



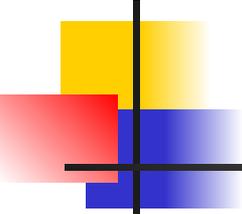
Раздел 6

Химический
процесс на уровне
реакционного
объема



Тема 6.1

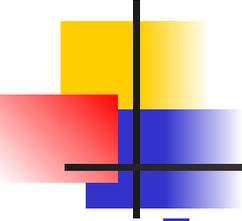
- Кинетическая модель химического процесса в реакционном объеме

- 
-
- Кинетическая модель химического процесса на уровне элементарного объема учитывает все параметры, влияющие на процесс, и предоставляет принципиальную возможность рассчитать время, необходимое для достижения заданной степени превращения и необходимый реакционный объем.

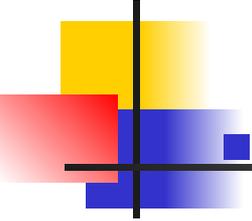


Цель исследования химического процесса на уровне реакционного объема

 дополнение полученной на втором уровне кинетической модели закономерностями формирования концентрационного и температурного полей в масштабе всего реакционного объема во времени.



■ Концентрационное и температурное поля в реакционном объеме реактора формируются как следствие конвективных потоков вещества и тепла, возникающих в результате складывающегося в реакционном объеме гидродинамического режима.



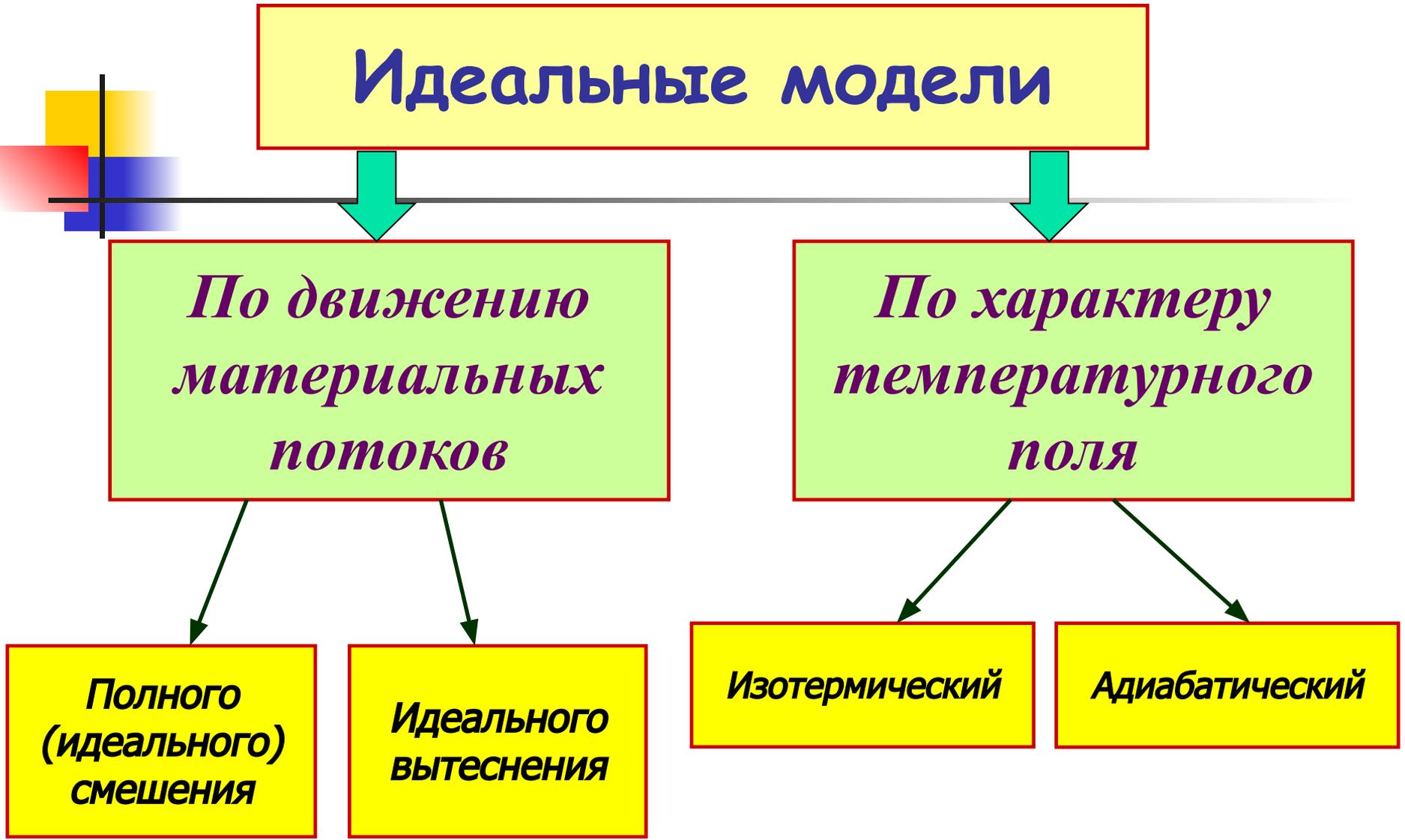
Гидродинамический режим в реакционном объеме определяется типом и конструктивными особенностями реактора в целом (конфигурации вводного и выводного устройства, наличия и эффективности перемешивания, типа теплообмена и конструкции теплообменных устройств и др.).



