

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

**СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ  
ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ»**

Под редакцией  
профессора **В.А. Шарнина**

Иваново 2014

УДК 66.02

Авторский коллектив:  
К.В. Граждан, В.А. Исаева, Б.Т. Кунин, Г.И. Репкин

**Сборник лабораторных работ по дисциплине «Химические реакторы»** / [К.В. Граждан и др.]; под ред. В.А. Шарнина; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014. – 131 с.

ISBN 978-5-9616-0483-3

Приведено описание лабораторных работ по дисциплине «Химические реакторы» с кратким изложением теоретических основ. Представленные работы охватывают все разделы курса. Издание включает в себя как лабораторные работы, так и задачи с применением специально созданных компьютерных программ.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Химическая технология», «Технологические машины и оборудование», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также может быть использовано для обучающихся по направлению «Химия».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра машин и аппаратов химических производств Ивановского государственного химико-технологического университета; доктор химических наук, профессор Е.В. Козловский (Ивановский государственный университет).

ISBN 978-5-9616-0483-3

© ФГБОУ ВПО «Ивановский  
государственный химико-  
технологический университет», 2014

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Целями освоения дисциплины «Химические реакторы» являются изучение основных закономерностей химических процессов, протекающих в реакционных аппаратах, и основ теории химических реакторов. Лабораторные работы этого сборника охватывают оба модуля данной учебной дисциплины. Описание каждой работы дополняется кратким изложением теоретических основ курса. Раздел химических процессов представлен лабораторными работами по определению лимитирующих стадий процессов восстановления  $\text{CO}_2$  углем и обжига  $\text{ZnS}$ . В разделе химических реакторов описаны работы по экспериментальному изучению эффективности работы моделей реакторов идеального смешения, вытеснения и каскада реакторов смешения непрерывного действия, а также работы, выполняемые в интерактивной форме на ЭВМ с использованием компьютерных программ, которые позволяют рассмотреть эффективность работы реакторов в различных тепловых режимах. Компьютерные программы были любезно предоставлены нам профессором В.С. Бесковым и его коллегами с кафедры ОХТ Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Настоящее издание подготовлено с учетом требований федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования для подготовки бакалавров, обучающихся по направлениям «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Химия», «Технологические машины и оборудование».

*Заведующий кафедрой  
общей химической технологии ИГХТУ  
д.х.н., профессор Шарнин Валентин Аркадьевич*

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### 1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

#### 1.1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекают с участием веществ, находящихся в разных фазах. Такие процессы называются гетерогенными. По виду участвующих в процессе фаз различают следующие гетерогенные системы:

а) газ – твердое (к этому типу процессов относятся адсорбция и десорбция газов, обжиг руд, окисление металлов, восстановление твердых оксидов, горение твердых топлив);

б) жидкость – твердое (адсорбция, растворение, выщелачивание, экстракция, кристаллизация);

в) газ – жидкость (абсорбция, конденсация, перегонка жидких смесей, дистилляция и ректификация);

г) жидкость – жидкость (несмешивающиеся жидкости – жидкостная экстракция);

д) твердое – твердое (спекание, процессы получения цемента и керамики, высокотемпературный синтез неорганических материалов);

е) многофазные системы: газ – жидкость – твердое.

Характерной чертой гетерогенного процесса является его многостадийность, то есть наряду с одной или несколькими стадиями химических реакций протекают диффузионные стадии, связанные с подводом реагентов в зону реакции и отводом продуктов в результате диффузии.

В общем случае скорости отдельных стадий, составляющих гетерогенный процесс, могут существенно различаться и по-разному зависеть от изменения параметров технологического режима.

Если сложный процесс состоит из параллельных стадий, то его скорость равна сумме скоростей этих стадий.

Если гетерогенный процесс состоит из нескольких последовательных стадий, то взаимосвязь между скоростями отдельных стадий и общей скоростью гетерогенного процесса различна для нестационарного и стационарного режимов протекания этого процесса.

Скорости последовательных стадий в нестационарном режиме различаются между собой, а скорость процесса в целом равна скорости самой медленной стадии.

В стационарном режиме скорости отдельных последовательных стадий подстраиваются под скорость самой затрудненной стадии. Они равны между собой и равны скорости гетерогенного процесса.

*Под скоростью гетерогенного химического процесса понимают количество в молях  $N_J$  одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагировало или образовалось в единицу времени на единице поверхности раздела фаз.*

Скорость гетерогенного процесса по веществу J определяется уравнением:

$$W_J = \pm \frac{1}{j} \frac{1}{S} \frac{dN_J}{d\tau}, \quad (1.1)$$

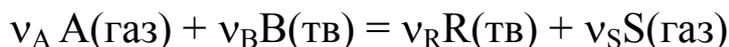
где j – стехиометрический коэффициент у вещества J, по которому рассчитывается скорость процесса;

S – реакционная поверхность;

$\tau$  – время протекания процесса.

Скорость гетерогенного процесса должна быть положительна, поэтому в уравнении (1.1) ставится знак минус, если J является реагентом, или знак плюс, если J – продукт. Скорость процесса, рассчитанная по приведенному уравнению, иногда называют удельной скоростью, так как она не зависит от размеров общей поверхности раздела фаз.

Скорость химической стадии (реакции) гетерогенного процесса  $W_{rA}$  определяется так же, как и скорость гетерогенного химического процесса, и рассчитывается по уравнению (1.1). Согласно закону действующих масс скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Тогда скорость химической реакции по реагенту A  $W_{rA}$  для реакции типа:



можно выразить как

$$W_{rA} = - \frac{1}{v_A} \frac{1}{S} \frac{dN_{rA}}{d\tau} = k C_A^n C_B^m, \quad (1.2)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;

$C_A, C_B$  – молярные концентрации реагентов А и В;

$(n+m)$  – порядок реакции.

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов и от температуры, которая оказывает влияние на константу скорости. Согласно уравнению Аррениуса

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}. \quad (1.3)$$

Скорость диффузионных стадий гетерогенного процесса  $W_{dA}$  определяется как количество вещества  $J$ , перенесенное в единицу времени через единицу поверхности раздела фаз. Согласно первому закону Фика количество вещества А ( $N_{dA}$ ), перенесенного вследствие диффузии в единицу времени через поверхность  $S$ , перпендикулярную направлению переноса вдоль оси  $Z$ , пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени  $\tau$ :

$$W_{dA} = -\frac{1}{v_A S} \frac{dN_{dA}}{d\tau} = D \left( \frac{dC_A}{dz} \right)_\tau. \quad (1.4)$$

Коэффициент пропорциональности  $D$  называется коэффициентом молекулярной диффузии. Его определяют по опытным данным, а также по эмпирическим зависимостям.

Коэффициент  $D$  является функцией молекулярных свойств вещества, которое диффундирует, и вещества, в котором происходит диффузия. Коэффициент молекулярной диффузии слабо возрастает с ростом температуры.

Заменив в уравнении (1.4) градиент концентрации на отношение конечных приращений, получим

$$W_{dA} = D \left( \frac{dC_A}{dz} \right)_\tau \approx D \frac{\Delta C_A}{\Delta Z}, \quad (1.5)$$

где  $\Delta C_A$  – изменение концентрации на расстоянии  $\Delta Z = \delta$ , толщины слоя, через который происходит диффузия.

$$\text{Тогда } W_{dA} = \beta \Delta C_A, \quad (1.6)$$

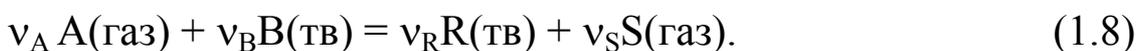
где  $\beta$  – коэффициент массоотдачи.

$$\beta = \frac{D}{\Delta Z} = \frac{D}{\delta}. \quad (1.7)$$

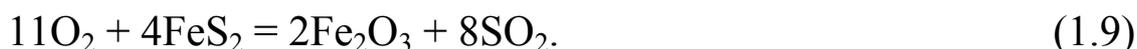
Скорость диффузионных стадий зависит от перепада концентраций в диффузионном слое, коэффициента молекулярной диффузии и толщины диффузионного слоя.

### 1.1.2. ГЕТЕРОГЕННЫЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ГАЗ – ТВЕРДОЕ

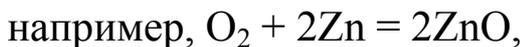
Гетерогенные процессы в системе газ – твердое вещество – распространенный вид промышленных химико-технологических процессов. Наиболее общим случаем является гетерогенная реакция, в которой и среди реагентов, и среди продуктов есть и газообразные, и твердые вещества:



К такому типу реакций относится, например, процесс обжига железного колчедана:



Возможны также реакции, в которых отсутствует или газообразный продукт:



или твердый продукт:



или газообразный реагент



Существует ряд кинетических моделей, несколько упрощающих природу гетерогенных процессов, но позволяющих описать их с помощью сравнительно простых уравнений. Наиболее распространенными среди них являются модель с фронтальным перемещением зоны реакции (модель с непрореагировавшим ядром) и квазигомогенная модель.

Квазигомогенная модель предполагает, что гетерогенный процесс протекает одновременно во всем объеме твердой частицы.

Это возможно, если газообразный реагент может свободно проникнуть внутрь твердой фазы. Для этого частица твердого вещества должна быть пронизана большим числом пор, а химическая реакция, протекающая на поверхности этих пор, достаточно медленной.

Более распространенной моделью является модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Согласно этой модели химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности твердой частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не прореагирует, более глубокие слои в реакцию не вступают. Постепенно зона химической реакции продвигается внутрь, оставляя за собой твердые продукты реакции и инертные примеси твердого реагента. В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента. Поэтому эту модель называют иногда моделью с непрореагировавшим ядром. Окружающая ядро оболочка, называемая золой, состоит из твердого продукта и инертных веществ.

Рассмотрим одиночную твердую частицу с неизменяющимися во времени внешними размерами, обдуваемую потоком газообразного реагента А (рис.1.1).

Гетерогенный процесс, описываемый моделью с фронтальным перемещением зоны реакции и протекающий по реакции (1.8), можно разделить на пять основных стадий:

- 1 – внешняя диффузия;
- 2 – внутренняя диффузия;
- 3 – химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра;
- 4 – обратная внутренняя диффузия газообразных продуктов реакции через слой твердых продуктов;
- 5 – обратная внешняя диффузия газообразных продуктов через пограничную газовую пленку в ядро газового потока.

В зависимости от типа реакции (1.10), (1.11), или (1.12) некоторые стадии будут отсутствовать.

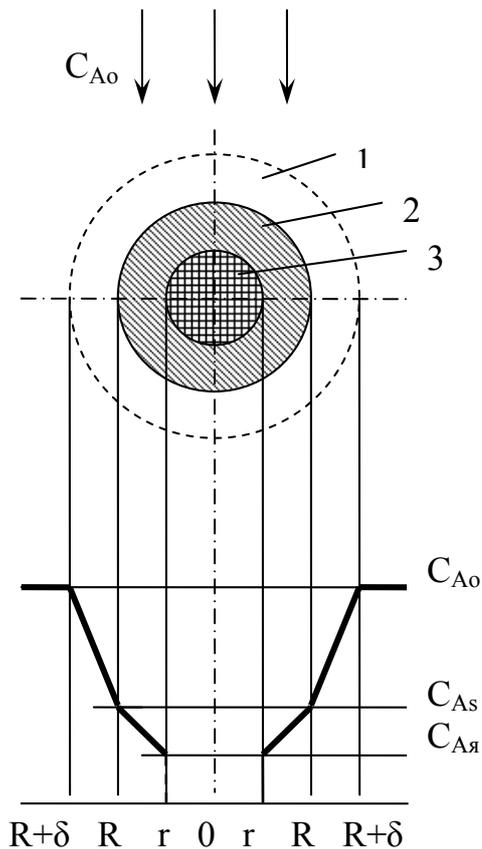


Рис. 1.1. Профиль изменения концентрации газообразного реагента при взаимодействии с твердой частицей (модель с фронтальным перемещением зоны реакции):

- 1 – пограничная газовая пленка с концентрацией реагента А ниже, чем в газовом потоке;
- 2 – слой твердых продуктов реакции и инертных примесей (слой золы);
- 3 – ядро непрореагировавшего реагента В

**Внешняя диффузия.** Стадия внешней диффузии характеризует подвод газообразного реагента А к поверхности твердой частицы радиусом  $R$  через слой газа 1 (рис.1.1) толщиной  $\delta$ , обедненный этим компонентом. За пределами пограничной газовой пленки 1 концентрация газообразного реагента постоянна и равна  $C_{A0}$  – концентрации реагента А в ядре газового потока, а внутри пленки  $C_A$  уменьшается от  $C_{A0}$  до концентрации на поверхности твердой частицы  $C_{As}$ .

Вещество А переносится из ядра газового потока к поверхности частицы через пограничную газовую пленку как вследствие молекулярной диффузии, так и вследствие движения с газовой средой в направлении, совпадающем с направлением потока, т. е. вследствие конвективного переноса. Суммарный перенос вещества вследствие молекулярной диффузии и конвективного переноса называется конвективной диффузией.

Скорость конвективной диффузии, то есть стадии внешней диффузии  $W_{kA}$  определяется по уравнению:

$$W_{kA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{kA}}{d\tau} = \beta(C_{A0} - C_{As}), \quad (1.13)$$

где  $W_{кА}$  – скорость конвективной диффузии, т. е. количество газообразного реагента А ( $N_{кА}$ ), перенесенное вследствие конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени;

$\beta$  – коэффициент массоотдачи.

Принимают, что у поверхности твердой частицы существует неподвижный диффузионный подслой толщиной  $\delta_1$ , внутри которого перенос вещества осуществляется исключительно вследствие молекулярной диффузии. Тогда скорость стадии внешней диффузии через реальную газовую пленку толщиной  $\delta$  можно приравнять к скорости молекулярной диффузии через диффузионный подслой толщиной  $\delta_1$ . В соответствии с уравнением (1.7):

$$\beta = \frac{D}{\delta}. \quad (1.14)$$

Повысить скорость стадии внешней диффузии можно, увеличивая либо движущую силу, которая равна разности концентраций  $C_{А0}$  и  $C_{As}$ , либо коэффициент массоотдачи. Для увеличения  $\beta$  нужно уменьшить толщину газовой пленки  $\delta$  или, если это возможно, повысить коэффициент молекулярной диффузии.

Коэффициент молекулярной диффузии определяется в основном молекулярной природой веществ, участвующих в процессе диффузии. Он слабо зависит от температуры. Поэтому повышение температуры не является способом интенсификации диффузии.

*Значительно больший эффект увеличения  $\beta$  достигается при уменьшении толщины газовой пленки  $\delta$ . Уменьшить толщину газовой пленки можно увеличением линейной скорости газового потока, обтекающего твердую частицу, приводящим к срыву пленки, либо проведением процесса при интенсивном перемешивании частиц твердой фазы, например, применяя аппараты с псевдооживленным слоем твердой фазы.*

**Внутренняя диффузия.** Стадия внутренней диффузии характеризует проникновение газообразного реагента через поры слоя твердых продуктов реакции (слоя золы) к поверхности ядра

твердого реагента, на которой осуществляется химическое взаимодействие. Эта стадия имеет место, если в результате протекания гетерогенной химической реакции образуются твердые продукты или твердый реагент содержит инертные примеси.

Скорость стадии внутренней диффузии определяется по уравнению:

$$W_{dA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{dA}}{d\tau} = D_{\text{эф}} \frac{dC_A}{dr}, \quad (1.15)$$

где  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий пористость твердого вещества, извилистость пор и т. д.

Так как слой твердых продуктов реакции оказывает определенное сопротивление переносу реагента А из пограничной газовой пленки к поверхности ядра, то концентрация этого реагента по мере движения к поверхности ядра будет уменьшаться от  $C_{As}$  на внешней поверхности твердой частицы до  $C_{Aj}$  на поверхности ядра (рис. 1.1).

Если толщина слоя золы невелика, можно условно считать, что

$$\frac{dC_A}{dr} \approx \frac{\Delta C_A}{\Delta r} = \frac{C_{As} - C_{Aj}}{R - r}, \quad (1.16)$$

где  $R$  – внешний радиус твердой частицы, постоянная величина в случае с неизменяющимися внешними размерами;

$r$  – радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

Тогда скорость стадии внутренней диффузии можно представить в виде уравнения:

$$W_{dA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{dA}}{d\tau} = \frac{D_{\text{эф}}}{\Delta r} (C_{As} - C_{Aj}) = \beta' (C_{As} - C_{Aj}). \quad (1.17)$$

Уравнение (1.17) по своей структуре аналогично уравнению скорости стадии внешней диффузии (1.13): произведение разности концентраций на коэффициент массоотдачи  $\beta' = D_{\text{эф}}/\Delta r$ .

Повысить скорость внутренидиффузионной стадии возможно или увеличением движущей силы, которая равна разности концентраций  $C_{As}$  и  $C_{Aj}$ , путем возрастания концентрации  $C_{A0}$  в ядре газового потока, или в основном увеличением коэффициента массоотдачи  $\beta'$ .

Существенно повысить коэффициент диффузии достаточно сложно. Поэтому для повышения  $\beta'$  уменьшают толщину слоя твердых продуктов реакции, равную  $(R - r)$ . Максимальная толщина этого слоя равна  $R$  (при  $r = 0$ ) – внешнему радиусу твердой частицы. Уменьшение размеров твердой частицы автоматически приводит к уменьшению толщины слоя твердых продуктов, т. е. к увеличению коэффициента массоотдачи  $\beta'$ .

*Таким образом, измельчение твердых частиц является способом интенсификации стадии внутренней диффузии. Интенсивное перемешивание твердых частиц с целью удаления слоя золы, например в аппарате с псевдооживленным слоем твердой фазы, также приводит к увеличению  $\beta'$ .*

**Поверхностная химическая реакция.** Главной стадией гетерогенного химического процесса является поверхностная реакция, в результате которой и происходят все те изменения, которые составляют природу гетерогенного процесса.

Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики:

$$W_{rA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{rA}}{d\tau} = k_S C_{Aя}^n, \quad (1.18)$$

где  $k_S$  – константа скорости поверхностной химической реакции;  
 $n$  – порядок реакции.

Скорость химической стадии может быть, как и в случае предыдущих стадий, увеличена либо вследствие возрастания концентрации газообразного реагента  $C_{Aя}$ , для этого нужно увеличивать концентрацию  $C_{Ao}$  в потоке, обтекающем частицу, либо же главным образом вследствие роста константы скорости химической реакции  $k_S$ .

*Так как в соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химической реакции с ростом температуры увеличивается по экспоненциальной зависимости, то основной способ интенсификации стадии химической реакции – повышение температуры.*

### 1.1.3. СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА В СИСТЕМЕ ГАЗ – ТВЕРДОЕ

Уравнения (1.13, 1.17, 1.18) позволяют рассчитать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса. Однако эти стадии протекают не изолированно, а во взаимодействии друг с другом. Поэтому для расчета скорости гетерогенного процесса нужно иметь уравнение, которое учитывает особенности всех стадий.

Если гетерогенный процесс протекает в стационарных условиях, т. е.  $W_{kA} = W_{dA} = W_{rA} = W_A$ , а поверхностная химическая реакция имеет первый порядок, то скорость гетерогенного процесса можно выразить по аналогии с законом действующих масс как произведение некоторой константы скорости  $K$  на концентрацию газообразного реагента в газовом потоке  $C_{A0}$ :

$$W_A = KC_{A0}. \quad (1.19)$$

Преобразуем уравнения (1.13, 1.17, 1.18) таким образом, чтобы в их правых частях остались только концентрации реагентов:

$$W_{kA} \frac{1}{\beta} = (C_{A0} - C_{As}),$$

$$W_{dA} \frac{1}{\beta'} = (C_{As} - C_{Aя}),$$

$$W_{rA} \frac{1}{k_S} = C_{Aя}.$$

Почленно сложим левые, а затем правые части преобразованных уравнений и с учетом равенства скоростей всех стадий получим:

$$W_A \left( \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_S} \right) = C_{A0}. \quad (1.20)$$

Из уравнения (1.20) выразим скорость гетерогенного процесса

$$W_A = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_S}} C_{A0} = KC_{A0}. \quad (1.21)$$

В знаменателе дроби уравнения (1.21) стоит сумма величин, обратных коэффициентам интенсивности отдельных стадий, называемых сопротивлениями отдельных стадий гетерогенного процесса.

Возможны ситуации, когда сопротивление одной из стадий существенно превышает сопротивление других стадий, т. е. одна стадия затруднена по сравнению с другими. Тогда константа скорости гетерогенного процесса с достаточно хорошим приближением будет равна коэффициенту интенсивности данной стадии.

Если  $1/\beta \gg 1/\beta'$  и  $1/\beta \gg 1/k_S$ , то  $K \approx \beta$ , а

$$W_A = KC_{A_0} \approx \beta C_{A_0}, \quad (1.22)$$

т. е. скорость процесса определяется скоростью стадии внешней диффузии ( $W_A \approx W_{kA}$ ).

Уравнение (1.22) может быть получено и из уравнения скорости конвективной диффузии (1.13) при  $C_{As} = 0$ . Действительно, если сопротивление со стороны внешней диффузии существенно превышает сопротивление со стороны внутренней диффузии, а поверхностная химическая реакция протекает с высокой скоростью, то практически наблюдаемая концентрация  $C_{As}$  реагента А на поверхности твердой частицы будет равна нулю, так как все молекулы реагента А, преодолев значительное внешнедиффузионное сопротивление и далее, уже не встречая сопротивления, пройдут через слой твердых продуктов и практически мгновенно вступят в реакцию. Таким образом, на этой стадии происходит максимальное изменение концентрации газообразного реагента.

Если  $1/\beta' \gg 1/\beta$  и  $1/\beta' \gg 1/k_S$ , то  $K \approx \beta'$ , а

$$W_A = KC_{A_0} \approx \beta' C_{A_0}, \quad (1.23)$$

т. е. скорость процесса определяется скоростью стадии внутренней диффузии ( $W_A \approx W_{dA}$ ).

Если  $1/k_S \gg 1/\beta'$  и  $1/k_S \gg 1/\beta$ , то  $K \approx k_S$ , а

$$W_A = KC_{A_0} \approx k_S C_{A_0}, \quad (1.24)$$

т. е. скорость процесса определяется скоростью поверхностной химической реакции ( $W_A \approx W_{rA}$ ).

Уравнения (1.23, 1.24) можно также получить из уравнений (1.17, 1.18), основываясь на вышеприведенных рассуждениях.

На рис. 1.2 представлен профиль изменения концентрации газообразного реагента А, когда скорость гетерогенного процесса определяется стадией внешней диффузии (а), стадией внутренней диффузии (б) и стадией химической реакции (в).

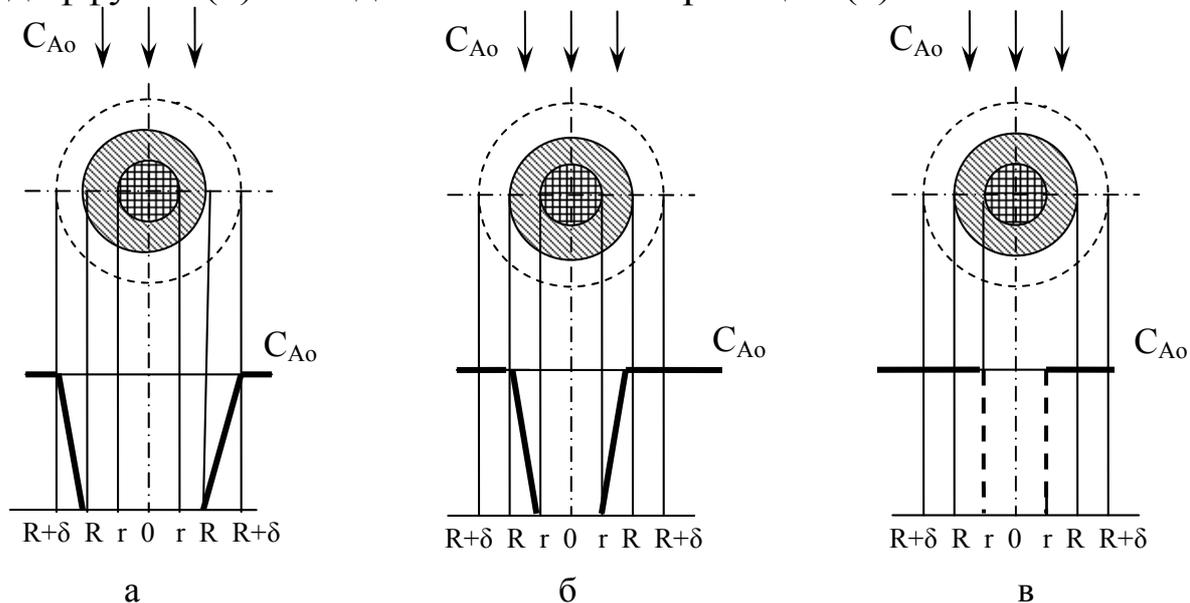


Рис. 1.2. Профиль изменения концентрации газообразного реагента А при лимитировании гетерогенного процесса внешней (а), внутренней (б) диффузиями и химической реакцией (в)

#### 1.1.4. ПОНЯТИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ

Конечный результат любого химико-технологического процесса – это образование продукта в результате химического превращения. Поэтому скорость гетерогенного процесса в любом случае не может быть выше скорости химической реакции. Как бы быстро не осуществлялся перенос вещества от одной фазы к другой, сам по себе этот перенос еще не приводит к образованию продукта.

Однако скорость гетерогенного процесса не может быть больше и скорости диффузионного переноса вещества, так как он предшествует химической реакции.

При анализе гетерогенных процессов выделяют две крайние, принципиально различающиеся ситуации.

В первом случае может оказаться, что *скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузионных стадий*. Тогда для увеличения производительности и интенсификации процесса нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузионных стадий. Этот случай соответствует *диффузионной области* протекания гетерогенного процесса.

Другая ситуация характеризуется тем, что *скорость химической реакции при данном режиме проведения процесса мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий*. Интенсификация гетерогенного процесса в этом случае может быть достигнута при таком изменении технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии. Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в *кинетической области*.

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

Область протекания процесса определяет лимитирующая стадия.

***Лимитирующая стадия*** – это наиболее медленная стадия гетерогенного процесса, характеризующаяся максимальной движущей силой и минимальным коэффициентом интенсивности.

Второй признак лимитирующей стадии – минимальная интенсивность, характеризуемая величиной коэффициента интенсивности стадии, – применять можно только в том случае, если у всех стадий движущая сила одного порядка по концентрации. В рассматриваемом процессе движущие силы реакции и массопереноса – первого порядка по концентрации. Невозможно, например, сравнить по величине такие параметры, как коэффициент массообмена  $\beta$  и константу скорости реакции второго порядка  $k$ , имеющие разные размерности:  $[м/с]$  для  $\beta$  и  $[м^3/(моль \cdot с)]$  для  $k$ .

Можно встретить определение лимитирующей стадии как самой медленной стадии. Это определение кажется естественным. Но в стационарном режиме скорости всех стадий равны.

Лимитирующую стадию называют также определяющей стадией, то есть, если какая-то стадия процесса – лимитирующая, то закономерности изменения скорости гетерогенного процесса и этой стадии совпадают. Например, если процесс протекает в кинетической области, то скорость гетерогенного процесса зависит от температуры, так же как и скорость реакции. Гетерогенный процесс, протекающий в диффузионной области, описывается законами массопереноса.

### 1.1.5. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ

Расчет реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе газ – твердое вещество удобно вести, если известна лимитирующая стадия процесса. Ясны и способы управления таким процессом. Поэтому важно определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса.

Если известны коэффициенты массоотдачи  $\beta$  и  $\beta'$  и константа скорости  $k_s$ , то, сравнивая их числовые значения, можно определить, есть ли в данных условиях проведения гетерогенного процесса лимитирующая стадия, и если она есть, то какая именно. Лимитирующая стадия, как указывалось, обладает максимальным сопротивлением, то есть минимальной интенсивностью. Например, если лимитирует внешняя диффузия, то  $1/\beta \gg 1/\beta'$  и  $1/\beta \gg 1/k_s$  или  $\beta \ll \beta'$  и  $\beta \ll k_s$ .

Если же коэффициенты интенсивности разных стадий – величины одного порядка, то лимитирующей стадии нет, и тогда говорят, что гетерогенный процесс протекает в переходной области.

Однако чаще всего точные значения коэффициентов  $\beta$ ,  $\beta'$  и  $k_s$  неизвестны, расчетные формулы, позволяющие их определить, отсутствуют или справедливы лишь для узкого интервала изменения параметров процесса. В связи с этим наиболее пригодны экспериментальные методы определения лимитирующей стадии. Эти методы можно условно разбить на две группы.

I группа. *Методы, основанные на изучении влияния различных внешних факторов на скорость гетерогенного процесса.* Лимитирующую стадию можно экспериментально определить, изучая зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры  $T$ , линейной скорости газового потока  $U$  и степени измельчения  $1/R$ .

Если гетерогенный процесс в некотором диапазоне изменения параметров его проведения ( $T$ ,  $U$ , размеры частиц) лимитируется химической реакцией, то скорость его определяется в основном константой скорости поверхностного химического взаимодействия. Константа скорости  $k_s$  экспоненциально увеличивается с ростом температуры, в то время как коэффициенты массоотдачи на

диффузионных стадиях  $\beta$  и  $\beta'$  зависят от температуры лишь очень слабо ( $\sim T^{1/2}$ ). Следовательно, если при постоянстве линейной скорости потока  $U$  и размера частиц  $R$  с увеличением температуры наблюдается резкий рост скорости процесса, то он протекает в кинетической области.

Кинетическая область характерна для сравнительно низких температур проведения процесса. Если рассмотреть зависимость от температуры скорости гетерогенного процесса в широком (несколько сотен градусов) интервале температур (рис. 1.3), можно выделить три характерные участка:

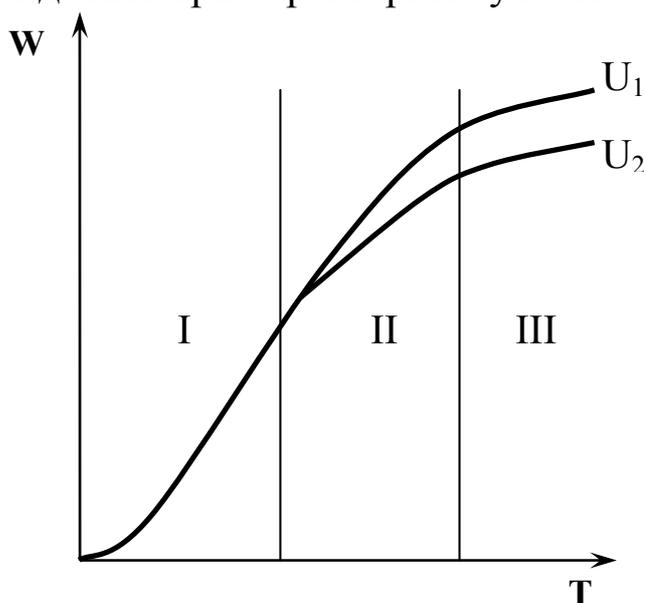


Рис. 1.3. Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при постоянном размере частиц  $R$  и различных постоянных значениях линейной скорости газа  $U$  ( $U_1 > U_2$ ):  
 I – кинетическая область;  
 II – переходная область;  
 III – диффузионная область

– участок сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной. Очевидно, что в этом температурном интервале процесс лимитируется химической реакцией (кинетическая область I);

– участок очень слабой зависимости от температуры. Процесс лимитируется либо внешней, либо внутренней диффузией (диффузионная область III);

– переходный участок между кинетической и диффузионной областями, характеризующийся соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (переходная область II).

Если при изучении влияния температуры на скорость гетерогенного процесса окажется, что интересующий нас температурный интервал совпадает с диффузионной областью, нужно решить, какая диффузионная стадия (внешняя или внутренняя диффузия) является лимитирующей.

Скорость конвективной диффузии (внешней) очень сильно зависит от гидродинамической обстановки. Следовательно, увеличение линейной скорости газового потока относительно твердых частиц при неизменных  $R$  и  $T$  приведет к резкому возрастанию скорости процесса, если он лимитируется внешней диффузией. На рис. 1.3 показана зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при различных значениях линейной скорости газового потока  $U$ .

Скорость внутренней диффузии должна резко увеличиться в случае измельчения твердой фазы (так как  $\beta' = D/(R - r)$ ). Если изучение влияния температуры и линейной скорости потока не позволило определить лимитирующую стадию, а измельчение твердого материала вызвало существенный рост скорости гетерогенного процесса, то это значит, что он лимитируется диффузией в поры твердого вещества (протекает во внутреннедиффузионной области).

Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры можно охарактеризовать температурным коэффициентом скорости  $\beta_T$ , который показывает, во сколько раз возрастет скорость процесса при увеличении температуры на  $10^\circ\text{C}$ . Значение  $\beta_T$  рассчитывается по формуле:

$$\frac{(W_A)_{T_2}}{(W_A)_{T_1}} = (\beta_T)^m, \quad m = \frac{T_2 - T_1}{10}, \quad (1.25)$$

где  $(W_A)_{T_2}$  и  $(W_A)_{T_1}$  – скорость процесса при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно, причем  $T_2 > T_1$ .

Зная величину  $\beta_T$ , можно сделать вывод, в какой области, кинетической или диффузионной, протекает процесс. Если  $\beta_T$  находится в пределах  $2 - 4$ , то есть соответствует температурному коэффициенту скорости химической реакции, то процесс протекает в кинетической области. При  $\beta_T = 1,4 - 2$  принято считать, что процесс идет в переходной области, а значение  $\beta_T$  до  $1,4$  характерно для диффузионных процессов.

II группа. *Методы, основанные на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей  $X_B(\tau)$ .* Эта группа методов основана на сравнении экспериментально полученной кинетической зависимости степени превращения

твердого реагента от времени пребывания в реакторе  $X_B(\tau)$  и теоретических зависимостей  $X_B(\tau)$  для разных областей протекания гетерогенного процесса.

Теоретические зависимости  $X_B(\tau)$  имеют вид:  
для внешнедиффузионной области:

$$X_B = \tau / \tau_k, \quad (1.26)$$

для кинетической области

$$X_B = 1 - (1 - \tau / \tau_k)^3, \quad (1.27)$$

а для внутреннедиффузионной области зависимость  $X_B(\tau)$  определяется функцией, заданной в неявном виде:

$$1 - \tau / \tau_k = 3(1 - X_B)^{2/3} - 2(1 - X_B), \quad (1.28)$$

где  $\tau_k$  – время полного превращения твердой частицы ( $X_B=1$ ).

На рис. 1.4 линии 1, 2, 3 отвечают уравнениям соответственно (1.26, 1.27, 1.28). К сожалению, разница в положениях линий 2 и 3, соответствующих внутреннедиффузионной и кинетической областям, мала и сопоставима с ошибками эксперимента.

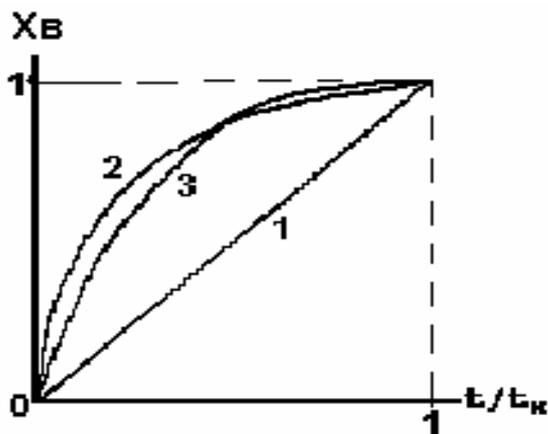


Рис. 1.4. Зависимость степени превращения  $X_B$  твердого компонента от относительного времени превращения  $\tau/\tau_k$  во внешнедиффузионной (1), внутридиффузионной (2) и кинетической (3) областях

Еще один метод обработки экспериментальных зависимостей  $X_B(\tau)$  и сопоставления их с теоретическими уравнениями состоит в том, что на основе опытных данных о величинах  $X_B$  в разные моменты времени  $\tau$  рассчитывают время полного превращения твердой частицы по уравнениям:

$$\tau_k = \tau / X_B(\tau) \quad (1.29)$$

(в предположении, что лимитирует внешняя диффузия);

$$\tau_k = \tau / (1 - 3[1 - X_B(\tau)]^{2/3} + 2[1 - X_B(\tau)]) \quad (1.30)$$

(в предположении, что лимитирует внутренняя диффузия);

$$\tau_k = \tau / (1 - [1 - X_B(\tau)]^{1/3}) \quad (1.31)$$

(в предположении, что лимитирует химическая реакция).

По своему физическому смыслу для данных условий осуществления гетерогенного процесса  $\tau_k$  – константа, не зависящая от действительного времени пребывания частиц в реакторе  $\tau$ .

Поэтому если лимитирующая стадия существует, то обработка экспериментальных данных по одному из вышеприведенных уравнений (1.29, 1.30, 1.31) должна показать, что  $\tau_k$  остается постоянным при любых  $\tau$ .

## 1.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Лабораторная работа № 1

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА УГЛЕМ

##### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение влияния параметров процесса (температуры, скорости газового потока, концентрации газообразных реагентов) на скорость гетерогенной некаталитической реакции в системе газ – твердое. Определение лимитирующей стадии гетерогенного некаталитического процесса на примере реакции восстановления диоксида углерода углем  $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{т})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$ .

##### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Одной из особенностей гетерогенных процессов является их многостадийность, то есть стадии химической реакции всегда предшествует стадия переноса вещества от одной фазы к другой. Многостадийность связана с подводом реагентов в зону реакции и отводом продуктов.

Одним из примеров гетерогенного некаталитического процесса является реакция восстановления  $\text{CO}_2$  углеродом:



Эта реакция протекает, в частности, при газификации твердых топлив в газогенераторах (полученные газы называют генераторными). Генераторные газы могут использоваться в качестве топлива и как сырье для производства метанола, высших спиртов, жидкого топлива и др.

Реакция газификации проводится при высоких температурах. На рис. 1.5 представлено содержание оксида углерода в равновесной газовой смеси в зависимости от температуры. Достаточно высокий выход продукта (СО) может быть достигнут при  $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Равновесие реакции смещается в сторону образования СО при повышении температуры, т.к. реакция образования СО эндотермична. С повышением давления выход СО понижается (в соответствии с принципом Ле-Шателье).

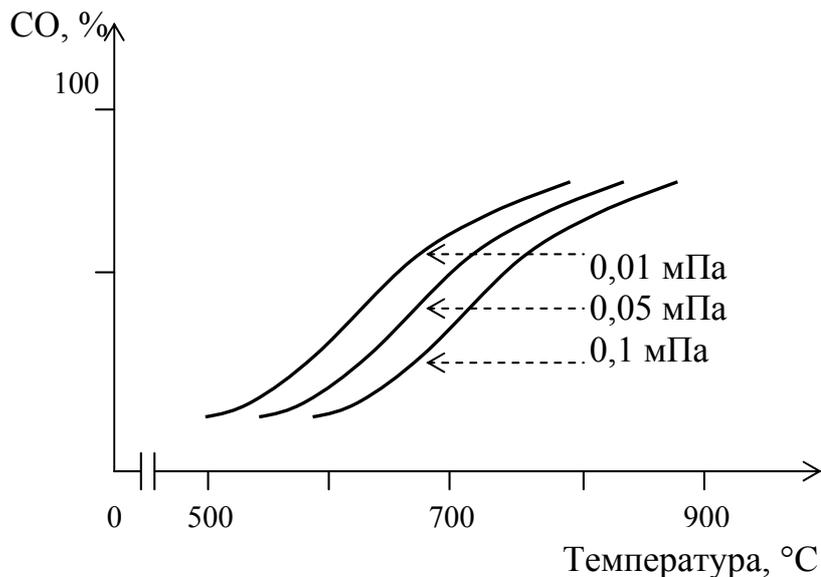


Рис. 1.5. Зависимость содержания СО в равновесной газовой смеси от температуры при различных давлениях

Фактическое соотношение между СО и СО<sub>2</sub> в продуктах реакции зависит от температуры, давления, длительности взаимодействия, реакционной способности твердой фазы.

### 3. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Основной частью установки является кварцевый реактор, состоящий из двух частей (рис. 1.6), соединенных между собой с помощью шлифа.

Перед началом эксперимента в нижнюю часть реактора засыпается уголь. Реактор помещен в вертикальную электрическую печь (рис. 1.7).

Диоксид углерода и азот поступают в систему из баллонов через редукционные вентили (на рис. 1.7 не показаны), с помощью которых по манометрам М1 и М2 предварительно устанавливают давление газов, приблизительно равное 1 атм.

Скорость подачи  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  устанавливается вентилями В1 и В2 по ротаметрам 6 и 7. Гидрозатвор 8 служит для сброса в атмосферу избыточного количества газовой смеси, подаваемой на анализ. Расход направляемой в газоанализатор смеси контролируется ротаметром 9.

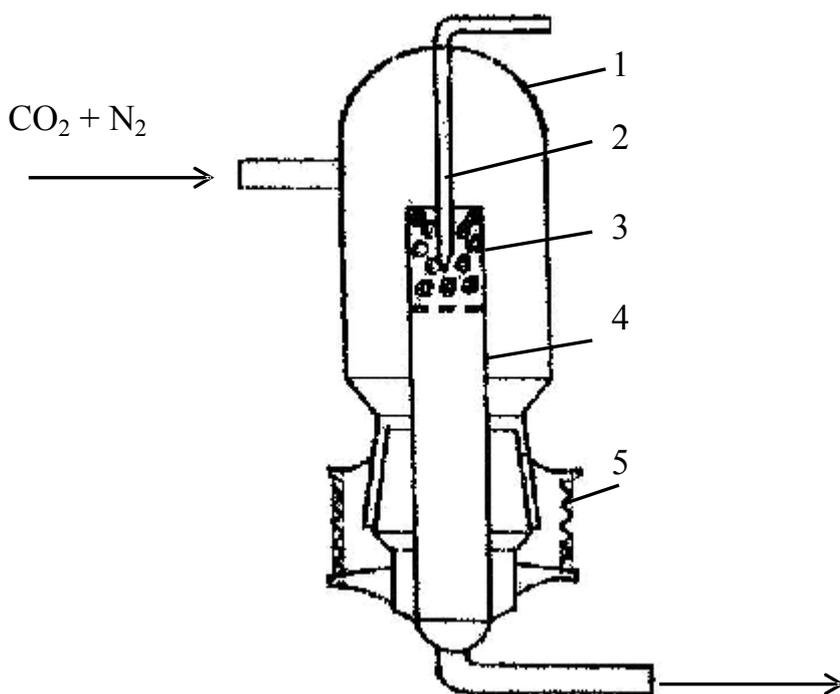


Рис. 1.6. Реактор: 1 – верхняя часть; 2 – термопара; 3 – уголь; 4 – нижняя часть; 5 – пружины

Температура в электрической печи 1 измеряется с помощью платино-родиевой или хромель-алюмелевой термопары и отображается стрелочным прибором 3 потенциометра КСП-3. Автоматическое регулирование температуры печей осуществляется блоком регулирования температурного режима 2.

Рекомендуется начинать опыт с наиболее низкой температуры (при изучении температурной зависимости скорости процесса) или с наименьшей скорости газового потока (при изучении влияния скорости газа на кинетику процесса).

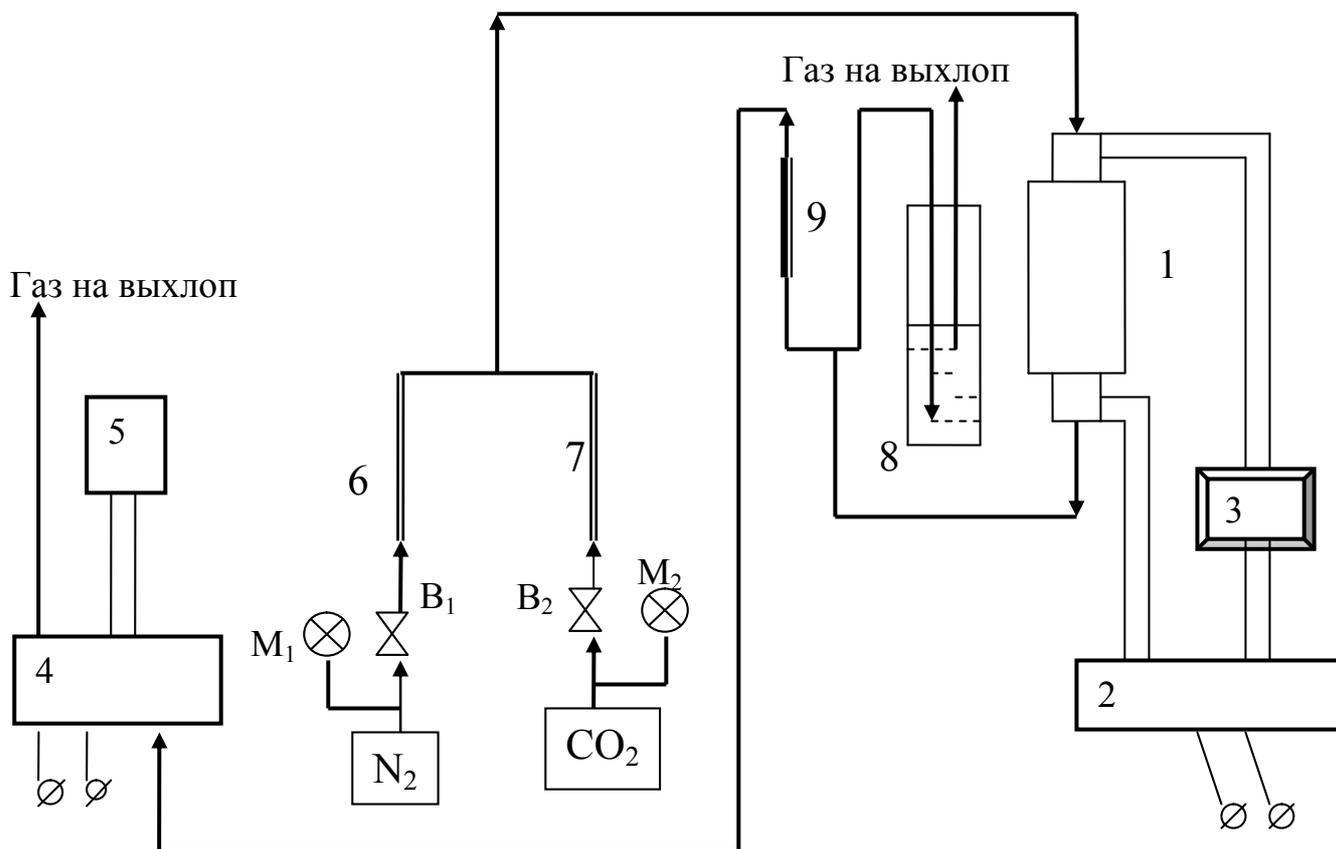


Рис. 1.7. Схема установки восстановления  $\text{CO}_2$  углем:

1 – электрическая печь с реактором; 2 – блок автоматического регулирования температуры и электропитания печей; 3 – потенциометр термопары (КСП-3); 4 – газоанализатор (ТП 5501-1); 5 – показывающий прибор газоанализатора (КСП-2); 6, 7 – ротаметры на азот и диоксид углерода; 8 – гидрозатвор; 9 – ротаметр газоанализатора;

$M_1$ ,  $M_2$  – манометры;  $V_1$ ,  $V_2$  – газовые вентили

#### 4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Включить газоанализатор установки с целью его прогрева примерно за 40 минут до начала работы.

С помощью калибровочных графиков, размещенных на стенде, рассчитать показания ротаметров по  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  для приготовления газовой смеси заданного состава. После чего приступить к выполнению лабораторной работы.

Загрузить реактор углем, для чего:

а) отмерить примерно  $5 \text{ см}^3$  угля;

б) отсоединить пружинные держатели, осторожно вынуть нижнюю часть кварцевого реактора, засыпать уголь и собрать реактор в обратной последовательности.

Приготовить исходную газовую смесь, для чего:

- а) убедиться, что вентили В1 и В2 находятся в положении "ЗАКРЫТО", а манометры М1 и М2 показывают давление  $\sim 1,5$  атм;
- б) с помощью вентиля В1 и В2 по ротаметрам 6 и 7 установить заданные расходы  $N_2$  и  $CO_2$ .

С помощью игольчатого вентиля на ротаметре 9 установить скорость подачи газа через газоанализатор равной  $\sim 60$  делений. Определить содержание  $CO_2$  в исходной смеси, включив показывающий прибор газоанализатора КСП-2. При необходимости с помощью вентиля подачи азота В1 и диоксида углерода В2 отрегулировать состав исходной смеси. (***В ходе опыта показания ротаметров следует постоянно контролировать.***)

Прибором, регулирующим температуру (в данной схеме КСП-3), установить необходимую температуру проведения процесса.

Включить нагрев печи.

Убедиться, что заданная температура в реакторе достигнута. При получении устойчивых показаний газоанализатора в течение 1 – 2 минут зафиксировать показания газоанализатора.

С помощью КСП-3 задать новую температуру или расход газовой смеси и, по достижении устойчивого результата, зафиксировать новое значение концентрации  $CO_2$ .

## 5. ОКОНЧАНИЕ РАБОТЫ

После завершения работы необходимо:

- а) выключить блок регулирования температуры и питания печей;
- б) закрыть вентиль подачи  $CO_2$ . Продолжать пропускать азот через реактор до нулевой концентрации  $CO_2$  на выходе из реактора, после чего отключить показывающий прибор газоанализатора от сети;
- в) выключить газоанализатор, перекрыть подачу азота в реактор, закрыть все вентили и краны установки;
- г) выключить общий рубильник электропитания установки.

**Внимание! Запрещается разбирать кварцевый реактор до его полного охлаждения.**

## 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И РАСЧЕТЫ

Экспериментальные и расчетные данные заносятся в таблицу.

Расход Смеси $V_0, \text{ м}^3/\text{с}$	Темпе- ратура $T, \text{ }^\circ\text{C}$	Концентрация $\text{CO}_2$ , об. %		Степень превращ. $\text{CO}_2$ , $X_{\text{CO}_2}$	Скорость превращ. $\text{CO}_2$ , $W_{\text{CO}_2}$ , $\text{кмоль}/\text{с}$	
		$C_{\text{CO}_2}$ в исходной смеси	текущая конц. $\text{CO}_2$			
			по шкале прибора			с поправ- кой

Значения концентрации  $\text{CO}_2$  в исходной двухкомпонентной газовой смеси (содержащей  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ) считываются со шкалы показывающего прибора газоанализатора и заносятся в таблицу без изменений. При фиксации текущих результатов в трехкомпонентной смеси ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ ) в показания прибора по номограмме вводится поправка, зависящая от исходного содержания  $\text{CO}_2$  (*введение поправки связано с разной теплоемкостью  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$* ).

Расчеты сводятся к определению степени и скорости восстановления диоксида углерода.

По результатам опытов строят график зависимости степени превращения и скорости восстановления  $\text{CO}_2$  от параметров процесса (температуры или расхода), по уравнению (1.25) рассчитывают температурный коэффициент скорости процесса  $\beta_T$ , делают выводы о лимитирующей стадии процесса.

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В общем виде уравнение реакции восстановления  $\text{CO}_2$  углем можно записать как:



Если реакция протекает с изменением объема, то текущую концентрацию  $\text{CO}_2$  (вещества А) определяют по формуле,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ :

$$C_A = C_{A_0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}, \quad (1.32)$$

где  $C_{A_0}$  – начальная концентрация  $\text{CO}_2$ ,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;

$\varepsilon_A$  – коэффициент, учитывающий изменения объема газовой смеси.

*Для пересчета концентрации  $CO_2$  из об.% в молярную концентрацию ( $кмоль/м^3$ ) необходимо объем  $CO_2$ , содержащийся в  $1 м^3$  газовой смеси, привести к нормальным условиям и разделить на  $22,4 м^3/кмоль$  (температура газа в газоанализаторе соответствует температуре в лаборатории).*

Из уравнения (1.32) степень превращения выражается как

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A \varepsilon_A + C_{A0}} \quad (1.33)$$

Коэффициент изменения объема рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta v}{v_A} n_{A0}, \quad (1.34)$$

где  $\Delta v$  – изменение числа молей газообразных веществ в ходе химической реакции,  $\Delta v = \sum v_{\text{кон}} - \sum v_{\text{нач}}$ ;  $v_A$  – стехиометрический коэффициент реагента  $A$ ;  $n_{A0}$  – мольная доля (или объемная доля)  $CO_2$  в исходной газовой смеси.

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ $CO_2$

Скорость восстановления определяется количеством  $CO_2$ , которое реагирует в единицу времени.

$$W_A = C_{A0} V_0 X_A, \quad (1.35)$$

где  $V_0$  – начальный объемный расход смеси,  $м^3/с$ ;  $X_A$  – степень превращения  $CO_2$ ;  $C_{A0}$  – начальная концентрация  $CO_2$ ,  $кмоль/м^3$ .

Температурный коэффициент скорости процесса  $\beta_T$  рассчитывается по формуле (1.25).

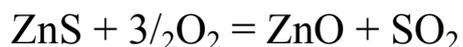
### **Лабораторная работа № 2** **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ** **ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА ОБЖИГА** **СУЛЬФИДА ЦИНКА**

**(математическая обработка эксперимента)**

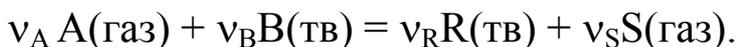
#### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определение лимитирующей стадии гетерогенного процесса газ – твердое вещество методом сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей  $X_B(\tau)$  путем обработки полученных данных на компьютере.

Задача рассматривается на примере обжига сульфида цинка:



с корректировкой измеренных данных на искажения, вносимые изменением концентрации  $\text{O}_2$  в течение эксперимента. Возможна также обработка данных другой гетерогенной реакции типа:



## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Твердый реагент – сульфид цинка – помещают в реактор, через который продувается воздух. Протекание реакции контролируют по концентрации продукта –  $\text{SO}_2$  – после слоя твердого компонента. Изменение концентрации  $\text{SO}_2$  на выходе из слоя показано кривой 1 на рис. 1.8 при условии, что процесс протекает при неизменной концентрации кислорода  $\text{C}_{\text{O}_2}$ , равной, например, его содержанию в воздухе.

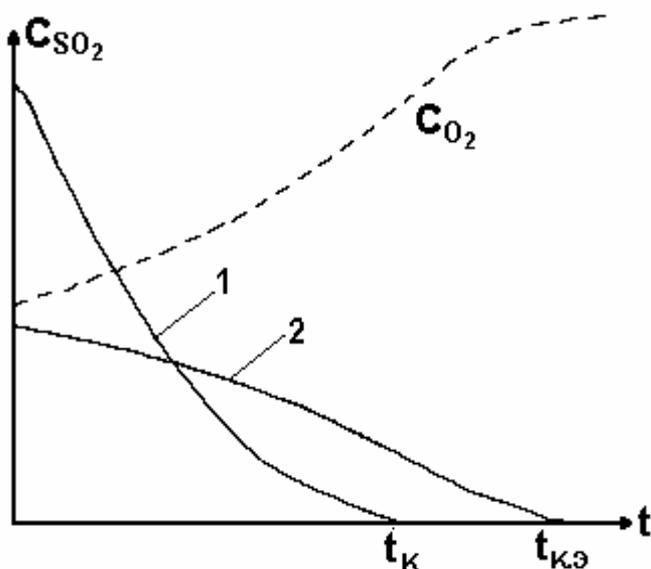


Рис. 1.8. Изменение концентрации продукта реакции газ – твердое ( $\text{SO}_2$ ) при постоянной концентрации (1) и в эксперименте при изменяющейся в реакторе концентрации (пунктир) исходного реагента ( $\text{O}_2$ ) в газе (2)

В действительности, вследствие расходования кислорода на реакцию, концентрация  $\text{O}_2$  в слое меньше начальной и будет меняться во времени по мере изменения скорости превращения – пунктир на рис. 1.8. Соответственно, из-за меняющейся концентрации  $\text{O}_2$  по иному будет меняться и выход продукта  $\text{SO}_2$  (кривая 2 на рис. 1.8). Скорость полного превращения  $\tau_{\text{к.э.}}$  в этом случае будет больше, чем  $\tau_{\text{к}}$  при постоянной начальной концентрации  $\text{O}_2$ .

Для анализа процесса, т.е. определения режима его протекания: кинетического, внутри- или внешнедиффузионного, необходимо экспериментальную зависимость  $C(\tau)$  привести к зависимости, которую можно было бы получить при постоянной концентрации  $O_2$  в реакторе (этого принципиально можно достичь, но при очень большой нагрузке по газу в реакторе, что практически трудно реализуемо).

### 3. РАСЧЕТНЫЕ УРАВНЕНИЯ

#### 3.1. Первичная обработка данных

*Сглаживание экспериментальных точек* – их описание уравнением, которое аппроксимировало бы экспериментальные точки гладкой кривой. Использована кусочно-непрерывная аппроксимация полиномом третьей степени. Весь интервал разбит на несколько участков. Они перекрываются одним интервалом измерений. Левая точка каждого участка закреплена (первая точка измерений на первом участке есть первая экспериментальная точка, предпоследняя точка первого участка есть первая точка на втором участке и т.д.). Экспериментальные точки на каждом интервале аппроксимируются полиномом третьей степени вида:

$$c = a_1\tau + a_2\tau^2 + a_3\tau^3. \quad (1.36)$$

*Степень превращения твердого компонента  $X_B$*  определяют как отношение количества образовавшегося  $SO_2$  в момент времени  $\tau$  к его общему количеству, полученному ко времени полного превращения  $ZnS - \tau_k$  (прекращение выделения  $SO_2$ ).

$$X_B = \frac{\int_0^{\tau} V_o - (\tau) d\tau}{\int_0^{\tau_k} V_o - (\tau) d\tau} = \frac{\int_0^{\tau} -(\tau) d\tau}{\int_0^{\tau_k} -(\tau) d\tau}. \quad (1.37)$$

*Концентрация  $C_{и}$  исходного компонента ( $O_2$ )* в процессе связана с концентрацией  $C$  продукта ( $SO_2$ ) стехиометрическим соотношением:

$$C_{и} = C_o - 1,5C \quad (1.38)$$

или в общем виде

$$C_A = C_{A_0} - \frac{v_A}{v_S} C_S. \quad (1.39)$$

### 3.2. Корректировка на изменение концентрации $O_2$

Процесс в слое рассматриваем как протекающий в режиме смешения:

$$V_T n_o \frac{dX_B}{d\tau} = V_T W(C') = n V_o (C_o - C'), \quad (1.40)$$

где  $V_T$  – объем твердого материала;

$n_o$  – количество реагента ( $ZnO$ ) в единице твердого материала;

$W(C') = n_o \frac{dX_B}{d\tau}$  – скорость превращения твердого компонента;

$C_o, C'$  – концентрация  $O_2$  на входе в реактор и в слое твердого компонента (на выходе из слоя);

$v = v_A / v_B$  – стехиометрическое соотношение между газообразным и твердым реагентами (для окисления  $ZnS$ :  $v = 1,5$ ).

Введем обозначения: время контакта  $\tau = V_T / V_o$ ; безразмерная концентрация газообразного компонента  $y = C' / C_o$  и приведем уравнение (1.40) к виду:

$$y = 1 - v\tau \frac{n_o}{C_o} \frac{dX_B}{d\tau}. \quad (1.41)$$

Полагаем, что превращение протекает по первому порядку по кислороду:

$$n_o \frac{dX_B}{d\tau} = W(C') = K_H C' = K_H C_o y = W(C_o) y = n_o y \left( \frac{dX_B}{d\tau} \right)_o. \quad (1.42)$$

Здесь  $\left( \frac{dX_B}{d\tau} \right)_o$  определяет скорость изменения степени превращения твердого компонента при концентрации  $C_o$ . Используя последние преобразования в (1.41), получим

$$y = \left[ 1 + v\tau \frac{n_o}{C_o} \left( \frac{dX_B}{d\tau} \right)_o \right]^{-1}. \quad (1.43)$$

Из (1.41, 1.43) получим связь скоростей изменения  $X_B$  при концентрации  $O_2$  начальной и текущей в реакторе:

$$\left(\frac{dX_B}{d\tau}\right)_0 = \frac{\left(\frac{dX_B}{d\tau}\right)}{1 - \nu\tau \cdot \frac{n_0}{C_0} \left(\frac{dX_B}{d\tau}\right)} . \quad (1.44)$$

Это уравнение позволяет скорректировать экспериментальные данные на начальную концентрацию кислорода.

### 3.3. Область протекания процесса

Скорректированные данные позволяют определить область протекания процесса, сопоставляя экспериментальную зависимость  $\alpha(\theta)$  с теоретическими (рис. 1.9). Здесь  $\theta = \tau / \tau_k$  – относительное время реакции,  $\tau_k$  – полное время превращения, определяемое также из эксперимента.

*Кинетическая область:*

$$X_B = 1 - (1 - \theta)^3 . \quad (1.45)$$

*Внутридиффузионная область:*

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 1(1 - X_B) = \theta . \quad (1.46)$$

*Внешнедиффузионная область:*

$$X_B = \theta . \quad (1.47)$$

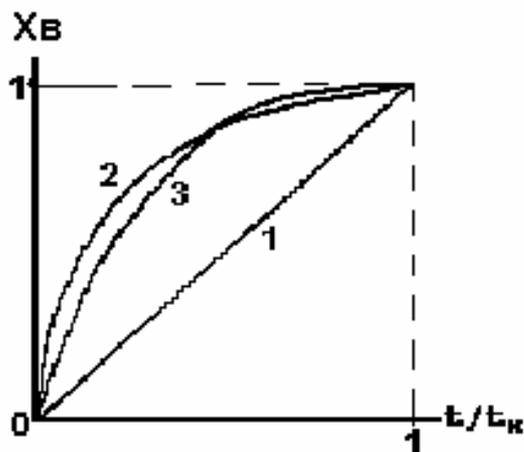


Рис. 1.9. Зависимость степени превращения  $X_B$  твердого компонента от относительного времени превращения  $\tau/\tau_k$  во внешнедиффузионной (1), внутридиффузионной (2) и кинетической (3) областях

Из сопоставления экспериментальных  $X_{B,\text{э}}$  и расчетных  $X_{B,\text{р}}$  данных определяют среднеквадратичное  $\Delta_{\text{кв}}$  и среднеарифметическое  $\Delta_{\text{ар}}$  отклонения:

$$\Delta_{\text{кв}} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (X_{B,\text{э},i} - X_{B,\text{р},i})^2} , \quad (1.48)$$

$$\Delta_{AP} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |X_{B_{\text{э}},i} - X_{B_{\text{р}},i}|, \quad (1.49)$$

где  $i$  – номер экспериментальной точки;  $N$  – число экспериментальных данных.

Исходные данные задаются в виде набора значений  $C_i$  – концентраций  $\text{SO}_2$  (газообразного продукта  $S$ ) и времени их измерения  $\tau_i$ , причем  $\tau_i$  задаются с постоянным интервалом. Вычисления производятся по уравнениям (1.36 – 1.38), (1.43 – 1.49). Экспериментальные точки аппроксимируют полиномом (1.36), используя метод наименьших квадратов.

#### 4. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

$N$  – число экспериментальных точек (общее количество вводимых данных);

$\tau_{\text{э}}$  – полное время эксперимента (время полного превращения);

$C_{S_{i,\text{э}}}$  – значения концентраций  $\text{SO}_2$  или газообразного продукта  $S$ , измеренные через равные интервалы времени  $\Delta\tau = \tau_{\text{к}} / (N - 1)$ ; конечное значение  $C_N = 0$ ;

$C_0$  – начальная концентрация  $\text{O}_2$  или газообразного реагента  $A$ , на которую производится перерасчет;

$\nu_A, \nu_S$  – стехиометрические коэффициенты перед компонентами в стехиометрическом уравнении реакции;

$n = \nu_A / \nu_S$  – стехиометрическое соотношение между газообразными реагентом и продуктом (в обжиге  $\text{ZnS}$   $\nu_{\text{O}_2} / \nu_{\text{SO}_2} = 1,5$ );

$\tau_{\text{э},i}$  – время измерения;

$C_{S,i}$  – "сглаженные" значения измеренных концентраций газообразного продукта  $S$  ( $\text{SO}_2$ );

$X_{B,i}$  – степени превращения твердого реагента  $B$  ( $\text{ZnO}$ ) в точках  $\tau_{\text{э},i}$ ;

$\tau_{\text{oi}}$  – время достижения  $C_i$ , если бы реакция протекала при концентрации  $C_0$  (последняя точка при  $\tau_{\text{ок}}$  соответствует  $\tau_{\text{к}}$ );

$\tau_{\text{oi}}/\tau_{\text{к}}$  – относительное время превращения при  $C_0$ ;

$X_{\text{теор}}$  – степень превращения твердого компонента в кинетическом, внутри- и внешнедиффузионных режимах при значениях  $\tau_{\text{oi}}/\tau_{\text{к}}$  (уравнения 1.45 – 1.47);

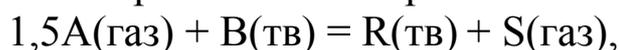
$\Delta_{\text{кв}}$ ,  $\Delta_{\text{ар}}$  – среднеквадратичное и среднеарифметическое отклонения  $X_{B,i}$  от  $X_{\text{теор}}$  для всех режимов.

