Проектирование реакционного узла для жидкофазных реакторов

Математические модели изотермических реакторов

Обозначения:

V – объём жидкости в реакторе: л,м^3;
q – объёмный расход реакционной массы: л,м^3;
$c_{o,}$ c^o – концентрация компонента на входе в реактор, моль/л;
c – концентрация на выходе из реактора, моль/л;
τ – время пребывания (заполнения) реактора;
t – время;
L (l) – длина реактора;
r, $r(c)$ – скорость химической реакции;
w – линейная скорость.

Пусть в реакторе протекает одна химическая реакция:

A + ……. → ….. продукты

c – концентрация компонента A исходного сырья.

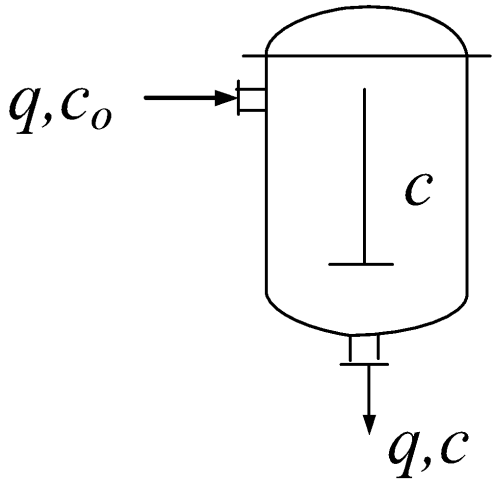
$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right) - r_A$$

1. Модель реактора периодического действия:

$$\frac{dc}{dt} = r(c), \quad \text{где} \quad (\ ) \quad r\ 0\ c\ <$$

2. Модель реактора идеального смешения:

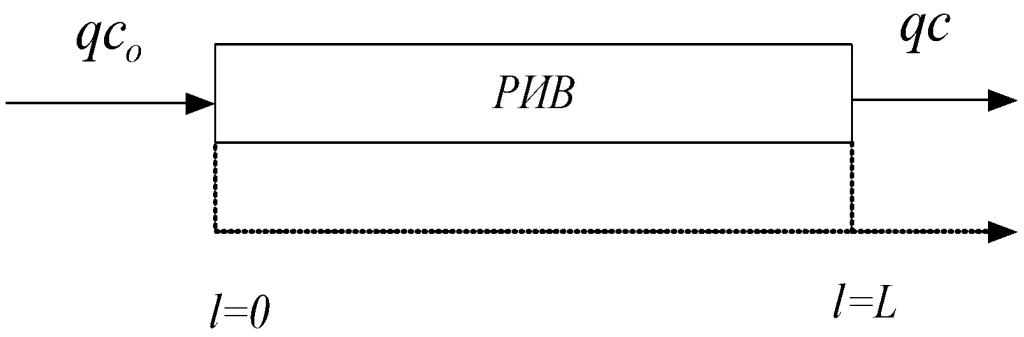
$$V\frac{dc}{dt} = qc^{o} - qc + Vr(c), \quad q, V = const$$



$$qc_o - qc + Vr(c) = 0; \quad V = \frac{q(c - c_o)}{r(c)}$$

c – концентрация компонента исходного сырья

3. Модель реактора идеального вытеснения:

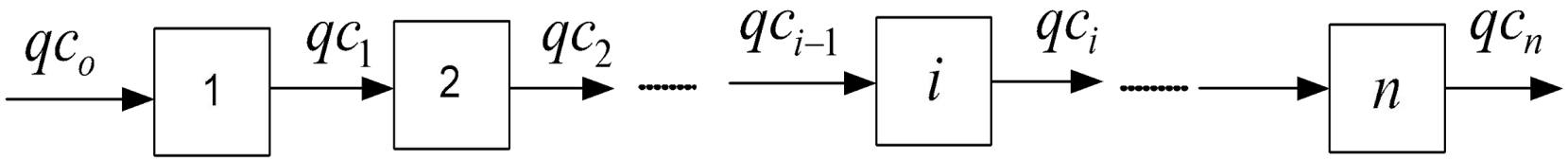


$$\frac{\partial c}{\partial t} = -w\frac{\partial c}{\partial l} + r(c),$$

$$w\frac{dc}{dl} = r(c)$$ в статике

$$l = w\tau \qquad \frac{dc}{dl} = r(c);$$

4. Ячеечная модель:

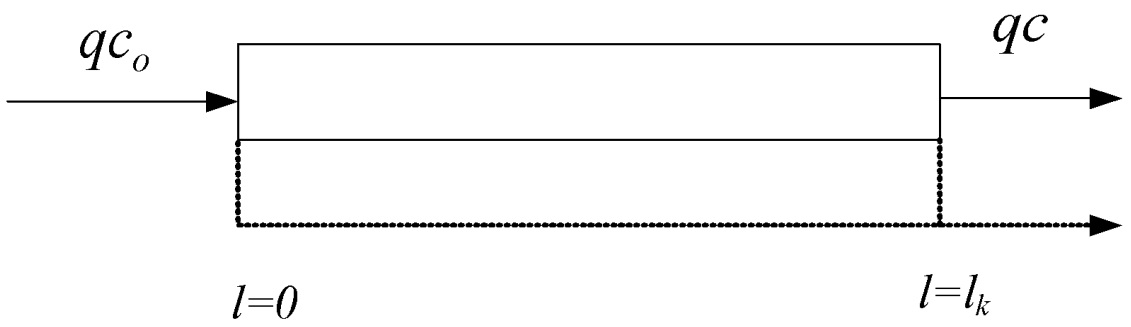


$$\frac{V}{n}\frac{dc_i}{dt} = qc_{i-1} - qc_i + \frac{V}{n}r(c_i) \quad i = 1,\ldots,n$$

n – число ячеек идеального смешения;

c_i – молярная концентрация компонента исходного сырья в ячейке i.

