## 4 Моделирование химических реакторов

При построении математического описания химических реакторов используют самые разнообразные гидродинамические модели. Основная трудность построения математической модели заключается в отсутствии достаточно надежной кинетики. Известно, что скорость химического превращения описывается законом действующих масс, труднее установить действительный механизм реакции.

При математическом моделировании химических реакторов примем, что скорость химической реакции $\omega_i$ измеряется в $\left[\frac{моль}{м^3 с}\right]_i$ – гомогенные реакции – и определяется в соответствии с законом действующих масс. Построить математическую модель – это значит – написать соотношения для определения концентраций всех компонентов и температуры реакционной смеси на выходе реактора.

Математическая модель химического реактора представляет собой уравнения материального баланса по компонентам выражающих закон сохранения массы (1.3) и уравнение теплового баланса, составляемого в соответствии с законом сохранения энергии (1.6).

### 4.1 Механизм химической реакции. Простые и сложные реакции

В химической реакции не всегда происходит непосредственное превращение исходных молекул в молекулы продуктов реакции. В большинстве случаев реакция протекает в несколько стадий. Совокупность стадий, из которых состоит химическая реакция, называется механизмом химической реакции. При изучении химических превращений в первую очередь следует устанавливать механизм химической реакции, поскольку именно он обуславливает конкретный вид кинетического уравнения, которое отражает изменение концентрации какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения.

Наиболее простым является механизм реакции, которая протекает в одну стадию. Химические реакции, протекающие в одну стадию, т.е. осуществляющиеся путем прямого перехода реагирующих частиц в продукты реакции, называются элементарными реакциями. Каждая элементарная реакция складывается из большого числа одинаковых повторяющихся превращений исходных частиц – элементарных актов химического превращения. Реакции, в элементарном акте которых участвуют одна, две или три частицы, называется соответственно мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными. Реакции более высокой молекулярности практически не встречаются.

Для элементарных реакций стехиометрические уравнения всегда выражают истинный механизм химического превращения и, следовательно, определяют кинетические уравнения.

По количеству стехиометрических уравнений, необходимых для описания химического превращения, различают простые и сложные реакции. Если

одного стехиометрического уравнения достаточно, чтобы описать протекание данной реакции, то её относят к простым реакциям. Если же для описания наблюдаемого течения реакции необходимо несколько стехиометрических и кинетических уравнений, то её относят к сложным реакциям. Сложные реакции разделяются на последовательные, параллельные и смешанные.

Приведем примеры простых элементарных реакций и соответствующие им кинетические уравнения:

$$A \xrightarrow{k} S, \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A \tag{4.1}$$

$$A + B \xrightarrow{k} S, \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A C_B \tag{4.2}$$

$$2A \xrightarrow{k} S, \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A^2 \tag{4.3}$$

$$A + B + D \xrightarrow{k} S, \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A C_B C_D \tag{4.4}$$

$$2A + B \xrightarrow{k} S, \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A^2 C_B \tag{4.5}$$

$$nA \xrightarrow{k} S, \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A^n \tag{4.6}$$

где $k$ - константа скорости реакция, которая соответсвует компоненту А.

Если в простой элементарной реакции участвует одинаковое число молекул различных компонентов, то константы скорости реакции, соответствующие любому компоненту, будут иметь равные численные значения, т.е. $k_A = k_B = ... = k_S$. Если же в реакции участвует неодинаковое число молекул различных компонентов, то кинетические уравнения нельзя считать достаточно определенными и нужно указывать компонент, которому отвечает константа скорости реакции.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим реакцию:

$$A + 2B \xrightarrow{k} 3S \tag{4.7}$$

Запишем уравнения для скорость реакции:

по компоненту *A*

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_A C_A C_B^2 \tag{4.8}$$

по компоненту *B*

$$\frac{dC_B}{d\tau} = -k_B C_A C_B^2 \tag{4.9}$$

по продукту *S*

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_S C_A C_B^2 \tag{4.10}$$

Большинство химических реакций являются сложными, т.е. такими, которые протекают в несколько стадий и при этом могут иметь прямое и обратное направления. Составление кинетических уравнений сложных процессов основано на независимом протекании элементарных реакций. Согласно этому, величина константы скорости химической реакции не зависит

от того, протекают ли в данной системе одновременно и другие элементарные реакции.

