

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 20.02.2018 20:10:33
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ)
Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
« 20 » 2018 г.



Моделирование химико-технологических процессов

Методические указания к лабораторным работам по дисциплинам
«Моделирование химико-технологических процессов» и «Математические модели процессов и работа с ними» для студентов направлений 18.03.01 - Химическая технология

КУРСК 2018

УДК 004.94

Составители: С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Н.А. Борщ*

Моделирование химико-технологических процессов: методические указания к лабораторным работам / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов. Курск, 2018. 14 с.

В методические указания включены работы для формирования у студентов представления о математических моделях химических взаимодействий и процессов различных уровней, а также о работе с такими моделями для решения научных и практических задач.

Методические указания к лабораторным работам по дисциплинам «Моделирование химико-технологических процессов» и «Математические модели процессов и работа с ними» для студентов направлений 18.03.01 - Химическая технология.

Методические указания соответствуют требованиям программы.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *4.02.18*. Формат 64x18 1/16
Усл.печ.л. *0,8* Уч.-изд.л. *0,6* Тираж *100* экз. Заказ *613*. Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
Введение	3
Лабораторная работа №1. Математическое описание химических реакций и химических процессов. Общие подходы и различия	4
Лабораторная работа №2. Использование метода стационарных концентраций для оптимизации и упрощения математических моделей.	5
Лабораторная работа №3. Кинетические модели химических процессов с явно выраженными лимитирующими стадиями.	10
Вопросы для самостоятельной работы	12
Задание для контрольной работы	13
Библиографический список	14

Введение

Научной базой применения решений для всех этапов технологического процесса являются принципы и методы физического и математического моделирования. Моделирование, как метод научного исследования, появилось в связи с необходимостью решать такие задачи, которые по каким-либо причинам, например, в силу дороговизны, опасности или невозможности прямого эксперимента не могли быть решены непосредственно. Методы моделирования широко распространены на практике, когда речь идет о тиражировании производственных процессов и установок различной производительности, о замене одной среды на другую, сильно отличающуюся от первой по своим характеристикам и т.д. Цель моделирования в этом случае сводится к определению, может ли выбранная натура обеспечить требуемый результат протекания процесса и желаемый конечный результат или же нет. С другой стороны, модель может возникнуть в процессе соответствующей научной разработки (например, новой технологии), реализация которой в промышленности требует превращения модели в натуру, что также предполагает нахождение масштабных множителей методами теории по-

добия. Модельный эксперимент может быть направлен на определение работоспособности выбранной природы и предполагает получение результата о работоспособности модели и необходимости корректировки. Или же целью может быть получение функционального вида критериального уравнения (в виде степенной функции) и определение численных значений, входящих в уравнение коэффициентов, показателей степеней и границ применимости уравнения.

Физическое и математическое моделирование базируются на общих подходах, развиваемых на основе фундаментальных наук - математики, физики и химии.

В методических указаниях приводятся практические работы для закрепления теоретических знаний по дисциплинам «Основы моделирования» и «Математические модели процессов и работа с ними».

Лабораторная работа №1.

Математическое описание химических реакций и химических процессов. Общие подходы и различия

Цель работы: познакомиться с математическим описанием химических реакций и химических процессов; выявить общие подходы и различия

План работы:

1. Основные понятия и определения. Классификация химических процессов.
2. Что такое химический процесс? Лимитирующая стадия химического процесса
3. Режим протекания химического процесса
4. Место протекания химического процесса
5. Сколько химических процессов может быть на основе одной и той же химической реакции
6. Кинетическая классификация химических процессов
7. Открытые и замкнутые системы проведения химических процессов
8. Способ производства (получение конкретного результата) и его характеристика
9. Кинетика химических реакций и макрокинетика химических процессов

10. Общее и различия в кинетическом описании химического взаимодействия и в макрокинетическом описании химического процесса

Задание.

1. Составить схемы перемещения материальных потоков для гомогенных гомофазных, гомогенных гетерофазных, гетерогенных гомоазных и гетерогенных гетерофазных вариантов проведения процессов для химических процессов по указанию преподавателя.

