



# Химические реакторы

Практическое занятие № 2

# **Энергетический баланс и тепловые расчеты химических процессов**

- **Энергетический (тепловой) баланс составляют как при проектировании нового производства, химико-технологического процесса, аппарата, системы, установки, так и для анализа уже существующего.**

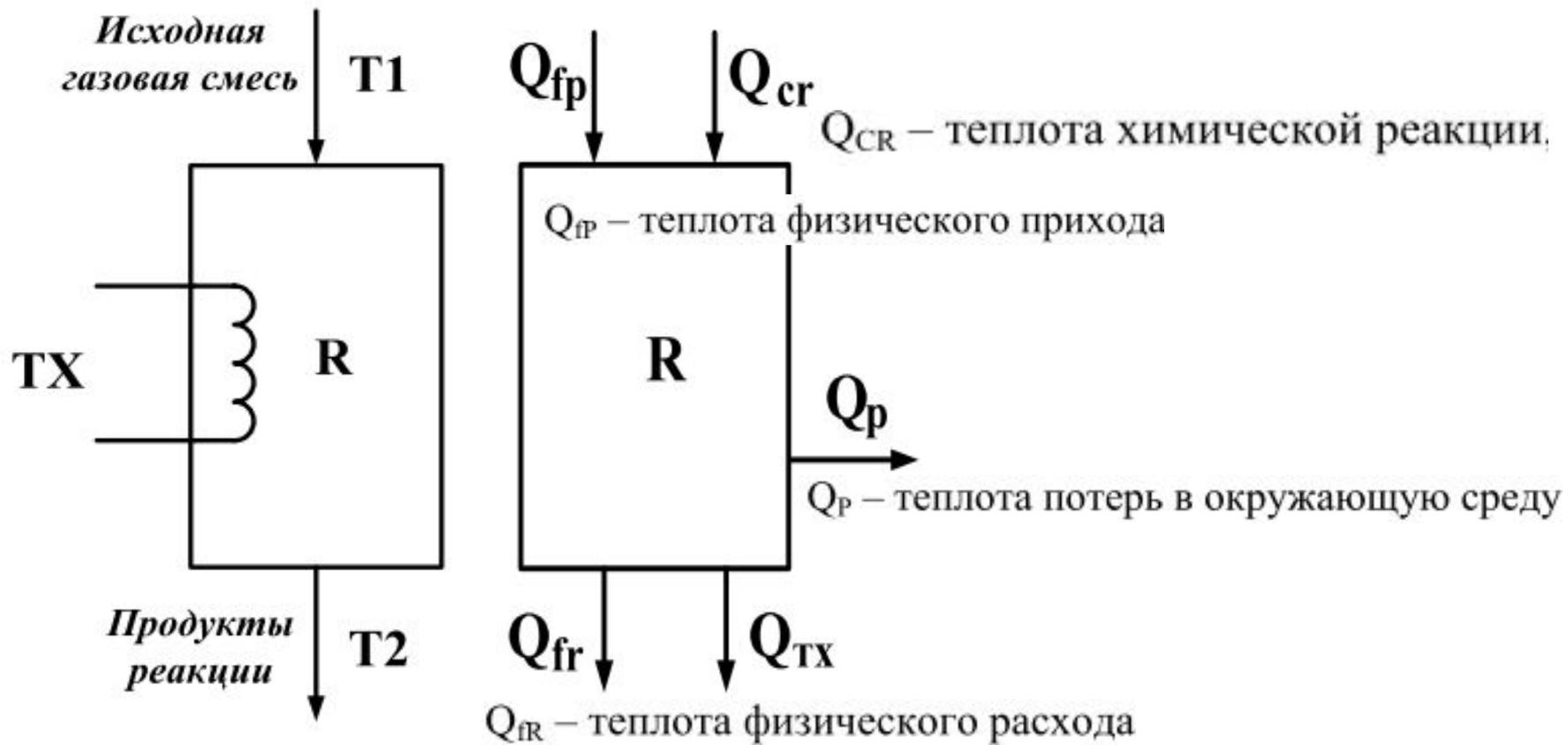
# Энергетический (тепловой) баланс

- Энергетический (тепловой) баланс составляют на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым **в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна.**
- Обычно в химических процессах закон сохранения энергии формулируется следующим образом: **приход тепловой энергии в данной производственной операции равен расходу его в той же операции.**

