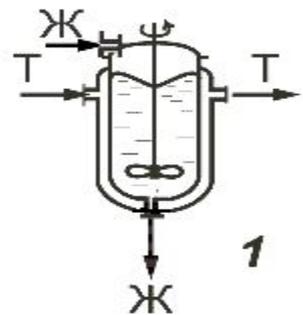
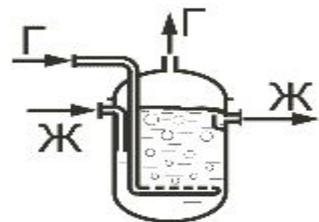


ЛЕКЦИЯ 6

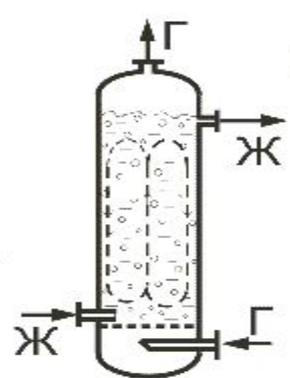
Процесс в химическом реакторе



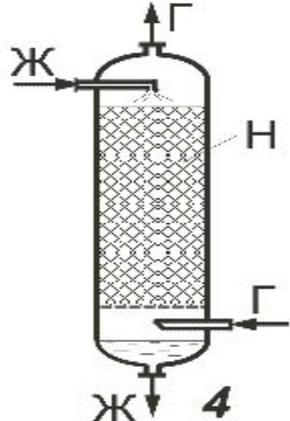
1



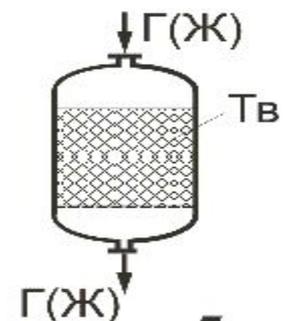
2



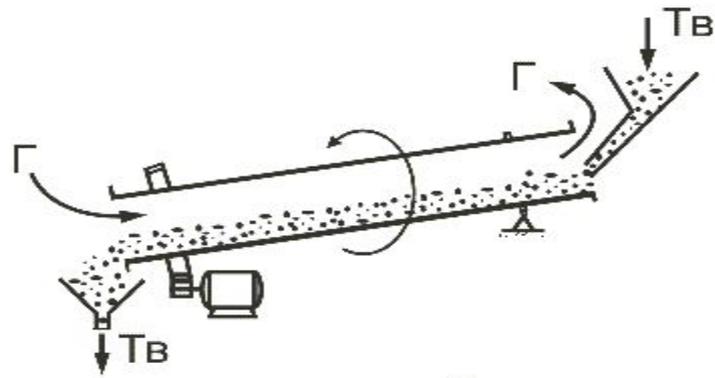
3



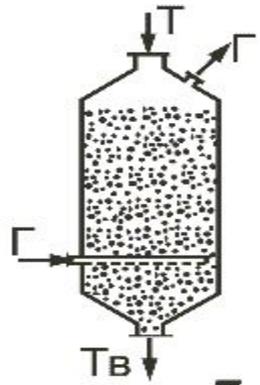
4



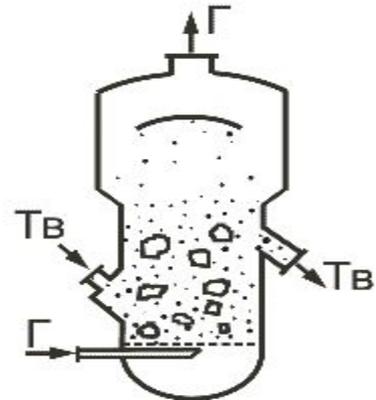
5



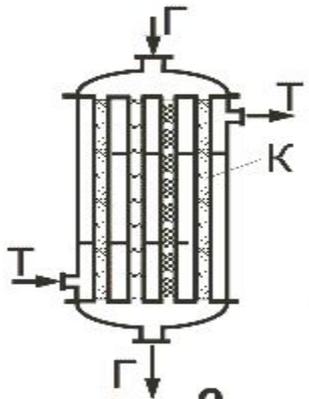
6



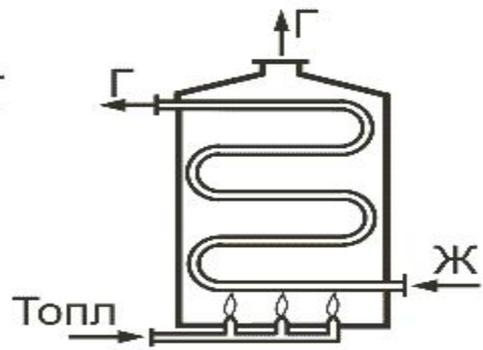
7



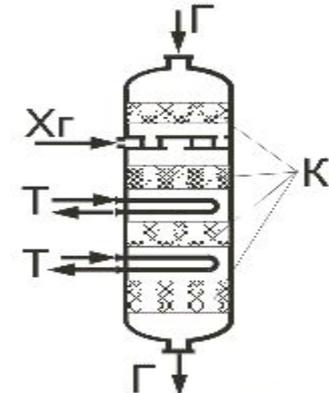
8



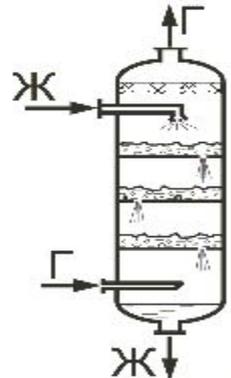
9



10



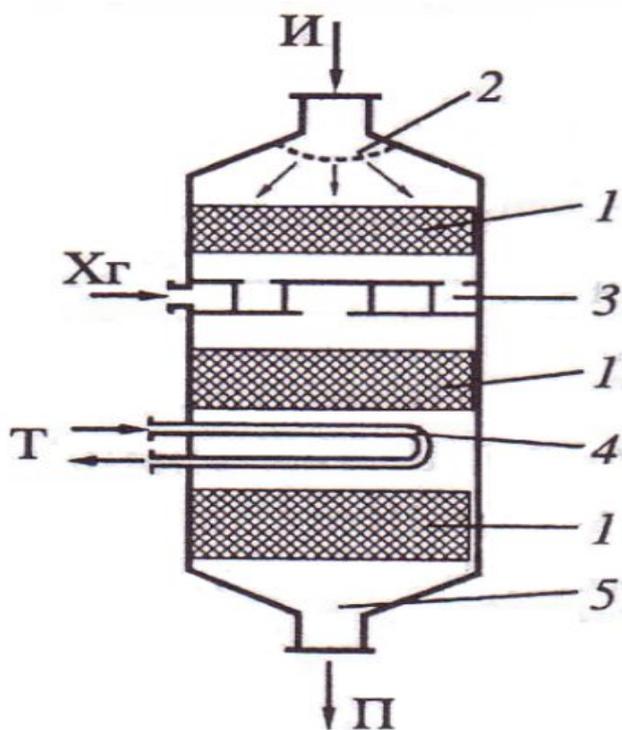
11



12

Рис. 1. 1,2 – емкостной; 3 – колонный; 4 – насадочный; 5-8 для систем Г – Т_В; 9, 10 – трубчатый; 11, 12 - многослойный реактор Г - газ; Ж - жидкость; Т - теплоноситель; Н - насадка; Тв - твердый реагент; К - катализатор; Хг - холодный газ; Топл – топливо

- Структурные (функциональные) элементы химического реактора:



1 – реакционная зона;
 2 – входное и распределительное устройство;
 3 – смеситель;
 4 – теплообменник;
 5 – выходное устройство;
 Хг – холодный газ;
 Т – теплоноситель;
 И и П – исходные реагенты и конечный продукт соответственно.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ

- организация материальных потоков (вытеснения, смешения, промежуточный тип);
- организация тепловых потоков (изотермический, адиабатический, с теплообменом);
- по назначению (гомогенный, гетерогенный, каталитический);
- принцип действия (периодический или непроточный, непрерывный или проточный, полупериодический);

ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

- Процедура построения:
- 1) Выяснить схему организации материальных и тепловых потоков в реакционной зоне: характер движения потоков, режим вытеснения, смешения, с циркуляцией, проточный, периодический, изо- или неизотермический и т.д.