В сложном химическом процессе одно и то же вещество может принимать участие в качестве исходного или конечного компонента на различных стадиях. Поэтому при составлении кинетических уравнений сложной реакции её представляют состоящей из нескольких независимо протекающих элементарных реакций и для описания каждой из них используют кинетические закономерности элементарного акта химического превращения.

Полное изменение концентрации *i*-го компонента сложной реакции будет алгебраической суммой скоростей его образования или расходования на всех элементарных стадиях, где участвует в реакции этот компонент. Сложные реакции математически описываются системами дифференциальных кинетических уравнений, количество которых определяется числом реагирующих веществ. Приведем примеры сложных химических реакций и соответствующие им кинетические уравнения:

последовательная реакция

$$A \xrightarrow{k_1} S \xrightarrow{k_2} R$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -k_1 C_A; \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= k_1 C_A - k_2 C_S; \\ \frac{dC_R}{d\tau} &= k_2 C_S; \end{aligned} \qquad (4.11)$$

параллельная реакция

$$\begin{tikzcd} & S \\ A \arrow[ur, "k_1"] \arrow[dr, "k_2"'] & \\ & R \end{tikzcd}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -(k_1 + k_2) C_A; \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= k_1 C_A; \\ \frac{dC_R}{d\tau} &= k_2 C_A; \end{aligned} \qquad (4.12)$$

смешанная реакция

$$\begin{tikzcd} & & R \\ A \arrow[r, "k_3"] & S \arrow[ur, "k_2"] \arrow[dr, "k_3"'] & \\ & & Q \end{tikzcd}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -k_1 C_A; \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= k_1 C_A - k_2 C_S - k_3 C_S; \\ \frac{dC_R}{d\tau} &= k_2 C_S; \\ \frac{dC_Q}{d\tau} &= k_3 C_S; \end{aligned} \qquad (4.13)$$

обратимые реакции

$$\alpha A+\beta B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \gamma R+\delta S \qquad \begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -k_1 C_A^{\alpha} C_B^{\beta} + k_2 C_R^{\gamma} C_S^{\delta}; \\ \frac{dC_B}{d\tau} &= -k_1 C_A^{\alpha} C_B^{\beta} + k_2 C_R^{\gamma} C_S^{\delta}; \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= k_1 C_A^{\alpha} C_B^{\beta} - k_2 C_R^{\gamma} C_S^{\delta}; \\ \frac{dC_R}{d\tau} &= k_1 C_A^{\alpha} C_B^{\beta} - k_2 C_R^{\gamma} C_S^{\delta}; \end{aligned} \qquad (4.14)$$

Здесь $k_1$, $k_2$, $k_3$ – константы скорости реакции соответствующих стадий.

Рассмотрим ряд математических моделей на примере следующей химической реакции

$$A + B \xrightarrow{K} C + Д \qquad (4.15)$$

Скорости химического превращения по каждому компоненту имеют вид:

$$w_A = -KC_A C_B \qquad (4.16)$$

$$w_B = w_A \qquad (4.17)$$

$$w_C = w_Д = -w_A = KC_A C_B \qquad (4.18)$$

где К – константа скорости химической реакции, которая зависит от типа молекул и температуры в соответствии с уравнением Аррениуса

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где $K_0$ – частотный фактор, Е – энергия активации.