# Энергетический (тепловой) баланс

- **Тепловой (энергетический) баланс составляют по данным: материального баланса и тепловых эффектов химических реакций (экзо- и эндотермических), и физических превращений (испарения, кристаллизации, адсорбции, абсорбции и т.д.), происходящих в реакторе, с учетом подвода теплоты извне (теплообменник-нагреватель) или отвода теплоты из зоны реакции (теплообменник-холодильник) и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки реактора**

**Пример:** слева - схема химического реактора с теплообменником, справа - схема основных потоков теплового баланса этого реактора



R-реактор, ТХ- теплообменник-холодильник

# Тепловой (энергетический) баланс рассчитывают по уравнениям:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{fp}}(\text{T}) + Q_{\text{fp}}(\text{Ж}) + Q_{\text{fp}}(\text{Г}) + Q_{\text{f1}} + Q_{\text{cr1}} + Q_{\text{to1}}$$

$$Q_{\text{расход}} = Q_{\text{fr}}(\text{T}) + Q_{\text{fr}}(\text{Ж}) + Q_{\text{fr}}(\text{Г}) + Q_{\text{f2}} + Q_{\text{cr2}} + Q_{\text{to2}} + Q_{\text{p}}$$

где  $Q_{\text{fp}}(\text{T})$ ,  $Q_{\text{fp}}(\text{Ж})$ ,  $Q_{\text{fp}}(\text{Г})$  – количество тепловой энергии, вносимое с поступающими в реактор твердым, жидким и газообразным материалами, соответственно;

$Q_{\text{fr}}(\text{T})$ ,  $Q_{\text{fr}}(\text{Ж})$ ,  $Q_{\text{fr}}(\text{Г})$  – количество тепловой энергии для выходящих из реактора материалов;

$Q_{\text{f1}}$ ,  $Q_{\text{f2}}$  – тепловая энергия физических процессов, протекающих с выделением и поглощением теплоты;

$Q_{\text{cr1}}$  и  $Q_{\text{cr2}}$  – теплота экзо- и эндотермических реакций;

$Q_{\text{to1}}$  и  $Q_{\text{to2}}$  – тепловая энергия, подводимая в реактор и отводимая из него;

$Q_{\text{p}}$ - потери тепловой энергии в окружающую среду.

# Тепловой (энергетический) баланс

Согласно закону сохранения энергии:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{расход}}$$

- Значения  $Q_{\text{fr}}(\tau)$ ,  $Q_{\text{fr}}(\text{ж})$ ,  $Q_{\text{fr}}(\text{г})$  вычисляют отдельно для каждого вида поступающего материала
- Значения  $Q_{\text{fr}}(\tau)$ ,  $Q_{\text{fr}}(\text{ж})$ ,  $Q_{\text{fr}}(\text{г})$  вычисляют отдельно для каждого вида выходящего материала

# Расчет значений $Q_{fp}(т)$ , $Q_{fp}(ж)$ , $Q_{fp}(г)$ для поступающего материала

$$Q_{fp}(т) = G(т) \cdot c \cdot T$$

$$Q_{fp}(ж) = G(ж) \cdot c \cdot T$$

$$Q_{fp}(г) = V \cdot c \cdot T$$

где  $G(т, ж)$  – количество твердого или жидкого материала (для периодических процессов кг; для непрерывных процессов - кг/ч);

$V$  - расход газовой смеси, м<sup>3</sup>/ч;

$c$  – средняя удельная теплоемкость, отвечающая конечному изменению температуры, кДж/(кг·градус);

$T$  – температура, отсчитанная от какой-нибудь заданной точки, обычно от 0°C.

# Расчет теплоемкости при смеси материалов

- При смеси материалов рассчитывают теплоемкость смеси по законам аддитивности:

$$c_{см} = \frac{G_1 * c_1 + G_2 * c_2 + G_i * c_3}{G_1 + G_2 + G_i}$$

где  $c_1, c_2 \dots c_i$  – теплоемкости материалов в смеси;  
 $G_1, G_2 \dots G_i$  – количество материалов в смеси.

