Лекция№3

Общие принципы моделирования. Математическое моделирование кинетики химических реакций

Принципы построения математических моделей

Математическое описание химико-технологического процесса

Схема построения математических моделей процессов химической технологии

1. Этап составления кинетических уравнений

2. Этап выбора типа основного аппарата (реактора)

3. Этап составления математического описания «элементарного» процесса перемещения веществ или построение гидродинамической модели.

4. Этап изучения процессов тепло- и массообмена и составление их математические описания

5. Учёт особенностей путём введения в математическое описание теоретических, полуэмпирических и эмпирических соотношений между параметрами процесса.

Схема построения математических моделей процессов химической технологии

6. Учёт объективно существующих ограничений на диапазон изменения ряда параметров при составлении математического описания процессов

7. Изучение динамических характеристик моделируемого объекта, учитывающих изменение основных параметров во времени для изучения закономерностей протекания процесса в переходных режимах

8. Заключительный этап построения математической модели: объединение описаний всех исследованных «элементарных» процессов и других связей между параметрами процесса в единую систему уравнений, связывающих параметры конструктивные, физические и параметры «элементарных» процессов.

Основные понятия химической кинетики

Скорость реакции

$$w_r = \pm \frac{dN}{Vd\tau} \text{ или } w_r = \pm \frac{dN}{sd\tau},$$

где N — количество вещества; τ — время; V — объем; s — поверхность раздела фаз.

$$w_r = f(C_A, C_B, \ \dots, \ C_i).$$

закон действующих масс $$w_r = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} \dots C_i^{n_i},$$

Кинетические уравнения

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = f(C_A, C_B, \ \dots, \ C_i)$$

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} \dots C_i^{n_i}.$$

Константа скорости химического процесса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где T — абсолютная температура, K; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный множитель

Энергия активации

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E}{RT_1}}, \quad k_2 = k_0 e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}.$$

Механизм химической реакции. Простые и сложные реакции

Пример

$$H_2 + Br_2 \xrightarrow{k} 2HBr.$$

$$\Downarrow$$

$$Br_2 \rightarrow 2Br;$$
$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H;$$
$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br;$$
$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br;$$
$$2Br \rightarrow Br_2.$$

Кинетическое уравнение

$$\frac{dC_{HBr}}{d\tau} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{0,5}}{1 + k_2 \dfrac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}},$$

Простые элементарные реакции и соответствующие им кинетические уравнения

$$A \xrightarrow{k} S, \qquad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A;$$

$$A + B \xrightarrow{k} S, \qquad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_AC_B;$$

$$2A \xrightarrow{k} S, \qquad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A^2;$$

$$A + B + D \xrightarrow{k} S, \qquad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_AC_BC_D;$$

$$2A + B \xrightarrow{k} S, \qquad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A^2C_B;$$

$$nA \xrightarrow{k} S, \qquad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A^n,$$

Пример

$$A + 2B \xrightarrow{k} 3S.$$

Запишем выражения для скорости реакции:
по компоненту A

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_A C_A C_B^2;$$

по компоненту B

$$\frac{dC_B}{d\tau} = -k_B C_A C_B^2;$$

по продукту S

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_S C_A C_B^2.$$

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{2}\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{3}\cdot\frac{dC_S}{d\tau}.$$

$$\frac{k_A}{1} = \frac{k_B}{2} = \frac{k_S}{3} = k, \text{ откуда } k_A = k; \quad k_B = 2k \text{ и } k_S = 3k$$

$$\frac{k_A}{n_A} = \frac{k_B}{n_B} = \ \cdots\ = \frac{k_S}{n_S} = k,$$

где k_A, k_B, k_S — константы скорости реакции, отвечающие компонентам A, B, S; k — константа скорости реакции стадии.

