

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 66.023:519.86

І.Д. Лучейко

ДЕЗАКТИВАЦІЯ КАТАЛІЗАТОРА В СИСТЕМІ “ПОСЛІДОВНА РЕАКЦІЯ $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ + КАТАЛІЗАТОР + ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ЗМІШУВАННЯ”

In this paper, we obtain the analytic solution of the problem describing the non-stationary functioning mode of the system caused by deactivation of the solid catalyst. This mode is expressed in consecutive reaction $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ + catalyst + mixing continuous reactor. We calculate the rational (maximum profitable) operation time $\bar{\tau}_{\max}$ of the industrial catalyst. Hence we solve the problem based on the system of differential equations for instantaneous balance of concentrations. The formal kinetics of the reaction is described by the power dependence, while the kinetics of weak catalyst deactivation is described by the linear dependence. The system of equations for arbitrary orders n_i of reactionary stages was linearized under the condition of small relative deviations of concentrations from nominal (initial) values. We also obtain the formulas for calculating relative deviations ε_{s2} of selectivity s_2 as well as $\varepsilon_{\eta 2}$ of yield η_2 from nominal for main product A_2 . Values ε_{s2} and $\varepsilon_{\eta 2}$ depend on stages orders, the simplex of constants of the catalyst deactivation speeds, the simplex of nominal degree of A_1 reagent transformation as well as its final concentration and the simplex of selectivity of reactionary stages. We prove there are effects of the mode self-regulation in relation to selectivity ($\varepsilon_{s2} = 0$) or yield ($\varepsilon_{\eta 2} = 0$) of A_2 product. In case of the first-order $n_i = 1$ reaction, we calculate the nomogram for determining the rational term of operation $\bar{\tau}_{\max} \gg 1$ of the industrial catalyst by the “maximum-admissible” value of $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} \ll 1$.

Вступ

Математичне моделювання хіміко-технологічних процесів у реальних — нестационарних — умовах їх проведення є актуальною проблемою [1–5]. Коректна постановка окремої задачі та її розв'язання числовими методами на ЕОМ може забезпечити адекватність моделі оригіналу. Однак така відповідність має формальну природу, оскільки фізична суть залишається прихованою. Тому в цьому плані перевага аналітичних розв'язків неспростовна [2, 3]. Зокрема, це повністю узгоджується з [2], де показано, що саме аналітичні розв'язки є опорними при вивченні властивостей числових алгоритмів, крім того, результати їх тестування більш інформативні.

Апаратне оформлення неперервних гетерогенно-каталітичних процесів дуже багатоманітне [4], але основою для розрахунку хімічного реактора служать дві ідеальні моделі: проточного змішування (РІЗ) і витиснення (РІВ) [1, 3, 5–11]. Незважаючи на істотні спрощення, вони дають змогу з'ясувати головні закономірності перебігу реального процесу.

При цьому негативною особливістю більшості каталітичних реакцій у системі “рідина (газ) + тверде тіло” є дезактивація твердого каталізатора. Водночас спостерігається і зниження селективності процесу, що веде до вагомих економічних збитків. Так, зростання селек-

тивності при збільшенні часу працездатності каталізатора на 10 % (і відповідному зниженню його витрати) дає на порядок більший економічний ефект, ніж внаслідок зменшення обсягу виробництва каталізатора [5]. Отже, раціональний (максимально допустимий) термін експлуатації має принципове значення і є важливою частиною проблеми підбору каталізатора [5–7].

Ця робота є продовженням [6–11], де досліджені нестационарні процеси в РІВ і проточному РІЗ, обумовлені малими збуреннями концентрації реагенту на вході; вплив дезактивації каталізатора як однієї з основних причин нестационарності проаналізовано для випадку реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ у РІВ [6] і РІЗ [7, 9]. Зазначимо, що врахування малих збурень і розрахунків відповідних ефектів — одна з ключових проблем розвитку математичного та числового моделювання [2].

Постановка задачі

Мета роботи — знайти аналітичний розв'язок задачі опису нестационарного — викликаного дезактивацією каталізатора — режиму функціонування системи “каталітична реакція $A_1 \xrightarrow{n_1, k_1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow{n_2, k_2} \alpha_3 A_3$ + проточний РІЗ”; розрахунок практично доцільного часу експлуатації промислового каталізатора.

