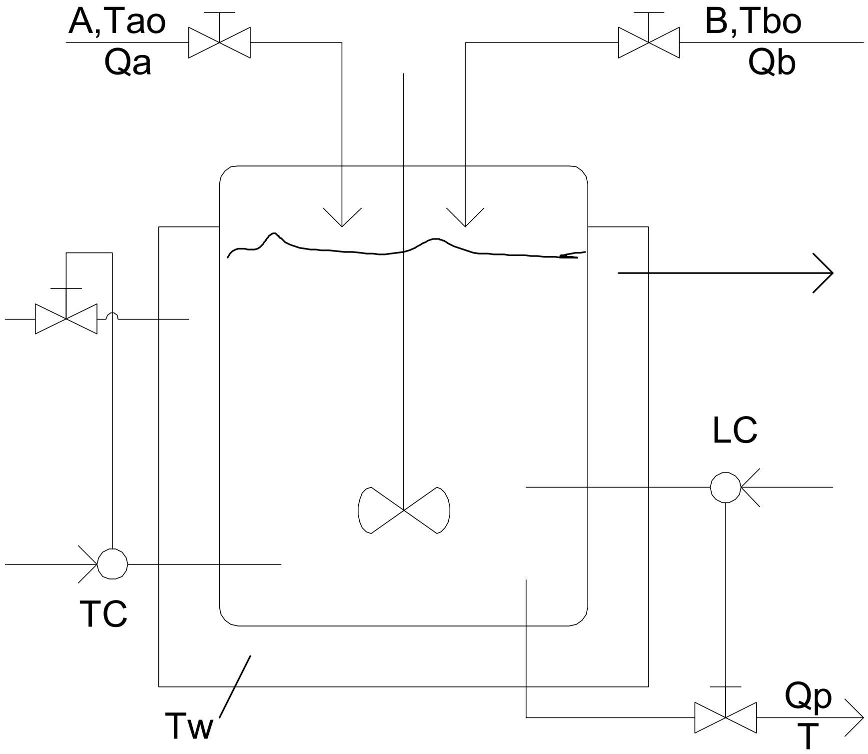
Model i analiza stacionarnog stanja neizotermnog kemijskog reaktora (CSTR)

Alfred Blažina, dipl.ing.

PROJEKT:

Model i analiza stacionarnih stanja neizotermnog protočnog kemijskog reaktora (CSTR).

Kemijska reakcija A+B $\rightarrow$ C provodi se u CSTR prikazanom na slici:



Brzina kemijske reakcije dana je izrazom:

$$r = k_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot C_a \cdot C_b$$

Vrijednosti parametara su : E/R=8000K, $k_0=7{,}2\cdot 10^{10}\ \mathrm{min}^{-1}$,
reakcija je egzotermna sa entalpijom reakcije (ΔH_r) =250 MJkmol^{-1},
sirovina u ulaznim tokovima i kapljevina u reaktoru ima vrijednost umnoška gustoće i specifične topline ($\rho\cdot cp$) = 4800 $\mathrm{kJm}^{-3}\mathrm{K}^{-1}$,
koncentracije u ulaznim tokovima su $C_{a0} = C_{b0} = 5{,}0\ \mathrm{kmolm}^{-3}$,
temperatura sirovine u ulaznim tokovima je $T_{a0} = T_{b0}$ =300 K,
razina kapljevina je regulirana tako da je $Q_A+Q_B = Q_P$,
produkt površine i koeficijenta prijenosa topline za izmjenjivač je $h\cdot S = 2{,}8\cdot 10^{8}\ \mathrm{min}^{-1}$.

ZADACI:

1./
Postavite sljedeće modele
-dinamičke bilance mase za reaktante i produkt
-dinamičku energetsku bilancu za reaktor i izmjenjivač topline
-napišite odgovarajuće diferencijalne jednadžbe

2./
Stacionarno stanje:
-izračunajte koncentracije i temperature u reaktoru u stacionarnom stanju ako su pritoci sirovina jednaki i iznose $Q_A = Q_B = 3\ m^3h^{-1}$, a temperatura vode u izmjenjivaču je $T_W = 350$ K.
-za proračun upotrijebite Newton-Raphsonov i/ili Wegsteinov algoritam.

