

УДК 532.72

О ВЛИЯНИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА НА СТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЫ С ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО- ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ РЕАКЦИЕЙ

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

В работе для последовательно-параллельной химической реакции в приближении «слабой» реакции методом малых возмущений с точностью до членов третьего порядка малости получено приближенное аналитическое решение задачи о распределении концентрации в одномерном проточном химическом реакторе. Исследовано влияние интенсивности продольного перемешивания на степень превращения, избирательность и выход. Найдено, что оптимальный уровень продольного перемешивания в приближении слабой реакции определяется величиной безразмерного параметра, представляющего собой комбинацию безразмерных скоростей химических реакций. Получена зависимость оптимального числа Пекле от этого параметра. Найдены характерные области на плоскости определяющих параметров, в которых взаимодействие физических и химических процессов в реакторе приводит к различным результатам, что необходимо учитывать при решении вопроса о выборе типа и параметров химического реактора.

Исследованию влияния интенсивности продольного перемешивания на степень превращения, избирательность, выход посвящено значительное число работ (например, [1–16]). При теоретическом исследовании этого вопроса использовались как численные [1–5], так и приближенные аналитические методы [6–12].

Характерной особенностью метода регулярных и сингулярных возмущений, который использовался в имеющихся аналитических исследованиях, является рассмотрение предельных случаев больших и малых чисел Пекле. Однако такой подход не дает возможности исследовать работу химического реактора с промежуточным уровнем перемешивания, который в ряде случаев может оказаться более выгодным, чем предельные случаи идеального перемешивания и вытеснения [4, 8, 13–16]. Имеющиеся в литературе результаты численных расчетов не дают возможности выявить общие закономерности взаимодействия процессов переноса и химических превращений.

В работе [16] для определения оптимального уровня перемешивания было предложено использовать приближение «слабой» реакции и было исследовано влияние продольного перемешивания на эффективность работы проточного химического реактора, в котором протекает одностадийная реакция. В данной работе этот подход используется в случае проведения в реакторе двухстадийного последовательно-параллельного превращения.

1. Постановка задачи. Приближенное решение. Рассмотрим одномерную модель проточного изотермического химического реактора с продольным перемешиванием. Пусть в реакторе протекает последовательно-параллельная химическая реакция



В безразмерных переменных уравнения и граничные условия для стационарных профилей концентраций компонентов А, В и С в реакторе могут быть записаны в виде

$$Lc_A = k_1'c_A + k_2'c_Ac_B, \quad L = \frac{1}{P} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{d}{dx} \quad (1.1)$$

$$Lc_B = -k_1'c_A + k_2'c_Ac_B, \quad Lc_C = -2k_2'c_Ac_B$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_A}{dx} + c_A = 1; \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_B}{dx} + c_B = 0; \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_C}{dx} + c_C = 0$$

$$x=1, \quad \frac{dc_A}{dx} = \frac{dc_B}{dx} = \frac{dc_C}{dx} = 0$$

$$c_A = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad c_B = \frac{C_B}{C_{A0}}, \quad c_C = \frac{C_C}{C_{A0}}, \quad x = \frac{X}{L}$$

$$P = \frac{UL}{D}, \quad k_1' = \frac{K_1 L}{U}, \quad k_2' = \frac{K_2 L C_{A0}}{U}$$

Здесь X — пространственная координата ($0 \leq X \leq L$), L — длина реактора, C_A, C_B, C_C — концентрации реагирующих веществ и продуктов в реакторе, C_{A0} — концентрация реагента A на входе в реактор, U — скорость подачи реагента, D — эффективный коэффициент диффузии, K_1, K_2 — константы скоростей химических реакций, P — число Пекле. В дальнейшем будут рассмотрены также величины: $\xi = 1 - c_A(1)$ — степень превращения реагента; $s_B = c_B(1)/\xi$, $s_C = c_C(1)/\xi$ — избирательности по продуктам; $\eta_B = c_B(1)$, $\eta_C = c_C(1)$ — выходы продуктов.

