

УДК 532.73

О ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ ДРОБНОГО ПОРЯДКА ПРИ НАЛИЧИИ АКСИАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ

Гупало Ю. П., Новиков В. А., Рязанцев Ю. С.

Анализ математических моделей проточных химических реакторов показывает, что переход от стационарных условий проведения химической реакции в проточной системе, когда концентрация исходного реагента на входе в реактор поддерживается постоянной, к динамическому режиму с циклическим изменением концентрации исходного реагента около среднего значения, равного входной концентрации реагента в стационарном режиме, при определенных условиях приводит к увеличению степени превращения реагента (например, [1—7]). Относительная эффективность периодического режима по сравнению со стационарным может быть охарактеризована величиной нестационарного сдвига — отклонения средней за период степени превращения в периодическом режиме от степени превращения в стационарном режиме. Нестационарный сдвиг в проточном химическом реакторе с аксиальной дисперсией зависит от интенсивности дисперсии и кинетики химической реакции.

В [7] для модели одномерного проточного изотермического химического реактора с аксиальной дисперсией, в котором протекает необратимая одноступенчатая химическая реакция, в приближении «слабой» химической реакции получено квазистационарное приближенное аналитическое выражение для нестационарного сдвига, устанавливающее связь между нестационарным сдвигом, коэффициентом продольной диффузии и свойствами функции скорости химической реакции. Формула указывает на наличие особенности в нестационарном поведении реактора с химической реакцией, порядок которой близок к $1/2$. Ввиду широкой распространенности реакции такого типа в данной работе проведено более детальное рассмотрение соответствующей задачи.

В безразмерных переменных нестационарное уравнение для концентрации, граничные и начальные условия в рассматриваемом случае могут быть записаны в виде

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial x} - f(c)$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{\partial c}{\partial x} + c = c_f(t); \quad x=1, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

$$t=0, \quad c(x, 0) = c_{in}(x); \quad c_{in} = \frac{C_{in}}{C_0}$$

$$c = \frac{C}{C_0}, \quad x = \frac{X}{L}, \quad t = \frac{TU}{L}, \quad P = \frac{UL}{D}, \quad f(c) = \frac{LF(C)}{UC_0}, \quad c_f = \frac{C_f}{C_0}$$

Здесь X — пространственная координата ($0 \leq X \leq L$), L — длина реактора, T — время, C — концентрация реагирующего вещества в реакторе, C_{in} — начальное распределение концентрации, C_f — концентрация реагирующего вещества на входе в реактор, C_0 — стационарное зна

чение концентрации C_f , U — скорость подачи реагента, D — эффективный коэффициент диффузии, $F(C)$ — зависимость скорости химической реакции от концентрации реагента, P — число Пекле; введем также величину $\xi = (C_0 - C)/C_0$ — степень превращения реагента.

Будем считать, что безразмерная скорость химической реакции мала, т. е. $f(c) = \varepsilon f_1(c) = O(\varepsilon)$, $\varepsilon \ll 1$ («слабая» химическая реакция), и ограничимся квазистационарными периодическими возмущениями, полагая, что функция $c_f(t)$ мало изменяется за время, сравнимое с характерным временем пребывания в реакторе.

Отыскивая решение задачи (1) в виде ряда по степеням ε с точностью до членов третьего порядка малости, для квазистационарного распределения концентрации в реакторе можно получить

