико-экономическое сравнение различных способов получения целевого продукта и выбирают лучший. Затем выполняют комплекс работ по изучению стехиометрических, термодинамических, кинетических закономерностей. После соответствующей количественной обработки результатов создают модель химического процесса (микроуровень описания). Это позволяет выбрать перечень операций и типы аппаратов. Затем на модельных установках изучают гидродинамические закономерности, массо- и теплоперенос. После этого разрабатывают математическую модель процесса (макроуровень описания). Находят оптимальные условия и проводят их опытную проверку.

Для соответствия расчётных и опытных данных осуществляют коррекцию математической модели и затем проверку процесса на опытно-промышленной установке.

При таком подходе вся информация о процессе, полученная на установках различного масштаба, накапливается и служит надёжной основой для создания разрабатываемой схемы производства. Существование математической модели процесса позволяет проанализировать различные варианты его осуществления, разработать систему управления, например, АСУТП – автоматизированную систему управления технологическим процессом.

Таким образом, создается база для системы автоматизированного проектирования (САПР). Достоинствами такого подхода в проектировании являются надёжность и лёгкость в управлении и оптимизации процессов. К недостаткам его следует отнести потребность в инженерах очень высокой квалификации, длительность расчетов и их высокую стоимость.

При традиционном подходе к выполнению НИР в лаборатории находят некоторые рабочие условия и осуществляют процесс в маленьких аппаратах. Затем его реализуют на укрупненных установках (пилотных, опытных). Полу-

ченные данные используют для проектирования опытно-промышленных (промышленных) установок.

К достоинствам этого способа проектирования можно отнести достаточную быстроту исследований и расчетов, а также минимум затрат на подготовительный этап строительства. Однако отсутствие количественного описания и ненадежность данных при проектировании промышленных установок являются существенными недостатками такого подхода.

### **1.1. ПРЕДПРОЕКТНАЯ РАЗРАБОТКА**

Предварительно разрабатывается технико-экономическое обоснование проекта (ТЭО). Оно выполняется, как правило, генпроектировщиком по поручению заказчика. Уже на этой стадии назначается главный инженер проекта (ГИП), который выдает задания различным отделам проектного института на разработку различных частей ТЭО.

Технико-экономическое обоснование включает:

- 1) обоснование потребности в данном продукте, мощности производства и экономической целесообразности;
- 2) определение областей применения продукции;
- 3) характеристику качества продукции (ГОСТ, технические условия, сертификат качества);
- 4) выбор места строительства (зависит от многих факторов: земля, вода, энергия, кадры, дороги, социальная сфера и др.);
- 5) указание источников обеспечения производства сырьём и основными материалами, энергией;
- 6) генеральный план и транспортные коммуникации будущего предприятия;
- 7) изложение основных технологических решений, техники безопасности и экологии.

После ТЭО генпроектировщик вновь по поручению заказчика составляет задание на проектирование.

В задание входят:

- 1) документы о месте строительства;
- 2) характеристика качества продукции;
- 3) мощность производства;

- 4) источники сырья, воды, энергии;
- 5) сроки строительства по очередям;
- 6) согласование принятых решений с надзорными организациями (сан-эпидемстанцией, пожарнадзором, природоохраной и др.).

Предпроектная разработка заканчивается выдачей исходных данных на проектирование:

- 1) технологический регламент (ТР);
- 2) ТЭО;
- 3) задание на проектирование;
- 4) отчет об изыскательских работах на площадке строительства;
- 5) данные о состоянии атмосферы, водоемов и почв в районе площадки строительства.

## **1.2. ПРОЕКТИРОВАНИЕ**

Проектирование новых технологически несложных объектов, когда используют типовые и повторно применяемые проекты, а также реконструкцию, осуществляют в одну стадию. Проектирование крупных и сложных объектов проводят в две стадии, когда разрабатываются:

- 1) «проект со сводным сметным расчётом стоимости»;
- 2) «рабочая документация со сметами».

Проект со сводным сметным расчётом стоимости состоит из отдельных разделов.

Первый раздел – это общая пояснительная записка, включающая введение, технико-экономическую часть, генеральный план и транспорт, экологическую часть.

Введение разрабатывается непосредственно главным инженером проекта. В него входят краткое изложение основных решений, исходные данные на проектирование, правила, инструкции, ГОСТы.

Технико-экономическая часть проектируется инженерами-экономистами на основании исходных данных на проектирование, исходных норм и стоимостных показателей. Проводится анализ эффективности капитальных вложений, эксплуатационных затрат, технико-экономических показателей проекта.

Генеральный план строительства и транспортных коммуникаций выполняется специалистами в области планирования предприятий и транспорта. Экологическая часть выполняется инженерами-экологами.

Второй раздел – решения по технологии производства, включающие следующие части:

- 1) монтажно-технологическую;
- 2) автоматизацию и контроль производства;
- 3) электроснабжение;
- 4) теплоснабжение;
- 5) связь и сигнализацию;
- 6) организацию строительства;
- 7) организацию труда и управление производством.

Монтажно-технологическая часть разрабатывается специалистами монтажно-технологического отдела (МТО) – инженерами-технологами и механиками. Это – основа проекта, и на её базе выполняются все остальные разделы проекта.

Монтажно-технологическая часть включает сведения о потребности в сырье, реагентах, топливе и энергоресурсах; характеристику товарной продукции; обоснование решений по технологии производства; материальные и топливно-энергетические балансы; обоснование выбора оборудования; разработку вопросов техники безопасности и экологии; организацию ремонтных работ; обоснование численности производственного персонала.

Приложения:

заказные спецификации на серийное оборудование длительного цикла изготовления; ведомости на остальное серийно изготавливаемое оборудование; исходные требования на разработку нестандартного оборудования, согласованные с разработчиками этого оборудования.

Чертежи:

- принципиальная химико-технологическая схема (ХТС);
- схема компоновки зданий, сооружений, оборудования;
- план-схема межцеховых технологических коммуникаций;
- схема механизации ремонтных работ.

Части 2 ÷ 7 выполняются соответствующими специалистами на основании заданий, выданных инженером-технологом и механиком.

Третий раздел – основные строительные решения, такие как:

- 1) архитектурно-строительная часть;
- 2) водоснабжение и канализация;
- 3) отопление и вентиляция;
- 4) гражданская оборона;
- 5) санитарная зона и объекты перспективной застройки.

Эти части третьего раздела выполняются соответствующими специалистами, часто из субподрядных организаций.

Четвертый раздел – жилищно-гражданское строительство; пятый – сметная документация; шестой – паспорт проекта.

Проектировщик несет ответственность за все ошибки, обнаруженные в проекте. Возникшие замечания строительно-монтажной организации рассматриваются генпроектировщиком и после согласования с заказчиком в проект вносятся изменения.

Вся деятельность представителей генпроектировщика на строящемся объекте отражается в журнале авторского надзора. Авторский надзор имеет распорядительные права до подписания акта приемки объекта.

### **1.3. РАБОТА МОНТАЖНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОТДЕЛА**

Разработка рациональной технологической схемы производства с подбором соответствующих аппаратов, работающих в оптимальном режиме, является наиболее важным этапом проектирования. Проектирование выбранных вариантов химико-технологической схемы осуществляется на базе ТР.

Используя рекомендации ТР, технолог-проектировщик определяет перечень технологических операций и их последовательность. Эту последовательность он изображает в виде принципиальной технологической схемы. Рекомендуется выполнить несколько вариантов химико-технологической схемы и представить их на обсуждение на техническом совете проектного института. На него приглашаются специалисты из НИИ, вузов, промышленности и других проектных организаций. Утвержденный наилучший вариант используется для дальнейшей работы. Схема этого варианта выполняется в соответствии с требованиями нормативной документации.

Проектируемая химико-технологическая схема должна гарантировать бесперебойность, безопасность и надежность в эксплуатации.

Каждый аппарат ХТС должен иметь свой номер и часто индекс. Например, в нефтепереработке общепринятыми считаются следующие буквенные индексы: Р – реактор, К – колонна ректификации или абсорбции, П – печь, Х – холодильник, ХК – холодильник-конденсатор, Т – теплообменник, Е – емкость, С – сепаратор, Н – насос, Ф – фильтр и др.

Необходимым приложением к ХТС являются перечни (экспликации) аппаратов, оборудования, трубопроводов. В них содержатся сведения об основных технических характеристиках аппаратов, номера ГОСТов и ТУ, а для нестандартного оборудования – основные размеры и номера чертежей, по которым оно должно быть изготовлено.

Затем технолог-проектировщик приступает к расчётам. Сначала выполняется материальный баланс, потом – тепловой. После составления материального и теплового балансов расчётом определяет основные размеры аппаратов и по каталогам и нормам выбирает стандартное оборудование. При необходимости технолог-проектировщик совместно с механиком-проектировщиком готовят задание конструктору на разработку нестандартного оборудования.

Технолог определяет категорию производств по взрывной и пожарной безопасности в соответствии со СНиП.

Задание на монтаж оборудования технолог выдает специалистам по монтажному проектированию – механикам. Оно выдается в виде специально выполненной технологической схемы, на которой указано повысотное расположение оборудования или рекомендуемые отметки для размещения отдельных аппаратов. В задании указываются характеристики трубопроводов и других транспортных средств, все запорные устройства (вентили, краны, задвижки), первичные контрольно-измерительные приборы (клапаны, диафрагмы, счетчики и др.).

На основании задания механики разрабатывают компоновку оборудования и монтажные чертежи. Компоновка – это размещение оборудования на территории отделения (цеха).

В задачу монтажников входит поиск наиболее удачного определения размеров площади для его размещения.

Для нахождения наиболее удачного варианта компоновки оборудования удобно использовать макетный метод проектирования. Макеты выполняются из различных материалов – пластмассы, дерева, резины, папье-маше и др. Исполь-

зуются масштаб 1 : 100 или 1 : 50. Применяют специальные монтажные столы, на которых размещают макеты оборудования.

Приступая к компоновке, проектировщик-механик выделяет то оборудование, которое по эксплуатационным характеристикам устанавливается в отапливаемых зданиях. Затем выделяет оборудование, которое устанавливают под навесами, и, наконец, аппараты, которые размещают на открытых площадках, постаменты и этажерки. Оборудование чаще всего группируют в блоки, которые разделяют по функциональному назначению, по высотным габаритам и другим признакам. Компоновка установки или цеха должна исключать застойные зоны, обеспечивая условия для естественной аэрации.

Монтажное проектирование протекает параллельно с проектированием зданий и сооружений при взаимном согласовании.

Разработчиками строительных заданий являются технологи и механики, а выполняются они проектировщиками-строителями.

Согласование этой части проекта ведется не только с технологами и механиками, но и со специалистами других подразделений: отопления, вентиляции, водоснабжения, канализации, КИП, сигнализации и связи и др.

#### **1.4. ПОНЯТИЕ О СИСТЕМЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ**

Повышение качества проектов при их увеличивающейся сложности и сокращении сроков выполнения возможно только при использовании новых, современных подходов. Одним из них является применение ЭВМ на всех стадиях проектирования. Это требует от проектировщика знания математического аппарата, применяемого в исследованиях и расчётах, программных и технических средств САПР, а также умения пользоваться ими в качестве рабочего инструмента. Автоматизированное проектирование осуществляется в режиме диалога человека с ЭВМ.

К средствам автоматизации проектирования можно отнести:

математическое обеспечение – совокупность математических методов, математических моделей и алгоритмов их решения;

техническое обеспечение – совокупность взаимосвязанных технических средств, таких как ЭВМ, чертежные автоматы, координаторы и др.;

программное обеспечение – совокупность машинных программ, представленных в заданной форме; та часть машинных программ, которая необходима для выполнения какой-либо проектной процедуры, называется пакетом прикладных программ;

информационное обеспечение – нормативно-справочные документы, (ГОСТ, ТУ, СНиП), банк физико-химических свойств веществ, термодинамических и кинетических характеристик процессов, каталоги оборудования и др.;

методическое обеспечение – инструкции по работе с САПР;

Организационное обеспечение – совокупность документов устанавливающих состав проектной организации, её подразделений и смежников, связь между ними, их функции.

Развитие САПР осуществляется благодаря постоянному совершенствованию программного обеспечения, быстродействию (рабочей скорости), качеству выводимых материалов, эргономике (изучает человека и его деятельность в условиях современного производства), коэффициенту затрат (отношение цены к производительности). Такая тенденция сохраняется и в настоящее время.

С помощью САПР возможно выполнение расчетов при проектировании, оформление и выпуск чертежей, геометрическое моделирование, решение проблем, связанных с составлением спецификаций, технологических карт, а также изготовление сопроводительной документации к проектам.

САПР специализируется по отраслям: например, существуют различные системы в химической промышленности, машиностроении, электронике, строительстве и др.

Автоматическое черчение предполагает получение выполненных на бумаге конструкторских чертежей непосредственно на базе данных САПР.

Одна из причин, по которой внедрение САПР особенно оправдано, – возможность создания баз данных, необходимых для последующего изготовления проектируемых изделий. В настоящее время существуют автоматизированные системы, в которых на этапе проектирования создается основная доля информации и документации, необходимой для планирования производственного процесса и управления технологическими операциями изготовления спроектированных изделий.

База данных содержит всю информацию о производстве, сформированную в процессе его проектирования.

Все САПР ориентированы на пользователя, т.е. внутренние процессы, происходящие в САПР, остаются для пользователя в большинстве случаев скрытыми.

Модульный принцип предполагает возможность включения и выключения отдельных процедур без нарушения функционирования САПР. Это позволяет при необходимости заменить одни программные модули другими и вставить новые.

Одним из современных прикладных пакетов, предназначенных для расчетов основного химического и энергетического оборудования, являются ХЕМКАД (CHEMCAD), ХАЙСИС (HYSYS), МАТКАД (MATHCAD). Программа построена по модульному принципу и содержит готовые математические модели основных процессов химической технологии.

Из книги Билла Гейтса «Бизнес со скоростью мысли»:

*«При проектировании самолетов нового поколения Боинг-777 с применением компьютерного моделирования было выявлено свыше 10 тысяч коллизий – «точек столкновений», в которых детали конструкций не вполне соответствовали требованиям сопряжения с другими деталями. Без применения САПР все эти проблемы вскрылись бы только в процессе производства – а так они были устранены уже на ранних этапах. Ближе к запуску в производство предыдущей модели «Боинг-747» компания тратила по 5 миллионов долларов в день на инженерные расчеты, связанные преимущественно с внесением изменений. С новой моделью Боинг-777 благодаря применению систем автоматизированного проектирования этих издержек удалось избежать».*

## **2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ**

### **2.1. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ**

Любое химическое производство, естественно, не ограничивается только стадией, на которой протекает сама химическая реакция. Как правило, исходные вещества должны быть специально подготовлены. Например, угольная шихта перед коксованием должна быть размельчена до требуемого размера

частиц и подсушена; смесь оксида углерода и водорода перед синтезом Фишера – Тропша доведена до требуемого соотношения компонентов; нефтяная фракция перед риформингом очищена от гетероатомов и т.д. То же касается и целевых продуктов реакции: их необходимо выделить из реакционной массы, очистить от побочных веществ, следов катализатора и растворителя, доводя их состав до требований стандарта. Образовавшиеся при этом отходы следует собрать и подвергнуть утилизации. Следовательно, принципиальная схема химического производства может быть представлена следующим образом (рис. 1):

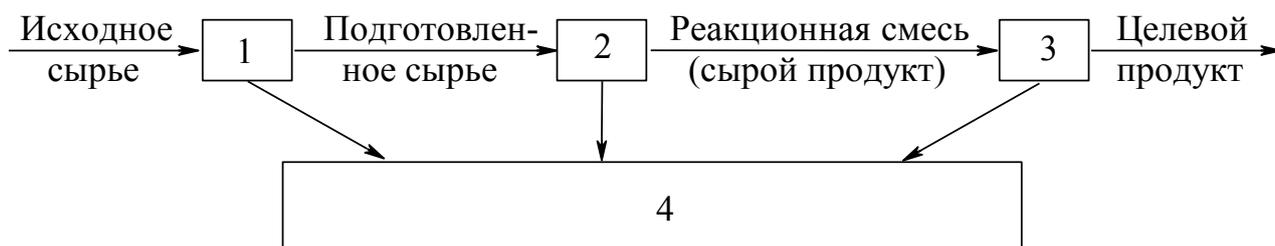


Рис.1. Схема химического производства:

1 – блок подготовки сырья; 2 – реакторный блок; 3 – блок выделения целевого продукта и его очистки; 4 – блок утилизации газов, жидких отходов, твердых веществ

Основная задача проектирования химического производства – расчет реактора, в котором происходит химическое превращение. Это ядро будущего проекта.

Существует два способа формулировки задачи расчета реактора, т.е. основного аппарата второго узла, – проектный расчет (прямая задача) и поверочный расчет (обратная задача).

Формулировка проектного расчета заключается в том, чтобы по заданной производительности (мощности) установки  $G$  т/год, которая представляет собой суммарный поток исходного вещества или целевого продукта (т/год), найти объем реакторного узла. Чаще всего задается производительность по целевому продукту, который мы будем обозначать буквой  $B$ . Тогда для заданной производительности по целевому продукту  $G_B$  требуется найти  $V^{ап}$  – рабочий объем, а затем и  $V_{п}^{ап}$  – полный объем, выраженный в  $m^3$ .

При поверочном расчете, как правило, известен рабочий объем  $V^{ап}$  и требуется определить производительность установки  $G$  или производительность по целевому продукту  $G_B$ .

Схематично обе задачи можно представить так:

– проектный расчет – зная требуемую производительность установки, найти рабочий объём  $G_B$  (т/год)  $\rightarrow V^{ap}$  ( $m^3$ );

– поверочный расчет – имея реактор известного рабочего объёма, установить его производительность по целевому продукту  $V^{ap}$  ( $m^3$ )  $\rightarrow G_B$  (т/год).

Традиционно в расчетах для всех величин на входе в аппарат используется индекс 0. Вещество, для которого приводится показатель, обозначается  $j$ . Номер стадии (аппарата, пробы) –  $i$ .

Для периодических процессов количество вещества обозначается следующим образом:  $N_j$  – количество вещества  $j$  (моль, кмоль);  $m_j$  – масса вещества  $j$  (кг, г, т);  $V$  – рабочий объём реакционной массы, ( $m^3$ , л); время протекания периодического процесса  $\tau$  (ч, мин, с)

Для непрерывных процессов потоки вещества  $j$  обозначаются:  $F_j$  – мольный поток (кмоль/с);  $G_j$  – массовый поток (кг/с);  $W$  – общий объёмный поток всех компонентов реакции ( $m^3/с$ ),

Связь между количеством вещества  $j$ , его массой и концентрацией выражается так:

$$N_j = \frac{m_j}{M_j} = V \cdot c_j, \quad (2.1)$$

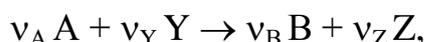
где  $c_j$  – мольная концентрация вещества  $j$  в реакционном объёме  $V$ , кмоль  $j/m^3$ .

Связь между потоками вещества  $j$ :

$$G = W \cdot \rho \text{ и } F_j = \frac{G_j}{M_j} = W \cdot c_j,$$

где  $\rho$  – плотность потока,  $кг/m^3$ ;  $c_j$  – мольная концентрация вещества  $j$  в общем объёмном потоке  $W$ , кмоль  $j/m^3$ ;  $M_j$  – молекулярная масса.

Соотношения между количествами реагентов и продуктов реакции определяются стехиометрией протекающих процессов. Для простой одностадийной реакции:



где  $\nu_j$  – стехиометрический коэффициент  $j$ -го вещества в этой реакции, можно записать стехиометрические соотношения.

Тогда для периодических условий записывают равенство эквивалентов:

$$\eta = \frac{N_A - N_{A,0}}{-v_A} = \frac{N_Y - N_{Y,0}}{-v_Y} = \frac{N_B - N_{B,0}}{v_B} = \frac{N_Z - N_{Z,0}}{v_Z}, \quad (2.2)$$

где  $N_{j,0}$  – начальное количество вещества  $j$  при  $\tau = 0$ ;  $N_j$  – его текущее количество в любой момент времени  $\tau$ ;  $\eta$  – химическая переменная, всегда положительна и инвариантна (имеет размерность количества вещества, моль).

Из соотношения эквивалентов (2.2) следует:

$$N_A = N_{A,0} - v_A \cdot \eta, \quad N_B = N_{B,0} + v_B \cdot \eta, \quad N_j = N_{j,0} + v_j \cdot \eta,$$

где  $v_j$  берется со знаком минус (–) для расходующихся веществ, а плюс (+) для образующихся.

Аналогично для проточных систем  $F_j = F_{j,0} + v_j \cdot \eta$ , где  $\eta = \frac{F_A - F_{A,0}}{-v_A} = \dots$

В данном случае размерность химической переменной совпадает с размерностью потока вещества, моль/с.

Если объем системы в результате реакции не меняется ( $V = \text{const}$ ), то выражение (2.2) можно записать как:

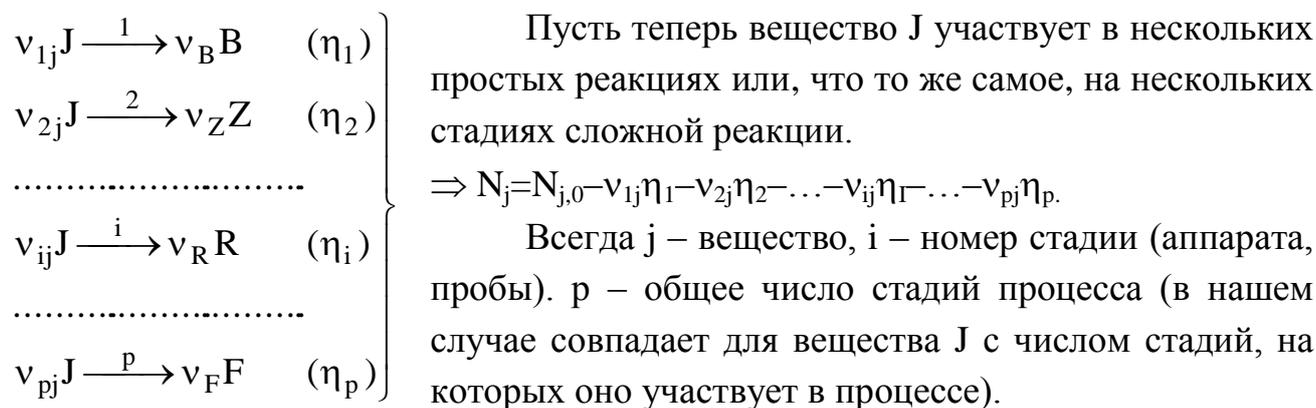
$$\frac{N_A - N_{A,0}}{V \cdot (-v_A)} = \frac{N_Y - N_{Y,0}}{V \cdot (-v_Y)} = \frac{N_B - N_{B,0}}{V \cdot v_B} = \frac{N_Z - N_{Z,0}}{V \cdot v_Z},$$

а, используя выражение (2.1), преобразовать к виду

$$\frac{c_{A,0} - c_A}{v_A} = \dots = \frac{c_Z - c_{Z,0}}{v_Z} = \xi, \quad (2.3)$$

где  $\xi$  – удельная химическая переменная с размерностью концентрации.

Тогда:  $c_A = c_{A,0} - v_A \cdot \xi$ ,  $c_B = c_{B,0} - v_B \cdot \xi$ ,  $c_j = c_{j,0} - v_j \cdot \xi$ , здесь  $v_j$  берутся с соответствующим знаком.



Записывают количество вещества  $J$ , которое в произвольный момент времени обнаруживается в реакционной массе. В данном случае оно расходуется параллельным путем по  $p$  различным направлениям и величина  $N_j$  будет определяться как

$$N_j = N_{j,0} - v_{1j}\eta_1 - v_{2j}\eta_2 - \dots - v_{ij}\eta_i - \dots - v_{pj}\eta_p. \quad (2.4)$$

Здесь и в дальнейшем  $j$  – выбранный компонент реакционной массы,  $i$  – номер стадии, в которой участвует вещество,  $p$  – общее количество стадий процесса (в нашем случае совпадает с количеством стадий, в которых участвует вещество).

В общем случае выражение (2.4) можно записать

$$N_j = N_{j,0} + \sum_{i=1}^p v_{ij}\eta_i, \quad (2.5)$$

где  $v_{ij}$  – стехиометрический коэффициент вещества  $j$  на  $i$ -й стадии, а  $\eta_i$  – химическая переменная  $i$ -й стадии;  $v_{ij}$  берется с плюсом (+), если  $j$  образуется на  $i$ -й стадии, со знаком (–), если  $j$  расходуется на  $i$ -й стадии и  $v_{ij} = 0$ , если  $j$  не участвует на  $i$ -й стадии процесса.

Следует заметить, что число стадий практически всегда меньше числа веществ, обнаруживающихся в реакционной массе. Для определения же состава компонентов реакции необходимо и достаточно знать концентрации такого количества веществ, которое совпадает с числом стадий процесса. Набор таких веществ определяется исследователем из рациональных соображений, и эти вещества называются ключевыми.

Если объем реакционной массы не изменяется в ходе превращения, то выражение (2.5) можно записать:

$$c_j = c_{j,0} + \sum_{i=1}^p v_{ij}\xi_i. \quad (2.6)$$

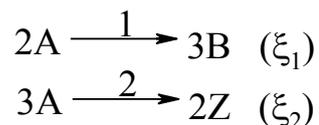
Эти соотношения справедливы для любых последовательно-параллельных реакций.

Далее рассмотрен пример расчета состава реакционной массы.

*Пример 1:*

В периодическом реакторе протекают две параллельные реакции без изменения объема.

Реакции записаны следующим образом:



Начальные условия:  $c_{A,0} = 6$  моль/л,  $c_{B,0} = c_{Z,0} = 0$ . В некоторый момент времени в реакционной массе обнаружены следующие концентрации продуктов В и Z (моль/л):  $c_B = 2$ ,  $c_Z = 1$ . Найти  $c_A$ .

*Решение примера 1:*

Находят удельные химические переменные обеих стадий, используя выражение (2.6):

$$\xi_1 = \frac{c_B - c_{B,0}}{3} = \frac{c_B}{3}; \quad \xi_2 = \frac{c_Z - c_{Z,0}}{2} = \frac{c_Z}{2}.$$

Используя соотношения материального баланса (2.6), находят концентрацию компонента А, если число стадий  $p = 2$ :

$$\begin{aligned} c_A &= c_{A,0} + \sum_{i=1}^2 -v_{iA}\xi_i = c_{A,0} - v_{1A}\xi_1 - v_{2A}\xi_2 = c_{A,0} - \frac{2}{3}c_B - \frac{3}{2}c_Z = 6 - \frac{2}{3} \cdot 2 - \frac{3}{2} \cdot 1 = \\ &= 3,17 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

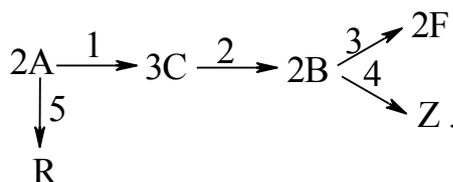
Скорость химической реакции по веществу  $j$  равна сумме скоростей стадий, на которых участвует  $j$ , с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Необходимо отметить, что инвариантная скорость  $r_i$  всегда положительна, а знак стехиометрического коэффициента  $v_{ij}$  положителен для образующегося вещества  $j$  на этой стадии, отрицателен для расходуемого вещества и равен 0, если вещество  $j$  не участвует на  $i$ -й стадии.

Далее рассмотрен пример составления баланса скоростей для последовательно-параллельной реакции, идущей в периодическом реакторе без изменения объема.

*Пример 2:*

Дана схема стадий процесса.



Известны все скорости пяти стадий ( $p = 5$ )  $r_i$ , т.е. в данном случае это  $r_1 \div r_5$ . Объем системы постоянен, т.е.  $V = \text{const}$ . Найти скорости по веществам  $\frac{dc_j}{d\tau}$ .

*Решение примера 2:*

$$1) \frac{dc_A}{d\tau} = -2r_1 - 2r_5 = -2(r_1 + r_5). \quad 2) \frac{dc_C}{d\tau} = 3r_1 - 3r_2 = +3(r_1 - r_2).$$

$$3) \frac{dc_B}{d\tau} = 2r_2 - 2r_3 - 2r_4 = 2(r_2 - r_3 - r_4). \quad 4) \frac{dc_F}{d\tau} = 2r_3.$$

$$5) \frac{dc_Z}{d\tau} = 1 \cdot r_4. \quad 6) \frac{dc_R}{d\tau} = 1 \cdot r_5$$

В системе имеется шесть веществ, участвующих в пяти реакциях. Пусть неключевым веществом будет R. Его концентрацию  $c_R$  можно будет найти для любого момента времени из соотношений стехиометрического материального баланса (2.3):

$$\frac{c_{A,0} - c_A}{2} = \frac{c_C}{3} + \frac{c_B}{2} + \frac{c_F}{2} + \frac{c_Z}{1} + \frac{c_R}{1} \Rightarrow$$

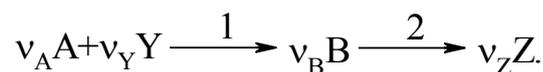
$$c_R = \frac{c_{A,0} - c_A}{2} - \frac{c_C}{3} - \frac{c_B}{2} - \frac{c_F}{2} - c_Z.$$

$$\text{и } \frac{dc_R}{d\tau} = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{d\tau} - \frac{1}{3} \frac{dc_C}{d\tau} - \frac{1}{2} \frac{dc_B}{d\tau} - \frac{1}{2} \frac{dc_F}{d\tau} - \frac{dc_Z}{d\tau}.$$

Далее рассмотрен пример составления кинетической модели последовательной реакции, идущей в периодическом реакторе без изменения объема при постоянной температуре.

*Пример 3:*

Дана схема стадий процесса.



Известны  $r_1$  и  $r_2$  – инвариантные скорости 1 и 2 стадий. Порядки по реагентам первые, т.е.  $r_1 = k_1 \cdot c_A c_Y$  и  $r_2 = k_2 \cdot c_B$ . Здесь  $k_1$  и  $k_2$  – инвариантные константы скоростей 1 и 2 стадий.  $c_{B,0} = c_{Z,0} = 0$ . Найти текущие концентрации всех веществ, используя в качестве ключевых  $c_A$  и  $c_B$ .

Решение примера 3:

Концентрацию вещества Y выражают через концентрацию вещества A, исходя из соотношений материального баланса (2.3):

$$c_Y = c_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A}(c_{A,0} - c_A)$$

и подставляют ее в выражения инвариантных скоростей стадий:

$$r_A = \frac{dc_A}{d\tau} = -v_A r_1 = -v_A k_1 c_A c_Y = -v_A k_1 c_A [c_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A}(c_{A,0} - c_A)] \quad (2.7)$$

$$r_B = \frac{dc_B}{d\tau} = v_B r_1 - v_B r_2 = v_B k_1 c_A [c_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A}(c_{A,0} - c_A)] - v_B k_2 c_B. \quad (2.8)$$

Решая совместно систему дифференциальных уравнений (2.7) и (2.8), находят  $c_A$  и  $c_B$  в любой момент времени и рассчитывают концентрацию  $c_Y$ . Теперь находят концентрацию продукта Z, используя уравнение материального баланса исходного вещества A и промежуточного B. Вещество A расходуется на образование B и Z, т.е.

$$c_A = c_{A,0} + \sum_{i=1}^2 -v_{iA} \xi_i, \text{ где } v_{1A} = v_A; v_{2A} = 0, \text{ а } \xi_1 = \frac{c_{A,0} - c_A}{v_A} \text{ и } \xi_2 = \frac{c_Z}{v_Z}.$$

$$c_B = \sum_{i=1}^2 v_{iB} \xi_i, \text{ где } v_{1B} = v_{2B} = v_B.$$

$$\text{Соответственно, } c_B = \frac{v_B}{v_A}(c_{A,0} - c_A) - \frac{v_B}{v_Z} c_Z,$$

$$\text{откуда } c_A = c_{A,0} - \frac{v_A}{v_B} c_B - \frac{v_A}{v_Z} c_Z \text{ и } c_Z = \frac{v_Z}{v_A}(c_{A,0} - c_A) - \frac{v_Z}{v_B} c_B.$$

## 2.2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

При осуществлении химических реакций на практике часто по разным причинам выбирают отличающиеся от стехиометрии соотношения исходных веществ. В таком случае часть исходных веществ может оказаться в избытке, а часть в недостатке по отношению к стехиометрии. Тогда при составлении материальных балансов вводят понятие – **основной реагент**. Это реагент, который взят в недостатке, т.е. тот, у которого отношение начального количества

вещества к положительному значению его стехиометрического коэффициента

$$\text{будет наименьшим } \frac{N_{j,0}}{+v_j} = \min.$$

Далее рассмотрен пример обоснованного выбора основного реагента для простой реакции.

*Пример 4:* Дана реакция:  $5A + 3Y \rightarrow B + 2Z$

Найти основной реагент и определить число молей компонентов реакционной массы  $N_Y, N_B, N_Z$ , если начальные количества веществ  $N_{A,0} = 10, N_{Y,0} = 9, N_{B,0} = N_{Z,0} = 1$  и в данный момент времени  $N_A = 5$ .

*Решение примера 4:* Определяют реагент, взятый в недостатке (основной реагент):  $N_{A,0} / v_A = 10 / 5 = 2$  и  $N_{Y,0} / v_Y = 9 / 3 = 3$ .

Видно, что в недостатке взят реагент А, хотя его начальное количество больше, чем Y.

Теперь по выражению (2.2) определяют химическую переменную, как

$$\eta = \frac{N_A - N_{A,0}}{-v_A} = \frac{5 - 10}{-5} = 1$$

и количества веществ Y и B в данный момент времени:

$$N_Y = N_{Y,0} - v_Y \eta = 9 - 3 \cdot 1 = 6, N_B = 1 + 1 \cdot 1 = 2, N_Z = 1 + 1 \cdot 2 = 3.$$

### 2.2.1. Материальный баланс для систем с постоянным объемом

Степень превращения основного реагента А – безразмерная характеристика материального баланса – это доля израсходованного реагента А, пошедшего на образование всех веществ:

$$X_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}} = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}} = \frac{G_{A,0} - G_A}{G_{A,0}}. \quad (2.9)$$

Величина степени превращения не зависит от того, в каких величинах выражается количество исходного реагента. Если объем реакционной массы постоянен  $V = \text{const}$ , то согласно выражению (2.1) степень превращения вещества А равна

$$X_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}. \quad (2.10)$$

Степень превращения может меняться от 0 до 1 или от 0 до 100 %. Очевидно, что исходя из выражения (2.9) текущее количество вещества А определяется как

$$N_A = N_{A,0} - N_{A,0} \cdot X_A = N_{A,0} \cdot (1 - X_A) \quad (2.11)$$

и, если объем реакционной массы постоянен  $V = \text{const}$ , то текущая концентрация вещества А, выраженная через его степень превращения (2.10), будет равна

$$c_A = c_{A,0} \cdot (1 - X_A). \quad (2.12)$$

Для простой реакции текущее количество вещества j и его мольный поток можно найти следующим образом, используя выражения (2.2) и (2.11):

$$N_{A,0} - N_A = v_A \cdot \eta \text{ и } N_{A,0} - N_A = N_{A,0} \cdot X_A,$$

т.е.  $v_A \cdot \eta = N_{A,0} \cdot X_A$  и  $\eta = \frac{N_{A,0} \cdot X_A}{v_A}$ , т.е.  $N_j = N_{j,0} + v_j \cdot \eta$

или

$$N_j = N_{j,0} + \frac{v_j}{v_A} \cdot N_{A,0} \cdot X_A \quad (2.13)$$

$$F_j = F_{j,0} + \frac{v_j}{v_A} \cdot F_{A,0} \cdot X_A. \quad (2.14)$$

Здесь  $v_A$  положительно, а  $v_j$  имеет знак минус (-) для расходуемых веществ и плюс (+) для образующихся.

