

УДК 66.023.2

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ В МІКРОРЕАКТОРІ

Мірошниченко Ю.А., Безносик Ю.О.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ В МИКРОРЕАКТОРЕ

Мирошниченко Ю.А., Безносик Ю.А.

MODELLING OF PROCESSES OF CHEMICAL TECHNOLOGY IN MICROREACTOR

Miroshnichenko Yu., Beznosyk Yu.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», Київ, Україна
Juliana@ukr.net

В даній роботі проведено огляд літературних даних по застосуванню мікроструктурних реакторів для оптимізації хіміко-технологічних процесів та реакцій, детальний опис яких можливий з використанням сучасних методів та засобів моделювання. На основі встановлених техніко-економічних переваг мікросистемних приладів доведено доцільність їх впровадження у виробництво.

Ключові слова: мікрореактор, структурований реактор, мікроканал, кінетика, моделювання

В данной работе проведен обзор литературных данных по применению микроструктурных реакторов для оптимизации химико-технологических процессов и реакций, детальное описание которых возможно с использованием современных методов и средств моделирования. На основе установленных технико-экономических преимуществ микросистемных приборов доказана целесообразность их внедрения в производство.

Ключевые слова: микрореактор, структурный реактор, микроканал, кинетика, моделирование

In this paper an overview of published data on the application of microreactors for the optimization of chemical processes and reactions, detailed description of which is possible with the use of modern techniques and modelling tools, was performed. Based on the technical and economic advantages of microsystem devices, it has been proved the expediency of their implementation in the manufacturing.

Keywords: microreactor, structured reactor, microchannel, kinetics, modeling

Вступ

Зрушення технічного прогресу в область мікротехнологій являється пріоритетним напрямком дослідження для багатьох галузей науки й виробництва (рис. 1) [2]. В наш час застосування мікроструктурних реакторів замість традиційних

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

апаратів являється новим альтернативним підходом, який інтенсивно розвивається в багатьох наукових центрах США, Канади, Нідерландів, Німеччини, Швеції [9]. Тут було проведено дослідження процесів і реакцій у мікрореакторах та створено довідники з детальним описом методик виконання експериментів. При цьому науковий та практичний інтерес полягає в можливості оптимальної організації різних процесів хімічної технології. Реалізація даних процесів у мікрореакційній системі вимагає попереднього математичного моделювання операцій, що надає значні технологічні та економічні переваги.



Рис. 1. Галузі застосування мікроструктурних реакторів [2]

Постановка задачі

Вивчення технологічних характеристик мікроструктурного реактора для розробки математичної моделі хімічного процесу та проведення теоретичного експерименту.

Загальна характеристика мікроструктурного реактора. Мікроструктурними реакторами називають хімічні апарати, внутрішні розміри яких менші 1 мм [1]. Характерні розміри внутрішніх каналів у мікроструктурних реакторах знаходяться в діапазоні від мікрометра до міліметра (табл. 1).

Таблиця 1

Порівняння розмірів внутрішніх каналів макро-, мікро- і наноприладів [8]

Параметр	Макро	Мікро	Нано
Діапазон розмірів	$(1 \div 10^{-3})\text{м}$	$(10^{-3} \div 10^{-6})\text{м}$	$(10^{-6} \div 10^{-9})\text{м}$
Одиниці вимірювання	1 мм	1 мкм	1 нм
Відношення величини робочої поверхні до об'єму	100-1000 $\text{м}^2/\text{м}^3$	10000-50000 $\text{м}^2/\text{м}^3$	$\sim 100000 \text{ м}^2/\text{м}^3$

Основні переваги мікрореакційних систем. Мікрореактори відіграють важливу роль в подальшому розвитку хімічного машинобудування в мікромасштабі, тоді як хімізм, механізм реакції в значній мірі залишається незмінним. Тому їх

головна особливість – покращення режиму руху потоку та забезпечення інтенсифікації масо- і теплопереносу [1]. Серед ключових переваг мікрореакційної техніки виділимо такі:

1. Зменшення лінійних розмірів.

В результаті зменшення лінійних розмірів системи, рушійні сили для масо-, теплопереносу чи дифузійного потоку в розрахунку на одиницю об'єму чи одиницю поверхні зростають [1]. У зв'язку з цим при масштабуванні виникає проблема відводу теплоти реакції, особливо для сильно екзотермічних та швидкопротікаючих реакцій. Оскільки коефіцієнт теплообміну обернено пропорційний діаметру каналу, то в мікроструктурних реакторах з мікроканалами, ширина яких зазвичай знаходиться в діапазоні 50-500 мкм, а стінка між каналом для проведення реакції і каналом теплопереносу при необхідності може бути зменшена до 20-50 мкм, він досягає величини до 25000 Вт/м²·К. Отримане значення коефіцієнта, виміряне в мікропристроях, перевищує, у крайньому разі, на один порядок значення, що відповідають стандартним теплообмінним апаратам [11]. Максимально ефективний теплообмін повинен забезпечувати миттєве нагрівання та охолодження реакційних сумішей, підтримуючи ізотермічні умови реакції в усіх точках системи.

