

УДК 532.72

## **О ВЛИЯНИИ ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ РЕАГЕНТА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ**

**ГУПАЛО Ю. П., НОВИКОВ В. А., РЯЗАНЦЕВ Ю. С.**

В работе методом малых возмущений в приближении «слабой» химической реакции (безразмерная скорость химической реакции мала) с точностью до членов третьего порядка получено приближенное аналитическое решение задачи о распределении концентрации в одномерном проточном химическом реакторе. Полученное решение позволяет провести анализ зависимости степени превращения исходного реагента от продольной диффузии и других факторов. В качестве примера рассмотрена автокаталитическая реакция, в которой зависимость степени превращения от числа Пекле оказалась немонотонной. Проведенное исследование показало, что при разных значениях параметров задачи продольное перемешивание может как увеличивать, так и уменьшать степень превращения. Полученные результаты позволили выделить области изменения параметров, характеризующих работу химического реактора, в которых продольное перемешивание оказывает различное влияние на глубину химического превращения, и указали степень продольного перемешивания, которая обеспечивает оптимальный режим работы химического реактора.

Продольное перемешивание в проточных химических реакторах существенно влияет на степень превращения, избирательность и другие характеристики [1]. Регулирование интенсивности продольного перемешивания служит одним из средств воздействия на производительность химического реактора [2, 3]. Теоретической предпосылкой для выбора оптимального уровня продольного перемешивания в реакторе является знание функциональной связи степени превращения исходного реагента, избирательности и других характеристик, определяющих эффективность реактора с коэффициентом продольной диффузии (числом Пекле). Вопрос о зависимости эффективности химического реактора от интенсивности продольного перемешивания обсуждается во многих работах (например, [4–13]). С математической точки зрения получение этой зависимости сводится к анализу решения нелинейной двухточечной краевой задачи, которая обычно не имеет аналитического решения. При получении результатов используются различные подходы.

До недавнего времени здесь ограничивались анализом случаев, близких к предельным, — модели реактора идеального вытеснения и модели реактора идеального перемешивания — с последующей экстраполяцией результатов на промежуточные значения коэффициента продольной диффузии [4–7]. Однако, как показывает более глубокий анализ, полученные при таком подходе выводы справедливы лишь для простейших систем, а в более сложных случаях оказываются неверными [13]. Попытки расширения этих результатов путем приближенного решения краевых задач методом асимптотических разложений при малых и больших числах Пекле также не позволяют получить решение для промежуточных значений интенсивности перемешивания.

В ряде работ (например, [8–10]) при анализе зависимости глубины превращения в реакторе от коэффициента продольной диффузии используется предположение об аналогии между проточным реактором с продольным перемешиванием и реактором с рециклом, поскольку решение задачи для реактора с рециклом оказывается значительно более простым. Однако степень соответствия результатов, полученных для реактора с рециклом и реактора с продольным перемешиванием, не устанавливается.

В работах [11–12] приведены результаты численных расчетов профилей концентрации для конкретных моделей химических реакторов при нескольких частных значениях коэффициента продольной диффузии (числа Пекле), в [12] численно исследовано влияние продольного перемешивания на степень превращения для случая автокаталитической реакции. Найдено, что если промежуточный уровень перемешивания обеспечивает максимум степени превращения, то соответствующее этому

уровню оптимальное число Пекле лежит в интервале (0; 2). Эти результаты свидетельствуют о сложной зависимости степени превращения от величины коэффициента продольной диффузии, но не позволяют получить достаточно общие закономерности.

