

УДК 531.1

МАКРОКИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

B. B. Кафаров

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	329
II. Математические модели изотермических идеальных реакторов	331
III. Математические модели изотермических неидеальных реакторов	335
IV. Влияние тепловых параметров на химические процессы	347
V. Тепловая устойчивость химических реакторов	353
VI. Влияние диффузионных параметров на химические процессы	357

I. ВВЕДЕНИЕ

Особенностью современных химических процессов, протекающих с высокими скоростями при высоких температурах и давлениях в многофазных системах, является их большая сложность.

Эта сложность проявляется в значительном числе и многообразии параметров, определяющих течение процессов, в большом числе внутренних связей между параметрами, в их взаимном влиянии, причем изменение одного параметра вызывает нелинейное изменение других параметров. Отмеченная сложность усиливается возникновением обратных связей между параметрами, а также развитием конкурирующих направлений процесса, изменяющих ход последнего.

Сложность химического процесса приводит к необходимости познания его через *модели* — такие системы, которые отражают отдельные, ограниченные в нужном направлении стороны явлений рассматриваемого процесса.

Модели представляются в виде определенной математической записи, которая устанавливает взаимосвязь между параметрами процесса, используя теоретические методы и экспериментальные данные.

При анализе и использовании их такие модели принято разбивать на блоки рассматривая отдельно чисто химические явления, определяемые классической химической кинетикой, и выделяя блоки, учитывающие перенос массы и энергии в процессе химического взаимодействия. В связи с этим принято различать микро- и макрокинетику химических процессов. Конечно, это деление является в известной мере условным, но оно позволяет дать точную количественную оценку разным сторонам сложного химического процесса, а следовательно, представляет собой научную основу создания промышленных химических процессов.

Современное понятие макрокинетики было введено Франк-Каменецким¹, который указал также задачи и области, охватываемые этим понятием. В дальнейшем макрокинетика оформилась в специальный раздел химической кинетики, который стал основой расчета химических реакторов и промышленных химических процессов. Через 10 лет после появления работы Франк-Каменецкого вопросам макрокинетики был посвящен специальный симпозиум Европейской федерации химических инженеров, состоявшийся в Амстердаме в 1957 году². С появлением вы-

числительной техники макрокинетика химических процессов переживает новый этап своего развития — появилась возможность математического моделирования химических процессов, их оптимизации и управления³⁻⁵. Рассмотрение вопросов макрокинетики получило развитие в работах Левича⁶.

Макрокинетика изучает взаимодействия в химическом процессе на уровне молекул, в масштабах, не превышающих масштабы свободного пробега молекул. К масштабам молекулярных взаимодействий относятся также такие явления как молекулярное трение (вязкость), молекулярный перенос тепла (теплопроводность), молекулярный перенос вещества (молекулярная диффузия).

При исследовании процессов на двух уровнях существенным является состояние жидких сред.

Смешение жидкостей называется микроскопическим, если оно ограничено смешением индивидуальных молекул; при этом такое состояние жидкости называется микросостоянием^{7,8}. Классическая химическая кинетика оперирует с кинетическими уравнениями, соответствующими микросостояниям.

Макрокинетика изучает взаимодействия в химическом процессе на уровне агрегатов молекул, в масштабах вихрей, капель или газовых пузырей, в масштабах так называемых макрочастиц. Смешение жидкостей называется макроскопическим, если оно происходит при взаимодействии макрочастиц. Соответственно, такое состояние жидкостей называется макроскопическим.

Рассмотрение макро- и микросмешения существенно для гетерогенных систем, так как одна из фаз таких систем обычно ведет себя как жидкость в микросостоянии. Например, твердая фаза в системах жидкость — твердое тело может быть интерпретирована как жидкость в микросостоянии, так как каждая частица твердого тела есть определенный агрегат молекул.

Другим примером может служить дисперсная фаза в системах жидкость — жидкость. Сегрегация в таких системах увеличивается с повышением межфазного напряжения.

Гомогенные системы ведут себя как жидкости в микросостоянии, за исключением очень вязких жидкостей или систем, в которых протекают очень быстрые реакции. В последних случаях время, которое необходимо для гомогенизации системы, может оказаться значительным по сравнению со скоростью реакции и, соответственно, реакция будет лимитирована процессом смешения.

Основной задачей макрокинетики является установление законов переноса вещества и энергии на макроскопическом уровне в реальных условиях проведения химических процессов. Эта задача сводится к установлению распределения концентраций и температур в реакторе в зависимости от организации потоков реагентов подвода (или отвода) тепла, влияния диффузии.

Так, например, для контактно-кatalитических процессов, проводимых в стационарном слое катализатора, на макроскопическом уровне рассматривается распределение температур и концентраций в радиальном и осевом направлениях слоя при обычных условиях неизотермичности и неадиабатичности. На микроскопическом уровне в этих условиях рассматривается распределение тепла и концентраций в области частицы катализатора (и внутри ее пор).

Очевидно, что при рассмотрении химического процесса в целом макро- и макрокинетика представляют собой единое целое. Это, однако, не значит, что задачи изучения макрокинетики не могут представлять са-

мостоятельный интерес благодаря специфичности масштабов рассматриваемых объектов и специфичности закономерностей, имеющих место на макроуровнях.

В соответствии с этим исследование химических процессов, осуществляемых в промышленных реакторах, реализуется в двух аспектах. В лабораторных условиях исследуется микрокинетика процесса — устанавливаются механизм реакции и кинетические уравнения. На опытной установке на выбранной конструкции реактора устанавливаются параметры модели, определяющие макрокинетику процесса — определяются коэффициенты продольного и радиального перемешивания, режимы течения, коэффициенты массо- и теплопередачи и т. п. Затем микротипы и макрокинетические параметры объединяются в полную математическую модель, из которой, используя метод математического моделирования (заключающийся в том, что деформация модели изучается не на физической модели, как при физическом моделировании, а непосредственно на самой математической модели с помощью электронных вычислительных машин), можно получить графические и численные зависимости между всеми параметрами процесса с нахождением оптимума (путем использования известных методов оптимизации). Таким образом, изучение макрокинетики является основой современного анализа промышленных химических процессов. Ниже рассматриваются математические модели химических процессов, учитывающие явления переноса энергии и массы, накладываемые на чисто химические явления, с целью подчеркнуть важность и необходимость изучения вопросов макрокинетики химических процессов.

II. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ

Работу реальных реакторов принято рассматривать путем сравнения их с идеальными моделями. Обычно анализ проводят по двум крайним моделям: модели идеального вытеснения и модели идеального смешения. На возможность выбора таких моделей впервые указал Кириллов⁹, который дал количественную обработку явления вымывания. В работах^{10, 11} проведена количественная оценка протекания химических процессов в указанных моделях.

Модель идеального вытеснения соответствует такому состоянию, при котором компоненты непрерывно вводятся в реактор и выводятся из него (рис. 1); при этом продольное и поперечное перемешивание частиц среды полностью отсутствует. Время пребывания всех частиц в реакторе одинаково и равно отношению объема реактора к объемному расходу жидкости. Состав жидкости и скорость реакции меняются от точки к точке по длине реактора. Связь между временем пребывания в реакторе и скоростью реакции устанавливается из материального баланса реактора.

Обозначим через:

V_A — количество реагента А в $\text{кг}\cdot\text{моль}/\text{сек}$;

V_r — реакционный объем в литрах;

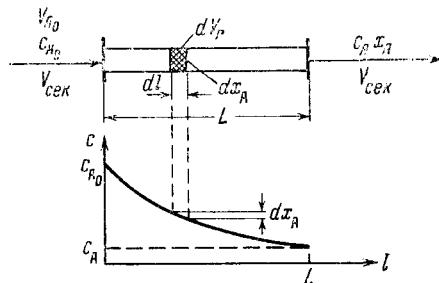


Рис. 1. Структура модели реактора идеального вытеснения

x_A — степень превращения, равная $x_A = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}}$;

c_{A_0} , c_A — начальная и конечная концентрации реагента A в кг·моль/л;

w_{r_A} — скорость реакции (скорость превращения реагента A) в кг·моль/сек

Для установившегося потока и постоянного сечения реактора согласно рис. 1 можно написать:

$$V_A - (V_A + dV_A) + (-w_{r_A}) dV_r = 0 \quad (3)$$

Откуда

$$-dV_A + (-w_{r_A}) dV_r = 0$$

Учитывая, что $V_A = V_{A_0} (1 - x_A)$ и $dV_A = -V_{A_0} dx_A$, после подстановки в (3) разделения переменных и интегрирования получим:

$$\frac{V_r}{V_{A_0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_{r_A}} \quad (4)$$

Если ввести концентрацию c_{A_0} , выраженную числом кг·моль на единицу объема, ввести, соответственно, секундный объем $V_{\text{сек}}$ в л/сек, то можно написать

$$V_{A_0} = c_{A_0} V_{\text{сек}}. \quad (5)$$

Очевидно, что отношение $V_r/V_{\text{сек}}$, имеющее размерность времени, есть время пребывания реагента в реакторе τ_n , поэтому можно написать:

$$\tau_n = \frac{V_r}{V_{\text{сек}}} = c_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_{r_A}} \text{сек.} \quad (6)$$

В общем случае для реакции любого n -го порядка скорость реакции w_{r_A} , можно представить как

$$-w_{r_A} = k \cdot c_A^n = k c_{A_0}^n (1 - x_A)^n. \quad (7)$$

После подстановки (7) в (6) получим:

$$\tau_n = \frac{V_r}{V_{\text{сек}}} = c_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k c_A^n} = \frac{1}{k} c_{A_0}^{1-n} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^n} \text{сек.} \quad (8)$$

Модели идеального вытеснения следуют трубчатые реакторы с большим отношением длины трубы к диаметру (продольным перемешиванием можно пренебречь) при турбулентном движении жидкости или газа (радиальным перемешиванием можно пренебречь ввиду наличия плоского профиля скоростей при турбулентном движении).

Модели вытеснения следует также периодический реактор, но не по координате длины, а по координате времени.

Модель идеального перемешивания (смешения) соответствует такому состоянию, при котором принимается, что компоненты непрерывно вводятся в реактор и выводятся из него (с одинаковой скоростью); при этом в реакторе осуществляется столь полное перемешивание частиц среды, что концентрация каждого из компонентов во всем объеме одинакова.

Согласно уравнению материального баланса для рассматриваемой модели имеем уравнение (9):

$$V_{\text{сек}} (c_{A_0} - c_A) = (-w_{rA}) V_r \quad (9)$$

по аналогии с выражением (6) время пребывания реагента в реакторе τ_n можно представить в виде (10):

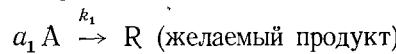
$$\tau_n = \frac{V_r}{V_{\text{сек}}} = \frac{c_{A_0} - c_A}{(-w_{rA})} = \frac{c_{A_0} - c_A}{kc_A^n} = \frac{1}{k} c_{A_0}^{1-n} \frac{x_A}{(1-x_A)^n} \quad (10)$$

Сравнивая степень превращения в моделях реактора идеального вытеснения и идеального смешения при одном и том же времени пребывания для реакции первого порядка, при $k=1$, получим график рис. 2. Из представленного графика следует, что в реакторе идеального смешения степень превращения x_A ниже, чем в реакторе идеального вытеснения. Так, степень превращения 0,85 в реакторе идеального вытеснения может быть достигнута за 19 мин., в то время как в реакторе идеального смешения — через 57 мин.

Отметим, что при прохождении реакционной среды через реактор вытеснения конверсия увеличивается по длине реактора, а поскольку для простых реакций с увеличением конверсии скорость реакции уменьшается, то значение средней скорости реакции будет лежать между ее максимальным значением в начале реактора и минимальным — на выходе из реактора. При прохождении реакционной среды через реактор смешения конверсия в каждой точке реактора будет соответствовать конверсии на выходе ее из реактора, и средняя скорость реакции будет равна низкому значению скорости на выходе из реактора. Следовательно, при сравнении обеих моделей реакторов в изотермических условиях при одном и том же значении конверсии на выходе реактора вытеснения будет всегда иметь более высокую среднюю скорость реакции, и, следовательно, необходимый объем такого типа реактора будет меньше.

Модель реактора сказывается не только на степени превращения, но и на распределении продуктов реакции.