Идеальные модели

- Это условные (мысленные) реакционные устройства, в реакционном объеме которых предполагается идеальная гидродинамическая структура материальных потоков
- Идеальные гидродинамические модели позволяют большое разнообразие реальных реакторов свести к нескольким типам и вести анализ химического процесса в них по типовым зависимостям.

Идеальные модели



```
graph TD; A[Идеальные модели] --> B[По движению материальных потоков]; A --> C[По характеру температурного поля]; B --> D[Полного (идеального) смешения]; B --> E[Идеального вытеснения]; C --> F[Изотермический]; C --> G[Адиабатический];
```

The diagram is a hierarchical flowchart. At the top is a yellow box with a red border containing the text 'Идеальные модели'. Two large teal arrows point downwards from this box to two light green boxes with red borders. The left green box contains the text 'По движению материальных потоков', and the right green box contains 'По характеру температурного поля'. From the left green box, two dark green arrows point to two yellow boxes with red borders: 'Полного (идеального) смешения' and 'Идеального вытеснения'. From the right green box, two dark green arrows point to two yellow boxes with red borders: 'Изотермический' and 'Адиабатический'. On the left side of the diagram, there is a decorative graphic consisting of overlapping yellow, red, and blue squares with a black crosshair.

*По движению
материальных
потоков*

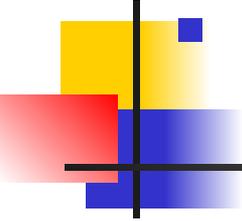
*Полного
(идеального)
смешения*

*Идеального
вытеснения*

*По характеру
температурного
поля*

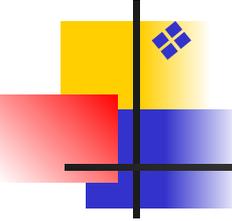
Изотермический

Адиабатический



■ *При режиме идеального смешения предполагается постоянство концентрации и других параметров процесса во всем реакционном объеме.*

