

ТИПЫ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА
ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ.
ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

Н. Г. Самойленко¹, Е. Н. Шатунова¹, К. Г. Шкадинский¹,
Б. Л. Корсунский^{1,2,*}, академик РАН А. А. Берлин²

Поступило 24.12.2018 г.

Для гетерогенной системы жидкость–жидкость, в которой протекает экзотермическая реакция, исследованы топология и устойчивость стационарных состояний проточного реактора идеального смешения. Показано, что тепловой эффект реакции, величина энергетического барьера и интенсивность массопереноса сильно влияют на тип структуры возникающего стационарного состояния. При этом изменение топологической картины происходит через вырожденные стационарные состояния.

Ключевые слова: проточный реактор, стационарное состояние, гетерогенная система жидкость–жидкость, экзотермическая реакция.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524863322-325>

Динамическое поведение проточных химических реакторов, в которых протекают экзотермические реакции, представляет интерес для различных отраслей промышленности, с точки зрения как безопасности, так и экономической эффективности. В таких реакторах могут возникать термокинетические колебания и разнообразные стационарные состояния [1, 2].

В работе [3] проведён анализ и получены основные данные о колебательных режимах в проточных реакторах идеального смешения, химическая реакция в которых протекает в одну стадию. Такая модель описывается системой двух обыкновенных дифференциальных уравнений. Типы структуры стационарных состояний ее хорошо изучены [4, 5]. Ситуация значительно усложняется при переходе к системе трёх и более дифференциальных уравнений, когда фазовое пространство становится многомерным. Для таких систем генезис термокинетических колебаний, области множественности стационарных состояний и их типы остаются малоизученными. Между тем подобные задачи возникают в ряде случаев, например в гетерогенных системах, сопряжённых с процессами межфазного массопереноса. За-

метим, что гетерогенные системы широко используются при производстве взрывчатых веществ [6] и при экстракции радиоактивных и редкоземельных элементов [7]. При этом неизученным остаётся принципиально важный вопрос: зависят ли типы стационарных состояний от теплового эффекта реакции, её энергетического барьера, а в случае гетерогенных процессов и от интенсивности массопереноса?

В настоящей работе исследования области множественности стационарных состояний и их типов проведены на примере проточного реактора идеального смешения с гетерогенной системой жидкость — жидкость с использованием схемы [3].

В проточный реактор идеального перемешивания с постоянной объёмной скоростью поступает заранее приготовленная гетерогенная реакционная система жидкость–жидкость. Дисперсионная среда представляет собой раствор компонента А, а дисперсная фаза — раствор компонента В. Дисперсионная среда экстрагирует компонент В, где он бимолекулярно реагирует с компонентом А. Реакция экзотермическая. Выделяемое тепло идёт на нагрев входящей в реактор реакционной смеси и, кроме того, отводится в окружающую среду.

Математическая модель процесса в предположении мгновенного установления равновесия на границе раздела фаз описывается системой уравнений

¹Институт проблем химической физики
Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии наук, Москва

*E-mail: kors@polymer.chph.ras.ru

$$\frac{d\eta_B^A}{d\tau} = -\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\eta_B^A + P(\epsilon\eta_B - \eta_B^A) - \frac{1}{Da} \cdot \eta_B^A,$$

$$\frac{d\eta_B}{d\tau} = -P(\epsilon\eta_B - \eta_B^A) + \frac{1}{Da}(1 - \eta_B),$$

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\eta_B^A - \frac{1}{Se}\theta,$$

где первые два уравнения — уравнения химической кинетики, а третье — уравнение теплового баланса.

Начальные условия:

$$\text{при } \tau=0 \quad \eta_B^A = (\eta_B^A)_{IN}; \quad \eta_B = (\eta_B)_{IN}, \quad \theta = \theta_{IN};$$

$$\eta_B^A = \frac{B_A}{B_0}, \quad \eta_B = \frac{B}{B_0}, \quad \theta = \frac{E}{RT_*^2} \cdot (T - T_*),$$

$$\tau = tk \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right).$$

Здесь индекс IN относится к концентрациям и температуре в реакторе в начальный момент времени

$$Se = \frac{1}{(\alpha S/V)_*} \cdot \frac{Q \cdot [B_0] \cdot E}{RT_*^2} \cdot k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right),$$

