ЛЕКЦИЯ № 3

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Характеристическое уравнение (математическая модель) – это уравнение, которое связывает четыре переменных реактора: время пребывания, конверсию, начальную концентрацию реагента, скорость хим. реакции;

$\tau = f(\alpha_A , C_{A0} , r_A)$.

Математическая модель – это упрощённое изображение процессов, протекающих в реакторе, которое сохраняет наиболее существенные свойства реального объекта и передаёт их в математической форме.

Математическая модель химического реактора включает два уравнения:

– уравнение материального баланса;

– уравнение теплового баланса.

Количество вещества или количество тепла должно быть одинаковым на входе и выходе из системы.

Варианты составления уравнения материального баланса:

- **Общий (брутто-баланс) составляется по всем компонентам системы;**
- **Частный материальный баланс реактора составляется по компоненту реакционной системы (реагенту или продукту);**
- **Элементный баланс может быть составлен по любому элементу, например:**

- по углероду для органических смесей;

- по азоту;

- по сере;

- по кислороду.

Материальный баланс химического реактора

Основанием для получения исходного уравнения реактора любого типа является уравнение материального баланса, составленное по одному из компонентов реакционной смеси. Составим баланс по исходному реагенту A при проведении простой необратимой реакции $A \rightarrow R$.

В общем виде уравнение материального баланса записывается так:

$$G_{A\ прих.} = G_{A\ расх.} \qquad (1)$$

Количество реагента А, поступающего в единицу времени в единицу объёма реактора, равно количеству реагента А, расходуемого в единицу времени в единице реакционного объёма.

Поступающий в реактор реагент A расходуется в трёх направлениях:

$$G_{A\ РАСХ.} = G_{A\ Х.Р.} + G_{A\ СТОК} + G_{A\ НАКОП.} \quad (2)$$

$G_{A\ Х.Р.}$ – **количество реагента A, которое вступает в химическую реакцию в единицу времени;**

$G_{A\ СТОК}$ – **количество реагента A, которое выходит из реактора в единицу времени;**

$G_{A\ НАКОП.}$ – **количество реагента A, находящееся в реакторе в неизменном виде в единицу времени.**

Из уравнения (1) и (2) можно записать:

$$G_{A\ прих.} = G_{A\ х.р.} + G_{A\ сток} + G_{A\ накоп.}$$

$$G_{A\ прих.} - G_{A\ сток} = \underbrace{G_{A\ х.р.} + G_{A\ накоп.}}_{G_{A\ конв.}} \qquad (3)$$

$G_{A\ конв.}$ **– количество реагента A, которое переносится за счёт конвективной диффузии.**

Химическая реакция протекает в потоке движущегося через аппарат вещества.

Конвективный поток – движение массы вещества от входа к выходу под действием какой-либо силы. Обычно для такого перемещения движущей силой служит разность давлений.

Общий вид материального баланса реактора:

$$G_{A\ накоп.} = G_{A\ конв.} - G_{A\ х.р.} \qquad (4)$$

Так как концентрация реагента непостоянна в различных точках реактора, а также непостоянна во времени, материальный баланс составляют в дифференциальной форме для элементарного объёма реактора.

При этом исходят из уравнения конвективного массообмена, в которое вводят дополнительный член r_A, учитывающий протекание химической реакции.

Материальный баланс химического реактора в дифференциальной форме

$$\underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial \tau}}_{G_{A\ накоп.}} = \underbrace{-W_X \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_Z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right)}_{G_{A\ конв.}} + \underbrace{(-r_A)}_{G_{A\ х.р.}}$$

Уравнение конвективного массообмена

C_A – концентрация реагента А в реакционной смеси;

$\frac{\partial C_A}{\partial \tau}$ – изменение концентрации реагента А во времени;

x, y, z – пространственные координаты;

W_X, W_y, W_Z – разложение скорости потока по координатным осям;

$\frac{\partial C_A}{\partial x}, \frac{\partial C_A}{\partial y}, \frac{\partial C_A}{\partial z}$ – градиенты концентраций реагента А, вызванные пульсацией скорости потока в направлении координатных осей;

D – коэффициент молекулярной и конвективной диффузии;

r_A – скорость химической реакции.