5. Однопараметрическая диффузионная модель:



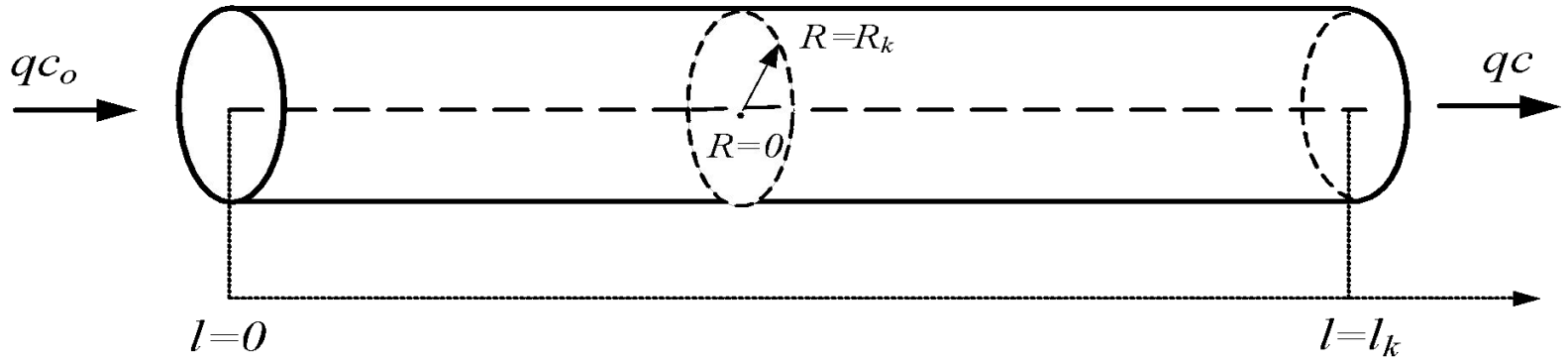
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} - w\frac{\partial c}{\partial l} + r(t) \quad (1)$$

где D_l – коэффициент продольной диффузии

$$l = 0 \qquad wc_o = wc - D_l \frac{\partial c}{\partial l}$$

$$l = l_k \qquad \frac{\partial c}{\partial l} = 0$$

6. Двухпараметрическая диффузионная модель:



$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} + D_R\left(\frac{1}{R}\frac{\partial c}{\partial R} + \frac{\partial^2 c}{\partial R^2}\right) - w\frac{\partial c}{\partial l} + r(c) = 0 \ ;$$

$$l = 0 \qquad wc^o = wc - D_l \frac{\partial c}{\partial l}; \qquad R = 0 \ \frac{\partial c}{\partial R} = 0 \ ;$$

$$l = l_k \qquad \frac{\partial c}{\partial l} = 0; \qquad R = 0 \qquad \frac{\partial c}{\partial R} = 0 \, .$$

7. Реакция идёт с изменением объёма:

7.1 Реактор периодического действия ($V \neq const$)

$$\frac{d(Vc_i)}{d\tau} = V \cdot r_i(c_1, c_2, \ldots, c_n) \quad i = 1, 2, \ldots, n$$

$$\frac{dV}{d\tau} = V \sum_{i=1}^{n} \frac{r_i(c_1, c_2, \ldots, c_n)}{\rho_i}$$

7.2 Реактор идеального вытеснения ($V \neq const$)

$$\frac{d(qc_i)}{dV} = r_i(c_1, c_2, ..., c_n)$$

$$\frac{dq}{dV} = \sum_{i=1}^{n} \frac{r_i(c_1, c_2, ..., c_n)}{\rho_i}$$

или

$$\frac{d(qc_i)}{dl} = S r_i(c_1, c_2, ..., c_n)$$

$$\frac{dq}{dl} = S \sum_{i=1}^{n} \frac{r_i(c_1, c_2, ..., c_n)}{\rho_i}$$

$$\rho_i = f(T)$$

Выбор конструкции жидкофазного реактора

1. Селективность.
2. Удельная производительность.
3. Концентрация целевого продукта на выходе

1. Параллельные реакции первого порядка.

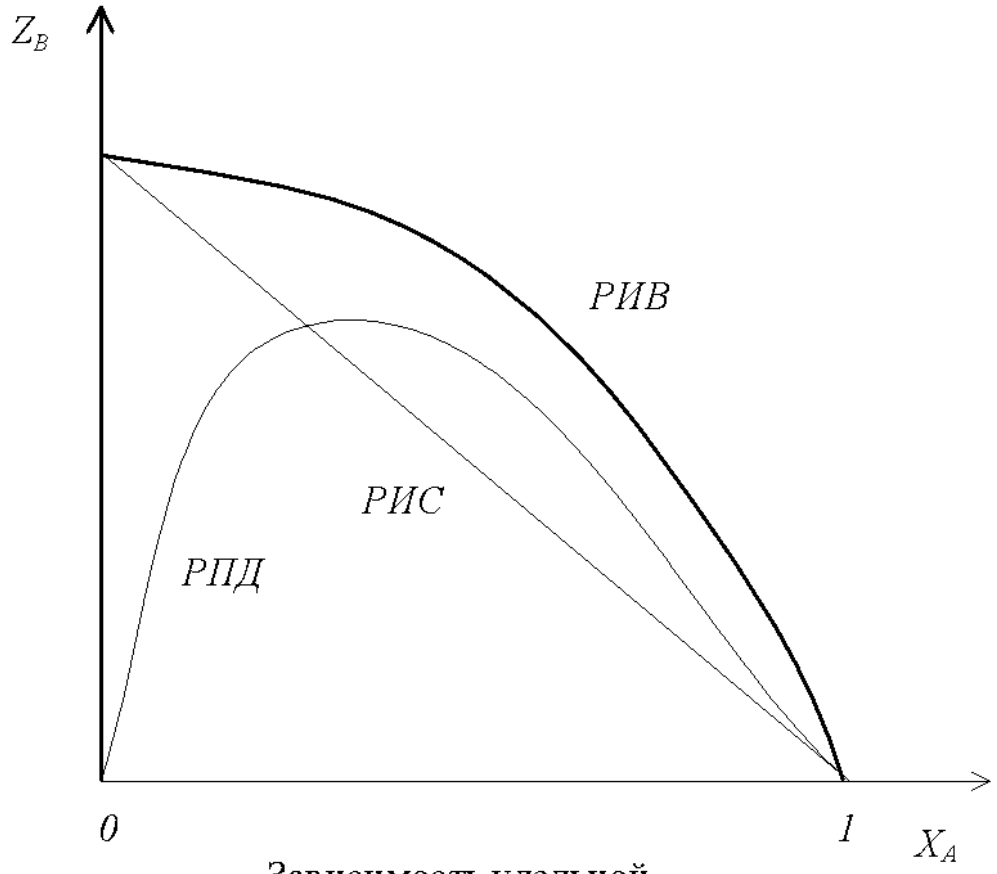
$$A \xrightarrow{k_1} B - \text{целевой продукт};$$

