

Э. И. МАКСИМОВ, А. Г. МЕРЖАНОВ

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 IV 1975)

Нахождение кратчайших путей перевода химического процесса от лабораторных условий к промышленным является главной задачей химической технологии. В настоящее время большое значение придается решению этой проблемы методами математического моделирования. Для этого химико-технологические процессы описываются в виде системы дифференциальных уравнений в макрокинетической постановке (т. е. с учетом реальных физических факторов, влияющих на протекание реакции), закладываются определенные значения параметров реакции применительно к производственным условиям с выбором оптимальных вариантов. Однако широкое распространение такого подхода, несмотря на очевидные успехи, затруднено. Основная трудность связана с описанием сложного механизма химических реакций, которые, как правило, состоят из ряда последовательных и параллельных стадий. Это не позволяет при записи выражений для источников тепла и продуктов в макрокинетических уравнениях правильно учесть все особенности протекания химической реакции. Не меньшие трудности представляет задание числовых значений кинетических параметров, которые часто неизвестны. В работах по математическому моделированию описание кинетики химических реакций огрублялось путем использования либо представлений о лимитирующей стадии, либо эмпирических кинетических уравнений. Между тем такой прием таит в себе неконтролируемый источник ошибки, так как при переходе к другим, чем в кинетических экспериментах, условиям (а это неизбежно делается в расчетах оптимальных режимов) возможны смена или вырождение лимитирующей стадии.

Для решения проблемы масштабного перехода в химической технологии более предпочтительны методы физического моделирования. Как известно, физическое моделирование предполагает отработку процесса на малогабаритном лабораторном реакторе, а затем осуществление его в промышленном реакторе такого же типа с соблюдением всех видов подобия (химического, теплового и др.). Методы физического моделирования могут быть свободны от необходимости знания механизма химической реакции и не требуют задания кинетических параметров. Вопрос о физическом моделировании в химико-технологической литературе ставился неоднократно (¹⁻⁸). Однако правильных решений не было найдено, что привело к распространенному сейчас мнению о невозможности строгого физического моделирования химических процессов.

В данной работе на примере реактора идеального перемешивания показано, как можно строго осуществлять физическое моделирование химического процесса (с произвольным механизмом реакции), и обсуждается вопрос о приближенном физическом моделировании в более сложных случаях. Рассмотрим протекание гомогенной реакции (жидкофазной или газофазной) в проточном реакторе идеального перемешивания. Исходная нестационарная система уравнений, описывающая выход реактора на стационарный режим и устойчивость процесса работы, имеет вид:

Уравнение теплового баланса

$$c_p \rho V \frac{dT}{dt} = V \sum_{i=1}^r Q_i k_{0i} e^{-E_i/RT} \prod_{s=1}^m a_s^{v_{is}} - c_p \rho q T + c_p \rho_0 q_0 T_0 - \sum_{b=1}^l \alpha_b S_b (T - T_b). \quad (1)$$

Уравнение материального баланса

$$V \frac{da_j}{dt} = V \sum_{i=1}^r v_{ij} k_{0i} e^{-E_i/RT} \prod_{s=1}^m a_s^{v_{is}} - q a_j + q_0 a_{j0}, \quad j=1, 2, \dots, m. \quad (2)$$

Уравнение сохранения массы

$$\rho_0 q_0 = \rho q. \quad (3)$$

Уравнение состояния

$$\rho = \begin{cases} \rho_0 = \text{const} & \text{для жидкости,} \\ \sum_{j=1}^m a_j A_j & \text{для газа.} \end{cases}$$