**1. Постановка задачи. Приближенное решение.** В безразмерных переменных уравнения и граничные условия для концентрации реагента в проточном одномерном изотермическом химическом реакторе, а также адиабатическом реакторе, в котором имеет место равенство коэффициентов диффузии и теплопроводности, в случае одностадийной химической реакции можно записать в виде

$$(1.1) \quad \frac{1}{P} \frac{d^2 c}{dx^2} - \frac{dc}{dx} = f(c)$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc}{dx} + c = c_f; \quad x=1, \quad \frac{dc}{dx} = 0$$

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

Здесь  $X$  — пространственная координата ( $0 \leq X \leq L$ ),  $L$  — длина реактора,  $C$  — концентрация реагента в реакторе,  $C_f$  — концентрация реагента на входе в реактор,  $C_0$  — характерное значение концентрации  $C_f$ ,  $U$  — скорость подачи реагента,  $D$  — эффективный коэффициент диффузии,  $F(C)$  — зависимость скорости химической реакции от концентрации реагента,  $P$  — число Пекле. Введем также величину  $\xi = (C_f - C)/C_f$  — степень превращения реагента.

Будем считать, что безразмерная скорость химической реакции мала, т. е.  $f(c) = \varepsilon f_1(c) = O(\varepsilon)$ ,  $\varepsilon \ll 1$  (слабая химическая реакция), и искать приближенное решение задачи (1.1) в виде разложения по степеням  $\varepsilon$ :

$$(1.2) \quad c(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n c_n(x)$$

Подставив разложение (1.2) в (1.1), представив функцию  $f_1(c)$  в виде ряда по степеням  $\varepsilon$  и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях  $\varepsilon$ , получим уравнения и граничные условия для функций  $c_n(x)$  при  $n=0, 1, 2, 3$ :

$$n=0, \quad \frac{1}{P} \frac{d^2 c_0}{dx^2} - \frac{dc_0}{dx} = 0$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_0}{dx} + c_0 = c_f; \quad x=1, \quad \frac{dc_0}{dx} = 0$$

$$n=1, \quad \frac{1}{P} \frac{d^2 c_1}{dx^2} - \frac{dc_1}{dx} = f_1(c_0)$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_1}{dx} + c_1 = 0; \quad x=1, \quad \frac{dc_1}{dx} = 0$$

$$n=2, \quad \frac{1}{P} \frac{d^2 c_2}{dx^2} - \frac{dc_2}{dx} = f_1'(c_0) c_1$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_2}{dx} + c_2 = 0; \quad x=1, \quad \frac{dc_2}{dx} = 0$$

$$n=3, \quad \frac{1}{P} \frac{d^2 c_3}{dx^2} - \frac{dc_2}{dx} = f_1'(c_0) c_2 + \frac{f_1''(c_0)}{2} c_1^2$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_3}{dx} + c_3 = 0; \quad x=1, \quad \frac{dc_3}{dx} = 0$$

Определяя из этих краевых задач функции  $c_n(x)$  ( $n=0, 1, 2, 3$ ), для распределения концентрации в реакторе с точностью до членов третьего порядка малости включительно получим

$$(1.3) \quad c(x) = c_f - \varepsilon f_1(c_f) \left[ x + \frac{1 - e^{-P(1-x)}}{P} \right] +$$

$$+ \varepsilon^2 f_1(c_f) f_1'(c_f) \left[ \frac{e^{-P} - 3e^{-P(1-x)} + 2}{P^2} + \frac{2x - 2e^{-P(1-x)} + xe^{-P(1-x)}}{P} + \frac{x^2}{2} \right] +$$

$$+ \varepsilon^3 \{ A(x) - A(0) + [B(x) - B(1)] e^{Px} \} + O(\varepsilon^4)$$

$$A(x) = -f_1(c_f) [f_1'(c_f)]^2 \left[ \frac{e^{-P} + 2}{P^2} x - \left( \frac{4e^{-P}}{P^3} + \frac{2e^{-P}}{P^2} \right) e^{Px} + \right.$$

$$\left. + \frac{e^{-P}}{P^2} x e^{Px} + \frac{x^2}{P} + \frac{x^3}{6} \right] - \frac{f_1''(c_f)}{2} [f_1(c_f)]^2 \left[ \frac{x}{P^2} + \frac{e^{-2P}}{2P^3} e^{2Px} - \right.$$

$$\left. - \frac{2e^{-P}}{P^2} x e^{Px} + \frac{x^2}{P} + \frac{x^3}{3} \right]$$