3./
Analiza višestrukosti stacionarnih stanja
-Odredite kako se mijenja broj stacionarnih stanja kao funkcija volumnog protoka vode u izmjenjivaču
-Prikažite rezultate grafički

4./
Dinamičko vladanje
-Upotrebite numeričku metodu integracije diferencijalnih jednadžbi za analizu dinamičkog vladanja reaktora u uvjetima višestrukosti stacionarnosti.

RJEŠENJE

1./

Bilanca mase za reaktant A:

akumulacija tvari A u reaktoru = dotok tvari A u reaktor – odtok tvati A iz reaktora – nestajanje tvari A kemijskom reakcijom

$$\frac{dm_A}{dt} = \dot{m}_{A,dov} - \dot{m}_{A,odv} - \dot{m}_{A,nest} \qquad (1)$$

$$\dot{m}_{A,dov} = q_A C_{AO}$$
$$\dot{m}_{A,odv} = q_P C_A$$
$$\dot{m}_{A,nest} = rV$$

gdje je V volumen reaktora , a r brzina kemijske reakcije i koja je izražena jednadžbom 2.

$$r = k_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot C_a \cdot C_b \qquad (2)$$

Kako je nivo u reaktoru konstantan možemo izraziti izlazni protok q_P preko ulaznih protoka q_A i q_B

$q_A + q_B = q_P$.

Jednadžbu 1 pišemo u obliku pogodnu za daljnju analizu:

$$V\frac{dC_A}{dt} = q_A C_{A0} - (q_A + q_B)C_A - k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)C_A C_B V \qquad (3)$$

Diferencijalna jednadžba 3 opisuje dinamičku bilancu mase reaktanta A u reaktoru.

Na sličan način dobijemo direfencijalnu jednadžbu koja opisuje bilancu reaktanta B

$$V\frac{dC_B}{dt} = q_B C_{B0} - (q_A + q_B)C_B - k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)C_A C_B V\,, \qquad (4)$$

i produkta C kod kojega nema člana za dovedenu tvar C u reaktor

$$V\frac{dC_C}{dt} = -(q_A + q_B)C_C + k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)C_A C_B V\,. \qquad (5)$$

Bilanca topline za reaktor

Za analizu bilance topline za zadani reaktor možemo pisati

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_{A,dov} + \dot{Q}_{B,dov} - \dot{Q}_{P,odv} - \dot{Q}_{izmj} + \dot{Q}_{kem.reak} \qquad (6)$$

gdje je

$\dot{Q}_{A,dov}$	dovedena toplina dotokom reaktanta A u reaktor
$\dot{Q}_{B,dov}$	dovedena toplina dotokom reaktanta B u reaktor
$\dot{Q}_{P,odv}$	odvedena toplina odtokom iz reaktora
$\dot{Q}_{izmj}$	izmjenjena toplina sa izmjenjivačem topline
$\dot{Q}_{kem.reak}$	toplina dobivena egzotermnom kemijskom reakcijom

Pojedine članove u jednadžbi 6 definiramo mjerljivim veličinama sustava

$$\frac{dQ}{dt} = \rho \cdot c_p \cdot V \frac{dT}{dt}$$

$$\dot{Q}_{A,dov} = q_A \cdot \rho \cdot c_p \cdot T_{A0}$$

$$\dot{Q}_{B,dov} = q_B \cdot \rho \cdot c_p \cdot T_{B0}$$

$$\dot{Q}_{P,odv} = (q_A + q_B) \cdot \rho \cdot c_p \cdot T$$

$$\dot{Q}_{izmj} = h \cdot S \cdot (T - T_W)$$

$$\dot{Q}_{kem.reak} = r \cdot S \cdot \Delta H_r \cdot V$$

Uvrštavanjem gore navedenih izraza u jednadžbu 6 dobijemo diferencijalnu jednadžbu koja opisuje energetsku bilancu reaktora

$$\rho \cdot c_p V \frac{dT}{dt} = q_A \rho c_p T_{A0} + q_B \rho c_p T_{B0} - (q_A + q_B)\rho c_p T - hS(T - T_W) + k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B \Delta H_r V \qquad (7)$$

Energetska bilanca za izmjenjivač topline

Pretpostavljeno je da se izmjenjivač topline aproksimira CSTR modelom.

