

Б. КУМИСБЕКОВА

МЕТОДИКА РАСЧЕТА БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ

Приводятся разработанные на основе теоретических выводов инженерные методики расчета быстропротекающих реакционно-диффузионных и хемосорбционных процессов и аппаратов, а также результаты численных экспериментов в условиях, когда характерное время процесса оказывается сопоставимым с временами релаксации химических и диффузионных явлений.

Особенности быстропротекающих процессов химической технологии заключаются в том, что характерное время процесса оказывается сопоставимым с временами релаксации химических и диффузионных явлений. Поэтому методики расчета таких процессов должны учитывать данные явления [1]. Эти вопросы по сей день разработаны не в достаточной степени [2, 3].

В данной статье приводятся разработанные на основе теоретических выводов [1, 4, 5] инженерные методики расчета быстропротекающих реакционно-диффузионных и хемосорбционных процессов и аппаратов, а также результаты численных экспериментов.

В сокращенном виде методика расчета процесса с учетом релаксационных эффектов может быть представлена в виде следующих уравнений переноса в трубчатом реакторе:

$$\tau_1 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = (-1 + \tau_1 N_1) \frac{\partial v}{\partial t} + D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\tau_2 \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = (-1 + \tau_2 N_2) \frac{\partial T}{\partial t} + a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Конструкция растянутых переменных на временах порядка времен релаксации t ; $\theta = \frac{t}{\tau}$ и формулы для производных выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tau^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{2}{\tau} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \theta}. \quad (4)$$

Представим решения в виде

$$v = v_0 + \tau_1 v_1; \quad T = T_0 + \tau_2 T_1. \quad (5)$$

Нулевое приближение и первое приближение:

$$\frac{\partial^2 v_0}{\partial \theta^2} = - \frac{\partial v_0}{\partial \theta}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 v_1}{\partial \theta^2} = \frac{\partial v_1}{\partial \theta} + N_1 \frac{\partial v_0}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_0}{\partial x^2}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 T_0}{\partial \theta^2} = - \frac{\partial T_0}{\partial \theta}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial \theta^2} = \frac{\partial T_1}{\partial \theta} + N_1 \frac{\partial T_0}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 T_0}{\partial x^2}. \quad (9)$$

Характерные решения ищутся с помощью двух приближений: нулевого и первого.

Для нулевого приближения получаем

$$v_0 = v_0(x)_{x=0} + C_v \exp(-\theta),$$

$$T_0 = T_0(x)_{x=0} + C_T \exp(-\theta) \quad (10)$$

Первое приближение

$$v_1 = (C_v + A_v \theta) \exp(-\theta),$$

$$T_1 = (C_T + A_T \theta) \exp(-\theta). \quad (11)$$

Характерные графики возмущений показаны на рисунках 1, 2



Рис. 1. Характерный график релаксации возмущений прямого релаксационного ядра

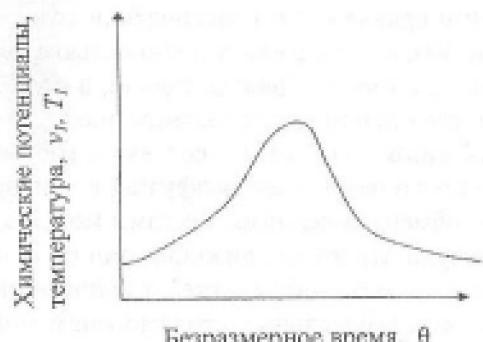


Рис. 2. Характерный график релаксации возмущений перекрестного релаксационного ядра

Последовательность расчета такова:

1. Глубину превращения реакции как функцию времени определяют, измеряя электропроводность реакционной смеси.

2. Рассчитывают константу скорости реакции. Из ее температурной зависимости находят значения энергии активации и предэкспоненциального множителя. Последний сопоставляют с величинами, получаемыми на основе имеющихся теорий элементарных бимолекулярных реакций.

3. Рассчитывают кинетику хемосорбции по методике, разработанной в четвертом разделе диссертации.

