

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ В ПРОТИВОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ

© 2024 г. Н. Г. Самойленко<sup>1</sup>, К. Г. Шкадинский<sup>1</sup>,  
Е. Н. Шатунова<sup>1\*</sup>, [Б. Л. Корсунский]<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: shale@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023;  
после доработки 22.12.2023;  
принята в печать 22.01.2024

Для противоточного реактора идеального вытеснения жидкость–жидкость проведены теоретические исследования реализации возможных типов стационарных состояний. Обнаружены состояния типа устойчивого узла, устойчивого фокуса и неустойчивого фокуса с устойчивым предельным циклом (колебания). С использованием этих данных исследована эволюция стационарных состояний при непрерывном изменении внешних управляемых параметров. При изменении соотношения между скоростями течения фаз обнаружена структура стационарных состояний, которая может реализовываться как у входа, так и у выхода дисперсионной среды.

**Ключевые слова:** противоточный реактор, гетерогенная система, экзотермическая реакция, математическое моделирование, колебания.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120053

### ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения безопасной работы химического реактора, представляет интерес исследование как его тепловых режимов работы, так и изучение нестационарных явлений, протекающих в реакционном объеме. Математическое моделирование экзотермической химической реакции эффективно для анализа работы реактора с целью определения оптимальных значений определяющих параметров процесса. Авторами работы [1] проведен анализ математических моделей, описывающих нелинейные явления в гетерогенных каталитических системах с учетом кинетических особенностей протекания реакции, и обсуждены наиболее перспективные математические модели для понимания механизма гетерогенных каталитических реакций. В работе [2] методами численного моделирования рассмотрена динамика развития фронта горения обедненной водородно-воздушной смеси и проанализирована структура фронта горения для проточного реактора.

Для противоточных реакторов вытеснения исследования в основном направлены на модели-

рование конкретных промышленных процессов. В работе [3] с помощью одномерной гетерогенной математической модели противоточного изотермического реактора вытеснения проведен анализ работы промышленного реактора гидрокрекинга. В работе [4] приведена математическая модель изотермического противоточного реактора вытеснения на примере восстановления железа и получены параметры, обеспечивающие оптимальный выход конечного продукта. Авторами работы [5] для реактора с противотоком твердого гранулированного теплоносителя и реагирующих газов исследована конверсия низкокалорийных горючих в синтез-газ в зависимости от основных управляемых параметров.

Представляют интерес вопросы реализации различных типов стационарных состояний, а также возможные типы установившихся режимов работы, как устойчивых, так и колебательных. В работе [6] проведены исследования механизма и эволюции колебательных режимов с гетерогенной реагирующей системой для проточного реактора идеального смешения. В работе [7] рассмотрены автоколебания кипящего слоя и полу-

чены решения в виде затухающих и незатухающих колебаний конечной амплитуды.

Цель настоящей работы – исследование стационарных состояний противоточного реактора идеального вытеснения с экзотермической реакцией в зависимости от внешних управляющих параметров, таких как соотношение скоростей движения фаз и теплообмен реактора с внешней средой. Полученные результаты будут полезны при анализе оптимальных режимов работы конкретного технологического процесса.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

**Физическая модель.** В противоточный реактор идеального вытеснения высотой  $H$  сверху со скоростью  $-V$  подается жидкий раствор вещества А. Это дисперсионная среда с концентрацией  $[A]$  вещества в ней. Снизу в виде капель одного размера с постоянной скоростью  $U$  подается раствор вещества В (дисперсная фаза). Дисперсная фаза представляет собой организованный ансамбль сферических частиц одного радиуса  $r$ , расстояние между частицами –  $l$  (выражено в долях радиуса  $r$ ) [8]. Рассматривается два физических процесса между фазами: массообмен с коэффициентом  $\sigma$  и теплообмен с коэффициентом  $\alpha_1$ . Компонент дисперсной фазы (вещество В) экстрагируется дисперсионной средой (его концентрация в среде будет  $[B]_A$ ), где и вступает с веществом А в экзотермическую химическую реакцию второго порядка. Теплообмен реактора с внешней средой (теплообменником) происходит по закону Ньютона с коэффициентом  $\alpha$ .

**Математическая модель.** Модель сформулирована при следующих основных допущениях:

- движение дисперсионной среды – ламинарное;
- теплофизические характеристики дисперсионной среды и дисперсной фазы постоянны;
- радиус частиц в дисперсной фазе не изменяется при работе реактора.

