

УДК 541.12:532.5
PACS 47.57.-s

Управление перемешиванием в проточном микрореакторе с варьируемым зазором

Д. А. Брацун, Р. Р. Сираев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Пермь, ул. Комсомольский проспект, 29
email: DABracun@pstu.ru

Микрореакторы с непрерывным потоком реагентов находятся в центре революции, которая происходит в химической технологии. В отличие от традиционных реакторов загрузочного типа проточные реакторы имеют небольшой объем и обеспечивают высокую скорость движения растворителя, что дает возможность осуществлять быстрое перемешивание реагентов и эффективное протекание реакции. В работе теоретически рассматривается возможность использования ячейки Хеле-Шоу с переменной величиной зазора в качестве основного элемента реактора проточного типа. В качестве примера описывается протекающая в водном растворе реакция нейтрализации азотной кислоты гидроксидом натрия, которая в поле тяжести приводит к возникновению конвективной неустойчивости благодаря эффекту концентрационно-зависимой диффузии. Получены уравнения движения смеси, которые, в целом, являются аналогичными уравнениям фильтрации жидкости в пористой среде с переменной проницаемостью. С помощью численного моделирования показано, что прототипированием формы реакторной зоны можно успешно разделять входящие и выходящие потоки реагентов, контролировать интенсивность процессов перемешивания в нужных частях реактора, увеличивать или уменьшать величину продукта выхода. Обсуждается возможность управления хемогидродинамическими потоками в реакторе в реальном времени посредством локального изменения ширины зазора.

Ключевые слова: проточные реакторы; эффективное смешивание; хемоконвекция; ячейка Хеле-Шоу

Поступила в редакцию 08.11.2017; принята к опубликованию 15.11.2017

Control of mixing in a continuous-flow microreactor with a varied gap width

D. A. Bratsun, R. R. Siraev

Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky prospect 29, 614990, Perm
email: DABracun@pstu.ru

Continuous-flow microreactors are at the center of the revolution that occurs in chemical engineering technology. The advantages of these new reactor types are: the quick and effective mixing of the reagents, very small reagent quantities used for the synthesis, the regulation of the main reaction parameters, i.e. flow rate, residence time, pressure and so on with very high accuracy. In this paper, a Hele-Shaw cell with a variable gap width is theoretically analyzed as the main element of the flow reactor of more advanced type. As a test reaction, we consider the reaction of neutralization of nitric acid with sodium hydroxide occurring in water, which leads, as it was previously demonstrated, to convective instability in the gravity field due to the effect of concentration-dependent diffusion (CDD instability). We show that the equations of motion are, in general, analogous to the fluid filtration equations in a porous medium (Darcy problem) with the variable per-

meability. We demonstrate numerically that the prototyping the spatially-distributed shape of the reactor zone can successfully separate the incoming and outgoing flows of reagents, control the intensity of the mixing processes locally, increase or decrease the value of the product of the outlet. The possibility of controlling the chemo-hydrodynamic flows in a reactor in real time through a local change in the width of the gap is also discussed.

Keywords: continuous-flow reactor; mixing; chemoconvection; Hele-Shaw cell

Received 08.11.2017; accepted 15.11.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-4-26-36

1. Введение

Как известно, традиционное крупнотоннажное химическое производство осуществляется с помощью реакторов загрузочного типа, получивших в литературе название «batch-reactor» (BR) [1,2]. Процедура в общих чертах выглядит следующим образом: в отдельный закрытый сосуд загружаются исходные реагенты, начинается реакция, которая сопровождается перемешиванием реагентов с помощью мешалки механического или магнитного типа (последняя движется под действием вращающегося магнитного поля), приводящей жидкую среду в состояние турбулентности. После окончания реакции продукты из реактора выгружаются, сам реактор подвергается очистке, а затем цикл повторяется. Такой же подход использовался для получения фармацевтических субстанций при производстве лекарственных препаратов. Вместе с тем существовал и другой подход, основанный на непрерывном синтезе в потоке, но применялся он в основном в нефтехимической промышленности. Такой тип реакторов получил наименование «continuous-flow-reactor» (CFR) – реакторы проточного типа [1,2]. Существенные изменения в данной области наметились в начале 2000-х, когда началось проникновение новых технологий, основанных на непрерывном поточном процессе в тонкий органический синтез. Так как фармацевтическое производство нуждается скорее в гибкости перенастройки системы синтеза, чем в больших объемах выхода продукта, процесс развивался в сторону разработки всё более миниатюрных реакторов [1]. Отметим основные принципиальные преимущества использования микрореакторов проточного типа (CFMR) [3]:

- протекающие процессы реакции-диффузии-адвекции стационарны, поэтому достигаются стабильность технологического процесса и качество конечного продукта;
- равномерность и устойчивость процесса обеспечивают простоту управления;
- высокая производительность достигается за счет того, что из технологической цепочки исключается этап загрузки-выгрузки, а также очистки реактора;

- стабильное расходование основных и вспомогательных материалов и энергии из-за небольшого объема реакторной зоны;
- установки занимают меньший объем и площадь (при сравнимой производительности), увеличение выработки происходит не за счет масштабирования, а за счет тиражирования производственной линии.

В отличие от BR-реакторов для эффективного перемешивания реагентов в CFMR-реакторах могут быть использованы два основных физических принципа: диффузия и/или конвекция. При использовании диффузии в качестве главного инструмента перемешивания требуется создавать более высокие градиенты диффундирующих компонент и использовать каналы всё меньшего поперечного сечения. Поначалу развитие технологии микрореакторов происходило по этому пути [2,3]. Понятно, что при миниатюризации соединительных капилляров течение остается ламинарным, а сама реакторная зона, как правило, отсутствует за ненадобностью, так как перемешивание происходит непосредственно за местом соединения капилляров, подводящих свежие реагенты. У этого подхода есть свои недостатки: производство узких капилляров в те годы было затратным, прокачка жидкости через узкие каналы требует приложения значительного давления на концах установки, а выход продукта при миниатюризации проточной зоны также уменьшается. Главным же недостатком является ограничение на тип реакций, которые можно реализовать на CFMR-реакторах: при уменьшении времени смешивания реагентов уменьшается и время, за которое реакция должна произойти.

