

УДК 66.023 : 66.011

И. КИРЬЯНЕН, Г. РАЯЛО

## РАСЧЕТ УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ МАССОПЕРЕДАЧИ, СОПРОВОЖДАЕМОЙ МЕДЛЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

(Представил О. Эйзен)

Математическая модель двухфазного жидкостного реактора состоит из системы дифференциальных уравнений материальных и теплового балансов для обеих фаз. Для определения концентрационных профилей двухфазных жидкостных реакторов непрерывного действия или же временных зависимостей концентрации в реакторе периодического действия такие системы уравнений приходится решать с применением разных методов численного интегрирования. При этом возникают расчетные трудности, особенно при жесткости уравнений и в случае двухточечной краевой задачи [1, 2]. Аналитическое решение таких задач в общем случае невозможно. Однако если рассматривать лишь два основных процесса в реакторе — адсорбцию газа и жидкофазную реакцию, модель можно существенно упростить и применять для ее решения аналитический метод.

Ниже рассмотрим аналитический расчет изменения концентраций компонентов жидкой фазы во времени в изотермическом реакторе периодического действия. При этом учитываем, что жидкость находится в постоянном контакте с газом и содержание абсорбируемого компонента в газе постоянное. Абсорбированный компонент в растворенном виде вступает в химическое взаимодействие с реагирующим компонентом жидкой фазы. Реакция третьего порядка, протекающая в жидкой фазе, является слишком медленной, чтобы в существенной мере влиять на скорость физической абсорбции, но довольно быстрой, чтобы концентрация растворенного газового компонента оставалась ниже равновесной в физическом смысле. С помощью внешнего охлаждения температура жидкости поддерживается постоянной. Такая упрощенная задача описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{d\tau} &= k_m f (c_{1p} - c_1) - k_p c_1^2 c_2, \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= -k_p c_1^2 c_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Начальные условия:

$$c_1(\tau_0) = c_{10}, \quad c_2(\tau_0) = c_{20}. \quad (2)$$

Здесь  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации реагирующих компонентов,  $c_{1p}$  — равновесная растворимость газового компонента в жидкости, определяемая законом Генри,  $f$  — удельная межфазная поверхность, рассчитанная на единицу объема жидкости,  $\tau$  — время,  $k_m$  — коэффициент массоотдачи,  $k_p$  — константа скорости реакции. Моделью (1)–(2) можно описать аналогичный процесс и в случае движения жидкой фазы в режиме

идеального вытеснения, заменив время на текущую длину и введя соответствующие константы в уравнения.

При постоянстве температуры  $T$  параметры  $k_m$ ,  $k_p$ ,  $c_{1p}$  и  $f$  являются постоянными и система (1) — (2) принимает вид

$$\frac{dc_1}{d\tau} = A - Bc_1 - Dc_1^2 c_2, \quad (3)$$

$$\frac{dc_2}{d\tau} = -Dc_1^2 c_2, \quad (4)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $D$  — положительные константы.

Рассмотрим зависимость правых сторон уравнений (3) и (4) от изменения значений переменных  $c_1$ ,  $c_2$ . Введем величины  $\Delta c_1$ ,  $\Delta c_2$ , которые соответствуют какому-то малому изменению аргумента  $\Delta\tau$ . Тогда

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{dc_1}{d\tau}\right) &= \left.\frac{dc_1}{d\tau}\right|_{c_1+\Delta c_1, c_2+\Delta c_2} - \left.\frac{dc_1}{d\tau}\right|_{c_1, c_2} = \\ &= A - B(c_1+\Delta c_1) - D(c_1+\Delta c_1)^2(c_2+\Delta c_2) - A + Bc_1 + Dc_1^2 c_2, \end{aligned}$$

$$\Delta\left(\frac{dc_2}{d\tau}\right) = -D(c_1+\Delta c_1)^2(c_2+\Delta c_2) + Dc_1^2 c_2.$$