критерий Семёнова, характеризующий соотношение скоростей теплоприхода и теплоотвода,

$$Da = \frac{V}{q} k \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right),$$

Da — критерий Дамкелера, характеризующий время пребывания реакционной смеси в реакторе,

$$\gamma = \frac{c\rho}{Q[B_0]} \frac{RT_*^2}{E}, \quad \beta = \frac{RT_*}{E}, \quad P = \frac{\delta\Sigma}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right)}.$$

Параметр P характеризует степень поступления компонента B в дисперсионную фазу, δ — коэффициент массоотдачи (характеризует скорость экстракции реагента B в дисперсионную среду), q — удельный объёмный расход, $[B_A]$ — концентрация компонента B в дисперсионной среде, $[B]$ — его концентрация в дисперсной фазе, ϵ — коэффициент распределения (отношение концентрации реагента

B на межфазной поверхности со стороны дисперсионной среды к его концентрации в дисперсной фазе), V — объём реактора, k — предэкспоненциальный множитель. E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, $[B_0]$ — концентрация компонента B на входе в реактор, c и ρ — соответственно удельная теплоёмкость и плотность реакционной смеси, Q — тепловой эффект, α — коэффициент теплообмена реактора с окружающей средой, S — поверхность теплообмена, V — объём реактора, T_0 — температура теплообменника, T_{EN} — температура смеси на входе в реактор, T — температура в реакторе,

$$T_* = \frac{\alpha(S/V)T_0 + c\rho(q/V)T_{EN}}{\alpha(S/V) + c\rho(q/V)},$$

T_* — масштабная температура (о смысле этой температуры см. [8]), $(\alpha S/V)_* = \alpha \cdot \frac{S}{V} + c \cdot \rho \cdot \frac{q}{V}$ — комплекс, характеризующий теплообмен.

Система уравнений с начальными условиями решалась численно по неявной схеме Эйлера первого порядка точности. В процессе вычислений для автоматического выбора величины шага по времени учитывались градиенты рассчитываемых значений безразмерных переменных. При анализе варьировались параметры Se , Da , γ и ϵ , постоянными были $\beta = 0,05$ и $P = 100$.

Решая стационарную задачу (т.е. приравняв к нулю производные в приведённых выше уравнениях), границы области множественности стационарных состояний при различных значениях параметра ϵ можно найти из решения уравнения

$$\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) \cdot \frac{P \cdot \epsilon}{P Da \epsilon + 1} \times$$

$$\times \frac{1}{\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) + \frac{1}{Da} + P - \frac{P^2 Da \epsilon}{P Da \epsilon + 1}} - \frac{\theta}{Se} = 0.$$

На рис. 1 в координатах Da – Se представлены области множественности стационарных состояний для трёх значений параметра ϵ . Внутри каждой замкнутой области система имеет три стационарных состояния, а вне её — одно. Смещение границ области и её расширение с уменьшением параметра ϵ связано с существенным уменьшением концентрации компонента B в дисперсионной среде, что приводит к уменьшению запаса тепла в единице объёма реактора: чтобы реализовать стационарное

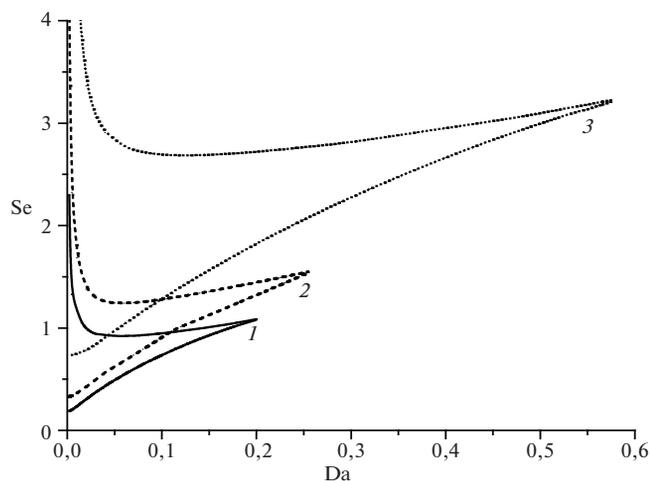


Рис. 1. Области множественности стационарных состояний при $\beta = 0,05$ и $P = 100$. 1 — $\varepsilon = 1,0$; 2 — $\varepsilon = 0,5$; 3 — $\varepsilon = 0,2$.

