

УДК 541.12

КВАЗИИНВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

© 2020 г. Н. И. Кольцов*

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия***e-mail: koltsovni@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

После доработки 13.11.2019 г.

Принята к публикации 20.11.2019 г.

Математические модели неравновесных процессов в распределенных системах описываются дифференциальными уравнениями в частных производных с заданными краевыми условиями и, как правило, не могут быть решены аналитически. Отсутствие точных решений таких моделей не позволяет найти точные инварианты, т.е. функции строго постоянные на этих решениях. В данной статье разработан метод определения приближенных пространственно-временных кинетических инвариантов (квазиинвариантов) химических реакций, не учитывающих диффузию, в условиях реактора идеального вытеснения. Пространственно-временные квазиинварианты представляют собой явные алгебраические выражения, связывающие неравновесные значения концентраций реагентов и/или температур, измеренных в двух или более экспериментах с различными специально подобранными начальными и входными условиями (мультиэкспериментах). Подбор подходящих начальных условий позволяет найти такие функции от решений, которые слабо зависят от времени и длины реактора, т.е. остаются практически постоянными в течение всей реакции во всем объеме реактора. Показано, что число квазиинвариантов определяется числом независимых переменных модели (концентраций реагентов и температуры). Применение метода проиллюстрировано на примере одностадийной реакции, протекающей в реакторе идеального вытеснения. Найденные для этой реакции квазиинвариантные 3D-поверхности сопоставлены с 3D-графиками изменения концентраций и температуры в ходе реакции. Показано, что квазиинварианты изменяются в меньшем диапазоне (по оси ординат), чем соответствующие им концентрации и температуры в разных экспериментах, т.е. являются пространственно-временными приближенными инвариантами. Такого рода квазиинварианты можно “наблюдать” на зависимостях переменных модели (концентраций, температур) от времени и длины реактора в виде различных сплюснутых трехмерных структур (“лежачих” волн). Метод расширяет инструментарий анализа нестационарной кинетики химических реакций в распределенных системах идеального вытеснения.

Ключевые слова: химическая кинетика, распределенные системы без диффузии, реактор идеального вытеснения, мультиэксперименты, квазиинварианты

DOI: 10.31857/S0040357120040089

ВВЕДЕНИЕ

Реальные физико-химические и биологические системы, как правило, неоднородны (распределены во времени и пространстве). Различные подходы к моделированию распределенных и сосредоточенных систем для анализа процессов в химических реакторах изложены в ставших классическими монографиях Д.А. Франк-Каменецкого, Р. Ариса, М.Г. Слинько, Д. Перлмуттера, Б.В. Вольтера, И.Е. Сальникова, В.С. Бескова, Ю.Ш. Матроса, Г.М. Островского, Г.С. Яблонского, В.И. Быкова и др. (см., например, [1–12]). В этих работах показано, что при описании таких моделей дифференциальными уравнениями в частных производных могут воспроизводиться различные нестационарные эффекты (стоячие, бегущие, квазистохастические волны, синхронные автоколебания и др.) и стационарные неоднородные

распределения (диссипативные структуры). Одной из недавно обнаруженных нестационарных характеристик химических систем являются концентрационные инварианты, которые представляют собой комбинации неравновесных концентраций реагентов, остающиеся строго постоянными в течение всей реакции. Впервые на них обратили внимание Г.С. Яблонский с соавторами [13–20], предложившие и развившие метод граничных дуал-экспериментов (МДЭ) для нахождения точных концентрационных инвариантов линейных и некоторых нелинейных реакций. Недавно получено и экспериментальное подтверждение существования таких инвариантов в нелинейной реакции [21]. Однако результаты этих работ применимы только в закрытых системах при использовании граничных взаимно-обратных (термодинамических) экспериментов, проводимых при полном отсутствии продукта или полном отсутствии исходного реагента.

