

С. И. Дуев

НАХОЖДЕНИЕ МИНИМАЛЬНОЙ ВЕЛИЧИНЫ РЕЦИКЛА ДЛЯ РЕЖИМА С ПОЛНЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ

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

Рассматривается рециркуляционная система, состоящая из реактора и блока разделения. С использованием метода неопределенных множителей Лагранжа, определена минимальная величина рецикла, при которой возможен режим с полным использованием исходных и промежуточных реагентов. Рассмотрены примеры поиска минимальной величины рецикла при проведении различных реакций.

Key words: reactor with recycle, multiplicity of steady states, optimal value of the recycle.

A recycle system "reactor - separation unit" is considered. Minimum value of the recycle on the operational mode with complete using of basic and intermediate reactants is found by method of undefined multipliers of Lagrange. The examples of the finding of minimum value of the recycle are given.

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 и промежуточными продуктами химических процессов [1].

Эффективными способами решения проблемы минимизации отходов химического производства является рециркуляция непрореагировавших исходных веществ [2,3].

При функционировании рециркуляционной системы реактор - блок разделения большой интерес вызывает режим, при котором достигается полное использование исходных реагентов.

Блок-схема рециркуляционной системы «реактор-блок разделения» представлена на рис.1.

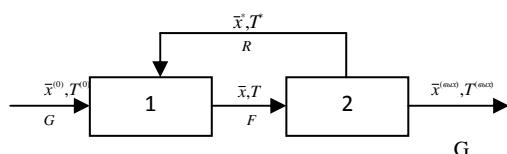


Рис. 1 - Блок-схема рециркуляционной системы: реактор - блок разделения: 1 - реактор, 2 - блок разделения

При реализации режима с полным использованием исходных и промежуточных реагентов возникает задача нахождения минимальной величины рецикла, при которой этот режим может существовать.

Минимальная величина рецикла определяется при условии существования режима когда конечные продукты реакции отсутствуют в рецикле[3]:

$$F \sum_{i=1}^l x_i = R \quad (1)$$

где l – число исходных и промежуточных реагентов.

Так как $F=R+G$, то из равенства (1) можно получить выражение для определения минимальной величины рецикла:

$$R_{\min} = \frac{G \sum_{i=1}^l x_i}{1 - \sum_{i=1}^l x_i} \quad (2)$$

Однако, если на режиме существует континуум стационарных состояний и концентрации $x_i, i=1, \dots, l$ могут принимать различные значения, необходимо решить задачу минимизации [4]:

$$R_{\min} = \min_{x_1, \dots, x_l} \frac{G \sum_{i=1}^l x_i}{1 - \sum_{i=1}^l x_i} \quad (3)$$

Варьируемыми переменными являются концентрации исходных и промежуточных реагентов $x_1, x_2, \dots, x_l$. Задача минимизации (3) должна решаться с учетом уравнений для определения концентрации $x_1, \dots, x_l$, которые можно интерпретировать как ограничения типа равенств. Эта задача может быть решена методом неопределенных множителей Лагранжа[5].

Решим эту задачу, когда в системе функционирует реактор идеального смешения. В стационарном состоянии на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов должны выполняться следующие условия:

1. Полный возврат в реактор непрореагировавших исходных и промежуточных реагентов:

$$F x_i = R x_i^*, i=1, \dots, l \quad (4)$$

где l – число исходных и промежуточных реагентов.

2. Исходные реагенты должны подаваться в систему в стехиометрическом соотношении:

$$\bar{x}^{(0)} = -\frac{1}{M} A^* \bar{J} \quad (5)$$

где $\bar{J}$ – вектор столбец размерности равной числу элементарных стадий реакций, A^* – подматрица матрицы стехиометрических коэффициентов A ,

состоящие из 1 строк, соответствующих исходным и промежуточным реагентам реакции, а скаляр M вычисляется следующим образом:

$$M = -\bar{1}A * \bar{J} \quad (6)$$

где $\bar{1}$ - вектор – строка размерности 1, равной числу элементарных стадий реакции.

