



Расчет реакторов для гомогенных процессов.



Расчет изотермических периодических реакторов.

Каждый реактор может работать в трех тепловых режимах: изотермическом, адиабатическом и политропическом.

При изотермических условиях все тепло химической реакции отводится через поверхность теплопередачи.

При заданной производительности по целевому продукту W расчет сводится к определению числа реакторов для известного (принятого) полного объема единичного реактора V_n

Необходимое число реакторов (n) определяется из соотношения:

$$n = 1,1 \div 1,15 \frac{W \cdot \tau_{\text{ц}}}{V_p}$$

Где W – объем реакционной массы, перерабатываемой в 1 час,

$\tau_{\text{ц}} = \tau + \tau_{\text{нз}}$ - время цикла в час

$\tau_{\text{нз}}$ - время непроизводительных затрат, ч

V_p - рабочий объем принятого для осуществления процесса единичного реактора,

1,1 ÷ 1,15 - коэффициент запаса.

1,1 ÷ 1,15

Рассчитанное n увеличивается до ближайшего целого числа. Связь между полным и рабочим объемом реактора осуществляется через коэффициент заполнения φ :

$$V = V_n \cdot \varphi$$

где $\varphi < 1$ и равно 0,7-0,8 для не вспенивающихся, слабо перемешиваемых или 0,5-0,6 для кипящих, вспенивающихся жидкостей.

Величина W определяется из заданной производительности по целевому продукту G_B .

Вначале находится мольное количество целевого продукта B , получаемое в год (кмоль/год).

$$F_B^* = \frac{G_B \cdot 1000}{MM_B}$$

MM_B - молекулярная масса вещества B

Затем, зная число рабочих часов в году для периодических установок, которое в большинстве случаев равно 8000, определяется количество вещества B , получаемое в час (кмоль/ч):

$$F_B = \frac{F_B^*}{\text{число рабочих часов в году}} = \frac{F_B^*}{8000}$$

Связь между количеством целевого вещества В и определяющего исходного вещества А определяется в виде:

$$F_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} F_{A0} \cdot \Phi_B X_A$$

Φ_B - отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшего на реакцию.

Для простых реакций $\Phi_B = 1$, поэтому по заданной степени превращения определяющего реагента А вычисляется F_{A0} . В начальные условия задачи входит концентрация А, как известная величина. Очевидно, что

$$W = \frac{F_{A0}}{C_{A0}}$$

где C_{A0} - начальная концентрация реагента А (кмоль/ м³)

Для сложных реакций при нахождении F_{A0} и затем W нужно учитывать величину интегральной селективности.


В изотермических условиях Φ_B является функцией степени превращения определяющего реагента А и вычисляется по формуле:

$$\Phi_B = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \varphi_B \cdot d X_A$$

φ_B - дифференциальная селективность по целевому продукту В.

Дифференциальная селективность характеризует эффективность целевой реакции в некоторый момент времени при некотором значении концентраций реагентов и продуктов при заданной температуре.

Следовательно, для нахождения n остается определить τ из характеристического уравнения периодического реактора идеального смешения и затем найти $\tau_{ц}$, зная из опытных данных $\tau_{нз}$.



Моделирование реакторов: Идеальные модели.



Материальный баланс идеальных гомогенных реакторов.

(Характеристические уравнения).

Характеристическое уравнение реактора получается путем составления материального баланса по веществу i для бесконечно малого объема реактора и дальнейшего интегрирования полученного выражения с учетом начальных (граничных) условий.

Наиболее просто характеристические уравнения получаются для трех идеализированных случаев:

- 1) Периодического идеального реактора.
- 2) Непрерывного реактора идеального вытеснения (РИВ)
- 3) Непрерывного реактора идеального смешения (РИС)