В общем случае, т.е. для произвольных нелинейных реакций, эти результаты не применимы и точные инварианты найти не возможно, но можно найти приближенные концентрационные и температурные инварианты (квазиинварианты), т.е. комбинации неравновесных концентраций реагентов или температур, остающиеся практически постоянными в течение всей реакции. Обнаружить их можно методом мультиэкспериментов (ММЭ), применимым для сложных реакций и любых (не только граничных) экспериментов в сосредоточенных системах в условиях реактора идеального смешения (РИС) [22–24]. Целью данной работы является обобщение ММЭ на нелинейные реакции, протекающие в распределенных системах в условиях реактора идеального вытеснения (РИВ). Обобщенный ММЭ позволяет рассчитать две новые характеристики распределенных систем – пространственно-временные концентрационные и температурные квазиинварианты.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть реакция с участием веществ A_j протекает через стадии

$$\begin{aligned} a_{i1}A_1 + a_{i2}A_2 + \dots + a_{ij}A_j = \\ = b_{i1}A_1 + b_{i2}A_2 + \dots + b_{ij}A_j, \end{aligned} \quad (1)$$

где $a_{ij} \geq 0$, $b_{ij} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты; $i = 1, \dots, s$ – номер стадии; $j = 1, \dots, n$ – номер реагента. Динамика реакции (1) в РИВ, с учетом изменений концентраций реагентов и температуры во времени и по длине реактора, при отсутствии диффузии описывается уравнениями [1–12]

$$\partial A_j / \partial t + q \partial A_j / \partial l = \Sigma_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i, \quad (2)$$

$$\partial T / \partial t + q \partial T / \partial l = b \Sigma_i r_i Q_i + \gamma (T_x - T), \quad (3)$$

где A_j – текущие концентрации реагентов, мол. д.; t – время, с; q – линейная скорость потока, м/с; $r_i = k_{+i} \prod A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$ – скорости стадий по закону действующих масс, 1/с; $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$ – константы скоростей стадий, 1/с; $k_{\pm i0}$ и $E_{\pm i}$ – предэкспоненты и энергии активации стадий; R – газовая постоянная; l и L – безразмерные текущая и общая длины реактора; T – текущая температура, К; T_x – температура стенки реактора, К; Q_i – тепловые эффекты стадий, Дж; $\beta \equiv 1/(SpC_p)$, (К с²)/(кг м); $\gamma \equiv \alpha \beta F/L$, 1/с; S – площадь поперечного сечения потока, м²; ρ – плотность теплоносителя, кг/м³; C_p – удельная теплоемкость теплоносителя, Дж/(кг К); α – коэффициент теплопередачи, Вт/(м² К); F – площадь поверхности теплообмена, м². Зададим следующие начальные и входные условия (НУ):

$$\begin{aligned} A_j(0, l) = A_{j0}(l), \quad T(0, l) = T_0(l), \\ A_j(t, 0) = A_{j0}(t), \quad T(t, 0) = T_0(t), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\partial A_j(0, l) / \partial l = 0, \quad \partial T(0, l) / \partial l = 0, \quad (5)$$

где $A_{j0}(l)$, $T_0(l)$, $A_{j0}(t)$, $T_0(t)$ – заданные функции. Система (2)–(5) не решается аналитически и ее точные инварианты не известны. Найдем для этой системы временные и пространственные квазиинварианты.

Временные квазиинварианты. Разложим неизвестные решения системы (2)–(5) в ряд по двум переменным t и l :

$$\begin{aligned} A_j(t, l) \approx A_j(0, 0) + \\ + t \partial A_j(0, 0) / \partial t + l \partial A_j(0, 0) / \partial l, \end{aligned} \quad (6)$$

$$T(t, l) \approx T(0, 0) + t \partial T(0, 0) / \partial t + l \partial T(0, 0) / \partial l. \quad (7)$$

Перепишем эти соотношения с учетом (2)–(5):

$$A_j \approx A_{j0} + t \Sigma_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i, \quad (8)$$

$$T \approx T_0 + t [\beta \Sigma_i r_i Q_i + \gamma (T_x - T)]. \quad (9)$$

Вычислим эти выражения для двух неравновесных НУ A_{j01} , T_{01} и A_{j02} , T_{02} :

$$\begin{aligned} A_{j1} - A_{j01} \approx t \Sigma_i (b_{ij} - a_{ij}) r_{i01}, \\ A_{j2} - A_{j02} \approx t \Sigma_i (b_{ij} - a_{ij}) r_{i02}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} T_1 - T_{01} \approx \gamma (T_x - T_{01}) t + t \beta \Sigma_i Q_i r_{i01}, \\ T_2 - T_{02} \approx \gamma (T_x - T_{02}) t + t \beta \Sigma_i Q_i r_{i02}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $r_{i01} = k_i \prod A_{j01}^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_{j01}^{b_{ij}}$, $r_{i02} = k_i \prod A_{j02}^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_{j02}^{b_{ij}}$. Исключим t из каждой пары (10)–(11) и найдем $n + 1$ основных временных квазиинвариантов