Поэтому во второй половине 00-х гг. появилось новое направление, которое при перемешивании делает ставку не на диффузию, а на возникновение вторичных течений конвективной природы. Реакторы такого типа получили наименование реакторов развитого течения («advanced-flow-reactor», AFR) [4]. Для более эффективного перемешивания в них выделяется специальная реакторная зона, в которой и организуется конвективное течение. Это приводит к увеличению производства продукта выхода, а также позволяет организовать процесс для реакций с меньшими значениями коэффициен-

та скорости реакции. При этом сами реакторы по-прежнему могут быть отнесены к классу микрореакторов (AFMR).

Необходимо отметить, что разработка AFMR-реакторов требует индивидуального подхода к каждой реакции и большого объема предварительной теоретической и экспериментальной работы, совместной работы специалистов разного профиля (как химиков, так и гидродинамиков). На данный момент адаптация методики синтеза методом загрузки к проведению в потоке осуществляется в основном эмпирическим методом путем подбора параметров, так как не существует единой теории, охватывающей все возможное разнообразие органических реакций, протекающих в растворе, с точки зрения физических, физико-химических и химических процессов, протекающих в ходе реакции в потоке. На сегодняшний день существует ряд примеров отработанных технологий получения органических соединений – полупродуктов для производства фармацевтических субстанций – методом непрерывного поточного синтеза [5–7]. Литература по непрерывным проточным реакторам начинает расти экспоненциально, отражая «взрывной» интерес исследователей к проблеме.

В данной работе теоретически рассматривается возможность использования ячейки Хеле-Шоу в качестве реакторной зоны AFMR-реактора. Для усиления эффекта перемешивания предлагается использовать ячейку с варьируемой величиной зазора таким образом, чтобы реакторная зона допускала более интенсивное конвективное движение, а область, через которую производится подвод свежих реагентов, обеспечивала бы более упорядоченное ламинарное движение жидкости. Ранее такого рода конвективные системы редко рассматривались в литературе. С одной стороны, изготовление ячейки с заранее предписанной вариацией толщины технически являлось непростой задачей. Однако, в настоящее время, в связи с появлением технологии трехмерной печати, все технические проблемы изготовления такой кюветы более не актуальны. С другой стороны, ячейка Хеле-Шоу традиционно рассматривалась как упрощенная модель движения жидкости, в рамках которой течение остается квазидвумерным. В этой связи вариация зазора выглядела ненужным усложнением задачи. Тем не менее в литературе имеется ряд работ, в которых обсуждались конвективные движения жидкости в ячейках Хеле-Шоу с неплоскими широкими гранями. В одной из первых работ [8] экспериментально и теоретически описывалось течение Сэфмана-Тейлора в ячейки Хеле-Шоу с однородным градиентом величины зазора. Обнаружено существенное влияние толщины слоя на появление вторичной неустойчивости. В работе [9] рассматривалась более сложная нестационарная модель: одна из широких стенок ячейки осуществляла периодическое качательное движе-

ние. Получены уравнения движения и проведен линейный анализ задачи. В работе [10] теоретически обсуждалась уже возможность управления процессами внутри ячейки за счет нестационарного движения стенок кюветы.

В качестве примера для простоты рассматривается протекающая в водном растворе реакция нейтрализации азотной кислоты гидроксидом натрия, которая в поле тяжести приводит к возникновению конвективной неустойчивости благодаря эффекту концентрационно-зависимой диффузии [11–14]. Этот эффект значительно усиливает перемешивание ингредиентов, что может быть использовано при изготовлении проточного реактора. Данная реакция обсуждается лишь в качестве примера использования контролируемого конвективного перемешивания в AFMR-реакторе.

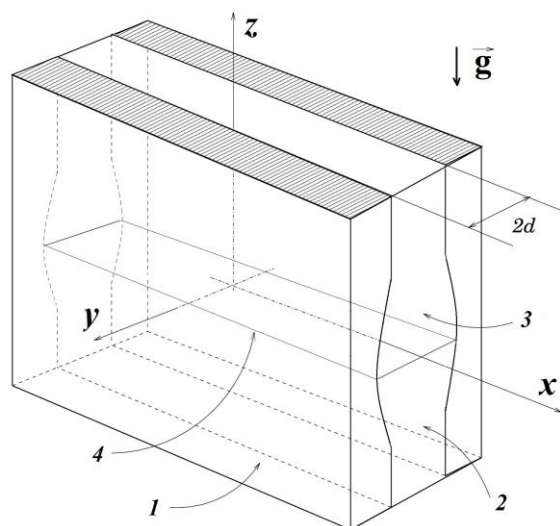


Рис. 1. Принципиальная схема реактора Хеле-Шоу с варьируемой величиной зазора: 1 – ячейка Хеле-Шоу; 2 – раствор воды с целюльозой; 3 – раствор воды с кислотой; 4 – контактная поверхность между растворами в начальный момент времени

2. Математическая модель

Рассмотрим движение жидкости в полости, сильно сжатой по одному из горизонтальных направлений. Начало отсчета расположим в центре кюветы, а оси расположим так, как это показано на рис. 1. Границы внутренней полости определим как $0 \leq x \leq L$, $-d \leq y \leq d$, $-H \leq z \leq H$, где толщина слоя в общем случае может меняться как по пространству, так и по времени:

$$d(t, x, z) = d_0(1 + \xi(t, x, z)). \quad (1)$$

Будем считать, что в любой точке (x, z) -плоскости толщина слоя много меньше высоты и ширины полости: $d \ll L, H$. Таким образом, выполняются требования приближения Хеле-Шоу, в

рамках которых течение жидкости можно приближенно считать двумерным. С другой стороны, будем считать отклонение широких стенок ячейки от плоскости (1) малым по сравнению с фиксированной толщиной: $\xi(t, x, z) \ll 1$. Кроме того, предположим, что отклонение ξ симметрично по отношению к середине слоя (рис. 1).