В качестве примера рассмотрим реакцию разложения компонента A, которая протекает по двум путям¹²:



с соответствующими скоростями (11) и (12):

$$w_{rR} = \frac{dc_R}{d\tau} = k_1 c_A^{a_1} \quad (11)$$

$$w_{rS} = \frac{dc_S}{d\tau} = k_2 c_A^{a_2} \quad (12)$$

Разделив уравнение (12) на (11), получим отношение скоростей образования продуктов S и R:

$$\frac{w_{rS}}{w_{rR}} = \frac{k_2}{k_1} c_A^{a_2 - a_1} \quad (13)$$

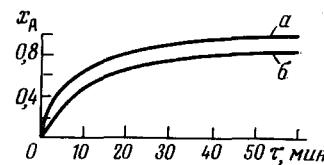


Рис. 2. Степень превращения в моделях идеального вытеснения (a) и идеального смешения (b)

Из уравнения (13) следует, что только варьируя концентрацию c_A , можно изменять соотношение концентрации продуктов c_S/c_R , так как кинетические параметры k_1, k_2, a_2, a_1 — величины постоянные для данной системы при данной температуре. Их влияние на распределение продуктов будет проявляться следующим образом.

1. Если $a_1 > a_2$, то есть порядок реакции для желаемого продукта выше, чем порядок реакции образования нежелаемого продукта, тогда $(a_2 - a_1)$ — величина отрицательная. Из уравнения (13) следует, что для получения относительно высоких выходов желаемого продукта R необходимо в реакторе иметь высокие концентрации реагента c_A , что достигается одним из следующих путей: а) использованием реактора идеального вытеснения, где концентрация c_A падает постепенно от начальных высоких значений; б) увеличением общего давления в газофазных системах или исключением инертных примесей, что позволяет поднять концентрацию реагента на входе в реактор; 3) исключением рецикла продуктов.

2. Если $a_1 < a_2$, то есть порядок реакции для желаемого продукта ниже, чем для нежелаемого, то для предпочтительного образования продукта R потребовались бы более низкие концентрации реагента, что достигается одним из следующих путей: а) использованием реактора идеального смешения, в котором концентрация реагента быстро достигает минимально возможного значения на выходе; б) введением рецикла, снижающего входную концентрацию и понижающего концентрацию ре-

гента А в реакторе; в) понижением давления или увеличением концентрации инертных газов для газофазных систем. Все это приводит к необходимости иметь большие размеры реактора. В этом случае оптимальное проектирование достигается при сопоставлении экономического баланса стоимости процесса очистки от нежелаемого продукта и больших капитальных затрат на более крупное оборудование.

3. Если $a_1 = a_2$, т. е. обе реакции одного и того же порядка, то уравнение (13) принимает вид (14):

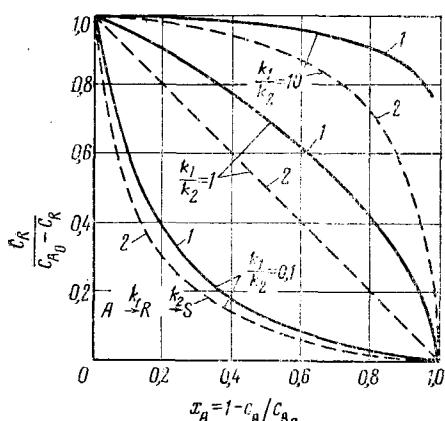
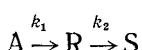


Рис. 3. Относительный выход промежуточного продукта в реакторе идеального вытеснения (1) и идеального смешения (2) для различных степеней превращения исходного реагента

Изменять соотношение продуктов можно, изменения величину отношения k_2/k_1 следующим образом: а) изменением температурных условий процесса, если энергии активации двух реакций отличаются друг от друга; б) применением селективного катализатора.

На рис. 3 представлена зависимость относительного выхода промежуточного продукта R от кинетических параметров и типа реактора¹² для последовательной реакции:



На основании рис. 3 можно сделать заключение, что, во-первых, выход промежуточного продукта R в реакторе вытеснения всегда больше, чем в реакторе смешения и, во-вторых, при больших значениях отношения k_1/k_2 имеет место высокая конверсия, при малых — наоборот, т. е. в этих случаях мы должны соответственно вводить или не вводить рецикл.

Анализ функций распределения продуктов параллельных и последовательных реакций весьма удобно и быстро проводить на аналоговых вычислительных машинах. Для решения подобных задач были представлены структурные схемы набора их на машинах, рассмотрены типовые химические реакции и рассчитаны оптимальные значения выходов продуктов¹³.

III. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ НЕИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ

1. Общие положения

В отличие от рассмотренных выше идеальных реакторов в неидеальных реакторах имеет место неравномерное распределение реагирующих частиц среды по сечению потока и вдоль потока. Поэтому в таких реакторах следует учитывать поперечное и продольное перемешивание частиц среды. В качестве одной из характеристик работы неидеальных реакторов используют функцию распределения концентраций во времени. Второй характеристикой работы реакторов является состояние сегрегации частиц, т. е. необходимо различать, проходит ли процесс на уровне микросмешения (на уровне молекул) или макросмешения (на уровне агрегатов молекул). Уровень состояния системы определяется так называемой степенью разделения системы или степенью сегрегации I , введенной Данквертсом⁷.

Для понятия степени сегрегации вводится представление о «концентрации в точке» и «возрасте жидкости в точке». Они означают концентрацию или возраст, усредненные по области очень небольшой по сравнению не только со всей системой, но и по сравнению с размерами агрегатов молекул, но достаточной большой, чтобы содержать много молекул.

Если возраст молекулы определяется как время τ , которое прошло с того момента, когда молекула попала в систему, то можно рассчитать дисперсию возраста всех молекул системы, т. е. средний квадрат отклонения возрастов молекул от среднего возраста:

$$\text{Var } \tau = (\bar{\tau} - \bar{\bar{\tau}})^2 \quad (15)$$

где $\bar{\tau}$ — средний возраст всех молекул, которые находятся в системе в данный момент; общая черточка сверху указывает на среднее значение для всех молекул.

Если для каждой «точки» средний возраст молекул в этой точке обозначить τ_p , то дисперсия возраста может служить мерой степени разделения. Эта дисперсия равна:

$$\text{Var } \tau_p = (\bar{\tau}_p - \bar{\bar{\tau}})^2 \quad (16)$$

где верхняя черточка показывает усредненность по всем точкам.

Если перемешивание осуществляется на молекулярном уровне, то средний возраст всех молекул в каждой точке является одинаковым и равным среднему возрасту всех молекул в системе, и дисперсия возраста в разных точках равна нулю.

Если перемешивание осуществляется на макроуровне, т. е. система является полностью разделенной (сегрегированной), то дисперсия возраста между точками в системе равна дисперсии возраста всех молекул, т. е.

$$I = \frac{\text{Var } \tau_p}{\text{Var } \tau} = 1 \quad (17)$$

Для любой другой степени разделения I будет меньше единицы:

$$I = \frac{\text{Var } \tau_p}{\text{Var } \tau} \frac{(\tau_p - \bar{\tau})^2}{(\tau - \bar{\tau})^2} < 1 \quad (18)$$

Предельному значению $I=0$ соответствует состояние максимальной смещаемости, понятие, введенное Цвитеингом⁸.

Для системы, имеющей распределение времени пребывания, равное распределению в модели идеального перемешивания, величина I может

лежать между нулем (перемешивание на молекулярном уровне) и единицей (случай полного разделения).

Для системы, соответствующей модели идеального вытеснения, где не происходит перемешивания частиц потока, степень разделения достигает максимального значения, равного $I=1$.

Установим влияние уровня смещения или состояния системы на степень превращения в реакторах.

Рассмотрим две схемы расположения двух реакторов, соответствующих двум крайним моделям: идеального смещения, соединенных

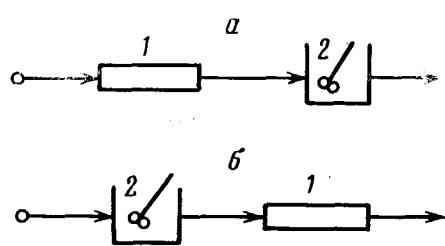


Рис. 4. Влияние расположения моделей аппаратов на уровень смещения: 1 — идеальное вытеснение; 2 — идеальное перемешивание

модели идеального вытеснения и модели идеального смещения последовательно (рис. 4).

Разница в схемах заключается в том, что в схеме *а* перемешивание происходит на более поздней стадии, а в схеме *б* — на более ранней стадии. Общее распределение времени пребывания для обеих схем расположения реакторов будет одинаковым — для зоны вытеснения получается обычная дельта-функция (см. ниже), для зоны смещения — экспонента.

Если эти две системы рассматривать только как проточные аппараты без химической реакции, например для снижения колебаний температуры и концентрации в установившемся потоке жидкости, их эффект будет совершенно одинаковым. Трудность изучения химических реакторов состоит в том, что обычно перемешивание элементов жидкости происходит одновременно с химической реакцией. Хотя общее перемешивание в обоих рассматриваемых системах одинаково, перемешивание во второй схеме происходит на ранней стадии химической реакции, тогда как в первой схеме перемешивание происходит на более поздней стадии. Это, естественно, приведет к разным выходам продукта из рассматриваемых систем. Если реакция изотермическая и порядка больше единицы, более высокая конверсия будет достигаться в первой схеме расположения аппаратов. Согласно предыдущему, реактор вытеснения 1 имеет более высокое значение степени разделения, чем реактор смещения 2 ($I_1 > I_2$). На основании рассмотренного выше можно дать и другую трактовку влияния уровня смещения.

Вообразим реактор с полным разделением, представляющий собой длинную трубу, в которой предполагается поток поршневого типа или

идеального вытеснения, с большим числом боковых выходов, которые размещены с малыми интервалами друг от друга (см. рис. 5, а). Поток через эти боковые выходы контролируется таким образом, что общее распределение времени пребывания системы равно данному распределению времени пребывания, которое мы изучаем. Предполагается, что объем боковых отводов незначителен. В качестве точки в этой системе можно рассматривать очень короткий участок по длине трубы. Ясно, что распределение возрастов в каждой точке чрезвычайно узкое и что в системе нет никакого перемешивания, за исключением перемешивания на общем выходе. Таким образом, перемешивание молекул с различными возрастами осуществляется так поздно, насколько это возможно, т. е. в А (см. рис. 5, а).

Из этой первой проточной системы, которая полностью разделена, вторая воображаемая проточная система, являющаяся системой с максимальным перемешиванием, может быть получена простым обращением потока. Тогда имеется много входов и один выход (рис. 5, б). Предполагается, что перемешивание в радиальном направлении является идеальным и таким, что поступающая жидкость рассеивается непосредственно по всей длине трубы. Каждая молекула, как только она входит, перемешивается с другими молекулами, которые будут покидать систему одновременно. Таким образом, перемешивание молекул осуществляется так рано, насколько это возможно. Это состояние определяется как состояние «максимальной смешиваемости» — оно противоположно понятию полной сегрегации⁸.

Подводя итоги изложенному, приходим к следующему важнейшему выводу: для полного анализа работы химического реактора необходимо иметь: 1) кинетику реакции; 2) функцию отклика системы или кривую распределения времени пребывания; 3) свойства системы — наличие макро- и микросистемы; 4) смешение на ранней или поздней стадии.

Классическая кинетика рассматривает химические превращения на микроуровне и, соответственно, рассматриваемые ею системы являются микросистемами.

На основании работ Данквертса и Цвителинга^{7, 8} можно сделать следующие выводы: 1) учет степени сегрегации и максимальной смешиваемости имеет значение лишь для гомогенных систем, так как гетерогенные системы всегда полностью сегрегированы, т. е. всегда находятся в макросостоянии; 2) степень сегрегации и максимальной смешиваемости следует учитывать лишь в случае проточных реакторов с мешалками, так как потоки в реакторах, работающих по принципу полного вытеснения, всегда полностью сегрегированы; 3) в случае реакций первого порядка в гомогенных системах для проточных реакторов с мешалкой степень конверсии не зависит от уровня смешения, для реакций, порядок которых больше единицы, средняя скорость реакции выше для полностью сегрегированного состояния и ниже — для реакций порядка меньшего единицы; 4) проточный реактор вытеснения всегда дает большую конверсию, чем проточные реакторы смешения на уровне минимальной или максимальной сегрегации.