В математическую модель вводится параметр, характеризующий расположение в дисперсионной среде частиц дисперсной фазы и учитывающий структуру гетерогенной среды [8].

Система дифференциальных уравнений с краевыми условиями имеет вид следующий вид: уравнение теплового баланса для дисперсионной среды –

$$c_A \rho_A \frac{\partial T_A}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} + c_A \rho_A V \frac{\partial T_A}{\partial x} + \\ + Qk \exp(-\frac{E}{RT_A}) [A][B]_A - \\ - \frac{4\pi\alpha_1}{(2+l)^3 mr} (T_A - T_B) - \frac{\alpha S}{mv_S} (T_A - T_0);$$

уравнение теплового баланса для дисперсной фазы В –

$$c_B \rho_B \frac{\partial T_B}{\partial t} = -c_B \rho_B (U - V) \frac{\partial T_B}{\partial x} + \\ + \frac{4\pi\alpha_1}{(2+l)^3 (1-m)r} (T_A - T_B);$$

уравнение материального баланса для вещества А дисперсионной среды –

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2} + V \frac{\partial [A]}{\partial x} - k \exp(-\frac{E}{RT_A}) [A][B]_A;$$

уравнение материального баланса для вещества В в дисперсной фазе –

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = -(U - V) \frac{\partial [B]}{\partial x} - \\ - \frac{\sigma}{r} \frac{4\pi}{(2+l)^3 (1-m)} (\varepsilon[B] - [B]_A);$$

уравнение материального баланса для вещества В в дисперсионной среде –

$$\frac{\partial [B]_A}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 [B]_A}{\partial x^2} + V \frac{\partial [B]_A}{\partial x} - \\ - k \exp(-\frac{E}{RT_A}) [A][B]_A + \frac{\sigma}{r} \frac{4\pi}{(2+l)^3 m} (\varepsilon[B] - [B]_A).$$

Начальные условия:

$$T_A = T_{A0}, T_B = T_{B0}, [A] = [A]_0, [B] = [B]_0, \\ [B]_A = 0 \text{ при } t = 0.$$

Границные условия:

$$\frac{\partial T_A}{\partial x} = 0, T_B = T_{Ben}, \frac{\partial [A]}{\partial x} = 0, [B] = [B]_{en},$$

$$\frac{\partial [B]_A}{\partial x} = 0 \text{ при } t > 0, x = 0;$$

$$T_A = T_{Aen}, \frac{\partial T_B}{\partial x} = 0, [A] = [A]_{en}, \frac{\partial [B]}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial [B]_A}{\partial x} = 0 \text{ при } t > 0, x = H.$$

Здесь  $c_A$  и  $c_B$  – удельные теплоемкости дисперсионной среды и дисперсной фазы;  $\rho_A$  и  $\rho_B$  – плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы;  $T_A$  – температура дисперсионной среды;  $T_B$  – температура дисперсной фазы;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $k$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $Q$  – тепловой эффект;  $m$  – доля дисперсионной среды;  $\alpha_1$  – коэффициент межфазного теплообмена;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена с окружающей средой;  $S$  – теплоотдающая поверхность;  $v_s$  – реакционный объем;  $D_{ef}$  – коэффициент диффузии;  $\sigma$  – коэффициент межфазного массообмена;  $\varepsilon$  – коэффициент распределения, характеризующий концентрацию реагента B на границе раздела фаз.

Для получения обобщенных результатов математическая модель записана в безразмерном виде:

уравнение теплового баланса для дисперсионной среды –

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \xi^2} + U_m \frac{\partial \theta_A}{\partial \xi} + \frac{Da}{\gamma} \times \\ \times \exp\left(\frac{\theta_A}{1 + \beta \theta_A}\right) \eta_A \eta_B^A - S_1(\theta_A - \theta_0) - S_2(\theta_A - \theta_B);$$

уравнение теплового баланса для дисперсной фазы –

$$\frac{\partial \theta_B}{\partial \tau} = -(1 - U_m) \frac{\partial \theta_B}{\partial \xi} + S_3(\theta_A - \theta_B);$$