Система (1.1) имеет интеграл $c_A + c_B + c_C = 1$, поэтому в дальнейшем будут рассматриваться только два уравнения этой системы. Из существования интеграла следует:

$$\xi = \eta_B + \eta_C, \quad s_B + s_C = 1.$$

Используем приближение «слабой» реакции, положив, что безразмерные скорости химических реакций малы, т. е. $k_1' = \varepsilon k_1 = O(\varepsilon)$, $k_2' = \varepsilon k_2 = O(\varepsilon)$, $\varepsilon \ll 1$. Это дает возможность искать приближенное решение задачи (1.1) в виде разложений по степеням ε

$$c_A(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n c_{An}(x), \quad c_B(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n c_{Bn}(x) \quad (1.2)$$

Подставив (1.2) в (1.1), представив функции скоростей химических реакций в виде ряда по степеням ε и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях ε , получим уравнения и граничные условия для функций $c_{An}(x), c_{Bn}(x)$.

$$n=0; \quad Lc_{A0} = 0, \quad Lc_{B0} = 0$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_{A0}}{dx} + c_{A0} = 1, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_{B0}}{dx} + c_{B0} = 0$$

$$x=1, \quad \frac{dc_{A0}}{dx} = \frac{dc_{B0}}{dx} = 0$$

$$n \geq 1; \quad Lc_{An} = k_1 c_{An-1} + k_2 \sum_{i=0}^{n-1} c_{Ai} c_{Bn-1-i}$$

$$Lc_{Bn} = -k_1 c_{An-1} + k_2 \sum_{i=0}^{n-1} c_{Ai} c_{Bn-1-i}$$

$$x=0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_{An}}{dx} + c_{An} = 0, \quad -\frac{1}{P} \frac{dc_{Bn}}{dx} + c_{Bn} = 0$$

$$x=1, \quad \frac{dc_{An}}{dx} = \frac{dc_{Bn}}{dx} = 0$$

Определяя из этих краевых задач функции $c_{A_n}(x)$, $c_{B_n}(x)$ для распределения концентраций реагентов в реакторе с точностью до членов третьего порядка по ε включительно, получим

$$\begin{aligned} c_A(x) &= 1 - \varepsilon k_1 \Omega_0(P, x) - \varepsilon^2 k_1 (k_2 - k_1) \Omega(P, x) + \\ &+ \varepsilon^3 \{ [k_1^2 (k_2 - k_1) + k_1 k_2 (k_2 + k_1)] \Omega_1(P, x) + k_1^2 k_2 \Omega_2(P, x) \} + O(\varepsilon^4) \\ c_B(x) &= \varepsilon k_1 \Omega_0(P, x) - \varepsilon^2 k_1 (k_2 + k_1) \Omega(P, x) + \\ &+ \varepsilon^3 \{ [k_1^2 (k_1 - k_2) + k_1 k_2 (k_2 + k_1)] \Omega_1(P, x) + k_1^2 k_2 \Omega_2(P, x) \} + O(\varepsilon^4) \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\Omega_0(P, x) = x + \frac{1 - e^{-P(1-x)}}{P}$$

$$\Omega(P, x) = \frac{e^{-P} - 3e^{-P(1-x)} + 2}{P^2} + \frac{2x - 2e^{-P(1-x)} + xe^{-P(1-x)}}{P} + \frac{x^2}{2}$$

$$\begin{aligned} \Omega_1(P, x) &= \frac{e^{-P} + 2}{P^2} x - \frac{2e^{-P}}{P^2} \left(\frac{2}{P} + 1 \right) (e^{Px} - 1) + \frac{e^{-P}}{P^2} xe^{Px} + \frac{x^2}{P} + \frac{x^3}{6} + \\ &+ \left[\frac{e^{-P} + 5}{P^3} (e^{-Px} - e^{-P}) + \frac{e^{-P}}{P} \left(\frac{3}{P} + 2 \right) (x - 1) + \frac{3}{P^2} (xe^{-Px} - e^{-P}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{x^2}{2P} (e^{-Px} - e^{-P}) - \frac{e^{-P}}{2P} (x^2 - 1) \right] e^{Px} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Omega_2(P, x) &= \frac{x}{P^2} + \frac{e^{-2P}}{2P^3} (e^{2Px} - 1) - \frac{2e^{-P}}{P^2} xe^{Px} + \frac{x^2}{P} + \frac{x^3}{3} + \\ &+ \left[\frac{5}{P^3} (e^{-Px} - e^{-P}) + \frac{2e^{-P}}{P^2} (x - 1) + \frac{4}{P^2} (xe^{-Px} - e^{-P}) + \frac{1}{P} (x^2 e^{-Px} - e^{-P}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^{-P}}{P} (x^2 - 1) - \frac{e^{-2P}}{P^3} (e^{Px} - e^P) \right] e^{Px} \end{aligned}$$