## 4.2 Математическое описание изотермического реактора идеального смешения

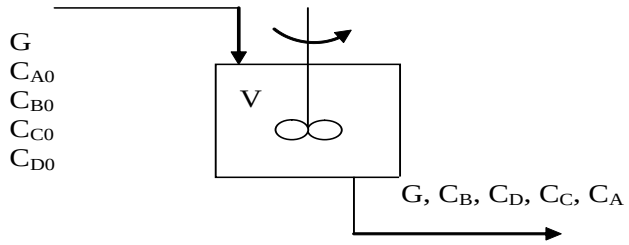


Рис. 4.1 – Схематическое изображение изотермического реактора

G – массовый расход, $\left[\frac{кг}{с}\right]$; $C_i$ – концентрация i – го компонента на входе и выходе реактора, моль/моль. По условию температура в зоне реакции поддерживается постоянной, поэтому записываем только материальные балансы в соответствии с уравнением 1.3, знак плюс или минус учитывается при определении скорости химической реакции, например, для компонента А (реакция 4.15).

$$-M_{XP} = -KC_A C_B V m_A = w_A V m_B \qquad (4.19)$$

где $m_A$ –молекулярный вес компонента А ($M_{XP}$ имеет размерность $\left[\frac{кг}{с}\right]$).

В соответствии с уравнением 1.3 математическое описание данного реактора имеет вид:

$$\begin{gathered}
\frac{d}{dt}\left(V\rho\frac{m_A}{m}C_A\right)=G\frac{m_A}{m}\left(C_{A0}-C_A\right)+\omega_A V m_A \\
\frac{d}{dt}\left(V\rho\frac{m_B}{m}C_B\right)=G\frac{m_B}{m}\left(C_{B0}-C_B\right)+\omega_B V m_B \\
\frac{d}{dt}\left(V\rho\frac{m_C}{m}C_C\right)=G\frac{m_C}{m}\left(C_{C0}-C_C\right)+\omega_C V m_C \\
C_A+C_B+C_C+C_Д=1
\end{gathered} \tag{4.20}$$

## 4.3 Математическое описание адиабатического реактора идеального вытеснения

В адиабатическом реакторе весь тепловой эффект химической реакции идет на изменение энтальпии реакционной смеси.

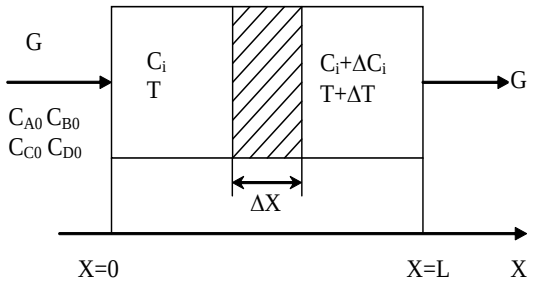


Рис. 4.2 – Схематическое изображение адиабатического реактора

В соответствии с рис. 4.2 материальный и тепловой балансы записываются, исходя из уравнений 1.3 и 1.6

Исходя из уравнений 1.3 и 1.6, получим

$$\begin{gathered}
S\rho\frac{\partial C_A}{\partial t}=-G\frac{\partial C_A}{\partial X}+\omega_A S m \\
S\rho\frac{\partial C_B}{\partial t}=-G\frac{\partial C_B}{\partial X}+\omega_B S m \\
S\rho\frac{\partial C_C}{\partial t}=-G\frac{\partial C_C}{\partial X}+\omega_C S m \\
C_A+C_B+C_C+C_Д=1 \\
S\rho C_P\frac{\partial T}{\partial t}=-GC_P\frac{\partial T}{\partial X}+q_C\omega_C S
\end{gathered} \tag{4.21}$$

где S – сечение реактора, $q_C$ – тепловой эффект химической реакции (в уравнении принять, что реакция протекает экзотермически) – показывает, сколько Дж тепла выделяется при образовании 1 моля продукта С (принято, что компонент С – целевой продукт).

## 4.4 Построение однопараметрической диффузионной модели для политропического реактора

Политропическим называется реактор, имеющий внешний отвод или подвод тепла такой, что температура в зоне реакции не поддерживается постоянной.

Пусть, как и в предыдущем случае реакция протекает экзотермически. Избыток тепла отводится с помощью охлаждающей рубашки. Хладоагент движется противотоком.