уравнение материального баланса для вещества A дисперсионной среды –

$$\frac{\partial \eta_A}{\partial \tau} = \frac{Le}{Pe} \frac{\partial^2 \eta_A}{\partial \xi^2} + U_m \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} - Da \exp\left(\frac{\theta_A}{1 + \beta \theta_A}\right) \eta_A \eta_B^A;$$

уравнение материального баланса для вещества B в дисперсной фазе –

$$\frac{\partial \eta_B}{\partial \tau} = -(1 - U_m) \frac{\partial \eta_B}{\partial \xi} - M_1(\varepsilon \eta_B - \eta_B^A / P);$$

уравнение материального баланса для вещества B в дисперсионной среде –

$$\frac{\partial \eta_B^A}{\partial \tau} = \frac{Le}{Pe} \frac{\partial^2 \eta_B^A}{\partial \xi^2} + U_m \frac{\partial \eta_B^A}{\partial \xi} - \\ - Da \exp\left(\frac{\theta_A}{1 + \beta \theta_A}\right) \eta_A \eta_B^A + M_2(\varepsilon P \eta_B - \eta_B^A).$$

Начальные условия:

$$\theta_A = \theta_{A0}, \theta_B = \theta_{B0}, \eta_A = \eta_{A0}, \eta_B = \eta_{B0}, \eta_B^A = 0 \text{ при } \tau = 0.$$

Границные условия:

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial \xi} = 0, \theta_B = \theta_{Ben}, \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} = 0, \eta_B = \eta_{Een}, \frac{\partial \eta_B^A}{\partial \xi} = 0$$

при  $\tau > 0, \xi = 0$ ;

$$\theta_A = \theta_{Aen}, \frac{\partial \theta_B}{\partial \xi} = 0, \eta_A = \eta_{Aen}, \frac{\partial \eta_B}{\partial \xi} = 0, \frac{\partial \eta_B^A}{\partial \xi} = 0$$

при  $\tau > 0, \xi = 1$ .

Безразмерные переменные:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_*), \eta_A = \frac{[A]}{[A]_{en}}, \eta_B = \frac{[B]}{[B]_{en}}, \\ \eta_B^A = \frac{[B]_A}{[A]_{en}}, \tau = \frac{Ut}{H}, \xi = \frac{x}{H},$$

$$P = \frac{[B]_{en}}{[A]_{en}}, U_m = \frac{V}{U}, \gamma = \frac{c_A \rho_A}{Q[A]_{en}} \frac{RT_*^2}{E}, \beta = \frac{RT_*}{E},$$

$$Da = \frac{H}{U} [A]_{en} k \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right), Pe = \frac{UH}{\lambda/c_A \rho_A},$$

$$Le = \frac{D}{\lambda/c_A \rho_A},$$

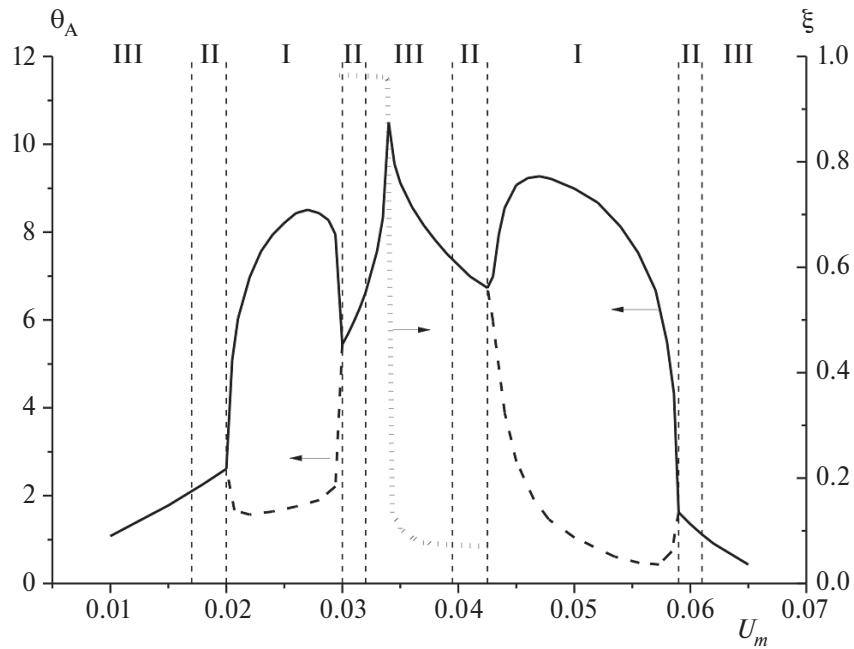
$$S_1 = \frac{H}{c_A \rho_A U} \frac{\alpha S}{v_s m}, S_2 = \frac{H}{c_A \rho_A U} \frac{4\pi \alpha_1}{(2+l)^3 m r},$$