Сложность задачи расчёта реакторов зависит от типа хим. реакции, термодинамических характеристик распределения вещества и тепла по всему объёму реактора, скорости теплообмена с окружающей средой.

Мы проведём расчёт при изотермическом режиме. Это означает, что константа скорости хим. реакции будет постоянна при протекании хим. реакции.

Реактор идеального смешения периодического действия РИС-П

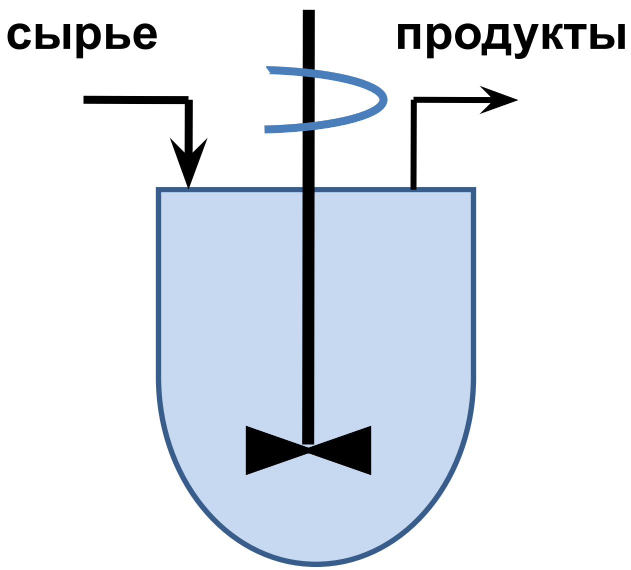
При расчёте реактора периодического действия РИС-П по характеристическому уравнению рассчитывают рабочее время, которое обеспечивает заданную степень превращения.

Для периодического реактора:

$$\tau_{\text{ПОЛНОЕ}} = \tau_{\text{РАБОЧЕЕ}} + \tau_{\text{ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ}}$$

Реактор идеального смешения периодического действия

РИС-П



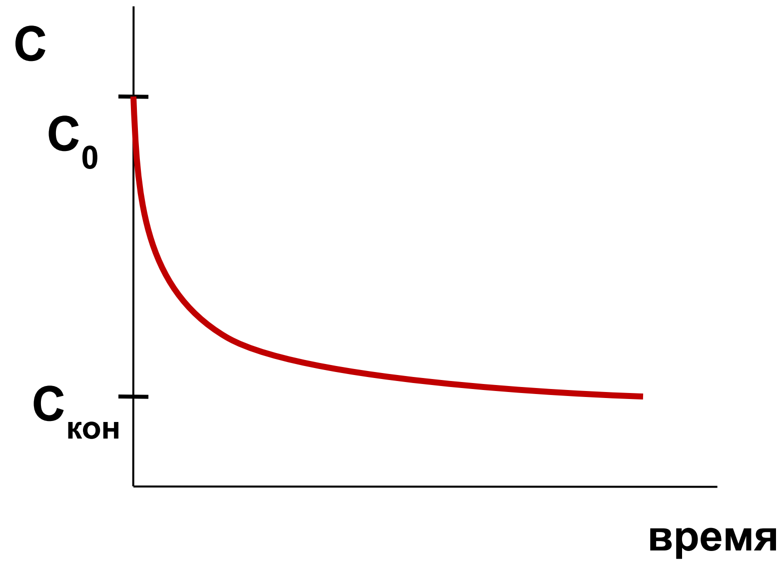
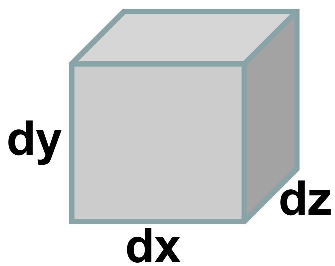


РИС-П – ***это аппарат с мешалкой, в который загружают реагенты, после достижения заданной степени превращения продукт выгружают. Изменение концентрации реагента*** **A** ***происходит за счёт протекания хим. реакции.***