Сложные реакции и соответствующие им кинетические уравнения

последовательная реакция

$$A \xrightarrow{k_1} S \xrightarrow{k_2} R$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A;$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_S;$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_2 C_S;$$

параллельная реакция

$$A \begin{array}{l} \overset{k_1}{\nearrow} S \\ \underset{k_2}{\searrow} R \end{array}$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2) C_A;$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_1 C_A;$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_2 C_A;$$

смешанная реакция

$$A \xrightarrow{k_1} S \begin{array}{l} \overset{k_2}{\nearrow} R \\ \underset{k_3}{\searrow} Q \end{array}$$

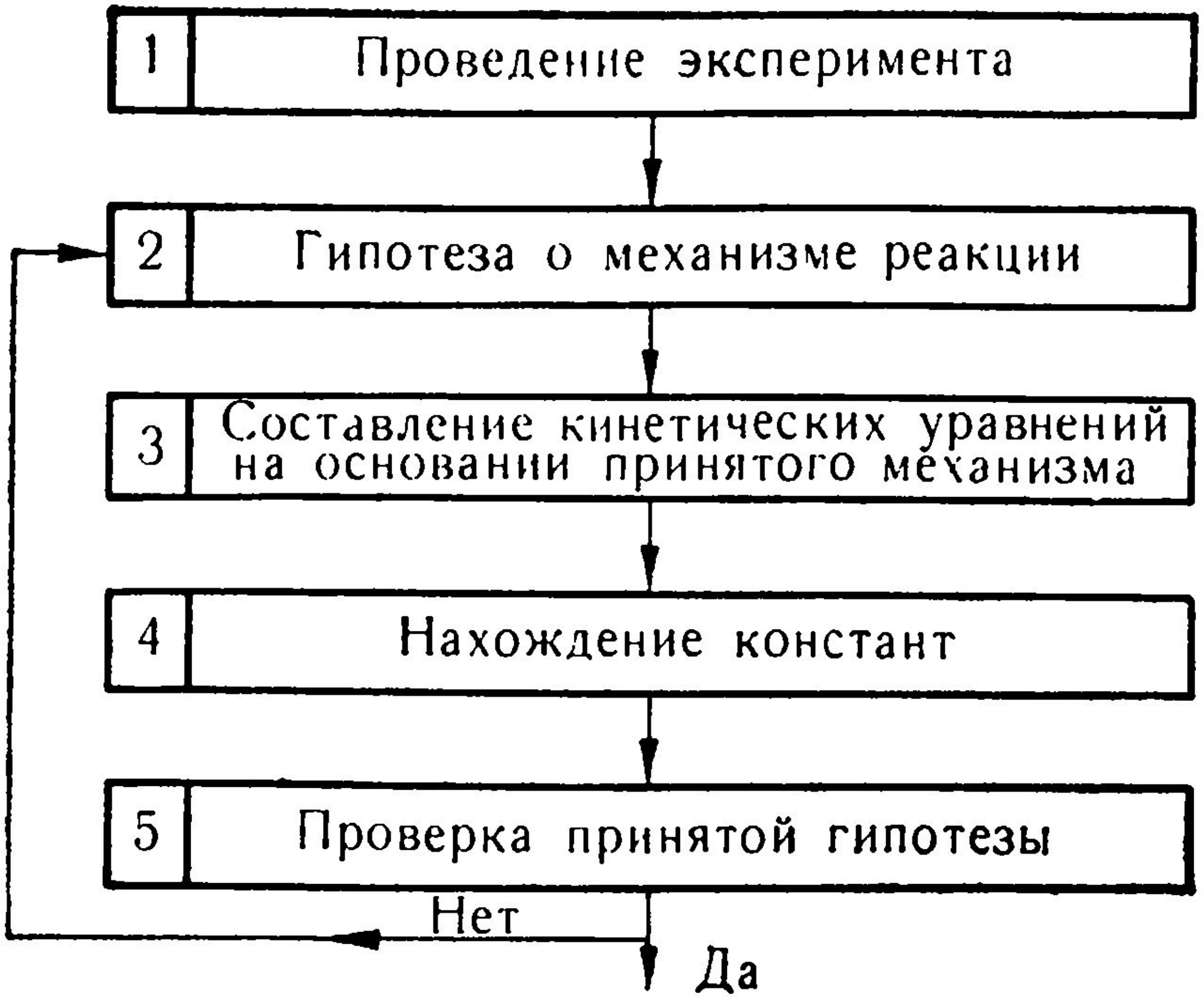
$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A;$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_S - k_3 C_S;$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_2 C_S;$$