Для оценки степени неравномерности распределения частиц среды,

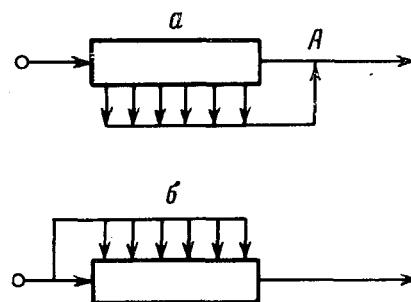


Рис. 5. Смешение на поздней (а) и ранней (б) стадиях

а следовательно, и концентраций реагентов в реакторах, как уже отмечалось выше, отыскивают функцию этого распределения, обрабатывая статистическими методами опытные данные по изменению концентрации на выходе из реактора при нанесении возмущения на входе, т. е. используют кибернетический прием анализа прохождения сигнала через исследуемый объект.

Обычно для анализа функции распределения концентраций в реакторах используют три вида нанесения возмущений (или, соответственно, три вида входных сигналов), отличающихся способом ввода индикатора на входе: ступенчатое возмущение (ступенчатый сигнал), импульсный входной сигнал (дельта-функция) и синусоидальное возмущение (частотные характеристики) (см. рис. 6).

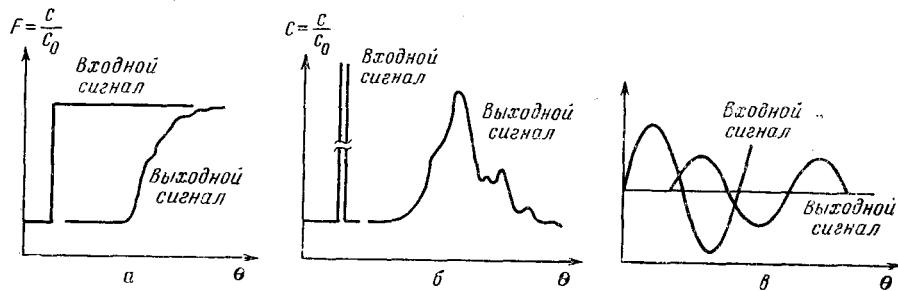


Рис. 6. Виды возмущений (входные и выходные сигналы) при установлении модели реакторов: *а* — ступенчатое возмущение — *F*-кривая; *б* — дельта-функция — *C*-кривая; *в* — частотные характеристики

На выходе из реактора получается соответствующий выходной сигнал (зависимость от времени концентрации индикатора на выходе), вид которого зависит от гидродинамических условий потоков, имеющих место в реакторе. Параметр времени удобно представить в безразмерном виде $\theta = \frac{\tau}{\bar{\tau}} = \frac{V_{\text{сек}} \tau}{V_r}$, где τ — текущее время и $\bar{\tau}$ — время пребывания индикатора в реакторе, равное отношению объема реактора V_r , заполненного жидкостью, к секундному объему пропускаемой жидкости $V_{\text{сек}}$.

Ступенчатое возмущение — F-кривая. При ступенчатом возмущении концентрация индикатора на входе скачком достигает постоянного значения c_0 . Распределение концентраций на выходе с получается затем в виде так называемой *F*-кривой, стремящейся от значения 0 к значению

$$\frac{c}{c_0} = 1 \quad (\text{рис. 6, } a).$$

Дельта-функция — C-кривая. При импульсной подаче индикатора (дельта-функция) на выходе получается так называемая *C*-кривая, представленная на рис. 6, *б*.

Синусоидальное возмущение (частотные характеристики). При гармоническом изменении подачи индикатора на выходе получается синусоида с измененной амплитудой и фазовым углом (рис. 6, *в*).

Статистическая функция распределения индикатора при нанесении импульсного возмущения записывается (*C*-кривая) в виде:

$$C = \int_0^{\infty} \tau C(\tau) d\tau \quad (19)$$

Функция распределения времени пребывания $C(\tau)$ характеризует долю вещества (индикатора) в выходящем потоке, находившейся в системе времени, меньшее τ .

Среднее время пребывания $\bar{\tau}$ определяется из соотношения:

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^\infty \tau C(\tau) d\tau}{\int_0^\infty C(\tau) d\tau} \cong \frac{\Sigma \tau c}{\Sigma c} \quad (20)$$

Функцию распределения $C(\tau)$ представляют в виде:

$$C(\tau) = \frac{1}{\tau} \frac{c}{c_0} = \frac{c_0}{\Sigma c \Delta \tau} \frac{1}{\text{сек}} \quad (21)$$

где $\Delta \tau$ — интервал отбора проб.

Безразмерное время пребывания θ равно:

$$\theta = \frac{\tau}{\bar{\tau}}$$

При известном среднем времени пребывания C -кривая может быть охарактеризована уравнением:

$$C = \frac{c}{c_0} = \bar{\tau} C(\tau) \quad (22)$$

Дисперсия или разброс рассматриваемой величины около среднего значения (или непрерывном распределении) для конечного числа эквидистантных точек (равные интервалы отбора проб) определяется по формуле:

$$\sigma^2 = \frac{\Sigma x_i^2 f(x_i)}{\Sigma f(x_i)} - \left[\frac{\Sigma x_i f(x_i)}{\Sigma f(x_i)} \right]^2 \quad (23)$$

Так, для дисперсии в единицах времени σ_τ^2 — сек², имеем:

$$\begin{aligned} \Sigma f(x_i) &= \Sigma c_i; \quad \Sigma x_i f(x_i) = \Sigma \tau_i c_i; \quad \Sigma x_i^2 f(x_i) = \Sigma \tau_i^2 c_i; \\ \sigma_\tau^2 &= \Sigma \tau^2 C(\tau) \Delta \tau - (\bar{\tau})^2 \end{aligned}$$

Для дисперсии в безразмерных единицах времени справедливо выражение (23a):

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_\tau^2}{(\bar{\tau})^2} \quad (23a)$$

или для C -распределения безразмерного времени θ выражение (23б):

$$\sigma^2 = \frac{\Sigma \theta^2 C}{\Sigma C} - 1 = \Sigma \theta^2 C \Delta \theta - 1 \quad (23б)$$

Связь между функциями распределения при ступенчатом возмущении дается в виде соотношений:

$$C = \frac{dF}{d\theta}; \quad F = \int_0^\theta C d\theta$$

Поскольку величина $C(\tau) d\tau$ характеризует долю вещества в выходящем потоке с возрастом τ и $\tau + d\tau$, то, умножив эту величину на концент-

рацию реагента c_A , остающуюся в элементе потока возраста $\tau + d\tau$, мы можем определить величину средней концентрации \bar{c}_A реагента, покидающего реальный реактор непрореагировавшим:

$$\bar{c}_A = \int_{\tau=0}^{\tau=\infty} c_A C(\tau) d\tau \quad (24)$$

Уравнение (24) справедливо только для линейных процессов, для которых выходной сигнал прямо пропорционален входному сигналу и, соответственно, для которых характерно свойство аддитивности. Учитывая, что для реакции первого порядка справедливо следующее соотношение концентраций:

$$c_A = c_{A_0} e^{-k\tau}$$

в соответствии с уравнением (24) можно записать:

$$\bar{c}_A = c_{A_0} \int_0^{\infty} e^{-k\tau} C(\tau) d\tau \quad (25)$$

Как видно, исходя из кривой распределения $C(\tau)$, полученной для данного типа реактора на опыте и имея информацию о кинетике химической реакции, мы можем по уравнению (25) определить степень превращения в неидеальном реакторе.

Частотные характеристики. Частотные характеристики имеют место при циклическом вводе индикатора (рис. 6) с определенной частотой, когда изменение концентрации индикатора на входе и на выходе характеризуется синусоидами, взаимно сдвинутыми по амплитуде и фазе. Использование метода частотных характеристик для анализа реакторов было описано Крамерсом и Албердом¹⁴ и развито в работе Мейра и Риппеля¹⁵. Частотный анализ позволяет заменять временные функции частотными с помощью операторного метода Лапласа. Оператор Лапласа определяется выражением (26):

$$F(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} f(\tau) d\tau \quad (26)$$

В этом методе временная функция, описывающая поведение реактора $f(\tau)$, заменяется так называемой передаточной функцией $F(p)$. Передаточная функция $F(p)$ представляет собой отношение преобразованной по Лапласу выходной функции $F_{\text{вых}}(p)$ к преобразованной по Лапласу входной функции $F_{\text{вх}}(p)$:

$$F(p) = \frac{F_{\text{вых}}(p)}{F_{\text{вх}}(p)} \quad (27)$$

Если передаточную функцию построить в широком диапазоне частот, то можно получить диаграмму частотных характеристик, которая сравнивается затем с диаграммой известных частотных характеристик идеальных моделей реакторов. В табл. 1 представлены типовые передаточные функции моделей идеальных реакторов для реакции первого порядка. Путем комбинации различных моделей можно оценить передаточную функцию реального реактора.

Рассмотрим реактор идеального смешения, в котором проводится реакция первого порядка. Введем следующие обозначения:

$V_{\text{сек}}$ — объемная скорость

$c_{\text{вх}}$ — концентрация реагента на входе

$c_{\text{вых}}$ — концентрация реагента на выходе

k — константа скорости реакции

V_r — объем реактора

ТАБЛИЦА 1

Типовые передаточные функции моделей идеальных реакторов для реакции первого порядка

Тип реактора	Передаточная функция	Примечание
Идеального смещения	$\frac{1}{T_1 p + 1}$	$T_1 = \frac{V_r}{V_{\text{сек}}}$; V_r — объем реактора, $V_{\text{сек}}$ — объемная скорость жидкости
Идеального вытеснения	e^{-pT_d}	$T_d = \frac{L}{w}$ — транспортное запаздывание L — длина реактора; w — линейная скорость жидкости
N реакторов идеального смещения равного объема в ряд (каскад реакторов)	$\frac{1}{(T_1 p + 1)^n}$;	
N реакторов идеального смещения неравного объема в ряд	$\frac{1}{(T_1 p + 1)(T_2 p + 1) \dots (T_n p + 1)}$;	$T_1 = \frac{V_{r_1}}{V_{\text{сек}}}$... $T_n = \frac{V_{r_n}}{V_{\text{сек}}}$
Идеального вытеснения и идеального смещения в ряд	$\frac{e^{-pT_d}}{T_1 p + 1}$	

Уравнение материального баланса можно записать в виде (28):

$$V_{\text{сек}} c_{\text{вх}} - V_{\text{сек}} c_{\text{вых}} - k c_{\text{вых}} V_r = V_r \frac{dc_{\text{вых}}}{dt} \quad (28)$$

После преобразований по Лапласу имеем уравнение (29):

$$V_{\text{сек}} c_{\text{вх}}(p) - V_{\text{сек}} c_{\text{вых}}(p) - k c_{\text{вых}}(p) V_r = V_r c_{\text{вых}}(p) p, \quad (29)$$

где p — оператор Лапласа.

Из уравнения (29) для концентраций реагента на входе и выходе реактора справедливо выражение (30):

$$\frac{c_{\text{вых}}(p)}{c_{\text{вх}}(p)} = \frac{\frac{V_{\text{сек}}}{V_r}}{\left(\frac{V_{\text{сек}}}{V_r} + k + p \right)} \quad (30)$$

Вводя постоянную времени $\frac{V_r}{V_{\text{сек}}} = T$, получим уравнение (31):

$$\frac{c_{\text{вых}}(p)}{c_{\text{вх}}(p)} = \frac{1}{T \left(\frac{1}{T} + k + p \right)} \quad (31)$$

или

$$\frac{c_{\text{вых}}(\rho)}{c_{\text{вх}}(\rho)} = \frac{1}{T\rho + Tk + 1} \quad (32)$$

Полученное соотношение описывает состояние, изменяющееся во времени, т. е. неустановившееся. Так как обычно измерения $c_{\text{вых}}/c_{\text{вх}}$ выполняются при установившемся состоянии, при котором ρ приближается к нулю, то соотношение (32), можно привести к виду (33):

$$\frac{c_{\text{вых}}(0)}{c_{\text{вх}}(0)} = \frac{1}{Tk + 1} \quad (33)$$

При сравнении полученного уравнения (33) с передаточной функцией реактора полного смешения (см. табл. 1), видно, что уравнение кинетики реакции первого порядка в установившемся состоянии может быть получено из передаточной функции заменой величины ρ на константу скорости k . Это открывает возможность оценивать кинетику процесса по частотным характеристикам.

