

5. Yue Xuanfeng, Zhang Yanni, Lu Ying, Zhang Zhiqi. The application of Excel in acid-base titration analysis // Computers and Applied Chemistry. — 2006. — № 23(11). — P. 1153–1155.
6. Cao Ling, Ma Fengyun. Solution of bubble & dew points for binary ideal system by Excel and Decrease of pressure affecting on the vapor-Liquid equilibrium as well // Computers and Applied Chemistry. — 2005. — № 22(10). — P. 921–924.
7. Liu Qiao, Ai Yong, Fan Shengdi. The optimization of insulation layer with Excel or Matlab // Computers and Applied Chemistry. — 2005. — № 22(10). — P. 921–924.
8. Ma Fengyun, Liu Jingmei, Ye Feng. Study on No-linear Multi-Regression for Materials Balance in the Extraction System of H₂O–Ethyl–Toluene Using Excel // Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition). — Vol. 25(3). — P. 325–329.
9. Zhao Wensheng, Wang Xuewen. Improved new relaxation arithmetic for simulation of complex extractive process // Journal of Jilin Institute of Chemical Technology. — 2002. — № 19(4). — P. 37–39.

УДК 66.023

Макрокинетика процесса гидрирования бензола в трубчатых реакторах

Macrokinetics of benzene hydrogenation in a tubular reactor

Кедельбаев Б.Ш.¹, Ташкараев Р.А.²¹Южно-Казахстанский государственный университет, Шымкент;²Казахстанский университет дружбы народов, Шымкент (E-mail: raha58@mail.ru)

Мақалада бензолды гидерлеу процесі даналы катализаторлармен және суытылатын құбырлы реакторда қаралған. Бензолды гидерлеу процесінің макрокинетикасы кәсіп-өндірістік деңгейіне жақындатылған жағдайда зерттелген. Кинетикалық режимінің температурасын және де сыртқы диффузия режимінің сындық температурасын анықтауға мүмкіншілік беретін математикалық формула алынған. Жүйе әр түрлі температура ағымында тұрақты режимге ие болады. Ғылыми зерттеу нәтижелері катализтік реакцияларды лабораториялық зерттеуден өнеркәсіпке өтуде қолданылуы мүмкін.

In this paper we consider the process of hydrogenation of benzene cooled tubular reactors with a stationary granular bed reactor. Macrokinetics of benzene hydrogenation in tubular reactors under conditions as close as possible to the industry was studied. The mathematical formula for determining the temperature of the kinetic regime as well as the critical temperature external diffusion regime was referred. It was found that at any temperature flow system would have a steady state. The research results can be used in the transition from scale dimension studies of catalytic reactions at the molecular level to the conditions of industrial process implementation.

Реакторы с неподвижным слоем катализатора являются наиболее распространенными системами в области каталитических технологий. Такие реакторы представляют собой неоднородную систему, состоящую из двух фаз: твердых частиц катализатора и промежутков между ними, по которым движется реакционная смесь в виде газа или жидкости [1]. Решение проблем масштабного перехода от лабораторных исследований каталитической реакции на молекулярном уровне до условий промышленной реализации процесса возможно на основе фундаментальных знаний о химических превращениях и физических процессах переноса вещества, тепла и импульса.

Охлаждаемые трубчатые реакторы с неподвижным зернистым слоем катализатора широко используются в химической промышленности для процесса гидрирования бензола [2]. В данной работе этот процесс рассмотрен с условием непористости частиц катализатора. Тогда, считая, что реакция описывается уравнением вида

$$\sum_{i=1}^N v_i \cdot A_i = 0, \quad (1)$$

можно представить стационарный процесс превращения реагентов уравнениями

$$\beta_i (c_i - c_{i\infty}) = v_i \rho(c, T), \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (2)$$

$$\alpha(T - T_\infty) = h\rho(c, T). \quad (3)$$

Левая часть уравнения (2) определяет скорость массопереноса исходных реагентов из ядра потока к поверхности катализатора, а для продуктов реакции — в обратном направлении; правая часть уравнений (2) и (3) — скорость химической реакции, отнесенная к единице внешней поверхности катализатора. В уравнении (3) левая часть определяет скорость теплопереноса от поверхности катализатора в ядро потока, правая часть — скорость тепловыделения за счет химической реакции.

