

О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

B. B. Кафаров и B. A. Рeutский

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Критерии подобия химических процессов	679
II. Приближенное моделирование	686
1. Моделирование процессов, протекающих в кинетической области	687
2. Моделирование процессов, протекающих в диффузионной области	690
3. Моделирование процессов, протекающих в диффузионно-кинетической области	690
III. Масштабные уравнения	692
IV. Некоторые частные случаи практического использования теории подобия	697

I. КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Расчет реакторов для проведения химических процессов требует в общем случае совместного рассмотрения следующей системы дифференциальных уравнений, написанных для бесконечно малого элемента реактора: 1) уравнение материального баланса; 2) уравнение энергетического баланса; 3) основное уравнение гидродинамики или уравнение движения; 4) кинетическое уравнение реакции и 5) уравнений, связанных с определением условий однозначности.

Поскольку даже при отсутствии химических реакций невозможно в общем случае аналитическое решение системы этих уравнений, то в таких случаях широко используется метод теории подобия.

Применение теории подобия к химическим процессам требует совместного рассмотрения системы всех перечисленных выше дифференциальных уравнений, пополненных членами, учитывающими наличие точечных источников энергии и массы, что значительно усложняет эту задачу. Сложность состоит в том, что в общем случае не может быть соблюдено одновременно гидродинамическое, тепловое, диффузионное и чисто химическое подобие процессов, осуществляемых в аппаратах разного масштаба.

Для химических процессов характерно, что одна система не может моделироваться другой, как это имеет место для физических процессов.

Так, если в случае гидродинамического подобия мы можем сохранить постоянство критерия Re в модели и в прототипе, путем замены одной системы на другую, то в случае химического подобия мы не можем этого сделать, так как химическая реакция данной группы соединений не может быть в общем случае воспроизведена на соединениях другой группы.

Вследствие этой и других трудностей, теория подобия в настоящее время сравнительно редко используется для моделирования химических процессов. Однако она находит довольно широкое применение при обобщении экспериментальных данных для самых различных химических процессов¹.

В результате подобных преобразований системы дифференциальных

уравнений были получены следующие критерии химического подобия²⁻⁵:

Критерий Дамкелер I

$$Da_I = \frac{Ul}{cw},$$

где U — скорость в реакции в $\text{кг.моль}/\text{м}^3\text{час}$; l — линейный размер по направлению потока в m ; w — линейная скорость потока в $m/\text{час}$; c — концентрация реагента в $\text{кг.моль}/\text{м}^3$.

Так как l/w — характеризует время пребывания потока в реакторе, то отношение c/U будет характеризовать продолжительность реакции при постоянной скорости.

Следовательно, критерий Da_I можно определить как соотношение между временем пребывания потока в реакторе и временем течения реакции при постоянной ее скорости до полного исчерпывания реагента. Естественно, что критерий Da_I можно трактовать также как отношение скорости реакции к скорости потока, выраженных в одних и тех же единицах* или как соотношение концентраций прореагировавшего вещества к концентрации, внесенной потоком или, наконец, как соотношение фактической длины реактора и длины реактора, необходимой для полного завершения реакции при постоянной ее скорости.

Критерий Дамкелер II

$$Da_{II} = \frac{Ul^2}{cD}, \quad (2)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии в $\text{м}^2/\text{час}$.

Критерий Da_{II} дает соотношение между скоростью химической реакции и скоростью молекулярной диффузии. По аналогии с критерием Da_I критерий Da_{II} можно трактовать и через другие величины, как это было показано выше.

Критерий Дамкелер III

$$Da_{III} = \frac{qUl}{c_p \gamma w \Delta t}, \quad (3)$$

где q — тепловой эффект реакции в $\text{ккал}/\text{кг.моль}$; c_p — теплоемкость при постоянном давлении в $\text{ккал}/\text{кг.}^{\circ}\text{C}$; γ — удельный вес среды в $\text{кг}/\text{м}^3$; Δt — характеристическая разность температур, в качестве которой может быть взята, например, разность между температурой стенки реактора и ядром потока или изменение температуры по длине реактора.

Как следует из соотношения (3), критерий Дамкелер III выражает соотношение между количеством тепла, выделяющимся в результате реакции и количеством тепла, переносимым потоком.

Критерий Дамкелер IV

$$Da_{IV} = \frac{qUl^2}{\lambda \Delta t}, \quad (4)$$

где λ — теплопроводность реакционной смеси в $\text{ккал}/\text{м.час.}^{\circ}\text{C}$.

Критерий Дамкелер IV выражает соотношение между количеством тепла, выделяющимся в результате реакции и количеством тепла, переносимым за счет теплопроводности.

* Критерий $W = w_x/U_k$, выведенный Матцом⁶, в котором скорость реакции U_k выражена в единицах скорости потока или для реакции 1-го порядка в виде константы скорости; как следует из определения критерия Da_I , критерий Матца тождествен ему.

*Критерий равновесности или критерий квазистатичности*³

$$Pa = \frac{U_{B_2}}{U_{B_1}} = \frac{k_{06} c_{B_1}^{\beta_1} c_{B_2}^{\beta_2}}{k_{np} c_{A_1}^{\alpha_1} c_{A_2}^{\alpha_2}} \quad (5)$$

где k_1, k_2 — соответственно константы прямой и обратной скорости реакции U_{B_1}, U_{B_2} — соответственно прямая и обратная скорости реакции.

c_{B_1}, c_{B_2} — концентрации продуктов реакции B_1, B_2, \dots ; C_{A_1}, C_{A_2} — концентрации исходных компонентов A_1, A_2 ; β_1, β_2 — стехиометрические коэффициенты продуктов реакции; α_1, α_2 — стехиометрические коэффициенты компонентов A_1, A_2 .

Критерий равновесности выражает соотношение между внутренними скоростями химической реакции, т. е. между скоростью прямой и обратной реакции.

Критерий контакта

$$K_o = \frac{U_{B_1}}{U_p} = k_{np}^{\Sigma \alpha - 1} \cdot \tau \quad (6)$$

где τ — время пребывания реакционной смеси в реакторе; $\Sigma \alpha$ — сумма стехиометрических коэффициентов с правой стороны кинетического уравнения.

Критерий контакта выражает соотношение между одной из внутренних скоростей реакции и результирующей скоростью реакции.

Для необратимой реакции, когда обратная скорость реакции практически равна нулю, критерий контакта совпадает с критерием Da_1 , в чем можно убедиться путем подстановки в критерий Da_1 вместо скорости реакции U , ее выражения через концентрации реагентов.

В качестве критерия предложено также^{3, 6} использовать безразмерную константу равновесия.

Критерий Аррениуса

$$Ar = \frac{E}{RT}, \quad (7)$$

где E — энергия активации; R — газовая постоянная.

Критерий Ar выражает соотношение между энергией активации и внутренней энергией системы.

*Критерии радиации*⁷

$$K_{p_1} = \frac{q_{cw}}{C_0 e T^4}; \quad (8)$$

$$K_{p_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (9)$$

где C_0 — константа в уравнении радиации Стефана — Больцмана; e — коэффициент эмиссии в том же уравнении; T_1 и T_2 — соответственно температуры более нагретой и менее нагретой поверхностей.

Критерии (8) и (9) получаются не из основной системы дифференциальных уравнений, а из уравнения Стефана — Больцмана и должны быть использованы, если реакция протекает при достаточно высокой температуре, когда становится необходимым учет тепла, переносимого радиацией.

Критерий радиации (8) выражает соотношение между количеством тепла, выделяющимся в результате реакции, и количеством тепла, переносимым за счет радиации, а второй — соотношение между температурами радиационных поверхностей.

*Критерий гидродинамического ускорения*⁸:

$$K_r = \frac{\omega}{lU\Delta V}, \quad (10)$$

где ΔV — увеличение объема, обусловленное протеканием реакции, в $m^3/\text{кг.моль}$.

Критерий гидродинамического ускорения K_r выражает соотношение между объемом реакционной смеси, проходящим в единицу времени через реактор и изменением объема за счет химической реакции. Он учитывает ускорение движения реакционной смеси в реакторе в результате протекания химической реакции. Как критерии радиации, так и критерий гидродинамического ускорения относятся к числу критериев, конкретизирующих обстановку протекания процесса.