Bilanca topline za izmjenjivač je sljedeća

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_{w,dov} - \dot{Q}_{w,odv} + \dot{Q}_{izmj}\ , \qquad (8)$$

gdje je

$\frac{dQ}{dt} = \rho_w \cdot c_{p,w} \cdot V_i \frac{dT_w}{dt}$ promjena stanja topline u izmjenjivaču

$\dot{Q}_{w,dov} = q_w \cdot \rho_w \cdot c_{p,w} \cdot T_{w,ul}$ dovedena toplina rashladne vode u izmjenjivač

$\dot{Q}_{w,odv} = q_w \cdot \rho_w \cdot c_{p,w} \cdot T_w$ odvedena toplina zagrijane rashladne vode iz izmjenjivača

$\dot{Q}_{izmj} = h \cdot S \cdot (T - T_W)$ izmjenjena toplina s reaktorom

Uvrštenjem gornjih jednakosti u jednadžbu 8 dobije se diferencijalna jednadžba koja opisuje energetsku bilancu za izmjenjivač topline

$$\rho_w c_{p,w} V_i \frac{dT_w}{dt} = q_w \rho_w c_{p,w} T_{w,ul} - q_w \rho_w c_{p,w} T_w + hS(T - T_W) \qquad (9)$$

Diferencijalne jednadžbe koje dinamički opisuju zadani reaktorski sustav su jednadžbe 3, 4, 5, 7 i 9:

$$V\frac{dC_A}{dt} = q_A C_{A0} - (q_A + q_B)C_A - k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B V$$

$$V\frac{dC_B}{dt} = q_B C_{B0} - (q_A + q_B)C_B - k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B V$$

$$V\frac{dC_C}{dt} = -(q_A + q_B)C_C + k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B V\ .$$

$$\rho \cdot c_p V\frac{dT}{dt} = q_A \rho c_p T_{A0} + q_B \rho c_p T_{B0} - (q_A + q_B)\rho c_p T - hS(T - T_W) + k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B \Delta H_r V$$

$$\rho_w c_{p,w} V_i \frac{dT_w}{dt} = q_w \rho_w c_{p,w} T_{w,ul} - q_w \rho_w c_{p,w} T_w + hS(T - T_W)$$

2./

Jednadžbe koje opisuju stacionarno stanje zadanog sustava dobiju se iz jednadžbi 3, 4, 5, 7 i 9 za slučaj kada je

$dC_A/dt = 0$, $dC_B/dt = 0$, $dC_C/dt = 0$, $dT/dt = 0$ i $dT_w/dt = 0$

$$q_A C_{A0} - (q_A + q_B)C_A - k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B V = 0 \tag{10}$$

$$q_B C_{B0} - (q_A + q_B)C_B - k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B V = 0 \tag{11}$$

$$-(q_A + q_B)C_C + k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B V = 0 \tag{12}$$

$$q_A \rho c_p T_{A0} + q_B \rho c_p T_{B0} - (q_A + q_B)\rho c_p T - hS(T - T_W) + k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B \Delta H_r V = 0 \tag{13}$$

$$q_w \rho_w c_{p,w} T_{w,ul} - q_w \rho_w c_{p,w} T_w + hS(T - T_W) = 0 \tag{14}$$

Rješavanjem sustava jednadžbi 10, 11, 13 i 14 dobiju se vrijednosti koncentracija C_A C_B i temperature u reaktoru, kao i temperatutu u izmjenjivaču topline. Koncentraciju C_C može se onda izračunati iz jednadžbe 12 uvrštavanjem poznatih C_A i C_B.