2. Получить математическое описание химической реакции, используя данные по указанию преподавателя.

Лабораторная работа №2.

Использование метода стационарных концентраций для оптимизации и упрощения математических моделей.

Математические модели сложных химических реакций представляют собой системы дифференциальных либо дифференциальных и алгебраических уравнений, число которых определяется количеством компонентов реакционной системы, т.е. исходных реагентов, всех промежуточных и конечных продуктов. При количестве уравнений 5-10 (а такое число обычное даже для относительно несложных химических реакций) без использования ЭВМ уже не обойтись. Либо такую систему нужно упростить, причем без потери физического смысла. Прямой эксперимент показывает, что это возможно в ряде случаев сделать.

Действительно, для ряда заведомо сложных химических реакций на опыте определяются кинетические уравнения, по своей структуре аналогичные уравнениям скорости для реакций простых типов (для последних отсутствуют кинетические уравнения для накопления промежуточных продуктов). А поскольку исходные реагенты и продукты реакции связаны между собой стехиометрическими уравнениями, то, относя скорость накопления продукта или расходования реагента к стехиометрическому коэффициенту при нем, можно вообще прийти к единому уравнению, представляющему скорость как функцию произведения концентраций реагентов (возможно не всех) и продуктов (возможно и без них) в некоторых степенях (называемых порядками реакций). При этом такие степени могут быть целыми положительными или отрицательными,

дробными, кратными 0,5 и т.д.

Из сказанного выше следует, что процесс упрощения математической модели для сложной химической реакции в принципе сводится, в конечном счете, к исключению из нее кинетических уравнений для накопления промежуточных продуктов, а также концентраций этих продуктов из кинетических уравнений для накопления (расходования) реагентов и накопления конечных продуктов.

Выбросить указанные уравнения, а также члены, содержащие концентрации промежуточных продуктов нельзя. Значит, такие уравнения нужно преобразовать, вводя определенные обоснованные допущения, которые не приводят к искажению заложенного в каждом уравнении смысла. И с учетом этого в дальнейшем найти зависимости концентраций промежуточных продуктов в виде определенных функций от концентраций исходных реагентов и конечных продуктов реакций.

Одним из широко распространенных приемов в указанном плане является метод стационарных концентраций. Он применим к довольно широкому кругу сложных химических реакций, к числу которых относятся сопряженные, фотохимические, цепные неразветвленные и вырожденно-разветвленные, а также каталитические. Развитием его для цепных разветвленных является метод квазистационарных концентраций. Естественно знакомство с данным методом и освоение его основ и приемов использования на практике является обязательным элементом подготовки современного специалиста-химика. Эти знания необходимы как для химика-исследователя, так и инженера-химика, поскольку он позволяет понять основы безопасной работы в лаборатории и производстве и избежать многих неприятностей, связанных с незнанием и (или) непониманием и недооценкой этого явления

Метод стационарных концентраций является приближенным методом решения систем кинетических уравнений, т.е. математических моделей описывающих сложные многостадийные химические превращения, протекающие с участием активных промежуточных продуктов (ионов, радикалов, каталитических комплексов и т.д.). Высокая реакционная способность промежуточных продуктов таких реакций часто обуславливает соблюдение неравенства

$$W_{об} \gg W_n = W_{об} - W_p \ll W_p,$$

где $W_{об}, W_p, W_n$ соответственно скорости образования, расходования и накопления промежуточного продукта. В итоге, в течение незначительного в сопоставлении с длительностью процесса времени устанавливается стационарная концентрация, меняющаяся во времени лишь за счет постепенного расходования исходного реагента и отвечающая условию:

$$\frac{d[P_i]}{d\tau} = 0 \quad (P_i - \text{высокореакционноспособные промежуточные}$$

продукты;

i – число таких продуктов).