# Расчет теплоемкости для газов

- Для газов молярные теплоемкости  $C_p$  (кДж/кмоль·К) или объемные теплоемкости (кДж/куб.м·К) при постоянном давлении можно определить при изменении температуры  $T$ , определенной в градусах Кельвина (К), по эмпирическим уравнениям:

для неорганических веществ 
$$c_p = a + b \cdot T + c' / T^2$$

для органических веществ 
$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

где  $a, b, c, c', d$  – коэффициенты.

## **Источник справочной информации:**

«Краткий справочник физико-химических величин» / Под. ред. К.П.Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. - 200 с.

# Расчет теплоемкости при смеси газов

- Для газовой смеси расчет теплоемкости проводят, также используя правило аддитивности:

$$C_{см,р} = (Z_1 \cdot C_1 + Z_2 \cdot C_2 + \dots + Z_i \cdot C_i)$$

где  $Z_1, Z_2, \dots, Z_i$  – концентрации (мольная доля) компонентов смеси; сумма всех концентраций компонентов должна быть равна 1

# Расчет теплоты физических процессов

- Теплоту физических процессов ( $Q_{f1}$ ,  $Q_{f2}$ ) рассчитывают для каждого компонента, изменившего фазовое состояние:

$$Q_f = G_f \cdot g_{fp}$$

где  $G_f$  – количество компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в реакторе, кг;  
 $g_{fp}$  – соответствующая теплота фазовых переходов, кДж/кг

# Экзо- и эндотермические физические процессы

**Физические процессы разделяют на две основные категории:**

1. с выделением теплоты: конденсация, кристаллизация, растворение, абсорбция и адсорбция газов (**экзотермические**)
2. с поглощением теплоты: десорбция газов, плавление, растворение, испарение (**эндотермические**)

# Расчет теплоты химических реакций $Q_{cr}$

- Теплоту химических реакций (экзо- и эндотермических) вычисляют по уравнению превращения каждой реакции (основной и побочным):

$$Q_{cr} = n_i \cdot q_{cr}$$

где  $n_i$  – количество молей прореагировавшего ключевого компонента, находящегося в недостатке в исходной смеси ( $n_A$ ), или количество молей полученного целевого продукта ( $n_D$ ), кмоль; для непрерывных процессов размерность  $n_i$  будет кмоль/ч.

$q_{cr}$  – удельный тепловой эффект реакции А или D (кДж/кмоль)

# расчет удельного теплового эффекта реакции $q_{cr}$

- расчет удельного теплового эффекта реакции ведется через изменение энтальпии реакции:

$$q_{cr} = -\Delta H^0/a \text{ или } q_{cr} = -\Delta H^0/d$$

где  $\Delta H^0$  - изменение энтальпии реакции (кДж) реакции:  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

Энтальпию реакции находят как разность сумм теплот образования продуктов ( $\Delta H_{oc}$ ,  $\Delta H_{од}$ ) и сумм теплот образования исходных веществ ( $\Delta H_A$ ,  $\Delta H_B$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}} = \\ &= (c \cdot \Delta H^0_C + d \cdot \Delta H^0_D) - (a \cdot \Delta H^0_A + b \cdot \Delta H^0_B) \end{aligned}$$

# Расчет количества молей прореагировавшего ключевого компонента А или полученного целевого продукта D для формулы $Q_{cr} = n_i \cdot q_{cr}$

Для непрерывных процессов, протекающих в газовой фазе:

$$n_A = V \cdot ZN \cdot X / v_m;$$

$$n_D = V \cdot ZN \cdot X \cdot M_D \cdot d / (a \cdot v_m),$$

где  $V$  – расход газовой смеси,  $m^3/ч$

$ZN$  - исходная концентрация ключевого компонента, мольная доля;

$X$  – степень превращения;

$M_D$  – молекулярная масса продукта,  $кг/кмоль$ ;

$a, d$  - стехиометрические коэффициенты,  $кмоль$ .

