

**НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ\*****М.Г.Слинько****Введение**

За прошедшее десятилетие развилась область математического моделирования химических процессов и реакторов. Его успехи определились, с одной стороны, благодаря развитию экспериментальных методов исследования скорости химических реакций и скорости переноса тепла и реагирующих веществ, а с другой - бурному развитию вычислительной математики и электронно-вычислительной техники.

Первое совещание по моделированию химических реакторов в 1963 г. в Новосибирске показало новые возможности исследования и оптимального проектирования химических реакторов, открываемые методом математического моделирования. Сейчас математическое моделирование стало общим методом исследования и оптимального проектирования химической аппаратуры.

Метод математического моделирования позволил резко сократить сроки разработки новых реакторов и улучшить качество проектирования. Это достигнуто благодаря расчленению сложного процесса на части, выделению и изучению только неисследованных сторон процесса. Последующий синтез и анализ модели осуществляется математическими методами с помощью ЭВМ в короткие сроки.

Если на первой конференции шла дискуссия о самом термине и возможности существования математического моделирования, то сейчас это - установившийся термин и широко используемый метод сооружения реакторов как у нас, так и за рубежом. Основные принципы уже не подвергаются сомнению, и развитие их протекает в направлении расширения числа объектов и решения новых задач по сложным многофазным системам.

Подведем некоторый итог развития общих понятий и определений

**1. Основные понятия и определения**

Моделирование - изучение процессов на моделях с целью предсказания результатов их протекания в аппаратах заданной конструкции и любого масштаба. Оно имеет две стороны: построение модели и рекомендации, на ее основе, по сооружению реактора.

Под моделью следует понимать некоторый изоморфный объект, более простой во всех отношениях, кроме тех признаков и параметров, влияние которых должно быть изучено и определено. Термин изоморфизм используется, чтобы подчеркнуть взаимнооднозначное соответствие между реактором и моделью. Изучая свойства модели, мы устанавливаем свой-

\*Краткие изложения доклада на III Всесоюзной конференции по химическим реакторам.

ства реактора.

Построение модели есть познание явления; для математического моделирования необходимо познание сущности протекания процессов в реакторе. Эта первая сторона моделирования является существенной, а часто и основной работой по созданию реактора. Доступность и освоение химико-технологических расчетов на ЭЕМ выдвигают на первый план познание протекающих процессов и построение модели.

Из определения модели следует, что она передает только часть признаков реактора, она отражает только самое существенное, самое главное для решения поставленной задачи. Поэтому для одного и того же реактора может быть выбрано несколько моделей, различающихся между собой по числу учитываемых параметров. Модель, учитывающая меньшее число признаков и параметров, является более узкой, а модель, учитывающая большее число, — более широкой. [1].

Например, для определения степени превращения исходных веществ при осуществлении экзотермических процессов в контактных трубках, при некоторых условиях, можно пользоваться моделью идеального вытеснения. При определении же абсолютного значения максимальной температуры в контактной трубке из-за наличия продольного переноса тепла, вследствие значительных градиентов температуры, модель идеального вытеснения недостаточна, и необходимо пользоваться моделью неполного продольного смешения.

По способу реализации модели могут быть знаковыми и реальными. Знаковые модели являются математическим описанием процесса. Различные разделы математики служат основой для построения знаковых моделей и операций над ними; дифференциальные уравнения в обыкновенных и частных производных — для описания непрерывных моделей, теория графов — для описания сложных реакций и т.д. Выбор математического аппарата имеет большое значение для наиболее полного отражения свойств изучаемой сложной химической системы.

Реальные модели, представленные в виде физического объекта, разделяются на два класса: физические и математические. Физическая модель имеет ту же физическую природу, что и сходный процесс. Пилотная установка является попыткой создания физической модели реактора. Математическая модель отлична по своей физической природе от изучаемого процесса, но имеет с ним тождественную знаковую модель. Электронные вычислительные машины являются универсальным средством представления процессов в виде математических моделей.

## 2. Построение модели

Реактор и реакционный узел, как сложный объект, имеет многоступенчатую структуру, и их знаковые модели должны строиться последовательно на основе предварительного построения моделей составных частей. Поэтому первым этапом моделирования будет выявление и описа-

ние структуры реактора, если понимать под этим выделение более простых составляющих протекающего сложного процесса и установление связей между ними.