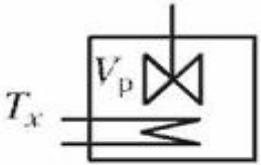
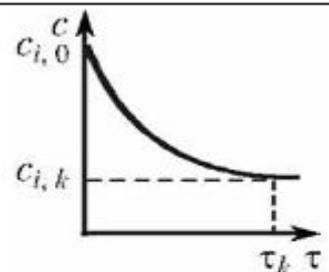
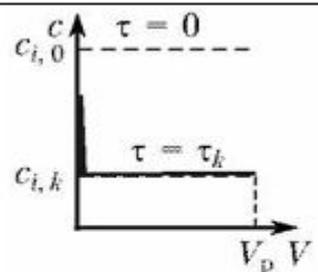
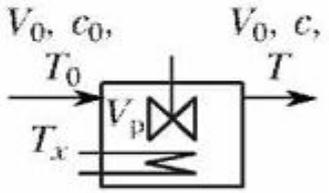
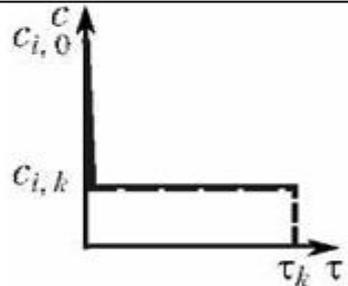
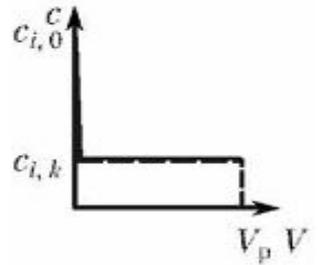
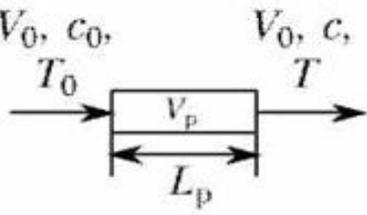
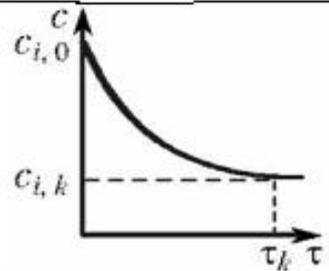
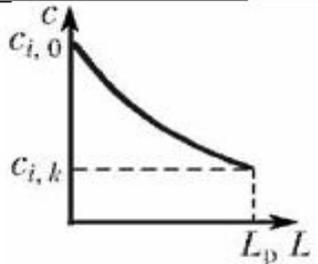
- *При режиме идеального вытеснения предполагается поршневой режим движения потока и полностью исключается продольное перемешивание компонентов потока.*

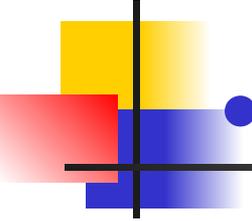


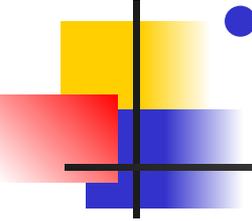
❖ *При идеальном изотермическом режиме должно быть полное равенство температуры во всем реакционном объеме.*

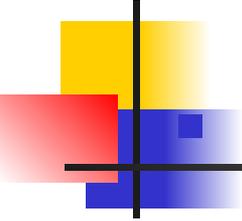
❖ *При идеальном адиабатическом режиме полностью исключается любой теплообмен реакционной зоны с внешней средой, а теплота реакции идет только на нагрев (или охлаждении) реакционной смеси.*

Изменение концентрационного поля при идеальных режимах

Режим процесса	Схема реакционного объема	Изменение концентрационного поля	
		Во времени	В пространстве реакционного объема
а) периодический идеального смешения (РИС-п)			
б) непрерывный (проточный) идеального смешения (РИС-н)			
в) идеального вытеснения (РИВ)			

- 
- Температурное поле в процессах идеального смешения (как периодических, так и проточных) является постоянным во всем реакционном объеме.
 - Температурное поле изменяется во времени по сложной зависимости от величины и знака теплового эффекта реакции и интенсивности теплообмена с внешней средой.

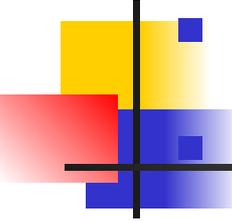
- 
- В процессах идеального вытеснения температурное поле в реакционном объеме в общем случае является переменным как в объеме, так и во времени, оставаясь постоянным лишь по сечению реакционного объема, перпендикулярному потоку.
 - В общем случае изотермический режим возможен лишь при теплообмене с внешней средой.



