

**Уравнение тепловых
балансов
химических
реакторов.**

Для вывода расчетных уравнений температурного режима реактора составляют его энергетический баланс, базирующийся на принципе сохранения энергии.

При строгом подходе нужно учитывать все формы энергии:

- Тепловую
- Кинетическую
- Потенциальную
- энергию тяготения
- энергию электрического и магнитных полей.

Однако, при технических расчетах вполне достаточно учитывать баланс тепловой энергии.

В то время, как число устанавливаемых материальных балансов равно числу ключевых веществ для гомогенных гомофазных систем, нужен только один тепловой баланс.

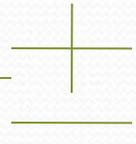
Это определено тем, что тепловой баланс связан с уравнением материального баланса для каждого ключевого реагента через соответствующее выражение скорости химической реакции.

Для элементарного объема реактора dV тепловой баланс записывается в следующем виде:

Количество тепла, поступающего со всеми физическими потоками в элементарный объем dV в единицу времени, I



Количество тепла, выделяемое в объеме dV в единицу времени за счет химических превращений, II



$$Q_1 \pm Q_2 \pm Q_3 - Q_4 = Q_5$$

Количество тепла, отводимое из объема dV в единицу времени через поверхность теплопередачи, III



Количество тепла, уходящего из объема dV в единицу времени со всеми физическими потоками, IV

(Количество тепла, остающееся в объеме dV в единицу времени)

V

Следует отметить, что составляющие теплового баланса суммируются алгебраически. Как и для материального баланса в зависимости от условий в реакторе, тепловой баланс можно составлять для элементарного объема или реактора в целом.

При проведении процесса при постоянном давлении ($P = \text{const}$), что наиболее характерно для технологии основного органического синтеза, тепловой баланс выражает изменение энтальпии реакционной массы объема в единицу времени.

Энтальпия является функцией состояния,

- это количество тепла, которое нужно подвести к единице количества реакционной смеси для изменения температуры от T_0 до T_1 и степени превращения, например определяющего реагента А, от X_{A0} до X_{A1} не зависит от пути интегрирования.

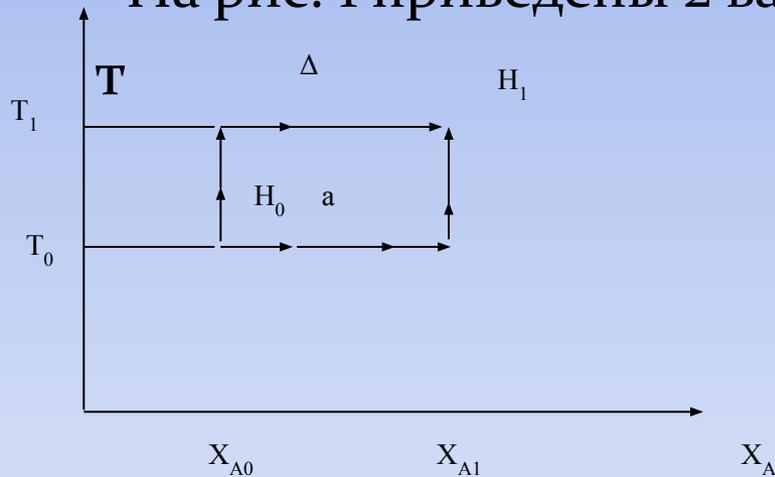
$$H_1 - H_0 = \Delta H = \int_{T_0, X_{A0}}^{T_1, X_{A1}} [C_p dT + (\Delta H_r) dX_A]$$

где

C_p - теплоемкость 1 моля реакционной смеси.

ΔH_r - тепловой эффект реакции, отнесенный к 1 молю определяющего реагента А.

На рис. 1 приведены 2 варианта интегрирования системы:



Пути изменения энтальпии реакционной системы в координатах «температура-степень превращения»

Согласно пути (а) вначале происходит изменение степени превращения X_A при температуре T_0 и затем производится повышение температуры полученной реакционной смеси от T_0 до T_1 .

Второй путь (б) предполагает нагревание исходной смеси при $X_A = X_{A0}$ от T_0 до T_1 , а затем при T_1 проводится реакция с изменением степени превращения от X_{A0} до X_{A1} .

$$\Delta H = H_1 - H_0 = \int_{T_0}^{T_1} C_{p, X_A = X_{A1}} dT + (\Delta H_r)_{T=T_0} \int_{X_{A0}}^{X_{A1}} X_A$$

Теплота химической реакции определяется как разность энтальпий продуктов и исходных веществ.