В практическом аспекте использование метода стационарных концентраций предусматривает выполнение следующих операций:

а) исходя из схемы механизма процесса, записать систему кинетических уравнений;

б) выявить кинетические уравнения накопления высокореакционных промежуточных продуктов и приравнять скорости накопления этих продуктов к нулю;

в) решая полученные алгебраические уравнения, найти функциональные зависимости концентраций активных (высокореакционноспособных) промежуточных продуктов от концентраций исходных реагентов и других стабильных компонентов системы (промежуточных и конечных продуктов);

г) используя полученные в п."в" функциональные зависимости, найти кинетическое уравнение, не содержащее в правой части концентраций активных промежуточных продуктов;

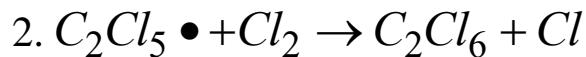
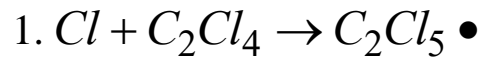
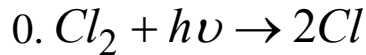
д) установить, соответствует ли полученное при таком приближенном решении системы дифференциальных уравнений кинетическое уравнение требованиям к кинетическим уравнениям для реакций простых типов (в такое кинетическое уравнение должны входить концентрации только исходных реагентов, хотя может быть и не всех, но отсутствовать концентрации стабильных промежуточных и конечных продуктов; к тому же такое уравнение должно иметь вид степенной функции от концентраций).

Задание.

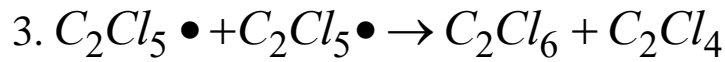
Используя метод стационарных концентраций, упростите кинетическое описание химического превращения, протекающего с участием активных промежуточных продуктов. Укажите, соответствует ли полученное кинетическое уравнение требованиям к кинетическим уравнениям для реакций простых типов и имитирующих их? При каких условиях можно достигнуть отмеченное соответствие? Какие допущения следует сделать для этого?

Проделайте предложенные действия и ответьте на поставленные вопросы для следующих химических превращений (уточняющие вопросы и положения приводятся дополнительно):

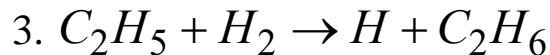
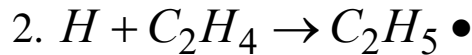
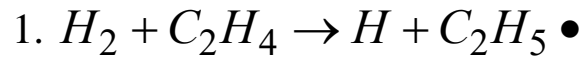
1. Фотохимического хлорирования тетрахлорэтилена в растворе четыреххлористого водорода.



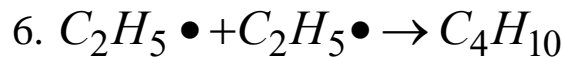
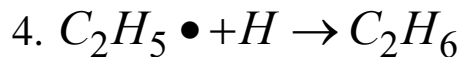
.....



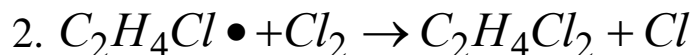
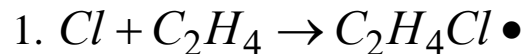
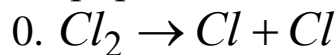
2. Гидрирования этилена.



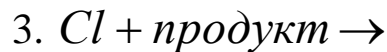
.....



3. Хлорирования этилена в присутствии кислорода.



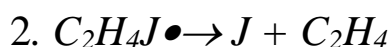
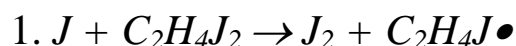
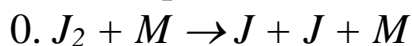
.....



обрыв цепи



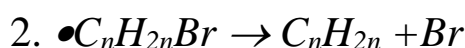
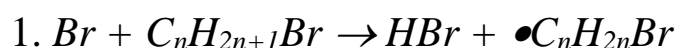
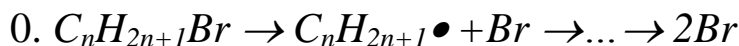
4. Цепного распада дийодэтана.



.....