Кинетическая модель процесса строится на основе материального и теплового баланса в реакционном объеме и в самом общем виде выглядит следующим образом:

- $dN/d\tau = \sum N_{ВХ} + \sum N_{ИСТ}$

- $dQ/d\tau = \sum Q_{ВХ} + \sum Q_{ИСТ}$



■ Балансовые уравнения составляют:

■ Для всех участвующих в процессе веществ, учитывая сохранение общей массы вещества и стехиометрические соотношения между реагирующими веществами.

■ Для многофазных процессов - для каждой фазы с учетом тепло- и массообмена между ними.



Периодический процесс в режиме идеального смешения (ИС-п)

- Процесс – нестационарный
- Сумма входящих и выходящих потоков равна $\sum N_{ВХ} = 0$
- Источником i -го вещества является химическое превращение: $\sum N_{ист, i} = W_i(C, T)$.
- Уравнение накопления в единице объема для i -го вещества приобретает вид

$$dC/dt = W_i(C, T)$$

Периодический процесс в режиме идеального смешения (ИС-п)

- $\Sigma Q_{BX} = 0$.
- В реакционном объеме возможен теплообмен с теплоносителем, имеющим температуру T_x при коэффициенте теплообмена K_T и удельной поверхности $F_{уд}$.
- Источник тепла – изменение энтальпии системы при химическом превращении (для простой реакции $Q_{ист} = q_p r(C, T)$) и теплообмен с теплоносителем $K_T F_{уд} (T_x - T)$.
- Для простой реакции при $V_p = 1$ уравнение теплового баланса принимает вид

$$\frac{dQ}{d\tau} = q_p r(C, T) + K_T F_{уд} (T_x - T)$$



Периодический процесс в режиме идеального смешения (ИС-п)

- Изменение количества теплоты в реакционной зоне связано с изменением температуры и при неизменном значении теплоемкости реакционной смеси c_p

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{c_p} \left[q_p r(C, T) - K_T F_{y0} (T - T_x) \right]$$



Периодический процесс в режиме идеального смешения (ИС-п)

$$\left\{ \begin{array}{l} dC_i/d\tau = W_i(C, T) \\ \frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{c_p} [q_p r(C, T) - K_T F_{y\partial} (T - T_x)] \end{array} \right.$$

- Начальные условия процесса задаются:
при $\tau = 0$ $C = C_{0,i}$ и $T = T_0$

Непрерывный процесс в режиме идеального смешения (ИС-н)

- Процесс – стационарный $dN/dt = 0$ и $dQ/dt = 0$
- Источник веществ – химическое превращение, т.е. $N_{i,ист} = W_i(C, T)V_p$.
- Уравнение материального баланса примет вид

$$0 = V_0 C_{0,i} - V_0 C_i - W_i(C, T)V_p$$

или

$$(C_{0,i} - C_i)/T = W_i(C, T)$$

Непрерывный процесс в режиме идеального смешения (ИС-н)

- Источники теплоты в реакторе – химическое превращение и теплообмен .
- При постоянном значении теплоемкости c_p реакционной смеси уравнение теплового баланса принимает вид

$$0 = V_0 c_p T_0 - V_0 c_p T + q_p r(C, T) V_p + K_{T \text{ уд}} (T_x - T)$$

или

$$c_p (T - T_0) / \tau = q_p r(C, T) - K_{T \text{ уд}} (T - T_x).$$



Непрерывный процесс в режиме идеального смешения (ИС-н)

$$(C_{0,i} - C_i)/\tau = W_i(C, T)$$

$$c_p(T - T_0)/\tau = q_p r(C, T) - K_T F_{y\partial}(T - T_x)$$

- Начальные условия процесса $C_{i,0}$ и T_0 входят в эти уравнения



Непрерывный процесс в режиме идеального вытеснения (ИВ)

- Процесс - стационарный $dN/dt = 0$
- Режим потока — поршневой без перемешивания
- Профиль скорости по сечению — плоский.
- По мере прохождения потока изменяются концентрация компонентов C_i и температура потока T .
- Уравнение материального баланса имеет вид

$$0 = V_0 C_i - V_0 (C_i + dC_i) + W_i(C, T) dV_p$$

Непрерывный процесс в режиме идеального вытеснения (ИВ)