Для анализа работы реальных реакторов с нелинейными системами используют две модели, базирующиеся на представлении об идеальных реакторах. Этими моделями соответственно являются: модель вытеснения с продольным или радиальным перемешиванием (диффузационная модель) и модель полного смешения в пределах отдельных ячеек, последовательно ссоединенных между собой, но не смешивающихся друг с другом — ячеекная модель.

2. Диффузационная модель

Как было указано, в основе этой модели лежит представление о модели вытеснения с продольным и поперечным перемешиванием. Величина коэффициента продольного или поперечного перемешивания D_L является аналогичной коэффициенту молекулярной диффузии в уравнении диффузии Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} \quad (34)$$

В теории массопередачи¹⁶ коэффициент D_L получил также название коэффициента турбулентной диффузии или вихревого переноса, что отражает его физическую природу. Поэтому эту модель можно определить так же, как *вихревую модель*.

Уравнение переноса вещества на макроуровне в установившемся потоке с учетом продольного перемешивания и химической реакции на основе закона сохранения вещества принимает вид (35):

$$w \frac{dc_A}{dl} - D_L \frac{\partial^2 c_A}{\partial l^2} + kc_A^n = 0 \quad (35)$$

Уравнение (35) обычно приводится к безразмерной форме. Для этого положим $z = \frac{l}{L}$; $\tau = \frac{L}{w} = \frac{V_r}{V_{\text{сек}}}$, где L — длина реактора, w — линейная скорость потока на полное сечение, V_r — объем реактора и $V_{\text{сек}}$ — объемная скорость потока.

Умножив все члены уравнения (35) на τ , получим

$$\frac{dc_A}{dz} = \frac{D_L}{wL} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} + k\tau c_A^n = 0 \quad (36)$$

Вводя степень конверсии $x_A = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}}$, получим:

$$-\frac{dx_A}{dz} + \frac{D_L}{wL} \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} + k t c_{A_0}^{n-1} (1 - x_A)^n = 0 \quad (37)$$

Решение полученного уравнения требует знания величины коэффициента D_L , который определяется независимо или по опытным кривым распределения концентраций во времени, рассмотренным выше для гомогенных или для гетерогенных систем.

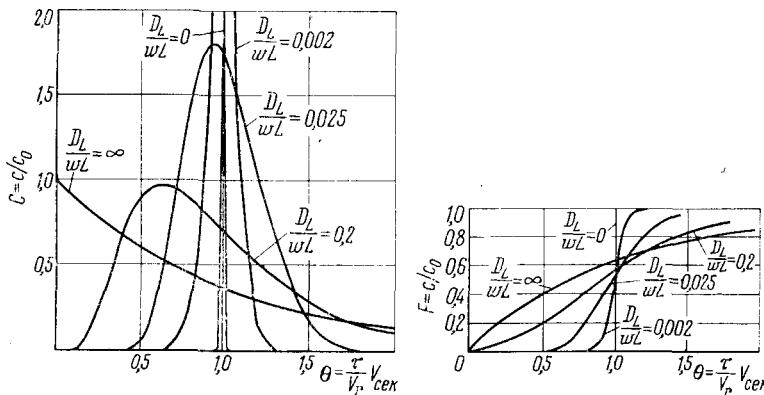


Рис. 7. Зависимость выходных кривых (C и F) от величины $\frac{D_L}{wL}$ и θ

Обычно коэффициент продольного или поперечного перемешивания определяют в безразмерной форме $\frac{D_L}{wL}$, как это следует из уравнения (37), представляющей собой величину, обратную числу Пекле $Re = \frac{wL}{D_L}$. Существенным при этом является выбор определяющего линейного размера L .

Безразмерный параметр $\frac{D_L}{wL}$ меняется от 0 для потока идеального вытеснения до 1 — для потока полного смешения.

Гомогенные системы. Рассмотренные выше кривые распределения совместно со значениями параметра $\frac{D_L}{wL}$ позволяют оценить реальную модель реактора, насколько она отличается от моделей идеальных реакторов.

На рис. 7 представлены C - и F -кривые для замкнутого сосуда для различных значений безразмерного параметра $\frac{D_L}{wL}$, в котором за определяющий размер L принято расстояние от входа до выхода потока в замкнутом сосуде.

Левеншпилем и Смитом¹⁷, а также Ван-дер-Лааном¹⁸ по C -кривой найдены зависимости между дисперсией σ^2 и безразмерным параметром $\frac{D_L}{wL}$. Для малых отклонений от потока идеального вытеснения, что часто имеет место в трубчатых реакторах, C -кривые хорошо аппроксимируются

нормальным гауссовским распределением, и связь между дисперсией и $\frac{D_L}{wL}$ дается в виде уравнения:

$$\sigma^2 = 2 \frac{D_L}{wL} \quad (38)$$

Когда $\frac{D_L}{wL} < 0,01$, максимальная ошибка при использовании соотношением (38) составляет меньше, чем $5 \left(\frac{D_L}{wL} \right)$, то есть 5%, когда $\frac{D_L}{wL} = 0,01$; или 0,5%, когда $\frac{D_L}{wL} = 0,001$.

В табл. 2 даны различные варианты использования диффузионных моделей при осуществлении гомогенных реакций, проводимых в изотермических условиях¹⁹.

ТАБЛИЦА 2
Варианты использования диффузионных моделей

Порядок реакции	Тип реакции	Режим потока	Направление диффузии	Ссылки на литературу
0	необратимая	турбулентный	продольная	7, 20, 21
$\frac{1}{6} - \frac{1}{2}$	необратимая	турбулентный	продольная	20
1	необратимая	ламинарный	радиальная	22-27
1	необратимая	турбулентный	продольная	21, 26-31
1	необратимая	турбулентный	радиальная	23, 24
1	последовательная	турбулентный	радиальная	27
1	обратимая	турбулентный	продольная	32
2	необратимая	ламинарный	продольная	31
2	необратимая	ламинарный	радиальная	22, 26
3	необратимая	турбулентный	продольная	20, 30
	необратимая	турбулентный	продольная	33

Гетерогенные системы. Для гетерогенных систем газ — твердое тело, учитывая их важность для анализа и расчета контактно-катализитических процессов, проведено большое число исследований^{14, 34-40} по установлению количественной зависимости между числом Пекле для продольного $Pe_L = \frac{d_p W}{D_L}$ и поперечного (радиального) $Pe_R = \frac{d_p W}{D_R}$ перемешивания и числом Рейнольдса Re . В качестве определяющего размера в числах Пекле и Рейнольдса взят диаметр частиц d_p , а линейная скорость жидкости (газа) w отнесена к полному сечению аппарата. Результаты этих исследований систематизированы на рис. 8.

Из рис. 8 следует, что в случае турбулентного режима для газов и жидкостей радиальное число Pe_R для массопередачи близко к 12 (кривая A), что согласуется с теоретическими расчетами Бейрона⁴¹. Число Пекле для продольного перемешивания в газах равно примерно 2, что также согласуется с теоретическими расчетами^{34, 41}, но сно отличается от значений, найденных на опыте для жидкости. При низких числах Re значения «радиального» и «продольного» чисел Пекле отклоняются от значения 2 и 12. В этом случае существенное влияние оказывает молекулярная диффузия.

Решение общего вида уравнения диффузионной модели. Решение уравнения (37) при задании граничных условий благодаря его нелинейности возможно лишь численными методами на вычислительных машинах.

Аналитическое решение уравнения (37) было выполнено лишь для реакции 1-го порядка. При этом было получено уравнение (39):

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = 1 - x_A = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \frac{\omega L}{D_L}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2} \frac{\omega L}{D_L}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} \frac{\omega L}{D_L}\right)} \quad (39)$$

где

$$a = \sqrt{1 + 4k\tau\left(\frac{D_L}{\omega L}\right)}$$

Численное решение уравнения (37) для реакции 1-го и 2-го порядка было выполнено Левеншилем и Бишоффом⁸⁰, а также Фан и Бейли²⁸. Левеншиль и Бишофф представили решение в виде графиков для различных значений Re_L , где по оси ординат отложено отношение объема реального реактора с учетом продольного перемешивания к объему реактора идеального вытеснения, а по оси абсцисс — доля непрореагировавшего

реагента $\frac{c_A}{c_{A_0}} = 1 - x_A$. Авторы пришли к выводу, что при малой конверсии продольное перемешивание не оказывает большого влияния, и разница в объемах идеального и реального реакторов несущественна. Следует иметь в виду, что диффузационная модель дает надежные результаты для сравнительно небольших отклонений от модели идеального вытеснения, поэтому использование для расчета описанных графиков возможно для сравнительно малых значений параметра $\frac{D_L}{\omega L}$.

Влияние радиального перемешивания. Влияние радиального перемешивания проявляется при низких отношениях диаметра труб к диаметру частиц. На возникновение радиального перемешивания существенное влияние оказывает радиальный температурный профиль, который приводит к неравномерности конверсии. Логическим следствием радиального градиента является интенсивность теплоподвода и теплоотвода к стенкам реактора. В принципе для уничтожения горячих пятен по осям реактора радиальный перенос — явление вполне желательное. Подбором надлежащего отношения диаметра труб к диаметру частиц катализатора и подбором температуры стенок охлаждаемого реактора радиальную диффузию можно увеличить.

3. Ячеичная модель

В основу ячеичной модели положено представление о ячейках, на которые разбивается рассматриваемый аппарат (реактор). В пределах каждой ячейки происходит идеальное перемешивание, а между ячейками перемешивание отсутствует.

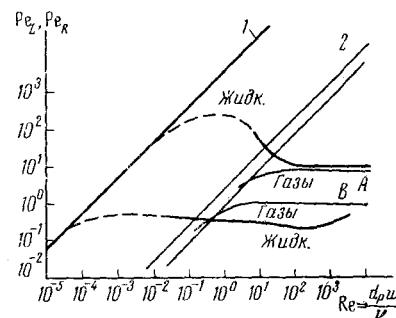


Рис. 8. Зависимость продольного (Pe_L) и радиального (Pe_R) чисел от числа Re : 1 — молекулярная диффузия жидкости; 2 — молекулярная диффузия газов; A — радиальная диффузия; B — продольная диффузия

Связь между распределением по С-кривой и числом ячеек N определяется из соотношения (40):

$$C = \frac{c}{c_0} = \frac{N\theta^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (40)$$

где

$$\theta = \frac{\tau}{V_r/V_{\text{сек}}}$$

Соотношение между числом ячеек N и дисперсией σ^2 дается в виде (41):

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} = 2 \frac{D_L}{wL} - 2 \left(\frac{D_L}{wL} \right)^2 \left(1 - e^{-\frac{wL}{D_L}} \right) \quad (41)$$

или с достаточной для практических расчетов точностью уравнением (38):

$$\sigma^2 = \frac{2}{N} = 2 \frac{D_L}{wL}$$

Допуская полное смешение газа в пределах ячейки свободного объема монослоя частиц (катализатора) в направлении потока, число ячеек полного

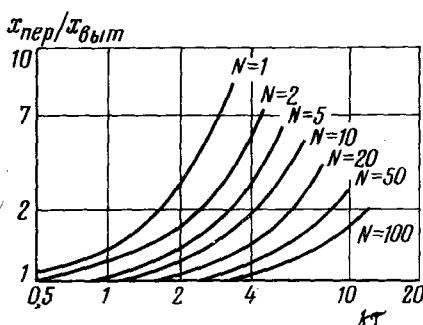


Рис. 9. Влияние продольного перемешивания на процессы, идущие по первому порядку

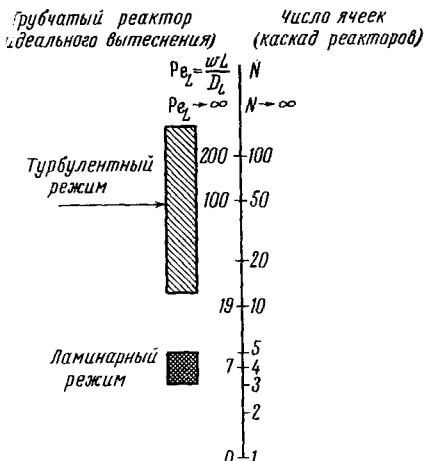


Рис. 10. Сравнение реакторов при различных гидродинамических режимах

смешения, очевидно, составит L/d_p . Соотношение между числом ячеек полного смешения N и продольной макродиффузией D_L , длиной слоя и скоростью газа w имеет вид (42):

$$N = \frac{L \cdot w}{2D_L}, \quad (42)$$

Когда $N = L/d_p$, тогда $\frac{wd_p}{D_L} = 2$, и реактор работает как каскад ячеек полного смешения.