$$S_3 = \frac{H}{c_B \rho_B U} \frac{4\pi \alpha_1}{(2+l)^3 (1-m) r},$$

$$M_1 = \frac{4\pi H \sigma}{Ur(2+l)^3 (1-m)}, M_2 = \frac{4\pi H \sigma}{Ur(2+l)^3 m}.$$

Здесь  $T_*$  – масштабная температура. Заметим, что при таком выборе безразмерных переменных размерная скорость дисперсионной среды входит только в комплекс  $U_m = V/U$ , что значительно упрощает физический анализ тепловых режимов противоточного реактора вытеснения. Изменяя параметр  $U_m$  и оставляя все остальные параметры постоянными, мы тем самым можем выяснить влияние только скорости дисперсионной среды на динамику поведения конкретной реакционной системе в реакторе.

Система дифференциальных уравнений в безразмерных переменных решалась численно с использованием разработанной авторами программы. Алгоритм решения системы уравнений основан на использовании линеаризованной неявной двухслойной разностной схемы. Аппроксимация строилась на подвижной, неравномерной по времени и пространству, адаптирующейся



**Рис. 1.** Динамика тепловых режимов и координаты максимума температуры дисперсионной среды в зависимости от параметра  $U_m$  при  $S_1 = 0.2$ .

к решению разностной сетке. В зависимости от направления конвективной составляющей аппроксимация осуществлялась с помощью правой или левой трехточечной схемы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установившийся режим теплового и химического взаимодействия в противоточном реакторе вытеснения существенно зависит от внешних управляющих параметров. Он имеет сложную структуру, которая не меняется во времени, и периодически меняющаяся структура, когда внутри реактора возникает автоколебательный режим протекания реакции с повторяющимися характеристиками процесса. Возникает вопрос, касающийся изучения устойчивости таких структур с использованием сложного анализа динамики ее на фазовых плоскостях. Были проведены исследования по поиску возможных типов стационарных состояний противоточного реактора вытеснения. Обнаружены следующие типы: устойчивый узел, устойчивый фокус, неустойчивый фокус с устойчивым предельным циклом (колебания). На основании полученных результатов проведены исследования эволюции стационарных состояний в зависимости от внешних управляющих параметров, таких как соотношение между скоростями движения фаз  $U_m$  и теплообмен реак-

тора  $S_1$  с окружающей средой (теплообменником). При расчетах были приняты постоянными следующие значения параметров:  $\theta_{A0} = -3$ ,  $\theta_{B0} = -3$ ,  $\theta_{Aen} = -3$ ,  $\theta_{Ben} = -3$ ,  $\theta_0 = 0$ ,  $P = 1$ ,  $\gamma = 0.07$ ,  $\beta = 0.03$ ,  $Da = 0.038$ ,  $Pe = 2000$ ,  $Le = 4.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $S_2 = 11$ ,  $S_3 = 162$ ,  $M_1 = 195$ ,  $M_2 = 13.7$ ,  $\varepsilon = 1$ .

На рис. 1 представлена смена типов стационарных состояний в реакторе при изменении скорости движения фаз,  $U_m$ , для значения параметра теплообмена с окружающей средой  $S_1 = 0.2$ . Область, обозначенная римской цифрой I, соответствует области стабильных релаксационных колебаний различной частоты и амплитуды. Область II – область устойчивого фокуса, III – область устойчивого узла. Значения максимального разогрева дисперсионной среды  $\theta_{Amax}$  изображены сплошной линией, штриховые части кривых областей I отображают наименьшее значение амплитуды в областях устойчивых колебаний –  $\theta_{Amin}$ . На рис. 1 представлено также изменение координаты максимума температуры дисперсионной среды,  $\xi$ , от параметра  $U_m$  в областях II и III, в которых отсутствуют колебательные режимы. Эта зависимость изображена точками, представляет собой “ступеньку” и является, по-видимому, критическим условием, разделяющим местоположение максимальной температуры дисперсионной среды ( $U_m \approx 0.034$ ).