- 2) Выделить элементарный объем dV_p , в котором протекает процесс и для которого ранее была получена кинетическая модель $W_n(c, T)$.
- 3) Рассмотреть явления переноса, оказывающие влияние на протекание химического процесса в элементарном объеме.
- 4) Составить математическую модель процесса для dV_p и определить начальные и граничные условия.

ОБЩИЙ ВИД МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

уравнение материального баланса:

$$dN_i/dt = \sum N_{i, \text{вх/вых}} + \sum N_{i, \text{ист}} \quad (1)$$

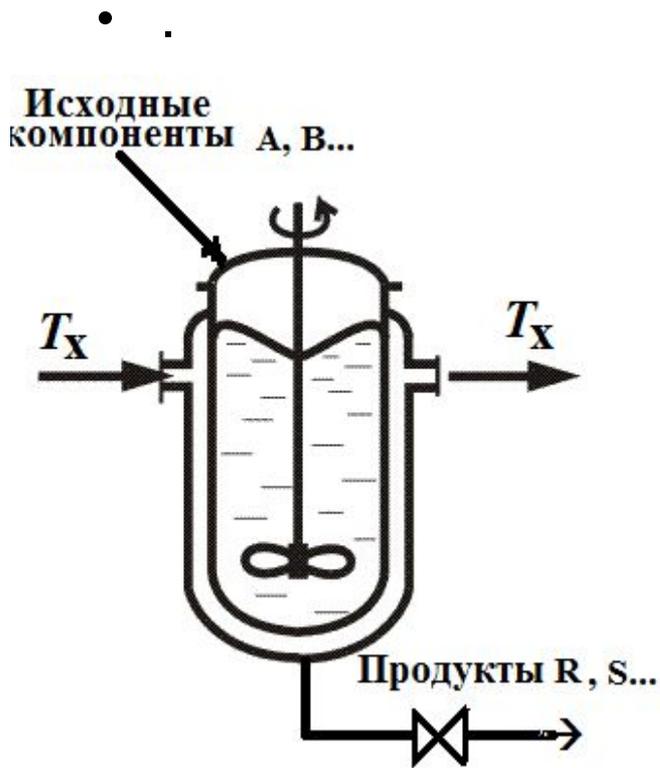
уравнение теплового баланса

$$dq/dt = \sum Q_{\text{вх/вых}} + \sum Q_{\text{ист.}} \quad (2)$$

- Здесь dN_i/dt и dq/dt – накопление (расход) вещества и тепла в выделенном элементарном объеме; $N_{i, \text{вх/вых}}$, $Q_{\text{вх/вых}}$ - материальные и тепловые потоки, входящие в выделенный объем и выходящие из него (покидающие объем потоки имеют отрицательное значение); $N_{i, \text{ист}}$, $Q_{\text{ист}}$ - источники вещества и тепла внутри выделенного объема. Источником вещества является химическая реакция, источником тепла - химическая реакция и фазовые превращения.

ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

- Реактор (модель) идеального смешения периодического действия (РИС-П)



Все компоненты загружаются одновременно. За счет интенсивного перемешивания значения концентрации и температуры в каждый момент времени одинаковы по всему объему V_p реакционной зоны (реактора). Поэтому dV_p тождественен V_p . Обозначим температуру теплоносителя - T_x , площадь поверхности теплообмена - F , коэффициент теплообмена - K_T . Схема процесса в таком реакторе представлена на рис.

