

УДК 66.974.434

Н.Р. Валиуллин, В.П. ПлаксинаПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ ПО ДЛИНЕ РЕАКТОРА
ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ В СЛУЧАЕ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ**

Одной из задач разработки промышленного химико-технологического процесса является выбор типа, конструкции и расчет химического реактора.

Для изучения, расчета и проектирования химических реакторов применяется метод моделирования, который позволяет предсказывать протекание процессов в аппаратах заданной конструкции и любого масштаба и подходить к расчету их оптимальных аппаратурно-технологических параметров с позиции общих инженерных принципов химической технологии.

В связи с этим актуальными являются исследования, связанные с моделированием химических процессов, происходящих в реакторах различных типов. Наибольший интерес представляет собой распределение концентраций по объему реактора при заданных параметрах (констант скоростей, соотношений веществ, вступающих в химическое взаимодействие, температуры и др.), для получения продукта в заданном количестве. Этот метод имеет ряд преимуществ перед остальными: результативность, небольшие экономические затраты, осуществимость.

В данной работе представлена математическая модель химического реактора. С помощью упрощений получено дифференциальное уравнение, которое достаточно полно описывает химический процесс, протекающий в реакторе идеального вытеснения, работающего в изотермическом и стационарном режиме. На конкретном примере последовательной реакции (в общем виде) рассмотрено решение этого дифференциального уравнения, полученного при помощи теории функционально-дифференциальных уравнений. Предложена функциональная зависимость длины реактора от степени превращения исходного вещества, построены два гра-

фика, при конкретных значениях констант скоростей и стехиометрических коэффициентов, показывающих зависимость степени превращения промежуточного вещества от степени превращения исходного вещества.

Ключевые слова: математическая модель, концентрация, реактор идеального вытеснения, степень превращения.

N.R. Valiullin, V.P. Plaksina

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**MATHEMATICAL DESCRIPTION
OF REAGENT CONCENTRATION DISTRIBUTION
LENGTHWAYS THE IDEAL DISPLACEMENT REACTOR
IN A CONSECUTIVE REACTION**

One of the problems of the commercial chemo-technological process development is the selection of the type and design of the chemical reactor.

The modeling (simulation) method which allows predicting the course of processes in devices of the specified design of any size and approaching calculation of their optimum hardware and technological parameters from a position of the general engineering principles of chemical technology is applied to studying, calculation and design of chemical reactors.

In this regard the research related to connected with modelling of chemical processes of various types occurring in reactors is timely. Distribution of concentration lengthways parameters (constants of speeds, ratios of the substances entering chemical interaction, temperatures and others), is important for the production of the product in the amount required. This method has a number of advantages as compared to other methods: productivity, low economic expenses, feasibility.

In this work the complete mathematical model of the chemical reactor is presented. By means of simplifications the authors have written a differential equation describing the chemical process proceeding in the ideal displacement reactor working in isothermal and stationary mode sufficiently completely. The solution of this differential equation in terms of functional and differential equation theory is shown on a consecutive reaction (in general terms) taken as an example. The research resulted in finding the functional dependence of the length of the reactor on the degree of the initial substance transformation, drawing 2 sched-

ules with the specified values of speed constants and stoichiometric coefficients showing dependence of the intermediate substance transformation degree on the initial substance transformation degree

Keywords: mathematical model, concentration, reactor of ideal replacement, extent of transformation.

На сегодняшний день достаточно трудно на практике изучить процесс, происходящий внутри реакторов. Наиболее эффективный методом решения этой проблемы является метод математического моделирования, т.е. некоторое упрощенное изображение процесса в реакторе, которое сохраняет наиболее существенные свойства реального объекта и передает их в математической форме. С помощью правильно составленной математической модели можно управлять процессом, проходящим в реакторе, поэтому в настоящее время проблема создания модели является актуальной.

В химической промышленности широко применяются реакторы различных типов и поэтому создание математической модели таких реакторов очень важно на сегодняшний день. Аналогичные или подобные модели рассмотрены в работах [1–7].