На рис. 9, построенном по данным Карберри⁴⁰ для реакции, протекающей по первому порядку в изотермических условиях, представлено отношение степени конверсии в стационарном слое с учетом продольного перемешивания $x_{\text{пер}}$ к конверсии в реакторе без перемешивания — реакторе полного

вытеснения $x_{\text{выт}}$ в зависимости от произведения константы скорости реакции первого порядка k на время контакта τ . Для неизотермических условий получены аналогичные зависимости^{42,43}.

Наглядное соотношение между числом Re_L в реакторе вытеснения и числом ячеек (или числом реакторов в каскаде) представлено на рис. 10, построенном по данным Трамбозе⁴⁴.

4. Комбинированные модели

В реальных реакторах, помимо рассмотренных ранее потоков вытеснения или смешения, возникают дополнительные явления, такие, как циркуляция потоков, их байпассирование, перекрестные токи и застойные зоны. В этом случае модель потоков в реальном реакторе составляют путем различных комбинаций моделей идеального смешения, вытеснения, застойных зон (концентрация принимается неизменной) и т. д.

Далее производят сопоставление выходных кривых концентраций в реальном реакторе с кривыми, построенными на основе прогнозируемой комбинации моделей⁵. Существенную помощь при этом может оказать ранее приведенная табл. 1.

Простейшие комбинированные модели реакторов были рассмотрены в монографии Левеншиля¹² и систематизированы в работе¹⁹.

Метод расчета застойных зон, дающий лучшие результаты, чем метод Левеншиля, приведен в недавней работе⁴⁵.

IV. ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Распределение температуры в потоке (вдоль оси t и с радиусом R) при наличии химической реакции можно записать в соответствии с законом сохранения энергии в следующем виде:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = -\omega \frac{\partial t}{\partial t} + D_{Lq} \frac{\partial^2 t}{\partial t^2} + \frac{D_{Rq}}{R \partial R} \left(R \frac{\partial t}{\partial R} \right) + \frac{w_r (\pm \Delta H)}{c_p \gamma},$$

где $\frac{\partial t}{\partial \tau}$ — скорость изменения температуры во времени.

Если в рассматриваемой системе выделяемая теплота химической реакции целиком идет на изменение теплосодержания системы, то используемый при этом реактор называется адиабатическим. При этом температура реакционной смеси, выраженная отношением $T_a = (\pm \Delta H) c_{A_0} / \gamma c_p$, называется адиабатической температурой.

Для адиабатического реактора в зависимости от его модели имеем следующие уравнения теплового баланса:

для реактора смешения:

$$V_{\text{сек}} \gamma c_p (t_k - t_h) = V_{\text{сек}} (c_k - c_h) (\pm \Delta H), \quad (43)$$

для реактора вытеснения:

$$V_{\text{сек}} \gamma c_p dt = w_r (\pm \Delta H) dV_r. \quad (44)$$

Для реактора политропического в зависимости от его модели имеем уравнения теплового баланса (45) и (46):

для реактора смешения:

$$V_{\text{сек}} \gamma c_p (t_k - t_h) = V_{\text{сек}} (c_k - c_h) (\pm \Delta H) - \alpha F (t_k - t_x), \quad (45)$$

для реактора вытеснения:

$$V_{\text{сек}} \gamma c_p dt = w_r f (\pm \Delta H) dz - \alpha F' (t - t_x) dz = V_{\text{сек}} (\pm \Delta H) dc - \alpha F' (t - t_x) dz \quad (46)$$

В вышеприведенных уравнениях приняты следующие обозначения:

- w_r — скорость изменения концентраций за счет химической реакции;
 w — линейная скорость потока;
 $V_{\text{сек}}$ — объемная скорость реакционной массы;
 D_{Lg}, D_{Rg} — коэффициенты продольного и радиального переноса тепла;
 γ — удельный вес;
 c_p — теплоемкость при постоянном давлении;
 ΔH — тепловой эффект реакции (знак плюс — для эндотермической, знак минус — для экзотермической);
 t_n, t_k — начальная и конечная температуры реакционной массы;
 c_n, c_k — начальная и конечная концентрации реагентов;
 α — коэффициент теплопередачи от реакционной массы к охлаждающему агенту;
 t_x — температура охлаждающего агента;
 F — поверхность теплообмена;
 F' — поверхность теплообмена, отнесенная к единице длины;
 f — площадь поперечного сечения для потока в реакторе.

Изотермические реакторы сравнительно редко используются в крупномасштабных процессах из-за высокой стоимости оборудования для теплообмена. Поэтому промышленные реакторы чаще пресектируются как адиабатические или как политропические.

В работе⁴⁶ теоретически сравнили степень конверсии в адиабатическом реакторе вытеснения с реактором смешения (для микросостояния). При сравнении были получены для эндотермических реакций такие же результаты, как и для изотермических, т. е. реактор вытеснения оказался предпочтительней реактора смешения. Для экзотермических реакций при низких значениях конверсии реактор смешения оказался более выгодным, чем реактор вытеснения, но при высоких степенях конверсии наблюдается обратное соотношение.

Приведенная ранее оценка средних скоростей реакций позволяет объяснить эти выводы. Для эндотермических реакций скорость реакции уменьшается с увеличением степени конверсии благодаря расходованию реагентов и уменьшению температуры системы. Так как средняя скорость реакции в реакторе вытеснения, где она принимает среднее значение от максимального на входе и минимального на выходе, всегда выше средней скорости в реакторе смешения, то и при теплобмене реактор вытеснения всегда предпочтительней реактора смешения.

Для большинства экзотермических процессов скорость вначале увеличивается с конверсией, благодаря увеличению температуры системы, но при более высоких значениях степени конверсии она падает за счет расходования реагентов. В режиме, где скорость увеличивается, средняя скорость реакции в реакторе смешения будет всегда выше, чем в реакторе вытеснения. Однако по достижении некоторого уровня конверсии, несколько большего, чем конверсия, соответствующая максимальной скорости реакции, средние скорости обоих моделей реакторов становятся идентичными, и для более высоких значений конверсии реактор вытеснения опять становится более предпочтительным.

Изменение конверсии в зависимости от времени пребывания в моделях реактора вытеснения и смешения (на двух уровнях) представлено для эндотермических реакций на рис. 11, а для экзотермических реакций на рис. 12. При графическом построении профилей конверсии использовалась температурная зависимость скорости реакции по Аррениусу, и температура исключалась путем составления теплового баланса для адиабатического реактора (с последующим аналитическим или численным решением) при принятии следующих условий: $ER/T_0=40$ и $T_a/T_0=0,1$, где $T_a=(\pm\Delta H)c_{A_0}/\gamma c_p$ — адиабатическая температура; T_0 — начальная температура.

Сравнение состояния сегрегации с уровнем молекулярного смешения для эндотермических реакций (рис. 11) показывает, что наивысшая конверсия достигается для всех порядков реакции при сегрегированном состоянии. Разница между этим результатом и результатом, рассмотренным

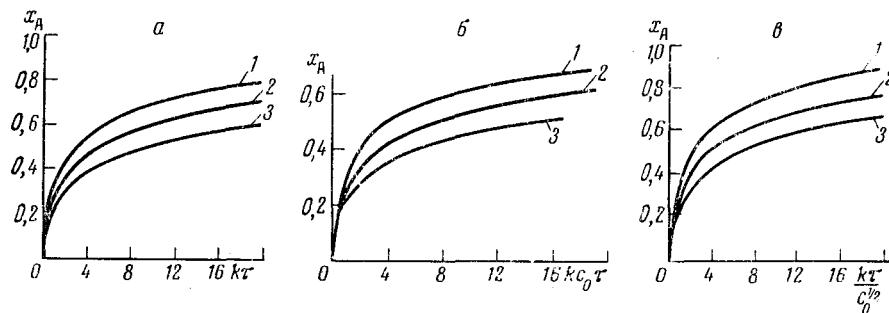


Рис. 11. Зависимость конверсии от модели реактора и уровня смешения для эндотермических реакций различных порядков: *а* — реакции первого порядка; *б* — реакции второго порядка; *в* — реакции порядка 1/2; 1 — реактор вытеснения; 2 — реактор смешения на макроуровне; 3 — реактор смешения на микроуровне

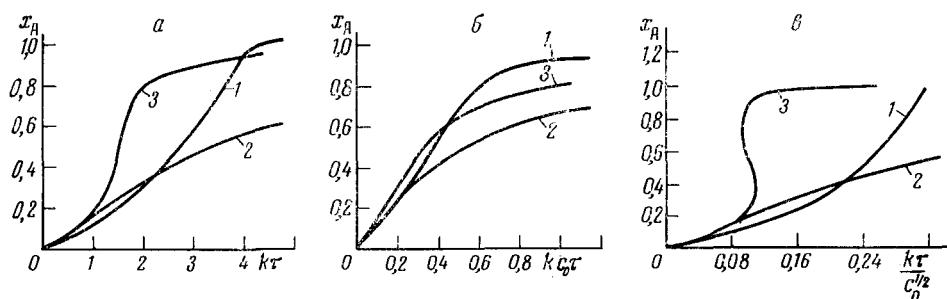


Рис. 12. Зависимость конверсии от модели реактора и уровня смешения для экзотермических реакций различных порядков: *а* — реакции первого порядка; *б* — реакции второго порядка; *в* — реакции порядка 1/2; 1 — реактор вытеснения; 2 — реактор смешения на макроуровне; 3 — реактор смешения на микроуровне

для изотермических условий, для которых порядок реакции оказывает существенное влияние, обязана характеру изменения скорости реакции. В эндотермической системе скорость уменьшается с увеличением конверсии как за счет расходования реагентов, так и за счет уменьшения температуры системы. Для рассмотренных выше систем температурный эффект был большим, чем компенсация за счет порядка реакции.

Сравнение состояния сегрегации с уровнем молекулярного смешения для экзотермических реакций (рис. 12) приводит к противоположным выводам — высшая конверсия соответствует уровню молекулярного смешения. Этот вывод объясняется тем, что в экзотермических системах начальная скорость увеличивается с конверсией за счет увеличения температуры системы.

Комбинации моделей реакторов рассматривались в работе ⁴⁶. Было показано, что для экзотермических реакций комбинация реактора вытеснения и смешения (на молекулярном уровне) в некоторых случаях обладает лучшими показателями, нежели отдельные модели реакторов. Как

отмечает Дуглас⁴⁷, некоторые расчеты, выполненные Спенсером⁴⁸, основанные на диффузионной модели, показали, что оптимальная конверсия достигается при некотором кинетическом значении параметра смешения, отличном от нуля, т. е. для некоего гипотетического случая между моделью реактора вытеснения и реактора смешения. Объяснение этим фактам может быть дано, если рассматривать изменение средней скорости реакции в двух системах.

Денбиг⁴⁹ показал, что реактор вытеснения всегда предпочтительней для случаев, когда скорость реакции падает с увеличением степени конверсии. Наоборот, реактор смешения будет предпочтительней в тех случаях, когда скорость в ходе реакции увеличивается. Поэтому для экзотермических реакций, где скорость реакции с увеличением конверсии проходит через максимум, оптимальной моделью может оказаться реактор смешения для режимов повышающейся скорости реакции и реактор вытеснения для режимов падающей скорости.