Формування математичної моделі

У загальному випадку нестационарного, ізотермічного режиму система рівнянь балансу для миттєвих кількостей реагентів із врахуванням стехіометрії реакції [8, 10] матиме вигляд

$$\begin{cases} \frac{d(C_1 V)}{d\tau} = C_1^{\text{BX}} v^{\text{BX}} - C_1 v - V w_1, \\ \frac{d(C_2 V)}{d\tau} = -C_2 v + V(\alpha_2 w_1 - w_2), \\ \frac{d(C_3 V)}{d\tau} = -C_3 v + V\alpha_3 \alpha_2^{-1} w_2, \\ \tau = 0, C_1^{\text{BX}} = C_{01}^{\text{BX}}, v = v_0, w_i = w_{0i}, C_j = C_{0j}, \end{cases} \quad (1)$$

де C_1^{BX}, C_j — концентрації інгредієнтів A_j на вході та виході; v^{BX}, v — відповідні об'ємні швидкості потоку рідини чи газу; V — реакційний об'єм; w_i — швидкості реакцій витрачання A_i ; α_{i+1} — нормовані стехіометричні коефіцієнти біля символів продуктів A_{i+1} ; τ — час. Індекси фізичних величин та їх комплексів такі: $i = 1; 2$ — реакційних стадій; $j = 1; 2; 3$ — інгредієнтів; 0 — початкових (номінальних) значень.

Початкова умова задає деякий базовий, “жорстко стаціонарний” [8] режим роботи РІЗ, коли система рівнянь (1) істотно спрощується — стає алгебричною з розділеними змінними C_{0j} :

$$k_{01} \tau_0 C_{01}^{n_1} + C_{01} - C_{01}^{\text{BX}} = 0 \Rightarrow C_{01}(n_1, k_{01} \tau_0, C_{01}^{\text{BX}}),$$

$$k_{02} \tau_0 C_{02}^{n_2} + C_{02} - \alpha_2 (C_{01}^{\text{BX}} - C_{01}) = 0 \Rightarrow C_{02}(n_2, k_{02} \tau_0, C_{01}),$$

$$\frac{C_{03}}{\alpha_3} = C_{01}^{\text{BX}} - C_{01} - \frac{C_{02}}{\alpha_2},$$

де n_i, k_{0i} — спостережувані (в рамках степеневої кінетики) порядки та константи швидкостей реакційних стадій; $\tau_0 = \frac{V_0}{v_0}$ — номінальний середній час перебування суміші реагентів у апараті.

У неявній, безрозмірній формі через коефіцієнти перетворення $\tilde{a}_i \equiv \tilde{a}_{0i(i+1)} = \frac{\partial \bar{w}_{0i}}{n_i \partial c_{0i}} \geq 0$ [10] — зведені параметричні чутливості швидкостей ре-

акцій — рівняння статичних зв'язків між номінальними технологічними параметрами та формули для їх розрахунку мають вигляд

$$x_0 = \tilde{a}_1 c_0 = (1 + \tilde{a}_2) \eta_{02}, \eta_{03} = x_0 - \eta_{02} = \tilde{a}_2 \eta_{02} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_0 = \frac{\tilde{a}_1}{\tilde{A}_1}, \eta_{02} = \frac{\tilde{a}_1}{\tilde{A}_1 \tilde{A}_2}, \quad (2)$$

$$s_{02} = \frac{\eta_{02}}{x_0} = \frac{1}{\tilde{A}_2},$$

де $x_0 = 1 - c_0 \equiv y_0 c_0$ — номінальний, початковий ступінь перетворення реагенту A_1 ; $s_{02} =$

$= 1 - s_{03}$, $\eta_{02} = \frac{c_{02}}{\alpha_2}$ — номінальні інтегральна

селективність і вихід цільового продукту A_2 ;

$\tilde{A}_i = 1 + \tilde{a}_i$ — зведені статичні чутливості (коефіцієнти перетворення) підсистем “реактор + i -та реакція”.

Сумарний баланс концентрацій, як впливає з (1), при довільних залежностях $k_i(\tau)$, $C_1^{\text{BX}}(\tau)$, $v^{\text{BX}}(\tau) = v(\tau) \Rightarrow V = V_0 = \text{const}$ (реакція без зміни об'єму) не залежить від параметрів реакції та каталізатора і характеризує проточний РІЗ як апарат [8, 10]:

$$\begin{cases} \frac{d(\sum \tilde{c}_j)}{d\bar{\tau}} + \bar{v}(\bar{\tau}) \sum \tilde{c}_j = \bar{v}(\bar{\tau}) c_1^{\text{BX}}(\bar{\tau}), \\ \bar{\tau} = 0, c_1^{\text{BX}} = \bar{v} = 1, \sum \tilde{c}_j = 1, \end{cases} \quad (3)$$

де $c_j = \frac{C_j}{C_{01}^{\text{BX}}}$, $\tilde{c}_j = \frac{c_j}{\alpha_j}$, $\tilde{c}_1 \equiv c_1$, $c_{01} \equiv c_0$ — відно-

сні концентрації; $\bar{v} = \frac{v}{v_0}$ — відносна об'ємна

швидкість потоку; $\bar{\tau} = \frac{\tau}{\tau_0}$ — відносний час.