Sustav jednadžbi 10,11,13 i 14 rješavamo upotrebom Newton-Raphsonovog algoritma, te ih pišemo u sljedećem obliku:

$$f(C_A,C_B,T,T_w) = 0 \tag{15}$$
$$g(C_A,C_B,T,T_w) = 0 \tag{16}$$
$$h(C_A,C_B,T,T_w) = 0 \tag{17}$$
$$j(C_A,C_B,T,T_w) = 0 \tag{18}$$

Ako funkciju f, g, h i j razvijemo u red

$$\begin{aligned} f(C_A,C_B,T,T_w) \approx{}& f(C_{A,0},C_{B,0},T_0,T_{w,0}) + \frac{\partial f(C_A,C_B,T,T_w)}{\partial C_A}(C_A - C_{A,0}) \\ &+ \frac{\partial f(C_A,C_B,T,T_w)}{\partial C_B}(C_B - C_{B,0}) + \frac{\partial f(C_A,C_B,T,T_w)}{\partial T}(T - T_0) \\ &+ \frac{\partial f(C_A,C_B,T,T_w)}{\partial T_w}(T_w - T_{w,0}) \end{aligned}$$

i sustav jednadžbi napišemo u matričnom obliku

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial C_A} & \frac{\partial f}{\partial C_B} & \frac{\partial f}{\partial T} & \frac{\partial f}{\partial T_w} \\ \frac{\partial g}{\partial C_A} & \frac{\partial g}{\partial C_B} & \frac{\partial g}{\partial T} & \frac{\partial f}{\partial T_w} \\ \frac{\partial h}{\partial C_A} & \frac{\partial h}{\partial C_B} & \frac{\partial h}{\partial T} & \frac{\partial h}{\partial T_w} \\ \frac{\partial j}{\partial C_A} & \frac{\partial j}{\partial C_B} & \frac{\partial j}{\partial T} & \frac{\partial j}{\partial T_w} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \Delta C_A \\ \Delta C_B \\ \Delta T \\ \Delta T_w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f(C_{A,0}, C_{B,0}, T_0, T_{w,0}) \\ -g(C_{A,0}, C_{B,0}, T_0, T_{w,0}) \\ -h(C_{A,0}, C_{B,0}, T_0, T_{w,0}) \\ -j(C_{A,0}, C_{B,0}, T_0, T_{w,0}) \end{bmatrix} \qquad (19)$$

rješavanjem matrične jednadžbe 19 po nepoznanicama ΔC_A, ΔC_B, ΔT i ΔT_w i iterativnom metodom dobijemo nove vrijednosti za C_A, C_B, T i T_w

$$C_{A,0} = C_{A,0} + \Delta C_A$$
$$C_{B,0} = C_{B,0} + \Delta C_B$$
$$T_0 = T_0 + \Delta T$$
$$T_{w,0} = T_{w,0} + \Delta T_w$$

do željene točnosti. Za navedeni postupak potrebno je naći parcijalne derivacije funkcija f, g, h i j po varijablama C_A, C_B, T i T_w.

$$\frac{\partial f}{\partial C_A} = q_A + q_B + k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_B V$$
$$\frac{\partial f}{\partial C_B} = k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_A V$$
$$\frac{\partial f}{\partial T} = k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_A C_B V \frac{8000}{T^2}$$
$$\frac{\partial f}{\partial T_w} = 0$$

$$\frac{\partial g}{\partial C_A} = k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_B V$$
$$\frac{\partial g}{\partial C_B} = q_A + q_B + k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_A V$$
$$\frac{\partial g}{\partial T} = k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_A C_B V \frac{8000}{T^2}$$
$$\frac{\partial g}{\partial T_w} = 0$$

$$\frac{\partial h}{\partial C_A} = -k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_B V^2 \Delta H_r$$
$$\frac{\partial h}{\partial C_B} = -k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_A V^2 \Delta H_r$$