При постоянном объеме реакционной массы  $V = \text{const}$  концентрация вещества j с учетом выражения (2.13) будет рассчитываться как

$$c_j = c_{j,0} + \frac{v_j}{v_A} \cdot c_{A,0} \cdot X_A. \quad (2.15)$$

Например, связь концентраций веществ в простой реакции для системы  $v_A A + v_Y Y \rightarrow v_B B$  с постоянным объемом  $V = \text{const}$ , представленная через степень превращения реагента А по выражению (2.15), выглядит следующим образом:

$$c_Y = c_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} \cdot c_{A,0} \cdot X_A.$$

### 2.2.2. Материальный баланс для систем с изменяющимся объемом

Для случая, когда в реакторе происходит простая реакция с изменением объема системы, балансовые соотношения выводятся следующим образом.

Пусть имеется реакция  $v_A A + v_Y Y \rightarrow v_B B + v_Z Z$  и при этом  $v_A + v_Y \neq v_B + v_Z$ . В этом случае для газовых систем будет меняться объем  $V \neq V_0$ , и объемный поток  $W \neq W_0$ . Объем системы будет зависеть от степени превращения  $X_A$  и  $\varepsilon$  – коэффициента изменения объема. Он равен отношению разности между конечным объемом системы при полном завершении реакции, т.е. при  $X_A = 1$ , и начальным объемом, т.е. при  $X_A = 0$  к начальному объему:

$$\varepsilon = \frac{V_{X_A=1} - V_0}{V_0} = \frac{W_{X_A=1} - W_0}{W_0}, \text{ т.е. } W_{X_A=1} = W_0 + \varepsilon W_0 = W_0(1 + \varepsilon)$$

В том случае, когда  $0 < X_A < 1$ , можно записать выражение для общего объемного потока:

$$W = W_0 + \varepsilon \cdot X_A \cdot W_0 = W_0(1 + \varepsilon \cdot X_A) \quad (2.16)$$

и аналогично для объема системы:

$$V = V_0(1 + \varepsilon \cdot X_A).$$

Для газофазных систем при постоянном давлении  $P = \text{const}$  существует прямая пропорциональная зависимость между объемом системы  $V$  и количеством молей вещества  $N$  или объемным  $W$  и мольным  $F$  потоками вещества, т.е. справедливо:

$$\varepsilon = \frac{F_{X_A=1} - F_0}{F_0} = \frac{\sum_{j=1}^m F_{j, X_A=1} - \sum_{j,0=1}^n F_{j,0}}{\sum_{j,0=1}^n F_{j,0}}, \quad (2.17)$$

где  $F_{X_A=1}$  – суммарный мольный поток при  $X_A = 1$ , а  $F_0$  – суммарный мольный поток при  $X_A = 0$ .

В сумме молей как исходных веществ, так и продуктов реакции следует учитывать инертные вещества (инерты), не участвующие в реакции, но находящиеся в реакционной массе (например, азот в реакциях горения углеводородов в воздухе). Далее рассмотрен ряд примеров расчета величины изменения объема системы  $\varepsilon$ .

*Пример 5:*

Дана газофазная реакция:  $A \rightarrow B + Z$

Инертные вещества отсутствуют. Мольный поток А на входе в реактор равен 10 моль/с. Определить коэффициент изменения объема  $\varepsilon$ .

*Решение примера 5:*

При полном превращении вещества А образуется 10 моль вещества В и 10 моль вещества Z. Тогда коэффициент изменения объема по выражению (2.17):

$$\varepsilon = \frac{10 \cdot 2 - 10}{10} = 1.$$

*Пример 6:*

Дана газофазная реакция.



Реакция осуществляется в присутствии инертных разбавителей. Мольный поток вещества А на входе в реактор равен 10 моль/с. Мольный поток инерта равен 10 моль/с. Определить коэффициент изменения объема  $\varepsilon$ .

*Решение примера 6:*

По выражению (2.17) находят коэффициент изменения объема системы:

$$\varepsilon = \frac{(10 \cdot 2 + 10) - (10 + 10)}{10 + 10} = \frac{10}{20} = 0,5.$$

В отсутствие инерта коэффициент изменения объема системы равен единице ( $\varepsilon = 1$ ), как показано в примере 5.

*Пример 7:*

Дана реакция.



На вход реактора подается  $F_{A,0} = 1$  моль/с и  $F_{Y,0} = 10$  моль/с. Определить коэффициент изменения объема  $\varepsilon$ .

*Решение примера 7:*

При степени превращения вещества А  $X_A = 1$  реакционная смесь будет содержать  $F_B = 1$  моль/с и  $F_Y = 7$  моль/с.

$$\text{Тогда } \varepsilon = \frac{(F_B + F_Y) - (F_{A,0} + F_{Y,0})}{F_{A,0} + F_{Y,0}} = \frac{8 - 11}{11} = -0,273.$$

При эквимольном соотношении реагентов для реакции  $A + Y \rightarrow B$  без инертных веществ коэффициент изменения объема будет равен  $\varepsilon = \frac{1 - 2}{2} = -0,5$ .

*Пример 8:*

В радиантной части печи осуществляется пиролиз этановой фракции.



Считать, что этан превращается только в этилен и водород. В печь подается этан в количестве  $F_{\text{C}_2\text{H}_6,0} = 55,3$  моль/с, пары воды  $F_{\text{H}_2\text{O},0} = 30,9$  моль/с и неконвертируемые углеводороды  $F_{\text{RH},0} = 15$  моль/с. Определить коэффициент изменения объема  $\varepsilon$ .

*Решение примера 8:*

Количество веществ на выходе из печи при 100 % конверсии этана:

$$\sum_{j=1}^m F_j = F_{\text{C}_2\text{H}_4} + F_{\text{H}_2} + F_{\text{H}_2\text{O}} + F_{\text{RH}} = 55,3 + 55,3 + 30,9 + 15 = 156,5 \text{ моль/с.}$$

Количество веществ на входе в печь:

$$\sum_{j,0=1}^n F_{j,0} = F_{\text{C}_2\text{H}_6,0} + F_{\text{H}_2\text{O},0} + F_{\text{RH},0} = 55,3 + 30,9 + 15 = 101,2 \text{ моль/с.}$$

$$\text{Тогда } \varepsilon = \frac{156,5 - 101,2}{101,2} = 0,546.$$

Газофазные реакции осуществляются в проточных реакторах. Для простой реакции эквиваленты потоков веществ можно записать следующим образом:

$$\frac{F_{A,0} - F_A}{v_A} = \frac{F_{Y,0} - F_Y}{v_Y} = \frac{F_B - F_{B,0}}{v_B} \dots = \frac{F_j - F_{j,0}}{v_j}. \quad (2.18)$$

Связь между концентрациями веществ простой реакции, используя степень превращения  $X_A$ , коэффициент изменения объема  $\varepsilon$  и выражение (2.16), можно определить следующим образом. Делим эквиваленты потоков веществ на объемный поток  $W$ :

$$\begin{aligned} \frac{F_{A,0}}{v_A W} - \frac{F_A}{v_A W} &= \frac{F_{Y,0}}{v_Y W} - \frac{F_Y}{v_Y W} = \frac{F_B - F_{B,0}}{v_B W} = \dots = \frac{F_j}{v_j W} - \frac{F_{j,0}}{v_j W} \text{ или} \\ \frac{F_{A,0}}{v_A W_0(1 + \varepsilon X_A)} - \frac{F_{A,0}(1 - X_A)}{v_A W_0(1 + \varepsilon X_A)} &= \frac{F_{Y,0}}{v_Y W_0(1 + \varepsilon X_A)} - \frac{F_Y}{v_Y W} = \frac{F_B - F_{B,0}}{v_B W_0(1 + \varepsilon X_A)} \\ \frac{F_{B,0}}{v_B W_0(1 + \varepsilon X_A)} &= \dots = \frac{F_j}{v_j W} - \frac{F_{j,0}}{v_j W_0(1 + \varepsilon X_A)} \end{aligned}$$

Откуда имеют:

$$\frac{c_{A,0}}{v_A(1+\varepsilon X_A)} - \frac{c_{A,0}}{v_A} \left( \frac{1-X_A}{1+\varepsilon X_A} \right) = \frac{c_{Y,0}}{v_Y(1+\varepsilon X_A)} - \frac{c_Y}{v_Y} = \frac{c_B}{v_B} - \frac{c_{B,0}}{v_B(1+\varepsilon X_A)} = \dots \quad (2.19)$$

$$= \frac{c_j}{v_j} - \frac{c_{j,0}}{v_j(1+\varepsilon X_A)}.$$

Полученное соотношение показывает, что при  $\varepsilon > 0$  реагенты разбавляются относительно исходных веществ, при  $\varepsilon < 0$  – концентрируются.

Преобразовав равенство (2.19) для случая простой реакции  $A + Y \rightarrow B$ , определяют концентрацию  $c_Y$ :

$$\frac{c_{A,0}}{v_A(1+\varepsilon X_A)} - \frac{c_{A,0}}{v_A(1+\varepsilon X_A)} + \frac{c_{A,0} \cdot X_A}{v_A(1+\varepsilon X_A)} = \frac{c_{Y,0}}{v_Y(1+\varepsilon X_A)} - \frac{c_Y}{v_Y} \text{ или}$$

$$c_Y = \frac{c_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} \cdot c_{A,0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A}$$

и концентрацию продукта В:  $c_B = \frac{c_{B,0} + \frac{v_B}{v_A} \cdot c_{A,0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A}.$

В общем виде для вещества  $j$  его концентрация в простой реакции будет определяться по формуле:

$$c_j = \frac{c_{j,0} + \frac{v_j}{v_A} \cdot c_{A,0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon X_A}. \quad (2.20)$$

Если  $j$  расходуется, то  $\frac{v_j}{v_A}$  берется со знаком минус, а если  $j$  образуется,

то  $\frac{v_j}{v_A}$  берется со знаком плюс.

Очевидно, при кинетическом моделировании реакции, идущей с изменением объема, выражение  $(1 + \varepsilon X_A)$  будет входить в уравнение скорости химической реакции в степени, равной порядку реакции. Например, для элементарной реакции  $v_A A + v_Y Y \rightarrow v_B B + v_Z Z$ , с учетом выражения (2.20), скорость

реакции по веществу А можно записать:

$$r_A = \frac{-v_A k (c_{A0} X_A)^{v_A} \cdot (c_{Y0} - \frac{v_Y}{v_A} c_{A0} X_A)^{v_Y}}{(1 + \varepsilon X_A)^{v_A + v_Y}}.$$

### 2.3. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

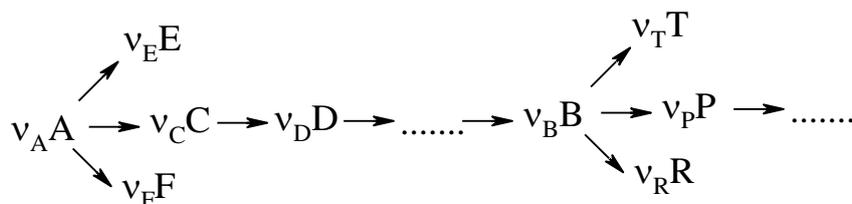
Интегральная селективность – безразмерная характеристика материального баланса – служит для характеристики материального баланса многостадийных (сложных) реакций и определяется как отношение количества реально полученного продукта  $j$  к его теоретическому количеству, которое могло бы образоваться из основного реагента А при отсутствии побочных реакций и потерь.

Интегральную селективность для вещества  $j$  по реагенту А записывают так:

$$\Phi_j^A = \frac{(N_j - N_{j,0})(-v_A)}{(N_A - N_{A,0}) \cdot v_j} = \frac{(N_j - N_{j,0})(+v_A)}{N_{A,0} \cdot X_A \cdot v_j}, \quad (2.21)$$

где  $\Phi_j^A$  – мольная интегральная селективность. Символ нижнего индекса обозначает продукт, для которого определяют селективность, символ верхнего индекса – исходное вещество, по которому она определяется.

Например, образование В из А по одному маршруту:



Тогда, используя выражение (2.21), записывают:  $\Phi_B^A = \frac{(N_B - N_{B,0}) \cdot v_A}{N_{A,0} \cdot X_A \cdot v_B},$

где  $v_A$  – стехиометрический коэффициент расходования А в В;  $v_B$  – стехиометрический коэффициент образования В из А.

Известна также такая характеристика избирательности химических реакций, как дифференциальная селективность (см. раздел 5.3.2). Если интегральная селективность характеризует долю целевого продукта в смеси всех продуктов, то дифференциальная селективность показывает отношение скорости превращения целевого продукта среди суммы скоростей расходования исходного реа-

гента. Она обозначается буквой  $\phi$  с соответствующими индексами аналогично интегральной величине, например:  $\phi_B^A$ . Очевидно, она не может непосредственно характеризовать материальный баланс процесса, но через соотношение скоростей образования и расходования веществ определяет состав продуктов, а тем самым и интегральную селективность.

Связь между величинами селективностей:

$$\Phi_B^A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \phi_B^A dX_A. \quad (2.22)$$

Если вещество  $j$  образуется из  $A$  по одному маршруту, то, используя выражение (2.13) и селективность образования вещества  $j$  из вещества  $A$ , записывают:

$$N_j = N_{j,0} + N_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_j^A \cdot \frac{v_j}{v_A} \text{ или}$$

$$m_j = m_{j,0} + m_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_j^A \cdot \frac{v_j}{v_A} \cdot \frac{M_j}{M_A} = m_{j,0} + m_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_{j,m}^A \cdot \frac{v_j}{v_A},$$

где  $\Phi_{j,m}^A = \Phi_j^A \cdot \frac{M_j}{M_A}$  – массовая интегральная селективность,

$x_B^A = X_A \cdot \Phi_B^A$  – химический выход вещества  $B$ , или максимальное количество продукта  $B$ , которое может быть получено из реагента  $A$  при его степени превращения  $X_A$  (т.е. при отсутствии механических потерь продукта).

Такова связь между мольной и массовой интегральными селективностями. Аналогичные зависимости справедливы для мольных  $F$  и массовых  $G$  потоков. Если под веществом  $j$  понимать целевой продукт  $B$ , то уравнение используют для нахождения количества вещества  $A$  на входе в реактор при заданной производительности по целевому веществу  $B$ . Например, для того чтобы найти исходный мольный поток вещества  $A$   $F_{A,0}$ , который обеспечивает заданную массовую производительность по веществу  $B$   $G_B$  (т/год), нужно провести следующие преобразования:

$$\frac{G_B \cdot 1000}{\text{число рабочих часов в году} = 8000} \text{ [кг/ч]} \quad \text{в } F_{A,0} \text{ [кмоль/ч]}$$

или

$$\frac{G_B \cdot 1000 \cdot 1000}{\text{число рабочих часов в году} \cdot 3600} \text{ [г/с]} \quad \text{в } F_{A,0} \text{ [моль/с]},$$

используя величину интегральной селективности (2.21),

$$\Phi_B^A = \frac{F_B \cdot v_A}{v_B \cdot F_{A,0} \cdot X_A}; \Rightarrow F_{A,0} = \frac{F_B \cdot v_A}{v_B \cdot X_A \cdot \Phi_B^A} = \frac{G_B \cdot v_A}{M_B \cdot v_B \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}. \quad (2.23)$$

Знание  $X_A$  и  $\Phi_j^A$  для всех стадий процесса позволяет определить состав реакционной смеси. Все данные материального баланса заносятся в табл.1.

Расчет составляющих материального баланса ведут, используя мольные соотношения продуктов и исходных веществ, а для проектирования и организации технологических процессов их пересчитывают в массовые количества веществ.

Иногда в таблицах материального баланса встречаются статьи «невязка материального баланса», если речь идет о неизвестных проектировщику потоках. В современных источниках невязку (незнание) относят к какой-нибудь статье прихода и, соответственно, расхода, например, «потери».

Таблица 1

### Материальный баланс

Приход			Расход		
№ п/п	Статьи прихода	кг/ч	№ п/п	Статьи расхода	кг/ч
1.	$G_{1,0}$		1.	$G_1$	
2.	$G_{2,0}$		2.	$G_2$	
.	.		.	.	
.	.		.	.	
.	.		.	.	
n	$G_{n,0}$		M	$G_m$	
	$\sum_{j,0=1}^n G_{j,0}$			$\sum_{j=1}^m G_j$	

В правильно составленном балансе сумма массовых потоков в статье прихода должна быть равна сумме массовых потоков в статье расхода. При этом число статей расхода может быть не равно числу статей прихода  $m \neq n$ .

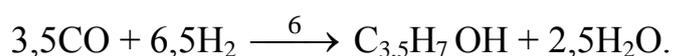
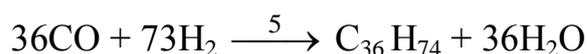
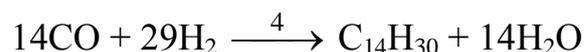
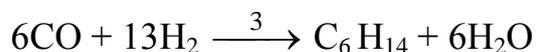
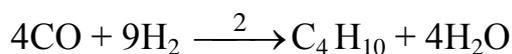
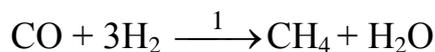
Материальный баланс – это основа для составления теплового баланса и определения размеров (или числа) аппаратов.

Далее рассмотрен пример составления материального баланса сложной реакции.

*Пример 9:*

Составить материальный баланс для непрерывного реактора, в котором осуществляется процесс Фишера – Тропша в стационарном режиме. В присутствии кобальтового катализатора реакция идет с образованием главным образом углеводородов и воды:  $n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$ . В небольшом количестве образуются также спирты. Смесь отходящих продуктов реакции попадает в систему разделения, где выделяются углеводороды, вода, непрореагировавшие CO и H<sub>2</sub>. Мольное соотношение потоков на входе в реактор  $F_{\text{H}_2,0} : F_{\text{CO},0} = 2 : 1$ . Считать, что водород и оксид углерода подаются 100 %-ной чистоты. Анализом отходящих из реактора компонентов реакционной массы определены мольные селективности следующих продуктов (ключевых веществ) относительно оксида углерода:  $\Phi_{\text{CH}_4}^{\text{CO}} = 0,15$ ;  $\Phi_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\text{CO}} = 0,25$ ;  $\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}}^{\text{CO}} = 0,35$ ;  $\Phi_{\text{C}_{14}\text{H}_{30}}^{\text{CO}} = 0,10$ ;  $\Phi_{\text{C}_{36}\text{H}_{74}}^{\text{CO}} = 0,07$ ;  $\Phi_{\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{OH}}^{\text{CO}} = 0,08$ . Здесь сумма  $\sum_{j=1}^p \Phi_j^{\text{CO}} = 1$ .

Основные реакции, протекающие в системе, таковы:



Степень превращения оксида углерода равна 0,6, т.е.  $X_{\text{CO}} = 0,6$ . Производительность реактора по суммарному потоку водорода и оксида углерода равна 20 кмоль/ч.

*Решение примера 9:*

Определяют мольные и массовые потоки CO и H<sub>2</sub> на входе в реактор:

$$F_{\text{H}_2,0} = 20 \cdot \frac{2}{3} = 13,33 \text{ кмоль/ч} \text{ и } G_{\text{H}_2,0} = 13,33 \cdot 2 = 26,7 \text{ кг/ч},$$

$$F_{\text{CO},0} = 20 - 13,33 = 6,67 \text{ кмоль/ч} \text{ и } G_{\text{CO},0} = 6,67 \cdot 28 = 186,8 \text{ кг/ч}.$$

Затем находят мольные потоки ключевых веществ (кмоль/ч) на

основании выражения (2.23):

$$F_{\text{CH}_4} = \frac{v_{\text{CH}_4}}{v_{\text{CO},1}} \cdot F_{\text{CO},0} \cdot X_{\text{CO}} \cdot \Phi_{\text{CH}_4}^{\text{CO}} = \frac{1}{1} \cdot 6,67 \cdot 0,6 \cdot 0,15 = 0,60$$

$$F_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{v_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{v_{\text{CO},2}} \cdot F_{\text{CO},0} \cdot X_{\text{CO}} \cdot \Phi_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\text{CO}} = \frac{1}{4} \cdot 6,67 \cdot 0,6 \cdot 0,25 = 0,25$$

$$F_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = \frac{v_{\text{C}_6\text{H}_{14}}}{v_{\text{CO},3}} \cdot F_{\text{CO},0} \cdot X_{\text{CO}} \cdot \Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}}^{\text{CO}} = \frac{1}{6} \cdot 6,67 \cdot 0,6 \cdot 0,35 = 0,23$$

$$F_{\text{C}_{14}\text{H}_{30}} = \frac{v_{\text{C}_{14}\text{H}_{30}}}{v_{\text{CO},4}} \cdot F_{\text{CO},0} \cdot X_{\text{CO}} \cdot \Phi_{\text{C}_{14}\text{H}_{30}}^{\text{CO}} = \frac{1}{14} \cdot 6,67 \cdot 0,6 \cdot 0,1 = 0,03$$

$$F_{\text{C}_{36}\text{H}_{74}} = \frac{v_{\text{C}_{36}\text{H}_{74}}}{v_{\text{CO},5}} \cdot F_{\text{CO},0} \cdot X_{\text{CO}} \cdot \Phi_{\text{C}_{36}\text{H}_{74}}^{\text{CO}} = \frac{1}{36} \cdot 6,67 \cdot 0,6 \cdot 0,07 = 0,01$$

$$F_{\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{OH}} = \frac{v_{\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{OH}}}{v_{\text{CO},6}} \cdot F_{\text{CO},0} \cdot X_{\text{CO}} \cdot \Phi_{\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{OH}}^{\text{CO}} = \frac{1}{3,5} \cdot 6,67 \cdot 0,6 \cdot 0,08 = 0,09$$

и их массовые потоки (кг/ч):

$$G_{\text{CH}_4} = F_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4} = 0,6 \cdot 16 = 9,6$$

$$G_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = F_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot M_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0,25 \cdot 58 = 14,5$$

$$G_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = F_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 0,23 \cdot 86 = 19,8$$

$$G_{\text{C}_{14}\text{H}_{30}} = F_{\text{C}_{14}\text{H}_{30}} \cdot M_{\text{C}_{14}\text{H}_{30}} = 0,03 \cdot 198 = 5,9$$

$$G_{\text{C}_{36}\text{H}_{74}} = F_{\text{C}_{36}\text{H}_{74}} \cdot M_{\text{C}_{36}\text{H}_{74}} = 0,01 \cdot 506 = 5,1$$

$$G_{\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{OH}} = F_{\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{OH}} \cdot M_{\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{OH}} = 0,09 \cdot 66 = 5,9$$

Определяют количество непрореагировавшего оксида углерода:

$$F_{\text{CO}} = F_{\text{CO},0}(1 - X_{\text{CO}}) = 6,67 \cdot (1 - 0,6) = 2,67 \text{ кмоль/ч или}$$

$$G_{\text{CO}} = 2,67 \cdot 28 = 74,8 \text{ кг/ч.}$$

Определяют количество прореагировавшего водорода:

$$\begin{aligned} F_{\text{H}_2,0} - F_{\text{H}_2} &= \Delta F_{\text{H}_2} = \\ &= 3F_{\text{CH}_4} + 9F_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 13F_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + 29F_{\text{C}_{14}\text{H}_{30}} + 73F_{\text{C}_{36}\text{H}_{74}} + 6,5F_{\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{OH}} = \\ &= 3 \cdot 0,6 + 9 \cdot 0,25 + 13 \cdot 0,23 + 29 \cdot 0,03 + 73 \cdot 0,01 + 6,5 \cdot 0,09 = 9,1 \text{ кмоль/ч} \end{aligned}$$

или  $\Delta G_{\text{H}_2} = 9,1 \cdot 2 = 18,2 \text{ кг/ч.}$

Тогда количество водорода на выходе из реактора равно:

$$G_{\text{H}_2} = G_{\text{H}_2,0} - \Delta G_{\text{H}_2} = 26,7 - 18,2 = 8,5 \text{ кг/ч.}$$

Определяют количество образовавшейся воды:

$$F_{H_2O} = \frac{v_{H_2O,1}}{v_{CH_4}} \cdot F_{CH_4} + \frac{v_{H_2O,2}}{v_{C_4H_{10}}} \cdot F_{C_4H_{10}} + \frac{v_{H_2O,3}}{v_{C_6H_{14}}} \cdot F_{C_6H_{14}} + \frac{v_{H_2O,4}}{v_{C_{14}H_{30}}} \cdot F_{C_{14}H_{30}} +$$

$$\frac{v_{H_2O,5}}{v_{C_{36}H_{74}}} \cdot F_{C_{36}H_{74}} + \frac{v_{H_2O,6}}{v_{C_{3,5}H_7OH}} \cdot F_{C_{3,5}H_7OH} = \frac{1}{1} \cdot 0,6 + \frac{4}{1} \cdot 0,25 + \frac{6}{1} \cdot 0,23 + \frac{1}{1} \cdot 4 \cdot 0,03 +$$

$$\frac{31}{1} \cdot 0,01 + \frac{2,5}{1} \cdot 0,09 = 3,86 \text{ моль/ч или } G_{H_2O} = 69,4 \text{ кг/ч}$$

Заносятм все данные материального баланса процесса Фишера – Тропша в табл. 2.

Таблица 2

### Материальный баланс процесса Фишера – Тропша

Приход			Расход		
№ п/п	$G_{j,0}$	кг/ч	№ п/п	$G_j$	кг/ч
1.	$G_{H_2,0}$	26,	1.	$G_{CH_4}$	9,6
2.	$G_{CO,0}$	186,8	2.	$G_{C_4H_{10}}$	14,5
			3.	$G_{C_6H_{14}}$	19,8
			4.	$G_{C_{14}H_{30}}$	5,9
			5.	$G_{C_{36}H_{74}}$	5,1
			6.	$G_{C_{3,5}H_7OH}$	5,9
			7.	$G_{H_2O}$	69,4
			8.	$G_{CO}$	74,8
			9.	$G_{H_2}$	8,5
Сумма		213,5	Сумма		213,5

Согласно приведенным реакциям, исходными веществами являются водород и углекислый газ, поэтому число статей прихода всего две. В результате реакций образуется семь различных веществ и остаются не прореагировавшими два исходных вещества, поэтому число статей расхода девять. При этом массовое количество подаваемых в реактор веществ равно количеству веществ, из него выгружаемых.

### 3. ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Тепловой баланс химического реактора как соотношение потоков, приносящих тепло в аппарат и выносящих его оттуда, записывается так:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6 + Q_7, \quad (3.1)$$

где  $Q_1$ ,  $Q_5$  – тепло, вносимое в аппарат и выносимое из него со всеми физическими потоками;  $Q_2$  – тепло, подводимое (отводимое) к аппарату через поверхность теплопередачи;  $Q_3$  – суммарное тепло всех химических реакций;  $Q_4$  – суммарное тепло всех физических процессов;  $Q_6$  – теплотери в окружающую среду;  $Q_7$  – тепло, расходуемое на нагревание материала аппарата (учитывается для нестационарного режима работы аппарата, например, для периодических процессов). Здесь  $Q_i$  – это составляющие теплового баланса. Все составляющие теплового баланса  $Q_1 \div Q_7$  должны иметь одну и ту же размерность – кДж/ч.

Чаще всего путем составления теплового баланса определяют количество теплоносителя (хладагента), необходимое для поддержания в аппарате требуемого температурного режима, и поверхность теплопередачи, обеспечивающую перенос тепла  $Q_2$ .

Теперь можно записать:  $Q_2 = Q_5 + Q_6 + Q_7 - Q_1 - Q_3 - Q_4$ .

Если  $Q_2$  положительно, то тепло подводят к аппарату, и если отрицательно, то отводят. Для адиабатического режима  $Q_2 = 0$ .

Найденная величина тепла  $Q_2$ , подводимого (отводимого) к аппарату через поверхность теплопередачи, позволяет определить поверхность теплопередачи, используя известное соотношение **кинетики** теплопередачи:

$$S_T = \frac{Q_2}{K_T \cdot \Delta T_{cp}}, \quad (3.2)$$

где  $S_T$  – поверхность теплопередачи;  $K_T$  – коэффициент теплопередачи, учитывающий все механизмы передачи тепла (конвекцию, излучение, теплопроводность);  $\Delta T_{cp}$  – средняя движущая сила теплопередачи.

Это соотношение характеризует перенос тепла между теплоносителем извне реакционной среды и реакционной средой.

Коэффициент теплопередачи рассчитывается по формуле, учитывающей свойства изоляции аппарата, передачу тепла посредством конвекции и излучения:

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (3.3)$$

где  $\alpha_1 = \alpha_{1\text{конвекция}} + \alpha_{1\text{излучение}}$  – сумма коэффициентов теплоотдачи со стороны теплоносителя конвекцией и излучением,  $\alpha_2$  – коэффициент теплоотдачи со стороны реакционной массы,  $\sum \frac{\delta_i}{\lambda_i}$  – сумма тепловых сопротивлений стенки аппарата (загрязнений стенки, теплоизоляции и т.п.).

Средняя движущая сила теплопередачи рассчитывается с учетом перепада температур для теплоносителя (хладагента) и реакционной смеси:

$$\Delta T_{\text{ср}} = \frac{\Delta T_{\text{б}} + \Delta T_{\text{м}}}{2} \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{ср}} = \frac{\Delta T_{\text{б}} - \Delta T_{\text{м}}}{\ln \frac{\Delta T_{\text{б}}}{\Delta T_{\text{м}}}}, \quad (3.4)$$

где  $\Delta T_{\text{б}}$  и  $\Delta T_{\text{м}}$  – большая и меньшая разности температур теплоносителя и реакционной массы.

Зная поверхность теплопередачи, можно определить расход теплоносителя, который необходим при определенной вышке кинетике теплопередачи. Такой расход формирует **статика** процесса переноса тепла теплоносителем:

$$G_T = \frac{Q_2}{C_{P_T}^m \cdot \Delta T_T}, \quad (3.5)$$

где  $G_T$  – массовый расход теплоносителя (хладагента);  $C_{P_T}^m$  – массовая теплоемкость теплоносителя;  $\Delta T_T = T_{T_0} - T_{T_K}$  – разность температур теплоносителя от входа в аппарат до его выхода.

Если расход теплоносителя (хладагента)  $G_T$  был выбран предварительно, то определяют его конечную температуру  $T_{T_K}$ :

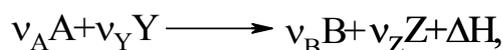
$$T_{T_K} = T_{T_0} - \frac{Q_2}{C_{P_T}^m G_T}. \quad (3.6)$$

Если нагревание (охлаждение) реакционной смеси идет за счет фазового перехода теплоносителя, то расход теплоносителя (хладагента) определяется как:

$$G_T = \frac{Q_2}{q_T^m},$$

где  $q_T^m$  – массовая удельная теплота фазового перехода теплоносителя, например, конденсации или испарения, кДж/кг.

Для расчета величины  $Q_3$  необходимо знать тепловые эффекты всех протекающих в системе реакций. Для простой реакции:



ее тепловой эффект  $\Delta H$  можно определить следующим образом. Тепловой эффект реакции рассчитывается через удельные мольные энтальпии веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H = v_B h_B + v_Z h_Z - v_A h_A - v_Y h_Y, \quad (3.7)$$

где  $h_j$  – удельная мольная энтальпия вещества  $j$ , кДж/моль,  $\Delta H$  – мольный тепловой эффект этой реакции, кДж/моль.

Для многостадийной химической реакции тепловой эффект  $i$ -й стадии  $\Delta H_i$  равен:

$$\Delta H_i = \sum_{j=1}^m v_{ij} h_j, \quad (3.8)$$

Знаком  $j$  обозначены вещества, участвующие на  $i$ -й стадии многостадийной химической реакции,  $m$  – общее количество веществ-участников данной стадии.

Суммарный тепловой эффект всех  $p$  стадий многостадийной химической реакции равен:

$$\sum_{i=1}^p \Delta H_i = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^m v_{ij} h_j.$$

Связь между мольными тепловыми эффектами простой реакции  $\Delta H$  и тепловыми эффектами превращения 1 кмоль  $j$ -го вещества  $\Delta H_j$  (кДж/кмоль  $j$ ) или 1 кг этого вещества  $\Delta H_j^m$  (кДж/кг  $j$ ) следующая:

$$\Delta H_j = \Delta H_j^m \cdot M_j = \frac{\Delta H}{+v_j}, \quad (3.9)$$

где стехиометрический коэффициент вещества  $j$   $v_j$  всегда берется со знаком (+).

*Пример 10:*

Дана реакция:  $2A + 3Y \rightarrow 4B + Z + \Delta H$

Известен мольный тепловой эффект реакции  $\Delta H = 80$  кДж/моль. Найти мольные эффекты превращения веществ  $\Delta H_A$ ,  $\Delta H_B$ ,  $\Delta H_Y$ ,  $\Delta H_Z$ .

*Решение примера 10:*

Используя выражение (3.9), находят тепловые эффекты превращения веществ:

$\Delta H_A = 80/2 = 40$  кДж/моль А,  $\Delta H_Y = 80/3 = 26,7$  кДж/моль Y,

$\Delta H_B = 80/4 = 20$  кДж/моль В и  $\Delta H_Z = 80/1 = 80$  кДж/моль Z.

Тепловые эффекты химических реакций зависят от температуры по закону Кирхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT, \text{ где } \Delta C_P = \sum_{j=1}^m v_j C_{Pj} - \sum_{j,0=1}^n v_{j,0} C_{Pj,0}$$

Часто изменение теплоемкости  $\Delta C_P$  мало или интервал начальной и конечной температур  $\Delta T = T_0 - T$  невелик. В этом случае в технических расчетах поправок на температурную зависимость  $\Delta H$  не делают.

Любые переносы тепла между теплоносителями вызывают изменение энтальпии потоков и их компонентов. В принципе, энтальпия  $Q$  массового потока  $G$  некоторого вещества при температуре  $T$  представляет собой интегральную величину

$$Q = G \int_0^T C_P^m dT, \quad (3.10)$$

т.е. интегрирование проводится в пределах от 0 К до  $T$ . Однако на практике удобнее выбрать некоторый основной уровень температуры  $T_{\text{осн}}$ , который будет приближен к реальным условиям протекания реакции, и интегрировать в пределах от  $T_{\text{осн}}$  до  $T$ . Выбрав, такой температурный уровень, от которого будут вестись тепловые расчеты, и преобразуя выражение (3.10), можно установить, что тепло, вносимое в аппарат всеми физическими потоками, будет равно:

$$Q_1 = \sum_{j,0=1}^n G_{j,0} \int_{T_{\text{осн}}}^{T_0} C_{Pj,0}^m dT, \quad (3.11)$$

где  $T_0$ — температура на входе в аппарат, К.