Аналіз (3) свідчить, що при $c_1^{\text{BX}}(\bar{\tau}) = 1$, незалежно від виду $\bar{v}(\bar{\tau})$, реалізується “м'який” режим роботи РІЗ:

$$\sum \eta_j(\bar{\tau}) = 1 \Leftrightarrow \sum \Delta \eta_j(\bar{\tau}) \equiv \sum \eta_{0j} \varepsilon_j(\bar{\tau}) = 0, \quad (4)$$

де $\eta_j = \tilde{c}_j$ — миттєві виходи всіх інгредієнтів A_j

для необоротної реакції, тобто формально $\eta_1 \equiv c_1$;

$\Delta \eta_j = \eta_j - \eta_{0j}$ — абсолютні відхилення виходів

від номінальних значень; $\varepsilon_j = \frac{c_j}{c_{0j}} - 1 =$

$= \frac{\eta_j}{\eta_{0j}} - 1 = \varepsilon_{\eta(j)}$ – відносні відхилення концентрацій (виходів) A_j від номіналів.

Врахування лише дезактивації каталізатора при всіх інших постійних параметрах веде до спрощення нелінійної математичної моделі (1):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dc_1}{d\bar{\tau}} = 1 - c_1 - \bar{k}_1(\bar{\tau})c_1^{n_1} \\ \frac{dc_2}{d\bar{\tau}} = -c_2 + \alpha_2\bar{k}_1(\bar{\tau})c_1^{n_1} - \bar{k}_2(\bar{\tau})c_2^{n_2} \\ \frac{dc_3}{d\bar{\tau}} = -c_3 + \alpha_3\alpha_2^{-1}\bar{k}_2(\bar{\tau})c_2^{n_2} \\ \bar{\tau} = 0, \bar{k}_i = \bar{k}_{0i}, c_i = c_{0i}, \bar{c}_3 = x_0 - \bar{c}_{02} \end{array} \right\} [c_1^{\text{BX}} = \bar{v} = 1], \quad (5)$$

де $\bar{k}_i = k_i\tau_0(C_{01}^{\text{BX}})^{n_i-1} \sim \tau_0$ – комплекси миттєвих констант швидкостей реакцій витрачання A_i в апараті.

Формальна кінетика дезактивації промислового каталізатора

У випадку слабкої дезактивації $[(1 - \Phi_i) \ll 1]$ безвідносно до спостережуваного порядку d_i відповідної “реакції дезактивації” справедливі лінійні залежності зменшення факторів $\Phi_i = \frac{\bar{k}_i}{k_{0i}} \equiv 1 + \varepsilon_{k(i)} \notin f(\tau_0)$ [6, 7]:

$$\Phi_i \approx 1 - \bar{k}_{\partial(i)}\bar{\tau} \Leftrightarrow |\varepsilon_{k(i)}| \approx \bar{k}_{\partial(i)}\bar{\tau} \ll 1, \quad (6)$$

де $\varepsilon_{k(i)} = \frac{\bar{k}_i}{k_{0i}} - 1$ – відносні відхилення констант швидкостей реакцій від номіналів; $\bar{k}_{\partial(i)} = k_{\partial(i)}\tau_0 k_{0i}^{d_i-1} \sim \tau_0$ – комплекси констант швидкостей дезактивації каталізатора в РІЗ.

Величини $\bar{k}_{\partial(i)}$, як впливає з (6), обмежують область раціональних, економічно рентабельних термінів експлуатації промислового каталізатора [6, 7]

$$\bar{\tau}_{\max} \gg 1 \Rightarrow \bar{k}_{\partial(i)} \ll \frac{1}{\bar{\tau}_{\max}} \ll 1. \quad (7)$$

Конкретні відносні значення $\bar{\tau}_{\max} = \frac{\tau_{\max}}{\tau_0}$

(“абсолютні” значення часу $\tau_{\max} \sim 10^1 - 10^4$ год

[5]) визначаються, зокрема, за максимально допустимою величиною $|\varepsilon_{s2}|_{\max}^{\text{доп}} \ll 1$ для цільового продукту A_2 .

Зауважимо, що строго теоретично відносне відхилення $\varepsilon_{s2} = \frac{s_2}{s_{02}} - 1$ селективності від номіналу дорівнює

$$\varepsilon_{s2} = \frac{y_0\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{y_0 - \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{\eta 2} - \varepsilon_x}{1 + \varepsilon_x},$$

а для малих відхилень $\varepsilon_x = \frac{x}{x_0} - 1 = -\frac{\varepsilon_1}{y_0} \leq 0$

(формула (13), подана нижче):

$$\varepsilon_{s2} \approx \varepsilon_{\eta 2} - \varepsilon_x \quad [|\varepsilon_x| \ll 1], \quad (8)$$

де $x = 1 - c_1$ – миттєвий ступінь перетворення реагенту A_1 .

