

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

Кафедра инженерной химии и промышленной экологии

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Контрольная работа

Методические указания к изучению дисциплины и выполнению
контрольной работы для студентов заочной формы обучения
по направлению подготовки бакалавриата
18.03.01 – Химическая технология

Составители
Н. Ю. Бусыгин
В. П. Самарин

Санкт-Петербург
2024

Утверждено
на заседании кафедры
протокол № 9 от 06.06.2024 г.

Рецензент Н. В. Дроботун

Методические указания к выполнению контрольной работы по дисциплине «Моделирование химико-технологических процессов», являющейся завершающим звеном математической и компьютерной подготовки студентов, посвящены изучению двух подходов к построению математических моделей – феноменологического и эмпирико-статистического.

Предназначены для студентов бакалавриата очно-заочной и заочной форм обучения по направлению подготовки 18.03.01 – Химическая технология.

Учебное электронное издание сетевого распространения
Издано в авторской редакции

Системные требования:

электронное устройство с программным обеспечением для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=2024___, по паролю. – Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 06.06.2024 г. Рег. № ____/24

ФГБОУВО «СПбГУПТД»

Юридический и почтовый адрес: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18.
<http://sutd.ru>

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Содержание дисциплины	6
2. Примерные вопросы к экзамену по дисциплине	8
3. Методические рекомендации к изучению дисциплины и выполнению контрольной работы	9
3.1. Математическое описание кинетических закономерностей простых реакций	11
3.2. Математическое описание кинетических закономерностей сложных реакций	14
3.3. Модели структуры потоков.	16
3.4. Зависимость математического описания аппаратов от выбранной гидродинамической модели структуры потоков ..	23
3.5. Моделирование химических реакторов	24
4. Индивидуальные задания	26
5. Указания по оформлению контрольной работы	30
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	32
<i>Приложение А. Моделирование химических реакторов с учетом структуры потоков</i>	<i>33</i>

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Моделирование химико-технологических процессов» направлена на освоение студентами бакалавриата подходов к построению математических описаний физико-химических явлений, процессов и аппаратов и использованию математического, информационного и программного обеспечения компьютерных технологических расчетов по моделям. Таким образом, дисциплина, являясь составной частью компьютерной и математической подготовки будущих специалистов, готовит студентов к применению методов математического моделирования и автоматизированных средств расчетов при выполнении выпускной квалификационной работы.

Студенты заочной формы обучения направления 18.03.01 «Химическая технология» выполняют контрольную работу, содержание которой должно составлять самостоятельное составление математических моделей различного типа, проведение вычислительного эксперимента по разработанным уравнениям и анализ результатов моделирования. Завершающей формой контроля освоения дисциплины является экзамен.

В качестве инструмента решения систем уравнений предлагается использовать математическую среду *Mathcad*, которая может быть установлена с сайта разработчика и даже после истечения пробного периода эксплуатации обладает достаточной функциональностью. Выбор *Mathcad* в качестве средства решения математических задач определяется его широкими возможностями (наличие элементов программирования, развитый аппарат работы с матрицами, выполнение операций в символьной форме и др.) и наглядностью записи выражений, приближенной к обычному математическому виду. Численные методы решения уравнений и систем уравнений разного типа, необходимые теоретические сведения, практические рекомендации и многочисленные примеры решения уравнений и систем приведены в интерактивном учебнике, доступном по адресу <http://eco.sutd.ru/mathcad>.

Студентам, изучающим дисциплину «Моделирование химико-технологических процессов» доступны видеоматериалы практически по всем разделам дисциплины. Они представляют собой записи лекций, практических и лабораторных работ по дисциплине и содержат подробное рассмотрение как теории, так и техники построения математических моделей разных объектов. Видеоматериалы размещены в облачных хранилищах и доступны по ссылкам, указанным ниже. Приведем перечень основных видеоматериалов, которые могут быть использованы при изучении различных разделов дисциплины в самостоятельной работе над предметом, при выполнении контрольной и подготовке к экзамену:

- «Определение параметров гидродинамических моделей», практическое занятие <https://disk.yandex.ru/i/jeii0y100Huh6A>;

- «Определение параметров гидродинамических моделей», практическое занятие: часть 1 – https://yadi.sk/i/m_o7GuulDk3flA; часть 2 – <https://yadi.sk/i/IgrdDufpepw7ag>;
- «Моделирование химических реакторов», практическое занятие <https://yadi.sk/i/wNc2mvVzSFdfYA>;
- «Моделирование теплообменных аппаратов по ячеечной модели» <https://yadi.sk/i/OxEyxURwALd6Rg>;
- «Моделирование теплообменных аппаратов по модели идеального вытеснения», практическое занятие <https://yadi.sk/i/e4rtwIz7Z9l1ag>;
- «Моделирование теплообменных аппаратов по комбинированной модели», практическое занятие <https://yadi.sk/i/vkdqgMLk7kgr1g>;
- «Моделирование стационарного режима теплопередачи», лекция <https://yadi.sk/i/U48bVaxyDgU59A>;
- «Расчет коэффициента теплопередачи», практическое занятие <https://yadi.sk/i/qELjgdZnzkm9cA>;
- «Расчет теплообменного аппарата с учетом зависимости теплофизических и переносных свойств потоков от температуры», практическое занятие <https://disk.yandex.ru/i/c495yAho7utdJw>;
- «Построение эмпирико-статистических моделей», теория и практика <https://disk.yandex.ru/i/6kaKNdpn6EeZ9w>;
- «Определение параметров уравнения Аррениуса», практическое занятие <https://disk.yandex.ru/i/S6UIBHRHRoQq-g>;
- «Преобразование нелинейных моделей к виду линейной регрессии и выбор программных продуктов для оценки коэффициентов», практическое занятие <https://disk.yandex.ru/i/RH5fbyY1vdThHw>;
- «Введение в оптимизацию», <https://disk.yandex.ru/i/fuf4MfNxVAaOpw>;
- «Оценка констант скоростей обратимой реакции по экспериментальной кинетической кривой», практическое занятие <https://disk.yandex.ru/i/UMrg1NXhrxE0MA>.

1. Содержание дисциплины

В рабочей программе определены следующие задачи дисциплины «Моделирование химико-технологических процессов»:

- изучение основных понятий математического моделирования процессов и аппаратов химической технологии, систем очистки и обезвреживания отходов производства;
- рассмотрение методов построения моделей и их качественного исследования;
- изучение методов оптимизации параметров технологических процессов на основе построенных математических моделей;
- закрепление у студентов практических навыков по использованию численных методов оптимизации и компьютерного решения систем уравнений математического описания.

В рамках освоения дисциплины изучаются темы:

Раздел 1. Математическое моделирование сложных химико-технологических систем

Тема 1. Химико-технологическая система как объект моделирования.

Современные ЭВМ – техническая основа моделирования. Экономическая и социальная значимость сохранения биосферы и роль методов математического моделирования и оптимизации в инженерном экологическом менеджменте. Общее понятие математической модели. Параметры модели. Классификация математических моделей. Принципы построения математических моделей. Реализация моделей, программные средства реализации моделей.

Понятие ХТС. Статические и динамические режимы функционирования. Элементы ХТС. Технологические операторы. Технологические потоки. Параметричность потоков. Замкнутые и разомкнутые ХТС. Математическая модель ХТС. Постановка задач синтеза и анализа ХТС. Проектный и проверочный расчеты ХТС и ее элементов. Размерность задачи расчета ХТС.

Тема 2. Интегральные методы расчета параметров химико-технологических систем.

Сущность интегральных методов и их применимость. Ограничения методов. Расчет материальных потоков в замкнутой ХТС матричным методом.

Тема 3. Декомпозиционные методы расчета параметров химико-технологических систем.

Сущность декомпозиционных методов и их применимость. Формальные методы определения последовательности расчета элементов разомкнутой ХТС. Расчет материальных потоков в разомкнутой ХТС декомпозиционным методом. Структурный анализ

замкнутой ХТС и ее расчет итерационным методом. Основные этапы структурного анализа ХТС. Компьютерная реализация алгоритмов.

Раздел 2. Математические модели элементов химико-технологических систем

Тема 4. Общие подходы к построению физико-химических математических моделей объектов химической технологии.

Описание гидродинамики, равновесия в системе, кинетики и условий тепломассопереноса как основные составляющие физико-химических моделей. Две постановки задачи расчета процессов и аппаратов по моделям.

Тема 5. Моделирование гидравлических систем.

Оценка расхода жидкости через местное сопротивление. Моделирование и расчет короткого разветвленного трубопровода. Моделирование процессов истечения.

Тема 6. Моделирование структуры потоков.

Влияние конструктивных особенностей аппаратов на неравномерность распределения времени пребывания частиц вещества в аппарате. Экспериментальная оценка структуры потоков. С- и F-кривые распределения времени пребывания частиц и их свойства.

Тема 7. Моделирование процессов теплообмена.