Используя результаты расчета, приведенные на рис. 1, проследим эволюцию стационарного со-

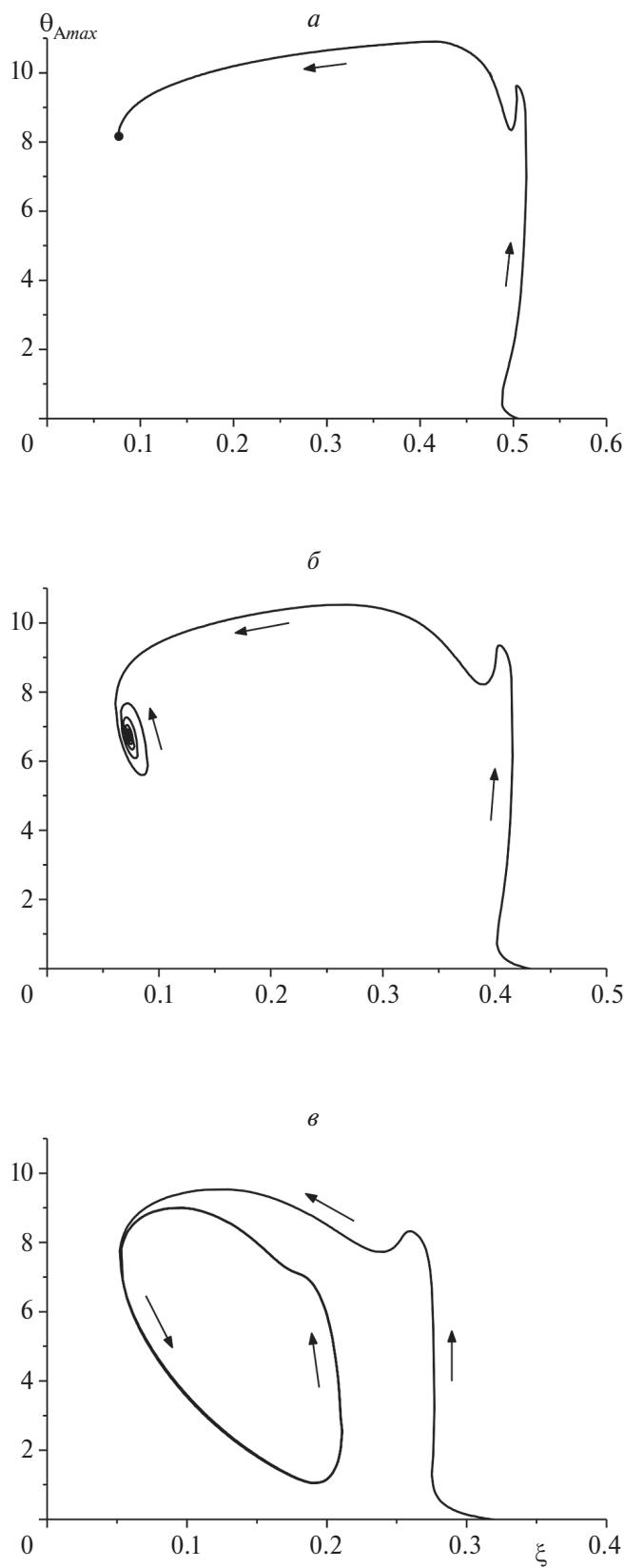


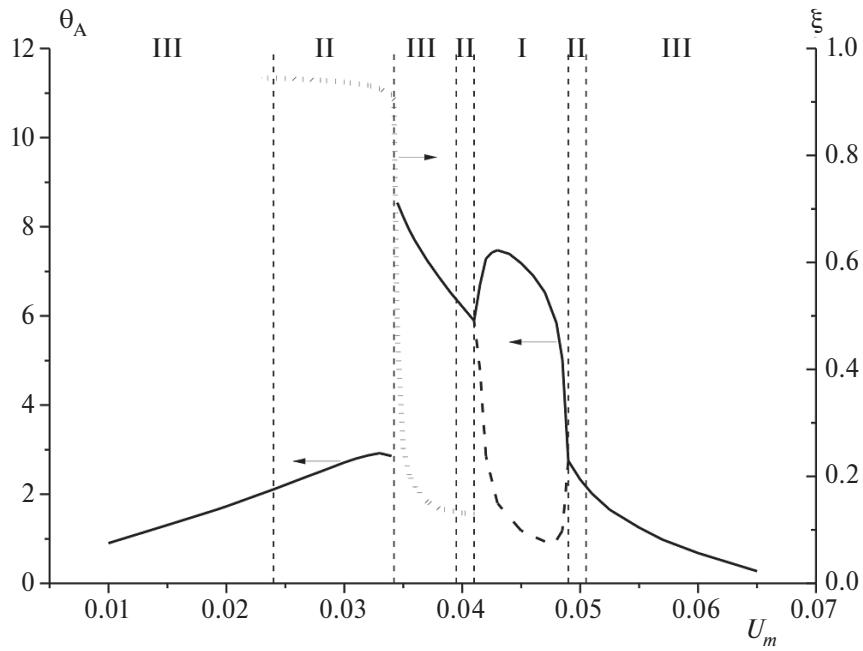
Рис. 2. Характерные фазовые траектории выхода реактора на тепловой режим при  $S_1 = 0.2$ : *a* – узел,  $U_m = 0.037$ ; *б* – устойчивый фокус,  $U_m = 0.041$ ; *в* – колебательный режим,  $U_m = 0.05$ .

стояния при непрерывном изменении параметра  $U_m$ , т.е. при изменении скорости подачи дисперсионной среды. Начнем с относительно малых значений параметра  $U_m$ . В области, отмеченной римской цифрой III ( $U_m \leq 0.017$ ), стационарное состояние представляет собой устойчивый узел. На рис. 2а представлена одна из таких траекторий.

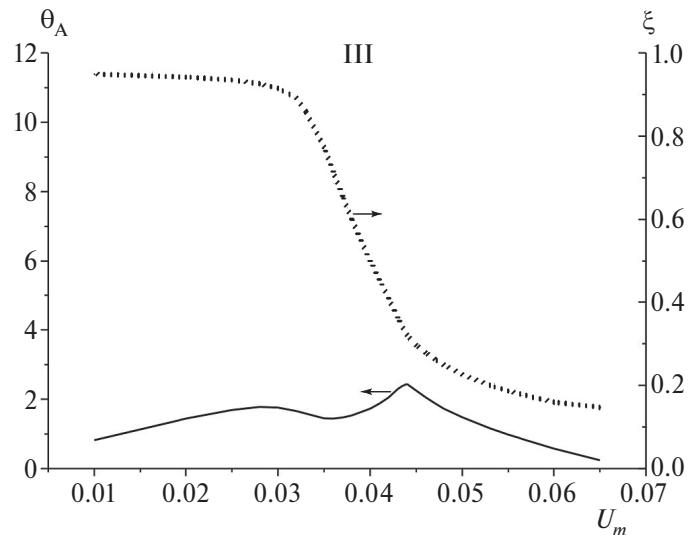
При переходе через границу (вертикальная штриховая линия) начинается область II. Ее правая граница соответствует значению  $U_m \approx 0.02$ . Здесь уже стационарное состояние представляет собой устойчивый фокус (рис. 2б). С переходом через границу между областями II и I ( $U_m \approx 0.02$ ) стационарное состояние теряет устойчивость, порождая устойчивый предельный цикл (рис. 2в). “Мягко” возникают колебания. Максимальная амплитуда колебаний в области II сначала резко возрастает, затем резко уменьшается, и при  $U_m \approx 0.03$  колебания также “мягко” исчезают – на фазовой плоскости режим процесса выглядит как устойчивый фокус.

С дальнейшим увеличением параметра  $U_m$ , до его значения, равного 0.032, начинается область III устойчивого узла. В этой области происходит “скачкообразная” смена координаты максимального разогрева реактора, которая теперь локализуется вблизи входа в реактор дисперсной фазы. Анализ результатов рис. 1 показал, что последующая эволюция стационарного состояния аналогична рассмотренной части. Дальнейшая эволюция типов стационарного состояния после быстрого изменения координаты максимума температуры есть практически “зеркальное” отражение картины, рассмотренной выше.