Аналітичні розв'язки задачі

Обмежимося саме промисловим, квазістаціонарним режимом із слабкою (6) і повільною (7) дезактиваціями каталізатора. Тоді аналітичні розв'язки (5) можна одержати при виконанні умови [6–11]

$$|\varepsilon_j = \varepsilon_{\eta(j)}| \ll 1 \Leftrightarrow |\varepsilon_{k(i)}| \ll 1. \quad (9)$$

Після розкладу членів зі степенями в ряд Тейлора $[c_i^{n_i} \approx c_{0i}^{n_i}(1 + n_i\varepsilon_i)]$ і врахування співвідношень (2) задача Коші (5) матиме вигляд системи лінійних неоднорідних рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\varepsilon_1}{d\bar{\tau}} + (1 + a_1\Phi_1)\varepsilon_1 = \tilde{a}_1(1 - \Phi_1), \\ \frac{d\varepsilon_2}{d\bar{\tau}} + (1 + a_2\Phi_2)\varepsilon_2 = \tilde{A}_2\Phi_1(1 + n_1\varepsilon_1) - \tilde{a}_2\Phi_2 - 1, \\ \frac{d\varepsilon_3}{d\bar{\tau}} + \varepsilon_3 = \Phi_2(1 + n_2\varepsilon_2) - 1, \\ \bar{\tau} = 0, \Phi_i = 1, \varepsilon_j = 0, \end{array} \right. \quad (10)$$

де $a_i \equiv n_i\tilde{a}_i$; $\tilde{a}_1 = \frac{x_0}{c_0} \equiv y_0 \notin f(n_i)$, $\tilde{a}_2 = \frac{\eta_{03}}{\eta_{02}}$

$= \frac{s_{03}}{s_{02}} \notin f(n_i)$ – зведені до порядків n_i і явно не залежні від них статичні чутливості швидкостей реакцій (див. формулу (2)). Останнє рівняння в

принципі можна не розглядати, так як ε_3 визна-

$$\text{чається з (4): } \varepsilon_3 = -\frac{c_0\varepsilon_1 + \eta_{02}\varepsilon_2}{\eta_{03}} \equiv \frac{\tilde{A}_2\varepsilon_x - \varepsilon_{\eta 2}}{\tilde{a}_2}.$$

Відзначимо, що система (10) справедлива для довільних залежностей $\Phi_i(\bar{\tau})$ та проміжків часу, протягом яких $(1 - \Phi_i) \ll 1$. У випадку дезактивації за лінійним законом (6)

$$\begin{cases} \frac{d\varepsilon_1}{d\bar{\tau}} + (A_1 - g_1\bar{\tau})\varepsilon_1 = \tilde{g}_1\bar{\tau}, \\ \frac{d\varepsilon_2}{d\bar{\tau}} + (A_2 - g_2\bar{\tau})\varepsilon_2 = \\ = \tilde{A}_2(1 - \bar{k}_{\partial 1}\bar{\tau})n_1\varepsilon_1 + (\tilde{g}_2 - \tilde{A}_2\bar{k}_{\partial 1})\bar{\tau}, \\ \frac{d\varepsilon_3}{d\bar{\tau}} + \varepsilon_3 = (1 - \bar{k}_{\partial 2}\bar{\tau})n_2\varepsilon_2 - \bar{k}_{\partial 2}\bar{\tau}, \\ \bar{\tau} = 0, \varepsilon_j = 0, \end{cases} \quad (11)$$

де $g_i \equiv n_i\tilde{g}_i = a_i\bar{k}_{\partial(i)}$ – комплекси впливу дезактивації на чутливості швидкостей реакцій; множник $(A_i - g_i\bar{\tau})$ біля ε_i відображає лінійну залежність зменшення з часом (при $g_i > 0$) коефіцієнта перетворення $A_i = 1 + a_i$ підсистеми “РІЗ + i -та реакція” внаслідок дезактивації каталізатора.

Для порівняно невеликих проміжків часу (див. формулу (13), наведену нижче) (11) матиме вигляд системи рівнянь із постійними коефіцієнтами:

$$\begin{cases} \frac{d\varepsilon_1}{d\bar{\tau}} + A_1\varepsilon_1 = \tilde{a}_1\bar{k}_{\partial 1}\bar{\tau}, \\ \frac{d\varepsilon_2}{d\bar{\tau}} + A_2\varepsilon_2 = \tilde{A}_2n_1\varepsilon_1 + (\tilde{a}_2\bar{k}_{\partial 2} - \tilde{A}_2\bar{k}_{\partial 1})\bar{\tau}, \\ \frac{d\varepsilon_3}{d\bar{\tau}} + \varepsilon_3 = n_2\varepsilon_2 - \bar{k}_{\partial 2}\bar{\tau}, \\ \bar{\tau} = 0, \varepsilon_j = 0, \end{cases} \quad (12)$$

де знехтувано малими величинами $\varepsilon_i\bar{k}_{\partial(i)}\bar{\tau} \sim 0$ вищого порядку [(6), (9)].