Представим трехмерное поле скорости \mathbf{U} : (U_x, U_y, U_z) в следующем виде:

$$\begin{aligned} U_x(t, x, y, z) &= \frac{3}{2} \left(1 - \frac{y^2}{d^2} \right) v_x(t, x, z), \\ U_y(t, x, y, z) &= 0, \\ U_z(t, x, y, z) &= \frac{3}{2} \left(1 - \frac{y^2}{d^2} \right) v_z(t, x, z), \end{aligned} \quad (2)$$

где \mathbf{v} : (v_x, v_y) – компоненты осредненной скорости жидкости в плоскости слоя. Зависимость компонент скорости (2) от y -координаты удовлетворяет условию прилипания жидкости на стенках и моделирует течение Пуазейлевского типа. Аппроксимации скорости (2) должны затем быть подставлены в уравнение Навье-Стокса и уравнение неразрывности и усреднены поперек слоя:

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{2d} \int_{-d}^d \dots dy. \quad (3)$$

В результате получим уравнения движения в приближении Хеле-Шоу:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{6}{5} \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{v} - \frac{3\nu}{d^2} \mathbf{v} + \frac{\langle \rho \rangle}{\rho_0} \mathbf{g}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \mathbf{v} \rangle = 0, \quad (5)$$

где ρ_0 – плотность растворителя (воды).

Кроме поправочного коэффициента $6/5$ при нелинейном члене уравнение (4) отличается от стандартного уравнения Навье-Стокса еще и дополнительным слагаемым, пропорциональным скорости жидкости. Оно описывает гидродинамическое сопротивление широких граней ячейки Хеле-Шоу и аналогично силе Дарси в пористой среде. Фактически в правой части уравнения (4) конкурируют два процесса: диффузия поля скорости, описываемая оператором Лапласа, и диссипация на стенках полости, описываемая слагаемым Дарси. Далее рассмотрим структуры, возникающие в ходе химической реакции. Их характерный размер определяется не размерами всей полости, как это происходит при тепловой конвекции, возникающей за счет внешнего нагрева жидкости, а соотношением скорости протекания реакции и диффузии реагентов. Если возникающая хемоконвективная структура с характерным размером l , значительно больше поперечного размера ячейки $l \gg d$, то процессом

диффузии, вообще говоря, можно пренебречь. В противоположном случае $l \ll d$, и движение жидкости настолько мелкомасштабно, что приближение Хеле-Шоу становится бессмысленным, а уравнение (4) сводится к стандартному уравнению Навье-Стокса. В дальнейшем будем полагать, что условие $l \gg d$ на всем протяжении слоя выполняется в системе настолько хорошо, что инерционными слагаемыми в левой части уравнения (4), а также процессами диффузии скорости в правой части (4) можно пренебречь. Тогда мы приходим к уравнению Дарси, которое учитывает изменяющуюся вдоль слоя величину зазора (1):

$$\mathbf{v} = \frac{d^3(t, x, z)}{3\eta} (-\nabla p + \langle \rho \rangle \mathbf{g}). \quad (6)$$

Приближение Буссинеска для конвективных задач конвекции предполагает, что изменения плотности за счет теплоты и концентрации реагентов учитываются только в слагаемых, зависящих от силы тяжести (например, в последнем слагаемом в уравнении (6)). Во всех остальных слагаемых вариациями плотности пренебрегают. Однако это не означает, что в данной задаче среда становится несжимаемой, так как усреднение уравнения (5) с учетом переменной толщины слоя (1) приводит к эффекту слабой сжимаемости независимо от других физических эффектов [8–10]:

$$\frac{\partial d}{\partial t} + \nabla \cdot (d \mathbf{v}) = 0. \quad (7)$$

Уравнения (6,7) могут описывать движение жидкости не только в статической ситуации, когда внутренний рельеф ячейки Хеле-Шоу предопределён заранее и не меняется в ходе эволюции, но и в случае внешнего управления, когда рельеф меняется во времени по определенному закону. Последнее учитывается первым слагаемым в уравнении (7). Любопытно, что в случае статического рельефа уравнения (6,7) совпадают с законом фильтрации жидкости через пористую среду с переменной проницаемостью.

В качестве реакции рассмотрим хорошо изученную реакцию нейтрализации кислоты основанием с выделением соли [11–14]:



протекающую со скоростью k . Хотя реакция является экзотермической, выделением теплоты будем пренебрегать, тем более что с помощью высокопроводных широких стенок ячейки можно организовать эффективный отвод теплоты из реакторной зоны. Пусть в начальный момент времени водные растворы кислоты и основания разделены в пространстве так, как это показано на рис. 1 (кислота – сверху, основание – внизу). Так как растворы водные, то система представляет собой два смешивающихся слоя.

Уравнения реакции-диффузии-конвекции для компонентов реакции (8) записываются как

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla A = \nabla D_a(A) \nabla A - k AB, \quad (9)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla B = \nabla D_b(B) \nabla B - k AB, \quad (10)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla S = \nabla D_s(S) \nabla S + k AB, \quad (11)$$

где буквами обозначены концентрации соответствующих величин, а диффузионные слагаемые записаны в наиболее общей форме [13], допускающей зависимость коэффициентов диффузии от концентрации соответствующих веществ. Функции D_i должны быть определены в (9–11) экспериментально и требуют обработки большого числа данных для каждой пары кислота – основание. Как показано в [11–13], эти зависимости имеют нелинейный характер и могут существенно влиять на поведение системы. Используемая в данной работе модель диффузии будет определена ниже. Как видно из (9–11), усреднение уравнений поперек слоя (3) не приводит к появлению новых слагаемых, так как принято вполне естественное допущение о непроницаемости широких стенок ячейки Хеле-Шоу для реагентов.