В качестве критериев, конкретизирующих обстановку протекания процесса, могут быть использованы и другие критерии, учитывающие специфику этих условий.

Обобщенный тепловой критерий

$$K_t = \frac{q_c \omega}{q_{ct}}, \quad (11)$$

где q_{ct} — тепловой поток через единицу теплообменной поверхности в $\text{kкал}/m^2\text{час}$.

Этот критерий выражает соотношение между количеством тепла, выделяющимся в результате реакции, и количеством тепла, отводимым или подводимым через теплообменную поверхность.

Целесообразность введения критерия K_t обусловлена тем, что тепловой поток через единицу теплообменной поверхности является независимой переменной, которую экспериментатор может менять независимо от масштаба.

Нередко при анализе химических процессов используются критерии, аналогичные ранее рассмотренным, но несколько видоизмененные применительно к рассматриваемым процессам.

Так, был введен следующий критерий^{9, 10}

$$K_{int} = \int_0^t c^{n-1} k_n [T(\tau)] d\tau \quad (12)$$

где k_n — константа скорости реакции n -го порядка, представленная как сложная функция времени (предполагается, что температура меняется во времени по определенному закону). Очевидно, что критерий K_{int} представляет собой видоизмененный критерий Da_1 , в котором скорость химической реакции, меняющаяся во времени, взята в интегральной форме. Представление критериев в интегральной форме целесообразно во всех случаях, когда свойства химической системы меняются во времени (или в пространстве; тогда интегрирование производится по объему).

Для случая гетерогенной химической реакции был введен¹¹ критерий:

$$K_{rx} = \frac{k'_n \hat{v}}{D} c^{n-1} = \frac{k'_n l}{D} c^{n-1} f(Re, Pr) \quad (13)$$

где k'_n — константа скорости гетерогенной химической реакции, отнесенная к единице поверхности раздела фаз, а $Pr = \frac{wl}{a \cdot Re}$ — критерий Прандтля, где $a = \lambda/c_p$; γ — коэффициент температуропроводимости.

В этом критерии в качестве линейного размера использована толщина

диффузионного слоя δ , равная

$$\delta = l/\text{Nu} = lf(\text{Re}, \text{Pr}).$$

Нетрудно заметить, что критерий K_{rx} представляет собой видоизмененный критерий Da_{II} , в котором в качестве l использована δ , а скорость реакции отнесена к единице поверхности раздела фаз.

К такому же типу видоизмененных критериев можно отнести безразмерный множитель φ , используемый при расчете процессов абсорбции¹²:

$$\varphi = \frac{x}{\tgh x}, \quad (14)$$

где

$$x = \delta \sqrt{k_1/D} \quad (15)$$

Выражение (14) получено в результате совместного решения уравнения диффузии и кинетики для реакции 1-го порядка. Критерий (14) принято называть критерием Хатта (Ha).

Однако нетрудно показать, что критерий Ha представляет собой величину, функционально связанную с критерием Da_{II} :

$$\text{Ha} = \frac{x}{\tgh x} = \frac{\delta \sqrt{k_1/D}}{\tgh \delta \sqrt{k_1/D}} = \frac{\sqrt{k_1 \delta^2 / D}}{\tgh \sqrt{k_1 \delta^2 / D}} = \frac{\sqrt{\text{Da}_{\text{II}}}}{\tgh \sqrt{\text{Da}_{\text{II}}}} \quad (16)$$

В качестве определяемых критериев часто используют критерии — симплексы. В качестве таких симплексов можно указать на следующие^{3, 6, 13}

$$X_1 = \frac{c_{\text{H}}}{c_{\text{K}}} \quad (17)$$

$$X_2 = \frac{c}{c^*}, \quad (18)$$

где c_{H} — концентрация на входе в реактор; c_{K} — концентрация на выходе из реактора; c — фактически достигаемая концентрация в данном реакторе; c^* — равновесная концентрация.

Симплекс (17) характеризует соотношение концентраций на входе и выходе из реактора, а симплекс (18) характеризует относительный выход продукта.

Вместо соотношения концентраций могут быть использованы соотношения каких-либо других физических свойств¹⁰, характеризующих систему и связанных с концентрацией. (Например, отношения вязкостей, плотностей и т. д.). Такой метод замены концентраций на физические свойства может быть использован для задания условий управления процессом, его регулирования и автоматизации.

Помимо перечисленных критериев подобия, вытекающих из исходной системы дифференциальных уравнений, в общее критериальное уравнение должны быть включены критерии, характеризующие гидродинамическое подобие $\text{Re} = \frac{wl}{v}$ критерий теплового подобия $\text{Pe} = \frac{wl}{a}$, диффузионного подобия Pe_{d}

$$\text{Pe}_{\text{d}} = \frac{wl}{D} \text{ и т. д.}$$

Тогда общее критериальное уравнение для химического процесса примет вид в случае необратимых реакций:

$$\text{Da}_I = f(\text{Da}_{\text{II}}, \text{Da}_{\text{III}}, \text{Da}_{\text{IV}}, \text{Pe}, \text{Pe}_{\text{d}}, \text{Re}, K_i \dots) \quad (19)$$

где K_i — критерии, конкретизирующие обстановку протекания процесса [см. уравнения (8) — (10)].

В качестве определяемого критерия вместо критерия Da_1 могут быть также использованы критерии — симплексы (17) и (18).

В случае обратимых реакций критериальное уравнение принимает вид:

$$Pa = f(Ko, Da_{II}, Da_{III}, Da_{IV}, Pe, Pe_d, Re, K_i) \quad (20)$$

(Критерий Ag не должен увеличивать числа критериев, входящих в общее критериальное уравнение, так как он характеризует изменение с температурой величин, уже вошедших в рассмотренные ранее критерии: Da_1 — Da_{IV}).

Так как в некоторые критерии, приведенные в уравнениях (19) и (20) входят одни и те же параметры, то соответственно число критериев может быть уменьшено путем комбинации отдельных критериев.

Например, критерий Da_{II} можно представить как произведение $Da_1 \cdot Pe_d$, то-есть:

$$Da_{II} = \frac{Ul^2}{cD} = Da_1 \cdot Pe_d = \frac{Ul}{cw} \cdot \frac{wl}{D} = \frac{Ul^2}{cD};$$

критерий Da_{III} — как произведение $Da_1 \cdot \frac{qc}{c_p \gamma \Delta t}$, то-есть:

$$Da_{III} = \frac{qUl}{c_p \gamma w \Delta t} = Da_1 \cdot \frac{qc}{c_p \gamma \Delta t} = \frac{Ul}{cw} \cdot \frac{qc}{c_p \gamma \Delta t} = \frac{qUl}{c_p \gamma w \Delta t}.$$

Комплекс величин $\frac{qc}{c_p \gamma \Delta t}$ был определен Дьяконовым³ как критерий, устанавливающий пропорциональность полей температур и концентраций. Обозначим этот критерий следующим образом*:

$$K_{TK} = \frac{qc}{c_p \gamma \Delta t} \quad (21)$$

Критерий Da_{IV} может быть представлен как произведение $Da_1 \cdot Pr \cdot K_{TK}$, то-есть:

$$Da_{IV} = \frac{qUl^2}{\lambda \Delta t} = Da_1 Pe K_{TK} = \frac{Ul}{cw} \cdot \frac{wl}{a} \cdot \frac{qc}{c_p \gamma \Delta t} = \frac{qUl^2}{\lambda \Delta t}$$

Поскольку критерии Pe и Pe_d можно представить в виде произведений $Re Pr$ и $Re Pr_d$, то разделив критерии Da_{II} , Da_{III} и Da_{IV} на критерии Da_1 , K_{TK} и Re можно привести уравнения (19) и (20) к виду:

$$Da_1 = f(K_{TK}, Pr, Pr_d, Re, K_i) \quad (22)$$

или

$$X_1 = \frac{c_H}{c_K} = f(Da_1, K_{TK}, Pr, Pr_d, Re, K_i) \quad (23)$$

и

$$Pa = f(Ko, K_{TK}, Pr, Pr_d, Re, K_i) \quad (24)$$

или

$$X_2 = \frac{c}{c^*} = f(Ko, K_{TK}, Pr, Pr_d, Re, K_i) \quad (25)$$

В случае гетерогенных химических процессов, некоторые критерии (например, критерии Re , Pr и Pr_d) могут повторяться столько раз, сколько фаз участвует в процессе.