Уравнение (2) позволяет установить линейную зависимость между концентрациями реагентов:

$$\frac{\beta_i}{v_i}(c_i - c_{i\infty}) = \frac{\beta_k}{v_k}(c_k - c_{k\infty}). \quad (4)$$

Данное уравнение (4) позволяет определить стехиометрию диффузионных потоков, что дает возможность выразить концентрацию всех веществ у поверхности катализатора через концентрацию одного из компонентов, выбранного в качестве ключевого. Во многих случаях ключевым компонентом целесообразно выбрать тот, для которого величина $\beta_i c_{i\infty} / v_i$ является наименьшей.

Решение уравнения (2) для ключевого компонента, который обозначим индексом 1, определяется абсциссой точки пересечения прямой $\beta_1(c_1 - c_{1\infty})$ с кривой $\rho(c_1, T)$, представляющей зависимость скорости реакции от концентрации ключевого компонента при температуре T . Для линейной функции $\rho(c_1, T) = \rho(T)c_1$, которая описывает скорость мономолекулярной реакции, будем иметь:

$$\omega(c_1) = \beta_1 c_{1\infty} / [\beta + \rho(T)]. \quad (5)$$

Наблюдаемая скорость мономолекулярной реакции как функции концентрации компонента в ядре потока равна

$$\omega(c_\infty) = \frac{\beta \rho(T) c_{1\infty}}{\beta + \rho(T)} = \rho_*(T) c_{1\infty}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что константа наблюдаемой скорости мономолекулярной реакции определяется соотношением

$$\frac{1}{\beta_*(T)} = \frac{1}{\rho(T)} + \frac{1}{\beta}. \quad (7)$$

Если зависимость скорости реакции от концентрации ключевого компонента является нелинейной монотонной функцией, то прямая, определяющая скорость массопереноса, пересечет функцию $\rho(c_1, T)$ в одной точке и решение уравнения (2) будет единственным. Если скорость реакции является немонотонной функцией концентрации ключевого компонента, то уравнение (2) может иметь множественные решения.

С учетом уравнений (2) и (3) можно получить соотношения, связывающие температуру и концентрацию ключевого компонента:

$$c_1 = c_{1\infty} - \frac{|v_1| \alpha}{h \beta} (T - T_\infty). \quad (8)$$

Когда концентрация у поверхности становится равной нулю, температура катализатора достигает максимального значения:

$$T_{\max} = T_\infty + \frac{h \beta c_{1\infty}}{|v_1| \alpha}. \quad (9)$$

Используем соотношения, связывающие коэффициент массоотдачи от гидравлической скорости потока, переменных, характеризующих строение зернового слоя катализатора, и физических свойств реакционной смеси, с помощью соотношения между безразмерными критериями Нуссельта Nu , Рейнольдса Re и Прандтля Pr получим:

$$Nu = \frac{\beta l}{D}; \quad Re = \frac{4\mathfrak{Q}}{\Gamma v}; \quad Pr = \frac{v}{D}, \quad (10)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии; \mathfrak{Q} — скорость движения реакционной смеси через единицу свободного сечения зернового слоя катализатора; Γ — наружная поверхность катализатора в единице объема реактора; v — кинематическая вязкость; l — размер гранулы катализатора.

Исследования решения уравнения конвективной диффузии качественными методами и многочисленные экспериментальные исследования по массопереносу показывают функциональную взаимосвязь:

$$Nu = A Re^n Pr^{\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

В стационарном слое катализатора для коэффициентов A и n рекомендуются следующие значения [3]:

$$\begin{aligned} A = 0,515, & \quad n = 0,85 \text{ при } Re = 0,1 \div 2, & \quad Pr = 0,6 \div 10; \\ A = 0,725, & \quad n = 0,47 \text{ при } Re = 2 \div 30, & \quad Pr = 0,6 \div 10; \\ A = 1,2, & \quad n = 0,33 \text{ при } Re = 0,01 \div 30, & \quad Pr = 102 \div 6 \cdot 10^{11}; \\ A = 0,395, & \quad n = 0,64 \text{ при } Re = 30 \div 5 \cdot 10^5, & \quad Pr = 0,6 \div 10^{11}. \end{aligned}$$

В кипящем слое катализатора коэффициент массообмена может быть вычислен по формуле

$$Nu = 10^{-2} (Re / \varepsilon_c) Pr^{\frac{1}{3}}, \quad (12)$$

где ε_c — доля свободного объема в кипящем слое катализатора.