В данной работе была поставлена задача в изучении процессов, проходящих в изотермическом реакторе идеального вытеснения, на примере последовательной реакции с целью определения геометрических размеров реактора для получения продукта в конкретном количестве.

Математическая модель химического реактора имеет следующий вид [8]:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\operatorname{div}(c_J \cdot u) + D\nabla^2 c_J - W_{r,J} = \frac{\partial c_J}{\partial t}; \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} \pm Q_{\text{т.о}} \pm Q_{\text{ф.пр}} = Q_{\text{нак}}; \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\operatorname{div}(c_J \cdot u) = u \cdot \operatorname{grad} c_J + c_J \cdot \operatorname{div} u;$$

$$u \cdot \operatorname{grad} c_J = u_x \frac{\partial c_J}{\partial x} + u_y \frac{\partial c_J}{\partial l} + u_z \frac{\partial c_J}{\partial z};$$

$$c_J \cdot \operatorname{div} u = c_J \frac{\partial u_x}{\partial x} + c_J \frac{\partial u_y}{\partial l} + c_J \frac{\partial u_z}{\partial z};$$

$$\nabla^2 c_J = \frac{\partial^2 c_J}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_J}{\partial l^2} + \frac{\partial^2 c_J}{\partial z^2},$$

где c_J – молярная концентрация вещества J в потоке жидкости, протекающей через реактор; u – линейная скорость потока; D – коэффициент молекулярной диффузии; W_{rj} – скорость химической реакции; t – время; l – длина реактора; $Q_{\text{вх}}$ – теплота входящего потока; $Q_{\text{вых}}$ – теплота выходящего потока; $Q_{\text{х.р}}$ – теплота химической реакции; $Q_{\text{т.о}}$ – теплота, расходуемая на теплообмен с окружающей средой; $Q_{\text{ф.пр}}$ – теплота фазовых превращений; $Q_{\text{нак}}$ – теплота накопления.

Упростим модель (1)–(2). Пусть гидродинамическая обстановка в реакторе соответствует реактору идеального вытеснения, работающему в изотермическом и стационарном режиме. Тогда из системы можно исключить уравнение теплового баланса (2), так как температура в реакторе постоянна. Кроме того, можно исключить из уравнения (1) диффузионный перенос $D\nabla^2 c_J$ исходного вещества J , ввиду отсутствия в реакторе идеального вытеснения перемешивания в направлении оси потока и в каждом отдельно взятом сечении, перпендикулярном оси потока. Параметры процесса (концентрация, температура и т.д.) полностью выравнены. Частная производная концентрации по времени равна нулю при стационарном режиме работы реактора. Таким образом, система (1)–(2) запишется в виде

$$-u_y \frac{dc_J}{dl} - W_{rj} = 0. \quad (3)$$

В данном случае знак частной производной заменяется на выражение полного дифференциала, так как при стационарном режиме концентрация c_J и линейная скорость вещества u_y будут величинами, зависящими только от расстояния l от начала реакционной зоны реактора. Определим концентрацию вещества J :

$$c_J = \frac{\dot{n}_J}{\dot{V}}, \quad (4)$$

где \dot{n}_J – число молей вещества J , проходящее через заданное сечение потока в единицу времени; \dot{V} – объем вещества, проходящего в единицу времени через заданное сечение.

Линейную скорость можно выразить формулой

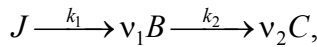
$$u_y = \frac{\dot{V}}{S}, \quad (5)$$

где S – площадь сечения.

Подставляя (4) и (5) в уравнение (3), получим

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_J}{dl} = W_{rJ}. \quad (6)$$

Рассмотрим последовательную необратимую реакцию, протекающую в реакторе идеального вытеснения, работающем в изотермическом и стационарном режиме:



где k_1 и k_2 – константы скоростей соответствующих реакций; ν_1 и ν_2 – стехиометрические коэффициенты.