Однако наличие большого числа критериев, а следовательно и физических величин, входящих в них в уравнениях (21) — (24) затрудняет возможность соблюдения постоянства всех определяющих критериев.

* В некоторых работах¹⁴ критерий K_{TK} получил название критерия Больцмана (Bo).

ТАБЛИЦА 1

Схема вывода основных критериев химического подобия*

Уравнение сохранения массы				
Скорость изменения во времени	Скорость изменения за счет конвекции	Скорость изменения за счет диффузии	Скорость изменения за счет химической реакции	
$-\partial c/\partial \tau$	$-(w \operatorname{grad} c)$	$+ D (\operatorname{Div} \operatorname{grad} c)$	$+ U$	$=0$
c/τ	wc/l	Dc/l^2	U	
		$\text{Da}_I = \frac{Ul}{cw}$		
			$\text{Da}_{II} = \frac{Ul^2}{cD}$	

Уравнение сохранения энергии

Скорость изменения во времени	Скорость изменения за счет конвекции	Скорость изменения за счет теплопроводности	Скорость изменения за счет химической реакции	
$-\partial t/\partial \tau$	$-(w \operatorname{grad} t)$	$+ a (\operatorname{Div} \operatorname{grad} t)$	$+ qU/c_p \gamma$	$=0$
t/τ	wt/l	at/l^2	$qU/c_p \gamma$	
		$\text{Da}_{III} = \frac{qUl}{c_p \gamma w \Delta t}$		
			$\text{Da}_{IV} = \frac{qUl^2}{\lambda \Delta t}$	

Уравнение кинетики реакции

Результирующая скорость реакции	Скорость прямой реакции	Скорость обратной реакции	
$-dc/d\tau$	$+ k_{\text{пр}} c^{\alpha_1} A_1^{\alpha_2} \dots$	$k_{\text{об}} c^{\beta_1} B_1^{\beta_2} \dots$	$=0$
c/τ	$k_n c^{\Sigma \alpha}$	$k_{\text{об}} c^{\Sigma \beta}$	
$Ko = k_n c^{\Sigma \alpha - 1} \cdot \tau$			
		$Pa = \frac{k_{\text{об}} c^{\Sigma \beta}}{k_n c^{\Sigma \alpha}}$	

* Одинарный конец стрелки указывает на знаменатель, двойной — на числитель.

Например, невозможно сохранить одновременно постоянство Re и Da_1 в модели и в прототипе, так как линейная скорость, входящая в оба эти критерия, по-разному зависит от линейного размера, также входящего в оба критерия, а именно: из условия сохранения постоянства критерия Re следует, что линейная скорость обратно пропорциональна линейному размеру, тогда как из условия сохранения постоянства критерия Da_1 следует, что она должна изменяться прямо пропорционально линейному размеру. Таким образом, прямое моделирование химических процессов путем получения общего критериального уравнения оказывается практически невозможным*. Это привело к необходимости приближенного моделирования. Получение основных химических критериев представлено на прилагаемой схеме табл. 1 (см. стр. 685).

II. ПРИБЛИЖЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Принципы приближенного моделирования заключаются в том, что в критериальном уравнении необходимо включать только те критерии, которые относятся к наиболее медленной стадии процесса. Термодинамическая трактовка этого вопроса была дана Дьяконовым³, согласно которому в критериальные уравнения необходимо включать только такие критерии, которые относятся к неравновесным или квазистатическим стадиям процесса.

В результате выделения лимитирующей стадии в общем критериальном уравнении исчезают несовместимые критерии (например, Da_1 и Re), благодаря чему в принципе становится возможным отыскание функциональной связи между критериями.

Принципиальная возможность выделения лимитирующей стадии основывается на том, что во многих случаях сложный процесс состоит из нескольких последовательно протекающих стадий. Наиболее медленная из таких стадий и является лимитирующей.

В области кинетики химических реакций, осложненных процессами тепло- и массообмена принято различать¹⁶ реакции, протекающие в кинетической области, когда лимитирующей стадией является само химическое превращение; реакции, протекающие в диффузионной области, когда лимитирующей стадией является диффузия реагентов к зоне реакции и, наконец, реакции, протекающие в диффузионно-кинетической области, когда скорости диффузии и химического превращения соизмеримы. Это наиболее трудный случай для моделирования. Процессы теплообмена внутри системы протекают одновременно с процессами химического превращения и поэтому не могут быть определяющими.

Укажем методы определения лимитирующей стадии^{17, 18}.

1. Определение по температурному коэффициенту суммарной скорости процесса. Если с изменением температуры на 10° суммарная скорость процесса изменяется в 2—3 раза (как это следует из закона Аррениуса), то лимитирующей стадией является само химическое превращение. Если же с изменением температуры на 10° суммарная скорость процесса изменяется в 1,3 раза — лимитирующей стадией является массообмен. В промежуточных случаях реакция протекает в диффузионно-кинетической области.

2. Определение по кажущемуся порядку реакции. Если он отличается от единицы, то лимитирующей стадией является химическое превращение. Однако, если порядок реакции равен единице, вопрос о лимитирующей стадии остается открытым, так как процесс массообмена зависит от концентрации также в первой степени.

* Искусственное уменьшение активности катализатора при моделировании гетерогенных химических процессов¹⁵ не имеет практического значения.

3. Определение по зависимости суммарной скорости процесса от гидродинамических условий его проведения.

Если скорость процесса не зависит от гидродинамических условий его проведения, то лимитирующей стадией является само химическое превращение, а если зависит, то лимитирующей стадией является либо процесс массообмена, либо одновременно процесс массообмена и процесс химического превращения (то-есть реакция протекает в диффузионно-кинетической области).

1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

В случае протекания процесса в кинетической области, в критериальное уравнение входят только химические критерии, при этом уравнения (22) — (25) принимают вид:

Для необратимых химических реакций

$$Da_I = \frac{Ul}{cw} = \text{const} \quad (26)$$

или

$$X_1 = \frac{c_{\text{п}}}{c_{\text{к}}} = f(Da_I) \quad (27)$$

Соотношение концентраций, как уже отмечалось выше, может быть заменено соотношением физических свойств системы.

Для обратимых химических реакций уравнения (24) и (25) принимают вид:

$$Ra = f(Ko) \quad (28)$$

$$X_2 = f(Ko) \quad (29)$$

Для обобщения экспериментальных данных по химическим реакциям с неизвестным механизмом, протекающим в кинетической области, было предложено два метода³. Один из них заключается в том, что на основе экспериментальных данных строят график в координатах Ra и τ (где τ — время контактирования реакционной смеси). При этом экспериментальные данные, относящиеся к различным температурам и давлениям, располагаются на вполне определенных кривых.

Отыскание функциональной связи $Ra=f(Ko)$ равносильно совмещению всех кривых в одну. Учитывая, что $Ko=kc^{\Sigma\beta-1}$, τ , $k=f_1(T)$ и принимая, что реакция протекает в газовой фазе, то-есть $c=f_2(p)$ можно, измеряя расстояние между этими кривыми, найти энергию активации и порядок обратной реакции. По этим значениям можно найти критерий Ko и построить графически зависимость $Ra=f(Ko)$, то-есть совместить все кривые в одну.

Другой метод обобщения состоит в отыскании функциональной связи между скоростью реакции и термодинамическим потенциалом, используемым в этом методе в качестве движущей силы, то-есть в экспериментальном установлении зависимости вида $u=kf(Z/RT)$, где k^* — коэффициент, имеющий размерность скорости реакции. Во многих случаях этот коэффициент можно считать постоянным. Z/RT — аналог критерия Аррениуса; Z — термодинамический потенциал.

Из уравнений (26) — (29) следует, что в случае протекания процесса в чисто кинетической области он не зависит от геометрической формы и размеров системы при условии, что время пребывания в реакторе остается величиной постоянной, т. е. сохраняется равенство $l/w=\text{const}$. (Этот вывод, однако, теряет свою силу, если протекает цепная реакция, возбуждение или обрыв цепей в которой происходит на стенах аппарата, а также, если химическое превращение сопровождается выделением значительного количества тепла).

