

С. И. Дуев

РАСЧЕТ РЕЖИМОВ С ПОЛНЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ В РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЕ «РЕАКТОР-БЛОК РАЗДЕЛЕНИЯ»

Ключевые слова: реактор с рециклом, множественность стационарных состояний, устойчивость реактора с рециклом.

Рассматривается рециркуляционная система, состоящая из реактора и блока разделения. Проведен анализ стационарных состояний для реакции $A + B \leftrightarrow C \rightarrow P$, проводимой в реакторе идеального смешения. Показано существование континуумов стационарных состояний и проведен расчет континуумов стационарных состояний на режимах с полным использованием исходных реагентов. Определены области стационарных значений концентраций на этих режимах и минимальные величины рециклов, необходимых для их функционирования.

Key words: reactor with recycle, multiplicity of steady states, stability of reactor with recycle.

The recycle system reactor - separation unit is considered. Analysis of the type of steady states for the reaction $A + B \leftrightarrow C \rightarrow P$ takes place in the continuous stirred tank reactor is done. Calculation of continuums of the steady states for the regimes with the full using of basic reactants is given. The minimum of the values of the recycle for the regimes with the full using of basic reactants are defined.

Введение

При создании химических производств большой мощности особое значение приобретают вопросы интенсификации процессов, возможно более полного использования исходного сырья, минимального загрязнения окружающей среды непрореагировавшими исходными, промежуточными и побочными продуктами химических процессов [1]. Экологические проблемы приобретают в последнее время особую значимость [2,3].

Эффективным способом решения проблемы минимизации отходов химического производства является рециркуляция непрореагировавших исходных веществ [4].

Блок-схема рециркуляционной системы реактор – блок разделения представлена на рис. 1,

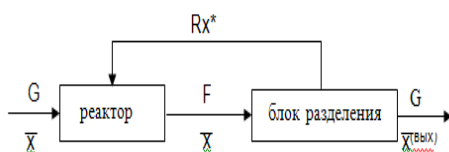


Рис. 1 - Блок-схема рециркуляционной системы реактор – блок разделения

Здесь G – количество смеси, поступающее в систему в единицу времени, R – количество рециркуляционной смеси в единицу времени, F – количество смеси, поступающее в реактор в единицу времени, x – вектор концентраций в реакторе (со значком «0» – на входе в систему, со значком «*» – в рецикле, со значком «вых» – на выходе системы).

2. Математическое моделирование режимов функционирования реактора идеального смешения с рециклом.

Пусть в политропическом реакторе идеального смешения, функционирующем в рециркуляционной системе реактор-блок разделения

протекает последовательная реакция $A + B \leftrightarrow C \rightarrow P$.

Математическая модель политропического реактора идеального смешения в стационарном состоянии в рециркуляционной системе может быть представлена следующей системой уравнений.

$$\begin{aligned} Gx_1^{(0)} - Vr_1 + Vr_2 - Fx_1 + Rx_1^* &= 0 \\ Gx_2^{(0)} - Vr_1 + Vr_2 - Fx_2 + Rx_2^* &= 0 \\ Vr_1 - Vr_2 - Vr_3 - Fx_3 + Rx_3^* &= 0 \\ Vr_3 - Fx_4 + Rx_4^* &= 0 \\ c_p \rho (GT^{(0)} + RT^* - FT) + U(T_x - T) + \\ V((Q_1 - Q_2)r_1 + Q_3r_3) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

где x_1, x_2, x_3, x_4 – концентрации реагентов А, В, С и Р соответственно, r_i ($i = 1, 2, 3$) – скорости элементарных стадий реакции, Q_i ($i = 1, 2, 3$) – тепловые эффекты элементарных стадий реакции.

Полагая, что концентрации измеряются в мольных долях, тогда концентрацию конечного продукта Р можно определить следующим образом:

$$x_4 = 1 - x_1 - x_2 - x_3. \quad (2)$$

На режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов А, В и С должны выполняться следующие условия [5]:

$$\begin{aligned} Rx_i^* &= Fx_i, \\ \text{где } i &= 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (3)$$

Для организации этого режима необходимо также, чтобы исходные реагенты А и В подавались в систему в стехиометрическом соотношении [5]: $x_1^{(0)} = x_2^{(0)} = 0,5$.