$v_m$  – объем, занимаемый 1  $кмоль$  газа, при стандартных условиях:  
температура 298К, давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па

# Расчет тепловой энергии ( $Q_{t0}$ )

- тепловую энергию всех экзотермических реакций заносят статью «**Приход**» теплового баланса
- тепловую энергию всех эндотермических реакций заносят в статью «**Расход**»

# Расчет тепловой энергии ( $Q_{to}$ )

- Подвод тепловой энергии в реактор или отвод теплоты из реактора ( $Q_{to}$ ) можно рассчитать по потере теплосодержания теплоносителя (*например, греющей воды*)

$$Q_{to} = G_w \cdot c_w \cdot (T_n - T_k)$$

где  $G_w$  - количество горячей воды, кг;

$c_w$  - теплоемкость горячей воды, кДж/(кг·градус);

$(T_n - T_k)$  - разность температур горячей и отработанной воды, градус.

# Расчет тепловой энергии ( $Q_{to}$ )

- Расчет можно произвести по уравнению теплопередачи через греющую или охлаждающую стенку для непрерывных процессов:

$$Q_{to} = K_T \cdot F \cdot (T_R - T_{ст})$$

где  $K_T$  - коэффициент теплопередачи, кДж/(м<sup>2</sup>·градус·ч);

$F$  – поверхность теплопередачи;

$T_R$  – температура реакционной смеси в реакторе и она же температура на выходе из реактора, °С;

$T_{ст}$  – температура внутренней стенки теплообменника – холодильника, °С.

# Расчет потерь теплоты в окружающую среду $Q_p$

- Потери теплоты в окружающую среду ( $Q_p$ ) принимаются равными 3-5% от известной статьи теплового баланса, их всегда заносят в расходную часть баланса и рассчитываются согласно уравнению:

$$Q_p = (0,03-0,05) \cdot Q_{\text{прихода}}$$

# Допуски при расчете теплового (энергетического) баланса

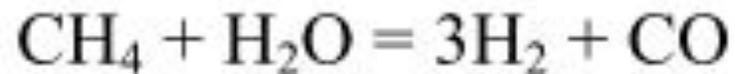
- В расчетах теплового баланса все газы и растворы предполагаются идеальными
- Для аппаратов непрерывного действия тепловой баланс составляют на единицу времени, а для аппаратов периодического действия – на время цикла обработки

## **Из теплового баланса и энергетических расчетов можно рассчитать:**

- начальные концентрации ключевого реагента,
- степень превращения,
- поверхность теплопередачи,
- температуру в реакторе и исходной смеси на входе в реактор,
- расход газовой смеси и т.д.

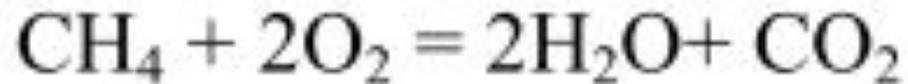
# Пример расчета

- **Дано:**
- В смеситель поступает природный газ ( $V_1$ , куб.м/ч) состава  $\text{CH}_4$  – 98 об.%;  $\text{N}_2$  -2 об.% и водяной пар, при этом соотношение исходных концентраций  $Z_{\text{NCH}_4}/Z_{\text{NH}_2\text{O}}$  составляет  $1/2$ ,
- затем паро-газовая смесь ( $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) направляется в каталитический реактор, где протекает реакция конверсии метана с водяным паром по реакции 1 (эндотермическая):



## Дано:

- Так как реакция конверсии метана эндотермическая, то для поддержания температурного режима в реактор подают теплоноситель, получаемый сжиганием природного газа кислородом воздуха в печи по реакции 2 (экзотермическая)



# Задание:

- Составить тепловой баланс реактора и рассчитать зависимость температуры газовой смеси на выходе из реактора ( $T_2$ ) от степени конверсии ( $X$ ):  $T_2=f(X)$

## Дополнительные данные для расчета:

1.  $X$  - степень конверсии метана с водяным паром ( $X= 0,5-0,9$ );
2. Степень окисления метана кислородом воздуха в печи равна 1;
3. Кислород взят в соответствии со стехиометрией реакции (2);