2. Збільшення відношення величини поверхні до об'єму.

В результаті зменшення розмірів мікроканалів відношення величини поверхні до об'єму помітно зростає. Як показано в табл. 1, специфічна поверхня каналів мікрореактора перевищує поверхню стандартних приладів більше, ніж у 50 разів. Це може бути використано для інтенсифікації процесів, наприклад, у каталітичних газофазних реакторах, де внутрішні стінки апарату покривають активною речовиною.

3. Зростання коефіцієнта масо-переносу.

Основною відмінністю мікроструктурних реакторів від стандартних об'ємних полягає в ламінарності руху потоків рідин та газів, що визначається числом Рейнольдса [2; 5]. Застосування капілярів дозволяє досягти практично ідеального перемішування реагентів за рахунок повторного циркуляційного перемішування крапель рідини під впливом тертя сегментованої рідини об стінки мікроканалів (рис. 2) [5, 7].

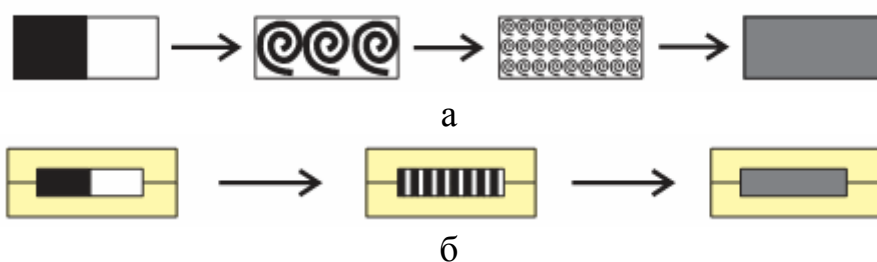


Рис. 2. Схематичне представлення процесу перемішування в мікрореакторі:
а) турбулентне перемішування; б) ламінарне перемішування [7]

4. Багатократне збільшення числа елементів.

Характерною властивістю мікроструктурних приладів є багатократне повторення основних елементів. Вони можуть працювати як послідовно, що застосовується в приладах попереднього відбору, так і паралельно, використовуючи спільну лінію живлення [1].

5. Гнучкість виробництва.

На відміну від кластичних виробничих установок, збільшення продуктивності мікрореакторів досягається не за рахунок збільшення їх розмірів, а шляхом збільшення кількості установок [6]. Сполучення окремих приладів виконується з допомогою каналів та зон з рівним розподілом потоку. Зростання числа установок гарантує, що бажані характеристики основного приладу зберігаються при зростанні загального об'єму системи.

б. Безпека та екологічність.

Мінімальна кількість реакційної суміші в мікрореакторі мінімізує небезпеку вибуху при проходженні термічно складних реакцій. Тому структуровані мікрореактори неперервної дії називають глобальним рішенням екологічних проблем для хімічних процесів та технологій. Також важливу роль відіграє значне зменшення кількості реагентів, як для лабораторних досліджень, так і при масштабуванні та масовому виробництві.

Практичне впровадження мікрореакторів у виробництво. На основі розглянутих переваг можна виділити області, в яких мікроапарати являються серйозними конкурентами традиційного хімічного обладнання [5]:

- лабораторні установки – для підвищення точності вимірювань;
- виробництво речовин та матеріалів (в тому числі наноматеріалів) – для досягнення тонкого дозування реагентів, забезпечення швидкого та ефективного перемішування в малих об'ємах;
- мобільні установки – завдяки значному зменшенню масогабаритних характеристик;
- крупнотоннажне хімічне виробництво – покращення ряду показників: якість перемішування, ефективність тепло- та масопереносу, селективність реакції та вихід, час проходження процесу.

Так, у 1995 році мікрореакційна техніка була вперше використана в промислових хімічних лабораторіях. О.Верц та ін. [1] описали неповне окиснення спирту в альдегід, що дозволило розробити цей процес у промисловому масштабі. Пізніше Я.Я. Лероу та ін. провели ряд каталітичних газофазних реакцій в лабораторіях DuPont для дослідження високотемпературних, небезпечних, каталітичних та фотохімічних газорідних процесів [1].

Для дослідження ефективності технології неперервних проточних реакторів ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг» та компанією Wingspeed AG (Німеччина) було створено лабораторну установку неперервної дії MR-Lab [5]. Дане обладнання призначене для дослідної роботи на мікроструктурних реакторах в вищих та середніх спеціальних навчальних закладах хімічного спрямування. Для вузів з поглибленим вивченням хімії та хімічної технології з метою фундаментальних досліджень було запропоновано автоматизовану установку модульного типу Qmix [5].