$$B(x) = f_1(c_f) [f_1'(c_f)]^2 \left[ -\frac{e^P + 5}{P^3} e^{-Px} - \left( \frac{3e^{-P}}{P^2} + \frac{2e^{-P}}{P} \right) x - \right.$$

$$\left. - \frac{3}{P^2} x e^{-Px} - \frac{x^2}{2P} e^{-Px} + \frac{e^{-P}}{2P} x^2 \right] + \frac{f_1''(c_f)}{2} [f_1(c_f)]^2 \times$$

$$\times \left[ -\frac{5}{P^3} e^{-Px} - \frac{2e^{-P}}{P^2} x - \frac{4}{P^2} x e^{-Px} - \frac{1}{P} x^2 e^{-Px} - \right.$$

$$\left. - \frac{e^{-P}}{P} x^2 + \frac{e^{-2P}}{P^3} e^{Px} \right]$$

Используя выражения (1.3), для концентрации реагента на выходе из реактора найдем

$$(1.4) \quad c(1) = c_f - \varepsilon f_1 + \varepsilon^2 f_1 f_1' \Omega(P) - \varepsilon^2 \left[ f_1 (f_1')^2 \Omega_1(P) + \frac{f_1''}{2} f_1^2 \Omega_2(P) \right] + O(\varepsilon^4)$$

$$\Omega(P) = \frac{e^{-P} - 1}{P^2} + \frac{1}{P} + \frac{1}{2}$$

$$\Omega_1(P) = \frac{4(e^{-P} - 1)}{P^3} + \frac{3e^{-P} + 1}{P^2} + \frac{1}{P} + \frac{1}{6}$$

$$\Omega_2(P) = \frac{1 - e^{-2P}}{2P^3} - \frac{1}{P^2} + \frac{1}{P} + \frac{1}{3}$$

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

Полученный профиль концентрации для диффузионной модели интересно сопоставить с соответствующим профилем для модели реактора с ре-

циклом, которая используется в ряде работ при исследовании влияния продольного перемешивания.

Уравнение и граничное условие для концентрации реагента в проточном одномерном изотермическом химическом реакторе в случае одностадийной химической реакции можно записать в виде

$$(1.5) \quad (R+1) \frac{dc}{dx} = -f(c)$$

$$x=0, \quad c(0) = \frac{Rc(1)+c_f}{R+1}$$

Здесь  $R$  — параметр рецикла.

В приближении слабой реакции, используя метод малых возмущений, для распределения концентрации в реакторе с точностью до членов третьего порядка малости включительно получим

$$(1.6) \quad c(x) = c_f - \varepsilon f_1(c_f) \frac{R+x}{R+1} + \varepsilon^2 f_1(c_f) f_1'(c_f) \left[ \frac{x^2}{2} + Rx + R^2 + \frac{R}{2} \right] (R+1)^{-2} -$$

$$- \varepsilon^3 (R+1)^{-3} \left\{ f_1(c_f) [f_1'(c_f)]^2 \left[ R \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + R \left( R + \frac{1}{2} \right) x + \right. \right.$$

$$\left. + R \left( R^2 + R + \frac{1}{6} \right) \right] + \frac{f_1''(c_f)}{2} [f_1(c_f)]^2 \times$$

$$\left. \times \left[ R^2 x + Rx^2 + \frac{x^3}{3} + R \left( R^2 + R + \frac{1}{6} \right) \right] \right\} + O(\varepsilon^4)$$

