

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ РЕАКТОРА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Реактор периодического действия (РПД) применяют в химической технологии, как правило, для проведения медленных реакций и при производстве малотоннажной продукции. РПД работает циклически и цикл состоит из операций:

- загрузки исходных компонентов в реактор;
- нагрева реактора до заданной температуры;
- проведения химического процесса при постоянной температуре (выдержки реактора);
- охлаждения реактора до температуры, предусмотренной регламентом;
- выгрузки реакционной смеси из реактора;
- подготовки реактора к следующему циклу.

Стадии 2–4 связаны с теплопередачей. Технологический регламент устанавливает ориентировочное время для каждой операции, что используют при расчётах. Выбор объёма и количества реакторов периодического действия осуществляется с учётом годовой производительности реакторного отделения.

Проверку или расчёт поверхности теплопередачи выбранного РПД, обеспечивающей проведение процесса в заданном режиме, следует проводить на наиболее напряжённом по теплопередачи участке цикла по уравнению [1]

$$F = \frac{Q}{K\Delta t_{cp}} = \frac{1}{K} \frac{Q}{\Delta t_{cp}},$$

где F – поверхность теплопередачи, м^2 ; Q – количество теплоты, передаваемое от горячего теплоносителя к холодному в единицу времени, Вт; K – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; Δt_{cp} – средняя разность температур между двумя теплоносителями, град.

Принимая некоторое значение коэффициента теплопередачи, рассмотрим зависимость поверхности теплопередачи РПД от Q и Δt_{cp} ($Q/\Delta t_{cp}$).

При нагреве реактора от t_1 до t_2 глухим паром или горячей водой количество теплоты Q определяется разностью теплосодержаний реактора (теплосодержание реакционной смеси и самого реактора) при температурах t_2 и t_1 в единицу времени и потерей теплоты в окружающую среду

$$Q = Q_1 / \tau + Q_n,$$

где Q_1 – разность теплосодержаний реактора при температурах t_2 и t_1 , Дж; Q_n – потери теплоты в окружающую среду, Вт; τ – время нагревания от температуры t_1 до t_2 , с.

Для расчёта тепловых потерь аппаратуры, находящейся в закрытых помещениях, при температуре стенки до 150 °C используют суммарный коэффициент теплоотдачи лучеиспусканием и кон-

векцией, который можно приближённо [1]:

$$\alpha_{общ} = 9,74 + 0,07\Delta t \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}),$$

где Δt – разность температур поверхности стенки реактора и окружающего воздуха.

Если часть реактора изолирована, то берут разность температур наружной стенки изоляции и окружающего воздуха.

С учётом сказанного, потери теплоты можно рассчитать по формуле:

$$Q_n = \alpha_{общ} \sum F_i \Delta t_i = \sum (9,74 + 0,07\Delta t) F_i \Delta t_i \text{ Вт},$$

где F_i , Δt_i – величина поверхности (м^2) и разность температур i -го участка поверхности реактора.

Сравнивая Q_1/τ и Q_n и учитывая снижение Δt_{cp} по мере повышения температуры реактора, можно сказать, что в начальный период нагрева реактора имеем $(Q_1/\tau)_{max}$, $(Q_n)_{min}$ и $(\alpha_{общ})_{min}$, а в конце нагрева – $(Q_1/\tau)_{min}$ за счёт увеличения времени нагрева реактора на постоянное количество градусов, $(Q_n)_{max}$ и $(\alpha_{общ})_{max}$.

Суммарный коэффициент теплоотдачи растёт по мере нагрева реактора от 9,74 ($\Delta t = 0$ °C) до 16,74 ($\Delta t = 100$ °C), но он всегда ниже коэффициента теплопередачи, который принимает значения от 200 до 800 $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$, поэтому потери теплоты в окружающую среду меньше подводимой теплоты.

В примере из раздела «Проектирование сосудов с теплопередающей поверхностью» [2] при нагреве жидкости в РПД от 50 до 100 °C паром с температурой 120 °C с ростом температуры нагреваемой жидкости найдено:

–коэффициент теплопередачи незначительно растёт (около 20 %);

–средняя разность температур (Δt_{cp}) сильно падает;

–время нагрева увеличивается. Результаты приведены в табл. 1.