$$\frac{dC_Q}{d\tau} = k_3 C_S.$$

Схема построения кинетической модели



Моделирование кинетики гомогенных химических реакций

Пусть протекают химические реакции:

$$A \xrightarrow{k_1} 2C \xrightarrow{k_2} D.$$

На основании закона действующих масс запишем уравнения скоростей химических реакций и составим кинетическую модель:

$$W_1 = k_1 \cdot C_A;$$

$$W_2 = k_2 \cdot C_C^2;$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A;$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B C_C^2;$$

$$\frac{dC_C}{dt} = 2k_1 C_A - 2k_2 C_C^2,$$

где C_A, C_C, C_D – концентрации веществ, моль/л.

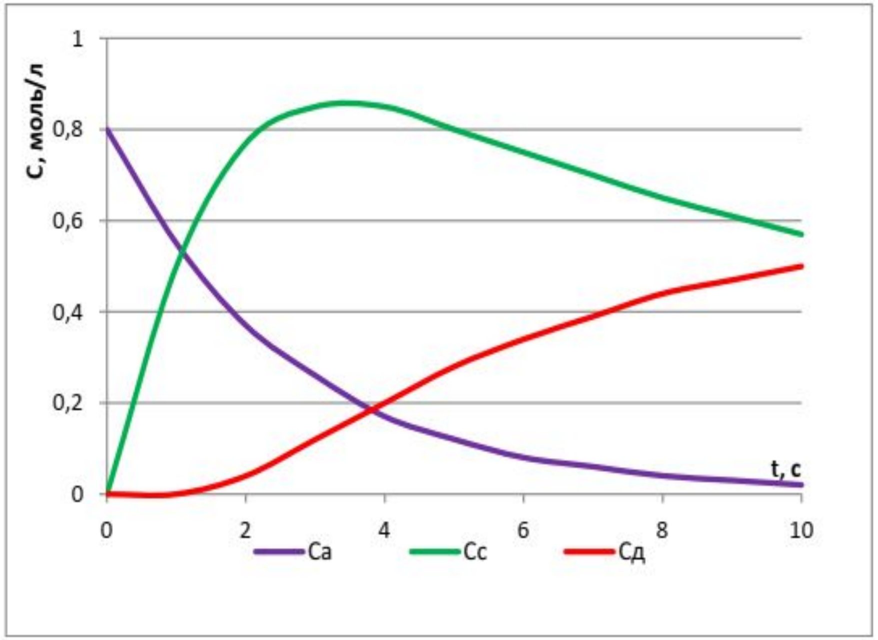


Рис. 2.9. Изменение концентрации реагирующих веществ с течением времени

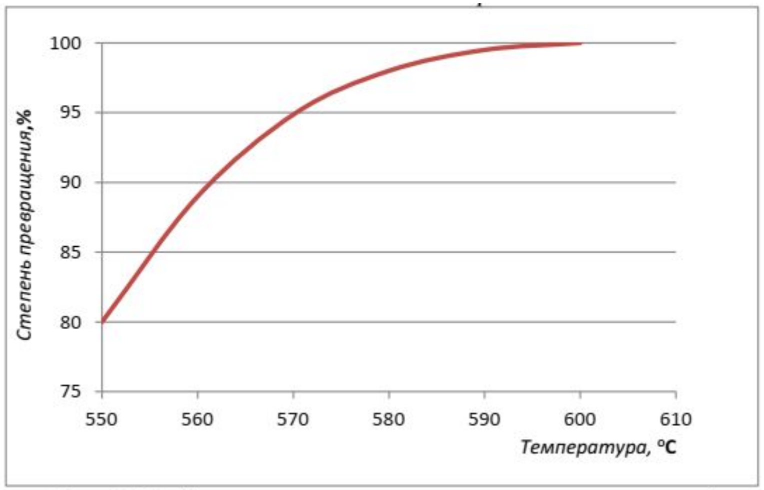


Рис. 2.10. Зависимость степени превращения исходного вещества от температуры

Моделирование кинетики гетерогенных химических реакций

$$W = kQ_{Z_1}^{\upsilon_1} \cdot Q_{Z_2}^{\upsilon_2} \cdot \ldots \cdot Q_{Z_0}^{\Delta\upsilon} = W = k \cdot \theta_{z_1}^{\upsilon_1} \cdot \theta_{z_2}^{\upsilon_2} \cdot \ldots \cdot \theta_{z_0}^{\Delta\upsilon} = k\prod_{i=1}^{n}\theta_{z_i}^{\upsilon_i} \cdot \theta_{z_0}^{\Delta\upsilon}.$$

где k – константа скорости; θ_{Z_i} – доля поверхности, занятой i-й адсорбированной частицей; θ_{Z_0} – доля свободной поверхности; υ_i – стехиометрические коэффициенты стадий; $\Delta\upsilon$ – изменение числа молей при протекании химической реакции.

Пример.

$$1.\quad H_2 + Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ZH_2$$

$$2.\quad ZH_2 + C_7H_8 \xrightarrow{k_2} ZC_7H_8 \cdot H_2$$

$$3.\quad ZC_7H_8 \cdot H_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} Z + C_6H_6 + CH_4$$

