

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ГАЗОВЫМ ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

Р. М. МИРЗАХАНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 25 V 1979

Предложена математическая модель химических реакторов с псевдоожигенным слоем катализатора. Модель проверена на примере реакции синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты.

Рис. 2, библи. ссылок 7.

Псевдоожигенный слой успешно используется для осуществления химических реакций между газами и твердыми частицами катализатора благодаря своим известным преимуществам. Эффективность каталитических реакций часто характеризуется долей вошедшего газового компонента, покидающего реактор, не прореагировав:  $C' = C_k / C_0$ . Из всех математических моделей каталитического реактора с газовым псевдоожигенным слоем наиболее известны модели Дэвидсона и Харрисона [1] и Кунни и Левеншпиля [2]. В литературе по ним приводятся расчеты определения  $C'$  для простой реакции первого порядка  $A \xrightarrow{k} B$ . Модель Кунни и Левеншпиля описывает реактор, работающий с большими числами псевдоожигения ( $N > 6 + 11$ ), и учитывает только химическое превращение газа, проходящего через слой в виде пузырей.

В настоящей работе предлагается модель реактора, учитывающая также химическое превращение газа, проходящего через непрерывную фазу неоднородного псевдоожигенного слоя, и дополняющая модель Кунни и Левеншпиля для меньших значений  $N$ , показывая, что при этом эффективность реактора более высокая. Предложенная модель применяется для выявления оптимальных условий работы реактора синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты, химическая реакция которого описывается более сложными кинетическими уравнениями, чем реакция  $A \xrightarrow{k} B$ .

Покидающий псевдоожигенный слой газ с концентрацией  $C_k$  получается в результате смешения газа из пузырей и непрерывной фазы концентрациями соответственно  $C_{пк}$  и  $C_{ск}$  (рис. 1). Материальный баланс смешения потоков на выходе из слоя будет

$$u_0 C_k = (u_0 - u_c) C_{пк} + u_c C_{ск} \quad (1)$$

В нижнем сечении аппарата концентрация газа  $C_0$  в обеих фазах одинаковая. Учитывая это, из уравнения (1) можно получить выражение для определения  $C'$ :

$$C' = \frac{C_k}{C_0} = \left(1 - \frac{u_c}{u_0}\right) C'_{п} + \frac{u_c}{u_0} C_c \quad (2)$$

где  $C'_{п} = C_{пк}/C_0$ ;  $C'_c = C_{ск}/C_0$  — доли непревращенного реагента в пузырях и непрерывной фазе, соответственно.

Скорость газа  $u_c$  определяется из уравнения [2]

$$u_c = u_n - \varepsilon u_{т} \quad (3)$$

Нисходящий поток твердых частиц в непрерывной фазе со скоростью  $u_{т}$  обуславливается тем, что одновременно имеет место непрерывный поток частиц в слое снизу вверх в шлейфах поднимающихся пузырей (рис. 1). Из материального баланса твердых частиц получается уравнение для определения  $u_{т}$  [2].

$$u_{т} = \alpha \delta u_n (1 - \delta - \alpha \delta) \quad (4)$$

$\delta$  и  $\alpha$  определяются из уравнений

$$1 - \delta = L_n/L \quad (5)$$

$$\alpha = 0,6 D_n^{-1/4} \quad [3] \quad (6)$$

Для расчета относительной скорости подъема пузырей  $v_n$  рекомендуется следующая зависимость [4]:

$$v_n = 1,9 (D/L_n)^{1/4} [g(u_0 - u_n) L]^{1/4} \quad (7)$$

Взаимосвязь между  $u_n$  и  $v_n$  выражается уравнением

$$u_n L_n = v_n L \quad (8)$$

$v_n$  определяется также уравнением [1, 5]

$$v_n = (u_0 - u_n) L_n / (L - L_n) \quad (9)$$

Диаметр пузыря  $D_n$  можно определить из уравнения [2, 6]

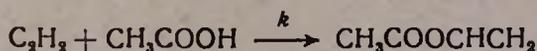
$$u_n = u_0 - u_{н.т} + 0,711 (g D_n)^{1/4} \quad (10)$$

Следует отметить, что по формулам (3)—(10) определяются средние по высоте слоя величины  $u_{т}$ ,  $D_n$ ,  $L$ ,  $u_n$ ,  $v_n$ . Как отмечается в [6], учет коалесценции пузырей незначительно влияет на результаты расчетов.

