

# Программа для моделирования кинетики химических реакций в каскаде реакторов

А.И. Карамова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, пр. Ленина 49, Стерлитамак, Россия, 453103

**Аннотация.** На основе явных и неявных численных методов решения задачи Коши разработан алгоритм решения прямой кинетической задачи в каскаде реакторов. В среде программирования Borland Delphi реализован программный комплекс. В программном комплексе предоставляется возможность составления кинетических моделей различных каталитических процессов на основе закона действующих масс. Программный комплекс может быть применен для моделирования кинетики промышленного процесса в каскаде из реакторов идеального смешения периодического действия и идеального вытеснения.

## 1. Введение

Математическое моделирование химических процессов и реакторов представляет собой стройную систему понятий и методов, применение которых уже позволило решить ряд важных научно-технических проблем при разработке технологических процессов и аппаратов. В основе производства большинства химических и нефтехимических продуктов лежит катализ. Методологические основы моделирования каталитических процессов были заложены в работах отечественных ученых - академика РАН Г.К. Борескова и чл.-корр. РАН М.Г. Слинько, а также зарубежных исследователей Н.А. Амундсона, Р. Ариса. Они базируются на общей схеме математического моделирования, сформулированной академиком А.А. Самарским.

Самым первым уровнем моделирования является кинетическая модель, построение которой может происходить различными способами. Практически все каталитические реакции протекают с изменением реакционного объема или числа молей реакционной среды. В литературе этот факт, как правило, игнорируется, что приводит к неточности модели и необходимости корректировки параметров модели при разработках конкретных промышленных процессов. Как показано в работах А.В. Балаева, С.А. Мустафиной, С.И. Спивака, благодаря учету изменения числа молей, модель становится корректнее, соблюдаются законы сохранения тепла и вещества.

Информация полученная на каждом уровне моделирования становится составной частью следующего уровня: моделирование зерна и слоя катализатора, реактора и всей технологической схемы в целом.

В настоящее время возможности повышения производительности реакторов за счет увеличения их размеров практически исчерпаны, в связи с этим ставится задача интенсификации каталитических процессов за счет новых способов их ведения, то есть осуществления оптимального управления. Развитию методов оптимизации каталитических процессов посвящено значительное число работ Г.К. Борескова, М.Г. Слинько, К. Денбига,

А.И. Бояринова, В.В. Кафарова, Г.М. Островского, Ю.М. Волина, В.И. Быкова, С.И. Спивака, С.А. Мустафиной и др.

Задача оптимизации каталитического процесса решается в два этапа: на первом этапе - производится анализ кинетической модели и определяются предельные показатели процесса, на втором - проводится технологическая оптимизация, путем подбора оптимальных конструктивных и режимных параметров реакторов.

Проблемы создания точной математической формулировки задачи оптимального управления, поиска эффективного способа решения задачи, создания программных оболочек для проведения вычислительных экспериментов, остаются актуальными.

## 2. Постановка задачи

В основе составления кинетических уравнений химических реакций лежит положение о независимости протекания элементарных реакций. то есть химическая реакция может быть записана в виде

$$\sum_{i=1}^m v_{ij} X_i = 0, \quad j = \overline{1, n}, \quad (1)$$

где  $X_i$  - вещества, участвующие в реакции,  $v_{ij}$  - стехиометрический коэффициент при компоненте  $X_i$  в  $j$ -ой стадии,  $m$  - количество веществ,  $n$  - количество элементарных стадий.

Согласно закона действующих масс, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях их стехиометрических коэффициентов:

$$r_j = k^+ \prod_{i=1}^{N_j^A} C_i^{v_{ij}^+} - k^- \prod_{i=1}^{N_j^B} C_i^{v_{ij}^-}, \quad (2)$$

где  $C_i$  - мольные концентрации реагирующих веществ  $X_i$ ;  $N_j^A, N_j^B$  - номера исходных веществ и продуктов  $j$ -ой стадии соответственно;  $k^+, k^-$  - кинетические константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно, которые определяются по уравнению Аррениуса

$$k = k^0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

где  $k^0$  - предэкспоненциальный множитель;  $E$  - энергия активации для соответствующей стадии,  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - температура реакции.