Влияние теплообмена на реакции, протекающие в кинетической области, можно учитывать введением критериев K_{tk} и K_t , в результате чего критериальное уравнение для кинетической области принимает вид:

$$f(Da_I, K_{tk}, K_t) = 0 \quad (30)$$

Как отмечалось выше, теплообмен не может быть выделен в лимитирующую стадию. Поэтому при переходе от одного масштаба к другому в случае осуществления сильно экзотермической реакции (во избежание осложнений за счет образования в реакторе температурного профиля) в качестве модели обычно используют один из элементов большого реактора, если последний состоит из нескольких одинаковых элементов (например, в случае, если реактор представляет собой систему трубок, заполненных катализатором; в качестве такого элемента используется одна из таких трубок).

Несмотря на то, что для моделирования химических процессов, протекающих в кинетической области, нет необходимости в соблюдении геометрического подобия,— в ряде случаев из чисто технологических соображений все же стремятся сохранить такое подобие (например, при моделировании мешалок¹²).

При осуществлении реакций с большим выделением или поглощением тепла, проводимых в геометрически подобных аппаратах, возникает осложнение, заключающееся в том, что с возрастанием размеров реактора, при сохранении геометрического подобия, уменьшается отношение теплообменной поверхности к его объему, что ухудшает условия подвода и отвода тепла. Для осуществления приближенного моделирования в таких случаях рекомендуется⁷ искусственно уменьшать величину теплового потока через единицу теплообменной поверхности модельного реактора путем адиабатизации реактора. Это может быть достигнуто путем утолщения слоя изоляции на теплообменной поверхности лабораторного реактора или создания дополнительного обогрева. Такой прием позволяет, несмотря на различие в величине теплообменной поверхности в модели и в прототипе, достигнуть того, что в единицу времени к единице объема в обоих реакторах будет подводиться одно и то же количество тепла.

Следует остановиться также на одном затруднении, возникающем при моделировании непрерывно действующих реакторов. Это затруднение состоит в том, что различные порции реакционной смеси во многих аппаратах непрерывного действия задерживаются в нем различные промежутки времени, то есть в таком аппарате устанавливается определенное распределение времени пребывания. Оно оказывает на ход реакции особенно сильное отрицательное влияние, когда основная химическая реакция осложняется протекающими последовательно с ней побочными реакциями. Поэтому при моделировании непрерывных химических процессов для получения в модели и в прототипе одинакового выхода необходимо соблюдать равенство распределения времени пребывания.

При изучении гетерогенных химических реакций (определение механизма реакций, определение оптимальных температурных условий их проведения и т. д.) важно создать в лабораторной установке такие условия, при которых исключалось бы или сводилось к минимуму диффузионное сопротивление, т. е. реакция протекала бы в кинетической области. При этом очень важно уметь оценить насколько полно исключено диффузионное сопротивление и, следовательно, насколько точны экспериментальные данные по определению скорости реакции.

Применение теории подобия позволяет использовать следующую методику²⁰. Определяется зависимость результирующей скорости реакции

U_r от весовой скорости потока G при сохранении постоянства времени пребывания в зоне реакции *.

Как следует из вышеизложенного, кинетическая область должна соответствовать тому участку кривой $U_r = f(G)$, на котором U_r становится постоянной и не зависит или мало зависит от дальнейшего повышения G . В последнем случае можно оценить долю диффузионного сопротивления следующим образом. Приравнивая U_r количеству вещества, перенесенному через диффузионный слой, получим:

$$U_r = k_r F_m \Delta p_A \quad (31)$$

где U_r — скорость реакции, выраженная через число прореагировавших молей компонента А, приходящееся на единицу времени и единицу массы катализатора; k_r — коэффициент массопередачи в газовой фазе; F_m — поверхность на единицу массы катализатора; Δp_A — разность парциальных давлений компонента А в диффузионном слое.

С другой стороны, коэффициент массопередачи k_r входит в обобщенное уравнение Чилтона и Колборна ²¹, модифицированное применительно к гетерогенным реакциям Хоугеном ²⁰:

$$j_d = \left(\frac{k_r \cdot M_m p}{G} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{2/3} = a_0 \left(\frac{\sqrt{F_p G}}{\mu} \right)^{-n} \quad (32)$$

Решая совместно уравнение (31) и (32) относительно $\Delta p_A / p_A$ получим:

$$\frac{\Delta p_A}{p_A} = \frac{1}{a_0} \left(\frac{\sqrt{F_p} U_r M_m p}{p_A \mu F_m} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{2/3} \left(\frac{\sqrt{F_p G}}{\mu} \right)^{n-1} \quad (33)$$

В приведенных выше уравнениях: p — общее давление; p_A — парциальное давление компонента А; M_m — средний молекулярный вес протекающего газа; μ и ρ — соответственно динамическая вязкость и плотность протекающего газа; D_{Am} — средний коэффициент диффузии компонента А в газовой фазе; a_0 — коэффициент пропорциональности; $\frac{\sqrt{F_p G}}{\mu}$ — модифицированный критерий Re ; F_p — поверхность одной частицы катализатора.

Первый из критериев в правой части уравнения (33) представляет собой видоизмененный критерий Da_I .

Действительно:

$$p_A/p = c' \sqrt{F_p} = l,$$

(где c' — концентрация в молярных долях) $\mu F_m \sim v^* [м/сек]$ есть некоторая условная скорость, так как μ $кг \text{ сек}/м^2$, а $F_m = m^2/кг \text{ массы} = \frac{m^2 \cdot m}{кг \text{ сила сек}^2}$

Таким образом уравнение (33) может быть сведено к уравнению:

$$\frac{\Delta c'}{c'} = \frac{1}{a_0} Da_I Pr^{2/3} Re^{n-1} \quad (34)$$

где значения a и n зависят от критерия Re .

Значения a и n приводим ниже:

$$\text{при } Re < 620 \quad a_0 = 2,44 \quad n = 0,51$$

$$\text{при } Re > 620 \quad a_0 = 1,25 \quad n = 0,41$$

На основе уравнения (33) соответственно — (34) строится график в координатах $\frac{\Delta p_A}{p_A} = \frac{1}{a_0} Da_I Pr^{2/3}$. В качестве параметра берутся числа Re . При

* Выполнение последнего условия равносильно принятию того, что одновременно с увеличением весовой скорости во столько же раз увеличивается высота слоя катализатора

этом для каждого значения Re получаются прямые, расходящиеся от начала координат под различными углами.

Задаваясь пределом точности, с которой должна быть определена истинная скорость химической реакции, и соответствующей ей разностью $\Delta p_A/p_A$ в диффузионном слое, находят соответствующую скорость потоков при данном значении комплекса $\left(\frac{1}{a} Da_1 Pr^{2/3}\right)$. Так, например, если в данном исследовании допустимо, чтобы значение скорости реакции с учетом диффузионного сопротивления лежало в пределах точности до 10 % принимают $\Delta p_A/p_A = 0,1$, а если точность должна лежать в пределах до 1 %, то соответственно $\Delta p_A/p_A = 0,01$. Аналогичным образом могут быть оценены градиенты температур в пограничном слое.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ

В этом случае критериальные уравнения (22) и (23) принимают вид:

$$Da_1 = f(Re, Pr) \quad (35)$$

При этом в качестве определяемого критерия могут быть также использованы симплексы X_1 и X_2 .

Моделирование процессов, протекающих в диффузионной области сводится, таким образом, к использованию общезвестных критериев физического подобия¹ и нами здесь не рассматривается.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

К таким процессам, в первую очередь, относятся гетерогенные химические процессы,— процессы катализа и процессы абсорбции, сопровождаемой химической реакцией.

В этом случае в силу несовместимости критериев Da_1 и Re , входящих в уравнения (22) и (23) возникает принципиальная трудность в использовании таких уравнений для моделирования. Она увеличивается необходимостью учитывать сопротивления в каждой фазе путем введения критериев по каждой фазе. Однако эту трудность можно устранить.