Принципы построения математических моделей теплообменников по моделям идеального смешения, вытеснения и ячеечной. Обоснование формы уравнений.

Тема 8. Моделирование процессов химического превращения.

Материальный баланс простой химической реакции. Закон действующих масс. Построение кинетических уравнений для случаев простой и сложной химических реакций. Математическое описание химических реакторов различного типа (с учетом структуры потоков) и их сравнительная оценка.

Тема 9. Эмпирические математические модели.

Моделируемый процесс как «черный ящик». Независимые переменные и функция отклика. Исходные данные для моделирования. Выбор формы модели. Подходы к оценке параметров уравнения модели. Метод наименьших квадратов (МНК) и его реализация. Использование электронных таблиц MS Excel для получения моделей путем построения линии тренда. Линейная регрессия общего вида в Mathcad. Особенности реализации и использования метода наименьших квадратов в общем виде применительно к линейной регрессии. Построение линейных по форме эмпирико-статистических моделей. Линеаризация моделей для использования типовых методов и программных средств. Оценка коэффициентов нелинейных эмпирических моделей.

Список рекомендованной учебно-методической литературы приведен в конце настоящих методических указаний, однако имеется и другая учебная литература по тематике дисциплины в электронной библиотеке СПбГУПТД, размещенной по адресу <http://publish.sutd.ru>¹.

2. Примерные вопросы к экзамену по дисциплине

1. Понятие математической модели. Место и роль методов математического моделирования для исследования и разработки технических средств защиты окружающей среды. Входные и выходные параметры, управляющие воздействия. Классификация математических моделей химико-технологических процессов.
2. Зависимость математического описания аппарата от структуры потоков вещества в аппарате. Экспериментальное исследование структуры потоков вещества. С-кривая, F-кривая и их свойства. Обработка экспериментальных функций отклика и оценка параметров моделей
3. Диффузионная модель структуры потоков вещества.
4. Модели идеального вытеснения и смешения. Основные допущения и области применения. Вывод уравнений.
5. Ячеечная модель структуры потоков вещества, ее математическое описание. Области применения модели.
6. Формальное описание кинетики химического взаимодействия. Материальный баланс. Закон действующих масс. Составление и решение кинетических уравнений для простой и сложной химической реакции.
7. Математическое описание химических реакторов на базе модели идеального вытеснения. Привести примеры составления уравнений. Подход к решению систем уравнений.
8. Математическое описание химических реакторов на базе модели идеального смешения. Привести примеры составления уравнений. Особенности решения систем уравнений.
9. Особенности проектного расчета теплообменной аппаратуры с использованием ЭВМ. Выбор уравнений математического описания и их решение.
10. Моделирование теплообменной аппаратуры на основе модели идеального вытеснения (прямоточная и противоточная схема).
11. Оценка выходных температур теплоносителей в теплообменной аппаратуре на основе модели смешения и ячеечной. Особенности решения систем уравнений.

¹ Напоминаем, что полные тексты изданий доступны после аутентификации пользователя по ссылке *Авторизация*. Для студентов СПбГУПТД логин – номер студенческого билета, пароль – шифр направления подготовки.

12. Построение и использование эмпирических статистических моделей. Метод наименьших квадратов: постановка задачи и ее реализация на ПЭВМ.
13. Реализация линейной регрессии общего вида в Mathcad.

3. Методические рекомендации к изучению дисциплины и выполнению контрольной работы

Дисциплина «Моделирование химико-технологических процессов» базируется на знаниях, полученных как в общеинженерных, технологических дисциплинах, так и в дисциплинах математической и компьютерной подготовки. Первая группа дисциплин помогает в освоении подходов к составлению математических описаний процессов, последняя – к решению полученных уравнений и систем.

Содержанию дисциплины в наибольшей степени соответствует учебное пособие [7] и ее более поздняя редакция, доступная на сервере кафедры и в электронной библиотеке. Пособие является источником теоретического материала, содержит контрольные вопросы и описания практических и лабораторных работ. Так, материал, посвященный принципам построения моделей и их классификации, приведен в главе 1 пособия [7], в главе 2 рассматриваются типовые математические модели гидродинамической структуры потоков и т. д. Практически все вопросы к экзамену, приведенные во втором разделе настоящих методических указаний, рассматриваются в упомянутом пособии.

Практическое же решение математических задач рекомендуется выполнять на основе учебного пособия по реализации численных методов в математической среде *Mathcad* [5].

Отметим, что математическая модель – это уравнение или система уравнений, связывающих основные величины, характеризующие процесс, и построенных на основании представлений о его механизме или функциональной связи величин. Главная цель моделирования – заменить исследование реального объекта изучением его по адекватному математическому описанию. Математические модели используются для прогнозирования результатов протекания процессов в системах автоматизированного проектирования (САПР), автоматизированных системах управления технологическими процессами (АСУТП), а также в автоматизированных системах научных исследований (АСНИ). По современным требованиям исследование каждого процесса должно завершаться разработкой его математической модели.

Различают два подхода к построению математических моделей: *феноменологический (физико-химический)* и *эмпирический*.

При первом используют четкие представления о механизме процесса, уравнения математической модели базируются на законах природы или теоретических соотношениях, а коэффициенты имеют физический смысл.

Эмпирические зависимости не обладают указанными выше свойствами, не учитывают механизма протекающих процессов и служат для формального описания факта связи между величинами. Их достоинством является относительная простота получения и использования. С научной же точки зрения более ценны теоретические модели.

В самом общем виде математическое описание объекта при реализации алгоритма моделирования позволяет получить следующую зависимость:

$$\vec{y} = \vec{F}(\tau, \vec{x}, \vec{u}, \vec{\Theta}, \vec{\gamma}),$$

где $\vec{F}$ – вектор-функция; τ – время; $\vec{y}$ – вектор выходных переменных; $\vec{x}$ – вектор входных переменных; $\vec{u}$ – вектор управляющих переменных; $\vec{\Theta}$ – вектор параметров «элементарных» процессов; $\vec{\gamma}$ – вектор конструктивных параметров.

На основе этого обобщенного уравнения, устанавливающего взаимосвязь между различными параметрами модели, возможные области применения математической модели могут быть охарактеризованы следующим образом:

1. Получение статических характеристик, которое проводится при использовании стационарных моделей. Наличие стационарной модели позволяет вести расчет выходных переменных для заданной совокупности входных переменных. При изменении входных переменных выходные переменные модели также изменяются, что дает возможность получить статические характеристики модели, и, следовательно, объекта моделирования. В этом случае рассчитываются выходные переменные при различных значениях какой-либо входной или управляющей переменной.

2. Решение задач проектирования, при котором для заданной совокупности входных переменных $\vec{x}$ и желаемой совокупности выходных переменных $\vec{y}$ определяются конструктивные параметры объекта $\vec{\gamma}$ и значения управляющих воздействий $\vec{u}$, обеспечивающие наилучшее соответствие расчетных и заданных значений выходных переменных.

3. Решение задач управления в статике, при котором для ряда значений входных переменных требуется найти значения управляющих воздействий, соответствующие заданным значениям всех или некоторых выходных переменных.

4. Решение задач управления в динамике, под которым понимают определение условий оптимального управления нестационарным режимом работы объекта.

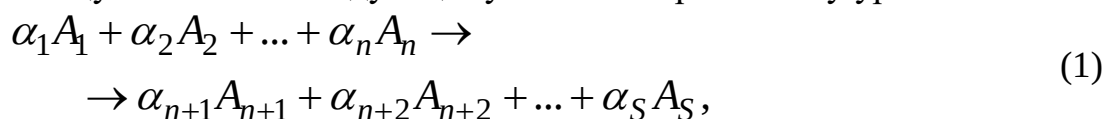
5. Установление механизмов «элементарных» процессов, относящихся к классу исследовательских задач. В этом случае требуется провести экспериментальное исследование объекта моделирования. В результате моделирования уточняются параметры «элементарных» процессов.

Следует иметь в виду, что при рассмотрении феноменологических математических моделей учитывают установленные физико-химические закономерности протекания процессов, а при моделировании аппаратуры, в которой реализуется процесс, – еще и особенности гидродинамической структуры вещества в аппарате.

Рассмотрим в качестве примера построение математической модели кинетики химического взаимодействия в случае простой и сложной химической реакции. Эта задача лежит в основе построения математического описания химических реакторов – темы первой части контрольной работы, выполняемой студентами.

3.1. Математическое описание кинетических закономерностей простых реакций

Материальный баланс химических реакций. Рассмотрим реакцию, протекающую согласно следующему стехиометрическому уравнению:



где A_i – символы реагентов и продуктов реакции; α_i – стехиометрические коэффициенты, относящиеся к реагентам ($i = 1, 2, \dots, n$) и продуктам реакции ($k = n + 1, n + 2, \dots, s$); n , $(s - n)$ – число реагентов и продуктов реакции соответственно; s – число веществ, принимающих участие в химическом превращении.

