

Лабораторная работа 4

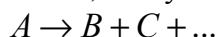
Подбор константы скорости химической реакции (решение обратной задачи при моделировании)

Цель работы: Освоить технологию подбора численных значений константы скорости химической реакции методом компьютерного моделирования.

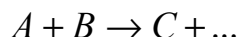
Теоретическая часть

Для математического моделирование любого химического процесса и реактора необходимо знать численное значение константы скорости реакции. Все виды реакций можно распределить по трем классам:

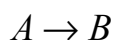
1) реакции разложения, когда из одного моля вещества образуется несколько молей других веществ с молекулярной массой меньшей, чем у сырья:



2) реакция синтеза, когда из двух разных компонентов сырья образуется один или более новых компонентов:



3) реакция изомеризации:



Для расчета констант скоростей реакций используются данные исследования кинетики химической реакции, то есть опытные значения изменяющихся во времени концентраций компонентов в реакционной среде. Эта данные позволяют установить предполагаемый механизм реакции, составить уравнения кинетики реакции в форме системы дифференциальных уравнений, и в ходе решения этой системы уравнений с различными подставляемыми значениями констант скоростей реакции подбирают такие значения констант скоростей реакции K , при которых расчетные значения кинетических кривых наиболее хорошо совмещаются с опытными в сходственных (реперных) точках (рис. 1).

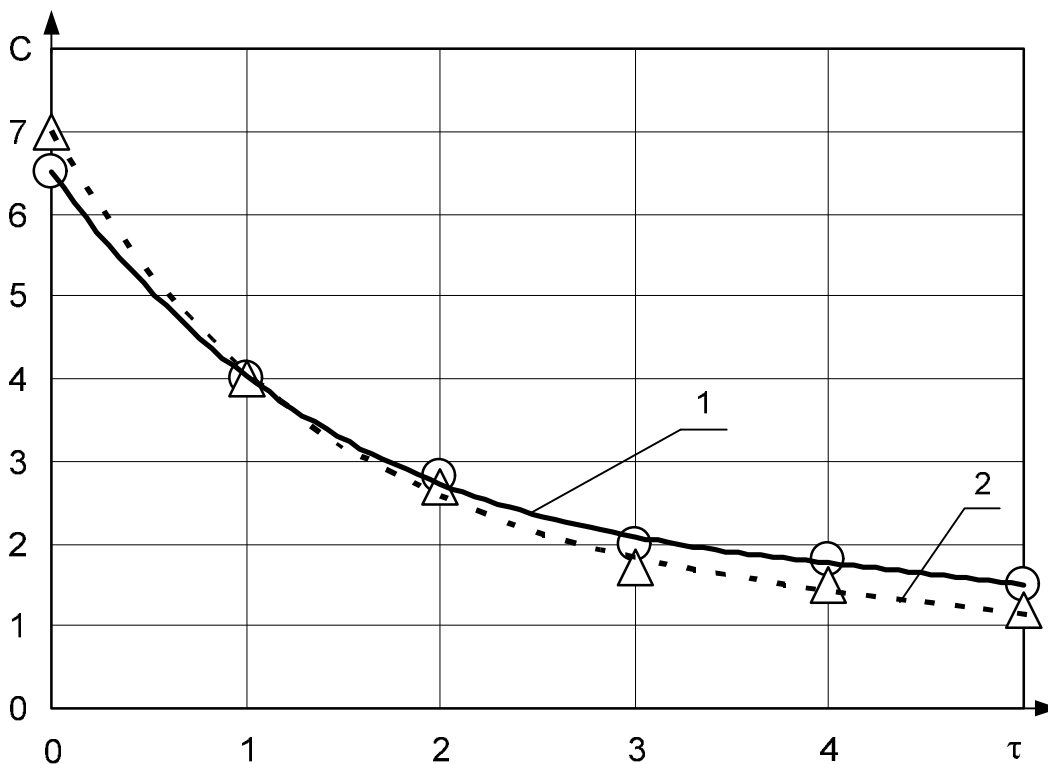


Рис. 1. Сопоставление расчетной (1) и опытной (2) кинетических кривых в реперных точках

