

УДК 66.023.2:51-74

DOI: 10.20535/1810-0546.2016.5.71920

І.Д. Лучейко

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Тернопіль, Україна

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ІЗОТЕРМІЧНОГО РЕАКТОРА ІДЕАЛЬНОГО ВИТИСНЕННЯ ІЗ ПОСЛІДОВНОЮ РЕАКЦІЄЮ З УРАХУВАННЯМ ДЕЗАКТИВАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА

Background. Mathematical modeling of continuous chemical-technological processes in non-stationary conditions of their implementation is an urgent problem. Solving specific problem numerically on a computer can only provide a formal adequacy of the model to the original. Consequently, the analytical solutions have undeniable advantages over numerical solutions. In the case of heterogeneous catalysis, deactivation of solid catalyst (Kt) takes place with a reduction of the process selectivity, which leads to economic losses. Therefore, the rational (the maximum-beneficial) catalyst lifetime $\theta_{\max} \gg 1$ is the essential part of the problem of industrial Kt selection.

Objective. The aim of this study is an analytic solution of the problem of operating mode description of the isothermal system “PFR (τ_L) + reaction $A_1 \xrightarrow[Kt, k_{d1}]{k_{01}, n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[Kt, k_{d2}]{k_{02}, n_2=1} \alpha_3 A_3 + Kt(k_{d(i)})$ ” under influence of de-

stabilizing factor of deactivation Kt and calculation of rational time $\theta_{\max}$ of its exploitation.

Methods. The modified mathematical model for the calculation of influence deactivation of Kt on the system operation mode is used. Distinctive features of the model are: reactor has a variable length at a constant flow rate and has equal initial and boundary conditions.

Results. The relative deviations $|\varepsilon_{\eta 2}| \sim k_{d1} \tau \ll 1$ of yield of product A_2 and $\varepsilon_{s2} \sim k_{d1} \tau$ of the selectivity for conditions of the deactivation of industrial Kt in the linear approximation analytically are calculated. It was found that the magnitudes of $\varepsilon_{\eta 2}$ and ε_{s2} are determined by the relation γ_d / γ_{0k} of the simplex $\gamma_d = k_{d2} / k_{d1}$ of rate constants of Kt deactivation and of the simplex $\gamma_{0k} = k_{01} / k_{02}$ of stages rate constants.

Conclusions. It is proved that with respect to the yield of A_2 the self-regulation effect ($\varepsilon_{\eta 2} = 0$) of mode takes place. Nomogram for determining of $1 \ll \theta_{\max} \ll (k_{d1} \tau_L)^{-1}$ by the maximum-admissible value of $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{adm}} \ll 1$ is calculated. For example, at the degree of the conversion $x_0 = 75\%$ of reagent A_1 and $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{adm}} = 1\%$, $\gamma_d / \gamma_{0k} = 1 \Rightarrow \theta_{\max} \approx 1.2 \cdot 10^3$ ($k_{d1} \tau_L = 10^{-5}$). The rational time $\theta_{\max}$ of exploitation of Kt increases (approximately directly proportional) with a decrease of the simplex relation γ_d / γ_{0k} .

Keywords: mathematical modeling; plug flow reactor; consecutive irreversible reaction; deactivation of solid catalyst; catalyst lifetime.

Вступ

Строго стаціонарний режим функціонування проточних реакторів є ідеалізацією. Насправді завжди має місце відхилення параметрів системи від номіналів унаслідок впливу різних дестабілізуючих факторів: зміни концентрацій реагентів на вході, пульсацій швидкості потоку, дезактивації каталізатора, а також інших факторів, що порушують стаціонарність режиму.

Тому математичне моделювання неперервних хіміко-технологічних процесів у нестационарних умовах їх проведення – актуальна проблема. Розв’язок конкретної задачі числовими методами на ЕОМ може забезпечити тільки формальну (фізична суть залишається прихованою) адекватність моделі оригіналу. Отже, ана-

літичні рішення мають значні переваги над числовими [1–8]. У цьому аспекті виділимо два моменти: “при якісних дослідженнях особливу роль відіграють прості граничні випадки, що допускають аналітичний розв’язок” [6]; аналітичні розв’язки є опорними при вивченні властивостей числових алгоритмів [8].

Апаратне оформлення гетерогенного каталізу дуже різноманітне [7], але основою для розрахунку реактора слугують дві ідеальні моделі: проточного змішування (ПРІЗ) і витиснення (РІВ) [1–6]. Незважаючи на спрощення, вони дають змогу з’ясувати основні закономірності перебігу реального процесу. При цьому в більшості випадків має місце дезактивація твердого каталізатора (Kt). Одночасно можливе зниження і вагомий технологічний критерій ефек-

тивності – селективності, що веде до економічних втрат. Отже, раціональний (максимально вигідний) строк експлуатації – істотна частина проблеми підбору K_t [5].

Робота є розвитком [9–15], де аналітично розв’язані задачі опису нестационарних процесів у РІВ і ПРІЗ, зумовлених слабкою дезактивацією K_t [9, 12, 14], малими збуреннями концентрації на вході [10, 11], малими коливаннями швидкості потоку [13, 15]. Відзначимо, що в роботах [1–6] інших авторів роль останніх двох факторів не вивчалась.

Постановка задачі

Мета роботи – аналітичний розв’язок задачі опису режиму функціонування ізотермічної системи “РІВ + послідовна необоротна реакція + твердий K_t ” при дії дестабілізуючого фактора дезактивації промислового K_t ; розрахунок оптимального часу його експлуатації.

Схема розрахунку

Розглянемо РІВ у вигляді циліндричної труби (площа перерізу $F = \text{const} \neq f(z)$), заповненої зернистим шаром K_t (рис. 1). На вхід $z = 0$ апарата з умовно фіксованою (див. нижче) довжиною L у момент часу $\tau = 0$ починає поступати потік рідкого або газоподібного реагенту A_1 концентрацією $C_{01}^{\text{BX}} = \text{const} \neq f(\tau)$. Об’ємні швидкості на вході та виході однакові: $v_p^{\text{BX}} = v_p^{\text{ВХ}} = v_0 = \text{const} \neq f(\tau, z)$ (густина рідини $\rho_p = \text{const}$). Через u_0 позначено середню лінійну швидкість потоку в міжзернових каналах шару, тобто розподілом швидкості по радіусу реактора також знехтувано. В цьому випадку задача одновимірна з єдиним визначальним параметром РІВ – часом $\tau_L = L/u_0$ перебування рідкої суміші в апараті.