Результаты можно также просмотреть в графическом виде в координатах  $C(\tau)$  и  $X_B(\tau/\tau_k)$ .

## 5. ЗАДАНИЯ

### Задание № 1

Определить область протекания гетерогенного процесса



если начальная концентрация реагента А в газе равна  $75 \text{ кмоль/м}^3$ , а время полного превращения реагента В составляет 20 мин.

В результате эксперимента установлено, что концентрация продукта S, по которому контролировалось протекание реакции, после реактора в зависимости от времени замера имеет значения:

t, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_S$ , кмоль/м <sup>3</sup>	50	48	45	42	40	38	35	33	30	27	25

t, мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$C_S$ , кмоль/м <sup>3</sup>	23	20	17	15	13	10	8	5	3	0

Общее количество вводимых данных  $N = 21$ .

Примечание. Можно принимать  $v_A = 0,5$  или 1.

### Задание № 2

Определить область протекания гетерогенного процесса



если начальная концентрация реагента А в газе равна  $0,98 \text{ кмоль/м}^3$ , а время полного превращения реагента В составляет 70 мин.

В результате эксперимента установлено, что концентрация продукта S, по которому контролировалось протекание реакции, после реактора в зависимости от времени замера имеет значение:

t, мин	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$C_S$ , кмоль/м <sup>3</sup>	0,98	0,60	0,46	0,36	0,28	0,20	0,15	0,12	0,10

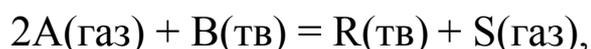
t, мин	45	50	55	60	65	70
$C_S$ , кмоль/м <sup>3</sup>	0,09	0,05	0,02	0,01	0,005	0

Общее количество вводимых данных  $N = 15$ .

Примечание. Можно принимать  $v_A = 0,5$ .

### Задание № 3

Определить область протекания гетерогенного процесса



если начальная концентрация реагента А в газе равна 0,2 кмоль/м<sup>3</sup>, а время полного превращения реагента В составляет 40 мин.

В результате эксперимента установлено, что концентрация продукта S, по которому контролировалось протекание реакции, после реактора в зависимости от времени замера имеет значения:

t, мин	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
C <sub>S</sub> , кмоль/м <sup>3</sup>	0,10	0,08	0,06	0,05	0,048	0,045	0,04	0,036	0,032	0,028	0,024

t, мин	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
C <sub>S</sub> , кмоль/м <sup>3</sup>	0,02	0,017	0,014	0,011	0,008	0,006	0,004	0,002	0,001	0

Общее количество вводимых данных N = 21.

Примечание. Можно принимать  $v_A = 0,5; 1$  или  $1,5$ .

### 1.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

#### Гомогенные химические процессы

1. Понятие о химическом процессе, их классификация.
2. Характеристика и скорость гомогенных химических процессов. Кинетические уравнения.
3. Способы интенсификации гомогенных химических процессов.
4. Влияние температуры, давления, концентрации реагентов и продуктов на равновесный выход продукта (равновесную степень превращения реагента).

#### Каталитические процессы

1. Каталитические процессы, их классификация, общие представления о катализе.
2. Технологические характеристики твердых катализаторов.
3. Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов.

#### Гетерогенные процессы

1. Понятие и классификация гетерогенных некаталитических процессов, их общие особенности.
2. Характеристика скорости гетерогенного некаталитического процесса и его отдельных стадий (химические реакции, диффузионные стадии).
3. Дать понятия выражениям «кинетическая область», «диффузионная область» и «переходная область» гетерогенного процесса.

4. Способы интенсификации гетерогенных некаталитических процессов.

5. Характеристика гетерогенных некаталитических процессов в системе газ – твердое вещество. Кинетические модели, используемые для их описания.

6. Модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Характеристика стадий, их кинетика и способы интенсификации.

7. Вывод уравнения скорости гетерогенного процесса газ – твердое вещество и его анализ.

8. Понятие лимитирующей стадии химического процесса.

9. Способы определения лимитирующей стадии.

10. Изобразить профиль изменения концентрации газообразного реагента при протекании гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции в случаях, когда гетерогенный процесс:

а) лимитируется внешней диффузией;

б) лимитируется внутренней диффузией;

в) лимитируется химической реакцией;

г) не имеет лимитирующей стадии (протекает в переходной области).

#### **1.4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология: учеб. для вузов / В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2003. – 528 с.

3. Бесков, В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для вузов / В.С. Бесков. – М.: Химия, 1999. – 427 с.

4. Бесков, В.С. Автоматизированная система расчетных работ в общеинженерных курсах по химической технологии: учеб. пособие / В.С. Бесков, М.Г. Давидханова, В.И. Царев. – М.: Рос. хим-технол. ун-т, 1997. – 78 с.

5. Основы химической технологии: учеб. для вузов. / И.П. Мухленов [и др.] – М.: Высш. шк., 1991. – 463 с.

## Раздел II

# ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

## 2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

### 2.1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Химический реактор – это аппарат для осуществления химического процесса с целью получения готового продукта. Он является основным элементом аппаратурного оформления химического производства.

Современный химический реактор должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) достигать высоких показателей по производительности и интенсивности работы;
- 2) создавать и поддерживать необходимые условия проведения процесса;
- 3) обеспечивать устойчивость и стабильность режимов, высокую надежность функционирования;
- 4) обладать простотой конструкции, подготовки к эксплуатации и ремонту;
- 5) иметь низкие энергетические затраты;
- 6) иметь малую стоимость аппарата и материалоемкость;
- 7) соответствовать требованиям техники безопасности, промышленной экологии и эстетики.

### 2.1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И РЕЖИМОВ ИХ РАБОТЫ

Все химические реакторы можно классифицировать по следующим признакам:

*В зависимости от гидродинамической обстановки, наблюдаемой в реакторе,* различают реакторы смешения и вытеснения.

*По способу организации процесса* реакторы подразделяются на непрерывнодействующие, периодически действующие, а также полунепрерывного или полупериодического действия.

В реакторах непрерывного действия, которые называют проточными, происходит непрерывная подача исходных веществ и удаление продуктов реакции. Все стадии процесса (загрузка реагентов, химическая реакция и выгрузка реакционной смеси) происходят одновременно. Реакторы непрерывного действия

получили широкое распространение в крупнотоннажных производствах.

В реакторах периодического действия реакционная смесь загружается в реактор, затем происходит химическая реакция, а затем – выгрузка реакционной смеси. В отличие от проточных реакторов, стадии процесса в периодическом реакторе происходят последовательно, а не одновременно.

В реакторах полунепрерывного действия реагенты могут загружаться периодически, а выгрузка продукта происходит непрерывно (например, печь обжига известняка); или реагенты поступают непрерывно, а продукты выводятся периодически.

*По конструкции* реакторы условно разделяют, исходя из соотношения диаметра и высоты:

- 1) емкостные аппараты имеют соотношение  $D / H = 1/1...2$ ;
- 2) колонные аппараты  $1/2...9$ ;
- 3) трубчатые аппараты  $1/9... и т.д.$

*По характеру изменения параметров процесса во времени* реакторы работают либо в стационарном, либо в нестационарном режиме.

Стационарным называется режим, при котором протекание химической реакции в произвольно выбранной точке аппарата в любой момент времени характеризуется постоянными значениями параметров процесса (концентрациями реагентов и продуктов, скорости, температуры и т. д.) во времени.

Режим называется нестационарным, если в произвольно выбранной точке происходят изменения параметров химического процесса во времени.

*По тепловому режиму работы* реакторы делятся на изотермические, адиабатические, политермические и автотермические.

Изотермические реакторы имеют одинаковую и постоянную температуру во всем пространстве реактора. Для этого вся теплота, выделяемая или поглощаемая в ходе процесса, отводится от реактора или подводится к нему.

Адиабатические реакторы работают без теплообмена с окружающей средой, поэтому вся теплота, выделяемая или поглощаемая в процессе химической реакции, идет на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

В политермических реакторах существует частичный теплообмен, поэтому данный режим можно назвать промежуточным между изотермическим и адиабатическим.

В автотермических реакторах поддержание необходимой температуры процесса осуществляется только за счет выделяющейся теплоты химической реакции без использования дополнительных источников энергии.

*По способу организации теплообмена* различают реакторы с теплообменом в реакционной зоне и вне реакционной зоны.

*По фазовому составу реакционной смеси* различают реакторы для проведения гомогенных жидкофазных и газофазных реакций, а также аппараты для проведения различных гетерогенных и гетерогенно-каталитических процессов.

### 2.1.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Моделирование – это метод изучения различных объектов, при котором исследования проводят на модели, а результаты количественно распространяют на оригинал. Модель может представлять собой уменьшенную или увеличенную по определенным законам копию реального объекта. Но моделью может быть и определенная система представлений о реальном объекте, выражаемая как совокупность математических структур: уравнений, неравенств, таблиц, графиков. Такую модель обычно называют математическим описанием объекта или его математической моделью.

Математическая модель – это некоторое упрощенное изображение процесса, которое сохраняет наиболее существенные свойства реального объекта и передает их в математической форме. В общем случае математическая модель реактора представляет собой достаточно сложную систему уравнений, которые учитывают химические превращения, процессы теплопереноса, массопереноса и переноса импульса в реакторе. Во многих случаях перечисленные явления можно описать двумя уравнениями, являющимися отражением фундаментальных законов природы – законов сохранения массы и энергии. Действительно, в уравнении материального баланса можно учесть и протекание химической реакции, и конвективный перенос (перенос импульса), и диффузионный перенос (массоперенос). Если это балансовое

уравнение дополнить уравнением теплового (энергетического) баланса, учитывающего явления теплопереноса в реакторе, то будет получена достаточно полная математическая модель реактора.

Так как химический процесс в реакторе протекает во времени и в пространстве, балансовые уравнения составляются для *элементарного объема*  $\Delta V$  и *элементарного промежутка времени*  $\Delta t$ .

Считается, что элементарным является такой объем, в пределах которого можно пренебречь неравномерностью распределения концентраций и температуры. Элементарный объем неподвижен относительно аппарата и не передвигается вместе с реакционным потоком.

Элементарный промежуток времени – это такой промежуток времени, в течение которого можно пренебречь изменениями концентрации и температуры внутри элементарного объема. Элементарный промежуток времени бесконечно мал для нестационарных режимов работы реактора и может быть выбран любым для стационарных режимов.

#### 2.1.4. ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РЕАКТОРОВ

Уравнение материального баланса обычно составляют по компоненту, взятому в недостатке (например, по реагенту А), с учетом всех изменений, происходящих с этим компонентом в пределах элементарного объема  $\Delta V$  в течение элементарного промежутка времени  $\Delta t$ .

$$N_{\text{Авх}} - N_{\text{Авых}} - N_{\text{Ах.р}} = N_{\text{Анак}}, \quad (2.1)$$

где  $N_{\text{Авх}}$  – количество вещества А, внесенное в элементарный объем за элементарный промежуток времени с потоком реагентов;

$N_{\text{Авых}}$  – количество вещества А, вынесенное из элементарного объема за элементарный промежуток времени с потоком участников реакции;

$N_{\text{Ах.р}}$  – количество вещества А, израсходованное на химическую реакцию в элементарном объеме за элементарный промежуток времени;

$N_{\text{Анак}}$  – накопление (остаток) реагента А в элементарном объеме за элементарный промежуток времени.

## 2.1.5. ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА РЕАКТОРОВ

Решение уравнений теплового баланса заключается в определении параметров, при которых соблюдается равенство между приходом и расходом тепла.

Тепловой баланс любого реактора в общем виде для процессов без фазовых переходов можно представить уравнением:

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} \mp Q_{\text{т.о}} = Q_{\text{нак}}, \quad (2.2)$$

где  $Q_{\text{вх}}$  – количество тепла, внесенное в элементарный объем за элементарный промежуток времени с потоком реагентов;

$Q_{\text{вых}}$  – количество тепла, уносимое из элементарного объема за элементарный промежуток времени с выходящим потоком;

$Q_{\text{х.р}}$  – количество тепла, выделяющееся или поглощающееся в результате химической реакции в элементарном объеме за элементарный промежуток времени;

$Q_{\text{т.о}}$  – количество тепла, переданное в результате теплообмена через поверхность элементарного объема реактора за элементарный промежуток времени.

$Q_{\text{нак}}$  – количество тепла, накапливающееся в элементарном объеме за элементарный промежуток времени.

Уравнение теплового баланса (2.2) может принимать различную форму в зависимости от типа реактора и теплового режима его работы.

## 2.1.6. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

### 2.1.6.1. ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ РИС-П

Реактор идеального смешения представляет собой емкостной аппарат с перемешивающим устройством. Его схема представлена на рис. 2.1.

В периодический реактор все реагенты помещают до начала реакции, а продукты извлекают из него только после проведения процесса. Общая масса реакционной смеси в реакторе остается постоянной, а изменяется лишь ее состав.

Условием идеальности работы реактора смешения периодического действия является мгновенное установление одинаковых параметров процесса в реакционном объеме аппарата в результате интенсивного перемешивания.

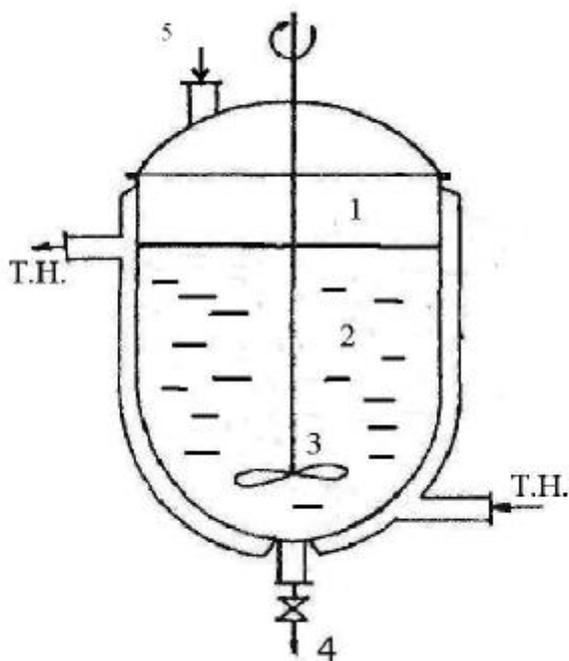


Рис. 2.1. Схема реактора идеального смешения периодического действия: 1 – внутренний объем реактора; 2 – реакционный объем; 3 – мешалка; 4 – штуцер для опорожнения реактора; 5 – загрузочное отверстие; Т.Н. – теплоноситель или хладагент, поступающий в теплообменную рубашку

РИС-П работает в нестационарном режиме, т.е. в разные моменты времени условия в периодическом реакторе разные (концентрация реагентов, продуктов, скорость реакции и т. д.) (рис. 2.2, а).

Однако в каждый момент времени в силу допущения об идеальности эти параметры одинаковы во всем объеме реактора (рис. 2.2, б).

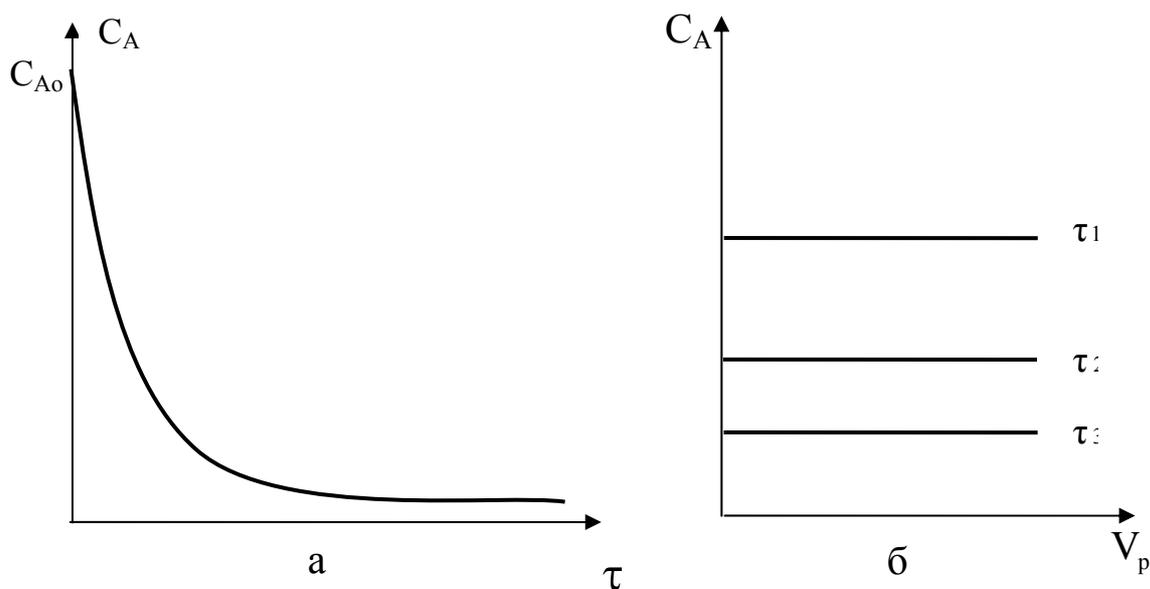


Рис. 2.2. Изменение концентрации реагента А в реакторе идеального смешения периодического действия во времени процесса (а) и в объеме в разные моменты времени (б)

## 2.1.6.2. УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РИС-П

Балансовые уравнения реактора периодического действия составляются для стадии химического превращения и не учитывают стадии загрузки реагентов и выгрузки реакционной смеси, т.е.  $N_{\text{АВХ}}$  и  $N_{\text{АВВХ}}$  в уравнении (2.1).

Исходя из допущений об идеальности РИС-П, за элементарный объем аппарата принимают весь реакционный объем ( $V_p$ ). Так как РИС-П работает в нестационарном режиме, за элементарный промежуток времени принимают бесконечно малую величину  $d\tau$ .

Следовательно, уравнение материального баланса для периодического реактора идеального смешения примет вид:

$$-N_{\text{Ах.р}} = N_{\text{Анак}} . \quad (2.3)$$

$$\text{Учитывая, что } N_{\text{Ах.р}} = W_A V_p d\tau , \quad (2.4)$$

$$N_{\text{Анак}} = \frac{\partial(V_p C_A)}{\partial \tau} d\tau , \quad (2.5)$$

уравнение (2.3) можно представить как:

$$W_A V_p d\tau = - \frac{\partial(V_p C_A)}{\partial \tau} d\tau , \quad (2.6)$$

где  $W_A$  – скорость химической реакции по реагенту А, кмоль/( $\text{м}^3 \cdot \text{с}$ );  
 $V_p$  – реакционный объем,  $\text{м}^3$ ;  
 $C_A$  – текущая концентрация реагента А, (моль/л, кмоль/ $\text{м}^3$ );  
 $d\tau$  – элементарный промежуток времени.

Переходя от частных производных к полным (по условию идеальности перемешивания), запишем уравнение материального баланса в виде:

$$W_A V_p d\tau = - V_p dC_A . \quad (2.7)$$

Преобразуя это выражение к виду

$$d\tau = - \frac{dC_A}{W_A} \quad (2.8)$$

и интегрируя затем обе его части, получают уравнение, позволяющее рассчитать время реакции, необходимое для достижения заданной конечной концентрации исходного реагента

$$\tau_{x.p.} = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{W_A} . \quad (2.9)$$

Текущую концентрацию реагента А можно выразить через его степень превращения:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X_A) . \quad (2.10)$$

Дифференцирование уравнения (2.10) позволяет записать:

$$dC_A = - C_{A_0} dX_A . \quad (2.11)$$

Таким образом, уравнение (2.9) будет преобразовано:

$$\tau_{x.p.} = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{W_A} . \quad (2.12)$$

Уравнение (2.12) называется характеристическим уравнением РИС-П.

Время рабочего цикла в РИС-П рассчитывается как:

$$\tau_{цикл} = \tau_{x.p.} + \tau_{вспом} , \quad (2.13)$$

где  $\tau_{x.p.}$  – время химической реакции, найденное по формуле (2.12);  $\tau_{вспом}$  – вспомогательное время, необходимое на загрузку, выгрузку реакционной смеси из аппарата и на подготовку аппарата к новому производственному циклу. Вспомогательное время определяется практически.

### 2.1.6.3. УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА РИС-П

РИС-П работает в нестационарном режиме, в связи с чем количество тепла, выделяемое или поглощаемое в процессе реакции, изменяется во времени. В связи с отсутствием входящего и выходящего потоков можно записать, что  $Q_{вх} = Q_{вых} = 0$ .

Таким образом, уравнение теплового баланса (2.2) для РИС-П в общем виде будет иметь вид:

$$\pm Q_{x.p.} \mp Q_{т.о} = Q_{нак} . \quad (2.14)$$

Подставляя выражения для каждой тепловой составляющей, получим:

$$-\Delta H W_A V_p d\tau \mp K_T F \Delta T d\tau = \frac{\partial (V_p \rho c_p T)}{\partial \tau} d\tau , \quad (2.15)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии химической реакции, кДж/кмоль = Дж/моль;

$W_A$  – скорость химической реакции, кмоль/(м<sup>3</sup>·с);

$V_p$  – реакционный объем, м<sup>3</sup>;

$d\tau$  – элементарный промежуток времени;

$K_T$  – коэффициент теплопередачи, Дж/(м<sup>2</sup>·с·К) = Вт/(м<sup>2</sup>·К);

$F$  – площадь поверхности теплообмена, м<sup>2</sup>;

$\Delta T$  – положительная разность температур между реакционной средой и теплоносителем или хладагентом;

$\rho$  – плотность реакционной смеси в реакторе, кг/м<sup>3</sup>;

$c_p$  – удельная теплоемкость реакционной смеси в реакторе, кДж/(кг·К);

$T$  – температура реакционной смеси в реакторе.

Переходя от частной производной к полной и принимая  $\rho$  и  $c_p$  постоянными, преобразуем уравнение (2.15):

$$-\Delta H W_A V_p d\tau \mp K_T F \Delta T d\tau = \rho c_p V_p dT. \quad (2.16)$$

Чтобы получить более удобное для расчетов уравнение, заменим  $W_A$  на его значение, полученное из уравнения (2.12),

$W_A = \frac{C_{A0} dX_A}{d\tau}$  и все слагаемые уравнения (2.16) разделим на начальное количество реагента А в реакторе  $C_{A0} V_p$ . В результате получим выражение:

$$-\frac{\Delta H C_{A0} V_p dX_A d\tau}{C_{A0} V_p d\tau} \mp \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_p} d\tau = \frac{\rho c_p V_p}{C_{A0} V_p} dT. \quad (2.17)$$

Проведя соответствующие сокращения и учитывая, что  $\frac{\rho c_p}{C_{A0}} = c'_p$ , будем иметь:

$$-\Delta H dX_A \mp \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_p} d\tau = c'_p dT. \quad (2.18)$$

Это уравнение теплового баланса РИС-П, работающего в политермическом (промежуточном) тепловом режиме.

При адиабатическом режиме работы теплота химической реакции идет только на изменение температуры в реакторе, а теплообмен реакционной смеси с окружающей средой отсутствует, т.е.  $Q_{T,0} = 0$ , и уравнение (2.14) в общем виде примет вид:

$$Q_{x.p} = Q_{\text{нак}}, \quad (2.19)$$

а полное математическое описание будет записано уравнением:

$$\Delta H dX_A = C_p' dT. \quad (2.20)$$

В изотермическом режиме работы реактора тепловой вклад от  $Q_{\text{нак}}$  отсутствует, так как согласно определению изотермического режима, температура реакционной смеси не меняется, т.е.  $dT = 0$ . Таким образом, уравнение теплового баланса изотермического РИС-П в общем виде запишется как

$$Q_{x.p} = Q_{\text{т.о}}, \quad (2.21)$$

а полное математическое описание примет вид:

$$\Delta H dX_A = \frac{K_T F \Delta T d\tau}{C_{A0} V_P}. \quad (2.22)$$

## 2.1.7. РЕАКТОР И КАСКАД РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

### 2.1.7.1. ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ РИС-Н

Реактор идеального смешения непрерывного действия – это емкостной аппарат с перемешивающим устройством. Реакционная смесь подается в аппарат и выгружается из него непрерывно.

Для реакторов непрерывного действия характерен стационарный режим работы. Неустановившееся состояние наблюдается только в пусковой период и в период остановки реактора.

В дальнейшем все реакторы непрерывного действия будут рассматриваться только в стационарном режиме, когда отсутствует накопление вещества и тепла. Схема аппарата представлена на рис. 2.3.

Для модели идеального смешения принимается ряд допущений:

а) в результате интенсивного перемешивания устанавливаются абсолютно одинаковые условия в любой точке реактора –  $C_A$ ,  $C_R$ ,  $X_A$ ,  $W_A$ ,  $T$  и т. д.;

б) переход от начальной концентрации к конечной происходит мгновенно;

в) параметры выходного потока равны параметрам реакционной смеси в реакторе.

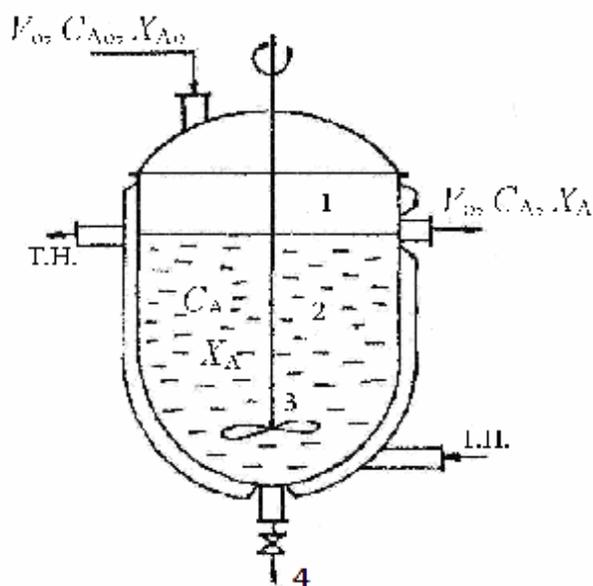


Рис. 2.3. Схема проточного реактора идеального смешения:

1 – геометрический объем реактора;

2 – реакционный объем;

3 – мешалка;

4 – штуцер для аварийного опорожнения реактора.

$V_0$  – объемный расход реакционной среды;

$C_{A_0}$ ,  $X_{A_0}$  – начальная концентрация и степень превращения реагента А;

$C_A$ ,  $X_A$  – конечная концентрация и степень превращения реагента А;

Т.Н. – теплоноситель или хладагент

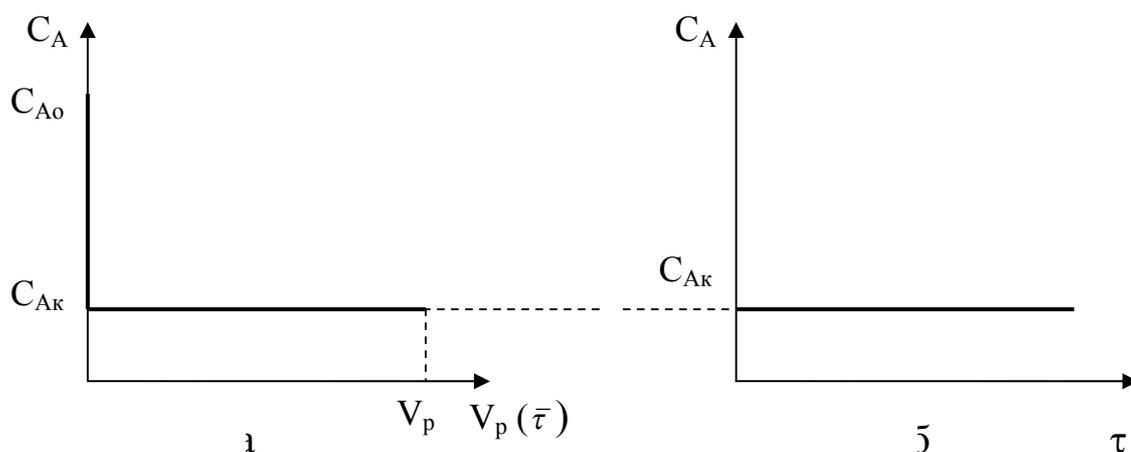


Рис. 2.4. Изменение концентрации реагента А в реакторе идеального смешения непрерывного действия по реакционному объему аппарата (а) и по времени (б)

На рис. 2.4 представлены изменения концентрации реагента А в РИС-Н по реакционному объему аппарата (2.4, а) и по времени (2.4, б).

Исходя из идеальности перемешивания, в качестве элементарного объема для реактора идеального смешения можно

принять весь реакционный объем реактора  $V_p$ . По условию стационарности в качестве элементарного промежутка времени можно принять любой промежуток времени  $\tau$ .

В реальных условиях приблизиться к режиму идеального смешения можно, применяя интенсивное перемешивание реакционной смеси. Наряду с этим, форма и размеры емкостного аппарата должны быть оптимальными для уменьшения объема застойных зон.

### 2.1.7.1. УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РИС-Н

Уравнение материального баланса РИС-Н можно получить, упрощая общее уравнение материального баланса химических реакторов (2.1). Для реактора, работающего в стационарном режиме, из уравнения можно исключить  $N_{\text{Анак}}$ . Поэтому уравнение материального баланса РИС-Н примет вид:

$$N_{\text{Авх}} - N_{\text{Авых}} - N_{\text{Ах,р}} = 0. \quad (2.23)$$

Раскрывая величины, входящие в уравнение, получаем

$$V_o C_{\text{А}0} \tau - V_o C_{\text{А}} \tau - W_{\text{А}} V_p \tau = 0. \quad (2.24)$$

После преобразований уравнение примет вид:

$$V_o (C_{\text{А}0} - C_{\text{А}}) - W_{\text{А}} V_p = 0, \quad (2.25)$$

где  $V_o$  – объемный расход реакционной смеси,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$W_{\text{А}}$  – скорость химической реакции,  $\text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;

$V_p$  – реакционный объем,  $\text{м}^3$ .

Уравнение (2.25) также можно записать в виде:

$$\frac{V_p}{V_o} = \bar{\tau} = \frac{C_{\text{А}0} - C_{\text{А}}}{W_{\text{А}}}, \quad (2.26)$$

где  $\bar{\tau}$  – **среднее** время пребывания реагентов в реакторе.

Учитывая, что  $C_{\text{А}} = C_{\text{А}0} (1 - X_{\text{А}})$ , получим

$$\bar{\tau} = \frac{C_{\text{А}0} X_{\text{А}}}{W_{\text{А}}}. \quad (2.27)$$

Действительное время пребывания частиц в проточном реакторе – это случайная величина, которая может изменяться от 0 до  $\infty$ . Поэтому в данном случае можно говорить лишь о среднем времени пребывания частиц вещества в реакторе.

Уравнение (2.27) – характеристическое уравнение РИС-Н.

### 2.1.7.3. УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА РИС-Н

Для реакторов непрерывного действия характерно отсутствие накопления тепла, т.е.  $Q_{\text{нак}} = 0$  (стационарные условия). Тогда уравнение (2.2) для политермического режима может быть записано в виде:

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{x.p}} \mp Q_{\text{т.о}} = 0. \quad (2.28)$$

Составляющие этого уравнения могут быть выражены следующим образом:

а) количество тепла, вносимое веществами, входящими в реактор

$$Q_{\text{вх}} = \rho_0 c_{\text{po}} V_0 T_0 \tau, \quad (2.29)$$

где  $\rho_0$  – плотность реакционной смеси на входе в реактор,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  
 $c_{\text{po}}$  – удельная теплоемкость реакционной смеси на входе в реактор,  $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;  
 $V_0$  – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  
 $T_0$  – температура реакционной смеси на входе в реактор;  
 $\tau$  – элементарный промежуток времени.

б) количество тепла, уносимое реакционной смесью из реактора

$$Q_{\text{вых}} = \rho c_p V T \tau, \quad (2.30)$$

где  $\rho$  – плотность реакционной смеси на выходе из реактора,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  
 $c_p$  – удельная теплоемкость реакционной смеси на выходе из реактора,  $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;  
 $V$  – объемный расход реакционной смеси на выходе из реактора,  $\text{м}^3/\text{ч}$ . При стационарном режиме работы реактора  $V_0 = V$ .  
 $T$  – температура реакционной смеси на выходе из реактора.