***В реакторе* РИС-П *не происходит перемешивание реагентов за счёт конвективной диффузии, тогда первая и вторая производные в уравнении материального баланса равны* 0:**

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W_X \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_Z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right) + (-r_A)$$

$$-W_X \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_Z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$



$$D\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right) = 0$$

концентрация реагента одинакова во всех точках реактора

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -r_A$$

Вспомним, что конверсия α_A – отношение количества превращённого реагента (N_{A0}) к его первоначальному количеству (N_A).

$$\alpha_A = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}} \cdot 100\ \%$$

$$N_A = N_{Ao}\,(1 - \alpha_A)$$

Текущую концентрацию можно определить исходя из текущего количества:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{Ao} \cdot (1 - \alpha_A)}{V} = C_{Ao} \cdot (1 - \alpha_A)$$

V – объём реактора (const).

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -r_A \qquad \frac{d\left[C_{Ao}\cdot(1-\alpha_A)\right]}{d\tau} = -r_A$$

Интегрируя данное выражение, получим:

$$\int_0^{\tau} d\tau = \int_0^{\alpha_A} \frac{d\left[C_{Ao}\cdot(1-\alpha_A)\right]}{-r_A}$$

Математическая модель (характеристическое уравнение) РИС-П:

$$\boxed{\tau = C_{Ao}\int_0^{\alpha_A}\frac{d\alpha_A}{-r_A}}$$

τ − рабочее время пребывания сырья в реакторе

Характеристическое уравнение РИС-П если n = 0

$$-r_A = k \cdot C_A^n = k \cdot C_{Ao}^n \cdot (1-\alpha_A)^n$$

$$\tau = C_{Ao} \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{k \cdot C_{A_o}^n \cdot (1-\alpha_A)^n}$$

k **– константа скорости реакции**

если n = 0 $$\tau = \frac{C_{Ao} \cdot \alpha_A}{k}$$

$$C_{Ao} \cdot \alpha_A = C_{Ao} - C_A$$

$$\tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{k}$$

Характеристическое уравнение РИС-П если *n* = 1

если n = 1

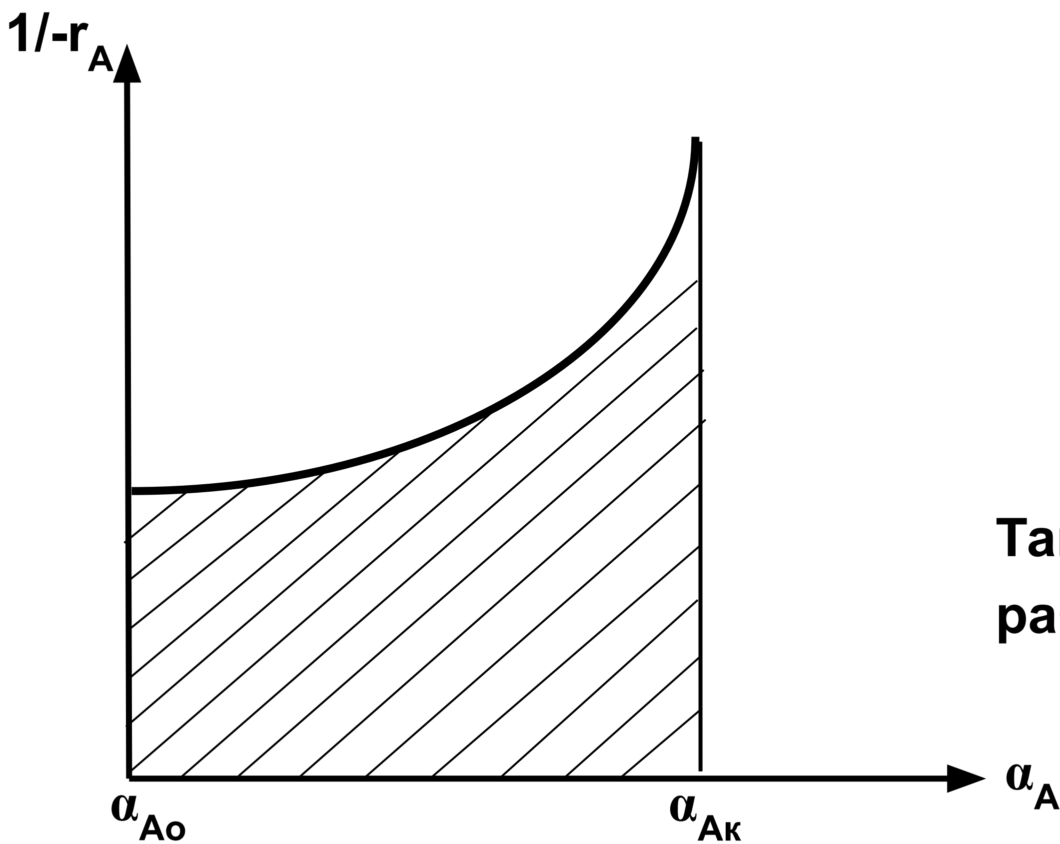
$$\tau = C_{Ao}\int_0^{\alpha_A}\frac{d\alpha_A}{k\cdot C_{A_o}^1\cdot(1-\alpha_A)^1}$$