В общем случае для i -го компонента реакционной смеси можно записать следующее выражение материального баланса для выделенного элемента объема реактора dV :

$$\begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} \text{Количество вещества } i, \\ \text{поступающие со всеми} \\ \text{физическими потоками в} \\ \text{объеме } dV \text{ в единицу} \\ \text{времени, моль/время, I} \end{array} \right\} \quad - \quad \left. \begin{array}{l} \text{Количество вещества } i, \\ \text{выходящее со всеми} \\ \text{физическими потоками в} \\ \text{объеме } dV \text{ в единицу} \\ \text{времени, моль/время, II} \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \\ + \left. \begin{array}{l} \text{Количество вещества } i, \\ \text{расходуемое или} \\ \text{образующееся в объеме } dV \\ \text{в единицу времени в} \\ \text{результате химических} \\ \text{превращений, моль/время, III} \end{array} \right\} \quad = \quad \left. \begin{array}{l} \text{Количество вещества } i, \\ \text{остающееся в объеме} \\ dV \text{ в единицу времени,} \\ \text{моль/время, IV} \end{array} \right\} \end{array}$$

Конкретный вид характеристического уравнения реактора зависит от способа подвода и отвода потока веществ и интенсивности перемешивания в реакционном объеме.

Периодический идеальный реактор, характеристическое уравнение.

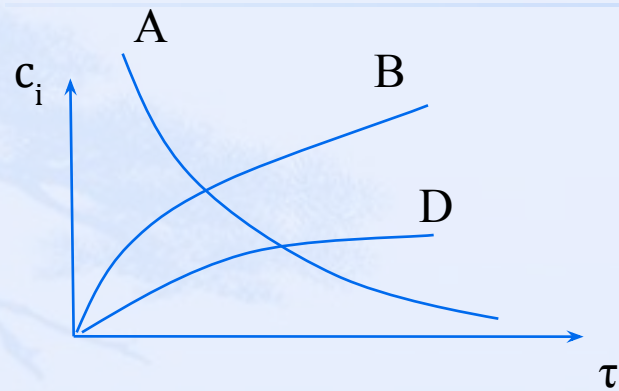
Условием идеальности периодического реактора является отсутствие градиента концентраций и температур по его объему

$$\left(\frac{dc_i}{dV} = \frac{dT}{dV} = 0\right)$$

что возможно лишь при достаточно сильном перемешивании.

Кроме того, предполагается мгновенная загрузка компонентов смеси.

Изменение концентраций веществ происходит только во времени, что говорит о нестационарности процесса.



Изменение концентрации компонентов в периодическом реакторе
для реакции: $A \rightarrow B + D$

Уравнение материального баланса периодического идеального реактора за бесконечно малый промежуток времени имеет вид:

$$\pm \frac{dM_i}{d\tau} = V|r_i|$$

где M_i – количество молей вещества i в реакторе с рабочим объемом V к моменту времени τ .

r_i - скорость превращения вещества i . Решение осуществляется при граничных условиях: $\tau=0$ и

$$M_i = M_{i0}$$

Реакторы периодического действия
используется для осуществления
жидкофазных реакций, идущих без
изменения объема, поэтому можно записать:

$$d\tau = \pm \frac{dM_i}{V} \cdot \frac{1}{|r_i|} = \pm \frac{d\left(\frac{M_i}{V}\right)}{|r_i|} = \pm \frac{dc_i}{|r_i|}$$

Часто характерные уравнения, которые
получают при составлении материального
баланса для исходного реагента, взятого в
недостатке по отношению к другим, т.е. для
ключевого реагента.

$$d\tau = -\frac{dc_A}{|r_A|} = c_{A0} \cdot \frac{dX_A}{|r_A|}$$

В зависимости от конкретного вида кинетического уравнения скорости $(|r_A|)$ решение

$$\tau = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{|r_A|} = c_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}$$

осуществляется аналитическим, графическим или численным методами.

Полученное численное значение τ используется для расчета времени цикла $\tau_{ц}$.

Уравнение материального баланса периодического реактора позволяет рассчитывать зависимость концентрации от времени пребывания.

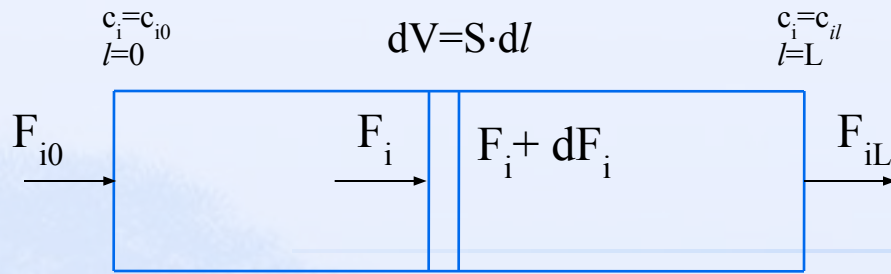
Материальный баланс непрерывного реактора (РИВ)

Реактор идеального вытеснения является идеализированной моделью непрерывно действующих аппаратов вытеснения, в которых реакционная масса движется вдоль оси, вытесняя последующие слои.