По предложенной модели газ движется в непрерывной фазе со скоростью  $u_c$ , а остальная часть газа проходит через слой в виде пузырей постоянного размера. Пузыри, поднимаясь вверх по слою, обмениваются

газом с непрерывной фазой. Внутри пузыря химической реакции не происходит: она протекает в облаке и шлейфе пузырей и в непрерывной фазе. Предполагается, что газ в пузырях движется в режиме идеального вытеснения [2], а в непрерывной фазе постулируются два крайних случая: идеальное перемешивание и идеальное вытеснение.

Применим математическую модель реактора к каталитической реакции синтеза винилацетата в псевдооживленном слое катализатора:



Рассматривается стационарный режим работы реактора при определенной температуре и когда концентрации компонентов в данной точке реактора в течение времени не меняются. Отдельные стадии гетерогенного катализа учитываются в константе скорости реакции  $k$ .

Скорости реакции по компонентам  $A$  ( $C_2H_2$ ) и  $B$  ( $CH_3COOH$ ) определяются уравнением

$$r = kC_A^x C_B^y \quad (11)$$

где  $C_A$ ,  $C_B$  — концентрации компонентов  $A$  и  $B$ , соответственно;  $x$ ,  $y$  — порядки реакции по компонентам  $A$  и  $B$ .

Изменения концентраций  $C_{An}$  и  $C_{Bn}$  компонентов  $A$  и  $B$  в пузырьковой фазе по высоте аппарата  $l$  определяются системой уравнений материальных балансов

$$-u_n \frac{dC_{An}}{dl} = K_n C_{An}^x C_{Bn}^y \quad (12)$$

$$-u_n \frac{dC_{Bn}}{dl} = K_n C_{An}^x C_{Bn}^y \quad (12a)$$

Общий коэффициент скорости реакции  $K_n$  отражает механизм газообмена между пузырями и плотной фазой и химическое превращение при этом. Составляя уравнения материальных балансов для компонента  $A$ , выражающих процесс газообмена между пузырем, облаком и шлейфом пузыря и непрерывной фазой, а также химические превращения при этих процессах, получим систему уравнений

$$K_n C_{An}^x C_{Bn}^y = K_{nE} (C_{An} - C_{AE}) \quad (13)$$

$$K_{nE} (C_{An} - C_{AE}) = \gamma_E k C_{AE}^x (C_{Bn} - C_{An} + C_{AE})^y + K_{Ec} (C_{AE} - C_{Ac}) \quad (13a)$$

$$K_{Ec} (C_{AE} - C_{Ac}) = \gamma_c k C_{Ac}^x (C_{Bn} - C_{An} + C_{Ac})^y \quad (13b)$$

В этих уравнениях  $C_{AE}$ ,  $C_{Ac}$  — концентрации компонента  $A$  в облаке и непрерывной фазе, соответственно. Левая часть уравнения (13) показывает общий расход компонента  $A$ , правая часть этого уравнения и левая часть уравнения (13a) показывают перенос из пузыря к облаку и шлейфу. Правая часть уравнения (13a) показывает расход на реакции в облаке и шлейфе и перенос в непрерывную фазу. Левая часть уравне-

ния (136) показывает перенос компонента  $A$  из облака и шлейфа в непрерывную фазу, правая часть — расход на реакцию в непрерывной фазе.

$K_{nE}$ ,  $K_{Ec}$ ,  $\gamma_E$  и  $\gamma_c$  определяются по уравнениям [2]

$$K_{nE} = 4,5(\mu_n/D_n) + 5,85(D_n^{1/2}g^{1/2}D^{-0,1}) \quad (14)$$

$$K_{Ec} = 6,78(\epsilon D_n \mu_n / D_n^3)^{1/2} \quad (15)$$

$$\gamma_E = (1 - \epsilon) \left[ \frac{3\mu_n/\epsilon}{0,711(gD_n)^{1/2} - \mu_n/\epsilon} + \alpha \right] \quad (16)$$

$$\gamma_c = (1 - \epsilon)(1 - \delta)/\delta - \gamma_E \quad (17)$$

Принимая значения  $C_{An}$  и  $C_{Bn}$  известными и равными начальным концентрациям компонентов  $A$  и  $B$  в нижней части аппарата —  $C_{A0}$  и  $C_{B0}$ , и исключая из системы уравнений (13), (13а) и (136)  $C_{AE}$  и  $C_{Ac}$ , можно найти величину  $K_n$ .