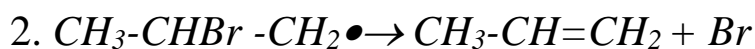
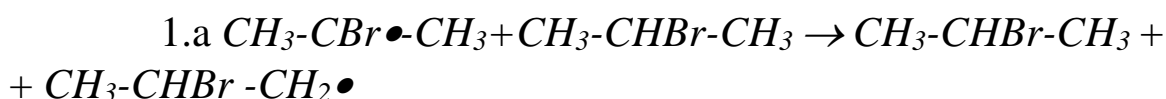
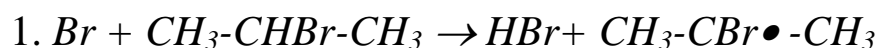
5. Цепного распада бромистых алкилов при температуре 300 С.



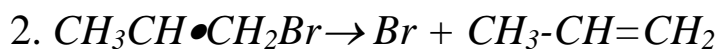
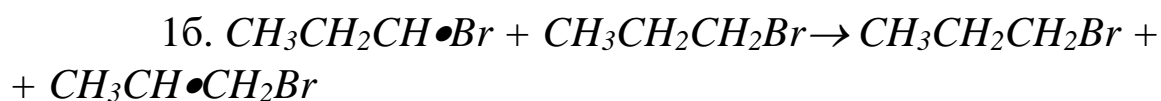
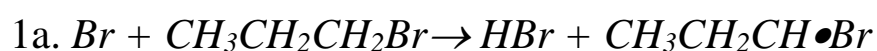
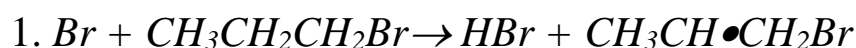
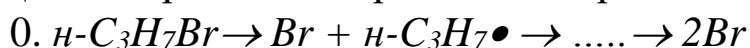
.....



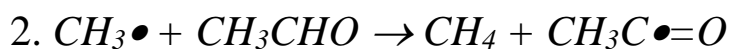
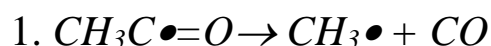
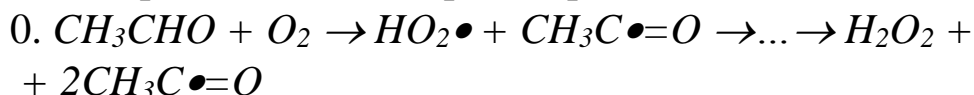
6. Цепного распада изопропилбромиды.



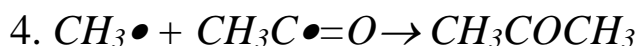
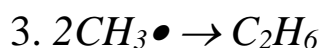
7. Цепного распада н-бромистого пропила.



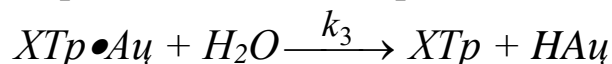
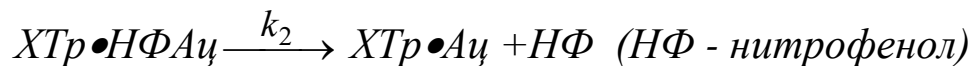
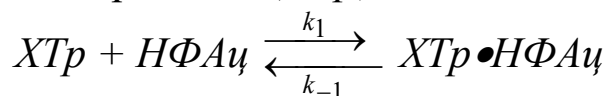
8. Иницированного кислородом распада ацетальдегида.



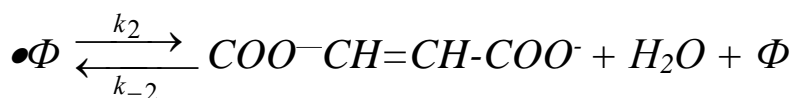
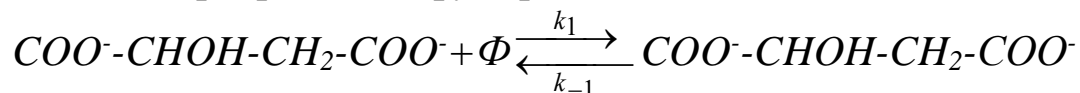
.....