Если кювета «дышит» в реальном времени, то уравнение (7) требует использования естественных переменных для численного моделирования. Если же величина зазора ячейки Хеле-Шоу зависит только от координат и не меняется во времени $d = d(x, z)$, то возможна более простая формулировка. Действительно, вместо (7) можно записать:

$$\nabla \cdot (d \mathbf{v}) = 0, \quad (12)$$

где выполняется условие несжимаемости для скорости фильтрации $\mathbf{u} = d \mathbf{v}$, которую обычно вводят при рассмотрении движения жидкости через пористую среду и имеющую физический смысл расхода жидкости через поперечное сечение. Тогда уравнение (12) допускает введение функции тока

$$u_x = \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \quad u_z = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \quad (13)$$

после чего уравнение движения (6) может быть записано в следующей форме:

$$\Delta \Psi - \frac{3}{d} \nabla d \cdot \nabla \Psi = \frac{gd^3}{3\eta} \frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial x}. \quad (14)$$

Используя приближение Буссинеска для плотности в правой части (14) и безразмеривая задачу с помощью единиц $2d_0$, $4d_0^2/D_{a0}$, $D_{a0}/2d_0$ и A_0 для длины, времени, скорости и концентрации соответственно (здесь D_{a0} – табличное значение коэффициента диффузии кислоты в воде при температуре 25 °C и сверхмалой концентрации, A_0 –

начальная концентрация кислоты в базовом слое), получим систему уравнений в конечном виде:

$$\Delta \Psi - \frac{3}{d} \nabla d \cdot \nabla \Psi = \frac{d^3}{12} \left(R_A \frac{\partial A}{\partial x} + R_B \frac{\partial B}{\partial x} + R_S \frac{\partial S}{\partial x} \right),$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{d} \frac{\partial(\Psi, A)}{\partial(z, x)} = \nabla D_a(A) \nabla A - \alpha AB,$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{1}{d} \frac{\partial(\Psi, B)}{\partial(z, x)} = \nabla D_b(B) \nabla B - \alpha AB, \quad (15)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{d} \frac{\partial(\Psi, S)}{\partial(z, x)} = \nabla D_s(S) \nabla S + \alpha AB.$$

В данной работе мы используем модель концентрационно-зависимой диффузии [11,13], разработанную для пары азотная кислота – гидроксид натрия и их соли нитрата натрия, которая адекватно работает в диапазоне концентраций до 3 моль/л:

$$D_a(A) \approx 0.158A + 0.881,$$

$$D_b(B) \approx -0.087B + 0.594, \quad (16)$$

$$D_s(S) \approx -0.284S + 0.478.$$

В системе уравнений (15) появились безразмерные параметры: число Дамкёлера $\alpha = 4kA_0d_0^2/D_{a0}$, которое показывает отношение характерных скоростей диффузии и реакции, а также набор концентрационных чисел Рэлея $R_i = g\beta_i A_0 8d_0^2/\nu D_{a0}$ ($i = a, b, s$). Первый параметр точно оценить сложно, так как измерение скорости реакции в распределенных системах требует непростой процедуры. Однако известно, что реакция протекает на несколько порядков быстрее диффузии. Для удобства вычислений мы берём значение $\alpha = 10^3$. Числа Рэлея можно оценить как $R_a = 3.2 \times 10^5$, $R_b = 3.8 \times 10^5$, $R_s = 5.1 \times 10^5$ [14].

Как хорошо видно из формул (16), молекулы щелочи и соли с ростом концентрации диффундируют медленнее, в то время как процесс диффузии кислоты, наоборот, ускоряется. Так как для каждого элемента жидкого объема концентрации реагентов и продукта реакции весьма различаются, то для анализа его движения удобно ввести величину полной безразмерной плотности:

$$\rho(x, z) = R_a A(x, z) + R_b B(x, z) + R_s S(x, z). \quad (17)$$

Зададим безразмерную полутолщину ячейки Хеле-Шоу (1), варьируемую по величине, как

$$d(x, z) = 1 + \zeta \text{H}(H_0 - z) \text{H}(H_0 + z) \cos \frac{\pi z}{2H_0}, \quad (18)$$

где $\text{H}(x)$ – функция Хэвисайда. Запись (18) гарантирует, что вариация ячейки по толщине происходит только в полосе $-H_0 \leq z \leq H_0$. За пределами этой зоны толщина ячейки остается фиксирован-

ной: $d(x,z) = 1$. Амплитуда ζ определяет в полосе $-H_0 \leq z \leq H_0$ степень отклонения границ реактора от плоскости. Противоположная стенка реактора задается симметрично границе (18). На рис. 2 приведен пример границ реактора Хеле-Шоу, задаваемых с помощью формулы (18).

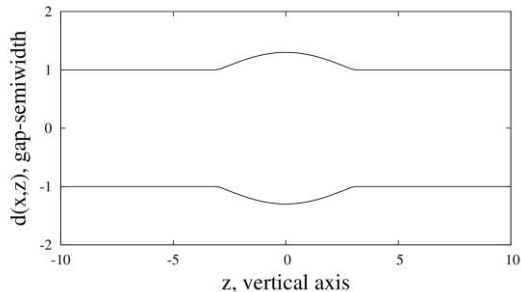


Рис. 2. Пример границ ячейки Хеле-Шоу переменной толщины, задаваемых формулой (18) для фиксированных значений параметров: $\zeta = 0.3$, $H_0 = 3$

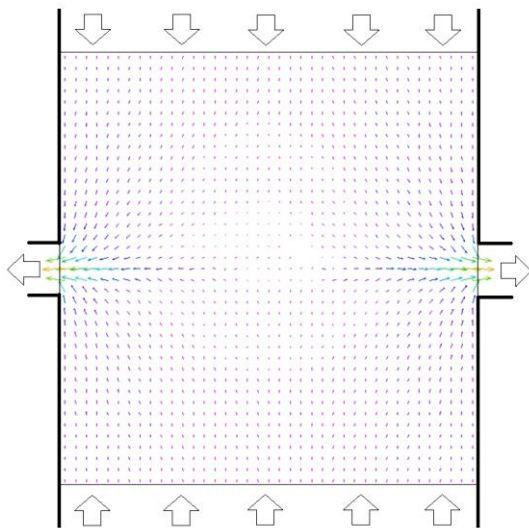


Рис. 3. Общая схема подвода свежих реагентов и отвода продукта реакции в реакторе проточного типа. Растворы кислоты и основания поступают соответственно сверху и снизу, а продукты реакции выводятся через боковые каналы