$$(2) \quad c(x, t) = c_f - \varepsilon f_1(c_f) \left[x + \frac{1 - e^{-P(1-x)}}{P} \right] + \\ + \varepsilon^2 f_1(c_f) f_1'(c_f) \left[\frac{e^{-P} - 3e^{-P(1-x)} + 2}{P^2} + \frac{2x - 2e^{-P(1-x)} + xe^{-P(1-x)}}{P} + \frac{x^2}{2} \right] + \varepsilon^3 \{A(x) - A(0) + [B(x) - B(1)] e^{Px}\} + O(\varepsilon^4) \\ A(x) = -f_1(c_f) [f_1'(c_f)]^2 \left[\frac{e^{-P} + 2}{P^2} x - \left(\frac{4e^{-P}}{P^3} + \frac{2e^{-P}}{P^2} \right) e^{Px} + \right. \\ \left. + \frac{e^{-P}}{P^2} xe^{Px} + \frac{x^2}{P} + \frac{x^3}{6} \right] - \frac{f_1''(c_f)}{2} [f_1(c_f)]^2 \left[\frac{x}{P^2} + \right. \\ \left. + \frac{e^{-2P}}{2P^3} e^{2Px} - \frac{2e^{-P}}{P^2} xe^{Px} + \frac{x^2}{P} + \frac{x^3}{3} \right] \\ B(x) = f_1(c_f) [f_1'(c_f)]^2 \left[-\frac{e^{-P} + 5}{P^3} e^{-Px} - \left(\frac{3e^{-P}}{P^2} + \frac{2e^{-P}}{P} \right) x - \right. \\ \left. - \frac{3}{P^2} xe^{-Px} - \frac{1}{2P} x^2 e^{-Px} + \frac{e^{-P}}{2P} x^2 \right] + \frac{f_1''(c_f)}{2} [f_1(c_f)]^2 \left[-\frac{5}{P^3} e^{-Px} - \right. \\ \left. - \frac{2e^{-P}}{P^2} x - \frac{4}{P^2} xe^{-Px} - \frac{1}{P} x^2 e^{-Px} - \frac{e^{-P}}{P} x^2 + \frac{e^{-2P}}{P^3} e^{Px} \right]$$

Используя [выражение (2), для концентрации реагента на выходе из реактора найдем]

$$(3) \quad c(1, t) = c_f - \varepsilon f_1 + \varepsilon^2 f_1 f_1' \Omega(P) - \\ - \varepsilon^3 [f_1 (f_1')^2 \Omega_1(P) + \frac{1}{2} f_1^2 f_1'' \Omega_2(P)] + O(\varepsilon^4) \\ \Omega(P) = \frac{e^{-P} - 1}{P^2} + \frac{1}{P} + \frac{1}{2}, \quad \Omega_1(P) = \frac{4(e^{-P} - 1)}{P^3} + \\ + \frac{3e^{-P} + 1}{P^2} + \frac{1}{P} + \frac{1}{6}, \quad \Omega_2(P) = \frac{1 - e^{-2P}}{2P^3} - \frac{1}{P^2} + \frac{1}{P} + \frac{1}{3}$$

Здесь аргумент у функции f_1 и ее производных равен $c_f(t)$.

В квазистационарном приближении для величины нестационарного сдвига, используя (3), можно получить

$$(4) \quad \langle \Delta \xi \rangle = \varepsilon G_0 - \varepsilon^2 G \Omega(P) + \varepsilon^3 [G_1 \Omega_1(P) + G_2 \Omega_2(P)] + O(\varepsilon^4) \\ G_0 = \langle f_1(c_f) \rangle - f_1(\langle c_f \rangle), \quad G = \langle f_1(c_f) f_1'(c_f) \rangle - f_1(\langle c_f \rangle) f_1'(\langle c_f \rangle) \\ G_1 = \langle f_1(c_f) (f_1'(c_f))^2 \rangle - f_1(\langle c_f \rangle) (f_1'(\langle c_f \rangle))^2 \\ G_2 = \left\langle \frac{f_1''(c_f)}{2} (f_1(c_f))^2 \right\rangle - \frac{f_1''(\langle c_f \rangle)}{2} (f_1(\langle c_f \rangle))^2$$

Угловыми скобками обозначено усреднение по периоду изменения функции $c_f(t)$.

Видно, что член первого порядка по ε не зависит от числа Пекле и влияние продольной диффузии на нестационарный сдвиг начинает сказываться лишь во втором приближении. Анализ выражения (4) с точностью до членов порядка ε^2 выполнен в [7], полученные там же результаты применимы к широкому классу кинетических зависимостей $f_1(c)$.