$$C_7H_8 + H_2 = CH_4 + C_6H_6$$

$$r_1 = k_1 \cdot C_{H_2} \cdot \theta_Z;$$

$$r_{-1} = k_{-1} \cdot \theta_{ZH_2};$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_{C_7H_8} \cdot \theta_{ZH_2};$$

$$r_3 = k_3 \cdot \theta_{ZC_7H_8 \cdot H_2};$$

$$r_{-3} = k_{-3} \cdot C_{C_6H_6} \cdot C_{CH_4} \cdot \theta_Z.$$

Математическая модель данного химического процесса

$$\begin{cases}
\dfrac{dC_{H_2}}{dt} = -r_1 + r_{-1}; \\
\dfrac{dC_{C_7H_8}}{dt} = -r_2; \\
\dfrac{dC_{CH_4}}{dt} = r_3 - r_{-3}; \\
\dfrac{dC_{C_6H_6}}{dt} = r_3 - r_{-3}; \\
\dfrac{d\theta_Z}{dt} = -r_1 + r_{-1} + r_3 - r_{-3}; \\
\dfrac{d\theta_{ZH_2}}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2; \\
\dfrac{d\theta_{ZC_7H_8 \cdot H_2}}{dt} = r_2 - r_3 + r_{-3}.
\end{cases}$$

Методы построения кинетических моделей гетерогенных химических реакций

Метод, основанный на элементах теории Ленгмюра

Пример. Рассмотрим вывод выражения скорости для следующей гетерогенной химической реакции:

$$1.\ A + z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} zA$$

$$2.\ zA \xrightarrow{k_2} zB$$

$$3.\ zB \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} z + B$$

$$\overline{\qquad A = B \qquad}$$

По закону действующих поверхностей запишем скорости элементарных стадий

$$r_1 = k_1 \cdot \theta_z \cdot C_A\,;$$

$$r_{-1} = k_{-1} \cdot \theta_{zA}\,;$$

$$r_2 = k_{2} \cdot \theta_{zA}\,;$$

$$r_3 = k_{3} \cdot \theta_{zB}\,;$$

$$r_{-3} = k_{-3} \cdot \theta_z \cdot C_B\,.$$

Примем вторую стадию за лимитирующую и запишем выражение скорости стадии по ЗДП.

$$W = r_2 = k_2 \cdot \theta_{zA}. \tag{2.78}$$

В этом выражении необходимо выразить концентрацию промежуточного соединения θ_{zA} через концентрации наблюдаемых компонентов.