$$A \xrightarrow{k_2} D - \text{побочный продукт}.$$

$$\phi_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

- селективность не зависит от типа аппарата и от степени превращения, а зависит только от условий проведения процесса: температура, соотношение реагентов и др.

Выбор реактора по удельной производительности.

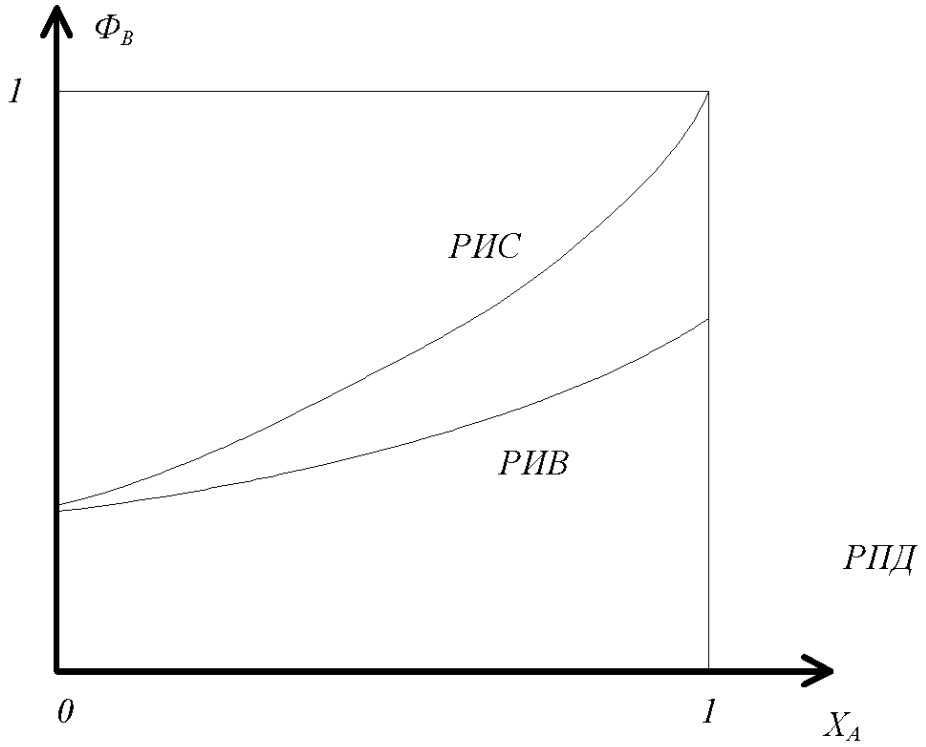


Зависимость удельной производительности от степени превращения

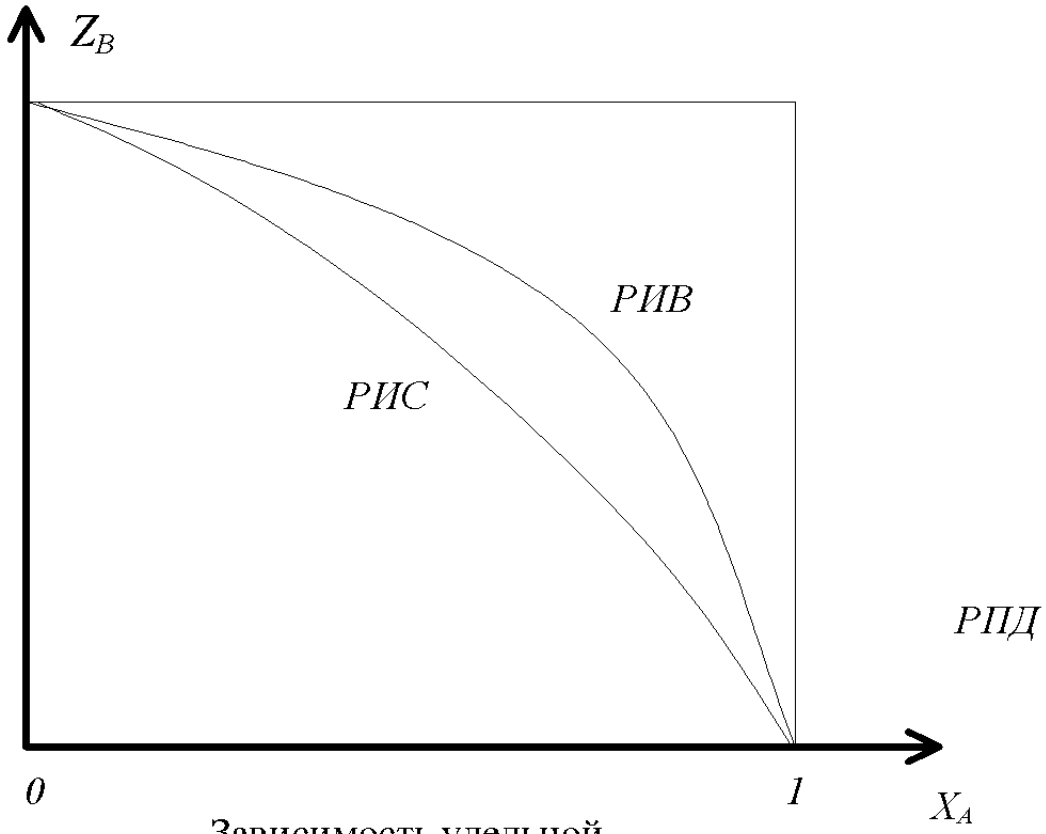
2. Основная реакция первого порядка, побочная – второго порядка.