Тогда, в стационарном состоянии систему уравнений материального баланса реактора идеального смешения на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов для 1 исходных и промежуточных реагентов можно записать так [3]:

$$A * (V\bar{r} - \frac{G}{M}\bar{J}) = 0 \quad (7)$$

где $\bar{r}$ - вектор скоростей элементарных стадий реакций, V – объем реактора.

Так как минимизация выражения (3) эквивалентна минимизации суммы концентраций $\sum_{i=1}^I X_i$, то функцию Лагранжа [5] можно записать в следующем виде:

$$\Phi(X_1, \dots, X_\ell, \lambda_1, \dots, \lambda_s) = \sum_{i=1}^I X_i + \sum_{j=1}^S \lambda_j \sum_{i=1}^p A_{ji} (V\bar{r}_j - \frac{G}{M}J_j) \quad (8)$$

где, $\lambda_1, \dots, \lambda_s$ - множители Лагранжа.

Значения концентраций $X_1, \dots, X_\ell$, при которых величина рецикла принимает минимальное значение, определяется из следующей системы уравнений:

$$\frac{\partial \Phi(X_1, \dots, X_\ell, \lambda_1, \dots, \lambda_s)}{\partial X_i} = 0, i = 1, \dots, \ell \quad (9)$$

$$\frac{\partial \Phi(X_1, \dots, X_\ell, \lambda_1, \dots, \lambda_s)}{\partial \lambda_j} = 0, j = 1, \dots, s$$

Дифференцирование дает следующую систему уравнений для нахождения $X_1, \dots, X_\ell, \lambda_1, \dots, \lambda_s$:

$$\sum_{j=1}^S \lambda_j \sum_{i=1}^p A_{ji} \frac{\partial X_j}{\partial X_k} = 1, k = 1, \dots, \ell, \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^p A_{ji} (V\bar{r}_j - \frac{G}{M}J_j) = 0, j = 1, \dots, s.$$

Подставив найденные из системы уравнений (10) концентрации исходных и промежуточных реагентов $X_1, \dots, X_\ell$ в формулу (2) определим минимальное значение рецикла, при котором возможен рассматриваемый режим.

Примеры определения минимальной величины рецикла в системе

1. Реакция $A \rightarrow B$, проводимая в изотермическом реакторе идеального вытеснения.

Математическая модель этого реактора в стационарном состоянии может быть записана в виде

$$\frac{F}{S} \frac{dx_1}{d\ell} = -kx_1 \quad (11)$$

где S - площадь поперечного сечения реактора; k - константа скорости реакции; X_1 - концентрация продукта A , измеряемая в мольных долях; ℓ - текущая длина реактора; $0 \leq \ell \leq L$, L - длина реактора.

Обозначив $a = \frac{S}{F}$, мы имеем следующее

решение уравнения (11):

$$x_1(\ell) = x_1(0) \cdot e^{-ak\ell}, \quad (12)$$

где $x_1(0)$ - концентрация продукта A на входе в реактор.

Так как концентрации измеряются в мольных долях, то концентрация продукта B в реакторе определяется так:

$$x_2(\ell) = 1 - x_1(0) \cdot e^{-ak\ell} \quad (13)$$

На режиме с полным использованием исходного продукта A уравнение (11) должно быть дополнено следующим краевым условием:

$$Fx_1(0) = Gx_1^{(0)} + Fx_1(L), \quad (14)$$

где $x_1^{(0)}$ - концентрация компонента A на входе в рециркуляционную систему.

Решение уравнения (11) с краевым условием (14) даёт следующий результат:

$$x_1(\ell) = \frac{G \cdot e^{ak\ell}}{F(1 - e^{ak\ell})} = \frac{G \cdot \exp\left(-\frac{S \cdot k \cdot \ell}{R + G}\right)}{\left((R + G) \left(1 - \exp\left(-\frac{S \cdot k \cdot \ell}{R + G}\right)\right)\right)} \quad (15)$$

Концентрация продукта B определяется из соотношения (13). Таким образом, на рассматриваемом режиме существует единственное стационарное состояние.

