REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ISSN 2224-5227
Volume 1, Number 311 (2017), 86 – 95

UDC 536.248.2

L.M.Musabekova[1], A.T.Kalbayeva[1], O.S.Balabekov[2], S.D.Kurakbayeva[1], G.Zh. Elbergenova[1]

[1]South Kazakhstan state university named after M.O. Auezov, Shymkent, Kazakhstan;
[2]South Kazakhstan State Pedagogical Institute, Shymkent, Kazakhstan
mleyla@bk.ru, kalbaeva@mail.ru, sevam@mail.ru

CONCENTRATION OSCILLATIONS AND MOVING FRONTS IN THE CHEMICAL REACTORS. MATHEMATICAL MODELS AND THEIR ANALYSIS

Abstract. The paper deals with the simulation of kinetic regimes in chemical reactors for two cases: the absorption process with the moving front, accompanied by an instantaneous chemical reaction and transition regimes in through-reactors with multi-stage autocatalytic reactions.

In the first case paper deals with a problem of gas absorption accompanied by an instantaneous, irreversible reaction in the liquid layer taking into account the influence of reaction resulting product on the arising and velocity of a moving reaction plane. The effect of such factors as gas phase diffusion resistance, absorbed component concentration in gas phase, active component concentration in liquid, and values of the direction and cross diffusion coefficients has been investigated. It is shown that surface concentration of a reaction resulting product reaches its maximum value in the moment when reaction plane starts moving into the liquid depth. The results obtained are likely to be of useful for chemical engineering science.

In the second case approximate relations for calculating velocities of wave concentration fronts under the system non-ideality have been obtained. It was shown that non-ideality led to increasing wave front velocity in the transition regime. The results of the research can be used in the engineering method of calculating the intensity of the processes of chemical transformations and optimal working volume of non-isothermal reactor and for the design of various chemical apparatuses.

Key words: modelling of chemical reactors, moving front, instant chemical reaction, recycle, autocatalytic two-stage reactor, Belousov-Zhabotinsky reaction

УДК536.248.2

Л.М.Мусабекова[1], А.Т.Калбаева[1], О.С.Балабеков[2], С.Д.Куракбаева[1], Г.Ж. Ельбергенова[1]

[1]Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан;
[2] Южно-Казахстанский государственный педагогический институт, Шымкент, Казахстан

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ И ПОДВИЖНЫЕ ФРОНТЫ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ИХ АНАЛИЗ

Аннотация. В статье рассматривается моделирование кинетических режимов в химических реакторах для двух случаев: процесса абсорбции с движущимся фронтом, сопровождающейся мгновенной химической реакцией и переходных режимов в проточных реакторах с многостадийными автокаталитическими реакциями.

В первом случае в статье рассматривается проблема абсорбции газа, сопровождающейся мгновенной необратимой реакцией в слое жидкости с учетом влияния реакции получаемого продукта на скорость движущегося фронта реакции. Было исследовано влияние таких факторов, как сопротивление диффузии

газовой фазы, концентрация абсорбируемого компонента в газовой фазе, концентрации активного компонента в жидкости, а также значения прямых и перекрестных коэффициентов диффузии. Показано, что поверхностная концентрация реакции полученного продукта достигает максимального значения в тот момент, когда фронт реакции начинает двигаться в глубину жидкости. Полученные результаты могут быть полезны для инженерной химической науки.

Во втором случае были получены приближенные соотношения для расчета скорости концентрационных волновых фронтов для неидеальной системы в переходных колебательных режимах. Было показано, что неидеальность привела к увеличению скорости волнового фронта в переходном режиме. Результаты исследования могут быть использованы в методике инженерного расчета интенсивности процессов химических превращений и оптимального рабочего объема неизотермического реактора и при проектировании различных химических аппаратов.

Ключевые слова: моделирование химических реакторов, движущийся фронт, мгновенная химическая реакция, рецикл, автокаталитический двухкаскадный реактор, реакция Белоусова-Жаботинского.

Введение

Моделирование химических реакторов для осуществления сложных физико – химических процессов требует учета особенностей кинетики химических превращений и условий протекания тепло- и массопереноса. При этом зачастую правильный выбор модельной системы позволяет добиться большей общности выводов и дать возможность создать методы расчета широкого класса систем и реакторов.

В работе рассмотрено моделирование для двух случаев: процесса абсорбции с подвижным фронтом, сопровождающейся мгновенной химической реакцией, и переходных режимов в проточных реакторах с многостадийным механизмом химической реакции, сопровождающихся режимами концентрационных осцилляций.

1. Моделирование подвижных фронтов в проточных химических реакторах

Рассматривается процесс хемосорбции, в котором может возникнуть подвижный концентрационный фронт реакции:

$$A + B \rightarrow E \tag{1}$$

Компонент B является активным компонентом, изначально присутствующим в слое жидкости в растворенном виде. Компонент A диффундирует из глубины газовой фазы к поверхности раздела жидкой и газовой фаз и до определенного момента не может проникнуть в глубь жидкого слоя, поскольку уже на поверхности раздела жидкой и газовой фаз происходит мгновенная химическая реакция и образуется новый компонент E.