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

$$c_A(1) = 1 - \varepsilon k_1 - \varepsilon^2 k_1 (k_2 - k_1) \Omega(P) + \varepsilon^3 \{ [k_1^2 (k_2 - k_1) + k_1 k_2 (k_2 + k_1)] \Omega_1(P) + k_1^2 k_2 \Omega_2(P) \} + O(\varepsilon^4) \quad (1.4)$$

$$c_B(1) = \varepsilon k_1 - \varepsilon^2 k_1 (k_2 + k_1) \Omega(P) + \varepsilon^3 \{ [k_1^2 (k_1 - k_2) + k_1 k_2 (k_2 + k_1)] \Omega_1(P) + k_1^2 k_2 \Omega_2(P) \} + O(\varepsilon^4) \quad (1.5)$$

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

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

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

2. Влияние продольной дисперсии. Полученное приближенное аналитическое решение задачи дает возможность исследовать зависимость эффективности химического реактора от величины продольной дисперсии в реакторе (от числа Пекле).

Как видно из решения (1.4), (1.5), зависимость выходных характеристик реактора от интенсивности продольного перемешивания определя-

ются функциями $\Omega(P)$, $\Omega_1(P)$, $\Omega_2(P)$, которые монотонно убывают с ростом числа Пекле.

Используя выражения (1.3), (1.4), (1.5), для избирательности и выхода продуктов можно получить

$$s_B = 1 - 2\epsilon k_2 \Omega(P) + O(\epsilon^2), \quad s_C = 2\epsilon k_2 \Omega(P) + O(\epsilon^2)$$

$$\eta_B = \epsilon k_1 - \epsilon^2 k_1 (k_2 + k_1) \Omega(P) + O(\epsilon^3), \quad \eta_C = 2\epsilon^2 k_1 k_2 \Omega(P) + O(\epsilon^3)$$

Видно, что для рассматриваемой последовательно-параллельной реакции избирательность и выход продукта В монотонно растут с уменьшением интенсивности продольного перемешивания (увеличением числа Пекле) и достигают максимального значения в реакторе идеального вытеснения ($P=\infty$); избирательность и выход продукта С монотонно растут с увеличением интенсивности продольного перемешивания (уменьшением числа Пекле) и достигают максимального значения в реакторе идеального перемешивания ($P=0$). Таким образом, изменяя интенсивность продольного перемешивания, можно управлять соотношением концентраций продуктов на выходе из реактора.

Еще одной важной характеристикой химического реактора, определяющей его продуктивность, является степень превращения реагента.

Из (1.4) для степени превращения реагента А получаем

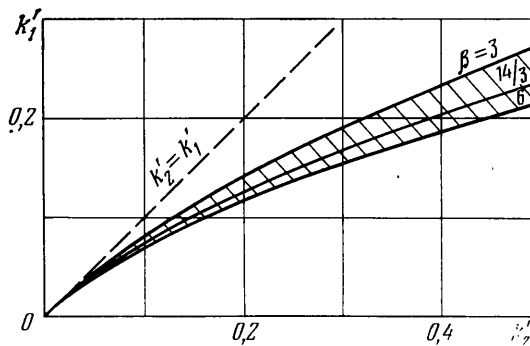
$$\xi = \epsilon k_1 + \epsilon^2 k_1 (k_2 - k_1) \Omega(P) - \epsilon^3 \{ [k_1^2 (k_2 - k_1) + k_1 k_2 (k_2 + k_1)] \Omega_1(P) + k_1^2 k_2 \Omega_2(P) \} + O(\epsilon^4) \quad (2.1)$$

Видно, что член первого порядка по ϵ в (2.1) не зависит от числа Пекле, и, следовательно, для исследования зависимости степени превращения от интенсивности продольного перемешивания необходимо рассмотрение последующих членов.