Запишем условия существования режима:

$$x_1(L) \leq \frac{R}{R + G}. \quad (16)$$

Минимальная величина $R_{\min}$ определяется как решение следующего уравнения:

$$\frac{G \cdot \exp\left(-\frac{S \cdot k \cdot L}{R + G}\right)}{(R + G) \left(1 - \exp\left(-\frac{S \cdot k \cdot L}{R + G}\right)\right)} = \frac{R}{R + G} \quad (17)$$

Так, при значениях параметров, равных $G = 4$, $S = 1$, $L = 10$, $k = 1$, концентрация исходного продукта A на выходе реактора равна $x_1(L) = 0,107$, а минимальная величина рецикла - $R_{\min} = 0,481$.

2. Реакция $A \rightarrow B \rightarrow C$ в политропическом реакторе идеального смешения.

Математическое модель реактора идеального смешения в стационарном состоянии на

режиме с полным использованием исходного реагента А и промежуточного реагента В записывается так:

$$\begin{aligned} -Vr_1 + G &= 0 \\ +Vr_1 - Vr_2 &= 0 \\ Gc_p\rho T^{(0)} + R \cdot c_p\rho T_R - Fc_p\rho \cdot T + \\ V(r_1\Delta H_1 + r_2\Delta H_2) + U(T - T_x) &= 0 \end{aligned} \quad (18)$$

Для простоты исследования положим, что скорости элементарных стадий реакции определяются соотношениями: $r_1 = k_1 x_1$,

$$r_2 = k_2 x_2,$$

Отсюда определяем выражения для нахождения концентраций А, В:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{G}{Vk_1} \\ x_2 &= \frac{G}{Vk_2}, \end{aligned} \quad (19)$$

в которых константа скорости $k_i (i=1,2)$ зависит от температуры в соответствии с формулой Аррениуса:

$$k_i = A_i e^{\frac{E_i}{R \cdot T}}, i=1,2, \quad (20)$$

где A_i – предэкспоненциальный множитель, E_i – энергия активации, i – ой стадии реакции.

Единственное стационарное значение температуры на режиме определяется из следующей формулой:

$$T = \frac{1}{c_p\rho + U} (Gc_p\rho T^{(0)} + UT_x + Rc_p\rho T_R + G(\Delta H_1 + \Delta H_2)) \quad (21)$$

Минимальная величина рецикла, при которой возможен режим с полным использованием реагентов А и В, определяется из равенства(2):

$$R_{\min} = \frac{\frac{G^2}{V} \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right)}{\left(1 - \frac{G}{V} \right) \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right)} \quad (22)$$

Совместное решение уравнений (22) и (21) с учетом (20) даёт минимальное значение рецикла и температуру в реакторе, при которой это значение достигается.

3. Реакция $A+B \rightarrow 2C$ в политропическом ректоре идеального смешения.

Материальный баланс реактива идеального смешения для исходных реагентов А и В можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} -Vr + Gx_1^{(0)} - Fx_1 + Rx_1^* &= 0 \\ -Vr + Gx_2^{(0)} - Fx_2 + Rx_2^* &= 0 \end{aligned} \quad (23)$$

На режиме с полным использованием исходных реагентов А и В должны выполняться условия (4):

$$Fx_i = Rx_i^*, i=1,2 \quad (24)$$

Учитывая, что на этом режиме исходные реагенты должны подаваться в систему в стехеометрическом соотношении (5) ($x_1^{(0)} = x_2^{(0)}$) и концентрации реагентов измеряется в мольных долях функцию Лагранжа (4) можно записать так:

$$\Phi(x_1, x_2, \lambda) = x_1 + x_2 + \lambda \left(Vr - \frac{G}{2} \right) \quad (25)$$

Пусть скорость реакции определяется простейшей формулой: $r = k \cdot x_1 \cdot x_2$

После взятия производных система уравнений для нахождения неизвестных x_1, x_2, λ запишется так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} &= 1 + \lambda \cdot V \cdot kx_2 = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} &= 1 + \lambda \cdot V \cdot kx_1 = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} &= V \cdot kx_1 \cdot x_2 - \frac{G}{2} = 0 \end{aligned} \quad (26)$$