Если пренебречь малыми изменениями высших порядков, т. е.  $(\Delta c_1)^2 \approx 0$  и  $\Delta c_1 \Delta c_2 \approx 0$ , то получим

$$\Delta\left(\frac{dc_1}{d\tau}\right) \approx (-B - 2Dc_1 c_2) \Delta c_1 - 2Dc_1^2 \Delta c_2, \quad (5)$$

$$\Delta\left(\frac{dc_2}{d\tau}\right) \approx -2Dc_1 c_2 \Delta c_1 - 2Dc_1^2 \Delta c_2. \quad (6)$$

В случае малорастворимого газа и медленной химической реакции соблюдается соотношение

$$|-B - 2Dc_1 c_2| \gg |-2Dc_1^2|. \quad (7)$$

Следовательно в каком-то интервале аргумента  $\Delta\tau$  изменение значения переменной  $c_2$  в уравнении (3) лишь незначительно влияет на значения производной  $\frac{dc_1}{d\tau}$ . Поэтому при расчете производной  $\frac{dc_1}{d\tau}$  в этом интервале  $\Delta\tau$  значение  $c_2$  можем принять постоянным

$$c_2 = \text{const} = \bar{c}_2. \quad (8)$$

Для уравнения (4) такой вывод сделать нельзя.

При таких условиях система (1) — (2) поддается решению аналитическим путем. Для нахождения общего решения интегрируем уравнение (3)

$$\int \frac{dc_1}{A - Bc_1 - Dc_1^2 \bar{c}_2} = \tau - k_1. \quad (9)$$

У подынтегрального выражения есть особые точки, так как уравнение  $A - Bc_1 - Dc_1^2 \bar{c}_2 = 0$  имеет реальные корни (дискриминант  $\Delta = -4DA\bar{c}_2 - B^2 < 0$ ), из которых положительным является

$$c_1^* = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4DA\bar{c}_2}}{2D\bar{c}_2}. \quad (10)$$

Рассмотрим интеграл (9) в трех разных областях:

$$0 \leq c_1 < c_1^*, \quad c_1 = c_1^*, \quad c_1^* < c_1.$$

В физическом смысле в первой области скорость массопередачи в связи с низким содержанием абсорбированного компонента превышает скорость химической реакции, и процесс протекает в сторону увеличения  $c_1$  до достижения равновесной концентрации  $c_1^*$ . Этому, практически равновесному, состоянию соответствует вторая область интегрирования. В третьей области концентрация растворенного газового компонента выше  $c_1^*$ . Такое состояние может иметь место при нагревании насыщенного газом жидкой фазы. Здесь химическая реакция и частичная десорбция абсорбированного компонента вновь протекают до достижения  $c_1^*$ . Таким образом, любой процесс абсорбции, сопровождаемой медленной химической реакцией, протекающей при изотермическом режиме, стремится к достижению равновесной концентрации  $c_1^*$ .

После интегрирования системы (3) — (4) и некоторых преобразований получаем:

в I области

$$c_1 = \left( -\sqrt{-\Delta} \operatorname{th} \left( \frac{k_1 - \tau}{2} \sqrt{-\Delta} \right) - B \right) / 2D\bar{c}_2, \quad (11)$$

$$c_2 = k_2 \exp \left\{ -\frac{1}{4D\bar{c}_2^2} \left[ \Delta \left( \tau + \frac{2}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{th} \left( \frac{k_1 - \tau}{2} \sqrt{-\Delta} \right) \right) - 4B \ln \operatorname{ch} \left( \frac{k_1 - \tau}{2} \sqrt{-\Delta} \right) + B^2 \tau \right] \right\}, \quad (12)$$

$$k_1 = \frac{2}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{Ar} \operatorname{th} \left( \frac{-B - 2c_{10}D\bar{c}_2}{\sqrt{-\Delta}} \right) + \tau_0, \quad (13)$$

$$k_2 = c_{20} \exp \left\{ \frac{1}{4D\bar{c}_2} \left[ \Delta \left( \tau_0 + \frac{2}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{th} \left( \frac{k_1 - \tau_0}{2} \sqrt{-\Delta} \right) \right) - 4B \ln \operatorname{ch} \left( \frac{k_1 - \tau_0}{2} \sqrt{-\Delta} \right) + B^2 \tau_0 \right] \right\}; \quad (14)$$