# Дополнительные данные для расчета:

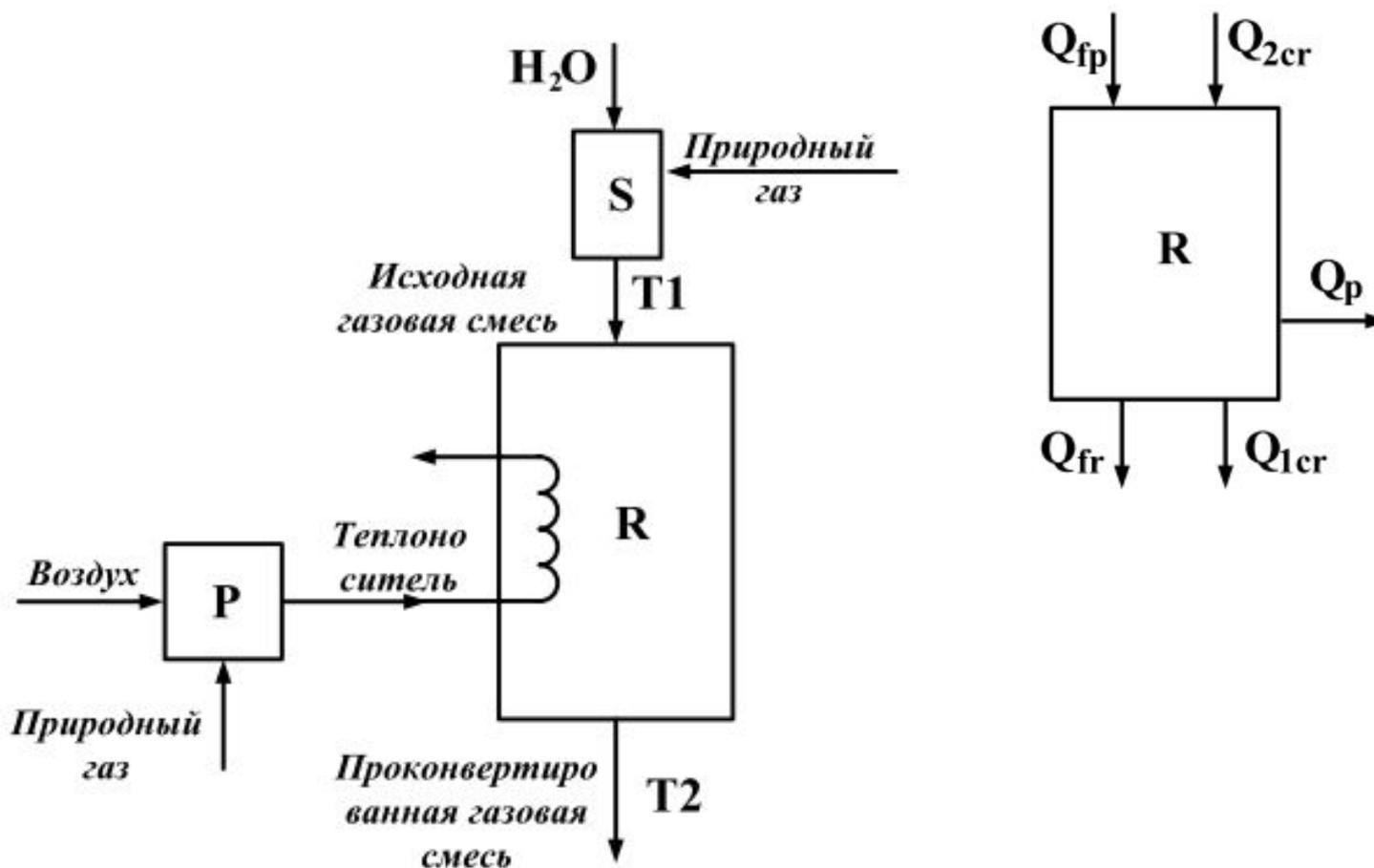
- $T_1$  – температура газовой смеси на входе в реактор ( $T_1 = 50-250^\circ\text{C}$ );
- $V_1$  - расход природного газа, направленный в реактор на конверсию с водяным паром ( $V_1 = 10000 - 60000$  куб.м /ч);
- $V_2$  – расход сжигаемого природного газа в печи ( $V_2 = 15000-80000$  куб.м /ч)
- Изменение энтальпии реакций 1 и 2:  
 $\Delta H_1 = 206\ 000$  кДж;  $\Delta H_2 = -805\ 000$  кДж.

# Дополнительные данные для расчета:

- Изменением объема газовой смеси и теплоемкости в результате протекания реакции конверсии пренебречь.
- Средние теплоемкости исходной и проконвертированной газовой смеси равны:  $2,34 \text{ кДж}/(\text{куб.м} \times \text{градус})$ .
- Удельные тепловые потери в реакторе конверсии составляют 3% от тепловой энергии, приносимой газовой смесью в реактор;
- Тепловые потери в печи сжигания составляют 5% от энергии, выделяющейся от сжигания природного газа.