Интегрируя систему уравнений (12) и (12а) по высоте псевдооживленного слоя  $L$  при начальных условиях  $l = 0$ ,  $C_{An} = C_{A0}$ ,  $C_{Bn} = C_{B0}$ , можно определить доли непревращенных компонентов  $A$  и  $B$  в пузырьковой фазе  $C_{An}$  и  $C_{Bn}$ .

Материальный баланс компонентов  $A$  и  $B$  в непрерывной фазе при движении газа в режиме идеального вытеснения записывается следующими дифференциальными уравнениями:

$$-u_c \frac{dC_{Ac}}{dl} = k\epsilon C_{Ac}^x C_{Bc}^y \quad (18)$$

$$-u_c \frac{dC_{Bc}}{dl} = k\epsilon C_{Ac}^x C_{Bc}^y \quad (18а)$$

где  $C_{Bc}$  — концентрация компонента  $B$  в непрерывной фазе. Интегрируя систему уравнений по высоте слоя при начальных условиях  $l=0$ ,  $C_{Ac} = C_{A0}$ ,  $C_{Bc} = C_{B0}$ , получаем доли непревращенных компонентов  $A$  и  $B$  в непрерывной фазе для режима идеального вытеснения  $C_{Ac}$  и  $C_{Bc}$ .

При движении газа через непрерывную фазу в режиме идеального перемешивания материальные балансы можно выразить так:

$$u_c (C_{A0} - C_{Ac}) = kL_n \epsilon C_{Ac}^x C_{Bc}^y \quad (19)$$

$$u_c (C_{B0} - C_{Bc}) = kL_n \epsilon C_{Ac}^x C_{Bc}^y \quad (19а)$$

Из этих уравнений определяются доли непревращенных компонентов  $A$  и  $B$  в непрерывной фазе для режима идеального перемешивания  $C_{Ac}$  и  $C_{Bc}$ .

Доли непревращенных компонентов  $C_A$  и  $C_B$  на выходе из аппарата после смешения газа из пузырей и непрерывной фазы определяются уравнением (2), составленным для компонентов  $A$  и  $B$ .

На рис. 2 приведены некоторые наиболее характерные результаты сравнения расчетных и опытных данных зависимости  $C'_B$  от безразмерного комплекса, характеризующего скорость реакции в псевдооживленном слое  $k' = kL_n^2/u_c$ . Параметры цинккадмиевого катализатора, осажденного на активированный уголь, следующие: средний диаметр частиц  $d = 0,312$  мм,  $\varepsilon = 0,5$ ,  $u_n = 0,06$  м/сек. Порядки реакции по компонентам  $x = 0,3$ ;  $y = 0,7$ . Коэффициенты скорости реакции в интервале  $180-220^\circ$  равны от  $0,04524$  до  $0,3905$  сек $^{-1}$ .  $C_{A0} = 26,5 \cdot 10^{-3}$  кмоль/м $^3$ ,  $C_{B0} = 5,3 \cdot 10^{-3}$  кмоль/м $^3$ . Диаметр и высота слоя  $D = 0,15$  м,  $L_n = 1,5$  м, Коэффициент диффузии  $D_0 = 0,12 \cdot 10^{-4}$  м $^2$ /сек рассчитан по методу Арнольда из [7].

Данные рис. 2а, б, в показывают, что при меньших значениях  $N$  ( $N < 1,5$ ) опытные данные располагаются в области, ограниченной двумя предельными расчетными линиями. При этом расстояния опытных линий по вертикали от линий идеального перемешивания примерно прямо пропорциональны величине  $(1,5 - N)$ . При  $N \geq 1,5$  опытные данные совпадают с расчетными линиями, соответствующими модели идеального перемешивания (рис. 2г). Данные рис. 2 дают возможность выбрать необходимый оптимальный вариант для проведения реакции синтеза винилацетата. Уравнения (1)–(10) и (14)–(17) общие, а (11)–(13б) и (18)–(19а) составляются для конкретной реакции.