$$I_j \equiv A_{j1} - A_{j2} R_{j0} \approx A_{j01} - A_{j02} R_{j0} \equiv K_{j0}, \quad (12)$$

$$T \equiv T_1 - T_2 R_{T0} \approx T_{01} - T_{02} R_{T0} \equiv K_{T0}, \quad (13)$$

где $R_{j0} \equiv \Sigma_i (b_{ij} - a_{ij}) r_{i01} / r_{i02}$, $R_{T0} \equiv [\gamma (T_x - T_{01}) + \beta \Sigma_i Q_i r_{i01}] / [\gamma (T_x - T_{02}) + \beta \Sigma_i Q_i r_{i02}]$. Очевидно, что линейные комбинации выражений (12)–(13) также являются квазиинвариантами. Квазиинварианты (12)–(13) можно “улучшить” с помощью критерия улитки [22], т.е. требований

$$\begin{aligned} K_{j\infty} \equiv A_{j\infty} (1 - R_{j0}) \approx K_{j0}, \\ K_{T\infty} \equiv T_{\infty} (1 - R_{T0}) \approx K_{T0}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $A_{j\infty} = A_{j1\infty} = A_{j2\infty}$ и $T_{\infty} = T_{1\infty} = T_{2\infty}$ – равновесные значения при $\partial A_j / \partial t + q \partial A_j / \partial l = \partial T / \partial t + q \partial T / \partial l = 0$. Нетривиальные решения уравнений (14) определяют НУ для возможного дополнительно-го сжатия поверхностей квазиинвариантов.

Пространственные квазиинварианты. Выберем вместо (5) другие входные условия $\partial A_j(t, 0) / \partial t = 0$, $\partial T(t, 0) / \partial t = 0$ и подставим их в (6)–(7), тогда соотношения (8)–(9) примут вид

$$\begin{aligned} A_j \approx A_{j0} + (l/q) \Sigma_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i, \\ T \approx T_0 + (l/q) [\beta \Sigma_i r_i Q_i + \gamma (T_x - T)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Вычислим эти выражения для тех же НУ (4), исключим из них l и получим $n+1$ основных пространственных квазиинвариантов, которые совпадают по форме с (12)–(13), но получены из других уравнений. Таким образом, выражения (12)–(13) являются пространственными и временными квазиинвариантами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применим полученные соотношения к реакции

$$A = B. \quad (1.1)$$

Для этой реакции система (2)–(3) примет вид

$$\partial A / \partial t + q \partial A / \partial l = -r_1, \quad \partial B / \partial t + q \partial B / \partial l = r_1, \quad (1.2)$$

$$\partial T / \partial t + q \partial T / \partial l = \beta Q_1 r_1 + \gamma (T_x - T), \quad (1.3)$$

где A и B – концентрация исходного вещества A и продукта B ; $r_1 = k_1 A - k_{-1} B$; $k_{\pm 1} = k_{\pm 10} \exp(-E_{\pm 1}/RT)$. Функции НУ $A_{j0}(l)$, $T_0(l)$, $A_{j0}(t)$, $T_0(t)$ в (4)–(5) примем постоянными. Из (1.2) следуют два неравновесных закона сохранения (ЗС) для реакции (1): $A + B = \exp(l - qt)$ и $A + B = \exp(qt - l)$, которые следует учитывать при планировании экспериментов. Пространственно-временные квазиинварианты (12)–(13) для системы (1.2)–(1.3) запишутся как

$$I_A \equiv A_1 - A_2 R_{A0} \approx A_{01} - A_{02} R_A \equiv K_{A0}, \quad (1.4)$$

$$I_B \equiv B_1 - B_2 R_{B0} \approx B_{01} - B_{02} R_B \equiv K_{B0}, \quad (1.5)$$

$$I_T \equiv T_1 - T_2 R_{T0} \approx T_{01} - T_{02} R_T \equiv K_{T0}, \quad (1.6)$$