Как правило, температуры всех входящих потоков  $j,0$  одинаковы. Если температуры потоков не одинаковы, то нужно каждый поток умножить на свой

интеграл  $\int_{T_{\text{осн}}}^{T_{0,j,0}} C_{P,j,0}^m dT$ , а потом просуммировать все произведения, т.е. выра-

жение (3.11) превращается в сумму всех физических потоков с различной температурой:

$$Q_1 = \sum_{j,0=1}^n G_{j,0} \int_{T_{\text{осн}}}^{T_{0,j,0}} C_{P,j,0}^m dT. \quad (3.12)$$

Если на температурном интервале  $T_{\text{осн}} \div T_0$  можно считать теплоемкости компонентов постоянными  $C_{P,j,0}^m = \text{const}$  или, приняв для расчета их среднее арифметическое или среднее логарифмическое значение,

$$C_{P,j,0}^m \text{ ср} = \frac{C_{P,j,0}^m(T_0) + C_{P,j,0}^m(T_{\text{осн}})}{2} \quad \text{или} \quad C_{P,j,0}^m \text{ ср} = \frac{C_{P,j,0}^m(T_0) - C_{P,j,0}^m(T_{\text{осн}})}{\ln \frac{C_{P,j,0}^m(T_0)}{C_{P,j,0}^m(T_{\text{осн}})}},$$

то тепло, вносимое потоком исходных веществ, используя выражение (3.12), можно записать:

$$Q_1 = \sum_{j,0=1}^n G_{j,0} C_{P,j,0}^m (T_0 - T_{\text{осн}}).$$

Если принять  $T_{\text{осн}} = 273 \text{ K}$ , то

$$Q_1 = \sum_{j,0=1}^n G_{j,0} C_{P,j,0}^m (T_0 - 273) = \sum_{j,0=1}^n G_{j,0} C_{P,j,0}^m t_0, \quad (3.13)$$

где  $t_0$  – температура потока на входе в реактор, °C;  $n$  – число веществ на входе в реактор.

То же самое, на основании выражения (3.11), можно записать для тепла, выносимого из реактора всеми физическими потоками  $Q_5$ :

$$Q_5 = \sum_{j=1}^m G_j \int_{T_{\text{осн}}}^T C_{P,j}^m dT \quad \text{или при} \quad C_{P,j}^m = \text{const} \quad Q_5 = \sum_{j=1}^m G_j C_{P,j}^m \int_{T_{\text{осн}}}^T dT,$$

где  $m$  – число веществ на выходе из реактора.

На интервале  $T_{\text{осн}} \div T$  имеют:

$$Q_5 = \sum_{j=1}^m G_j C_{Pj}^m (T - T_{\text{осн}}).$$

Если  $T_{\text{осн}} = 273 \text{ K}$ , то по аналогии с выражением (3.13) для тепла, вносимого со всеми физическими потоками, выражение для тепла, выносимого со всеми физическими потоками, можно записать так:

$$Q_5 = \sum_{j=1}^m G_j C_{Pj}^m (T - 273) = \sum_{j=1}^m G_j C_{Pj}^m t, \quad (3.14)$$

где  $T$  и  $t$  – температура потока на выходе из аппарата, соответственно  $\text{K}$  и  $^{\circ}\text{C}$ ;  $m$  в знаке суммы – это число веществ на выходе из реактора.

Суммарное тепло всех химических реакций  $Q_3$  можно записать как:

$$Q_3 = \sum_{j=1}^p (-\Delta H_j^m) \cdot \Delta G_j, \quad (3.15)$$

где  $\Delta G_j = G_j - G_{j,0}$  – для потоков продуктов,  $\Delta G_j = G_{j,0} - G_j$  – для потоков реагентов;  $p$  – число химических реакций (стадий), т.е. число ключевых веществ;  $(-\Delta H_j^m)$  – берется из справочников или рассчитывается, например при  $T_{\text{осн}} = 273$  или  $298 \text{ K}$ .

Для физических процессов имеют:

$$Q_4 = \sum_{j=1}^k q_j^m \Delta G_j, \quad (3.16)$$

где  $q_j^m$  — удельный тепловой эффект физического превращения вещества  $j$ , определенный при температуре  $t$  в реакторе,  $\text{кДж/кг}$ ,  $\Delta G_j$  – количество вещества  $j$ , участвующего в фазовом переходе,  $\text{кг } j/\text{ч}$ .

Следует обратить внимание на то, что экзотермический эффект по термодинамической шкале обозначается  $(-\Delta H)$ , а по термохимической  $+q$ .

Величину тепла, расходуемого на нагревание материала аппарата  $Q_7$ , находят так:

$$Q_7 = m_{\text{ап}} \int_{t_0}^t C_{P\text{ап}}^m dt, \text{ если } C_{P\text{ап}}^m = \text{const, то}$$

$$Q_7 = m_{\text{ап}} C_{P\text{ап}}^m (t - t_0), \quad (3.17)$$

где  $m_{\text{ап}}$  – масса аппарата;  $C_{\text{Р ап}}^m$  – массовая теплоемкость материала аппарата;  $t_0$  и  $t$  – начальная и конечная температуры аппарата.

Тепловые потери  $Q_6$  вычисляют по известным методикам:

1) по допустимой температуре на внешней стенке аппарата (требование санитарных норм и техники безопасности);

2) по допустимой доле тепловых потерь, например, от суммарного теплового эффекта процесса, т.е. от суммы тепла химических и физических процессов  $Q_3 + Q_4$  или только от тепла химических реакций  $Q_3$ .

Если требования пунктов 1 – 2 не выполняются, то ставят теплоизоляцию аппарата.

Для периодических процессов тепловой баланс составляется на самый теплонпряженный промежуток времени процесса, когда выделяется или поглощается максимальное количество тепла. Если в периодическом реакторе есть нагрев и затем охлаждение (или наоборот), то расчеты ведутся на оба периода отдельно. Отдельно определяют расход теплоносителя и хладагента.

Теплопотери рассчитывают на зимний период года. Если аппарат охлаждают окружающим воздухом, например в градирне, то расчеты ведут на летний период.

Часто в зоне теплоносителя тепло выделяется за счет химической реакции, например, горения топлива. Тогда для определения расхода топлива (и воздуха) нужно составить тепловой баланс для этой зоны (теплопотерями пренебречь), согласно выражениям (3.1), (3.13), (3.14) и (3.15) имеют:

$$Q_2 = Q_1 + Q_3 - Q_5 \Rightarrow$$

$$Q_2 = G_{\text{топл},0} \cdot C_{\text{Р топл}}^m \cdot t_{\text{топл},0} + G_{\text{возд},0} \cdot C_{\text{Р возд}}^m \cdot t_{\text{возд},0} + G_{\text{топл},0} \cdot (-\Delta H_{\text{топл}}^m) - G_{\text{дым}} \cdot C_{\text{Р дым}}^m \cdot t_{\text{дым}},$$

где  $G_{\text{топл},0}$ ,  $G_{\text{возд},0}$ ,  $G_{\text{дым}}$  – массовые расходы топлива, воздуха и дымовых газов;  $C_{\text{Р топл}}^m$ ,  $C_{\text{Р возд}}^m$ ,  $C_{\text{Р дым}}^m$  – массовые теплоемкости топлива, воздуха и дымовых газов;  $t_{\text{топл},0}$ ,  $t_{\text{возд},0}$ ,  $t_{\text{дым}}$  – температура топлива и воздуха на входе в зону горения и дымовых газов на выходе их нее;  $(-\Delta H_{\text{топл}}^m)$  – тепловой эффект реакции горения топлива (низшая теплотворная способность топлива), кДж/кг топлива.

Если воздух и топливо не подогреваются, то тепло, подводимое к аппарату с топливом и воздухом, по сравнению с тепловым эффектом горения топлива мало  $G_{\text{топл},0} \cdot C_{P_{\text{топл}}}^m \cdot t_{\text{топл},0} = G_{\text{возд},0} \cdot C_{P_{\text{возд}}}^m \cdot t_{\text{возд},0} \approx 0$ . В технических расчетах тепло, подводимое к аппарату с ненагретыми топливом и воздухом, принимают равным нулю.

*Пример 11:*

Найти поверхность теплопередачи в реакторе синтеза Фишера – Тропша, используя данные предыдущего примера. Известно, что  $t_0 = 206 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ . Выделяющееся тепло реакции отводится кипящим конденсатом с температурой  $t_T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тепловой эффект образования метана  $-\Delta H_{\text{CH}_4}^m = 20000 \text{ кДж/кг CH}_4$ , а остальных углеводородов и спиртов можно принять равным  $-\Delta H_{\text{RH}}^m = 10000 \text{ кДж/кг RH}$ . Среднюю массовую теплоемкость [кДж/(кг·°C)] принять для CO – 1,1, H<sub>2</sub> – 14,5, H<sub>2</sub>O – 2,3, CH<sub>4</sub> – 2,8, RH – 1,8. В качестве температуры основного уровня выбрано 25 °C. Коэффициент теплопередачи может меняться от 310 до 240 Вт/(м<sup>2</sup>·°C). Режим – стационарный, теплотерями пренебречь. Фазовых переходов нет.

*Решение примера 11:*

В данном случае, используя выражения (3.1), (3.13), (3.14) и (3.15), получают:

$$\begin{aligned}
 Q_2 = Q_5 - Q_1 - Q_3 = & (G_{\text{CO}} \cdot C_{P_{\text{CO}}}^m + G_{\text{H}_2} \cdot C_{P_{\text{H}_2}}^m + G_{\text{CH}_4} \cdot C_{P_{\text{CH}_4}}^m + \\
 & G_{\text{RH}} \cdot C_{P_{\text{RH}}}^m + G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{P_{\text{H}_2\text{O}}}^m)(t - t_{\text{осн}}) - (G_{\text{CO},0} \cdot C_{P_{\text{CO}}}^m + G_{\text{H}_2,0} \cdot C_{P_{\text{H}_2}}^m) \times \\
 & \times (t_0 - t_{\text{осн}}) - (-\Delta H_{\text{CH}_4}^m \cdot G_{\text{CH}_4} - \Delta H_{\text{RH}}^m \cdot G_{\text{RH}}) = \frac{210 - 25}{3600} \cdot (74,8 \cdot 1,1 + \\
 & + 8,5 \cdot 14,5 + 9,6 \cdot 2,8 + 69,4 \cdot 2,3 + 51,2 \cdot 1,8) - \frac{206 - 25}{3600} (186,8 \cdot 1,1 + \\
 & + 26,7 \cdot 14,5) - \frac{1}{3600} (20000 \cdot 9,6 + 10000 \cdot 51,2) = -199 \text{ кДж/с} = -199 \text{ Вт.}
 \end{aligned}$$

Отрицательное значение  $Q_2$  говорит о том, что тепло нужно отводить.

Движущую силу теплопередачи определяют, используя выражение (3.4):

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_6 - \Delta t_m) / \left( \ln \frac{\Delta t_6}{\Delta t_m} \right) = \frac{10 - 6}{\ln \left( \frac{10}{6} \right)} = 7,8 \text{ } ^\circ\text{C},$$

где  $\Delta t_6$  и  $\Delta t_m$  – большая и меньшая разности температур теплоносителя и реакционной массы или  $\Delta t_6 = 210 - 200 = 10$ ,  $\Delta t_m = 206 - 200 = 6$ .

Необходимую поверхность теплопередачи  $S_T$  рассчитывают для наихудшего варианта, когда  $K_T = 240 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}) = 0,24 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$  минимально. Тогда по выражению (3.2) имеют:

$$S_T = \frac{-Q_2}{K_T \cdot \Delta t_{cp}} = \frac{199,0}{0,24 \cdot 7,8} = 106,3 \text{ м}^2.$$

## 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ РАЗМЕРОВ АППАРАТА

Для того чтобы определить основные размеры проектируемого аппарата, необходимо знать объем перерабатываемых в единицу времени реагентов. В этом случае нужно перейти от заданной производительности аппарата по целевому продукту  $G_B$  к общему объемному потоку реагентов на входе в аппарат  $W_0$ . Для этого вначале определяется исходный мольный поток вещества А  $F_{A,0}$  по выражению (2.23). Таким образом, для определения исходного потока реагентов надо знать величину интегральной селективности по целевому продукту или состав реакционной массы на выходе из аппарата.

Затем определяется общий объемный поток:

$$W_0 = \frac{F_{A,0}}{c_{A,0}}, \quad (4.1)$$

где  $W_0$  – общий объемный поток реагентов на входе в аппарат;  $F_{A,0}$  – исходный мольный поток вещества А;  $c_{A,0}$  – концентрация вещества А на входе в аппарат.

Можно использовать другую методику, когда не известна математическая модель процесса. Располагая данными материального баланса, которые делают известными соотношения между исходными и конечными потоками, сначала

находят объемные потоки для каждого реагента на входе в аппарат, а затем общий объемный поток на входе в аппарат:

$$W_{j,0} = \frac{G_{j,0}}{\rho_{j,0}}, \quad (4.2)$$

$$W_0 = \sum_{j,0=1}^n W_{j,0}, \quad (4.3)$$

где  $W_0$  – общий объемный поток реагентов на входе в аппарат;  $W_{j,0}$  – объемный поток  $j$ -го реагента на входе в аппарат;  $G_{j,0}$  – массовый поток  $j$ -го реагента на входе в аппарат;  $\rho_{j,0}$  – плотность  $j$ -го реагента на входе в аппарат.

#### 4.1. РЕАКТОРЫ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

При определении размеров периодических реакторов мы будем пользоваться понятием потока вещества. Надо иметь в виду, что в данном случае речь идет не о реальном перемещении объемов или масс вещества в пространстве с той или иной объемной, массовой или мольной скоростью, а о количестве вещества (массе, объеме), перерабатываемом в единицу времени.

Полный цикл работы аппарата периодического действия равен:

$$\tau_{\text{ц}} = \tau + \tau_{\text{нз}} = \sum_{i=1}^f \tau_i, \quad (4.4)$$

где  $\tau$  – время переработки сырья в продукты,  $\tau_{\text{нз}}$  – время непроизводительных затрат (осмотр, опрессовка, загрузка и т.д.),  $\tau_i$  – продолжительность (время) одной  $i$ -й операции,  $f$  – число операций в цикле.

Следует заметить, что  $\tau$  является, в сущности, кинетической характеристикой процесса, т.е. определяется скоростью протекания химической реакции. Даже если эта величина не определяется посредством кинетического моделирования, она остается функцией скорости превращения исходных веществ в продукты.

Все временные составляющие полного цикла работы аппарата  $\tau_i$  определяются экспериментально на действующих установках путем хронометража.

Если время переработки сырья больше времени непроизводительных затрат  $\tau > \tau_{\text{нз}}$ , то рационально организовывать процесс в периодических условиях.

Теперь, если общий поток на входе в аппарат  $W_0$  умножить на полное время цикла  $\tau_{ц}$ , то можно получить суммарный (общий) объем проектируемого реактора  $V_{\Sigma}^{ап}$ :

$$V_{\Sigma}^{ап} = W_0 \cdot \tau_{ц}, \quad (4.5)$$

где  $W_0$  – общий объемный поток на входе в аппарат;  $\tau_{ц}$  – полное время цикла работы аппарата.

Выбрав по каталогам единичный реактор с рабочим объемом  $V^{ап}$  и поделив  $V_{\Sigma}^{ап}$  на этот объем с учетом выражения (4.5), получают число параллельно работающих аппаратов  $n$ :

$$n = \frac{V_{\Sigma}^{ап}}{V^{ап}} = \frac{W_0 \cdot \tau_{ц}}{V^{ап}}, \quad (4.6)$$

где  $W_0$  – общий поток на входе в аппарат;  $\tau_{ц}$  – полное время цикла работы аппарата;  $V^{ап}$  – рабочий объем единичного реактора;  $V_{\Sigma}^{ап}$  – суммарный (общий) объем всех реакторов.

Реакторы никогда не заполняются реакционной массой полностью. Всегда необходим некоторый резерв объема, например, на термическое расширение смеси, вспенивание и т.д. Связь между полным объемом единичного реактора  $V_{п}^{ап}$  с его рабочим объемом  $V^{ап}$  осуществляется через коэффициент заполнения  $\varphi$ :

$$V^{ап} = V_{п}^{ап} \cdot \varphi, \quad (4.7)$$

где  $V^{ап}$  – рабочий объем единичного реактора;  $V_{п}^{ап}$  – полный объем единичного реактора.

Коэффициент заполнения определяется экспериментально для конкретного процесса. Он всегда меньше единицы:  $\varphi < 1$ .

Для примера можно рассмотреть выбор размеров батареи коксования. задается количество доменного кокса  $G_{\text{КОК}}^{\text{ДОМ}}$ , которое должна вырабатывать батарея. Учитывая количество (выход) доменного кокса от общего (валового) кокса, рассчитывают количество валового кокса. Для шихты степень превращения равна селективности процесса коксования и равна единице  $X_{\text{КОК}}^A = \Phi_{\text{КОК}}^A = 1$ , так

как вся шихта А должна превратиться в углеродистый остаток, поскольку в ином случае, случае недопревращенной шихты, получится бракованный кокс («недопеченый пирог»).

Зная выход валового кокса из используемой в данном производстве шихты, находят количество (массу) шихты. Зная насыпную массу шихты, по выражению (4.2) находят объем перерабатываемой шихты (т.е.  $W_{\text{шихт}}$ ) в единицу времени:

$$G_{\text{КОК}}^{\text{ДОМ}} \Rightarrow G_{\text{КОК}}^{\text{ВАЛ}} = \frac{G_{\text{КОК}}^{\text{ДОМ}}}{\Phi_{\text{КОК}}^{\text{ДОМ}}} \Rightarrow G_{\text{ШИХТ}} = \frac{G_{\text{КОК}}^{\text{ВАЛ}}}{\Phi_{\text{КОК}}^{\text{ВАЛ}}} \Rightarrow W_{\text{ШИХТ}} = \frac{G_{\text{ШИХТ}}}{\rho_{\text{ШИХТ}}},$$

где  $\rho_{\text{шихт}}$  – насыпная масса шихты в камере коксования.

Выбирают камеру коксования с полным рабочим объемом  $V_{\text{п}}^{\text{ап}}$ . Используя выражение (4.4), определяют полное время цикла работы  $\tau_{\text{ц}}$  выбранной камеры коксования и по выражению (4.6), с учетом уравнения (4.7), для коэффициента заполнения камеры  $\phi$  находят  $n$  – число камер в батарее по следующему выражению:

$$n = \frac{W_{\text{шихты}} \cdot \tau_{\text{ц}}}{V^{\text{ап}}},$$

где  $W_{\text{шихт}}$  – объем перерабатываемой шихты;  $\tau_{\text{ц}}$  – полное время цикла работы камеры;  $V^{\text{ап}}$  – рабочий объем камеры коксования.

## 4.2. РЕАКТОРЫ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Для жидкофазных потоков и потоков сыпучих материалов объемный поток перерабатываемых материалов определяют так же, как и в периодических процессах.

Для газовых потоков при определении объемного потока вещества  $j$  на входе в реактор используют уравнение состояния реальных газов:

$$W_{j,0} = \frac{Z_{j,0}}{P} \cdot \frac{G_{j,0}}{M_{j,0}} \cdot R \cdot T_0,$$

где  $Z_{j,0}$  – коэффициент сжимаемости  $j$ -го компонента потока на входе в реактор.

Коэффициент сжимаемости  $j$ -го компонента потока  $Z_{j,0}$  рассчитывается по известным формулам с использованием приведенных температуры и давления

вещества  $j$ , т.е.  $\Theta_0$  и  $\pi_0$ . Так, используя известные взаимосвязи критических параметров вещества и параметров реакционной смеси, получим:

$$\Theta_{j,0} = \frac{T_0}{T_{j,\text{кр}}} \quad \text{и} \quad \pi_{j,0} = \frac{P_0}{P_{j,\text{кр}}},$$

где  $T_{j,\text{кр}}$  и  $P_{j,\text{кр}}$  – критические температура и давление вещества  $j$ ,  $P_0$ ,  $T_0$  — давление и температура потока на входе в реактор.

Считается, что для газовых смесей выполнимо равенство (4.3):

$$W_0 = \sum_{j,0=1}^n W_{j,0}.$$

Для газовых систем справедливо:

$$c_{A,0} = \frac{P_{A,0}}{Z_A \cdot R \cdot T_0} = \frac{P_0 \cdot y_{A,0}}{Z_A \cdot R \cdot T_0},$$

где  $y_{A,0}$  – мольная доля вещества  $A$  в газовой смеси на входе в реактор,  $P_{A,0}$  – парциальное давление вещества  $A$  в реакторе.

Тогда общий объемный поток на входе в аппарат, согласно выражению (4.1), можно рассчитать так:

$$W_0 = \frac{F_{A,0}}{c_{A,0}} = \frac{F_{A,0} \cdot Z_A \cdot R \cdot T_0}{P_0 \cdot y_{A,0}}.$$

#### 4.2.1. Объем аппарата

Объем аппарата рассчитывают, используя такие кинетические характеристики процесса, как время контакта  $\tau_k$ , объемная скорость  $u$ , удельная производительность  $g$ . Величины  $u$  и  $g$  отличаются от введенных ранее величин  $W$  и  $G$  тем, что они отнесены к объему аппарата.

Если изменения общего объемного потока не происходит и  $W = W_0 = \text{const}$ , то суммарный объем аппарата, согласно выражению (4.5), будет равен:

$$V_{\Sigma}^{\text{ап}} = W \cdot \tau = \frac{W}{u},$$

где  $\tau = \frac{1}{u}$ ,  $u$  – объемная скорость газового потока,  $1/\text{с}$  [точнее, объем/(объем·с)].

Если входящий и выходящий объемные потоки не равны друг другу и  $W \neq W_0$ , то суммарный объем аппарата рассчитывается по выражению (4.5) через условные характеристики процесса:

$$V_{\Sigma}^{\text{ап}} = W_0 \cdot \tau_0 = \frac{W_0}{u_0}, \quad (4.8)$$

где  $\tau_0$  – условное время контакта, определяемое для условий системы на входе в аппарат,  $u_0$  – условная объемная скорость газового потока.

Если удельная производительность аппарата задана по целевому продукту  $B$ , то суммарный объем аппарата рассчитывается как:

$$V_{\Sigma}^{\text{ап}} = \frac{G_B}{g_B}, \quad (4.9)$$

где  $G_B$  – массовая производительность по целевому продукту, кг/с;  $g_B$  – удельная массовая производительность по целевому продукту, кг/(м<sup>3</sup>·с).

Для гетерогенно-каталитических процессов размерность удельной производительности по целевому продукту учитывает количество загруженного в аппарат катализатора: кг/(кг<sub>кат</sub>·с).

Зная удельную производительность по целевому продукту  $B$ , можно рассчитать массу потребного для реакции катализатора:

$$m_{\text{кат}} = \frac{G_B}{g_B},$$

где  $g_B$  – удельная массовая производительность по целевому продукту, [кг/(кг<sub>кат</sub>·с)].

Например, при известной насыпной массе зернистого катализатора  $m_{\text{кат}}$ , находят его объем:

$$V_{\Sigma}^{\text{кат}} = \frac{m_{\text{кат}}}{\rho_{\text{кат}}},$$

где  $\rho_{\text{кат}}$  – насыпная плотность слоя катализатора, кг/м<sup>3</sup>.

#### 4.2.2. Сечение аппарата

Нахождение сечения аппарата и его высоты (длины) возможно при использовании в расчетах такой экспериментальной величины, как линейная ско-

рость потока  $w$ . Если объем системы меняется, т.е.  $W \neq W_0$ , то используют в расчетах линейную скорость потока  $w_0$  на входе в аппарат.

Тогда сечение аппарата:

$$S = \frac{W_0}{w_0},$$

где  $S$  – полное сечение аппарата,  $\text{м}^2$ .

Надо заметить, что величина линейной скорости потока в аппарате непрерывного действия очень важна для осуществления благоприятных условий тепло- и массопередачи, поэтому выбор сечения реактора – одна из главных задач его проектирования.

Если аппарат имеет насадку, то полное сечение (включая насадку) будет равно:

$$S = \frac{W_0}{w^\Phi}, \quad (4.10)$$

где  $w^\Phi$  – фиктивная линейная скорость (т.е. отнесенная к общему, полному сечению пустотелого аппарата без насадки).

Фиктивная линейная скорость газа показывает, с какой скоростью газ двигался бы через аппарат, если бы в нем не было насадки, при этом объемная скорость газа оставалась бы равной  $W_0$ .

Конструкция реактора может состоять из одной трубы относительно большого диаметра, а может состоять из множества узких трубок, работающих параллельно (аналогично кожухотрубному теплообменнику). Во втором случае сначала оценивают общее сечение аппарата, а затем задаются диаметром трубки. Выбрав диаметр одной трубки  $d$ , получают их число в реакторе:

$$n_{\text{тр}} = \frac{4S}{\pi \cdot d^2}. \quad (4.11)$$

Истинная линейная скорость (отнесенная к свободному, не заполненному насадкой сечению аппарата, показывающая скорость газа в свободном от насадки пространстве аппарата) определяется так:

$$w_{\text{и}} = \frac{w^\Phi}{\varepsilon_{\text{пс}}},$$

где  $\varepsilon_{\text{пс}}$  – доля свободного сечения аппарата или порозность слоя.

Свободное сечение аппарата всегда меньше, чем его полное сечение, на величину площади, занимаемой насадкой, поэтому  $\varepsilon_{\text{пс}} < 1$ , а фактическая, истинная линейная скорость, соответственно, выше, чем фиктивная ( $w_{\text{и}} > w^{\Phi}$ ).

### 4.2.3. Высота аппарата

Выбрав сечение реактора, легко установить его высоту при известном реакционном объеме. Рабочая высота пустотелого аппарата без насадки равна

$$L = \frac{V}{S} = w_{\text{и}} \cdot \tau_0 \text{ или } L^* = w^{\Phi} \cdot \tau_0 \text{ для аппарата с насадкой.}$$

Полная высота аппарата непрерывного действия по аналогии с выражением (4.7) для аппарата периодического действия определяется по уравнению:

$$L_{\text{п}} = \frac{L}{\varphi},$$

где  $\varphi$  – коэффициент заполнения аппарата ( $\varphi < 1$ ).

Для контактно-каталитических процессов полную высоту аппарата можно записать:

$$L_{\text{п}} = L + L',$$

где  $L'$  – суммарная высота встроенных теплообменников, газораспределительных устройств и др.

Если единичный аппарат не справляется с заданной производительностью, то ставят несколько параллельно работающих устройств. Их число определяется так:

$$n = \frac{S}{S_c},$$

где  $S_c$  – сечение стандартного аппарата, взятого из каталога.

*Пример 12:*

Найти основные технологические размеры реактора Фишера – Тропша. Для расчета использовать экспериментально найденные значения фиктивной линейной скорости  $w^{\Phi} = 1,0$  м/с, условного времени контакта  $\tau_0 = 9$  с и удельной производительности  $g_0 = 0,1111$  км<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·с), отнесенные к нормальным условиям, а также мольного потока  $F_0 = 20$  кмоль/ч или объемного газового потока,

приведенного к нормальным условиям,  $W_0 = 20 \cdot 22,4 / 3600 = 0,1244 \text{ м}^3/\text{с}$ . Диаметр  $d$  трубки реактора, в которую загружается катализатор, принять равным 0,032 м.

*Решение примера 12:*

Находят рабочий объем аппарата непрерывного действия, используя выражения (4.8):

$$V^{\text{ап}} = W_0 \cdot \tau_0 = 0,1244 \cdot 9 = 1,12 \text{ м}^3$$

или (4.9):

$$V^{\text{ап}} = \frac{W_0}{g_0} = \frac{0,1244}{0,1111} = 1,12 \text{ м}^3.$$

Общее сечение трубок с катализатором согласно выражению (4.10) будет равно:

$$S = W_0 / w^{\Phi} = 0,1244 / 1,0 = 0,1244 \text{ м}^2.$$

И тогда, используя выражение (4.11), число трубок в реакторе:

$$n_{\text{тр}} = \frac{4S}{\pi \cdot d^2} = \frac{4 \cdot 0,1244}{3,14 \cdot 0,032^2} = 155 \text{ шт.}$$

Рассчитывают высоту трубок.

$$L = V/S = 1,12 / 0,1244 = 9 \text{ м} \text{ или } L = w^{\Phi} \cdot \tau_0 = 1 \cdot 9 = 9 \text{ м.}$$

Определяют поверхность теплопередачи с учетом рассчитанного количества трубок в реакторе и их высоты:

$$S_T = \pi \cdot L \cdot n_{\text{тр}} \cdot d = 3,14 \cdot 9 \cdot 0,032 \cdot 155 = 140 \text{ м}^2.$$

Этой поверхности хватит, чтобы отвести из реакционного объема выделяющееся тепло реакции, так как потребная поверхность теплопередачи, рассчитанная по уравнению теплового баланса (3.2) в предыдущем *Примере 11*, составляет 106,3 м<sup>2</sup>.

## 5. РАСЧЕТ АППАРАТОВ ПО МАТЕМАТИЧЕСКИМ МОДЕЛЯМ

### 5.1. УРАВНЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССО- И ТЕПЛОПЕРЕНОСА С ИСТОЧНИКАМИ

Пусть имеется некоторое пространство, в котором могут протекать химические реакции, сопровождающиеся процессами массо- и теплопереноса.

В случае массопереноса вещества в аппарате выделяют произвольный объем  $V$ , отделенный от остального пространства произвольной поверхностью  $S$ . За малый промежуток времени  $\Delta t$  учитывают изменение количества вещества  $j$  в произвольном объеме  $V$  за счет всех физических потоков, пересекающих поверхность  $S$ , и химических реакций внутри данного объема  $V$ . Условия в объеме  $V$  неоднородны (анизотропны), поэтому разбивают объем  $V$  на бесконечно малые однородные (изотропные) объемы и проводят интегрирование по всему объему. Тогда за счет химических реакций, в которых участвует вещество  $j$ , за время  $\Delta t$  во всем объеме  $V$  произойдет изменение его количества  $\Delta j$ :

$$\Delta j = \Delta \tau \iiint_V \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i \cdot dV, \quad (5.1)$$

где  $v_{ij}$  – положительно, если на этой стадии  $j$  образуется, и отрицательно, если расходуется; равно 0, если не участвует,  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ , т.е. берется интеграл по объему или тройной интеграл по  $x, y, z$ .

Физические потоки – это конвективные потоки и/или перенос вещества за счет любого механизма, аналогичного закону Фика, т.е. перенос за счет градиента концентрации – диффузионный поток.

Для учета всех физических потоков поверхность  $S$  разбивается на бесконечно маленькие участки  $dS$ .

Если такой участок расположен не перпендикулярно градиенту концентрации вещества  $j$ , то удельный диффузионный поток нужно разложить на две составляющие: нормальную и тангенциальную:

$$(-D_j) \cdot \text{grad } c_j = (-D_j \cdot \text{grad } c_j)_n + (-D_j \cdot \text{grad } c_j)_t, \quad (5.2)$$

где  $(-D_j) \cdot \text{grad } c_j$  – удельный диффузионный поток,  $(-D_j \cdot \text{grad } c_j)_n$  – нормальный диффузионный поток,  $(-D_j \cdot \text{grad } c_j)_t$  – тангенциальный диффузионный поток,  $D_j$  – коэффициент диффузии вещества  $j$ .

За счет первой составляющей вещество  $j$  переносится через поверхность реакционного пространства, а за счет тангенциальной составляющей будет скользить вдоль границы поверхности, не пересекая ее. За время  $\Delta\tau$  за счет диффузии через всю поверхность  $S$  будет перенесено вещества  $j$ :

$$\Delta j_n^D = \Delta\tau \iint_S (-D_j \cdot \text{grad } c_j)_n \cdot dS, \quad (5.3)$$

где  $dS = dx \cdot dy$ ,  $dS$  – поверхностный или двойной интеграл.

Градиент концентраций представляет собой:

$$\text{grad } c = \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z},$$

где  $c$  – скалярная величина,  $\text{grad } c$  – векторная величина.

Конвективный поток также разбивают на нормальную и тангенциальную составляющие. За время  $\Delta\tau$  за счет нормальной составляющей конвективного потока через поверхность  $S$  будет перенесено вещества  $j$ :

$$\Delta j_n^K = \Delta\tau \iint_S w_n \cdot c_j \cdot dS, \quad (5.4)$$

где  $w_n$  – линейная скорость нормальной составляющей конвективного потока,  $c_j$  – концентрация вещества  $j$  в выделенном элементарном объеме  $dV$  или на выходе из него.

В нестационарном процессе будет происходить изменение концентрации (со знаком плюс или минус) вещества  $j$  в объеме  $V$  за счет конвекции, молекулярной диффузии и химической реакции. За время  $\Delta\tau$  в некоторой точке  $f$  объема  $V$  концентрация вещества  $j$  будет меняться от  $c_j(\tau, f)$  до  $c_j(\tau + \Delta\tau, f)$ . Тогда накопление вещества  $j$  в объеме  $V$  за счет всех процессов, аналогично выражению (5.1), составит:

$$\Delta j = \iiint_V [c_j(\tau + \Delta\tau, f) - c_j(\tau, f)] \cdot dV. \quad (5.5)$$

В предельном случае изменение концентрации вещества  $j$  за время  $\Delta\tau$  составит:

$$\frac{c_j(\tau + \Delta\tau, f) - c_j(\tau, f)}{\Delta\tau} \Rightarrow \frac{\partial c_j(\tau, f)}{\partial \tau}, \quad (5.6)$$

где  $\frac{\partial c_j(\tau, f)}{\partial \tau}$  – частная производная концентрации вещества  $j$  по времени.

По  $\tau$  берется частная производная, так как возможны изменения концентрации вещества  $j$  и в пространстве, например, берутся координаты не  $f$ , а другой точки.

Теперь выражение (5.5) можно записать, преобразуя изменение количества вещества (5.6) в объеме  $V$  при  $\Delta\tau \rightarrow 0$ :

$$\Delta j = \Delta\tau \iiint_V \frac{\partial c_j(\tau, f)}{\partial \tau} \cdot dV \quad \text{или} \quad \Delta j = \Delta\tau \iiint_V \frac{\partial c_j}{\partial \tau} \cdot dV. \quad (5.7)$$

Материальный баланс по веществу  $j$  можно записать следующим образом, представив величину  $\Delta j$  в виде тройного интеграла, как алгебраическую сумму его прихода и расхода в выделенном объеме за время  $\Delta\tau$ , используя выражения (5.3) и (5.4):

$$\text{приход } j = \Delta\tau \iiint_V \sum_{i=1}^P v_{ij} r_i dV;$$

$$\text{расход } j = -(\Delta j_n^D + \Delta j_n^K) = -(\Delta\tau \iint_S (-D_j \text{grad } c_j)_n \cdot dS + \Delta\tau \iint_S c_j w_n \cdot dS).$$

Тогда изменение количества вещества  $j$  в выделенном объеме за счет прихода и расхода с учетом выражения (5.7) будет равно:

$$\Delta\tau \iiint_V \sum_{i=1}^P v_{ij} r_i \cdot dV - \Delta\tau \iint_S (-D_j \text{grad } c_j)_n \cdot dS - \Delta\tau \iint_S c_j w_n \cdot dS = \Delta\tau \iiint_V \frac{\partial c_j}{\partial \tau} \cdot dV. \quad (5.8)$$

Разделив правую и левую части уравнения (5.8) на  $\Delta\tau$ , переносят все слагаемые в левую часть и объединяют попарно интегралы по объему и поверхности:

$$\iiint_V \left( \frac{\partial c_j}{\partial \tau} - \sum_{i=1}^P v_{ij} r_i \right) \cdot dV + \iint_S [c_j w_n - (D_j \text{grad } c_j)_n] \cdot dS = 0. \quad (5.9)$$

Для дальнейших преобразований используют формулу Остроградского – Гаусса:

$$\iint_S a_n \cdot dS = \iiint_V \text{div } a \cdot dV, \quad (5.10)$$

где  $a_n$  – вектор,  $\text{div } a = \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial y} + \frac{\partial a}{\partial z}$  – сумма первых частных производных по координатам  $x, y, z$  от векторной величины.