Используя выражение (1.6), для концентрации реагента на выходе из реактора найдем

$$(1.7) \quad c(1) = c_f - \varepsilon f_1 + \varepsilon^2 f_1 f_2' W(R) -$$

$$- \varepsilon^3 \left[ f_1 (f_1')^2 W_1(R) + \frac{f_1''}{2} f_1^2 W_2(R) \right] + O(\varepsilon^4)$$

$$W(R) = 1 - \frac{1}{2(R+1)}, \quad W_1(R) = \frac{R^2 + R + 1/6}{(R+1)^2},$$

$$W_2(R) = \frac{R^2 + R + 1/3}{(R+1)^2}$$

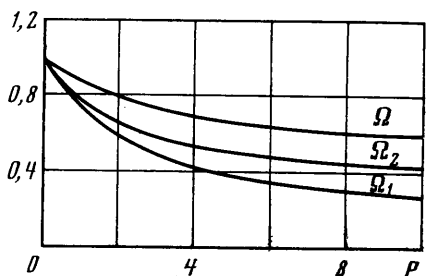
Сравнение выражений (1.4) и (1.7) показывает, что выбор величин  $R$  и  $P$ , обеспечивающих точное равенство значений глубины превращения в реакторах с рециклом и продольной дисперсией, оказывается невозможным. Это может служить указанием на отсутствие строгого количественного соответствия реактора с рециклом и реактора с продольной дисперсией.

Из выражений (1.3), (1.4), взятых с точностью до членов порядка  $\varepsilon$ , следует, что в первом приближении степень превращения реагента в реакторе от числа Пекле не зависит, хотя распределение концентрации вдоль реактора с изменением числа Пекле изменяется. Зависимость величины  $c(1)$  от интенсивности продольного перемешивания (числа Пекле) проявляется лишь при учете членов разложения более высокого порядка; вид этой зависимости определяется функциями  $\Omega(P)$ ,  $\Omega_1(P)$ ,  $\Omega_2(P)$ , графики которых показаны на фиг. 1. Как и следовало ожидать, глубина превраще-

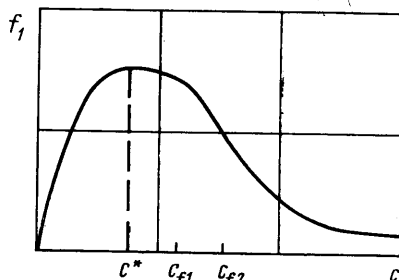
ния зависит также от вида функции, определяющей скорость химической реакции, что проявляется в наличии в (1.4) функции скорости химической реакции и ее производных. При анализе этой зависимости наиболее интересными являются случаи немонотонной зависимости скорости химической реакции от концентрации. Поэтому в качестве примера рассмотрим случай проточного реактора, в котором протекает автокаталитическая реакция.

**2. Автокаталитическая реакция.** Типичная форма зависимости скорости автокаталитической реакции от концентрации реагента представлена на фиг. 2. Характерной особенностью автокаталитической реакции является наличие максимума скорости реакции при некотором значении концентрации реагента  $c=c^*$ .

Наибольший интерес представляет исследование влияния продольного перемешивания на степень превращения реагента в реакторе в случае,



Фиг. 1



Фиг. 2

когда концентрация реагента в исходной смеси близка к  $c^*$ . Такой выбор начальной концентрации соответствует максимальной скорости химической реакции. Вместе с тем из-за качественного изменения функции скорости химической реакции от концентрации вблизи  $c=c^*$  следует ожидать нетривиальной зависимости степени превращения от интенсивности продольного перемешивания в реакторе. Ограничимся случаем слабой химической реакции и воспользуемся приближенным аналитическим решением, полученным в п. 1.

Очевидно, что для того, чтобы исследовать влияние интенсивности продольного перемешивания в химическом реакторе на степень превращения реагента в случае монотонного изменения функции ( $f_1'(c) \neq 0$ ), достаточно в выражении (1.4) ограничиться членами второго порядка по  $\epsilon$  включительно. Характер зависимости степени превращения от числа Пекле при этом определяется знаком производной  $f_1'(c_f)$ .

Если же значение входной концентрации  $c_f$  близко к  $c^*$ , то из-за близости к нулю производной  $f_1'(c_f)$  третий член в разложении (1.4) может оказаться более высокого порядка малости, чем  $\epsilon^2$ . В этом случае зависимость степени превращения от интенсивности продольного перемешивания проявится в членах третьего порядка малости по  $\epsilon$ . Далее будет рассмотрен этот случай.