где $R_{A0} = r_{101}/r_{102}$, $R_{B0} = r_{101}/r_{102}$, $R_{T0} = [\gamma(T_x - T_{01}) + \beta Q_1 r_{101}]/[\gamma(T_x - T_{02}) + \beta Q_1 r_{102}]$, $r_{101} = k_{101} A_{01} - k_{-101} B_{01}$, $r_{102} = k_{101} A_{02} - k_{-101} B_{02}$, $k_{\pm 101} = k_{\pm 10} \exp(-E_1/RT_{01})$, $k_{\pm 102} = k_{\pm 10} \exp(-E_1/RT_{02})$. Критерий улитки (14) соответственно примет вид

$$K_{A\infty} \equiv A_{\infty}(1 - R_{A0}) \approx A_{01} - A_{02} R_{A0}, \quad (1.7)$$

$$K_{B\infty} \equiv B_{\infty}(1 - R_{B0}) \approx B_{01} - B_{02} R_{B0},$$

$$K_{T\infty} \equiv T_{\infty}(1 - R_{T0}) \approx T_{01} - T_{02} R_{T0}. \quad (1.8)$$

Линейные комбинации выражений (1.4)–(1.6) тоже являются квазиинвариантами.

Рассчитаем условия экспериментов для “наблюдения” квазиинвариантов. Пусть константы скоростей и энергии активации стадий $k_{10} = 2$, $k_{-10} = 1$ и $E_1 = E_{-1} = 2$, температуры $T_0 = 300$, $T_x = 200$ и $R = 2$, $\beta = \gamma = 1$, $q = 1$; $Q_1 = 1$, $A_0 = 1$, $B_0 = 0$. Выберем, с учетом ЗС, для пары экспериментов НУ, например: $A_{01} = 1$, $B_{01} = 0$, $T_{01} = 300$ и $A_{02} = 0$, $B_{02} = 1$, $T_{02} = 310$, тогда $K_{A0} = 1$, $K_{B0} = 2$, $K_{T0} \approx 26$ и $K_{A\infty} = 1$, $K_{B\infty} = 2$, $K_{T\infty} \approx 36$, $I_A^* \approx I_B^* \approx I_T^* \approx 2$. Зависимости концентраций реагента A от времени и длины реактора для этих экспериментов приведены на рис. 1 и 2.

Пространственно-временные квазиинварианты для реагента A (1.4) и температуры (1.6) для этой пары экспериментов показаны на рис. 3 и 4.