Учитывая, что стехиометрическое уравнение выражает количественное соотношение между исходными веществами и продуктами химического превращения, запишем следующие равенства:

$$-\frac{\Delta N_i}{\alpha_i} = \frac{\Delta N_k}{\alpha_k}, \quad (2)$$

где $\Delta N_i = N_i - N_i^0$, $\Delta N_k = N_k - N_k^0$ – изменение количества i -го реагента и k -го продукта в ходе реакции, кмоль; N_i^0 , N_k^0 – количество вещества к началу химического превращения.

Выразив количество вещества в виде произведения соответствующих концентраций на объем, получим

$$\frac{\Delta(C_i V)}{-\alpha_i} = \frac{\Delta(C_k V)}{\alpha_k},$$

где V – объем реакционной системы, м³; C_i и C_k – концентрация реагента A_i и продукта A_k , кмоль/м³.

При постоянном объеме реакционной системы последнее выражение примет вид

$$\frac{\Delta C_i}{-\alpha_i} = \frac{\Delta C_k}{\alpha_k}, \quad (3)$$

где $\Delta C_i = (C_i - C_i^0)$; $\Delta C_k = (C_k - C_k^0)$ – изменение концентрации реагента A_i и продукта A_k ; C_i^0, C_k^0 – начальные концентрации вещества.

Соотношения (2) и (3) называются уравнениями материального баланса реакции. Например, для химической реакции $2A_1 + A_2 \xrightarrow{k} A_3$ уравнение материального баланса при $V = \text{const}$, согласно выражению (3), имеет вид

$$\frac{C_1 - C_1^0}{-2} = \frac{C_2 - C_2^0}{-1} = \frac{C_3 - C_3^0}{1}.$$

Следует обратить внимание на то, что в уравнениях материального баланса стехиометрические коэффициенты, соответствующие реагентам, записываются со знаком «–», а соответствующие продуктам со знаком «+» (разности концентраций в числителе для исходных веществ будут отрицательными).

Скорость химической реакции. Скорость реакции w_i в гомогенной системе – это изменение количества i -го вещества $d(N_i)$ за счет реакции, отнесенное к единице объема V и единице времени $d\tau$

$$w_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_i}{d\tau}. \quad (4)$$

Если $V = \text{const}$, то, заменяя количество вещества на его концентрацию $C_i = N_i / V$, получаем уравнение

$$w_i = \frac{dC_i}{d\tau}. \quad (5)$$

Величины w_i для различных веществ, участвующих в реакции, пропорциональны соответствующим стехиометрическим коэффициентам и имеют знак «–» для исходных реагентов, «+» для продуктов ($w_i < 0$, $w_k > 0$).

Скорость реакции можно определить без ссылки на вещество, по которому она измерена, с помощью соотношения

$$r = -\frac{w_i}{\alpha_i} = \frac{w_k}{\alpha_k}. \quad (6)$$

Для описания состояния смеси веществ, в которой протекает единственная реакция, достаточно знать скорость образования только одного вещества A_j .

Скорость образования любого из остальных веществ выразится через скорость образования j -го вещества простым соотношением

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} \cdot \frac{dC_j}{d\tau}, \quad i, j = 1, 2, \dots, s. \quad (7)$$

Здесь стехиометрические коэффициенты берутся со знаком «–» для исходных веществ, со знаком «+» для продуктов.

Закон действующих масс отражает влияние концентрации реагентов на скорость гомогенной химической реакции в соответствии с тем механизмом процесса, что задан стехиометрическим уравнением (1)

$$r = k C_1^{|\alpha_1|} \cdot C_2^{|\alpha_2|} \cdot \dots \cdot C_n^{|\alpha_n|}, \quad (8)$$

где k – константа скорости реакции, n – число реагентов.

! *Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Коэффициент пропорциональности – константа скорости реакции.*

Используя соотношение (6), можно выразить скорость реакции по отдельным компонентам:

$$\begin{aligned} w_i &= -\alpha_i \cdot r = -\alpha_i \cdot k \cdot C_1^{|\alpha_1|} \cdot C_2^{|\alpha_2|} \cdot \dots \cdot C_n^{|\alpha_n|} \\ w_k &= \alpha_k \cdot r = \alpha_k \cdot k \cdot C_1^{|\alpha_1|} \cdot C_2^{|\alpha_2|} \cdot \dots \cdot C_n^{|\alpha_n|} \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнение Аррениуса. Закон Аррениуса выражает зависимость константы скорости реакции от температуры

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/(RT)),$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, характеризующий вероятность взаимодействия молекул веществ, энергия которых достаточна для осуществления реакции; E – энергия активации реакции, кДж/кмоль, равная той минимальной энергии, которой должны обладать молекулы для того, чтобы превращение стало возможно; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,3143$ кДж/(кмоль·К).

Уравнение Аррениуса хорошо соответствует экспериментальным данным в широких интервалах изменения температур.

Пример. Рассмотрим реакцию $2A_1 + A_2 \xrightarrow{k} A_3$, протекающую в изотермических условиях. Математическое описание кинетики этой реакции при $V = \text{const}$ с учетом соотношений (3), (6), (8) можно представить в виде

$$\begin{aligned}\frac{dC_1}{d\tau} &= -2kC_1^2 \cdot C_2, \\ C_2 &= C_2^0 - 0,5C_1^0 + 0,5C_1, \\ C_3 &= C_3^0 + 0,5C_1^0 - 0,5C_1.\end{aligned}\tag{10}$$

Начальные условия: $C_1|_{\tau=0} = C_1^0$, $C_2|_{\tau=0} = C_2^0$, $C_3|_{\tau=0} = C_3^0$.

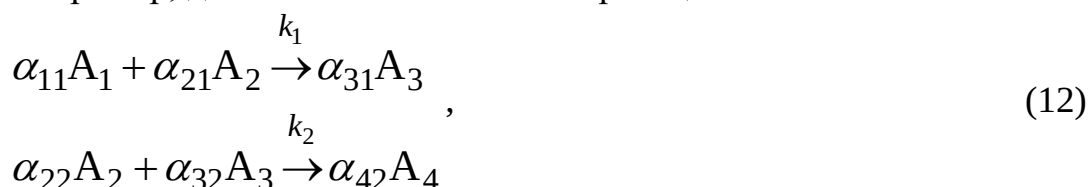
3.2. Математическое описание кинетических закономерностей сложных реакций

Скорость сложных реакций. Для сложных химических реакций выражение скорости по всем компонентам реакции определяется в результате решения матричного уравнения

$$\bar{W} = [\alpha] \cdot \bar{r} \tag{11}$$

где $\bar{W}$ – вектор-столбец выражений скорости реакции для всех компонентов, участвующих в реакции, с элементами W_i , $i=1,2,\dots,S$ (s – число компонентов); $\bar{r}$ – вектор-столбец скоростей элементарных стадий сложной химической реакции с элементами r_j , $j=1,2,\dots,R$ (R – число стадий); $[\alpha]$ – матрица стехиометрических коэффициентов, элемент которой α_{ij} равен стехиометрическому коэффициенту i -го компонента в j стадии (со знаком «–», если компонент расходуется, со знаком «+», если компонент образуется).

Например, для сложной химической реакции



скорости образования реагентов определяются в результате умножения матрицы $[\alpha]$ на вектор скоростей элементарных стадий

$$\begin{vmatrix} -\alpha_{11} & 0 \\ -\alpha_{21} - \alpha_{22} \\ \alpha_{31} & -\alpha_{32} \\ 0 & \alpha_{42} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} \\ k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\alpha_{11} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} \\ -\alpha_{21} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} - \alpha_{22} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \\ \alpha_{31} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} - \alpha_{32} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \\ \alpha_{42} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \end{vmatrix}.$$

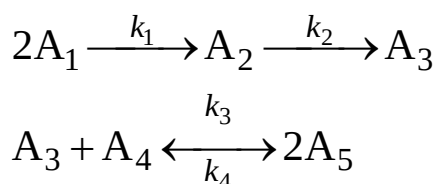
Таким образом, последняя матрица содержит выражения для скоростей образования (расходования) каждого компонента, т. е. математическое описание кинетики сложной реакции в форме системы дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{d\tau} = -\alpha_{11} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} \\ \frac{dC_2}{d\tau} = -\alpha_{21} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} - \alpha_{22} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \\ \frac{dC_3}{d\tau} = \alpha_{31} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} - \alpha_{32} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \\ \frac{dC_4}{d\tau} = \alpha_{42} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \end{cases}$$

Правило записи кинетических уравнений можно сформулировать и следующим образом:

! *скорость реакции по конкретному компоненту, участвующему в сложной реакции, определяется как алгебраическая сумма скоростей по всем стадиям, в которых участвует компонент.*