Бимолекулярные реакции протекают по механизму столкновения (соударения) двух молекул газа с обменом энергией (активация, дезактивация и т. п.) :



где индексы означают разное энергетическое состояние молекул.

Для реакции (12) определяют функцию распределения молекул газа по энергиям. Скорость такой реакции может быть достаточно точно рассчитана из теории соударений, являющейся развитием молекулярно-кинетической теории газов.

В более сложных процессах, где одни вещества превращаются в другие, в самом общем случае, по схеме



реакционная система должна, во-первых, преодолевать барьер, определяемый энергиями разываемых и образующихся химических связей, и, во-вторых, иметь определенную конфигурацию, наиболее выгодную для образования С и D из A и B.

Вторая причина, которая осложняет протекание реакции и влияет на величину константы скорости в сравнении с классической газофазной моделью, обусловлена особенностью столкновений в растворах. Действительно, в отличие от газов, где сталкиваются частицы, находящиеся в свободном пробеге, их встреча в растворе происходит по механизму диффузии, т. е. непрерывного обмена соседними местами молекул А и В. В результате этого движения они оказываются в так называемой "клетке", где после многократных колебательных столкновений могут прореагировать или разойтись без реакции.

Какая стадия процесса является лимитирующей – диффузия или реакция – определяется

соотношением характерных времен. Время процесса можно определить как время диффузии частицы на расстояние, равное размеру «клетки» частицы, т.е. около суммы радиусов реагирующих частиц: $R_{\text{кл}} = R_A + R_B$, что приводит по порядку величины к :

$$\tau_{\text{кл}} = \frac{R_{\text{кл}}^2}{D} \approx 10^{-15} \text{ см}^2 / (2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{s}) \approx \\ \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ с}, \quad (14)$$

где D - коэффициент диффузии.

Если реакция в "клетке" протекает за более короткое время, то диффузия будет лимитирующим процессом.

Уравнение для фактора соударений в реакции, контролируемой диффузией [3, 4], сводится к подсчету числа столкновений частиц типа А с поверхностью сферы частицы В и, напротив, частиц В с А, которые затем усредняются (в размерности л/(моль·с)):

$$Z_0 = \frac{2\pi N_0}{1000} (D_A + D_B)(R_A + R_B), \quad (15)$$

где N_0 – число Авогадро.

Сопоставление экспериментально наблюдаемой константы скорости с фактором соударений, рассчитанным по теоретической методике [3, 5], позволяет решить вопрос о том, контролируется ли изучаемая реакция диффузией. В общем случае для скорости бимолекулярной реакции данного типа справедливо выражение

$$-d[A]/dt = -d[B]/dt = k [A] [B]. \quad (16)$$

Определение константы скорости реакции тем или иным методом при нескольких температурах позволяет рассчитать энергию активации Е и предэкспоненциальный множитель реакции k_0 из графика в координатах $\ln(k)$ от $1/T$. Следует заметить, что погрешности в определении этих величин главным образом зависят от ширины температурного интервала, в котором исследована функция $k(T)$.

Реакционно-диффузионную модель целесообразно решать при условии медленного изменения поверхностных функций с продольной координатой. При этом в процессе счета путем последовательных итераций уточняются значения коэффициента ζ , входящего в полученные ранее формулы.

На рисунке 3 приведены некоторые результаты расчета по изложенной методике, причем при обработке данных использованы удобные

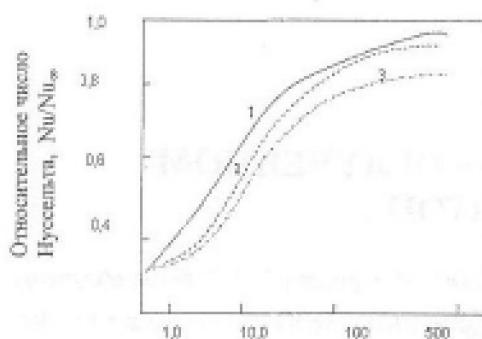


Рис. 3. Зависимость числа Нуссельта от константы скорости прямой реакции в хемосорбционном процессе второго порядка

координаты, предложенные в работе [1]. Nu_{∞} означает число Нуссельта в приближении $k_r \rightarrow \infty$ и $\varepsilon \rightarrow 0$.

$$1 - \varepsilon = 0; 2 - \varepsilon = 0,02; 3 - \varepsilon = 0,04.$$

Видно аналогичное поведение кривых. Тем самым подтверждается, что заметное возрастание поверхностной скорости пленки вдоль продольной координаты под влиянием концентрационно-капиллярных напряжений в стационарном режиме течения пленки наблюдается в коротких начальных участках опорной поверхности.