Із першого рівняння відразу в явному вигляді маємо

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{\tilde{g}_1}{A_1^2}(A_1\bar{\tau} + e^{-A_1\bar{\tau}} - 1) \geq 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \varepsilon_x \leq 0 \quad [\bar{\tau} \ll A_1g_1^{-1}], \end{aligned} \quad (13)$$

що збігається з відповідною формулою при розрахунку дезактивації в системі “РІЗ + необоротна реакція $A_1 \rightarrow \alpha A_2$ ” [7].

У випадку промислового каталізатора виконується нерівність $A_i\bar{\tau} \gg 1 \Leftrightarrow \frac{d\varepsilon_i}{d\bar{\tau}} \ll A_i\varepsilon_i$, і залежність (13) стає лінійною функцією часу:

$$\varepsilon_1 \approx \frac{\tilde{a}_1}{A_1}\bar{k}_{\partial 1}\bar{\tau} = \frac{y_0}{1 + n_1y_0}\bar{k}_{\partial 1}\bar{\tau} \sim \bar{k}_{\partial 1}\bar{\tau} = |\varepsilon_{k1}|,$$

тоді друге рівняння з (12) значно спроститься:

$$\frac{d\varepsilon_2}{d\bar{\tau}} + A_2\varepsilon_2 = \left(\tilde{a}_2\bar{k}_{\partial 2} - \frac{\tilde{A}_2\bar{k}_{\partial 1}}{A_1} \right)\bar{\tau} \equiv G\bar{\tau},$$

звідки за аналогією з (13) отримаємо

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{G}{A_2^2}(A_2\bar{\tau} + e^{-A_2\bar{\tau}} - 1) \approx \\ &\approx \frac{G}{A_2}\bar{\tau} \quad [A_2^{-1} \ll \bar{\tau} \ll A_2g_2^{-1}]. \end{aligned}$$

Таким чином, при реалізації умови (7) дезактивації промислового каталізатора, використавши (2) і (8), отримаємо в більш зручному для аналізу вигляді формули для розрахунку відносних відхилень $\varepsilon_{\eta 2}$ та ε_{s2} :

$$\begin{cases} \varepsilon_{\eta 2} \approx \frac{1}{n_2 + z_0} \left(\gamma_{\partial} - \frac{1 + z_0}{1 + n_1y_0} \right) \bar{k}_{\partial 1}\bar{\tau} \stackrel{[n_1=1]}{=} \\ \stackrel{[n_1=1]}{=} (s_{03}\bar{k}_{\partial 2} - c_0\bar{k}_{\partial 1})\bar{\tau}, \\ \varepsilon_{s2} \approx \frac{1}{n_2 + z_0} \left(\gamma_{\partial} - \frac{1 - n_2}{1 + n_1y_0} \right) \bar{k}_{\partial 1}\bar{\tau} \stackrel{[n_2=1]}{=} \\ \stackrel{[n_2=1]}{=} s_{03}\bar{k}_{\partial 2}\bar{\tau} \sim \bar{k}_{\partial 2}\bar{\tau}, \end{cases} \quad (14)$$

де $y_0 = \frac{x_0}{c_0}$ ($x_0 + c_0 = 1$) – симплекс номінального

ступеня перетворення реагенту A_1 та його кінцевої концентрації; $z_0(y_0) = \frac{\eta_{02}}{\eta_{03}} = \frac{s_{02}}{s_{03}}$ ($s_{02} + s_{03} = 1$) – симплекс номінальних виходів продуктів A_{i+1}

(селективностей i -х стадій); $\gamma_{\partial} = \frac{\bar{k}_{\partial 2}}{\bar{k}_{\partial 1}} \notin f(\tau_0)$ –

симплекс констант швидкостей дезактивації каталізатора стосовно другої та першої стадій. Особливі точки – точки розриву другого роду:

$$n_1 = -\frac{1}{y_0}, \quad n_2 = -z_0.$$

Аналіз розв'язків

Як видно з формул (14), теоретично можливими такі $3^2 = 9$ варіантів протікання процесу ($\gamma_\partial \geq 0$):