Скорость реакции по  $i$ -му компоненту выражается изменением количества этого компонента в единицу времени в единице реакционного пространства

$$\omega_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}. \quad (4)$$

Посредством соотношения

$$N_i = VC_i, \quad (5)$$

скорость реакции можно переписать в виде

$$\omega_i = \frac{1}{V} \frac{d(VC_i)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{C_i dV + V dC_i}{dt}, \quad (6)$$

и если объем реакционной смеси при протекании химической реакции практически не изменяется ( $dV=0$ ) скорость принимает вид

$$\omega_i = \frac{dC_i}{dt}. \quad (7)$$

Это определение широко распространено в литературе, но не может служить в качестве общего определения понятия скорости, поскольку величина  $dC/dt$  связана не только с числом актов химического превращения, но и с тем, по какому закону изменяется объем системы. А оно может осуществляться произвольным образом. Например, при проведении реакции в

цилиндре с поршнем объем системы можно произвольно менять вне всякой связи с химическим превращением.

На практике при протекании газовых реакций возникают случаи, когда в реакции изменяется число молекул, а давление в системе поддерживается постоянным. Поэтому при разработке математического описания сложного процесса необходимо учитывать изменение числа молей реакционной смеси.

Чтобы определить существует ли такое изменение, по матрице стехиометрических коэффициентов определяют компоненты вектора  $\delta$

$$\delta_j = \sum_{i=1}^m \nu_{ij}, \quad j = \overline{1, n}, \quad (9)$$

если хотя бы одна из них отлична нуля – изменение происходит.

Согласно закону сохранения массы суммарный материальный баланс для варианта, когда суммарная концентрация  $C = \sum_{i=1}^m C_i$  изменяется во времени, имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} r_j, \quad i = \overline{1, m}, \quad (10)$$

Перейдем к концентрациям веществ в мольных долях  $x_i = \frac{C_i}{C}$  и дополним систему условием нормировки по компонентам реакционной среды:

$$\sum_{i=1}^m x_i = 1. \quad (11)$$

Начальная мольная плотность реакционной среды ( $C_o$ ) постоянна при любых температурах. Тогда, разделив (10) на  $C_o$ , получим систему дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i - x_i F_N}{N}, \quad F_i = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} W_j, \quad (12)$$

$$\frac{dN}{dt} = F_N, \quad F_N = \sum_{j=1}^n \delta_j W_j,$$

где  $N=C/C_o$  – относительное изменение числа молей реакционной среды,  $W_j=r_j/C_o$  – приведенные скорости химических реакций, с начальными условиями

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, m}, \quad N(0) = 1. \quad (13)$$

Таким образом, получим кинетическую модель с учетом изменения числа молей реакционной среды процесса в виде уравнений (12)-(13).

Следующим этапом моделирования является расчет материального и теплового балансов процесса в реакторе.

### 2.1. Математическая модель процесса в реакторе идеального смешения

Реакторы идеального смешения могут быть непрерывно или периодически действующими. В первом случае в реактор непрерывно подаются реагенты и выводится смесь продуктов реакции и непрореагировавших реагентов. Реактор периодического действия одновременно загружают всеми видами исходных веществ или их смесью и через определенное время, необходимое для достижения заданной степени завершенности процесса, выгружают продукционную смесь. Процесс функционирования представляет собой периодически повторяющиеся циклы. Периодические процессы используются как составная часть в цепи операций, а также в таких реакторах проводятся, как правило, малотоннажные процессы. В созданной программе рассматривается реактор идеального смешения периодического действия (РИС).