состояние, системе требуется увеличить время пребывания (увеличение параметра Da) и уменьшить теплоотвод из реактора (увеличение параметра Se).

Исследования типов и устойчивости стационарных состояний проточного реактора идеального смешения с гетерогенной системой жидкость—жидкость при изменении параметра γ основаны на анализе корней характеристического уравнения линеаризованной системы уравнений [5, 9]. Предварительный анализ показал, что низкотемпературное стационарное состояние при изменении γ меняет свой тип по простой схеме:

устойчивый узел \rightarrow устойчивый фокус
 \rightarrow устойчивый узел.

В то же время оказалось, что высокотемпературное стационарное состояние очень чувствительно к величине γ : при её варьировании возникают самые разнообразные типы стационарных состояний.

Результаты исследования типов и устойчивости высокотемпературного стационарного состояния при изменении параметра γ приведены на рис. 2 для трёх значений ε . На этом рисунке на оси ординат отложены корни характеристического уравнения λ_2, λ_3 , а на оси абсцисс — параметр γ . Корень λ_1 отрицателен и при изменении γ не меняет знака. Поэтому его величина на рис. 2 не приведена. Положение корней схематически изображено на том же рисунке чёрными точками в координатах $\text{Im}\lambda_i - \text{Re}\lambda_i$ (действительная часть комплексного корня отложена по горизонтали, а мнимая — по вертикали). Соответственно показанному на рисунке поведению действительных и мнимых частей корней характерис-

тического уравнения штриховая кривая на рисунке показывает поведение действительной части комплексного корня, а вертикальные прямые разграничивают области разных типов стационарных состояний.

Качественный анализ топологии высокотемпературного стационарного состояния при изменении параметра γ начнём с данных рис. 2а. При значениях γ , соответствующих области А, состояние, по клас-

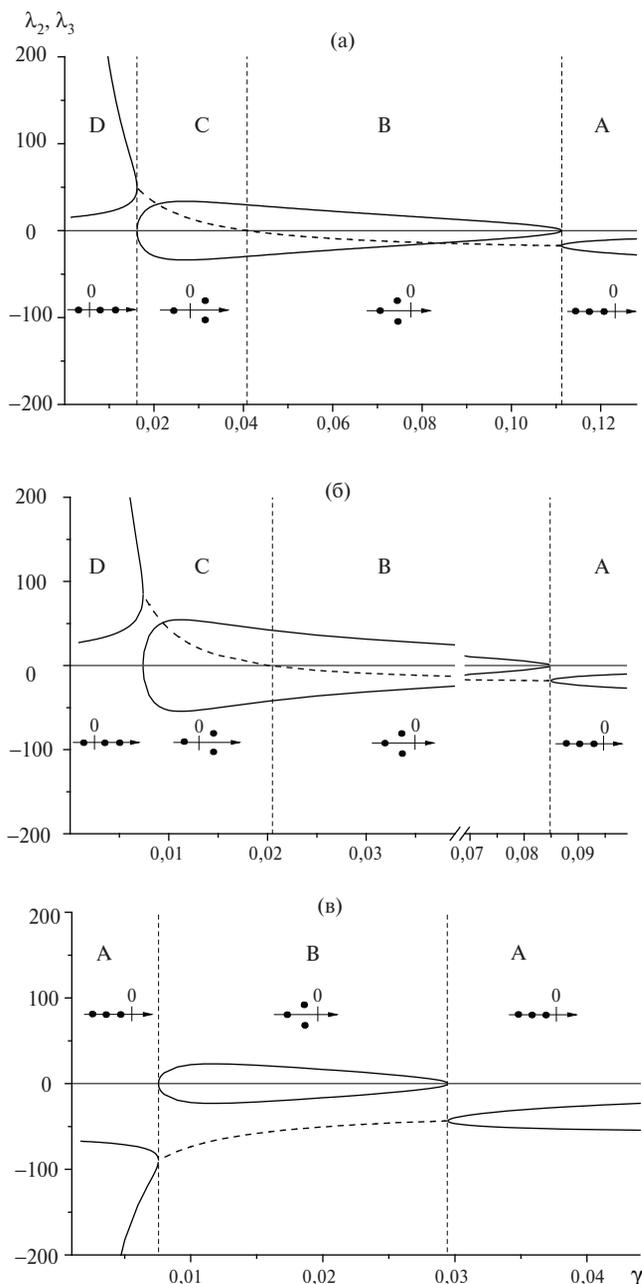


Рис. 2. Топология высокотемпературного состояния из области множественности при изменении параметра γ . $Da = 0,1$: а) $Se = 0,8$; $\varepsilon = 1,0$; б) $Se = 1,0$; $\varepsilon = 0,5$; в) $Se = 2,0$; $\varepsilon = 0,2$.

