

Член-корреспондент АН СССР В. В. КАФАРОВ, В. А. КЛИПНИЦЕР,
В. П. ВОРОБЬЕВ

**РАСЧЕТ ДИНАМИКИ СИСТЕМ, ОПИСЫВАЕМЫХ ЯЧЕЕЧНЫМИ
МОДЕЛЯМИ, ДЛЯ СЛУЧАЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ПРОИЗВОЛЬНОЙ СЛОЖНОСТИ**

Ранее показана возможность применения математического аппарата цепей Маркова для расчета гидродинамики ⁽¹⁾, изотермических реакторов для реакции произвольной сложности ^(2,3). Рассмотрим возможность полного расчета химического реактора — с учетом неизотермических условий в объеме реактора и теплообменника — динамики изменения тепла и концентрации на выходе.

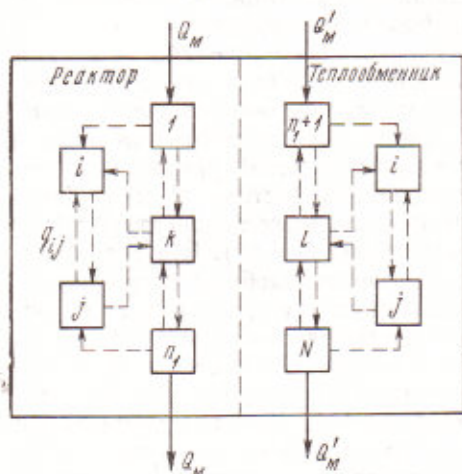


Рис. 1. Модель материальных (концентрационных) потоков (Q_M , Q'_M — входные и выходные потоки вещества реактора и теплообменника соответственно)

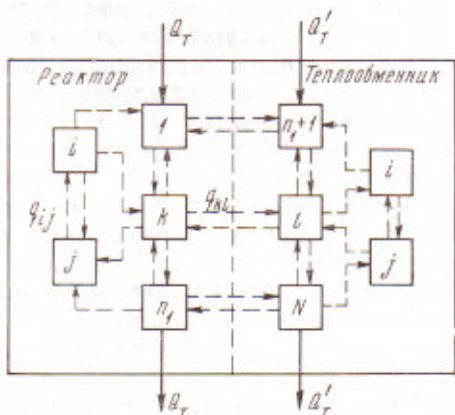


Рис. 2. Модель тепловых потоков (Q_T , Q'_T — входные и выходные потоки тепла реактора и теплообменника соответственно)

Представим отдельно движение материального и теплового потоков. Как и в ⁽¹⁻³⁾ объемы реактора и теплообменника представим в виде произвольных топологических структур из ячеек с пуассоновским распределением вещества (рис. 1) и тепла (рис. 2) соответственно. Для наглядности примем, что в объеме реактора имеет место одна реакция произвольной сложности

$$dC / d\tau = -f(C, \theta), \quad (1)$$

а в объем теплообменника реакция нулевого порядка с нулевой скоростью

$$dC / d\tau = 0, \quad (2)$$

где C — концентрация исходного вещества; θ — температура.

Примем также, что топологическая структура, представляющая модель движения вещества (реакционной массы и теплоносителя), имеет

постоянные во времени потоки, т. е. $q_{ij} = \text{const}$. Пронумеруем в произвольном порядке ячейки модели реактора от 1 до n_1 , а ячейки модели теплообменника от $n_1 + 1$ до N ; присвоим произвольной ячейке индекс $i = 0, 1, 2, \dots, N$, где 0 — вход системы. Тогда в каждый момент времени $n\Delta\tau$, где n — число переходов, а $\Delta\tau$ — интервал времени между двумя переходами, состояние системы (концентрация в каждой точке реактора и теплообменника) можно представить вектором $C(n)$ с координатами $c_i(n)$ — вероятностью заполнения i -й ячейки исходным веществом в момент времени $n\Delta\tau$ с учетом проходящей в ней реакции ⁽¹⁾ при изотермических условиях — задача цепей Маркова с непрерывным источником. Тогда движение вещества с учетом химической реакции будет выражаться рекуррентным соотношением:

$$C(n+1) = K(C(n), \Delta\tau) P_M, \quad (3)$$

где $K(C(n), \Delta\tau)$ — вектор с элементами $k_i(c_i(n), \Delta\tau)$ — интегралом уравнения (1) для ячеек с номером $i = 1, 2, \dots, n_1$, и интегралом уравнения (2) для ячеек с номером $i = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, N$ в пределах от $n\Delta\tau$ до $(n+1)\Delta\tau$ и значениях $c = c_i(n)$; P_M — приводимая стохастическая матрица, которая может быть записана в виде блочной матрицы

$$P_M = \begin{vmatrix} P_{M_1} & 0 \\ 0 & P_{M_2} \end{vmatrix} \quad (4)$$

с элементами P_{M_1} и P_{M_2} — стохастическими матрицами вероятностей перехода вещества в реакторе и в теплообменнике соответственно, элементы которых находятся по известным соотношениям ⁽¹⁾. Вектор $C(0)$, отражающий соотношение входных потоков в реактор и теплообменник, и матрица P_M полностью определяют поведение материальных потоков для реактора и теплообменника.

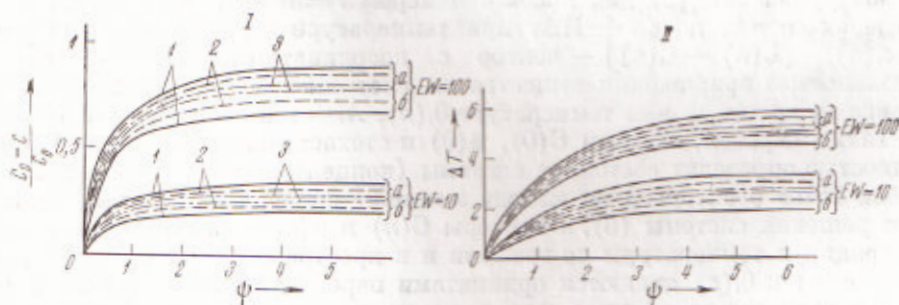


Рис. 3. Динамика изменения концентрации (I) и температуры (II) на выходе реактора для различных скоростей мешалки и величины $\beta_0\psi = 1$ (α — вход в циркуляционный контур; β — вход в зону мешалки). 1 — $R = 1$, 2 — $R = 5$, 3 — $R = 20$; ψ — среднее время пребывания

Примем, что модели движения вещества и тепла соответствуют друг другу качественно с учетом тепловых потоков q_M между моделью реактора и теплообменника (теплообмен), т. е. при наложении друг на друга они совпадут по ячейкам. Тогда динамика движения тепла без учета теплового эффекта реакции будет определяться рекуррентным

$$\theta(n+1) = \theta(n) P_T, \quad (5)$$

где $\theta(n)$ — вектор с элементами $\theta_i(n)$ — вероятностью повышения температуры i -й ячейки в момент времени $n\Delta\tau$; P_T — неприводимая стохастическая матрица вероятностей перехода тепла в системе, элементы которой находятся согласно ⁽²⁾.

Теперь пусть химическая реакция в объеме реактора идет с тепловым эффектом $\pm W$ на единицу превращенного исходного вещества, со зна-

ком плюс для экзотермической и со знаком минус — для эндотермической реакции. Рассмотрим движение вещества и тепла в случае подачи добавочного количества тепла в теплообменник. Будем считать каждую ячейку модели реактора в течение времени $\Delta\tau$ как периодический реактор, а приращение тепла за счет химической реакции пропорционально приращению вещества и обратно пропорционально теплоемкости соответствующей ячейки. Тогда состояние системы будем определяться векторами $C(n)$ и $\theta(n)$ с координатами $c_i(n)$ — концентрацией и $\theta_i(n)$ — температурой в i -й ячейке в момент времени $n\Delta\tau$, которые получаются из системы рекуррентных уравнений, составленных из (3) и (5) с учетом неизотермичности реактора:

$$\begin{cases} C(1) = L(C(0), \theta(0), \Delta\tau) P_M \\ \theta(1) = \theta(0) P_T + \frac{W}{A} [L(0) - C(0)] \\ C(2) = L(C(1), \theta(1), \Delta\tau) P_M \\ \theta(2) = \theta(1) P_T + \frac{W}{A} [L(1) - C(1)] \\ \dots \\ \dots \\ C(n+1) = L(C(n), \theta(n), \Delta\tau) P_M \\ \theta(n+1) = \theta(n) P_T + \frac{W}{A} [L(n) - C(n)] \end{cases} \quad (6)$$