Пример. Рассмотрим гипотетическую схему сложного химического взаимодействия



В приведенной схеме реакций 4 стадии, скорости которых по закону действующих масс вычисляются как

$$r_1 = k_1 C_1^2; \quad r_2 = k_2 C_2; \quad r_3 = k_3 C_3 C_4; \quad r_4 = k_4 C_5^2.$$

Составим систему уравнений, описывающих кинетику взаимодействия:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -2r_1 = -2k_1 C_1^2$$

– первый компонент участвует только в первой стадии: расходуется 2 молекулы на одно взаимодействие, скорость которого равна r_1 ;

$$\frac{dC_2}{d\tau} = r_1 - r_2 = k_1 C_1^2 - k_2 C_2$$

– второй компонент образуется в первой стадии и расходуется во второй по 1 молекуле на одно взаимодействие, скорости которых равны соответственно r_1 и r_2 ;

$$\frac{dC_3}{d\tau} = k_2 C_2 - k_3 C_3 C_4 + k_4 C_5^2$$

– третий компонент образуется во второй и четвертой стадиях и расходуется в третьей;

$$\frac{dC_4}{d\tau} = -k_3 C_3 C_4 + k_4 C_5^2$$

– четвертый компонент расходуется в третьей стадии и образуется в четвертой;

$$\frac{dC_5}{d\tau} = 2k_3 C_3 C_4 - 2k_4 C_5^2$$

– пятый компонент образуется в третьей стадии и расходуется в четвертой по 2 молекулы на одно взаимодействие.

Вариант оформления решения в среде Mathcad с использованием встроенной процедуры, реализующей метод Рунге-Кутты, приведен на листинге 1.

3.3. Модели структуры потоков

На эффективность протекания тепловых, массообменных, химических процессов большое влияние оказывает структура потока в аппаратах [7]. Скорости потока неодинаковы по сечению аппарата, причем распределение скоростей изменяется от сечения к сечению по длине (высоте) аппарата. Частицы потока движутся по криволинейным, часто довольно сложным траекториям, иногда в направлении, противоположном основному направлению потока. Это приводит к тому, что время пребывания некоторых частиц в аппарате меньше среднего $\tau_{ср}$, другие же задерживаются там дольше. В аппарате могут образовываться застойные зоны, в которых время пребывания частиц оказывается весьма значительным.

Поле скоростей определяет поля температур и концентраций, от которых зависит скорость тепловых и массообменных процессов. Время пребывания частиц потока, наиболее быстро проходящих аппарат, может быть недостаточно для достижения требуемой полноты протекания процесса. Тогда как для частиц, попавших в застойные зоны, время пребывания слишком велико, и эти части аппарата используются неэффективно, а иногда в них могут возникать нежелательные процессы (например, побочные реакции).

Игнорирование действительных полей скоростей, температур и концентраций и использование необоснованных допущений в структуре потока обычно приводит к существенным ошибкам при расчете производственных аппаратов.

Листинг 1.

Моделирование кинетики сложной реакции

Исходные данные:

$$\begin{aligned} \text{ORIGIN} &:= 1 \\ \tau_{\text{u}} &:= 0 \\ \tau_{\text{k}} &:= 6 \end{aligned} \quad k := \begin{pmatrix} 0.7 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad C := \begin{pmatrix} 0.8 \\ 0.6 \\ 0.2 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{- начальные условия}$$

Решение.

$$D(\tau, C) := \begin{bmatrix} -2 \cdot k_1 \cdot (C_1)^2 \\ k_1 \cdot (C_1)^2 - k_2 \cdot C_2 \\ k_2 \cdot C_2 - k_3 \cdot C_3 \cdot C_4 + k_4 \cdot (C_5)^2 \\ -k_3 \cdot C_3 \cdot C_4 + k_4 \cdot (C_5)^2 \\ 2 \cdot k_3 \cdot C_3 \cdot C_4 - 2 \cdot k_4 \cdot (C_5)^2 \end{bmatrix} \quad \text{- матрица производных}$$

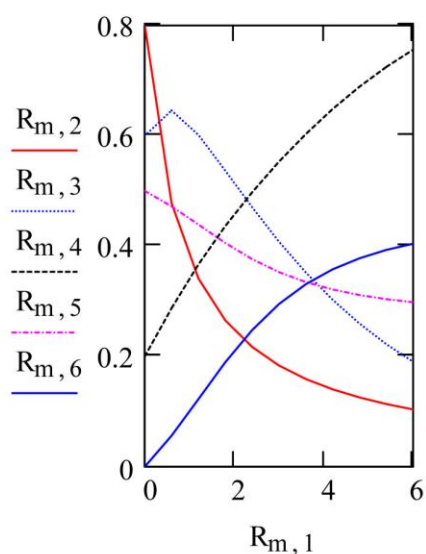
$R := \text{rkfixed}(C, \tau_{\text{u}}, \tau_{\text{k}}, 10, D)$ - вызов встроенной функции для решения системы

Представление результата в виде таблицы и графика

$m := 1 \dots 11$

$R =$

	1	2	3	4	5	6
1	0	0.8	0.6	0.2	0.5	0
2	0.6	0.478	0.646	0.287	0.472	0.056
3	1.2	0.341	0.601	0.367	0.439	0.123
4	1.8	0.265	0.537	0.436	0.405	0.189
5	2.4	0.217	0.47	0.498	0.376	0.248
6	3	0.183	0.408	0.553	0.353	0.295
7	3.6	0.159	0.352	0.603	0.335	0.331
8	4.2	0.14	0.302	0.648	0.321	0.358
9	4.8	0.125	0.259	0.689	0.311	0.378
10	5.4	0.113	0.222	0.725	0.304	0.393
11	6	0.104	0.19	0.756	0.298	0.404



Однако следует отметить, что вследствие сложности реальной гидродинамической обстановки необходимо применение упрощенных представлений о структуре потоков. Такие представления, выраженные в математической форме (уравнение с соответствующими коэффициентами), являются математическими моделями гидродинамики аппаратов. Выбор уравнений и оценка коэффициентов модели по экспериментальным данным и является одной из задач моделирования.

Удобно получить информацию о поле скоростей путем изучения распределения отдельных частиц жидкости по времени их пребывания в аппарате, т. е. выявить, какая доля потока находится в аппарате то или иное время.

Распределение времени пребывания частиц потока в аппарате определяют экспериментальным путем. Для этой цели на входе в аппарат вносят возмущение и фиксируют вызванные им последствия на выходе из аппарата. Возмущающим воздействием может быть введение в аппарат вместе с поступающим потоком какого-либо трассера, не реагирующего со средой (например, изотопы, соли и т. д.). Сигналы, являющиеся возмущениями, могут иметь различную форму: случайную, циклическую, ступенчатую или импульсную. Наибольшее распространение получили импульсная и ступенчатая формы возмущения.

Функции отклика на сигнал, записанные в безразмерных переменных (концентрация C и время θ), являются функциями распределения времени пребывания потока в объеме, ограниченном сечениями ввода трассера 1 (рис. 3.1) и замера отклика системы 2 (3 – регистрирующий прибор).

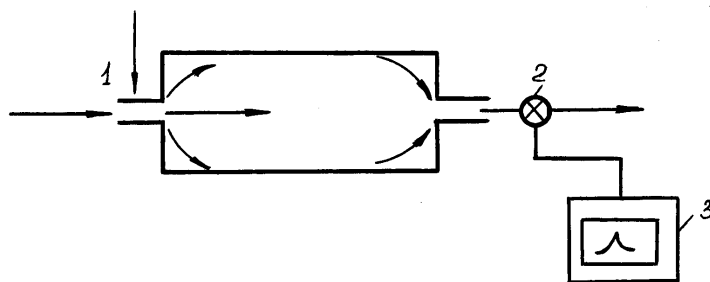


Рис. 3.1

Предположим, что в поток жидкости, поступающей в аппарат и не содержащей трассера, вносится некоторое его количество таким образом, что концентрация трассера во входящем потоке изменяется скачком от 0 до некоторого значения C_0 и в дальнейшем поддерживается на этом уровне. Тогда зависимость изменения этой концентрации во времени в потоке, выходящем из аппарата, при условии, что время выражено в безразмерной форме, называется F -кривой (рис. 3.2).

Функцию, описывающую изменение концентрации в потоке при импульсном вводе трассера, называют C -кривой (рис. 3.3).