$$\boxed{\tau = \frac{1}{k}\cdot \ln\frac{1}{1-\alpha_A}}$$

Если n = 2 и более определить τ сложно, строится графическая зависимость скорости от степени превращения.

Определяют площадь под кривой:

$$S = \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{-r_A}$$



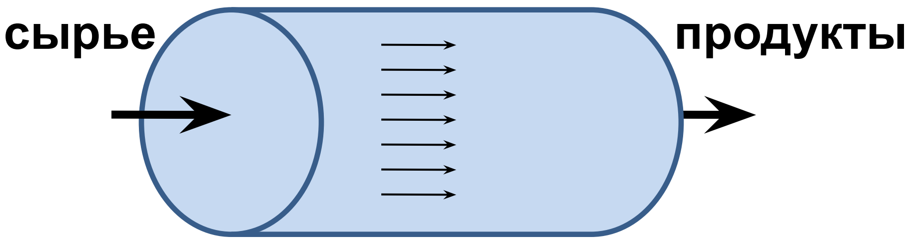
$$\tau = C_{Ao} \cdot S$$

где S **– площадь**

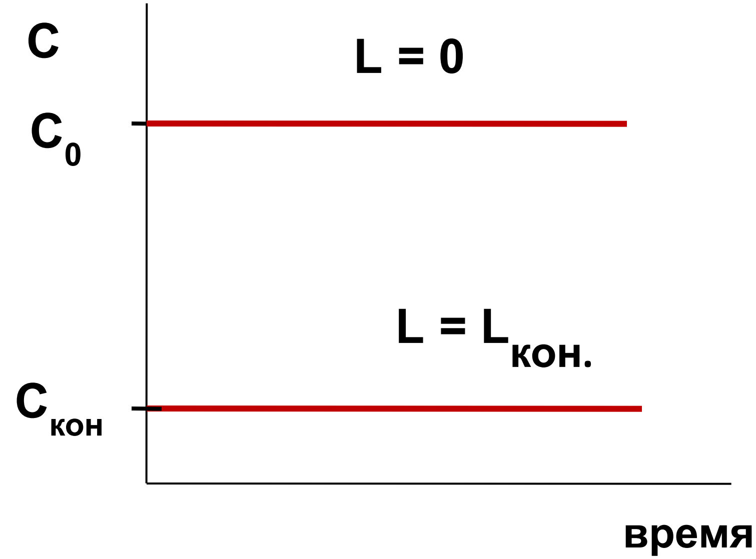
Так можно определить V_P **рабочий объём реактора РИС-П**