Если диапазон изменения температуры от  $T_0$  до  $T$  невелик, то можно пренебречь изменением удельной теплоемкости и плотности реакционной среды с изменением ее температуры и состава. Таким образом,  $\rho_0 = \rho$ ,  $c_{\text{po}} = c_p$  и  $Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}}$  будет представлена в виде:

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} = \rho c_p V_0 (T_0 - T) \tau, \quad (2.31)$$

в) количество тепла, выделяющееся или поглощающееся в результате химического превращения вещества  $A$ , выражается как

$$Q_{\text{x.p}} = -\Delta H W_A V_p \tau, \quad (2.32)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии химической реакции,  $\text{кДж}/\text{кмоль}$ ;

$W_A$  – скорость химической реакции, кмоль/( $m^3 \cdot c$ );

$V_p$  – реакционный объем,  $m^3$ ;

г) количество тепла, переданное в результате теплообмена с окружающей средой, определяется как

$$Q_{T,o} = K_T F \Delta T \tau, \quad (2.33)$$

где  $K_T$  – коэффициент теплопередачи,  $Дж/(m^2 \cdot c \cdot K) = Вт/(m^2 \cdot K)$ ;

$F$  – поверхность теплообмена,  $m^2$ ;

$\Delta T$  – положительная разность температур между реакционной средой и теплоносителем или хладагентом.

Подставив выражения для каждого теплового потока в общее уравнение теплового баланса (2.28) получим

$$\rho c_p V_o (T_o - T) \tau - \Delta H W_A V_p \tau \pm K_T F \Delta T \tau = 0. \quad (2.34)$$

Разделим уравнение на  $\tau$ , тогда

$$\rho c_p V_o (T_o - T) - \Delta H W_A V_p \pm K_T F \Delta T = 0. \quad (2.35)$$

Чтобы составить математическую модель химического реактора, необходимо решить совместно уравнение материального баланса (УМБ) и уравнение теплового баланса (УТБ).

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{C_{A_o} \Delta X_A}{W_A} \Rightarrow V_p W_A = C_{A_o} X_A V_o. \quad (2.36)$$

После подстановки получаем

$$\rho c_p V_o (T_o - T) - \Delta H C_{A_o} X_A V_o \pm K_T F \Delta T = 0. \quad (2.37)$$

Разделим обе части уравнения (2.37) на  $C_{A_o} V_o$  и введем обозначение мольной теплоемкости  $c'_p = \frac{\rho c_p}{C_{A_o}}$ .

В результате преобразований получаем

$$\frac{\rho c_p (T_o - T)}{C_{A_o}} - \Delta H X_A \pm \frac{K_T F \Delta T}{C_{A_o} V_o} = 0, \quad (2.38)$$

$$c'_p (T_o - T) - \Delta H X_A \pm \frac{K_T F \Delta T}{C_{A_o} V_o} = 0. \quad (2.39)$$

Уравнение (2.39) является математическим описанием РИС-Н, работающего в политермическом режиме.

Для экзотермической реакции выражение (2.39) примет вид:

$$c_p'(T_0 - T) - \Delta H X_A - \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_0} = 0. \quad (2.40)$$

Для эндотермической реакции

$$c_p'(T_0 - T) - \Delta H X_A + \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_0} = 0. \quad (2.41)$$

При адиабатическом режиме работы теплота химической реакции идет только на изменение температуры в реакторе, а теплообмен реакционной смеси с окружающей средой отсутствует

$$\left( \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_0} = 0 \right).$$

Тогда уравнение теплового баланса для РИС-Н адиабатического будет иметь вид:

$$-\Delta H X_A = C_p'(T - T_0). \quad (2.42)$$

Так как при изотермическом режиме работы изменение температуры реакционной смеси не происходит, то  $(T - T_0) = 0$ , и уравнение теплового баланса запишется в виде:

$$-\Delta H X_A = \pm \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_0}. \quad (2.43)$$

В единичном реакторе идеального смешения во многих случаях не достигается высокая степень превращения или же для ее достижения требуется реактор очень большого объема, так как концентрация исходных веществ в нем мгновенно снижается до конечного значения, и весь процесс протекает при минимальной концентрации.

Поэтому часто для увеличения эффективности работы реакторов осуществляют их комбинирование. Один из таких примеров – использование ряда последовательно (каскадом) соединенных реакторов смешения непрерывного действия.

Концентрация реагента А в такой системе снижается до конечного значения не сразу, а постепенно от реактора к реактору, что приводит к увеличению средней движущей силы, а следовательно, и скорости процесса. Это позволяет увеличить степень превращения в каскаде по сравнению с РИС-Н того же объема или же, при одинаковой степени превращения, уменьшить

суммарный объем каскада реакторов смешения по сравнению с объемом единичного РИС-Н.

#### 2.1.7.4. ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ КРИС-Н

Рассматриваемая модель представляет собой несколько последовательно (каскадом) соединенных проточных реакторов идеального смешения одинакового объема, используемых для проведения жидкофазных реакций, в которых поддерживается одинаковая и постоянная температура.

В каждом реакторе каскада выполняются условия реактора идеального смешения, т. е. мгновенное изменение параметров процесса, равенство параметров во всех точках реактора и в потоке, выходящем из него.

Кроме того, отсутствует обратное влияние реакторов друг на друга: каждый последующий реактор не влияет на предыдущий.

Вследствие одинакового объема реакторов и постоянства объемного расхода, время пребывания реакционной смеси во всех реакторах одинаково.

**Постоянство времени пребывания реакционной смеси во всех реакторах каскада лежит в основе расчета данной модели.**

$$V_{p1}/V_o = V_{p2}/V_o \dots = V_{pi}/V_o = \bar{\tau}_1 = \bar{\tau}_2 = \dots = \bar{\tau}_i, \quad (2.44)$$

где  $V_{pi}$  – реакционный объем реакторов каскада,  $m^3$ ;

$V_o$  – объемный расход реакционной смеси,  $m^3/ч$ ;

$\bar{\tau}_i$  – среднее время пребывания реакционной смеси в реакторе.

#### 2.1.7.5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ КРИС-Н

Математическое описание КРИС-Н представляет собой систему уравнений материального баланса для последовательно соединенных реакторов идеального смешения.

Уравнение материального баланса КРИС-Н в общем виде может быть представлено как

$$N_{AVX,i} - N_{AVYX,i} - N_{AX,P,i} = 0. \quad (2.45)$$

Раскрывая величины, входящие в уравнение (2.45), получаем для первого реактора

$$V_o C_{A0} \tau - V_o C_{A1} \tau - W_{A1} V_{p1} \tau = 0, \quad (2.46)$$

для второго реактора

$$V_o C_{A1} \tau - V_o C_{A2} \tau - W_{A2} V_{p2} \tau = 0. \quad (2.47)$$

Тогда для  $i$ -го реактора каскада уравнение (2.46), будет иметь вид:

$$V_o C_{A(i-1)} \tau - V_o C_{Ai} \tau - W_{Ai} V_{pi} \tau = 0, \quad (2.48)$$

где  $C_{A(i-1)}$  – концентрация реагента А на входе в  $i$ -й реактор, моль/л (кмоль/м<sup>3</sup>);

$C_{Ai}$  – концентрация реагента А в  $i$ -м реакторе, моль/л (кмоль/м<sup>3</sup>);

$W_{Ai}$  – скорость химической реакции в  $i$ -м реакторе, кмоль/(м<sup>3</sup>·с).

Преобразуем уравнение (2.48) к виду:

$$V_o (C_{A(i-1)} - C_{Ai}) - W_{Ai} V_{pi} = 0. \quad (2.49)$$

Уравнение (2.49) может быть записано также в виде:

$$\frac{V_{pi}}{V_o} = \tau_i = \frac{C_{A(i-1)} - C_{Ai}}{W_{Ai}}. \quad (2.50)$$

Текущие концентрации  $C_{A(i-1)}$  и  $C_{Ai}$  выражаются через начальную концентрацию реагента А ( $C_{Ao}$ ) и суммарные степени превращения в  $(i-1)$ -м реакторе ( $X_{A(i-1)}$ ) и в  $i$ -м реакторе ( $X_{Ai}$ ):

$$C_{A(i-1)} = C_{Ao} (1 - X_{A(i-1)}), \quad (2.51)$$

$$C_{Ai} = C_{Ao} (1 - X_{Ai}). \quad (2.52)$$

Тогда уравнение (2.50) можно записать как

$$\tau_i = \frac{C_{Ao} (X_{Ai} - X_{A(i-1)})}{W_{Ai}} = \frac{C_{Ao} \Delta X_{Ai}}{W_{Ai}}, \quad (2.53)$$

где  $\Delta X_{Ai}$  – степень превращения компонента А в  $i$ -м реакторе;

$X_{Ai}$  – суммарная степень превращения реагента А в  $i$  реакторах.

#### 2.1.7.6. РАСЧЕТ КРИС-Н

Расчет каскада реакторов смешения сводится к расчету или выбору объема единичного реактора каскада и расчету количества аппаратов, необходимых для достижения заданной степени превращения.

##### **Расчет объема единичного реактора каскада**

Для расчета реакционного объема одного реактора каскада задаются степенью превращения в первом реакторе, как долей от общей степени превращения:

$$X_{A1} = (0,2 \div 0,6) X_{A0б}, \quad (2.54)$$

где  $X_{A0б}$  – общая (заданная) степень превращения вещества А в каскаде.

Зная  $X_{A1}$ , рассчитывают среднее время пребывания реакционной смеси в первом, а следовательно, и во всех последующих реакторах каскада:

$$\bar{\tau}_1 = \frac{C_{A0} X_{A1}}{W_{A1}} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{W_{A1}}. \quad (2.55)$$

Тогда реакционный объем первого и всех остальных реакторов будет равен  $V_{P1} = V_o \bar{\tau}_1$ ,

где  $V_{P1}$  – реакционный объем единичного реактора каскада, м<sup>3</sup>.

### Расчет необходимого количества реакторов

Расчет числа реакторов осуществляется графическим или аналитическим методами на основании данных работы единичного реактора.

1. Аналитический метод.

Аналитический метод расчета сводится к последовательному решению уравнений материальных балансов реакторов каскада.

Запишем уравнение (2.53) для второго реактора каскада:

$$\bar{\tau}_2 = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{W_{A2}} = \frac{C_{A0}(1 - X_{A1}) - C_{A0}(1 - X_{A2})}{W_{A2}} = \frac{C_{A0}(X_{A2} - X_{A1})}{W_{A2}} \quad (2.56)$$

и решим его относительно  $X_{A2}$ , учитывая, что среднее время пребывания реакционной смеси в реакторах каскада одинаково, а значение  $\bar{\tau}_1$  уже рассчитано по уравнению (2.55).

Затем составляем уравнения материальных балансов для следующих реакторов каскада и находим из них значения соответствующих степеней превращения.

В общем виде для  $i$ -го реактора уравнение будет иметь вид:

$$\bar{\tau}_i = \frac{C_{A(i-1)} - C_{Ai}}{W_{Ai}} = \frac{C_{A0}(X_{Ai} - X_{A(i-1)})}{W_{Ai}}. \quad (2.57)$$

Составление и решение уравнений продолжают до тех пор, пока не будет выполняться неравенство:  $X_{Ai} \geq X_{A0б}$ . Число уравнений будет соответствовать количеству реакторов в каскаде.

Объем каскада реакторов рассчитывается как

$$V_{\text{КРИС-Н}} = iV_{p1}, \quad (2.58)$$

где  $i$  – количество реакторов в каскаде.

## 2. Графический метод.

В основе графического метода расчета количества проточных реакторов смешения лежит совместное графическое решение кинетического уравнения химической реакции и уравнения скорости процесса в  $i$ -м реакторе, полученное из уравнения материального баланса (2.48), которое может быть записано в виде:

$$W_{Ai} = \frac{C_{A(i-1)}}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_i} C_{Ai}. \quad (2.59)$$

Точки пересечения кривой скорости процесса ( $W_A - C_A$ ) и уравнений (2.59) соответствуют скоростям и текущим концентрациям реагента А в каждом реакторе каскада.

Зависимость  $W_A$  от  $C_A$  для реакции второго порядка представлена на рис. 2.5 кривой 1.

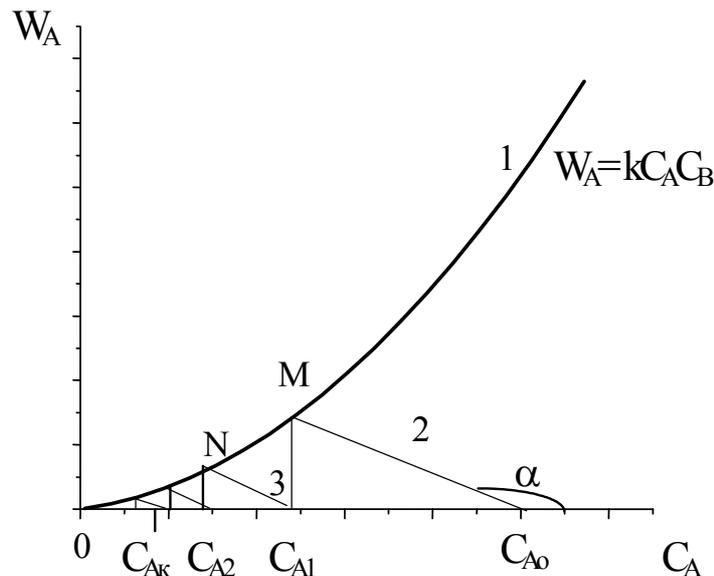


Рис. 2.5. Графический расчет КРИС-Н

Графические изображения скоростей процесса в реакторах (2.59) представляют собой прямые с началом в т.  $C_{A(i-1)}$  и углом наклона  $\text{tg}\alpha = -\frac{1}{\tau_i}$ .

Так, для первого реактора эта прямая выходит из точки с концентрацией, соответствующей  $C_{A0}$  (прямая 2). Точка пересечения кривой 1 и прямой 2 для первого реактора (точка М)

соответствует концентрации на выходе из первого реактора каскада  $C_{A1}$  и является входной для второго аппарата.

При решении уравнения (2.59) для второго и последующих реакторов наклон прямой сохраняется. Поэтому  $C_{A2}$  (точка N) может быть найдена построением прямой 3, выходящей из точки, соответствующей концентрации  $C_{A1}$  и углом, равным  $\alpha$ .

На практике удобно использовать следующую последовательность графического расчета количества реакторов в каскаде:

–отметить на оси концентрации (рис. 2.5) точки с начальной концентрацией реагента A ( $C_{A0}$ ), концентрацией его в первом реакторе каскада  $C_{A1} = C_{A0}(1-X_{A1})$  и концентрацией на выходе из последнего реактора  $C_{Ak} = C_{A0}(1-X_{A0b})$ ;

–из точки  $C_{A1}$  провести перпендикуляр до пересечения с кинетической зависимостью (точка M) и провести прямую  $MC_{A0}$ , которая является графическим изображением уравнения (2.59) для первого реактора каскада;

–из точки  $C_{A1}$  провести прямую, параллельную  $MC_{A0}$  (прямая 3) до пересечения с кинетической зависимостью и из точки их пересечения N опустить перпендикуляр на ось концентраций (точка  $C_{A2}$ ).

Графическое решение продолжать до тех пор, пока абсцисса точки пересечения прямой и кривой не будет удовлетворять условию:

$$C_{Ai} \leq C_{Ak} . \quad (2.60)$$

В этом случае количество реакторов в каскаде равно числу параллельных прямых, соответствующих уравнениям материального баланса (или числу перпендикуляров).

## 2.1.8. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

### 2.1.8.1. ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ

Реактор идеального вытеснения (РИВ) представляет собой длинный канал, через который реакционная смесь движется в поршневом режиме (рис. 2.6). Каждый элемент потока, условно выделенный двумя плоскостями, перпендикулярными оси канала, движется через реактор, как «твердый поршень», вытесняя предыдущие элементы потока и не перемешиваясь ни с предыдущими, ни со следующими за ним элементами.

При проведении химической реакции, например реакции, в которой участвуют два или более реагентов, перемешивание участников реакции является необходимым условием ее осуществления, иначе невозможным будет контакт между разноименными молекулами, в результате которого и происходит элементарный акт реакции. Если в реакторе идеального смешения перемешивание носит глобальный характер и благодаря ему параметры процесса полностью выравниваются по объему аппарата, в реакторе идеального вытеснения перемешивание является локальным: оно происходит в каждом элементе потока, а между соседними по оси реактора элементами, как уже указывалось, перемешивания нет.

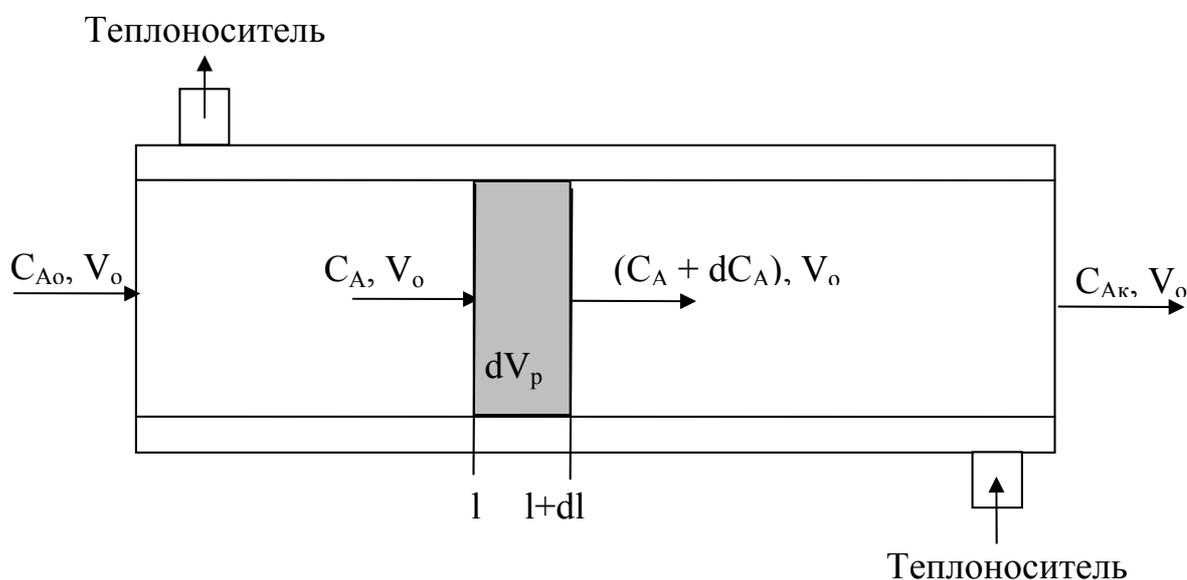


Рис. 2.6. Схема реактора идеального вытеснения

Идеальное вытеснение возможно при выполнении следующих допущений:

- 1) движущийся поток имеет плоский профиль линейных скоростей;
- 2) отсутствует обусловленное любыми причинами перемешивание в направлении оси потока;
- 3) в каждом отдельно взятом сечении, перпендикулярном оси потока, параметры процесса (концентрации, температуры и т. д.) полностью выравнены.

Следует отметить, что строго эти допущения в реальных реакторах не выполняются. Из гидравлики известно, что даже в очень

гладких каналах при движении потока, характеризующегося высокими числами Рейнольдса, у стенок канала существует так называемый пограничный вязкий подслой, в котором градиент линейной скорости очень велик. Сравнивая профили скоростей при различных потоках (рис. 2.7) видно, что максимально приблизиться к идеальному вытеснению можно лишь в развитом турбулентном режиме. Однако турбулентный поток характеризуется наличием нерегулярных пульсаций, носящих хаотичный характер, в результате чего некоторые частицы потока могут опережать основной поток или отставать от него, т. е. произойдет частичное перемешивание в осевом направлении. Конечно, абсолютные значения таких перемещений будут невелики по сравнению с основным осевым перемещением потока и при больших линейных скоростях ими можно пренебречь. В то же время турбулентные пульсации в радиальном направлении будут способствовать локальному перемешиванию реагентов и выполнению третьего допущения.

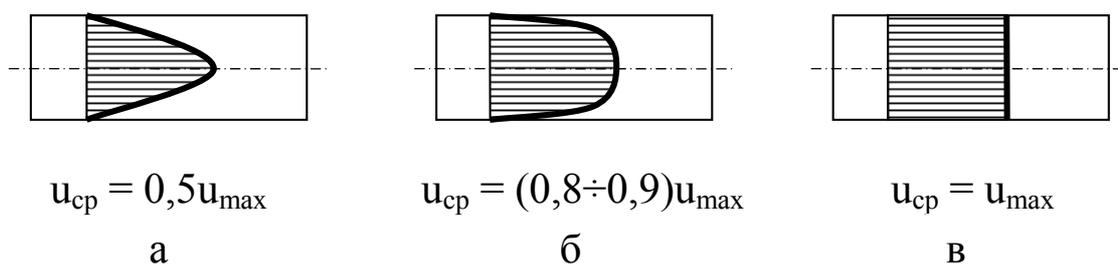


Рис. 2.7. Профили линейных скоростей потока при ламинарном (а), развитом турбулентном (б) и идеальном (в) режимах течения жидкости

В реальном реакторе можно приблизиться к режиму идеального вытеснения, если

- 1) *реакционный поток — турбулентный;*
- 2) *длина канала существенно превышает его поперечный размер (например, для цилиндрических труб  $L/D > 20$ ).*

Отсутствие перемешивания вдоль оси реактора идеального вытеснения при протекании в нем химической реакции приводит к неравномерному распределению концентраций участников реакции по длине аппарата. В частности, концентрация реагента А с увеличением длины реактора уменьшается (рис. 2.8, а). Для

стационарного режима в любой произвольно выбранной точке объема РИВ, неподвижной относительно аппарата, а исходя из третьего допущения об идеальности, и в каждом неподвижном поперечном сечении концентрация веществ не меняется во времени, хотя для разных поперечных сечений эта концентрация отличается (рис. 2.8, б).

Составим уравнение материального баланса по реагенту А для реактора идеального вытеснения, работающего в стационарном режиме. Балансовые уравнения составляются для элементарного объема и элементарного промежутка времени.

Элементарным является такой объем, выделенный внутри реактора, в пределах которого можно пренебречь неравномерностью распределения концентраций и температуры. Элементарный объем неподвижен относительно аппарата и не передвигается вместе с реакционным потоком. В общем случае элементарный объем  $\Delta V$  бесконечно мал во всех измерениях, но в некоторых частных случаях (например, для аппарата идеального смешения) его можно считать равным всему объему реактора.

В реакторе идеального вытеснения концентрация реагентов неравномерно распределяется по длине аппарата (рис. 2.8, а). Поэтому элементарный объем в РИВ, для которого составляются балансовые уравнения, должен быть бесконечно мал. В этом случае в качестве элементарного объема можно рассматривать объем, вырезанный в канале сечением  $S$  двумя параллельными плоскостями, находящимися друг от друга на бесконечно малом расстоянии  $dl$  и перпендикулярными оси канала (рис. 2.6):

$$dV_p = Sdl. \quad (2.61)$$

Элементарным промежутком времени  $\tau$  является такой, в течение которого можно пренебречь изменениями концентрации и температуры внутри элементарного объема. Элементарный промежуток времени бесконечно мал для нестационарных режимов работы реактора и может быть выбран любым для стационарных режимов, например равным 1 ч или 1 мин.

Так как мы рассматриваем РИВ в стационарном режиме, то элементарный промежуток времени может быть выбран любым.

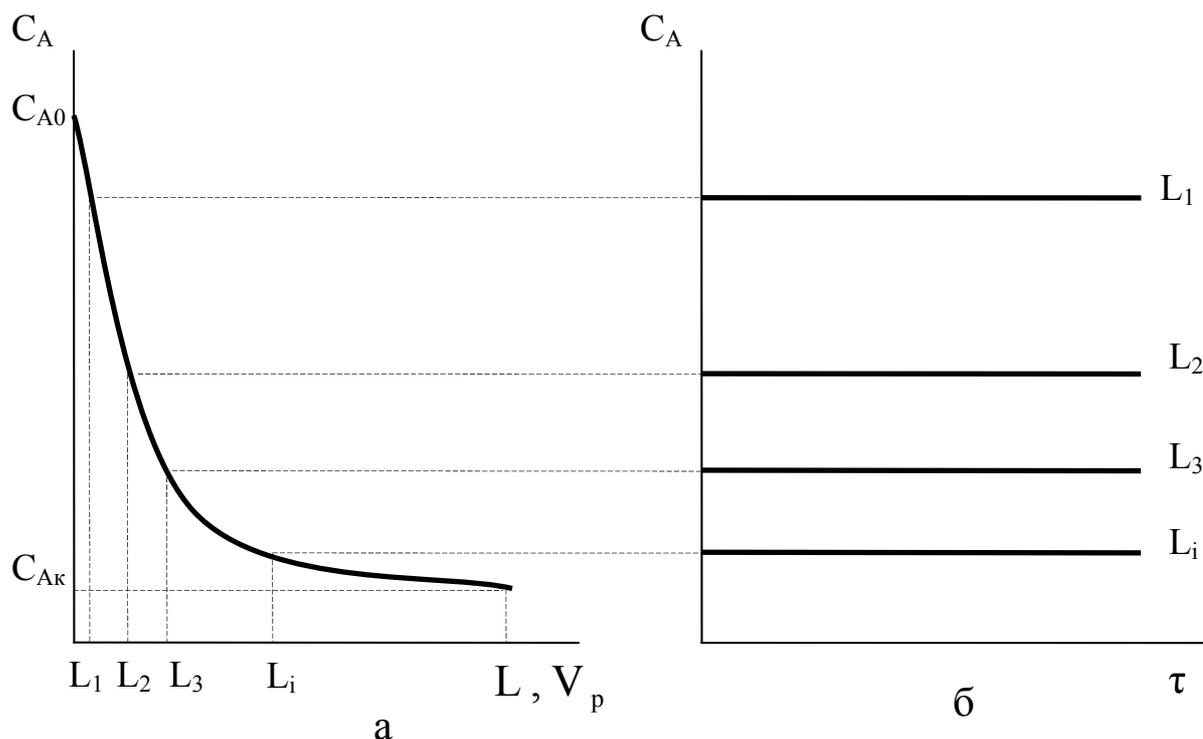


Рис. 2.8. Изменение концентрации реагента А в реакторе идеального вытеснения по длине (объему) реактора (а) и во времени в любой точке реактора (б)

### 2.1.8.2. УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РИВ

Уравнение материального баланса по реагенту А должно учитывать все виды поступления и расходования этого вещества в пределах элементарного объема за элементарный промежуток времени:

$$N_{\text{Авх}} - N_{\text{Авых}} - N_{\text{Ах,р}} = 0, \quad (2.62)$$

где  $N_{\text{Авх}}$  — количество вещества А, внесенное в элементарный объем за элементарный промежуток времени  $\tau$  с потоком участников реакции;

$N_{\text{Авых}}$  — количество вещества А, вынесенное из элементарного объема за элементарный промежуток времени  $\tau$  с потоком участников реакции;

$N_{\text{Ах,р}}$  — количество вещества А, израсходованное на химическую реакцию в элементарном объеме за время  $\tau$ .

Выразим  $N_A$  через параметры процесса.

$$N_{\text{Авх}} = V_0 C_A \tau, \quad (2.63)$$

где  $V_o$  – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор,  $\text{м}^3/\text{ч}$ . При стационарном режиме работы реактора  $V_o=V=V_K$ ;  
 $C_A$  – концентрация реагента А на входе в элементарный объем,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;

$\tau$  – элементарный промежуток времени, ч;

$$N_{A,\text{ВЫХ}} = V_o (C_A + dC_A)\tau, \quad (2.64)$$

где  $(C_A + dC_A)$  – концентрация реагента А на выходе из элементарного объема,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;

$$N_{A,\text{Х.Р}} = W_A dV_p \tau, \quad (2.65)$$

где  $W_A$  – скорость химического процесса,  $\text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ;

$V_p$  – реакционный объем,  $\text{м}^3$ ;

$dV_p$  – элементарный объем РИВ,  $\text{м}^3$ .

Подставляя выражения  $N_A$  в уравнение (2.62), получим

$$V_o C_A \tau - V_o (C_A + dC_A)\tau - W_A dV_p \tau = 0 \quad (2.66)$$

или через мольный расход ( $\text{кмоль}/\text{ч}$ ):

$$V_o C_A - V_o (C_A + dC_A) - W_A dV_p = 0. \quad (2.67)$$

После математических преобразований уравнения (2.67) получим уравнение материального баланса РИВ вида:

$$-V_o dC_A - W_A dV_p = 0. \quad (2.68)$$

Разделив уравнение (2.68) на  $dV_p$ , получим

$$-\frac{V_o}{dV_p} dC_A - W_A = 0. \quad (2.69)$$

$$\text{Так как } \frac{dV_p}{V_o} = d\bar{\tau}, \quad (2.70)$$

уравнения материального баланса РИВ (2.69) можно представить в виде:

$$-\frac{dC_A}{d\bar{\tau}} - W_A = 0, \quad (2.71)$$

где  $\bar{\tau}$  – среднее время пребывания реакционной смеси в проточном реакторе.

Следует отметить, что среднее время пребывания реакционной смеси в проточном реакторе  $\bar{\tau}$ , характеризующее для

реактора вытеснения продолжительность прохождения потоком расстояния от входа в реактор до некоторой точки  $l$  на оси реактора, по физическому смыслу отличается от величины  $\tau$  в уравнении (2.66).  $\bar{\tau}$  условно можно рассматривать как некоторую «внутреннюю» характеристику реактора, непосредственно связанную с его размерами, а  $\tau$  – как «внешнюю» характеристику, никак не зависящую от конструктивных особенностей реактора вытеснения.

Говоря о среднем времени пребывания  $\bar{\tau}$  для реактора идеального вытеснения, необходимо помнить, что, в силу первого допущения о плоском профиле линейных скоростей, действительное время пребывания всех частиц потока в аппарате будет одинаковым и равным  $\bar{\tau}$ . Однако для единообразия в дальнейшем для всех проточных реакторов, и в том числе для реактора идеального вытеснения, будем использовать  $\bar{\tau}$  как удобную характеристику, пропорциональную объему реактора.

Проинтегрировав уравнение (2.71), получим

$$\bar{\tau} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{W_A}. \quad (2.72)$$

Текущую концентрацию реагента А  $C_A$  можно выразить через его степень превращения  $X_A$  и начальную концентрацию  $C_{A0}$ :

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A), \quad (2.73)$$

тогда  $dC_A = -C_{A0}dX_A$ , и уравнение (2.73) примет вид:

$$\bar{\tau} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{W_A}. \quad (2.74)$$

Уравнения (2.72) и (2.74) могут быть использованы для расчета реакционного объема реактора идеального вытеснения  $V_p$ :

$$V_p = V_0 \bar{\tau}. \quad (2.75)$$

Для расчета изотермических реакторов, как правило, достаточно лишь уравнения материального баланса. При расчете неизотермических реакторов необходимо совместно решать систему уравнений материального и теплового балансов.

### 2.1.8.3. УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА РИВ

Уравнение теплового баланса, как и материального, для реактора идеального вытеснения составляется для элементарного объема, равного бесконечно малой величине  $dV_p$ , так как имеет место неравномерное распределение температуры вдоль оси реактора, и элементарного промежутка времени, которое для РИВ со стационарным режимом работы может быть любым ( $\tau$  или  $d\tau$ ).

Для стационарного режима работы РИВ уравнение теплового баланса в общем виде без учета тепловых потерь и при отсутствии фазовых превращений веществ можно представить как:

а) политермический режим:  $Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} \pm Q_{\text{т.о}} = 0$ ; (2.76)

б) адиабатический режим ( $Q_{\text{т.о}} = 0$ ):  $Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} = 0$ ; (2.77)

в) изотермический режим ( $Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}}$ ):  $\pm Q_{\text{х.р}} \pm Q_{\text{т.о}} = 0$ ; (2.78)

или  $Q_{\text{х.р}} = Q_{\text{т.о}}$ . (2.79)

$Q_{\text{вх}}$  – количество теплоты, поступающей с веществами, входящими в элементарный объем за элементарный промежуток времени;

$Q_{\text{вых}}$  – количество теплоты, выходящей из элементарного объема за элементарный промежуток времени с реакционной смесью;

$Q_{\text{х.р}}$  – количество теплоты, которое выделяется (знак «+») или поглощается (знак «-») в результате химической реакции в элементарном объеме за элементарный промежуток времени;

$Q_{\text{т.о}}$  – количество теплоты, отводимое с помощью хладагента (знак «-») или подводимое с помощью теплоносителя (знак «+») в элементарном объеме за элементарный промежуток времени.