Однако для некоторых функций $f_1(c)$ величина G может быть малой или равной нулю (например, $G = 0$, если $f_1(c) = k_1 c^{1/2}$). В этих случаях для оценки влияния продольной диффузии на нестационарный сдвиг необходимо рассмотреть (4) с точностью до членов более высокого порядка по ε . При анализе положим, что концентрация реагента на входе в реактор изменяется по гармоническому закону с малой амплитудой, т. е. $c_f(t) = 1 + \delta g_1 \sin \omega t$, $\delta \ll 1$. Тогда из (4) можно получить

$$(5) \quad \langle \Delta \xi \rangle = \varepsilon \left[\delta^2 g_1^2 \frac{f_1''(1)}{4} + \delta^4 g_1^4 \frac{f_1''''(1)}{32} + Q(\delta^6) \right] - \\ - \varepsilon^2 \left[\delta^2 g_1^2 \frac{R''(1)}{4} + O(\delta^4) \right] \Omega(P) + \varepsilon^3 \left[\left(\delta^2 g_1^2 \frac{R_1''(1)}{4} + \right. \right. \\ \left. \left. + O(\delta^4) \right) \Omega_1(P) + \left(\delta^2 g_1^2 \frac{R_2''(1)}{4} + O(\delta^4) \right) \Omega_2(P) \right] + O(\varepsilon^4 \delta^2)$$

$$R(c) = f_1(c) f_1'(c), \quad R_1(c) = f_1(c) [f_1'(c)]^2, \quad R_2(c) = 1/2 f_1^2(c) f_1''(c)$$

Пусть скорость реакции зависит от концентрации по закону $f_1(c) = k_1 c^{1/2+eb}$, $b = O(1)$. Тогда, используя соотношение (5) и полагая, что $\delta = \varepsilon$, можно получить

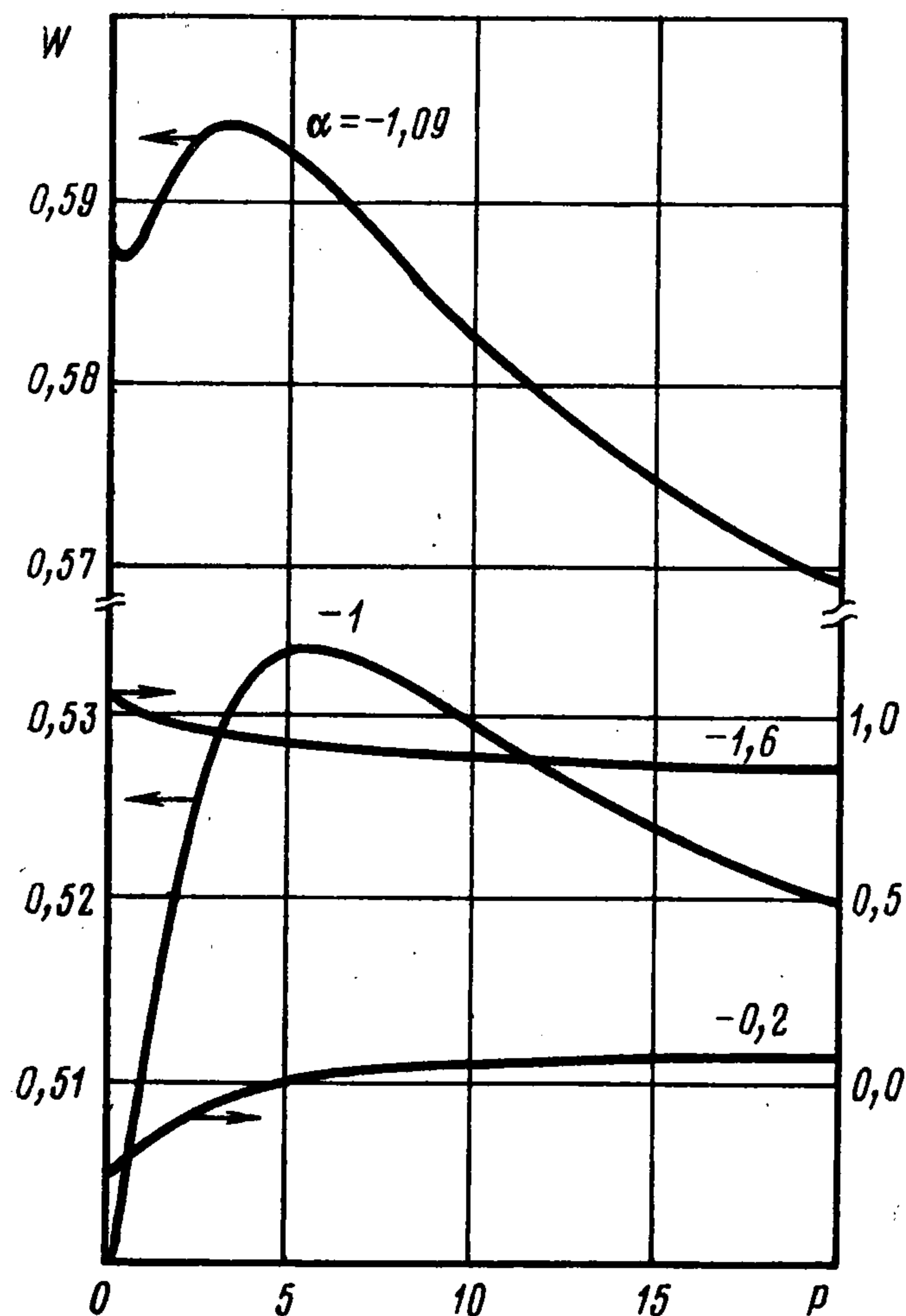
$$(6) \quad \langle \Delta \xi \rangle = -\varepsilon^3 \frac{g_1^2 k_1}{16} + \varepsilon^5 \left[-\frac{15 g_1^4 k_1}{16 \cdot 32} + \frac{g_1^2 b^2 k_1}{4} - \frac{3 g_1^2 k_1^3}{64} W(P) \right] + O(\varepsilon^6)$$