Будем рассматривать случай, когда начальные концентрации кислоты и основания равны A_0 . Кроме того, эта пропорция выдерживается во время последующей эволюции системы. Как было показано в работе [11], для случая закрытого реактора (процесс протекает без пополнения свежих реагентов извне), при приведении реагентов в соприкосновение возникает неустойчивость концентрационно-зависимой диффузии (CDD эффект). Причина возникновения неустойчивости связана с формированием в поле тяжести неустойчивой

стратификации плотности. Скорость диффузии соли (16) быстро уменьшается с ростом её концентрации, что вызывает локальное накопление продукта реакции в зоне реакции. Так как соль достаточно тяжелая, её вклад в плотность (17) существенна, что приводит к возникновению локального максимума плотности. Из-за неустойчивой стратификации внутри плотностного кармана возникает хемоконвекция, которая представляет собой систему периодических ячеек, зажатых между двумя горизонтальными слоями неподвижной жидкости. Как показано в эксперименте [12,13], такая циркуляция могла продолжаться квазистационарно достаточно долго (десятки часов), до полного расходования исходных реагентов. Далее рассмотрим, как эта неустойчивость, возникающая в узкой горизонтальной полосе, примыкающей к первоначальной контактной поверхности, реагирует на изменение толщины ячейки. Формула (18) устроена таким образом, что варьирование зазора между стенками происходит как раз в полосе развития CDD неустойчивости.

Обсудим граничные условия. В данной работе мы рассматриваем случай реактора проточного типа (рис. 3). Будем считать, что через верхнюю границу постоянно подается раствор кислоты, а через нижнюю – раствор основания. При этом вместо потоков на горизонтальных границах удобно задать постоянные значения концентрации:

$$z = +H: \quad A = 1, \quad B = 0, \quad S = 0, \quad (19)$$

$$z = -H: \quad A = 0, \quad B = 1, \quad S = 0. \quad (20)$$

Одновременно будем полагать, что из реакционной зоны в полосе $-H_0 \leq z \leq H_0$ происходит постоянный отвод раствора соли (продукта реакции). Граничные условия для концентраций на выходе могут быть описаны с использованием условий Данквертса [15]. Они включают предположения о том, что конвективный поток в направлении выводящего канала достаточно большой, а диффузионный перенос в этом же направлении мал. Поэтому разумно предположить, что поток вещества на границе, перпендикулярной оси канала, равняется нулю. В остальных частях боковых вертикальных границы мы ставим обычное условие отсутствия потока вещества. Тогда получим:

$$x = 0, L: \quad \frac{\partial A}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial z} = 0. \quad (21)$$

Граничные условия для функции тока, с учетом вида уравнения движения (14), определим следующим образом. На верхней и нижней границах:

$$z = -H: \quad \Psi = Q \frac{x}{L}, \quad (22)$$

$$z = +H: \quad \Psi = Q \left(1 - \frac{x}{L} \right), \quad (23)$$

где Q – безразмерная скорость поступления растворов с реагентами. Эта величина является еще одним параметром системы. Для выводящих продукт реакции каналов запишем условия:

$$x = 0, L, -H_0 \leq z \leq H_0: \Psi = \frac{1}{2}Q \left(1 \pm \frac{z}{H_0} \right). \quad (24)$$

На остальных границах условия для функции тока зададим так:

$$x = 0, -H \leq z \leq -H_0: \Psi = 0, \quad (25)$$

$$x = 0, H_0 \leq z \leq H: \Psi = 0, \quad (26)$$

$$x = L, -H \leq z \leq -H_0: \Psi = Q, \quad (27)$$

$$x = L, H_0 \leq z \leq H: \Psi = Q. \quad (28)$$

Основной контрольной величиной в задаче является общий выход продукта реакции через отводящие каналы. Оценимого можно с помощью вычисления мгновенного потока растворителя, выводящего соль из реакторной зоны через правый и левый каналы (рис. 3):

$$f_S(t) = \left| \int_{left} uSdz \right| + \left| \int_{right} uSdz \right|. \quad (29)$$

Так как процесс может быть нестационарным, имеет смысл усреднять поток (24) по времени:

$$F_S = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f_S(t) dt, \quad (30)$$

где усреднение ведется по всему времени наблюдения за системой.

Сформулированная нестационарная краевая задача (15,16,18–28) для переменных Ψ, A, B, S решалась численно методом конечных разностей. Дифференциальные уравнения аппроксимировались стандартными конечно-разностными выражениями с использованием односторонних разностей для производных по времени и центральных разностей для пространственных производных. Полученные конечно-разностные уравнения решались с применением явной схемы. Основные расчеты проводились на равномерных сетках с шагом по координате 0.2. Например, для реактора размером 100×100 использовалась квадратная сетка 500×500 узлов. Такая сетка гарантировала качественное разрешение для получения CDD неустойчивости.

3. Результаты расчетов

Численно было исследовано поведение двух систем, представляющих большой (размером 100×100) и малый (20×20) реакторы проточного типа. Обсудим полученные результаты. В таблице 1

представлены результаты расчетов для большого реактора. Рис. 4 показывает, как растет выход продукта реакции с увеличением амплитуды ζ , управляющей отклонением стенок ячейки Хеле-Шоу, от плоской формы (18).

Таблица 1. Численные результаты, полученные для большого проточного реактора (100×100).