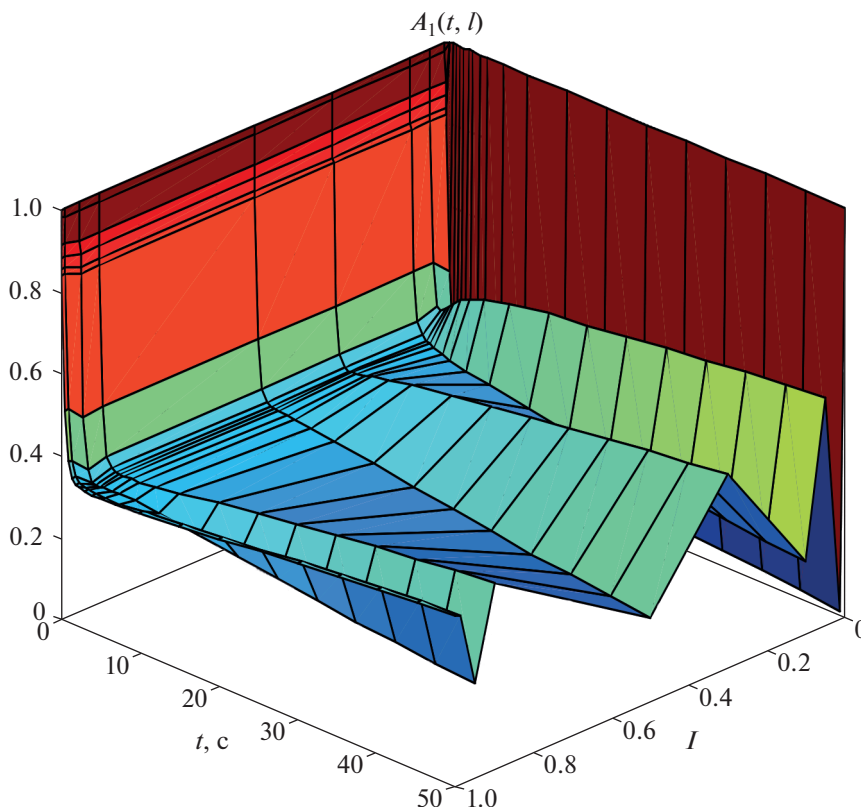


Рис. 1. Зависимость $A_1(t, l)$ для первого эксперимента с НУ $A_{01} = 1$, $B_{01} = 0$, $T_{01} = 300$.

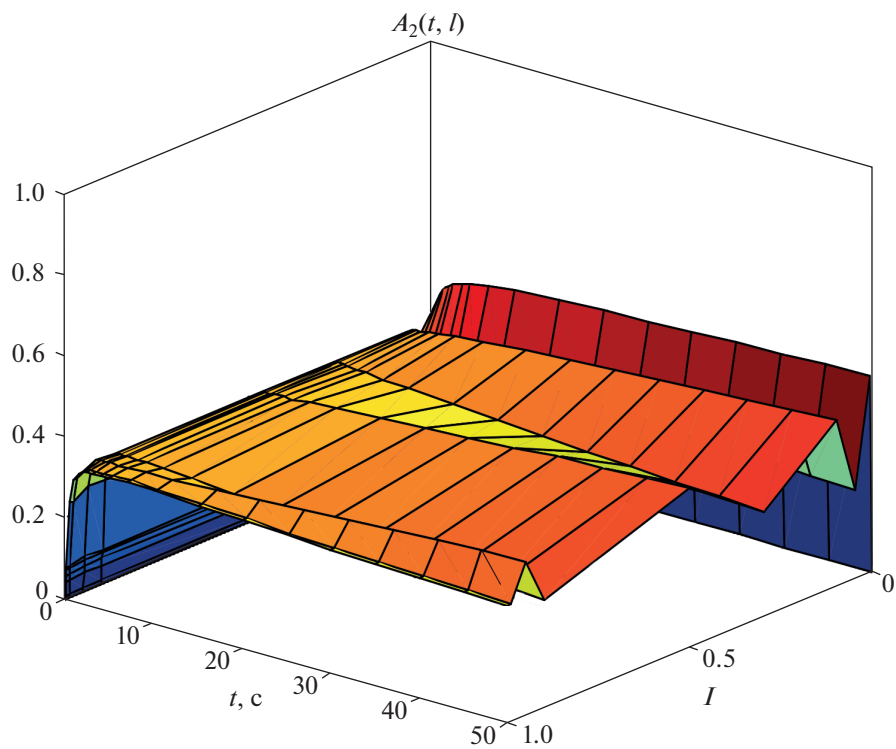


Рис. 2. Зависимость $A_2(t, l)$ для второго эксперимента с НУ $A_{02} = 0$, $B_{02} = 1$, $T_{02} = 310$.