$$W(P) = - \left[\Omega_1(P) - \frac{1}{2} \Omega_2(P) \right] - \alpha \Omega(P), \quad \alpha = \frac{16b}{3k_1}$$

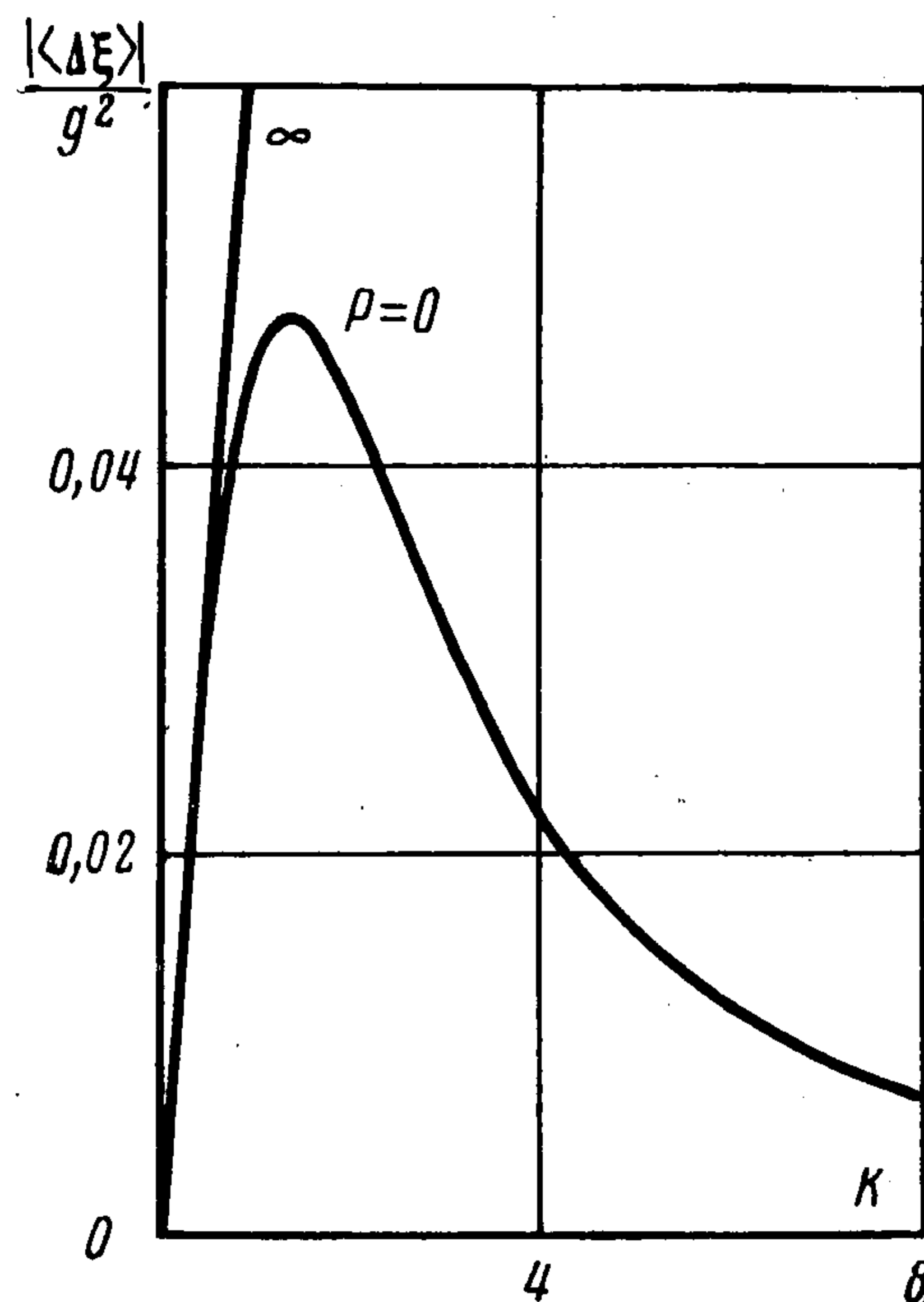
Из равенства (6) видно, что для рассматриваемой кинетической зависимости $\langle \Delta \xi \rangle < 0$, т. е. в нестационарном режиме степень превращения ниже, чем в стационарном. Влияние интенсивности продольного перемешивания на величину нестационарного сдвига определяется функцией $W(P)$, график которой для разных значений параметра α представлен на фиг. 1. Характер кривой $W(P)$ существенно зависит от величины α , определяемой как порядком реакции, так и константой скорости.