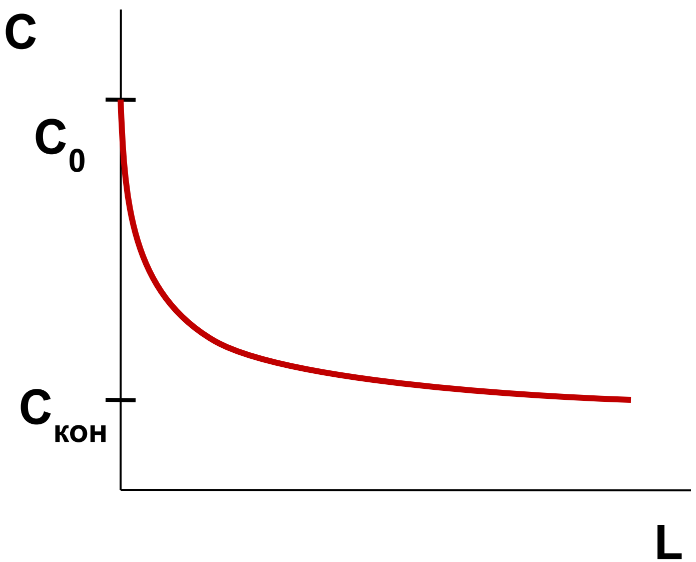
Реактор идеального вытеснения непрерывного действия

РИВ-Н



L/d > 20





В* РИВ *подаются исходные реагенты, превращаются по мере перемещения их по длине реактора в продукты реакции. В реакторе непрерывного вытеснения элемент объёма движется, не смешиваясь с предыдущим или последующим.

Расчёты РИВ также сводятся к определению времени пребывания. Для расчёта времени пребывания можно воспользоваться уравнением мат. баланса реактора.

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W_X \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_Z \frac{\partial C_A}{\partial z} +$$

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

Поскольку в РИВ реакционная смесь движется только в одном направлении и только по длине реактора – по оси X:

$$-W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = 0 \qquad\qquad -W_Z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$

Так как в идеальном реакторе нет ни продольной, ни радиальной диффузии, тогда:

$$D\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right)=0$$

движется в одном направлении потока

$$-W_X\frac{\partial C_A}{\partial x}=-W\frac{\partial C_A}{\partial l}$$

Уравнение РИВ при нестационарном режиме, когда параметры процесса меняются по длине реактора и не постоянны во времени (в период пуска и остановки):

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W\,\frac{\partial C_A}{\partial l} - r_A}$$

Когда реактор работает в стационарном режиме, когда параметры в каждой точке реакционного объёма не меняются во времени,

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W\,\frac{\partial C_A}{\partial l} - r_A}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = 0 \qquad W\,\frac{\partial C_A}{\partial l} = -r_A \qquad dl = W\,d\tau$$

dl – путь, длина, расстояние

$$W\,\frac{\partial C_A}{W\,\partial \tau} = -r_A \qquad \frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -r_A \qquad \partial\tau = \frac{\partial C_A}{-r_A}$$

Если вместо текущей концентрации подставить начальную концентрацию:

$$d\tau = \frac{d\left[C_{Ao}\cdot(1-\alpha_A)\right]}{-r_A}$$

$$\int_0^{\tau} d\tau = \int_0^{\alpha_A} \frac{d\left[C_{Ao}\cdot(1-\alpha_A)\right]}{-r_A}$$

Математическая модель (характеристическое уравнение) **РИВ***:*

$$\boxed{\tau = C_{Ao}\int_0^{\alpha_A}\frac{d\alpha_A}{-r_A}}$$

τ − время, в течение которого реакционная смесь проходит через **РИВ** *от входа в реактор до выхода из него*

Уравнение одинаково для
РИС-П

n = 0 порядок реакции

$$-r_A = k \cdot C_A^n$$

$$\tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{k} \qquad \tau = \frac{C_{Ao} \cdot \alpha_A}{k}$$

n = 1

$$\boxed{\tau = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{1}{1-\alpha_A}}$$