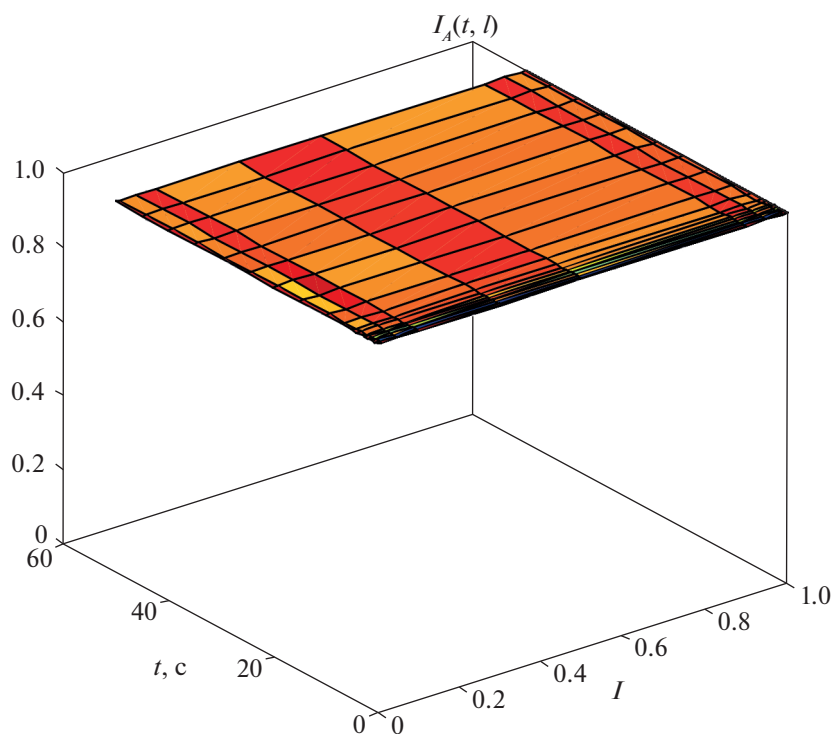


Рис. 3. Концентрационный пространственно-временной квазиинвариант $I_A(t, l)$ для двух экспериментов с НУ $A_{01} = 1$, $B_{01} = 0$, $T_{01} = 300$ и $A_{02} = 0$, $B_{02} = 1$, $T_{02} = 310$.

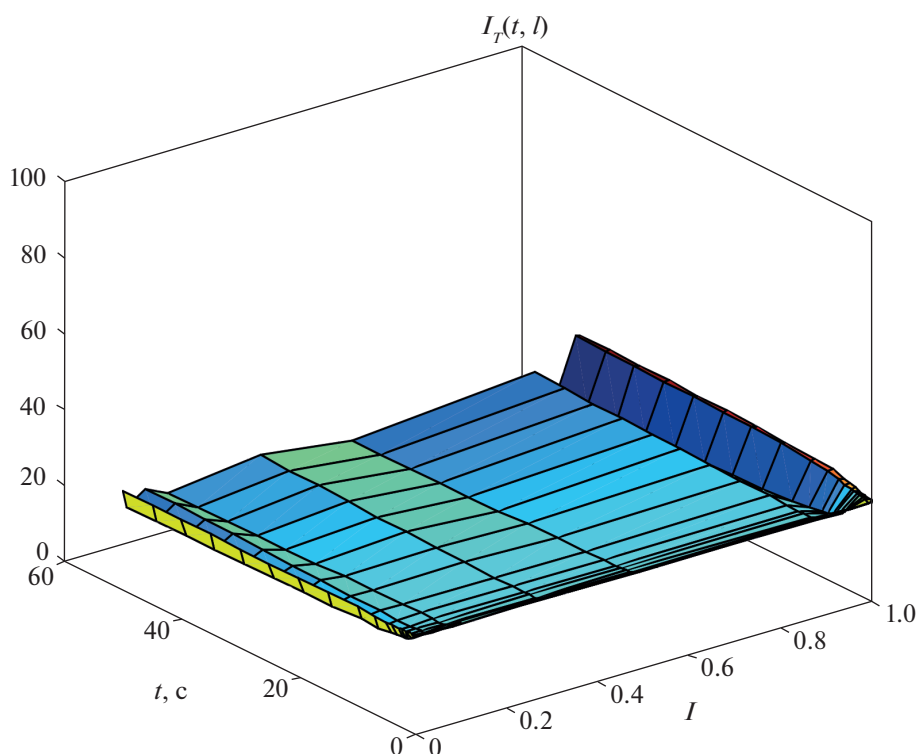


Рис. 4. Температурный пространственно-временной квазиинвариант $I_T(t, l)$ для двух экспериментов с НУ $A_{01} = 1$, $B_{01} = 0$, $T_{01} = 300$ и $A_{02} = 0$, $B_{02} = 1$, $T_{02} = 310$.