Результаты исследований были апробированы при разработке рекомендаций для расчета хемосорбционных процессов в технологической линии расщепления жиров при производстве моющих средств.

Основное внимание при внедрении было обращено на стадию улавливания паров акролеина при безреактивном расщеплении жиров. Этот процесс относится к процессам, в которых большую роль играют поверхностно-активные вещества, и, следовательно, имеют место все эффекты поверхностной нестабильности [5, 6].

По результатам проведенных исследований и проверки разработанных математических моделей на адекватность реальным процессам, нами были предложены методы расчета основных кинетических закономерностей и проведено математическое моделирование процесса улавливания паров акролеина при безреактивном расщеплении жиров.

Путем математического моделирования процесса улавливания паров акролеина при безреактивном расщеплении жиров было установлено, что, задаваясь скоростью разгрузки смеси, можно подобрать типовой конденсатор и наоборот.

Так при скорости разгрузки $0,4 \text{ м}^3/\text{с}$ требуется площадь конденсации $9,4 \text{ м}^2$. Если необходимо получить конденсат отдельных фракций, можно подобрать ряд конденсаторов.

В соответствии с рационально выбранными температурными режимами в конденсаторах и рассчитанной производительностью системы удаления паров для получения конденсата акролеина и воды можно подобрать два конденсатора с различной площадью поверхности конденсации. Эти мероприятия позволят исключить дорогостоящую операцию разделения смеси акролеин-вода и использовать акролеин для реакций органического синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ташимов Л.Г. Конвективный тепло- и массообмен в пленочных процессах химической технологии // Вопросы моделирования и устойчивости - Алматы: Білім, 1999. - 200 с.
2. Муратов А.С. Моделирование конвективного тепло- и массообмен в гетерогенных системах с химическими превращениями // Поиск, серия естественных и технических наук. - 2001. - №4, 5. - С. 169-175.
3. Муратов А.С., Курмушева М.И. Новые подходы к математическому моделированию процессов пленочной хемосорбции//Совместный выпуск журналов «Вычислительные технологии», СО РАН. - Т.7 и «Вестник КазНУ» - 2002. - №4(32). - С. 281-284.
4. Муратов А.С., Мирзахметова Б.Ш. Новые подходы к моделированию процессов тепло- и массопереноса в неравновесных физико-химических системах // Совместный выпуск журналов «Вычислительные технологии», СО РАН. - Т.7 и «Вестник КазНУ» - 2002. - №4(32). - С. 285-289.
5. Ташимов Л.Г., Курмушева М.И., Муратов А.С. Концентрационно-капиллярная неустойчивость в диффузионных системах с бимолекулярными реакциями // Поиск - 2003. - №3. - С. 176-181.
6. Мирзахметова Б.Ш., Муратов А.С., Балабеков О.С. Нелинейные модели релаксационных ядер переноса на основе приближения Пригожина в системах с термо-диффузий // Известия НАН РК - 2003, №3. - С. 103-108.

Резюме

Тезауымды реакциялы-диффузиялы және хемосорбциялы процесстер мен аппараттарды инженерлі есептеу өнді теориялық қорытындылар негізінде жүргізілген. Сонымен катар құбылысты сипаттайтын уақыт химиялық және диффузиялық релаксация уақытымен кара-ма-карсы болған шарттағы сандық есептеулер нәтижесі келтірілген.

Summary

The paper deals with the theoretically well-founded engineering method for calculating high-rate reaction-diffusion and chemo-sorption processes and apparatuses as well as with the results of numerical experiments under the conditions when the characteristic process time is comparable with the relaxation times of chemical and diffusion phenomena.