Теперь уравнение материального баланса (5.9) записывается следующим

образом:

$$\begin{aligned} & \iiint_V \left( \frac{\partial c_j}{\partial \tau} - \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i \right) \cdot dV + \iiint_V [\operatorname{div}(c_j \cdot w) - \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j)] \cdot dV = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow \iiint_V \left( \frac{\partial c_j}{\partial \tau} - \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i + \operatorname{div}(c_j \cdot w) - \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j) \right) \cdot dV = 0, \end{aligned}$$

где  $w$  – векторная величина,  $D_j \operatorname{grad} c_j$  – тоже векторная величина.

Из свойств интеграла, в частности тройного, известно, что если  $\iiint_V \varphi \cdot dV = 0$ , то и  $\varphi = 0$ , где  $\varphi$  — произвольная функция, имеющая любой вид.

Полученный интеграл по объему равен нулю, значит, и его подынтегральная функция тоже равна нулю.

Тогда:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} - \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i + \operatorname{div}(c_j \cdot w) - \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j) = 0$$

На основании полученного уравнения можно записать уравнение нестационарного массопереноса с источниками:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} + \operatorname{div}(c_j \cdot w) = \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i + \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j). \quad (5.11)$$

Дивергенцию произведения скаляра и вектора можно записать как:

$$\operatorname{div}(c_j \cdot w) = w \cdot \operatorname{grad} c_j + c_j \cdot \operatorname{div} w.$$

Если линейная скорость потока вещества  $j$  постоянна  $w = \operatorname{const}$ , т.е.  $c_j \cdot \operatorname{div} w = 0$ , то:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} + w \cdot \operatorname{grad} c_j = \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i + \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j).$$

Если при этом постоянен и коэффициент диффузии вещества  $j$   $D_j = \operatorname{const}$ , то:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} + w \cdot \operatorname{grad} c_j = D_j \operatorname{div}(\operatorname{grad} c_j) + \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i \Rightarrow \frac{\partial c_j}{\partial \tau} + w \cdot \operatorname{grad} c_j$$

Известно, что:

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} = \nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

где  $\Delta$  – это оператор Лапласа – сумма вторых производных переменной по  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\nabla$  (набла) – оператор Гамильтона.

Тогда с учетом предыдущих преобразований выражение (5.11) примет вид:

$$D_j \nabla^2 c_j + \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i = D_j \Delta c_j + \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i. \quad (5.12)$$

Если рассматривается тело объемом  $V$  с цилиндрической симметрией, то оператор Лапласа приводится к виду:

$$\text{divgrad} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\partial^2}{\partial l^2},$$

где  $l$  и  $R$  – переменные длина и радиус цилиндра.

В случае теплопереноса рассматривают аппарат, в котором давление постоянно. В этом случае тепловой баланс сводится к балансу энтальпий. Для этого записывают изменение энтальпии  $\Delta h$  в объеме  $V$  за малое время  $\Delta \tau$  для нестационарного процесса по аналогии с выражением (5.7):

$$\Delta h = \Delta \tau \iiint_V \sum_{j=1}^m \frac{\partial (c_j \cdot h_j)}{\partial \tau} \cdot dV,$$

где  $h_j$  – удельная мольная энтальпия вещества  $j$ , кДж/кмоль  $j$ ;  $c_j \cdot h_j$  – энтальпия единицы объема реакционной смеси, кДж/м<sup>3</sup>, определяемая как произведение концентрации вещества  $j$  на его удельную мольную энтальпию – кДж/кмоль  $j$  · кмоль  $j$ /м<sup>3</sup> = кДж/м<sup>3</sup>,  $j$  – любое вещество, включая инертный растворитель.

Энтальпия единицы объема реакционной смеси  $c_j \cdot h_j$  – связана с источником, так как концентрация вещества  $j$   $c_j$  зависит от скорости реакции  $r_i$  :

$$c_j = f(r_i).$$

Изменение энтальпии происходит за счет наличия конвективного переноса вещества  $j$  и теплопроводности реакционной смеси. Изменением энтальпии за счет термодиффузии, которая намного меньше теплопроводности, пренебрегают. Тогда, по аналогии с выражениями (5.3) и (5.4), можно записать:

$$\text{– для конвективного потока – } \Delta \tau \iint_S \sum_{j=1}^m (c_j h_j w_n) \cdot dS,$$

- для теплопроводности реакционной смеси  $-\Delta\tau \iint_S (-\lambda \text{grad} T)_n \cdot dS$  (уравнение Фурье), где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $T$  – температура потока, пересекающего элемент поверхности  $dS$ .

После преобразований тепловой баланс системы можно записать так:

$$-\iint_S (-\lambda \cdot \text{grad} T)_n \cdot dS - \iint_S \sum_{j=1}^m (c_j \cdot h_j \cdot w_n) \cdot dS = \iiint_V \sum_{j=1}^m \frac{\partial(c_j \cdot h_j)}{\partial \tau} \cdot dV.$$

Используя теорему Остроградского – Гаусса (5.10), получают:

$$\iiint_V \sum_{j=1}^m \frac{\partial(c_j \cdot h_j)}{\partial \tau} \cdot dV + \iiint_V \text{div} \sum_{j=1}^m (c_j \cdot h_j \cdot w) \cdot dV - \iiint_V \text{div}(\lambda \cdot \text{grad} T) \cdot dV = 0$$

и далее так: 
$$\sum_{j=1}^m \frac{\partial(c_j \cdot h_j)}{\partial \tau} - \text{div}(\lambda \cdot \text{grad} T) + \text{div} \sum_{j=1}^m (c_j \cdot h_j \cdot w) = 0. \quad (5.13)$$

Записываются некоторые преобразования для выражения (5.13):

$$\frac{\partial(c_j \cdot h_j)}{\partial \tau} = c_j \frac{\partial h_j}{\partial \tau} + h_j \frac{\partial c_j}{\partial \tau}, \text{ где } h_j = f(T),$$

кроме того: 
$$\text{div} \sum_{j=1}^m c_j \cdot h_j \cdot w = \sum_{j=1}^m \text{div}(c_j \cdot h_j \cdot w) = \sum_{j=1}^m [h_j \cdot \text{div}(c_j \cdot w) + c_j \cdot w \text{grad} h_j],$$

где  $h_j$  – скаляр.

Из уравнения материального баланса (5.11), пренебрегая переносом вещества за счет диффузии, имеют:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} = \left( p \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i \right) - \text{div}(c_j \cdot w).$$

Тогда, с учетом преобразований, уравнения материального баланса и после сокращения  $\sum_{j=1}^m h_j \cdot \text{div}(c_j \cdot w)$  и  $-\sum_{j=1}^m h_j \cdot \text{div}(c_j \cdot w)$  выражение (5.13) преобразуется к виду:

$$\sum_{j=1}^m c_j \frac{\partial h_j}{\partial \tau} + \sum_{j=1}^m h_j p \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i + \sum_{j=1}^m c_j w \cdot \text{grad} \cdot h_j = \text{div}(\lambda \cdot \text{grad} T).$$

Сумма не зависит от порядка слагаемых, поэтому:

$$\sum_{j=1}^m h_j \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i = \sum_{i=1}^p r_i \sum_{j=1}^m v_{ij} h_j,$$

где  $\sum_{j=1}^m v_{ij} h_j$  – изменение энтальпии веществ в  $i$ -й реакции, т.е. это тепловой эффект  $i$ -й реакции  $\Delta H_i$ , рассчитываемый по уравнению (3.8). Тогда:

$$\sum_{i=1}^p r_i \sum_{j=1}^m v_{ij} h_j = \sum_{i=1}^p \Delta H_i \cdot r_i.$$

Кроме того следует заметить, что

$$\frac{\partial h_j}{\partial \tau} = \frac{dh_j}{dT} \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = C_{Pj} \frac{\partial T}{\partial \tau} \text{ и } \text{grad} h_j = \frac{dh_j}{dT} \cdot \text{grad} T = C_{Pj} \text{grad} T.$$

Теперь имеют:

$$\sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{Pj} \frac{\partial T}{\partial \tau} + \sum_{i=1}^p \Delta H_i \cdot r_i + \sum_{j=1}^m w \cdot c_j \cdot C_{Pj} \text{grad} T = \text{div}(\lambda \cdot \text{grad} T) \text{ или}$$

$$\sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{Pj} \left( \frac{\partial T}{\partial \tau} + w \cdot \text{grad} T \right) = \text{div}(\lambda \cdot \text{grad} T) + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i.$$

При постоянном коэффициенте теплопроводности  $\lambda = \text{const}$ :

$$\sum_{j=1}^m c_j C_{Pj} \left( \frac{\partial T}{\partial \tau} + w \cdot \text{grad} T \right) = \lambda \cdot \text{div} \text{grad} T + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i$$

Заменяя  $\text{div} \text{grad} T$  на оператор Лапласа  $\nabla^2 T$ , получают уравнение нестационарного теплопереноса с источниками:

$$\sum_{j=1}^m c_j C_{Pj} \left( \frac{\partial T}{\partial \tau} + w \cdot \text{grad} T \right) = \lambda \cdot \nabla^2 T + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i \quad (5.14)$$

Когда условия в объеме  $V$  анизотропны, то уравнение, отвечающее за теплопередачу в энтальпийном балансе, записывается как граничное условие. Если изотропны, то – как слагаемое теплового баланса по координате переноса тепла через поверхность теплопередачи.

Решить полученные дифференциальные уравнения материального и теплового балансов можно, зная граничные условия. Граничные условия – это то, что известно на границе системы: концентрации веществ, температуры, мольные потоки веществ, тепловые потоки и др.

## 5.2. РЕАКТОР ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

В периодических условиях практически всегда перерабатывают системы с неменяющимся (постоянным) объемом.

Для переработки жидкостей это аппараты с мешалкой. При использовании быстроходных мешалок (турбинные, пропеллерные) аппараты снабжаются отражательными перегородками. Можно организовать процесс, осуществляя циркуляцию реакционной массы через выносной теплообменник. Его поверхность не лимитируется размерами аппарата. Для гомогенных систем интенсивное перемешивание ликвидирует застойные зоны и увеличивает коэффициент теплоотдачи от реакционной массы к поверхности теплопередачи. Аппарат периодического действия предполагает, что за время осуществления процесса  $\tau$  в рабочий объем не вводят и из него не выводят материальные потоки. Математическая модель реактора периодического действия позволяет определить  $\tau$  даже для неизотермического процесса при различных начальных условиях.

Для реактора периодического действия отсутствуют конвективные  $\text{div}(w \cdot c_j) = 0$  и диффузионные потоки  $\text{div}(D_j \text{grad } c_j) = 0$ . Изменение концентрации вещества  $j$   $c_j$  происходит только во времени, оставаясь одним и тем же в любой точке объема аппарата. Остается только одна независимая переменная – время  $\tau$ . Поэтому в уравнении материального баланса используют знак полной производной  $d$ , а не частной  $\partial$ .

Тогда:

$$r_j = \frac{dc_j}{d\tau} = \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i, \quad (5.15)$$

где  $v_{ij}$  берется со знаком минус для расходуемых веществ и со знаком плюс для образующихся на  $i$ -й стадии процесса.

Например, для последовательной реакции  $v_A A \xrightarrow{r_1} v_B B \xrightarrow{r_2} v_C C$ :

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{d\tau} = -v_A \cdot r_1 \\ \frac{dc_B}{d\tau} = v_B \cdot r_1 - v_B \cdot r_2 \end{cases}$$

Для простой одностадийной реакции удобно использовать степень превращения  $X_A$ . Например, для реакции  $\nu_A A \xrightarrow{r} \nu_B B + (-\Delta H)$ , протекающей в жидкой фазе при постоянном объеме системы  $V = \text{const}$ , можно записать:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -\nu_A r = -r_A \quad \text{или} \quad \frac{d[c_{A,0}(1 - X_A)]}{d\tau} = -c_{A,0} \frac{dX_A}{d\tau} = -\nu_A \cdot r,$$

$$\text{т.е.:} \quad c_{A,0} \frac{dX_A}{d\tau} = \nu_A r \quad \text{или} \quad \frac{c_{A,0}}{d\tau} = \frac{\nu_A r}{dX_A} \Rightarrow \nu_A \cdot r = \frac{dX_A}{d\tau} \cdot c_{A,0}.$$

Так, для реакции первого порядка имеют:

$$c_{A,0} \frac{dX_A}{d\tau} = c_{A,0} \cdot k \cdot \nu_A (1 - X_A) \Rightarrow \frac{dX_A}{d\tau} = k_A (1 - X_A), \quad \text{где } k_A = \nu_A \cdot k.$$

Для неизотермических условий нужно знать изменение температуры  $T$  во времени, что позволяет рассчитывать константу скорости реакции по веществу  $A$   $k_A$  в любой момент времени. Это достигается путем составления теплового баланса (5.14), который в общем виде выглядит так:

$$\left( \sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{P_j} \frac{\partial T}{\partial \tau} + \sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{P_j} \cdot w \cdot \text{grad} T \right) = \sum (-\Delta H_i) \cdot r_i + \text{div}(\lambda \cdot \text{grad} T).$$

Для периодического реактора тепловой баланс записывается следующим образом:

$$\sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{P_j} w \cdot \text{grad} T = 0 \quad \text{и} \quad \text{div}(\lambda \cdot \text{grad} T) = 0,$$

$$\left( \sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{P_j} \frac{\partial T}{\partial \tau} \right) = \sum (-\Delta H_i) \cdot r_i \quad (5.16)$$

$$\text{где } c_j = \frac{N_j}{V}.$$

В тепловом балансе периодического аппарата следует учитывать тепло, идущее на обогрев или охлаждение аппарата. Вводится доля массы аппарата, приходящаяся на единицу объема реакционной смеси:  $c_{\text{ап}} = \frac{m_{\text{ап}}}{V}$ .

Теперь, так как независимая переменная одна – это время  $\tau$ , уравнение

теплового баланса для периодического реактора (5.16) можно записать:

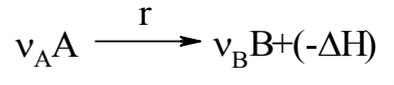
$$\sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{P_j} \frac{dT}{d\tau} + c_{\text{ан}} \cdot C_{P_{\text{ан}}}^m \frac{dT}{d\tau} = \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i + \frac{K_T}{V} \cdot S_T \cdot (T_T - T), \quad (5.17)$$

где  $\frac{S_T}{V}$  – удельная поверхность теплопередачи, а  $S_T$  – общая поверхность теплопередачи.

Далее умножив обе части уравнения (5.17) на объем аппарата, получают уравнение теплового баланса для периодического реактора:

$$\sum_{j=1}^m N_j \cdot C_{P_j} \frac{dT}{d\tau} + m_{\text{ан}} \cdot C_{P_{\text{ан}}}^m \frac{dT}{d\tau} = \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i \cdot V + K_T \cdot S_T \cdot (T_T - T) \quad (5.18)$$

Если есть простая реакция



то для нее легко перейти от  $d\tau$  к  $dX_A$ .

Теперь имеем выражение (5.18), преобразованное к следующему виду:

$$\begin{aligned} (-\Delta H) \cdot r \cdot V + S_T K_T (T_T - T) &= \sum_{j=1}^m \left( N_j \cdot C_{P_j} + m_{\text{ан}} C_{P_{\text{ан}}}^m \right) \frac{dT}{d\tau} \Rightarrow \\ \Rightarrow (-\Delta H_A) v_A \cdot r + \frac{S_T}{V} K_T (T_T - T) &= \sum_{j=1}^m \left( c_j \cdot C_{P_j} + \frac{m_{\text{ан}}}{V} C_{P_{\text{ан}}}^m \right) \frac{dT}{d\tau} \Rightarrow \\ \Rightarrow (-\Delta H_A) dX_A + \frac{S_T}{V} K_T (T_T - T) \frac{d\tau}{c_{A_0}} &= \sum_{j=1}^m \frac{c_j \cdot C_{P_j}}{c_{A_0}} \cdot dT + \frac{m_{\text{ан}}}{c_{A_0} \cdot V} C_{P_{\text{ан}}}^m dT \Rightarrow \\ \Rightarrow (-\Delta H_A) dX_A + K_T \frac{S_T}{V} (T_T - T) \frac{dX_A}{r_A} &= \sum_{j=1}^m \beta_j \cdot C_{P_j} dT + \frac{m_{\text{ан}}}{c_{A_0} \cdot V} C_{P_{\text{ан}}}^m dT, \end{aligned}$$

где  $\beta_j = \frac{c_j}{c_{A_0}}$ ,  $-\Delta H_A = \frac{-\Delta H}{v_A}$  или  $-\Delta H = -\Delta H_A \cdot v_A$ ;  $c_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} = v_A \cdot r$ .

Если температура теплоносителя непостоянна ( $\Delta T_T \neq 0$ ), то находят связь между температурой потока  $T$  и теплоносителя  $T_T$  из теплового баланса по теплоносителю:  $G_T \cdot C_{P_T}^m (T_T - T_T^0) = K_T S_T (T - T_T)$ . Выбирают  $G_T$  и, зная  $T_T^0$ , находят  $T_T = f(T)$ .

### 5.2.1. Адиабатический режим

Реактор, действующий в адиабатическом режиме, работает без теплообмена с окружающей средой, и это означает, что

$$K_T \frac{S_T}{V} (T_T - T) = 0.$$

Тогда для сложной реакции при адиабатическом режиме выражение (5.17) преобразуется к виду:

$$\sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) r_i = \left( \sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{Pj} + \frac{m_{\text{ап}}}{V} \cdot C_{P_{\text{ап}}}^m \right) \frac{dT}{d\tau},$$

а для простой реакции при том же режиме:

$$(-\Delta H_A) dX_A = \left( \sum_{j=1}^m \beta_j \cdot C_{Pj} + \frac{m_{\text{ап}}}{c_{A,0} \cdot V} \cdot C_{P_{\text{ап}}}^m \right) dT.$$

Если считать, что теплоемкость вещества  $j$  постоянна  $C_{Pj} = \text{const}$  и изменение ее по ходу процесса незначительно  $\Delta C_{Pj} \approx 0$ , то после интегрирования от 0 до степени превращения  $X_A$  и от начальной температуры  $T_0$  до конечной температуры  $T$  получают:

$$(-\Delta H_A) \cdot X_A = \left( \sum_{j,0=1}^n \beta_{j,0} \cdot C_{Pj,0} + \frac{m_p}{N_{A,0}} \cdot C_{P_{\text{ап}}}^m \right) \cdot (T - T_0) \Rightarrow$$

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_A) \cdot X_A}{\sum_{j,0=1}^n \beta_{j,0} \cdot C_{Pj,0} + \frac{m_p}{N_{A,0}} \cdot C_{P_{\text{ап}}}^m},$$

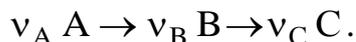
где  $\beta_{j,0} = \frac{c_{j,0}}{c_{A,0}}$ .

Очевидно, что  $\beta_{A,0} = \frac{c_{A,0}}{c_{A,0}} = 1$ .

Из приведенных соотношений следует, что в адиабатическом режиме реактора наблюдается линейная связь между температурой в реакторе  $T$  и степенью превращения вещества  $A$   $X_A$  при условии постоянства теплофизических параметров реакционной массы в интервале изменения температуры при увеличении конверсии от 0 до  $X_A$ .

### 5.2.2. Методика расчета аппарата периодического действия

В реакторе периодического действия осуществляется реакция:



Выбирают некоторый стандартный емкостной аппарат периодического действия с полным объемом  $V_{\Pi}^{\text{ап}}$ . Обычно такой выбор осуществляют, исходя из некоторых практических соображений, чаще всего по аналогии с действующими процессами. Из тех же соображений выбирают полноту заполнения аппарата  $\phi$ . Тогда рабочий объем с учетом полноты заполнения по выражению (4.7) будет равен  $V^{\text{ап}} = V_{\Pi}^{\text{ап}} \cdot \phi$ . Этот аппарат имеет фиксированную поверхность теплопередачи  $S_T$  теплообменного устройства (рубашка, змеевик). С учетом геометрических характеристик устройства выбирают массовый расход теплоносителя  $G_T$ . Геометрия устройства и скорость движения теплоносителя определяют условия теплоотдачи со стороны теплоносителя. Перемешивается содержимое реактора перемешивающим устройством с заданным числом оборотов, которое определяет условия теплоотдачи со стороны реакционной массы. По критериальным уравнениям сначала определяют коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , а затем коэффициент теплопередачи  $K_T$ , учитывая также термические сопротивления стенки и загрязнений на ее поверхностях.

Зная вид кинетической модели реакции, записывают систему уравнений материального баланса, соблюдая равенство числа дифференциальных уравнений и числа стадий процесса. Методами численного интегрирования совместно решают систему уравнений материального баланса, теплового баланса реактора и теплоносителя, при изменяющейся температуре теплоносителя  $T_T \neq \text{const}$ . Находят время работы реактора  $\tau$  и концентрации ключевых веществ, включая концентрацию продукта реакции. Время работы реактора выбирают в зависимости от поставленной задачи: например, если речь идет об обратимом процессе, выбирают время установления равновесных концентраций или время исчерпания компонента, находящегося в недостатке, или время достижения максимальной концентрации целевого продукта, если он оказывается промежуточным и т.д. Зная концентрации веществ  $A$   $c_A$  и  $B$   $c_B$ , рассчитывают мольную ин-

тегральную селективность процесса по уравнению (2.21), при условии, что объемом реакционной массы не изменяется в ходе превращений (2.1):

$$\Phi_B^A = \frac{c_B \cdot v_A}{c_{A,0} \cdot X_A v_B}.$$

После этого появляется возможность установить производительность реактора по реагенту А, т.е.  $F_{A,0}$ . Общий объемный поток реагентов  $W$  находят по следующей схеме:  $G_B \rightarrow F_B \rightarrow F_{A,0} \rightarrow W$ , используя выражения (2.23) и (4.1), а именно:

$$F_B = \frac{G_B}{M_B}, \quad F_{A,0} = \frac{F_B \cdot v_A}{\Phi_B^A \cdot X_A \cdot v_B} \text{ и } W = \frac{F_{A,0}}{c_{A,0}},$$

где  $W$  – это объем перерабатываемых реагентов, включая инертные вещества, в единицу времени.

Далее определяют полное время цикла работы аппарата периодического действия  $\tau_{ц}$  и число параллельно работающих аппаратов, используя выражения (4.4) и (4.6):

$$\tau_{ц} = \tau + \tau_{нз} \text{ и } n = \frac{W \cdot \tau_{ц}}{V^{ап}},$$

где время  $\tau$  определяется при решении уравнений материального (5.15) и теплового (5.17) балансов реактора периодического действия.

Настоящая методика расчета от традиционной отличается только тем, что время  $\tau$  определяется по математической модели для любых режимов и начальных условий.

Рассмотрим профили температур во времени в реакторе периодического действия для экзотермической реакции  $v_A A = v_B B - \Delta H$  при различных режимах (рис. 2).

Возможны два крайних случая теплового режима работы аппарата: адиабатический без теплообмена с окружающей средой (наблюдается максимальный разогрев реакционной массы) и изотермический (при очень большой интенсивности теплообмена).

Чаще всего применяют политропический режим: сначала температура в аппарате растет за счет высокой скорости выделения тепла при высоких концентрациях исходных веществ, а затем, по мере их исчерпания, скорость реак-

ции падает, уменьшается и скорость тепловыделения, начинает превалировать съем тепла теплоносителем. В итоге, после практически полного завершения реакции, температуры в аппарате и в массе теплоносителя выравниваются ( $T \approx T_T$ ).

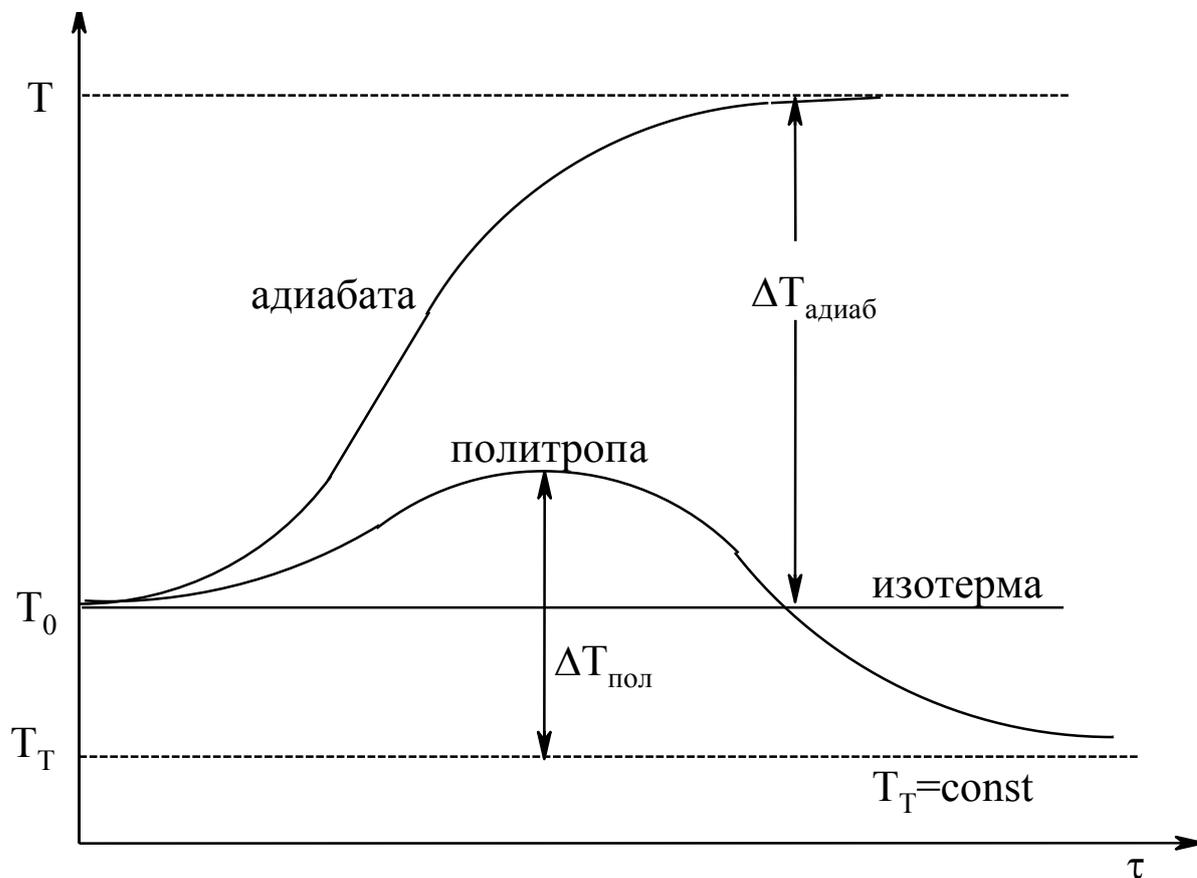


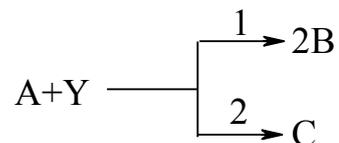
Рис.2. Профили температур в реакторе периодического действия при различных режимах

Анализ тепловых условий работы реактора проводят для некоторых конкретных обстоятельств, т.е. выбранных: полного объема единичного реактора  $V_{\Pi}^{\text{ап}}$ , поверхности теплопередачи  $S_T$ , коэффициента теплопередачи  $K_T$ , начальной температуры реакционной смеси  $T_0$ , температуры теплоносителя  $T_T$  и др. Очевидно, что в зависимости от выбранной совокупности параметров профиль температур в реакторе  $T = f(\tau)$  будет меняться.

Если полученные в результате расчета число реакторов, значения селективности и др. не удовлетворяют технолога, то он меняет условия процесса и сам аппарат. Задачу решают до тех пор, пока не получают удовлетворительное решение.

*Пример 13:*

Дана жидкофазная реакция, осуществляемая в изотермическом реакторе периодического действия.



Известно кинетическое описание:  $r_1 = 0,3 \cdot c_A$  и  $r_2 = 0,1 \cdot c_A$ , кмоль/(м<sup>3</sup>·ч). Производительность установки по целевому продукту  $G_B$  равна 1000 т/год. Степень превращения основного реагента А составляет  $X_A = 0,7$ , а его начальная концентрация  $c_{A,0} = 5$  кмоль/м<sup>3</sup>. Пренебрегая потерями, определить нужное число реакторов  $n$ , если  $V^{ap} = 1$  м<sup>3</sup>,  $\tau_{Hz} = 1,5$  ч,  $\Phi_B^A = 0,75$ , молекулярная масса продукта  $M_B = 60$  кг/кмоль, число рабочих часов в году принять равным 8000 ч.

*Решение примера 13:*

Используя выражение (2.23), находят мольный поток исходного вещества  $A F_{A,0}$ :

$$F_{A,0} = \frac{F_B \cdot \nu_A}{X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \nu_B} = \frac{G_B \cdot \nu_A}{M_B \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot \nu_B} = \frac{1000 \cdot 1000 \cdot 1}{8000 \cdot 60 \cdot 0,7 \cdot 0,75 \cdot 2} = 1,98 \text{ кмоль/ч.}$$

Рассчитают требуемый объем перерабатываемых материалов в час (4.1):

$$W = \frac{F_{A,0}}{c_{A,0}} = \frac{1,98}{5} = 0,396 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Вычисляют время собственно химической реакции, используя уравнение (5.15):

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -(r_1 + r_2) = -0,4 \cdot c_A \text{ или } \frac{dX_A}{d\tau} = 0,4 \cdot (1 - X_A).$$

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\frac{dX_A}{d\tau} = -\frac{d(1 - X_A)}{d\tau} = 0,4 \cdot (1 - X_A) \text{ или } -\int_0^{0,7} \frac{d(1 - X_A)}{1 - X_A} = 0,4 \int_0^\tau d\tau \Rightarrow$$
$$-\ln 0,3 = 0,4 \cdot \tau; \tau = -\frac{\ln 0,3}{0,4} = 3,0 \text{ ч.}$$

Откуда  $\tau = 3$  ч. Тогда полное время цикла (4.4):

$$\tau_{ц} = \tau + \tau_{Hz} = 3 + 1,5 = 4,5 \text{ ч.}$$

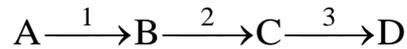
Число реакторов (4.6) теперь равно:

$$n = \frac{W \cdot \tau_{ц}}{V^{ап}} = \frac{0,396 \cdot 4,5}{1} = 1,78.$$

Нужно установить 2 реактора.

*Пример 14:*

В реакторе периодического действия в среде инертного разбавителя протекают последовательные реакции первого порядка.



Тепловой режим в реакторе – адиабатический. Производительность установки по целевому продукту В составляет  $G_B = 2300$  т/год. Требуется определить число реакторов, если известно:

$$V^{ап} = 2,5 \text{ м}^3, m_{ап} = 4500 \text{ кг}, c_{A,0} = 6 \text{ кмоль/м}^3, c_{ин} = 10 \text{ кмоль/м}^3, X_A = 0,6,$$

$$C_{P_A} = C_{P_B} = C_{P_C} = C_{P_D} = 150 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}, C_{P_{ин}} = 120 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)},$$

$$T_0 = 298 \text{ К}, M_B = 100, \tau_{нз} = 3600 \text{ с}, C_{P_{ап}}^m = 0,5 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)},$$

$$r, (\text{кмоль/м}^3 \cdot \text{с}): r_1 = \exp(17,3 - 8660 / T) \cdot c_A, r_2 = \exp(14,0 - 7420 / T) \cdot c_B,$$

$$r_3 = \exp(12,1 - 6620 / T) \cdot c_C. -\Delta H_1 = 45 \text{ кДж/моль}, \Delta H_2 = 47 \text{ кДж/моль},$$

$$-\Delta H_3 = 30 \text{ кДж/моль}.$$

*Решение примера 14:*

Записывают уравнение теплового баланса (5.16):

$$\begin{aligned} 1) (-\Delta H_1) \cdot r_1 + (-\Delta H_2) \cdot r_2 + (-\Delta H_3) \cdot r_3 = & (c_{A,0} \cdot C_{P_A} + c_{ин} \cdot C_{P_{ин}} + \\ & + \frac{m_{ап}}{V} \cdot C_{P_{ап}}) \cdot \frac{dT}{dt} \text{ или } 45000 \cdot \exp(17,3 - \frac{8660}{T}) \cdot c_A - 47000 \cdot \exp(14,0 - \\ & - \frac{7420}{T}) \cdot c_B + 30000 \cdot \exp(12,1 - \frac{6620}{T}) \cdot c_C = (6 \cdot 150 + 10 \cdot 120 + \\ & + \frac{4500}{2,5} \cdot 0,5) \frac{dT}{dt} \end{aligned}$$

и три кинетических уравнения (уравнения материального баланса (5.15):

$$2) -\frac{dc_A}{dt} = r_1 = \exp(17,3 - \frac{8660}{T}) \cdot c_A;$$

$$3) \frac{dc_B}{dt} = r_1 - r_2 = \exp(17,3 - \frac{8660}{T}) \cdot c_A - \exp(14,0 - \frac{7420}{T}) \cdot c_B;$$

$$4) \frac{dc_C}{d\tau} = r_2 - r_3 = \exp\left(14,0 - \frac{7420}{T}\right) \cdot c_B - \exp\left(12,1 - \frac{6620}{T}\right) \cdot c_C.$$

Система из 4-х дифференциальных уравнений первого порядка решается совместно с использованием ЭВМ.

Начальные условия  $\tau = 0$ ,  $c_{A,0} = 6$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $c_{B,0} = c_{C,0} = c_{D,0} = 0$ ,  $T_0 = 298$  К.

Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3

### Результаты расчета

$\tau$ , с	$X_A$	$T$ , К	$c_A$ , моль/м <sup>3</sup>	$c_B$ , моль/м <sup>3</sup>	$c_C$ , моль/м <sup>3</sup>	$c_D$ , моль/м <sup>3</sup>
0	0	298	6000	0	0	0
8798	0,1	306	5400	537	54	9
13717	0,2	313	4800	962	178	60
16895	0,3	319	4200	1290	340	170
19179	0,4	324	3600	1520	510	370
20971	0,5	331	3000	1660	670	670
22497	0,6	335	2400	1691	820	1089
23910	0,7	337	1800	1610	920	1670

Концентрация D рассчитывается из соотношения (2.3):

$$c_{A,0} - c_A = c_B + c_C + c_D.$$

Находят полное время цикла (4.6):

$$\tau_{ц} = \tau + \tau_{нз} = 22497 + 3600 = 26097 \text{ с.}$$

Определяют мольную интегральную селективность (2.21) при условии, что объем реакционной массы не изменяется в ходе превращений (2.1):

$$\Phi_B^A = \frac{c_B}{c_{A,0} \cdot X_A} = \frac{1691}{6000 \cdot 0,6} = 0,47$$

Далее находят объем материалов, перерабатываемых в единицу времени. Для этого вначале рассчитывают мольный поток вещества А (2.23):

$$F_{A,0} = \frac{G_B}{M_B \cdot X_A \cdot \Phi_B^A} = \frac{2300 \cdot 10^6}{8000 \cdot 3600 \cdot 0,47 \cdot 0,6 \cdot 100} = 2,83 \text{ моль/с.}$$

Теперь общий объемный поток вещества А (4.1):

$$W = \frac{F_{A,0}}{c_{A,0}} = \frac{2,83}{6000} = 4,72 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}.$$

$$\text{Число реакторов (4.6): } n = \frac{W \cdot \tau_{ц}}{V_{ап}} = \frac{4,72 \cdot 10^{-4} \cdot 26097}{2,5} = 4,93.$$

Необходимо установить 5 реакторов.