Знаки в уравнениях (2.76 – 2.79) зависят от знака теплового эффекта реакции.

Уравнения теплового баланса, выраженные через параметры процесса, для реактора идеального вытеснения со стационарным режимом имеют вид:

**а) политермический режим:**

$$V_0 \rho c_p T \tau - V_0 \rho c_p (T + dT) \tau \pm \Delta H W_A dV_p \tau \pm K_T dF \Delta T \tau = 0, \quad (2.80)$$

где  $V_0$  – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор,  $\text{м}^3/\text{с}$ . При стационарном режиме работы реактора  $V_0 = V = V_K$ ;

$V_p$  – реакционный объем,  $\text{м}^3$ ;

$dV_p$  – элементарный объем РИВ,  $\text{м}^3$ ;

$\rho$  – средняя плотность реакционной смеси,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$c_p$  – средняя удельная теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг·К);  
 $T$  – температура реакционной смеси на входе в элементарный объем;

$(T + dT)$  – температура реакционной смеси на выходе из элементарного объема;

$\Delta H$  – изменение энтальпии химической реакции, кДж/кмоль = Дж/моль;

$W_A$  – скорость химической реакции, кмоль/(м<sup>3</sup>·с);

$\tau$  – элементарный промежуток времени, с;

$K_T$  – коэффициент теплопередачи, Дж/(м<sup>2</sup>·с·К) = Вт/(м<sup>2</sup>·К);

$F$  – поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>;

$\Delta T$  – разность температур между реакционной средой и хладагентом (или наоборот, в случае эндотермической реакции).

Раскрыв скобки, уравнение теплового баланса политермического РИВ (2.80) можно записать в виде:

$$-V_o \rho c_p dT \tau \pm \Delta H W_A dV_p \tau \pm K_T dF \Delta T \tau = 0 \quad (2.81)$$

или, выражая  $Q$  в Дж/с,

$$-V_o \rho c_p dT \pm \Delta H W_A dV_p \pm K_T dF \Delta T = 0; \quad (2.82)$$

**б) адиабатический режим ( $Q_{т.о} = 0$ );**

$$V_o \rho c_p T \tau - V_o \rho c_p (T + dT) \tau \pm \Delta H W_A dV_p \tau = 0, \quad (2.83)$$

$$-V_o \rho c_p dT \tau \pm \Delta H W_A dV_p \tau = 0 \quad (2.84)$$

или, выражая  $Q$  в Дж/с,

$$-V_o \rho c_p dT \pm \Delta H W_A dV_p = 0; \quad (2.85)$$

**в) изотермический режим:**

$$\pm \Delta H W_A dV_p \pm K_T dF \Delta T \tau = 0 \quad (2.86)$$

или, выражая  $Q$  в Дж/с,

$$\pm \Delta H W_A dV_p \pm K_T dF \Delta T = 0. \quad (2.87)$$

Чтобы упростить полученные уравнения тепловых балансов, выразим из уравнения материального баланса РИВ (2.71) скорость химического процесса

$$W_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = C_{A0} \frac{dX_A}{d\tau} \quad (2.88)$$

и полученное выражение подставим в уравнения тепловых балансов (2.82), (2.85) и (2.87). После преобразования этих уравнений получим математическое описание стационарного РИВ работающего:

а) в политермическом режиме

$$\pm \Delta H dX_A = c'_p dT \pm \frac{K_T dF}{C_{A0} V_0} \Delta T ; \quad (2.89)$$

б) изотермическом режиме

$$\pm \Delta H dX_A = \pm \frac{K_T dF}{C_{A0} V_0} \Delta T ; \quad (2.90)$$

в) адиабатическом режиме

$$\pm \Delta H dX_A = c'_p dT , \quad (2.91)$$

где  $c'_p = \frac{\rho c_p}{C_{A0}}$  – мольная теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кмоль·К).

#### 2.1.8.4. МОДЕЛИ РЕАКТОРОВ С НЕИДЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОТОКОВ

В реальном реакторе вытеснения может иметь место осевое и радиальное перемешивание, вызванное молекулярной, турбулентной, тейлоровской диффузиями. В теории реакторов разработаны модели, позволяющие учесть неидеальность потока. Модели эти также основываются на некоторых допущениях и поэтому являются в определенной степени приближенными, однако они значительно точнее описывают реальный процесс, чем идеальные модели. Наиболее распространенными являются две однопараметрические модели: ячеечная и диффузионная.

В ячеечной модели работа реального аппарата условно рассматривается как работа  $N$  последовательно соединенных ячеек идеального смешения. Суммарный объем всех ячеек равен объему реактора. Для создания математической модели нужно определить число ячеек  $N$ , при котором расчетные выходные параметры

соответствуют реальным. Математическая модель ячеечной модели представляет собой систему линейных уравнений, аналогичную КРИС-Н. При  $N \rightarrow 1$  ячеечная модель приближается к модели идеального смешения, а при  $N \rightarrow \infty$  – к модели идеального вытеснения.

Диффузионная модель в отличие от модели идеального смешения учитывает неравномерность распределения параметров процесса по объему аппарата. В противоположность модели идеального вытеснения в диффузионной модели учитывается наличие перемешивания реакционной среды в осевом направлении, вызванное различными видами диффузии.

В реальном реакторе неравномерное распределение концентраций и вызванный им диффузионный перенос имеет место как в продольном (осевом), так и в радиальном направлениях. Однако учет и продольной и радиальной диффузии очень усложнит уравнения диффузионной модели. Поэтому в однопараметрической диффузионной модели принимают, что в радиальном направлении распределение концентраций равномерное, и диффузия происходит только вдоль оси реактора. Уравнение материального баланса такой модели будет иметь вид:

$$-U_1 \frac{dC_A}{dl} + D_1 \frac{d^2 C_A}{dl^2} - W_A = \frac{dC_A}{d\tau}, \quad (2.92)$$

где  $D_1$  – коэффициент продольной диффузии.

Для стационарного режима  $\frac{dC_A}{d\tau} = 0$ , тогда уравнение (2.92)

примет вид:

$$-U_1 \frac{dC_A}{dl} + D_1 \frac{d^2 C_A}{dl^2} - W_A = 0. \quad (2.93)$$

Отклонение движения реакционной массы в реальном реакторе от идеального характеризуется диффузионным критерием Пекле (Боденштейна):

$$Pe = \frac{U_1 l}{D_1}. \quad (2.94)$$

Чем меньше критерий Пекле, тем сильнее отличается обстановка в реальном реакторе от режима идеального вытеснения.

Для РИВ  $Re \rightarrow \infty$ . Экспериментальное определение степени отклонения от идеального гидродинамического режима в реакторе может быть проведено на основе изучения функции распределения времени пребывания.

#### 2.1.8.5. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ И НЕИДЕАЛЬНЫХ ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРОВ

Реальный реактор занимает некоторое промежуточное положение по эффективности работы между реакторами идеального смешения и идеального вытеснения. Причинами, приводящими к отклонениям от идеальной структуры потока, являются наличие в производственном реакторе застойных и циркуляционных зон, внутренних байпасов, молекулярной, турбулентной и тейлоровской диффузий.

Важной характеристикой структуры потока в проточных реакторах является функция распределения времени пребывания. Зная функцию распределения времени пребывания, можно оценить степень отклонения реального реактора от идеальных моделей, определить параметры ячеечной и диффузионной моделей. Различают интегральную функцию распределения  $F(\tau)$  и дифференциальную  $f(\tau)$ .

*Интегральная функция распределения времени пребывания  $F(\tau)$  – это объемная доля потока, выходящего из реактора, которая находилась в реакторе в течение времени меньшего, чем  $\tau$ .*

Свойства этой функции:

- 1) при  $\tau_2 > \tau_1$   $F(\tau_2) \geq F(\tau_1)$ ;
- 2)  $F(0) = 0$ ;
- 3)  $F(\infty) = 1$ .

*Производная  $dF(\tau)/d\tau = f(\tau)$  называется дифференциальной функцией распределения или плотностью распределения случайной величины.*

Дифференциальные функции распределения характеризуются следующими свойствами:

- 1)  $f(\tau) \geq 0$ ;
- 2)  $f(0) = 0$ ;
- 3)  $\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1$ .

Экспериментально функция распределения времени пребывания может быть найдена путем исследования так называемых "кривых отклика". На входе в реактор создается некоторое возмущение. Таким возмущением является введение в основной поток вещества – индикатора, концентрацию которого можно легко определить, например, по изменению электропроводности, радиоактивности, оптической плотности. Индикатором должно быть вещество, которое не изменяется и не поглощается в ходе эксперимента.

Возмущение на входе (входной сигнал) может быть:

1) ступенчатым – до момента времени  $\tau_0$  индикатор не вводили в поток, а с момента  $\tau_0$  его вводят в постоянном количестве;

2) импульсным – мгновенное введение порции индикатора;

3) периодическим, например, иметь синусоидальный характер.

Для получения кривой отклика на входной сигнал (выходного сигнала) измеряют в разные моменты времени концентрацию или количество индикатора в потоке, выходящем из реактора.

Для определения интегральной функции распределения создают входной сигнал ступенчатой формы (рис. 2.9).

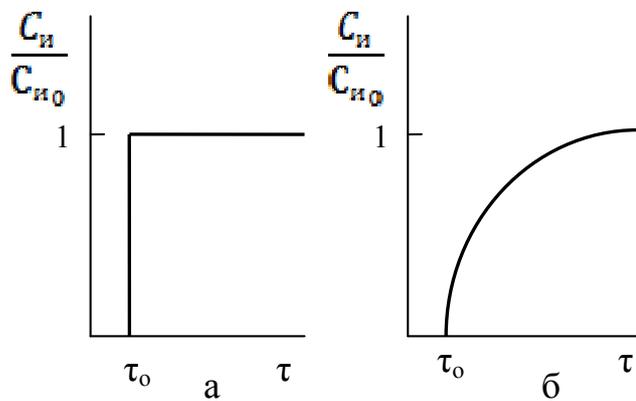


Рис. 2.9. Входной сигнал ступенчатой формы (а) и кривая отклика (б)

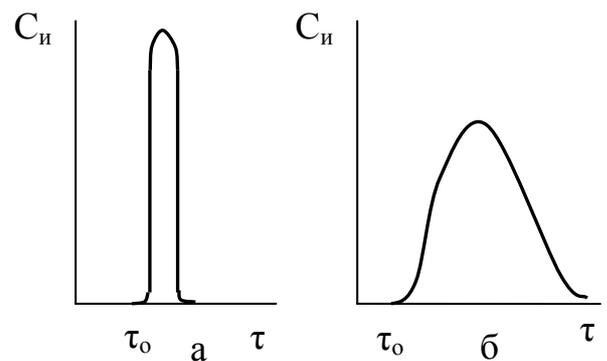


Рис. 2.10. Входной сигнал импульсной формы (а) и кривая отклика (б)

Измеряя концентрацию индикатора  $C_{и}$  на выходе в момент времени  $\tau_i$  и относя ее к первоначальной концентрации  $C_{и0}$ , мы определим, какая доля потока индикатора появляется в выходном

потоке по истечении времени  $\tau_i$ , т.е. какая доля потока находилась в проточном аппарате в течение времени меньшего, чем  $\tau_i$ .

$$\frac{C_{И}(\tau_i)}{C_{И0}} = C(\tau). \quad (2.95)$$

Относительная концентрация  $C(\tau)$  соответствует интегральной функции распределения  $F(\tau)$  и обладает теми же свойствами.

Дифференциальная функция распределения  $f(\tau)$  соответствует кривой отклика на сигнал импульсной формы (рис. 2.10).

$$\frac{C_{И}(\tau_i)V_0}{N_{И0}} = f(\tau) = \frac{dF(\tau)}{d\tau}, \quad (2.96)$$

где  $C_{И}(\tau_i)$  – концентрация индикатора на выходе из аппарата в момент времени  $\tau_i$ ;

$N_{И0}$  – количество индикатора, импульсно введенного в реактор;

$V_0$  – объемный расход потока.

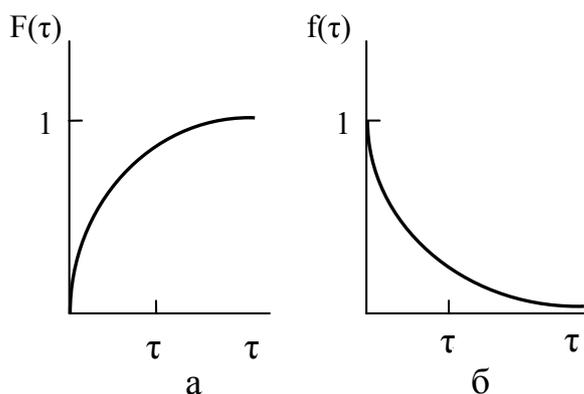


Рис. 2.11. Интегральная (а) и дифференциальная (б) функции распределения времени пребывания в РИС-Н

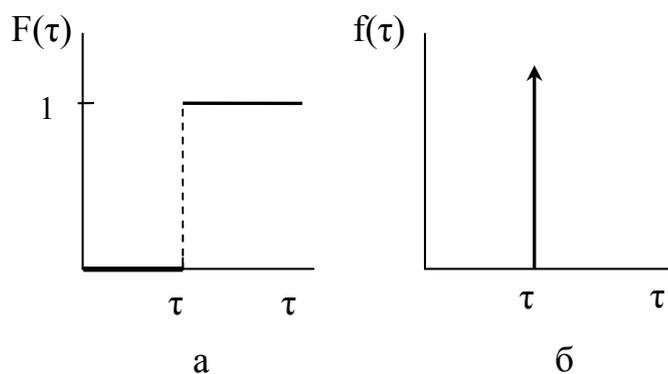


Рис. 2.12. Интегральная (а) и дифференциальная (б) функции распределения времени пребывания в РИВ

Если  $V_0 = \text{const}$ , а  $N_{И0}$  постоянно по своему смыслу при импульсном введении индикатора, то функция  $C_{И}(\tau_i)$  с учетом постоянного коэффициента ( $V_0/N_{И0}$ ) совпадает с функцией  $f(\tau)$ . Это позволяет экспериментально получить дифференциальную функцию распределения, измеряя во времени концентрацию индикатора.

Как и в случае интегральной функции распределения, по изменению концентрации индикатора  $C_{и}(\tau)$  можно судить о времени пребывания в реакторе частиц потока, помеченных этим индикатором.

Интегральные и дифференциальные функции распределения времени пребывания в реакторах с идеальной гидродинамической обстановкой (РИВ, РИС-Н) и в реальных реакторах представлены на рис. 2.11 – 2.13.

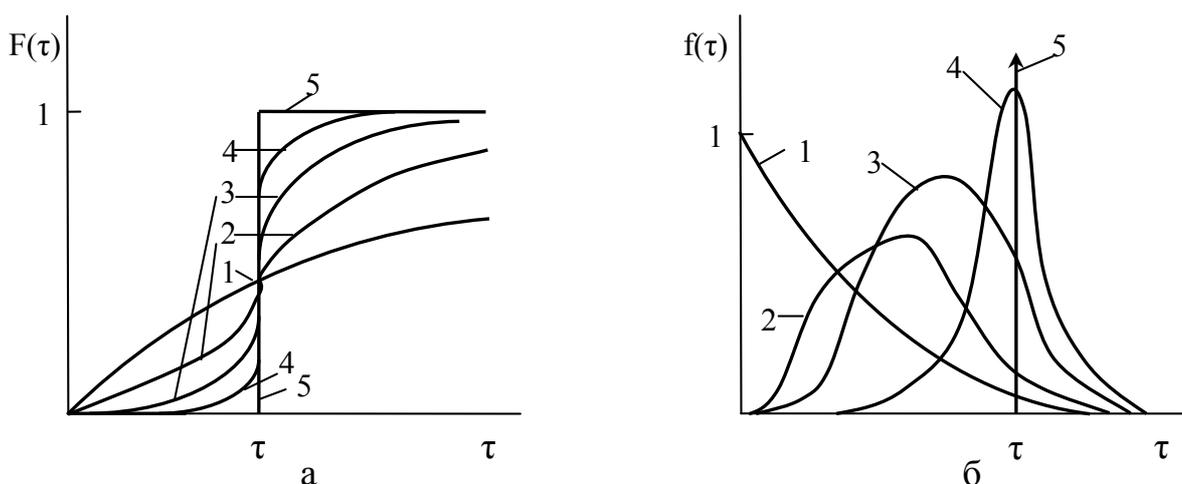


Рис. 2.13. Интегральная (а) и дифференциальная (б) функции распределения времени пребывания для ячеечной модели при различных значениях  $N$  (числа ячеек):

1 –  $N=1$  (РИС-Н); 2 –  $N=5$ ; 3 –  $N=15$ ; 4 –  $N=20$ ; 5 –  $N \rightarrow \infty$  (РИВ)

Интегральные и дифференциальные функции распределения времени пребывания для диффузионной модели при различных значениях критерия Боденштейна имеют вид, аналогичный функциям распределения ячеечной модели.

Если экспериментально найти кривую отклика для реактора с реальным гидродинамическим режимом, то, сопоставив ее с расчетными кривыми, представленными на рис. 2.13, можно определить число ячеек в каскаде, описывающем работу реального реактора или критерий Боденштейна для диффузионной модели.

## 2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Лабораторная работа № 3

## РЕАКТОР СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение реактора смешения периодического действия.

### 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Исследование работы реактора смешения периодического действия осуществляется на основе определения скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты раствором щелочи:



Для удобства запишем эту реакцию в виде:



Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$W_A = kC_A C_B, \quad (2.99)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции,  $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ ;  
 $A$  – щелочь,  $B$  – этилацетат.

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (2.100)$$

где  $k_0 = 6,3 \cdot 10^{12}$ ,  $E = 67,8$  кДж/моль.

### 3. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

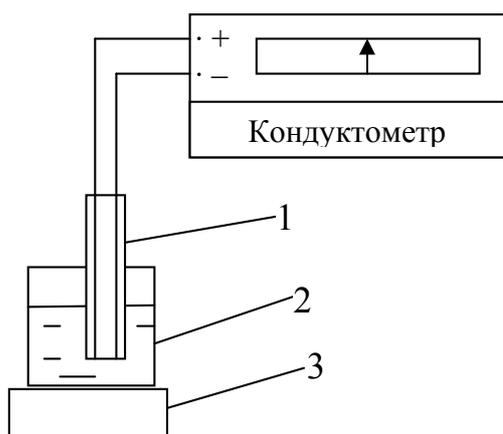


Рис. 2.14. Схема лабораторной установки:

- 1 – датчик электропроводности;
- 2 – реактор смешения;
- 3 – магнитная мешалка

Схема лабораторной установки представлена на рис. 2.14. Водный раствор щелочи смешивается с водным раствором этилового эфира уксусной кислоты в реакторе при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Начальная ( $C_{A0}$ ) и текущие концентрации щелочи в реакторе ( $C_A$ ) определяются

кондуктометрически по электропроводности ( $\chi$ ) раствора. Затем по графику  $C_A - F(\chi)$  находят соответствующие концентрации.

#### 4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Проверить состояние лабораторной установки, включить и прогреть кондуктометр или другой измерительный прибор.

2. Согласно заданию преподавателя отобрать необходимое количество исходных реагентов. Влить в реактор отмеренный объем раствора этилацетата, включить магнитную мешалку, опустить в реактор измерительный датчик. Внести в реактор необходимое количество раствора щелочи и начать фиксировать электропроводность через определенные промежутки времени. По калибровочному графику определить концентрацию щелочи. Все полученные результаты занести в таблицу.

3. Начальная концентрация раствора щелочи определяется в отдельном опыте по разбавлению водой. Значение электропроводности раствора пересчитать на концентрацию щелочи по калибровочному графику щелочь – вода.

Таблица

Время реакции, мин	Электропроводность раствора, $\chi$ , сим	Концентрация NaOH в реакторе, моль/дм <sup>3</sup>
0		
0,5		
1		
1,5		
2		
2,5		
3		
3,5		
4		
4,5 и т.д.		
...		
15		

4. По окончании работы выключить установку и отдельные приборы, закрыть регулировочные вентили, промыть реактор водой.

## 5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

1. Согласно заданию по уравнению (2.12) рассчитать время процесса, проводимого в идеальных условиях, необходимое для достижения заданной степени превращения  $X_A$ .

2. Используя экспериментальные данные таблицы, построить график изменения концентрации щелочи во времени для реального реактора в координатах  $C_A = f(\tau)$ .

3. Сравнить и обсудить время реакции, необходимое для достижения заданной степени превращения в реакторе, работающем в идеальных и реальных условиях.

4. Согласно заданию рассчитать объем реактора или количество реакторов (если объем реактора задан), необходимых для достижения заданной годовой производительности.

### Пример расчета.

В зависимости от режима работы цеха, участка и т.д., рассчитывают количество циклов работы реактора за сутки и за год (*если цех работает в одну или две смены, то за сутки можно выполнить только целое количество циклов; если цех работает непрерывно в три смены, то количество циклов может быть дробным*).

$$n_{\text{цикл/сут}} = \frac{\tau_{\text{ч/см}} \cdot n_{\text{см}}}{\tau_{\text{цикл}}} = \text{Кол-во циклов/сутки} \quad (2.101)$$

$$n_{\text{цикл/год}} = n_{\text{цикл/сут}} \cdot N_{\text{сут/год}}, \quad (2.102)$$

где  $\tau_{\text{ч/см}}$  – количество рабочих часов в смену;

$n_{\text{см}}$  – количество рабочих смен цеха в сутки;

$\tau_{\text{цикл}}$  – время рабочего цикла, рассчитанное по формуле (2.13);

$N_{\text{сут/год}}$  – количество рабочих суток в году.

Внутренний объем реального реактора периодического действия, как правило, не рассчитывается, а выбирается исходя из технологической, эксплуатационной и экономической целесообразности. В рассматриваемом примере он будет задан ( $V_{\text{реак}}$ ).

Зная внутренний объем одного реактора и коэффициент его заполнения, рассчитывают реакционный (заполненный) объем реактора  $V_p$ , м<sup>3</sup>

$$V_p = V_{\text{реак}} K_3, \quad (2.103)$$

где  $K_3$  – коэффициент заполнения реактора (*берется наиболее часто в пределах 0,5÷0,8 в зависимости от свойств реакционной смеси*).

Для простой необратимой реакции типа  $aA + bB = rR + sS$  количество полученного за один цикл продукта R в выбранном (заданном) объеме реактора ( $\Pi_{\text{Ц}}$ ) рассчитывают как

$$\Pi_{\text{Ц}} = V_p C_{A0} X_A \frac{r}{a} M_R \text{ кг пр-та R/цикл}, \quad (2.104)$$

где  $\Pi_{\text{Ц}}$  – производительность реактора за один цикл работы;

$C_{A0}$  – начальная концентрация щелочи в реакторе;

$X_A$  – степень превращения NaOH;

$M_R$  – масса 1 моль (1 кмоль) продукта R (в данной работе  $C_2H_5OH$ ).

Рассчитывают годовую производительность одного реактора  $\Pi_{\text{Р/Г}}$ :

$$\Pi_{\text{Р/Г}} = \Pi_{\text{Ц}} n_{\text{цикл/год}} \text{ (кг пр-та R /год)}, \quad (2.105)$$

Рассчитывают количество реакторов  $N_{\text{реак}}$ , необходимых для обеспечения требуемой производительности цеха:

$$N_{\text{реак}} = \Pi_{\text{Г}} / \Pi_{\text{Р/Г}}, \quad (2.106)$$

где  $\Pi_{\text{Г}}$  – годовая производительность цеха.

*(Последовательность расчета может быть другой в зависимости от задания).*

## **Лабораторная работа № 4** **КАСКАД РЕАКТОРОВ СМЕШЕНИЯ** **НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ**

### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение работы реального каскада реакторов смешения и сравнение эффективности его работы с КРИС-Н.

### 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Исследование процесса работы проточного реактора смешения и каскада реакторов идеального смешения осуществляется на основе определения скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты раствором щелочи:



Для удобства запишем эту реакцию в виде:



Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$W_A = kC_A C_B, \quad (2.109)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции,  $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ ;  
 $A$  – NaOH;  $B$  –  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (2.110)$$

где  $k_0 = 6,3 \cdot 10^{12}$ ;  $E = 67,8$  кДж/моль,

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A), \quad (2.111)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X_A, \quad (2.112)$$

$$C_{A0} = \frac{C_{Aн} V_A}{V_A + V_B} \quad \text{и} \quad C_{B0} = \frac{C_{Bн} V_B}{V_A + V_B}, \quad (2.113)$$

где  $C_{Aн}$  – концентрация щелочи до момента смешения растворов, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_{Bн}$  – концентрация этилацетата до момента смешения растворов, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_A$  – объемный расход потока раствора щелочи, мл/мин;

$V_B$  – объемный расход потока раствора этилацетата, мл/мин.

Начальную и текущие концентрации вещества  $A$  в реакторах определяют кондуктометрически по электропроводности ( $\chi$ ) растворов, на основании которой по графику  $C_A = F(\chi)$  находят соответствующие концентрации.

### 3. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Схема лабораторной установки представлена на рис. 2.15. Исходные реагенты подаются в реактор  $P_1$  из емкостей  $E_A$  (раствор щелочи) и  $E_B$  (раствор этилацетата).

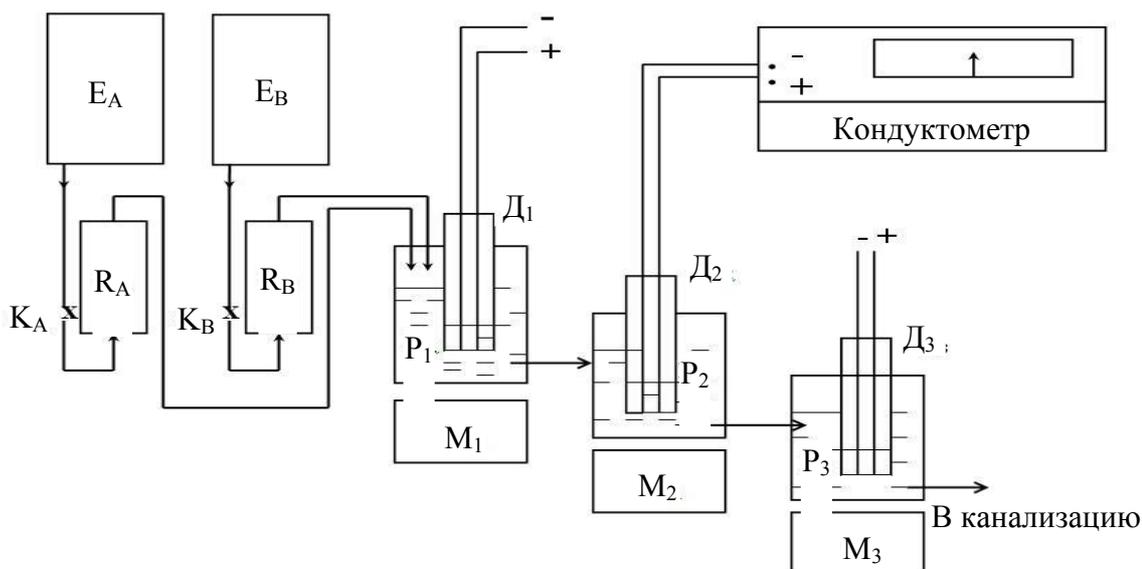


Рис. 2.15. Схема лабораторной установки:

$R_A$ ,  $R_B$  – ротаметры;  $K_A$ ,  $K_B$  – вентили регулировки расхода;  $E_A$  – емкость для раствора щелочи;  $E_B$  – емкость для раствора этилацетата;  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$  – реакторы смешения;  $D_1$ ,  $D_2$  и  $D_3$  – датчики электропроводности;  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  – магнитные мешалки

Необходимый расход каждого раствора (соотношение потоков) устанавливается по показаниям ротаметров  $R_A$  и  $R_B$  при помощи регулировочных вентилей  $K_A$  и  $K_B$  (калибровочные графики расхода находятся на щите установки).

Измерение концентрации щелочи осуществляется кондуктометрически по изменению сопротивления раствора в реакторах  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$  при помощи датчиков электропроводности  $D_1$ – $D_3$ . Для перемешивания растворов используются магнитные мешалки  $M_1$  –  $M_3$ .

#### 4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Проверить состояние лабораторной установки.
2. Согласно заданию преподавателя (общего объемного расхода жидкой фазы и соотношения объемов растворов щелочь/этилацетат) рассчитать расходы каждого из реагентов и определить по графику соответствующие им показания ротаметров.
3. Регулировочными вентилями расхода  $K_A$  и  $K_B$  установить требуемый расход реагентов и тщательно поддерживать его в течение всего эксперимента.

4. Включить магнитные мешалки по мере заполнения реакторов раствором, установить необходимый режим перемешивания.

5. Периодически измерять электропроводность растворов в реакторах до достижения постоянных значений, которые пересчитываются по калибровочному графику на концентрацию щелочи и заносятся в табл. 1.

Таблица 1

Номер реактора	Объемный расход веществ, мл/мин		Концентрация щелочи в реакторах $C_A$ , моль/л	$X_A$
	щелочи	этилацетата		
1			$C_{A0} =$	
2			$C_{A1} =$	
3			$C_{A2} =$	
			$C_{A3} =$	

6. В отдельном реакторе (стакане) приготовить смесь раствора щелочи и воды в соотношении, соответствующем смеси щелочь/этилацетат. Замерить электропроводность полученного раствора и по калибровочному графику определить начальную концентрацию щелочи  $C_{A0}$ . Полученные результаты занести в табл. 1.

7. По окончании работы закрыть регулировочные вентили, выключить магнитные мешалки и промыть реактор водой.

## 5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

1. Построить зависимость  $W_A = kC_A C_B$  в координатах  $W_A - C_A$  при рабочей температуре в диапазоне значений степени превращения 0 – 1, используя результаты расчета, занесенные в табл. 2.

Значения  $k$  рассчитываются по формуле (2.110) при рабочей температуре процесса.

2. Экспериментальные данные нанести на ось абсцисс, восстановить перпендикуляры из точек, соответствующих концентрациям щелочи в реакторах, до пересечения с кривой  $W_A - C_A$ . Соединить точки, необходимые для графического расчета числа реакторов.

Таблица 2

$X_A$	0	0,1	0,2	и т.д.							1
$C_A = C_{A0}(1-X_A)$											
$C_B = C_{B0} - C_{A0}X_A$											
$W_A = kC_A C_B$											

3. Если требуется по заданию, продолжить графический расчет количества реальных реакторов, необходимых для достижения заданной степени превращения щелочи, проанализировав экспериментальные результаты.

4. Рассчитать среднее время пребывания частиц в реакторах каскада лабораторной установки:

$$\bar{\tau}_i = V_{p(\text{эксп})} / V_{o(\text{эксп})}, \quad (2.114)$$

где  $V_{p(\text{эксп})}$  – реакционный объем реактора в лабораторной установке (300 мл);

$V_{o(\text{эксп})}$  – суммарный объемный расход реакционной смеси в лабораторной работе ( $V_{o,\text{эксп}} = V_A + V_B$ ), мл/мин.

5. Аналитическим методом рассчитать степень превращения щелочи на выходе из первого реактора КРИС-Н, ее концентрацию, нанести этот результат на график  $W_A - C_A$  и определить в соответствии с заданием либо количество идеальных реакторов, необходимых для достижения  $X_{A(\text{об})}$ , либо степень превращения щелочи, достигаемую на выходе из третьего реактора идеального каскада.

6. Обсудить полученные результаты.

## **Лабораторная работа № 5** **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ** **РЕАКТОРА ВЫТЕСНЕНИЯ**

### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение реактора вытеснения, работающего в стационарном режиме, и сравнение эффективности его работы с РИВ.

### 2. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Лабораторная установка состоит из реактора вытеснения 7, представляющего собой стеклянную трубку длиной ~10 м и

внутренним диаметром 6 мм (рис. 2.16). По мере прохождения реагентов через реактор концентрация щелочи и этилацетата уменьшается.