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\eta 2} > 0 &\Leftrightarrow \gamma_\partial > \frac{1+z_0}{1+n_1 y_0} \\ \varepsilon_{\eta 2} < 0 &\Leftrightarrow \gamma_\partial < \frac{1+z_0}{1+n_1 y_0} \\ \varepsilon_{\eta 2} = 0 &\Leftrightarrow \gamma_\partial = \frac{1+z_0}{1+n_1 y_0} \\ \varepsilon_{s2} > 0 &\Leftrightarrow \gamma_\partial > \frac{1-n_2}{1+n_1 y_0} \\ \varepsilon_{s2} < 0 &\Leftrightarrow \gamma_\partial < \frac{1-n_2}{1+n_1 y_0} \\ \varepsilon_{s2} = 0 &\Leftrightarrow \gamma_\partial = \frac{1-n_2}{1+n_1 y_0} \end{aligned} \right\} \left[\begin{aligned} n_1 &> -y_0^{-1}, \\ n_2 &> -z_0 \end{aligned} \right]. \quad (15)$$

У символічно першому варіанті $\{\varepsilon_{\eta 2} > 0, \varepsilon_{s2} > 0\}$ вихід цільового продукту A_2 та селективність з часом будуть збільшуватися $\left(\eta_2 > \eta_{02} \equiv \frac{s_{02} y_0}{1+y_0}, s_2 > s_{02} \equiv \frac{z_0}{1+z_0} \right)$, що з погля-

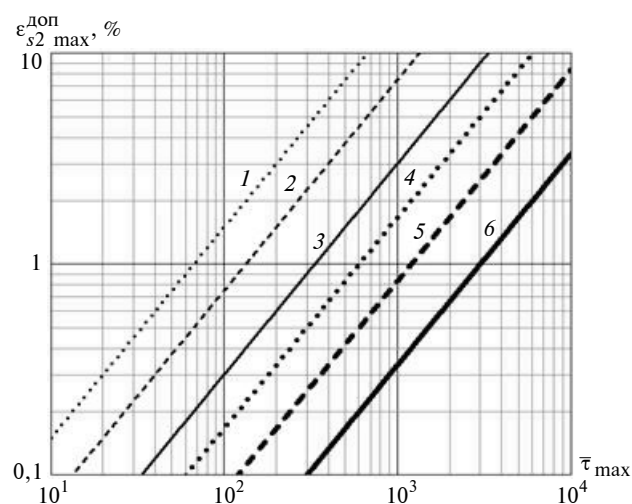
ду технології відповідає кращому варіанту процесу в присутності деякого “ідеального каталізатора”. У протилежному другому варіанті $\{\varepsilon_{\eta 2} < 0, \varepsilon_{s2} < 0\}$ — повністю навпаки. У третьому та четвертому варіантах спостерігатимуться ефекти саморегулювання, тобто стаціонарність режиму роботи реактора щодо $\varepsilon_{\eta 2} = 0$ ($\varepsilon_{s2} > 0$) або $\varepsilon_{s2} = 0$ ($\varepsilon_{\eta 2} < 0$) протягом певного проміжку часу порушуватися не буде. Аналогічний ефект ($\varepsilon_{\eta 2} = 0$) має місце і для оборотної каталітичної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ в РІЗ [7, 9] і РІВ [6]. При цьому чотири варіанти $\{\varepsilon_{\eta 2} \geq 0, \varepsilon_{s2} \leq 0\}$ неможливі навіть теоретично. Відзначимо, що в усіх дозволених випадках негативним є зниження з часом іншого істотного технологічного параметра — ступеня перетворення реагенту A_1 : $\varepsilon_x = -\frac{\varepsilon_1}{y_0} \approx -\frac{\bar{k}_{\partial 1} \bar{\tau}}{1+n_1 y_0} \leq 0$ (див. формулу (13) і наступну).

Для простої необоротної реакції $A_1 \rightarrow \alpha A_2$ симплекс $\gamma_0 = \frac{\bar{k}_{01}}{\bar{k}_{02}} \notin f(\tau_0)$ номінальних констант

швидкостей теоретично нескінченний: $\gamma_0 \rightarrow \infty \Rightarrow z_0 \rightarrow \infty, \varepsilon_2 = \varepsilon_x < 0, \varepsilon_{s2} \equiv 0 \Leftrightarrow s_2 \equiv 1$, тобто ефекти саморегулювання відсутні, що доведено раніше [6, 7, 9].

На рисунку наведено залежності (14) $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}}(\bar{\tau}) > 0$ для простої послідовної схеми реакцій перших порядків — як основи аналізу промислових процесів [5] — за необхідної та достатньої умов їх неперервного ведення [6, 7]

$$\begin{cases} \varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}}(\bar{\tau} \leq \bar{\tau}_{\max}) \ll 1, \\ \bar{\tau}_{\max} \gg 1. \end{cases}$$