ζ	F_s	%
0.0	5.8	13.0
0.1	6.8	15.2
0.2	7.7	17.9
0.3	8.8	20.3
0.4	10.1	23.5
0.5	10.9	26.1
0.6	11.0	27.5
0.7	11.1	27.5
0.8	11.0	25.8
0.9	10.9	26.0
1.0	10.9	26.5

Примечание: Третий столбец даёт процент продукта реакции в общем потоке вещества, выходящем из реактора

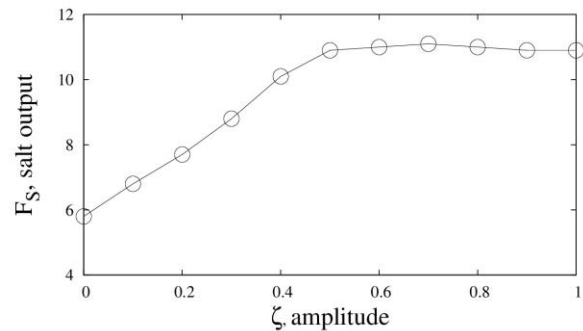


Рис. 4. Зависимость усредненного потока продукта реакции на выходе из реактора от амплитуды ζ . Размер реактора 100×100 . Размер реакторной зоны $H_0 = 5$. Скорость жидкости на входе в реактор $Q = 25$

Хорошо видно, что на начальном этапе уширение зоны реакции ведёт к более интенсивному перемешиванию и увеличению выхода продукта по линейному закону. Процесс продолжается примерно до $\zeta = 0.5$, а затем система выходит на насыщение – дальнейшее расширение зоны уже никак не сказывается на количестве выходящего продукта. Подобную же зависимость демонстрирует процент продукта реакции в общем потоке вещества, выходящего из реактора. Процент также растет с ростом ζ , достигая максимального значения 27.5% при $\zeta = 0.6$, а затем даже слегка уменьшается. Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемым способом можно увеличить интегральный поток продукта реакции примерно в 2 раза.

Расчеты показали, что в большей части реактора наблюдается нестационарное течение. Вслед-

ствие выгорания реагентов и откачивания продукта реакции в реакторной зоне образуется дополнительная зона сильной неустойчивой стратификации, которая под действием силы Архимеда всплывает в области подачи кислоты, нарушая таким образом равномерный приток реагента к зоне реакции. Вследствие этого на выходе из реактора наблюдаются сильные пульсации концентрационных полей, особенно в начале эволюции. На рис. 5 представлен мгновенный вид поля концентрации продукта реакции в момент времени $t = 10$ (примерно 3200 с в размерных единицах), который показывает, что основное количество соли сосредоточено в узкой области, где возникает CDD неустойчивость. Именно в этой области варьируется величина зазора ячейки Хеле-Шоу. Таким образом, увеличение продукта выхода, видимое на рис. 4, очевидно, связано с увеличением интенсивности хемоконвективных вихрей, возникающих из-за CDD эффекта.

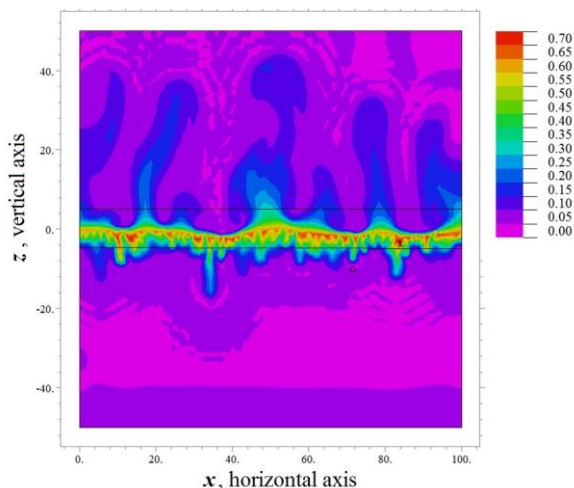


Рис. 5. Мгновенный вид поля концентрации соли в момент времени $t = 10$. Размер реактора 100×100 . Размер реакторной зоны $H_0 = 5$. Скорость жидкости на входе в реактор $Q = 25$. Амплитуда отклонения широких стенок реактора от плоскости $\zeta = 0.7$. Горизонтальные линии выделяют область, где толщина реактора варьируется

Вместе с тем вторичная неустойчивость в форме всплывающих плюмов, которые уносят часть возникающей соли (рис. 5), снижает общую эффективность работы реактора.

Рассмотрим теперь случай реактора меньшего размера при сохранении базовой величины зазора и его вариации в реакторной зоне. Таблица 2 и рис. 6 показывают, что интегральный поток продукта реакции в проточном реакторе меньших размеров существенно увеличился. Причина, по-видимому, заключается в том, что при той же интенсивности конвективного движения, определяемого природой неустойчивости, размер кюветы становится меньше, что обуславливает лучшее перемешивание системы за счет конвекции, а, зна-

чит, – увеличение пространственной скорости реакции. Интересно отметить, что эффект увеличения выхода продукта с уширением зоны реакции наблюдается во всем диапазоне исследованных значений амплитуды ζ . При увеличении амплитуды до 2 интегральный выход продукта увеличился почти в 3 раза (рис. 6).

Таблица 2. Численные результаты, полученные для небольшого проточного реактора (20×20).

ζ	F_s	%
0.0	16.9	9.0
0.3	21.8	12.3
0.6	25.5	15.9
1.0	33.5	19.6
1.5	40.5	24.9
2.0	45.7	27.8

Примечание: Третий столбец даёт процент продукта реакции в общем потоке вещества, выходящем из реактора

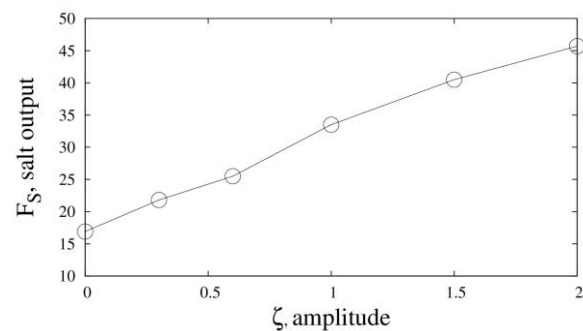


Рис. 6. Зависимость усредненного потока продукта реакции на выходе из реактора от амплитуды ζ . Размер реактора 20×20 . Размер реакторной зоны $H_0 = 1$. Скорость жидкости на входе в реактор $Q = 100$

Вероятно, можно и далее увеличивать амплитуду ζ , но возникает вопрос об обоснованности разработанной математической модели, которая была получена из условия малости вариаций зазора по сравнению с базовым значением d_0 . Другим потенциальным параметром, который может оказать влияние на эффективность работы реактора, является ширина зоны вариации зазора H_0 . На рис. 7 представлен мгновенный вид поля концентрации соли в момент $t = 2$ (примерно 640 с в размерных единицах), а также отчерчена зона варьируемого зазора (две горизонтальные линии). Хорошо видно, что большая часть области активного перемешивания и образования соли за счет CDD неустойчивости попадает внутрь модулируемой зоны. Небольшая выгнутость фронта реакции в верхней части зоны связана с появлением слабых крупномасштабных потоков.