### 5.3. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

#### 5.3.1. Материальный баланс реактора идеального смешения

Условия работы реактора идеального смешения (РИС) таковы, что в реакционном объеме температура  $T$  и концентрация вещества  $j$   $c_j$  в любой его точке одни и те же, т.е. постоянные по объему. Таким образом, соблюдаются изотропные условия во всем объеме реактора. Фактически рассматривается идеализированная модель, когда можно считать, что выражение  $\text{div}(D_j \text{grad } c_j) = 0$ , а  $\text{div}(c_j \cdot w) = F_{j,0} - F_j$ . Уравнения материального и теплового балансов составляют применительно к этому частному случаю.

Для стационарного режима составляют материальный баланс РИС по веществу  $j$ :

$$F_{j,0} - F_j + V \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i = 0 \quad (5.19)$$

или выражая мольный поток вещества  $j$  через его концентрацию и общий объемный поток по уравнению (4.1):

$$W_0 \cdot c_{j,0} - W \cdot c_j = -V \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i.$$

Для РИС практически всегда общий объемный поток остается постоянным  $W_0 = W = \text{const}$ . Если же происходит изменение потока  $W \neq \text{const}$ , то для технических расчетов используют среднее от входа до выхода значение объемного потока.

Теперь:

$$W \cdot (c_{j,0} - c_j) = -V \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i.$$

Разделив обе части уравнения на общий объемный поток, получим:

$$\frac{V}{W} = \tau = \frac{c_{j,0} - c_j}{-\sum_{i=1}^p v_{ij} r_i} \quad (5.20)$$

В этом уравнении время  $\tau$  – это не астрономическое время (как это бывает для реакторов периодического действия), а время пребывания или время контакта. В расчетах нужно учитывать знак стехиометрического коэффициента вещества  $j$  в  $i$ -й реакции  $v_{ij}$ .

Для простой реакции, например  $v_A A \rightarrow v_B B$ , материальный баланс РИС по веществу  $A$  (5.19) можно записать:

$$F_{A,0} - F_A = -V \cdot (-v_A \cdot r) \text{ или } V = F_{A,0} \cdot \frac{X_A}{v_A \cdot r} \Leftrightarrow F_{A,0} \cdot X_A = r \cdot v_A \cdot V.$$

Например, для реакции 1 порядка

$$V = F_{A,0} \cdot \frac{X_A}{k_A \cdot c_{A,0}(1 - X_A)},$$

где  $k_A = v_A \cdot k$ .

### 5.3.2. Тепловой баланс реактора идеального смешения

По определению РИС является изотермическим, и тепловой баланс составляется для определения требуемой поверхности теплопередачи  $S_T$ . Если выбрать  $T_{осн} = 273 \text{ K}$  и считать теплоемкости веществ постоянными  $C_{P_{j,0}} = \text{const}$  и  $C_{P_j} = \text{const}$ , то интегральный тепловой баланс (3.1) при отсутствии фазовых переходов для стационарного РИС, используя выражения (3.13) для  $Q_1$ , (3.2) для  $Q_2$ , (3.15) для  $Q_3$  и (3.14) для  $Q_4$ , будет таков:

$$\frac{W_0 \sum_{j,0=1}^n c_{j,0} \cdot C_{P_{j,0}} t_0}{Q_1} - \frac{K_T S_T \cdot (t - t_T)}{Q_2} + \frac{V \cdot \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i}{Q_3} = \frac{W \sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{P_j} t}{Q_5}.$$

Если общий объем потока  $W = \text{const}$  и  $\Delta C_{P_j} \approx 0$ , то уравнение теплового баланса для РИС будет выглядеть:

$$W \sum_{j,0=1}^n c_{j,0} \cdot C_{P_{j,0}} (t_0 - t) - K_T S_T \cdot (t - t_T) + V \cdot \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i = 0. \quad (5.21)$$

Если считать температуру теплоносителя постоянной  $t_T = \text{const}$ , то в уравнении (5.21) неизвестной величиной является только  $S_T$  и тогда для простой (одностадийной) реакции:

$$(-\Delta H) \cdot r = (-\Delta H_A) v_A \cdot r, \text{ так как } (-\Delta H) = (-\Delta H_A) v_A.$$

Тогда:

$$W \sum_{j,0=1}^n c_{j,0} \cdot C_{P_{j,0}} (t_0 - t) - K_T S_T \cdot (t - t_T) + (-\Delta H_A) \cdot V \cdot r \cdot v_A = 0 \text{ или}$$

$$W \sum_{j,0=1}^n c_{j,0} \cdot C_{P_{j,0}} (t_0 - t) - K_T S_T (t - t_T) + (-\Delta H_A) \cdot F_{A,0} \cdot X_A = 0.$$

Из этого уравнения определяют поверхность теплопередачи  $S_T$ .

*Пример 15:*

В проточном реакторе идеального смешения в жидкой фазе протекают реакции.



Кинетические уравнения стадий имеют вид  $r_1 = k_1 \cdot c_A$  и  $r_2 = k_2 \cdot c_Z$ . Известно, что  $c_{A,0} = 6 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $X_A = 0,6$ ;  $c_{Y,0} = 12 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $M_B = 100 \text{ кг/кмоль}$ ;  $G_B = 10000 \text{ т/год}$ ;  $k_1 = 3,60 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 8,03 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Установка работает 8000 ч в году. Потерями пренебречь. Определить  $V^{\text{ап}}$ ,  $\tau$  и состав смеси на выходе из реактора.

*Решение примера 15:*

По уравнению (2.12) находят конечную концентрацию вещества А:

$$c_A = c_{A,0} (1 - X_A) = 6 \cdot (1 - 0,6) = 2,4 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определяют по уравнению (5.20) время контакта:

$$\tau = \frac{c_{A,0} - c_A}{-(-v_A \cdot r_1)} = \frac{c_{A,0} - c_A}{1 \cdot r_1} = \frac{6 - 2,4}{3,60 \cdot 10^{-4} \cdot 2,4} = 4167 \text{ с.}$$

Теперь, также по уравнению (5.20) можно найти концентрацию вещества Z на выходе из реактора:

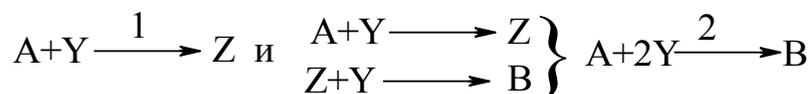
$$\tau = \frac{c_{Z,0} - c_Z}{-\sum_{i=1}^p v_{iZ} \cdot r_i} = \frac{c_Z}{v_{1Z} r_1 - v_{2Z} r_2} = \frac{c_Z}{r_1 - r_2} = \frac{c_Z}{3,60 \cdot 10^{-4} \cdot 2,4 - 8,03 \cdot 10^{-4} c_Z} \Rightarrow$$

$$4167 = \frac{c_Z}{3,60 \cdot 10^{-4} \cdot 2,4 - 8,03 \cdot 10^{-4} c_Z} \Rightarrow c_Z = 0,83.$$

Из стехиометрического материального баланса (2.3) находят концентрацию вещества В:

$$c_B = c_{A,0} - c_A - c_Z = 6 - 2,40 - 0,83 = 2,77 \text{ кмоль/м}^3.$$

Для определения концентрации вещества Y составляют следующие суммарные уравнения:



Теперь  $c_{Y,0} - c_Y = \frac{v_{1Y}}{v_Z} \cdot c_Z + \frac{v_{2Y}}{v_B} \cdot c_B$ , где  $v_{1Y} = 1$  и  $v_{2Y} = 2$ ;  $v_Z = v_B = 1$ .

Тогда  $c_Y = c_{Y,0} - c_Z - 2c_B = 12 - 0,83 - 2 \cdot 2,77 = 5,63 \text{ кмоль/м}^3$ .

Находят мольную интегральную селективность по уравнению (2.21), при условии, что объем реакционной массы не изменяется в ходе превращений (2.1):

$$\Phi_B^A = \frac{c_B}{c_{A,0} \cdot X_A} = \frac{2,77}{6 \cdot 0,6} = 0,77$$

Теперь мольный поток вещества А по уравнению (2.23):

$$F_{A,0} = \frac{G_B \cdot v_A}{M_B \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot v_B} = \frac{10000 \cdot 1000 \cdot 1}{8000 \cdot 3600 \cdot 100 \cdot 0,6 \cdot 0,77 \cdot 1} = 0,0075 \text{ кмоль/с.}$$

Находят рабочий объем реактора по уравнению (4.5), с учетом выражений (2.10), (4.1) и (5.20):

$$V^{ap} = F_{A,0} \frac{X_A}{r_1 \cdot v_A} = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{r_1} = \frac{0,0075 \cdot 0,6}{3,60 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot (1 - 0,6)} = 5,2 \text{ м}^3. \quad (5.22)$$

*Пример 16:*

Используя данные предыдущего примера, определить  $S_T$ .

Известны:

$$K_T = 260 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}, T_0 = 298 \text{ К}, T_T = 303 \text{ К}, T = 363 \text{ К}, -\Delta H_1 = 60000 \text{ кДж/кмоль},$$

$$C_{PA} = C_{PZ} = C_{PB} = 78 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К}, C_{PY} = 39 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)},$$

$$-\Delta H_2 = 40000 \text{ кДж/кмоль}.$$

*Решение примера 16:*

По формуле (4.1) рассчитывают объемный поток реакционной массы:

$$W = \frac{F_{A,0}}{c_{A,0}} = 0,075/6 = 0,0125 \text{ м}^3/\text{с}.$$

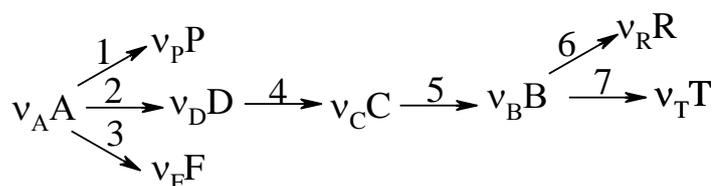
Составляют тепловой баланс согласно выражению (5.21) и определяют из него необходимую поверхность теплопередачи:

$$\begin{aligned} & [(-\Delta H_1) \cdot k_1 \cdot c_A + (-\Delta H_2) \cdot k_2 \cdot c_Z] \cdot V - K_T \cdot S_T (T - T_T) = \\ & = W(c_{Y,0} \cdot C_{P_Y} + c_{A,0} \cdot C_{P_A}) \cdot (T - T_0) \text{ или } (60000 \cdot 3,60 \cdot 10^{-4} \cdot 2,4 + \\ & + 40000 \cdot 8,03 \cdot 10^{-4} \cdot 0,83) \cdot 5,2 - 0,26 \cdot 60 S_T = 0,0125 \cdot 65 \cdot 936. \end{aligned}$$

Откуда  $S_T = 21,3 \text{ м}^2$ .

В РИС имеет место равенство интегральной и дифференциальной селективностей:  $\Phi_j^A = \varphi_j^A$

Пусть имеем сложную реакцию, протекающую в непрерывном РИС:



При расчете дифференциальной селективности для вещества В берется не соотношение количеств  $(N_B - N_{B,0})$  к  $(N_A - N_{A,0})$ , а соотношение скоростей изменения количеств вещества В и вещества А в единице объема. Тогда при постоянном объеме  $V = \text{const}$  дифференциальная селективность будет равна:

$$\varphi_B^A = \frac{(-v_A) \cdot \frac{dc_B}{d\tau}}{v_B \cdot \frac{dc_A}{d\tau}} = \frac{(-v_A) \sum_{i=1}^p v_B \cdot r_{iB}}{v_B \cdot \sum_{i=1}^p v_A \cdot r_{iA}} = \frac{(-v_A) v_B \sum_{i=1}^p r_{iB}}{v_B (-v_A) \sum_{i=1}^p r_{iA}} = \frac{\sum_{i=1}^p r_{iB}}{\sum_{i=1}^p r_{iA}}, \quad (5.23)$$

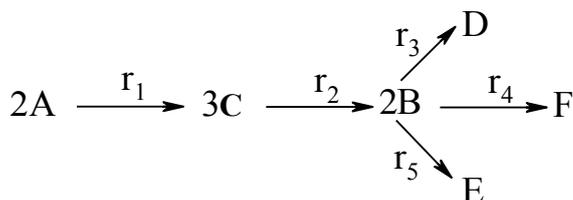
где  $r_{iB}$  – скорости стадий образования В (здесь знак +) и расходования В (знак –) и  $r_{iA}$  – скорости стадий расходования А, взятые со знаком плюс (+).

Следовательно, для приведенной выше реакции выражение (5.23) можно записать в следующем виде:

$$\varphi_B^A = \frac{r_5 - r_6 - r_7}{r_1 + r_2 + r_3}.$$

*Пример 17:*

Дана сложная реакция, протекающая в реакторе идеального смешения:



Объем системы постоянен  $V = \text{const}$ . Известны выражения скоростей стадий реакции  $r$ , кмоль/(м<sup>3</sup>·с):

$$\begin{aligned} r_1 &= 1,1 \cdot 10^{-4} c_A^2; & r_4 &= 0,2 \cdot 10^{-4} c_B; \\ r_2 &= 0,6 \cdot 10^{-4} c_C; & r_5 &= 0,1 \cdot 10^{-4} c_B; \\ r_3 &= 0,3 \cdot 10^{-4} c_B; \end{aligned}$$

$c_{A,0} = 8$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $X_A = 0,8$ ,  $M_B = 100$  кг/кмоль. Используется реактор с рабочим объемом  $V^{\text{ап}} = 8$  м<sup>3</sup>. Число рабочих часов в году равно 8000 ч. Потерями пренебречь. Найти производительность по веществу В  $G_B$ .

*Решение примера 17:*

В примере приведено решение обратной задачи – при известном рабочем объеме реактора найти его производительность.

Для всех реагентов время пребывания  $\tau$  одинаково, оно может быть рассчитано по скорости превращения исходного вещества А. Далее, зная время пребывания и скорости накопления и расходования компонента С, по формуле (2.12) находят его концентрацию  $c_C$ :

$$c_A = c_{A,0} (1 - X_A) = 8 \cdot 0,2 = 1,6 \text{ кмоль/м}^3.$$

Затем из уравнения материального баланса (5.20) находят время пребывания реакционной массы в реакторе:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{c_{A,0} - c_A}{2 \cdot r_1} \text{ и } \tau = \frac{c_C}{3r_1 - 3r_2}. \text{ Тогда } \frac{c_{A,0} - c_A}{2 \cdot r_1} = \frac{c_C}{3r_1 - 3r_2} \Rightarrow \\ \frac{8 - 1,6}{2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,6^2} &= \frac{c_C}{3 \cdot 10^{-4} (1,1 \cdot 1,6^2 - 0,6 \cdot c_C)} \Rightarrow c_C = 3,15 \text{ кмоль/м}^3. \end{aligned}$$

Далее аналогично рассчитывают  $c_B$ :

$$\frac{c_{A,0} - c_A}{2r_1} = \frac{c_B}{2r_2 - 2r_3 - 2r_4 - 2r_5} \Rightarrow c_B = 1,82 \text{ кмоль/м}^3.$$

Эту операцию можно проделать только после установления величины  $c_C$ , так как  $r_2$  зависит от нее.

Теперь устанавливают мольную интегральную селективность по формуле (2.21), при условии, что объем реакционной массы не изменяется в ходе превращений (2.1):

$$\Phi_B^A = \frac{c_B \cdot v_A}{X_A \cdot c_{A,0} \cdot v_B} = \frac{2 \cdot 1,82}{2 \cdot 8 \cdot 0,8} = 0,284.$$

В реакторах идеального смешения интегральная и дифференциальная селективности равны. Значит, правильность расчета интегральной селективности можно проверить, рассчитав по уравнению (5.22) дифференциальную селективность:

$$\begin{aligned} \Phi_B^A &= \frac{\sum_{i=1}^f r_{iB}}{\sum_{i=1}^e r_{iA}} = \frac{r_2 - r_3 - r_4 - r_5}{r_1} = \frac{0,6 \cdot 10^{-4} c_C - 10^{-4} c_B (0,3 + 0,2 + 0,1)}{1,1 \cdot 10^{-4} c_A^2} = \\ &= \frac{0,6 \cdot c_C - 0,6 \cdot c_B}{2,82} = \frac{0,6 \cdot 3,15 - 0,6 \cdot 1,82}{2,82} = 0,284. \end{aligned}$$

Расчет селективностей выполнен верно:  $\Phi_j^A = \phi_j^A = 0,284$ .

Теперь рассчитывают мольные потоки веществ А и В, используя выражения (2.9), (2.23) и (5.19):

$$\begin{aligned} F_{A,0} &= \frac{2r_1 \cdot V}{X_A} = \frac{2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 2,56 \cdot 8}{0,8} = 0,00563 \text{ кмоль / с.} \\ F_B &= \frac{v_B \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{v_A} = \frac{2 \cdot 0,00563 \cdot 0,284 \cdot 0,8}{2} = 0,00128 \text{ кмоль / с.} \end{aligned}$$

Затем находят годовую производительность по продукту В через его мольный поток и время работы аппарата:

$$G_B = F_B \cdot M_B = 0,00128 \cdot 100 = 0,128 \text{ кг / с.}$$

$$G_B = 0,128 \frac{8000 \cdot 3600}{1000} \approx 3690 \text{ т / год}$$

### 5.3.3. Методика расчета реактора по модели идеального смешения

Методика расчета реактора по модели идеального смешения аналогична методике расчета реакторов, работающих в периодическом режиме.

Рассчитывают мольную интегральную селективность  $\Phi_B^A$ , зная концентрации веществ А  $c_A$  и В  $c_B$ . Применяя стехиометрический материальный баланс, последовательно определяют:



Зная мольный поток вещества А  $F_{A,0}$ , рассчитывают рабочий объем аппарата по уравнению (5.22), принимая во внимание выражение для инвариантной скорости реакции (2.7):

$$V^{\text{ап}} = F_{A,0} \frac{X_A}{r_A}.$$

Приняв некоторое значение коэффициента теплопередачи  $K_T$ , из теплового баланса определяют поверхность теплопередачи  $S_T$ . По каталогам выбирают РИС с рабочим объемом  $V^{\text{ап}}$  и поверхностью теплопередачи  $S_T$ , которая не должна быть меньше рассчитанной. Проверяют возможность достижения  $K_T$ , используемого для расчета  $S_T$ , определяя коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  по критериальным уравнениям.

#### 5.4. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Реактор идеального вытеснения (РИВ) – это трубчатый реактор с постоянным сечением.

Все параметры системы, концентрации вещества  $j$   $c_j$  и температура  $T$ , по сечению (радиусу) трубки однородны и меняются только в зависимости от расстояния от входа в реактор, где  $l = 0$ . Поток при этом движется вдоль оси трубы по принципу «поршня», т.е. без осевого, продольного или обратного, перемешивания (рис. 3,а).

Условия использования модели ИВ для расчета реактора:

- режим работы должен быть турбулентным, т.е. близок к «поршневому»;
- отношение  $l / D$  должно быть большим, до нескольких десятков единиц, тогда влиянием обратного перемешивания можно пренебречь.

$$c_j(R) = \text{const}; T(R) = \text{const};$$

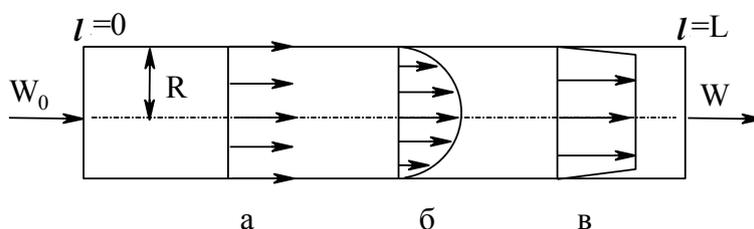


Рис.3. Схема потоков в реакторе вытеснения:

- а – реактор идеального вытеснения; б – ламинарный режим потока;
- в – турбулентный режим потока

Вообще-то применимость той или иной математической модели проверяется на физической «холодной» модели. Об этом речь пойдет позже.

### 5.4.1. Материальный баланс реактора идеального вытеснения

Учитывая, что вследствие отсутствия переноса вещества диффузией и обратным перемешиванием  $\text{div}(D_j \text{ grad } c_j) = 0$  изменение концентрации вещества  $j$   $c_j$  происходит только по одной координате  $l$ , уравнение материального баланса (5.11) будет преобразовано к следующему виду:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} + \frac{\partial (w \cdot c_j)}{\partial l} = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i. \quad (5.24)$$

Для стационарного режима в реакторе  $\frac{\partial c_j}{\partial \tau} = 0$ , т.е. вместо выражения

(5.24) имеют:

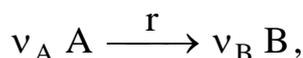
$$\frac{d(w \cdot c_j)}{dl} = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i. \quad (5.25)$$

Если линейная скорость потока постоянна  $w = \text{const}$ , то выражение (5.25) можно записать:

$$w \frac{dc_j}{dl} = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i. \quad (5.26)$$

### Материальный баланс реактора идеального вытеснения простой реакции

Для простой (одностадийной) реакции, например,



в качестве переменной вместо концентраций удобно использовать степень превращения вещества А  $X_A$ .

Согласно выражению (5.26) материальный баланс для простой реакции в РИВ имеет вид:

$$w \cdot \frac{dc_A}{dl} = -v_A \cdot r = -r_A.$$

Умножая правую и левую части равенства на сечение  $S$ , получают:

$$w \cdot S \cdot \frac{dc_A}{dl} = S \cdot (-r \cdot v_A)$$

или, внося произведение линейной скорости потока на сечение аппарата под знак производной, с учетом выражения (4.1):

$$\frac{d(w \cdot S \cdot c_A)}{dl} = S \cdot (-r \cdot v_A) \Rightarrow dF_A = S \cdot dl (-r \cdot v_A) = -v_A \cdot r \cdot dV,$$

где  $S$  – общее сечение трубок реактора.

В общем случае  $S$  равно общему сечению аппарата

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot n_{\text{тр.}}$$

Учитывая, что согласно выражению (2.9)  $F_A = F_{A,0} \cdot (1 - X_A)$ , можно записать:

$$-F_{A,0} dX_A = -r \cdot v_A dV \Rightarrow dV = F_{A,0} \frac{dX_A}{v_A \cdot r} \Rightarrow V = F_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{v_A \cdot r}. \quad (5.27)$$

Выражение (5.27) является записью материального баланса для простой реакции, протекающей в реакторе идеального вытеснения.

Следует обратить внимание на то, что при постоянной скорости потока  $w = \text{const}$  уравнение (5.25) можно переписать в виде:

$$\frac{dc_j}{d\left(\frac{l}{w}\right)} = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i \Rightarrow \frac{dc_j}{d\tau} = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i.$$

Данная запись точно соответствует уравнению периодического реактора (5.15). Однако в периодическом реакторе  $\tau$  – это астрономическое время, а в РИВ это время контакта, определяемое как

$$\tau = l / w \text{ или } \tau = V / W.$$

Хотя физический смысл времени контакта отличается от его астрономического аналога, по форме обе записи совпадают.

Если время  $\tau$  в РИВ и периодическом реакторе одинаковы, то равны и степени превращения вещества  $A$  в непрерывном ( $X_{A \text{ РИВ}}$ ) и периодическом ( $X_{A \text{ пер}}$ ) реакторах:  $X_{A \text{ РИВ}} = X_{A \text{ пер}}$ .

### **Материальный баланс реактора идеального вытеснения для простой реакции с изменяющимся объемом**

Ниже приведена методика решения РИВ для случая, когда объем системы меняется, т.е. когда общий объемный поток  $W$  и линейная скорость потока  $w$  уже не являются постоянными величинами по длине реактора. Изменение объема системы справедливо, как правило, для реакций, протекающих в газовой фазе.

Для простой реакции  $v_A A + v_Y Y \rightarrow v_B B + v_Z Z$  в РИВ имеют (5.25):

$$\frac{d(w \cdot c_A)}{dl} = -v_A \cdot r$$

или с учетом коэффициента изменения объема системы  $\varepsilon$  и выражений (2.16) и (2.20):

$$\frac{d \left[ w_0 (1 + \varepsilon X_A) \cdot c_{A,0} \left( \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon X_A} \right) \right]}{dl} = -w_0 \cdot c_{A,0} \frac{dX_A}{dl} = -v_A \cdot r.$$

Если, например, порядки по реагентам  $A$  и  $Y$  первые, то скорость реакции будет записана так:

$$r = \exp \left( a - \frac{b}{T} \right) \cdot c_A \cdot c_Y,$$

где  $a = \ln k_0$  и  $b = \frac{E}{R}$ .

Скорость стадии можно представить в виде функции только одной переменной степени превращения  $X_A$ . Тогда, подставляя выражение (2.20) для  $c_A$  и  $c_Y$ , получают:

$$r = \exp \left( a - \frac{b}{T} \right) \cdot c_{A,0} \left( \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} \right) \cdot \left( \frac{c_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} \cdot c_{A,0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} \right)$$

Теперь:

$$-w_0 \cdot c_{A,0} \frac{dX_A}{dl} = -v_A \cdot \exp \left( a - \frac{b}{T} \right) \cdot c_{A,0} \left( \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} \right) \cdot \left( \frac{c_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} \cdot c_{A,0} X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} \right)$$

или, деля обе части уравнения на  $-w_0 \cdot c_{A,0}$ :

$$\frac{dX_A}{dl} = \frac{v_A}{w_0} \cdot \exp \left( a - \frac{b}{T} \right) \cdot \left( \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} \right) \cdot \left( \frac{c_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} \cdot c_{A,0} \cdot X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} \right). \quad (5.28)$$

Для газовых систем справедливо соотношение:

$$c_{A,0} = \frac{P_{A,0}}{Z_A \cdot RT_0} \quad \text{и} \quad c_{Y,0} = \frac{P_{Y,0}}{Z_Y \cdot RT_0},$$

где  $Z_A, Z_Y$  – коэффициенты сжимаемости  $A$  и  $Y$ .

У идеальных газов  $Z_A = Z_Y = 1$ ;  $P_{A,0} = P_0 \cdot y_{A,0}$  и  $P_{Y,0} = P_0 \cdot y_{Y,0}$ ,

где  $P_0$  – давление на входе в реактор,  $y_{A,0}$  и  $y_{Y,0}$  – мольные доли А и Y в потоке на входе в реактор.

Тогда, например, для идеальной газовой системы уравнение (5.28) можно записать:

$$\frac{dX_A}{dl} = \frac{1}{w_0} \cdot v_A \exp\left(a - \frac{b}{T}\right) \cdot \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A}\right) \cdot \left(\frac{\frac{P_{Y,0}}{RT_0} - \frac{v_Y}{v_A} \cdot X_A \cdot \frac{P_{A,0}}{RT_0}}{1 + \varepsilon \cdot X_A}\right).$$

### Материальный баланс реактора идеального вытеснения для сложной реакции с изменяющимся объемом

В случае изменяющегося объема системы в ходе реакции нельзя выносить линейную скорость потока из-под знака дифференциала, так как при изменении мольного потока вещества меняется и скорость движения веществ в реакторе.

Для РИВ, работающих в стационарных условиях, имеют (5.25):

$$\frac{d(w \cdot c_j)}{dl} = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i$$

или с учетом сечения реактора:

$$S \cdot \frac{d(w \cdot c_j)}{dl} = S \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i.$$

Вносят постоянную величину  $S$  под знак дифференциала. Тогда

$$\frac{d(w \cdot c_j \cdot S)}{dl} = \frac{dF_j}{dl} = S \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i, \quad (5.29)$$

где  $r_i = \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T}\right) \cdot f(c_j)$ .

Считая газ идеальным (коэффициент сжимаемости такого газа равен единице  $Z = 1$ ), записывают уравнение связи концентрации вещества  $j$   $c_j$  и его мольного потока  $F_j$ :

$$c_j = \frac{F_j \cdot P}{\sum_{j=1}^m F_j \cdot RT},$$

где  $P$  – общее давление в реакторе.

Теперь скорость реакции  $i$ -й стадии можно записать как:

$$r_i = \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T}\right) \cdot f\left(\frac{F_j \cdot P}{\sum_{j=1}^m F_j \cdot RT}\right).$$

Подставляя полученные выражения в уравнение материального баланса (5.29), имеют:

$$\frac{dF_j}{dl} = S \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i = S \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T}\right) \cdot f\left(\frac{F_j \cdot P}{\sum_{j=1}^m F_j \cdot RT}\right), \quad (5.30)$$

где сумма мольных потоков  $\sum_{j=1}^m F_j$  содержит и инертные примеси.

Ниже рассмотрен ряд примеров расчета РИВ для сложных реакций.

*Пример 18:*

Дана сложная реакция  $A + Y \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} Z$ , протекающая с изменением потока  $W \neq \text{const}$  при постоянных температуре  $T = \text{const}$  и давлении  $P = \text{const}$ . Порядки по реагентам первые. Реакция идет в газовой фазе в отсутствие инертных разбавителей. Газ считать идеальным, т.е.  $Z = 1$ . Необходимо записать материальный баланс для РИВ и определить его объем при условии, что конечная конверсия вещества А составляет  $X_A^{\text{кон}}$ .

*Решение примера 18:*

Сначала записывают материальный баланс для сложной реакции с изменяющимся объемным потоком (5.30) по веществам А и В.

Материальный баланс по веществу А:

$$1) -\frac{dF_A}{dl} = v_A \cdot S \cdot r_1 = S \cdot 1 \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T}\right) \cdot \frac{F_A \cdot P}{(F_A + F_Y + F_B + F_Z) \cdot RT} \times \\ \times \frac{F_Y \cdot P}{(F_A + F_Y + F_B + F_Z) \cdot RT};$$

Материальный баланс по веществу В:

$$2) \frac{dF_B}{dl} = S v_B \cdot r_1 - S v_B \cdot r_2 = S \cdot 1 \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T}\right) \cdot \frac{F_A \cdot P}{(F_A + F_Y + F_B + F_Z) \cdot RT} \times$$

$$\times \frac{F_Y \cdot P}{(F_A + F_Y + F_B + F_Z) \cdot RT} - S \cdot 1 \cdot \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T}\right) \frac{F_B \cdot P}{(F_A + F_Y + F_B + F_Z) \cdot RT},$$

где  $\frac{F_{Y,0} - F_Y}{v_Y} = \frac{F_{A,0} - F_A}{v_A}$  и  $F_{A,0} = F_A + F_B + F_Z \Rightarrow F_Z = F_{A,0} - F_A - F_B$ .

Расчет проводят до значения мольного потока вещества А на выходе из аппарата, рассчитанного по выражению (2.14):

$$F_A^{\text{KOH}} = F_{A,0} (1 - X_A^{\text{KOH}}).$$

Путем решения системы из двух дифференциальных уравнений определяют длину аппарата L, а затем, задаваясь сечением стандартного аппарата  $S_c$ , его рабочий объем  $V^{\text{ап}} = L \cdot S_c$ .

#### 5.4.2. Тепловой баланс реактора идеального вытеснения

Для стационарного режима  $\frac{\partial T}{\partial \tau} = 0$ , учитывая, что и  $\text{div}(\lambda \text{grad } T) = 0$  из-за

отсутствия перемешиваний, можно записать тепловой баланс (5.17) так (пренебрегая потерями и в отсутствии фазовых переходов):

$$\sum_{j=1}^m w \cdot c_j C_{Pj} \frac{dT}{dl} = \frac{4}{d} K_T (T_T - T) + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i, \quad (5.31)$$

где d – диаметр трубки.

В уравнении теплового баланса (5.31) множитель 4/d получается следующим образом. Для любого, например, периодического реактора за теплопередачу отвечает слагаемое  $-\frac{S_T}{V} K_T (T_T - T)$ .

Для цилиндрической трубки поверхность теплопередачи рассчитывается так:  $S_T = \pi \cdot l \cdot d$ . Тогда  $\frac{S_T}{V} = \frac{4}{d}$ .

Если теплоемкость вещества j постоянна  $\Delta C_{Pj,0} \approx 0$ , то выражение (5.31) преобразуется к виду:

$$\sum_{j,0=1}^n w \cdot c_{j,0} \cdot C_{Pj,0} \frac{dT}{dl} = \frac{4}{d} K_T (T_T - T) + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i. \quad (5.32)$$

Умножая в уравнении теплового баланса (5.32) все слагаемые почленно на  $S \cdot dl$ , получают:

$$\sum_{j,0=1}^n W \cdot c_{j,0} \cdot C_{Pj,0} \cdot dT = \frac{4}{d} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot n_{\text{тр}} \cdot K_T (T_T - T) dl + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot n_{\text{тр}} \cdot dl$$

$$\text{или } G \cdot C_p^m \cdot dT = \pi d \cdot n_{\text{тр}} \cdot K_T (T_T - T) dl + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot n_{\text{тр}} \cdot dl,$$

откуда

$$\frac{dT}{dl} = \frac{\sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot n_{\text{тр}} + \pi d \cdot n_{\text{тр}} \cdot K_T (T_T - T)}{G \cdot C_p^m}, \quad (5.33)$$

где  $G$  – общий массовый поток реакционной смеси,  $C_p^m$  – ее средняя массовая теплоемкость.

### Тепловой баланс реактора идеального вытеснения для простой реакции

Для одностадийной реакции тепловой баланс (5.31) можно записать, используя степень превращения вещества  $X_A$  и уравнение (4.1). Умножая все компоненты уравнения теплового баланса на  $S \cdot dl = dV$ , получают:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^m F_j \cdot C_{P_j} dT &= \frac{4}{d} K_T (T_T - T) dV + (-\Delta H_A) v_A \cdot r \cdot dV \text{ или} \\ \sum_{j=1}^m F_j \cdot C_{P_j} dT &= \frac{4}{d} K_T (T_T - T) \cdot F_{A,0} \frac{dX_A}{v_A \cdot r} + (-\Delta H_A) F_{A,0} dX_A \Rightarrow \\ \sum_{j=1}^m \beta_j \cdot C_{P_j} dT &= \frac{4}{d} K_T (T_T - T) \frac{dX_A}{v_A \cdot r} + (-\Delta H_A) dX_A, \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$\text{где } \beta_j = \frac{F_j}{F_{A,0}}.$$

При постоянстве теплоемкостей  $\Delta C_p \approx 0$  уравнение (5.31) при аналогичных превращениях преобразуется к виду:

$$\sum_{j,0=1}^n F_{j,0} \cdot C_{P_{j,0}} dT = \frac{4}{d} K_T (T_T - T) \cdot F_{A,0} \frac{dX_A}{v_A \cdot r} + (-\Delta H_A) \cdot F_{A,0} dX_A$$

Делят на  $F_{A,0}$ :

$$\sum_{j,0=1}^n \beta_{j,0} \cdot C_{P_{j,0}} dT = \frac{4}{d} K_T (T_T - T) \frac{dX_A}{v_A \cdot r} + (-\Delta H_A) dX_A, \quad (5.35)$$

$$\text{где } \beta_{j,0} = \frac{F_{j,0}}{F_{A,0}}.$$

Если температура теплоносителя  $T_T$  меняется по длине  $l$  реактора, то нужно составлять тепловой баланс для теплоносителя. Например, при прямотоке имеют:

$$G_T \cdot C_{P_T}^m dT_T = K_T (T - T_T) \Pi \cdot dl, \quad (5.36)$$

где  $\Pi$  – общий периметр реактора.