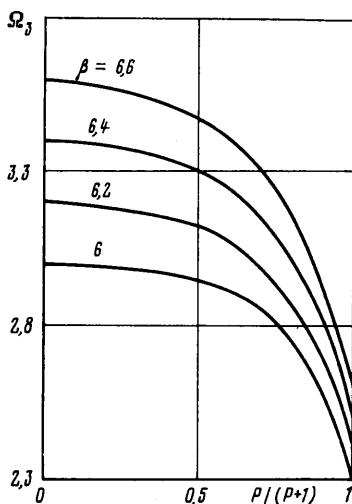
Анализ члена второго порядка по ϵ в (2.1) показывает, что характер зависимости степени превращения от числа Пекле определяется знаком выражения $k_2 - k_1$. Таким образом, параметрическая плоскость констант скоростей реакций (k_1', k_2') разбивается прямой $k_2' = k_1'$ на две области (фиг. 1), в которых продольное перемешивание оказывает противоположное влияние на величину степени превращения. Это позволяет в каждой области параметров указать оптимальное число Пекле P^* , обеспечивающее максимальную степень превращения.

При $k_2' > k_1'$ степень превращения монотонно растет с увеличением интенсивности продольного перемешивания (уменьшением числа Пекле) и достигает максимального значения в реакторе идеального перемешивания ($P^*=0$).

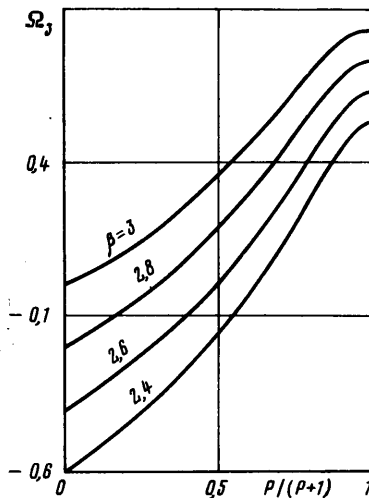
При $k_2' < k_1'$ степень превращения монотонно растет с уменьшением интенсивности продольного перемешивания (увеличением числа Пекле) и достигает максимального значения в реакторе идеального вытеснения ($P^*=\infty$).



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

Более детальное рассмотрение необходимо в случае, когда константы k_1 и k_2 близки по величине. В этом случае второй член в разложении (2.1), содержащий множитель $k_2 - k_1$, может оказаться более высокого порядка малости, чем ε^2 . При этом зависимость степени превращения от числа Пекле проявится, начиная с членов третьего порядка по ε .

Пусть $k_2 = k_1 + \varepsilon a$, $a = O(1)$. Разложив коэффициенты в решении (2.1) в ряд Тейлора по степеням ε , получим

$$\xi = \varepsilon k_1 + \varepsilon^3 k_1^3 \Omega_3(P, \beta) + O(\varepsilon^4) \quad (2.2)$$

$$\Omega_3(P, \beta) = \beta \Omega(P) - (2\Omega_1(P) + \Omega_2(P)), \quad \beta = a k_1^{-2}$$

Отметим, что выражение (2.2) может быть получено путем непосредственного решения задачи (1.1) при соответствующем выборе параметров.

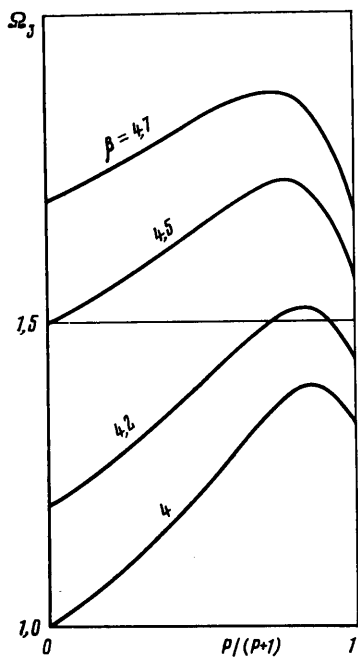
Как видно из (2.2), влияние продольного перемешивания на степень превращения определяется зависимостью $\Omega_3(P, \beta)$, которая представлена на фиг. 2–4 как функция комбинации $P/(1+P)$ для различных значений параметра β . Видно, что характер кривой $\Omega_3(P, \beta = \text{const})$ существенно зависит от величины β , которая определяется соотношением констант скоростей реакций. В зависимости от значения параметра β кривая $\Omega_3(P)$ может быть монотонно убывающей (фиг. 2); монотонно возрастающей (фиг. 3); иметь максимум (фиг. 4), причем положение этого максимума зависит от β .

Анализ показывает, что если $\beta \leq 3$, кривая $\Omega_3(P)$ монотонно возрастает; если $3 < \beta < 6$, функция $\Omega_3(P)$ имеет максимум при некотором оптимальном значении числа Пекле $P = P^*(\beta)$; если $\beta \geq 6$, зависимость $\Omega_3(P)$ является монотонно убывающей.