Так как тепло выделяется, когда энтальпия продуктов меньше энтальпии исходных веществ, реакции с отрицательной разностью энтальпий называются экзотермическими и с положительной (идут с поглощением тепла) называются эндотермическими.

Для реакций между твердыми и жидкими веществами и идеальными газами влиянием давления на тепловой эффект можно пренебречь.

В случае неидеальных газов учет давления необходим.

Тепловой эффект реакции обычно меняется с изменением температуры, поэтому для определения (ΔH_r) при некоторой температуре T используют известное уравнение Кирхгоффа

Расчеты неизотермических периодических реакторов.

Для изучения кинетических закономерностей реакции в лабораторных условиях чаще всего используют *периодические реакторы*.

Благодаря большой наружной поверхности, приходящейся на единицу объема аппарата в небольших установках, и в результате того, что теплопередача в этих установках всегда может быть обеспечена и не лимитируется экономическими соображениями, в лаборатории удается поддерживать условия, близкие к изотермическим.

При увеличении размеров аппарата его объем растет как размерность длины в кубе, а поверхность теплопередачи – как размерность длины в квадрате, поэтому в крупных промышленных агрегатах практически осуществимая скорость теплопередачи строго ограничена.

Следовательно, в промышленных условиях большое значение приобретают вопросы кинетики теплопередачи.

Для составления теплового баланса химического реактора нужно знать следующие основные данные:

- 1) Зависимость констант скоростей реакций от температуры ($k=f(T)$)
- 2) теплоту химических реакций как функцию температуры ($\Delta H_r = f(T)$)
- 3) теплофизические характеристики системы: например теплоты фазовых переходов и теплоемкости всех веществ
- 4) тепловые потоки или коэффициенты теплопередачи

В тепловом балансе учитывается связь температуры реакционной массы с параметром, характеризующим глубину протекания реакции.

Адиабатические реакторы. (Простая реакция)

Проведению реакций в адиабатических условиях способствуют:

1. Небольшой тепловой эффект реакции.
2. Возможность регулирования начальной температуры так, чтобы ее изменение не выводило систему за пределы рабочего режима.
3. Большая теплоемкость аппаратов, растворителя или какого-либо присутствующего инертного вещества, достаточная для того, чтобы компенсировать температурный эффект реакции.

Для неизотермических условий расчет периодических реакторов сводится также к определению их числа по заданной производительности.

Однако, в этом случае непосредственный расчет из характеристического уравнения ($\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}$) невозможен

из-за того, что $|r_A|$ является функцией не только глубины протекания реакции, но и температуры. Поэтому τ находится при совместном решении теплового баланса и его характеристического уравнения.

Пусть имеется реакция $A + Y \rightarrow B + Z \pm (\Delta H_r)$

Составим тепловой баланс реактора в дифференциальной форме, для чего рассмотрим изменение параметров системы за время dt .

За глубину протекания реакции примем текущее количество молей реагента А (M_A). Использование M_A при составлении теплового баланса в данном случае очень наглядно, т.к. ΔH_r является мольной теплотой реакции.

Отнесем ее, а также энтальпии всех веществ, включая инертный разбавитель, если он имеется в системе, и реактор к начальной температуре системы T_0 , т.е. к температуре в момент $\tau=0$.

Тогда:

$$\pm(\Delta H_r)_{T_0} d(M_{A0} - M_A)$$

Все выделяющееся тепло реакции остается в реагирующей системе. Количество тепла, выделившееся к данному моменту времени за счет химической реакции, а также повышение температуры в системе пропорционально убыли исходного реагента.

Тепловой баланс в системе

$$\begin{aligned} \pm(\Delta H_r)_{T_0} d(M_{A0} - M_A) &= \pm(\Delta H_r)_{T_0} dM_A \\ &= [M_{A0} - (M_{A0} - M_{AK})]d(H_A)_T + [M_{Y0} - (M_{A0} - M_{AK})]d(H_Y)_T \\ &+ [M_{B0} + (M_{A0} - M_{AK})]d(H_B)_T + [M_{Z0} + (M_{A0} - M_{AK})]d(H_Z)_T + M_{ин} d(H_{ин})_T \\ &+ M_{Ап} d(H_{Ап})_T \end{aligned}$$

(изменение энтальпии всей системы)

где

- $(H_i)_T$ – энтальпия i -го вещества, включая инерты ($H_{ин}$) и материал аппарата ($H_{Ап}$) при температуре T , достигнутой системой ко времени τ .
- (M_{i0}) – количество молей i -го вещества, включая инерты ($M_{ин}$) и материал аппарата ($M_{Ап}$) к моменту времени $\tau = 0$.