Отже, можливі два крайні підходи до моделювання процесів у РІВ: 1) $L = \text{const}$ за різних значень u_0 ; 2) $u_0 = \text{const}$ при варіюванні L . У роботі реалізований другий підхід (див. рис. 1 і модель (7) нижче).

Перейдемо до зручних [9, 10] безрозмірних величин: $l = z/L$ – поточна координата в напрямку потоку; $\theta = \tau/\tau_L$ – час в одиницях часу перебування $\tau_L = L/u_0 \Leftrightarrow \theta_L = l_{\tau_L} \equiv 1$ реагентів у РІВ; $\bar{u} = u/u_0$ – у загальному випадку змінна швидкість (у нашому випадку $\bar{u}_0 = 1 \equiv l_{\tau_L}/\theta_L$); $c_j = C_j/C_{01}^{\text{BX}}$ – концентрації інгредієнтів у одиницях початкової концентрації C_{01}^{BX} у довільній точці $0 \leq l \leq 1$, значить, на вході $l = 0 \Rightarrow c_{01}^{\text{BX}} = 1, c_{i+1}^{\text{BX}} = 0$.

Індекси тут і нижче для 2-стадійної реакції $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ позначають: $i = 1, 2$ – номер стадії; $j = 1, 2, 3$ – номер інгредієнта; 0 – номінальне значення (відсутність дезактивації); $\bullet$ – оптимальне значення, Δ – символ різниці величин. Пряма риска вгорі – відносне значення або безрозмірний комплекс; хвиляста риска вгорі – зведене відносне значення.

У рамках пропонованої моделі фізичні межі зміни величин θ , l і співвідношення між ними визначаються системою нерівностей

$$\{\theta \geq 0, l \geq 0, \theta \geq l\}. \quad (1)$$

Перша нерівність у (1) очевидна, друга – неявно відповідає будь-якій, у т.ч. і теоретично нескінченній, довжині L апарата, що забезпечує всі можливі варіанти реалізації множини стаціонарних $\{c_{0j}(\theta = l, l)\}$ і нестационарних $\{c_j(\theta > l, l)\}$ станів системи (див. нижче). Вибір практично скінченної $L < \infty$ довжини РІВ, зокрема оптимальної $L_* = u_0 \tau_{L_*} \Leftrightarrow l_* \equiv u_0 \tau_{L_*} / L_* = 1$ відносно максимуму виходу продукту A_2 , здійснюється за

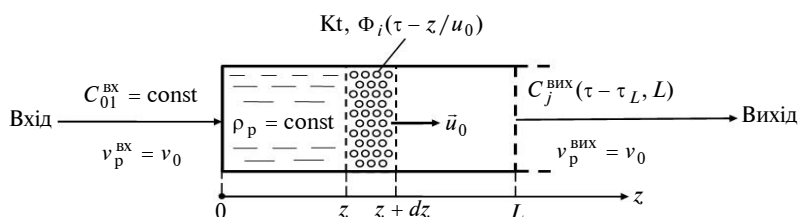


Рис. 1. Структурна схема для розрахунку впливу фактора дезактивації твердого K_t на режим роботи ізотермічної системи “РІВ + N -стадійна реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha_2 A_2 \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons \alpha_{i+1} A_{i+1}$ (паралельна реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha_{i+1} A_{i+1}$) + K_t ” [$i = \bar{1}, \bar{N}$; $j = \bar{1}, \bar{N} + \bar{1}$]

рахунок “обрізки” правої частини — виходу РІВ (на рис. 1 він показаний пунктиром). Третя нерівність констатує той факт, що елемент зліва по ходу потоку не може появитися у фіксованій точці $l = \text{const}$ раніше проміжку часу $\theta = l$ ($\tau = z/u_0$).

Степенева модель кінетики дезактивації каталізатора в РІВ

Дезактивація окремих — на відстані l від входу — елементів $dl = dz/L$ нерухомого циліндричного шару Кт буде проходити із запізненням у часі. По-іншому, фактор дезактивації Φ_i [5, 9] залежить від різниці величин θ й l (див. також останнє рівняння в (13) нижче)

$$\bar{k}_i/\bar{k}_{0i} = k_i/k_{0i} \equiv \Phi_i(\theta - l) \leq 1, \quad (2)$$

$$\theta - l \equiv \Delta\theta \equiv \Delta l \geq 0,$$

де $\bar{k}_i = k_i\tau_L(C_{01}^{\text{BX}})^{n_i-1} \sim k_i\tau_L$ — комплекс константи k_i швидкості $\bar{w}_i = \bar{k}_i c_i^{n_i} \equiv \bar{k}_{0i}\Phi_i c_i^{n_i}$ для i -ї стадії порядку n_i витрачання A_i у РІВ (ступенева модель кінетики). В аспекті (2) реактор інтерпретується як перетворювальна ланка [9, 10] транспортного запізнення $\Delta l = (u_0\tau - z)/L$, рівного в прийнятих безрозмірних позначеннях часовому запізненню $\Delta\theta = (\tau - z/u_0)/\tau_L = \Delta l$, що відображено в моделі (7) нижче.

Фізичний зміст (2) простий: тільки з моменту часу $\theta = l$ почнеться реакція й, отже, — дезактивація шару dl ще “свіжого” Кт: $\Phi_i(\theta = l) = 1$. За умови $\theta = \text{const} > 0$ більш дезактивованим буде попередній шар, ніж наступний (у напрямку потоку).