Пусть в начальный момент времени имеется только вещество J . На некотором расстоянии l от начала реакционной зоны реактора число молей вещества J составит $n_{0J}(1-x)$. Согласно химическому уравнению должно возникнуть $\nu_1 n_{0J}x$ молей вещества B , из которых $n_{0J}y$ молей превращается в вещество C . Таким образом, число молей вещества B , проходящего в единицу времени через сечение, находящегося на расстоянии l от начала реакционной зоны реактора, будет $n_{0J}(\nu_1 x - y)$. Кроме того, согласно химическому уравнению образуется $\nu_2 n_{0J}y/\nu_1$ молей вещества C . Суммируя эти величины, получаем

$$\sum n = n_{0J} \left[1 + (\nu_1 - 1)x + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} - 1 \right) y \right]. \quad (7)$$

Пусть участниками реакции являются газы, удовлетворяющие модели идеального газа. Тогда для них можно записать уравнение Клапейрона:

$$pV = \sum nRT, \quad (8)$$

где p – общее давление смеси всех газов; V – общий объем смеси газов; $\sum n$ – общее число молей всех участников реакции (как исходных, так

и конечных продуктов); R – универсальная газовая постоянная; T – температура смеси газов.

Выразим из формулы (8) общий объем смеси газов:

$$V = \frac{\sum nRT}{p} . \quad (9)$$

Концентрация любого компонента в смеси газов определяется как отношение числа молей этого компонента к общему объему смеси газов. Подставляя уравнение (9) в уравнение (4), определим концентрацию вещества j :

$$c_J = \frac{n_J p}{\sum nRT} = \frac{n_{0J}(1-x)p}{\sum nRT} , \quad (10)$$

где $n_J = n_{0J}(1-x)$ – количество вещества n_J , выраженное в долях от исходного количества, еще не вступившего в реакцию.

Подставив уравнение (7) в уравнение (10), окончательно получим

$$c_J = \frac{(1-x)p}{\left[1 + (v_1 - 1)x + \left(\frac{v_2}{v_1} - 1 \right) y \right] RT} . \quad (11)$$

Аналогично определяем концентрацию вещества B :

$$c_B = \frac{(v_1 x - y)p}{\left[1 + (v_1 - 1)x + \left(\frac{v_2}{v_1} - 1 \right) y \right] RT} . \quad (12)$$

Уравнения (11) и (12) показывают зависимость концентраций веществ J и B от расстояния до начала реакционной зоны. Давление p также является функцией расстояния l от начала реакционной зоны. Однако, учитывая пренебрежимо малые значения перепада давления по длине реакционной зоны, величину p будем рассматривать как константу.

Используя выражение (6) в дифференциальном виде, запишем зависимости количества прореагировавшего вещества J и образующегося вещества C , на расстоянии l от начала реакционной зоны, выраженные в долях от исходного вещества. Будем считать, что вторая реакция имеет первый порядок:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_J}{dl} = k_1 \frac{(1-x)p}{\left[1 + (v_1 - 1)x + \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)y\right] RT}, \quad (13)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dn_C}{dl} = k_2 \frac{(v_1 x - y)p}{\left[1 + (v_1 - 1)x + \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)y\right] RT}. \quad (14)$$

Так как $n_J = n_{0J}(1-x)$, $n_C = v_2 n_{0J} y / v_1$, то

$$\frac{n_{0J}}{S} \frac{dx}{dl} = k_1 \frac{(1-x)p}{\left[1 + (v_1 - 1)x + \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)y\right] RT}, \quad (15)$$

$$\frac{n_{0J}}{S} \frac{dy}{dl} = k_2 \frac{v_1}{v_2} \frac{(v_1 x - y)p}{\left[1 + (v_1 - 1)x + \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)y\right] RT}. \quad (16)$$

Разделим уравнение (16) на уравнение (15), получим

$$\frac{dy}{dx} + \frac{K}{1-x} y = \frac{K v_1 x}{1-x}, \quad (17)$$

$$K = \frac{k_2 v_1}{k_1 v_2}. \quad (18)$$

Для решения дифференциального уравнения зададим начальные условия:

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} + \frac{K}{1-x} y = \frac{K v_1 x}{1-x} \\ y(0) = 0 \end{cases} \quad (19)$$

Запишем систему в операторном виде:

$$\begin{cases} L(y(x)) = f(x), \\ y(0) = 0. \end{cases} \quad (20)$$

Ее решение имеет вид [9]

$$y(x) = L^{-1}(f(x)) = \int_0^x C(x, s) f(s) ds. \quad (21)$$

При фиксированном s $C(x, s) = g_s(x)$ выполняются условия [9]:

1. $L(g(s)) = 0$.
2. $C(s, s) = 1$.
3. $C(x, s) = 0$, если $x < s$.