Если фазовые превращения отсутствуют, то тепловой баланс можно преобразовать к виду. (Для 1 моля было)

$$C_p dT = \pm(\Delta H_r)_{T_0} dX_A$$

$$\begin{aligned} \pm(\Delta H_r)_{T_0} d(M_{A0} - M_A) &= \pm(\Delta H_r)_{T_0} dM_A \\ &= \left\{ [M_{A0} - (M_{A0} - M_{AK})]C_{p_A} + [M_{Y0} - (M_{A0} - M_{AK})]C_{p_Y} \right. \\ &+ [M_{B0} + (M_{A0} - M_{AK})]C_{p_B} + [M_{Z0} + (M_{A0} - M_{AK})]C_{p_Z} + M_{ин}C_{p_{ин}} \\ &\left. + M_{Ап}C_{p_{ап}} \right\} dT \end{aligned}$$

Если зависимость мольной теплоемкости i -го вещества C_{pi} от температуры известна, то уравнение теплового баланса легко интегрируется. Например, $C_{pi} = \text{const}$, что часто бывает вполне оправдано для технических расчетов, тогда зная, что при $t = 0$, $M_A = M_{A0}$ и $T = T_0$ получим:

$$\begin{aligned} & \pm (\Delta H_r)_{T_0} \int_{M_{A0}}^{M_{AK}} dM_A \\ & = \left\{ [M_{A0} - (M_{A0} - M_{AK})] C_{pA} + [M_{Y0} - (M_{A0} - M_{AK})] C_{pY} \right. \\ & + [M_{B0} + (M_{A0} - M_{AK})] C_{pB} + [M_{Z0} + (M_{A0} - M_{AK})] C_{pZ} + M_{\text{ин}} C_{p_{\text{ин}}} \\ & \left. + M_{\text{ап}} C_{p_{\text{ап}}} \right\} \int_{T_0}^T dT \end{aligned}$$

ИЛИ

$$\pm(\Delta H_r)_{T_0}(M_{A0} - M_{Ak}) = \left\{ [M_{A0} - (M_{A0} - M_{AK})]C_{p_A} + [M_{Y0} - (M_{A0} - M_{AK})]C_{p_Y} + [M_{B0} + (M_{A0} - M_{AK})]C_{p_B} + [M_{Z0} + (M_{A0} - M_{AK})]C_{p_Z} + M_{ин}C_{p_{ин}} + M_{Ап}C_{p_{ап}} \right\} (T - T_0)$$

Последнее уравнение наглядно показывает связь между температурой реакционной смеси и текущим значением M_A , характеризующим глубину протекания реакции.

При составлении теплового баланса потери тепла не учитывать.

Решая совместно уравнение теплового баланса и характеристическое уравнение периодического идеального реактора.

$$d\tau = -\frac{dM_A}{V|r_A|}$$

Находят время для достижения требуемой степени превращения X_A . Знание величины X_{AK} позволяет определить верхний предел интегрирования характеристического уравнения M_{AK} .

$$X_{Ak} = \frac{M_{A0} - M_{AK}}{M_{A0}}$$

или

$$M_{AK} = M_{A0}(1 - X_{Ak})$$

Начальное количество молей реагента А (M_{A0}), загружаемое в реактор, рассчитывается по известным C_{A0} и V .

$$M_{A0} = V \cdot C_{A0}$$

где $V = \text{const}$

Расчет теплового баланса адиабатического периодического реактора идеального смешения был проведен для случая, когда тепловой эффект реакции и энтальпии всех веществ были отнесены к начальной температуре реакционной смеси.

Это не является обязательным условием.