У випадку ступеневої моделі $dk_i/d\tau = -k_{d(i)}k_i^{d_i}$ [5] кінетики дезактивації з різними порядками d_i і константами швидкостей $k_{d(i)}$ підсистем “Кт + i -та реакція” формули для розрахунку фактора Φ_i мають вигляд [9]

$$\Phi_i = [1 - (1 - d_i)(\theta - l)\bar{k}_{d(i)}]^{1/(1-d_i)} \quad [d_i \neq 1], \quad (3)$$

$$\Phi_i = \exp[-(\theta - l)\bar{k}_{d(i)}] \quad [d_i = 1],$$

де $\bar{k}_{d(i)} = k_{d(i)}\tau_L k_{0i}^{d_i-1} \propto k_{d(i)}\tau_L$ — безрозмірні комплекси констант швидкостей дезактивації Кт у РІВ; $\{d_i, \bar{k}_{d(i)}\}_i \notin f(\theta, l)$ за визначенням. Формули (3) описують сім’ю елементарних кривих,

зокрема: $d_i = 0$ — пряма, $d_i = 1/2$ — парабола, $d_i = 1$ — експонента, $d_i = 2$ — гіпербола.

Як впливає з (3), $\theta = l \Rightarrow \Phi_i = 1$, тобто розглядуваний елементарний шар Кт буде ще не дезактивованим, при $\theta > l \Rightarrow \Phi_i < 1$, тобто всі шари зліва від dl будуть дезактивованими, що узгоджується з обґрунтованими вище доказами.

Умови промислового застосування каталізатора

Розклавши (3) у ряд Тейлора, отримаємо в першому наближенні лінійну залежність, яка справедлива при довільному порядку дезактивації (зокрема, $d_i = 1$):

$$\Phi_i \equiv 1 + \varepsilon_{k(i)} \approx 1 - (\theta - l)\bar{k}_{d(i)}, \quad (4)$$

де $(\theta - l)\bar{k}_{d(i)} \approx |\varepsilon_{k(i)}| \ll 1$ — модуль ($\theta \geq 1$) відносного відхилення k_i від номіналу k_{0i} як малий параметр; $1 = l_{\tau_L} \equiv u_0\tau_L/L$ — вихід РІВ.

Дезактивація промислового Кт логічно відповідає такій системі нерівностей (необхідна та достатня умови ведення неперервного хіміко-технологічного процесу) [9, 12, 14]:

$$\begin{cases} |\varepsilon_j(\theta \leq \theta_{\max})| \ll 1, \\ \theta_{\max} \gg 1, \end{cases} \quad (5)$$

тобто відносні відхилення $\varepsilon_j \equiv \Delta c_j/c_{0j} = (c_j/c_{0j}) - 1$ концентрацій від номіналів повинні бути малими протягом достатньо великого ($\tau_{\max} \gg \tau_L$) — економічно вигідного — строку $\theta_{\max} = \tau_{\max}/\tau_L$ працездатності Кт. Для промислових Кт $\tau_{\max} \sim 10^1 - 10^4$ год [5].

При цьому (5), з урахуванням залежності (4), з очевидністю буде виконуватися за “жорсткої” умови

$$\begin{cases} (\theta_{\max} - 1)\bar{k}_{d(i)} \ll 1 \\ \theta_{\max} \gg 1 \end{cases} \Rightarrow 1 \ll \theta_{\max} \ll 1/\bar{k}_{d(i)}, \quad (6)$$

де комплекс $\bar{k}_{d(i)} = k_{0i}^{d_i-1}k_{d(i)}\tau_L$ — єдиний параметр моделі (4), який рівний модулю швидкості $|\bar{w}_{d(i)}| = |\partial\Phi_i/\partial\theta| \approx \bar{k}_{d(i)}$ дезактивації та характеризує дезактиваційні властивості системи “реакція (k_{0i}) + Кт ($k_{d(i)}$) + реактор (τ_L)”.

Конкретне значення $\theta_{\max}$ при заданому $\bar{k}_{d(i)}$ визначається, зокрема, за максимально допустимою величиною $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}}$ відносного відхилення поточної селективності $s_2 = \eta_2/x \equiv \eta_2/(1-c_1)$ від номіналу $s_{02} = \eta_{02}/x_0$ для цільового продукту A_2 (див. рис. 2 нижче). Зрозуміло, що порівняно малі – економічно недоцільні – значення $\theta_{\max}$ “відновлюють” проблему підбору промислового Kt з меншою величиною k_{d1} .

Математична модель

На основі викладеного вище і [9, 10] за постійних температури та густини рідкої (газоподібної) реакційної суміші [1] математична модель нестационарного режиму функціонування РІВ – унаслідок дії фактора дезактивації твердого Kt – має вигляд системи рівнянь балансу за концентраціями:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial \theta} + \frac{\partial c_1}{\partial l} = -\bar{k}_{01}\Phi_1(\Delta\theta)c_1^{n_1}, \\ \frac{\partial c_2}{\partial \theta} + \frac{\partial c_2}{\partial l} = \alpha_2\bar{k}_{01}\Phi_1(\Delta\theta)c_1^{n_1} - \bar{k}_{02}\Phi_2(\Delta\theta)c_2^{n_2}, \\ \frac{\partial c_3}{\partial \theta} + \frac{\partial c_3}{\partial l} = \alpha_3\alpha_2^{-1}\bar{k}_{02}\Phi_2(\Delta\theta)c_2^{n_2}, \\ l = 0, \theta \geq 0, c_1 = 1, c_{i+1} = 0; l = \theta > 0, c_j = c_{0j}(l), \end{cases} \quad (7)$$

де $c_j(\theta - l, l)$ – концентрації інгредієнтів у точках $l \geq 0$ для інтервалів часу $\theta \geq l$; n_i , $\bar{k}_{0i}\Phi_i$, α_{i+1} – параметри системи.

Перша гранична умова на вході РІВ, що збігається при $\theta = 0$ із початковою умовою, відповідає початку неперервної подачі реагенту з постійною концентрацією $c_1^{\text{BX}} = 1$ у крайній лівий шар Kt (див. рис. 1). Друга умова для того ж елемента потоку (через час $\theta = l > 0$) праворуч – номінальним значенням концентрацій $c_{0j}(l)$, оскільки весь Kt попередньо не був дезактивований. Шар Kt на виході РІВ не піддається дезактивації протягом часу $\theta = l = 1$ унаслідок відсутності потоку інгредієнтів. При цьому, як і було зазначено вище, довжина реактора може бути довільною: $\lim_{\{z, L\} \rightarrow \infty} (z/L) = 1$.