Характеристическое уравнение РИВ*, если n = 1*

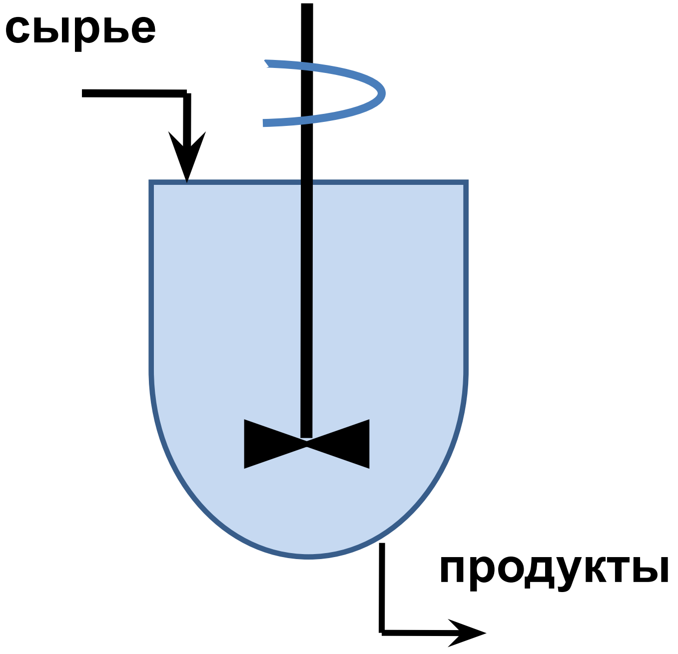
n ≠ 0   n ≠ 1

$$\tau = C_{Ao} \cdot S \qquad S = \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{-r_A}$$

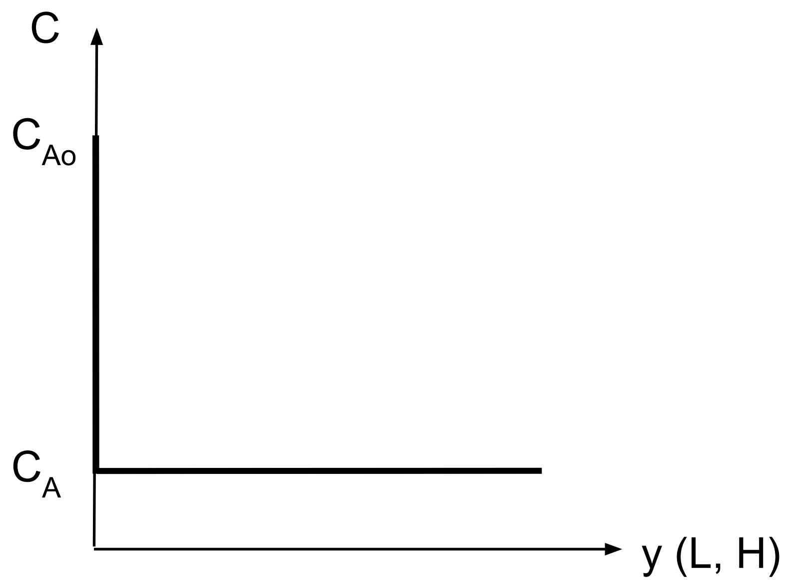
где S *– площадь, определяется по графику зависимости* $-1/r_A$ *от* α_A

Реактор идеального смешения непрерывного действия РИС-Н

Аппарат с мешалкой, в который непрерывно подают реагенты, непрерывно выводят продукты реакции. По всему объёму реактора концентрация C_A одинаковая и равна её концентрации на выходе.



Изменение концентрации по месту



Перепад концентраций от C_{Ao} до C_A зависит от скорости хим. реакции, от времени пребывания реагента в зоне реакции. Чем выше скорость хим. реакции, тем больше перепад концентраций.

Для реактора **РИС-Н** ***характерным является отсутствие градиента параметров, как во времени, так и в объёме реактора, поэтому уравнение материального баланса составляют сразу для реактора в целом.***

$$G_{A\ НАКОП.} = G_{A\ КОНВ.} - G_{A\ Х.Р.} \qquad (4)$$

$G_{A\ НАКОП.}$ ***– количество реагента*** **А*****, находящееся в реакторе***

в неизменном виде в единицу времени;

$G_{A\ КОНВ.}$ ***– количество реагента*** **А*****, которое переносится за счёт***

конвективной диффузии;

$G_{A\ Х.Р.}$ ***– количество реагента*** **А*****, которое вступает в химическую***