Номограма для визначення раціонального часу $\bar{\tau}_{\max} \gg 1$ роботи системи “проточний РІЗ + каталітична реакція $A_1 \xrightarrow{n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow{n_2=1} \alpha_3 A_3$ ” за максимально допустимою величиною відносного відхилення $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}}$ селективності s_2 цільового продукту A_2 від номіналу s_{02} внаслідок дезактивації промислового каталізатора ($\bar{k}_{\partial 1} = 10^{-5}$) при фіксованому ступені перетворення $x_0 = 75\% \Leftrightarrow y_0 = 3$ реагенту A_1 і різних значеннях симплексів γ_∂, z_0 : 1–3 — $\gamma_\partial = 3$ ($\varepsilon_{\eta 2} > 0$); 4–6 — $\gamma_\partial = \frac{1}{3}$ ($\varepsilon_{\eta 2} < 0$); 1, 4 — $z_0 = 1$ ($s_{02} = 50\%, y_0 = 3$); 2, 5 — 3 (75%, 9); 3, 6 — $z_0 = 9$ ($s_{02} = 90\%, y_0 = 27$)

Як видно з рисунка, при заданій множині параметрів $\{y_0 = k_{01} \tau_0, \gamma_\partial, \varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}}\} = \text{const}$ безрозмірний максимально доцільний час $\bar{\tau}_{\max} = \frac{\tau_{\max}}{\tau_0} \sim \frac{1}{\tau_0}$ функціонування розглядуваної системи ($n_i = 1$) в практично стаціонарному режимі

“позитивно” збільшується зі зростанням симплексу $z_0 = \frac{\gamma_0}{y_0} = \frac{1}{k_{02}\tau_0} \sim \frac{1}{\tau_0}$ номінальних виходів

$\eta_{0(i+1)} = s_{0(i+1)}x_0$ продуктів A_{i+1} . Фізична причина –

збільшення симплексу $\gamma_0 = \frac{k_{01}}{k_{02}}$ констант швидкостей реакційних стадій, а отже, зменшення добутку $k_{02}\tau_0 = \frac{y_0}{\gamma_0}$ за прийнятої умови $k_{01}\tau_0 = \text{const}$ (менше значення τ_0 відповідатиме більшому значенню константи швидкості k_{01} першої стадії, і навпаки; зрозуміло, що йдеться про різні реакції).

З іншого боку, умовна фіксація величини $\bar{\tau}_{\max} = \text{const}$ при зростанні $z_0 \sim \gamma_0$ зменшує технологічно позитивне значення $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} > 0$, що в цьому випадку є відносним “негативом”: $s_2(z_0'' > z_0') < s_2(z_0')$. У цьому аспекті підкреслимо, що підвищення селективності досягається за рахунок “автоматичного” зниження ступеня перетворення реагенту: $\varepsilon_{s2} = -\frac{s_{03}}{c_0} \gamma_{\partial} \varepsilon_x$.

Зменшення симплексу $\gamma_{\partial} \sim k_{\partial 2}$ констант швидкостей дезактивації при $\{y_0, \gamma_0, \varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}}\} = \text{const}$ веде до пропорційного (див. рисунок та другу формулу (14)) збільшення $\bar{\tau}_{\max} \sim \frac{1}{k_{\partial 2}}$.

Наприклад, при $x_0 = s_{02} = 75\%$, $\gamma_{\partial} = 3$, $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} = 1\%$ абсолютне значення часу $\tau_{\max} = 1,5 \cdot 10^2 \tau_0$, а при $\gamma_{\partial} = \frac{1}{3}$ – $\tau_{\max} = 1,35 \cdot 10^3 \tau_0$, тобто зростає в $3 / (1/3) = 9$ разів.

Ефект саморегулювання режиму стосовно $s_2(\bar{\tau}) = s_{02}$ при $n_2 = 1$ теоретично ймовірний (див. формулу (15)) лише за відсутності дезактивації каталізатора другої стадії: $\gamma_{\partial} = 0 \Rightarrow k_{\partial 2} = 0$. Щодо $\eta_2(\bar{\tau}) = \eta_{02}$ при $n_1 = 1$, то вказаний ефект можливий за виконання “жорсткої” умови $\gamma_{\partial} = \frac{1+z_0}{1+y_0} \equiv \frac{c_0}{s_{03}}$, зокрема, при $z_0 = y_0 = \sqrt{\gamma_0} \Rightarrow \gamma_{\partial} = 1 \Leftrightarrow \bar{k}_{\partial 1} = \bar{k}_{\partial 2}$.

У кінці зазначимо, що в розмірних величинах $\varepsilon_{s2}(n_i = 1) = \frac{k_{02}^{\text{доп}} \tau_0}{1 + k_{02} \tau_0} k_{\partial 2} \tau_{\partial} f(k_{01}, k_{\partial 1})$, тобто

явно не залежить від констант швидкостей реакції та дезактивації каталізатора першої стадії.

Висновки

Отримано аналітичні розв’язки задачі опису нестационарного режиму функціонування системи “реакція $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ + каталізатор + проточний РІЗ” для умов дезактивації промислового каталізатора: відносні відхилення ε_j концентрацій інгредієнтів A_j від номіналів малі ($|\varepsilon_j| \ll 1$ – необхідна умова) протягом достатньо тривалого часу $\bar{\tau}_{\max} \gg 1$ працездатності каталізатора (достатня умова).