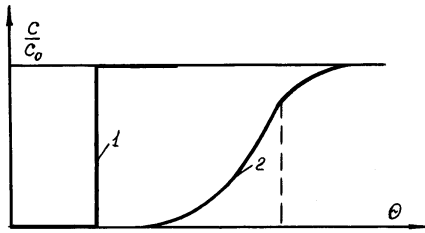


Рис. 3.2

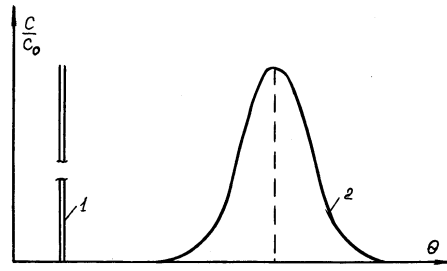


Рис. 3.3

Из материального баланса по трассеру следует, что обе функции подчиняются зависимостям

$$\int_0^{\infty} C d\theta = \int_0^{\infty} \frac{c}{c_0} d\theta = 1, \quad F(\theta) = \int_0^{\theta} C d\theta,$$

где $c_0 = Q/V_{cm}$ – средняя концентрация трассера; Q – количество введенного трассера; V_{cm} – объем аппарата; $\theta = \tau/\tau_{np}$ – безразмерное время; v – объемная скорость потока; $\tau_{np} = V_{cm}/v$ – среднее время пребывания потока; τ – время, c ; C – концентрация трассера, $\text{моль}/\text{м}^3$; $C = c/c_0$ – безразмерная концентрация трассера, изменение которой во времени описывает C -кривая.

F и C -кривые имеют определенный вероятностный смысл. Так, $C(\theta)$ – дифференциальная функция распределения времени пребывания; $C d\theta$ – заштрихованная площадка (рис. 3.4) – доля потока, частицы которого пробыли в аппарате время от θ до $\theta + d\theta$, показывающая вероятность того, что время пребывания частиц потока в аппарате находится в интервале $[\theta, \theta + d\theta]$.

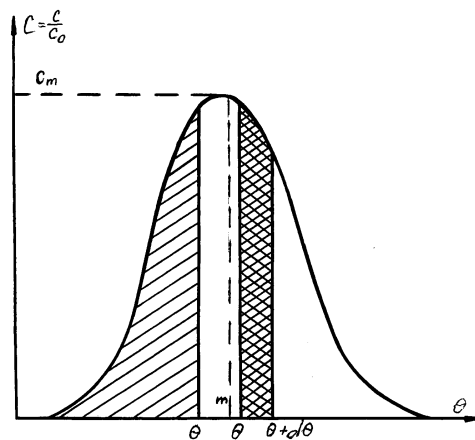


Рис. 3.4

$F(\theta)$ – вероятность того, что частицы потока находятся в аппарате в течение времени θ или менее, $F(\theta) = \int_0^{\theta} C d\theta$ – доля потока, частицы которого

пробыли в аппарате время, не превышающее θ (заштрихованная параллельными линиями площадь).

Таким образом, F – кривая является интегральной функцией распределения времени пребывания элементов потока в аппарате

$$C(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta}.$$

Так как обе кривые отклика поддаются пересчету одна в другую по приведенным формулам, то для характеристики структуры потока достаточно иметь какой-либо один тип кривой.

Для расчета аппаратов с учетом структуры потока достаточно знать модель структуры потока и численные значения параметров модели.

Рассмотрим простейшие типовые модели структуры потоков.

Однопараметрическая диффузионная модель. Диффузионная модель (рис. 3.5) основывается на допущении о том, что перемещение отдельных элементов потока происходит как за счет основного движения, так и за счет диффузионного движения в обратном направлении, вызванного наличием в основном потоке крупномасштабных пульсаций.

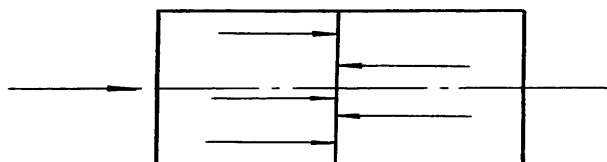


Рис. 3.5

При составлении математического описания диффузионной модели принимают следующие допущения: изменение концентрации вещества в каждом сечении является функцией координат, концентрация вещества в каждом сечении постоянна; объемная скорость потока и коэффициент продольного перемешивания D_L не изменяются по длине и сечению потока. Вывод уравнения модели приведен в учебном пособии [7]. Дифференциальное уравнение однопараметрической диффузионной модели

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - W \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (13)$$

Следует отметить, что при отсутствии продольного перемешивания ($D_L = 0$) уравнение диффузионной модели превращается в уравнение модели идеального вытеснения

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -W \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (14)$$

На рис. 3.6 приведена схема **модели идеального вытеснения** (МИВ). В соответствии с моделью идеального вытеснения принимается поршневое течение вдоль потока при равномерном распределении концентрации вещества в направлении, перпендикулярном движению.

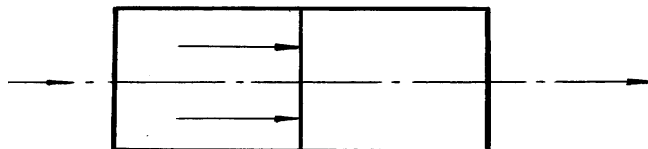


Рис. 3.6

Другой крайний случай характеризуется возрастанием коэффициента турбулентной диффузии до очень больших значений $D_L \rightarrow \infty$. Тогда диффузионный поток выравнивает концентрации по всему объему аппарата, приводя к модели полного перемешивания.

На рис. 3.7 приведена схема модели полного (идеального) перемешивания (смешения). Согласно этой модели принимается, что поступающий в аппарат поток мгновенно распределяется по всему объему полного (идеального) перемешивания.

При этом концентрация распределенного вещества во всех точках аппарата и в потоке на выходе из него одинакова.

Дифференциальное уравнение модели идеального перемешивания имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{\tau_{np}} (C_0 - C) \quad (15)$$

где τ_{np} – среднее время пребывания частиц среды.

На рис. 3.8 приведены кривые отклика для диффузионной модели на импульсное и ступенчатое возмущения.

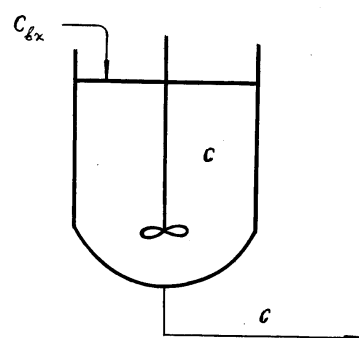


Рис. 3.7

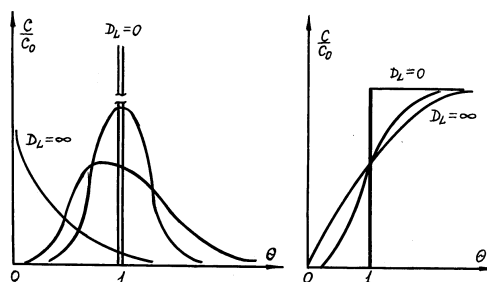


Рис. 3.8

Ячеечная модель. Модели идеального вытеснения и перемешивания часто неадекватны реальному процессу. Диффузионная модель сложна, и поэтому для трубчатых и колонных аппаратов реальный поток удобно представить в виде ячейечной модели (рис. 3.9).

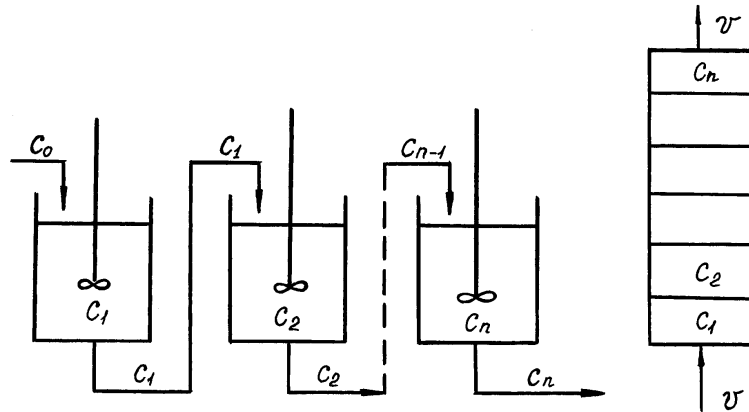


Рис. 3.9

В основе ячейечной модели лежат следующие допущения: в каждой ячейке поток имеет структуру идеального перемешивания; между ячейками перемешивание отсутствует; объемная скорость v не изменяется по длине и сечению аппарата; объемы каждой ячейки одинаковы и равны V_1 . Сумма всех объемов ячеек равна объему V , для которого справедлива ячейечная модель

$$V = nV_1,$$

где n – число ячеек. Среднее время пребывания частиц в каждой ячейке

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v} = \frac{\tau_{cp}}{n}. \text{ Среднее время пребывания частиц в системе } \tau_{cp} = \frac{V}{v}.$$

Для любой i -й ячейки справедливо уравнение модели идеального перемешивания

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{1}{\tau_1}(C_{i-1} - C_i).$$

Если учесть $\tau_1 = \frac{\tau_{cp}}{n}$, то можно записать предыдущее равенство в следующем виде: $\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{n}{\tau_{cp}}(C_{i-1} - C_i).$

Система уравнений ячейечной модели представляет собой математическое описание изменения концентрации в каждой из ячеек:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_1}{d\tau} &= \frac{n}{\tau_{cp}}(C_0 - C_1), \\
\frac{dC_2}{d\tau} &= \frac{n}{\tau_{cp}}(C_1 - C_2), \\
&\dots \\
\frac{dC_n}{d\tau} &= \frac{n}{\tau_{cp}}(C_{n-1} - C_n),
\end{aligned}
\tag{16}$$

где n – параметр модели. Если $n \rightarrow \infty$, то ячеечная модель переходит в модель идеального вытеснения. Если $n = 1$, то ячеечная модель переходит в модель идеального перемешивания. При $n > 10$ ячеечная модель с достаточной точностью воспроизводит модель идеального вытеснения.