9. Ферментативного гидролиза п-нитрофенилацетата под действием химотрипсина (XTr).



10. Взаимопревращения фумаровой и яблочной кислот.



Лабораторная работа №3.

Кинетические модели химических процессов с явно выраженными лимитирующими стадиями.

Гетерогенные гетерофазные химические процессы с подводом реагента из объёмной фазы в качестве лимитирующей стадии

Подвод реагентов в рассматриваемом случае происходит путем адсорбции – процесса поглощения одного или нескольких компонентов из газовой смеси или раствора (в общем случае из объёмной фазы) твердым поглотителем. При использовании адсорбции в качестве самостоятельного процесса последний называют адсорбентом. В рассматриваемом же случае это твердый реагент.

Различают физическую и химическую адсорбцию. Первая обусловлена взаимным притяжением молекул поглощаемого вещества и адсорбента под действием сил Ван-дер-Ваальса и не сопровождается химическим взаимодействием адсорбированного вещества с поглотителем. При химической адсорбции или хемосорбции в результате химического взаимодействия между молекулами поглощаемого вещества и поверхностными молекулами поглотителя возникает химическая связь. В рассматриваемом случае важны оба вида адсорбции.

Процессы адсорбции по своему механизму не отличаются от других процессов массопередачи с участием твердой фазы и следуют одинаковым с ними общим закономерностям. В частности,

скорость адсорбции, как и любого другого массообменного процесса, описывается уравнением

$$W_{ад} = K_{ад} F_{ад} ([C] - [C^*]),$$

где $K_{ад}$ – коэффициент массопередачи, $F_{ад}$ – поверхность, $[C]$ – концентрация адсорбируемого вещества в объемной фазе; $[C^*]$ – концентрация адсорбируемого вещества в объемной фазе, равновесная с поверхностной концентрацией этого же вещества. Учитывая, что адсорбция в рассматриваемом случае является лимитирующей стадией процесса, можно записать, что

$$W_{ад} = W_{хп} = -\frac{d[C]}{d\tau},$$

где C – находящийся в объемной фазе реагент данного химического взаимодействия.

$$-\frac{d[C]}{d\tau} = K_{ад} F_{ад} ([C] - [C^*])$$

В условиях интенсивного и довольно стабильного во времени перемешивания, а также мало меняющихся физических свойств реакционной смеси

$$K_{ад} \approx \text{const}$$

А при довольно быстром протекании процесса поверхностная концентрация сорбируемого из объемной фазы реагента будет относительно мала, а то и вообще стремиться к нулю. В последнем случае и

$$[C^*] \approx 0 \text{ и } -\frac{d[C]}{d\tau} = K_{ад} F_{ад} [C]$$

Допустив, что накопление продукта Π идет синхронно с уменьшением поверхности F , можно записать, что

$$\frac{F}{F_0} = \frac{[\Pi]_{\infty} - [\Pi]}{[\Pi]_{\infty}} = 1 - \frac{[\Pi]}{[\Pi]_{\infty}} = 1 - \alpha,$$

где α - степень превращения реагента на текущий момент времени.

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_{эф} (1 - \alpha)(1 - \alpha) = k_{эф} (1 - \alpha)^2,$$

где α - степень превращения реагента в недостатке в продукт, $k_{эф} = K_{ад} F_0 \approx \text{const}$ – константа, имеющая размерность $[\tau]^{-1}$. Хорошо видно, что по своей структуре своего рода аналог одного из вариан-

тов кинетического уравнения для необратимой реакции второго порядка.

Уравнение представляет простейший вариант связи между убылью рабочей поверхности твердого реагента (т.е. места протекания химического взаимодействия) и накоплением продукта превращения.