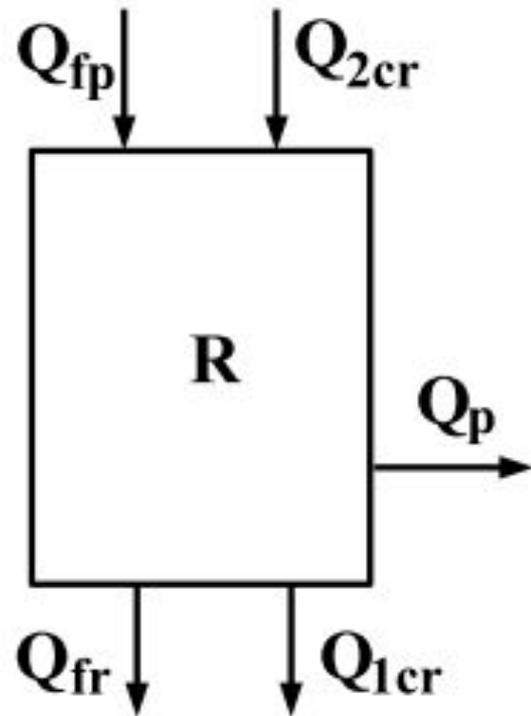
# Решение.

## Химико-технологическая схема (ХТС)



R-реактор, P-подогреватель, S-смеситель

# Схема основных потоков теплового баланса



$Q_{fp}$  – теплота физического прихода,

$Q_{fr}$  – теплота физического расхода,

$Q_p$  – теплота потерь в окружающую среду,

$Q_{1CR}$  – теплота химической реакции (эндотермическая),

$Q_{2CR}$  – теплота химической реакции (экзотермическая)

# Составление теплового баланса

- В статью «Приход» теплового баланса записываем все тепловые потоки, приносящие энергию в реактор:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{fr}} + Q_{\text{cr2}}$$

- В статью «Расход» записываем все тепловые потоки, которые уносят энергию из реактора:

$$Q_{\text{расход}} = Q_{\text{fr}} + Q_{\text{cr1}} + Q_{\text{p}}$$

# Расчет $Q_{fp}$ – теплоты физического прихода

- теплота физического прихода  $Q_{fp}$  – это поток тепловой энергии, которую приносит с собой нагретая до температуры  $T_1$  исходная газовая смесь после смесителя

$$Q_{fp} = 2,96 \cdot V_1 \cdot c \cdot T_1$$

- 2,96 – коэффициент, устанавливающий связь между исходной смесью и смесью после смешения

- Расчет ведется исходя из условий задачи, согласно которой: природный газ и водяной пар поступают в смеситель в количествах:
- **1 часть природного газа** ( $0,98 \text{ CH}_4 + 0,02 \text{ N}_2$ ) + **1,96 частей водяного пара** (водяной пар находим из соотношения  $Z\text{NCH}_4/Z\text{NH}_2\text{O} = 1/2$  количества  $\text{CH}_4$  ( $0,98$ ), соответственно, количество водяного пара составляет  $2 \cdot 0,98 = 1,96$ ).
- **Природный газ и водяной пар поступают в смеситель суммарно в количестве:**  
 $1 + 1,96 = 2,96$  частей

# Количество природного газа и водяного пара, поступающих в смеситель

$$2,96 = \underline{1} +$$


0,98 CH<sub>4</sub>

0,02 N<sub>2</sub>

1,96



$$\frac{ZN_{CH_4}}{ZN_{H_2O}} = \frac{1}{2} \Rightarrow \Rightarrow$$
$$ZN_{H_2O} = 2 * ZN_{CH_4} =$$
$$= 2 * 0,98 = 1,96$$