При разработке математической модели принято, что:

- отсутствует градиент свойств реакционной среды во всем объеме реакционного пространства в данный момент времени; процесс предполагается проводить при достаточно энергичном перемешивании (500-600 об/мин);
- общая масса в РИС постоянна; остальные характеристики (состав, температура) изменяются лишь во времени;
- реакция проводится для свежего катализатора, то есть не учитывается процесс дезактивации катализатора;
- процессы внутренней и внешней диффузии не тормозят протекание процесса. Это объясняется тем, что используется мелкодисперсный катализатор с диаметром зерна ~0.1 мм. Наличие катализатора учитывается в значениях кинетических констант реакции.

Поскольку значения физических величин одинаковы во всем реакционном объеме, уравнения материального и теплового балансов можно записать для реактора в целом. В качестве уравнений материального баланса РИС используем кинетическую модель реакции (12)-(13). Уравнение теплового баланса имеет вид

$$C_p \frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^n Q_j W_j(x, T) + \frac{\alpha_x S_x}{C_0} (T_x - T) \quad (14)$$

$$G_x C_x \frac{dT_x}{dt} = \alpha_x S_x (T - T_x),$$

с начальными условиями

$$T(0) = T^0, \quad T_x(0) = T_x^0, \quad (15)$$

где  $T$  и  $T_x$  - температуры реакционной среды и хладагента;  $C_p$  - мольная теплоемкость реакционной смеси;  $Q_j$  - тепловые эффекты реакций;  $\alpha_x$  - коэффициент теплопередачи;  $S_x$  - удельная поверхность теплосъема;  $C_x$  - мольная теплоемкость хладагента;  $G_x$  - мольный расход хладагента.

## 2.2. Математическая модель процесса в реакторе идеального вытеснения.

При разработке математического описания процесса в трубчатом реакторе приняты следующие допущения:

- диффузия не оказывает существенного влияния на протекание процесса;
- распределение реакционного потока равномерно по сечению реактора;
- в реакторе обеспечивается идеальный контакт сырья с катализатором;
- изменение свойств катализатора во времени не учитываются.

Уравнения материального баланса на основе кинетической модели (12)-(13) имеют вид

$$\frac{1}{S} \frac{dx_i}{dl} = \frac{F_i - x_i F_N}{N}, \quad F_i = \frac{1}{\vartheta C_0} \sum_{j=1}^n \nu_{ij} r_j, \quad i = \overline{1, m}, \quad (16)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dN}{dl} = F_N, \quad F_N = \frac{1}{\vartheta C_0} \sum_{j=1}^n \delta_j r_j,$$

где  $S$  - площадь поперечного сечения;  $x_i = N_i / N$ ,  $N = \sum N_i$  - суммарный мольный расход реакционной смеси ( $N(0)=N_0$ );  $N_i = \vartheta \cdot C_i$  - мольный расход  $i$ -го компонента;  $\vartheta$  - объемная скорость подачи;  $l$  - длина реактора;  $\overline{N} = N / N_0$  - относительная скорость подачи реакционного потока.

Тепловой баланс реактора описывается уравнениями

$$\frac{C_p N}{S} \frac{dT}{dl} = \sum_{j=1}^n Q_j \frac{r_j}{\vartheta C_0} + \frac{\alpha_x S_x}{C_0} (T_x - T), \quad (17)$$

$$\frac{G_x C_x}{S} \frac{dT_x}{dl} = \alpha_x S_x (T - T_x),$$

где  $G_x$  - мольная скорость подачи хладагента.

Систему уравнений (16)-(17) дополняют начальные условия

$$\text{при } l = 0 : x_i = x_i^0, i = \overline{1, m}, \quad \overline{N} = N^0, \quad T = T^0, \quad T_x = T_x^0. \quad (18)$$

Для дальнейшего исследования перейдем к безразмерным переменным и введем дополнительную верхнюю индексацию по последовательности реакторов. Тогда материальный баланс системы в  $j$ -ом реакторе представляется уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{dx_i^j}{d\xi^j} &= f_i^j(x, T), \quad i = \overline{1, m+1}, \quad 0 \leq \xi^j \leq 1, \\ \frac{dT^j}{d\xi^j} &= f_{m+2}^j(x, T, T_x), \\ \frac{dT_x^j}{d\xi^j} &= f_{m+3}^j(x, T, T_x), \quad j = \overline{1, R}. \end{aligned} \quad (19)$$