Условие его идеальности состоит в том, что каждый элемент потока в данном поперечном сечении аппарата движется вдоль оси с одинаковой скоростью (поршневой режим).

При стационарном режиме работы, т.е. при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также условий теплообмена, каждый элемент потока пребывает в таком реакторе в течение одинакового времени, а концентрации и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными.

При этом в отличие от периодического реактора концентрации веществ изменяются не во времени, а по длине реактора.



Материальный баланс i -го реагента в РИВ

Для элемента объема dV материальный баланс по реагенту запишется следующим образом:

$$F_i - (F_i + dF_i) = |r_i| \cdot dV \quad \text{или} \quad -dF_i = |r_i| \cdot dV$$

Для решения этого уравнения нужно выразить ($|r_i|$) как функцию переменной F_i .

Для простых реакций в качестве такой переменной используют степень превращения ключевого реагента A , тогда:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad dF_A = -F_{A0}dX_A \quad , \quad \text{что дает}$$

$$F_{A0}d = |r_A| \cdot dV = |r_A| \cdot Sdl \quad \text{или} \quad \frac{dX_A}{dl} = \frac{|r_A| \cdot S}{F_{A0}}$$

Если использовать в качестве такой переменной c_A

то $F_A = W \cdot c_A$

где W – объемный поток. Дифференцируя, получим:

$$-dF_A = -d(W \cdot c_A) = -d(S \cdot \omega \cdot c_A) = |r_A| \cdot S dl$$

Где ω – линейная скорость потока

Учитывая, что площадь сечения реактора S практически всегда постоянна по его длине, имеем

$$-dF_A = -S \cdot d(\omega \cdot c_A) = |r_A| \cdot S dl$$

Если реакция протекает в жидкой фазе или газовой, но при этом без изменения объема ($\xi=0$), то

$$-S \cdot d(\omega \cdot c_A) = |r_A| \cdot S dl$$

или

$$-\omega \frac{dc_A}{dl} = |r_A|$$

В общем случае для вещества i имеем:

$$\pm \omega \frac{dc_i}{dl} = |r_i|$$

«+» указывает на то, что вещество образуется в реакторе,

«-» - расходуется.

В тех случаях, когда реакция протекает с изменением объема, в характеристическом уравнении часто используют среднеарифметическое значение линейной скорости потока по всей длине реактора $\bar{\omega}$:

$$\pm \bar{\omega} \frac{dc_i}{dl} = |r_i|$$

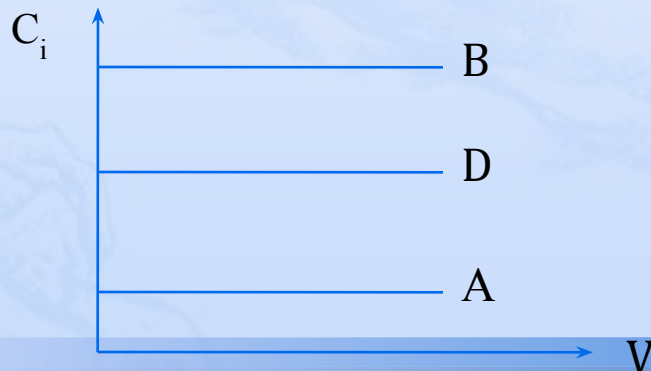
Материальный баланс РИС для гомогенных реакторов (РИС).

Реактор полного смешения.

Исходные реагенты, попадающие в реактор с потоком, мгновенно перемешиваются с содержимым реактора.