Ячеечная модель воспроизводит свойства потоков в каскаде реакторов, абсорбционных и экстракционных колоннах и в аппаратах с псевдоожиженным слоем.

3.4. Зависимость математического описания аппаратов от выбранной гидродинамической модели структуры потоков

В пособии [7] подробно рассматривается построение математического описания теплообменных аппаратов с учетом выбранной гидродинамической модели структуры потоков. Так, применение модели идеального вытеснения, когда предполагается непрерывное изменение параметров потока по длине аппарата, можно построить в виде системы дифференциальных уравнений. В модели идеального смешения и в каждой ячейке ячеечной модели предполагается полное мгновенное перемешивание среды, поэтому принимают, что во всех точках объема параметры потока одинаковы, а в установившемся режиме еще и постоянны во времени. Именно поэтому для этих моделей математическое описание будет иметь форму системы линейных алгебраических уравнений.

Для систем уравнений каждого типа рекомендуются свои методы решения. Напомним, что методы и многочисленные примеры их использования рассмотрены в учебнике [5], размещенном на сайте <http://eco.sutd.ru/mathcad>.

Математическое описание химических реакторов, расчеты по моделям разного типа и сравнение эффективности реакторов предлагается в качестве первого задания в контрольной работе. Рассмотрим далее подход к моделированию химических реакторов с учетом гидродинамической структуры потоков вещества в аппаратах разного типа. Обратите внимание, что с силу предпосылок, рассмотренных выше для теплообменных аппаратов, математическое описание реактора идеального вытеснения (трубчатого реактора) будет иметь форму системы дифференциальных

уравнений, а для моделей, предполагающих интенсивное перемешивание, – системы нелинейных алгебраических уравнений.

3.5. Моделирование химических реакторов

Реактор идеального вытеснения (РИВ). Модель полного вытеснения – идеализированная модель движения жидкости в трубчатом аппарате при значительном отношении длины трубы к диаметру. Для этой модели характерно поршневое движение жидкости. Считается, что перемешивание потока вдоль оси движения отсутствует, а в перпендикулярном направлении обеспечивается полное перемешивание (равномерное распределение по сечению, параметры потока непрерывно изменяются только вдоль оси потока). Время пребывания всех частиц в аппарате одинаково и равно отношению объема реактора к объемному расходу жидкости. Практически к режиму полного вытеснения можно приблизиться в реакторе с малым диаметром и большой длиной при относительно высоких скоростях движения реагирующих веществ. Реакторы вытеснения находят широкое применение для проведения как гомогенных, так и гетерогенных процессов.

Вывод уравнения модели РИВ можно провести по-разному. В пособии [7] составлен математический баланс элементарного участка реактора объемом dV и на основании материального баланса выделенного участка получено уравнение

$$\frac{dC_A}{d\tau} = w_A, \quad (17)$$

где w_A – скорость реакции по компоненту А.

Рассмотрим уравнение модели идеального вытеснения (14) $\frac{\partial c}{\partial \tau} = -W \frac{\partial c}{\partial z}$. В химическом реакторе изменение концентрации в сечении во времени будет происходить не только за счет перемещения вдоль оси потока, но и за счет реакции:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -W \frac{\partial c}{\partial z} + w_A.$$

В установившемся режиме параметры не изменяются во времени, т. е. производная слева от знака равенства равна нулю. Тогда уравнение принимает вид

$$W \frac{dc}{dz} = w_A.$$

Поскольку линейная скорость потока – это производная от линейной координаты по времени $\frac{dz}{d\tau}$, имеем

$$\frac{dz}{d\tau} \frac{dc}{dz} = w_A \quad \text{или после сокращения} \quad \frac{dc}{d\tau} = w_A.$$

Таким образом, математическое описание РИВ по форме соответствует кинетическим уравнениям (см. пп. 3.1 и 3.2), но аргумент τ пропорционален линейной координате и изменяется от 0 до среднего времени пребывания вещества в аппарате τ_{cp} (например, временная координата

$$\tau = \frac{\tau_{cp}}{2} \text{ соответствует середине аппарата}).$$

В качестве примера расчета РИВ в случае сложной химической реакции можно рассмотреть математическое описание, приведенное в п. 3.2, а решение системы уравнений – в листинге 1.

Реактор идеального смешения (РИС). Модель полного смешения – идеализированная модель движения жидкости в проточном реакторе с мешалкой. На рис. 3.10 схематично изображен непрерывно действующий изотермический реактор с мешалкой. В реакторе происходит полное перемешивание частиц потока. Концентрация реагентов мгновенно выравнивается во всех точках объема и принимает значение конечной концентрации C_A (рис. 3.11). Материальный баланс для реактора полного смешения имеет следующий вид:

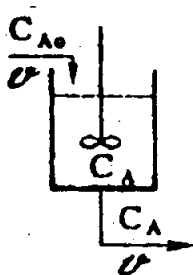


Рис. 3.10

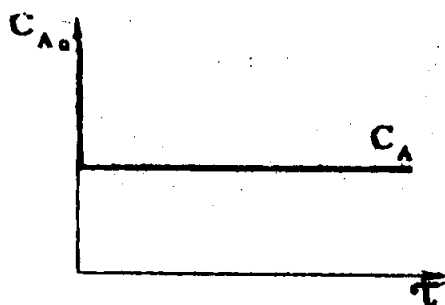


Рис. 3.11

$$v \cdot C_A^0 + w_A \cdot V = v \cdot C_A,$$

где V – объем реактора, m^3 ; v – объемная скорость реакционной смеси, m^3/c ; w_A – скорость реакции; C_A^0, C_A – начальная и конечная концентрации реагента A .

Разделив обе части равенства на v и обозначив через τ ($\tau = V/v$) время пребывания в аппарате, получим

$$C_A^0 + \tau \cdot w_A = C_A \quad \text{или} \quad C_A - C_A^0 = \tau \cdot w_A \quad (18)$$

Последнее соотношение является основным расчетным для изотермического реактора полного смешения. В случае, когда в реакторе идеального смешения протекает сложная реакция, математическое описание реактора представляет собой систему уравнений:

$$C_i - C_i^0 = \tau \cdot w_i \quad i = 1, \dots, s.$$

- ! Поскольку за счет полного мгновенного перемешивания среды в РИС концентрации компонентов во всех точках объема одинаковы, а в установившемся режиме неизменны, скорости реакций по закону действующих масс следует рассчитывать через **конечные концентрации компонентов!**

Таким образом, в общем случае математическое описание реактора идеального вытеснения представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений. Пример составления и решения системы для случая сложной химической реакции приведен в приложении А.

Моделирование реакторов по **ячеечной модели**, когда аппарат условно разбивается на n ячеек одинакового объема, в каждой из которых предполагается полное мгновенное перемешивание среды, эквивалентно расчету каскада реакторов идеального смешения. В приложении А в заключительной части листинга приводится пример решения такой задачи: n раз решается система уравнений, написанная для РИС с новыми значениями входных потоков для каждой ячейки.

В рассмотренном примере время пребывания вещества во всех реакторах принято одинаковым, поэтому результаты расчета позволяют сравнить реакторы разного типа по эффективности (степени превращения вещества).

4. Индивидуальные задания

Составьте математическое описание химических реакторов на основе гидродинамических моделей идеального вытеснения, идеального смешения, ячеечной.

Далее приведены 25 вариантов индивидуальных заданий по моделированию химических реакторов разного типа в виде схемы реакции и исходных данных (схемы реакций и константы скоростей заданы условно). Номер варианта выбирается по номеру зачетной книжки (студенческого билета) как остаток от деления последних двух цифр номера на 25. Если остаток равен нулю, то выполняется 25 вариант. Например, если последние две цифры номера зачетной книжки составляют число 48, то $48:25=1$ и 23 в остатке – выполняется вариант 23.