где вид правой части  $f^j$  зависит от типа реактора;  $x_i^j$  – мольная доля  $i$ -го реагента в  $j$ -ом реакторе;  $x_{m+1}^j$  – относительное изменение числа молей реакционной среды в  $j$ -ом реакторе;  $\xi^j$  – время пребывания в  $j$ -ом реакторе для реактора идеального смешения или длина  $j$ -го реактора для реактора идеального вытеснения (обезразмеренные);  $T^j, T_x^j$  – температура реакционной смеси и хладагента в  $j$ -ом реакторе;  $R$  – количество реакторов в каскаде.

Систему (19) замыкают граничные условия

$$\begin{aligned} x_i^1(0) &= x_i^0, \quad T^1(0) = T^0, \\ x_i^{j+1}(0) &= x_i^j(1), \quad T^{j+1}(0) = T^j(1), \end{aligned} \quad (20)$$

здесь показано, что выходные данные одного реактора являются входными для следующего. Таким образом математическая модель процесса в каскаде реакторов представляется в виде системы уравнений (19)-(20).

### 3. Описание программы

На основе представленных математических моделей с использованием различных явных и неявных численных методов для решения задачи Коши (для каждого реактора в цепочке) реализован программный комплекс на языке Borland Delphi.

Схема комплекса представлена на рисунке 1.

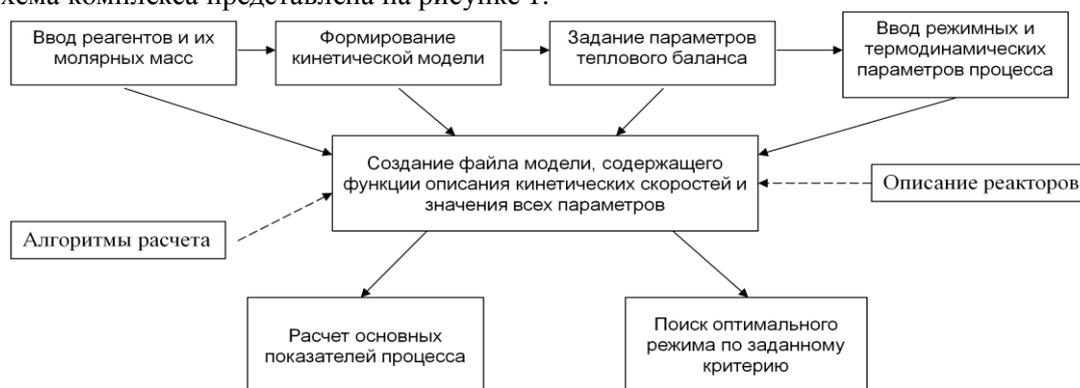


Рисунок 1. Логическая схема программного комплекса.

На главной форме программы (рисунок 2) необходимо задать механизм исследуемой химической реакции. Далее пользователь задает все кинетические параметры на основе которых автоматически генерируется кинетическая модель (по формулам (12)). Кинетическую модель пользователь может просмотреть и отредактировать при необходимости (рисунок 3).

Затем данные переводятся в программный код и формируют файл dll-библиотеки, которая является самостоятельным элементом и может быть использована в других приложениях.