Сума рівнянь (7) $\partial \sum \tilde{c}_j / \partial \theta + \partial \sum \tilde{c}_j / \partial l = 0$ описує миттєвий диференціальний баланс концентрацій у кожній точці реактора, а її розв’язок – розподіл $\sum \tilde{c}_j(l)$ по довжині РІВ у певний момент часу. Одночасно розв’язок характеризує реактор як апарат ідеального витиснення: за відсутності реакції $[k_{01} \equiv 0 \Rightarrow c_1 \equiv c_1^{\text{BX}}, c_{i+1} \equiv 0 (\theta \geq l)]$ [9, 10]

$$\begin{aligned} \sum \eta_j(\Delta\theta, l) = c_1^{\text{BX}}(\Delta\theta) = 1 &\Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \sum \eta_{0j}\varepsilon_j &= \sum \Delta\eta_j = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

де $\tilde{c}_j = c_j/\alpha_j = \eta_j$ – зведені до $\alpha_j = 1$ концентрації, рівні виходам формально всіх інгредієнтів A_j , зокрема $\eta_1 = c_1$ ($\alpha_1 \equiv 1$); $\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{c(j)} = \varepsilon_{\eta(j)}$ – відносні відхилення виходів від номіналів $\eta_{0j} = \tilde{c}_{0j}$; $\Delta\eta_j = \eta_j - \eta_{0j}$ – абсолютні відхилення. Для N послідовних стадій $\sum_1^{N+1} \Delta\eta_j = 0$.

У рівнянні (8) використана очевидна рівність $\eta_{02} + \eta_{03} = x_0 \Leftrightarrow s_{02} + s_{03} = 1$, де $x_0 = 1 - c_0$ – номінальний ступінь перетворення реагенту; $s_{0(i+1)} = \eta_{0(i+1)}/x_0$ – номінальні селективності процесів утворення продуктів A_{i+1} .

Лінеаризація моделі

Обмежимося промисловим, квазістаціонарним режимом зі слабкою $[(1 - \Phi_i) \ll 1]$ та повільною ($\theta_{\max} \gg 1$) [12] дезактивацією, тобто в умовах малих впливів фактора дезактивації Kt. Тоді аналітичні розв’язки (7) можна отримати при виконанні нерівностей [9, 12, 14]

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

Підкреслимо, що коректне врахування малих збурень (зокрема, розглядуваних (9)) і розрахунок відповідних ефектів (за певних умов $\varepsilon_{\eta 2} = 0$, див. нижче) – одна з ключових проблем розвитку математичного та числового моделювання [8].

Врахуємо, що жорстко стаціонарний [9, 10, 12, 14] ($\Phi_i \equiv 1 \Rightarrow \partial c_j / \partial \theta \equiv 0$) режим описується системою звичайних диференціальних рівнянь

$$\begin{cases} dc_0/dl = -\bar{w}_{01}, \\ d\eta_{02}/dl = \bar{w}_{01} - \alpha_2^{-1}\bar{w}_{02}, \\ d\eta_{03}/dl = \alpha_2^{-1}\bar{w}_{02}, \\ l = 0, c_0 = 1, \eta_{0(i+1)} = 0. \end{cases} \quad (10)$$

Тоді після розкладу $c_i^{n_i}$ у ряд Тейлора [$c_i^{n_i} \approx c_{0i}^{n_i}(1 + n_i \varepsilon_i)$] отримаємо з (7) лінійні відносно величин $\varepsilon_j = [c_j(\theta - l, l)/c_{0j}(l)] - 1$ рівняння

$$\begin{cases} c_0 \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \theta} + \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial l} \right) = \bar{w}_{01} f_1(\varepsilon_1, \Phi_1), \\ \eta_{02} \left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \theta} + \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial l} \right) = \\ = \alpha_2^{-1} \bar{w}_{02} f_2(\varepsilon_2, \Phi_2) - \bar{w}_{01} f_{12}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \Phi_1), \\ \eta_{03} \left(\frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \theta} + \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial l} \right) = -\alpha_2^{-1} \bar{w}_{02} f_{23}(\varepsilon_2, \varepsilon_3, \Phi_2), \\ \theta = l \Leftrightarrow \Phi_i = 1, \varepsilon_j = 0; \theta > l, \sum \eta_{0j} \varepsilon_j = 0, \end{cases} \quad (11)$$

де структура лінійних функцій f_i й $f_{i,i+1}$ подібна

$$\begin{aligned} f_i &= (1 - n_i \Phi_i) \varepsilon_i + 1 - \Phi_i \stackrel{[n_i=1]}{=} (1 - \Phi_i)(1 + \varepsilon_i), \\ f_{i,i+1} &= \varepsilon_{i+1} - n_i \Phi_i \varepsilon_i + 1 - \Phi_i = f_i + \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i. \end{aligned} \quad (12)$$

Із (10)–(12) еквівалентна система [9, 10] рівнянь характеристик

$$\begin{aligned} \frac{c_0 d\varepsilon_1}{\bar{w}_{01} f_1} &= -\frac{\eta_{02} d\varepsilon_2}{\bar{w}_{01} f_{12} - \alpha_2^{-1} \bar{w}_{02} f_2} = -\frac{\eta_{03} d\varepsilon_3}{\alpha_2^{-1} \bar{w}_{02} f_{23}} = \\ &= -\frac{dc_0}{\bar{w}_{01}} = \frac{d\eta_{02}}{\bar{w}_{01} - \alpha_2^{-1} \bar{w}_{02}} = \frac{d\eta_{03}}{\alpha_2^{-1} \bar{w}_{02}} = dl = d\theta, \end{aligned} \quad (13)$$

звідки, як і було аргументовано вище, $\theta - l = \Delta\theta = \text{const} \notin f(\theta, l)$, тобто не є функцією окремо θ й l .