Отсюда видно, что минимальная величина рецикла достигается при равенстве концентраций:

$$x_1 = x_2 = \sqrt{\frac{G}{2Vk}} \quad (27)$$

Подставляя найденные значения x_1 и x_2 в (2) определим выражение для минимальной величины рецикла:

$$R_{\min} = \frac{G \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{G}{2Vk}}}{1 - 2 \cdot \sqrt{\frac{G}{2Vk}}} \quad (28)$$

Если реактор политропический, то константа скорости реакции будет зависит от температуры по формуле Аррениуса:

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{ER_r}{T}} \quad (29)$$

Уравнение теплового баланса для реактора идеального смешения записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} Gc_p\rho T^{(0)} + V(\Delta H)kx_1x_2 + U(T_x - T) - \\ - Fc_p\rho T + Rc_p\rho T = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

С учетом последнего уравнения системы (26) температура в реакторе определяется так:

$$\begin{aligned} T = \frac{1}{Fc_p + U} (c_p\rho(GT^{(0)} + RT^*) + \\ + UT_x + G \cdot x_1^{(0)}(\Delta H)) \end{aligned} \quad (31)$$

Для нахождения $R_{\min}$ уравнение (31) должно решаться совместно с уравнением (28).

Подставляя выражение для $R_{\min}$ из (28) в (31) получаем уравнение для нахождения

температуры, при которой достигается минимальное значение рецикла в системе.

$$T = \frac{1}{F c_p + U} (c_p \rho G T_0 + U T_x + G x_1^{(0)} \cdot (\Delta H) + c_p \rho R T^* \cdot \frac{G \cdot \sqrt{\frac{2G}{2V k(T)}}}{1 - 2 \sqrt{\frac{G}{V k(T)}}} \quad (32)$$

Затем при этом значение температуры по формуле (28) вычисляется минимальная величина рецикла.

Заключение

Таким образом, с использованием неопределенных множителей Лагранжа найдена минимальная величина рецикла для режима с полным использованием исходных реагентов на котором существует континуум стационарных состояний.

Обозначения

A - предэкспоненциальный множитель
 c_p - удельная теплоёмкость, Дж/К
 E_i - энергия активации i-ой стадии реакции, Дж/моль
 F - поток смеси, поступающей в реактор, м³/с
 G - поток смеси, поступающей в систему, м³/с
 $-\Delta H_i$ - тепловой эффект i-ой стадии реакции, Дж/моль
 k_i - константа скорости i-ой стадии реакции
 r_i - скорость i-ой элементарной стадии реакции

R - поток смеси в рецикле, м³/с
 R_g - универсальная газовая постоянная, Дж/моль,
 S - площадь поперечного сечения реактора, м²
 T - температура смеси,
 T_x - температура хладагента,
 t - время,
 U - коэффициент теплопередачи, Вт/м²*К
 V - объём реактора, м³
 $\bar{X}$ - вектор концентраций
 x_i - концентрация i-ого реагента, мол.доли.
 ρ - плотность смеси, кг/м³
 Индексы:
 (0) - вход
 i - номер реагента
 * - рецикл

Литература

- Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств В.В. Кафаров// М.: Химия, 1982. 288с.
- Дуев С.И. Расчет стационарных состояний реактора в рециркуляционной системе реактор-блока разделения/ С.И. Дуев// Вестник КГТУ, 2012 №16 с.151-153.
- Бояринов А.И. Множественность стационарных состояний в системе: система – реактор – узел разделения/ А.И. Бояринов, С.И. Дуев// Теоретические основы химической технологий, 1980. Т.14. №6. С.903.
- Дуев С.И. Расчет режимов с полным использованием исходных реагентов в рециркуляционной системе реактор-блок разделения. /С.И. Дуев./ Вестник КГТУ, 2013, №16, с. 167-169.
- Бояринов А.И. Методы оптимизации в химии и химической технологии / А.И. Бояринов, В.В. Кафаров// М. Химия, 1975, 576с.