Найдем решение однородного уравнения при заданном краевом условии:

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} + \frac{K}{1-x} y = 0, \\ y(s) = 1. \end{cases} \quad (22)$$

Решив эту систему, получим

$$y(x) = (1-x)^K (1-s)^{-K}. \quad (23)$$

Так как $g_s(x) = y(x)$, тогда функция Коши имеет вид

$$C(x, s) = (1-x)^K (1-s)^{-K}. \quad (24)$$

Найдем решение системы (19):

$$\begin{aligned} y(x) &= \int_0^x C(x, s) f(s) ds = \int_0^x (1-x)^K (1-s)^{-K} \left(\frac{K v_1 s}{1-s} \right) ds = \\ &= v_1 + \frac{K v_1 (1-x)}{1-K} - \frac{v_1 (1-x)^K}{1-K}. \end{aligned}$$

Задавая определенные значения констант скоростей k_1 и k_2 и стехиометрических коэффициентов v_1 и v_2 , можно построить графики (рис. 1, 2), показывающие зависимость степени превращения вещества B от степени превращения вещества J :

$$\begin{aligned} \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{2}; \quad v_1 = v_2 = 1; \quad K = \frac{k_2 v_1}{k_1 v_2} = \frac{1}{2}; \\ \frac{k_2}{k_1} = 2; \quad v_1 = v_2 = 1; \quad K = \frac{k_2 v_1}{k_1 v_2} = 2. \end{aligned}$$

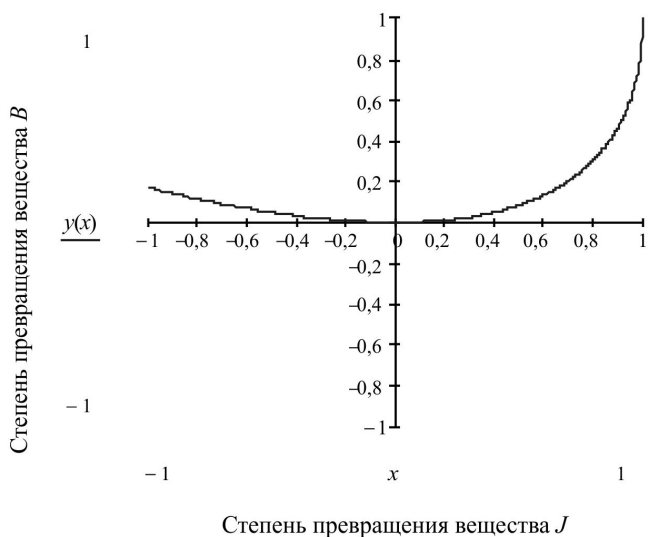


Рис. 1. Зависимость степени превращения вещества B от степени превращения вещества J при $K = \frac{1}{2}$ и $v_1 = v_2 = 1$

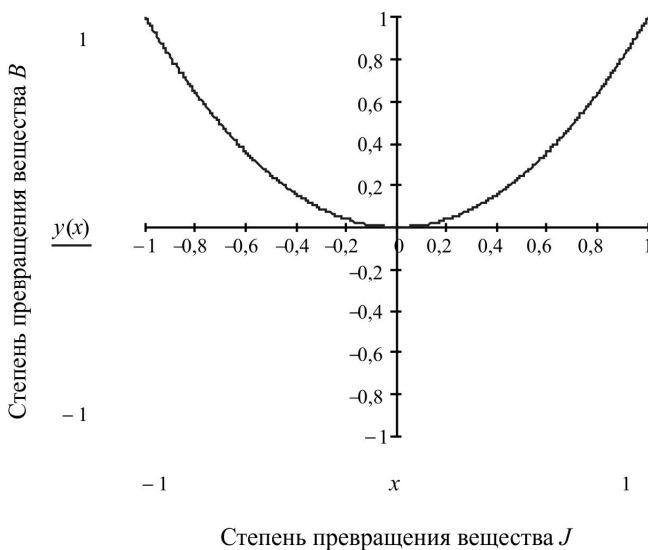


Рис. 2. Зависимость степени превращения вещества B от степени превращения вещества J при $K = 2$ и $v_1 = v_2 = 1$