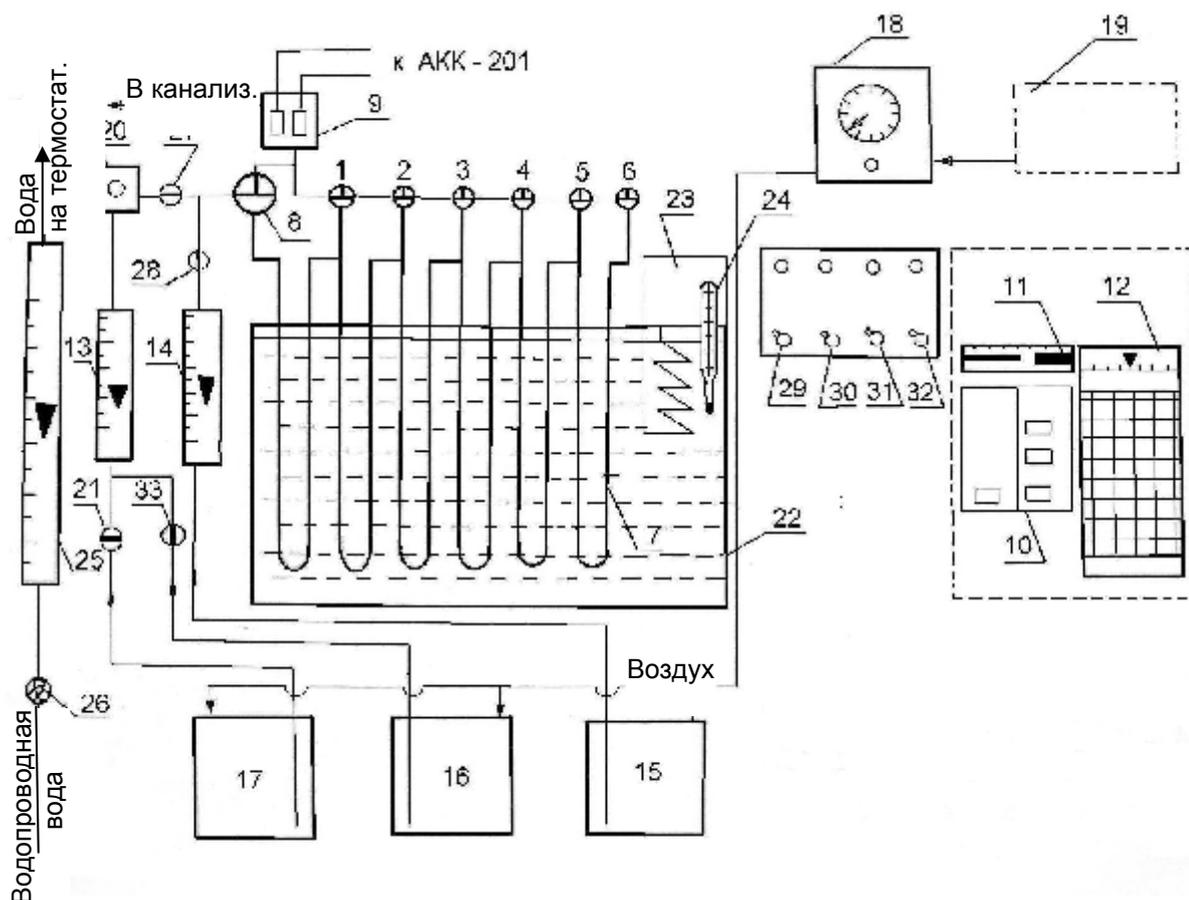


Рис. 2.16. Схема лабораторной установки исследования реактора вытеснения:

1 ÷ 6 – трехходовые краны; 7 – реактор вытеснения; 8, 21, 27, 28, 33 – краны; 9 – измерительная ячейка, снабженная электродами; 10 – преобразователь измерительный; 11 – микроамперметр; 12 – потенциометр КСП-2; 13 – ротаметр для этилацетата или воды; 14 – ротаметр для щелочи; 15 – емкость для гидроксида натрия; 16 – емкость для дистиллированной воды; 17 – емкость для раствора этилацетата; 18 – редуктор для поддержания постоянного давления в емкостях; 19 – компрессор; 20 – устройство для введения шприцем определенного количества щелочи; 22 – термостат; 23 – блок термостатирования; 24 – контактный термометр; 25 – ротаметр; 26 – кран; 29, 30, 31, 32 – тумблеры

Для измерения концентрации гидроксида натрия по длине реактора он снабжен гребенкой с трехходовыми кранами 1÷6. Для измерения концентрации щелочи на входе в реактор краном 8 реакцию смесь направляют, минуя реактор, в измерительную ячейку 9, снабженную электродами. Концентрация щелочи определяется по электропроводности раствора из калибровочного графика. Электропроводность раствора в ячейке 9 измеряется кондуктометром АКК-201, состоящим из преобразователя измерительного 10, микроамперметра 11 и потенциометра КСП-2 12.

Исходные реагенты подаются в реактор через ротаметры 13 - для этилацетата или воды и 14 – для щелочи, с помощью которых устанавливается заданный расход веществ из емкостей 15, 16 и 17.

Из емкости 15 поступает раствор гидроксида натрия концентрацией 0,2 моль/л, из емкости 16 - дистиллированная вода, из емкости 17 – раствор этилацетата концентрацией 0,2 моль/л. Подача реагентов в реактор осуществляется созданием давления в емкостях 15, 16, 17 сжатым воздухом, поступающим от компрессора 19. Давление в емкостях (не более 0,4 ат.) поддерживается на постоянном уровне с помощью редуктора 18.

Реактор вытеснения помещен в термостат 22 с блоком термостатирования 23. Заданная температура в термостате устанавливается контактным термометром 24. Для охлаждения термостата в блок термостатирования подается водопроводная вода через ротаметр 25 и кран 26.

С целью изучения функций распределения времени пребывания установка снабжена устройством 20 для введения шприцем определенного количества щелочи при создании импульсного возмущения.

### 3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

#### 1. Подготовка установки к работе:

а) включить концентратомер кондуктометрический АКК-21.

Для этого:

- преобразователь измерительный 10 поставить на контроль, нажав кнопку "контроль";

- включить тумблер 31;

б) создать давление в емкостях 15, 16, 17 в пределах 0,2 ÷ 0,4 ат. Для этого:

- закрыть вентиль на редукторе 18;
- закрыть вентиль на ротаметрах 13, 14 и краны 27, 28, 21, 33;
- включить тумблером 30 компрессор 19;
- в) включить термостатирование реактора. Для этого:
  - контактным термометром 24 установить заданную преподавателем температуру (не более 40° С);
  - краном 26 подать воду через ротаметр 25 с расходом 30 делений в блок термостатирования 23;
  - тумблером 29 включить блок термостатирования.

*Если по заданию преподавателя работа выполняется при комнатной температуре, то пункт (в) опускается.*

2. Порядок проведения работы при определении параметров процесса в реакторе вытеснения:

а) направить реакцию смесь в измерительную ячейку 9, минуя реактор. Для этого:

- кран 8 поставить в положение ;
- кран 1 поставить в положение ;

б) через ротаметр 13 подать дистиллированную воду, для этого:

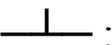
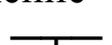
- открыть краны 27 и 33;
- вентилем ротаметра 13 установить расход воды, соответствующий расходу раствора этилацетата;

в) через ротаметр 14 подать раствор щелочи, для этого:

- открыть кран 28;
- вентилем ротаметра 14 установить заданный расход щелочи;

г) переключить преобразователь – измерительный 10 с "контроля" на диапазон измерений  $10^{-2}$  и через определенный промежуток времени зафиксировать с помощью микроамперметра 11 начальную концентрацию щелочи;

д) направить реакцию смесь в измерительную ячейку 9 через реактор 7. Для этого:

- кран 1 поставить в положение ;
- краны 2 - 6 поставить в положение ;
- кран 8 поставить в положение .

При таком положении кранов реагенты будут проходить в измерительную ячейку через кран 1.

е) через ротаметр 13 подать раствор этилацетата. Для этого:

- закрыть кран 33;
- открыть кран 21;

- проверить показания ротаметров 13 и 14, если они изменились, то установить заново заданные расходы этилацетата и щелочи;

ж) через определенный промежуток времени зафиксировать с помощью микроамперметра 11 концентрацию щелочи на выходе из реактора вытеснения N1 (номер крана соответствует номеру реактора);

з) зафиксировать концентрацию щелочи на выходе из реактора N2. Для этого:

- кран 2 поставить в положение ;

- кран 1 поставить в положение . Чтобы не нарушить режим движения реагентов в реакторе, изменение положения кранов должно проводиться именно в такой последовательности, а не наоборот;

- проверить показания ротаметров 13 и 14;

к) в зависимости от задания по аналогии с пунктом (з) измеряют концентрацию щелочи на выходе из реакторов 3, 4, 5, 6.

3. Отключение установки после проведения работы:

а) промыть реактор дистиллированной водой, для этого:

- закрыть вентиль ротаметра 14;

- закрыть кран 21 и открыть кран 33;

- кран 8 должен стоять в положении , кран, соответствующий промываемому реактору, в положении , а остальные краны реактора в положении ;

- через ротаметр 13 установить максимальный расход воды и промыть реактор до установления на шкале микроамперметра 11 нуля;

б) отключить тумблеры 29, 30, 31;

в) закрыть вентиль на ротаметре 13 и краны 26, 27, 28, 33.

#### 4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для исследования работы реактора вытеснения в нем проводится реакция омыления этилацетата щелочью:



Для удобства запишем эту реакцию в виде:



Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$W_A = kC_A C_B, \quad (2.117)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции,  $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ ;  
 $A$  – NaOH;  $B$  –  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (2.118)$$

где  $k_0 = 6,3 \cdot 10^{12}$ ;  $E = 67,8$  кДж/моль.

Степень превращения гидроксида натрия рассчитывается по уравнению:

$$X_A = \frac{\Delta C_A}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}, \quad (2.119)$$

где  $\Delta C_A$  – количество прореагировавшей щелочи, моль/л;  
 $C_{A0}$  – начальная концентрация щелочи, моль/л, замеряется на входе в реактор с помощью кондуктометра;  
 $C_A$  – концентрация щелочи в конкретной точке реактора вытеснения, моль/л.

Степень превращения этилацетата определяется по уравнению:

$$X_B = \frac{\Delta C_B}{C_{B0}}, \quad (2.120)$$

где  $\Delta C_B$  – количество прореагировавшего этилацетата, моль/л;

$$\Delta C_B = \Delta C_A;$$

$C_{B0}$  – начальная концентрация этилацетата, моль/л.

$$C_{B0} = \frac{C_{Bн} V_B}{V_0}, \quad (2.121)$$

где  $C_{Bн}$  – концентрация этилацетата в исходном растворе;  $V_B$  – объемный расход этилацетата;  $V_0 = V_A + V_B$  – объемный расход реакционной смеси.

Степень превращения гидроксида натрия в реакторе идеального вытеснения (РИВ) рассчитывается по уравнениям (2.122) или (2.123):

$$X_{A_{РИВ}} = \frac{kC_{A0} \bar{\tau}}{1 + kC_{A0} \bar{\tau}}, \text{ если } C_{A0} = C_{B0}; \quad (2.122)$$

$$X_{A_{\text{РИВ}}} = \frac{C_{B_0} e^n - C_{B_0}}{C_{B_0} e^n - C_{A_0}}, \text{ если } C_{A_0} \neq C_{B_0}; \quad (2.123)$$

$$\text{где } n = k\bar{\tau}(C_{B_0} - C_{A_0}); \quad (2.124)$$

$k$  – константа скорости реакции;

$\bar{\tau}$  – время пребывания реагентов в РИВ.

Выражения (2.122) и (2.123) получены из уравнения (2.74) путем его интегрирования и решения относительно  $X_A$ .

Время пребывания реагентов в РИВ определяется по уравнению:

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{V_o}. \quad (2.125)$$

Объем реактора вытеснения  $V_p$  рассчитывается по уравнению:

$$V_p = 0,785d^2l, \quad (2.126)$$

где  $d$  – внутренний диаметр реактора, равный 6 мм;  $l$  – длина реактора.

Эффективность работы исследуемого реактора вытеснения можно оценить по уравнению:

$$\Theta = \frac{X_A}{X_{A_{\text{РИВ}}}}. \quad (2.127)$$

Полученные экспериментальные и теоретические результаты представить графически в виде зависимости степени превращения реагента А от длины реактора. Провести обсуждение результатов.

### **Лабораторная работа № 6**

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕАКТОРА ВЫТЕСНЕНИЯ**

### **1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

1. Определение степени отклонения реального реактора от идеальной модели вытеснения.

2. Исследование влияния условий проведения процесса на величину степени отклонения гидродинамического режима в реакторе от идеального вытеснения.

## 2. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Для исследования функции распределения времени пребывания используется установка, описанная в лабораторной работе "Экспериментальное исследование работы реактора вытеснения". Поэтому с целью ознакомления с устройством и принципом работы установки необходимо изучить раздел 2 лабораторной работы № 5.

## 3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготовка установки к работе:

а) включить концентратомер кондуктометрический АКК-21.

Для этого:

- преобразователь измерительный 10 поставить на контроль, нажав кнопку "контроль";

- включить тумблер 31;

б) создать давление в емкостях 15, 16, 17 в пределах  $0,2 \div 0,3$  ат. Для этого:

- закрыть вентиль на редукторе 18;

- закрыть вентиль на ротаметрах 13, 14 и краны 21, 33, 27, 28;

- включить тумблером 30 компрессор 19;

в) включить термостатирование реактора, для этого:

- контактным термометром 24 установить заданную преподавателем температуру (не более  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ );

- краном 26 подать воду через ротаметр 25 с расходом 30 делений в блок термостатирования 23;

- тумблером 29 включить блок термостатирования.

*Если по заданию преподавателя работа выполняется при комнатной температуре, то пункт (в) опускается.*

2. Порядок выполнения работы при создании импульсного возмущения на входе в реактор:

а) открыть краны 33 и 27;

б) кран 8 поставить в положение ;

в) кран, соответствующий точке отбора реакционной смеси на анализ в измерительную ячейку, поставить в положение , а все остальные краны гребенки реактора поставить в положение ;

г) установить вентилем ротаметра 13 заданный расход дистиллированной воды и поддерживать его постоянным;

д) переключить преобразователь измерительный 10 с "контроля" на диапазон измерений  $10^{-2}$ ;

е) выждать время до установления нуля на шкале микроамперметра 11;

ж) включить тумблером 32 потенциометр КСП-2, предварительно проверив наличие диаграмной ленты и опустив перо самописца;

з) в устройство 20, проколов шприцем резиновую мембрану, быстро ввести определенное количество щелочи;

к) зафиксировать с помощью микроамперметра 11 или потенциометра КСП-2 12 изменение концентрации щелочи на выходе из реактора во времени через определенный интервал, начиная с момента ввода щелочи.

3. Порядок выполнения работы при создании ступенчатого возмущения на входе в реактор:

а) открыть краны 33, 27, 28;

б) кран 8 поставить в положение  ;

в) кран, соответствующий точке отбора реакционной смеси на анализ в измерительную ячейку, поставить в положение , а все остальные краны гребенки реактора поставить в положение  ;

г) установить вентилями ротаметров 13 и 14 заданные расходы воды и щелочи;

д) закрыть кран 28;

е) переключить преобразователь измерительный 10 с "контроля" на диапазон измерений  $10^{-2}$ ;

ж) выждать время до установления нуля по шкале микроамперметра 11;

з) включить тумблером 32 потенциометр КСП-2, предварительно проверив наличие диаграмной ленты и опустив перо самописца;

к) открыть кран 28;

л) зафиксировать с помощью микроамперметра 11 или потенциометра КСП-2 12 изменение концентрации щелочи во времени с момента открытия крана 28 до постоянного значения концентрации гидроксида натрия.

4. Отключение установки после проведения работы:

а) отключить тумблеры 29, 30 и 32;

б) промыть реактор дистиллированной водой до установления на шкале микроамперметра 11 нуля. Для этого:

- закрыть вентиль ротаметра 14;

- через ротаметр 13 установить максимальный расход воды;

- в) отключить тумблер 31;  
 г) закрыть вентиль ротаметра 13 и краны 26, 27, 28, 33.

#### 4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Исследование реактора вытеснения проводится на примере реакции омыления этилацетата щелочью:



Для удобства запишем эту реакцию в виде:



Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$W_A = kC_A C_B , \quad (2.130)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции,  $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ ;  
 $A$  – NaOH;  $B$  –  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

$$k = k_0 \exp(-E/RT) , \quad (2.131)$$

где  $k_0 = 6,3 \cdot 10^{12}$ ;  $E = 67,8$  кДж/моль.

Расчет и сравнение параметров реального и идеального реакторов вытеснения проводятся исходя из функции распределения времени пребывания индикатора в реакторе при создании импульсного возмущения. В качестве индикатора берется раствор щелочи, который вводится в поток дистиллированной воды. На выходе из реактора в определенные моменты времени  $\tau$  через одинаковый интервал  $\Delta\tau$  замеряется концентрация щелочи  $C_{\text{И}}(\tau)$ .

Формула для нахождения средней концентрации ( $C_{\text{Аср}}$ ) с использованием функции распределения  $f(\tau)$  имеет вид:

$$C_{\text{Аср}} = \int_0^{\infty} C_A f(\tau) d\tau = \sum_{i=1}^N C_{A_0} (1 - X_{A_i}) f(\tau_i) \Delta\tau , \quad (2.132)$$

откуда

$$\frac{C_{\text{Аср}}}{C_{A_0}} = \sum_{i=1}^N (1 - X_{A_i}) f(\tau_i) \Delta\tau , \quad (2.133)$$

где

$$f(\tau_i) = \frac{C_{\text{И}}(\tau_i)}{\sum C_{\text{И}}(\tau_i) \Delta\tau} . \quad (2.134)$$

Чтобы определить среднюю концентрацию  $C_{\text{Аср}}$  или отношение  $C_{\text{Аср}}/C_{\text{А0}}$ , необходимо рассчитать для каждого текущего значения  $\tau$  соответствующую степень превращения  $X_A$  по уравнению (2.135) или (2.136):

если  $C_{\text{А0}} = C_{\text{В0}}$ , то

$$X_{\text{Аi}} = \frac{k C_{\text{А0}} \tau_i}{1 + k C_{\text{А0}} \tau_i}, \quad (2.135)$$

если  $C_{\text{А0}} \neq C_{\text{В0}}$ , то:

$$X_{\text{Аi}} = \frac{C_{\text{В0}} e^{n_i} - C_{\text{В0}}}{C_{\text{В0}} e^{n_i} - C_{\text{А0}}}, \quad (2.136)$$

$$\text{где } n = k\tau_i(C_{\text{В0}} - C_{\text{А0}}); \quad (2.137)$$

$$C_{\text{А0}} = \frac{C_{\text{АН}} V_{\text{А}}}{V_{\text{А}} + V_{\text{В}}} \text{ и } C_{\text{В0}} = \frac{C_{\text{ВН}} V_{\text{В}}}{V_{\text{А}} + V_{\text{В}}}, \quad (2.138)$$

где  $C_{\text{АН}}$ ,  $C_{\text{ВН}}$  – исходные концентрации реагентов;  $V_0 = V_{\text{А}} + V_{\text{В}}$ .

Степень превращения реагента А в реальном реакторе определяется по уравнению:

$$X_{\text{Ар}} = 1 - \frac{C_{\text{Аср}}}{C_{\text{А0}}}. \quad (2.139)$$

Среднее время пребывания реагентов в реакторе находится из соотношения:

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{\sum C_{\text{И}}(\tau_i) \tau_i}{\sum C_{\text{И}}(\tau_i)}, \quad (2.140)$$

где  $\tau_{\text{ср}}$  – время пребывания реагента А в реальном реакторе.

Объем реального реактора рассчитывается по уравнению:

$$V_{\text{р}} = V_0 \tau_{\text{ср}}. \quad (2.141)$$

Степень превращения реагента А в реакторе идеального вытеснения ( $X_{\text{АМ}}$ ) рассчитывается по формуле (2.135) или (2.136) при  $\tau_i = \tau_{\text{ср}}$ .

Время пребывания реагента А в РИВ определяется по уравнению:

если  $C_{\text{А0}} = C_{\text{В0}}$ , то

$$\tau_M = \frac{X_{A_p}}{kC_{A_0}(1 - X_{A_p})}, \quad (2.142)$$

если  $C_{A_0} \neq C_{B_0}$ , то

$$\tau_M = \frac{1}{k(C_{B_0} - C_{A_0})} \ln \frac{(C_{B_0} - C_{A_0}X_{A_p})}{(C_{B_0} - C_{B_0}X_{A_p})}. \quad (2.143)$$

Объем РИВ:

$$V_{РИВ} = V_0 \tau_M. \quad (2.144)$$

Коэффициент эффективности работы реального реактора определяется из соотношения:

$$\Theta = \frac{\tau_M}{\tau_{cp}} = \frac{V_{РИВ}}{V_P}. \quad (2.145)$$

Примеры расчета дифференциальной функции распределения и степени превращения реагента А в реакторе при импульсном вводе индикатора приведены в литературе [1, с. 122 – 125].

Для нахождения степени превращения, времени пребывания реагентов в реальном и идеальном реакторах вытеснения, определения их объемов и эффективности реального реактора составлена программа с применением ЭВМ. Чтобы воспользоваться этой программой, необходимо обратиться к преподавателю.

## 5. ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ РАСЧЕТА РЕАКТОРА НА ЭВМ

Данная программа предназначена для расчета и сравнения параметров реального и идеального реакторов вытеснения, исходя из функции распределения времени пребывания индикатора в реакторе, которая определяется экспериментально при нанесении импульсного возмущения.

В программу заложена реакция типа:



Исходные данные для расчета по программе:

$V_A$  – объемный расход реагента А, л/мин;

$V_B$  – объемный расход реагента В, л/мин;

$C_{Aн}$  – исходная концентрация реагента А, моль/л;

$C_{Bн}$  – исходная концентрация реагента В, моль/л;

$k$  – константа скорости реакции, л/(моль·мин);

$\tau$  – время определения концентраций индикатора, мин;

$\Delta\tau$  – интервал времени между определениями концентраций индикатора.

Условные обозначения.

Название параметра	Обозначение	Присвоенное обозначение
Объемный расход реагента А	$V_A$	VA
Объемный расход реагента В	$V_B$	VB
Исходная концентрация реагента А	$C_{AH}$	CAN
Исходная концентрация реагента В	$C_{BH}$	CBN
Начальная концентрация реагента А	$C_{Ao}$	CAO
Начальная концентрация реагента В	$C_{Bo}$	CBO
Общий объемный расход реагентов	$V_o$	VO
Константа скорости реакции	$k$	AKC
Интервал времени определения концентрации индикатора	$\Delta\tau$	H
Время определения концентрации индикатора	$\tau$	TAU
Концентрация индикатора на выходе из реактора	$C_{И}$	CI
Число точек определения концентрации индикатора	$N$	N
Некоторая точка, соответствующая определенному времени и концентрации индикатора	$i$	I
Функция распределения времени пребывания	$f(\tau)$	E
Время пребывания реагентов в реальном реакторе	$\tau_{cp}$	TAUC
Время пребывания реагентов в РИВ	$\tau_M$	TAUM
Степень превращения реагента А в реальном реакторе	$X_{Ap}$	XAR
Степень превращения реагента А в РИВ	$X_{AM}$	XAM
Объем реального реактора	$V_P$	VR
Объем РИВ	$V_{РИВ}$	VM
Коэффициент эффективности работы реального реактора	$\mathcal{E}$	KPD

$N$  – число экспериментальных точек, в которых определяется концентрация индикатора в определенный момент времени ( $N$  не более 30);

$C_{и}$  – концентрация индикатора на выходе из реактора в определенный момент времени в условных единицах.

Имя файла с программой **reak.exe**. Исходные данные вводятся в компьютер построчно через пробел. После набора данных, требуемых на экране ЭВМ, нажать клавишу "Enter" и продолжить ввод следующих необходимых данных. После ввода всех данных нажать клавишу "Enter". На экране дисплея появится меню каталога. Для просмотра результатов расчета надо снова вызвать файл **reak.exe** и списать с экрана в лабораторный журнал параметры идеального и реального реакторов вытеснения. При этом время пребывания реагентов в реакторе будет выражено в минутах, а объем реакторов в литрах.

Команда отмены работы с программой "Ctrl+C".

### Лабораторная работа № 7

## **СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОСТОЙ НЕОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

При помощи программы на ЭВМ изучить химический процесс в реакторе при протекании простой необратимой реакции; сопоставить показатели процессов при осуществлении в режимах идеального вытеснения (РИВ), идеального смешения (РИС) и в каскаде реакторов смешения (КРИС-Н); установить влияние условий и параметров процесса на его показатели.

### 2. ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГРАММЫ

Программа рассчитывает:

- степень превращения в реакторе при заданном условном времени реакции;
- время, необходимое для достижения заданной степени превращения.

**Ограничения:**

- расчет времени, необходимого для достижения заданной степени превращения в неизотермическом РИС-Н невозможен;
- расчет времени, необходимого для достижения заданной степени превращения в политермическом РИВ невозможен.

### 3. ПОДГОТОВКА К РАСЧЕТУ

Для применения в расчетной программе исследуемую химическую реакцию с кинетическим уравнением

$$W_A = kC_A^i C_B^j \quad (2.146)$$

необходимо привести к виду:



#### ***Приведение кинетического уравнения протекающей реакции к расчетному виду***

Исходное кинетическое уравнение:  $W_A = k \cdot C_A^i \cdot C_B^j$ , где  $k$  – константа скорости химической реакции;  $C_A$  и  $C_B$  – текущие концентрации реагентов;  $i$  и  $j$  – порядок реакции по компонентам  $A$  и  $B$  соответственно (*в случае отсутствия в уравнении химической реакции и/или в кинетическом уравнении компонента  $B$  принять  $j = 0$* ).

Кинетическая модель процесса представлена в программе уравнением приведенной скорости реакции ( $r$ ):

$$r = K \frac{(1 - X)^{n_1} (1 - aX)^{n_2}}{(1 + bX)^{n_3}}, \quad (2.148)$$

где  $K$  – приведенная константа скорости реакции, зависящая от вида кинетического уравнения;  $a$ ,  $b$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – коэффициенты уравнения приведенной скорости реакции.

В общем случае приведенная скорость реакции будет рассчитываться по формулам:

$$r = \frac{W_A}{C_{A_0}}, \quad (2.149)$$

$$r = \frac{kC_A^i C_B^j}{C_{A_0}}. \quad (2.150)$$

Для необратимой реакции, идущей в газовой фазе с изменением объема, текущая концентрация вещества  $A$  рассчитывается по формуле:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}, \quad (2.151)$$

где  $N_A$  – текущее количество моль вещества А в реакторе при степени превращения, равной  $X_A$ ;

$N_{A0}$  – начальное количество моль вещества А в реакторе;

$V$  – объем, занимаемый реакционной смесью при степени превращения компонента А, равной  $X_A$ ;

$\varepsilon_A$  – коэффициент, учитывающий изменение объема в ходе реакции, рассчитываемый по уравнению:

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta v}{v_A} n_{A0} . \quad (2.152)$$

Для реакций, протекающих без изменения объема,  $\varepsilon_A = 0$ .

Для модельной реакции, приведенной к виду (2.147),  $v_A = 1$ , значит:

$$\Delta v = v_R + v_S - v_B - 1 , \quad (2.153)$$

где  $v_B$ ,  $v_R$ ,  $v_S$  – стехиометрические коэффициенты при компонентах В, R, S в уравнении химической реакции (2.147);  $n_{A0}$  – мольная или объемная доля вещества А в исходной реакционной смеси.

$$\text{Тогда } \varepsilon_A = (v_R + v_S - v_B - 1) n_{A0} . \quad (2.154)$$

Текущая концентрация взятого в избытке реагента В рассчитывается из уравнения:

$$C_B = \frac{N_{B0} - \Delta N_B}{V} = \frac{N_{B0} - \frac{v_B}{v_A} N_{A0} X_A}{V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{C_{B0} - v_B C_{A0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} . \quad (2.155)$$

Подставим выражения для  $C_A$  и  $C_B$  в уравнение приведенной скорости (2.150):

$$r = \frac{k C_{A0}^i (1 - X_A)^i (C_{B0} - v_B C_{A0} X_A)^j}{C_{A0} (1 + \varepsilon_A X_A)^i (1 + \varepsilon_A X_A)^j} = \frac{k C_{A0}^{i-1} C_{B0}^j (1 - X_A)^i \left(1 - \frac{v_B C_{A0}}{C_{B0}} X_A\right)^j}{(1 + \varepsilon_A X_A)^{i+j}} . \quad (2.156)$$

Сопоставляя уравнения (2.148) и (2.156), можно сделать вывод, что в общем случае для простой необратимой реакции используемые в программе коэффициенты имеют значения:

$$K = k C_{A0}^{i-1} C_{B0}^j , \quad (2.157)$$

$$a = \frac{v_B C_{A0}}{C_{B0}} , \quad (2.158)$$

$$b = \varepsilon_A , \quad (2.159)$$

$$n_1 = i, \quad (2.160)$$

$$n_2 = j, \quad (2.161)$$

$$n_3 = i + j, \quad (2.162)$$

где  $i$  и  $j$  – порядок реакции по компонентам А и В соответственно,  $\nu_B$  – стехиометрический коэффициент перед веществом В в уравнении химической реакции (2.147).

#### 4. ПОРЯДОК РАСЧЕТА

**Внимание! Каждый пункт расчета, приведенный ниже вплоть до подраздела «РАБОТА С ПРОГРАММОЙ», должен быть отражен в отчете! (обязательные пункты выделены \*)**

Для расчета по программе необходимы следующие величины:

1) **степень превращения вещества А на выходе из реактора ( $X_{Ак}$ )** – если известна или может быть рассчитана без применения характеристического уравнения (в этом случае программа рассчитает необходимое среднее время пребывания реагентов в реакторе). Исключает пункт 2.

При необходимости конечная степень превращения реагента А может быть рассчитана по уравнению:

$$X_{Ак} = \frac{\Delta C_A}{C_{Ao}} = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}}; \quad (2.163)$$

2) **среднее время пребывания реагентов в реакторе ( $\bar{\tau}$ )** – если известно или может быть рассчитано без применения характеристического уравнения (в этом случае программа рассчитает степень превращения вещества А на выходе из реактора). Исключает пункт 1.

Реакционный объем проточных реакторов связан с условным (средним) временем пребывания реагентов в реакторе формулой:

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{V_o}, \quad (2.164)$$

где  $V_p$  – реакционный объем;

$V_o$  – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор;

$\bar{\tau}$  – среднее время пребывания реагентов в реакторе;

3)\* **степень превращения вещества А на входе в реактор ( $X_{Ан}$ ).**

Для одиночного реактора, а также для первого реактора каскада начальная степень превращения реагента А, как правило, равна нулю. Для каскада реакторов степень превращения на входе в последующий реактор равна степени превращения на выходе из предыдущего реактора;

4)\* **температура, при которой протекает процесс (Т**, градусы Кельвина) для изотермического режима, или **температура на входе в реактор (Т<sub>н</sub>**, градусы Кельвина) для неизотермических режимов (*если в задании не указан тепловой режим, считать реактор изотермическим*);

5)\* **константа скорости реакции (k)**;

6)\* **температура, при которой задана константа скорости (Т\***, градусы Кельвина): *если не указана, считать равной температуре протекания процесса (Т)*;

7)\* **порядок реакции по компоненту А (i)** – из заданного кинетического уравнения;

8)\* **порядок реакции по компоненту В (j)** – из заданного кинетического уравнения (*в случае отсутствия в кинетическом уравнении компонента В принять j = 0*);

9)\* **энергия активации исследуемой реакции (E**, кДж/моль): *в случае отсутствия в задании, если температура, при которой задана константа скорости, равна температуре процесса и процесс протекает в изотермических условиях, то в программу может быть задано значение E = 0*;

10) **начальные концентрации реагентов** в исходной непрореагировавшей смеси (C<sub>о</sub>, кмоль/м<sup>3</sup>) (*если реакция имеет первый порядок (i+j=1), то начальная концентрация реагента для расчета не нужна*).

Если известны концентрации реагентов в потоках, то начальная концентрация реагента в исходной непрореагировавшей смеси рассчитывается по соотношению V<sub>А</sub>/V<sub>В</sub>, либо по уравнению:

$$C_{A_0} = \frac{C_{Aн} V_A}{V_0}, \quad (2.165)$$

где V<sub>А</sub> – объемный расход потока реагента А на входе в реактор, C<sub>Ан</sub> – концентрация реагента А во входящем потоке.

Аналогично рассчитываются начальные концентрации других реагентов.