Величини відносних відхилень ε_{s2} селективності s_2 і $\varepsilon_{\eta 2}$ виходу η_2 для продукту A_2

визначаються симплексами $\gamma_{\partial} = \frac{\bar{k}_{\partial 2}}{\bar{k}_{\partial 1}}$ – кон-

стант швидкостей дезактивації каталізатора, $y_0 = \frac{x_0}{c_0}$ – номінального ступеня перетворення

реагенту A_1 і його кінцевої концентрації,

$z_0(y_0) = \frac{\eta_{02}}{\eta_{03}} = \frac{s_{02}}{s_{03}}$ – селективностей стадій.

При $\gamma_{\partial} > \frac{1+z_0}{1+n_1 y_0}$ реалізовуватиметься “найбільш” економічно вигідний варіант: $\varepsilon_{s2} > 0$, $\varepsilon_{\eta 2} > 0$.

Доведено, що впродовж деякого відрізка часу існують – порізно – теоретичні можливості саморегульованої підтримки стаціонарного режиму

щодо s_2 або η_2 : $\varepsilon_{s2} = 0 \Leftrightarrow \gamma_{\partial} = \frac{1-n_2}{1+n_1 y_0} \geq 0$,

$\varepsilon_{\eta 2} = 0 \Leftrightarrow \gamma_{\partial} = \frac{1+z_0}{1+n_1 y_0} > 0$.

Для послідовної реакції першого порядку ($n_i = 1$) розраховано номограму визначення раціонального терміну експлуатації $\bar{\tau}_{\max} \gg 1$ каталізатора за максимально допустимим значенням $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} \ll 1$.

У подальшому необхідно розрахувати подібну номограму для оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha_2 A_2 \rightleftharpoons \alpha_3 A_3$, зокрема, в околі точки $\eta_2 = \eta_{02}^{\text{max}}$ максимуму виходу A_2 як доцільно-економічного режиму.

1. *Закгейм А.Ю.* Введение в моделирование химико-технологических процессов. — М.: Химия, 1982. — 288 с.
2. *Евдокимов Д.В., Кочубей А.А., Поляков Н.В.* Анализ тенденций развития современного математического и численного моделирования // Вісн. ДНУ. Сер. Моделювання. — 2009. — № 8. — С. 3–17.
3. *Слинько М.Г.* История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теорет. основы хим. технол. — 2007. — **41**, № 1. — С. 16–34.
4. *Махлин В.А.* Разработка и анализ гетерогенно-каталитических процессов и реакторов // Там же. — 2009. — **43**, № 3. — С. 261–275.
5. *Жоров Ю.М.* Кинетика промышленных органических реакций. — М.: Химия, 1989. — 384 с.
6. *Лучейко І.Д.* Дезактивація каталізатора в системі “реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + реактор ідеального витиснення” // Наук. зап. ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Хімія. — 2008. — № 14. — С. 58–65.
7. *Лучейко І.Д.* Аналітичний розрахунок раціонального строка експлуатації дезактивуємого твердого каталізатора реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ в проточному реакторі ідеального змішування // V Міжнарод. науч.-техн. конф. “Актуальні питання теорет. і прикл. біофізики, фізики і хімії”: Тезиси докл. — Севастополь, апрель 2009. — С. 232–235.
8. *Лучейко І.Д.* Гармонічні збурення концентрації реагенту в проточному реакторі ідеального змішування (послідовна реакція $v_1 A_1 \rightarrow v_2 A_2 \rightarrow v_3 A_3$) // Наук. зап. ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Хімія. — 2009. — № 15. — С. 59–64.
9. *Лучейко І.* Ефект саморегулювання стаціонарного режиму роботи системи “каталітична реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + проточний реактор змішування” при дезактивації каталізатора // Міжнар. наук.-техн. конф. “Фундаментальні та прикл. проблеми сучасних технологій”: Тези доп. — Тернопіль, травень 2010. — С. 420–421.
10. *Лучейко І.Д.* Система “проточний реактор змішування + оборотна послідовна реакція $v_1 A_1 \rightleftharpoons v_2 A_2 \rightleftharpoons v_3 A_3$ ” як перетворювач сигналу концентрації // Наук. зап. ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Хімія. — 2010. — № 17. — С. 40–47.
11. *I.D. Lucheyko*, “Analysis of Amplitude-Frequency Characteristics of System “Perfect-Mixing Continuous Reactor + Consecutive Reaction $v_1 A_1 \rightarrow v_2 A_2 \rightarrow v_3 A_3$ ”, XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, September, 2011, vol. 1: abstracts, p. 532.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
14 червня 2012 року