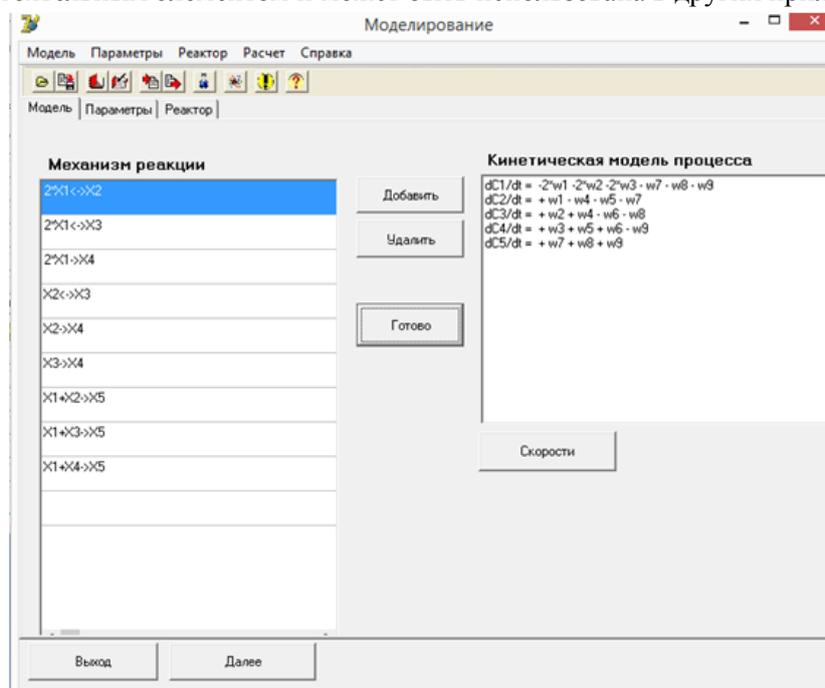


Рисунок 2. Стартовая вкладка программного комплекса.

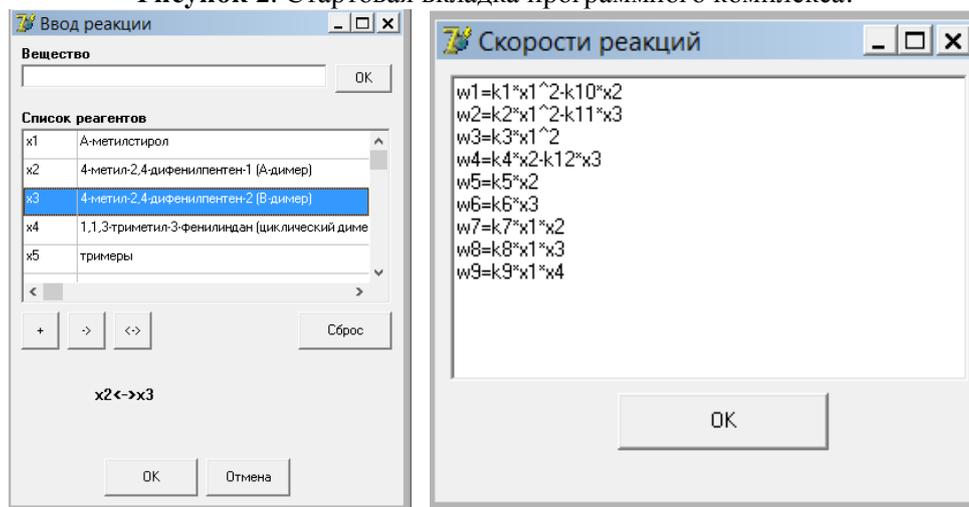


Рисунок 3. Формы ввода механизма реакций и редактирования скоростей стадий.

На второй вкладке формы, задаются все параметры представленные в кинетической модели. Следующая вкладка (рисунок 4) содержит описание реактора или каскада реакторов с указанием режимных параметров.

На следующем этапе производится расчет процесса каким либо численным методом (из имеющегося набора методов, организованный с возможностью дополнения новыми алгоритмами) [1].

Решая задачу численно, важно исследовать вопрос устойчивости используемого численного алгоритма. Имеются задачи, для которых вопрос об устойчивости используемого метода стоит наиболее остро и требуют большой дифференциации, так называемые жесткие системы. Такие задачи, возникающие в самых разных прикладных областях, в последние десятилетия являются объектом повышенного внимания специалистов по вычислительной математике служат средством, на котором оттачиваются понятия, формулировки, методы, алгоритмы и

программы. Сущность явления жесткости состоит в том, что решение которое нужно вычислить меняется медленно, однако существуют быстро затухающие возмущения. Наличие таких возмущений затрудняет получение медленно меняющегося решения численным способом. Задачи химической кинетики зачастую и являются жесткими, в виду различия порядков кинетических констант. Практика показала, что для решения жестких систем эффективнее использовать неявные методы. Но явление жесткости связано с интервалом исследования (одна и та же система на различных участках исследования может быть как жесткой, так и нежесткой), поэтому явные методы расчета также представляют интерес.