При необходимости пересчета концентраций см. пункт 13, формулы (2.170, 2.171);

11)\* **приведённая константа скорости (К).**

Приведённая константа скорости рассчитывается по уравнению:

$$K = kC_{A_0}^{i-1}C_{B_0}^j ; \quad (2.166)$$

12)\* **расчетный коэффициент уравнения приведенной скорости реакции (а):**

$$a = \frac{v_B C_{A_0}}{C_{B_0}} , \quad (2.167)$$

где  $v_B$  – стехиометрический коэффициент перед веществом В в уравнении химической реакции (2.147);

13)\* **расчетный коэффициент уравнения приведенной скорости реакции (b):**

$$b = \varepsilon_A , \quad (2.168)$$

где  $\varepsilon_A$  – коэффициент, учитывающий изменение объема в ходе реакции (для реакций, протекающих без изменения объема или в жидкой фазе,  $\varepsilon_A = 0$ ), рассчитываемый по уравнению:

$$\varepsilon_A = (v_R + v_S - v_B - 1) n_{A_0} , \quad (2.169)$$

где  $v_B, v_R, v_S$  – стехиометрические коэффициенты при компонентах В, R и S в уравнении химической реакции (2.147);

$n_{A_0}$  – мольная или объемная доля вещества А в исходной реакционной смеси.

***Пересчёт концентраций.***

Если заданы молярные концентрации реагентов  $C$  (в моль/л или кмоль/м<sup>3</sup>), при необходимости перехода к мольным (объемным) долям  $n$  пользуются формулами:

Для газов (объемная и мольная доля совпадают):

$$n_A = 22,4C_A . \quad (2.170)$$

где  $n_A$  – мольная (объемная) доля газа А в смеси;

$C_A$  – молярная концентрация газа А в смеси.

Для жидкостей:

$$n_A = \frac{C_A}{C_A + C_B + \dots + C_i}; \quad (2.171)$$

14)\* **расчетные коэффициенты уравнения приведенной скорости реакции ( $n_1, n_2, n_3$ ):**

$$n_1 = i, \quad (2.172)$$

$$n_2 = j, \quad (2.173)$$

$$n_3 = i+j. \quad (2.174)$$

### **Тепловые параметры**

*(если в задании не указан тепловой режим,  
считать реактор изотермическим)*

Для расчета химического реактора с тепловыми явлениями (неизотермического) требуются следующие величины:

15) **величина адиабатического разогрева ( $\Delta T_{ад}$ )**, представляющая собой изменение температуры реакционной смеси в результате выделения тепла в ходе реакции. Адиабатический разогрев рассчитывается по формуле:

$$\Delta T_{ад} = \frac{Q_p n_{A0}}{c_p}, \quad (2.175)$$

где  $Q_p$  – тепловой эффект реакции, кДж/моль;

$c_p$  – теплоемкость реакционной смеси, кДж/(моль·К);

$n_{A0}$  – начальная концентрация реагента в исходной смеси (в мольных или объемных долях). При необходимости пересчета концентраций см. пункт 13, формулы (2.170, 2.171);

16) **параметр теплоотвода ( $B$ )**, характеризующий процесс теплопередачи между реакционной смесью и теплоносителем (задается только в политермическом режиме). Выражается уравнением:

$$B = \frac{K_T F_{т.уд}}{c_p}, \quad (2.176)$$

где  $K_T$  – коэффициент теплопередачи из реакционного объема к теплоносителю;

$c_p$  – теплоемкость реакционной смеси, кДж/(моль·К);

$F_{т.уд}$  – удельная поверхность теплообмена в реакторе, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

$$F_{\text{т.уд.}} = \frac{F_{\text{T}}}{V_{\text{p}}}, \quad (2.177)$$

где  $F_{\text{T}}$  – поверхность теплообмена в реакторе,  $\text{м}^2$ .

17) **температура теплоносителя** ( $T_{\text{x}}$ , градусы Кельвина) – только в политермическом режиме.

## 5. РАБОТА С ПРОГРАММОЙ

После запуска файла **Reactor.exe** появляется окно программы, условно разделенное на 7 блоков ввода данных.

В блоке 1 «**Движение потока**» задается режим работы реактора:

- реактор идеального смешения проточный (РИС-Н);
- реактор идеального вытеснения (РИВ);
- реактор идеального смешения периодический (РИС-П) – рассчитывается по модели идеального вытеснения при условном времени реакции  $\tau$ , равном фактическому времени протекания процесса.

Расчет каскада реакторов идеального смешения (КРИС-Н) проводится путем последовательного обсчета отдельных реакторов идеального смешения, причем конечная степень превращения исходного реагента на выходе из предыдущего реактора каскада является начальной степенью превращения вещества на входе в последующий реактор.

В блоке 2 «**Тепловой режим**» выставляется заданный тепловой режим.

Значение в блоке 3 «**Расчет**» выбирается следующим образом:

В случае, если необходимо найти степень превращения при заданном времени пребывания, выбирается **X (Тау)**.

В случае, если необходимо найти время пребывания, необходимое для достижения заданной степени превращения, выбирается **Тау (X)**.

В блоке 4 «**Реакция**» выбирается тип протекающей химической реакции (простая необратимая).

В соответствии с заданием заполняются графы блока 5 «**Условия процесса**»:

**T** – температура процесса в градусах Кельвина (в случае адиабатического и политермического режимов задается начальная температура **T<sub>н</sub>**);

$X_n$  – степень превращения вещества А на входе в реактор;  
 $\tau_{ay}$  – условное время реакции – вводится, если в блоке 3 «Расчет» выбран пункт **X (Tau)**;

$X_k$  – степень превращения вещества на выходе из реактора – вводится, если в блоке 3 «Расчет» выбран пункт **Tau (X)**.

#### Блок 6 «Тепловые параметры»

$\Delta T_{ад}$  – величина адиабатического разогрева в градусах Кельвина;

**В** – параметр теплоотвода (заполняется только в политермическом режиме);

$T_x$  – температура теплоносителя в градусах Кельвина (заполняется только в политермическом режиме).

Заполнение блока 7 «Параметры кинетической модели»

$T^*$  – температура в градусах Кельвина, при которой задана константа скорости;

**E** – энергия активации в кДж/моль;

**K** – приведенная константа скорости;

**a, b, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>** – коэффициенты уравнения приведенной скорости.

### 6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета выводятся в виде таблицы  $\tau - X$  и в графической форме. Результаты различных расчетов можно вывести на один график для их сопоставления – для этого при нажатии кнопки «График» выдается запрос: «Обновить график?». В случае ответа «Да» будет построен новый график, а в случае ответа «Нет» результаты расчета будут выведены на график, полученный в предыдущем расчете. Это позволит наглядно сопоставить результаты работы при различных режимах и условиях процесса.

Вывод на печать не предусмотрен. Результаты нужных расчетов (таблицу результатов) необходимо выписать и использовать при составлении отчета. Для перехода к окну исходных данных и обратно нажмите кнопку “<<<” (“>>>”).

### 7. ЗАДАНИЯ

#### Задание № 1

Необратимая реакция  $A + B \rightarrow R + S$  протекает в изотермическом реакторе идеального вытеснения. Константа

скорости реакции при 298 К составляет 4,8 л/(моль·мин). Реакция подчиняется кинетическому уравнению  $W_A = kC_A C_B$ . Растворы реагентов А и В (потoki  $V_A$  и  $V_B$  соответственно) подаются в реактор отдельно. Концентрация исходных веществ в потоках одинакова и равна 0,1 моль/л.

Объем реактора 200 см<sup>3</sup>.

1. Определить влияние объемного расхода реакционной смеси  $V_0$  на степень превращения исходных реагентов. Принять значения  $V_0$  (л/ч) = 2; 4; 6; 8; 10; соотношение потоков с реагентами А и В  $\lambda = V_A/V_B = 1$ . Построить графики изменения степени превращения по времени пребывания в РИВ для каждого случая, объяснить полученные зависимости.

2. Определить влияние соотношения  $\lambda$  потоков растворов А и В на степень превращения исходных реагентов. Принять значения  $\lambda = 5:1; 3:1; 1:1; 1:3; 1:5$ . Объемный расход реакционной смеси  $V_0 = 6$  л/ч. Построить графики изменения степени превращения по времени пребывания в РИВ для каждого случая, объяснить полученные зависимости.

3. Определить объем РИС-Н, необходимый для достижения той же степени превращения, что и в исходном РИВ при условиях:  $V_0 = 4$  л/ч,  $\lambda = V_A/V_B = 1:3$ .

## Задание № 2

Необратимая реакция  $A + B \rightarrow R + S$  протекает в изотермическом реакторе идеального вытеснения. Константа скорости реакции при 25 °С составляет 4,8 л/(моль·мин). Реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка  $W_A = kC_A C_B$ . Растворы реагентов А и В (потoki  $V_A$  и  $V_B$  соответственно) подаются в реактор отдельно. Концентрация исходных веществ в потоках одинакова и равна 0,1 моль/л. Объемный расход реакционной смеси  $V_0 = 6$  л/ч.

1. Исследовать влияние температуры процесса на объем реактора. Принять значения  $t$  (°С) = 5; 15; 25; 35; 45, соотношение потоков с реагентами А и В  $\lambda = V_A / V_B = 1$ , энергия активации  $E = 68000$  Дж/моль. Степень превращения реагента А в реакторе  $X_A = 80$  %. Рассчитать температурный коэффициент реакции.

2. Определить влияние соотношения потоков растворов А и В ( $\lambda$ ) на объем реактора. Принять значения  $\lambda = 5:1; 3:1; 1:1; 1:3; 1:5$ . Степень превращения реагента А в реакторе  $X_A = 15$  %.

Результаты представить в графическом виде и объяснить полученные зависимости.

### Задание № 3

В изотермическом реакторе протекает необратимая реакция  $A + B \rightarrow R + S$ . Константа скорости реакции при 298 К составляет 4,8 л/(моль·мин). Растворы реагентов А и В подаются в реактор отдельно в соотношении  $V_A / V_B = \lambda$ . Концентрация исходных веществ в потоках одинакова и равна 0,1 моль/л.

Объем реакционной зоны в реакторе 0,3 л.

В реакторе может быть организован режим идеального вытеснения (РИВ), идеального смешения (РИС) или каскада из  $n$  одинаковых РИС ( $n = 2, 3, 4, 5$ ).

Условия процесса:

а) объемный расход реакционной смеси  $V_0$ (л/ч) = 3, 5, 7;  $\lambda = 1:1$ ;

б) соотношение потоков А и В,  $\lambda = 2:1, 1:1, 1:2, 1:5$ ;  $V_0 = 5$  л/ч.

Провести сравнение значения степени превращения исходных реагентов, достигаемых при проведении процесса в реакторах в заданных условиях процесса.

Результаты представить в графическом виде и объяснить полученные зависимости.

### Задание № 4

В лабораторном трубчатом изотермическом реакторе (идеального вытеснения) при 25 °С была проведена серия экспериментов с реакциями:

$A \rightarrow R, \quad W = kC_A, \quad k = 2 \text{ с}^{-1}, \quad C_{A0} = 0,25 \text{ об. доли};$

$2A \rightarrow R + S, \quad W = kC_A^2, \quad k = 4 \text{ с}^{-1}, \quad C_{A0} = 0,5 \text{ об. доли};$

$A+B \rightarrow R+S, \quad W = kC_A C_B, \quad k = 4 \text{ с}^{-1}, \quad C_{A0}=C_{B0}=0,5 \text{ об. доли}.$

Здесь же приведены кинетические уравнения и их параметры, начальные концентрации. Диаметр трубчатого реактора 20 мм, длина – 320 мм. Расход реакционной смеси 7,5 л/мин.

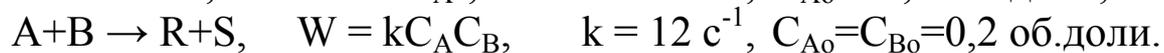
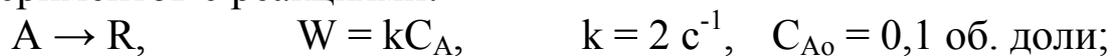
Рассчитайте изменение степени превращения  $X_a$  компонента А в реакторе и постройте график зависимости изменения  $X_a$  по длине реактора  $l$  для всех реакций.

Во второй серии экспериментов все концентрации были уменьшены в два раза.

Как изменится профиль  $X_a(l)$  и конечная степень превращения А для каждой из реакций? Объясните полученный результат.

### Задание № 5

В лабораторном проточном изотермическом реакторе с мешалкой (идеального смешения) при 300 К была проведена серия экспериментов с реакциями:



Здесь же приведены кинетические уравнения и их параметры, начальные концентрации. Объем реактора  $200 \text{ см}^3$ . Расход реакционной смеси  $7,5 \text{ л/мин}$ .

Определите степень превращения  $X_A$  компонента А в реакторе и на выходе из реактора для всех реакций.

Во второй серии экспериментов все концентрации были увеличены в два раза.

Как изменится степень превращения А  $X_A$  для каждой из реакций? Объясните полученный результат.

### Задание № 6

В лабораторной установке с трубчатым изотермическим реактором провели при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  испытания двух образцов катализатора. Оба катализатора при времени контакта  $\tau = 2 \text{ с}$  и концентрации исходного вещества  $C_0 = 10 \text{ об.}\%$  показали одинаковую степень превращения исходного компонента А  $X_A = 60 \%$ . Вследствие различия механизмов реакции на разных катализаторах скорость превращения на первом образце описывается уравнением  $W = kC$ , а на втором  $W = kC^{0,5}$ . Определите константы скорости реакции.

На этих же образцах катализатора при том же значении  $\tau$  провели измерение степени превращения А  $X_A$ , увеличив  $C_0$  в два раза. Какова будет степень превращения в реакторе? Объясните полученный результат.

### Задание № 7

В реакторе вытеснения протекает необратимая реакция  $A + B \rightarrow R + S$ . Константа скорости реакции при температуре  $200 \text{ }^\circ\text{C}$   $k = 5 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$ , энергия активации  $E = 15500 \text{ кал/моль}$ . Реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка  $W_A = kC_A C_B$ .

Компоненты А и В подаются в реактор отдельными потоками с концентрациями  $C_{Aн} = 0,2$  моль/л,  $C_{Bн} = 0,2$  моль/л. Соотношение потоков  $V_A/V_B = 1:1$ .

Степени превращения в реакторе  $X_A = 0,5; 0,7; 0,9$ .

Реакция проводится в режимах:

– адиабатическом при начальной температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (адиабатический разогрев данной реакционной смеси  $\Delta T_{ад} = 150$  град),

– изотермическом при температуре, равной температуре на выходе из адиабатического реактора.

Распределение степени превращения и температуры по времени пребывания в РИВ представить на графике, сопоставить режимы по интенсивности процессов и объяснить полученные зависимости.

### Задание № 8

В реакторе идеального вытеснения объемом  $1,2\text{ м}^3$  при адиабатических условиях протекает эндотермическая реакция  $A + B \rightarrow R$ . Константа скорости реакции,  $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ :  $k = 5 \cdot 10^{11} \exp(-81438/RT)$ . Реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка  $W_A = kC_A C_B$ . Тепловой эффект реакции  $\Delta H = 1,65 \cdot 10^7$  Дж/кмоль А. Теплоемкость реакционной смеси  $c_p = 2,8 \cdot 10^3$  Дж/(кг·град), плотность  $\rho = 1290$  кг/м<sup>3</sup>. Начальные концентрации  $C_{A0} = 10,2$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $C_{B0} = 12,8$  кмоль/м<sup>3</sup>. Температура смеси на входе  $t = 55\text{ }^\circ\text{C}$ . Скорость подачи исходных веществ  $24\text{ м}^3/\text{с}$ .

Определить производительность по продукту.

### Задание № 9

В реакторе идеального вытеснения в адиабатических условиях протекает жидкофазная реакция первого порядка  $A \rightarrow 2R$ . Константа скорости реакции,  $\text{с}^{-1}$ :  $k = 5 \cdot 10^{11} \exp(-99720/RT)$ . Тепловой эффект реакции  $Q_p = 2 \cdot 10^7$  Дж/кмоль А. Начальная концентрация  $C_{A0} = 4,2$  кмоль/м<sup>3</sup>. Концентрация продукта  $C_R = 2,05$  кмоль/м<sup>3</sup>. Теплоемкость реакционной смеси  $c_p = 2,2 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К), плотность  $\rho = 850$  кг/м<sup>3</sup>. Температура смеси на входе  $318\text{ К}$ . Скорость подачи исходных веществ  $1 \cdot 10^{-2}\text{ м}^3/\text{с}$ .

Определить необходимый объем реактора.

### Задание № 10

В адиабатическом реакторе идеального смешения протекает необратимая реакция первого порядка  $A \rightarrow R$ . При температуре 400 К константа скорости реакции  $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Энергия активации  $E = 80 \text{ кДж/моль}$ . Величина адиабатического разогрева  $\Delta T_{\text{ад}} = 200 \text{ град}$ . Условное время реакции в реакторе  $\tau = 10 \text{ с}$ .

Определить степень превращения и температуру в реакторе при температуре реакционной смеси на входе 410 К.

Как изменится степень превращения, если температуру на входе уменьшить на 30 °С? увеличить на 30 °С?

Объяснить все полученные результаты.

### Задание № 11

В реакторе протекает необратимая реакция  $A + B \rightarrow R + S$ . Исходные растворы, содержащие реагент В с концентрацией 0,5 кмоль/м<sup>3</sup> и реагент А с концентрацией 0,3 кмоль/м<sup>3</sup>, поступают в реактор отдельными потоками в объемном отношении  $V_B : V_A = 2:1$ . Режим процесса – изотермический с температурой 298 К, объем реактора 0,5 м<sup>3</sup>, необходимая степень превращения реагента А составляет 98 %. Реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка  $W_A = kC_A C_B$ .

Определить распределение концентраций и степеней превращения по длине реактора идеального вытеснения, рассчитать производительность реактора по исходным реагентам. Провести те же расчеты для проточного реактора идеального смешения. Сравнить полученные результаты.

*Дополнение:* Константу скорости реакции следует определить из данных, полученных при проведении реакции в периодическом реакторе идеального смешения: после 10 мин от начала реакции степень превращения реагента А составила 38 %.

### Задание № 12

Для газофазной реакции  $A \rightarrow 3R$  при 700 К с константой скорости, равной  $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  ( $W_A = kC_A$ ), найти степень превращения вещества А за время, равное 5000 с: 1) для реактора идеального вытеснения; 2) проточного реактора идеального смешения; 3) реактора идеального смешения периодического действия.

Условия процесса:

а) на процесс подается чистый газ А;

б) газ А подается в смеси с инертным газом Е. Объемное соотношение газов А и Е 1:1;

в) газ А подается в смеси с инертным газом Е. Объемное соотношение газов А и Е 1:4.

Определить объемы указанных реакторов и расход сырья ( $\text{м}^3/\text{сут}$ ) для обеспечения производства 67,5 моль R в час (в реакторе идеального смешения периодического действия время на подготовку реактора занимает 15 % от времени рабочего цикла).

### Задание № 13

Скорость превращения в реакции разложения фосфина  $2\text{PH}_3 \rightarrow 2\text{P} + 3\text{H}_2$  описывается уравнением  $W_{\text{PH}_3} = 2,78 \cdot 10^{-3} C_{\text{PH}_3}$  кмоль/ $(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ . Реакция протекает при температуре 649 К в реакторе идеального вытеснения до степени превращения  $X_{\text{PH}_3} = 0,85$ . Концентрация исходного вещества 0,04 кмоль/ $\text{м}^3$ .

Какой объем должен иметь реактор при производительности по фосфину  $3,08 \cdot 10^{-4}$  кмоль/с?

### Задание № 14

Окисление оксида азота до диоксида:  $\text{NO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  – стадия в производстве азотной кислоты – газофазная реакция, скорость которой описывается кинетическим уравнением  $W = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$ . Константа скорости реакции  $k = 4500 \text{ м}^6/(\text{кмоль}^2 \cdot \text{с})$ , энергия активации  $E = -4,7 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$  (особенность этой реакции – скорость уменьшается с ростом температуры).

Оксид азота образуется окислением аммиака кислородом воздуха. Аммиачно-воздушная смесь содержит 10 %  $\text{NH}_3$ . Полагаем, что весь аммиак окисляется до NO и объем реакционной смеси не меняется. После окисления аммиака и охлаждения газ поступает в окислитель NO, где реакция протекает адиабатически.

Определите температурный режим окисления, объем и габариты окислителя для следующих условий: объемный расход газа 60 тыс.  $\text{м}^3/\text{ч}$ , температура перед окислителем 370 К, диаметр окислителя 2500 мм. Другие данные: тепловой эффект указанной реакции  $Q_p = 56,5 \text{ кДж}/\text{моль}$ , теплоемкость газа 1,44  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ .

Как изменится объем окислителя, если в него встроить холодильник, чтобы окисление протекало в изотермическом режиме при  $T = 390 \text{ К}$ ?

## Задание № 15

Гомогенное дегидрохлорирование дихлорэтана с получением винилхлорида  $C_2H_4Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl$  осуществляют в реакторе-трубе, помещенной внутрь топки и обогреваемой продуктами горения мазута. Диаметр трубки 150 мм. Температура повышается по ходу протекания процесса, так что можно рассматривать процесс протекающим адиабатически с величиной адиабатического разогрева 250 °С. Степень превращения дихлорэтана  $X = 45\%$ . Скорость реакции описывается уравнением  $W = kC_{ДХЭ}$  (при  $X < 0,5$  обратной реакцией можно пренебречь),  $k = 0,03 \text{ с}^{-1}$  при 700 К, энергия активации  $E = 27,5 \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ .

Определить длину трубки реактора для производства винилхлорида мощностью 10 тыс. т/год, температура потока на входе в реактор 673 К.

Покажите графически изменение  $X$ , концентрации винилхлорида и температуры по длине трубки.

Как изменится длина трубки реактора, если процесс провести изотермически при  $T = 750 \text{ К}$ ?

## Лабораторная работа № 8

### СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОСТОЙ ОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

#### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

При помощи программы на ЭВМ изучить химический процесс в реакторе при протекании простой обратимой реакции; установить влияние условий и параметров процесса на его показатели.

#### 2. ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГРАММЫ

Программа рассчитывает:

- степень превращения в реакторе при заданном условном времени реакции;
- время, необходимое для достижения заданной степени превращения.

**Ограничения:**

- расчет времени, необходимого для достижения заданной степени превращения в неизотермическом РИС-Н невозможен;
- расчет времени, необходимого для достижения заданной степени превращения в политермическом РИВ невозможен.

### 3. ПОДГОТОВКА К РАСЧЕТУ

Для применения в расчетной программе исследуемую химическую реакцию необходимо привести к виду:



#### *Приведение кинетического уравнения протекающей реакции к расчетному виду*

Скорость обратимой реакции вычисляется как разность между скоростями прямой и обратной реакции:

$$W_A = k_1 C_A^i C_B^j - k_2 C_R^c C_S^d, \quad (2.179)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константа скорости прямой и обратной химической реакции;  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_R$  и  $C_S$  – текущие концентрации реагентов и продуктов;  $i$ ,  $j$ ,  $c$ ,  $d$  – порядок реакций по компонентам  $A$ ,  $B$ ,  $R$ ,  $S$  соответственно.

Кинетическая модель процесса представлена в программе уравнением приведенной скорости реакции ( $r$ ):

$$r = K \frac{(1-X)^{n_1} (1-aX)^{n_2}}{(1+bX)^{n_3}} \left[ 1 - \frac{\varphi(C)}{K_p} \right], \quad (2.180)$$

где  $K$  – приведенная константа скорости реакции, зависящая от вида кинетического уравнения;  $a$ ,  $b$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – коэффициенты в уравнении приведенной скорости реакции;  $K_p$  – константа равновесия реакции;  $\varphi(C)$  – выражение закона действующих масс для обратимого процесса.

Известно, что константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}, \quad (2.181)$$

тогда, выразив  $k_2$  через  $k_1$  и  $K_p$ , можем записать:

$$k_2 = \frac{k_1}{K_p}, \quad (2.182)$$

$$\begin{aligned}
W_A &= k_1 C_A^i C_B^j - \frac{k_1}{K_p} C_R^c C_S^d = k_1 \left( \frac{K_p C_A^i C_B^j - C_R^c C_S^d}{K_p} \right) = \\
&= k_1 C_A^i C_B^j \left( \frac{K_p C_A^i C_B^j - C_R^c C_S^d}{K_p C_A^i C_B^j} \right) = k_1 C_A^i C_B^j \left( 1 - \frac{C_R^c C_S^d}{K_p C_A^i C_B^j} \right) = \\
&= k_1 C_A^i C_B^j \left( 1 - \frac{\varphi(C)}{K_p} \right); \tag{2.183}
\end{aligned}$$

$$\varphi(C) = \frac{C_R^c C_S^d}{C_A^i C_B^j}. \tag{2.184}$$

Для упрощения расчета примем допущение о том, что для модельных реакций вида (2.178) порядок реакции по компонентам соответствует их стехиометрическим коэффициентам. Тогда выражение (2.183) преобразуется к виду:

$$W_A = k_1 C_A C_B^{v_B} \left( 1 - \frac{\varphi(C)}{K_p} \right), \tag{2.185}$$

а  $\varphi(C)$  для рассматриваемой системы будет рассчитываться по формуле:

$$\varphi(C) = \frac{C_R^{v_R} C_S^{v_S}}{C_A C_B^{v_B}}, \tag{2.186}$$

где  $v_B$ ,  $v_R$  и  $v_S$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции (2.178).

$\varphi(C)$  рассчитывается в программе по заданным стехиометрическим коэффициентам  $v_B$ ,  $v_R$ ,  $v_S$  и начальным концентрациям реагентов А и В.

В общем случае приведенная скорость реакции будет рассчитываться по формуле:

$$r = \frac{W_A}{C_{A_0}}. \tag{2.187}$$

Подставив вместо  $W_A$  выражение (2.185), получим:

$$r = \frac{k_1 C_A C_B^{v_B}}{C_{A_0}} \left( 1 - \frac{\varphi(C)}{K_p} \right). \quad (2.188)$$

Для обратимой реакции, идущей в газовой фазе с изменением объема, текущая концентрация вещества А рассчитывается по формуле:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}, \quad (2.189)$$

где  $N_A$  – текущее количество моль вещества А в реакторе при степени превращения, равной  $X_A$ ;

$N_{A_0}$  – начальное количество моль вещества А в реакторе;

$V$  – объем, занимаемый реакционной смесью при степени превращения компонента А, равной  $X_A$ ;

$\varepsilon_A$  – коэффициент, учитывающий изменение объема в ходе реакции, рассчитываемый по уравнению:

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta v}{v_A} n_{A_0}. \quad (2.190)$$

Для реакций, протекающих без изменения объема,  $\varepsilon_A = 0$ .

Для модельной реакции, приведенной к виду (2.178),  $v_A = 1$ , значит:

$$\Delta v = v_R + v_S - v_B - 1, \quad (2.191)$$

где  $v_B$ ,  $v_R$ ,  $v_S$  – стехиометрические коэффициенты при компонентах В, R, S в уравнении химической реакции;  $n_{A_0}$  – мольная или объемная доля вещества А в исходной реакционной смеси.

$$\text{Тогда } \varepsilon_A = (v_R + v_S - v_B - 1) n_{A_0}. \quad (2.192)$$

Текущая концентрация взятого в избытке реагента В рассчитывается из уравнения:

$$C_B = \frac{N_{B_0} - \Delta N_B}{V} = \frac{N_{B_0} - \frac{v_B}{v_A} N_{A_0} X_A}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{C_{B_0} - v_B C_{A_0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}, \quad (2.193)$$

Подставим выражения для  $C_A$  и  $C_B$  в уравнение приведенной скорости (2.188):

$$r = \frac{k_1 C_{A0} (1 - X_A) (C_{B0} - v_B C_{A0} X_A)^{v_B}}{C_{A0} (1 + \varepsilon_A X_A) (1 + \varepsilon_A X_A)^{v_B}} \left[ 1 - \frac{\varphi(C)}{K_p} \right] =$$

$$= \frac{k_1 C_{B0}^{v_B} (1 - X_A) \left(1 - \frac{v_B C_{A0}}{C_{B0}} X_A\right)^{v_B}}{(1 + \varepsilon_A X_A)^{v_B + 1}} \left[ 1 - \frac{\varphi(C)}{K_p} \right]. \quad (2.194)$$

Сопоставляя уравнения (2.180) и (2.194), можно сделать вывод, что в общем случае для простой обратимой реакции используемые в программе коэффициенты имеют значения:

$$K = k_1 C_{B0}^{v_B}, \quad (2.195)$$

$$a = \frac{v_B C_{A0}}{C_{B0}}, \quad (2.196)$$

$$b = \varepsilon_A, \quad (2.197)$$

$$n_1 = 1, \quad (2.198)$$

$$n_2 = v_B, \quad (2.199)$$

$$n_3 = v_B + 1, \quad (2.200)$$

где  $v_B$  – стехиометрический коэффициент перед веществом В в уравнении химической реакции (2.178).

#### 4. ПОРЯДОК РАСЧЕТА

**Внимание! Каждый пункт расчета, приведенный ниже вплоть до подраздела «РАБОТА С ПРОГРАММОЙ», должен быть отражен в отчете! (обязательные пункты выделены \*)**

Для расчета по программе необходимы следующие величины:

1) **степень превращения вещества А на выходе из реактора ( $X_{Ак}$ )** – если известна или может быть рассчитана без применения характеристического уравнения (в этом случае программа рассчитает необходимое среднее время пребывания реагентов в реакторе). Исключает пункт 2.

При необходимости конечная степень превращения реагента А может быть рассчитана по уравнению:

$$X_{Ак} = \frac{\Delta C_A}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}, \quad (2.201)$$

2) **среднее время пребывания реагентов в реакторе ( $\bar{\tau}$ )** – если известно или может быть рассчитано без применения характеристического уравнения (в этом случае программа рассчитает степень превращения вещества А на выходе из реактора). Исключает пункт 1.

Реакционный объем проточных реакторов связан с условным (средним) временем пребывания реагентов в реакторе формулой:

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{V_o}, \quad (2.202)$$

где  $V_p$  – реакционный объем;

$V_o$  – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор;

$\bar{\tau}$  – среднее время пребывания реагентов в реакторе;

3)\* **степень превращения вещества А на входе в реактор ( $X_{An}$ ).**

Для одиночного реактора, а также для первого реактора каскада начальная степень превращения реагента А, как правило, равна нулю. Для каскада реакторов степень превращения на входе в последующий реактор равна степени превращения на выходе из предыдущего реактора;

4)\* **температура, при которой протекает процесс ( $T$ , градусы Кельвина) для изотермического режима, или температура на входе в реактор ( $T_n$ , градусы Кельвина) для неизотермических режимов (если в задании не указан тепловой режим, считать реактор изотермическим);**

5)\* **константа скорости прямой реакции ( $k_1$ );**

6)\* **константа равновесия реакции ( $K_p$ ).**

При необходимости константа равновесия может быть рассчитана как отношение констант скорости прямой и обратной реакции:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}; \quad (2.203)$$

7)\* **температура, при которой задана константа скорости ( $T^*$ , градусы Кельвина): если не указана, считать равной температуре протекания процесса ( $T$ );**

8)\* **энергия активации исследуемой реакции (E, кДж/моль):** в случае отсутствия в задании, если температура, при которой задана константа скорости, равна температуре процесса и процесс протекает в изотермических условиях, то в программу может быть задано значение  $E = 0$ ;

9)\* **начальные концентрации реагентов** в исходной непрореагировавшей смеси ( $C_0$ , кмоль/м<sup>3</sup> и  $n_0$ , мольная доля).

Если известны молярные концентрации реагентов в потоках, то начальная концентрация реагента в исходной непрореагировавшей смеси рассчитывается по соотношению  $V_A/V_B$ , либо по уравнению:

$$C_{A0} = \frac{C_{Aн} V_A}{V_0}, \quad (2.204)$$

где  $V_A$  – объемный расход потока реагента А на входе в реактор;  
 $C_{Aн}$  – концентрация реагента А во входящем потоке.

Аналогично рассчитываются начальные концентрации других реагентов.

**Внимание!** Для расчета  $\varphi(C)$  в программе молярные концентрации реагентов  $C_0$  обязательно должны быть переведены в  $n_0$  (мольные доли)!

**Пересчёт концентраций.**

Если заданы молярные концентрации реагентов  $C$  (в моль/л или кмоль/м<sup>3</sup>), для перехода к мольным долям  $n$  пользуются формулами:

– для газов (объемная и мольная доля совпадают):

$$n_A = 22,4C_A. \quad (2.205)$$

где  $n_A$  – мольная доля газа А в смеси;

$C_A$  – молярная концентрация газа А в смеси.