во II области

$$c_1 = c_1^*, \quad (15)$$

$$c_2 = c_{20} \exp [-D(c_1^*)^2(\tau - \tau_0)]; \quad (16)$$

в III области

$$c_1 = \left( -\sqrt{-\Delta} \operatorname{cth} \left( \frac{k_3 - \tau}{2} \sqrt{-\Delta} \right) - B \right) / 2D\bar{c}_2, \quad (17)$$

$$c_2 = k_4 \exp \left\{ -\frac{1}{4D\bar{c}_2^2} \left[ \Delta \left( \tau + \frac{2}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{cth} \left( \frac{k_3 - \tau}{2} \sqrt{-\Delta} \right) \right) - 4B \ln \operatorname{sh} \left( \frac{k_3 - \tau}{2} \sqrt{-\Delta} \right) + B^2 \tau \right] \right\}, \quad (18)$$

$$k_3 = \frac{2}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{Ar} \operatorname{cth} \left( \frac{-B - 2c_{10}D\bar{c}_2}{\sqrt{-\Delta}} \right) + \tau_0, \quad (19)$$

$$k_4 = c_{20} \exp \left\{ \frac{1}{4D\bar{c}_2^2} \left[ \Delta \left( \tau_0 + \frac{2}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{cth} \left( \frac{k_3 - \tau_0}{2} \sqrt{-\Delta} \right) \right) - 4B \ln \operatorname{sh} \left( \frac{k_3 - \tau_0}{2} \sqrt{-\Delta} + B^2 \tau_0 \right) \right] \right\}. \quad (20)$$

Как выясняется, в каждом конкретном случае решение системы (3)—(4) соответствует лишь одной области из трех, что полностью согласуется с физической сущностью процесса.

Уравнение (3) в реальных случаях жесткое, т. е. начиная с некоторого значения аргумента  $\tau^*$  значение производной  $\frac{dc_1}{d\tau}$  уменьшается «значительно» и значение функции  $c_1(\tau)$  «почти» постоянное. Интервал, где производная имеет «большие» значения, называется пограничным слоем.

Вне пограничного слоя  $\tau > \tau^*$  и

$$\left| \frac{dc_1}{d\tau} \right| < \delta, \quad (21)$$

где  $\delta$  — заданное число.

Вне пограничного слоя для нахождения решения, обозначенного  $\tilde{c}_1(\tau)$ , применяются специальные методы [3].

В случае уравнения  $\frac{dc}{d\tau} = f(\tau, c)$  последовательно решаются уравнения

$\frac{d^{(i)}f(\tau, \tilde{c})}{d\tau^{(i)}} = 0$  ( $i=1, 2, \dots$ ), после каждого дифференцирования

$\frac{d\tilde{c}}{d\tau}$  заменяются на  $f(\tau, \tilde{c})$  и находится новое  $\tilde{c}(\tau)$ . Эту итерацию повторяют до получения нужной точности. Первое приближение  $\tilde{c}(\tau)$  находится из уравнения  $f(\tau, \tilde{c}) = 0$ .