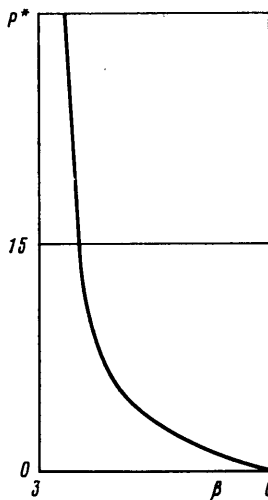
График зависимости оптимального числа Пекле от параметра β представлен на фиг. 5. Используя выражение для $\Omega_3(P, \beta)$ в (2.2), можно получить, что $P^* \rightarrow \infty$ при $\beta \rightarrow 3+0$ и $P^* \rightarrow 0$ при $\beta \rightarrow 6-0$. Видно, что с увеличением β в интервале (3,6) оптимальное число Пекле монотонно убывает, изменяясь от ∞ до 0.

График зависимости максимального значения функции $\Omega_3(P^*, \beta)$ от параметра β представлен на фиг. 6 (сплошная кривая). На той же фигуре прямая 1 есть зависимость $\Omega_3(0, \beta) = \beta - 3$, прямая 2 — $\Omega_3(\infty, \beta) = \beta/2 - 2/3$; прямые 1 и 2 пересекаются в точке $\beta = 14/3$. Следует отметить, что уравне-

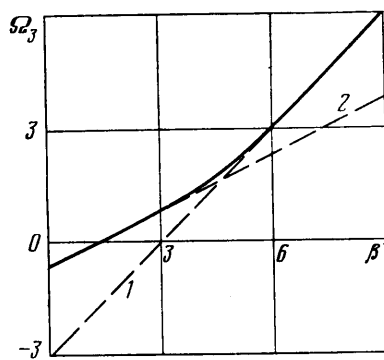
ния этих прямых могут быть получены непосредственно из решения соответствующих задач для предельных случаев реактора идеального перемешивания и идеального вытеснения. Если $\beta \leq 3$, то $\Omega_3(P^*, \beta) = \Omega_3(\infty, \beta)$, т. е. оптимальным является реактор идеального вытеснения ($P^* = \infty$), если $\beta \geq 6$, то $\Omega_3(P^*, \beta) = \Omega_3(0, \beta)$, т. е. оптимальным является реактор идеального перемешивания ($P^* = 0$); если $3 < \beta < 6$, то выполняется неравенство $\Omega_3(P^*, \beta) > \max\{\Omega_3(0, \beta), \Omega_3(\infty, \beta)\}$, т. е. реакторы с предельными



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

уровнями перемешивания не являются оптимальными для достижения максимальной степени превращения. Если $\beta < 14/3$, то $\Omega_3(\infty, \beta) > \Omega_3(0, \beta)$, т. е. степень превращения в реакторе идеального вытеснения выше, чем в реакторе идеального перемешивания; если $\beta > 14/3$, то $\Omega_3(\infty, \beta) < \Omega_3(0, \beta)$, т. е. ситуация меняется на противоположную. Отметим, что точка, в которой величины степени превращения в реакторе идеального перемешивания и идеального вытеснения совпадают (точка пересечения прямых 1 и 2), лежит в интервале немонотонности.

Таким образом, при последовательно-параллельной химической реакции характер влияния продольного перемешивания в реакторе на степень превращения реагента определяется значением параметра β . Существуют три характерные области изменения этого параметра.

При $\beta \leq 3$ продольное перемешивание снижает степень превращения, максимальная степень превращения достигается в реакторе идеального вытеснения ($P^* = \infty$).

При $\beta \geq 6$ продольное перемешивание увеличивает степень превращения, максимальная степень превращения достигается в реакторе идеального перемешивания ($P^*=0$).

При $3 < \beta < 6$ 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. 5.

Из полученных результатов следует, что оптимальное число Пекле в приближении слабой реакции зависит от параметра $\beta = ak_1^{-2} = (k_2' - k_1') / (k_1')^2$, что значительно упрощает нахождение оптимального уровня перемешивания.