Обычно в модели и в прототипе используется один и тот же катализатор (с одинаковым гранулометрическим составом) или одна и та же насадка. Поэтому объемные элементы, образованные соприкасающимися зернами катализатора или насадки, остаются одинаковыми в модели и в прототипе. Однако при этом нельзя забывать, что при малых значениях отношения d_a/d_0 (диаметра аппарата d_a к диаметру зерна d_0) необходимо учитывать эффект стенок. Это позволяет непосредственно переносить результаты, полученные в модели на прототип, если условия проведения опытов (нагрузка на сечение аппарата, температура, концентрация и т. д.) сохраняются постоянными и если d_a/d_0 достаточно велико.

Если реакция сопровождается выделением больших количеств тепла, реактор должен быть разделен на элементарные реакторы малого диаметра с тем, чтобы увеличить отношение внешней теплообменной поверхности реактора к его объему и тем самым предотвратить возможность возникновения внутри реактора недопустимо высоких температур. Обычно в таких случаях используют реактор, представляющий собой систему трубок малого диаметра. Диаметр выбирают из расчета получения допустимой разности температур между ядром потока внутри трубы и ее стенкой, соответствующей получению максимального выхода²².

При моделировании необходимо учитывать также высказанные ранее соображения по поводу использования уравнения (30).

В настоящее время при определении результирующей скорости реакции, протекающей в диффузионно-кинетической области, используют уравнения, аналогичные тем, которые применяются для расчета процессов простой (физической) массопередачи, не осложненной химической реакцией, т. е. результирующей кинетический коэффициент определяется как обратная величина суммы сопротивлений в каждой из фаз. При этом частные коэффициенты массопередачи для каждой фазы определяются из соответствующих критериальных уравнений для этих фаз.

Так, в случае гетерогенной катализитической реакции результирующая скорость реакции может быть определена из уравнения²³:

$$G_a = k_s c_r = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{C}{d} \frac{1}{k' F_0 \rho_k \psi}} \cdot c_r \quad (36)$$

где: k_s — эффективная константа скорости гетерогенной химической реакции; c_r — концентрация химически активного компонента в газовой фазе; k_r — коэффициент массопередачи в газовой фазе; C/d — отношение объема зерна катализатора к его внешней геометрической поверхности. Для зерен, имеющих форму шара $C = 6$; k' — константа скорости реакции, отнесенная к 1 см² общей поверхности катализатора; F_0 — общая поверхность 1 г катализатора; ρ_k — кажущаяся плотность пористой массы катализатора; ψ — коэффициент степени использования поверхности катализатора, учитывающий перепад концентраций соответствующего компонента внутри пор катализатора.

В случае очень быстрой реакции, она протекает почти исключительно на внешней поверхности зерен катализатора и тогда $\psi \rightarrow 0$. В случае очень медленной реакции, она захватывает всю поверхность зерен катализатора, включая поверхность внутри пор, при этом $\psi = 1$.

Таким образом, в уравнении (36) величина ψ всегда меньше 1.

Второе слагаемое в знаменателе учитывает наряду с чисто химическим сопротивлением диффузионное сопротивление внутри пор зерен катализатора. В некоторых работах²⁴ диффузионное сопротивление внутри пор и химическое сопротивление учитываются раздельно. В этом случае знаменатель включает три слагаемых. Такая форма уравнения, однако, менее удобна для практического использования.

Подобные же уравнения используются при расчете процессов абсорбции^{25,26}, сопровождаемых химическими реакциями, а также при расчете процессов гетерогенного катализа в жидкой фазе²⁴.

Так, для случая медленной необратимой химической реакции первого порядка, заканчивающейся в объеме жидкой фазы, было предложено уравнение²⁷:

$$G_a = K_{or} \left(p - \frac{p_{ж}}{\cosh x} \right) = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{\varphi H k_{ж}}} \left(p - \frac{p_{ж}}{\cosh x} \right) \quad (37)$$

где H — константа Генри; K_{or} — общий коэффициент массопередачи, отнесенный к газовой фазе; $p_{ж}$ — парциальное давление абсорбтива в объеме жидкой фазы.

Следует отметить, что в процессах абсорбции, сопровождаемых химическими реакциями, в отличие от процессов гетерогенного катализа, химическая реакция протекает, как правило, не на поверхности раздела фаз, а в зоне, примыкающей к этой поверхности, и имеющей конечную толщину. Поэтому процесс химического превращения и процесс диффузии в жидкой фазе протекают не последовательно, а одновременно, что приводит к непрерывному уменьшению диффузионного потока

поглощаемого компонента по мере его прохождения через диффузионный слой в жидкой фазе. Это обстоятельство и привело к некоторому осложнению вида уравнения (37) по сравнению с уравнением (36).

Было предложено использовать критерий Наги для расчета процессов абсорбции, сопровождаемых реакциями второго и более высокого порядков^{12, 28}.

III. МАСШТАБНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Следствием использования принципов приближенного моделирования являются так называемые масштабные уравнения^{2, 7, 14, 29, 30}.

Масштабные уравнения получаются путем приравнивания критериев, характеризующих обстановку протекания процесса, в модели и в прототипе и сокращения в этих критериях физических констант, остающихся постоянными в модели и прототипе.

Приведем вывод масштабного уравнения для химического процесса, протекающего в кинетической области и осложненного теплообменом. Как было показано выше, общее критериальное уравнение для такого процесса может быть представлено в виде:

$$f(Da_I, K_{tk}, K_r) = 0 \quad (30)$$

Сохранить подобие определяющей стадии в модели и в прототипе, это значит сохранить постоянство всех критериев, ее характеризующих. Для получения масштабных уравнений приравняем попарно для модели и прототипа все критерии, входящие в уравнение (30):

$$(Da_I)_M = (Da_I)_n \quad (38a)$$

$$\frac{U_M l_M}{c_M w_M} = \frac{U_n l_n}{c_n w_n}, \quad (38b)$$

где индексы *M* и *n* соответственно показывают, что данные величины относятся к модели и к прототипу.

Сокращая физические константы и учитывая, что концентрация (например, начальная или конечная) остается в модели и в прототипе неизменной для критериев *Da_I* получим:

$$\frac{l_M}{w_M} = \frac{l_n}{w_n} \quad (39)$$

Из полученного уравнения следует, что время пребывания в модели и в прототипе должно быть одинаковым.

Для критериев $K_r = \frac{q_c w}{q_{ct}}$ получим:

$$\frac{w_M}{w_n} = \frac{(q_{ct})_M}{(q_{ct})_n} = \frac{l_M}{l_n} \quad (40)$$

Критерий $K_{tk} = \frac{q_c}{c_p \gamma \Delta t}$ включает в себя только физические константы и поэтому не дает никаких новых соотношений.

Аналогичным образом могут быть получены масштабные уравнения для других лимитирующих стадий. Так, в случае гетерогенной химической реакции, протекающей в чисто кинетической области, в критерии масштабного уравнения входят: активность катализатора α и объемная скорость $s \left[\frac{1}{сек.} \right]$.

Для этого случая имеем:

$$(Da_I)_M = (Da_I)_n \text{ или } \frac{k'_M f(c_M) \alpha_M}{w_M} = \frac{k'_n f(c_n) \alpha_n}{w_n} \quad (41)$$

Где k' — константа скорости гетерогенной химической реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора.

Вводя объемные скорости s [1/сек.], получим:

$$\frac{k'_M f(c_M) \alpha_n}{(d_0)_M s_M} = \frac{k'_N f(c_N) \alpha_n}{(d_0)_N \cdot s_N} \quad (42)$$

где d_0 — диаметр зерна катализатора при $\frac{\alpha_M}{\alpha_N} = 1$ и $(d_3)_M = (d_3)_N$ (размер гранул принимается постоянным, так как изменение размера гранул, как, правило, связано с изменением активности катализатора) получим:

$$s_M = s_N, \quad (43)$$

то есть объемные скорости в модели и в прототипе должны быть равны; предложено также³⁰ при выводе масштабного уравнения для случая химической реакции, протекающей в кинетической области, при необходимости учета теплообмена использовать критерий D_{IV} в сочетании с тепловым критерием Nu . Приведем вывод такого уравнения применительно к гомогенной химической реакции, осуществляющейся в трубчатом реакторе.