Як впливає з (13), система рівнянь для визначення $\varepsilon_i(c_0(l))$ набуде – за аналогією з [9] – такого вигляду задачі Коші:

$$\begin{cases} c_0 \frac{d\varepsilon_1}{dc_0} + (1 - n_1 \Phi_1) \varepsilon_1 = \Phi_1 - 1, \\ \eta_{02} \frac{d\varepsilon_2}{dc_0} - \frac{n_2 \Phi_2 + \delta_{0w}}{1 + \delta_{0w}} \varepsilon_2 = \\ = \frac{\Phi_2 + \delta_{0w}}{1 + \delta_{0w}} - \Phi_1 (1 + n_1 \varepsilon_1), \\ c_0 = 1 \Leftrightarrow l = 0, \varepsilon_i = 0, \end{cases} \quad (14)$$

а значення ε_3 визначається з (8).

Тут $\delta_{0w} = (\alpha_2 \bar{w}_{01} / \bar{w}_{02}) - 1 \equiv \gamma_{0w} - 1$ – відносна різниця номінальних швидкостей реакцій накопичення та витрачання продукту A_2 (γ_{0w} – відповідний симплекс швидкостей)

$$\delta_{0w} = \frac{\alpha_2^{1-n_2} \gamma_{0k} c_0^{n_1}}{\eta_{02}^{n_2}} - 1 \stackrel{[n_i=1]}{=} \frac{\gamma_{0k} c_0}{\eta_{02}(c_0)} - 1, \quad (15)$$

де $\gamma_{0k} = \bar{k}_{01} / \bar{k}_{02} \notin f(\tau_L)$ – симплекс номінальних констант швидкостей першої та другої стадій.

Підкреслимо, що системи (13), (14) точні при чотирьох розміщеннях із повтореннями двох значень множини $\{n_i\} = 0; 1$ і довільних залежностях $\Phi_i(\Delta\theta) \leq 1$: вихідна система (7) – лінійна.

Аналітичні розв'язки

Перше рівняння системи (14) незалежне від другого й інтегрується в явній формі:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1 - \Phi_1}{1 - n_1 \Phi_1} (c_0^{n_1 \Phi_1 - 1} - 1) \stackrel{[n_i=1]}{=} c_0^{\Phi_1 - 1} - 1 \geq 0, \\ \varepsilon_x &\equiv (x/x_0) - 1 = -c_0 \varepsilon_1 / x_0 \leq 0, \end{aligned} \quad (16)$$

тобто поточний ступінь перетворення $x = 1 - c_1 \leq x_0$ реагенту внаслідок дезактивації Kt не може бути більшим за номінальний, що очевидно.

Формула (16) логічно збігається з аналогічною формулою для простої необоротної реакції $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2$ у РІВ [9]. Зокрема, при лінійному законі дезактивації (4)

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &\approx -\frac{c_0 - c_0^{n_1}}{(n_1 - 1)x_0} \bar{k}_{d1} \Delta\theta \stackrel{[n_i=1]}{=} \\ &= \frac{c_0 \ln c_0}{x_0} \bar{k}_{d1} \Delta\theta \quad [\bar{k}_{d1} \Delta\theta \ll 1]. \end{aligned} \quad (17)$$

У загальному випадку довільних порядків n_i реакцій друге рівняння (14) в явному вигляді проінтегрувати складно, оскільки попереднє інтегрування рівняння (19) нижче при $n_2 \neq 0$; 1 також утруднене.

Тому обґрунтовано [5, 12] обмежимося послідовною схемою стадій перших порядків. Тоді друге рівняння в (14) спроститься

$$\begin{aligned} \eta_{02} \frac{d(1 + \varepsilon_2)}{dc_0} - \frac{\Phi_2 + \delta_{0w}}{1 + \delta_{0w}} (1 + \varepsilon_2) &= \\ = -\Phi_1 (1 + \varepsilon_1) \quad [n_i = 1]. \end{aligned} \quad (18)$$

Номинальний вихід η_{02} продукту визначається із системи (13)

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\eta_{02}}{dc_0} &= \frac{\alpha_2^{n_2-1} \eta_{02}^{n_2}}{\gamma_{0k} c_0^{n_1}} - 1 \\ c_0 &= 1, \eta_{02} = 0 \end{aligned} \right\} \xRightarrow{[n_i=1]} \eta_{02} = \frac{\gamma_{0k}}{\gamma_{0k} - 1} (c_0^{1/\gamma_{0k}} - c_0). \quad (19)$$

Інтегрувати рівняння (18) в явній формі при $\{n_i\} \neq 0; 1$ також складно. Спростимо його, перейшовши до “старих” змінних $\eta_2 = \eta_{02}(1 + \varepsilon_2)$. Після диференціювання останньої тотожності $[\eta_2' = (1 + \varepsilon_2)\eta_{02}' + \eta_{02}\varepsilon_2']$, з урахуванням формул (15), (19) і перетворень, (18) суттєво спроститься:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\eta_2}{dc_0} - \frac{\Phi_2}{\gamma_{0k} c_0} \eta_2 &= -\Phi_1 c_0^{\Phi_1-1} \\ c_0 &= 1, \eta_2 = 0 \end{aligned} \right\} [n_i = 1, \Phi_i \leq 1], \quad (20)$$

де враховано вираз (16) для ε_1 ; $c_0 = \exp(-\bar{k}_{01}I) \notin f(\gamma_{0k})$ (див. систему (10)).

Із (19) і (20) формули для розрахунку η_2 і ε_{η_2} мають вигляд

$$\begin{aligned} \eta_2 &= \frac{\gamma_{0k} \Phi_1}{\gamma_{0k} \Phi_1 - \Phi_2} (c_0^{\Phi_2/\gamma_{0k}} - c_0^{\Phi_1}) \Rightarrow \\ \Rightarrow \varepsilon_{\eta_2} &\equiv \frac{\eta_2}{\eta_{02}} - 1 = \frac{(\gamma_{0k} - 1)\Phi_1}{\gamma_{0k} \Phi_1 - \Phi_2} \times \\ &\times \frac{c_0^{\Phi_2/\gamma_{0k}} - c_0^{\Phi_1}}{c_0^{1/\gamma_{0k}} - c_0} - 1, \end{aligned} \quad (21)$$

де з очевидністю $\Phi_i = 1 \Rightarrow \eta_2 = \eta_{02}$, $\varepsilon_{\eta_2} = 0$.