Так, например, для реактора с неподвижным слоем катализатора первым уровнем /или ярусом/ служит знаковая модель сложной химической реакции, протекающей в кинетической области. Совокупность уравнений, описывающих зависимость скорости отдельных реакций от состава реагирующих веществ, температуры и давлений во всей области их изменений, охватывающей практические условия реализации процесса, можно называть кинетической моделью процесса. Она является первым уровнем модели всякого реактора./рис. I/.

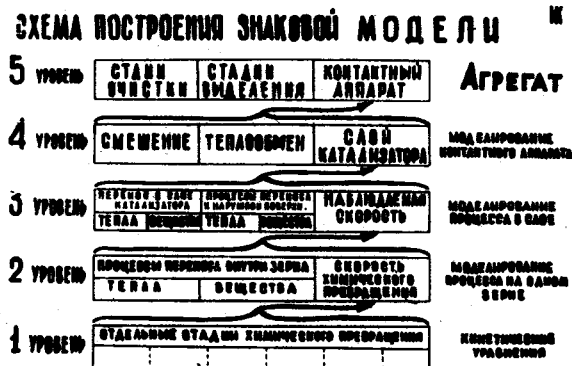


Рис. I.

Вторым уровнем для реактора с неподвижным слоем является модель процесса в одном пористом зерне катализатора. Составными частями этой модели будут стадии переноса вещества и тепла внутри зерен катализатора и химического превращения на активной поверхности. Связи между стадиями описываются уравнениями материального и теплового балансов. Третьим уровнем является модель в элементе слоя катализатора, учитывающая процессы переноса вещества и тепла по слою катализатора. Модель второго уровня войдет в модель третьего уровня как составная часть. Четвертым уровнем является модель реактора, учитывающая расположения отдельных слоев катализатора, теплообменных и других устройств. Пятым уровнем является контактный узел в целом.

Представляя реактор в виде многоступенчатой модели, мы разлагаем сложный процесс на более простые и получаем возможность проводить изучение по частям и устанавливать причинные связи между составными частями.

Исследование процесса не в сложной совокупности, а по частям — основное требование построения математической модели. Это то новое, что вносит метод математического моделирования в организацию решения научно-технических задач по созданию производств нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности. Именно такой подход, как уже сказано вначале, и позволяет сократить сроки разработок и улучшить их качество.

Таким образом, структура реактора является важнейшей его характеристикой. Возможны различные пути выделения уровней и составных частей сложного процесса в реакторе. Однако все разбиения должны отвечать принципу инвариантности составных частей к масштабу. Заключается он в следующем. Закономерности протекания процессов в составных частях данного уровня модели не должны зависеть от масштаба рассматриваемого уровня, и влияние масштаба учитывается взаимодействием между составными частями и краевыми условиями. Полученные суммарные зависимости протекания процесса будут входить как составная часть следующего уровня модели и не зависеть от его масштаба. Например, закономерности протекания процессов в составных частях модели 2-го уровня /рис.1./ - в пористом зерне - перенос вещества и тепла внутри поры катализатора и стадии химического превращения не зависят от масштаба зерна и капилляра. Влияние масштаба на распределение концентраций и температур по длине поры и скорость химического процесса определяются краевыми условиями зерна и характером массо- и теплообмена между наружной поверхностью и ядром потока. Полученные наблюдаемые зависимости скорости реакции от концентраций и температуры на пористом зерне не зависят от масштаба следующего уровня - слоя катализатора - и входят в него как составная часть математической модели в слое катализатора.

При описании многоступенчатых моделей математическая модель может отображать признаки предыдущих уровней и данного уровня одновременно или только данного уровня. Такие модели полезно различать. Первую модель мы называем более сильной по сравнению со второй моделью [1].

При структурном анализе химической системы и построении многоступенчатой модели из отдельных составных частей следует проявлять некоторую осторожность в использовании эффективных значений отдельных физических величин. Они могут быть разными при отсутствии и наличии химических превращений. Так, например, эффективный коэффициент диффузии в квазигомогенной модели пористого тела определяется так, чтобы было справедливо уравнение диффузии с источниками при стационарных условиях:

$$D\Delta C - W(C, T) = 0. \quad / 1 /$$

В случае сложных пористых структур описание процессов переноса в отсутствие химических превращений описывается с помощью уравнения

$$D^* \Delta C = 0, \quad / 2 /$$

величина эффективного коэффициента в которой может быть иной. Основной причиной чего является различие концентрационных и температурных полей в условиях химического превращения и его отсутствия. Если структура неоднородна, то в условиях химического процесса эффективный коэффициент диффузии не остается постоянным с изменением глубины работающего слоя. Это ясно можно понять на примере одного простого элемента неоднородной сложной пористой структуры /рис.2/. Чем больше значение удельной активности, тем меньше глубина работающего

слоя и тем выше величина эффективного коэффициента диффузии.

### ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ ОТ ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ

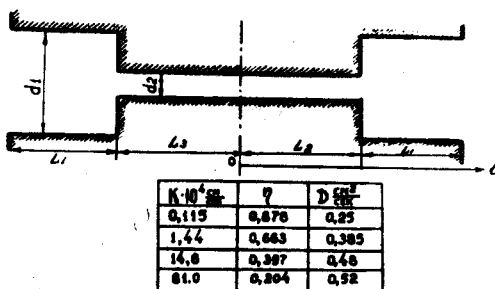


Рис. 2.

Для регулярных структур можно установить смысл эффективного коэффициента диффузии. Так, например, для бидисперсной структуры с короткими боковыми порами эффективный коэффициент диффузии является коэффициентом диффузии в крупных порах /рис.3/.

### КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ ДЛЯ БИДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР



$$\Psi = L \sqrt{\frac{2 K_{\text{ва}} \frac{S_{\text{мк}}}{S_{\text{мак}}}}{\tau_{\text{мак}} D_{\text{мак}}}} = L \sqrt{\frac{K_{\text{об}}}{D_{\text{эф}}}}$$

Рис. 3.

### 3. Анализ моделей. Устойчивость

Значительные успехи за прошедшие годы достигнуты в разработке различных методов анализа математических моделей химических процессов и реакторов. Из этого круга вопросов остановимся прежде всего на вопросах дальнейшего развития теории устойчивости. Анализ устойчивости за последние годы позволил более глубоко понять работу контактных узлов и реакторов.

Например, среди работников сернокислотных заводов укоренилось представление, что катализатор ниже точки загорания, равной приблизительно  $440^\circ$ , теряет активность и поэтому контактный аппарат затухает /рис. 4/. В действительности же затухание происходит вследствие нарушения условия устойчивости в верхней части аппарата /рис.5/. Аналогичный анализ для колонн синтеза аммиака был проведен В.И.Мукосеем [2] и В.С.Весковым, [3] и было показано, что оптимальный технологический режим колонн близок к границам устойчивости. Это имеет существенное значение для сознательного управления агрегатом синтеза.

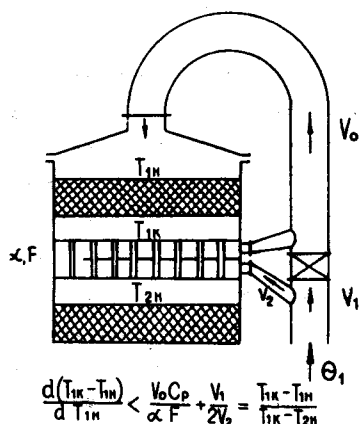


Рис. 4.

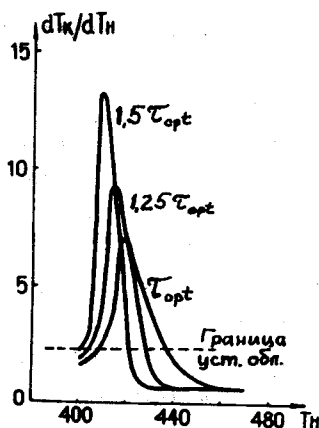
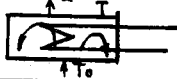
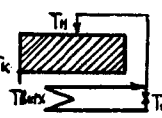
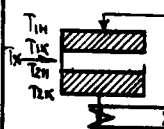



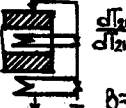


Рис. 5

В настоящее время анализ устойчивости реакторов стал одним из основных этапов моделирования экзотермических процессов. Математические модели химических реакторов определяются гидродинамической обстановкой и представляют собой систему уравнений второго порядка в частных производных. Общий анализ устойчивости стационарных решений этих систем представляет собой трудную и еще не решенную математическую задачу. Однако в ряде случаев для пористого зерна, адиабатического слоя, реактора с внутренним теплообменом, реактора с внешними теплообменниками удается найти число решений и проанализировать их устойчивость..