В наш час багато відомих європейських і американських хімічних та фармацевтичних компаній активно впроваджують нову передову технологію для багатотоннажного виробництва [1; 5]:

- Degussa, Німеччина (оксид пропілену до 50 000 т/год);
- Eurodyn G mbH, Німеччина (нітрогліцерин, до 16 000 т/год);
- Xi'an Huian Chemical, Китай (нітрогліцерин для медицини, 120 т/год);
- Siemens Axiva, Німеччина (поліакрилат, 2000 т/год);

- DSM Fine Chemicals, Австрія (вітамін D, 100 т/год);
- Synthacon GmbH, Німеччина (ряд продуктів тонкого органічного синтезу, до 200 т/год);
- Sigma Aldrich GmbH, Швейцарія (ряд продуктів тонкого органічного синтезу, до 20 т/год);
- Clariant, Німеччина (пігменти, 10 т/год);
- Schering, Німеччина (синтез стероїдів, 15 кг/день).

Підходи до моделювання процесів у мікрореакторі. Для усунення проблем, які виникають при проектуванні та оптимізації структури мікрореакторів, важливим аспектом є детальний опис процесів та реакцій, що відбуваються в робочому середовищі. Однак, вимірювання всередині самих реакторів у випадку малорозмірних приладів стає складним завданням, яке успішно вирішується шляхом математичного моделювання кінетики хімічних процесів. Попередній розрахунок з використанням сучасних програмних засобів дозволяє передбачити умови проведення дослідів, виконати планування експерименту і, таким чином, значно зменшити об'єм експериментальних робіт, витрату матеріалів та часу [1].

Але на даний час у літературі присутня обмежена кількість інформації про методи та підходи теоретичного дослідження мікрореакційних систем. Тому дана задача є актуальною і потребує детального вивчення. Так, у роботі [4] розроблено математичну модель мікрореактора, що описує гідродинамічні особливості процесу змішування реагентів та перенесення маси, з урахуванням перебігу хімічної реакції (на прикладі реакції омилення етилацетату). Система рівнянь була вирішена чисельним методом кінцевих елементів з використанням програмного продукту ANSYS (CFX).

Оцінку молекулярного змішування двофазного рідинного потоку в середовищі мікроканалів було проведено в [13] шляхом вирішення рівнянь Нав'є-Стокса та рівнянь конвекції-дифузії з використанням комерційного програмного пакету COMSOL Multiphysics (версія 3.1).

Для аналізу складних реакцій в багатофазних системах в роботі [10] було запропоновано плівкову модель для швидких реакцій на межі поділу фаз газ-рідина та модель мікрозмішування в об'ємі. Тут авторами при моделюванні було застосовано підхід Ейлера-Лагранжа, реалізований у відкритому для вільного доступу ресурсі – CFD-пакет «OpenFOAM».

У джерелі [12] наведено порівняння моделей руху потоків реагентів за ендо- та екзотермічних умов у режимі прямо- і протитечії в каталітичному мікрореакторі. До складу моделей входили рівняння матеріального, теплового та імпульсного балансів, а також рівняння перетворення реагентів і кінетичні рівняння реакцій, що відбувалися в системі. Реакційну систему було змодельовано в стаціонарному режимі з використанням програмного забезпечення COMSOL Multiphysics (Comsol, Inc., версія 3.3a).

Боровинською К.С. було представлено спеціально розроблений комплекс програм Kinetic для побудови кінетичних моделей процесів, що відбуваються в мікрореакторах, коли лімітуючою стадією є кінетика реакції. У дисертації [1] наведено математичну модель рідкофазного процесу алкілування фенілацетонітрилу, запропоновано модифіковані методи знаходження інтервальних оцінок кінетичних параметрів та проведено пошук оптимального режиму ведення процесу.

На основі хоч і нечисленних, але ґрунтовних, теоретичних досліджень різних процесів у мікроструктурному реакторі стало зрозуміло, що макроскопічна характеристика руху робочого середовища як неперервного середовища стає неповноцінною і вимагає застосування мікроскопічного підходу, що описує взаємодію на молекулярно-кінетичному рівні [3]. Тому повноцінна модель повинна включати рівняння матеріального та теплового балансів для прогнозованої системи, базові рівняння для фізичних параметрів перетворення реагентів, а також кінетичні рівняння для реакцій, що відбуваються в системі:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum G_i = 0 - \text{матеріальний баланс;} \\ \sum Q_i = 0 - \text{тепловий баланс;} \\ \frac{dX_i}{d\tau} = k C_A^m C_B^n - \text{кінетика хімічних реакцій;} \\ \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = f(\text{Re, Pr, Ar і тт.д.} - \text{гідродинаміка.} \end{array} \right.$$

Така система включає набір рівнянь різного типу, від лінійних до диференціальних рівнянь в частинних похідних, і потребує спеціальних математичних методів для вирішення конкретних задач. Крім того, важливим етапом моделювання є визначення граничних умов та встановлення припущень [12]. При цьому повна модель процесу може виявитися занадто складною для розв'язку. В такому випадку доцільним є застосування спеціальних засобів моделювання із залученням сучасних комп'ютерних технологій. На сьогодні існує багато успішних комерційних пакетів для моделювання складних хімічних процесів, найбільш відомими з яких є Aspen HYSYS, Aspen Plus, ANSYS, CHEMCAD, Pro II, Mathcad, COMSOL Multiphysics.