Приравнивая:

$$\frac{(D_{IV})_M}{Nu_M} = \frac{(D_{IV})_N}{Nu_N}$$

получим:

$$\frac{q_M U_M d_M^2}{\lambda_M \Delta t_M Nu_M} = \frac{q_N U_N d_N^2}{\lambda_N \Delta t_N Nu_N} \quad (44)$$

где d_M , d_N — диаметры трубчатых реакторов, используемых соответственно в качестве модели и прототипа. Предполагая, что количество продукта перерабатываемого в прототипе в n раз больше, чем в модели, получим следующую зависимость:

$$n d_M^2 w_M = d_N^2 w_N \quad (45)$$

откуда:

$$n = \frac{d_N^2 w_N}{d_M^2 w_M} \quad (46)$$

Учитывая также необходимость сохранения постоянства критериев D_{IV} в модели и в прототипе получим:

$$\frac{U_M l_M}{c_M w_M} = \frac{U_N l_N}{c_N w_N} \quad (386)$$

Учитывая, кроме того, что одинаковые выходы в модели и прототипе могут быть получены при условии одинаковых приростов температур ΔT в обоих системах и, что для трубчатого реактора:

$$Nu = \text{const } Re^{0.8} \quad (47)$$

Из уравнения (44) получим:

$$\frac{d_M^{1.2}}{w_M^{0.8}} = \frac{d_N^{1.2}}{w_N^{0.8}} \quad (48)$$

Из уравнения (386) следует, что $\frac{l_M}{w_M} = \frac{l_N}{w_N}$ (39).

Решая совместно уравнения (45), (48) и (39) окончательно получим:

$$d_{\Pi} = d_m \cdot n^{0,286} \quad (49)$$

$$l_{\Pi} = l_m \cdot n^{0,428} \quad (50)$$

$$w_{\Pi} = w_m \cdot n^{0,428} \quad (51)$$

В заключение рассмотрим вывод масштабных уравнений для случая осуществления гомогенной химической реакции в газовой фазе в трубчатом реакторе непрерывного действия.

Для вывода масштабных уравнений здесь необходимо учесть, что потери напора в модели и в прототипе должны быть равны, так как в противном случае в реакторе, в котором потери напора будут больше, возникнет ускоренное движение газообразного потока реакционной смеси, вследствие чего время пребывания в этом реакторе уменьшится. Пренебречь разницей в потерях напора можно только в том случае, когда общее давление в системе велико по сравнению с потерями напора. Если представить коэффициент трения газообразной среды в виде уравнения:

$$\Delta p = c_1 \lambda \frac{l}{d} w^2 \quad (52)$$

$$\text{принимая} \quad \lambda = c_2 Re^{-m} = c_3 (wd)^{-m} \quad (53)$$

$$\text{и учитывая, что} \quad V_{\text{сек}} = c_4 d^2 w, \quad (54)$$

где c_1, c_2, c_3 и c_4 — константы.

В результате совместного решения уравнений (52) — (54) получим:

$$\frac{l_{\Pi}}{l_m} = \left(\frac{d_{\Pi}}{d_m} \right)^{\frac{1+m}{3-m}} \quad (55)$$

$$\frac{(V_{\text{сек}})_{\Pi}}{(V_{\text{сек}})_m} = \left(\frac{d_{\Pi}}{d_m} \right)^{\frac{7-m}{3-m}} \quad (56)$$

При турбулентном режиме движения можно принять $m = 0,16$. Подставляя это значение в уравнения (52) и (53) получим:

$$\frac{l_{\Pi}}{l_m} = \left(\frac{d_{\Pi}}{d_m} \right)^{0,41} \quad (57)$$

$$\frac{(V_{\text{сек}})_{\Pi}}{(V_{\text{сек}})_m} = \left(\frac{d_{\Pi}}{d_m} \right)^{2,41} \quad (58)$$

Таким образом, отношение размеров модели и прототипа в направлении, перпендикулярном направлению движения потока должно быть больше, чем отношение размеров взятых в направлении, параллельном оси потока. Следовательно, модельный трубчатый реактор должен иметь отношение длины к диаметру больше чем прототип. Для ламинарного режима движения в обоих реакторах на основе уравнения Пуазейля, можно аналогичным образом вывести следующее масштабное уравнение:

$$\frac{d_{\Pi}}{d_m} = \left[\frac{(V_{\text{сек}})_{\Pi}}{(V_{\text{сек}})_m} \right]^{1/3} \quad (59)$$

Так как отношение длин реакторов равно отношению их диаметров, в этом случае должно быть сохранено геометрическое подобие, а так как отношение объемных расходов равно отношению кубов диаметров реакторов, объемный расход должен быть пропорционален реакционному объему.

Была сделана попытка¹⁴ моделирования реакторов по геометрическим и

режимным параметрам. В качестве основных параметров были использованы диаметр аппарата d_a и линейная скорость движения потока w . Эти параметры были использованы в виде отношений соответствующих величин в модели и в прототипе. В качестве дополнительных параметров, соотношение которых в модели и в прототипе выражалось через соотношение основных параметров, использовались объемная скорость потока $V_{\text{сек}}$, геометрический симплекс d_a/l , критерий Re , критерий Dai , перепад давления Δp и тепловой поток через теплообменную поверхность $\pi d_a l \alpha$ или j/d_a , где α — коэффициент теплоотдачи, j — фактор теплопередачи. При этом предполагалось, что высота аппарата изменяется пропорционально линейной скорости потока, то есть, что среднее время пребывания в аппарате сохраняется постоянным.

В табл. 2 использованы следующие обозначения: отношение диаметров реакторов $\frac{d_n}{d_m} = x$, отношение длин реакторов $\frac{l_n}{l_m} = y$, отношение линейных скоростей $\frac{w_n}{w_m} = z$ и отношение объемных скоростей $\frac{(V_{\text{сек}})_n}{(V_{\text{сек}})_m} = \beta$. Эти отношения были названы масштабными множителями (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Сравниваемый параметр	Масштабный множитель	$x^2 z - \beta y/z - 1$	$x=1$	$x = \sqrt[3]{\beta}$	$x = \sqrt{\beta}$	$x - \beta$
d , диаметр	x	x	1	x	x	x
l , длина	y	β/x^2	β	x	1	$1/x$
w , скорость	z	β/x^2	β	x	1	$1/x$
$V_{\text{сек}} = \pi d^2 w / 4$	$x^2 z$	$= \beta$	β	x^3	x^2	x
d/l	x/y	x^3/β	$1/\beta$	1	x	x^2
$Re = \rho w d / \mu$	xz	β/x	β	x^2	x	1
$Dai = k_l l / w =$ $= k_1 V / V_{\text{сек}}$	y/z	$= 1$	1	1	1	1
Δp	$yz^2/x (xz)^m$	$\beta^3/x^7 Re^m$	β^{3-m}	x^+	x^{-m+1}	x^-
$\pi dl \alpha$	$y (xz)^{1-m}$	$\beta^2/x^3 Re^m$	β^{2-m}	x^+	x^{-m+1}	x^-
j/d	$y/x (xz)^m$	$\beta/x^3 Re^m$	β^{1-m}	x^-	x^{-m-1}	x^-

Связь между масштабными множителями, характеризующими соотношение между основными параметрами выражалась уравнением:

$$x^2 z - \beta y/z - 1 = 0 \quad (60)$$

Поэтому, выражая отношение одного из основных параметров в модели и в прототипе через отношение других параметров можно было получить различные масштабы. Так, при $z=\beta$ имеем $x=1$ (табл. 2, столбец 4). Этому случаю на практике отвечает сохранение постоянства диаметров модели и прототипа.

При $z=x$ имеем $x = \sqrt[3]{\beta}$ (табл. 2, столбец 5). Этому случаю отвечает геометрическое подобие модели и прототипа, так как в силу равенства $z/y=1$ и $y=x$, то есть отношение длин модели и прототипа равно отношению их диаметров.

Аналогичным образом при $z=1$ (столбец 6, табл. 2) имеем $x = \sqrt{\beta}$. Это означает равенство длин модели и прототипа, когда отношение производительностей модели и прототипа равно отношению их поперечных сечений.

Наконец, при $z=1/x$ (столбец 7, табл. 2) имеем $x = \beta$. Этому случаю отвечает сохранение гидродинамического подобия в модели и в прототипе. Действительно условие $zx=1$ означает, что отношение критериев Re в модели и в прототипе равно 1 (так как физические константы сокращаются, отношение критериев оказывается равным произведению

zx). В табл. 2 приведены масштабные зависимости, показывающие как выражается отношение дополнительных параметров в модели и прототипе через отношение основных параметров для каждого из четырех, рассмотренных выше примеров. Эта попытка представляет собой модифицированный метод использования масштабных уравнений.