Тогда система уравнений (1) на рассматриваемом режиме запишется так:

$$\begin{aligned} \frac{G}{2} - Vr_1 + Vr_2 &= 0 \\ \frac{G}{2} - Vr_1 + Vr_2 &= 0 \\ Vr_1 - Vr_2 - Vr_3 &= 0 \\ c_p \rho (GT^{(0)} + RT^* - FT) + U(T_x - T) + \\ V((Q_1 - Q_2)r_1 + Q_3r_1) &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Пусть скорости элементарных стадий реакции имеют следующий вид: $r_1 = k_1x_1x_2$, $r_2 = k_2x_2$, $r_3 = k_3x_3$, где k_1, k_2, k_3 - константы скоростей элементарных стадий реакции, определяющиеся по формуле Аррениуса:

$$k_i = A_i e^{\frac{-E_i}{RT}}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (5)$$

Тогда, концентрация промежуточного продукта С определяется так:

$$x_3 = \frac{G}{2Vk_3} \quad (6)$$

Для определения концентраций исходных реагентов А и В имеется только одно уравнение, которое можно записать как:

$$x_2 = \frac{G}{2Vk_1x_1} \left(1 + \frac{k_2}{k_3} \right) \quad (7)$$

Здесь концентрация реагента А - x_1 имеет роль параметра, который может принимать любые значения в пределах интервала стационарных значений, границы которого определяются из условия существования режима с полным использованием исходных и промежуточных реагентов [5]:

$$x_1 + x_2 + x_3 \leq \frac{R}{F} \quad (8)$$

При равенстве соотношения (8) с учетом формул (6) и (7) определяем минимальные и максимальные значения стационарных значений концентраций x_1 , а следовательно, и x_2 :

$$x_{imin} = \left(\frac{R}{F} - \frac{G}{2Vk_3} \right) - \sqrt{\left(\frac{R}{F} - \frac{G}{2Vk_3} \right)^2 - \frac{G}{2Vk_1} \left(1 + \frac{k_2}{k_3} \right)} \quad (9)$$

$$x_{imax} = \left(\frac{R}{F} - \frac{G}{2Vk_3} \right) + \sqrt{\left(\frac{R}{F} - \frac{G}{2Vk_3} \right)^2 - \frac{G}{2Vk_1} \left(\frac{k_2}{k_3} \right)}, \quad (10)$$

$i = 1, 2$

Вид континуума стационарных состояний (кривая ab) представлен на рис.2а.

При этом стационарное значение температуры на режиме определяется однозначно из уравнения теплового баланса:

$$T = \frac{1}{F_{cp}\rho + U} \left(G_{cp}\rho T^{(0)} + R_{cp}\rho T^* + UT_x + \frac{G}{2}((Q_1 - Q_2) + Q_3) \right) \quad (11)$$

Минимальная величина рецикла, при которой возможен рассматриваемый режим определяется при равенстве стационарных значений концентраций А и В ($x_1 = x_2$),

$$x_1 = x_2 = \sqrt{\frac{1}{Vk_1} \left(\frac{G}{2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3} \right) \right)} \quad (12)$$

из условия (8):

$$R_{min_1} = \frac{2G \sqrt{\frac{G(k_2 + k_3)}{2Vk_1k_3} + \frac{G}{2Vk_3}}}{1 - \left(2 \sqrt{\frac{G(k_2 + k_3)}{2Vk_1k_3} + \frac{G}{2Vk_3}} \right)} \quad (13)$$

Рассматривается реакция интересна еще и тем, что континуум стационарных состояний существует также и на режиме с полным использованием только исходных реагентов А и В, когда промежуточный продукт реакции С присутствует как в рецикле, так и на выходе системы. В этом случае концентрацию промежуточного продукта С в рецикле можно определить так:

$$x_3^* = 1 - \frac{F}{R}(x_1 + x_2) \quad (14)$$

и следовательно, уравнение материального баланса реактора на этом режиме запишутся так:

$$\begin{aligned} -Vk_1x_1x_2 + Vk_2x_3 + \frac{G}{2} &= 0 \\ -Vk_1x_1x_2 + Vk_2x_3 + \frac{G}{2} &= 0 \\ Vk_1x_1x_2 - Vk_2x_3 - Vk_3x_3 - Fx_3 + R - F(x_1 + x_2) &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