Все остальные стадии будем считать *быстрыми и равновесными*. В этом случае скорость прямой реакции равна скорости обратной.

$$k_1 \cdot \theta_z \cdot C_A = k_{-1} \cdot \theta_{zA};$$
$$k_3 \cdot \theta_{zB} = k_{-3} \cdot C_B \cdot \theta_z. \tag{2.79}$$

Выразим θ_z :

$$\theta_z = \frac{k_{-1} \cdot \theta_{zA}}{k_1 \cdot C_A}.$$

Запишем уравнение нормировки $\theta_{zA} + \theta_{zB} + \theta_z = 1$ и решим систему алгебраических уравнений (2.79) относительно θ_{zA}.

$$\theta_{zA}\left(1 + \frac{k_{-1} \cdot}{k_1 C_A} + \frac{k_{-1}k_{-3}C_B}{k_1k_3C_A}\right) = 1;$$

$$\theta_{zB} = \frac{k_{-3}C_B\theta_z}{k_3} = \frac{k_{-1}k_{-3}C_B\theta_{zA}}{k_1k_3C_A}.$$

$$\theta_{zA} = \frac{1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_1C_A} + \frac{k_{-1}k_{-3}C_B}{k_1k_3C_A}};$$

$$\theta_{zA} = \frac{k_1k_3C_A}{k_1k_3C_A + k_{-1}k_3 + k_{-1}k_{-3}C_B};$$

$$W = \frac{k_1k_2k_3C_A}{k_1k_3C_A + k_{-1}k_3 + k_{-1}k_{-3}C_B}.$$

Метод стационарных концентраций.

Условие стационарности $\dfrac{d\theta_i}{dt} = 0.$

Пример. Составить выражение скорости для гетерогенной химической реакции.

Механизм химической реакции:

1. $A + z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} zA$
2. $zA \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} z + B$

$A = B$

Скорости элементарных реакций:

$W_1 = r_1 - r_{-1},$

$W_2 = r_2 - r_{-2}.$

Запишем выражения для скоростей элементарных стадий по закону действующих поверхностей.

$r_1 = k_1 \cdot C_A \cdot \theta_z$, $\qquad r_2 = k_2 \cdot \theta_{zA},$

$r_{-1} = k_{-1} \cdot \theta_{zA}$, $\qquad r_{-2} = k_{-2} \cdot C_B \cdot \theta_z,$

Условие стационарности:

$$\frac{dC_z}{dt} = 0,$$

$$\frac{dC_{zA}}{dt} = 0.$$

$$\begin{cases} \dfrac{dC_z}{dt} = -r_1 + r_{-1} + r_2 - r_{-2} = 0, \\ \dfrac{dC_{zA}}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} = 0. \end{cases}$$

Используя уравнение нормировки:

$$\theta_z + \theta_{zA} = \mathbf{1},$$

преобразуем систему уравнений (2.80) к следующему виду:

$$-k_1 C_A \theta_z + k_{-1}\theta_{zA} + k_2\theta_{zA} - k_{-2} C_B \theta_z = 0,$$

$$\theta_{zA}\left(k_{-1} + k_2\right) = \theta_z\left(k_1 C_A + k_{-2} C_B\right),$$

$$\theta_z = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 C_A + k_{-2} C_B}\theta_{zA},$$

$$\theta_{zA}\left[1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 C_A + k_{-2} C_B}\right] = 1,$$

$$\theta_{zA} = \frac{1}{1 + \dfrac{k_{-1} + k_2}{k_1 C_A + k_{-2} C_B}},$$

$$\theta_{zA} = \frac{k_1 C_A + k_{-2} C_B}{k_1 C_A + k_{-2} C_B + k_{-1} + k_2},$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot k_1 C_A + k_2 \cdot k_{-2} C_B}{k_1 C_A + k_{-2} C_B + k_{-1} + k_2}.$$