У випадку промислового варіанту (4) після розкладу (21) у ряд Тейлора за малими параметрами $(1 - \Phi_i) \ll 1$ отримаємо

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\eta_2} &\approx - \left[\frac{\gamma_d/\gamma_{0k} - 1/\gamma_{0k}}{1 - 1/\gamma_{0k}} + \right. \\ &+ \left. \frac{(\gamma_d/\gamma_{0k}) c_0^{1/\gamma_{0k}} - c_0}{c_0^{1/\gamma_{0k}} - c_0} \ln c_0 \right] \bar{k}_{d1} \Delta\theta, \\ \varepsilon_{s2} &\equiv \frac{s_2}{s_{02}} - 1 = \frac{\varepsilon_{\eta_2} - \varepsilon_x}{1 + \varepsilon_x} \stackrel{|\varepsilon_x| \ll 1}{\approx} \varepsilon_{\eta_2} + |\varepsilon_x| > \varepsilon_{\eta_2}, \end{aligned} \quad (22)$$

де $\gamma_d = \bar{k}_{d2}/\bar{k}_{d1} \notin f(\tau_L)$ — симплекс констант швидкостей дезактивації Кт другої $\alpha_2 A_2 \xrightarrow{\text{Кт}, k_{d2}} \alpha_3 A_3$ та першої $A_1 \xrightarrow{\text{Кт}, k_{d1}} \alpha_2 A_2$ стадій. Зрозуміло, що чим більше значення γ_d , тим сильніший “позитивний” вплив дезактивації Кт другої стадії і тим слабкіше “негативне” витрачання продукту A_2 за інших рівних умов.

Із (22) для простої реакції $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2$ ($\gamma_{0k} \rightarrow \infty$) $\varepsilon_{\eta_2} \approx (c_0 x_0^{-1} \ln c_0) \bar{k}_{d1} \Delta\theta = \varepsilon_x$, що закономірно збігається з (17). Залежність $\varepsilon_{s2}(\varepsilon_x, \varepsilon_{\eta_2})$ взята з [12].

Тоді, з використанням (17), формула для розрахунку ε_{s2} набуде вигляду

$$\begin{aligned} \varepsilon_{s2} &\approx - \left(\frac{\gamma_d \gamma_{0k}^{-1} - \gamma_{0k}^{-1}}{1 - \gamma_{0k}^{-1}} + \right. \\ &+ \left. \frac{\gamma_d \gamma_{0k}^{-1} c_0^{\gamma_{0k}^{-1}} - c_0}{c_0^{\gamma_{0k}^{-1}} - c_0} \ln c_0 + \frac{c_0 \ln c_0}{1 - c_0} \right) \bar{k}_{d1} \Delta\theta. \end{aligned} \quad (23)$$

Аналіз (22), (23) дав змогу встановити знаки ε_{η_2} й ε_{s2} ($|\varepsilon_{\eta_2}| \geq 0$, $\varepsilon_{s2} > 0$) та показав, що саме співвідношення γ_d/γ_{0k} симплексів — визначальне для системи (див. рис. 2 нижче).

Аналіз розв’язків

Із (22) та (23) слідує, що можлива реалізація 3-х варіантів із теоретично мисливих $3^2 = 9$ варіантів перебігу процесу:

$$\{\varepsilon_{\eta_2} > 0, \varepsilon_{s2} > 0\}, \{\varepsilon_{\eta_2} = 0, \varepsilon_{s2} > 0\},$$

$$\{\varepsilon_{\eta_2} < 0, \varepsilon_{s2} > 0\}.$$

У першому, кращому, варіанті вихід η_2 продукту A_2 та селективність s_2 процесу його утворення з часом збільшуються, що відповідає наявності деякого “ідеального Кт”. У другому варіанті спостерігається ефект саморегулювання щодо виходу A_2 , тобто стаціонарність ($\varepsilon_{\eta_2} = 0$) режиму протягом часу $\theta_{\max}$ практично не порушується. Аналогічний ефект має місце і для простої оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ у РІВ [9], ПРІЗ [14] і необоротної послідовної в ПРІЗ [12]. Третій варіант — “найгірший”.

Відзначимо, що у всіх випадках позитивним боком є підвищення ($\varepsilon_{s2} > 0$) з часом селективності $s_2(\Delta\theta) = \eta_2/x$, але за рахунок негативного зниження [$\varepsilon_x < 0 \Rightarrow x < x_0$, див. (16)] ступеня перетворення x реагенту A_1 .

На рис. 2 продемонстрована залежність (23) $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}}(\theta_{\max})$ для простої послідовної схеми реакцій перших порядків — як основи аналізу промислових процесів [5] — за умов (5), (6) її реалізації в РІВ:

$$\begin{cases} \varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}}(\theta \leq \theta_{\max}) \ll 1, \\ 1 \ll \theta_{\max} \ll 1/\bar{k}_{d1}. \end{cases}$$