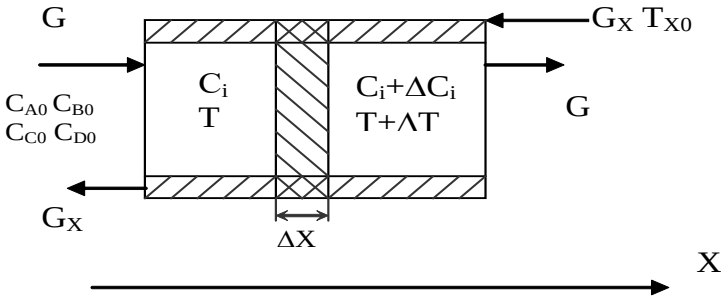


Рис. 4.3 – Схематическое изображение политропического реактора

В данном случае необходимо учесть, что концентрация изменяется в результате вынужденной конвекции, продольного перемешивания, химической реакции, а температура изменяется еще и в результате теплообмена с хладоагентом. Примем, что потерями тепла в окружающую среду модно пренебречь, тепловой емкостью стенки пренебречь нельзя, движение хладоагента описывается моделью вытеснения, плотность, теплоемкость и молекулярный вес потоков изменяется незначительно.

Для составления математической модели в данном случае используем уравнение (4.21), а также уравнения (1.27) и (2.25, 2.26 и 2.28)

$$
\begin{aligned}
&S\rho\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_X S\rho\frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} - G\frac{\partial C_A}{\partial X} + \omega_A Sm \\
&S\rho\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_X S\rho\frac{\partial^2 C_B}{\partial X^2} - G\frac{\partial C_B}{\partial X} + \omega_B Sm \\
&S\rho\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_X S\rho\frac{\partial^2 C_C}{\partial X^2} - G\frac{\partial C_C}{\partial X} + \omega_C Sm \\
&C_A + C_B + C_C + C_Д = 1 \qquad (4.22) \\
&S\rho C_P\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T S\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} - GC_P\frac{\partial T}{\partial X} + q_C\omega_C S - \alpha\Pi(T - T_{CT}) \\
&S_X\rho_X C_{PX}\frac{\partial T_X}{\partial t} = -G_X C_{PX}\frac{\partial T_X}{\partial X} + \alpha_X\Pi_X(T_{CT} - T_X) \\
&S_{CT}\rho_{CT}C_{PCT}\frac{\partial T_{CT}}{\partial t} = \alpha\Pi(T - T_{CT}) - \alpha_X\Pi_X(T_{CT} - T_X)
\end{aligned}
$$

где $\lambda_T$ –коэффициент продольного перемешивания по температуре, $\Pi_P$, $\Pi_X$ – периметры поверхности теплоотдачи со стороны ректификационной смеси и хладоагента, $F_X$ – сечение, в котором движется хладоагент.

## 4.5 Пример составления математической модели химической реакции

Химическая реакция

$$2A + B \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftarrows}} C \qquad (4.23)$$

проводится в трубочном аппарате. Процесс протекает с поглощением тепла, поэтому аппарат снабжен тепловой рубашкой («труба в трубе»). Гидродинамический режим представляется моделью вытеснения с байпасом, (рис. 4.4) теплоноситель движется противотоком.

Составить математическое описание процессов.

В данном случае движение теплоносителя характеризуется моделью вытеснения, как и движение реакционной смеси. Примем, что можно пренебречь изменением плотности, теплоемкости и молекулярного веса потоков в процессе. Пусть G – массовый расход реакционной смеси, $\left[\frac{кг}{с}\right]$; $C_i$ – концентрация компонентов, $\left[\frac{кг}{кг}\right]$; $F_T$ – объемный расход теплоносителя, $\left[\frac{м^3}{с}\right]$; $q_\rho$ – тепловой эффект химической реакции, $\left[\frac{Дж}{моль}\right]$. Причем, что тепловой инерционностью стенки можно пренебречь.

Математическая модель в данном случае представляется тремя уравнениями материального баланса, составленными для каждого компонента и двумя уравнениями теплового баланса для реакционной смеси и теплоносителя.

Составим уравнение материального баланса в соответствии с законом сохранения массы (1.3).