$A \xrightarrow{k_1} B$ – целевой продукт;

$2A \xrightarrow{k_2} D$ – побочный продукт



Зависимость селективности от степени превращения



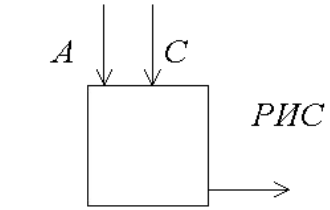
Зависимость удельной производительности от степени превращения

Пример. Варианты аппаратурного оформления реакционного узла.
(С - в избытке, реакция псевдопервого порядка)

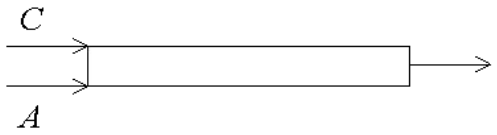
$A + C \xrightarrow{k_1} B$ целевой продукт

$2A \xrightarrow{k_2} D$ побочный продукт

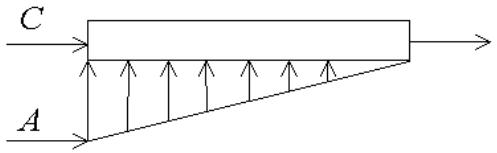
$k_1 = k_2$; $x_A = 0{,}95$.



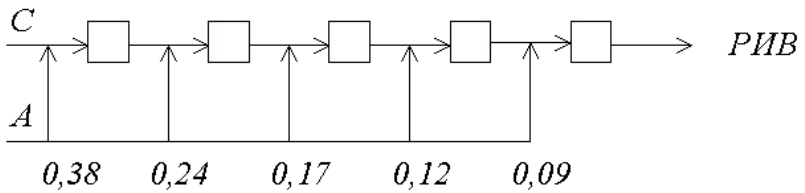
Фв	Zb
0,82	0,06



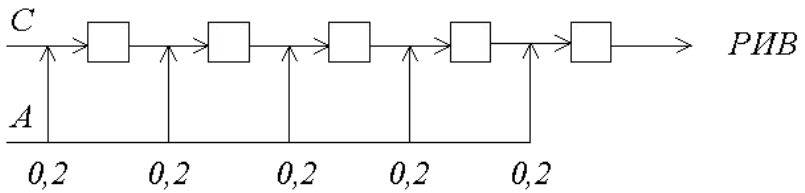
Фв	Zb
0,625	1,00



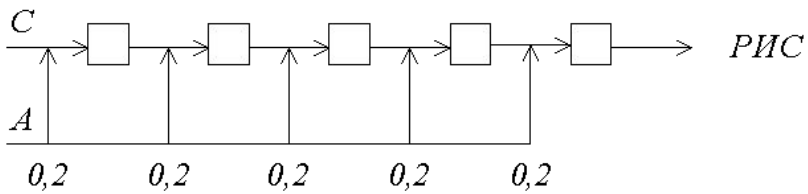
Фв	Zb
0,90	0,10



Фв	Zb
0,875	0,16



Фв	Zb
0,866	0,16



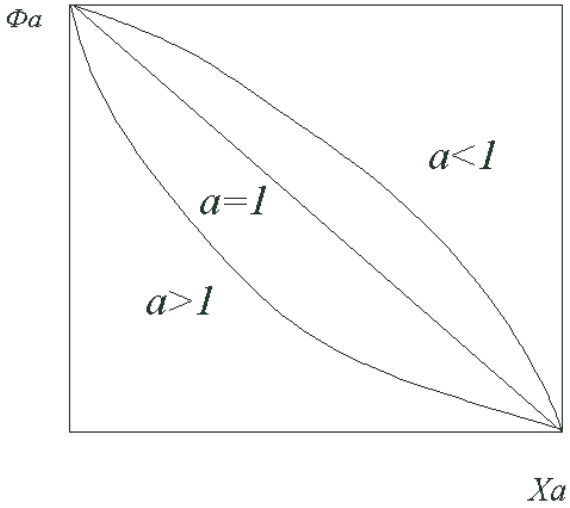
Фв	Zb
0,856	0,12

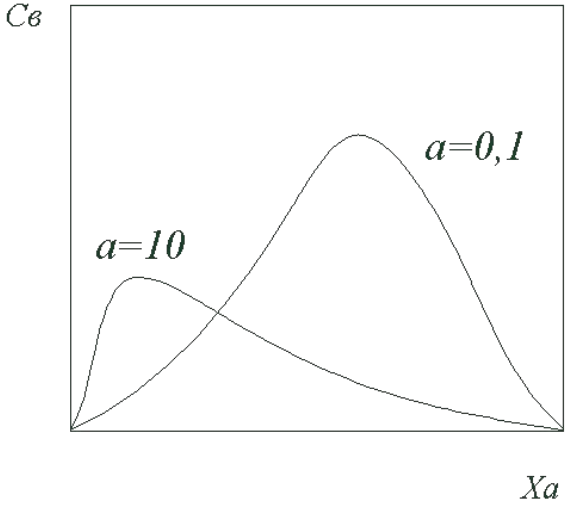
3. Последовательные реакции первого порядка