## Расчет теплоты химической реакции 2 (экзотермической) $Q_{2CR}$

- Теплота химической реакции  $Q_{2CR}$  - это поток тепловой энергии, которую приносит в реактор теплоноситель (продукты сжигания природного газа), с учетом потерь 5%

$$Q_{cr2} = 1,05 \cdot (V_2 / v_m) \cdot ZN_{CH_4} \cdot \Delta H_2$$

# Расчет $Q_{fr}$ – теплоты физического расхода

- Теплота физического расхода  $Q_{fr}$  – это поток тепловой энергии, которую уносит из реактора реакционная смесь, нагретая до температуры  $T_2$

$$Q_{fr} = 2,96 \cdot V_1 \cdot c \cdot T_2$$

# Расчет теплоты химической реакции 1 (эндотермической) $Q_{1CR}$

- Теплота химической реакции  $Q_{1CR}$  - это поток тепловой энергии, затрачиваемый на конверсии метана с учетом изменения концентрации метана после смесителя

$$Q_{cr1} = 2,96 \cdot V1 \cdot X \Delta H1 / (3 v_m)$$

# Расчет потерь тепловой энергии $Q_p$

$$Q_p = 0,03 \cdot Q_{fp}$$

# Расчет:

- Расчет начинаем со средних значений параметров задания: подставляем в статьи теплового баланса средние значения из рекомендованных интервалов изменения параметров в условии задачи:

- Рассчитываем **«приход»**

$$Q_{\text{фр}} = 2,96 \cdot 40000 \cdot 2,34 \cdot 150 = 41,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{сг2}} = 1,05 \cdot 50000 / 22,4 \cdot 0,98 \cdot 805000 = 1849 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{фр}} + Q_{\text{сг2}} = 1890,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

# Расчет:

## ■ Рассчитываем «расход»

$$Q_{fr} = 2,96 \cdot V1 \cdot c_p \cdot T2 = 2,96 \cdot 40000 \cdot 2,34 \cdot T2 = 0,28 \cdot 10^6 \cdot T2 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_p = 0,03 \cdot Q_{fr} = 0,03 \cdot 116,36 \cdot 10^6 = 3,5 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

*Для первого расчета принимаем  $X=0,5$*

$$Q_{cr1} = 2,96 \cdot V1 \cdot X \cdot 206000 / (3 \cdot v_m) = 2,96 \cdot 40000 \cdot 0,5 \cdot 206000 / (3 \cdot 22,4) = 181,5 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$T2 = (Q_{\text{приход}} - Q_{cr1} - Q_p) / 0,28 \cdot 10^6 = 6091 \text{ }^\circ\text{C}$$

Из предварительного расчета **получаемая температура (T2) очень высокая**, что свидетельствует о завышенной приходной части теплового баланса. Следовательно: **уменьшаем значения V2 с 40000 до 15000 куб.м/ч и T1 со 150 до 50°С.**

# Расчет по скорректированным значениям $T_1$ и $V_2$

$$Q_{\text{fp}} = 2,96 \cdot 40000 \cdot 2,34 \cdot 50 = 13,86 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{cr2}} = 1,05 \cdot 15000 / 22,4 \cdot 0,98 \cdot 805000 = 554,7 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{fp}} + Q_{\text{cr2}} = 568,56 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тогда  $T_2 = 1370 \text{ }^\circ\text{C}$

- Для второго расчета принимаем степень конверсии метана  $X = 0,7$

$$Q_{\text{cr1}} = 254,1 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

- Остальные статьи баланса остаются без изменения, тогда  $T_2 = 1110 \text{ }^\circ\text{C}$

- Для третьего расчета принимаем степень конверсии метана  $X=0,9$

$$Q_{сг1} = 326,7 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

- Остальные статьи баланса остаются без изменения, тогда  $T_2 = 851^\circ\text{C}$

Степень конверсии, X	T <sub>2</sub> , °C
0,5	1370
0,7	1110
0,9	851

# Вывод:

- Температура проконвертированной газовой смеси на выходе из реактора ( $T_2$ ) изменяется от  $851^{\circ}\text{C}$  до  $1370^{\circ}\text{C}$ .
- Так как реакция конверсии метана с водяным паром эндотермическая, то с увеличением степени конверсии температур реакционной смеси на выходе из реактора уменьшается.
- Из теплового баланса следует, что «приходная» часть баланса не изменяется, а в «расходной» части  $Q_{cr1}$  возрастает.
- Для выполнения условия  $Q_{\text{прихода}} = Q_{\text{расхода}}$  должна уменьшаться теплота физического расхода  $Q_{fr}$ .