Для частного случая гетерогенной катализитической реакции, осуществляемой в газовой фазе на неподвижном слое катализатора, можно получить следующее кинетическое уравнение⁶:

$$V_{\text{сек}} dy = U_k (1 - y) dF \quad (61)$$

где y — степень превращения; dF — элемент поверхности катализатора; U_k — скорость химической реакции, выраженная в единицах скорости потока.

Уравнение (61) позволяет связать размеры аппарата со скоростью химической реакции и степенью превращения.

Это уравнение справедливо при следующих допущениях: скорость химической реакции U_k постоянна по всей длине (высоте) аппарата, количество превращающегося вещества изменяется по длине аппарата пропорционально разности между фактическим составом в данном сечении аппарата и теоретически возможным, реакция первого порядка и протекает без изменения объема.

В результате интегрирования уравнения (61) получим:

$$1 - y = e^{-U_k F / V_{\text{сек}}} \quad (62)$$

Уравнение (62) может быть представлено в виде следующей зависимости между тремя безразмерными комплексами:

$$A = \Gamma \cdot W \quad (63)$$

где $A = -\epsilon / \ln(1 - y)$ — критерий, показывающий какой должна быть степень превращения при данной величине использованной доли поверхности катализатора.

Очевидно, что по своему физическому смыслу этот критерий эквивалентен концентрационному симплексу X_1 или относительному выходу X_2 .

Критерий $\Gamma = 1/\sigma$ является критерием геометрического подобия поверхности катализатора. Он эквивалентен по своему физическому смыслу критерию геометрического подобия.

Критерий $W = \omega / U_k$ — критерий кинетического подобия, эквивалентный по своему физическому смыслу критерию D_{A_1} , как это уже отмечалось выше (см. стр. 680). В вышеприведенных уравнениях ϵ — использованная доля поверхности катализатора; σ — удельная поверхность катализатора; ω — линейная скорость потока.

Следует, однако, отметить, что применимость критериального уравнения (63) ограничена теми пределами, которые были положены в основу вывода исходного кинетического уравнения. Кроме того, здесь предполагается, очевидно, что реакция протекает в кинетической области, а следовательно, процесс массообмена не оказывает на нее тормозящего влияния.

Аналогичное уравнение для случая гомогенной реакции первого порядка было предложено Позиным³¹ при выводе уравнения для определения к.п.д. химического аппарата (под последним Позин понимал достигаемую в аппарате степень приближения к теоретически возможным результатам). Уравнение Позина имеет для этого случая вид:

$$n = 1 - e^{-k_1 f l / V_{\text{сек}}} \quad (64)$$

где η — к.п.д. химического аппарата; f — поперечное сечение потока (аппарата); l — длина потока.

Из рассмотрения уравнений (62) и (64) можно установить их аналогию, так как к. п. д. аппарата для случая химической реакции первого порядка, как это видно из его определения, тождествен степени конверсии, поэтому оба уравнения по смыслу совпадают. Они связывают размеры аппарата со скоростью потока и степенью конверсии. Однако при их использовании следует иметь в виду, что оба уравнения не учитывают ни осложнений за счет тепло- и массообмена, ни распределения времени пребывания в аппарате.

IV. НЕКОТОРЫЕ ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ

Примеры практического применения теории подобия к химическим процессам, протекающим в кинетической области, приведены в монографии Дьяконова³. Так, в результате обобщения экспериментальных данных по синтезу аммиака при различных температурах получено следующее критериальное уравнение:

$$X_2 = \left(\frac{b Ko}{1 + b Ko} \right)^{1/2} \quad (65)$$

где b — константа.

При обобщении опытных данных по синтезу аммиака при различных температурах и давлениях получено следующее уравнение:

$$Pa = \left(\frac{b Ko}{1 + b Ko} \right)^2 \quad (66)$$

Аналогичным образом при обобщении экспериментальных данных по окислению сернистого газа при различных температурах было получено уравнение:

$$X_2 = \frac{Ko}{1 + Ko} \quad (67)$$

При помощи уравнения (67) удалось совместить изотермы на так называемой диаграмме Книтча в одну кривую, описываемую этим уравнением.

При обобщении экспериментальных данных по термическому разложению солей и окислов кальция и кадмия³⁰ было показано, что все процессы термического разложения этих окислов и солей подчиняются критериальному уравнению:

$$\frac{1}{Ko} = 1 - Pa \quad (68)$$

При обобщении экспериментальных данных для процесса полимеризации растительных масел (при получении олифы¹⁰) были получены уравнения вида:

$$\Phi = f(K_{\text{инт}}) \quad (69)$$

где Φ — отношение физических констант, используемых для контроля технологического процесса (вязостей, плотностей и т. д.).

Эти уравнения были представлены графически. Их практическое использование позволило значительно улучшить контроль за протеканием процесса и устранить сбои на производстве. Кроме того была предложена схема автоматизации этого процесса, основанная на использовании уравнения (69).

В результате обработки экспериментальных данных по распространению пламени в трубе, заполненной горючим газом, смешанным с различными инертными газами, которые значительно отличались друг от друга своими коэффициентами диффузии и коэффициентами темпера-

туропроводности, было получено³² следующее критериальное уравнение:

$$\left(\frac{w}{\sqrt{ak_2c_2}} \right) \cdot \left[\left(\frac{qc_1}{\gamma c_p T} \right)^{3,36} \left(\frac{D}{a} \right)^{0,6} \right] = f \left(\frac{c_1}{c_2} \right) \quad (70)$$

где w — скорость распространения пламени; a — коэффициент температуропроводности; c_1 и c_2 — концентрации реагентов (метана и кислорода). Это уравнение представлено в графической форме.

Легко показать, что критерий $\frac{w}{\sqrt{ak_2c_2}}$ представляет собой отношение $\sqrt{\frac{\text{Pe}}{\text{Da}_1}}$. В самом деле:

$$\left(\frac{w}{\sqrt{ak_2c_2}} \right)^2 = \frac{w^2 l}{ak_2c_2 l} = \frac{wl}{a} \cdot \frac{w}{k_2c_2 l} = \frac{\text{Pe}}{\text{Da}_1} \quad (71)$$

Критерий же D/a представляет собой, очевидно, отношение критериев Pe/Pe_d . Остальные критерии уже были рассмотрены ранее.

Таким образом, общее критериальное уравнение может быть представлено также в следующем виде:

$$\left(\frac{\text{Pe}}{\text{Da}_1} \right)^{0,5} \left[(\text{K}_{\text{тк}})^{3,36} \cdot \left(\frac{\text{Pe}}{\text{Pe}_d} \right)^{0,6} \right] = f(X_3) \quad (72)$$

где $X_3 = c_1/c_2$ или в более общем виде:

$$f = (\text{Da}_1, \text{Pe}, \text{Pe}_d, \text{K}_{\text{тк}}, X_3) = 0 \quad (73)$$

При обобщении экспериментальных данных по химическим реакциям, протекающим в диффузионной области, например, при поглощении аммиака серной кислотой, процессы описываются уравнениями вида:

$$C_a = K_{\text{ор}} F \Delta p_{\text{ср}} \quad (74)$$

где $k_{\text{ор}} = k_r$ — общий коэффициент массопередачи, отнесенный к газовой фазе, $\Delta p_{\text{ср}}$ — средняя движущая сила в аппарате, выраженная в единицах парциального давления.

При этом здесь, как всегда, коэффициент массопередачи находится из соответствующего критериального уравнения физической абсорбции.

В недавней работе³³ были получены обобщенные уравнения для процессов физической сорбции в насадочных колоннах с учетом гидродинамического состояния двухфазной системы: для легко растворимых газов:

$$\text{Nu} \cdot A \text{Re}_{\text{т}}^m \text{Pr}_{\text{т}}^n (1 + f) \quad (75)$$

для трудно растворимых газов:

$$\text{Nu} \cdot A_1 \text{Re}_{\text{ж}}^{m_1} \text{Pr}_{\text{ж}}^{n_1} (1 + f) \quad (76)$$

где f — фактор гидродинамического состояния двухфазной системы. Значения A , m , n и f зависят от гидродинамического режима, в котором находится двухфазная система.