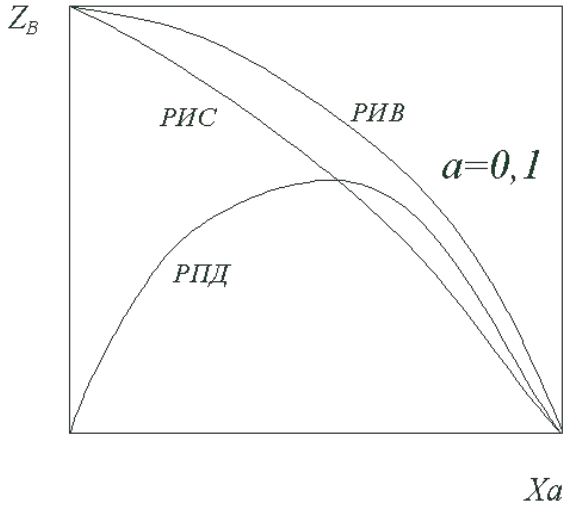
$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D, \quad a = \frac{k_2}{k_1}$$

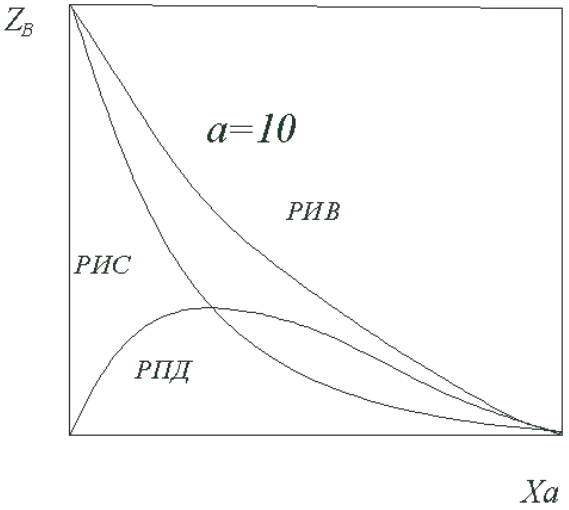
Селективность уменьшается с увеличением степени превращения и всегда больше в реакторе идеального вытеснения.

Удельная производительность всегда больше в реакторе идеального вытеснения.


Фа
a<1
a=1
a>1
Ха

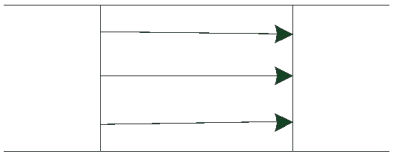

Св
a=0,1
a=10
Ха


Z_B
РИС
РИВ
a=0,1
РПД
Ха

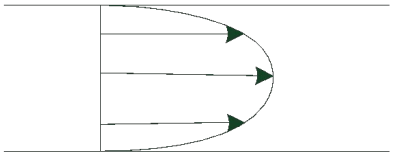

Z_B
a=10
РИВ
РИС
РПД
Ха

Расчёт жидкофазных реакторов.
(в реакторе протекает одна химическая реакция)

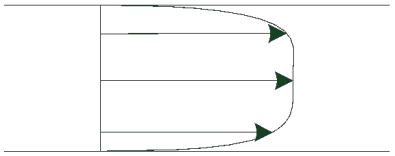
Расчёт жидкофазного реактора с использованием модели идеального вытеснения.



РИВ



Ламинарный режим



Турбулентный режим

$\mathrm{Re} = \frac{w d_э \rho}{\mu}$, $d_э$ - эквивалентный диаметр $= \frac{4S}{\pi}$, $d_э$ -

π - длина смоченного периметра сечения потока, S - пл. сечения

$$\mathrm{Re} = \frac{qd\rho}{\mu S} = \frac{4qd\rho}{\mu\pi d^2}, \quad d = \frac{4q\rho}{\mathrm{Re}\,\mu\pi}$$

$w = \frac{q}{S}$ $L = w\tau$, τ - время время пребывания

Исходные данные: q, c^o, c (или x), $r(c)$ (одна химическая реакция).

Найти: d и L

$$\mathrm{Re} \rightarrow d = \frac{4q\rho}{\mathrm{Re}\,\mu\pi} \rightarrow S = \frac{\pi d^2}{4} \rightarrow w = \frac{q}{S}$$

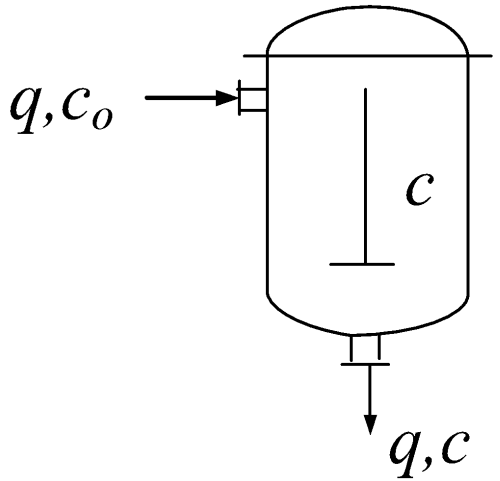
$$\frac{dc}{d\tau} = r(c) \quad \rightarrow \quad \tau = \int_{c_o}^{c} r(c)dc$$

$L = w\tau$ – длина реактора

Расчёт жидкофазного реактора с использованием модели идеального смешения.