Решение дифференциальных уравнений вида $\frac{dC}{dt} = j(C)$ можно выполнить достаточно простым методом конечных разностей. В этом методе первая производная искомой функции

изменения параметра C (например, концентрации) во времени τ задается отношением, в числителе которого находится левая разность $\frac{dC}{dt} = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta t}$ и для любого момента времени τ расчетная величина C , находится по уравнению:

$$C_i = C_{i-1} + [j(C)]_{i-1} \cdot \Delta t$$

где $[j(C)]_{i-1}$ - численное значение производной $\frac{dC}{dt}$ в момент времени t_{i-1} .

Δt - шаг интегрирования.

Задание для работы

Химический реактор непрерывного действия горизонтального расположения трубчатого типа (рис. 2) спроектирован для получения продукта **В** путем изомеризации исходного компонента **А**.

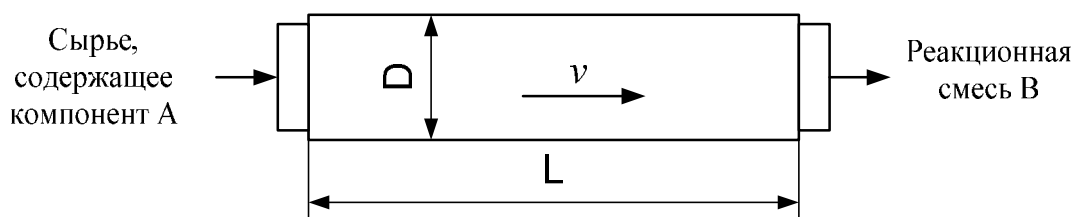


Рис. 2. Моделируемый реактор

Воспользовавшись подходящей математической моделью, решите ряд задач:

- разработать компьютерную модель химических процессов, протекающих в аппарате;
- определить константы скоростей химических реакций k_1 , k_2 и k_3 ;
- построить кинетические кривые химических процессов;
- на основе модели идеального вытеснения построить графики изменения концентрации компонентов **А**, **В** и **С** по длине аппарата;
- вычислить производительность аппарата по целевому продукту **В** (кг/час);
- вычислить скорость потока v в аппарате, считая, что в основе расчета положена модель идеального вытеснения.

Сделайте выводы по работе.

Исходные данные для моделирования

Начальная концентрация в сырье компонента **А**: $C_{A0} = 500$ г/кг. Время реакции составляет 40 сек.

Концентрация компонентов **А**, **В** и **С** на выходе из аппарата должны быть равны, соответственно, 100, 300 и 100 г/кг. Начальные концентрации компонентов **В** и **С**, естественно, равны нулю. Диаметр аппарата $D = 1$ м, длина аппарата $L = 2,4$ м. Общее количество подачи сырья на вход аппарата равно 3600 кг/час.

Математическая модель и алгоритм решения

Для описания работы аппарата лучше всего подходит модель идеального вытеснения. Скорость потока v внутри аппарата постоянна по сечению и его длине. В соответствии с материальным балансом, количество входящего в аппарат сырья равно количеству выходящей реакционной смеси, которая состоит из целевого продукта **В**, непрореагировавшего компонента **А**, побочного продукта **С**, а также инертного содержимого, поступившего вместе с сырьем. При работе реактора протекают реакции, показанные на рис. 3.

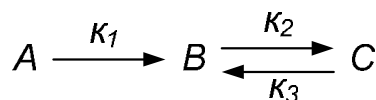


Рис. 3. Реакции, происходящие в реакторе

Примерные кинетические кривые, показывающие изменение концентрации веществ **А**, **В** и **С**, приводятся на рис. 4. Концентрация компонента **А** падает, а компонента **В** возрастает. С ростом концентрации **В** растет концентрация **С** (который находится в равновесии с **В**).