На первом шаге решается уравнение

$$\frac{d\tilde{c}_1}{d\tau} = A - B\tilde{c}_1 - D\tilde{c}_1^2\bar{c}_2 = 0, \quad (22)$$

откуда

$$\tilde{c}_1 = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4DA\bar{c}_2}}{2D\bar{c}_2} = \text{const} = c_1^*.$$

На следующем шаге

$$\frac{d^2\tilde{c}_1}{d\tau^2} = -B \frac{d\tilde{c}_1}{d\tau} - 2D\bar{c}_2\tilde{c}_1 \frac{d\tilde{c}_1}{d\tau} = 0 \Rightarrow \frac{d\tilde{c}_1}{d\tau} (-B - 2D\bar{c}_2\tilde{c}_1) = 0$$

опять получается уравнение (22), значит, решением является

$$\tilde{c}_1 = c_1^*, \quad (23)$$

$$\tilde{c}_2 = c_2^* \exp [D(c_1^*)^2(\tau^* - \tau)], \quad (24)$$

$$c_2^* = c_2(\tau^*). \quad (25)$$

Следовательно, вне пограничного слоя можно взять равновесную концентрацию  $c_1^*$ , что соответствует II области.

Практически решение системы (3)—(4) происходит следующим образом:

1. Определяется интервал  $\Delta\tau$ , где можно использовать упрощение (8). Если требуемый интервал  $(\tau_0, \tau_k)$  больше, чем  $\Delta\tau$ , то его нужно разделить на несколько подынтервалов  $(\Delta\tau)_1, (\Delta\tau)_2, \dots$  и использовать разные значения  $(\bar{c}_2)_1, (\bar{c}_2)_2, \dots$  в (8).

2. Находится  $c_1^*$  по (10).

3. По значениям  $c_{10}$  и  $c_1^*$  определяется, с какой из трех областей мы имеем дело.

4. Соответственно находятся  $c_1(\tau)$  и  $c_2(\tau)$  по формулам (11)–(20), причем можно взять  $\bar{c} = c_{20}$  (см. (2)).

5. Такой расчет проводится до выполнения условия (21). Затем для определения  $c_1(\tau)$  и  $c_2(\tau)$  используются формулы (23) и (24), причем можно взять  $\bar{c}_2 = c_2^*$  по (25).

Выше был рассмотрен изотермический процесс, но представляет интерес и случай, когда температура  $T$  имеет ступенчатый характер:

$$T = \begin{cases} T_1, & \tau_0 \leq \tau < \tau_1, \\ T_2, & \tau_1 \leq \tau < \tau_2, \\ \dots & \dots \\ T_n, & \tau_{n-1} \leq \tau < \tau_n = \tau_k. \end{cases}$$

Для расчета такого процесса также пригоден вышеприведенный алгоритм, но использовать его следует отдельно для каждого интервала  $(\tau_{i-1}, \tau_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), принимая за начальные значения каждого последующего интервала конечные значения предыдущего.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Раяло Г., Каск Р. Метод расчета концентрационных и температурного профилей противоточного двухфазного жидкостного реактора. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 123–128.
2. Каск Р., Кирьянен И. Решение двухточечной краевой задачи при обыкновенных нелинейных жестких дифференциальных уравнениях. — В кн.: Доклады и сообщения III симпозиума «Методы решения нелинейных уравнений и задач оптимизации.» Таллин, 1984, 79.
3. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Черноуцкий И. Г. Численные методы решения жестких систем. М., 1979.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
18/III 1987

I. KIRJANEN, G. RAJALO

#### MASSIVAHETUSE JA AEGLASE KOLMANDAT JÄRKU KEEMILISE REAKTSIOONIGA PROTSESSI KINEETIKA VÖRRANDITE LAHENDAMINE

Artiklis on vaadeldud kahefaasilise vedelikreaktori matemaatilist mudelit, arvestades ainult kaht põhiprotsessi — gaasi absorptsiooni ja vedelafaasilist reaktsiooni, ning toodud mudeli võrrandite analüütilised lahendid.

I. KIRJANEN, G. RAJALO

#### SOLUTION OF THE KINETICAL EQUATIONS OF THE MASS TRANSFER WITH THE LOW THIRD-ORDER CHEMICAL REACTION

The mathematical model of a two-phase liquid reactor in the principal level is described. The results of the analytical calculation of the equations are presented.