	Схема реакций	Исходные данные
1	$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} 2A_3$ $A_3 + A_4 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} 2A_5$	$C_1^0 = 1; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,3;$ $C_4^0 = 0,6; C_5^0 = 0; k_1 = 0,8;$ $k_2 = 0,3; k_3 = 0,7; k_4 = 0,25$ $\tau = 0..3$
2	$2A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$ $2A_3 + A_4 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_5$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,3;$ $C_4^0 = 0,6; C_5^0 = 0; k_1 = 0,5;$ $k_2 = 0,7; k_3 = 0,2; k_4 = 0,95;$ $\tau = 0..3$
3	$2A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_2 + A_3$ $2A_3 \xrightarrow{k_3} A_4$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0,1; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,6; \tau = 0..3$
4	$A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_2 + A_3$ $2A_3 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_4$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0,1; k_1 = 0,7; k_2 = 0,1;$ $k_3 = 0,3; k_4 = 0,2; \tau = 0..3$
5	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_3$ $2A_3 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_4$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0,7; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,1;$ $k_3 = 0,3; k_4 = 0,2; \tau = 0..3$
6	$2A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_2$ $2A_2 \xrightarrow{k_3} A_3 + A_4$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,1; C_3^0 = 0$ $C_4^0 = 0,5; k_1 = 0,8; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,5; \tau = 0..3$
7	$A_1 \xrightarrow{k_1} 2A_2 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} A_3 + A_4$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,1; C_3^0 = 0;$ $C_4^0 = 0,5; k_1 = 0,8; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,1; \tau = 0..3$
8	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2A_3$ $A_3 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_4 + 2A_5$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,6; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; C_5^0 = 0,4; k_1 = 0,7;$ $k_2 = 0,3; k_3 = 0,2; k_4 = 0,5; \tau = 0..3$

	Схема реакций	Исходные данные
9	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} 2A_3$ $A_3 + A_1 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} A_4$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,6; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,4; \tau = 0..3$
10	$A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2A_2$ $A_2 + A_3 \xrightarrow{k_3} A_4 \xrightarrow{k_4} 2A_5$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0,3; C_3^0 = 0,7;$ $C_4^0 = 0,1; C_5^0 = 0; k_1 = 0,6;$ $k_2 = 0,1; k_3 = 0,65; k_4 = 1,1;$ $\tau = 0..3$
11	$A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2A_2$ $A_2 + A_3 \xrightarrow{k_3} A_4 \xrightleftharpoons[k_5]{k_4} 2A_5$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0,3; C_3^0 = 0,7;$ $C_4^0 = 0,1; C_5^0 = 0; k_1 = 0,6;$ $k_2 = 0,1; k_3 = 0,65; k_4 = 1,1;$ $k_5 = 0,3; \tau = 0..3$
12	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} 2A_3$ $A_3 + 2A_1 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} A_4$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,6; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,4; \tau = 0..3$
13	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} 2A_3$ $A_3 + 2A_1 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} A_4$ $A_4 \xrightarrow{k_4} 2A_5$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,6; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; C_5^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,4; k_4 = 0,8; \tau = 0..3$
14	$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} 2A_3$ $A_3 + A_4 \xrightleftharpoons[k_5]{k_4} 2A_5$	$C_1^0 = 1; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,3;$ $C_4^0 = 0,6; C_5^0 = 0; k_1 = 0,8;$ $k_2 = 0,3; k_3 = 0,7; k_4 = 0,65;$ $k_5 = 0,25; \tau = 0..3$
15	$2A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} A_3$ $2A_3 + A_4 \xrightleftharpoons[k_5]{k_4} A_5$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,3;$ $C_4^0 = 0,6; C_5^0 = 0; k_1 = 0,5;$ $k_2 = 0,7; k_3 = 0,2; k_4 = 0,95;$ $k_5 = 0,25; \tau = 0..3$

	Схема реакций	Исходные данные
16	$A_1 \xrightarrow{k_1} 2A_2 \xleftarrow[k_3]{k_2} A_3 + A_4$ $2A_4 \xrightarrow{k_4} A_5$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,1; C_3^0 = 0;$ $C_4^0 = 0,5; C_5^0 = 0; k_1 = 0,8; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,1; k_4 = 0,6; \tau = 0..3$
17	$A_1 \xrightarrow{k_1} 2A_2 \xleftarrow[k_3]{k_2} A_3 + A_4$ $A_1 + A_3 \xrightarrow{k_4} 2A_5$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,1; C_3^0 = 0;$ $C_4^0 = 0,5; C_5^0 = 0; k_1 = 0,8; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,1; k_4 = 0,5; \tau = 0..3$
18	$A_1 \xrightarrow{k_1} 2A_2 \xleftarrow[k_3]{k_2} A_3 + A_4$ $2A_1 + A_4 \xrightarrow{k_4} 2A_5$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,1; C_3^0 = 0;$ $C_4^0 = 0,5; C_5^0 = 0; k_1 = 0,8; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,1; k_4 = 0,5; \tau = 0..3$
19	$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xleftarrow[k_3]{k_2} 2A_3$ $A_3 + 2A_4 \xleftarrow[k_5]{k_4} A_5$	$C_1^0 = 1; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,3;$ $C_4^0 = 0,6; C_5^0 = 0; k_1 = 0,8;$ $k_2 = 0,3; k_3 = 0,7; k_4 = 0,65;$ $k_5 = 0,25; \tau = 0..3$
20	$A_1 \xleftarrow[k_2]{k_1} A_2 + A_3$ $2A_3 \xleftarrow[k_4]{k_3} A_4 + A_1$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0,3; k_1 = 0,7; k_2 = 0,1;$ $k_3 = 0,3; k_4 = 0,2; \tau = 0..3$
21	$A_1 + A_2 \xleftarrow[k_2]{k_1} 2A_3$ $A_3 \xleftarrow[k_4]{k_3} 2A_4$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0,7; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,1;$ $k_3 = 0,3; k_4 = 0,2; \tau = 0..3$
22	$2A_1 \xleftarrow[k_2]{k_1} A_2 + A_3$ $2A_3 \xrightarrow{k_3} A_4$ $A_4 + A_1 \xrightarrow{k_4} A_5$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0,1; C_5^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,6; k_4 = 0,2; \tau = 0..3$

	Схема реакций	Исходные данные
23	$2A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_2 \xrightarrow{k_3} A_3$ $2A_3 + A_4 \xrightleftharpoons[k_5]{k_4} A_5$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,3;$ $C_4^0 = 0,6; C_5^0 = 0; k_1 = 0,5;$ $k_2 = 0,3; k_3 = 0,2; k_4 = 0,95;$ $k_5 = 0,25; \tau = 0..3$
24	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} 2A_3$ $A_3 + 2A_1 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} 2A_4$ $A_4 \xrightarrow{k_4} 2A_5$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,6; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; C_5^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,4; k_4 = 0,8; \tau = 0..3$
25	$2A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} 2A_3$ $A_3 + A_1 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} A_4$ $2A_4 \xrightarrow{k_4} A_5$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,6; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; C_5^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,4; k_4 = 0,8; \tau = 0..3$

5. Указания по оформлению контрольной работы

Оформление контрольной работы производят в печатном виде в соответствии с требованиями ГОСТ 7.32–2017, ГОСТ 7.0.100–2018. Страницы отчета и включенные в нее иллюстрации и таблицы должны соответствовать формату А4.

Основные требования к оформлению включают:

- цвет шрифта черный, тип шрифта - Times New Roman;
- высота букв, цифр и других знаков не менее 1,8 (кегель 14);
- выравнивание текста по ширине с абзацным отступом в 1,25 см;
- межстрочный интервал печати – полуторный;
- указание номера варианта с повторением текста задания;
- наличие списка использованных источников (не менее 3-х источников), оформленного в соответствии с требованиями.

Необходимо соблюдать следующие размеры полей: правое – 10 мм, левое – 30 мм, верхнее и нижнее – 20 мм.

Оформленные решения задания контрольной работы следует размещать в информационно-образовательной среде заочного обучения в установленные сроки. В случае несвоевременной сдачи контрольной работы с разрешения директора и группы заочного обучения она представляется

на кафедру преподавателю в печатном виде в папке-скоросшивателе или другой прочно скрепляющей вложенные листы папке.

На титульном листе работы должны быть приведены следующие данные:

- наименование университета, кафедры и направления подготовки;
- фамилия, имя и отчество студента, личная подпись студента;
- номер студенческого билета, номер учебной группы;
- фамилия, имя и отчество преподавателя;
- название учебной дисциплины;
- год.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Закгейм А. Ю.** Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А. Ю. Закгейм. – Москва : Логос, 2012. – 304 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/9103> (дата обращения: 27.05.2024). – Режим доступа: для авторизир. пользователей.

2. **Шимова, Ю. С.** Моделирование химико-технологических процессов : учебное пособие / Ю. С. Шимова, Н. Ю. Демиденко, Е. В. Лис. – Красноярск : Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 2021. – 94 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/116642.html> (дата обращения: 27.05.2024). – Режим доступа: для авторизир. пользователей.

3. **Аверченков В. И.** Основы математического моделирования технических систем : учебное пособие/ В. И. Аверченков, В. П. Федоров, М. Л. Хейфец.– Брянск: Брянский государственный технический университет, 2012.– 271 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/7003>. – (дата обращения: 27.05.2024). – Режим доступа: для авторизир. пользователей.