Если принять, что количество теплоты (Q_h , Дж), пошедшее на нагрев реактора на 10 °C ($Q_h = \sum m_i C_i \Delta t = 10 \sum m_i C_i$), в начале и в конце нагревания постоянно, то можно определить наибольшую величину поверхности теплопередачи:

При 50–60 °C

$$F_1 = \frac{Q_h}{K_1 \Delta t_{cp,1} \tau_1} = \frac{Q_h}{202 \cdot 65 \cdot 0,232} = \frac{Q_h}{3046,2} \text{ м}^2,$$

При 90–100 °C

$$F_2 = \frac{Q_h}{K_2 \Delta t_{cp,2} \tau_2} = \frac{Q_h}{239 \cdot 25 \cdot 0,505} = \frac{Q_h}{3017,4} \text{ м}^2.$$

Следовательно, при нагреве реактора глухим паром напряжённый участок по теплопередачи

Таблица 1. Зависимость некоторых параметров при нагреве жидкости на 10 °C от диапазона температур реактора

Диапазон температур реактора, °C	50–60	60–70	70–80	80–90	90–100
$K, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$	202	—	221	—	239
$\Delta t_{\text{cp}}, ^\circ\text{C}$	65	55	45	35	25
Время нагрева, ч	0,232	0,265	0,312	0,387	0,505

отсутствует, поэтому поверхность можно рассчитать по интегральному уравнению, приняв:

$$\begin{aligned}\Delta t_{\text{cp}} &= (\Delta t_0 - \Delta t_m) / \ln (\Delta t_0 / \Delta t_m) = \\ &= [(120 - 50) - (120 - 100)] / \ln (70 / 20) = 40, \\ Q_{h,1} &= 5Q_h, \tau = \sum \tau_i = 1,701, \\ K_{\text{cp}} &= \sum k_i / 3 = 220,7,\end{aligned}$$

тогда

$$F = \frac{Q_{h,1}}{K_{\text{cp}} \Delta t_{\text{cp}} \tau} = \frac{5Q_h}{220,7 \cdot 40 \cdot 1,701} = \frac{Q_h}{3003} \approx F_1 \approx F_2$$

м².

При нагреве реактора горячей водой или его охлаждения на разных участках нагрева и охлаждения поверхность теплопередачи должна быть постоянной, так как $\Delta t_{\text{cp}} \tau = \text{const}$. Это замечание справедливо в том случае, когда при нагреве жидкости реакция не идет. В действительности, в конце нагрева реакционной массы химический процесс протекает с заметной скоростью.

В этом случае для эндотермического процесса заметно возрастает время нагрева реактора, чем в начале нагрева, так как необходимо дополнительно подвести теплоту через поверхность теплопередачи для компенсации эндотермической теплоты. В отличие от простого нагрева инертной жидкости при наличии эндотермической реакции произведение $\Delta t_{\text{cp}} \tau$ становится непостоянным, а напряжённый участок по теплопередачи – это конец нагрева реактора.

В случае экзотермической реакции уменьшается подвод теплоты в конце нагрева реакционной смеси, а иногда необходимо охлаждать реактор, чтобы отвести теплоту реакции.

В этом прослеживается одна из особенностей расчёта поверхности теплопередачи РПД в сравнении с реактором непрерывного действия.

Стадия охлаждения реактора до температуры, предусмотренной регламентом, не представляет интереса, и её при расчёте поверхности теплопередачи можно не учитывать.

При проведении химического процесса при постоянной температуре (стадия 3), если тепловой эффект близок к нулю, то подвод теплоты через поверхность теплопередачи ($Q = Q_n$) значительно меньше Q_n в конце нагрева, поэтому этот случай не является напряжённым участком цикла по теплопередачи.

Другая ситуация возникает, если тепловой эффект реакции ощутим. Общая тенденция для экзо- и эндотермических реакций аналогична ситуации в конце нагрева реактора.

При проведении процесса с кинетическим порядком больше нуля расчёт поверхности теплопередачи в режиме выдержки следует проводить в начале выдержки, когда скорость реакции максимальна.

В табл. 2 и 3 приведены зависимости степени превращения в РПД от относительного времени реакции при протекании реакций первого и второго порядков [3].