Процесс - нестационарный. В реакторе нет входящих и выходящих потоков и $\sum N_{вх/вых} = 0$. Источником i -го вещества является химическое превращение:

$$\sum N_{i \text{ ист}} = W_i(c, T)V_p$$

Уравнение $dN_i/dt = \sum N_{i_{\text{ВХ/ВЫХ}}} + \sum N_{i_{\text{ИСТ}}}$ преобразуется в :

$$dN_i/dt = 0 + W_i(c, T)V_p$$

- Количество i -вещества в реакторе $N_i = V_p \cdot c_i$, тогда уравнение принимает вид:

$$dc_i/dt = W_i(c, T); c = c_{i,0} \text{ при } t = 0. \quad (3)$$

- например, для вещества А: $dc_A/dt = W_A = -r$.
- При замене c_A на степень превращения, получим: $\frac{dx_A}{dt} = \frac{r}{0}$

- Источник тепла – тепловой эффект химического превращения (для единственной реакции $\sum Q_{\text{ист}} = Q_p r(c, T)V_p$ и теплообмен с теплоносителем $K_T F (T_x - T)$.

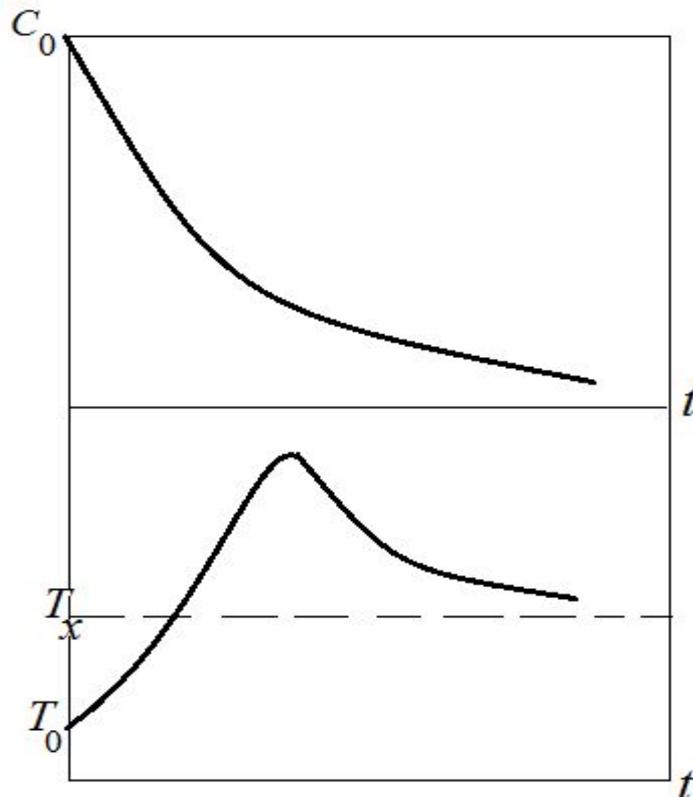
- $dq/dt = 0 + Q_p r(c, T)V_p + K_T F (T_x - T)$.

- Изменение количества тепла в реакторе:
- $dq = c_p \cdot V_p \cdot dT$ (теплоемкость c_p считаем неизменной), удельная поверхность теплообмена: $F_{уд} = F/V_p$. Уравнение принимает вид:

$$c_p dT/dt = Q_P r(c, T) - K_T F_{уд} (T - T_X); \text{при } t = 0 \quad T = T_0 (T_H). \quad (4)$$

- или

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_P \cdot r}{c_p} - \frac{K_T F_{уд}}{c_p} (T - T_X);$$



- Уравнения (3) и (4) образуют математическую модель **РИС-П с теплообменом.**
- Возможное изменение концентрации исходного вещества и температуры во времени при протекании экзотермической реакции

РЕЖИМЫ РАБОТЫ РИС-П

- Рассмотрим частные случаи
- **1) РИС-П изотермический ($T = \text{const}$)**
- В реакторе $Q_p \approx 0$ и отсутствует теплообмен с внешней средой
- $K_T F_{уд}(T - T_X) = 0$; Тогда математическая модель РИС-П состоит только из уравнения материального баланса (3):

$dc_i/dt = W_i$, $c = c_{i,0}$ при $t = 0$, например, для вещества А:

$$dc_A/dt = W_A = -r.$$

- При замене c_A на степень превращения, получим:

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{r}{c_0} \quad \text{при } t=0 \quad x_A = x_0(x_H),$$

Для необратимой реакции 1-го порядка $dc_A/dt = W_A = -kc_A = -kc_{A,0}(1-x_A)$;

После интегрирования:

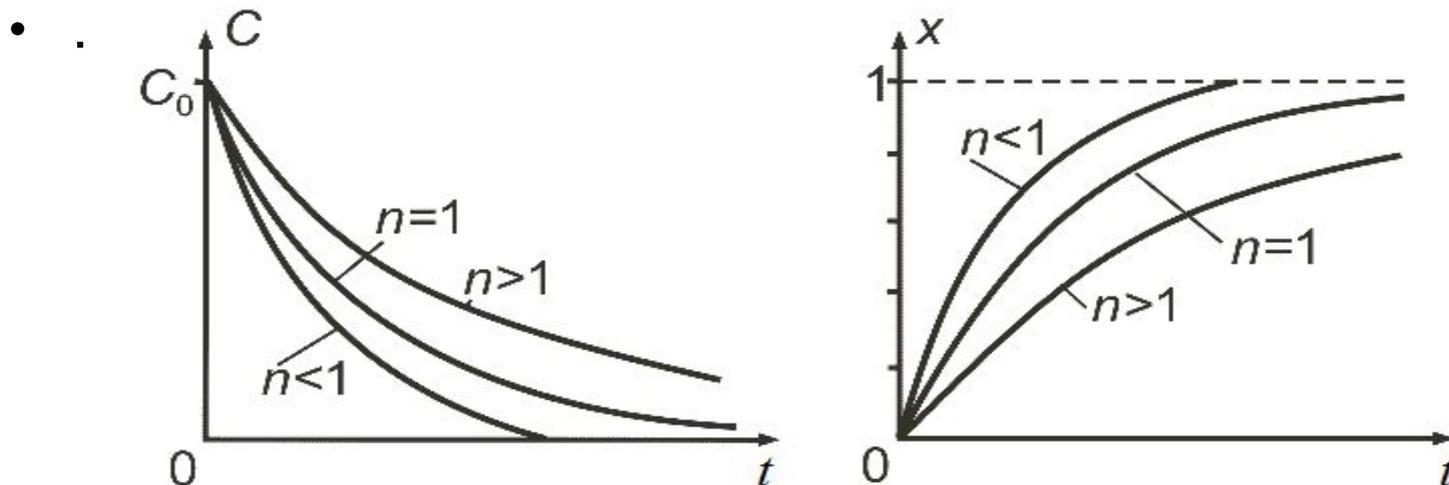
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_A} \quad c_A = c_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{или}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A}; \quad x_A = 1 - e^{-kt};$$

ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

- Для реакции n -го, скорость превращения исходного компонента описывается выражением $dc_A/dt = W_A = -r = -kc_A^n$;
- Уравнение (3) преобразуется к виду:
 - $dc_A/dt = -kc_A^n$ или $dx_A/dt = kc_0^{n-1}(1 - x_A)^n$.
- После интегрирования получаем для c_A (кроме $n = 1$):
- Графические зависимости приведены на рисунке

$$c_A = \left[c_0^{1-n} - (1-n)kt \right]^{1/(1-n)}$$



2) РИС-П АДИАБАТИЧЕСКИЙ

При адиабатическом режиме теплообмен с окружающей средой (теплоносителем) отсутствует: $K_T F_{уд}(T - T_x) = 0$;
Система уравнений материального и теплового балансов (математическая модель) РИС-П приобретает вид:

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{r}{c_0}$$

$$c_p dT / dt = Q_p r \text{ или}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_p \cdot r}{c_p}$$

$$\text{при } t = 0 \quad x_A = x_H, \quad T = T_H$$

- Найдем общее решение системы
- уравнений, поделив одно на другое:

$$\frac{dT}{dx_A} = \frac{Q_p \cdot c_0}{p} = \Delta T_{ад}$$

$$\text{при } t = 0 \quad x_A = x_H, \quad T = T_H$$

- После интегрирования

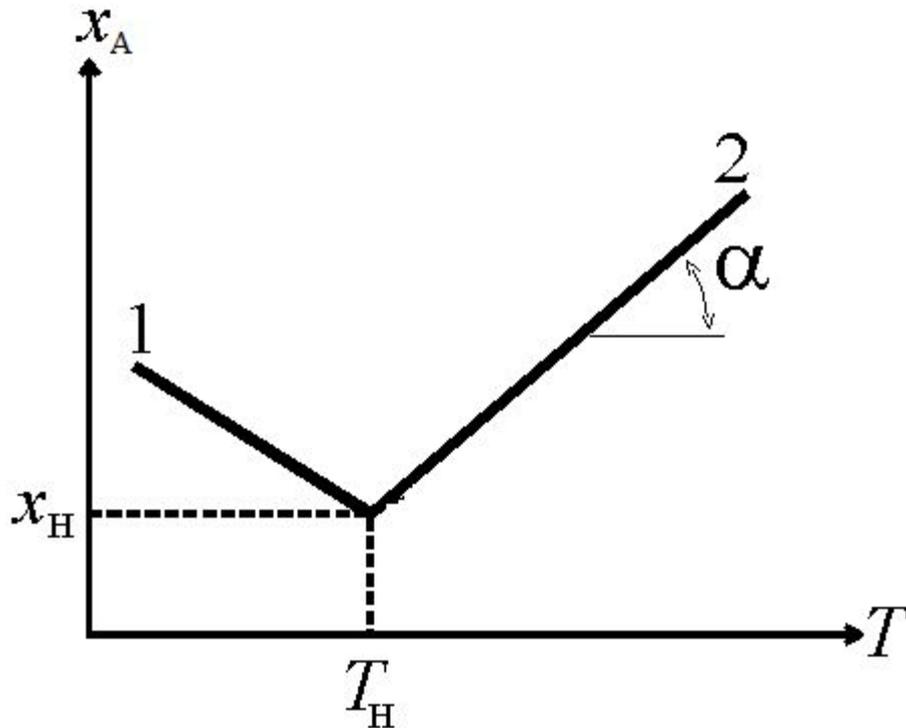
- получаем уравнение адиабаты:
 - $T = T_H + \Delta T_{ад}(x_A - x_H)$

$\Delta T_{\text{ад}}$ - Адиабатический разогрев -это максимальное изменение температуры реакционной смеси при полном завершении реакции, т.е. когда $x_A=1$. Для эндотермической реакции

$\Delta T_{\text{ад}} < 0$, для экзотермической реакции $\Delta T_{\text{ад}} > 0$.

1- эндотермическая реакция

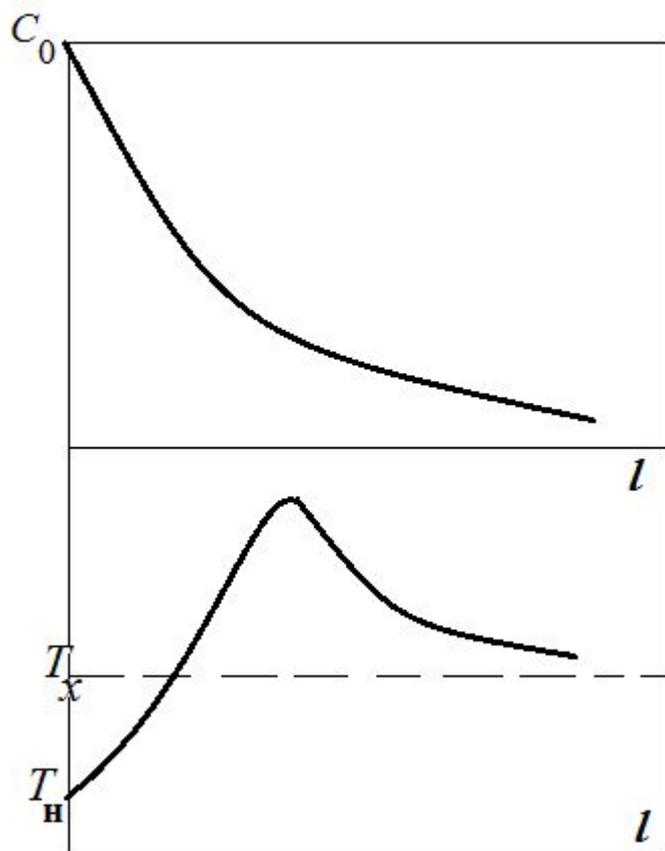
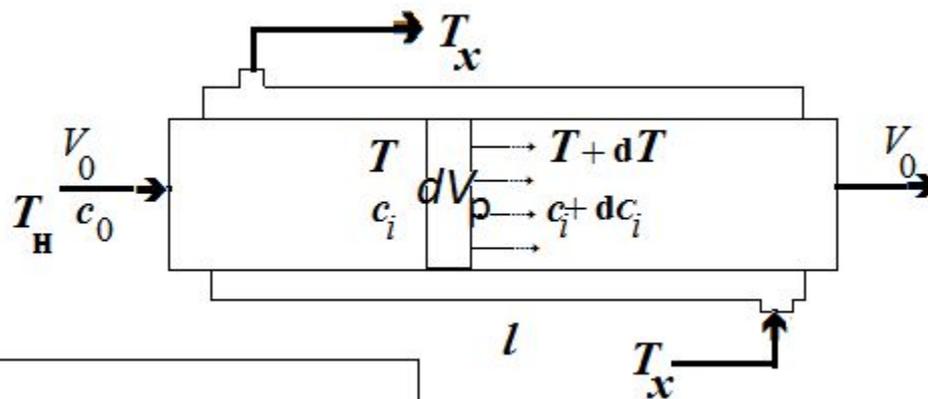
2- экзотермическая реакция