В Сибирском отделении Академии Наук СССР в результате совместных работ Института катализа и Института математики Т.И.Зеленяком, В.С. Весковым [4-6] и др. для указанных случаев развит общий метод определения числа стационарных решений, исследования их устойчивости и определения решений с помощью ЭВМ /см. таблицу/.

Т а б л и ц а.

Условия устойчивости стационарных режимов каталитических реакторов	
схема и условия устойчивости	
$T_c - T_0 < P_m, P_m = \frac{RT_0^2}{E} \left[ 1 + (C_0 - C) \frac{\partial \ln k(C)}{\partial C} \right]$ 	$\frac{dT_K}{dT_H} = 1 + \frac{T_K - T_H}{T_K - T_{0ex}}$ 
 $\frac{dT_{1K}}{dT_{1H}} \cdot \frac{dT_{2K}}{dT_{2H}} < 1 + \frac{V_0 C_p}{\alpha F} \cdot \frac{1 - \beta}{2(1 + \beta)}$	$\frac{dT_{ex}}{dT_H} < \frac{V_0 C_p}{\alpha F}$ 
$\frac{dT_{1K}}{dT_H} < \frac{V_0 C_p}{\alpha F \cdot \beta}$ ; $\frac{dT_{2K}}{dT_H} < \frac{V_0 C_p}{\alpha F \cdot \beta}$ 	$\frac{d(T_K - T_0)}{dT_H} < \frac{1 - \beta}{\alpha}$ 
 $\frac{dT_{1K}}{dT_H} < \left[ 1 + \frac{T_{2K} - \theta}{T_{2K} - T_{1H}} - \frac{\frac{dT_{1K}}{dT_H} - 1}{\lambda} - \frac{\frac{dT_{2K}}{dT_H}}{1 - \beta} \right] \cdot \frac{1 - \beta}{\frac{dT_{1K}}{dT_H} \cdot \beta}$ $\beta = \frac{T_{1K} - T_{2H}}{T_{1K} - T_{1H}} \left( \frac{dT_{1K}}{dT_H} - 1 \right)$	

#### 4. Моделирование процессов на ЦМ

Значительные успехи достигнуты по численному интегрированию уравнений математического описания химических реакторов. Большинство уравнений математического описания являются дифференциальными уравнениями с краевыми условиями, заданными на различных границах реактора. Так, например, расчет необходимого количества катализатора для заданных степени превращения реагирующих веществ и избирательности сводится к моделированию концентрационных и температурных полей в слое катализатора при определенных граничных условиях. Эти поля описываются системой нелинейных уравнений в обыкновенных и частных производных, решение которых в аналитической форме не представляется возможным.

В ВЦ и Институте катализа Сибирского отделения В.А.Кузиным, [7] А.В.Засмолиным, [8] В.С.Бесковым [9] и др. разработана единая методика численного интегрирования исходных уравнений на основе линейных разностных аппроксимаций. Эффективным методом решения стационарной краевой задачи является переход к более сложной нестационарной. Оказывается, что усложнение исходной системы уравнений приводит к значительному упрощению нахождения решения при стационарных условиях. В этом случае трудности, связанные с заданием условий на разных концах, отпадают, так как рассматривается переходный процесс одновременно во всем слое катализатора из начального состояния  $\theta(\xi) - \chi(\xi) = 0$  в конечное стационарное состояние, определяемое заданной системой уравнений. Этот метод позволяет создать общий подход к использованию численных методов, применение которых не зависит от числа уравнений, входящих в математическое описание; встречающихся видов граничных условий; кинетических закономерностей процесса; знания приближенного решения. Кроме того, достигается простота осуществления алгоритма на вычислительной машине, ограниченный объем перерабатываемой информации, быстрая сходимость и т.п.

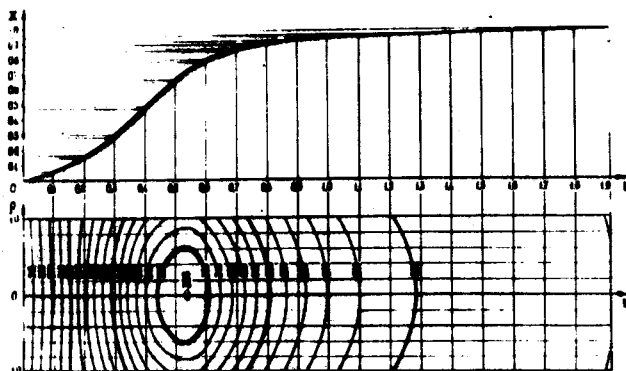


Рис. 6.