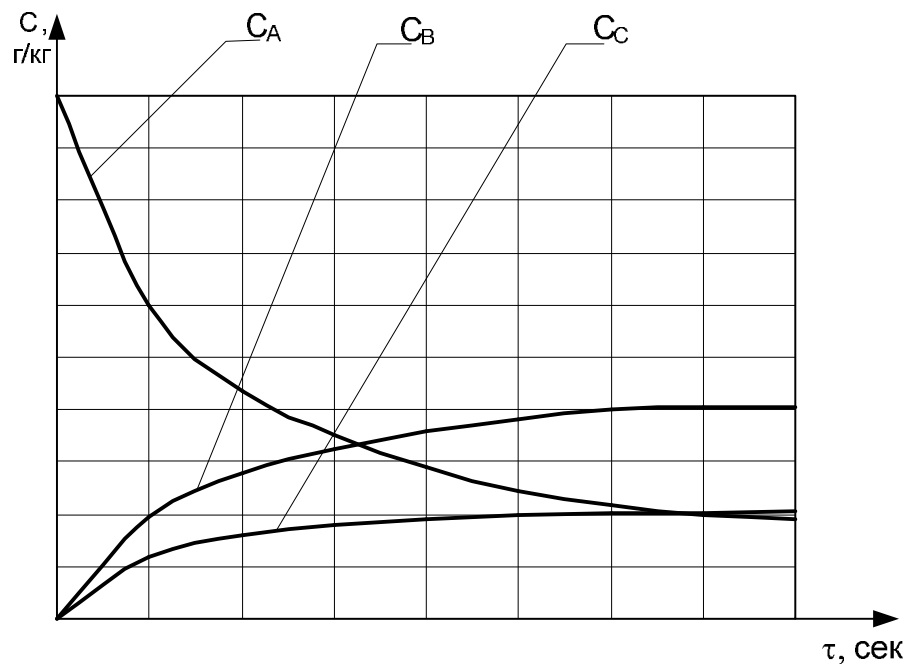


Рис. 4. Примерные кинетические кривые

Математическая модель химических процессов, протекающих в аппарате, описывается дифференциальными уравнениями:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B^2 - k_3 \cdot C_C^2 \quad (2)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B^2 - k_3 \cdot C_C^2 \quad (3)$$

Для решения уравнений математической модели следует производные концентраций компонентов разложить в левую разность. Далее выразить концентрацию в произвольный момент времени i через концентрацию в предыдущий момент времени $i-1$.

Если константы скорости химических реакций известны, задача решается в прямой постановке, начиная с момента времени $i = 0$. Шаг по времени dt следует принять небольшим, не более 1 сек. Задачу в прямой постановке легко решить без разработки программы в среде VBA, разработав простую табличную модель MS Excel. По результатам расчетов можно построить кинетические кривые.

Если целью моделирования является определение констант скорости химических реакций, то возникает необходимость решения **обратной задачи**. Известны концентрации компонентов на входе и выходе. Нужно подобрать такие значения констант скоростей, которые позволяли бы получить заданные концентрации при работе с моделью.

В колонку A, начиная с **пятой** строки вводится время с шагом, например, 1 секунда, т.е. от 0 до 40 (рис. 5).

В ячейках B4, C4 и D4 будут вводиться, соответственно, константы k_1 , k_2 и k_3 .

В пятую строку столбца B вводится начальная концентрация компонента A (в нашем случае 500), столбца C – компонента B, столбца D – компонента C.

В столбец B, начиная с шестой строки следует ввести формулу расчета текущей концентрации компонента A, полученную путем решения математической модели методом разложения производной в левую разность (формула 3).

Эта формула копируется по столбцу B до 40-ой секунды, т.е. до строки 45 включительно.

	A	B	C	D	E
1	0	комп А	комп В	комп С	
2	kn =	0	0	0	
3	kk =	1	1	1	
4	100	0,5	0,5	0,5	
5	0	500			
6	1	333,3333			
7	2	222,2222			
8	3	148,1481			
9	4	98,76543			

Рис. 5. Построение табличной модели

Обратная задача решается путем подбора значений констант скоростей в ячейках B4, C4 и D4. Значения нужно выбрать такими, чтобы концентрация компонентов на выходе, т.е. в последней строке (B45, C45 и D45) табличной модели, была требуемой.