Они могут быть отнесены к любой температуре, называемой температурой основного уровня ($T_{\text{осн}}$). В этом случае, учитывая, что энтальпия системы является функцией состояния, имеем:

$$\begin{aligned} & \pm(\Delta H_r)_{T_{\text{осн}}} (M_{A0} - M_{AK}) \\ &= \left\{ [M_{A0} - (M_{A0} - M_{AK})]C_{pA} + [M_{Y0} - (M_{A0} - M_{AK})]C_{pY} \right. \\ &+ [M_{B0} + (M_{A0} - M_{AK})]C_{pB} + [M_{Z0} + (M_{A0} - M_{AK})]C_{pZ} + M_{\text{ин}}C_{p_{\text{ин}}} \\ &+ M_{\text{ап}}C_{p_{\text{ап}}} \left. \right\} (T - T_{\text{осн}}) - (M_{A0}C_{pA} + M_{Y0}C_{pY} + M_{B0}C_{pB} + M_{Z0}C_{pZ} + M_{\text{ин}}C_{p_{\text{ин}}} \\ &+ M_{\text{ап}}C_{p_{\text{ап}}}) (T_0 - T_{\text{осн}}) \end{aligned}$$

До сих пор мы записываем тепловой баланс, используя в качестве параметры, характеризующего глубину протекания реакции, текущее количество молей определяющего реагента А.

Учитывая, что имеется линейная связь между M_A и X_A , уравнение теплового баланса можно представить в другом, нежели ранее виде.

Пусть $M_{Y0} = M_{A0} \cdot \alpha$ $M_{B0} = M_{A0} \cdot \beta$ $M_{ин} = M_{A0} \cdot \theta$

$$M_{Ап} = M_{A0} \cdot \psi$$

Кроме того: $M_{Ак} = M_{A0} (1 - X_{Ак})$

Тогда:

$$\begin{aligned} & \pm(\Delta H_r)_{T_0} M_{A0} X_{Ак} \\ & = \left[(M_{A0} - M_{A0} X_{Ак}) C_{p_A} + (M_{A0} \cdot \alpha - M_{A0} X_{Ак}) C_{p_Y} + (M_{A0} \cdot \beta + M_{A0} X_{Ак}) C_{p_B} \right. \\ & \left. + (M_{A0} \cdot \gamma + M_{A0} X_{Ак}) C_{p_Z} + M_{A0} \cdot \theta C_{p_{ин}} + M_{A0} \cdot \psi C_{p_{ап}} \right] (T - T_0) \end{aligned}$$

Разделим левую и правую части уравнения на M_{AO}

$$\pm(\Delta H_r)_{T_0} X_{Ak} = \left[(1 - X_{Ak})C_{pA} + (\alpha - X_{Ak})C_{pY} + (\beta + X_{Ak})C_{pB} + (\gamma + X_{Ak})C_{pZ} + \theta C_{p_{ин}} + \psi C_{p_{ап}} \right] (T - T_0)$$

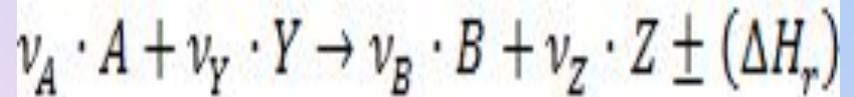
или

$$T = T_0 + \frac{\pm(\Delta H_r)_{T_0} X_{Ak}}{(1 - X_{Ak})C_{pA} + (\alpha - X_{Ak})C_{pY} + (\beta + X_{Ak})C_{pB} + (\gamma + X_{Ak})C_{pZ} + \theta C_{p_{ин}} + \psi C_{p_{ап}}}$$

Это уравнение решается совместно с характеристическим уравнением периодического идеального реактора.

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_{Ak}} \frac{dX_A}{|r_A|}$$

Для простой реакции:



При составлении теплового баланса с использованием нужно учитывать стехиометрические коэффициенты. X_A

В общем случае:

$$M_i = M_{i0} + M_{A0} X_A \cdot \frac{v_i}{v_A}$$

или для нашей реакции:

$$M_Y = M_{A0} \left(\alpha - X_A \cdot \frac{v_Y}{v_A} \right)$$

$$M_i = M_{A0} \left(\gamma + X_A \cdot \frac{v_Z}{v_A} \right)$$

$$M_i = M_{A0} \left(\beta + X_A \cdot \frac{v_B}{v_A} \right)$$

Теперь тепловой баланс будет иметь вид:

$$\pm(\Delta H_r)_{T_0} X_A = \left[(1 - X_A) C_{p_A} + \left(\alpha - \frac{v_Y}{v_A} X_A \right) C_{p_Y} + \left(\beta + \frac{v_B}{v_A} X_A \right) C_{p_B} + \left(\gamma + \frac{v_Z}{v_A} X_A \right) C_{p_Z} + \theta C_{p_{\text{ин}}} + \psi C_{p_{\text{ап}}} \right] (T - T_0)$$

Сложные реакции

При составлении теплового баланса для сложных реакций нужно учитывать долю тепла каждой реакции в суммарном тепловом эффекте.