Исходные данные: q, c^o, c (или x), $r(c)$ (одна химическая реакция).

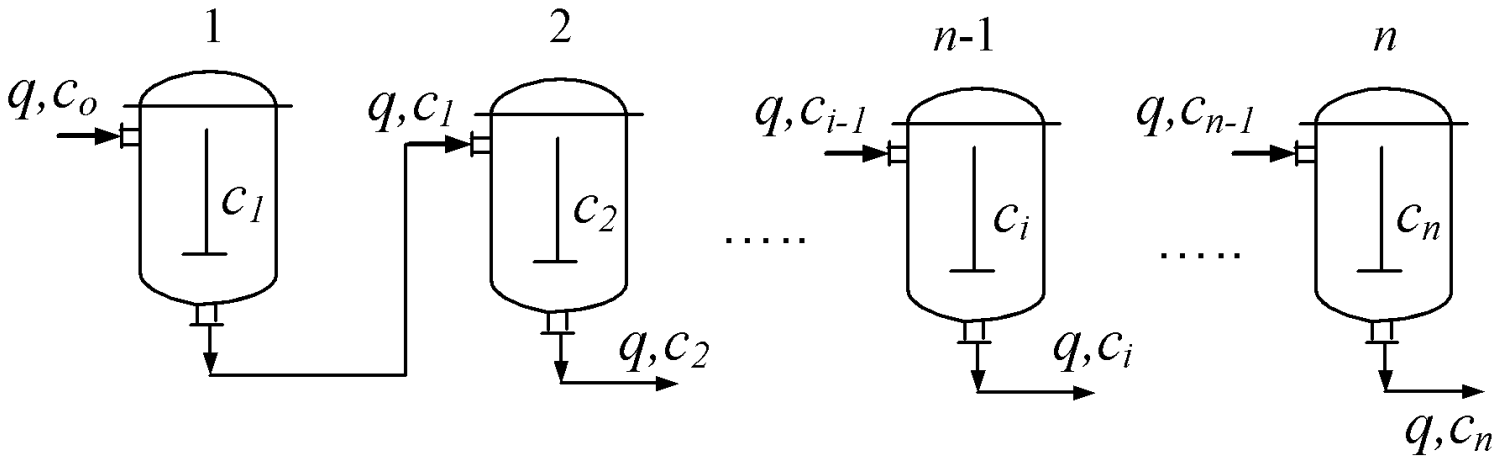
Найти: V



$$qc_o - qc + Vr(c) = 0; \quad V = \frac{q(c - c_o)}{r(c)}$$

c – концентрация компонента исходного сырья

Расчёт каскада реакторов идеального смешения



Исходные данные: $q, c_o, V,$ протекает одна реакция $r_i(c_i)$, $i=1,2,\ldots,n,$ $c_n < c_{max}$, где c_{max} – максимально допустимая концентрация сырьевого компонента на выходе из каскада.

Рассчитать: n – число реакторов в каскаде.

Уравнение материального баланса для реактора под номером i:

$$c_i = c_{i-1} - \frac{V}{q} r_i(c_i) = c_{i-1} - \tau r_i(c_i),$$

где $\tau = \frac{V}{q}$ – время пребывания реакционной массы в реакторе

Расчёт проводим в следующей последовательности:

1. Рассчитываем время пребывания:

$$\tau = \frac{V}{q}$$

2. Рассчитываем первый реактор, *i =1*:

$$c_1 = c_o - \tau r_1(c_1)$$

Решаем уравнение (в общем случае нелинейное) и находим концентрацию на выходе из первого реактора – c_1.

3. Сравниваем полученное значение с $c_{мах}$:

Если $c_1 < c_{мах}$, то расчёт закончен (в каскаде один реактор). Если $c_1 > c_{мах}$, полагаем $i = 2$ и продолжаем расчёт:

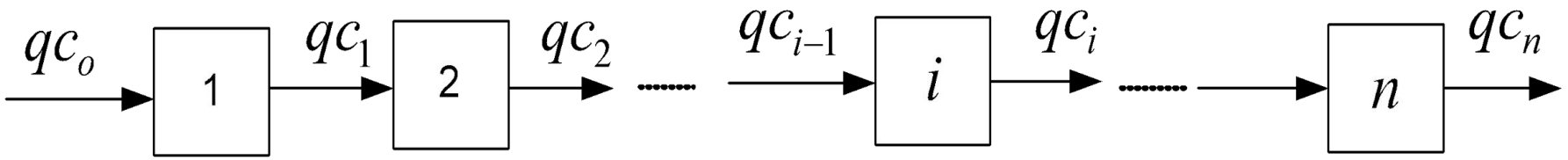
$$c_2 = c_1 - \tau r_2(c_2)$$

и так далее.

Если $c_2 < c_{мах}$, то расчёт закончен (в каскаде два реактора). Если $c_2 > c_{мах}$, полагаем $i = 3$ и продолжаем расчёт.

Если в системе протекает M реакций, то на каждой итерации решается система в общем случае нелинейных уравнений порядка M.

Расчёт жидкофазного реактора с использованием ячеечной модели



n – число ячеек идеального смешения;

c_i – молярная концентрация компонента исходного сырья в ячейке i.

Пусть в реакторе протекает одна химическая реакция:

A + ……. → ….. продукты.

Исходные данные: q, c_o, c_n, $r(c)$

Необходимо рассчитать: c_n, L, d.

$$\frac{V}{n}\frac{dc_i}{dt} = qc_{i-1} - qc_i + \frac{V}{n}r(c_i) \quad i = 1,\ldots,n$$

Алгоритм расчёта:

1. Выбираем режим движения жидкости, задавшись значением критерия Рейнольдса (Re).

2. Зная объёмный расход q, рассчитываем диаметр реактора d (см. расчёт реактора по модели идеального вытеснения).