Условие его идеальности состоит в отсутствии градиента концентраций и температуры по объему

$$\left(\frac{dc_i}{dV} = \frac{dT}{dV} = 0\right)$$



Концентрационные прямые

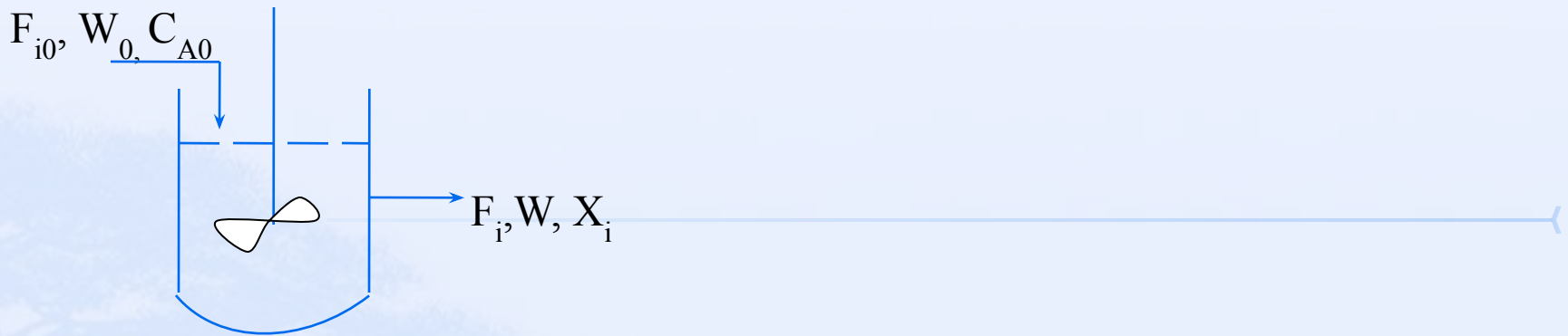


Схема РИС

Особенность реактора идеального смешения РИС такова, что исходные реагенты, попадающие в реактор с потоком, мгновенно перемешиваются с содержимым реактора. Очевидно, что в этом случае выполняется условие

$$\frac{dc_i}{dV} = 0$$

Материальный баланс РИС, в отличие от РИВ, составляется для всего его объема. Например, для простой реакции, составляя материальный баланс по ключевому реагенту А, имеем

$$F_{A.0} - F_A = |r_A| \cdot V$$

Используя степень превращения X_A можно записать

$$F_{A,0} - F_A(1 - X_A) = V|r_A| \quad \text{или} \quad \frac{V}{F_{A,0}} = \frac{X_A}{|r_A|}$$

Это уравнение позволяет по трем величинам $X_A, r_A, F_{A,0}, V$ определить четвертую.

Объемный поток на входе в РИС и выходе из него остается неизменным, что позволяет по-другому записать характеристическое уравнение РИС:

$$W \cdot C_{A,0} - W \cdot C_A = V|r_A| \quad \text{или} \quad \frac{C_{A,0} - C_A}{|r_A|} = \frac{V}{W} = \tau$$

где τ – время преобывания веществ потока в рабочем объеме РИС

Графический метод решения РИС

Уравнение для идеального реактора полного смешения:

$$\frac{C_{A,0} - C_A}{|r_A|} = \frac{V}{W} = \tau$$

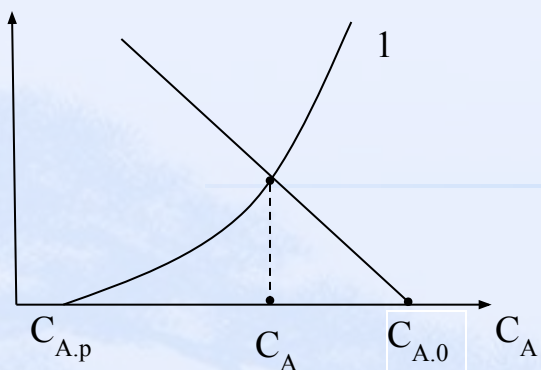
Запишем по-другому:

$$|r_A| = \frac{C_{A,0}}{\tau} - \frac{1}{\tau} C_A \quad (1)$$

Уравнение представляет собой равенство двух функций от концентраций.

В левой части записана функция $|r_A|$, представляющая собой кинетическое уравнение реакции.

В соответствии с законом действующих масс скорость химических реакций пропорциональна концентрациям реагентов, следовательно $|r_A|$ - это возрастающая функция, которую легко представить графически (линия 1).



Она пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей равновесной концентрации $C_{A,p}$ для обратимых реакций или исходит из начала координат в случае необратимой реакции.