где $L(C(n), \theta(n), \Delta\tau)$ — вектор с элементами $L_i(c_i(n), \theta_i(n), \Delta\tau)$ — интегралом уравнения (1) для ячеек с номером $i = 1, 2, \dots, n_1$ и интегралом уравнения (2) для ячеек с номером $i = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, N$ в пределах от $n\Delta\tau$ до $(n+1)\Delta\tau$ при температуре $\theta_i(n)$ и значении $c = c_i(n)$; $[L(n) - C(n)]$ — вектор с координатами $[L_i(n) - c_i(n)]$ — вероятностью приращения вещества за счет химической реакции в i -й ячейке за время $\Delta\tau$ при температуре $\theta_i(n)$, A_i — теплоемкость i -й ячейки.

Таким образом, векторы $C(0)$, $\theta(0)$ и стохастические матрицы P_M , P_T полностью определяют состояние системы (концентрацию и температуру) в любой точке реактора и на выходе в момент времени $n\Delta\tau$ путем n -кратного решения системы (6), а векторы $C(n)$ и $\theta(n)$ — распределение концентрации и температуры во времени и в пространстве. Координаты векторов $c_i(n)$ и $\theta_i(n)$ являются ординатами переходной кривой отклика i -й ячейки реактора на сложное тепловое и концентрационное возмущение на входе; $c_{n_1}(n)$ и $\theta_{n_1}(n)$ — то же самое для всего реактора, $c_N(n)$ и $\theta_N(n)$ — для теплообменника. Таким образом, имеем полную динамику реактора в теплообменнике по температуре и концентрации.

На рис. 3 представлена динамика емкостного реактора с мешалкой и теплообменником в виде рубашки с равными объемами в случае применения модели Ван-дер-Вусса ⁽⁴⁾ для реакционного объема и модели идеального смешения для теплообменника, и экзотермической реакции с тепловым эффектом W и энергией активации E

$$dC/d\tau = -\beta C, \quad \text{или} \quad dC/d\tau = -\beta_0 \exp(-E/RT)C, \quad (7)$$

где β — константа скорости реакции. Система уравнений (6)

$$\begin{aligned} c_i(n+1) &= \sum_{j=1}^7 p_{Mji} \exp\left[-\Delta\tau\beta_0 \exp\left(-\frac{E}{R(T+\theta_j(n))}\right)\right] c_j(n); & c_7(n+1) &= \\ &= \sum_{j=1}^7 p_{Mj7} c_j(n), & & \end{aligned} \quad (8)$$

$$\theta_i(n+1) = \sum_{j=1}^7 p_{Tji} \theta_j(n) + \frac{W}{A_j} \left[1 - \exp \left(-\Delta t \beta_0 \exp \left(-\frac{E}{R(T + \theta_j(n))} \right) \right) \right];$$

$$\theta_7(n+1) = \sum_{j=1}^7 p_{Tj7} \theta_j(n) \quad (i = 1, 2, \dots, 8),$$

где p_{mj} и p_{Tj} — элементы стохастических матриц P_M и P_T соответственно. Решая систему (8) последовательно для $n=1, 2, \dots$, получим ординаты динамики концентрации $c_s(n)$ на выходе реактора и динамики температуры на выходе реактора $\theta_s(n)$ и теплообменника $\theta_7(n)$. На представленных графиках для двух положений входа и различных R (отношения циркуляционного потока к входному), видно, что положение входа влияет на динамику реактора при небольших R и значительных величинах произведения EW . Влияние уменьшается при увеличении интенсивности перемешивания (R) и уменьшении EW , т. е. реактор менее устойчив при больших EW и вводе исходного реагента в зону мешалки.

Предложенная методика с помощью простого алгоритма — итерационного параллельного умножения вектора на матрицу — позволяет получить динамику химического реактора по концентрации и температуре в случае сложного возмущения на входе — по концентрации и температуре.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
Москва

Поступило
12 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Кафаров, В. А. Клишницер, А. А. Дудоров, Теоретич. основы хим. технол., 2, 5, 793 (1968). ² В. В. Кафаров, В. А. Клишницер, ДАН, 188, № 4, 861 (1969). ³ В. В. Кафаров, В. А. Клишницер, А. А. Дудоров, Теоретич. основы хим. технол., 5, 1, 153 (1971). ⁴ I. G. Van der Vusse, Chem. Eng. Sci., 17, 507 (1962).