Пример. Проверить поверхность теплопередачи РПД ($V = 10 \text{ м}^3$, $F = 16 \text{ м}^2$, $m = 6000 \text{ кг}$) для получения фенолоспиртов, если известно, что коэффициент заполнения объёма (κ) равен 0,7, нагрев реактора от 30 °C до 60 °C проводят водой с начальной температурой 90 °C в течение 1,5 ч,

Таблица 2. Зависимость степени превращения от относительного времени реакции при протекании в РПД простой реакции первого порядка

Параметры	Максимальная степень превращения при времени τ									
	0,99					0,95				
τ_i / τ^*	0,02	0,05	0,10	0,20	0,30	0,02	0,05	0,10	0,20	0,30
x_A	0,09	0,20	0,37	0,60	0,75	0,06	0,14	0,24	0,45	0,59

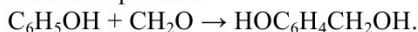
- τ_i / τ – доля времени проведения процесса. Отношение τ_i / τ надо понимать так, если время выдержки τ составляет 10 ч, при этом максимальная степень превращения достигает 95 или 99 %, то за 1 ч степень превращения составит соответственно 24 и 37 %.

Таблица 3. Зависимость степени превращения от относительного времени реакции при протекании в РПД простой реакции второго порядка

Параметры	Максимальная степень превращения при времени τ									
	0,99					0,95				
τ_i / τ^*	0,02	0,05	0,10	0,20	0,30	0,02	0,05	0,10	0,20	0,30
x_A	0,66	0,83	0,91	0,95	0,97	0,28	0,49	0,66	0,79	0,85

нагревание от 60 до 75 °C происходит за счёт теплоты реакции. Тепловой эффект экзотермической реакции в расчёте на фенол (кДж/кг), средние теплоёмкости стали и реакционной смеси (кДж/(кг·К)) в интервале температур 30–80 °C и плотность смеси (кг/м³) соответственно составляют 670, 0,5, 2,94 и 1000.

Решение. Конденсация фенолоспиртов в щелочной среде представляет собой последовательный процесс образования моно-, ди- и trimетилолфенола. При небольшой степени превращения фенола протекает в основном реакция образования *o*- и *n*-метилолфенола:



Данная реакция описывается уравнением второго порядка типа

$$r = k c_{\phi} c_{\text{фор}}.$$

В реактор загружают безметанольный формалин, фенол и катализатор.

Исходная смесь имеет следующий состав, мас. %: фенол – 31,5, формальдегид – 25,3, метанол и катализатор – 0,5, вода – 42,7.

Максимальная степень превращения фенола за 10 ч при температуре 75 °C выдержки достигает 99 %, после этого реактор охлаждают до 40 °C и выгружают продукт.

Масса загружаемого в реактор сырья составит:

$$m_c = V k \rho_c = 10 \cdot 0,7 \cdot 1000 = 7000 \text{ кг},$$

в том числе: фенола 7000 · 0,315 = 2205 кг, формалина и катализатора . 7000 · 0,685 = 4795 кг.

Рассчитаем подвод теплоты для нагрева реактора:

$$q_1 = \sum m_i C_i (t_2 - t_1) = \\ = (6000 \cdot 0,5 + 7000 \cdot 2,94) (60 - 30) = 707400$$

кДж.

Исходная смесь представляет собой водный раствор органических веществ, поэтому коэффициенты теплопередачи в этом случае должны быть больше, чем для органических жидкостей, и меньше, чем для воды. Допустим, что коэффициент теплопередачи при нагревании и охлаждении водой – 400 Вт/(м²·К).

При нагреве исходной смеси от t_1 до t_2 горячей водой ($t_3 = 90^\circ\text{C}$) конечная температура греющей воды в периодическом реакторе будет всё время увеличиваться по мере повышения температуры нагреваемой жидкости.