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Delta T_{\text{ад}}}$$

РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ РИВ

Схема РИВ



Возможное изменение концентрации исходного вещества и температуры по длине реактора при протекании экзотермической реакции

ХАРАКТЕРИСТИКА МОДЕЛИ РИВ

- процесс в реакторе непрерывный и стационарный;
- перемешивание отсутствует;
- профиль скорости по сечению – плоский (поршневой режим).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

- Материальный и тепловой балансы составляем для элементарного объема dV_p . Процесс стационарный, поэтому

$$dN_i / dt = 0 \quad \text{и} \quad dq/dt = 0$$

Мат. Баланс по i -му компоненту: $0 = V_0 c_i - V_0 \cdot (c_i + dc_i) + W_i dV_p$

Введем понятие условного времени пребывания (реакции):

$$\tau = V_p / V_0 \quad \text{и} \quad d\tau = dV_p / V_0$$

Из мат.баланса получаем: $dc_i/d\tau = W_i$, $c = c_{i,0}$ при $\tau = 0$,

например, для вещества А:

$dc_A/d\tau = W_A = -r$. При замене c_A на степень превращения, получим:

$$\frac{dx_A}{d\tau} = \frac{r}{c_0} \quad \text{при} \quad \tau = 0 \quad x_A = x_H \quad c_A = c_0 \quad (5)$$

Тепловой баланс:

$$0 = V_0 \cdot c_p \cdot T - V_0 \cdot c_p \cdot (T + dT) - K_T F_{уд}(T - T_X) + Q_P r(c, T) \cdot dV_p ;$$

Раскрыв скобки и поделив на dV_p и c_p , получим:

$$\frac{dT}{d} = \frac{Q_P \cdot r}{c_p} - \frac{K F_{уд}}{c_p} (T - T_X); \quad \text{при } \tau = 0 \quad T = T_0(T_H). \quad (6)$$

- Уравнения (5) и (6) образуют математическую модель
 - **РИВ с теплообменом**

РЕЖИМЫ РАБОТЫ РИВ

- при $\tau = 0$, например, для вещества А:
- **Рассмотрим частные случаи**
- **1) РИВ изотермический ($T = \text{const}$)**
- В реакторе $Q_p \approx 0$ и отсутствует теплообмен с внешней средой
- $K_T F_{уд}(T - T_x) = 0$; Тогда математическая модель РИВ состоит только из уравнения материального баланса (5):

$$dc_i/d\tau = W_i, \quad c = c_{i,0} \quad dc_A/d\tau = W_A = -r.$$

- При замене c_A на степень превращения, получим:

$$\frac{dx_A}{\tau} = \frac{r}{c_0}$$

$$\text{при } t = 0 \quad x_A = x_H,$$

Для необратимой реакции 1-го порядка

$$dc_A/d\tau = W_A = -kc_A = -kc_{A0}(1-x_A);$$

После интегрирования:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_A} \quad ; \quad c_A = c_0 e^{-k\tau}$$

$$\text{или} \quad \tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A}; \quad x_A = 1 - e^{-k\tau};$$

2) РИВ АДИАБАТИЧЕСКИЙ

При адиабатическом режиме теплообмен с окружающей средой (теплоносителем) отсутствует: $K_T F_{уд}(T - T_x) = 0$;

Система уравнений материального и теплового балансов (математическая модель) РИВ приобретает вид:

$$\frac{dx_A}{d\tau} = \frac{r}{c_0}$$

$$c_p dT / d\tau = Q_p r \text{ или}$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{Q \cdot r}{c_p}$$

$$\text{при } 0 = x_A = x_H, T = T_H$$

Найдем общее решение системы уравнений, поделив одно на другое:

$$\frac{dT}{dx_A} = \frac{Q \cdot c_0}{p} = \Delta T_{ад}$$

$$\text{при } 0 = x_A = x_H, T = T_H$$

После интегрирования получаем уравнение адиабаты:

$$T = T_H + \Delta T_{ад}(x_A - x_H)$$

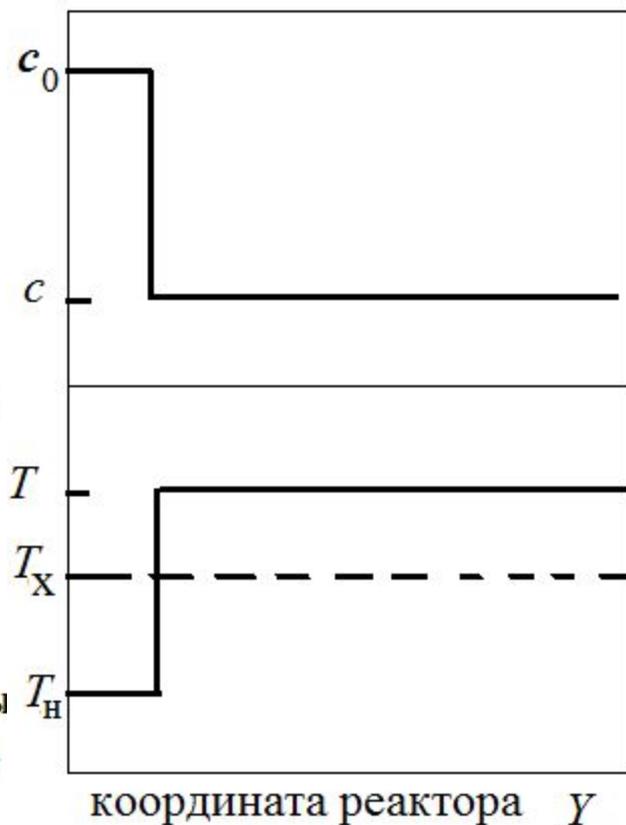
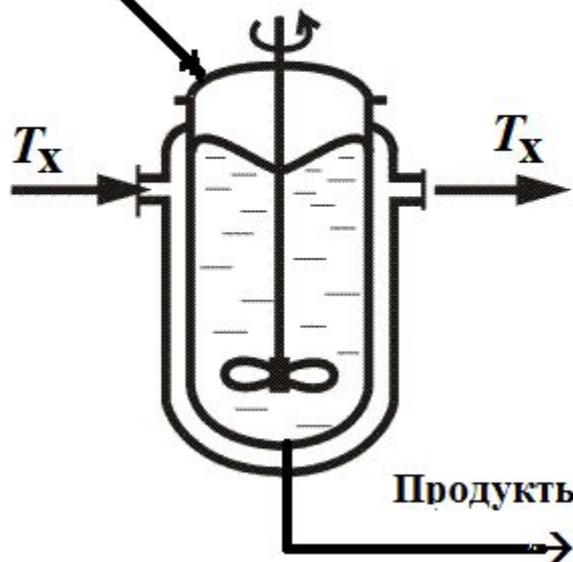
РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ (РИС-Н)

- **ХАРАКТЕРИСТИКА МОДЕЛИ РИС-Н**

- ❑ идеальное перемешивание реакционной смеси по всему объему реактора;
- ❑ благодаря идеальному перемешиванию изменение концентраций, степени превращения, температуры в реакторе происходит мгновенно (скачкообразно);
- ❑ в любой точке реакционного объема устанавливаются абсолютно одинаковые значения концентрации, температуры, степени превращения, скорости реакции;
- ❑ Показатели выходного потока (состав, температура и др.) в выходном потоке и в реакционном объеме одинаковые.

НЕПРЕРЫВНЫЙ (ПРОТОЧНЫЙ) РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ РИС-Н

Исходные
компоненты



Возможное
изменение
концентрации
исходного
вещества и
температуры
по координате
реактора при
протекании
экзотермической
реакции

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Поскольку свойства элементарного объема идентичны свойствам всего реакционного объема, составим мат.описание для V_p .

- Процесс стационарный, поэтому $dNi / dt = 0$ $dq/dt = 0$

Материальный баланс по i -му компоненту:

$$0 = V_0 c_{i,0} - V_0 \cdot c_i + W_i \cdot V_p$$

Используем понятие условного времени пребывания (реакции): $\tau = V_p / V_0$

Из мат.баланса получаем:
$$\frac{c_i - c_{i,0}}{\tau} = W_i \quad (1)$$

например, для вещества А:
$$\frac{c_A - c_{i0}}{\tau} = W_A$$

Заменив c_A на степень превращения, получим:
$$\frac{x_A}{\tau} = \frac{r}{c_0}$$

- **Тепловой баланс:**

$$0 = V_0 \cdot c_p \cdot T_H - V_0 \cdot c_p \cdot T - K_T F_{уд} (T - T_X) + Q_P r(c, T) \cdot V_p;$$

поделив на V_p и c_p , получим:

$$\frac{T - T_H}{\tau} = \frac{Q_P \cdot r}{c_p} - \frac{K_T F_{уд}}{c_p} (T - T_X); \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) образуют математическую модель
РИС-Н с теплообменом

Частные случаи:

1) РИС-Н изотермический ($T_0 = T = const$)

- В реакторе $Q_p \approx 0$ и отсутствует теплообмен с внешней средой $K_T F_{уд}(T - T_x) = 0$; Тогда математическая модель РИС-Н состоит только из уравнения материального баланса (3), например для А:

- $$\frac{c_A - c_0}{\tau} = W_A \quad \text{или} \quad \frac{x_A}{\tau} = \frac{r}{c_0}$$

2) РИС-Н адиабатический

При адиабатическом режиме теплообмен с окружающей средой (теплоносителем) отсутствует: $K_T F_{уд}(T - T_x) = 0$; Система уравнений материального и теплового балансов (математическая модель) приобретает вид:

$$\frac{x_A}{\tau} = \frac{r}{c_0} \quad \frac{T - T_H}{\tau} = \frac{Q_p \cdot r}{c_p};$$