### О б о з н а ч е н и я

$C_0$  — концентрация вещества на входе в аппарат, кмоль/м $^3$ ;  $C_k$  — концентрация вещества на выходе из аппарата, кмоль/м $^3$ ;  $C'$  — доля непревращенного вещества;  $D$  — диаметр слоя, м;  $D_n$  — диаметр пузыря, м;  $D_0$  — коэффициент молекулярной диффузии, м $^2$ /сек;  $g$  — ускорение силы тяжести, м/сек $^2$ ;  $k$  — константа скорости химической реакции, сек $^{-1}$ ;  $K_n$  — общий коэффициент скорости реакции, сек $^{-1}$ ;  $K_{AE}$  — коэффициент газообмена между пузырем и облаком, сек $^{-1}$ ;  $K_{EE}$  — коэффициент газообмена между облаком и непрерывной фазой, сек $^{-1}$ ;  $L_n$  — высота слоя при минимальном псевдооживлении, м;  $L$  — высота псевдооживленного слоя, м;  $l$  — высота по вертикали от данного сечения до газораспределительной решетки, м;  $N = u_0/u_n$  — число псевдооживления;  $u_0$  — скорость газа, отнесенная к полному сечению реактора, м/сек;  $u_c$  — скорость газа через непрерывную фазу, отнесенная к полному сечению реактору, м/сек;  $u_n$  — скорость начала псевдоожив-

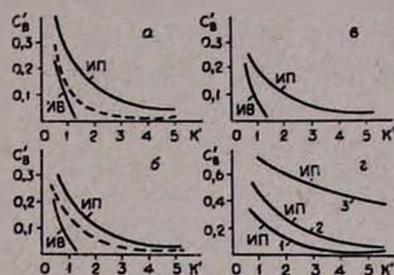


Рис. 2. Сравнение расчетных (—) и опытных (---) данных для реакции синтеза винилацетата. ИП — идеальное перемешивание; ИВ — идеальное вытеснение. а —  $N=1,1$ ; б —  $1,4$ ; в —  $1,5$ ; г, 1 —  $1,833$ ; г, 2 —  $2,5$ ; г, 3 —  $4,167$ .

жения,  $m/\text{сек}$ ;  $u_T$  — скорость нисходящего потока твердых частиц в непрерывной фазе,  $m/\text{сек}$ ;  $u_n$  — абсолютная скорость подъема пузырей и твердых частиц в шлейфах пузырей,  $m/\text{сек}$ ;  $\alpha$  — отношение объемов шлейфа и пузыря;  $\gamma_E$  — отношение объема частиц, находящихся в облаке и шлейфе к объему пузыря;  $\gamma_c$  — отношение объема твердых частиц, находящихся в непрерывной фазе, к объему пузырей;  $\delta$  — доля объема псевдооживленного слоя, занятая пузырями;  $\varepsilon$  — пористость непрерывной фазы.

ԳԱԶՈՎ ՊՍԵՎՈՋԻՅԵՆԻՈՒԿԱՑՎԱԾ ՇԵՐՏՈՎ ԱՇԽԱՏՈՂ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈՂԵԼԱՎՈՐՈՒՄ

Ռ. Մ. ՄԻՐԶԱԿԻԱՆԻԱՆ

Առաջարկված է մոդել՝ գազով կատալիզատորի եռացող շերտում քիմիական ռեակցիայի ժամանակ նյութերի շեղանկոված մասերը որոշելու համար: Մոդելը հաշվի է առնում անհամասեռ պսևդոհեղուկացված շերտի անընդհատ ֆազով և դիսկրետ ֆազով անցնող գազի քիմիական վերափոխումը: Մոդելի ճշտությունը ստուգված է ացետիլենից և քացախաթթվից Վինիլացետատի սինթեզի ռեակցիայի օրինակով:

MATHEMATICAL DESIGN OF CHEMICAL REACTORS  
IN GASEOUS FLUIDIZED BEDS

R. M. MIRZAKHANIAN

A model has been proposed for the determination of unreacted amounts of reagents in gaseous fluidized beds of catalysts during chemical reactions. The chemical transformations of the gas passing through the continuous and discrete phases in the heterogeneous fluidized bed have been also taken into account by this model. Its precision has been verified on the example of vinyl acetate synthesis from acetylene and acetic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Ф. Дэвидсон, Д. Харрисон, Псевдооживление твердых частиц, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 184.
2. Д. Куни, О. Левеншпиле, Промышленное псевдооживление, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 447.
3. H. Hslung Thomas, Thados George, Ind. and Eng. Chem. Fundam., 15, 212 (1976).
4. А. И. Тamarin, Ю. С. Теплицкий, Ю. М. Лившиц, ИФЖ, 32, 632 (1977).
5. А. И. Тamarin, Ю. С. Теплицкий, ИФЖ, 32, 469 (1977).
6. Псевдооживление, под. ред. И. Ф. Дэвидсона и Д. Харрисона, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 725.
7. Р. Рид, Г. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Гостоптехиздат, М., 1964, стр. 334.