Стехиометрическое уравнение

$$\sum_{j=1}^m v_{ij} A_j = 0, \quad i=1, 2, \dots, r. \quad (4)$$

Начальные условия: при $t=0$ $T=T_n$, $a_j=a_{jn}$. Обозначения: T , T_0 , T_n , T_b — текущая, исходная, начальная температура и температура соответствующих теплообменников; V — объем реактора; Q_i — тепловой эффект i -реакции; k_{0i} , E_i — предэкспонент и энергия активации i -реакции; r — число реакций; m — общее число компонентов, изменяющихся в реакторе; v_{ij} — стехиометрический коэффициент для j -компоненты в i -реакции; c_p — теплоемкость вещества (считается постоянной); ρ , ρ_0 — плотность вещества в реакторе и исходная; α_b , S_b — коэффициент теплоотдачи и поверхность теплообмена в теплообменнике (здесь учитывается также теплообмен через стенку реактора); a_j , a_{j0} , a_{jn} — текущее значение компоненты j , исходное и начальное; q , q_0 — выходной и входной потоки реагентов; A_j — молекулярный вес j -компонента; R — газовая постоянная; l — общее число теплообменников.

Механизм химической реакции специально записан в общем виде. В реальных ситуациях многие конкретные значения равны нулю. В уравнении теплового баланса можно суммарный теплоотвод представить в виде $\alpha_* S_* (T - T_*)$, где

$$T_* = \frac{c_p \rho_0 q_0 T_0 + \sum_{b=1}^l \alpha_b S_b T_b}{c_p \rho q_0 + \sum_{b=1}^l \alpha_b S_b}, \quad (5)$$

$$\alpha_* S_* = c_p \rho_0 q_0 + \sum_{b=1}^l \alpha_b S_b. \quad (6)$$

При преобразовании к безразмерному виду в качестве масштабов используем величины T_* , a_{10} и кинетические параметры 1-й реакции. Вводя безразмерные переменные

$$\theta = \frac{E_1}{RT_*^2} (T - T_*) \quad (^\circ), \quad \eta_j = \frac{a_j}{a_{10}}, \quad \tau = k_{10} a_{10}^{p_1-1} e^{-E_1/RT_*},$$

представим систему (1)–(4) в следующем безразмерном виде *:

$$\frac{\gamma}{\delta} \frac{d\theta}{d\tau} = \sum_{i=1}^r \omega_i \lambda_i e^{\sigma_i \theta / (1+\beta \theta)} \prod_{s=1}^m \eta_s^{v_{is}} - \frac{\theta}{Se}, \quad (7)$$

$$\frac{d\eta_j}{d\tau} = \sum_{i=1}^r v_{ij} \lambda_i e^{\sigma_i \theta / (1+\beta \theta)} \prod_{s=1}^m \eta_s^{v_{is}} - \frac{\eta_j \delta - \eta_{j0}}{Da}, \quad j=1, 2, \dots, m, \quad (8)$$

где

$$\delta = \begin{cases} 1 & \text{для жидкостей} \\ \frac{\sum_{s=1}^m \eta_{s0} M_s}{\sum_{s=1}^m \eta_s M_s} & \text{для газов} \end{cases}$$

Начальные условия: при $\tau=0$ $\theta=\theta_n$, $\eta_j=\eta_{jn}$.

Безразмерные параметры:

а) химические — $\omega_i=Q_i/Q_1$, $\lambda_i=k_{0i}a_{10}^{p_i-p_1}/k_{01}$, $\sigma_i=E_i/E_1$, v_{ij} , $M_s=A_s/A_1$, $\beta=RT_0/E_1$, $\eta_{j0}=a_{j0}/a_{10}$, $\eta_{jn}=a_{jn}/a_{10}$.

б) теплокинетические — $\gamma=c_p \rho_0 RT_0^2/E_1 Q_1 a_{10}$, $\theta_0=E_1(T_0-T_*)/RT_0^2$, $\theta_n=E_1(T_n-T_*)/RT_0^2$.

$$Se = \frac{V Q_1 k_{01} a_{10}^{p_1} E_1}{\alpha S R T_0^2} e^{-E_1/RT_0} - \text{критерий Семенова},$$

$$Da = \frac{V Q_1 k_{01} a_{10}^{p_1}}{Q_1 q_0 a_{10}} e^{-E_1/RT_0} - \text{критерий Дамкелера}.$$

Для подобных процессов, как известно, необходимо сохранение вида уравнений и всех безразмерных параметров. Решение задачи о моделировании проточного реактора идеального перемешивания приведено в табл. 1.