Алгоритмы решения задач по моделированию процессов в неподвижном

слое катализатора на ЦЕМ записаны в АЛГОЛе и переданы в комиссию СЭВ по химической промышленности для использования в проектных организациях стран-участниц СЭВ. В качестве примера на рис.6 приведены результаты расчета температурного профиля в цилиндрической контактной трубке. Время счета на машине "М-20" около 5 минут.

### 5. Определение оптимальных условий

Создание математических моделей химических процессов позволило использовать современные математические методы для определения оптимальных условий: температуры, концентраций давлений и др.

Современные химико-технологические процессы характеризуются большой размерностью дифференциальных уравнений, сложностью, наличием большого числа обратных связей между аппаратами и разного рода ограничений на температуру, состав газа, давление и др. В настоящее время для оптимизации химико-технологических процессов используются почти все современные математические методы. Опыт решения практических задач показывает, что многие задачи по оптимизации могут быть успешно решены с помощью принципа максимума [10]. Этот метод дает возможность проводить качественное исследование оптимального управления и построить эффективные вычислительные алгоритмы для широкого класса задач.

Хотелось бы обратить внимание на возможность появления особых управлений, если управляющий параметр входит в функцию Понтрягина  $H$  линейно. В этом случае соответствующая компонента сопряженного вектора обращается в нуль и нельзя судить о характере управления. Если это не учитывать, как это, например, было сделано в работе Иоффе И.И. с сотрудниками, доложенной на 2 Всесоюзной конференции по химическим реакторам II, то получается "парадокс" - температура теплоносителя в контактных аппаратах с неподвижным слоем катализатора для получения окиси этилена должна изменяться дискретно от минимальной до максимальной при оптимальном температурном режиме.

В Институте катализа и ВЦ СО АН СССР созданы эффективные численные методы решения задач по оптимизации. Во ФХИ им. Карпова развит метод расчета и оптимизации сложных химико-технологических схем с помощью принципа максимума и решен ряд конкретных задач. В институте катализа и отраслевых институтах выполнено моделирование более чем 25 каталитических процессов.

### Заключение

Успехи математического моделирования в химии и химической технологии обусловлены не только развитием математики, появлением ЭЕМ и расширением в связи с этим средств моделирования. Это только одна сторона. Успехи внедрения математики обусловлены также и развитием экспериментальных методов и методик получения исходной информации о сложных системах. Эту сторону нельзя не переоценивать. Более того, рас-



ширение возможностей пользоваться ЭЕМ и различными математическими аппаратами, легкая доступность машин для практической работы, на первый план выдвигает глубокое понимание структуры химических систем и добывание надежной информации о их поведении. Для этого необходима комплексная работа математиков со специалистами в области химии.

Поступила в редакцию 17.7.1968.

### Л и т е р а т у р а

1. И.А.Полетаев. Проблемы кибернетики, вып. 16, стр.171, Москва, 1965.
2. В.И.Мукосей, Теор. основы хим. технологии, 2, 286 /1968/.
3. В.С.Весков. Хим. пром. № 3, 42 /1968/.
4. Т.И.Зеленяк. Диф. уравнения, 2, 205 /1966/.
5. Т.И.Зеленяк, В.С.Весков, М.Г.Слинько. Кинетика и катализ 7, 865 /1966/.
6. Т.И.Зеленяк. Диф. уравнения 4, 000 /1968/.
7. В.А.Кузин. Диссертация, Новосибирск, 1967.
8. А.В.Засмолин. Труды Всесоюзной конференции по химическим реакторам, 481, Новосибирск, 1965.
9. В.С.Весков, В.А.Кузин, М.Г.Слинько. Хим.пром. 1,4 /1965/.
10. А.В.Федотов, Ю.М.Волин, Г.М.Островский, М.Г.Слинько. Теорет. основы хим. технологии, 2,3 /1968/.
11. В.П.Горенбург, И.И.Иoffs, И.С.Фукс. Труды Всесоюзной конференции по химическим реакторам, 733, Новосибирск, 1965.