- Процесс - стационарный $dQ/dt = 0$
- Уравнение теплового баланса для рассматриваемого объема dV_p

$$0 = V_0 c_p T - V_0 c_p (T + dT) + q_p r(C, T) V_p + K_T dF_T (T_x - T)$$

или $c_p dT/dt = q_p r(C, T) - K_T F_{уд} (T - T_x)$



Непрерывный процесс в режиме идеального вытеснения (ИВ)

$$\left\{ \begin{array}{l} dC_i/d\tau = W_i(C, T) \\ c_p dT/d\tau = q_p r(C, T) - K_T F_{y\partial} (T - T_x) \end{array} \right.$$

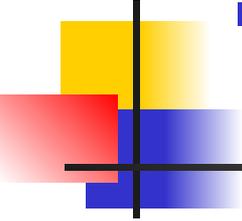
- Начальные условия:

при $\tau = 0$ $C = C_{0,i}$ и $T = T_0$

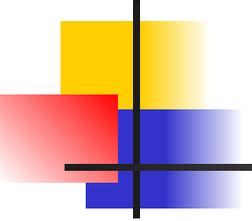
Режим процесса	Математическая модель	
	Выраженная через концентрации C	Выраженная через степень превращения x
а) периодический идеального смешения (РИС-п)	$dC/d\tau = W(C, T);$ $c_p dT/d\tau = q_p r(C, T) - K_r F_{yd}(T - T_x);$ при $\tau = 0, C = C_0$ и $T = T_0$	$dx/d\tau = r(x, T);$ $c_p dT/d\tau = q_p r(x, T) - K_r F_{yd}(T - T_x);$ при $\tau = 0, x = 0$ и $T = T_0$
б) непрерывный (проточный) идеального смешения (РИС-н)	$(C_0 - C)/\tau = W(C, T);$ $c_p(T - T_0)/\tau = q_p r(C, T) - K_r F_{yd}(T - T_x);$ при $\tau = 0, C = C_0$ и $T = T_0$	$x/\tau = r(x, T);$ $c_p(T - T_0)/\tau = q_p r(x, T) - K_r F_{yd}(T - T_x);$ при $\tau = 0, x = 0$ и $T = T_0$
в) идеального вытеснения (РИВ)	$dC/d\tau = W(C, T);$ $c_p dT/d\tau = q_p r(C, T) - K_r F_{yd}(T - T_x);$ при $\tau = 0, C = C_0$ и $T = T_0$	$dx/d\tau = r(x, T);$ $c_p dT/d\tau = q_p r(x, T) - K_r F_{yd}(T - T_x);$ при $\tau = 0, x = 0$ и $T = T_0$

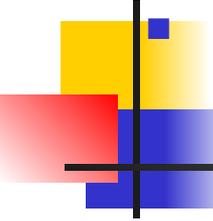
Анализ кинетических моделей

- Исследование влияния условий процесса и характеристик (свойств) его составляющих (химической реакции, тепло- и массообмена) на показатели процесса, а также выявление особенностей процесса и режима.

- 
- Важнейшим показателем является уровень и характер распределения температуры в реакционном объеме.

- Температура влияет на:
 - скорость превращения;
 - селективность превращения;
 - состояние химического равновесия;
 - предельно допустимая степень превращения.

- 
- Изменение температуры может привести к переходу гетерогенного процесса из кинетической области в диффузионную и наоборот.
 - T – это функция от степени превращения исходных реагентов, теплового эффекта реакций, теплообмена с окружающей средой и др.
 - На характер распределения температуры в реакционном объеме определяющее влияние оказывает гидродинамическая обстановка

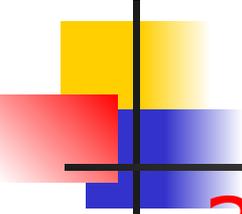


Температура в реакционном объеме является результатом теплового баланса, важнейшей составляющей которого является скорость тепловыделения (поглощения) в результате реакции, определяющаяся ее скоростью.