3. Рассчитываем коэффициент продольной диффузии $D_l = f(Re)$

4. Задаёмся длиной реактора L (длина будет корректироваться в ходе расчёта).

5. Рассчитываем диффузионный критерий Пекле:

$$Pe = \frac{wL}{D_l}$$

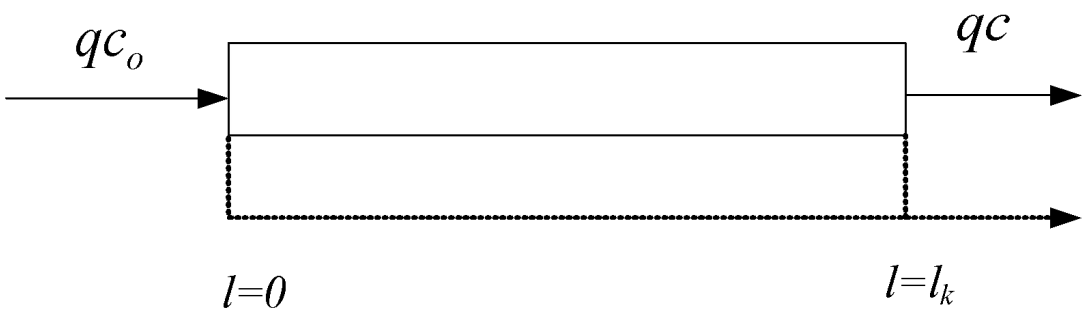
6. Рассчитываем значение числа ячеек идеального смешения n по тем или иным эмпирическим формулам, зная Pe.

7. Решаем систему уравнений материального баланса и находим концентрацию на выходе из реактора – c^p_n.

8. Сравниваем расчетное значение концентрации c^p_n с заданным значением c. Если они не совпадают с заданной степенью точности, то корректируем длину реактора и повторяем расчёт с пункта 5. Так как n – целое число, достаточно, чтобы расчётная концентрация на выходе из реактора была немного меньше, чем заданное.

9. В результате расчёта получаем длину L и d - диаметр аппарата.

Расчёт жидкофазного реактора с использованием однопараметрической диффузионной модели



$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} - w\frac{\partial c}{\partial l} + r(c)$$

где D_l – коэффициент продольной диффузии

$$D_l \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} - w\frac{\partial c}{\partial l} + r(c) = 0$$

$$l = 0 \qquad wc_o = wc - D_l \frac{\partial c}{\partial l}$$

$$l = l_k \qquad \frac{\partial c}{\partial l} = 0$$

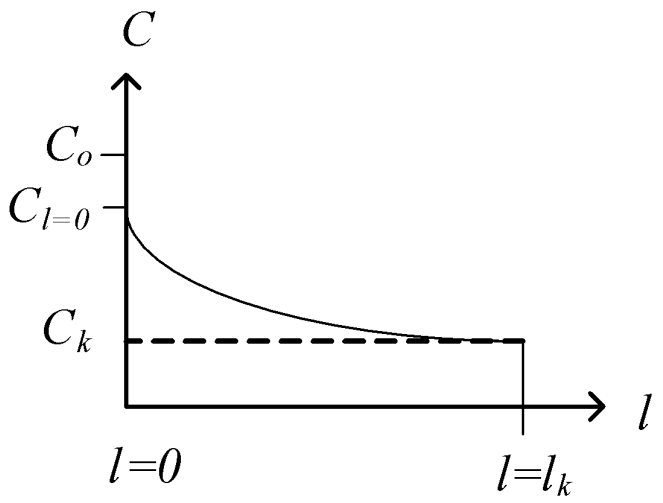
Рассмотрим статический режим работы реактора: $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$

$$D_l \frac{d^2 c}{dl^2} - w\frac{dc}{dl} + r(c) = 0$$

$$l = 0 \qquad wc_o = wc - D_l \frac{dc}{dl}$$

$$l = l_k \qquad \frac{dc}{dl} = 0$$

На графике приведена зависимость концентрации компонента *c* по длине реактора *l*:



Введём новую переменную (**y**) и преобразуем уравнение материального баланса к следующему виду:

$$\frac{dc}{dl} = y$$

$$D_l \frac{dy}{dl} - wy + r(c) = 0$$

Граничные условия:

$$l = 0 \qquad wc_o = wc - D_l\, y$$

$$l = l_k \qquad y = 0$$

Исходные данные: q, c_o, c_k, $r(c)$

Необходимо рассчитать: l_k, d.

Расчёт проводим в следующей последовательности:

1. Выбираем режим движения жидкости, задав значение критерия Рейнольдса – Re.

2. Рассчитываем диаметр реактора и линейную скорость движения жидкости: d и w.

3. Задаёмся длиной реактора $l_k = L$.

4. Рассчитываем коэффициент продольной диффузии $D_l = f(Re)$

5. Задаёмся концентрацией при $c_{l=0} = c^*$. В ходе расчёта концентрация будет корректироваться.

6. Рассчитываем y при $l=0$:

$$y_{l=0} = \frac{w(c_{l=0} - c_o)}{D_l}$$

7. Интегрируем систему дифференциальных уравнений материального баланса от $l=0$ до $l=l_k$ при начальных условиях: $c_{l=0}$ до $y_{l=0}$ и рассчитываем профиль концентраций по длине реактора.

8. Проверяем условие: $y_{l=l_k} = 0$

Если «нет» – корректируем значение $c_{l=0}$ и повторяем расчёт с пункта 6. Если «да» - идём к пункту 9.

9. Проверяем условие: $c_{l=l_k} = c_k$

Если «нет» - корректируем значение l_k и повторяем расчёт с пункта 5. Если «да» - расчёт закончен. Принимаем значение l_k на текущей итерации, диаметр реактора рассчитан в п.2.