реакцию в единицу времени.

$$G_{A\ НАКОП.} = G_{A\ КОНВ.} - G_{A\ Х.Р.}$$

т.к. реактор проточный $\quad G_{A\ НАКОП.} = 0,$

$$G_{A\ КОНВ.} = G_{A\ Х.Р.}$$

Из вывода уравнения материального баланса (слайд 7):

$$G_{A\ ПРИХ.} - G_{A\ СТОК} = \underbrace{G_{A\ Х.Р.} + G_{A\ НАКОП.}}_{G_{A\ КОНВ.}}$$

$$G_{A\ КОНВ.} = G_{A\ ПРИХ.} - G_{A\ СТОК} \qquad (3)$$

$G_{A\ ПРИХ.}$ ***– количество реагента A, поступающего в единицу времени в единицу объёма реактора;***

$G_{A\ СТОК}$ ***– количество реагента A, которое выходит из реактора в единицу времени.***

$$G_{A\ \text{конв.}} = G_{A\ \text{прих.}} - G_{A\ \text{сток}}$$

$$G_{A\ \text{прих.}} = G_{Ao} = C_{Ao} \cdot V_0$$

$$G_{A\ \text{сток}} = G_A = G_{Ao}(1 - \alpha_A) = C_{Ao} \cdot V_0 \cdot (1 - \alpha_A)$$

V_0 – **объёмная скорость подачи сырья**

Для проточного реактора $G_{A\ \text{конв.}} = G_{A\ \text{х.р.}}$

$$G_{A\ \text{конв.}} = C_{Ao} \cdot V_0 - C_{Ao} \cdot V_0 \cdot (1 - \alpha_A) = C_{Ao} \cdot V_0 \cdot \alpha_A$$

$$C_{Ao} \cdot V_0 \cdot \alpha_A = G_{A\ \text{х.р.}}$$

$$G_{A\ \text{х.р.}} = (-r_A) \cdot V_P = C_{Ao} \cdot V_0 \cdot \alpha_A$$

$$V_p = V_0 \cdot \tau$$

Нужно определить объём реактора, объёмная скорость всегда задаётся

$$C_{Ao} \cdot V_0 \cdot \alpha_A = (-r_A) \cdot V_0 \cdot \tau$$
$$C_{Ao} \cdot \alpha_A = (-r_A) \cdot \tau$$

Математическая модель (характеристическое уравнение) РИС-Н:

$$\boxed{\tau = \frac{C_{Ao} \cdot \alpha_A}{-r_A}}$$

Математическая модель (характеристическое уравнение) РИС-Н*:*

$$\boxed{\tau = \frac{C_{Ao} \cdot \alpha_A}{-r_A}}$$

$$-r_A = k \cdot C_A^n = k \cdot C_{Ao}^n \cdot (1-\alpha_A)^n$$

n = 0

$$\tau = \frac{C_{Ao} \cdot \alpha_A}{k} \qquad \tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{k}$$

n = 1

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{C_{Ao} \cdot \alpha_A}{C_{Ao}\,(1-\alpha_A)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\alpha_A}{(1-\alpha_A)}$$

$$\boxed{\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{\alpha_A}{(1-\alpha_A)}}$$

Характеристическое уравнение РИС-Н *если n = 1*

n ≠ 0   n ≠ 1

$$\tau = C_{Ao} \cdot S \qquad S = \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{-r_A}$$

где S – площадь, определяется по графику зависимости $-1/r_A$ от α_A

Характеристическое уравнение реактора:

$\boxed{\tau = f\,(C_{A0},\ \alpha_A,\ r_A)}$ математическая модель реактора

РИС-П

$$\boxed{\tau = C_{A0}\int_0^{\alpha_A}\frac{d(\alpha_A)}{-r_A}}$$

РИВ-Н

$$\boxed{\tau = C_{A0}\int_0^{\alpha_A}\frac{d(\alpha_A)}{-r_A}}$$

РИС-Н

$$\boxed{\tau = C_{A0}\,\frac{\alpha_A}{-r_A}}$$

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!