Расчеты показали, что в небольшом реакторе течение становится более устойчивым. На выходе потоки реагентов и продукта испытывают слабые пульсации, которые связаны с периодическим характером CDD неустойчивости. При отсасывании раствора с продуктом из реакторной зоны конвективные ячейки, богатые солью, выходят из реактора поочередно, что приводит к периодическому характеру поведения потока продукта. Из рис. 7 хорошо видно, что существенный вклад в общую стабилизацию системы вносят постоянный отвод жидкости из реакторной зоны, а также увеличение скорости на входе в реактор.

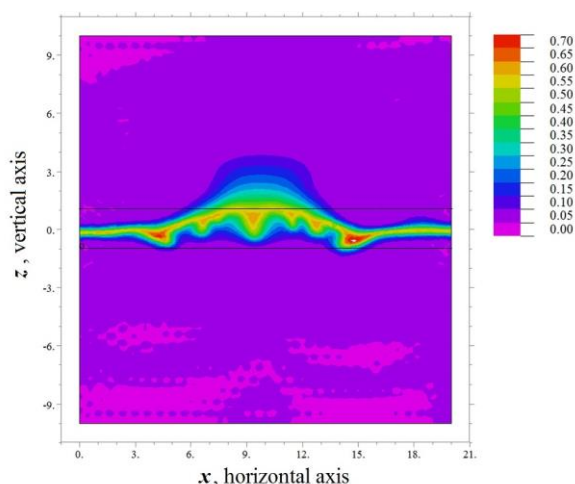


Рис. 7. Мгновенный вид поля концентрации соли в момент времени $t = 2$. Размер реактора 20×20 . Размер реакторной зоны $H_0 = 1$. Скорость жидкости на входе в реактор $Q = 100$. Амплитуда отклонения широких стенок реактора от плоскости $\zeta = 0.6$. Горизонтальные линии выделяют область, где толщина реактора варьируется

4. Обсуждение и заключение

Проточные AFMR-реакторы, которые используют для перемешивания вторичных конвективных или гидродинамических движений, необходимо применять для развития химических технологий в интересах фармацевтического производства. Появившись совсем недавно, они уже продемонстрировали свою эффективность по отношению к реакторам других типов.

В работе рассмотрен эффект влияния варьируемой ширины зазора квазиплоского реактора Хеле-Шоу проточного типа, который можно отнести к семейству AFMR-реакторов. Такой способ управления процессами в реакторе до сих пор не обсуждался в литературе (по крайней мере, такие работы авторам не известны), так как до последнего времени осуществить технически это было не просто. Однако, появление принтеров для трехмерной печати дало техническую возможность для производства таких реакторов с хорошей точностью.

В работе показано, что манипулирование с формой широких стенок проточных реакторов с квазиплоской реакторной зоной открывает широкие возможности для управления процессами внутри реактора. Такое управление может быть организовано пассивным образом – за счет прототипирования формы стенок реактора на компьютере. В ходе предварительного математического моделирования можно рассчитать форму реактора исходя из целей управления. Например, интенсивность нежелательного течения можно значительно уменьшить, если задать в области его формирования более узкий зазор между широкими стенками реактора, т.е. локально задавая пониженную проницаемость в среде. И наоборот, желательное течение, которое производит в реакторе полезную работу, можно поддержать, расширяя зазор в области его существования.

В данной работе мы продемонстрировали, что эффект есть и он значителен. В случае реактора большего размера увеличение выхода продукта реакции составило более 100% (см. рис. 4), а для реактора меньших размеров эффект даже сильнее – 200% (см. рис. 6). Так как интересны именно микрореакторы, то полученный результат оказывается весьма обещающим с точки зрения технологии производства фармацевтических компонент.

В заключение укажем, что разработанная модель может быть использована также для описания активного внешнего управления за процессами внутри реактора. Уравнение (7) позволяет описывать явления при изменении величины зазора между стенками в реальном времени. Для этого стенки реактора должны быть выполнены из деформируемого (но химически инертного и стойкого!) материала. Если это условие выполнено, то возможно спроектировать устройство, которое будет изменять локальную проницаемость среды внутри реактора в ходе самой эволюции. Если выход продукта принять за контрольный параметр, то можно запрограммировать внешний контроллер таким образом, чтобы он в реальном времени стимулировал бы в реакторе полезные конвективные течения, а вредные течения блокировал.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант №17-41-590100p_a).

Список литературы

1. *Reschetilowski W.* (Ed.) *Microreactors in preparative chemistry.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013. 352 p. DOI: 10.1002/9783527652891
2. *Hessel V. L., Holger-Schönfeld, F.* *Micromixers – a review on passive and active mixing principles // Chemical Engineering Science.* 2005. Vol. 60. P. 2479–2501. DOI: 10.1016/j.ces.2004.11.033