В зависимости от α кривая $W(P)$ может быть как монотонной (возрастающей или убывающей), так и немонотонной, в частности, иметь максимум ($\alpha = -1$), или максимум и минимум ($\alpha = -1,09$); положение этих экстремумов, в свою очередь, также зависит от α .

Если $\alpha \geq -0,5$, то кривая $W(P)$ является монотонно возрастающей достигающей максимума при $P_{\max} = \infty$. Уменьшение параметра α приводит к тому, что у функции $W(P)$ появляется максимум, который достигается уже при конечных числах Пекле (P_{\max}). Величина P_{\max} уменьшается при уменьшении α , т. е. максимум смещается влево. Для значе-



Фиг. 1



Фиг. 2

ний α , близких к $-0,5$, можно получить

$$P_{\max} (\alpha \rightarrow -0,5 - 0) \approx [2 (\alpha - 1,5)] / (\alpha + 0,5)$$

Когда параметр α проходит через значение $\alpha = -1$, у кривой $W(P)$ появляется минимум в точке $P_{\min} = 0$, причем P_{\min} возрастает при уменьшении α . Для значений α , близких к -1 , можно получить

$$P_{\min} (\alpha \rightarrow -1 + 0) \approx (\alpha + 1) / (0,5\alpha + 0,3)$$

При дальнейшем уменьшении параметра α максимум и минимум сливаются и кривая $W(P)$ становится монотонно убывающей.

В предельных точках ($P = 0$ и $P = \infty$) значения функции $W(P)$ зависят от параметра α следующим образом: $W(0) = -\alpha - 0,5$, $W(\infty) = -0,5\alpha$. Видно, что $W(0) = W(\infty)$ при $\alpha = -1$.

Выполненное исследование зависимости $W(P)$ позволяет сделать следующие выводы относительно влияния продольного перемешивания на величину нестационарного сдвига.

Если $\alpha > -0,5$, то продольное перемешивание уменьшает абсолютную величину нестационарного сдвига ($|\langle \Delta \xi \rangle|$), которая максимальна в реакторе идеального вытеснения ($P = \infty$).

Если $-0,5 < \alpha < -1$, то продольное перемешивание может как уменьшать, так и увеличивать (в зависимости от числа Пекле) абсолютную величину нестационарного сдвига, максимальную в реакторе с промежуточной интенсивностью продольной диффузии. При этом в реакторе идеаль-

ного вытеснения абсолютная величина нестационарного сдвига превосходит соответствующую величину в реакторе идеального перемешивания.