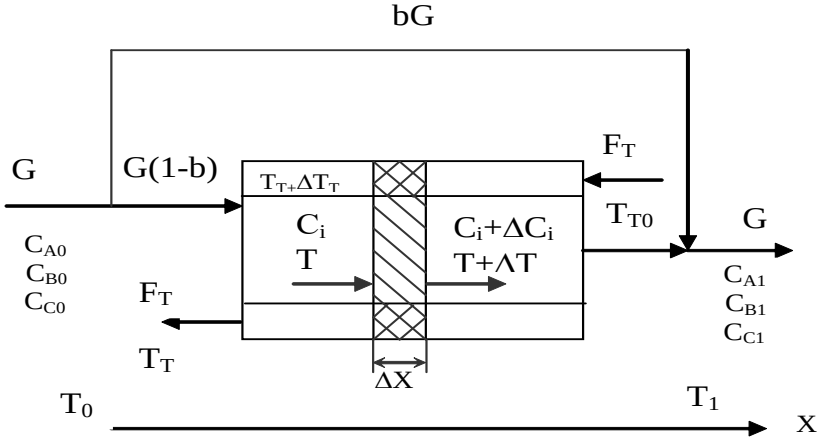


Рис. 4.4 – Схематическое изображение реактора

Для определения $M_{XP}$ в уравнение 1.3 по каждому компоненту составим уравнения кинетики процесса, принимая, что скорость химической реакции $\omega$ измеряется в $\left[\frac{моль}{м^3 с}\right]$.

$$-M_{KP} = -KC_A C_B V m_A = w_A V m_B \qquad (4.24)$$

$$\omega_A = -2K_1 C_A^2 C_B + 2K_2 C_C \qquad (4.25)$$

$$\omega_B = -K_1 C_A^2 C_B + K_2 C_C \quad (4.26)$$

Отдельные слагаемые уравнения (1.3) имеют вид (рис. 4.4);

$$\Delta M = \Delta(S\Delta X \rho C_i) = S\Delta X \rho C_i \quad (4.27)$$

$$M_{вх}^{к} = GC_i(1-b) \quad (4.28)$$

$$M_{вых}^{к} = G(C_i + \Delta C_i)(1-b) \quad (4.29)$$

$$\pm M_{XP} = \omega_i S\Delta X \mu_i \quad (4.30)$$

где i – номер компонента A, B, C; S – сечение аппарата. Комбинируя соотношения, записанные выше, и переходя к пределу $\Delta X \to 0, \Delta t \to 0,$ получим следующие уравнения материального баланса:

$$S\rho \frac{\partial C_A}{\partial t} = -G(1-b)\frac{\partial C_A}{\partial X} + \left(-2K_1 C_A^2 C_B + 2K_2 C_C\right)\cdot S \cdot \mu_A \quad (4.31)$$

$$S\rho \frac{\partial C_A}{\partial t} = -G(1-b)\frac{\partial C_B}{\partial X} + \left(-K_1 C_A^2 C_B + K_2 C_C\right)S\mu \quad (4.32)$$

$$S\rho \frac{\partial C_C}{\partial t} = -G(1-b)\frac{\partial C_C}{\partial X} + \left(K_1 C_A^2 C_B - K_2 C_C\right)S\mu_C \quad (4.33)$$

Уравнение теплового баланса для реакционной смеси получим на основе закона сохранения тепла.

$$\Delta Q = Q_{вх}^{K}\Delta t - Q_{вых}^{K}\Delta t - Q_{XP}\Delta t + Q_T \Delta t \quad (4.34)$$

где

$$\Delta Q = \Delta(S\Delta X \rho C_P T) = S\Delta X \rho C_P \Delta T \quad (4.35)$$

$$Q_{вх}^{к} = GC_P T(1-b) \quad (4.36)$$

$$Q_{вых}^{к} = GC_P(T + \Delta T)(1-b) \quad (4.37)$$

$$Q_{XP} = q_P\left(K_1 C_A^2 C_B - K_2 C_C\right)S\Delta X \quad (4.38)$$

$$Q_T = K_T \Pi_T \Delta X (T_T - T) \quad (4.39)$$

$П_T$ – периметр поверхности теплопередачи.