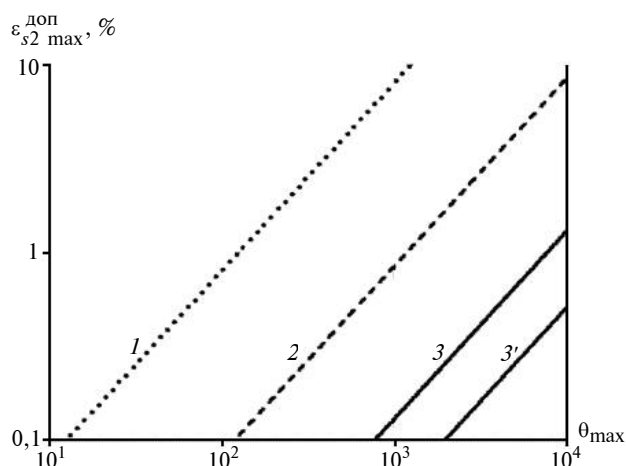


Рис. 2. Номограма для визначення раціонального часу $\theta_{\max} \gg 1$ роботи системи "РІВ (τ_L) + реакція $A_1 \xrightarrow[k_{d1}]{k_{01}, n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[k_{d2}]{k_{02}, n_2=1} \alpha_3 A_3$ + твердий Kt ($k_{d(i)}$)" за максимально допустимим відносним відхиленням $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} \sim k_{d1}\tau_{\max}$ селективності від номіналу внаслідок дезактивації промислового Kt ($k_{d1}\tau_L = 10^{-5}$) за фіксованого ступеня перетворення $x_0 = 75\%$ реагенту та різних значень співвідношення симплексів $\gamma_d = k_{d2}/k_{d1}$ і $\gamma_{0k} = k_{01}/k_{02}$: 1 — $\gamma_d/\gamma_{0k} = 10$, 2 — $\gamma_d/\gamma_{0k} = 1$ ($\varepsilon_{\eta 2} > 0$); 3 — $\gamma_d/\gamma_{0k} = 0,1$ ($\varepsilon_{\eta 2} < 0$); 3' — $\gamma_d/\gamma_{0k} = 0,1$, $x_0 = 50\%$

Як видно з рис. 2, при заданому $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} = \text{const}$ час $\theta_{\max} = \tau_{\max}/\tau_L \equiv u_0\tau_{\max}/L$ функціонування системи в практично стаціонарному режимі збільшується зі зменшенням співвідношення $\gamma_d/\gamma_{0k} \notin f(\tau_L)$ симплексів констант швидкостей дезактивації Kt і констант швидко-

стей реакційних стадій. Наприклад, зменшення γ_d/γ_{0k} у 10 разів (лінії 1 і 2) призводить майже до такого ж (в 9,4 разу) зростання $\theta_{\max}$.

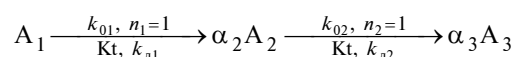
Фізико-хімічна суть результату: 1) $\gamma_{0k} = \text{const}$ — задана підмножина реакцій ($n_i = 1$). Збільшення $\theta_{\max}$ відбувається за рахунок зменшення симплексу $\gamma_d = k_{d2}/k_{d1}$, тобто застосування різних Kt із нижчим значенням γ_d ; 2) $\gamma_d = \text{const}$ — задана підмножина Kt. Збільшення $\theta_{\max}$ відбувається внаслідок зростання симплексу $\gamma_{0k} = k_{01}/k_{02}$, тобто перебігу різних реакцій із вищим значенням γ_{0k} .

З іншого боку, умовна фіксація величини $\theta_{\max} = \text{const}$ при зменшенні γ_d/γ_{0k} знижує технологічно позитивне значення $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} > 0$, що є відносним "негативом". Наприклад, при $\theta_{\max} = 10^3$ у випадку 1 значення $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} \approx 8,0\%$, а у випадку 2 — $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} \approx 0,85\%$ ($\varepsilon_{x1} = \varepsilon_{x2} \approx -0,46\%$), тобто як і при $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} = \text{const}$ приблизно на порядок менше.

Висновки

Для розрахунку впливу дезактивації Kt на режим функціонування ізотермічної системи "РІВ (τ_L) + реакція (k_{0i}) + твердий Kt ($k_{d(i)}$)" використано модифіковану математичну модель. Відмінні риси: змінна довжина РІВ за постійної швидкості потоку реагентів, однакові (в безрозмірних величинах) початкові та граничні умови. В рамках лінійного наближення модель дає змогу отримати, зокрема, аналітичні розв'язки задачі опису множини нестационарних станів системи.

У випадку послідовної реакції



першого порядку для умов дезактивації промислового Kt аналітично розраховано величини відносних відхилень $\varepsilon_{\eta 2}$ виходу цільового продукту A_2 та $\varepsilon_{s2} > 0$ селективності процесу від номіналів. Стосовно виходу A_2 має місце ефект саморегулювання ($\varepsilon_{\eta 2} = 0$) квазістаціонарного режиму протягом часу $\theta_{\max} = \tau_{\max}/\tau_L$.

Встановлено, що максимально доцільний час $\theta_{\max} \gg 1$ експлуатації Kt збільшується (наближено прямо пропорційно) зі зменшенням співвідношення γ_d/γ_{0k} симплексів відповідно: $\gamma_d = k_{d2}/k_{d1}$ — констант швидкостей дезактивації Kt та $\gamma_{0k} = k_{01}/k_{02}$ — номінальних констант швидкостей реакційних стадій.

Розраховано номограму для визначення $1 \ll \theta_{\max} \ll (k_{d1}\tau_L)^{-1}$ за максимально допустимим значенням $\varepsilon_{s2\max}^{\text{доп}} \ll 1$.

У подальшому необхідно провести більш детальне дослідження специфіки роботи системи, зокрема за оптимальної довжини РІВ $L_* = u_0\tau_{L*}$, що відповідає максимуму виходу продукту.