Так как реакция обратимая, находим выражение скорости $\boldsymbol{r_{-2}}$.

$$\theta_z = \frac{k_{-1}+k_2}{\cancel{(k_1C_A+k_{-2}C_B)}} \cdot \frac{\cancel{(k_1C_A+k_{-2}C_B)}}{k_1C_A+k_{-2}C_B+k_{-1}+k_2}.$$

В результате преобразований получим:

$$\theta_z = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1C_A+k_{-2}C_B+k_{-1}+k_2}.$$

Подставим полученное выражение в r_{-2}:

$$r_{-2} = \frac{k_{-2}\cdot k_{-1}C_B + k_{-2}\cdot k_2C_B}{k_1C_A+k_{-2}C_B+k_{-1}+k_2}.$$

В результате получим выражение скорости реакции:

$$W = r_2 - r_{-2} = \frac{k_2\cdot k_{-1}C_A + \cancel{k_2\cdot k_{-2}C_B}}{k_1C_A+k_{-2}C_B+k_{-1}+k_2} - \frac{k_{-2}\cdot k_{-1}C_B + \cancel{k_{-2}\cdot k_2C_B}}{k_1C_A+k_{-2}C_B+k_{-1}+k_2},$$

$$W = \frac{k_1k_2C_A + k_{-1}\cdot k_{-2}C_B}{k_1C_A+k_{-2}C_B+k_{-1}+k_2}.$$

Метод построения кинетических моделей с использованием элементов теории графов.

$$A+B \rightarrow C$$

Механизм реакции представим в виде последовательности элементарных стадий:

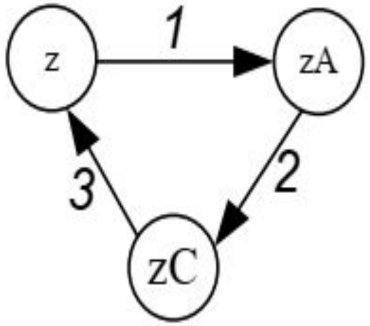
$$1.\ A+z \xrightarrow{k_1} zA;$$

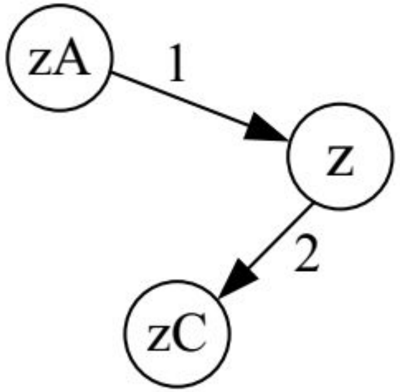
$$2.\ zA+B \xrightarrow{k_2} zC;$$

$$3.\ zC \xrightarrow{k_3} C+z;$$

$$\overline{\quad A+B=C \quad}$$

Граф для данного механизма реакции представим в виде:





Вес дуги графа

$$b_1 = \frac{k_1 C_A \theta_z}{\theta_z} = k_1 C_A,$$

$$b_2 = \frac{k_2 C_B \theta_{zA}}{\theta_{zA}} = k_2 C_B,$$

$$b_3 = \frac{k_3 \theta_{zC}}{\theta_{zC}} = k_3.$$

Вес дерева

$$B_z = b_2 \cdot b_3 = k_2 k_3 C_B,$$

$$B_{zA} = b_1 \cdot b_3 = k_1 k_3 C_A,$$

$$B_{zC} = b_1 \cdot b_2 = k_1 k_2 C_A C_B.$$

концентрация промежуточного вещества

$$\theta_z = \frac{b_2 b_3}{b_2 b_3 + b_1 b_3 + b_1 b_2} = \frac{k_2 k_3 C_B}{k_2 k_3 C_B + k_1 k_3 C_A + k_1 k_2 C_A C_B}$$