Из системы (1.1) видно, что оптимальное число Пекле зависит от двух безразмерных параметров задачи, $P^* = \Phi(k_1', k_2')$. Результат данной работы состоит, в частности, в том, что в пределе слабой реакции ($k_1', k_2' \ll 1$) оптимальное число Пекле есть функция одной переменной, которая в свою очередь есть комбинация безразмерных параметров задачи $P^* = \varphi((k_2' - k_1') / (k_1')^2)$, причем функция φ найдена (фиг. 5).

На фиг. 1 представлены кривые $\beta = \text{const}$ на параметрической плоскости констант скоростей реакций (k_1', k_2'). Каждая кривая представляет собой изолинию, отвечающую фиксированному оптимальному числу Пекле.

Для точек на плоскости (k_1', k_2'), которые лежат выше кривой $\beta=3$, $P^* = \infty$, т. е. оптимальным является реактор идеального вытеснения. Для точек, лежащих ниже кривой $\beta=6$, $P^*=0$, т. е. оптимальным является реактор идеального перемешивания. Заштрихованная область параметров соответствует оптимальным числам Пекле при промежуточных уровнях перемешивания в интервале $0 < P^* < \infty$. Для точек (k_1', k_2'), лежащих над кривой $\beta=14/3$, степень превращения в реакторе идеального вытеснения выше, чем в реакторе идеального перемешивания.

Полученные результаты указывают на сложный характер взаимовлияния химических превращений и процессов переноса в химических реакторах и дают качественное понимание этих процессов на примере химической реакции с последовательно-параллельным механизмом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fan L. T., Bailie R. C. Axial diffusion in isothermal tubular flow reactors. — Chem. Engng Sci., 1960, v. 13, № 2, p. 63–68.
2. Hofmann H., Astheimer H. J. Der Einfluss der Vermischung bei heterogenen Reaktionen in kontinuierlich betriebenen isotherm arbeiten den Rohrreaktoren. — Chem. Engng Sci., 1963, v. 18, № 10, p. 643–650.
3. Бесков В. С., Кузин В. А., Слышко М. Г. Моделирование химических процессов в неподвижном слое катализатора. Продольный перенос вещества и тепла. — Хим. пром-сть, 1965, № 1, с. 4–9.
4. Chen G. K. C., Fan L. T., Erickson L. E. On the merits of partial fluid mixing in the biochemical reactor system. — Can. J. Chem. Engng, 1972, v. 50, № 2, p. 157–161.
5. Kubicek M., Hofmann H., Hlavacek V. Modelling of chemical reactors — XXXII. Nonisothermal nonadiabatic tubular reactor. One dimensional model-detailed analysis. — Chem. Engng Sci., 1979, v. 34, № 4, p. 593–600.
6. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. N. Y.: Wiley, 1972, 578 p.
7. Horn F. J. M., Parish T. D. The influence of mixing on tubular reactor performance. — Chem. Engng Sci., 1967, v. 22, № 12, p. 1549.
8. Ray W. H., Marek M., Elnashaie S. The effect of heat and mass dispersion on tubular reactor performance. — Chem. Engng Sci., 1972, v. 27, № 8, p. 1527–1536.
9. Freeman L. B., Houghton G. Singular perturbations of non-linear boundary value problems arising in chemical flow reactors. — Chem. Engng Sci., 1966, v. 21, № 11, p. 1011–1024.

10. *Wissler E. H.* On the asymptotic behavior of a tubular reactor in the limit of small axial diffusivity.— Chem. Engng Sci., 1969, v. 24, № 5, p. 829–832.
11. *Turian R. M.* Solutions of problems in chemical flow reactors by perturbation methods.— Chem. Engng Sci., 1973, v. 28, № 11, p. 2021–2031.
12. *Rahman M.* Some aspects of perturbation solutions arising in non-isothermal tubular chemical flow reactors.— Chem. Engng Sci., 1974, v. 29, № 11, p. 2169–2176.
13. *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. 472–475.
14. *Carberry J. J.* Yield in chemical reactor engineering.— Ind. Engng Chem., 1966, v. 58, № 10, p. 40.
15. *De Vera A. L., Varma A.* Yield optimisation for the Van de Vusse reaction.— Chem. Engng J., 1979, v. 17, № 2, p. 163.
16. *Гупало Ю. П., Новиков В. А., Рязанцев Ю. С.* О влиянии продольного перемешивания на степень превращения реагента в проточной системе.— Изв. АН СССР. МЖТ, 1981, № 2, с. 84–90.

Москва

Поступила в редакцию
20.V.1981