В правой части уравнения записана линейная зависимость от концентрации исходного реагента, имеющая отрицательный угловой коэффициент $(-\frac{1}{\tau_1})$. График этой зависимости – прямая линия, пересекающая ось абсцисс (ось концентраций) в точке $C_A = C_{A,0}$

Уравнению (1) удовлетворяет такое значение концентраций C_A , при которых значения функций, стоящих в левой и правой частях этого уравнения равны.

$$F_{A,k-1} - F_{Ak} = V_k |r_{Ak}|$$

Учитывая, что $F_{A,k-1} = F_{A0}(1 - X_{Ak-1})$ и $F_{Ak} = F_{A0}(1 - X_{Ak})$

имеем $F_{A,0} - F_{A,0}X_{Ak-1} - F_{A0} + F_{A0}X_{Ak} = V_k |r_{Ak}|$

или
$$\frac{V_k}{F_{A,0}} = \frac{X_{Ak} - X_{Ak-1}}{|r_{Ak}|}$$

Если W - const, то характеристическое уравнение КПС можно записать следующим образом:

$$WC_{Ak-1} - WC_{Ak} = V_k |r_{Ak}| \quad \text{или} \quad \frac{C_{Ak-1} - C_{Ak}}{|r_{Ak}|} = \frac{V_k}{W} = \tau_k$$

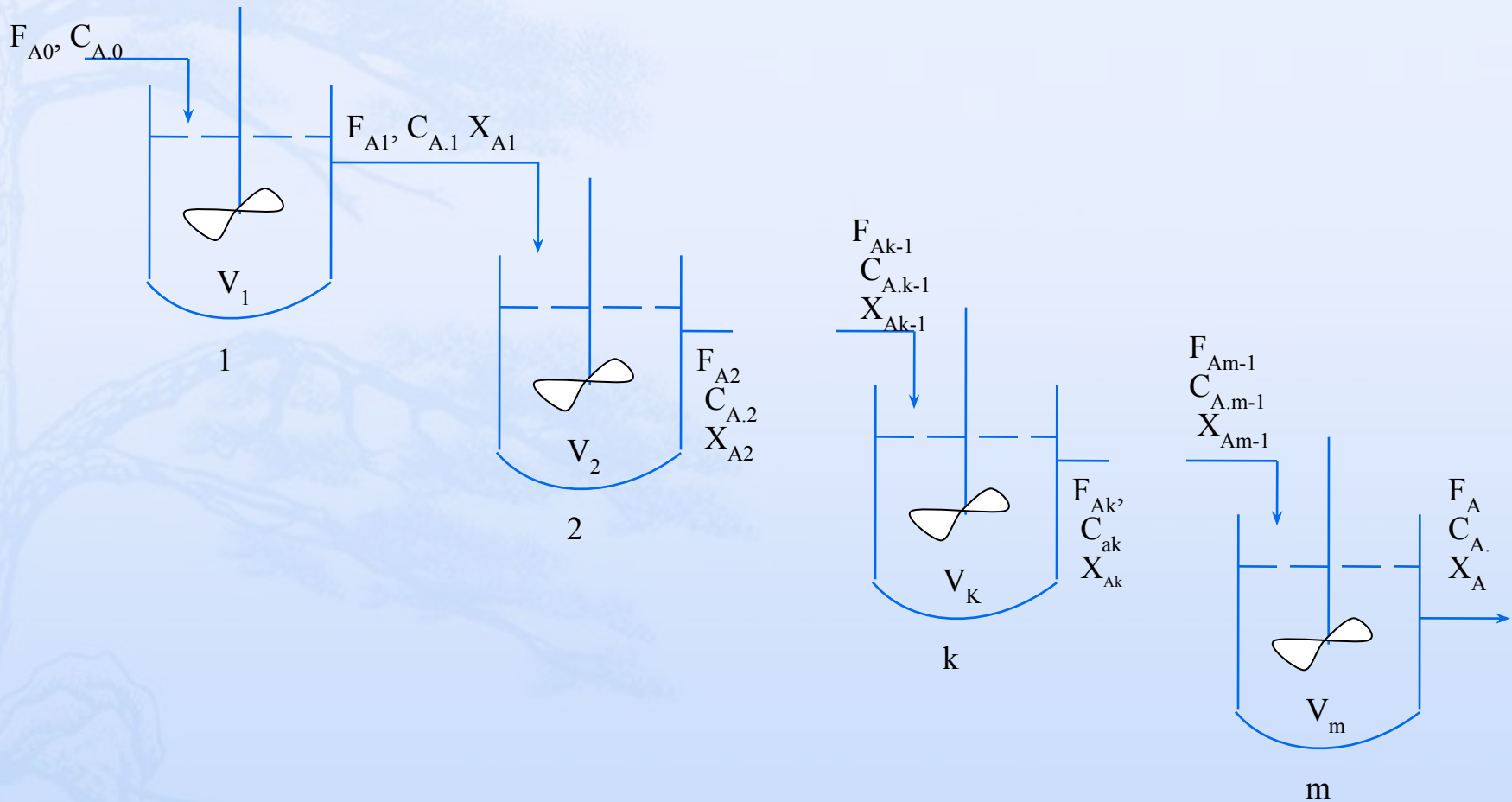
Где τ_k – это время пребывания веществ потока в К-ом реакторе каскада.