При определении $Q_{XP}$ принималось, что $q_P$ представляет собой количество тепла, которое выделяется, если образуется один моль компонента C. Поэтому $Q_{XP} = q_p \cdot \omega_C \cdot S \cdot \Delta X$

Подставляя уравнения 4.35-4.39 в уравнение 4.34 позволяет записать следующее уравнение теплового баланса.

$$S\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = -G(1-b)C_P \frac{\partial T}{\partial X} - q_P\left(K_1 C_A^2 C_B - K_2 C_C\right)S + K_T \Pi_T (T_T - T) \quad (4.40)$$

Для определения температуры теплоносителя составим тепловой баланс для потока в тепловой рубашке (рис. 4.4).

$$\Delta Q = Q_{вх}^{K}\Delta t - Q_{вых}^{K}\Delta t - Q_T \Delta t \quad (4.41)$$

где

$$\Delta Q = \Delta(S_T \Delta X \rho_T C_{PT} T_T) = S_T \Delta X \rho_T C_{PT} \Delta T_T \quad (4.42)$$

$$Q_{вх}^{к} = F_T \rho_T C_{PT}(T_T - \Delta T_T) \quad (4.43)$$

$$Q_{вых}^{к} = F_T \rho_T C_{PT} T_T \quad (4.44)$$

$$Q_T = K_T \Pi_T \Delta X (T_T - T) \quad (4.45)$$

$S_T$ – площадь сечения, в котором движется теплоноситель.

После подстановки уравнения 4.42 - 4.45 в уравнение 4.31 получим

$$S_T \rho_T C_{PT} \frac{\partial T_T}{\partial t} = V_T \rho_T C_{PT} \frac{\partial T_T}{\partial X} - K_T \Pi_T (T_T - T) \qquad (4.46)$$

При составлении окончательной системы уравнения математического описания процесса необходимо учесть байпасный поток, который изменяет температуру и концентрацию реакционной смеси на выходе реактора. Это изменение температуры и концентрации можно определить, если составить уравнение материального и теплового баланса для точки смешения.

$$(1-b)GC_A + bGC_{A0} = GC_{A1} \qquad (4.47)$$

$$(1-b)GC_B + bGC_{B0} = GC_{B1} \qquad (4.48)$$

$$(1-b)GC_C + bGC_{C0} = GC_{C1} \qquad (4.49)$$

$$(1-b)GC_P T + bGC_P T_0 = GC_P T_1 \qquad (4.50)$$

Таким образом, математическая модель заданного химического процесса имеет вид:

$$\begin{gathered}
S\rho \frac{\partial C_A}{\partial t} = -G(1-b)\frac{\partial C_A}{\partial X} + (-2K_1 C_A^2 C_B + 2K_2 C_C)\cdot S \cdot \mu_A \\
S\rho \frac{\partial C_A}{\partial t} = -G(1-b)\frac{\partial C_B}{\partial X} + (-K_1 C_A^2 C_B + K_2 C_C) S\mu_B \\
S\rho \frac{\partial C_C}{\partial t} = -G(1-b)\frac{\partial C_C}{\partial X} + (K_1 C_A^2 C_B - K_2 C_C) S\mu_C \\
S\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = -G(1-b)C_P \frac{\partial T}{\partial X} - q_P (K_1 C_A^2 C_B - K_2 C_2) S + K_T \Pi_T (T_T - T) \qquad (4.51) \\
S_T \rho_T C_{PT} \frac{\partial T_T}{\partial t} = F_T \rho_T C_{PT} \frac{\partial T_T}{\partial X} - K_T \Pi_T (T_T - T) \\
C_{A1} = (1-b)C_A + bC_{A0} \\
C_{B1} = (1-b)C_B + bC_{B0} \\
C_{C1} = (1-b)C_C + bC_{C0} \\
T_1 = (1-b)T + bT_0
\end{gathered}$$