Общий периметр реактора рассчитывается как:

$$\Pi = \pi d \cdot n_{\text{тр}} \text{ или } \Pi \cdot dl = dS_{\text{T}}.$$

Для простой реакции уравнение материального баланса (5.27), используя выражение  $S \cdot dl = dV$ , можно преобразовать к следующему виду:

$$dV = F_{A,0} \frac{dX_A}{v_A \cdot r} \Rightarrow S \cdot dl = F_{A,0} \frac{dX_A}{v_A \cdot r} \Rightarrow dl = F_{A,0} \frac{dX_A}{S \cdot v_A \cdot r}.$$

Это выражение для приращения длины  $dl$  можно использовать в уравнении теплового баланса для теплоносителя (5.36):

$$G_{\text{T}} \cdot C_{\text{P}_{\text{T}}}^m dT_{\text{T}} = K_{\text{T}}(T - T_{\text{T}})\Pi \cdot F_{A,0} \frac{dX_A}{S \cdot v_A \cdot r} = \frac{4}{d} K_{\text{T}}(T - T_{\text{T}}) \cdot F_{A,0} \cdot \frac{dX_A}{v_A \cdot r}.$$

При противотоке начальные температуры смеси  $T_0$  и теплоносителя  $T_{\text{T}}^0$  заданы на различных границах, как показано на рис. 4. В этом случае задаются значением конечной температуры теплоносителя  $T_{\text{T}} = T_{\text{T}}$  при  $l = 0$ , решают задачу, находя  $T_{\text{T}} = T_{\text{T}}^0$  на границе  $l = L$ , и затем сравнивают значения  $T_{\text{T}}^0$  заданное и полученное расчетом.

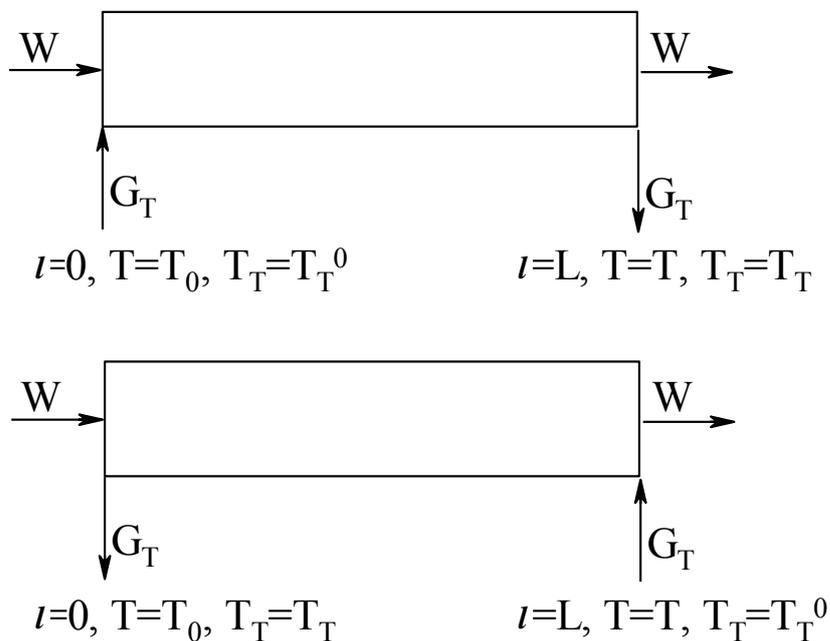


Рис.4. Схема движения потоков вещества  $W$  и теплоносителя  $G_{\text{T}}$ :

а – проток; б – противоток

Решение повторяют, пока не добьются требуемого совпадения расчетных и экспериментальных значений конечной температуры теплоносителя. Знак ле-

вой части уравнения теплового баланса (5.36) при этом меняется на противоположный, что отражает движение потока теплоносителя навстречу потоку реакционной массы:

$$-G_T \cdot C_{P_T}^m \cdot dT_T = K_T (T - T_T) \cdot \Pi \cdot dl \text{ или}$$

$$G_T \cdot C_{P_T}^m \cdot dT_T = K_T \cdot \Pi \cdot (T_T - T) dl = \frac{4}{d} (T_T - T) K_T \cdot F_{A,0} \cdot \frac{dX_A}{v_A \cdot r}.$$

Далее рассмотрен ряд важных частных случаев составления балансов для РИВ, работающих в разных условиях, если в них протекает простая реакция.

### Адиабатический реактор идеального вытеснения

В случае адиабатического режима в реакторе идеального вытеснения в уравнениях теплового баланса (5.31) слагаемые, отвечающие за теплопередачу, равны нулю, т.е.:

$$\frac{4}{d} K_T (T_T - T) = 0.$$

В случае простой реакции для адиабатического режима при постоянных значениях теплоемкостей  $C_{P_{j,0}}^m = \text{const}$  изменением теплоемкостей можно пренебречь  $\Delta C_{P_{j,0}}^m \approx 0$ . После интегрирования выражения (5.35) в отсутствии теплопередачи имеют:



$$(T - T_0) \sum_{j,0=1}^n \beta_{j,0} \cdot C_{P_{j,0}}^m = (-\Delta H_A) \cdot X_A \text{ или}$$

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_A) \cdot X_A}{\sum_{j,0=1}^n \beta_{j,0} C_{P_{j,0}}^m}, \quad (5.37)$$

где  $\beta_{j,0} = \frac{F_{j,0}}{F_{A,0}}$ .

В отличие от периодического реактора здесь не тратится тепло на разогрев массы аппарата и, следовательно, в знаменателе дроби отсутствует слагаемое  $C_{P_{\text{ан}}}^m \frac{m_{\text{ан}}}{N_{A,0}}$ . Это связано с тем, что нагрев аппарата осуществляется однократно, до выхода его на стационарный режим работы. В стационарном режиме

температура материала реактора не изменяется, и требуется только компенсация тепловых потерь.

### Тепловой баланс реактора идеального вытеснения для простой реакции с изменяющимся объемом

Тепловой баланс для простой реакции в системе с изменяющимся объемом (5.34) для идеального газа:

$$(-\Delta H_A)dX_A + K_T(T_T - T) \frac{4}{d} \cdot \frac{dX_A}{v_A \cdot r} = \sum_{j=1}^m \beta_j \cdot C_{Pj} dT.$$

Здесь

$$r = \exp\left(a - \frac{b}{T}\right) \cdot \frac{P_{A,0}}{RT_0} \left( \frac{\frac{P_{Y,0}}{RT_0} - \frac{v_Y}{v_A} \cdot X_A \cdot \frac{P_{A,0}}{RT_0}}{1 + \varepsilon \cdot X_A} \right) \cdot \left( \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} \right),$$

где  $P_{A,0} = P_0 \cdot y_{A,0}$  и  $P_{Y,0} = P_0 \cdot y_{Y,0}$ ;  $y_{A,0} = \frac{F_{A,0}}{\sum_{j,0=1}^n F_{j,0}}$  и  $y_{Y,0} = \frac{F_{Y,0}}{\sum_{j,0=1}^n F_{j,0}}$ ,

где мольная доля  $y_{j,0}$  – любого компонента  $j_0$  (включая инерты) в потоке на входе в реактор.

Кроме того, вводя коэффициент избытка  $\beta$

$$\beta_j = \frac{F_j}{F_{A,0}} \text{ и } \beta_{j,0} = \frac{F_{j,0}}{F_{A,0}},$$

используя уравнение (2.14) для мольного потока вещества А:  $F_A = F_{A,0}(1 - X_A)$  и стехиометрические соотношения (2.18):

$$\frac{F_{Y,0} - F_Y}{v_Y} = \frac{F_{A,0} - F_A}{v_A} = \frac{-F_{B,0} + F_B}{v_B} = \frac{-F_{Z,0} + F_Z}{v_Z} = \frac{-F_{j,0} + F_j}{v_j},$$

получают уравнение для коэффициента избытка по аналогии с уравнением (2.14) для мольного потока вещества  $j$ :

$$F_j = F_{j,0} + \frac{v_j}{v_A} F_{A,0} X_A \text{ и } \beta_j = \beta_{j,0} + \frac{v_j}{v_A} X_A,$$

где  $v_j/v_A$  берется со знаком минус для расходующихся веществ и со знаком плюс для образующихся.

## Тепловой баланс реактора идеального вытеснения для сложной реакции с изменяющимся объемом

Для сложной реакции тепловой баланс реактора идеального вытеснения (5.30) можно записать следующим образом:

$$\frac{dT}{dl} \cdot \sum_{j=1}^m w \cdot c_j \cdot C_{Pj} = \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i + \frac{4}{d} K_T (T_T - T).$$

Умножив обе части уравнения на сечение реактора  $S$ , получают:

$$\frac{dT}{dl} \cdot \sum_{j=1}^m F_j \cdot C_{Pj} = S \cdot \left[ \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i + \frac{4}{d} K_T (T_T - T) \right]$$

или, приводя выражение к виду зависимости распределения температуры по длине реактора, получают выражение аналогичное выражению (5.33):

$$\frac{dT}{dl} = \frac{S \cdot \left[ \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i + \frac{4}{d} K_T (T_T - T) \right]}{\sum_{j=1}^m F_j \cdot C_{Pj}}, \quad (5.38)$$

где скорость реакции  $r_i = \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T}\right) \cdot f\left(\frac{P \cdot y_j}{RT}\right)$ ,  $y_j = \frac{F_j}{\sum_{j=1}^m F_j}$ ,  $F_j$  – находятся из

материального баланса.

Ниже представлены примеры составления теплового баланса для РИВ.

*Пример 19:*

Дана сложная реакция  $A + Y \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} Z$ .

Составить уравнение теплового баланса РИВ, если известны все физико-химические свойства системы.

*Решение примера 19:*

Используя уравнение (5.38), составляют тепловой баланс реактора идеального вытеснения для сложной реакции:

$$\frac{dT}{dl} = \frac{S \cdot \left[ (-\Delta H_1) \cdot r_1 + (-\Delta H_2) \cdot r_2 + \frac{4}{d} K_T (T_T - T) \right]}{F_A \cdot C_{PA} + F_Y \cdot C_{PY} + F_B \cdot C_{PB} + F_Z \cdot C_{PZ}}.$$

Важным частным случаем РИВ является адиабатический реактор, например, печь, в которой происходит горение топлива. При расчете печей необ-

ходимо бывает знать теоретическую температуру горения топлива, т.е. адиабатическую температуру разогрева продуктов сгорания (дыма).

*Пример 20:*

Дана реакция сгорания природного газа в топке печи. В качестве основного компонента топлива выбирается метан, в качестве окислителя – воздух. В расчетах не учитывать тепло, затрачиваемое на диссоциацию продуктов сгорания метана, и зависимость теплового эффекта реакции, т.е. низшей теплоты сгорания топлива,  $Q_{\text{топ}}^H$ , от температуры. Для расчетов принять:

$$Q_{\text{CH}_4}^H = -\Delta H_{\text{CH}_4} = 805600 \text{ кДж/кмоль CH}_4, \quad C_{P_{\text{CH}_4}} = 35,7 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)},$$

$$C_{P_{\text{N}_2}} = 32 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}, \quad C_{P_{\text{O}_2}} = 35,5 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}.$$

Степень превращения метана  $X_{\text{CH}_4}$  в процессе горения считать равной 100 %. Начальные температуры воздуха и метана  $T_0$  равны 293 К.

Определить температуру адиабатического разогрева продуктов горения метана при двух коэффициентах избытка воздуха  $\alpha_1 = 1,05$  и  $\alpha_2 = 1,30$ .

*Решение примера 20:*

Уравнение реакции имеет вид:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Основным реагентом является метан. Для  $\alpha_1$  используя уравнение (5.37) записывают:

$$T_1 = T_0 + \frac{(-\Delta H_{\text{CH}_4}) \cdot X_{\text{CH}_4}}{C_{P_{\text{CH}_4}} (F_{\text{CH}_{4,0}}/F_{\text{CH}_{4,0}}) + \alpha_1 [C_{P_{\text{O}_2}} (F_{\text{O}_{2,0}}/F_{\text{CH}_{4,0}}) + C_{P_{\text{N}_2}} (F_{\text{N}_{2,0}}/F_{\text{CH}_{4,0}})]} =$$

$$= T_0 + \frac{(-\Delta H_{\text{CH}_4}) \cdot X_{\text{CH}_4}}{C_{P_{\text{CH}_4}} + \alpha_1 [(F_{\text{O}_{2,0}}/F_{\text{CH}_{4,0}}) \cdot C_{P_{\text{O}_2}} + C_{P_{\text{N}_2}} \cdot 3,76 \cdot (F_{\text{O}_{2,0}}/F_{\text{CH}_{4,0}})]} =$$

$$= T_0 + \frac{(-\Delta H_{\text{CH}_4}) \cdot X_{\text{CH}_4}}{C_{P_{\text{CH}_4}} + 1,05 \cdot (2C_{P_{\text{O}_2}} + 7,52 C_{P_{\text{N}_2}})} = \frac{805600 \cdot 1}{35,7 + 1,05 \cdot (2 \cdot 35,5 + 7,52 \cdot 32)} =$$

$$= 2513 \text{ К},$$

где  $\frac{F_{\text{N}_{2,0}}}{F_{\text{O}_{2,0}}} = \frac{0,79}{0,21} = 3,76$ .  $F_{\text{O}_{2,0}} = 2F_{\text{CH}_{4,0}}$ .

При использовании  $\alpha_2$  получается:

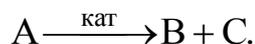
$$T_2 = 293 + \frac{805600 \cdot 1}{[35,7 + (2 \cdot 35,5 + 7,52 \cdot 32) \cdot 1,3]} = 2282 \text{ К}.$$

Видно, что во втором случае теоретическая температура горения заметно меньше, чем в первом. Вывод достаточно очевиден – нужно использовать горелки с хорошим смешением газа и воздуха, что позволяет применять небольшие значения коэффициента избытка воздуха  $\alpha$ . Кроме того, нужно добиваться, чтобы в печь поступало как можно меньше воздуха, минуя воздухопроводы, например, путем подсоса через кладку печи.

В примере, приведенном ниже, рассматривается методика установления объема адиабатического РИВ с использованием соотношений материального и теплового балансов для простой реакции.

*Пример 21:*

В реакторе непрерывного действия идет каталитическая реакция



Тепловой режим в реакторе – адиабатический. Разложение вещества А происходит в растворе реакционной массы, состоящей из эквимольной смеси продуктов В и С, которая циркулирует через реактор и выносной холодильник в турбулентном режиме. Мольное соотношение продуктов В и С к начальному количеству вещества А равно 25. Такое очень большое разбавление исходного потока  $F_{A,0}$  взято, чтобы понизить температуру адиабаты.

Определить высоту реактора – пустотелой трубки диаметром  $d = 0,25$  м, принимая для расчетов модель РИВ.

Дано:  $r_A = r_1 = \exp(30,6 - 10090/T) \cdot c_A \cdot c_{\text{кат}}$  моль / (м<sup>3</sup>·с);  $G_B = 10000$  т / год;  $X_A = 0,99$ ;  $-\Delta H_A = 297600$  Дж / моль А;  $T_0 = 298$  К;  $C_{A,0} = 228$  моль / м<sup>3</sup>;  $c_{\text{кат}} = 1,06$  моль / м<sup>3</sup>;  $C_{P_A} = 348$  Дж / (моль·К);  $C_{P_B} = 222$  Дж / (моль·К);  $C_{P_C} = 126$  Дж / (моль·К);  $M_B = 92$ . Число рабочих часов в году принять равным 8000. Пусть потери продукта составляют 3 %, следовательно,  $Z = 0,03$ .

*Решение примера 21:*

Изначально находят исходный мольный поток вещества А, используя выражение (2.23). В данном случае селективность равна единице, так как реакция простая, стехиометрические коэффициенты также единичные по условию задачи:

$$F_{A,0} = \frac{G_B \cdot v_A}{M_B \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \cdot v_B \cdot (1 - Z)} = \frac{10000 \cdot 10^6 \cdot 1}{8000 \cdot 3600 \cdot 0,97 \cdot 0,99 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 92} = 3,93 \text{ моль / с.}$$

По ходу реакции будет меняться величина константы скорости, так как она является функцией температуры. Поэтому по ходу превращения скорость реакции окажется функцией не только концентрации реагентов, но и температуры в аппарате. Связь между адиабатической температурой смеси и степенью превращения вещества определяют А по уравнению (5.37):

$$T = T_0 + 297600 \cdot X_A / [C_{P_A} + 25 \cdot (C_{P_B} + C_{P_C})] = 298 + 32,9 \cdot X_A.$$

Для РИВ можно записать уравнение материального баланса (5.27) в дифференциальном виде:  $dV = S \cdot dl = F_{A,0} \cdot \frac{dX_A}{r_A}$ . Учитывая, что  $S = \frac{\pi d^2}{4}$ , имеют:

$$dl = \frac{4F_{A,0} \cdot dX_A}{\pi d^2 \cdot r_A} = \frac{4 \cdot 3,93 \cdot dX_A}{3,14 \cdot (0,25)^2 \cdot c_{A,0}(1 - X_A) \cdot c_{кат} \exp(30,6 - \frac{10090}{298 + 32,9 \cdot X_A})} = \frac{4 \cdot 3,93 \cdot dX_A}{3,14 \cdot (0,25)^2 \cdot 228 \cdot (1 - X_A) \cdot 1,06 \cdot \exp(30,6 - \frac{10090}{298 + 32,9 \cdot X_A})}.$$

Следует отметить, что в данном случае отсутствует дифференциальное уравнение теплового баланса, так как оно фактически выражено в неявном виде алгебраического уравнения, связывающего степень превращения  $X_A$  и температуру в аппарате  $T$ .

Аналитически полученное выражение не решается. Для его решения используют ЭВМ и решают численно. Результаты решения приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Данные для определения высоты реактора**

$X_A$	$T, K$	$L, m$
0,0	298	0,0
0,1	301	0,8
0,2	304	1,4
0,3	307	1,9
0,4	310	2,3
0,5	313	2,7
0,6	316	3,0
0,7	319	3,3
0,8	322	3,7
0,9	324	4,2
0,99	325	5,2

Расчет ведут до достижения заданной степени превращения. При степени превращения  $X_A = 0,99$  расчетная длина реактора составит  $L = 5,2$  м. Следовательно, реактор имеет следующие размеры:

$$D = 0,25 \text{ м, } L = 5,2 \text{ м.}$$

Для модели реактора идеального вытеснения должно соблюдаться условие  $L / D \geq 10$ . Проверяют выполнение условия:

$$\frac{L}{D} = \frac{5,2}{0,25} = 20,8$$

Следовательно, модель идеального вытеснения для данного аппарата была выбрана обоснованно.

В примере, приведенном ниже, рассматривается методика расчета РИВ для сложной реакции, работающего в условиях теплообмена с окружающей средой. В этом случае дифференциальное уравнение теплового баланса становится необходимым.

*Пример 22:*

В проточном реакторе осуществляется 2-стадийная жидкофазная реакция.



Дано: модель – РИВ. Скорости стадий:

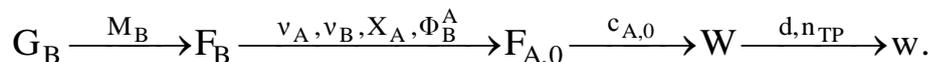
$$r_1 = \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T}\right)c_A, \quad r_2 = \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T}\right)c_B;$$

тепловые эффекты стадий:  $(-\Delta H_1)$ ,  $(-\Delta H_2)$ ; начальная концентрация реагента А:  $c_{A,0}$ , концентрация инерта:  $c_{ин}$ , степень превращения вещества А:  $X_A$ , теплоемкости компонентов реакционной массы:  $C_{P_A}$ ,  $C_{P_B}$ ,  $C_{P_C}$ ,  $C_{P_{ин}}$ ; начальная температура реакционной массы:  $T_0$ , температура теплоносителя  $T_T = \text{const}$ . Реактор – политропический.

Найти объем реактора  $V^{ап}$  для заданной производительности по целевому продукту В ( $G_B$ ), т.е. решить прямую задачу  $G_B \rightarrow V$ .

*Решение примера 22:*

Выбирают диаметр трубки  $d$ . Задаются мольной интегральной селективностью  $\Phi_B^A$  и осуществляют расчеты по цепочке:



Выбранные значения диаметра трубки  $d$ , числа трубок  $n_{\text{ТР}}$  и полученное значение линейной скорости потока  $w$  должны обеспечивать в трубках турбулентный режим движения потока, определяемый по значению критерия Рейнольдса  $Re$ . Если турбулентный режим при заданном диаметре трубки  $d$  не создается, то выбирают новые значения диаметра, при котором линейная скорость движения потока  $w$  обеспечивает турбулентный режим.

Теперь конструируется реактор с полученными величинами диаметра и числа трубок. Для этого реактора задается расход теплоносителя  $G_T$  и по критериальным уравнениям определяются коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , а затем и коэффициент теплопередачи  $K_T$ .

После этого становится возможным составление уравнений материального (5.26) и теплового (5.31) балансов:

$$1) w \frac{dc_A}{dl} = -v_A \cdot r_1 = -2 \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T}\right) c_A,$$

$$2) w \frac{dc_B}{dl} = v_B \cdot (r_1 - r_2) = 3 \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T}\right) c_A - 3 \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T}\right) c_B,$$

$$3) (-\Delta H_1)r_1 + (-\Delta H_2)r_2 + K_T \frac{4}{d} (T_T - T) = w \left( c_A C_{P_A} + c_B C_{P_B} + c_C C_{P_C} + c_{\text{ин}} C_{P_{\text{ин}}} \right) \frac{dT}{dl}.$$

Здесь концентрацию продукта  $c_C$  вводят с помощью алгебраического уравнения (2.3)

$$c_C = \frac{v_C}{v_A} c_{A,0} - \frac{v_C}{v_A} c_A - \frac{v_C}{v_B} c_B = \frac{1}{2} c_{A,0} - \frac{1}{2} c_A - \frac{1}{3} c_B.$$

Допустимо также использовать и дифференциальное уравнение материального баланса (5.26) для вещества  $C$ :

$$w \frac{dc_C}{dl} = v_C \cdot r_2 = v_c \cdot r_2 = v_c \cdot \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T}\right) c_B.$$

В таком случае расчетная система уравнений будет включать четыре компонента.

Начальные условия интегрирования при  $l = 0$ : по условию задачи  $T = T_0$ ,  $c_A = c_{A,0}$ ,  $c_B = c_C = 0$ ,

Методом численного интегрирования решают систему трех уравнений. Расчет заканчивается при заданном конечном значении, найденном из уравнения (2.12):  $c_A = c_{A,0} \cdot (1 - X_A)$ . Этому значению конечной концентрации исходно-

го вещества А отвечает значение независимой переменной интегрирования (длины реактора) L. Оценивают соотношение длины реактора и его диаметра  $L / D$ , проверяя правомерность применения модели РИВ. Сравнивают заданное значение мольной интегральной селективности  $\Phi_B^A$  и рассчитанное по уравне-

нию (2.21) с учетом постоянства объема системы (2.1):  $\Phi_B^A = \frac{c_B \cdot v_A}{c_{A,0} \cdot X_A \cdot v_B}$ . Если

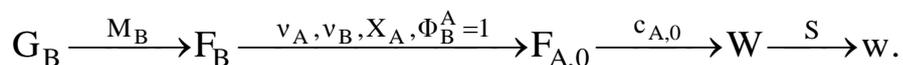
они не совпадают, то перезадаются новым значением селективности, ориентируясь на расчетную величину, пересчитывают величину  $G_B$  и повторяют всю процедуру расчета по модели. Расчет повторяют до совпадения исходной и расчетной селективностей с заданной точностью.

### 5.4.3. Методика расчета реактора по модели идеального вытеснения

В качестве резюме к рассмотренным примерам приведем общие схемы расчета РИВ для простых и сложных реакций, протекающих в любых температурных условиях при известных кинетических моделях процессов.

*Простая реакция*, когда вещество А превращается только в вещество В и селективность превращения вещества А в вещество В равна единице  $\Phi_B^A = 1$ .

Задан расход реагента В  $G_B$ . Осуществляют расчет линейной скорости потока  $w$  по схеме:

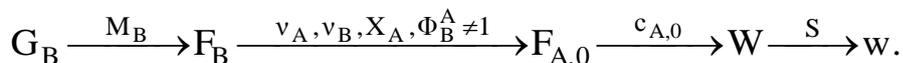


Выбирают такое сечение реактора S, чтобы режим в реакторе был турбулентным. Формируют межтрубное пространство и выбирают расход теплоносителя  $G_T$ , далее рассчитывают коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1, \alpha_2$  и затем коэффициент теплопередачи  $K_T$ .

Решают совместно уравнения материального и теплового балансов, как правило, численным интегрированием. Находят длину реактора L. При большом значении соотношения длины и диаметра аппарата  $L / d$  можно считать, что принятая в этом случае модель РИВ работоспособна. Ее применимость конкретно проверяется на «холодной» модели, т.е. в таком аппарате, в котором отсутствует реакция, но скорости и траектории движения потоков инертных модельных веществ отвечают потокам в рассчитанном аппарате (см. раздел 5.5).

*Сложная реакция*, когда вещество А превращается в несколько веществ и селективность превращения вещества А в вещество В менее единицы  $\Phi_B^A < 1$ .

Дано  $G_B$ . Исходя из разумных соображений, принимают некоторое значение  $\Phi_B^A$ . Рассчитывают линейную скорость  $w$  по схеме:



Режим в реакторе, в каждой из его трубок, должен быть турбулентным. Формируют межтрубное пространство и задаются расходом теплоносителя  $G_T$ . Рассчитывают коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1, \alpha_2$  и коэффициент теплопроводности  $K_T$ . Решают уравнения теплового и материального балансов. Находят длину реактора  $L$  и концентрации всех веществ  $c_j$ . Оценивают соотношение длины и диаметра аппарата  $L/D$ , доказывая применимость модели РИВ. Затем

рассчитывают мольную интегральную селективность  $\Phi_B^A = \frac{c_B \cdot v_A}{c_{A,0} \cdot X_A \cdot v_B}$ .

Сравнивают принятое и рассчитанное значения селективностей  $\Phi_B^A$ . Решение ведут на ЭВМ до их совпадения с заданной точностью.

## 5.5. ОЦЕНКА МОДЕЛИ РЕАКТОРА ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕМЕН ПРЕБЫВАНИЯ

В идеальном непрерывном реакторе время пребывания – величина постоянная и зависящая только от соотношения объема аппарата и объемной скорости подачи реагентов. Однако в реальных аппаратах время пребывания той или иной части потока оказывается несколько больше или меньше этой величины. Большая часть реакционной массы действительно находится в аппарате время, отвечающее расчетному времени пребывания, но часть микрообъемов смеси «обгоняет» общий поток, а часть «отстает» от него. Таким образом формируется некоторое распределение времен пребывания, отвечающее, как правило, нормальному. Параметры этого распределения зависят от геометрии реактора, скорости движения потока, физических свойств веществ и т.д. Существуют методы определения параметров распределения времен пребывания, наиболее распространенный из них метод трассера, применяемый к «холодной» модели.

Трассер – химически инертное вещество, которое вводят (обычно импульсно) в поток на входе в аппарат, а затем анализируют его содержание в

выходном потоке, начиная с момента ввода, до тех пор, пока его следы не перестают обнаруживаться на выходе.

Вид дифференциальных функций отклика системы («холодной» модели) на трассер, введенный импульсно (в виде  $\delta$ -функции) представлен на рис. 6. «Холодные» модели имеют основные размеры моделируемых аппаратов, например одной трубки многотрубного реактора.

В непрерывном РИС (рис. 6) после импульсного ввода трассера сразу же устанавливается некоторая максимальная концентрация вещества, экспоненциально снижающаяся по мере его вымывания из объема аппарата. В РИВ введенный трассер, не размываясь, движется в поршневом режиме через аппарат. По истечении времени пребывания он в виде такого же, как и исходный, импульса появляется на выходе, после чего его концентрация в выходном потоке мгновенно падает до нуля. Очевидно, что в реальном аппарате наблюдается некоторая промежуточная картина: сначала концентрация трассера на выходе растет, достигая максимума, а затем постепенно снижается до полного исчезновения в пробах. Чем более острый этот максимум, тем ближе исследуемый реактор к модели РИВ. Плавная кривая говорит о большой доле перемешивания частиц потока вдоль его оси, когда часть потока имеет скорость больше, чем средняя скорость потока, а другая часть – меньшую скорость.

На рис. 6 представлены функции распределения времен пребывания в безразмерных координатах. По оси ординат отложена текущая безразмерная концентрация трассера ( $c^*$ ), а по оси абсцисс – безразмерное время ( $\theta$ ). Безразмерная концентрация рассчитывается как:

$$c^* = \frac{c}{c_0},$$

где  $c^*$  – текущая безразмерная концентрация трассера,  $c_0$ ,  $c$  – исходная и текущая концентрация трассера,  $c_0 = \frac{N_0}{V_{\text{ап}}}$ ,  $N_0$  – количество введенного трассера,  $V_{\text{ап}}$  – рабочий объем реактора.

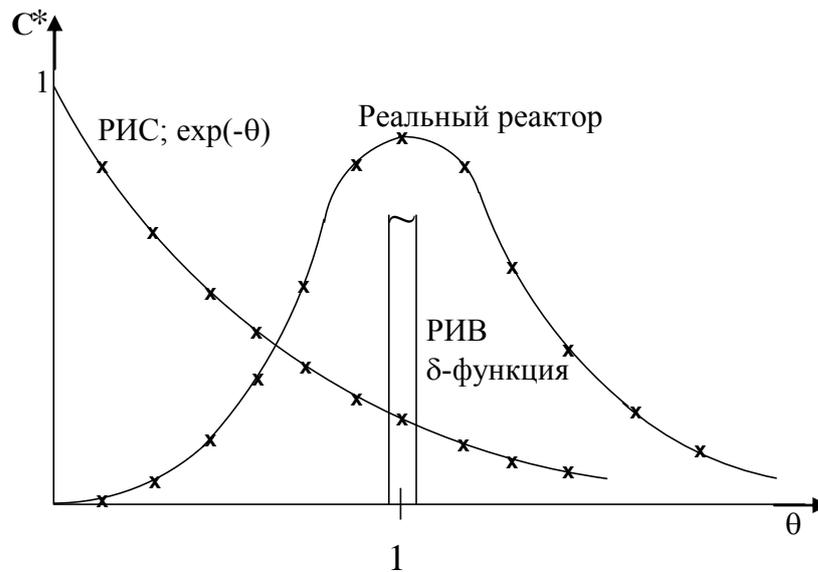


Рис. 6. Вид дифференциальных функций отклика системы на импульсно введенный трассер

Безразмерное время определяется по формуле:

$$\theta = \frac{\tau}{\tilde{\tau}},$$

где  $\tau$  – время пребывания (время отбора проб),  $\tilde{\tau} = \frac{V}{W}$  – среднее время пребывания,  $W$  – объемный поток, подаваемый в реактор.

Считая распределение времен пребывания элементов потока в реакторе нормальным, определяют 1-й и 2-й моменты распределения. Среднеарифметическое время распределения (1-й момент распределения) определяют как:

$$\tilde{\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \tau}{\sum_{i=1}^n c_i},$$

где  $\tau$  — время отбора  $i$ -й пробы;  $c_i$  — концентрация трассера в  $i$ -й пробе.

Дисперсию распределения (2-й момент распределения) определяют по формуле:

$$\sigma_{\tau}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \tau^2}{\sum_{i=1}^n c_i} - \left( \frac{\sum_{i=1}^n c_i \tau}{\sum_{i=1}^n c_i} \right)^2,$$

где  $\sigma^2 = \frac{\sigma_\tau^2}{\bar{\tau}^2}$  – безразмерная дисперсия распределения времен пребывания элементов потока.

Знание величин  $\bar{\tau}$  и  $\sigma^2$  позволяет установить параметры моделей реакторов, в той или иной мере отличающихся от идеальных. Такие модели могут быть построены на базе уравнения массо-теплопереноса с источниками (5.11), как и модели идеальных реакторов.

## 5.6. ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ

Однопараметрическая диффузионная модель описывает трубчатый реактор вытеснения, который по своим параметрам не подходит под определение реактора идеального вытеснения. За счет небольшого соотношения в нем длины реактора и диаметра  $L / D < 10$  перемешивание потока в нем происходит не только по радиусу, но и вдоль оси, т.е. идет обратное или продольное перемешивание. Режим движения потока – турбулентный, градиент  $c_j$  и  $T$  по радиусу отсутствует, как и в РИВ.

### 5.6.1. Материальный баланс реактора

При работе такого трубчатого реактора в стационарных условиях, когда  $\frac{\partial c_j}{\partial \tau} = 0$ , считая коэффициент диффузии по длине реактора постоянным

$D_L = \text{const}$ , с учетом того, что для одной координаты  $D_L \text{div grad } c_j = D_L \frac{d^2 c_j}{dl^2}$ ,

уравнения материального баланса массопереноса с источниками (5.11) и материального баланса реактора идеального вытеснения (5.26) можно записать следующим образом:

$$\frac{d(w \cdot c_j)}{dl} = D_L \frac{d^2 c_j}{dl^2} + \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i. \quad (5.38)$$

Если линейная скорость потока постоянна  $w = \text{const}$ , то имеем:

$$w \frac{dc_j}{dl} = D_L \frac{d^2c_j}{dl^2} + \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i. \quad (5.39)$$

Записанное уравнение материального баланса является уравнением второго порядка, и два граничных условия для этого обычного дифференциального уравнения второго порядка задают следующим образом:

$$(1) F_{j,0} = F_j - S \cdot D_L \frac{dc_j}{dl} \text{ при } l = 0 \text{ – это условие непрерывности потока на}$$

входе в реактор;

$$(2) \frac{dc_j}{dl} = 0 \text{ при } l = L \text{ – это математическая запись постоянства концен-}$$

трации вещества  $j$  за выходом из реактора.

Если поток не меняет своего объема при осуществлении химических реакций, то при постоянной линейной скорости потока  $w = \text{const}$  значение  $w$  можно вынести из-под знака дифференциала. Если линейная скорость  $w$  меняется по длине реактора, то в технических расчетах часто используют ее среднее значение.