Отсюда можно выразить концентрации x_2 и x_3 через концентрацию-параметр x_1 :

$$x_2 = \frac{Vk_2 \left(\frac{G}{2} + R \right) + \frac{G}{2} (Vk_3 + F) - Vk_2 F x_1}{Vk_1 x_1 (Vk_3 + F) + Vk_2 F} \quad (16)$$

$$x_3 = \frac{\frac{G}{2} + R - F(x_2 + x_1)}{Vk_3 F} \quad (17)$$

Так как концентрация x_1 может принимать любые значения, ограниченные условием существования этого режима:

$$x_1 + x_2 \leq \frac{R}{F}, \quad (18)$$

то на этом режиме также существует континуум стационарных состояний, в котором не только концентрации x_1 и x_2 но и концентрация промежуточного продукта C - x_3 может принимать любые стационарные значения из интервалов, ограниченных условием существования режима (18). Границы интервала стационарных значений для концентраций x_1 , x_2 и x_3 определяются из решения системы уравнений (16), (17) и следующего уравнения:

$$x_1 + x_2 = \frac{R}{F} \quad (19)$$

Вид континуума стационарных состояний на плоскости $x_1 x_2$ представлен на рис.26.

Минимальная величина рецикла на этом режиме $R_{\min 2}$ определяется при равенстве концентраций $x_1 = x_2$ из равенства (19). При расчетах показано, что $R_{\min 1} > R_{\min 2}$.

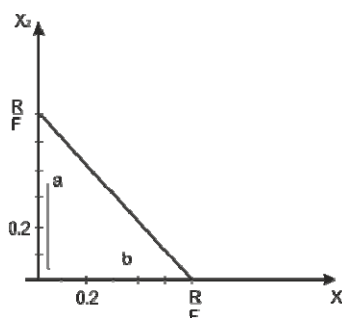


Рис. 2а - Вид континуума стационарных состояний (кривая ab) на плоскости $x_1 x_2$, при

$$R = 0.6, \quad F = 1, \quad R_{\min 1} = 0.4, \quad 0.05 \leq x_i \leq 0.35, \quad i = 1, 2$$

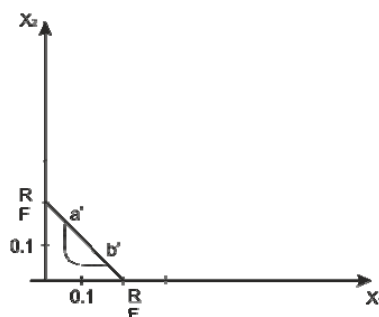


Рис. 26 - Вид континуума стационарных состояний (кривая a'b') на плоскости $x_1 x_2$, при $R = 0.2, R_{\min 2} = 0.18, 0.06 \leq x_i \leq 0.14, i = 1, 2$

Заключение

Таким образом, показано, что для реакции $A + B \leftrightarrow C \rightarrow P$, проводимой в реакторе идеального смешения в рециркуляционной системе реактор-блок разделения на режимах с полным использованием исходных реагентов существует континуум (бесконечное множество) стационарных состояний. Причем в зависимости от величины рецикла в системе может существовать одномерный континуум (кривая на плоскости) на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов А, В и С и двухмерный континуум (поверхность в пространстве) на режиме с полным использованием только исходных реагентов А и В.

Литература

1. Кафаров, В.В. Принципы создания безотходных химических производств / В. В. Кафаров // М.: Химия – 1982 – 288с.
2. Дуев, С.И. Исследование режима с полным использованием исходных реагентов в рециркуляционной системе реактор-блок разделения / С.И. Дуев // Вестник КГТУ, 2010 – №10.
3. Дуев, С.И. Расчет стационарных состояний реактора в рециркуляционной системе реактор – блок разделения / Дуев, С.И. // Вестник КГТУ, 2012 – №16 - С.151-153.
4. Duev, S.I. Dinamic behaviour of the recycle system reactor-distillation column / S.I. Duev, A.I. Boyarinov // Proc.Int.conf. Distillation and absorption. Baden-Baden. Germany – 2002.
5. Бояринов, А.И. Множественность стационарных состояний в системе: смеситель – реактор – узел разделения / А.И. Бояринов, С.И. Дуев // Теоретические основы химической технологии – 1980 – №6 – Т.14 – С.903.