В дифференциальном виде суммарный тепловой эффект может быть представлен следующим образом:

$$\sum_{i=1}^n \pm (\Delta H_{ri}) dM_i$$

где

n - число линейно независимых химических реакций, протекающих в реакторе, и чтобы решить теперь уравнение теплового баланса, нужно иметь n уравнений расходования (образования) ключевых веществ.

Проведем некоторые преобразования.

Зная, что $\pm dM_i = |r_i| \cdot V d\tau$

Запишем:
$$\sum_{i=1}^n \pm(\Delta H_{ri}) dM_i = \sum_{i=1}^n \pm(\Delta H_{ri}) |r_i| \cdot V d\tau$$

Теперь уравнение теплового баланса будет иметь
ВИД:

$$\sum_{i=1}^n \pm(\Delta H_{ri}) |r_i| \cdot V d\tau = \left[\left(\sum_{j=1}^m M_j \cdot C_{p_j} \right) + M_{\text{ин}} C_{p_{\text{ин}}} + M_{\text{ап}} C_{p_{\text{ап}}} \right] dT$$

где m – число веществ, присутствующих в реакционной массе, за исключением инертных разбавителей.

Разделим левую и правую части уравнения на V .

$$\sum_{i=1}^n \pm(\Delta H_{ri}) |r_i|^* d\tau = \left[\left(\sum_{j=1}^m C_j \cdot C_{p_j} \right) + C_p C_{p_{ин}} + C_{Ап} C_{p_{ап}} \right] dT$$

ИЛИ

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n \pm(\Delta H_{ri}) |r_i|^*}{\left(\sum_{j=1}^m C_j \cdot C_{p_j} \right) + C_p C_{p_{ин}} + C_{Ап} C_{p_{ап}}}$$

Где

$$C_j = \frac{M_j}{V}$$

$$C_{\text{ин}} = \frac{M_{\text{ин}}}{V}$$

$$C_{\text{ап}} = \frac{M_{\text{ап}}}{V}$$

$|r_i|^*$ - скорость образования (расходования) i -го вещества.

Число веществ m , присутствующих в реакционной массе больше числа линейно независимых реакций n .

Для каждого ключевого вещества нужно записать характеристическое уравнение:

$$\pm \frac{dC_i}{d\tau} = |r_i|$$

Совместное решение уравнения теплового баланса и системы из n – характеристических уравнений позволяет определить концентрации всех ключевых веществ, включая и целевой продукт, а также температуру реакционной массы T .

Совместное решение уравнения теплового баланса и системы из n – характеристических уравнений позволяет определить концентрации всех ключевых веществ, включая и целевой продукт, а также температуру реакционной массы T .

Решение проводится от $\tau=0$, $C_A = C_{A0}$ и $T = T_0$ и до $\tau = \tau_{кон}$, $C_A = C_{Aкон} = C_{A0}(1 - X_{Aкон})$, где $X_{Aкон}$, а следовательно и $C_{Aкон}$ известны. Теперь можно найти значение интегральной селективности по целевому продукту в адиабатических условиях.

После этого $\Phi_B = \frac{C_B}{C_{A0} - C_{Aкон}} \frac{v_A}{v_B}$ и W , а затем и требуемое число реакторов.

Политермические реакторы

Из всех неизотермических условий адиабатические являются простейшими, т.к. не учитывается теплообмен между реакционной массой и внешней средой.

Для экзотермических реакций происходит разогрев реакционной массы по мере возрастания степени превращения определяющего реагента и для эндотермических – охлаждения.

Часто необходимо регулировать температуру в пределах заданного диапазона. Это достигается осуществлением соответствующего теплообмена.

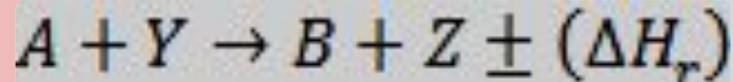
Как и при анализе адиабатического режима, тепловой баланс политропического реактора устанавливает между параметром глубины протекания реакции и текущей температурой, но в общем случае необходимо учитывать кроме теплоты химических превращений также тепло, переданное через поверхность теплопередачи.