Далее рассмотрено влияние внешнего теплообмена (параметр  $S_1$ ) на эволюцию изменения типа стационарного состояния. На рис. 3 приведены результаты аналогичного эволюционного процесса, но при большем значении параметра  $S_1$ . Обращает на себя внимание, что вид правой части графика (большие значения параметра  $U_m$ ) качественно не изменился: максимальный разогрев также расположен у выхода дисперсионной среды, области и характер колебаний такие же. Существенно изменилась левая часть (малые значения параметра  $U_m$ ): исчезла область колебательной неустойчивости, расширив при этом свои границы, остались области III и II (соответственно узел и фокус).



**Рис. 3.** Динамика тепловых режимов и координаты максимума температуры дисперсионной среды в зависимости от параметра  $U_m$  при  $S_1 = 0.4$ .



**Рис. 4.** Зависимость максимальных разогревов дисперсионной среды и координаты максимума температуры от параметра  $U_m$  при  $S_1 = 0.47$ .

Дальнейшее увеличение параметра  $S_1$  до 0.47 (рис. 4) приводит к исчезновению областей колебательной неустойчивости. Стационарные состояния типа узла устойчивы (область III). Исчезает “критичность” на зависимости координаты максимального разогрева от параметра  $U_m$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для противоточного реактора идеального вытеснения жидкость–жидкость исследована эволюция стационарного состояния при изменении

внешних управляемых параметров. Показано, что при изменении соотношения между скоростями движения фаз образуется следующая структура: устойчивый узел – устойчивый фокус – устойчивый предельный цикл – устойчивый фокус – устойчивый узел. Эта структура реализуется при входе как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды. Переход носит критический характер. Структура и критический характер перехода нарушаются при увеличении теплообмена реактора с окружающей средой (теплообменником).

Работа выполнена по теме госзадания (темы № 124020500064-2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слинько М.М., Макеев А.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 447.  
<https://doi.org/10.31857/S0453881120040140>
2. Яковенко И.С., Медведков И.С., Киверин А.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 85.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030141>
3. Mederos-Nieto F.S., Elizalde-Martínez I., Trejo-Zárraga F. et al. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2020. V. 131. P. 613.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01896-4>
4. Назмутдинова Л.Р. // Тр. ИМех УНЦ РАН. 2007. Т. 5. С. 279.
5. Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 29.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
6. Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Корсунский Б.Л., Кустова Л.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 42.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21080100>
7. Ковенский В.И. // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 6. С. 619.  
<https://doi.org/10.7868/S0040357116040072>
8. Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 49.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22120081>

## REGULARITIES OF ESTABLISHING OF THERMAL REGIMES IN COUNTERCURRENT PLUG REACTOR

**N. G. Samoilenco<sup>1</sup>, K. G. Shkadinskiy<sup>1</sup>, E. N. Shatunova<sup>1\*</sup>, B. L. Korsunskiy<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,*

*Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

*\*E-mail: shale@icp.ac.ru*

For a countercurrent liquid–liquid plug reactor, theoretical studies of the implementation of possible types of stationary states were carried out. States such as a stable node and focus, and an unstable focus with a stable limit cycle (oscillations) have been discovered. Using these data, the evolution of stationary states with continuous changes in external control parameters was studied. When the relationship between the flow rates of the phases changes, a structure of stationary states is discovered, which can be realized both at the entrance and exit of the dispersion medium.

**Keywords:** countercurrent reactor, heterogeneous system, exothermic reaction, mathematical modeling, oscillations.

### REFERENCES

1. M.M. Slinko, A.G. Makeev. *Kinet. Catal.* **61**, 495 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S0023158420040114>
2. I.S. Yakovenko, I.S. Medvedkov, A.D. Kiverin. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 294 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020142>
3. F.S. Mederos-Nieto, I. Elizalde-Martínez, F. Trejo-Zárraga et al. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **131**, 613 (2020).  
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01896-4>
4. L.R. Nazmutdinova. *Articles of Mechanics Institute of Ufa science centre of the RAS* **5**, 279 (2007) [in Russian].
5. S.O. Dorofeenko, E.V. Polianczyk. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 242 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312202004X>
6. N.G. Samoilenco, E.N. Shatunova, K.G. Shkadinsky, B.L. Korsunsky, L.V. Kustova. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 833 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040230>
7. V.I. Kovenskii. *Theor. Found. Chem. Eng.* **50**, 1015 (2016).  
<https://doi.org/10.1134/S0040579516040382>
8. N.G. Samoilenco, E.N. Shatunova, K.G. Shkadinsky, B.L. Korsunskiy. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1130 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060203>