4. **Заварухин, С. Г.** Математическое моделирование химико-технологических процессов и аппаратов : учебное пособие / С. Г. Заварухин. – 2-е изд. – Новосибирск : Новосибирский государственный технический университет, 2017. – 86 с. Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/91236.html> (дата обращения: 27.05.2024). – Режим доступа: для авторизир. Пользователей.

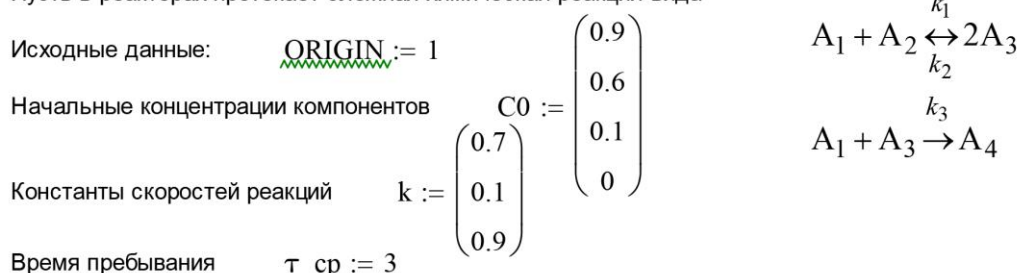
5. **Бусыгин, Н. Ю.** Методы и средства автоматизированных расчетов в экологии. Решение задач в среде Mathcad: интерактивное учеб. пособие [Электр. издание] / Н. Ю. Бусыгин. – Санкт-Петербург : СПбГУТД, 2014. – Рег. № 0321400598 (Информрегистр). – URL: <http://publish.sutd.ru>.

6. **Бусыгин, Н. Ю.** Автоматизированные расчеты химико-технологических систем. Интегральные и декомпозиционные методы / Н. Ю. Бусыгин, И. В. Багров. – Санкт-Петербург : ФГБОУВПО «СПГУТД», 2015. – 47 с. – URL: <http://publish.sutd.ru>.

7. **Багров И. В.** Модели технологических процессов и их реализация на ПЭВМ : учеб. пособие / И. В. Багров. – Санкт-Петербург : СПбГУТД, 2002. – 239 с. ; **Бусыгин Н. Ю.** Моделирование энерго- и ресурсосберегающих процессов в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. Лабораторный практикум : учебное пособие / Бусыгин Н. Ю., Багров И. В. – Текст : электронный. – Санкт-Петербург : СПбГУПТД, 2017. – 173 с. – URL: http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=2017897, по паролю.

Моделирование химических реакторов с учетом структуры потоков

Пусть в реакторах протекает сложная химическая реакция вида



1. РИВ

Начальные условия $C := C0$

$$D(\tau, C) := \begin{bmatrix} -k_1 C_1 C_2 + k_2 (C_3)^2 - k_3 C_1 C_3 \\ -k_1 C_1 C_2 + k_2 (C_3)^2 \\ 2 k_1 C_1 C_2 - 2 k_2 (C_3)^2 - k_3 C_1 C_3 \\ k_3 C_1 C_3 \end{bmatrix}$$

- матрица производных

$m := 20$

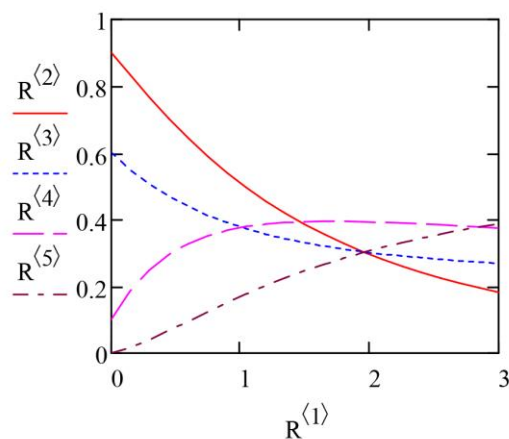
- число шагов интегрирования

$R := \text{rkfixed}(C, 0, \tau_{\text{cp}}, m, D)$

- решение системы дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты

$R =$

	1	2	3	4	5
1	0	0.9	0.6	0.1	0
2	0.15	0.831	0.548	0.187	0.017
3	0.3	0.764	0.505	0.25	0.041
4	0.45	0.701	0.469	0.295	0.068
5	0.6	0.642	0.438	0.328	0.096
6	0.75	0.588	0.412	0.351	0.124
7	0.9	0.539	0.391	0.367	0.151
8	1.05	0.495	0.372	0.378	0.177
9	1.2	0.454	0.356	0.386	0.202
10	1.35	0.418	0.342	0.39	0.225
11	1.5	0.385	0.331	0.393	0.246
12	1.65	0.355	0.32	0.394	0.266
13	1.8	0.328	0.311	0.394	0.284
14	1.95	0.303	0.303	0.393	0.3
15	2.1	0.281	0.297	0.391	0.316
16	2.25	0.26	0.29	0.389	...



$$C_{k_{\text{РИВ}}} := \begin{pmatrix} R_{m+1,2} \\ R_{m+1,3} \\ R_{m+1,4} \\ R_{m+1,5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.183 \\ 0.269 \\ 0.375 \\ 0.387 \end{pmatrix}$$

2. РИС

$$Ck := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad - \text{начальное приближение для искомых корней}$$

Given

$$Ck_1 - C0_1 = \tau_{cp} \cdot [-k_1 Ck_1 Ck_2 + k_2 (Ck_3)^2 - k_3 Ck_1 Ck_3]$$

$$Ck_2 - C0_2 = \tau_{cp} \cdot [-k_1 Ck_1 Ck_2 + k_2 (Ck_3)^2]$$

$$Ck_3 - C0_3 = \tau_{cp} \cdot [2 k_1 Ck_1 Ck_2 - 2 k_2 (Ck_3)^2 - k_3 Ck_1 Ck_3]$$

$$Ck_4 - C0_4 = \tau_{cp} \cdot k_3 Ck_1 Ck_3$$

$$Ck_{РИС} := \text{Find}(Ck) = \begin{pmatrix} 0.363 \\ 0.355 \\ 0.297 \\ 0.292 \end{pmatrix} \quad - \text{поиск корней системы нелинейных алгебраических уравнений с помощью функции Find}$$

3. Ячеечная модель

$n := 3$ - число ячеек (по расчету в 1 лабораторной работе)

Уравнения модели идеального смешения, приведенные к стандартной форме $F(X) = 0$ и записанные в виде матрицы:

$$F(Ck, C0) := \begin{bmatrix} Ck_1 - C0_1 - \frac{\tau_{cp}}{n} \cdot [-k_1 Ck_1 Ck_2 + k_2 (Ck_3)^2 - k_3 Ck_1 Ck_3] \\ Ck_2 - C0_2 - \frac{\tau_{cp}}{n} \cdot [-k_1 Ck_1 Ck_2 + k_2 (Ck_3)^2] \\ Ck_3 - C0_3 - \frac{\tau_{cp}}{n} \cdot [2 k_1 Ck_1 Ck_2 - 2 k_2 (Ck_3)^2 - k_3 Ck_1 Ck_3] \\ Ck_4 - C0_4 - \frac{\tau_{cp}}{n} \cdot (k_3 Ck_1 Ck_3) \end{bmatrix}$$

1 ячейка

$$C0 := Cn$$

$$Ck := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad - \text{начальное приближение для искомых корней}$$

Given

$$F(Ck, C0) = 0 \quad C1 := \text{Find}(Ck) = \begin{pmatrix} 0.582 \\ 0.432 \\ 0.286 \\ 0.15 \end{pmatrix}$$

2 ячейка

$$C0 := C1$$

$$Ck := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad - \text{начальное приближение для искомых корней}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Given} & \\ F(Ck, C0) = 0 & C2 := \text{Find}(Ck) = \begin{pmatrix} 0.384 \\ 0.349 \\ 0.335 \\ 0.266 \end{pmatrix} \end{array}$$

3 ячейка

$$C0 := C2$$

$$Ck := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad - \text{начальное приближение для искомых корней}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Given} & \\ F(Ck, C0) = 0 & C3 := \text{Find}(Ck) = \begin{pmatrix} 0.26 \\ 0.306 \\ 0.343 \\ 0.346 \end{pmatrix} \end{array}$$

Сравнение результатов расчета по разным моделям (при одинаковом времени пребывания реакционной смеси в аппарате):

$$Ck_{\text{РИВ}} = \begin{pmatrix} 0.183 \\ 0.269 \\ 0.375 \\ 0.387 \end{pmatrix} \quad C3 = \begin{pmatrix} 0.26 \\ 0.306 \\ 0.343 \\ 0.346 \end{pmatrix} \quad Ck_{\text{РИС}} = \begin{pmatrix} 0.363 \\ 0.355 \\ 0.297 \\ 0.292 \end{pmatrix}$$