Арис⁵⁰ дал количественную оценку приведенным выше положениям и показал, что для реакции вида $A \rightarrow$ продукты:

$$w_r = kc_{A_0}(1 - x_A) = c_0^n \left(A \exp \frac{-E/RT_0}{1 + \frac{T_a}{T_0} x_A} \right) (1 - x_A)^n \quad (47)$$

условием максимальной скорости реакции w_r , является условие $\frac{\partial w_r}{\partial x_A} = 0$, и желаемая конверсия x на выходе может быть получена комбинацией из реакторов смешения. При этом справедливо уравнение

$$n \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A \right)^2 = (1 - x_A) \frac{E}{RT_0} \frac{T_a}{T_0} \quad (48)$$

Для газовых обратимых реакций было показано, что лучшую модель реактора можно получить, если создать падающий температурный профиль⁵¹, что может быть достигнуто байпассированием холодного питания. Арисом⁵¹ были рассмотрены схемы байпассирования с двумя и тремя адиабатическими реакторами, а также другие оптимальные схемы.

Сравнительную оценку моделей реакторов удобно провести методом сравнения наклонов кривых $\frac{dx_A}{d\tau}$ в координатах $x_A - \tau$, дифференцированием уравнений материального баланса реакторов в различных условиях теплообмена⁴⁷. При этом для реактора вытеснения на основании уравнения (47) имеем уравнение (49):

$$c_{A_0}^{1-n} \frac{dx_A}{d\tau} = k(1 - x_A)^n \quad (49)$$

Для реактора смешения на основании уравнения материального баланса после соответствующих подстановок справедливо выражение (50):

$$c_{A_0}^{1-n} \frac{dx_A}{d\tau} = k(1 - x_A)^n \left[\frac{1 - x_A}{1 + (n-1)x_A - x_A(1 - x_A) \frac{1}{k} \frac{dx}{dx_A}} \right] \quad (50)$$

Сравнение уравнений (49) и (50) показывает, что наклон кривой в координатах $x_A - \tau$ для реактора смешения будут отличаться от наклона кривой для реактора вытеснения на фактор (51):

$$\left[\frac{1 - x_A}{1 + (n-1)x_A - x_A(1-x_A) \frac{1}{k} \frac{dk}{dx_A}} \right] \quad (51)$$

Для изотермических условий справедливо условие:

$$\frac{dk}{dx_A} = 0,$$

и фактор (51) приводится к виду (52):

$$\left[\frac{1 - x_A}{1 + (n-1)x_A} \right] \quad (52)$$

Так как полученный фактор всегда меньше единицы, то наклон кривых для реактора полного смешения всегда меньше, чем наклон для реактора вытеснения, и, следовательно, в изотермических условиях реактор вытеснения всегда окажется предпочтительней реактора смешения.

Для эндотермических реакций имеем уравнение (53):

$$\frac{dk}{dx_A} = \frac{d}{dx_A} \left[A \exp \left(\frac{-E/R}{T_0 - T_a x_A} \right) \right] = - \frac{k \frac{E}{RT_0} \frac{T_a}{T_0}}{\left(1 - \frac{T_a}{T_0} \right)^2} \quad (53)$$

Подставляя выражение (53) в уравнение (51) и принимая, что фактор (51) всегда меньше единицы, т. е. что наклон кривых ($x - \tau$) для реактора смешения всегда меньше наклона для реактора вытеснения, приходим к неравенству (54):

$$-n \left(1 - \frac{T_a}{T_0} x_A \right)^2 < (1 - x_A) \frac{E}{RT_0} \frac{T_a}{T_0} \quad (54)$$

Так как левая часть полученного выражения всегда отрицательная, а правая часть всегда положительная, то действительно фактор (51) всегда будет меньше единицы. Поэтому реактор вытеснения для эндотермических реакций всегда будет давать более высокую конверсию на единицу объема.

Для экзотермических реакций справедливо уравнение (55):

$$\frac{dk}{dx_A} = \frac{d}{dx_A} \left[A \exp \left(\frac{-E/R}{T_0 + T_a x_A} \right) \right] = \frac{k \frac{E}{RT_0} \frac{T_a}{T_0}}{\left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A \right)^2} \quad (55)$$

Как следует из рис. 12, наклоны кривых ($x - \tau$) для реактора смешения выше, чем в случае реактора вытеснения при низких значениях конверсии, равны для некоторой промежуточной конверсии и ниже — при высоких значениях конверсии. Соответственно, подставляя уравнение (55) в уравнение (51), мы должны получить значение фактора большими единицами при малых значениях x и меньше единицы при больших значениях x :

$$\frac{(1 - x_A) \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A \right)^2}{[1 + (n-1)x_A] \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A \right) - x_A(1-x_A) \frac{E}{RT_0} \frac{T_a}{T_0}} \begin{cases} > \text{малые } x \\ < \text{большие } x \end{cases} \quad (56)$$

или

$$n \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A \right)^2 > (1 - x_A) \frac{E}{RT_0} \frac{T_a}{T_0} \quad (57)$$

Из соотношения (57) очевидно, что при высокой степени конверсии его правая часть приближается к нулю (когда значение x_A стремится к единице). При очень низкой конверсии ($x \approx 0$) из соотношения (57) следует неравенство (58):

$$n < \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} \quad (58)$$

Соотношение (58) справедливо для большинства экзотермических систем. Следует отметить, что если это соотношение не выполняется, то

скорость реакции будет уменьшаться при увеличении конверсии, и реактор вытеснения окажется предпочтительней реактора смешения.

Для оценки системы оптимальной комбинации моделей реакторов рассмотрим графический метод построения профиля конверсии 46, 47, 52.

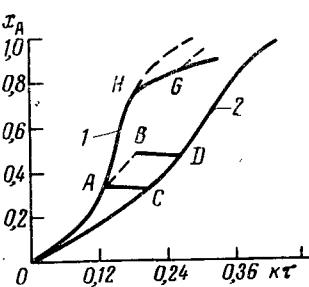
Для экзотермических реакций на основании рис. 12, характеризующего профиля конверсии для индивидуальных моделей реакторов, построим кривую для реактора смешения (кривая 1, рис. 13), который обладает наиболее крутым подъемом для кривой конверсии. Если предполагается построение системы из комбинации двух моделей реакторов (смешение — вытеснение), то следует построить вторую кривую для реактора вытеснения (кривая 2). На кривой реактора смешения выберем

Рис. 13. Графический метод построения совмещенных моделей реакторов: 1 — реактор смешения на микроуровне; 2 — реактор вытеснения

точку A , соответствующую наиболее крутым ходу кривой. Из точки A проведем линию AB , параллельную кривой реактора вытеснения на участке CD . Линия AB и будет характеризовать конверсию для комбинации двух реакторов. Однако этот профиль не дает оптимальной системы, поскольку, очевидно, что лучшие условия были бы достигнуты, если бы в системе был выбран больший реактор смешения и меньший реактор вытеснения. Аналогично, если бы режим реактора смешения соответствовал условиям точки G , и был построен профиль для комбинированной системы, то лучшие условия достигались бы в системе с использованием меньшего реактора смешения. Следовательно, для условий в точке H (точке равного наклона двух кривых) система из реакторов смешения будет оптимальной.

Таким образом, из изложенного выше можно сделать следующие выводы: реактор идеального вытеснения всегда предпочтительней для изотермических и эндотермических условий, а для экзотермических условий более выгодной является комбинация реакторных систем.

Оптимальный температурный профиль для сложных реакций рассмотрен в работе Билоус и Амундсон⁵³. Слинько⁵⁴ провел расчеты оптимальных температурных профилей для контактно-катализитических реакторов.



V. ТЕПЛОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Понятие устойчивости систем впервые было сформулировано Ляпуновым⁵⁵. Систему считают устойчивой, если после снятия какого-либо возмущения она возвращается в прежнее состояние.

Применительно к химическим реакторам, при рассмотрении их тепловой устойчивости, возмущения в системе могут возникнуть в экзотермических процессах за счет различного характера теплоотвода и теплоподвода.

Тепловая устойчивость химических реакторов оказывает существенное влияние на температурный и концентрационный профиль в реакторе, а также служит источником информации для выбора системы автоматического управления реакторами.

Принимая, что приход тепла в реактор определяется теплом, выделяемым при химической реакции:

$$dQ_{\text{пр}} = w_r \Delta H dV_r = k_0 e^{-E/RT} c_{A_0}^n (1 - x_A)^n \Delta H dV_r \quad (59)$$

а расход тепла определяется изменением теплосодержания системы и наружным теплоотводом:

$$dQ_{\text{расх}} = V_{\text{сек}} \gamma c_p dt + \alpha F' (t - t_x) dz \quad (60)$$

нетрудно видеть, что зависимость между приходом тепла и температурой системы экспоненциальна, а между расходом и температурой системы — линейна, т. е. приход тепла для экзотермической реакции значительно опережает расход и может повести к нежелательному росту температуры системы. На это обстоятельство указывали в свое время Семенов⁵⁶ и Франк-Каменецкий⁵⁷. Для эндотермических условий вопрос устойчивости не возникает.

Для того чтобы реактор в тепловом отношении был устойчивым, необходимым условием является соотношение (61):

$$\frac{dQ_{\text{расх}}}{dT} \geq \frac{dQ_{\text{пр}}}{dT} \quad (61)$$

Из рассмотренных ранее условий теплообмена в различных моделях реакторов следует, что условия устойчивости также будут зависеть от модели реактора и соответствующей степени конверсии в системе.

Температурный профиль реактора вытеснения — трубчатого с внешним теплоотводом — характерен тем, что реакционный объем пропорционален квадрату диаметра, в то время как поверхность теплоотвода пропорциональна диаметру в первой степени. Поэтому в трубах большого диаметра неустойчивость проявляется резче, чем в трубах малого диаметра.

По мере протекания процесса в реакторе вытеснения температура вначале поднимается довольно быстро, и теплоотвод также увеличивается. Наивысшая температура достигается в точке, где локальная скорость теплоотвода равна скорости подвода тепла за счет реакции. По мере того как степень превращения растет, скорость реакции падает, что приводит к падению температуры в реакционной зоне, и температура приближается к температуре охлаждающего агента. Только для нулевого порядка реакции, когда скорость реакции не зависит от концентрации, температура в реакторе остается постоянной и максимальной до полного завершения реакции. Следует иметь в виду, что за исключением автокаталитических реакций и реакций с индукционным периодом, максимальной скоростью реакции при данной температуре является начальная скорость, т. е. скорость при входе в реактор, где и возникает опасность резкого подъема температуры.

Критерии устойчивости могут быть непосредственно найдены из ранее рассмотренных уравнений баланса.

В соответствии с уравнениями (10 и 49) для фиксированного объема реактора идеального смешения для реакции первого порядка в экзотермических условиях справедливо уравнение (62):

$$x_A = k\tau(1 - x_A) \quad (62)$$

Для устойчивости необходимо ⁶¹, чтобы производная левой части уравнения (62) по x_A была больше производной правой части, выражающей теплоприход. При этом в соответствии с уравнением (55) имеем неравенство (63):

$$1 > -k\tau + \tau(1 - x_A) \frac{\frac{k}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0}}{\left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A\right)^2} \quad (63)$$

Используя уравнение (62), исключим из последнего уравнения величину $k\tau$ и получим критерий устойчивости ⁴⁷ в виде (64):

$$\frac{\left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A\right)^2 - x_A(1 - x_A) \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0}}{(1 - x_A) \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A\right)^2} > 0 \quad (64)$$

Отметим, что при выполнении условия устойчивости (64) неравенство (57) становится однозначным.

Если условие (64) удовлетворяется для всех значений конверсии, то будем иметь так называемую глобальную устойчивость. При этом могут быть найдены соотношения между параметрами E/R , T_a и T_0 . Для этого необходимо найти значения x_A , при которых минимизируется условие (64).

Пусть

$$h = \left(1 + \frac{T_a}{T_0} x_A\right)^2 - x_A(1 - x_A) \frac{E}{RT_0} \cdot \frac{T_a}{T_0} > 0 \quad (65)$$

Значение x_A , для которого величина h становится минимальной, найдем из условия $\frac{\partial h}{\partial x_A} = 0$:

$$x_{A_{\min}} = \frac{\frac{E}{RT_0} - 2}{2 \left(\frac{T_a}{T_0} + \frac{E}{RT_0} \right)} \quad (66)$$

Путем подстановки (66) в уравнение (65) получим:

$$h_{\min} = \frac{\frac{E}{RT_0} \left[1 + \frac{T_a}{T_0} \left(\left[1 - \frac{1}{4} \frac{E}{RT_0} \right] \right) \right]}{\frac{T_a}{T_0} + \frac{E}{RT_0}} \quad (67)$$

Анализ устойчивости реактора идеального смешения ранее был выполнен Ван-Хирденом ⁵⁸, и им впервые было показано наличие нескольких устойчивых состояний. Билоус и Амундсон ⁵⁹ дали количественный

анализ критериев устойчивости на основе уравнения неустановившегося состояния. Арис и Амундсон⁶⁰ проанализировали устойчивость реактора идеального смешения без регулятора и с введением пропорционального регулятора, повышающего устойчивость. Результаты анализа были представлены в виде фазовых диаграмм, построенных в безразмерных координатах концентрация — температура.