- В экзотермическом процессе тепловыделение приводит к разогреву системы.

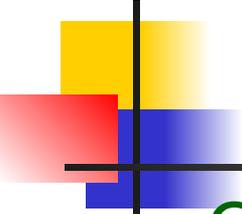
При этом характер изменения скорости реакции и выделения тепла реакции, будет различным в зависимости от того, в закрытой или открытой по веществу системе протекает процесс.

Закрытая система



- Зависимость скорости от температуры проходит через максимум и при достижении определенной температуры начинает уменьшаться, несмотря на рост температуры.
- При максимуме положительный вклад на скорость от повышения температуры компенсируется отрицательным вкладом от снижения концентрации реагентов.

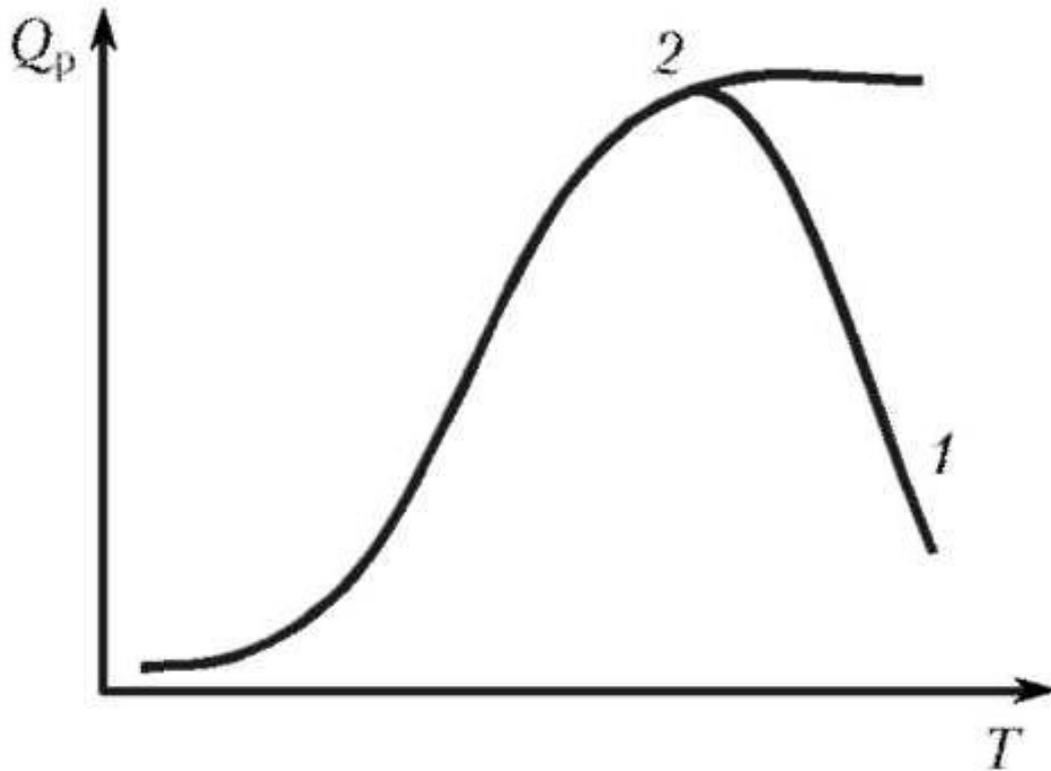
Открытая система



- Скорость реакции поддерживается на максимальном уровне компенсацией расхода реагентов путем непрерывной подачи сырья, в результате чего кинетическая кривая принимает S-образную форму.
- При достаточно высоких значениях T константа скорости реакции становится настолько большой, что на выходе из реакционного объема практически не остается не прореагировавшего реагента,

Зависимость скорости

тепловыделения Q_p от температуры T



- Дальнейшее повышение T не может заметно увеличивать скорость тепловыделения Q_p и происходит выравнивание кривой.
- До максимума характер зависимости Q_p от T для обеих систем совпадает.