В конце процесса нагревания температура станет равной 70°C (t_4), тогда средняя разность температур составит:

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{t_3 - t_1}{t_3 - t_2}\right)} \cdot \frac{(A-1)}{A \ln A} = \frac{60 - 30}{\ln\left(\frac{90 - 30}{90 - 60}\right)} \cdot \frac{(3-1)}{3 \cdot \ln 3} = 26,2$$

где

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_4 - t_2} = \frac{90 - 60}{70 - 60} = 3.$$

Поверхность теплопередачи при нагревании

горячей водой:

$$F = \frac{1000 q_1}{3600 K \Delta t_{\text{cp}} \tau} = \frac{707400}{3,6 \cdot 400 \cdot 26,2 \cdot 1,5} = 12,5 \text{ м}^2.$$

Некоторое время реактор работает как адиабатический, когда нагревание от 60 до 75 °C происходит за счёт теплоты реакции. За это время степень превращения фенола составит:

$$x_{\phi} = \frac{\sum m_i C_i (t - t_2)}{m_{\phi} q_p} = \\ = \frac{(6000 \cdot 0,5 + 7000 \cdot 2,94) (75 - 60)}{2205 \cdot 670} = 0,24,$$

где x_{ϕ} – степень превращения фенола, доля; q_p – тепловой эффект реакции в расчёте на килограмм фенола, кДж/кг; t – температура выдержки (реакции), °C.

Проверим поверхность теплопередачи в начальный период выдержки, когда степень превращения фенола изменяется на 10 %. Вся теплота реакции отводится холодной водой ($t_h = 25^\circ\text{C}$, $t_k = 45^\circ\text{C}$).

Для расчёта времени реакции второго порядка в РПД при равных стехиометрических коэффициентах ($v_A = v_B = 1$) используем уравнение:

$$k \tau = \ln\left(\frac{\beta_B - x_A}{\beta_B (1 - x_A)}\right) / l c_{A,0} (\beta_B - 1) \text{ л/моль},$$

где β_B – начальное мольное отношение второго реагента (формальдегида) к ключевому компоненту (фенолу), $\beta_B = (25,3/30,03)/(31,5/94,12) = (25,3 \cdot 94,12)/(31,5 \cdot 30,03) = 2,517 = 2,52$.

После преобразования получим уравнение для расчёта времени, необходимого для увеличения степени превращения от 0,24 до 0,34 при общей степени, равной 0,99:

$$\tau_2 - \tau_1 = \tau \ln\left[\frac{(\beta_B - x_2)(1 - x_1)}{(\beta_B - x_1)(1 - x_2)}\right] / \ln\left[\frac{\beta_B - x_{\max}}{\beta_B(1 - x_{\max})}\right] = \\ = 10 \cdot \ln\left[\frac{(2,52 - 0,34)(1 - 0,24)}{(2,52 - 0,24)(1 - 0,34)}\right] / \ln\left[\frac{2,52 - 0,99}{2,52(1 - 0,99)}\right] = \\ = 0,25 \text{ ч.}$$

Поскольку температура в реакторе не изменяется и $\Delta t_b / \Delta t_m < 2$, то среднюю разность температур рассчитываем по формуле:

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{\Delta t_b + \Delta t_m}{2} = \frac{(75 - 25) + (75 - 45)}{2} = 40^\circ\text{C}.$$

Определим поверхность теплопередачи, приняв коэффициент теплопередачи около 400 Вт/(м²·К):

$$F = \frac{m_{\phi} (x_2 - x_1) q_p \cdot 1000}{K \Delta t_{\text{cp}} \tau \cdot 3600} = \frac{2205 \cdot 0,1 \cdot 670 \cdot 1000}{400 \cdot 40 \cdot 0,25 \cdot 3600} = \\ = 10,3 \text{ м}^2.$$

В случаях нагрева и выдержки реактора расчёчная поверхность теплопередачи меньше действительной, следовательно, реактор обеспечит заданный режим нагревания и отвода теплоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Павлов К.Ф.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носов. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.
2. *Холланд Ф.* Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов. Пер. с англ. под ред. Жорова Ю.М. / Ф. Холланд, Ф, Чапман. – М.: Химия, 1974. – 208 с.
3. *Тюрин Ю.Н.* Расчёты по технологии органических веществ: Учебное пособие. – Кемерово: ГУ КузГТУ, 2004. – 232 с.

Автор статьи:

Тюрин
Юрий Николаевич
– канд. хим. наук, доц. каф.
технологии основного органическо-
го синтеза КузГТУ
E-mail: may63@rambler.ru