Анализ реактора идеального вытеснения на устойчивость был проведен также Ван-Хирденом⁵⁸.

Условия устойчивости полунепрерывного реактора с мешалкой, при учете времени выдержки реакционной массы в реакторе, были сформулированы Кафаровым и Еременко⁶¹. В этой же работе показаны пути масштабного перехода на различные размеры реакторов при соблюдении условий устойчивости, что имеет большое значение для промышленной практики.

Симчен⁶² для температур, соответствующих точкам пересечения линий теплоприхода и теплоотвода, с учетом температуры стенки реактора $T_{ст}$, получил решение в виде трансцендентного уравнения $\exp(-E/RT) = -a(T - T_{ст})$, где a — константа, зависящая от физических параметров системы.

Максимально допустимые температуры для данной конверсии и селективности в реакторах с перемешиванием для параллельных и последовательных реакций рассмотрены в работе Вестертерпа⁶³. На примере синтеза фталевого ангидрида показаны практические трудности достижения желаемой температуры процесса.

В работах^{64, 65} проведен анализ устойчивости адиабатического и неадиабатического реакторов со стационарным слоем катализатора. При этом математическая модель была сведена к рассмотрению поведения отдельных частиц, погруженных в поток газа, когда сопротивление переносу тепла и массы сосредоточено на поверхности частиц. Рассматривалась необратимая реакция 1-го порядка при отсутствии градиента скорости газа в продольном и поперечном направлениях. Численное решение уравнений баланса проведено методом характеристик, и получена соответствующая графическая интерпретация решений.

Для адиабатического реактора получены следующие выводы.

В начальных секциях слоя устойчивое состояние достигается относительно быстро в сравнении с выходом из слоя.

При низких температурах разница в температурах и концентрациях между газовой и твердой фазами почти ничтожна. Этот режим является кинетическим, так как химическая реакция при этих температурах очень медленная. Когда температура частиц относительно высока, химическая реакция ускоряется и быстро выделяется тепло. Процесс становится диффузионным. При этом появляется большая разность в концентрациях и температурах между газом и твердой фазой.

При относительно низкой температуре газа на входе химическая реакция через слой почти не идет, и профили концентраций и температур плоские. При повышении температуры газа на входе конверсия быстро увеличивается и при определенной температуре становится почти полной (при этом температурный градиент по слою практически равен нулю).

Чем выше концентрация (парциальное давление) компонента на входе в слой, тем выше температура выходящего газа, и химическая реакция полностью завершается на короткой длине слоя.

Для одной и той же температуры и концентрации на входе возможны неоднозначные профили, и система может быть неустойчивой, в зависимости от существования локальных стационарных состояний и их многозначности для отдельных частиц.

Если бы каждая частица вдоль оси слоя имела только одно установленное состояние, то реактор был бы устойчив, и имели бы место однозначные профили концентраций и температур для всех начальных температур и концентраций частиц.

В неадиабатическом реакторе за счет тепла, передающегося через стенку реактора, имеет место мгновенный радиальный перенос тепла и массы в самом реакторе. При этом температура внутри слоя может быть ниже температуры входящего газа, и поэтому в неустойчивом режиме состояние частиц может быть иным нежели в адиабатическом реакторе. Температурный профиль резко изменяется при незначительном изменении температуры газа на входе. Профили температур и концентраций значительно изменяются с изменением значений коэффициента теплоотдачи от частиц слоя к газу и от газа к стенке реактора. Кроме того, как и в случае адиабатического реактора, возможно появление неоднозначных профилей температур и концентраций в зависимости от наличия многозначных состояний единичных частиц. Устойчивость системы подвержена влиянию начальных условий, таких как начальная температура частиц слоя, температура входящего газа и парциальное давление реагента. Эти выводы, полученные в указанных работах^{64, 65}, находятся в соответствии с ранее проведенными исследованиями⁶⁶⁻⁶⁸.

Анализ устойчивости реакторов со стационарным слоем с введением эмпирических безразмерных параметров дан в работе⁶⁹.

Анализу устойчивости работы контактно-катализитических реакторов посвящены получившие широкую известность работы Борескова⁸, Слинько⁵⁴, Бескова⁷⁰ и др. В перечисленных работах сформулированы условия устойчивости, позволяющие рассчитывать максимально допустимые диаметры трубок контактных аппаратов для проведения различных процессов синтеза. Показано, что контактный узел, состоящий из двух устойчивых аппаратов, может иметь неустойчивые состояния. В этих же работах развиты вопросы оптимизации контактных аппаратов для промышленных важных процессов окисления сернистого ангидрида, этилена, метанола и др.

В работе Кафарова, Еременко и Бирюкова⁷¹ дано математическое обоснование критерия устойчивости. Найдены⁷² приближенные условия устойчивости для непрерывного реактора идеального смешения с регулированием температуры хладоагента и скорости дозировки, а также для периода загрузки полунепрерывного реактора с регулированием температуры хладоагента. Показан один из возможных путей повышения устойчивости процесса в химических реакторах, заключающийся в установке систем автоматического регулирования температуры хладоагента в холодильнике и скорости дозировки реагентов как функции температуры реакционной массы.

Ряд исследователей^{60, 73-75}, используя метод Ляпунова, провели анализ устойчивости реактора при наличии непрерывных возмущений с различными системами регулирования.

Хофтизер и Цвителинг⁷⁶ исследовали устойчивость и регулирование процесса полимеризации этилена и установили для некоторых вариантов пять возможных решений состояний устойчивости.

Устойчивость химических реакторов для двухфазных систем с учетом возможного регулирования изучали Шмитц и Амундсон⁷⁷.

В более поздних работах Амундсон с сотрудниками^{78, 79} развил математические методы анализа устойчивости трубчатых реакторов.

VI. ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В зависимости от влияния *диффузионных макрофакторов* химические процессы делят на: 1) химические процессы, протекающие в кинетической области; 2) химические процессы, протекающие в диффузионной области; 3) химические процессы, протекающие в смешанной области.

Химические процессы, протекающие в кинетической области, характеризуются тем, что скорость самой химической реакции является наиболее медленной, лимитирующей весь процесс, а скорости движения потоков и их физические свойства не оказывают заметного влияния на процесс.

В случае химических процессов, протекающих в диффузионной области, лимитирующей является скорость диффузии реагентов к зоне реакции, которая зависит от скоростей движения потоков и их физических свойств.

Химические процессы, протекающие в смешанной области, характеризуются тем, что скорости химического превращения и диффузии соизмеримы.

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.

Укажем методы определения лимитирующей стадии процесса — наличие преобладающего влияния диффузионной или кинетической областей⁸⁰.

1. Определение по температурному коэффициенту суммарной скорости процесса. Если с изменением температуры на 10° суммарная скорость процесса изменяется в 2—3 раза, то, как правило, лимитирующей стадией является само химическое превращение. Если же с изменением температуры на 10° суммарная скорость процесса изменяется менее чем в два 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.

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 либо процесс массообмена, либо одновременно процесс массообмена и процесс химического превращения (то есть реакция протекает в диффузионно-кинетической области).

В диффузионной области скорость реакции, так же как и коэффициент диффузии, сравнительно мало зависит от температуры и изменяется с изменением скорости газового потока, так же как диффузионный критерий Нуссельта¹⁶, т. е. пропорционально скорости газового потока в степени 0,4—0,5 во внешней задаче, и в степени 0,8 — при турбулентном движении во внутренней задаче.

В диффузионной области скорость реакции никак не зависит от конкретных особенностей ее химического механизма; скорости самых различных реакций будут различаться лишь постольку, поскольку отличны коэффициенты диффузии реагирующих веществ, а в случае обратимых реакций — поскольку различны условия равновесия. Все реакции в диффузионной области имеют первый порядок по концентрации реагирую-

го вещества при постоянном общем давлении. При этом порядок реакции по общему давлению отличается от порядка по концентрации.

Условия возникновения диффузионной области создаются при больших скоростях реакций и малых скоростях диффузии, т. е. при высоких температурах, высоких давлениях и малых скоростях газового потока. Наоборот, при низких температурах, низких давлениях и больших скоростях газового потока будет наблюдаться кинетическая область.

В промежутке между диффузионной и кинетической областями лежит смешанная область, когда существенно одновременное влияние диффузии и кинетики.

Одновременный учет химической реакции и диффузии количественно с использованием принципа аддитивности возможны только для линейных систем, т. е. для реакций первого порядка. Решение задач с нелинейной движущей силой обычно сводится к сведению процесса к какой-либо лимитирующей стадии.

Рассматривая модель контактно-катализитического химического процесса с точки зрения природы транспортных явлений, нетрудно установить, что процесс протекает одновременно на микро- и макроуровне. При этом имеют место: осевая и радиальная дисперсия тепла и массы между частицами, транспорт тепла и массы между фазами и транспорт внутри частиц. Изучению и анализу транспортных явлений в контактно-катализитических процессах за последние годы посвящено большое число работ. Не имея возможности останавливаться на рассмотрении этих работ, мы отошлем читателя к двум обстоятельно выполненным на эту тему обзорам^{40, 81}, а также к недавно вышедшим монографиям^{82, 83}.

За последние годы все большее внимание привлекают работы по изучению химических процессов, протекающих на свободных поверхностях в системах газ — жидкость, пар — жидкость и жидкость — жидкость.

В химической промышленности все шире используются так называемые «экстрактивные» реакции, когда в процессе химического взаимодействия в гомогенную систему добавляется для удаления желаемого или побочного продукта несмешивающийся растворитель. При этом химический процесс и экстракция осуществляются непрерывно^{84—87}. Аналогичный принцип используется с применением абсорбции и ректификации⁸⁸. Существенное при этом влияние перемешивания на течение химической реакции в системах жидкость — жидкость и газ — жидкость изучено в ряде работ^{89—93}. Было показано, что при перемешивании в реакционной системе может не быть достигнуто физическое равновесие между фазами.

При составлении математических моделей химических процессов, протекающих в двухфазных системах, обычно принимают для каждой фазы одну из двух возможных моделей: модель с сосредоточенными параметрами и модель с распределенными параметрами. Модель с сосредоточенными параметрами включает одно независимое переменное — время. В моделях с распределенными параметрами рассматривается изменение переменных во времени и в пространстве, что приводит к дифференциальным уравнениям в частных производных.

Процесс перемешивания в гомогенных системах с достаточной для практики точностью удовлетворительно описывается моделью с сосредоточенными параметрами.

В гетерогенных системах модель с сосредоточенными параметрами может быть приложима к сплошной фазе и с распределенными параметрами к дисперсной. Применительно к контактно-катализитическим процессам с твердой фазой, катализатор можно рассматривать как дисперсную фазу. Если же дисперсной фазой является жидкость, то наличие внутрен-

ней циркуляции, коалесценции и редисперсии позволяет сделать допущение об идеальном перемешивании в пределах каждой капли и, следовательно, допускает применение модели с сосредоточенными параметрами для обеих фаз.

Однако в дисперсной фазе следует учитывать разброс значений зависимых переменных, т. е. наличие определенного распределения частиц среды (капель) по времени пребывания — «возрасту». Если же отдельные капли коалесцируют и редиспергируются с очень высокой частотой, то распределение будет выравниваться. Это наиболее вероятно для двух жидких фаз и в меньшей степени, если дисперсной фазой является газ. Обычно в практических расчетах принимают отсутствие распределения в дисперсной фазе.

При построении математических моделей принимается одна из следующих схем: 1) скорости процесса переноса тепла и массы между фазами велики, и определяющей является скорость конверсии или 2) у поверхности раздела фаз скорости переноса велики, и поэтому система находится в физическом равновесии.