$$\frac{\partial h}{\partial T} = \rho \cdot c_p (q_A + q_B) - k_0 \exp\left(-\frac{8000}{T}\right) C_A C_B V^2 \Delta H_r * \frac{8000}{T^2} + h \cdot S$$

$$\frac{\partial h}{\partial T_w} = -h \cdot S$$

$$\frac{\partial j}{\partial C_A} = 0$$

$$\frac{\partial j}{\partial C_B} = 0$$

$$\frac{\partial j}{\partial T} = h \cdot S$$

$$\frac{\partial j}{\partial T_w} = -h \cdot S - \rho_w \cdot c_{p,w} \cdot q_w$$

Upotrebom gore navedene metode rješavamo konkretni primjer iz ovog zadatka:

Zadane veličine	**vrijednosti iz zadatka**	**preračunate vrijednosti na isti sustav jedinica**
E/R	8000 K	8000 K
k_0	$7{,}2\cdot10^{10}$ min^{-1}	$1{,}2\cdot10^{9}$ m^{3}kmol^{-1}s^{-1}
ΔH_r	250 MJkmol^{-1}	250 MJkmol^{-1}
$\rho\cdot c_p$	4800 kJm^{-3}K^{-1}	4800 kJm^{-3}K^{-1}
C_{A0}	5 kmolm^{-3}	5 kmolm^{-3}
C_{B0}	5 kmolm^{-3}	5 kmolm^{-3}
T_{A0}	300 K	300 K
T_{B0}	300 K	300 K
$h\cdot S$	$2.8\cdot10^{8}$ min^{-1}	$4.66667\cdot10^{3}$ kJs^{-1}
q_A	3 m^{3}h^{-1}	$8{,}33333\cdot10^{-4}$ m^{3}s^{-1}
q_B	3 m^{3}h^{-1}	$8{,}33333\cdot10^{-4}$ m^{3}s^{-1}
T_w	350 K	350 K
$T_{w,ul}$	-	300 K
V_{reak}	-	1 m^3
V_{izmj}	-	1 m^3
qw	-	0,0023833 m^{3}s^{-1}

Kako je temperatura u izmjenjivaču T_w zadana, a protok vode kroz izmjenjivač q_w je nepoznat, četvrta nepoznanica u sustavu jednadžbi 19 umjesto T_w biti će q_w. Na taj način izračunati q_w upotrebljavati ćemo kao zadanu veličinu kod daljnje statičke i dinamičke simulacije reaktorskog sustava.

Protok kroz izmjenjivač q_w potreban da temperatura u izmjenjivaču T_w bude 350 K pri zadanim uvjetima je 0,0023833 m^3s^{-1} (8,58 m^3h^{-1}).

Program za izračunavanje koncentracija C_A, C_B i C_C i temperature T u reaktoru napisan je u programskom jeziku MATLAB i izlistan je u prilogu 1.

Dobiveni su sljedeći rezultati:

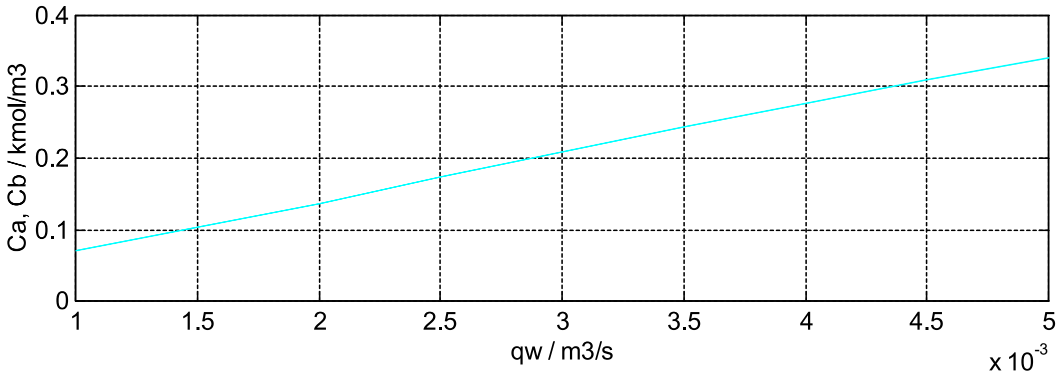
C_A	=	0,1649	$kmolm^{-3}$
C_B	=	0,1649	$kmolm^{-3}$
C_C	=	2,3351	$kmolm^{-3}$
T	=	350,123	K
T_w	=	350	K