Запишем скорость теплопередачи
в общем виде .

$$R = \frac{dQ}{d\tau}$$

При этом, если тепло поглощается системой, то величина Q
положительна.

Покажем методику составления теплового баланса с учетом
теплопередачи на примере простой реакции:



Баланс будем составлять, используя в качестве параметра глубины
протекания реакции степень превращения реагента А. Тогда без
учета потерь тепла в окружающую среду:

$$\begin{aligned} & \pm(\Delta H_r)_{T_0} M_{A0} dX_A \pm R d\tau \\ & = \left\{ [M_{A0} - (M_{A0} - M_A)] C_{p_A} + [M_{Y0} - (M_{A0} - M_A)] C_{p_Y} + [M_{B0} + (M_{A0} - M_A)] C_{p_B} \right. \\ & \left. + [M_{Z0} + (M_{A0} - M_A)] C_{p_Z} + M_{ин} C_{p_{ин}} + M_{ап} C_{p_{ап}} \right\} dT \end{aligned}$$

В полученном уравнении 3 переменных X_A , τ и T . Используем уравнение $C_{A0} \cdot \frac{dX_A}{d\tau} = |r_A|$ для замены $d\tau$ на dX_A в тепловом

балансе периодического реактора. Теперь имеем.

$$\begin{aligned} \pm(\Delta H_r)_{T_0} M_{A0} dX_A \pm R \frac{C_{A0} dX_A}{|r_A|} \\ = \left\{ [M_{A0} - (M_{A0} - M_A)] C_{p_A} + [M_{Y0} - (M_{A0} - M_A)] C_{p_Y} + [M_{B0} + (M_{A0} - M_A)] C_{p_B} \right. \\ \left. + [M_{Z0} + (M_{A0} - M_A)] C_{p_Z} + M_{ин} C_{p_{ин}} + M_{ап} C_{p_{ап}} \right\} dT \end{aligned}$$

Разделим левую и правую части в этом уравнении на M_{A0} :

$$\begin{aligned} \pm(\Delta H_r)_{T_0} dX_A \pm R \frac{C_{A0} dX_A}{M_{A0} |r_A|} \\ = \left[(1 - X_A) C_{p_A} + (\alpha - X_A) C_{p_Y} + (\beta + X_A) C_{p_B} + (\gamma + X_A) C_{p_Z} + \theta C_{p_{ин}} \right. \\ \left. + \psi C_{p_{ап}} \right] dT \end{aligned}$$

Или

$$\frac{dT}{dX_A} = \frac{\pm(\Delta H_r)_{T_0} \pm \frac{R}{V|r_A|}}{\left[(1 - X_A)C_{p_A} + (\alpha - X_A)C_{p_Y} + (\beta + X_A)C_{p_B} + (\gamma + X_A)C_{p_Z} + \theta C_{p_{ин}} + \psi C_{p_{ап}} \right]}$$

Если R известна как функция температуры, то уравнение можно интегрировать.

В периодических реакторах с мешалкой осуществляется не прямое нагревание (или охлаждение) реакционной массы, т.е. теплопередача через стенку.

Скорость теплопередачи при этом зависит от

- физических свойств перемешиваемой жидкости и нагревающей или охлаждающей среды,
- размеров аппарата,
- материала
- толщины стенки аппарата
- стенки перемешивания.

Теплопередача может осуществляться

- излучением
- теплопроводностью
- конвекцией

В реакторе с перемешиваемой жидкостью теплопередача осуществляется в основном путем теплопроводности и вынужденной конвекции.

В этом случае скорость теплопередачи R представляется известным уравнением.

$$R = S_q \cdot K_q (T - T_T)$$

S_q - поверхность теплопередачи

K_q - коэффициент теплопередачи, являющийся функцией коэффициента теплоотдачи от реакционной смеси к стенке и от стенки к теплоносителю (хладагенту), а также коэффициента теплопроводности стенки и ее загрязнений.

T - текущая температура в периодическом идеальном реакторе.