Согласно второй схеме, определяющей является скорость массопередачи, т. е. в этих случаях скорость реакции настолько велика, что течение процесса в целом определяется скоростью транспорта реагентов. Реагенты и продукты реакции в реагирующей фазе находятся в химическом равновесии, и их концентрации в этой фазе определяются константой равновесия.

В промежуточных случаях концентрации не соответствуют равновесным соотношениям, и температуры фаз не одинаковы, поэтому необходим учет всех скоростей процесса.

Возможны различные комбинации рассмотренных выше моделей в случаях, когда реакции протекают с разными скоростями в одной или двух фазах. Например, реакция может быть настолько быстрой в одной фазе, что компоненты реакции находятся в химическом равновесии, в то время как результирующая скорость реакции определяется конверсией в другой фазе. Могут возникнуть также более сложные ситуации при наличии последовательных, параллельных и других сложных реакций. Ряд подобных задач рассмотрен в ранее цитированных работах Шмитца и Амундсона ⁷⁷, исследовавших условия устойчивости и регулирования в реакторах с перемешиванием двухфазных систем. Ряд работ по установлению области течения реакций на свободных поверхностях в жидкофазных системах выполнены Абрамзоном с сотрудниками ⁹⁴.

Обзор работ по химическим реакторам в системах газ — жидкость выполнен Теллером ⁹⁵.

Влияние циркуляции на течение химических процессов и расчеты циркуляционных систем применены в монографии Нагиева ⁹⁶.

Расчеты контактно-кatalитических процессов с учетом циркуляции приведены в монографии Орочко ⁹⁷ и в ряде более поздних работ Зиновьевой и Орочко ⁹⁸. В этих же работах рассматривается влияние теплово-и массообмена на течение химических реакций.

Общая методика составления математических моделей сложных химических реакций, позволяющих при помощи аналоговых вычислительных машин рассчитывать кинетические характеристики реакций любого порядка с учетом неизотермических условий процесса, а также позволяющая проводить расчет систем управления реакторами, изложена в работе Бирюкова и Кафарова ⁹⁹. Идеи поэлементного расчета различных моделей промышленных химических реакторов на аналоговых вычислительных машинах изложены в работах ¹⁰⁰⁻¹⁰².

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947.
- Chemical Reaction Engineering, 1st European symposium on Chemical Engineering, London — New York, 1957.
- Г. К. Боресков, Вестник АН СССР, **1964**, 47.
- Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Хим. пром., **32**, 5 (1956).
- В. В. Кафаров, Хим. пром., **42**, 293 (1966).
- В. Г. Левич, Усп. химии, **34**, 1846 (1965).
- P. V. Danckwerts, Chem. Eng. Sci., **2**, 1 (1953); **8**, 93 (1958).
- Th. N. Zwieterting, Там же, **11**, 1 (1959).
- Н. И. Кириллов, ЖПХ, **13**, 978 (1940).
- R. B. McMullin, M. Jr. Weber, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **31**, 409 (1935).
- А. Н. Плановский, Хим. пром., **20**, 11 (1944).
- O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering. N. Y.—London, Jhon Wiley and Sons, Ing., 1962.
- В. В. Кафаров, В. А. Луценко, ЖВХО им. Менделева, **10**, 2 (1965).
- H. Kramers, G. Alberda, Chem. Eng. Sci., **2**, 173 (1955).
- F. X. Mayer, G. R. Rippel, Chem. Eng. Proc. Symposium Series, **59**, № 46, 84 (1964).
- В. В. Кафаров, Основы массопередачи, Изд. Высшая школа, М., 1962.
- O. Levenspiel, W. K. Smith, Chem. Eng. Sci., **6**, 227 (1957).
- E. Th. Van der Laan, Там же, **7**, 187 (1958).
- C. Y. Wen, S. F. Chung, Can. J. Chem. Eng., **43**, 102 (1965).
- L. T. Fan, Y. K. Ahn, Ind. Eng. Chem. (Proc. Design), **1**, 190 (1962).
- S. Yagi, T. Miyanchi, Chem. Eng. (Japan), **19**, 507 (1955).
- F. A. Clealand, R. H. Wilhelm, Am. Inst. Chem. Eng. Jounal, **2**, 489 (1956).
- G. Damköhler, Ztschr. Electrochem., **42**, 846 (1936).
- Idem. Там же, **43**, 1 (1937).
- H. A. Lauwier, Appl. Sci. Res., **A8**, 366 (1959).
- P. I. Trambouze, Rev. Inst. Franco Petrole, **11**, 1648 (1960).
- E. H. Wissler, R. H. Schechter, Chem. Eng. Sci., **17**, 937 (1962).
- L. T. Fan, R. C. Bailie, Там же, **13**, 63 (1960).
- H. M. Hulbert, Ind. Eng. Chem., **36**, 1012 (1944).
- O. Levenspiel, K. B. Bischoff, Там же, **51**, 1431 (1959); **53**, 313 (1961).
- J. F. Wehner, R. H. Wilhelm, Chem. Eng. Sci., **6**, 89 (1956).
- J. Adler, D. Vortmyer, Там же, **18**, 99 (1963).
- G. Houghton, Can. J. Chem. Eng., **40**, 188 (1962).
- R. A. Bernard, R. H. Wilhelm, Chem. Eng. Progr., **46**, 223 (1950).
- E. I. Cairns, I. M. Prausnitz, J. Phys. Chem., **12**, 20 (1959).
- J. J. Carberry, R. H. Bretton, Am. Inst. Chem. Eng. Jounal, **4**, 367 (1958).
- F. de Maria, R. R. White, Там же, **6**, 473 (1960).
- K. W. McHenry, R. H. Wilhelm, Там же, **3**, 83 (1957).
- B. A. Plautz, H. F. Johnstone, Там же, **1**, 193 (1955).
- J. J. Carberry, Chem. Proc. Eng., **1963**, 306; Brit. Chem. Engng., **11**, 1011 (1966).
- T. Baron, Chem. Eng. Progr., **48**, 118 (1952).
- J. J. Carberry, M. M. Wendel, Am. Inst. Chem. Eng. Jounal, **9**, 129 (1963).
- I. Coste, D. Rudd, N. R. Amundson, Canad. J. Chem. Eng., **39**, 149 (1961).
- P. Trambouze, Ind. chim. Belge, **1961**, 151.
- В. В. Кафаров, С. Г. Степанян, В. В. Шестопалов, Хим. пром., **4**, 610 (1966).
- A. Cholette, I. Blanchet, Can. J. Chem. Eng., **39**, 192 (1961).
- I. M. Douglas, Chem. Engng. Progr. Sympos. Ser., **60**, № 48, 1 (1964).
- I. L. Spencer, Ph. D. Thesis, Univ. Pa., Philadelphia, Pennsylvania, 1961.
- K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., **40**, 352 (1944); Chem. Eng. Sci., **14**, 25 (1961).
- R. Aris, Can. J. Chem. Eng., **40**, 87 (1962).
- Р. Арис, Оптимальное проектирование химических реакторов, ИЛ, М., 1963.
- A. Cholette, L. Cloutier, Can. J. Chem. Eng., **38**, 1 (1960).
- O. Bilous, N. R. Amundson, Chem. Eng. Sci., **5**, 81 (1956); **5**, 115 (1956).
- М. Г. Слинько, Докт. диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1962.
- А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, ГГТИ, М., 1950.
- Н. Н. Семенов, Ztschr. f. phys., **48**, 571 (1928); Ztschr. phys. Chem. (B), **11**, 464 (1930); УФН, **23**, 251 (1940); **24**, 435 (1940).
- Д. А. Франк-Каменецкий, Acta Physicochem. URSS, **10**, 365 (1939).
- Van Heerden, Ind. Eng. Chem., **45**, 1242 (1953).
- O. Bilous, N. R. Amundson, Am. Inst. Chem. Eng. Journal, **1**, 513 (1955).
- R. Aris, N. R. Amundson, Chem. Eng. Sci., **7**, 121 (1958).

61. В. В. Кафаров, В. В. Еременко, *ЖПХ*, **35**, 2251 (1962).
62. A. E. Simchen, *Israel Journal of Technology*, **2**, 248 (1964).
63. K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 423 (1962).
64. Liu Shean Lin, N. R. Amundson, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **1**, 200 (1962).
65. Liu Shean Lin, R. Aris, N. R. Amundson, *Там же*, **2**, 12 (1963).
66. C. Wagner, *Chem. Techn.*, **18**, 28 (1945).
67. K. I. Cannan, K. G. Denbigh, *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 155 (1957).
68. E. Wicke, *Ztschr. Elektrochem.*, **65**, 267 (1961).
69. C. Barkelew, *Chem. Eng. Progr. Symposium Ser.*, **55**, № 25, 27 (1959).
70. В. С. Бесков, Кандид. диссертация, Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1964.
71. В. В. Кафаров, В. В. Еременко, В. В. Бирюков, Проц. хим. технол. Сб. статей, «Наука», 1965, стр. 417.
72. В. В. Кафаров, В. В. Еременко, Автоматизация химических и нефтехимических производств, ОКБА, 1965, вып. I, 82.
73. O. Billous, H. D. Block, F. L. Piret, *Am. Inst. Chem. Eng. Journal*, **3**, 248 (1957).
74. J. S. Berger, D. D. Perlmutter, *Там же*, **10**, 233 (1964).
75. R. E. Kalman, I. E. Bertram, *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. Series*, **D82**, 371 (1960).
76. P. F. Hoflyzer, Th. N. Zweitering, *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 241 (1961).
77. R. A. Schmitz, N. R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 265, 391, 447 (1963).
78. N. R. Amundson, *Can. J. Chem. Eng.*, **43**, 49 (1965).
79. L. R. Raymond, N. R. Amundson, *Там же*, **42**, 173 (1964).
80. В. В. Кафаров, В. А. Репутский, *Усп. химии*, **30**, 679 (1961).
81. O. Hougen, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 509 (1961).
82. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных катализитических реакций, «Наука», М., 1964.
83. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, «Химия», М., 1965.
84. E. L. Piret, W. H. Repnuey, P. I. Trambouze, *Am. Inst. Chem. Eng. Journal*, **6**, 394 (1960).
85. P. I. Trambouze, E. L. Piret, *Там же*, **6**, 574 (1960).
86. P. I. Trambouze, M. T. Trambouze, E. L. Piret, *Там же*, **7**, 138 (1961).
87. P. I. Trambouze, *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 161 (1961).
88. H. Hoffmann, *Там же*, **8**, 113 (1958).
89. H. Groothius, *Там же*, **14**, 176 (1961).
90. A. Viallard, *Там же*, **14**, 183 (1961).
91. I. W. M. Steeman, S. Kaarsemaker, P. F. Hoflyzer, *Там же*, **14**, 139 (1960).
92. R. D. Biggs, R. R. White, *Am. Inst. Chem. Eng. Journal*, **2**, 26 (1956).
93. S. Nagata, I. Yamaguchi, M. Nagada, *Kagakue Kogaku*, **24**, 742 (1960).
94. А. А. Абрамzon, ДАН, **150**, 836 (1963); Проц. хим. технол. Сб. статей «Наука», 1965, стр. 172, 181, 186, 191.
95. A. I. Teller, *Chem. Eng.* **11**, 111 (1960).
96. М. Ф. Нагиев, Учение о рециркуляционных процессах в химической технологии. Изд. З-е, Баку, 1965.
97. Д. И. Орочко, Теоретические основы ведения синтеза жидкых топлив, Гостоптехиздат, М., 1951.
98. А. П. Зиновьева, Доклад по опубликованным научным работам «Некоторые вопросы теории химических реакторов», МИХМ, М., 1964.
99. В. В. Бирюков, В. В. Кафаров, *ЖФХ*, **38**, № 8, 2023 (1964).
100. В. В. Бирюков, В. В. Кафаров, Автоматизация химических производств, ОКБА, 1963, № 4, 13; 1964, № 3—4, 54.
101. В. В. Бирюков, В. В. Кафаров, Изв. Сибирск. отд. АН СССР, Сер. техн. н., вып. I, № 2, 61 (1965).
102. В. В. Кафаров, В. В. Бирюков, В. П. Голант, Проц. хим. технол., Сб. статей, «Наука», стр. 418 (1965).

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева, Москва