Для упрощения представления выражения материального баланса вводят обозначения безразмерных величин относительной длины, среднего времени пребывания и критерия Пекле, соответственно:

$$z = l/L, \quad \tilde{\tau} = \frac{L}{w}, \quad \text{Pe}_L = \frac{w \cdot L}{D_L}.$$

Тогда уравнение (5.39) с учетом относительной длины можно записать так:

$$\frac{w}{L} \cdot \frac{dc_j}{dz} = \frac{D_L}{L^2} \cdot \frac{d^2c_j}{dz^2} + \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i \quad (5.40)$$

или после деления всех слагаемых в уравнении (5.40) на  $\frac{D_L}{L^2}$  после преобразований получают уравнение реактора, включающее критерий Пекле:

$$\frac{d^2c_j}{dz^2} + \frac{L^2}{D_L} \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i - \frac{w \cdot L^2}{D_L \cdot L} \cdot \frac{dc_j}{dz} = 0, \text{ или}$$

$$\frac{d^2 c_j}{dz^2} + \frac{L \cdot w \cdot L}{D_L \cdot w} \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i - \frac{w \cdot L}{D_L} \cdot \frac{dc_j}{dz} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{d^2 c_j}{dz^2} + \tilde{\tau} \cdot Pe_L \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i - Pe_L \cdot \frac{dc_j}{dz} = 0. \quad (5.41)$$

Преобразуют выражения граничных условий (1) и (2), используя понятие относительной длины, учитывая, что  $F_j = W_j \cdot c_{0,j}$ ,  $w = W / S$  и деля их правую и левую части на произведение  $S \frac{D_L}{L}$ :

$$(1) W \cdot c_{j,0} = W \cdot c_j - S \frac{D_L}{L} \frac{dc_j}{dz} \Rightarrow w \cdot (c_{j,0} - c_j) + \frac{D_L}{L} \frac{dc_j}{dz} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{L \cdot W c_{j,0}}{S D_L} = \frac{L \cdot W c_j}{S D_L} - \frac{dc_j}{dz}$$

$$w \frac{L}{D_L} (c_{j,0} - c_j) + \frac{dc_j}{dz} = 0$$

$$Pe_L (c_{j,0} - c_j) + \frac{dc_j}{dz} = 0 \text{ при } z = 0$$

$$(2) \frac{dC_j}{dz} = 0 \text{ при } z = 1.$$

Критерий Пекле связан с величиной дисперсии распределения времен пребывания соотношением:

$$Pe_L = \frac{2}{\sigma^2}.$$

Это позволяет находить его анализом работы «холодных» моделей исследуемых реакторов.

На рис. 7 представлен вид функций отклика при различных значениях критерия Пекле.

Чем больше критерий Пекле  $Pe_L$ , т.е. чем меньше коэффициент диффузии по длине реактора  $D_L$ , тем более вытянута кривая отклика вверх и тем более она приближается к кривой отклика РИВ, т.е. к  $\delta$ -функции (при  $\theta = 1$ ). На практике считается, что аппарат отвечает модели РИВ при  $Pe_L > 10$ .

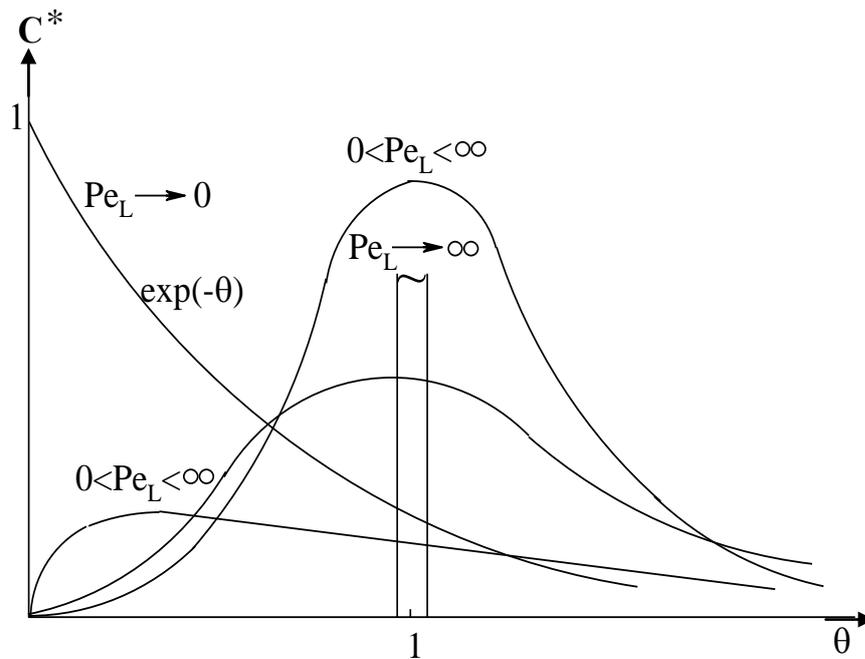


Рис. 7. Вид функций отклика при различных значениях Пекле:  
 $Pe_L \rightarrow 0$ , т.е.  $D_L \rightarrow \infty$  (РИС),  $Pe_L \rightarrow \infty$ , т.е.  $D_L \rightarrow 0$  (РИВ)

### 5.6.2. Тепловой баланс реактора

Тепловой баланс для однопараметрической диффузионной модели отличается от уравнения теплового баланса РИВ (5.31) на слагаемое  $\text{div}(\lambda_L \text{grad } T)$  или при постоянном по длине реактора коэффициенте теплопроводности

$\lambda_L = \text{const}$  на  $(\lambda_L \text{div grad } T)$ , т.е. в нашем случае на  $\lambda_L \frac{d^2 T}{dl^2}$ . Учитывая это,

уравнение (5.31) можно записать:

$$\sum_{i=1}^P (-\Delta H_i) \cdot r_i + \frac{4}{d} K_T (T_T - T) + \lambda_L \frac{d^2 T}{dl^2} = w \sum_{j=1}^m c_j C_{P_j} \frac{dT}{dl}. \quad (5.42)$$

Очевидно, что сумму мольных теплоемкостей  $w \sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{P_j}$  можно заме-

нить на  $w \cdot \rho \cdot C_p^m$ , где  $\rho$  – средняя плотность реакционной смеси,  $C_p^m$  – ее средняя массовая теплоемкость. Тогда, подставляя выражение  $w \cdot \rho \cdot C_p^m$  в уравнение (5.42), имеют:

$$\sum_{i=1}^P (-\Delta H_i) \cdot r_i + \frac{4}{d} K_T (T_T - T) + \lambda_L \frac{d^2 T}{dl^2} = w \rho C_p^m \frac{dT}{dl}. \quad (5.43)$$

Известно, что коэффициент теплопроводности рассчитывается по уравнению:

$$\lambda_L = \frac{w \cdot \rho \cdot C_P^m \cdot L}{Pe_L}$$

Следовательно, можно выразить  $\lambda_L$  через  $Pe_L$  в уравнении теплового баланса (5.43), одновременно переходя к безразмерной длине  $z$ :

$$\sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i + \frac{4}{d} K_T (T_T - T) + \frac{w \cdot \rho \cdot C_P^m \cdot L}{Pe_L \cdot L^2} \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{w \cdot \rho \cdot C_P^m}{L} \frac{dT}{dz}$$

Делят правую и левую части на сомножитель при второй производной:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{Pe_L \cdot \tilde{\tau}}{\rho C_P^m} \cdot \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) r_i + \frac{Pe_L \cdot \tilde{\tau}}{\rho C_P^m} \frac{4}{d} K_T (T_T - T) &= \frac{\rho C_P^m Pe_L \cdot \tilde{\tau}}{\rho C_P^m \tilde{\tau}} \frac{dT}{dz} \Rightarrow \\ \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{Pe_L \cdot \tilde{\tau}}{\rho C_P^m} \cdot \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) r_i + \frac{Pe_L \cdot \tilde{\tau}}{\rho C_P^m} \frac{4}{d} K_T (T_T - T) &= Pe_L \frac{dT}{dz}. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Граничные условия:

$$(1) \text{ при } l = 0: G \cdot C_P^m \cdot T_0 = G \cdot C_P^m \cdot T - S \cdot \lambda_L \frac{dT}{dl} \quad (\text{изменение энтальпии}$$

осуществляется теплопроводностью вдоль оси аппарата), где  $G$  — массовый поток реакционной массы;

$$(2) \text{ при } l = L: \frac{dT}{dl} = 0 \quad (\text{температура за пределами реактора постоянна}),$$

или, выражая массовый поток через его линейную скорость и плотность:

$$(1) \text{ при } l = 0: S \cdot w \cdot \rho \cdot C_P^m T_0 = S \cdot w \cdot \rho \cdot C_P^m T - S \cdot \lambda_L \frac{dT}{dl};$$

$$(2) \text{ при } l = L: \frac{dT}{dl} = 0.$$

Проводят замену на безразмерную длину  $z = l / L$  и вводят критерий Пекле:

$$(1) \text{ при } z = 0: Pe_L (T_0 - T) + \frac{dT}{dz} = 0;$$

$$(2) \text{ при } z = 1: \frac{dT}{dz} = 0.$$

Ниже приведен пример расчета по однопараметрической модели размеров неизотермического реактора, в котором протекает последовательная реакция.

*Пример 23:*

В реакторе с осевым перемешиванием протекают последовательные реакции:

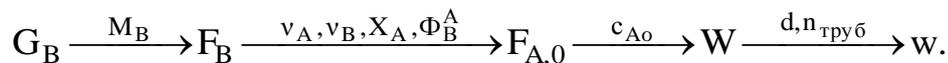


$$\text{Даны } -\Delta H_1 = q_1; -\Delta H_2 = q_2; r_1 = \exp\left(a_1 - \frac{B_1}{T}\right) c_A, r_2 = \exp\left(a_2 - \frac{B_2}{T}\right) c_B,$$

диаметр трубки  $d$ ,  $c_{A,0}$ ,  $T_0$ ,  $T_T = \text{const}$ ,  $X_A$ ,  $\rho$ ,  $C_P^m$ ,  $c_{B,0} = c_{C,0} = 0$ ,  $G_B$ , объем системы постоянен  $V = \text{const}$ . На «холодной» модели при различных  $L$  и  $w$  найдены  $\sigma^2$  и затем соответствующие значения  $Pe_L$ . Определить длину  $L$  реактора, отвечающего диффузионной модели.

*Решение примера 23:*

Зададимся  $\Phi_B^A$ . Проведем расчеты по следующей цепочке:



Задаются массовым расходом теплоносителя  $G_T$ . Определяют коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и затем по формуле (3.3) коэффициент теплопередачи  $K_T$ . Задаются длиной реактора  $L$  и вычисляют при найденной линейной скорости потока среднее время пребывания  $\tilde{\tau} = L/w$ . Выбирают критерий Пекле  $Pe_L$  для заданной длины реактора  $L$  и найденной линейной скорости потока  $w$ . Записывают уравнения материального баланса (5.41) для веществ  $A$  и  $B$ , а также уравнение теплового баланса (5.44):

$$1) Pe_L \cdot \frac{dc_A}{dz} = \frac{d^2c_A}{dz^2} - Pe_L \cdot \tilde{\tau} \cdot 2 \cdot r_1$$

$$2) Pe_L \cdot \frac{dc_B}{dz} = \frac{d^2c_B}{dz^2} + Pe_L \cdot \tilde{\tau} \cdot [2 \cdot r_1 - 2 \cdot r_2]$$

$$3) Pe_L \cdot \frac{dT}{dz} = \frac{d^2T}{dz^2} + [q_1 \cdot r_1 + q_2 \cdot r_2] \frac{\tilde{\tau} \cdot Pe_L}{\rho \cdot C_P^m} - \frac{4}{d} \cdot (T - T_T) \cdot K_T \cdot \frac{\tilde{\tau} \cdot Pe_L}{\rho \cdot C_P^m}.$$

ИЛИ

$$\begin{aligned}
1) Pe_L \cdot \frac{dc_A}{dz} &= \frac{d^2c_A}{dz^2} - 2Pe_L \cdot \tilde{\tau} \cdot \exp\left(a_1 - \frac{B_1}{T}\right) c_A \\
2) Pe_L \cdot \frac{dc_B}{dz} &= \frac{d^2c_B}{dz^2} + 2Pe_L \cdot \tilde{\tau} \cdot \left[ \exp\left(a_1 - \frac{B_1}{T}\right) c_A - \exp\left(a_2 - \frac{B_2}{T}\right) c_B \right] \\
3) Pe_L \cdot \frac{dT}{dz} &= \frac{d^2T}{dz^2} + \left[ q_1 \cdot \exp\left(a_1 - \frac{B_1}{T}\right) c_A + q_2 \cdot \exp\left(a_2 - \frac{B_2}{T}\right) c_B \right] \frac{\tilde{\tau} \cdot Pe_L}{\rho \cdot C_P^m} - \\
& - \frac{4}{d} \cdot (T - T_T) \cdot K_T \cdot \frac{\tilde{\tau} \cdot Pe_L}{\rho \cdot C_P^m}.
\end{aligned}$$

Граничные условия для уравнений материального баланса для каждого из веществ и общего теплового баланса:

$$(1) \quad Pe_L (c_{A,0} - c_A) + \frac{dc_A}{dz} = 0 \quad \text{при } z = 0;$$

$$-Pe_L c_B + \frac{dc_B}{dz} = 0 \quad \text{при } z = 0;$$

$$(2) \quad \frac{dc_A}{dz} = \frac{dc_B}{dz} = 0 \quad \text{при } z = 1;$$

$$(1) \quad Pe_L (T_0 - T) + \frac{dT}{dz} = 0 \quad \text{при } z = 0;$$

$$(2) \quad \frac{dT}{dz} = 0 \quad \text{при } z = 1.$$

Эта система дифференциальных уравнений решается на ЭВМ в интервале значений независимой переменной  $0 < z < 1$  ( $0 < l < L$ ). Если при этом рассчитанные значения  $\Phi_B^A$  и  $L$  совпадают с выбранными ранее, то расчет считается законченным, если нет, то снова задаются селективностью реакции и длиной трубки до совпадения их выбранных и расчетных значений.

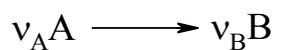
При необходимости расчеты проводят, например, для реактора с другим числом трубок  $n_{TR}$ .

Концентрация вещества  $c_C$  определяется из соотношения:

$$c_{A,0} - c_A = \frac{2}{2} c_B + \frac{2}{1} c_C.$$

### 5.6.3. Методика расчета реакторов по диффузионной модели

В разделе приведена методика расчета реактора для простой реакции при интегральной селективности процесса, равной единице  $\Phi_B^A = 1$ :



Дана производительность реактора по продукту В  $G_B$ . Рассчитывают линейную скорость потока  $w$  по обычной схеме, характерной для расчета всех реакторов:

$$G_B \xrightarrow{M_B} F_B \xrightarrow{v_A, v_B, X_A} F_{A,0} \xrightarrow{c_{A,0}} W \xrightarrow{n_{TP, d}} w.$$

Для различных сечений рассчитывают диаметр трубки  $S = \frac{\pi d^2}{4} n_{TP}$ , но всегда так, чтобы в реакторе был турбулентный режим. Для некоторого сечения  $S$  конструируют конкретный аппарат. Задаются расходом теплоносителя  $G_T$  в межтрубном пространстве. Рассчитывают коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1, \alpha_2$  и затем коэффициент теплопередачи  $K_T$ . На «холодной» модели для трубок диаметром  $d$  и разной длины  $L$  при различных линейных скоростях потока  $w$  экспериментально находят набор критериев Пекле  $Pe_L$ .

Для аппарата сечения  $S$  и длины  $L$ , при рассчитанной для этого случая линейной скорости потока  $w$ , принимают для дальнейших расчетов по диффузионной модели соответствующее значение  $Pe_L$  из всех тех значений, что были найдены на «холодной» модели. Вычисляют среднее время пребывания  $\tilde{\tau} = \frac{L}{w}$ .

и решают систему дифференциальных уравнений материального (5.41) и теплового (5.44) баланса. Сравнивают заданное значение концентрации вещества  $A$ , рассчитанное по уравнению (2.12)  $c_A = c_{A,0}(1-X_A)$  и рассчитанное по модели. Расчет ведут до их совпадения, изменяя линейную скорость потока  $w$  и длину реактора  $L$ .

Расчет для сложной реакции проводится при интегральной селективности процесса  $\Phi_B^A \neq 1$ .

Методика та же, что и для простой реакции. При этом задаются некоторым значением интегральной селективности  $\Phi_B^A$  и тогда осуществляют расчет  $G_B$  и далее определяют  $w$ . Затем решают совместно уравнения материального и

теплового баланса. Расчет ведут, изменяя  $L$  и  $\Phi_B^A$ , до совпадения заданных значений конечной концентрации  $c_A$  и  $\Phi_B^A$  с их расчетными значениями по формулам (2.12) и (2.23).

### 5.7. ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ

Реактор с обратным (осевым) перемешиванием можно представить также в виде ряда реакторов идеального смешения, соединенных последовательно и образующих каскад реакторов. Каждая отдельная ячейка представляет собой реактор полного смешения, а последовательность таких ячеек – каскад последовательно соединенных реакторов. По мере прохождения реакционной массы через ячейки каскада в них происходит скачкообразное снижение концентрации исходных веществ и накопление продуктов реакции (рис. 8). Представление реактора с обратным перемешиванием в виде каскада непрерывных реакторов смешения называется ячеечной моделью.

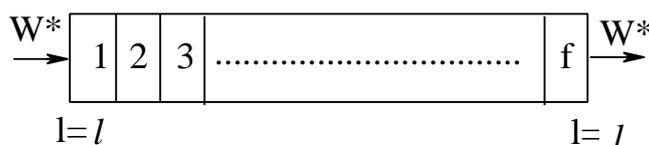
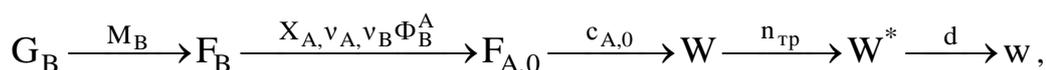


Рис. 8. Схема реактора с обратным (осевым) перемешиванием

Расчеты каскада реакторов проводятся по следующей схеме:



здесь  $W^*$  – объемный поток, подаваемый в трубку. Объем трубки равен  $V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L$ .

Зная объем трубки реактора и число ячеек, на которые реактор разбивался, можно рассчитать объем одной ячейки:

$$V^* = \frac{V}{f},$$

где  $V^*$  — объем одной ячейки,  $f$  — число ячеек.

Число ячеек определяется с использованием данных, полученных на «холодной» модели:  $f = \frac{1}{\sigma^2} = \frac{Pe_L}{2}$ , где  $Pe_L = f(L, w)$ . Очевидно, что чем больше критерий Пекле, тем ближе реактор к модели идеального вытеснения и тем

большее количество ячеек необходимо для его аппроксимации последовательностью аппаратов полного смешения.

Величину критерия  $Pe_L$  определяют на «холодной» модели при выбранных значениях линейной скорости потока  $w$  и длины реактора  $L$ , и по этим данным находят число ячеек  $f$ .

Поверхность теплопередачи одной ячейки можно определить через поверхность теплопередачи трубки или через объем ячейки:

$$S_T^* = \frac{S_T}{f} = \frac{4}{d} V^*,$$

где  $S_T^*$  — поверхность теплопередачи одной ячейки,  $S_T$  — общая поверхность теплопередачи в одной трубке.

### 5.7.1. Материальный баланс реактора

Для стационарного режима составляют материальный баланс по веществу  $j$  для каждой ячейки по формулам для модели РИС (5.20):

$$(1 \text{ ячейка}) \quad W^* \cdot c_{j,0} - W^* \cdot c_{j,1} + V^* \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_{i,1} = 0$$

$$(2 \text{ ячейка}) \quad W^* \cdot c_{j,1} - W^* \cdot c_{j,2} + V^* \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_{i,2} = 0$$

.....

$$(f \text{ ячейка}) \quad W^* \cdot c_{j,f-1} - W^* \cdot c_{j,f} + V^* \cdot \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_{i,f} = 0,$$

где  $V^*$  — объем одной ячейки,  $f$  — число ячеек.

Для реакции первого порядка  $r_{i,1} = k_{i,1} \cdot c_{j,1}$ ;  $r_{i,2} = k_{i,2} \cdot c_{j,2}$  и т.д.;

где при постоянной температуре  $T_1$  в первой ячейке  $k_{i,1} = \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T_1}\right)$  и т.д.

Для заданной концентрации основного реагента  $A$  на выходе из реактора (или, что то же самое,  $X_A$ ) в этой системе из  $f$  уравнений неизвестны объем ячейки  $V^*$  и  $f-1$  концентраций  $A$  (кроме начальной и конечной). Для других ключевых веществ неизвестными являются  $f$  концентраций (все, кроме начальной). Если бы система была изотермической, то можно было бы только из уравнений материального баланса найти объем одной ячейки  $V^*$  и затем объем

трубки реактора  $V = V^* \cdot f$  и, если трубок несколько, то суммарный объем реактора  $V_{\Sigma} = V \cdot n_{\text{тр}}$ .

### 5.7.2. Тепловой баланс реактора

Для неизотермических условий нужно составить в дополнение к материальному балансу уравнения теплового баланса, число которых должно быть равно числу ячеек – одно уравнение для каждой ячейки. Считая теплоемкости веществ постоянными по всей длине реактора  $C_{Pj} = \text{const}$  и  $\Delta C_{Pj} \approx 0$ , можно записать на основании уравнения теплового баланса РИС (5.21):

$$1 \text{ ячейка} \quad \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_{i,1} \cdot V^* + K_T \cdot S_T^* (T_T - T_1) = (T_1 - T_0) \cdot W^* \cdot \sum_{j,0=1}^n c_{j,0} \cdot C_{Pj,0}$$

$$2 \text{ ячейка} \quad \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_{i,2} \cdot V^* + K_T \cdot S_T^* (T_T - T_2) = (T_2 - T_1) \cdot W^* \cdot \sum_{j,0=1}^n c_{j,0} \cdot C_{Pj,0}$$

.....

$$f \text{ ячейка} \quad \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_{i,f} \cdot V^* + K_T \cdot S_T^* (T_T - T_f) = (T_f - T_{f-1}) \cdot W^* \cdot \sum_{j,0=1}^n c_{j,0} \cdot C_{Pj,0}$$

Очевидно, что в правой части уравнений вместо произведения  $W^* \cdot \sum_{j,0=1}^n c_{j,0} \cdot C_{Pj,0}$  можно использовать  $W^* \cdot \rho \cdot C_P^m$  или  $G^* \cdot C_P^m$ , где  $G^* = \frac{G}{n_{\text{тр}}}$ .

В этой системе уравнений теплового баланса неизвестными являются температуры реакционной смеси в каждой ячейке, т.е.  $T_1, T_2, \dots, T_f$ .

Совместное решение уравнений материального баланса и теплового баланса позволяет определить объем единичной ячейки  $V^*$ , а затем объем трубки реактора  $V$ , а также концентрации ключевых веществ на выходе из реактора и температуру в каждой ячейке, т.е. профиль температур по длине реактора.

Зная концентрации ключевых веществ, можно найти из стехиометрических соотношений концентрации остальных (неключевых) веществ.

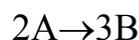
### 5.7.3. Методика расчета реакторов по ячейочной модели

Методика расчета по этой модели практически такая же, что и по диффузионной модели.

В примере 24 рассмотрена методика расчета аппарата по ячеечной модели для простой реакции.

*Пример 24:*

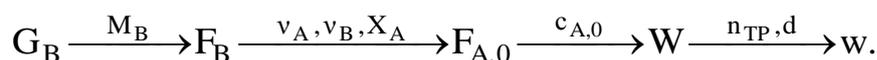
Дана реакция



Известно, что  $r = \exp(a-b/T) \cdot c_A$ . Даны все теплофизические свойства системы ( $-\Delta H$ ),  $C_{P_j}$ ,  $T_T = \text{const}$ . Известны начальные условия:  $T_0$ ,  $c_{A,0}$ ,  $c_{ин}$ ,  $X_A$ . Считать, что  $\Delta C_p \approx 0$  и  $W = \text{const}$ . Требуется для заданной производительности по целевому продукту  $G_B$  определить суммарный объем реактора  $V_\Sigma$ , если известна зависимость  $Re_L = f(L, w)$  для трубок диаметром  $d$ . Здесь  $V \cdot n_{тр} = V^* \cdot f \cdot n_{тр} = V_\Sigma$ .

*Решение примера 24:*

Находят такую линейную скорость потока  $w$ , чтобы режим в трубках был турбулентным, по следующей схеме:



Зная линейную скорость  $w$ , рассчитывают критерий Рейнольдса  $Re$ . Для пустотелых трубок он должен быть  $\geq 10000$ . Далее выбирают некоторую длину реактора  $L$ . Зная  $Re_L = f(L, w)$ , находят конкретное значение критерия Пекле для данного случая. Теперь рассчитывают число ячеек трубки реактора:  $f = Re_L/2$ . Далее конструируют многотрубный аппарат и находят для него коэффициент теплоотдачи от реакционной смеси к стенке трубки  $\alpha_1$  и затем, выбрав расход теплоносителя  $G_T$  и коэффициент теплоотдачи к теплоносителю от стенки трубки  $\alpha_2$ . Затем рассчитывают коэффициент теплопередачи  $K_T$ .

Составляют уравнения материального и теплового балансов для всех ячеек одной трубки, т.е. в расчетах используют объем одной ячейки  $V^*$  и объемный поток, подаваемый в трубку реактора  $W^* = W / n_{тр}$ .

Материальный баланс одной трубки реактора выглядит так:

$$W^* \cdot c_{A,0} - W^* \cdot c_{A,1} = -V^* \cdot (-2 \cdot r) = V^* \cdot 2 \cdot r = V^* \cdot 2 \cdot \exp\left(a - \frac{b}{T_1}\right) c_{A,1}$$

$$W^* \cdot c_{A,1} - W^* \cdot c_{A,2} = V^* \cdot 2 \cdot \exp\left(a - \frac{b}{T_2}\right) c_{A,2}$$

.....

$$W^* \cdot c_{A,f-1} - W^* \cdot c_{A,f} = V^* \cdot 2 \cdot \exp\left(a - \frac{b}{T_f}\right) c_{A,f}$$

Тепловой баланс:

$$(-\Delta H) \cdot V^* \cdot \exp\left(a - \frac{b}{T_1}\right) c_{A,1} + V^* \cdot \frac{4}{d} K_T \cdot (T_T - T_1) = W^* \cdot (c_{A,0} C_{P_A} + c_{ин} \cdot C_{P_{ин}}) (T_1 - T_0)$$

$$(-\Delta H) \cdot V^* \cdot \exp\left(a - \frac{b}{T_2}\right) c_{A,2} + V^* \cdot \frac{4}{d} K_T \cdot (T_T - T_2) = W^* \cdot (c_{A,0} C_{P_A} + c_{ин} \cdot C_{P_{ин}}) (T_2 - T_1)$$

.....

$$(-\Delta H) \cdot V^* \cdot \exp\left(a - \frac{b}{T_f}\right) c_{A,f} + V^* \cdot \frac{4}{d} K_T \cdot (T_T - T_f) = W^* \cdot (c_{A,0} C_{P_A} + c_{ин} \cdot C_{P_{ин}}) (T_f - T_{f-1}).$$

Здесь  $c_{A,f} = c_{A,0} (1 - X_A)$ . Решают совместно  $2f$  уравнений теплового и материального баланса и находят объем ячейки  $V^*$  и  $c_{A1} \div c_{A,f-1}$ , а также  $T_1 \div T_f$ . Сравнивают объем ячейки  $V^*$  рассчитанный по уравнениям и  $V^*$  выбранный, который определяют по заданной перед расчетом длине реактора  $L$ :

$$V^* = \frac{L \pi d^2}{4f},$$

где  $V^* = \frac{S^* \cdot L}{f}$ ,  $S^* = S = \frac{\pi d^2}{4}$ ,  $S$  – сечение одной трубки реактора,  $S^*$  – сечение ячейки реактора.

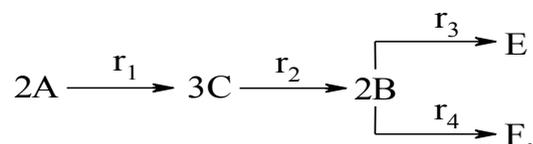
Если  $V^*$  выбранное и  $V^*$  расчетное совпадают, то расчет закончен, и длина реактора  $L$  выбрана правильно.

Тогда суммарный объем реактора  $V_\Sigma = V \cdot n_{тр} = V^* \cdot f \cdot n_{тр}$ .

В примере 25 рассмотрена методика расчета аппарата по ячеечной модели для сложной реакции.

*Пример 25:*

Дана реакция:



Записать уравнения материального и теплового балансов, если  $c_{C,0} = c_{B,0} = c_{E,0} = c_{F,0} = 0$ ,  $r_i = \exp(a_i - b_i/T) c_j$ . Здесь  $i = 1,2,3,4$ ;  $j = A,C,B,E,F$ .

Решение примера 25:

Материальный баланс для вещества А:

$$f \left\{ \begin{array}{l} W^* \cdot c_{A,0} - W^* \cdot c_{A,1} = -V^* \cdot (-2 \cdot r_{1,1}) = 2 \cdot V^* \cdot r_{1,1} = 2 \cdot V^* \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_1}\right) c_{A,1} \\ W^* \cdot c_{A,1} - W^* \cdot c_{A,2} = 2 \cdot V^* \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_2}\right) c_{A,2} \\ \dots\dots\dots \\ W^* \cdot c_{A,f-1} - W^* \cdot c_{A,f} = 2 \cdot V^* \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_f}\right) c_{A,f} \end{array} \right.$$

Материальный баланс для вещества С:

$$f \left\{ \begin{array}{l} W^* \cdot c_{C,0} - W^* \cdot c_{C,1} = -W^* \cdot c_{C,1} = -V^* \cdot (3r_{1,1} - 3r_{2,1}) = \\ = -3V^* \left[ \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_1}\right) c_{A,1} - \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_1}\right) c_{C,1} \right] \\ W^* \cdot c_{C,1} - W^* \cdot c_{C,2} = -3V^* \left[ \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_2}\right) c_{A,2} - \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_2}\right) c_{C,2} \right] \\ \dots\dots\dots \\ W^* \cdot c_{C,f-1} - W^* \cdot c_{C,f} = -3V^* \left[ \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_f}\right) c_{A,f} - \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_f}\right) c_{C,f} \right] \end{array} \right.$$

Материальный баланс для вещества В:

$$f \left\{ \begin{array}{l} -W^* \cdot c_{B,1} = -V^* \cdot (2r_{2,1} - 2r_{3,1} - 2r_{4,1}) = \\ = -2V^* \left[ \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_1}\right) c_{C,1} - \exp\left(a_3 - \frac{b_3}{T_1}\right) c_{B,1} - \exp\left(a_4 - \frac{b_4}{T_1}\right) c_{B,1} \right] \\ W^* \cdot c_{B,1} - W^* \cdot c_{B,2} = \\ = -2V^* \left[ \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_2}\right) c_{C,2} - \exp\left(a_3 - \frac{b_3}{T_2}\right) c_{B,2} - \exp\left(a_4 - \frac{b_4}{T_2}\right) c_{B,2} \right] \\ \dots\dots\dots \\ W^* \cdot c_{B,f-1} - W^* \cdot c_{B,f} = \\ = -2V^* \left[ \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_f}\right) c_{C,f} - \exp\left(a_3 - \frac{b_3}{T_f}\right) c_{B,f} - \exp\left(a_4 - \frac{b_4}{T_f}\right) c_{B,f} \right] \end{array} \right.$$

Материальный баланс для E и F составляется аналогичным образом. Следует обратить внимание на то, что нумерация ведется как по  $i$  (номер стадии), так и по  $f$  (номер ячейки).

Принимая теплоемкости веществ постоянными по длине реактора ( $C_{P_j} = \text{const}$ , и  $\Delta C_{P_j} \approx 0$ ), составляют его тепловой баланс.

Тепловой баланс для первой ячейки:

$$\begin{aligned} & (-\Delta H_1) \cdot V \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_1}\right) c_{A,1} + (-\Delta H_2) \cdot V \cdot \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_1}\right) c_{C,1} + \\ & + (-\Delta H_3) \cdot V \cdot \exp\left(a_3 - \frac{b_3}{T_1}\right) c_{B,1} + (-\Delta H_4) \cdot V \cdot \exp\left(a_4 - \frac{b_4}{T_1}\right) c_{B,1} + \\ & + V \cdot \frac{4}{d} K_T \cdot (T_T - T_1) = W \cdot (c_{A,0} C_{PA} + c_{ин} \cdot C_{P_{ин}}) \cdot (T_1 - T_0); \end{aligned}$$

Тепловой баланс для второй ячейки:

$$\begin{aligned} & (-\Delta H_1) \cdot V \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_2}\right) c_{A,2} + (-\Delta H_2) \cdot V \cdot \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_2}\right) c_{C,2} + \\ & + (-\Delta H_3) \cdot V \cdot \exp\left(a_3 - \frac{b_3}{T_2}\right) c_{B,2} + (-\Delta H_4) \cdot V \cdot \exp\left(a_4 - \frac{b_4}{T_2}\right) c_{B,2} + \\ & + V \cdot \frac{4}{d} K_T \cdot (T_T - T_2) = W \cdot (c_{A,0} C_{PA} + c_{ин} \cdot C_{P_{ин}}) \cdot (T_2 - T_1); \end{aligned}$$

Тепловой баланс для ячейки  $f$ :

$$\begin{aligned} & (-\Delta H_1) \cdot V \cdot \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T_f}\right) c_{A,f} + (-\Delta H_2) \cdot V \cdot \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T_f}\right) c_{C,f} + \\ & + (-\Delta H_3) \cdot V \cdot \exp\left(a_3 - \frac{b_3}{T_f}\right) c_{B,f} + (-\Delta H_4) \cdot V \cdot \exp\left(a_4 - \frac{b_4}{T_f}\right) c_{B,f} + \\ & + V \cdot \frac{4}{d} K_T \cdot (T_T - T_f) = W \cdot (c_{A,0} C_{PA} + c_{ин} \cdot C_{P_{ин}}) \cdot (T_f - T_{f-1}). \end{aligned}$$

Для того чтобы определить объем реактора  $V_\Sigma$  для заданной производительности  $G_B$ , нужно задаться интегральной селективностью  $\Phi_B^A$ , определить линейную скорость  $w$  для турбулентного режима, сконструировать аппарат, найти коэффициент теплопередачи  $K_T$ , задаться длиной реактора  $L$  и, зная критерий Пекле  $Pe_L = f(L, w)$ , определить число ячеек  $f$ . Решать систему алгебраических уравнений материального и теплового балансов следует до тех пор, по-

ка интегральная селективность  $\Phi_B^A$  и длина реактора  $L$ , выбранные и расчетные, не совпадут с заданной точностью.

## **5.8. РЕАКТОРЫ КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

В предыдущих главах пособия рассматривались гомогенные системы. Методики расчета реакторов для гетерогенных систем несколько отличаются от методик расчета аппаратов для гомогенных систем. Контактно-каталитические процессы (системы «газ–твердое тело» или «жидкость–твердое тело») оформляются в реакторах со стационарным слоем катализатора, с движущимся слоем катализатора, с псевдооживленным слоем катализатора. Каждая из этих систем имеет свои преимущества и недостатки по сравнению с другими.

К основным преимуществам псевдооживленного слоя по сравнению со стационарным слоем относят его изотермичность, хороший контакт между газом и твердыми частицами, то есть отсутствие внешне- и внутридиффузионных сопротивлений, и возможность непрерывной регенерации катализатора. К недостаткам можно отнести невысокую удельную производительность, истирание катализатора и загрязнение катализаторной пылью (шламом) продуктов реакции («сырого продукта»), эрозию аппаратуры движущимися частицами катализатора (абразивный износ), громоздкость реакторного блока и сложность поддержания необходимой циркуляции катализатора.

Далее рассматривается ряд наиболее распространенных моделей реакторов для гетерогенно-каталитических процессов.