Вследствие подобия процессов тепло- и массообмена уравнения (8) и (9) можно использовать для вычисления коэффициента теплоотдачи. При этом взаимосвязь между тепловыми критериями Нуссельта и Прандтля выражена как:

$$Nu_T = \alpha R / \lambda, \quad Pr = \nu c_p / \lambda, \quad (13)$$

где λ — коэффициент теплопроводности; c_p — теплоемкость при постоянном давлении; ρ — плотность реакционной смеси.

Тогда из уравнений (11), (12), (13) преобразуем уравнение (9) в следующее соотношение:

$$T_{\max} = T_{\infty} + \frac{Le^{2/3} h c_{1\infty}}{c_p \rho}, \quad (14)$$

где $Le = D / a$ — критерий Льюиса; a — коэффициент температуропроводности реакционной смеси; ρ — плотность реакционной смеси.

Для исследования макрокинетике химической реакции уравнение (3) целесообразно преобразовать к безразмерному виду:

$$\frac{\theta e^{\gamma \theta}}{\theta} \psi(\theta) = \mu, \quad (15)$$

где $\theta = \frac{T - T_{\infty}}{T_{\infty}}$ — безразмерная температура; $\gamma = E / RT_{\infty}$; $\theta = h \beta_1 c_{1\infty} / (\alpha T_{\infty})$; $\mu = \frac{\beta_1 c_{1\infty}}{\kappa(T_{\infty}) \psi(c_{\infty})}$ — па-

раметр, характеризующий относительную скорость массопереноса и химической реакции; $\psi(c_{\infty})$ — функция, характеризующая зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов.

Критические условия, соответствующие скачкообразному изменению температуры и режима реакции, определяются из условия стационарности функции в левой части уравнения (15):

$$(1 - \gamma \theta) \psi(\theta) + \theta \psi'(\theta) = 0. \quad (16)$$

Решение уравнения (16) определяет безразмерную температуру катализатора в критических точках:

$$\theta_{кр} = \frac{\theta}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{\theta \gamma}} \right). \quad (17)$$

Температура, определяемая формулой (17), со знаком минус является критической температурой кинетического режима — температурой зажигания реакции; со знаком плюс — критической температурой внешедиффузионного режима — температурой затухания реакции. Температура, заключенная в интервале между корнями (17), соответствует неустойчивым режимам. Для рассматриваемой системы скачкообразные изменения температуры возможны при условии $\theta \gamma \geq 4$. Если это условие не выполняется, то температура катализатора будет плавно изменяться вместе с изменением температуры потока. При любых температурах потока система будет иметь один стационарный режим.

Условные обозначения: c, T — концентрация и температура на внешней стороне гранулы катализатора; $\rho(c, T)$ — скорость реакции на внешней стороне гранулы; h — тепловой эффект реакции; α — коэффициент теплопередачи.

Таким образом, нами изучена макрокинетика процесса гидрирования бензола в трубчатых реакторах в условиях, максимально приближенных к промышленным.

References

1. *Vernikovskaya N.V., Malozemoff Y.V., Pokrovsky S.A.* Catalytic processes in a fixed bed reactor. — Novosibirsk: Science, 2008. — P. 11–26.
2. *Kedelbaev B.Sh., Esenbekova G.L.* Study of catalysts for hydrogenation of aromatic compounds // Science and education of South Kazakhstan. Series Chem. and Chem. technol. — 2005. — № 7. — P. 106–108.
3. *Zhubanov K.A., Sadykov U.A., Kairbekov J.K.* Simulation of liquid-phase catalytic hydrogenation processes. — Almaty: KazNIINTI, 1997. — 88 p.