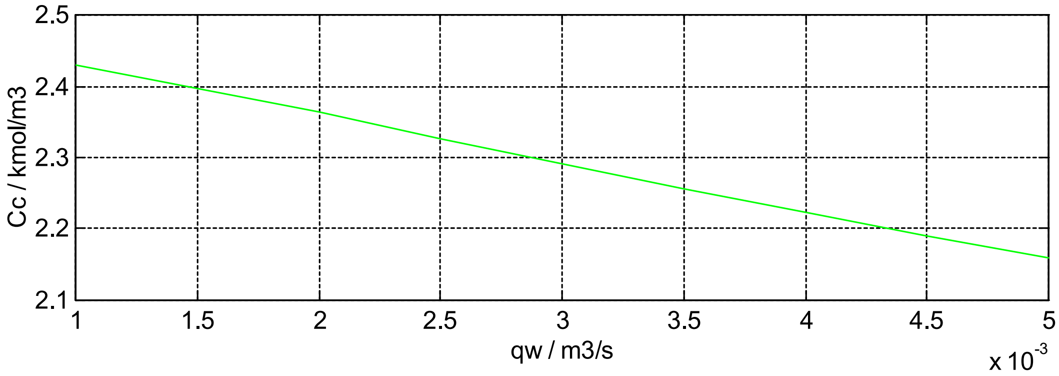
3./

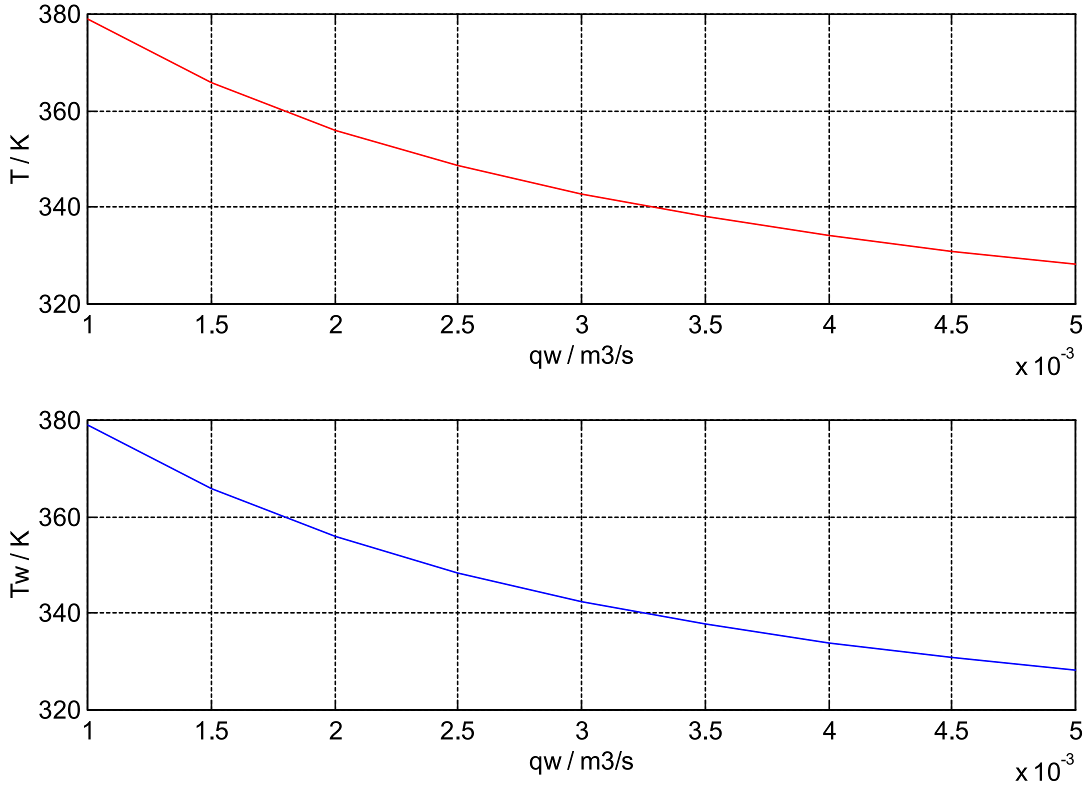
Ovisnost koncentracija i temperatura u reaktoru i temperature u izmjenjivaču u stacionarnom stanju o protoku vode kroz izmjenjivač dobiva se rješavanjem sustava jednadžbi (matrični zapis 19) za različite protoke vode kroz izmjenjivač.