Таким образом, данные графики могут быть использованы для расчета длины реактора идеального вытеснения, работающего в изотермическом и стационарном режиме. Длина реактора определяется по следующей зависимости:

$$l = \frac{n_{0j}RT}{Sk_1p(1-K)} \left\{ -v_2(1-K)\ln(1-x) - (v_1 - 1 + K - Kv_2)x + \right. \\ \left. + (v_2 - v_1)\frac{(1-x)^K}{K} - (v_2 - v_1)\frac{1}{K} \right\}.$$

Список литературы

1. Мухленова И.П. Общая химическая технология. – Ч. 1. – М.: Высшая школа, 1984. – 256 с.
2. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высшая школа, 1991. – 367 с.
3. Натараев С.В. Системный анализ и математическое моделирование процессов химической технологии: учеб. пособие / под ред. В.Н. Блинчева; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 80 с.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
5. Кондауров Б.П., Александров В.И., Артемов А.В. Общая химическая технология. – М.: Академия, 2005. – 336 с.
6. Бесков В.С. Общая химическая технология. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.
8. Беренгартен М.Г., Бондарева Т.И., Кутепов А.М. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1990. – 520 с.
9. Азбелев Н.В., Максимов В.П., Рахматуллина Л.Ф. Введение в теорию функционально-дифференциальных уравнений. – М.: Наука, 1991. – 206 с.

References

1. Mukhlenova I.P. Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya [General chemical technology]. Moscow: Vysshaya shkola, 1984. 256 p.
2. Kafarov V.V., Glebov M.B. Matematicheskoe modelirovanie osnovnykh protsessov khimicheskikh proizvodstv [Mathematical modeling of the basic processes of chemical production]. Moscow: Vysshaya shkola, 1991. 367 p.
3. Natarayev S.V. Sistemnyj analiz i matematicheskoe modelirovanie protsessov khimicheskoy tekhnologii [System analysis and mathematical modeling of processes of chemical technology]. Ivanovo, 2007. 80 p.

4. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Khimicheskaya kinetika i kataliz [Chemical kinetics and catalysis]. Moscow: Khimiya, 1985. 592 p.

5. Kondaurov B.P., Aleksandrov V.I., Artemov A.V. Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya [General chemical technology]. Moscow: Akademiya, 2005. 336 p.

6. Beskov V.S. Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya [General chemical technology]. Moscow: Akademkniga, 2005. 452 p.

7. Stromberg A.G., Semchenko D.P. Fizicheskaya khimiya [Physical chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 2006. 527 p.

8. Berengarten M.G., Bondareva T.I., Kutepov A.M. Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya [General chemical technology]. Moscow: Vysshaya shkola, 1990. 520 p.

9. Azbelev N.V., Maksimov V.P., Rakhmatullina L.F. Vvedenie v teoriyu funktsionalno-differentsialnykh uravnenij [Introduction to the theory of functional differential equations]. Moscow: Nauka, 1991. 206 p.

Получено 01.07.2015

Об авторах

Валиуллин Наиль Рафикович (Пермь, Россия) – студент 2-го курса, кафедра машин и аппаратов производственных процессов Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: nail_valiullin@mail.ru).

Плаксина Вера Павловна (Пермь, Россия) – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры высшей математики Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vpplaksina@list.ru).

About the authors

Nail R. Valiullin (Perm, Russian Federation) – Student, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: nail_valiullin@mail.ru).

Vera P. Plaksina (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate professor, Department of Higher Mathematics of the Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vpplaksina@list.ru).