Очевидно, что если объемы реакторов каскада равны между собой и число реакторов m , то время пребывания веществ во всей системе равно $\tau_k \cdot m$.

По приведенным формулам можно вычислить реакционные объемы, τ .

Каскад реакторов идеального смешения

Для каскада реакторов полного (идеального) смешения (КПС) материальный баланс составляется для К-го реактора.

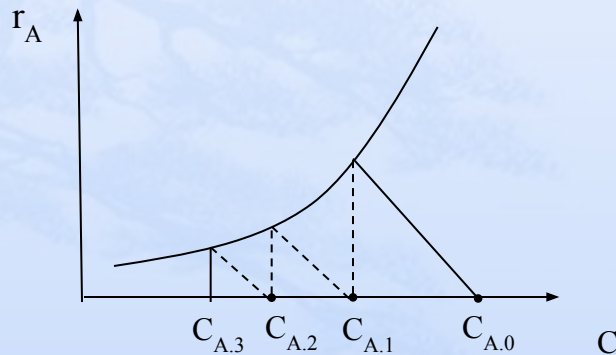


Каскад РИС удобно рассчитывать графическим методом. Сначала, графически решая уравнение для первой секции

$$|r_{A,1}| = \frac{C_{A,0}}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_1} C_{A1}$$

находят концентрацию C_{A1} , построив кинетическую кривую r_A и прямую с тангенсом угла наклона $(-\frac{1}{\tau_1})$ пересекающую ось абсцисс в точке $C_{A,0}$. Определив $C_{A,1}$, решают уравнение второй секции

$$|r_{A,2}| = \frac{C_{A,1}}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_2} C_{A2}$$



Если требуется рассчитать число секций N ,
необходимое для достижения заданной степени
превращения X_A , графическое построение
продолжают до тех пор, пока абсцисса точки
пересечения прямой

$$y = \frac{C_{A,k-1}}{\tau_k} - \frac{1}{\tau_k} C_{Ak}$$

и кривой $|r_A| = f(C_A)$ не будет удовлетворять условию:

$$C_{Ak} \leq C_{A0}(1 - X_A)$$

Расчет каскада реакторов идеального смешения обычно сводится к

- 1) определению числа секций заданного объема, необходимых для достижения определенной глубины превращения
- 2) или к определению состава реакционной смеси на выходе из i -ой секции каскада.

По сути дела расчет сводится к последовательному решению уравнений материального баланса для каждой секции относительно концентрации реагента или продукта на выходе. Выходные параметры для первой секции, полученные из первого уравнения, являются входными параметрами для второй секции и т.д.

Различают аналитические и численные методы расчета каскадов

Применение аналитического метода возможно, если уравнение материального баланса может быть решено относительно концентрации C_A . Это можно сделать, если протекающие реакции описываются кинетическими уравнениями первого или второго порядка.

Для реакций, описываемых кинетическими уравнениями, не позволяющими аналитически решить уравнение относительно C_A (например, реакции дробного порядка), при расчете каскада приходится прибегать к численным методам. Так как уравнения материального баланса для всех секций однотипны, можно составить алгоритм решения этих уравнений для i -секции и последовательно применить его N раз с помощью ЭВМ.