T_T - температура теплоносителя (хладагента)

В аппаратах с мешалкой для определения коэффициентов теплоотдачи от реакционной массы к поверхности теплопередачи обычно используются критериальные зависимости, известные из курса «Процессы и аппараты»

$$Nu = f(Re_M, Pr, \text{симплекс вязкости})$$

Если подвод тепла к реакционной массе (или его отвод) осуществляется за счет фазового перехода теплоносителя (хладагента), то $T_T = \text{const}$. В этом случае, решая совместно уравнение теплового баланса реактора:

$$\frac{dT}{dX_A} = \frac{\pm(\Delta H_r)_{T_0} \pm \frac{S_q \cdot K_q (T - T_T)}{V |r_A|}}{\left[(1 - X_A)C_{p_A} + (\alpha - X_A)C_{p_Y} + (\beta + X_A)C_{p_B} + (\gamma + X_A)C_{p_Z} + \theta C_{p_{ин}} + \psi C_{p_{ап}} \right]}$$

и характеристическое уравнение

$$\frac{dX_A}{d\tau} = \frac{|r_A|}{C_{A0}}$$

при начальных

условиях $X_A = 0$, $\tau = 0$ и $T = T_0$, находят τ .

Если подвод тепла к реакционной массе (или его отвод) осуществляется теплоносителем (хладагентом), меняющим свою температуру, т.е. $T_T = \text{const}$, то необходимо составлять еще одно уравнение теплового баланса – по теплоносителю (хладагенту).

Если пространство, в котором находится теплоноситель (хладагент) можно рассматривать как зону идеального смешения, то тепловой баланс для теплоносителя (хладагента) запишется в виде:

$$G \cdot C_p (T_T - T_T^0) = S_q \cdot K_q (T - T_T)$$

следовательно, $T_T = f(T)$ это служит заменой в уравнении

$$\frac{S_q \cdot K_q (T - T_T)}{V |r_A|}$$

G - массовый расход теплоносителя (хладагента);

C_p - массовая теплоемкость теплоносителя (хладагента).

Если пространство, в котором движется теплоноситель, нельзя рассматривать как зону идеального смешения, т. е. когда $T_T \neq T_{T_{\text{вых}}}$, то тепловой баланс можно записать в виде:

$$G \cdot C_p (T_{T_{\text{вых}}} - T_T^0) = S_q \cdot K_q (T - T_T)$$

где

T_T – это некоторая средняя температура теплоносителя между температурой входа T_T^0 и выхода $T_{T_{\text{вых}}}$.

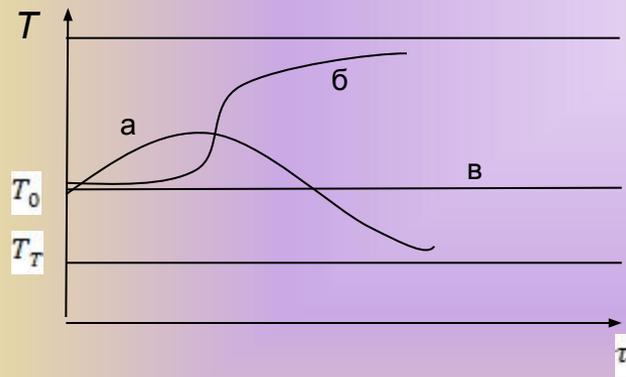
При небольшом различии между температурами теплоносителя на входе T_T и выходе принимают как их среднеарифметическое значение, а при

большом ($\frac{T_{T_{\text{вых}}}}{T_T^0} > 2$) – как среднелогарифмическое.

При переменном значении T_T нахождение времени τ осуществляется путем совместного решения уравнений теплового баланса реакционной смеси и теплоносителя (хладагента) и характеристического уравнения реактора.

В тепловых балансах адиабатического и политропического реактора не считывались тепловые потери в окружающую среду и не проводился расчет необходимой толщины изоляции. Методика таких расчетов известна из курса «Процессы и аппараты».

На рисунке изображены кривые изменения с температуры для простой экзотермической реакции в адиабатических и политропических условиях.



- а) адиабата
- б) δ - политропа
- в) изотерма

В адиабатических условиях происходит повышение температуры реакционной смеси до тех пор, пока не будет достигнута предельная температура реакции.

Это та температура, которой достигла бы система, реагирующая адиабатически до момента равновесия.

В политропических условиях в начальный момент времени скорость тепловыделения высока из-за того, что концентрации исходных реагентов большие и скорость реакции большая.

По мере израсходования реагентов скорости тепловыделения и теплоотвода сравниваются, а затем уже скорость теплоотвода начинает превышать скорость тепловыделения.

Следовательно, при больших степенях превращения определяющего реагента A на кривой $(T - \tau)$ для политропы будет наблюдаться точка экстремума

Для каждого конкретного случая допустимый интервал изменения температуры реакционной массы проверяется расчетом.