Висновки

Мініатюризація реакторів є серйозним кроком у розвитку сучасної хімічної технології. За рахунок малих поперечних розмірів каналів мікросистем радикальним чином змінюється співвідношення силових, енергетичних та масових потоків. Зокрема, послаблюється роль масових (об'ємних) факторів (гравітаційні, відцентрові, інерційні сили) та зростає роль поверхневих сил (капілярних, в'язких). Це зміщення балансу потоків можна регулювати шляхом математичного моделювання процесів, і таким чином вдається багатократно інтенсифікувати процеси для створення комбінацій технологічних умов, які є не можливими у звичайному обладнанні, а також для отримання унікальних продуктів та матеріалів.

Література

1. *Боровинская, Е.С.* Математические модели и комплексы программ для исследования и оптимизации жидкофазных реакций в микрореакторах [Текст] : дис. канд. тех. наук / Е.С. Боровинская. – Санкт-Петербург, 2008. – 190 с.
2. *Герbst, А.* Микрореакторы и нанотехнологии [Текст] / А. Герbst, В.Е. Шудегов, Р.С. Ярулин, Л.В. Наземцев // Нанотехнологии. Экология. Производство. – 2012. - №3 (16). – С. 78-82.

3. Лобур, М.В. Методи і засоби проектування мікропотоківих МЕМС типу lab-chip [Текст] / Лобур М.В., Матвійків О.М., Дмитришин Б.Б., Файтас О.І. // Львівська політехніка. – 2010. – с. 109-114.
4. Хайдаров, В.Г. Математическое моделирование режимов течения потока в микроструктурных системах [Текст] : дис. к. тех. наук / В. Г. Хайдаров. – Санкт-Петербург, 2013. – 125 с.
5. Яруллин, Р. Непрерывные проточные микрореакторы [Текст] / Р. Яруллин, А. Гербст // Микрореакторы и нанотехнологии. - 2012. – С. 44-49.
6. Ehrfeld, W. Encyclopedia of Industrial Chemistry [Text] / W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe // Wiley-VCH: Weinheim. – 1999. – 583 p.
7. Ehrfeld, W. Microreactors. New technology for modern chemistry [Text] / W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. - 651 p.
8. Herwing, H. Flow and heat transfer in micro systems [Text] / H. Herwing // Angew. Math. Mech. – 2002. – Vol. 82. – PP. 579-586.
9. Hessel, V. Chemical Micro Process Engineering. Processing and Plants [Text] / V. Hessel, H. Löwe, A. Müller, G. Kolb // Wiley-VCH Verlag. – 2005. - 651 p.
10. Radl, S. Fast reactions in bubbly flows: Film model and micromixing effects [Text] / S. Radl, D. Suzzi, Johannes G. Khinast // Ind. Eng. Res. – 2010. – Vol. 49(21). – PP.10715-10729.
11. Schubert, K. Realization and testing of microstructure reactors. Micro heat exchangers and micromixers for industrial applications in chemical engineering [Text] / K. Schubert, W. Ehrfeld, I.H. Rinard, R.S. Wegeng // Proceeding of the conference on Process Minutuarization: 2nd International Conference on Microreaction Technology, IMRET2. – 1998. – PP. 88-95.
12. Vaccaro, S. Results of modeling of a catalytic micro-reactor [Text] / S.Vaccaro, P. Ciabelli // 31st Meeting on Combustion. – 2012. – p. 1-6.
13. Zhang, Z. Quantitative characterization of micromixing simulation [Text] / Z. Zhang, C. Yim, Min Lim, X. Cao // AIP: Biomicrofluidics. – 2008. – Vol. 2(3).

УДК 763.3:56.416

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
МАКРОКИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВЯЗЫВАНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ В
КИПЯЩЕМ СЛОЕ
(СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ)**

Пацков В.П., Пацкова Т.В.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАКРОКІНЕТИКИ УТВОРЕННЯ ТА
ЗВ'ЯЗУВАННЯ ОКСИДІВ СІРКИ У КИПЛЯЧОМУ ШАРІ
(СТАН ПРОБЛЕМИ)**

Пацков В.П., Пацкова Т.В.