Поделив одно уравнение на другое, получим уравнение адиабаты:

$$T = T_H + \Delta T_{ад} x_A$$

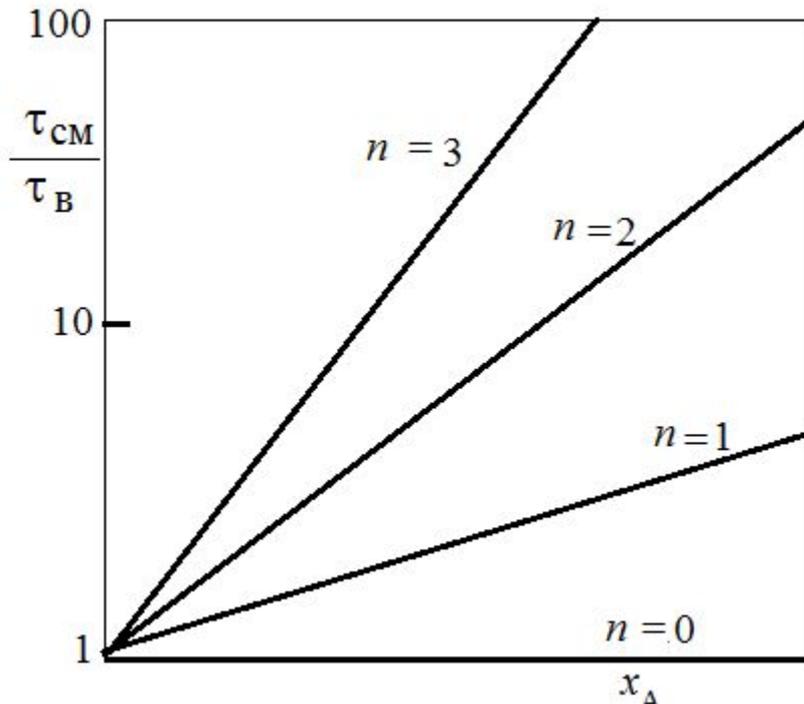
СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР ЭФФЕКТИВНОГО РЕАКТОРА

- Общие критерии сравнения и выбора:
- 1 – максимальная скорость реакции или интенсивность процесса; используется для простых реакций;
- 2 – максимальная селективность или выход целевого продукта;
- используется для сложных реакций.
- Условия сравнения: входные и выходные параметры (состав, температура, объемный расход...) для сравниваемых реакторов - одинаковые.
- **I. Изотермические реакторы РИВ и РИС-Н**
- **А) Простые реакции.** Чем выше скорость реакции, тем потребуются меньший объем реактора и будет больше интенсивность. Скорость процесса тем выше, чем больше концентрации реагирующих веществ.
- Очевидно, что в РИВ на всем протяжении процесса c_A выше концентрации в РИС-Н, где она мгновенно принимает минимальное значение. Количественно эффективность РИВ можно оценить по отношению объемов реакторов $V_{см}$ и V_B при прочих равных условиях.

Пусть в реакторе протекает реакция n -го порядка

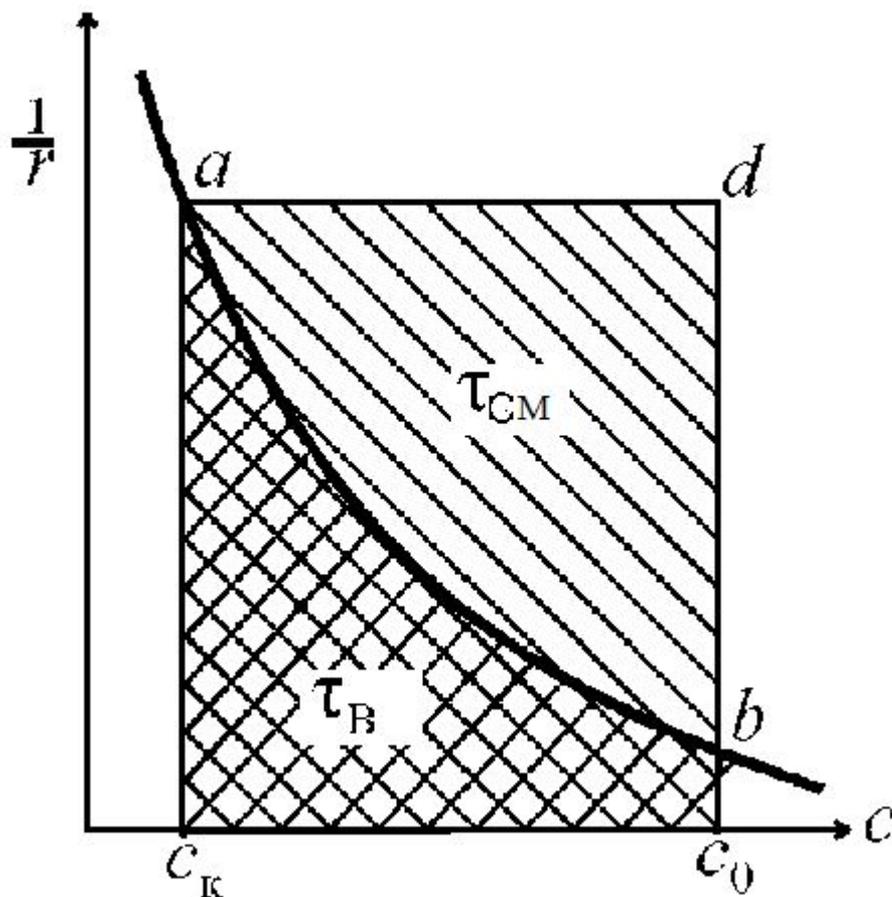
$$dc_A/dt = W_A = -kc_A^n = -kc_{A0}(1-x_A)^n;$$

$$\frac{V_{CM}}{V_B} = \frac{V_0\tau_{CM}}{V_0\tau_B} = \frac{\frac{x_A}{(1-x_A)^n}}{\int \frac{dx_A}{(1-x_A)^n}} = \frac{\frac{x_A}{(1-x_A)^n}}{\frac{1}{n-1}[(1-x_A)^{1-n} - 1]} \quad n \neq 1 \quad \frac{V_{CM}}{V_B} = \frac{V_0\tau_{CM}}{V_0\tau_B} = \frac{\frac{x_A}{(1-x_A)}}{\ln \frac{1}{1-x_A}} \quad n=1$$



С увеличением порядка реакции и степени превращения эффективность РИВ возрастает по сравнению с РИС-Н; При $n=0$ реакторы имеют одинаковый объем независимо от x_A .