Основными параметрами, влияющими на профиль температуры в реакторе, являются:

- 1) поверхность теплопередачи.
- 2) коэффициент теплопередачи
- 3) температура теплоносителя (хладагента)
- 4) начальная температура исходных реагентов
- 5) количество инертных разбавителей и масса реактора.

Программно-регулируемые периодические реакторы.

Как уже отмечалось, что при изотермических условиях расчет реактора сводится только к решению его характеристического уравнения.

Однако, до сих пор не рассматривалось, каким образом эти условия могут быть созданы.

В периодическом реакторе во времени меняется скорость химической реакции, а следовательно, и скорость тепловыделения реакционной массы.

Если скорость теплопередачи такая, что возможно поддержание изотермических условий в системе, то в любой момент времени скорость отвода тепла равна скорости выделения теплоты реакции.

Очевидно, что количество тепла, отводимое от реакционной массы в единицу времени равно тому же количеству тепла, переданному хладагенту

Тогда для простой реакции в изотермических условиях достаточно справедливы равенства:

$$\frac{dM_A}{d\tau} = V|r_A|$$

$$T = T_0 + Gq$$

$$\pm(\Delta H_r)_{T_0} dM_A = \pm S_q \cdot K_q (T - T_T) d\tau = \pm GC_p (T_{T_{\text{ВЫХ}}} - T_T^0) d\tau$$

или

$$\pm(\Delta H_r)_{T_0} V|r_A| d\tau = \pm S_q \cdot K_q (T - T_T) d\tau = \pm GC_p (T_{T_{\text{ВЫХ}}} - T_T^0) d\tau$$

откуда

$$\pm(\Delta H_r)_{T_0} V|r_A| = \pm S_q \cdot K_q (T - T_T) = \pm GC_p (T_{T_{\text{ВЫХ}}} - T_T^0)$$

В зависимости от того, происходит или нет фазовый переход у теплоносителя (хладагента), регулирование температуры реакции при заданной величине поверхности теплообмена достигается двумя способами.

1.

Если фазовый переход происходит,

**то по определенной программе
нужно регулировать давление в
рубашке (змеевике)**

и

**тем самым – температуру
фазового перехода.**

2.

При фазовом переходе изменение температуры теплоносителя (хладагента) во времени определяется при совместном решении уравнений.

$$T_T = T \pm \frac{(\Delta H_r)_{T_0} V |r_A|}{S_q \cdot K_q}$$

и

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}$$

Решение проводится после раскрытия конкретного вида выражения скорости химической реакции как функции степени превращения определяющего реагента А.

Изменение расхода теплоносителя (хладагента) G во времени для заданной поверхности теплообмена может быть найдено путем совместного решения системы уравнений:

$$\pm(\Delta H_r)_{T_0} V |r_A| = \pm G C_p (T_{T_{\text{ВЫХ}}} - T_T^0)$$

и

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}$$

Выбор реакционного узла для непрерывных гомогенных реакций в газовой и жидкой фазах. Конструктивное оформление.

Достоинства периодических процессов

- 1) простота дозирования исходных реагентов по массе или объему и выгрузки продуктов путем слива;
- 2) простота аналитического контроля и регулирования продолжительности процесса;
- 3) возможность изменения режимов процесса без переделки аппарата;
- 4) возможность одно- или двухсменной работы вместо круглосуточной.

Недостатки периодических процессов

1. низкий коэффициент использования реакционного объема и трудность обеспечения стационарного режима;
2. трудности управления, обслуживания и необходимость применения батарей реакторов для обеспечения непрерывности технологического процесса.

При использовании непрерывно действующих реакторов разогрев и охлаждение осуществляются в специальных аппаратах технологической схемы, в реакционном же аппарате химическое превращение, хотя и сопровождается процессами теплообмена, но они не оказывают определяющего влияния, поэтому появляется возможность более строгого расчета реактора с учетом кинетики химического превращения.

Структуры потоков реакторов, применяемых в непрерывных гомогенных жидкофазных процессах, могут быть близки к моделям идеального вытеснения (трубчатые, змеевиковые реакторы), так и идеального смешения (аппараты с мешалкой или выносным циркуляционным насосом).

Для непрерывных гомогенных газофазных процессов технологии органического синтеза характерно использование реакторов, структуры потока.