Как только происходит исчерпывание компонента B вблизи поверхности раздела, фронт реакции начинает перемещаться с некоторой скоростью в глубину слоя жидкости. Однако скорость его перемещения не постоянна, а изменяется во времени. В этот момент концентрации компонентов A и B на поверхности фронта реакции равны нулю, имеет место только диффузия компонентов A и B в жидком слое, которая лимитирует скорость процесса.

Процесс хемосорбции рассматривается во временном интервале [1]. При моделировании диффузионных процессов используем понятие о практических коэффициентах диффузии. Данный подход при описании многокомпонентной диффузии в жидкой фазе удобен, чем использование уравнений Максвелла-Стефана, поскольку дает явное выражение для потоков компонентов через их градиенты. Ранее мы принимали, что при малых концентрациях химически активной примеси B в растворе, что и реализуется в большинстве хемосорбционных процессов, практические коэффициенты диффузии можно считать постоянными[2-3].

Однако это не всегда адекватно отвечает модели процесса. Таким образом, при описании модели не учитывается межмолекулярное взаимодействие. Для неидеальной системы, т.е. для учета межмолекулярного взаимодействия необходимо использовать зависимость коэффициента диффузии от концентрации компонента [4] и параметр w_{AX}, учитывающий межмолекулярное взаимодействие:

$$\widetilde{D} = D_i\left(1 - 2w_{AX}X\right), \tag{2}$$

$$w_{AX} = \kappa\left[2\varepsilon_{AX} - \left(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{XX}\right)\right], \tag{3}$$

где $\widetilde{D}$ - коэффициент диффузии компонента в реальной системе; D_i - коэффициент диффузии для идеальной системы; $\varepsilon_{AX}, \varepsilon_{AA}, \varepsilon_{XX}$ - энергии взаимодействия соответственно между молекулами реагентов *A* и *X*, *A* и *A*, *X* и *X*; κ - параметр, зависящий от модели жидкого состояния, *X*- в данном случае жидкая среда, *A*- диффундирующий компонент, в нашем случае компоненты *A, B, E, X*- среда.

Потоки компонентов *B* и *E* в жидкой фазе описываются следующими уравнениями, с учетом перекрестных диффузионных потоков:

$$\begin{aligned} j_B &= -\widetilde{D}_{BB}\frac{\partial C_B}{\partial X} - \widetilde{D}_{BE}\frac{\partial C_E}{\partial X}, \\ j_E &= -\widetilde{D}_{EB}\frac{\partial C_B}{\partial X} - \widetilde{D}_{EE}\frac{\partial C_E}{\partial X}. \end{aligned} \tag{4}$$

Рассмотрим начальный период процесса абсорбции, когда фронт реакции совпадает с межфазной границей и в слое жидкости отсутствуют источники массы. Тогда в жидкой фазе при *X>0* (*X=0* – поверхность раздела фаз) справедливы законы сохранения масс компонентов *B* и *E*. Данное условие записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_B}{\partial t} + \nabla j_B &= 0, \\ \frac{\partial C_E}{\partial t} + \nabla j_E &= 0. \end{aligned} \tag{5}$$

С учетом выражений (3) и (4) получаем уравнения конвективной диффузии компонентов *B* и *E*, справедливые при *X >0*, *t>0*:

$$\begin{aligned} \widetilde{D}_{BB}\frac{\partial^2 C_B}{\partial^2 X} + \widetilde{D}_{BE}\frac{\partial^2 C_E}{\partial^2 X} &= \frac{\partial C_B}{\partial t}, \\ \widetilde{D}_{EB}\frac{\partial^2 C_B}{\partial^2 X} + \widetilde{D}_{EE}\frac{\partial^2 C_E}{\partial^2 X} &= \frac{\partial C_E}{\partial t}. \end{aligned} \tag{6}$$

В начальной стадии процесса, т.е. до момента начала движения фронта реакции вглубь жидкой фазы, концентрация компонента *A* в жидкой фазе равна нулю, а потому равна нулю и равновесная концентрация C^*_Aв газовой фазе. При этом компоненты *B* и *E* предполагаются нелетучими. Уравнения молекулярной диффузии компонентов *A* и *E*, справедливые при *X >0,t>t**:

$$\begin{aligned} \widetilde{D}_{AA}\frac{\partial^2 C_A}{\partial^2 X} + \widetilde{D}_{AE}\frac{\partial^2 C_E}{\partial^2 X} &= \frac{\partial C_A}{\partial t}, \\ \widetilde{D}_{EA}\frac{\partial^2 C_A}{\partial^2 X} + \widetilde{D}_{EE}\frac{\partial^2 C_E}{\partial^2 X} &= \frac{\partial C_E}{\partial t}. \end{aligned} \tag{7}$$

Выражения для граничных условий для компонентов *B* и *E* при *X=0*:

$$\widetilde{D}_{BB}\frac{\partial C_B}{\partial X}+\widetilde{D}_{BE}\frac{\partial C_E}{\partial X}=\alpha C_{A\infty},$$
$$\widetilde{D}_{EB}\frac{\partial C_B}{\partial X}+\widetilde{D}_{EE}\frac{\partial C_E}{\partial X}=-2\alpha C_{A\infty}, \quad \text{при} t>0, \tag{8}$$

$$\frac{\partial C_E}{dX}=0\,,\ t>t^*. \tag{9}$$

Граничные условия (8) показаны для момента времени, когда на свободной поверхности происходит химическая реакция и образуется вещество *E*.