Подбор констант можно выполнить, например, методом **половинного деления**.

Добавим в табличную модель числа - исходные данные для проектируемой программы (рис. 5). В B2 и B3 введем границы изменения константы k_1 – соответственно, 0 и 1.

Так как решено воспользоваться методом половинного деления, то в B4 введем середину отрезка $[0; 1]$, т.е. 0,5.

В A4 введем концентрацию, которую нужно достичь, т.е. 100.

Согласно методу половинного деления, расчеты следует продолжать до получения требуемой точности, например, до тех пор, пока разница между расчетным значением концентрации C и требуемым значением, не станет меньше наперед заданной величины, скажем 0,001.

Суть метода половинного деления объясняют построения на рис. 6.

В самом начале решения, которое отображается сразу же в табличной модели еще без выполнения итераций с помощью программы VBA, в ячейке B2 $k_1=0$, в B3 $k_1=1$, в B4 – середина, т.е. $k_1=0,5$. Это значение 0,5 используется в столбце B для расчета концентраций компонента A. В итоге получаем в ячейке B45 концентрацию $4,52 \cdot 10^{-5}$ – число, близкое к нулю. Нужно же получить 100 – решение находится в левой части отрезка $[0; 1]$, т.е. на отрезке $[0; 0,5]$.

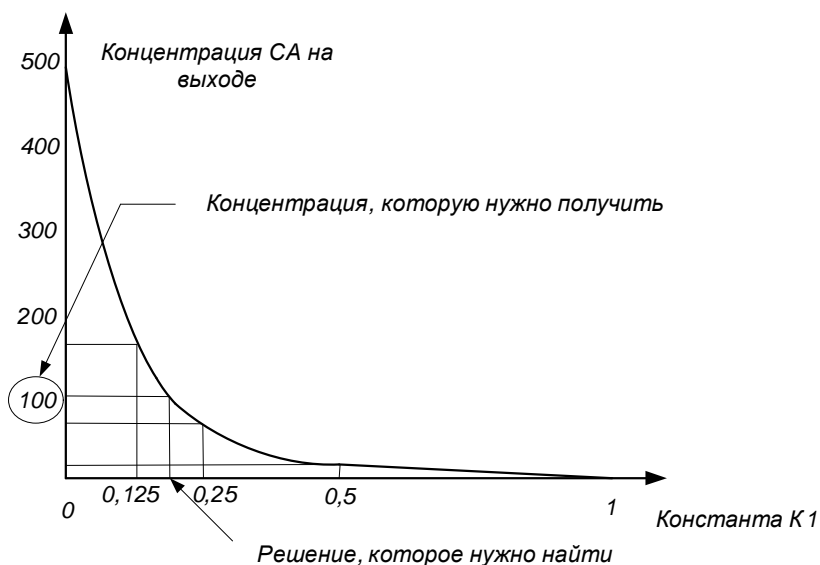


Рис. 6. Пояснения к применению метода половинного деления

Теперь его уже нужно делить пополам, взяв за расчетное значение $k_1 = 0,25$ и снова выполнить расчеты, снова определить, где находится решение, в левой или правой половине отрезка.

Итерации продолжаются до тех пор, пока разница между полученным C и необходимым $C = 100$ по абсолютному значению не станет меньше $0,001$ (или другой).

Блок-схема алгоритма решения задачи показана на рис. 7.

Результат подбора константы k_1 помещается в ячейку B4 (рис. 8)

Решение с помощью инструмента «Подбор параметра»

Задачу подбора констант скоростей реакции можно решить с помощью встроенной в табличный процессор утилиты «Подбор параметра». Для этого нужно вызвать диалог «Подбор параметра», выполнив команду Сервис – Подбор параметра. Заполните поля диалога так, как показано на рис. 8 (верхняя часть рисунка).

В результате подбора получится значение $k_1=0,041056$ (рис. 8).

Задание 1.

Решите задачу подбора констант k_1 , k_2 и k_3 с использованием утилиты MS Excel «Подбор параметра».