Общий алгоритм расчёта реактора при произвольном числе реакций

Обозначения:

- q_j – объёмный расход одного из компонентов исходного сырья – j;
- x_k - степень превращения одного из компонентов $к$ исходного сырья;
- φ_s - селективность образования целевого компонента по компоненту s исходного сырья;
- $r_i(c_1,c_2,...,c_n)$ - скорость образования или исчезновения компонента i по всем химическим реакциям.
- d - диаметр реактора;
- L - длина реактора;
- V - объем реактора;
- c_i - молярная концентрация компонента i.

Исходные данные: - q_j, φ_k, x_k, $r_i(c_1,c_2,...,c_n)$, состав исходного сырья и др. **Рассчитать**: d, L, V, c_i

1. Задаемся значениями факторов, влияющих на селективность образования целевого продукта (температура, соотношение между реагентами, степень превращения компонентов исх. сырья и др);

2. Рассчитываем объемный расход реакционной массы q и начальные концентрации компонентов c_i^o.

3. Задаемся временем пребывания реакционной массы в реакторе - τ (это отношение V/q).

4. Для модели идеального смешения рассчитываем объём реактора: $V=q\tau$.

5. Для модели идеального вытеснения задаёмся диаметром аппарата d и рассчитываем площадь сечения реактора $S=\pi d^2/4$, линейную скорость движения жидкости $w=q/S$ и длину реактора $L=w\tau$.

6. Для реального аппарата выбираем режим движения жидкости в реакторе, задавшись соответствующим значением критерия *Re*. Рассчитываем диаметр $d=4q\rho/Re\pi\mu$, площадь сечения $S=\pi d^2/4$, линейную скорость, $w=q/S$ и длину реактора $L=w\tau$.

При использовании для расчёта ячеечной модели рассчитываем параметр ячеечной модели m – число ячеек идеального смешения.

При использовании для расчёта диффузионной модели рассчитываем параметры модели – коэффициенты диффузии в продольном D_l и (или) радиальном направлении D_r.

7. Решаем систему уравнений материального баланса (составленных для каждого компонента) и рассчитываем концентрации всех компонентов на выходе из реактора.

8. Рассчитываем степень превращения компонента *k* исходного сырья x_k и селективность образования целевого продукта по компоненту *s* исходного сырья - φ_s.

9. Если степень превращения компонента k не равна заданной, то корректируем время пребывания реакционной массы и повторяем расчёт с пункта 4. Если совпадает с определённой точностью, переходим к пункту 10.

10. Если селективность образования целевого продукта по компоненту s исходного сырья не равняется заданной φ_s, то корректируем значения факторов, влияющих на селективность процесса и повторяем расчёт с пункта 2.

Если значение селективности равно заданному (с определённой точностью), то расчёт закончен.

Результаты расчёта: d, L, V, c_i - концентрации компонентов на выходе из реакторов.

Расчёт реакторов периодического действия

Исходные данные:

- В реакторе протекает одна реакция;

Q_c – суточная производительность по сырью;

c_o – начальная концентрация ключевого компонента исходного сырья в реакционной массе;

c – конечная концентрация ключевого компонента;

$r(c)$ – зависимость скорости химической реакции от концентрации.

Необходимо рассчитать:

- объём реактора (объём реакционной массы в реакторе);
- число реакторов.

Расчёт проводим в следующей последовательности:

1. Рассчитывают период периодического процесса ($\Delta\tau$) – время от начала одной операции до начала последующей операции:

- загрузка исходных веществ - τ_1;
- нагрев - τ_2;
- химическое превращение - τ_3;
- охлаждение реакционной массы - τ_4;
- выгрузка продуктов - τ_5;
- подготовка реактора к следующей операции - τ_6.

2. $\Delta\tau = {}_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6$;

3. Для расчёта объёма реактора составляем пропорцию:
За 24 часа необходимо переработать сырья $(1+z)Q_c$
За $\Delta\tau$ - всё сырьё, которое находится в реакторе, т.е. $\varphi n V$,

$$n = \frac{(1+z)\cdot\tau\cdot Q_C}{24\cdot\varphi\cdot V}$$ число реакторов объема V

$$m = \frac{Q_C}{n\cdot V}$$ число операций в сутки

где φ - коэффициент заполнения реактора (0,4 - 0,9), z-запас производительности (5 - 20%).

$$V = \frac{(1+z)Q_c\Delta\tau}{24n\varphi}$$

4. Проводим теплотехнический расчёт по стадиям и находим количество тепла, которое нужно подвести или отвести на каждой стадии.

$$Q = K \cdot F \cdot \Delta t_{ср} \cdot \tau$$

τ- время проведения стадии охлаждения или нагрева.

$\Delta t_{ср}$- средняя разность температур.

K – коэффициент теплопередачи.

F – площадь поверхности теплообмена.

Для процесса охлаждения:

$$\Delta t_{ср} = \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{T_1 - t_1}{T_2 - t_2}} \cdot \frac{A - 1}{A \cdot \ln A}; \quad A = \frac{T_2 - t_1}{T_2 - t_2}$$

где T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры охлаждаемой жидкости;

t_1 и t_2 – начальная и конечная температура нагреваемой жидкости (хладогента).

Для процесса нагрева:

$$\Delta t_{ср} = \frac{t_1 - t_2}{\ln \dfrac{T_1 - t_1}{T_2 - t_2}} \cdot \frac{A - 1}{A \cdot \ln A}; \; A = \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_2}$$

где t_1 и t_2 – начальная и конечная температуры нагреваемой жидкости;

T_1 и T_2 – начальная и конечная температура охлаждаемой жидкости (теплоносителя).

5. Рассчитываем количество теплоносителей, подаваемых в реактор на каждой стадии.