Raspon protoka vode kroz izmjenjivač je od 0,001 do 0,005 m^3s^{-1} (3,6 do 18 m^3h^{-1}).

Navedena ovisnost prikazana je na sljedećim grafovima:






380
360
340
320
T / K
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
qw / m3/s
x 10^-3
380
360
340
320
Tw / K
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
qw / m3/s
x 10^-3

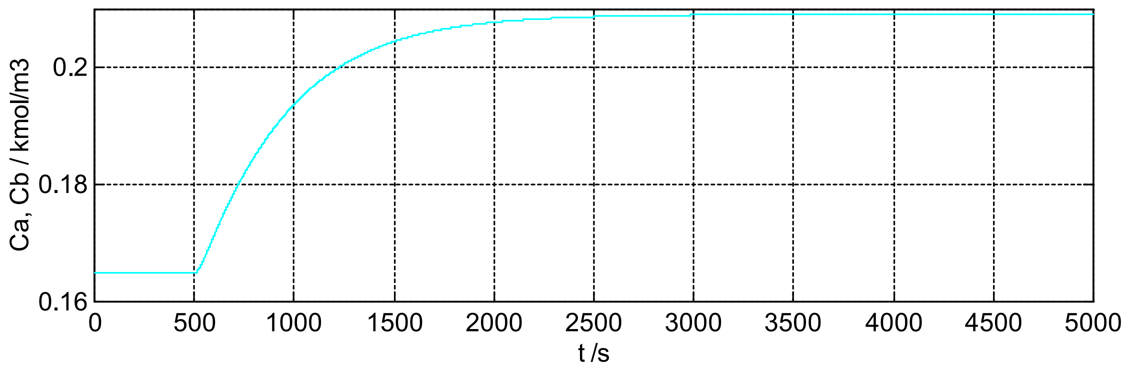
4./

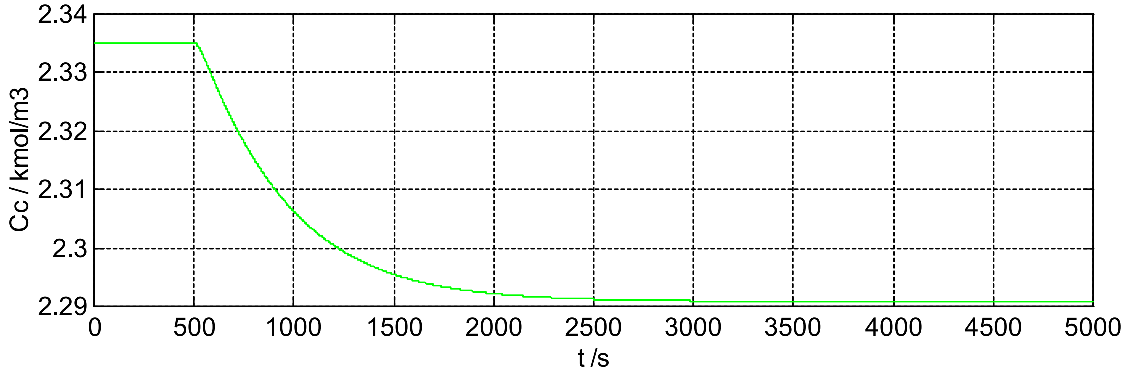
Dinamičko vladanje reaktorskog sustava pri skokomičnoj promjeni protoka vode u izmjenjivaču prikazano je na sljedećim grafovima. Za numeričko rješavanje diferencijalnih jednadžbi 3, 4, 5, 7 i 9 upotrebljena je metoda Runge Kutta IV (prilog 2). Početni uvjeti su