сификации [5], есть устойчивый узел (все корни характеристического уравнения действительные и отрицательные). С уменьшением γ два соседних больших корня сближаются и на границе области возникает “вырожденное” стационарное состояние (кратность корней равна двум). При дальнейшем переходе через границу в область В в комплексных корнях характеристического уравнения действительная часть становится отрицательной (см. штриховую кривую на рис. 2а). Это стационарное состояние, по [5], есть устойчивый фокус. Область В примечательна тем, что в ней при уменьшении γ действительная часть характеристического уравнения стремится к нулю, а на границе возникает “вырожденное” состояние с чисто мнимыми корнями. При переходе в область С возникает стационарное состояние, которое, согласно [5], можно классифицировать как седло — неустойчивый фокус.

При последующем переходе через границу в область D, когда экзотермичность процесса становится особенно высокой, возникает стационарное состояние типа седло—неустойчивый узел. Граница представляет собой “вырожденное” состояние (кратность два), поскольку, как видно из данных рис. 2а, мнимые части корней исчезают (равны нулю).

Уменьшение параметра ϵ до 0,5 не изменяет качественной картины, а лишь приводит к изменению рассмотренных выше областей (рис. 2б). Однако ситуация существенно меняется при $\epsilon \leq 0,2$, когда исчезают области С и D, а область В переходит в область А со стационарным состоянием типа устойчивый узел (рис. 2в). Этот переход осуществляется через вырожденное состояние с кратностью действительных отрицательных корней характеристического уравнения, равной двум.

Безразмерный параметр γ зависит от величины теплового эффекта (т.е. от того, насколько экзотермична рассматриваемая реакция) и энергии активации (т.е. от энергетического барьера процесса), а параметр ϵ характеризует интенсивность массопереноса в гетерогенной системе. Таким образом, все эти величины могут сильно влиять на типы весьма разнообразных стационарных состояний.

Источники финансирования. Работа выполнена по темам Государственного задания 0089–2014–0032, 0089–2015–0224, 0089–2014–0017, 0082–2016–0011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 504 с.
2. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2018. 400 с.
3. Vaganov D.A., Samoilenko N.G., Abramov V.G. // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. № 8. P. 1131–1140.
4. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М.: Наука, 1981. 918 с.
5. Арнольд В.И., Афраймович В.С., Ильяшенко Ю.С., Шильников Л.П. // Итоги науки и техники. Серия «Современные проблемы математики. Фундаментальные направления». М.: ВИНТИ, 1986. С. 5–218.
6. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973. 688 с.
7. Межов Э.А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. М.: Энергоатомиздат, 1999. 373 с.
8. Абрамов В.Г., Мержанов А.Г. // Теор. основы хим. технологии. 1975. Т. 9. № 6. С. 863–869.
9. Перлмуттер Д. Устойчивость химических реакторов. Л.: Химия, 1976. 256 с.

STEADY STATE TYPES FOR CSTR. HETEROGENEOUS SYSTEM LIQUID – LIQUID

N. G. Samoylenko¹, E. N. Shatunova¹, K. G. Shkadinskiy, B. L. Korsunskiy^{1,2},
Academician of the RAS A. A. Berlin²

¹Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
Moscow Region, Russian Federation

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation

Received December 24, 2018

For a heterogeneous liquid – liquid system in which an exothermal reaction takes place, the topology and stability of the steady states of CSTR are investigated. It is shown that the thermal effect of the reaction, the magnitude of the energy barrier and the intensity of mass transfer strongly influence the type of steady state that arises. In this case, a change in the topological picture occurs through degenerate steady states.

Keywords: CSTR, steady state, heterogeneous system liquid–liquid, exothermal reaction.