Пусть  $c_f = c^* + \epsilon a$ ,  $a = O(1)$ . Разложим функцию  $f_1$  и ее производные в окрестности точки  $c^*$  в ряд Тейлора. Из (1.4) с учетом  $f_1'(c^*) = 0$  имеем

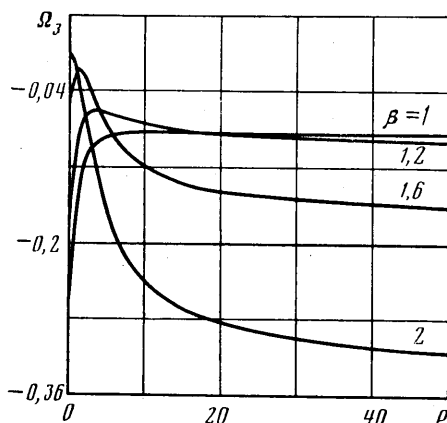
$$(2.1) \quad c(1) = c^* - \epsilon f_1(c^*) \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) - \epsilon^3 |f_1''(c^*)| \frac{f_1^2(c^*)}{2} \Omega_3(P, \beta) + O(\epsilon^4)$$

$$\Omega_3 = \beta \Omega - \Omega_2 - \frac{\beta^2}{4}, \quad \beta = \frac{2a}{f_1(c^*)}$$

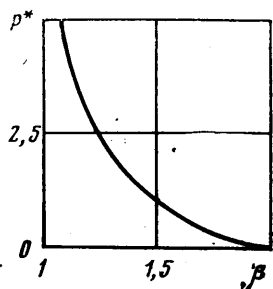
Влияние продольного перемешивания на степень превращения определяется зависимостью  $\Omega_3(P, \beta)$ , которая представлена на фиг. 3 как функция от  $P$  для различных значений параметра  $\beta$ . Видно, что характер кривой  $\Omega_3(P, \beta = \text{const})$  существенно зависит от величины  $\beta$ , которая определяется начальной концентрацией реагента и максимальной скоростью химической реакции. В зависимости от значения параметра  $\beta$  кривая  $\Omega_3(P)$  может быть как монотонной (убывающей или возрастающей), так и иметь максимум; причем положение этого максимума зависит от  $\beta$ . Отметим, что величина максимума растет с ростом  $\beta$ .

Анализ показывает, что если  $\beta \leq 1$ , кривая  $\Omega_3(P)$  монотонно возрастает; если  $1 < \beta < 2$ , функция  $\Omega_3(P)$  проходит через максимум при некотором оптимальном значении числа Пекле  $P = P^*(\beta)$ ; если  $\beta \geq 2$ , зависимость  $\Omega_3(P)$  является монотонно убывающей.

График зависимости оптимального числа Пекле от параметра  $\beta$  представлен на фиг. 4. Видно, что оптимальное значение числа Пекле изменяется в диапазоне  $(0, \infty)$ , что, в частности, указывает на ограниченную



Фиг. 3



Фиг. 4

применимость результатов работы [12]. Используя выражение для  $\Omega_3(P, \beta)$  в (2.1), можно получить, что  $P^* \rightarrow \infty$  при  $\beta \rightarrow 1+0$  и  $P^* \rightarrow 0$  при  $\beta \rightarrow 2-0$ .

Таким образом, при автокаталитической реакции характер влияния продольного перемешивания в реакторе на степень превращения реагента определяется значением параметра  $\beta$ . Существуют три характерные области изменения этого параметра.

При  $\beta < 1$  продольное перемешивание снижает степень превращения; максимальная степень превращения достигается в реакторе идеального вытеснения ( $P^* = \infty$ ).

При  $\beta > 2$  продольное перемешивание увеличивает степень превращения; максимальная величина степени превращения достигается в реакторе идеального перемешивания ( $P^* = 0$ ).