Обычные критериальные уравнения массопередачи используются для определения скорости химических процессов, осуществляемых в системе твердое тело — газ. Например, при помощи теории подобия было показано³⁴, что скорость горения угля определяется скоростью подвода кислорода через внешний диффузионный слой в газовой фазе.

Следует отметить, что диффузионные критериальные уравнения могут быть использованы и для случая абсорбции, сопровождаемой медленной химической реакцией, когда поглощаемый компонент проходит, не реагируя или почти не реагируя, через оба диффузионных слоя (в газовой и в жидкой фазах), то есть когда реакция протекает в основном в объеме жидкой фазы. В этом случае реакция влияет лишь на величину упругости пара поглощаемого компонента в объеме жидкой фазы, не

изменяя вида уравнения. К числу таких процессов, например, относится поглощение этилформиата раствором NaOH²⁵.

В качестве примера использования теории подобия при расчете химических процессов, протекающих в диффузионно-кинетической области, можно привести критериальное уравнение:

$$Nu = C \cdot Ha \cdot Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3}, \quad (77)$$

полученное при обработке экспериментальных данных по абсорбции двуокиси углерода растворами щелочей, соды и диэтаноламина^{12, 28}. В качестве примера частичного использования теории подобия при расчете процессов гетерогенного катализа можно привести расчет контактной колонны для получения фенола по методу Рашига²². Для учета диффузионного сопротивления здесь предложено использовать описанный уже нами метод²⁰. Значительное количество примеров частичного использования теории подобия при расчете химических процессов, протекающих в диффузионно-кинетической области в самых различных аппаратах, можно найти также в других работах³⁵⁻³⁸.

В качестве примера экспериментальной проверки возможностей использования масштабных уравнений можно указать на работу Бретшнейдера³⁰, который экспериментально подтвердил возможность моделирования реакторов при помощи масштабных уравнений. Опыты проводились в двух трубчатых реакторах, размеры которых были установлены в соответствии с требованиями, вытекающими из масштабных уравнений, на псевдогомогенной системе, в качестве которой использовалась взвесь цинковой пыли в растворе бихромата в серной кислоте. Производительности обоих реакторов различались в пять раз. В качестве исходных уравнений использовались рассмотренные в этом обзоре масштабные уравнения (49) — (51), полученные из условия сохранения постоянства прироста температур в обоих реакторах. В результате проведенных опытов было подтверждено, что при соблюдении найденных из масштабных уравнений геометрических соотношений между размерами модели, прототипа и скоростями потоков фактический прирост температуры в прототипе совпадает с заданным в пределах погрешностей опыта.

При определяющем влиянии диффузии, т. е. для процессов, протекающих в диффузионной области, сформулированы условия моделирования насадочных аппаратов для систем газ — жидкость, пар — жидкость³⁹. Это становится возможным потому, что обнаруженный в насадках режим точки инверсии фаз приводит к однозначному значению: 1) скоростей в каждом сечении колонны; 2) перепада давлений; 3) распределения жидкости в колонне. Таким образом, каждый элемент слоя насадки воспроизводит рядом расположенные элементы слоев.

При обработке одних и тех же систем в модели и объекте, моделирование насадочных колонн сводится к выполнению следующих условий.

Для высот слоя насадки:

$$\frac{h_1}{h_2} = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{1,3} \left(\frac{F_{c_1}}{F_{c_2}} \right)^{1,3} \quad (78)$$

Для диаметров колонн:

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{0,25} \left(\frac{F_{c_2}}{F_{c_1}} \right)^{0,75} \quad (79)$$

Для перепадов давлений:

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{0,3} \left(\frac{F_{c_2}}{F_{c_1}} \right)^{0,3} \quad (80)$$

где σ — удельная поверхность насадки (заполнения) в m^2/m^3 ; F_o — свободное сечение или свободный объем насадки в m^3/m^3 .

В недавней работе⁴⁰ при использовании уравнений (75) и (76) найдены условия моделирования химических процессов.

Применение теории подобия к химическим процессам открывает возможности обобщения экспериментальных данных по химическим реакциям, протекающим в кинетической, диффузионной и диффузионно-кинетической областях.

В некоторых случаях, теория подобия открывает возможности моделирования химических процессов с использованием масштабных уравнений и критериев, представленных в интегральной форме.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Кафаров, ЖПХ, **30**, 1449 (1957).
2. C. Damköhler, Ztschr. Elektrochem., **42**, 846 (1936).
3. Г. К. Дьяконов, Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. Изд. АН СССР, 1956.
4. A. Klienbeberg, H. N. Mooy, Chem. Eng. Progr., **44**, 17 (1953).
5. Н. А. Алявдин, Хим. пром., 1953, № 3, 75.
6. W. Matz, Anwendung des Ähnlichkeitsgrundsatzes in der Verfahrenstechnik. Springer — Verlag, Berlin, 1954.
7. H. E. Johnstone, M. W. Thring, Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in chemical Engineering, McGraw Hill Book Co., N. Y., 1957.
8. R. L. Bosworth, Transport Process in Applied Chemistry, Pitman Ltd, London, 1956.
9. В. М. Брейтман, ДАН, **78**, в. 6. (1951).
10. В. М. Брейтман, Исследование кинетики изотермических и неизотермических химических и физико-химических процессов с помощью теории подобия. Диссертация ЛТИ, Ленинград, 1952.
11. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, М., 1959.
12. D. W. van Krevelen, P. I. Hofstijer, Chem. Eng. Progr., **44**, 529 (1948).
13. W. Brötz, Ztschr. Elektrochem., **57**, 470 (1953).
14. N. W. Lüft, Ind. Chemist, **32**, № 8, 302 (1956).
15. R. L. Bosworth, Trans. Faraday Soc., **43**, 399 (1947).
16. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, М., 1949.
17. D. C. Jordan, Chemical Pilot Plant Practice, McGraw Hill Book Co., N. Y., 1955.
18. W. H. Bartolomew, E. O. Karow, M. R. Sfat, Ind. Eng. Chem., **42**, 1801, 1810 (1950).
19. S. I. Green, Trans. Inst. Chem. Engrs, **31**, 327 (1953).
20. I. O. Houghen, Chem. Eng. Progr., **46**, 446 (1950).
21. T. H. Chilton, A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem., **26**, 1183 (1934).
22. K. Schönenemar, H. Hofmann, Chem. Ing.-Techn., **29**, 665 (1957).
23. E. Wicke, Chem. Ing.-Techn., **29**, 305 (1957).
24. М. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
25. T. K. Sherwood, R. Z. Pigford, Absorption and Extraction, McGraw Hill Book Co., N. Y., 1952.
26. В. М. Рамм, Абсорбционные процессы в химической промышленности, ГХИ, М., 1951.
27. А. П. Белопольский, ЖПХ, **19**, 1181 (1946).
28. D. R. Mogris, S. B. Watkins, Brit. Chem. Eng., **2**, 79 (1957).
29. В. Н. Оборин, Труды Грознен. нефт. ин-та, сб. 14, 34 (1954).
30. С. Бретшнейдер, ЖПХ, **31**, 1636 (1958).
31. М. Е. Позин, ЖПХ, **29**, 1336 (1956).
32. F. Schultz-Grunow, Chem. Ing.-Techn., **26**, 18 (1954).
33. В. В. Кафаров, В. С. Мурзин, ЖПХ, **32**, 1992 (1959).
34. S. Traustol, Modelgesetze der Vergasung und Verhüttung, Berlin, 1949.
35. Chemical Reaction Engineering, Pergamon Press, L., N. Y., 1957.
36. Г. К. Боресков, Хим. пром., 1956, № 2.
37. М. Г. Слинько, Г. К. Боресков, Хим. пром., 1960, № 3.
38. А. Г. Усманов, А. Н. Бережной, ЖФХ, **34**, 907 (1960).
39. В. В. Кафаров, Хим. пром., 1953, № 5.
40. Н. А. Гольдберг, В. И. Кучерявый, ЖПХ, **34**, 151 (1961).

МХТИ им. Д. И. Менделеева

и

Ин-т научной информации
АН СССР

п-4272