Метод построения кинетических моделей с использованием элементов теории графов.

$$W = r_1 = k_1 C_A \theta_z$$

$$W = \frac{k_1 k_2 k_3 C_B C_A}{k_2 k_3 C_B + k_1 k_3 C_A + k_1 k_2 C_A C_B}$$

В *графе* механизма линейной одномаршрутной реакции, содержащем n вершин, каждая вершина может иметь один прямой и один обратный *каркасы* и (n-2) смешанных каркасов.

Общее количество каркасов:

$$N_k = 2n + n(n-2) = n^2$$

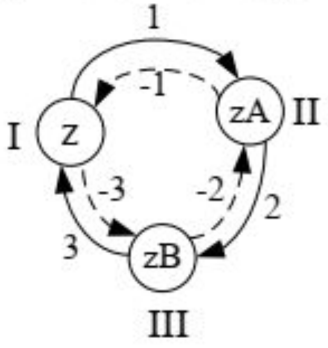
Метод построения кинетических моделей с использованием элементов теории графов.

Пример

Пусть протекает обратимая химическая реакция

$$A+B \rightleftarrows C$$

Граф механизма данной реакции будет иметь следующий вид:



Веса каркасов:

	прямые	обратные	смешанные
I	$b_2^+ b_3^+$,	$b_2^- b_1^-$,	$b_3^+ b_1^-$,
I	$b_1^+ b_3^+$,	$b_3^- b_2^-$,	$b_1^+ b_2^-$,
I	$b_1^+ b_2^+$.	$b_1^- b_2^-$.	$b_2^+ b_3^-$.

В общем случае *вес дуги* графа определяется отношением скорости стадии к концентрации промежуточного вещества, которое в ней участвует:

$$b_S^+ = \frac{v_S^+}{z_S},$$

$$b_S^- = \frac{v_S^-}{z_{s+1}},$$

где b_S^+, b_S^- – веса дуг в прямом и обратном направлениях соответственно; v_S^+, v_S^- – скорости реакций в прямом и обратном направлениях;

z_s, z_{s+1} – концентрация промежуточного вещества в стадиях s или $s+1$.

Скорость химической реакции

$$W = \frac{\prod_{i=1}^{n} b_i^+ - \prod_{i=1}^{n} b_i^-}{\sum B_{пр_i} + \sum B_{обр_i} + \sum B_{смеш_i}}.$$

Принципы построения математических моделей

Математическое описание химико-технологического процесса

Схема построения математических моделей процессов химической технологии

1. Этап составления кинетических уравнений

2. Этап выбора типа основного аппарата (реактора)

3. Этап составления математического описания «элементарного» процесса перемещения веществ или построение гидродинамической модели.

4. Этап изучения процессов тепло- и массообмена и составление их математические описания

5. Учёт особенностей путём введения в математическое описание теоретических, полуэмпирических и эмпирических соотношений между параметрами процесса.

Схема построения математических моделей процессов химической технологии

6. Учёт объективно существующих ограничений на диапазон изменения ряда параметров при составлении математического описания процессов

7. Изучение динамических характеристик моделируемого объекта, учитывающих изменение основных параметров во времени для изучения закономерностей протекания процесса в переходных режимах

8. Заключительный этап построения математической модели: объединение описаний всех исследованных «элементарных» процессов и других связей между параметрами процесса в единую систему уравнений, связывающих параметры конструктивные, физические и параметры «элементарных» процессов.