– для жидкостей:

$$n_A = \frac{C_A}{C_A + C_B + \dots + C_i}. \quad (2.206)$$

Обратный переход возможен только для газов по формуле (2.205);

10)\* **приведённая константа скорости (K).**

Приведённая константа скорости рассчитывается по уравнению:

$$K = k_1 C_{B_0}^{v_B}, \quad (2.207)$$

11)\* **расчетный коэффициент уравнения приведенной скорости реакции (а):**

$$a = \frac{v_B C_{A_0}}{C_{B_0}}, \quad (2.208)$$

где  $v_B$  – стехиометрический коэффициент перед веществом В в уравнении химической реакции (2.178);

12)\* **расчетный коэффициент уравнения приведенной скорости реакции (b):**

$$b = \varepsilon_A, \quad (2.209)$$

где  $\varepsilon_A$  – коэффициент, учитывающий изменение объема в ходе реакции (для реакций, протекающих без изменения объема или в жидкой фазе,  $\varepsilon_A = 0$ ), рассчитываемый по уравнению:

$$\varepsilon_A = (v_R + v_S - v_B - 1) n_{A_0}, \quad (2.210)$$

где  $v_B, v_R, v_S$  – стехиометрические коэффициенты при компонентах В, R и S в уравнении химической реакции (2.178);

$n_{A_0}$  – мольная (или объемная) доля вещества А в исходной реакционной смеси;

13)\* **расчетные коэффициенты уравнения приведенной скорости реакции ( $n_1, n_2, n_3$ ):**

$$n_1 = 1, \quad (2.211)$$

$$n_2 = v_B, \quad (2.212)$$

$$n_3 = v_B + 1, \quad (2.213)$$

где  $v_B$  – стехиометрический коэффициент перед веществом В в уравнении химической реакции (2.178);

14)\* **тепловой эффект реакции ( $Q_p$ , кДж/моль):** *в случае отсутствия в задании, если температура, при которой задана константа равновесия, равна температуре процесса и процесс протекает в изотермических условиях, то в программу может быть задано значение  $Q_p = 0$ .*

### **Тепловые параметры**

(если в задании не указан тепловой режим,  
считать реактор изотермическим)

Для расчета химического реактора с тепловыми явлениями (неизотермического) требуются следующие величины:

15) **величина адиабатического разогрева** ( $\Delta T_{ад}$ ), представляющая собой изменение температуры реакционной смеси в результате выделения тепла в ходе реакции. Адиабатический разогрев рассчитывается по формуле:

$$\Delta T_{ад} = \frac{Q_p n_{A0}}{c_p}, \quad (2.214)$$

где  $Q_p$  – тепловой эффект реакции, кДж/моль;

$c_p$  – теплоемкость реакционной смеси, кДж/(моль·К);

$n_{A0}$  – начальная концентрация реагента в исходной смеси (в мольных или объемных долях);

16) **параметр теплоотвода** (**B**), характеризующий процесс теплопередачи между реакционной смесью и теплоносителем (задается только в политермическом режиме). Выражается уравнением:

$$B = \frac{K_T F_{т.уд}}{c_p}, \quad (2.215)$$

где  $K_T$  – коэффициент теплопередачи из реакционного объема к теплоносителю;

$c_p$  – теплоемкость реакционной смеси, кДж/(моль·К);

$F_{т.уд}$  – удельная поверхность теплообмена в реакторе, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

$$F_{т.уд} = \frac{F_T}{V_p}, \quad (2.216)$$

где  $F_T$  – поверхность теплообмена в реакторе, м<sup>2</sup>.

17) **температура теплоносителя** ( $T_x$ , градусы Кельвина) – только в политермическом режиме.

## 5. РАБОТА С ПРОГРАММОЙ

После запуска файла **Reactor.exe** появляется окно программы, условно разделенное на 7 блоков ввода данных.

В блоке 1 «**Движение потока**» задается режим работы реактора:

- реактор идеального смешения проточный (РИС-Н);
- реактор идеального вытеснения (РИВ);
- реактор идеального смешения периодический (РИС-П) – рассчитывается по модели идеального вытеснения при условном времени реакции  $\tau$ , равном фактическому времени протекания процесса.

Расчет каскада реакторов идеального смешения (КРИС-Н) проводится путем последовательного обчета отдельных реакторов идеального смешения, причем конечная степень превращения исходного реагента на выходе из предыдущего реактора каскада является начальной степенью превращения вещества на входе в последующий реактор.

В блоке 2 «**Тепловой режим**» выставляется заданный тепловой режим.

Значение в блоке 3 «**Расчет**» выбирается следующим образом:

В случае, если необходимо найти степень превращения при заданном времени пребывания, выбирается **X (T<sub>ay</sub>)** .

В случае, если необходимо найти время пребывания, необходимое для достижения заданной степени превращения, выбирается **T<sub>ay</sub> (X)** .

В блоке 4 «**Реакция**» выбирается тип протекающей химической реакции (простая обратимая).

В соответствии с заданием заполняются графы блока 5 «**Условия процесса**».

**T** – температура процесса в градусах Кельвина (в случае адиабатического и политермического режимов задается начальная температура **T<sub>n</sub>**);

**X<sub>n</sub>** – начальная степень превращения вещества А на входе в реактор;

**tau** – условное время реакции – вводится, если в блоке 3 «**Расчет**» выбран пункт **X (T<sub>ay</sub>)** ;

**X<sub>k</sub>** – конечная степень превращения вещества на выходе из реактора – вводится, если в блоке 3 «**Расчет**» выбран пункт **T<sub>ay</sub> (X)** .

## Блок 6 «Тепловые параметры»

$\Delta T_{ад}$  – величина адиабатического разогрева в градусах Кельвина;

$V$  – параметр теплоотвода (заполняется только в политермическом режиме);

$T_x$  – температура теплоносителя в градусах Кельвина (заполняется только в политермическом режиме).

### Заполнение блока 7 «Параметры кинетической модели»

$T^*$  – температура в градусах Кельвина, при которой задана константа скорости;

$E$  – энергия активации в кДж/моль;

$K$  – приведенная константа скорости;

$a, b, n_1, n_2, n_3$  – коэффициенты уравнения приведенной скорости;

$K_p$  – константа равновесия реакции;

$Q_p$  – тепловой эффект реакции в кДж/моль;

$\nu_B, \nu_R, \nu_S$  – стехиометрические коэффициенты при компонентах  $B, R, S$  в уравнении химической реакции;

**Нач. конц.  $C_0$  [доли]** – начальные концентрации в мольных (объемных) долях реагентов  $A$  и  $B$  в исходной непрореагировавшей смеси.

## 6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета выводятся в виде таблицы « $\tau$ – $X$ – $T$ » и в графической форме. Результаты различных расчетов можно вывести на один график для их сопоставления – для этого при нажатии кнопки «**График**» выдается запрос: «Обновить график?». В случае ответа «Да» будет построен новый график, а в случае ответа «Нет» результаты расчета будут выведены на график, полученный в предыдущем расчете. Это позволит наглядно сопоставить результаты работы при различных режимах и условиях процесса.

Вывод на печать не предусмотрен. Результаты нужных расчетов (таблицу результатов) необходимо выписать и использовать при составлении отчета. Для перехода к окну исходных данных и обратно нажмите кнопку “<<<<” (“>>>>”).

## 7. ЗАДАНИЯ

### Задание № 1

Обратимая реакция  $A + B \leftrightarrow R$  проводится в реакторе идеального вытеснения. Константы скорости при 473 К прямой реакции  $k_1 = 3,2 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ , обратной –  $k_2 = 0,457 \text{ мин}^{-1}$ . Энергия активации  $E_1 = 80 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ , тепловой эффект реакции  $Q_p = 179,5 \text{ кДж}/\text{моль}$ .

Начальные концентрации исходных реагентов равны  $C_{A0} = C_{B0} = 5 \text{ об.}\%$ , продукт в исходной смеси отсутствует. Объемный расход реакционной смеси  $V_0 = 0,2 \text{ л/с}$ .

Определить объемы реакторов для получения степеней превращения  $X_A = 50 \%$  и  $X_A = 75 \%$ . Постройте графики  $X_A(\tau)$  для каждого реактора.

Температуру в каждом реакторе увеличили на  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Как изменятся степени превращения и зависимости  $X_A(\tau)$  в рассчитанных реакторах? Объясните полученный результат.

### Задание № 2

В реакторе идеального вытеснения протекает обратимая реакция  $A + B \leftrightarrow R + S + 40 \text{ кДж}$ . При температуре 500 К константа равновесия  $K_p = 9,5$ , константа скорости прямой реакции  $k_1 = 10 \text{ с}^{-1}$ , энергия активации  $E = 60 \text{ кДж}/\text{моль}$ .

В реактор объемом  $700 \text{ см}^3$  подается 6 л/мин реакционной смеси, содержащей по 10 об.% веществ А и В. Режим процесса – изотермический, температура 500 К.

Рассчитайте и постройте график зависимости степени превращения вещества А  $X_A$  от времени реакции  $\tau$ . Как изменится зависимость  $X_A(\tau)$ , если температуру увеличить на  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ? уменьшить на  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ? Покажите эти изменения графически и объясните.

### Задание № 3

В реакторе идеального смешения (РИС) протекает обратимая реакция  $A + B \leftrightarrow R + S + 135 \text{ кДж}$ . Константа скорости прямой реакции  $k_1 = 25 \text{ с}^{-1}$  при температуре 500 К, энергия активации  $E = 90 \text{ кДж}/\text{моль}$ , константа равновесия  $K_p = 10,5$ .

В реактор объемом  $550 \text{ см}^3$  подается 6 л/мин смеси компонентов А и В, содержащей по 20 об.% веществ А и В. Температура процесса в реакторе 500 К.

Рассчитайте и постройте в координатах « $\tau$ - $X_A$ » распределение степени превращения  $A$  по объему реактора.

Как изменится зависимость  $X_A(\tau)$ , если температуру увеличить на  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ? уменьшить на  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ? Покажите эти изменения графически и объясните.

#### **Задание №4**

В реакторе идеального вытеснения протекает обратимая реакция  $A \leftrightarrow R$ . Тепловой эффект реакции  $\Delta H_{283} = -58300$  кДж/(кмоль  $A$ ), константа скорости прямой реакции,  $\text{с}^{-1}$ :  $k = 2,72 \cdot 10^6 \exp(-45800/RT)$ . Для реакции заданы: константа равновесия  $K_p = 17,2$ ; начальная концентрация  $A$   $C_{A0} = 1,8$  кмоль/ $\text{м}^3$ ; молярная теплоемкость смеси  $c_p = 74$  кДж/(кмоль·град). Смесь поступает в реактор при температуре  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . Объем реактора  $0,1\text{ м}^3$ . Время пребывания  $10\text{ с}$ . Площадь поверхности теплообмена  $0,55\text{ м}^2$ . Теплота отводится за счет воды с температурой  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Коэффициент теплопередачи принять равным  $480\text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ .

Определить степень превращения и профиль температур в реакторе.

#### **Лабораторная работа № 9**

### **СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

#### **1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

При помощи программы на ЭВМ изучить химический процесс в реакторе при протекании сложной реакции: сопоставить показатели процессов при осуществлении в режимах идеального вытеснения (РИВ), идеального смешения (РИС) и в каскаде реакторов смешения (КРИС-Н); установить влияние условий и параметров процесса на его показатели.

#### **2. ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГРАММЫ**

Программа рассчитывает:

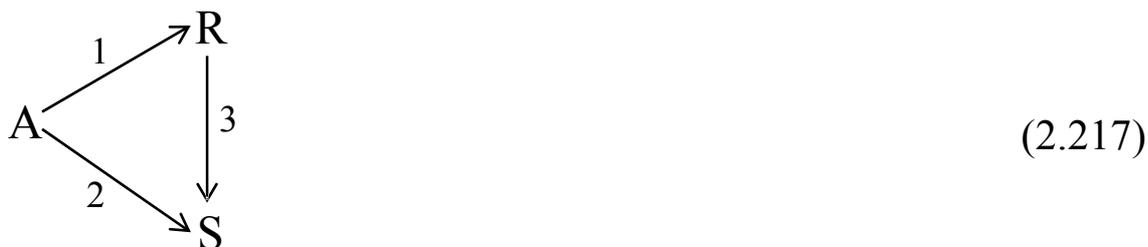
- степень превращения в реакторе при заданном условном времени реакции;
- время, необходимое для достижения заданной степени превращения.

**Ограничения:**

- расчет времени, необходимого для достижения заданной степени превращения в неизотермическом РИС-Н невозможен;
- расчет времени, необходимого для достижения заданной степени превращения в политермическом РИВ невозможен;
- расчет степени превращения при заданном условном времени реакции для неизотермического РИС-Н невозможен;
- расчет реакций, протекающих в газовой фазе с изменением объема, невозможен.

### 3. ПОДГОТОВКА К РАСЧЕТУ

Сложная реакция описывается несколькими стехиометрическими уравнениями. В программе использована последовательно-параллельная схема превращения с необратимыми частными реакциями:



В сложной модели можно выбрать схему превращений:

- если не задать константу скорости процесса 2, то получим последовательную схему превращений



- если не задать константу скорости процесса 3, то получим параллельную схему превращений



Если заданы все значения констант скорости, то схема превращений последовательно-параллельная.

***Приведение кинетического уравнения протекающих реакций к расчетному виду***

Сложная реакция вида (2.217) описывается кинетическими уравнениями:

$$W_1 = k_1 C_A^{n_1}, \quad (2.220)$$

$$W_2 = k_2 C_A^{n_2}, \quad (2.221)$$

$$W_3 = k_3 C_R^{n_3}, \quad (2.222)$$

где  $k_1, k_2, k_3$  – константы скорости частных реакций;  $n_1, n_2, n_3$  – порядки частных реакций.

Кинетическая модель процесса представлена в программе уравнениями приведенных скоростей реакций:

$$r_1 = K_1(1 - X)^{n_1}, \quad (2.223)$$

$$r_2 = K_2(1 - X)^{n_2}, \quad (2.224)$$

$$r_3 = K_3 Y^{n_3}, \quad (2.225)$$

где  $K_1, K_2, K_3$  – приведенные константы скорости реакций, зависящие от вида кинетического уравнения,  $X$  – полная степень превращения вещества А,  $Y$  – степень превращения вещества А в вещество R.

В общем случае приведенная скорость реакции будет рассчитываться по формуле:

$$r = \frac{W}{C_{A_0}}. \quad (2.226)$$

Учитывая, что:

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A), \quad (2.227)$$

$$C_R = C_{A_0} Y_R, \quad (2.228)$$

получим:

$$r_1 = \frac{k_1 C_{A_0}^{n_1} (1 - X_A)^{n_1}}{C_{A_0}} = k_1 C_{A_0}^{n_1-1} (1 - X_A)^{n_1}, \quad (2.229)$$

$$r_2 = \frac{k_2 C_{A_0}^{n_2} (1 - X_A)^{n_2}}{C_{A_0}} = k_2 C_{A_0}^{n_2-1} (1 - X_A)^{n_2}, \quad (2.230)$$

$$r_3 = \frac{k_3 C_{A_0}^{n_3} Y_R^{n_3}}{C_{A_0}} = k_3 C_{A_0}^{n_3-1} Y_R^{n_3}. \quad (2.231)$$

Сопоставляя уравнения (2.223–2.225) и (2.229–2.231), можно сделать вывод, что используемые в программе коэффициенты имеют значения:

$$K_1 = k_1 C_{A0}^{n_1-1}, \quad (2.232)$$

$$K_2 = k_2 C_{A0}^{n_2-1}, \quad (2.233)$$

$$K_3 = k_3 C_{A0}^{n_3-1}, \quad (2.234)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  – порядки частных реакций.

#### 4. ПОРЯДОК РАСЧЕТА

**Внимание! Каждый пункт расчета, приведенный ниже вплоть до подраздела «РАБОТА С ПРОГРАММОЙ», должен быть отражен в отчете! (обязательные пункты выделены \*)**

Для расчета по программе необходимы следующие величины:

1) **степень превращения вещества А на выходе из реактора ( $X_{Ак}$ )** – если известна или может быть рассчитана без применения характеристического уравнения (в этом случае программа рассчитает необходимое среднее время пребывания реагентов в реакторе). Исключает пункт 2.

При необходимости конечная степень превращения реагента А может быть рассчитана по уравнению:

$$X_{Ак} = \frac{\Delta C_A}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}; \quad (2.235)$$

2) **среднее время пребывания реагентов в реакторе ( $\bar{\tau}$ )** – если известно или может быть рассчитано без применения характеристического уравнения (в этом случае программа рассчитает степень превращения вещества А на выходе из реактора). Исключает пункт 1.

Реакционный объем проточных реакторов связан с условным (средним) временем пребывания реагентов в реакторе формулой:

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{V_o}, \quad (2.236)$$

где  $V_p$  – реакционный объем;

$V_o$  – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор;

$\bar{\tau}$  – среднее время пребывания реагентов в реакторе;

3)\* **степень превращения вещества А на входе в реактор ( $X_{An}$ ).**

Для одиночного реактора, а также для первого реактора каскада начальная степень превращения реагента А, как правило, равна нулю. Для каскада реакторов степень превращения на входе в последующий реактор равна степени превращения на выходе из предыдущего реактора;

4)\* **степень превращения вещества А в вещество R на входе в реактор ( $Y_{An}$ ).**

Для одиночного реактора, а также для первого реактора каскада начальная степень превращения реагента А в вещество R, как правило, равна нулю. Для каскада реакторов степень превращения на входе в последующий реактор равна степени превращения на выходе из предыдущего реактора.

Для модельных реакций типа (2.217) при  $\nu_R = \nu_A = 1$  (то есть при стехиометрических коэффициентах, равных 1) можно записать:

$$Y_A = \frac{\Delta C_{A \rightarrow R}}{C_{A0}} = \frac{C_R}{C_{A0}}; \quad (2.237)$$

5)\* **температура, при которой протекает процесс ( $T$ , градусы Кельвина) для изотермического режима, или температура на входе в реактор ( $T_n$ , градусы Кельвина) для неизотермических режимов (если в задании не указан тепловой режим, считать реактор изотермическим);**

6)\* **порядки частных реакций ( $n_1, n_2, n_3$ );**

7)\* **константы скорости частных реакций ( $k_1, k_2, k_3$ );**

8)\* **температура, при которой заданы константы скорости ( $T^*$ , градусы Кельвина): если не указана, считать равной температуре протекания процесса ( $T$ );**

9)\* **энергии активации частных реакций ( $E_1, E_2, E_3$ , кДж/моль): в случае отсутствия в задании, если температура, при которой заданы константы скорости, равна температуре процесса и процесс протекает в изотермических условиях, то в программу могут быть заданы значения  $E_i = 0$ ;**

10)\* **начальная концентрация реагента ( $C_{A0}$ , кмоль/м<sup>3</sup>) (если все три частные реакции имеют первый порядок, то начальная концентрация реагента для расчета не нужна).**

11)\* **приведенные константы скорости частных реакций** ( $K_1, K_2, K_3$ ).

Приведенные константы скорости рассчитываются по уравнениям:

$$K_1 = k_1 C_{A_0}^{n_1-1}, \quad (2.238)$$

$$K_2 = k_2 C_{A_0}^{n_2-1}, \quad (2.239)$$

$$K_3 = k_3 C_{A_0}^{n_3-1}, \quad (2.240)$$

### **Тепловые параметры**

*(если в задании не указан тепловой режим, считать реактор изотермическим)*

Для расчета химического реактора с тепловыми явлениями (неизотермического) требуются следующие величины:

12) **величина адиабатического разогрева** для частных реакций 1 и 2 ( $\Delta T_{ад1}, \Delta T_{ад2}$ ), представляющая собой изменение температуры реакционной смеси в результате выделения тепла в ходе реакции. Адиабатический разогрев рассчитывается по формуле:

$$\Delta T_{ад} = \frac{Q_p n_{A_0}}{c_p}, \quad (2.241)$$

где  $Q_p$  – тепловой эффект реакции, кДж/моль;

$c_p$  – теплоемкость реакционной смеси, кДж/(моль·К);

$n_{A_0}$  – начальная концентрация реагента в исходной смеси (в мольных или объемных долях).

13) **параметр теплоотвода (В)**, характеризующий процесс теплопередачи между реакционной смесью и теплоносителем (задается только в политермическом режиме). Выражается уравнением:

$$B = \frac{K_T F_{т.уд}}{c_p}, \quad (2.242)$$

где  $K_T$  – коэффициент теплопередачи из реакционного объема к теплоносителю;

$c_p$  – теплоемкость реакционной смеси, кДж/(моль·К);

$F_{т.уд}$  – удельная поверхность теплообмена в реакторе, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

$$F_{\text{т.уд}} = \frac{F_{\text{T}}}{V_{\text{p}}}, \quad (2.243)$$

где  $F_{\text{T}}$  – поверхность теплообмена в реакторе,  $\text{м}^2$ .

14) **температура теплоносителя** ( $T_{\text{x}}$ , градусы Кельвина) – только в политермическом режиме.

#### 4. РАБОТА С ПРОГРАММОЙ

После запуска файла **Reactor.exe** появляется окно программы, условно разделенное на 7 блоков ввода данных.

В блоке 1 «**Движение потока**» задается режим работы реактора:

- реактор идеального смешения проточный (РИС-Н);
- реактор идеального вытеснения (РИВ);
- реактор идеального смешения периодический (РИС-П) – рассчитывается по модели идеального вытеснения при условном времени реакции  $\tau$ , равном фактическому времени протекания процесса.

Расчет каскада реакторов идеального смешения (КРИС-Н) проводится путем последовательного обсчета отдельных реакторов идеального смешения, причем конечная степень превращения исходного реагента на выходе из предыдущего реактора каскада является начальной степенью превращения вещества на входе в последующий реактор.

В блоке 2 «**Тепловой режим**» выставляется заданный тепловой режим.

Значение в блоке 3 «**Расчет**» выбирается следующим образом:

В случае, если необходимо найти степень превращения при заданном времени пребывания, выбирается **X (Тау)**.

В случае, если необходимо найти время пребывания, необходимое для достижения заданной степени превращения, выбирается **Тау (X)**.

В блоке 4 «**Реакция**» выбирается тип протекающей химической реакции (сложная).

В соответствии с заданием заполняются графы блока 5 «**Условия процесса**».

**T** – температура процесса в градусах Кельвина (в случае адиабатического и политермического режимов задается начальная температура **T<sub>н</sub>**);

$X_n$  – начальная степень превращения вещества А на входе в реактор;

$\tau_{ay}$  – условное время реакции – вводится, если в блоке 3 «Расчет» выбран пункт **X (Tau)**;

$X_k$  – конечная степень превращения вещества А на выходе из реактора – вводится, если в блоке 3 «Расчет» выбран пункт **Tau (X)**.

$Y_n$  – степень превращения вещества А в продукт R на входе в реактор.

#### Блок 6 «Тепловые параметры»

$\Delta T_{ад1}, \Delta T_{ад2}$  – величина адиабатического разогрева в градусах Кельвина для частных реакций 1 и 2;

**B** – параметр теплоотвода (заполняется только в политермическом режиме);

$T_x$  – температура теплоносителя в градусах Кельвина (заполняется только в политермическом режиме).

Заполнение блока 7 «**Параметры кинетической модели**»

$T^*$  – температура в градусах Кельвина, при которой задана константа скорости;

$E_1, E_2, E_3$  – энергии активации частных реакций в кДж/моль;

$n_1, n_2, n_3$  – порядки частных реакций;

$K_1, K_2, K_3$  – приведенные константы скорости реакции, рассчитываемые по формулам (2.238–2.240).

### 6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета выводятся в виде таблицы “ $\tau$ -X-Y-S-T” (S = Y / X – селективность процесса) и в графической форме. Результаты различных расчетов можно вывести на один график для их сопоставления – для этого при нажатии кнопки «**График**» выдается запрос: «Обновить график?». В случае ответа «Да» будет построен новый график, а в случае ответа «Нет» результаты расчета будут выведены на график, полученный в предыдущем расчете. Это позволит наглядно сопоставить результаты работы при различных режимах и условиях процесса.

Вывод на печать не предусмотрен. Результаты нужных расчетов (таблицу результатов) необходимо выписать и использовать при составлении отчета. Для перехода к окну исходных данных и обратно нажмите кнопку “<<<” (“>>>”).

## 7. ЗАДАНИЯ

### Задание № 1

Дана реакция  $A \rightarrow R \rightarrow S$ . Частные реакции первого порядка, их константы скорости при температуре 300 К равны  $k_1 = 0,03 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,02 \text{ с}^{-1}$ .

Реакция проводится при температуре 27 °С в проточном реакторе идеального смешения и в реакторе идеального вытеснения, имеющих равные объемы  $0,65 \text{ м}^3$ . Начальная концентрация  $C_{A0} = 0,02 \text{ кмоль/м}^3$ . Продукты в исходной смеси отсутствуют.

Определить:

- часовую нагрузку  $V_0$  на каждый реактор, чтобы получить максимальный выход по продукту R;
- максимально возможную концентрацию продукта R;
- соотношение максимальных выходов продукта R в каждом реакторе.

Объяснить полученные результаты.

### Задание № 2

Реакция  $A \rightarrow R \rightarrow S$ , константы скорости которой при температуре 300 К равны  $k_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , проводится в реакторе идеального вытеснения при скорости подачи реакционной смеси  $V_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ , температуре 27 °С и начальной концентрации  $C_{A0} = 0,0077 \text{ моль/л}$ .

Определить максимальный выход продукта R, выходные концентрации всех веществ и необходимый объем реактора.

Провести сравнительный расчет для проточного реактора идеального смешения того же объема. Объяснить полученные результаты.

### Задание № 3

В проточном реакторе идеального смешения протекают при температуре 298 К параллельные реакции  $A \rightarrow R$ ,  $A \rightarrow S$ , где R – целевой продукт. Константа скорости основной реакции первого порядка  $k_1 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Кинетическое уравнение реакции образования побочных продуктов  $r_A = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot C_A^{1,2} \text{ кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ .

Объем реактора  $0,9 \text{ м}^3$ . Исходная смесь содержит 1 кмоль вещества A в  $1 \text{ м}^3$  и подается со скоростью  $0,002 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Определить степень превращения вещества А, выход и селективность по продукту R. Объяснить их изменения по длине реактора.

Сравнить полученные данные с процессом в реакторе идеального вытеснения такого же объема. Объяснить полученные результаты сравнения показателей процесса.

#### **Задание № 4**

Дана реакция  $A \rightarrow R$ ,  $2A \rightarrow S$ , протекающая без изменения объема. Константы скорости по веществу А равны  $k_1 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,01 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Начальная концентрация исходного вещества  $1,2 \text{ кмоль/м}^3$ .

Сравнить селективность и выход по продукту R в реакторе идеального вытеснения и в проточном реакторе идеального смешения при степени превращения вещества А, равной 0,75. Объяснить полученные результаты (влияние типа реактора на показатели процесса и их изменение по объему реакторов).

### **2.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

#### **Реактор идеального смешения периодического действия**

1. Требования, предъявляемые к химическим реакторам.
2. Классификация химических реакторов и режимов их работы.
3. Понятие моделирования и модели.
4. Понятие элементарного объема и элементарного промежутка времени.
5. Общее уравнение материального баланса химических реакторов.
6. Общее уравнение теплового баланса химических реакторов.
7. Конструкционные элементы реакторов смешения периодического действия.
8. Реактор идеального смешения периодического действия РИС-П: его характеристика и свойства. Условия идеальности.
9. Вывод уравнения материального баланса РИС-П.
10. Анализ уравнения теплового баланса РИС-П для различных тепловых режимов.
11. Методика выполнения лабораторной работы.
12. Методика расчета производительности РИС-П или количества реакторов, необходимых для получения заданной производительности.

## **Реактор идеального смешения непрерывного действия и каскад реакторов смешения**

1. Сформулируйте допущения модели реактора идеального смешения непрерывного действия.
2. Каскад реакторов идеального смешения: характеристика, применение, допущения модели об идеальности.
3. Каковы основные причины отклонения от идеальности в реальных реакторах смешения?
4. Уравнение материального баланса реактора смешения непрерывного действия и его анализ.
5. Уравнения материального баланса каскада реакторов идеального смешения непрерывного действия и их анализ.
6. Расчет объема единичного реактора каскада.
6. Аналитический и графический методы расчета количества реакторов в КРИС-Н.
7. Сравнение эффективности работы проточных реакторов, работающих в изотермических условиях.
8. Уравнение теплового баланса реактора РИС-Н. Его анализ.
9. Совместное графическое решение уравнений материального и теплового балансов реакторов на примере работы РИС-Н адиабатического.
10. Влияние начальных параметров ( $C_{A0}$ ,  $T_0$ ,  $\bar{\tau}$ ) проведения экзо- и эндотермических необратимых и обратимых реакций на степень превращения и производительность реакторов.
10. Тепловая устойчивость адиабатического РИС-Н. Возможности изменения запаса тепловой устойчивости.
11. Способы осуществления оптимального температурного режима.
12. Методика выполнения лабораторной работы.

## **Реактор идеального вытеснения**

1. Основные требования к промышленным реакторам.
2. Реактор идеального вытеснения. Его характеристика и свойства.
3. Понятия элементарного объема и элементарного промежутка времени. Что и почему принимают за  $\Delta V$  и  $\Delta \tau$  в РИВ?
4. Уравнение материального баланса РИВ в общем виде и выраженное через параметры процесса, его анализ.
5. Вывод характеристического уравнения РИВ. Расчет объема РИВ.

6. Уравнения теплового баланса РИВ в общем виде и выраженные через параметры процесса для различных тепловых режимов.

7. Математическое описание РИВ с различными температурными режимами (политермическим, адиабатическим, изотермическим).

8. Причины отклонения от идеальности в реальном реакторе вытеснения.

9. Модели реакторов с неидеальной структурой потоков, их характеристика.

10. Уравнение материального баланса однопараметрической модели. Критерий Боденштейна, его анализ.

11. Понятие интегральной и дифференциальной функций распределения времени пребывания.

12. Сущность экспериментального метода изучения функций распределения путем исследования «кривых отклика».

13. Функции распределения времени пребывания идеальных и реальных реакторов.

14. Описание лабораторной установки.

15. Порядок проведения лабораторной работы.

## **2.4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2003. – 528 с.
2. Основы химической технологии: учеб. для вузов. / И.П. Мухленов [и др.] – М.: Высш. шк., 1991. – 463 с.
3. Бесков, В.С. Общая химическая технология: учеб. для вузов / В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
ГЕТЕРОГЕННЫЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	4
1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ.....	4
1.1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ .....	4
1.1.2. ГЕТЕРОГЕННЫЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ГАЗ – ТВЕРДОЕ.....	7
1.1.3. СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА В СИСТЕМЕ ГАЗ – ТВЕРДОЕ .....	13
1.1.4. ПОНЯТИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ.....	15
1.1.5. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ.....	17
1.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	21
Лабораторная работа № 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА УГЛЕМ.....	21
Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА ОБЖИГА СУЛЬФИДА ЦИНКА.....	27
1.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ .....	34
1.4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	35
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ .....	36
2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ.....	36
2.1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ.....	36
2.1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И РЕЖИМОВ ИХ РАБОТЫ.....	36
2.1.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ .....	38
2.1.4. ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РЕАКТОРОВ .....	39
2.1.5. ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА РЕАКТОРОВ ...	40
2.1.6. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ .....	40
2.1.7. РЕАКТОР И КАСКАД РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ.....	45
2.1.8. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ .....	55
2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	70

Лабораторная работа № 3. РЕАКТОР СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ .....	70
Лабораторная работа № 4. КАСКАД РЕАКТОРОВ СМЕШЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ .....	73
Лабораторная работа № 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ РЕАКТОРА ВЫТЕСНЕНИЯ .....	77
Лабораторная работа № 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕАКТОРА ВЫТЕСНЕНИЯ .....	83
Лабораторная работа № 7. СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОСТОЙ НЕОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ .....	90
Лабораторная работа № 8. СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОСТОЙ ОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ .....	105
Лабораторная работа № 9. СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ .....	117
2.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ .....	126
2.4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	128

Учебное издание

**Граждан** Константин Владимирович,  
**Исаева** Вера Александровна,  
**Кунин** Борис Тимофеевич и др.

**Сборник лабораторных работ  
по дисциплине  
«Химические реакторы»**

Под редакцией профессора **В.А. Шарнина**

Редактор **О.А. Соловьева**

Подписано в печать 27.03.2014. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.  
Усл. печ.л. 7,67. Тираж 200 экз. Заказ

**ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»**

Отпечатано на полиграфическом оборудовании  
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7