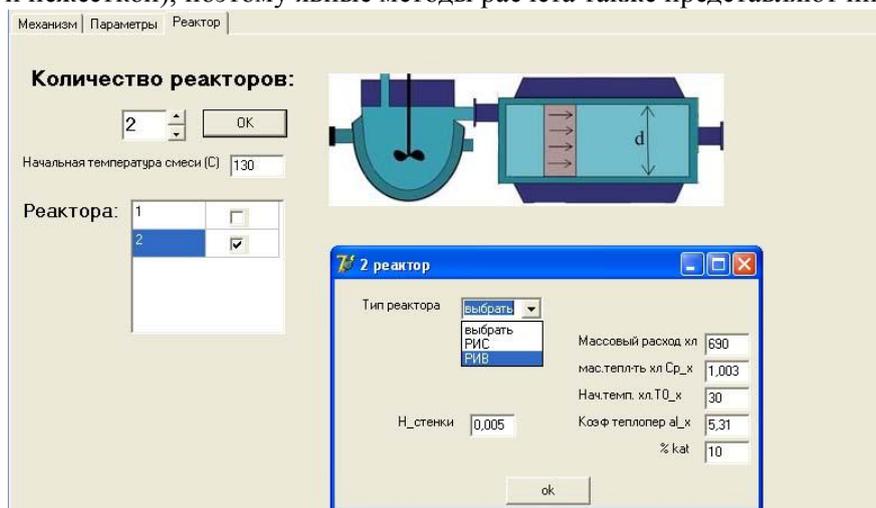


Рисунок 4. Формы ввода режимных параметров каскада реакторов.

Была проведена апробация программного комплекса на каталитическом процессе димеризации  $\alpha$ -метилстирола в присутствии катализатора Y в NaH-форме. Результаты вычислительных экспериментов представлены в работе [2].

В основу программного комплекса положен модульный принцип построения: программа состоит из нескольких частей - вычислительных блоков и уравнений связи между ними. Каждый вычислительный блок служит описанием одного элемента - реактора, алгоритма расчета или алгоритма оптимизации, и оформляется таким образом, чтобы не зависеть ни от того, откуда берется входная информация, ни от того как она используется в дальнейшем. При такой организации основную нагрузку несет организующая часть программы, которой необходимо обеспечивать взаимосвязанную работу блоков. Независимость вычислительных блоков и модульный принцип построения позволят расширять базы, содержащие описания процессов и аппаратов, и свободно их подключать на любом этапе работы.

#### 4. Литература

- [1] Карамова, А.И. Алгоритм решения задачи оптимизации процесса с переменным реакционным объемом в каскаде реакторов / А.И. Карамова, С.А. Мустафина, С.И. Спивак // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 4, № 1. – С. 855-859.
- [2] Карамова, А.И. Математическое моделирование и численное исследование каталитических процессов в каскаде реакторов: дис. ...канд. физико-математических наук. 02.00.04, 05.13.18 / А.И. Карамова – Уфа: БашГУ, 2009. – 127 с.

## Program for modeling the kinetics of chemical reactions in a cascade of reactors

A.I. Karamova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sterlitamak brunch of Bashkir State University, Lenin avenue 49, Sterlitamak, Russia, 453103

**Abstract.** An algorithm for solving the direct kinetic problem in a cascade of reactors is developed, based on explicit and implicit numerical methods for solving the Cauchy problem. The program is implemented in Borland Delphi environment. There are ability to compile kinetic models of various catalytic processes based on the law of the acting masses in the software package. The software package can be used to simulate the kinetics of an industrial process in a cascade of reactors of ideal mixing of periodic action and ideal displacement.