Задание 2.

По данным столбцов А, В, С и D постройте кинетические кривые. Разместите все 3 графика на одной диаграмме (рис. 4).

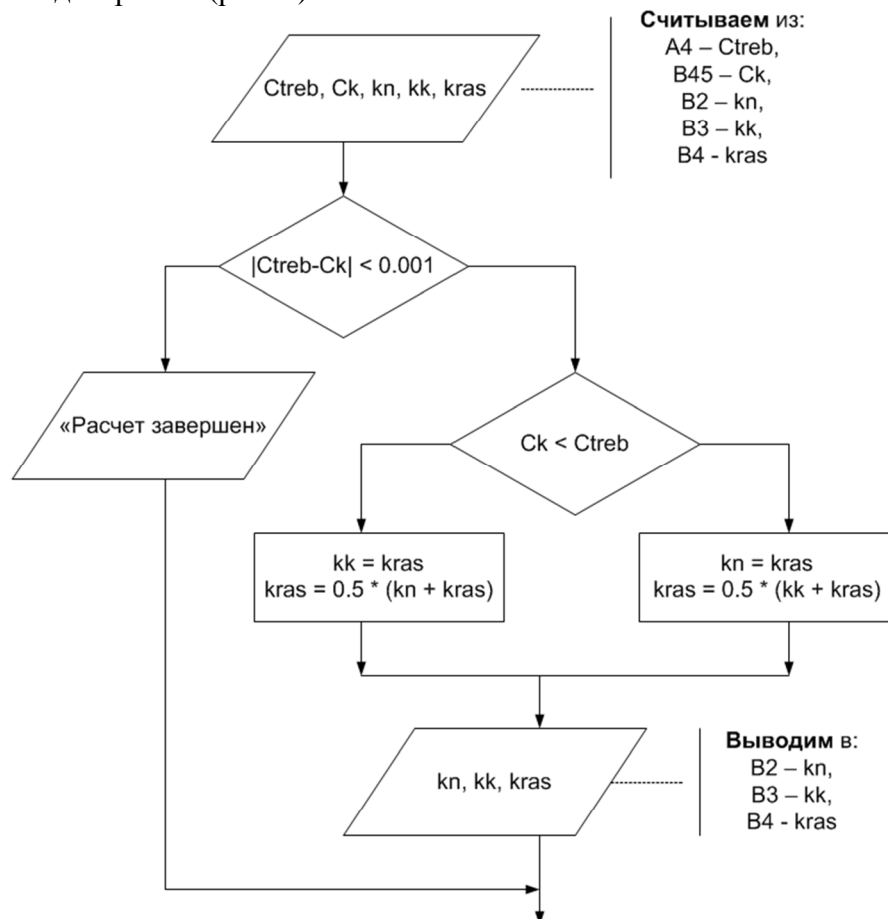


Рис. 7. Блок-схема реализации метода половинного деления

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	0	комп А	комп В	комп С				
2	kn =	0,041056	0	0				
3	kk =	0,041058	1	1				
4	100	0,041057	0,5	0,5				
5	0	500						
6	1	480,2813						

Кнопка 1

Microsoft Excel

Расчет завершен. Точность 0.001 достигнута

OK

Рис. 7. Итерации завершены с результатом $k1 = 0,041057$

44	39	6,78E-05					
45	40	4,52E-05					
46							
47							
48							
49							
50							

Подбор параметра

Установить в ячейке: B45

Значение: 100

Изменяя значение ячейки: \$B\$4

OK Отмена

	A	B	C	D	E	F	G
1	0	комп А	комп В	комп С			
2	kn =	0	0	0			
3	kk =	1	1	1			
4	100	0,041056	0,5	0,5			
5	0	500					

44	39	104,1057				
45	40	100				
46						
47						
48						
49						
50						

Результат подбора параметра

Подбор параметра для ячейки B45. Решение найдено.

Подбираемое значение: 100

Текущее значение: 100,000043

Шаг Пауза

OK Отмена

Рис. 8. Заполнение полей диалога «Подбор параметра»