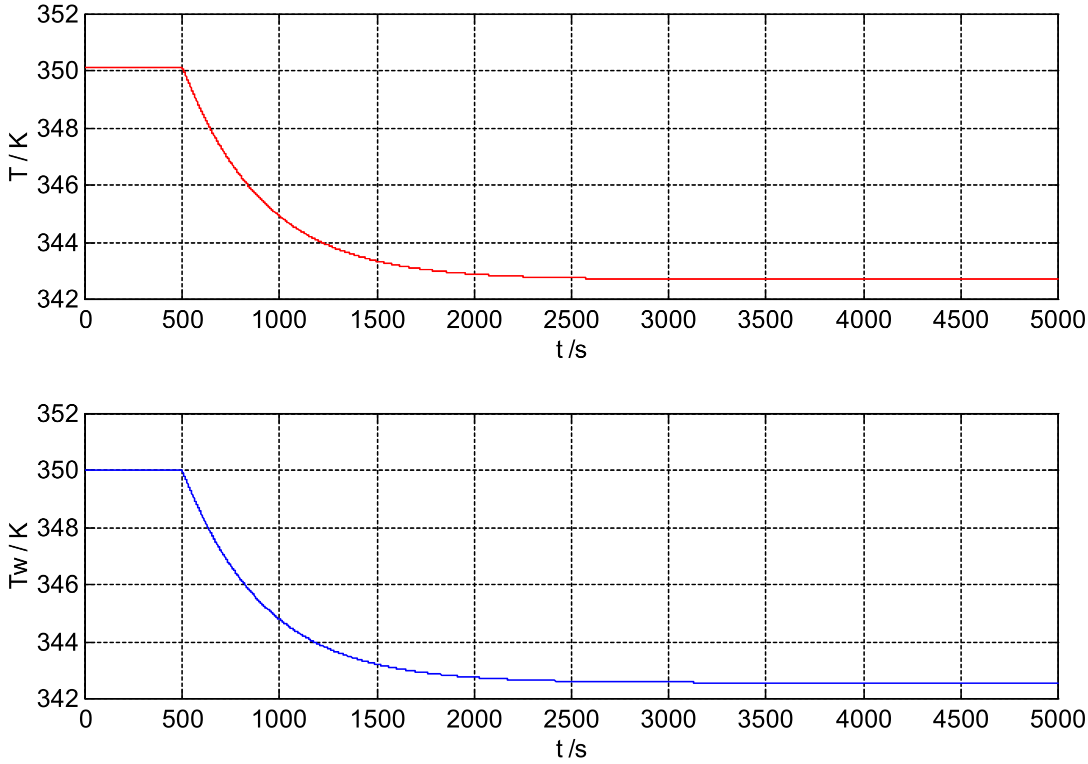
C_A	=	0,1649	$kmolm^{-3}$
C_B	=	0,1649	$kmolm^{-3}$
C_C	=	2,3351	$kmolm^{-3}$
T	=	350,123K	
T_w	=	350	K
q_w	=	0,00238	m^3s^{-1} (8,58 m^3h^{-1}).

Nakon 500 sekundi protok u izmjenjivaču je
q_w = 0,00300 m^3s^{-1} (10,80 m^3h^{-1}).

Trajanje simulacije je 5000 s (1h 23 min) i korak integracije je 1 s.







352
350
348
346
344
342
T / K
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
t /s
352
350
348
346
344
342
Tw / K
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
t /s