Накопленный опыт работы с обозначенными системами показал, что в рассматриваемом процессе очень важное значение имеет массовое распределение образующегося продукта между отдельными фазами его возможного нахождения в зоне реакции, в частности, на поверхности твёрдого реагента в виде поверхностных отложений (I), в виде суспендированной твёрдой фазы (II), в растворе, т.е. в жидкой фазе системы (III), в виде локализованных в иных местах фаз (IV), в виде клееподобной массы (V), в виде равномерной пленки на поверхности стеклянного бисера и т.д. В общем случае можно записать

$$m_{\text{пр}} = m_{\text{I}} + m_{\text{II}} + m_{\text{III}} + m_{\text{IV}} + m_{\text{V}} + \dots + m_i,$$

где $m_{\text{пр}}$ – количество образовавшегося продукта на данный момент времени, $m_{\text{I}}, m_{\text{II}}, \dots, m_i$ – количество продукта, находящегося в перечисленных выше и не указанных (с индексом «i») местах и фазах,

или

$$1 = \frac{m_{\text{I}}}{m_{\text{пр}}} + \frac{m_{\text{II}}}{m_{\text{пр}}} + \frac{m_{\text{III}}}{m_{\text{пр}}} + \frac{m_{\text{IV}}}{m_{\text{пр}}} + \frac{m_{\text{V}}}{m_{\text{пр}}} + \dots + \frac{m_i}{m_{\text{пр}}},$$

где в правой части представлены сумма относительных степеней локализации продукта химического процесса в отдельных фазах и зонах реакционного пространства.

Задание.

Получить кинетическую модель химических процессов с явно выраженными лимитирующими стадиями по данным

Вопросы для самостоятельной работы

1. Сущность физического моделирования, его основные этапы и роль в решении технологических и исследовательских задач.
2. Теория подобия как теоретическая основа физического моделирования.
3. Способ задания условий однозначности в теории подобия.
4. Основные теоремы теории подобия.
5. Приложения основных теорем теории подобия к решению конкретных задач физического моделирования.

6. Получение критериальных уравнений методами и приемами теории подобия.

7. Критерии подобия. Общность и различия с другими безразмерными параметрами.

8. Индикаторы подобия и их роль в определении масштабных коэффициентов при переходе от природы к модели и наоборот.

9. Теория анализа размерностей в физическом моделировании

10, Основные задачи, решаемые с помощью теории анализа размерностей.

11. Границы применимости теории анализа размерностей.

12. Получение критериальных уравнений методами и приемами теории анализа размерностей.

13. Основные принципы построения модели для физического моделирования.

14. Роль и задачи эксперимента в физическом моделировании.

15. Математическое моделирование и его этапы.

16. На чем базируется математическое моделирование?

17. Понятие о математическом подобии.

18. Классификация математического моделирования по методам решения математических моделей.

19. Вычислительный эксперимент и основные его этапы.

20. Понятие о классическом и электронном моделировании.

21. Преимущества и недостатки математического моделирования как метода исследования.

22. Диалектическое единство математического моделирования и натурального эксперимента.

23. Роль математического моделирования в решении современных задач и подготовке молодых специалистов.

24. Математическая модель как основа математического моделирования.

25. Границы применимости математической модели и их учет в интерпретации результатов выполненного математического моделирования.

26. Основные принципы построения математических моделей.

27. Математическая модель в безразмерных переменных.

Задание для контрольной работы

1. Получить математическое описание химической реакции,

используя данные по указанию преподавателя.

2. Используя метод стационарных концентраций, упростите кинетическое описание химического превращения, протекающего с участием активных промежуточных продуктов.

Библиографический список

1. Математические модели химических реакций: учебник /Марков Ю.Г., Маркова И.В. М.: Лань. 2014. -192 с.
2. Математическое моделирование химических процессов: учебное пособие /Гумеров Ас. М. М.: Лань. 2014. -176 с.
3. Примеры и задачи по курсу «Математическое моделирование химико-технологических процессов»/ Самойлов Н.А. - М.:Лань, 2013. -176 с.
4. Моделирование систем: учебное пособие / И.А. Елизаров, Ю.Ф. Мартемьянов, А.Г. Схиртладзе, А.А. Третьяков. - Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2011. - 96 с