Графический метод определения времени пребывания в реакторах идеального смешения ($\tau_{ис}$) и вытеснения ($\tau_{ив}$)

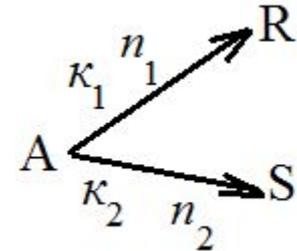


$$\tau_{CM} = \frac{c_0 - c_K}{r(c_K)}$$

$$\tau_B = - \int_{c_0}^{c_K} \frac{d_A}{r}$$

- **Б) Сложные реакции**

- Сложная реакция с параллельной схемой превращения
- Дифференциальная селективность:

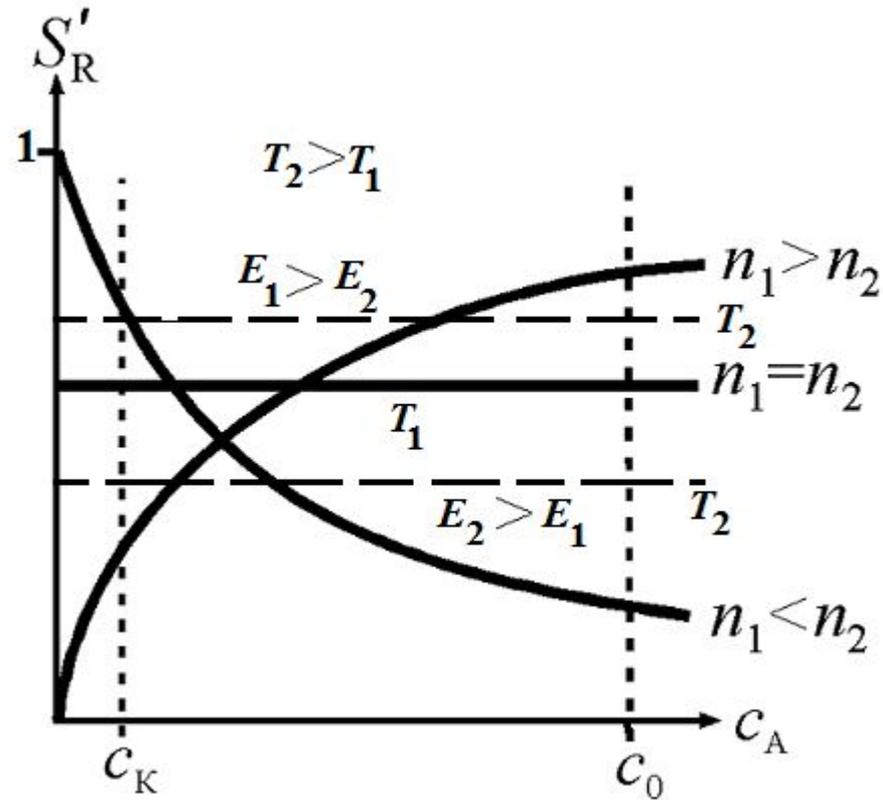


- $$S_R' = \frac{W_{A \Rightarrow R}}{W_A} = \frac{\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{A \Rightarrow R}}{\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{A \Rightarrow S}} = \frac{k_1 c_A^{n_1}}{k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A^{n_2 - n_1}}$$

- Влияние концентрации и соотношения порядков целевой и побочной реакций показано на рисунке. Интегральная селективность в общем случае:

$$S_R = \frac{N_R}{N_{A0} - N_A} = \frac{c_R}{c_{A0} - c_A} = -\frac{1}{c_{A0} - c_A} \int_{c_{A0}}^{c_A} S_R' dc_A = \frac{1}{x_A} \int_{x_{A0}}^{x_A} S_R' dx_A$$

Влияние концентрации и порядка реакций на S'_R



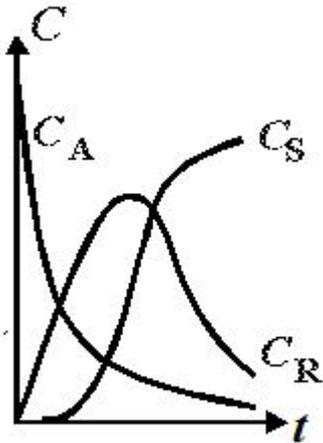
ВЫВОДЫ

для параллельной схемы превращения

- В РИС-Н интегральная селективность равна дифференциальной при конечной концентрации вещества А
 - $S_{R\text{ см}} = S'_R(c_K)$.
 - В РИВ интегральная селективность равна среднеинтегральной величине между $S'_R(c_0)$ и $S'_R(c_K)$.
 - Из рис. следует:
 - при $n_1 = n_2$ $S_{RB} = S_{R\text{ см}}$;
 - при $n_1 > n_2$ с ростом концентрации c_A растет S'_R . Концентрация в РИВ всегда выше, чем в РИС-Н, поэтому $S_{RB} > S_{R\text{ см}}$;
 - при $n_1 < n_2$ с ростом концентрации c_A падает S'_R .
- Минимальная концентрация c_K в РИС-Н на всем протяжении процесса, поэтому $S_{RB} < S_{R\text{ см}}$.

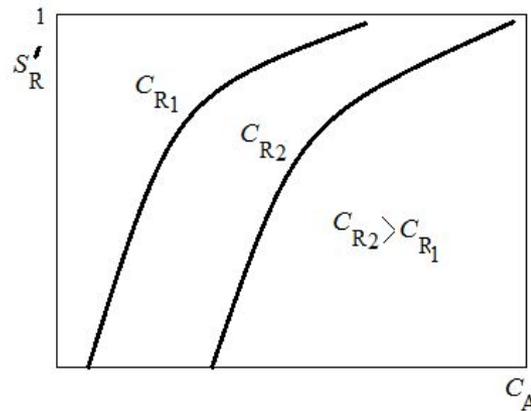
Последовательные реакции

- Например, две реакции 1-го порядка: $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S$ $W_i = \sum_j \nu_{ij} r_j$



$$W_A = -r_1; W_R = r_1 - r_2; W_S = r_2;$$

$$S'_R = \frac{W_{A \Rightarrow R}}{W_A} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A};$$



Выводы для последовательной схемы превращения

Высокую селективность процесса по промежуточному веществу R можно получить при больших концентрациях A и малом содержании промежуточного R , т.е. при небольшой степени превращения исходного вещества.

Влияние температуры на селективность в последовательной реакции аналогично параллельной схеме превращения.