Отработав процесс в лабораторных условиях на модели и задавшись производительностью промышленного реактора $q_{0п}$, получаем условия масштабного перехода:

$$V_{п} = V_{м} q_{0п} / q_{0м}, \quad (9)$$

$$\left(\sum_{b=1}^l \alpha_b S_b \right)_{п} = \left(\sum_{b=1}^l \alpha_b S_b \right)_{м} q_{0п} / q_{0м}, \quad (10)$$

$$\left(\sum_{b=1}^l \alpha_b S_b T_b \right)_{п} = c_p \rho_0 q_{0п} (T_{0м} - T_{0п}) + \left(\sum_{b=1}^l \alpha_b S_b T_b \right)_{м} q_{0п} / q_{0м}, \quad (11)$$

$$T_{пп} = T_{нм}, \quad a_{jnп} = a_{jnм}. \quad (12)$$

Последнее условие необходимо при моделировании пуска реактора. Соблюдать геометрическое подобие необязательно. Используя формулы (10)–(11), можно рассчитать параметры теплообменников для промыш-

*

$$p_i = \sum_{s=1}^m v_{is}.$$

№№ п.п.	Параметры	Физические величины или соотношения которые должны быть одинаковыми
1	$\omega_i, \lambda_i, \sigma_i, \eta_{j0}, \eta_{jH} \quad M_s = \text{idem}$	Состав исходной и начальной смесей (a_{j0}, a_{jH})
2	$\beta, \rho = \text{idem}$	T_* или $V^{-1} c_p \rho_0 q_0 T_0 + V^{-1} \sum_{b=1}^l \alpha_b S_b T_b$
3	$Da = \text{idem}$	q_0/V
4	$Se = \text{idem}$	$(\sum_{b=1}^l \alpha_b S_b)/V$
5	$\theta_H = \text{idem}$	T_H

ленного реактора (l, T_b, α_b, S_b). При этом решение в общем случае неоднозначно и поэтому выбор окончательного варианта может быть связан с инженерными соображениями. При переходе от модели к промышленному реактору могут быть трудности сохранения одинакового уровня теплоотдачи из единицы объема ($(\sum_{b=1}^l \alpha_b S_b)/V$). Поэтому необходимо предва-

рительно оценить допускаемый диапазон изменения этой величины для промышленного реактора и варьировать ее на модели в этих же пределах.

Таким образом, задача физического моделирования химических процессов в проточном реакторе идеального перемешивания сводится к чисто теплотехническому расчету, проведение которого не представляет трудностей.

Необходимо также, чтобы в модели и реакторе соблюдалась идеальность перемешивания. Для этого необходимо, чтобы время смешения в реакторе было бы много меньше времени охлаждения

$$L/v \ll c_p \rho_0 V / \alpha_s S_s, \quad (13)$$

где L — размер реактора, v — скорость перемешивания.

Как частный случай можно получить условия физического моделирования периодического реактора идеального перемешивания, принимая $q=0, T_0=0, a_{j0}=0$ и заменив в критериях в качестве масштаба a_{i0} на a_{iH} .

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
15 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Damköhler, Chem. Fabrik, v. 43/44 (1939). ² R. Edgeworth-Jonston, Trans. Inst. Chem. Eng., v. 17 (1939). ³ Г. К. Дьяконов, Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов, М., Изд-во АН СССР, 1956. ⁴ С. Бретшнайдер, ЖПХ, т. 31, 1636 (1958). ⁵ В. В. Кафаров, В. А. Реутский, Усп. хим., в. 5, 679 (1961). ⁶ В. В. Кафаров, В. В. Еременко, ЖПХ, т. 35, 2251 (1962). ⁷ В. В. Кафаров, Методы кибернетики в химии и химической технологии, М., «Химия», 1971. ⁸ Я. М. Брайнес, Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов, М., «Химия», 1968. ⁹ А. Д. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., «Наука», 1967.