Системы уравнений (6), (7) с граничными условиями решаем с помощью преобразования Лапласа. Тогда решение системы уравнений (6), (7) с учетом преобразованных граничных условий [5] представим в виде:

$$y_1=C_1e^{l_1x}+C_2e^{l_2x}+\frac{b}{p},$$
$$y_2=C_3e^{l_1x}+C_4e^{l_2x}. \tag{10}$$

Получаем расчетные выражения для концентраций активного компонента абсорбента *B* и продукта реакции *E* в слое жидкости в момент времени, предшествующему образованию подвижного фронта реакции[6]. Принимая в выражениях $x=0$, находим концентрацию компонентов на межфазной границе:

$$C_{BS}=\frac{2\alpha C_{A\infty}}{(R_2-R_1)}\left(\frac{2T_2+T_1}{\sqrt{S_1}}-\frac{2T_2R_1+T_1R_2}{\sqrt{S_2}}\right)\sqrt{\frac{t}{\pi}}+C_{B\infty}, \tag{11}$$

$$C_{ES}=\frac{2\alpha C_{A\infty}}{(R_2-R_1)}\left(\lambda_1\frac{2T_2+T_1}{\sqrt{S_1}}-\lambda_2\frac{2T_2R_1+T_1R_2}{\sqrt{S_2}}\right)\sqrt{\frac{t}{\pi}}. \tag{12}$$

В тот момент времени, когда концентрация вещества *B* на межфазной границе становится равной нулю фронт реакции становится подвижным и начинает перемещаться в глубь слоя жидкости:

$$t^*=\frac{C_{B\infty}{}^2\pi(R_2-R_1)^2}{4\alpha^2C_{A\infty}{}^2\left(\frac{2T_2R_1+T_1R_2}{\sqrt{S_2}}-\frac{2T_2+T_1}{\sqrt{S_1}}\right)^2}. \tag{13}$$

В этот момент времени на межфазной поверхности достигается максимальная концентрация поверхностно-активного продукта реакции*E*:

$$C_{ES}=\frac{C_{B\infty}\left[\lambda_1\sqrt{S_2}(2T_2+T_1)-\lambda_2\sqrt{S_1}(2T_2R_1+T_1R_2)\right]}{\left[\sqrt{S_2}(2T_2+T_1)-\sqrt{S_1}(2T_2R_1+T_1R_2)\right]}. \tag{14}$$

Моделирование химических реакторов для осуществления сложных физико – химических процессов требует учета особенностей кинетики химических превращений и условий протекания

тепло- и массопереноса. При этом зачастую правильный выбор модельной системы позволяет добиться большей общности выводов и дать возможность создать методы расчета широкого класса систем и реакторов.

Бегущие реакционные фронты часто возникают в процессах, протекающих в химических реакторах [7]. Их возникновение может быть обусловлено как особенностями кинетики химических реакций, так и быть следствием взаимодействия кинетики диффузионного переноса и химических превращений.

2. Переходные режимы в проточных реакторах с учетом многостадийности и неидеальности реакций

Многостадийность реакций и неидеальность реакционно-диффузионных систем в реакторе существенно влияют на формирование режима процесса и должны учитываться при моделировании явлений переноса и оптимизации реактора [8]. В нашей работе указанные аспекты моделирования исследуются на примере автокаталитических реакций двух видов.

Рассмотрим следующую модельную схему реакций, в которой основными реагентами являются компоненты X и Y, промежуточными - A, C, а первая стадия носит автокаталитический характер [9]:

$$X + Y \xrightarrow{k_1} X, \tag{15}$$

$$X \xrightarrow{k_2} A, \tag{16}$$

$$Y \xrightarrow{k_3} C, \tag{17}$$

где k_1, k_2, k_3 - константы скоростей стадий процесса.

Пусть в реактор осуществляется непрерывный подвод компонента Y со скоростью q. Тогда систему кинетических уравнений для основных компонентов можно записать в виде [10]:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 XY - k_2 X, \tag{18}$$

$$\frac{dY}{dt} = q - k_1 XY - k_3 Y. \tag{19}$$

Множество стационарных состояний находим в результате решения системы алгебраических уравнений [11]:

$$k_1 XY - k_2 X = 0, \tag{20}$$

$$q - k_1 XY - k_3 Y = 0. \tag{21}$$

Следующая стационарная точка является устойчивой, что объясняется автокаталитическими свойствами компонента X:

$$X_{00} = 0;\ Y_{00} = q/k_3. \tag{22}$$

При малой скорости подвода компонента Y:

$$q < k_2 k_3 / k_1 \tag{23}$$