3. Jensen K. F. Microreaction engineering – is small better? // *Chemical Engineering Science*. 2001. Vol. 56. P. 293–303. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00230-X
4. Nieves-Remacha M.J., Kulkarni A.A., Jensen K.F. Hydrodynamics of liquid-liquid dispersion in an advanced-flow reactor // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. Vol. 51. P. 16251–16262. DOI: 10.1021/ie301821k
5. Mascia S., Heider P. L., Zhang H., Lakerveld R., Benyahia B., Barton P. I., Braatz R. D., Cooney C. L., Evans J. M. B., Jamison T. F., Jensen K. F., Myerson A. S., Trout B. L. End-to-end continuous manufacturing of pharmaceuticals: integrated synthesis, purification, and final dosage formation // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. Vol. 52. P. 12359–12363. DOI: 10.1002/anie.201305429
6. Baumann M., Baxendale I. R. The synthesis of active pharmaceutical ingredients (APIs) using continuous flow chemistry // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2015. Vol. 11. P. 1194–1219. DOI:10.3762/bjoc.11.134
7. Pellegatti L., Sedelmeier J. Synthesis of vildagliptin utilizing continuous flow and batch technologies // *Organic Process Research and Development*. 2015. Vol. 19. P. 551–554. DOI: 10.1021/acs.oprd.5b00058
8. Zhao H., Casademunt J., Yeung C., Maher J. V. Perturbing Hele-Shaw flow with a small gap gradient // *Physical Review A*. 1992. Vol. 45. P. 2455–2460.
9. Zhang S.-Z., Louis E., Pla O., Guinea F. Linear stability analysis of the Hele-Shaw cell with lifting plates // *European Physical Journal B*. 1998. Vol. 1. P. 123–127. DOI: 10.1007/s100510050161
10. Dias E.O., Miranda J.A. Taper-induced control of viscous fingering in variable-gap Hele-Shaw flows // *Physical Review E*. 2013. Vol. 87. 053015. DOI: 10.1103/PhysRevE.87.053015
11. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids // *Physical Review E*. 2015. Vol. 92. 011003. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.011003
12. Bratsun D. A., Stepkina O. S., Kostarev K. G., Mizev A. I., Mosheva E. A. Development of concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids under influence of constant or variable inertia // *Microgravity Science and Technology*. 2016. Vol. 28. N. 6. P. 575–585. DOI: 10.1007/s12217-016-9513-x
13. Автова Е. В., Брацун Д. А., Костарев К. Г., Мизев А. И., Мошева Е. А. Конвективная неустойчивость в двухфазной системе реагирующих жидкостей с диффузией, зависящей от концентрации компонентов // *Вычислительная механика сплошных сред*. 2015. Т. 8. № 4. С. 345–358. DOI: 10.7242/1999-6691/2015.8.4.29
14. Брацун Д. А. Внутренние волны плотности ударного типа, индуцированные хемоконвекцией в смешивающихся реагирующих жидкостях // *Письма в журнал технической физики*. 2017. Том. 43, Вып. 20. С. 69–77. DOI: 10.21883/PJTF.2017.20.45152.16927
15. Данквертс П. В. Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973. 296 с.

References

1. Reschetilowski W. (Ed.) *Microreactors in preparative chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013. 352 p.
2. Hessel V. L., Holger-Schönfeld F. Micromixers – a review on passive and active mixing principles. *Chemical Engineering Science*, 2005, vol. 60, pp. 2479–2501. DOI: 10.1016/j.ces.2004.11.033
3. Jensen K. F. Microreaction engineering – is small better? *Chemical Engineering Science*, 2001, vol. 56, pp. 293–303. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00230-X
4. Nieves-Remacha M. J., Kulkarni A. A., Jensen K. F. Hydrodynamics of liquid-liquid dispersion in an advanced-flow reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, pp. 16251–16262. DOI: 10.1021/ie301821k
5. Mascia S., Heider P.L., Zhang H., Lakerveld R., Benyahia B., Barton P.I., Braatz R.D., Cooney C.L., Evans J.M.B., Jamison T.F., Jensen K.F., Myerson A.S., Trout B.L. End-to-end continuous manufacturing of pharmaceuticals: integrated synthesis, purification, and final dosage formation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, vol. 52, pp. 12359–12363. DOI: 10.1002/anie.201305429
6. Baumann M., Baxendale I. R. The synthesis of active pharmaceutical ingredients (APIs) using continuous flow chemistry. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2015, vol. 11, pp. 1194–1219. DOI:10.3762/bjoc.11.134
7. Pellegatti L., Sedelmeier J. Synthesis of vildagliptin utilizing continuous flow and batch technologies. *Organic Process Research and Development*, 2015, vol. 19, pp. 551–554. DOI: 10.1021/acs.oprd.5b00058
8. Zhao H., Casademunt J., Yeung C., Maher J. V. Perturbing Hele-Shaw flow with a small gap gradient. *Physical Review A*, 1992, vol. 45, pp. 2455–2460.
9. Zhang S.-Z., Louis E., Pla O., Guinea F. Linear stability analysis of the Hele-Shaw cell with lifting plates. *European Physical Journal B*, 1998, vol. 1, pp. 123–127. DOI: 10.1007/s100510050161

10. Dias E.O., Miranda J.A. Taper-induced control of viscous fingering in variable-gap Hele-Shaw flows. *Physical Review E*, 2013, vol. 87, 053015. DOI: 10.1103/PhysRevE.87.053015
11. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids. *Physical Review E*, 2015, vol. 92, 011003. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.011003
12. Bratsun D. A., Stepkina O. S., Kostarev K. G., Mizev A. I., Mosheva E. A. Development of concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids under influence of constant or variable inertia. *Microgravity Science and Technology*, 2016, vol. 28, no. 6. pp. 575–585. DOI: 10.1007/s12217-016-9513-x
13. Aitova E. V., Bratsun D. A., Kostarev K. G., Mizev A. I., Mosheva E. A. Convective instability in a two-layer system of reacting fluids with concentration-dependent diffusion. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2016, vol. 57, no. 7. pp. 1226–1238. DOI: 10.1134/S0021894416070026
14. Bratsun D. A. Internal density waves of shock type induced by chemoconvection in miscible reacting liquids. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, no. 10. pp. 944–947.
15. Danckwerts P. V. *Gas-liquid reactions*. New York: McGraw-Hill Book Co., 1970. 276 p.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Брацун Д. А., Сираев Р. Р. Управление перемешиванием в проточном микрореакторе с заданным варьированием ширины зазора // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 4 (38). С. 26–36. doi: 10.17072/1994-3598-2017-4-26-36

Please cite this article in English as:

Bratsun D. A., Siraev R. R. Control of mixing in a continuous-flow microreactor with a given variation in the gap width // Bulletin of Perm University. Physics, 2017, no. 4 (38), pp. 26–36. doi: 10.17072/1994-3598-2017-4-26-36