Если $\alpha < -1$, то характер влияния продольного перемешивания на абсолютную величину нестационарного сдвига может оказаться еще более сложным (фиг. 1, $\alpha = -1,09$). Продольное перемешивание может как уменьшить, так и увеличить модуль нестационарного сдвига в зависимости от диапазона изменения числа Пекле.

Дальнейшее уменьшение параметра α приводит к монотонной зависимости нестационарного сдвига от уровня перемешивания (фиг. 1, $\alpha = -1,6$), при этом продольная диффузия увеличивает модуль нестационарного сдвига, который максимален в реакторе идеального перемешивания.

При $\alpha = -1$ величина нестационарного сдвига в реакторе идеального вытеснения равна нестационарному сдвигу в реакторе идеального перемешивания. Отметим, что именно в точке $\alpha = -1$ и в ее окрестности зависимость нестационарного сдвига от продольной дисперсии становится немонотонной. Значение константы скорости в этой характерной точке ($\alpha = -1$) есть $k_1 = -16b/3$. Можно ожидать, что найденная особенность будет иметь место и в случае конечных скоростей химической реакции.

Рассмотрим теперь выражения для нестационарного сдвига при кинетической зависимости $f(c) = kc^{1/2}$ ($b = 0$) в двух предельных случаях — в реакторе идеального перемешивания и реакторе идеального вытеснения, — не предполагая реакцию слабой, но считая гармонические возмущения концентрации на входе в реактор малыми. Используя метод малых возмущений в квазистационарном приближении, найдем

$$(7) \quad \langle \Delta \xi \rangle = - \frac{\varepsilon^2 k g_1^2}{16 (1 + k^2/4)^{3/2}}, \quad P = 0$$

$$(8) \quad \langle \Delta \xi \rangle = - \frac{\varepsilon^2 k g_1^2}{16}, \quad P = \infty$$

Зависимости абсолютной величины нестационарного сдвига в реакторе идеального перемешивания и идеального вытеснения (7), (8) как функции безразмерной константы скорости химической реакции k показаны на фиг. 2, где $g = \varepsilon g_1$. Видно, что модуль нестационарного сдвига в реакторе идеального вытеснения больше, чем в реакторе идеального перемешивания, и кривые пересекаются лишь в точке $k = 0$, что согласуется с результатами, полученными выше при анализе случая «слабой» реакции.

Итак, нестационарный сдвиг сложным образом взаимодействует с продольным перемешиванием, что приводит к разнообразным ситуациям, рассмотренным выше. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие продольной дисперсии оказывает существенное влияние на динамические характеристики проточного химического реактора. Это необходимо учитывать при выборе оптимального типа химического реактора, работающего в нестационарном режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Douglas J. M., Ripplin D. W. T. Unsteady state process operation. — Chem. Engng Sci., 1966, v. 21, No. 4, p. 305.
2. Douglas J. M., Gaitonde N. Y. Analytical estimates of the performance of chemical oscillations. — Industr. Engng Chem. Fundam., 1967, v. 6, No. 2, p. 265.

3. *Horn F. J. M., Bailey J. E.* An application of the theorem of relaxed control to the problem of increasing catalyst selectivity.— *J. Opt. Theory and Appl.*, 1968, v. 2, No. 6, p. 441.
4. *Bailey J. E.* Periodic operation of chemical reactors: A review.— *Chem. Engng Commun.*, 1973, v. 1, No. 3, p. 111.
5. *Varma A., De Vera A. L.* Dynamics of selectivity reactions in isothermal CSTRs.— *Chem. Engng. Sci.*, 1979, v. 34, No. 12, p. 1377.
6. *Новиков В. А.* О нестационарных режимах работы изотермического реактора с продольным перемешиванием.— *ПММ*, 1979, т. 43, вып. 3, с. 566.
7. *Гупало Ю. П., Новиков В. А., Рязанцев Ю. С.* О влиянии продольной дисперсии на динамические характеристики проточного химического реактора.— *ПММ*, 1980, т. 44, вып. 3, с. 470.

Москва

Поступила в редакцию
15.VII.1980