Из этих рисунков видно, что пространственно-временные квазиинвариантные зависимости практически постоянны во времени и по длине реактора и изменяются значительно меньше, чем соответствующие неравновесные концентрации реагента или температуры. Визуально подобные квазиинварианты могут представлять собой и более сложные сплюснутые трехмерные структуры (“лежачие” волны, улитки, подушки и т.д.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано обобщение ММЭ для химических реакций, протекающих в распределенных неизотермических системах, в условиях РИВ с кинетикой закона действующих масс. Метод не требует знания точных решений дифференциальных уравнений в частных производных, а основан на анализе приближенных решений этих уравнений, соответствующих любым начальным условиям (необязательно граничным как в МДЭ). Метод позволяет обнаруживать два типа пространственно-временных квазиинвариантов (концентрационные и температурные) для химических реакций в РИВ и рассчитать условия проведения соответствующих экспериментов. На графиках зависимости от времени и длины реактора пространственно-временные квазиинварианты напоминают “лежачие” волны, дополняя список известных ранее нестационарных эффектов (стоячие, бегущие и другие волны). Тео-

ретическая и практическая значимость метода состоит в следующем: улучшение понимания закономерностей неравновесных химических процессов в реакторах идеального вытеснения; возможность обнаруживать множество (по числу реагентов) новых неравновесных квазиинвариантных характеристик химических процессов; возможность априори предсказывать, обнаруживать и исследовать неизвестные кинетические закономерности в реакциях, протекающих в распределенных системах без учета диффузии; появление новых инструментов идентификации механизмов химических реакций; возможность поиска новых путей повышения эффективности режимов работы химических реакторов.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за внимательные и полезные обсуждения результатов работы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_j	концентрации реагентов, мол. д.
a_{ij}, b_{ij}	безразмерные стехиометрические коэффициенты
C_p	удельная теплоемкость, Дж/(кг К)
$E_{\pm i}$	энергии активации стадий
F	площадь поверхности теплообмена, м ²

$k_{\pm i}$	константы скоростей стадий, 1/с
$k_{\pm i0}$	предэкспоненты скоростей стадий, 1/с
L	безразмерная общая длина реактора
l	безразмерная текущая длина реактора
Q_i	тепловые эффекты стадий, Дж
q	линейная скорость потока, м/с
R	газовая постоянная
r_i	скорости стадий, 1/с
S	площадь поперечного сечения, м ²
T	текущая температура, К
T_x	температура стенки реактора, К
t	время, с
α	коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² К)
ρ	плотность теплоносителя, кг/м ³

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
i	номер стадии
j	номер реагента

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Интеллект, 2008.
2. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967.
3. Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968.
4. Перлмуттер Д. Устойчивость химических реакторов. Л.: Химия, 1976.
5. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981.
6. Матрос Ю.Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах. Новосибирск: Наука, 1982.
7. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
8. Бесков В.С. Общая химическая технология. М.: Академкнига, 2005.
9. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011.
10. Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н. Оптимизация в химической технологии. Казань: ФЭн, 2005.
11. Ziyatdinov N.N. Modeling and Optimization of Chemical-Technological Processes and Systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 5. P. 889. [Зиятдинов Н.Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 5. С. 546.]
12. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical Complexity via Simple Models. Berlin: De Gruyter, 2018.
13. Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependences // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 111.
14. Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B. Thermodynamic time invariances for dual kinetic experiments: Nonlinear single reactions and more // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.
15. Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B. Intersections and coincidences in chemical kinetics: linear two-step reversible-irreversible reaction mechanism // Comput. Math. Appl. 2013. V. 65. № 10. P. 1614.
16. Yablonsky G.S. Decoding Complexity of Chemical Reactions // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 608. [Yablonsky G.S. Decoding Complexity of Chemical Reactions // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 5. С. 551.]
17. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constales D. New Patterns in Steady-State Chemical Kinetics: Intersections, Coincidences, Map of Events (Two-Step Mechanism) // Entropy. 2015. V. 17. № 10. P. 6783.
18. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constales D. Gateway analysis for complex reaction mechanisms: Kinetic informative detachable (KID) sub-mechanisms // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 178. P. 183.
19. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constales D. New invariances of chemical reactions from Scaled Incremental Conversion (SIC) // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 184. P. 25.
20. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constales D. Conservatively perturbed equilibrium in chemical kinetics // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384.
21. Peng B., Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B. Experimental confirmation of a new invariant for a non-linear chemical reaction // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 191. P. 262.
22. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол. 2016. Т. 59. № 5. С. 72.
23. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетические квазиинварианты химических реакций в открытых системах // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол. 2019. Т. 62. № 8. С. 76.
24. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Quasi-Invariants of Chemical Reactions with Nonideal Kinetics // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 2. P. 262. [Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций с неидеальной кинетикой // Хим. физ. 2019. Т. 38. № 4. С. 23.]