### **5.8.1. Двухпараметрическая квазигомогенная модель стационарного слоя**

Двухпараметрическая квазигомогенная модель стационарного слоя применима тогда, когда нет сопротивлений массо- и теплопереносу от ядра потока реакционной массы к поверхности катализатора и далее к центру его частицы. Следовательно, содержимое реактора рассматривается как однородная однофазная непрерывная среда. Скорость реакции в этом случае может быть отнесена к единице объема слоя. Часто теплопроводность слоя катализатора низка. Это вызывает в политропических реакторах градиент температуры и концен-

траций по радиусу слоя. Последнее связано с тем, что скорость реакции есть функция температуры.

Градиенты концентраций и температур по радиусу слоя вызывают соответствующие потоки веществ (диффузионные потоки) и тепла. Все это должно быть учтено в употребляемой математической модели.

Примерами могут служить высокоэкзотермичные процессы синтеза Фишера – Тропша и окисления нафталина во фталевый ангидрид. Зачастую их оформляют в реакторах с псевдооживленным слоем.

### Материальный баланс реактора

Для стационарного режима при  $D_j = \text{const}$  уравнение массопереноса с источниками (5.12) можно записать так:

$$\text{div} (w^\Phi \cdot c_j) = D_j \nabla^2 c_j + \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i, \quad (5.45)$$

где  $w^\Phi$  – фиктивная линейная скорость потока;  $r_i$  — скорость  $i$ -й стадии, на которой участвует вещество  $j$ , отнесенная к единице объема слоя;  $\nabla^2 = \Delta$  — оператор Лапласа.

Пусть катализатор находится в трубках, а теплоноситель в межтрубном пространстве. Для расчета используются цилиндрические координаты:  $l$  — переменная длина (высота),  $R$  — переменный радиус. Конвективный поток направлен по длине  $l$ , а диффузионный поток и по длине  $l$ , и по радиусу  $R$ .

Тогда уравнение материального баланса (5.45) для  $j$  примет вид:

$$\frac{\partial (w^\Phi \cdot c_j)}{\partial l} = D_L \frac{\partial^2 c_j}{\partial l^2} + D_R \left( \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial R} + \frac{\partial^2 c_j}{\partial R^2} \right) + \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i. \quad (5.46)$$

Если фиктивная линейная скорость потока постоянна  $w^\Phi = \text{const}$ , то уравнение (5.46) преобразуется к виду:

$$w^\Phi \cdot \frac{\partial c_j}{\partial l} = D_L \frac{\partial^2 c_j}{\partial l^2} + D_R \left( \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial R} + \frac{\partial^2 c_j}{\partial R^2} \right) + \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i.$$

## Тепловой баланс реактора

Если коэффициенты теплопроводности постоянны по длине и радиусу трубки  $\lambda_R$ , то уравнение теплопереноса с источниками (5.14) можно записать:

$$w^\phi \sum_{j=1}^m c_j \cdot C_{Pj} \frac{\partial T}{\partial l} = \lambda_L \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} + \lambda_R \left( \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} \right) + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i$$

или

$$w^\phi \rho C_P^m \frac{\partial T}{\partial l} = \lambda_L \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} + \lambda_R \left( \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} \right) + \sum_{i=1}^p (-\Delta H_i) \cdot r_i,$$

где  $r_i$  – скорость  $i$ -й стадии, отнесенная к единице объема слоя катализатора, моль/(м<sup>3</sup>·с)

Нужно отметить, что слагаемое, отвечающее за теплопередачу, попадает в граничные условия.

Записывают граничные условия материального и теплового балансов:

(1) на входе в слой, т.е. при  $l = 0$

$$w^\phi c_{j,0} = w^\phi c_j - D_L \frac{\partial c_j}{\partial l}$$

$$w^\phi \rho C_P^m T_0 = w^\phi \rho C_P^m T - \lambda_L \frac{\partial T}{\partial l};$$

(2) на выходе из слоя, т.е. при  $l = L$

$$\frac{\partial c_j}{\partial l} = \frac{\partial T}{\partial l} = 0;$$

(1) на оси слоя, т.е. при  $R = 0$  в силу симметрии

$$\frac{\partial c_j}{\partial R} = \frac{\partial T}{\partial R} = 0;$$

(2) на границе со стенкой, т.е. при  $R = R^*$  (где  $R^*$  — конечный радиус от оси слоя до стенки) отсутствует поток вещества через нее

$$\frac{\partial c_j}{\partial R} = 0;$$

и из-за равенства потоков тепла через стенку трубки и далее по слою к оси

$$-\lambda_R \frac{\partial T}{\partial R} = K_T (T - T_T).$$

Если температура теплоносителя  $T_T$  меняется по длине (высоте) реактора, то для модели идеального вытеснения по теплоносителю (5.36) имеют:

$$K_T(T - T_T)\Pi dl = G_T C_{P_T}^m dT_T,$$

где  $\Pi$  — общий периметр трубок.

Коэффициенты  $D_L$ ,  $D_R$ ,  $\lambda_L$ ,  $\lambda_R$  могут быть оценены по эмпирическим уравнениям, которые имеются в специальной литературе. Надежнее определять их значения экспериментально для конкретных систем на стендовых установках, используя трассер.

В промышленных многотрубных реакторах с внешним теплообменом высота слоя  $L$  чаще всего значительно больше диаметра частиц катализатора  $d_{ч,кат}$ . Считается, что если  $L / d_{ч,кат} > 100$ , то продольной (по высоте) диффузией и переносом тепла можно пренебречь. Если же выбран такой диаметр трубки, что поперечным (по радиусу) градиентом температур и концентраций можно пренебречь, то для высоких слоев имеют модель РИВ.

### **Методика расчета аппарата по двухпараметрической квазигомогенной модели стационарного слоя**

Методика расчета такая же, как и в случае использования однопараметрической диффузионной модели, только решение ведется по координате длины реактора  $l$  и по координате радиуса  $R$ .

Для решения настоящей задачи дифференциальные уравнения в частных производных записывают в виде уравнений в конечных разностях, т.е. заменяют производные функций на отношения приращения функции к приращению аргумента, если оно достаточно мало. Для этого длину аппарата и его диаметр разбивают на малые отрезки (шаги)  $\Delta l$  и  $\Delta R$ .

Тогда, например, первые производные для концентраций аналогичны уравнению (5.6):

$$\frac{\partial c}{\partial l} = \frac{c_{m+1,n} - c_{m,n}}{\Delta l}; \quad \frac{\partial c}{\partial R} = \frac{c_{m,n+1} - c_{m,n}}{\Delta R},$$

и вторые производные:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial l^2} = \frac{1}{\Delta l} \left( \frac{c_{m+1,n} - c_{m,n}}{\Delta l} - \frac{c_{m,n} - c_{m-1,n}}{\Delta l} \right); \quad \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} = \frac{1}{\Delta R} \left( \frac{c_{m,n+1} - c_{m,n}}{\Delta R} - \frac{c_{m,n} - c_{m,n-1}}{\Delta R} \right),$$

где  $m$  – число шагов по длине реактора,  $n$  – число шагов по радиусу,  $\Delta R$  и  $\Delta l$  – соответственно, величина шага по радиусу и по длине.

Также записываются производные и для температуры.

$$\frac{\partial T}{\partial l} = \frac{T_{m+1,n} - T_{m,n}}{\Delta l}; \quad \frac{\partial T}{\partial R} = \frac{T_{m,n+1} - T_{m,n}}{\Delta R} \text{ и}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial l^2} = \frac{1}{\Delta l} \left( \frac{T_{m+1,n} - T_{m,n}}{\Delta l} - \frac{T_{m,n} - T_{m-1,n}}{\Delta l} \right); \quad \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} = \frac{1}{\Delta R} \left( \frac{T_{m,n+1} - T_{m,n}}{\Delta R} - \frac{T_{m,n} - T_{m,n-1}}{\Delta R} \right)$$

Таким образом заменяют непрерывное описание трубки реактора в виде системы дифференциальных уравнений на дискретное в виде системы алгебраических уравнений. Уменьшение величины шага по длине и по радиусу ведет к увеличению точности расчета и к увеличению его объема (рис. 9).

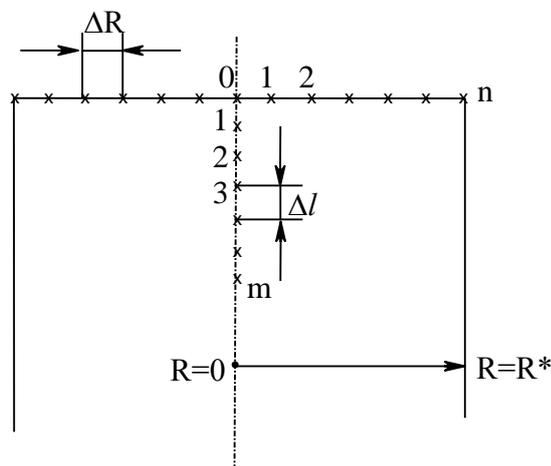


Рис. 9. Выбор величины шага по радиусу и длине реактора

Конструктивно реакторы со стационарным слоем оформляются следующим образом:

I тип – адиабатические;

II тип – каскад адиабатических реакторов с промежуточным теплообменом;

а) риформинг – подогрев реакционной массы в печах;

б) синтез метанола – охлаждение реакционной массы путем ее разбавления холодным сырьем;

III тип – политропические многотрубные реакторы (теплообмен через стенку)

а) синтез Фишера – Тропша;

б) окисление нафталина во фталевый ангидрид.

Для реакторов третьего типа используют различные теплоносители (хладагенты): водяной пар и водный конденсат, дымовые газы, расплавы солей и металлов, огневой нагрев, высокотемпературный органический теплоноситель и др.

### **Усложнение математической модели реактора со стационарным слоем катализатора**

Далеко не всегда квазигомогенная модель может быть применена без ограничений к любым реакторам со стационарным слоем катализатора. Рассмотрим наиболее частые случаи промышленных реакторов, для описания которых необходимо усложнение рассмотренной двухпараметрической модели.

Если есть сопротивление массо- и теплопереносу от ядра газового потока к поверхности твердой частицы и затем от поверхности к ее центру, то нужно записывать для каждой из этих стадий соответствующие уравнения материального и теплового баланса.

Если катализатор заметно теряет активность, т.е. его удельная производительность снижается во времени, то процесс будет нестационарным. Нужно использовать соответствующее уравнение, которое бы описывало изменение (уменьшение) активности катализатора (константы скорости химической реакции) во времени.

### **5.8.2. Двухфазная модель аппарата с псевдооживленным слоем**

Реакторы с псевдооживленным слоем находят широкое применение в промышленности, связанной с переработкой природных энергоносителей.

Стационарный слой зернистого материала при пропускании через него снизу вверх потока газа (жидкости) становится взвешенным, когда его сопротивление потоку (сила трения) становится равным его массе. Это состояние минимального псевдооживления. Фиктивную линейную скорость потока при этом называют критической. Если увеличивать линейную скорость сверх кри-

тической, то настает момент, когда твердые частицы начнут витать. При этом линейную скорость потока обозначают  $w_B^\phi$  – скорость витания частиц. Дальнейшее увеличение линейной скорости вызовет унос частиц в режиме пневмотранспорта. Такая скорость обозначается как  $w_y^\phi$  – скорость уноса частиц. Если фиктивная линейная скорость потока  $w^\phi$  больше критической  $w_{кр}^\phi$ , то в слое образуются не содержащие частиц твердой фазы пузыри (рис. 10). Фиктивную линейную скорость для цилиндрического реактора рассчитывают следующим образом:

$$w^\phi = \frac{W}{S}, \quad S = \frac{\pi d^2}{4},$$

где  $S$  – полное сечение аппарата.

Свободный псевдооживленный слой существует, если выполняется условие  $w_{кр}^\phi < w^\phi < w_y^\phi$ . Если же процесс осуществляется при  $w^\phi \geq w_y^\phi$ , то аппарат должен быть снабжен циклоном, из которого унесенные твердые частицы возвращаются обратно в зону псевдооживления.

При  $w^\phi > w_{кр}^\phi$  (условие образования пузырей) имеем две фазы потока: дискретную (пузыри) с линейной скоростью  $w_D^\phi$  и непрерывную (сплошную) с линейной скоростью  $w_H^\phi$ .

Считается, что фиктивная линейная скорость потока равна сумме скоростей обеих фаз:

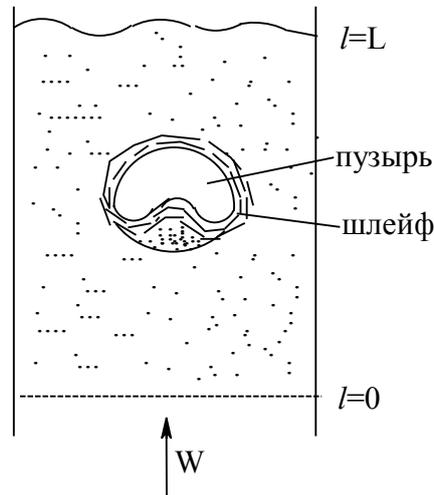
$$w^\phi = w_H^\phi + w_D^\phi = w_{кр}^\phi + w_D^\phi,$$

т.е.  $w_H^\phi = w_{кр}^\phi$  (непрерывная фаза движется с критической скоростью). Величину критической линейной скорости потока  $w_{кр}^\phi$  для разных систем можно определить, используя различные эмпирические уравнения, включающие критерии Рейнольдса и Архимеда:

$$Re_{кр} = Ar / \left[ 150 (1 - \varepsilon_{пс}) / \varepsilon_{пс}^3 + \sqrt{1,75 Ar / \varepsilon_{пс}^3} \right], \quad (5.47)$$

где критерий Рейнольдса для критической линейной скорости потока  $Re_{кр} = w_{кр}^{\phi} \cdot d_{ч} \cdot \rho_{г} / \mu_{г}$ , критерий Архимеда  $Ar = g \cdot d_{ч}^3 (\rho_{ч} - \rho_{г}) \cdot \rho_{г} / \mu_{г}^2$ ,  $\varepsilon_{пс}$  – порозность псевдооживенного слоя;  $d_{ч}$  – диаметр частицы;  $\rho_{ч}$  – плотность частицы;  $\rho_{г}$ ,  $\mu_{г}$  – плотность и вязкость газа.

верхний уровень псевдооживенного слоя



уровень газораспределительной решетки

Рис.10. Модель газового пузырька  
в псевдооживенном слое

В случае сферических частиц, когда порозность псевдооживенного слоя составляет  $\varepsilon_{пс} \approx 0,4$ , то критерий Рейнольдса рассчитывается по уравнению:

$$Re_{кр} = \frac{Ar}{1400 + 5,2\sqrt{Ar}}. \quad (5.48)$$

Эту величину можно найти для конкретного случая на физической модели аппарата.

Роль пузырей сводится к интенсивному перемешиванию твердых частиц по всему объему. Это происходит из-за того, что пузырь поднимает с собой в виде «шлейфа» твердые частицы до верхнего уровня слоя. Здесь пузырь «взрывается» (лопается), и твердые частицы сыпаются вниз к газораспределительной решетке.

Внутри пузырей нет твердых частиц, и в них не происходит химического превращения реагентов. Это фактически байпасный поток.

Схематически двухфазную модель можно представить так, как изображено на рис. 11.

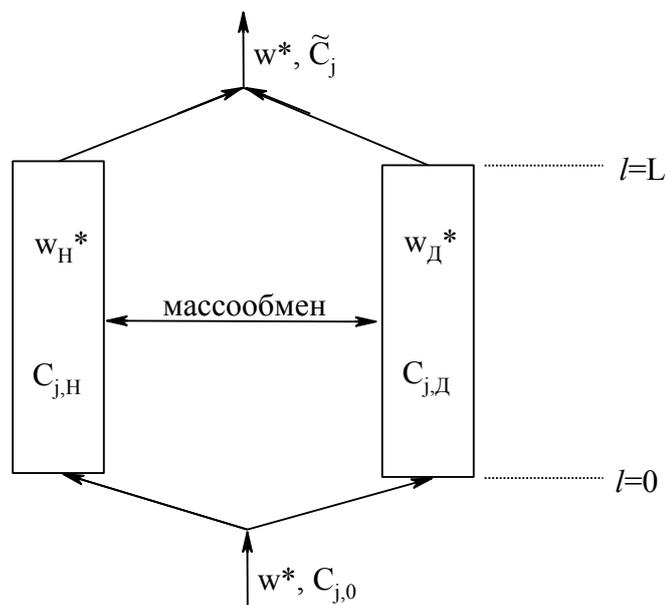


Рис.11. Двухфазная модель движения потоков вещества в псевдооживленном слое

Для описания движения каждой из фаз используется своя гидродинамическая модель. Между фазами существует обмен веществом – массообмен вследствие градиента концентраций между непрерывной и дискретной фазами. Потоки фаз движутся в аппарате по-разному. Часто для дискретной фазы используют модель идеального вытеснения, а для непрерывной – идеального смешения.

Материальный баланс по фазам записывается так:

1) для дискретной фазы, используя модель РИВ (5.26):

$$w_D^* \frac{d c_{j,D}}{d l} = K_r (c_{j,H} - c_{j,D});$$

2) для непрерывной фазы, используя модель РИС (5.20):

$$S \cdot w^\Phi \cdot (c_{j,0} - c_{j,H}) = -L \cdot S \cdot K_r (c_{j,H} - c_{j,D}) - V(1 - \varepsilon_{пс}) \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i,$$

где  $K_T$  – объемный коэффициент массообмена;  $\varepsilon_{пс}$  – порозность псевдооживенного слоя (включая пузыри);  $r_i$  – скорость  $i$ -й стадии для вещества  $j$ .

Концентрация реагента  $j$  в дискретной фазе изменяется только за счет массообмена с фазой пузырей, а в непрерывной фазе за счет массообмена с дискретной фазой и химической реакции на поверхности твердых частиц.

С учетом порозности слоя объем стационарного слоя определяют как:

$$V_{ст} = V(1 - \varepsilon_{пс}),$$

где  $V_{ст}$  – объем стационарного слоя частиц, через который не пропускают газ.

В уравнении материального баланса скорость  $i$ -й стадии для вещества  $j$  в непрерывной фазе отнесена к единице объема стационарного слоя.

Значения параметров уравнения материального баланса для сплошной фазы определяются при экспериментах в реакторах со стационарным слоем.

### **Методика расчета аппарата по двухфазной модели для псевдооживенного слоя**

*Расчет аппарата по моделям РИВ для дискретной фазы  
и РИС для непрерывной фазы*

Для аппарата задана производительность по целевому продукту  $W$   $G_B$ . Объемный поток рассчитывают по следующей схеме:



Далее выбирается такое сечение аппарата, чтобы фиктивная скорость потока  $w^\Phi = \frac{W}{S}$  была больше критической скорости потока  $w_{кр}^\Phi$ , но меньше скорости уноса частиц  $w_y^\Phi$ , если аппарат работает без циклонов.

Принимают некоторое значение длины аппарата  $L$ . Решают совместно уравнения материального баланса по веществу  $A$  для непрерывной и дискретной фаз. Находят при этом расчетную длину аппарата  $L$  и значения концентраций вещества  $A$  в дискретной  $c_{A,д}$  и сплошной  $c_{A,н}$  фазах. Проверяют правильность выбора  $L$  по уравнению:  $w^\Phi \cdot \tilde{c}_A = w_{д}^\Phi \cdot c_{A,д} + w_{н}^\Phi \cdot c_{A,н}$ , которое превращается в тождество при правильно найденных значениях концентраций  $c_{A,д}$  и

$c_{A,n}$ . В данном случае  $\tilde{c}_A$  – концентрация вещества А на выходе из реактора. Значение  $\tilde{c}_A$  определяется из соотношения  $\tilde{c}_A = c_{A,0}(1 - X_A)$ .

*Расчет аппарата по моделям РИВ для дискретной фазы  
и однопараметрической модели для непрерывной фазы*

В данном разделе приведены расчетные уравнения, если для дискретной фазы использовать модель РИВ, а для непрерывной — вытеснение с обратным перемешиванием:

1) для дискретной фазы, используя модель РИВ (5.26):

$$w^\phi \frac{d c_{j,d}}{d l} = K_r \cdot (c_{j,n} - c_{j,d})$$

2) для непрерывной фазы, используя диффузионную однопараметрическую модель (5.39):

$$w_H^\phi \frac{d c_{j,n}}{d l} = D_L \cdot \frac{d^2 c_{j,n}}{d l^2} + K_r (c_{j,d} - c_{j,n}) + (1 - \epsilon) \sum_{i=1}^p v_{ij} r_i$$

Граничные условия:

$$w_H^\phi (c_{j,0} - c_{j,n}) + D_L \frac{d c_{j,n}}{d l} = 0 \quad \text{при } l = 0;$$

$$\frac{d c_{j,n}}{d l} = 0 \quad \text{при } l = L;$$

$$c_{j,d} = c_{j,0} \quad \text{при } l = 0.$$

Для аппарата задана производительность по целевому продукту В  $G_B$ . Фиктивную линейную скорость потока рассчитывают по следующей схеме, при этом соблюдают условия:  $w_{кр}^\phi < w^\phi < w_y^\phi$



Оба уравнения для дискретной и сплошной фаз решаются до такого значения, когда полученные значения концентраций  $c_{A,n}$  и  $c_{A,d}$  для основного реагента А будут соответствовать уравнению (тождеству):

$$w^\phi \cdot \tilde{c}_A = w_d^\phi \cdot c_{A,d} + w_n^\phi \cdot c_{A,n}.$$

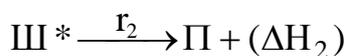
Расчеты позволяют найти рабочую высоту слоя. Полная высота слоя больше рабочей, так как она включает высоту сепарационного пространства. Поднимающийся пузырь на верхней границе псевдооживленного слоя лопается, и частицы «шлейфа» как бы выстреливаются вверх. В сепарационном пространстве эти частицы теряют свою кинетическую энергию и возвращаются в слой.

Тепловой баланс, как и в случае РИС (5.21), позволяет определить необходимую поверхность теплопередачи, обеспечивающую заданную постоянную температуру в зоне реакции. Теплообменники выполняются так, чтобы горизонтальных поверхностей, на которых могут оседать твердые частицы, было немного. Это теплообменники в виде «беличьего колеса» или трубок Фильда.

## 5.9. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАМЕРЫ КОКСОВАНИЯ

Камера коксования может рассматриваться как периодически работающий реактор, в котором имеется градиент температур, главным образом, по ширине камеры. Температуры по ее длине и высоте можно считать практически постоянными. Следовательно, нужно будет рассмотреть нестационарный пространственно одномерный реактор, в котором все зависимые переменные (в данном случае, некоторая условная концентрация шихты и продуктов ее превращения, а также температура  $T$ ) будут меняться во времени и по расстоянию от плоскости симметрии – от центральной оси по ширине камеры (рис. 12).

Принимают следующую кинетическую схему процесса образования кокса из влажной шихты:



Здесь Ш, Ш\*, П, ПК, К – это, соответственно, влажная шихта, сухая шихта, пластический слой, полукокс, кокс;  $r_i$  – скорость  $i$ -й стадии процесса ( $i = 1, 2, 3, 4$ );  $\Delta H_i$  – тепловой эффект  $i$ -й стадии процесса. Величины скоростей стадий и их тепловые эффекты можно определить экспериментальным путем,

например, с помощью дериватографического анализа или рассчитать по известным эмпирическим формулам.

Показано, что для всех стадий процесса справедливы кинетические уравнения первого порядка, описывающие их с достаточной точностью:

$$r_1 = k_{01} \cdot \exp(-E_1^*/T) c_{ш},$$

$$r_2 = k_{02} \cdot \exp(-E_2^*/T) c_{ш*},$$

$$r_3 = k_{03} \cdot \exp(-E_3^*/T) c_{п},$$

$$r_4 = k_{04} \cdot \exp(-E_4^*/T) c_{пк},$$

где  $E_i^* = \frac{E_i}{R}$ , а  $E_i$  – энергия активации  $i$ -й стадии процесса;  $k_{0i}$  – предэкспоненциальный множитель константы скорости  $i$ -й стадии;  $c_{ш}$  – концентрация влажной шихты;  $c_{ш*}$  – концентрация сухой шихты;  $c_{п}$  – концентрация пластического слоя;  $c_{пк}$  – концентрация полукочка;

Записывают в общем виде скорость  $i$ -й стадии реакции:

$$r_i = k_{0_i} \exp\left(-\frac{E_i^*}{T}\right) c_j, \text{ В данном случае } j = \text{Ш, Ш*}, \text{ П, ПК.}$$

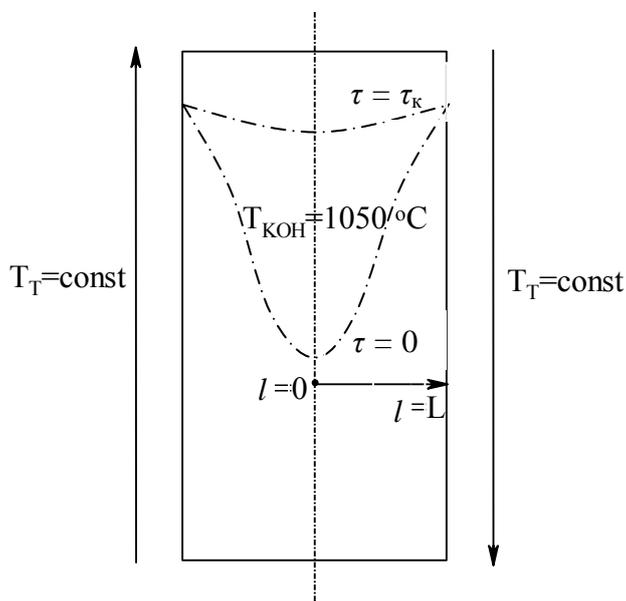


Рис. 12. Распределение температур по сечению камеры коксования

Математическая модель процесса будет выражаться системой дифференциальных уравнений в частных производных по двум независимым перемен-

ным – времени и полуширине камеры. Теперь материальный баланс (5.15) (кинетическое описание) по веществам имеет вид:

$$-\frac{\partial c_{\text{ш}}}{\partial \tau} = r_1, \quad \frac{\partial c_{\text{ш}^*}}{\partial \tau} = r_1 - r_2, \quad \frac{\partial c_{\text{п}}}{\partial \tau} = r_2 - r_3, \quad \frac{\partial c_{\text{пк}}}{\partial \tau} = r_3 - r_4.$$

$$\text{Начальные условия при } \tau = 0 \quad c_{\text{ш}} = c_{\text{ш},0} = \frac{m_{\text{ш},0}}{V},$$

где  $m_{\text{ш},0}$  – масса шихты, загружаемой в камеру коксования с рабочим объемом  $V$ , а  $c_{\text{ш}^*} = c_{\text{п}} = c_{\text{пк}} = 0$ .

Тепловой баланс камеры коксования (5.16):

$$\rho \cdot C_P^m \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial l} \left( \lambda_L \frac{\partial T}{\partial l} \right) + \sum_{i=1}^4 (-\Delta H_i) \cdot r_i,$$

где  $\lambda_L$  – коэффициент теплопроводности слоя, зависящий от координаты  $l$  (в технических расчетах можно, например, использовать среднее значение теплопроводности сырой шихты и кокса);  $\rho$  – среднее значение плотности слоя;  $C_P^m$  – средняя массовая теплоемкость слоя.

Граничные условия:

$$1) \quad K_T(T_T - T) + K_T^*(T_T^4 - T^4) = \lambda_L \frac{\partial T}{\partial l} \quad \text{при } l = L \text{ на стенке (количество теп-}$$

пла, поступающее от теплоносителя, на границе слоя равно переносу количества тепла с помощью теплопередачи от стенки к слою);

$$2) \quad \frac{\partial T}{\partial l} = 0 \quad \text{при } l = 0 \text{ на оси слоя, в силу симметрии или, приближенно,}$$

$$K_{\text{Тобщ}}(T_T - T) = \lambda_L \cdot \frac{\partial T}{\partial l}, \quad K_{\text{Тобщ}} = f(K_T \text{ и } K_T^*), \quad \text{где } \tau = 0 \text{ и } T = T_0 \text{ – температура}$$

шихты при ее загрузке;  $K_T$  и  $K_T^*$  – коэффициенты теплопередачи, учитывающие перенос тепла за счет конвекции и радиации, последним при температуре коксования пренебречь нельзя;  $T_T$ ,  $T$  – температуры топочных газов в простенке и слое.

Решают совместно уравнения материального и теплового балансов до тех пор, пока на оси не будет достигнута заданная температура, характеризующая

готовность («пропеченность») коксового пирога, например, 1050 °С. Решение данной системы уравнений возможно как численным интегрированием системы уравнений в частных производных, так и переходом к представлению модели в конечных разностях. Таким образом будет установлено время, необходимое для коксования загрузки шихты до состояния металлургического кокса по всей ширине камеры. Решение возможно для конкретно выбранной камеры коксования, т.е. известны длина, высота и ширина ее. Расчеты ведут с некоторым шагом по полуширине камеры и времени коксования.

При решении находят продолжительность коксования  $\tau$  шихты заданного состава, затем, по уравнению (4.4) определяют полное время цикла коксования  $\tau_{ц}$  и рассчитывают число камер по уравнению (4.6)  $n = \frac{W \cdot \tau_{ц}}{V}$ , где  $W$  – объем перерабатываемой шихты, определенной по заданной производительности валового или доменного кокса  $G_B$ .

Математическая модель позволяет для выбранной шихты проверить различные варианты расчетов (меняя ширину камеры, толщину стенки между камерой и простенком, материал стенки, температуру обогрева и т.д.) и принять лучший.

Это один из простейших вариантов математической модели, которая может быть разной сложности. Можно было бы, например, учесть конвективные потоки парогазовой смеси в материальном и тепловом балансах, неравномерность температуры дымовых газов по высоте простенка, разницу в теплофизических свойствах шихты, промежуточных веществ коксования и кокса и др. Однако подобное расширение модели сильно усложняет расчеты, мало увеличивая точность полученных результатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обзора методик расчета объема проектируемого аппарата на заданную производительность можно отметить, что для успешного выполнения этой задачи, независимо от применяемой математической модели, необходимо знать два основных показателя работы аппарата. Это селективность протекающего в нем процесса по целевому продукту и время, за которое эта селективность достигается. Такие показатели могут быть установлены опытным путем, не прибегая к построению кинетической модели процесса. В этом случае временной показатель также находится по практическим данным. Однако более надежной базой расчета объема аппарата и его конструирования является кинетическое моделирование реакций, протекающих в исследуемой системе и математическое моделирование устройства в целом, с учетом его гидродинамической модели. Математическая модель реактора не только позволяет рассчитать его объем по заданной производительности, но и облегчает применение АСУТП на производстве, а также позволяет прогнозировать поведение аппарата при изменении его рабочих условий.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Рудин М. Г., Смирнов Г. Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Л.: Химия, 1984. 256 с.
2. Кузнецов А. А., Кагерманов С. М., Судаков Е. М. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1974. 344 с.
3. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.
4. Переработка нефти: теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова и Б. П. Туманяна. М.: Техника ТУМА ГРУПП, 2012. 496 с.

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адиабатический режим реактора 68, 91, 93, 95

## Баланс

материальный 28, 35  
изменяющийся объем системы 30 сл., 84, 86

«невязка» («потери») 37  
постоянный объем системы 29  
простые реакции 28 сл.  
реактора

идеального вытеснения 83  
идеального смешения 75  
камеры коксования 131  
периодического 65  
по моделям 103, 112, 119, 126, 128

сложные реакции 35  
тепловой 41  
реактора  
идеального вытеснения 88  
изменяющийся объем системы 92,

93

идеального смешения 76  
камеры коксования 131  
периодического 67  
по моделям 106, 113, 120

## Время

контакта 84  
пребывания 102  
цикла 50

*Гамильтона* оператор 62

Граничные условия 104, 107, 128, 131

Конструкции каталитических реакторов 122 сл.

## Коэффициент

заполнения аппарата 51  
избытка реагента 92  
изменения объема 31  
стехиометрический 23  
теплоотдачи 42  
теплопередачи 41

## Коэффициент

теплопроводности 63, 107

## Критерий

Архимеда 124 сл.  
*Пекле* 104 сл., 111  
*Рейнольдса* 124 сл.

*Лапласа* оператор 62, 64

## Массоперенос 58

### Модель

двухпараметрическая 118  
двухфазная 123  
камеры коксования 129  
кинетическая 27 сл., 34  
однопараметрическая 103  
«холодная» 101, 112  
ячеечная 111

Мольная доля 86, 92

*Остроградского – Гаусса* формула (теорема) 60, 63

Поверхность теплопередачи 41

Порозность слоя 56

## Поток

диффузионный 58  
нормальный 58 сл.  
тангенциальный 58 сл.  
конвективный 58  
нормальный 59  
физический 58

Проект 10

Проектирование 10, 15

задачи 22 сл.  
цель 11  
стадии 15  
этапы 11

Производительность (мощность) установки 22 сл.

массовая 54  
удельная 54

Проектировщик 10

- Процессы  
горения топлива 47, 94  
коксования 21 сл., 51 сл., 129  
непрерывные 23
- Процессы  
окисление нафталина 123  
периодические 23  
риформинг 22, 123  
синтез метанола 122  
*Фишера – Тротша* 22, 38, 48, 56, 123
- Реагенты (вещества)  
инертные 31  
ключевые 25, 38 сл.  
основной 28
- Реактор  
идеального вытеснения 82  
идеального смешения 75  
непрерывный 38, 52  
объем 53  
сечение 54 сл.  
высота 56  
полная 56  
рабочая 56  
периодический 50, 65  
объем 51
- Реакции  
газофазные 31, 33, 53, 86, 87  
параллельные 25 сл.  
последовательно-параллельные 26, 35  
последовательные 27, 65, 73  
простые 23, 24, 28 сл., 43, 66, 68, 76, 77, 83, 84 сл., 89, 92, 110, 114  
сложные 24, 35, 43, 68, 86, 93, 115 сл.  
тепловой эффект 43  
элементарные 34
- Реконструкция 10
- Селективность  
интегральная 35  
массовая 36  
дифференциальная 35, 79
- Система автоматизированного проектирования 13, 19
- Скорость  
линейная 54 сл., 104  
дискретной фазы 124  
истинная 55  
критическая 123  
непрерывной фазы 124  
уноса 124
- Скорость  
линейная  
фиктивная 55, 123  
объемная 53  
условная 54  
химической реакции 26  
инвариантная 26
- Соотношения  
стехиометрические 21 сл.  
эквивалентов 24  
эквимольное 32
- Степень превращения 29, 36, 51, 67, 84
- Средняя движущая сила 41 сл.
- Строительство 10
- Температура  
основного уровня 44  
профиль 71 сл.
- Тепло  
нагрев аппарата 46 сл.  
потери 47  
передача 41  
физических  
потоков 44 сл.  
процессов 46  
химических реакций 40, 46
- Теплоперенос 41 сл., 44, 58
- Технико-экономическое обоснование 14
- Технологический регламент 14
- Трассер 100 сл.
- Уравнение  
нестационарного массопереноса с источниками 61  
нестационарного теплопереноса с источниками 64
- Фика* закон 58  
*Фурье* уравнение 63
- Химико-технологическая система 16, 18  
Химическая переменная 24  
удельная 24  
Химический выход вещества 36  
Химическое производство 22
- Целевой продукт 22, 36