При  $1 < \beta < 2$  продольное перемешивание может как снижать, так и увеличивать (в зависимости от значения числа Пекле) степень превращения; максимальная величина степени превращения достигается в реакторе с промежуточным уровнем перемешивания, причем число Пекле, соответствующее оптимальному уровню перемешивания, определяется с помощью графика, показанного на фиг. 4.

Полученные результаты могут быть интерпретированы с точки зрения величины концентрации реагирующего вещества на входе в реактор. Для этого обратимся к фиг. 2, где  $c_{f1} = c^* + \varepsilon f_1(c^*)/2$ ,  $c_{f2} = c^* + \varepsilon f_1(c^*)$ .

Когда входная концентрация реагирующего вещества  $c_f < c_{f1}$ , реактор идеального вытеснения обеспечивает наибольшую степень превращения. Если  $c_f > c_{f2}$ , то максимальная степень превращения достигается в реакторе идеального перемешивания. В случае, когда входная концентрация реагента лежит в интервале  $c_{f1} < c < c_{f2}$ , промежуточный уровень перемешивания дает наибольшую степень превращения.

Таким образом, выполненный анализ позволяет выделить области изменения параметров, характеризующих режим работы химического реактора, в которых продольное перемешивание оказывает различное влияние на глубину химического превращения, и указать степень продольного перемешивания, которая обеспечивает оптимальный режим работы реактора.

Следует отметить, что полученные результаты очевидным образом обобщаются на случай адиабатического реактора при наличии подобия полей концентрации и температуры, поскольку в этом случае зависимость скорости химической реакции от концентрации (температуры) оказывается немонотонной и имеет вид, аналогичный случаю изотермической автокаталитической реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Levenspiel O.* Chemical reaction engineering. New York, Wiley, 1972, p. 501.
2. *Horn F. J. M., Parish T. D.* The influence of mixing on tubular reactor performance.— Chem. Engng Sci., 1967, v. 22, № 12, p. 1549.
3. *Ray W. H., Marek M., Elnashai S.* The effect of heat and mass dispersion on tubular reactor performance.— Chem. Engng Sci., 1972, v. 27, № 8, p. 1527.
4. *Freeman L. B., Houghton G.* Singular perturbations of nonlinear boundary value problems arising in chemical flow reactors.— Chem. Engng Sci., 1966, v. 21, № 11, p. 1011.
5. *Wissler E. H.* On the asymptotic behavior of a tubular reactor in the limit of small axial diffusivity.— Chem. Engng Sci., 1969, v. 24, No. 5, p. 829.
6. *Turian R. M.* Solutions of problems in chemical flow reactors by perturbation methods.— Chem. Engng Sci., 1973, v. 28, № 11, p. 2021.
7. *Rahman M.* Some aspects of perturbation solutions arising in non-isothermal tubular chemical flow reactors.— Chem. Engng Sci., 1974, v. 29, № 11, 2169.
8. *Gillespie B. M., Carberry J. J.* Reactor yield at intermediate mixing levels — an extension of Van de Vusse's analysis.— Chem. Engng Sci., 1966, v. 21, № 5, p. 472.
9. *Carberry J. J.* Yield in chemical reactor engineering.— Ind. Engng Chem., 1966, v. 58, № 10, p. 40.
10. *De Vera A. L., Varma A.* Yield optimization for the Van de Vusse reaction.— Chem. Engng J., 1979, v. 17, № 2, p. 163.
11. *Fan L. T., Bailie R. C.* Axial diffusion in isothermal tubular flow reactors.— Chem. Engng Sci., 1960, v. 13, № 2, p. 63.
12. *Chen G. K. C., Fan L. T., Erickson L. E.* On the merits of partial fluid mixing the biochemical reactor system.— Can. Chem. Eng., 1972, v. 50, № 2, p. 157.
13. *Van de Vusse J. G.* Plug-flow type reactor versus tank reactor.— Chem. Engng Sci., 1964, v. 19, № 2, p. 994.

Москва

Поступила в редакцию  
3.VII.1980