Список літератури

1. Крамерс Х., Вестертерп К. Химические ректоры. Расчет и управление ими / Пер. с англ. — М.: Химия, 1967. — 264 с.
2. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах / Пер. с англ. — Л.: Химия, 1967. — 328 с.
3. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. — К.: Вища школа, 1973. — 280 с.
4. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. — М.: Химия, 1982. — 288 с.
5. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. — М.: Химия, 1989. — 384 с.
6. Слинко М.Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теорет. основы хим. технологии. — 2007. — 41, № 1. — С. 16–34.
7. Махлин В.А. Разработка и анализ гетерогенно-каталитических процессов и реакторов // Теорет. основы хим. технологии. — 2009. — 43, № 3. — С. 261–275.
8. Евдокимов Д.В., Кочубей А.А., Поляков Н.В. Анализ тенденций развития современного математического и численного моделирования // Вісник ДНУ. Сер. Моделювання. — 2009. — № 8. — С. 3–17.
9. 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.
10. Лучейко І.Д. Збурення початкової концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (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. — № 16. — С. 47–52.
11. Lucheyko I.D. 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. Vol. 1: Abstracts. — Volgograd, 2011. — P. 532.
12. Лучейко І.Д. Дезактивація каталізатора в системі “послідовна реакція $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ + каталізатор + проточний реактор змішування” // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. — 2012. — № 6. — С. 145–151.
13. Lucheyko I.D. The effects of local maximums for AFC of “CSTR + reaction $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ ” at harmonic perturbations of speed of stream // XV Int. Sci. Conf. “High-Tech in Chemical Engineering—2014”: Abstracts. — Zvenigorod, 2014. — P. 49.
14. Лучейко І.Д. Математическое моделирование системы “проточный реактор смешения + реакция $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ ” в условиях дезактивации катализатора // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2014. — 57, вып. 12. — С. 88–92.
15. Лучейко І.Д. Аналогія между математическими моделями проточного реактора смешения, измерительного преобразователя и корректирующего устройства в нестационарных режимах. Роль критерия Дамкёлера Da_1 // Сб. матер. IV Междунар. конф. по химии и хим. технологии. — Ереван, 2015. — С. 242–245.

References

1. H. Kramers and K. Westerterp, *Chemical Reactors. Calculation and Control*. Moscow, Russia: Khimiya, 1967 (in Russian).
2. R. Aris, *Process Analysis in Chemical Reactors*. Leningrad, Russia: Khimiya, 1967 (in Russian).
3. A.G. Bondar, *Mathematical Modeling in Chemical Technology*. Kyiv, Ukraine: Vyscha Shkola, 1973 (in Russian).
4. A.Yu. Zakgeym, *Introduction to Modeling of Chemical-Technological Processes*. Moscow, Russia: Khimiya, 1982 (in Russian).
5. Yu.M. Zhorov, *Kinetics of Industrial Organic Reactions*. Moscow, Russia: Khimiya, 1982 (in Russian).
6. M.G. Slin'ko, “History of the development of mathematical modeling of catalytic processes and reactors”, *Teoreticheskie Osnovy Himicheskoy Tehnologii*, vol. 41, no. 1, pp. 13–29, 2007 (in Russian).
7. V.A. Makhlin, “Development and analysis of heterogeneous catalytic processes and reactors”, *Teoreticheskie Osnovy Himicheskoy Tehnologii*, vol. 43, no. 3, pp. 245–259, 2009 (in Russian).
8. D.V. Evdokimov et al., “Analysis of tendencies of development of modern mathematical and numerical modelling”, *Visnyk DNU, Ser. Modeliuvannia*, no. 8, pp. 3–17, 2009 (in Russian).

9. I.D. Lucheyko, "Deactivation of catalyst in system "reaction $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + plug flow reactor", *Naukovi Zapysky TNPU im. V. Hnatiuka. Ser. Khimiia*, no. 14, pp. 58–65, 2008 (in Ukrainian).
10. I.D. Lucheyko, "Perturbations of initial reagent concentration in plug flow reactor (consecutive reaction $v_1 A_1 \rightarrow v_2 A_2 \rightarrow v_3 A_3$)", *Naukovi Zapysky TNPU im. V. Hnatiuka. Ser. Khimiia*, no. 16, pp. 47–52, 2009 (in Ukrainian).
11. I.D. Lucheyko, "Analysis of amplitude-frequency characteristics of system "perfect-mixing continuous reactor + consecutive reaction $v_1 A_1 \rightarrow v_2 A_2 \rightarrow v_3 A_3$ ", in *Proc. XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, vol. 1, Volgograd, Russia, 2011.
12. I.D. Lucheyko, "Deactivation of catalyst in system "consecutive reaction $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ + catalyst + mixing continuous reactor", *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 6, pp. 145–151, 2012 (in Ukrainian).
13. I.D. Lucheyko, "The effects of local maximums for AFC of "CSTR + reaction $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ " at harmonic perturbations of speed of stream, in *Proc. XV Int. Sci. Conf. "High-Tech in Chemical Engineering–2014"*, Zvenigorod, Russia, 2014.
14. I.D. Lucheyko, "Mathematical modeling of system "continuous stirred tank reactor + reaction $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ " in deactivation conditions of catalyst", *Izvestija Vuzov. Himija i Himicheskaja Tehnologija*, vol. 57, no. 12, pp. 88–92, 2014 (in Russian).
15. I.D. Lucheyko, "Analogy between mathematical models of continuous stirred tank reactor, of measuring transducer and correcting device in non-stationary modes. Role Damkohler Da_1 criterion", in *Proc. IV Int. Conf. on Chemistry and Chem. Technol.*, Erevan, Armenia, 2015 (in Russian).

І.Д. Лучейко

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ІЗОТЕРМІЧНОГО РЕАКТОРА ІДЕАЛЬНОГО ВИТИСНЕННЯ ІЗ ПОСЛІДОВНОЮ РЕАКЦІЄЮ З УРАХУВАННЯМ ДЕЗАКТИВАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА

Проблематика. Математичне моделювання неперервних процесів у нестационарних умовах їх проведення є актуальною проблемою. Розв'язок конкретної задачі числовими методами на ЕОМ може забезпечити тільки формальну адекватність моделі оригіналу. Отже, аналітичні розв'язки мають незаперечні переваги над числовими. У випадку гетерогенного каталізу має місце дезактивація твердого каталізатора (K_t) зі зниженням селективності процесу, що веде до економічних втрат. Тому раціональний (максимально вигідний) строк експлуатації $\theta_{\max} \gg 1$ – суттєва частина проблеми підбору промислового K_t .

Мета дослідження. Аналітичний розв'язок задачі опису режиму функціонування ізотермічної системи "PIB (τ_L) + реакція

$A_1 \xrightarrow[k_t, k_{d1}]{k_{01}, n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[k_t, k_{d2}]{k_{02}, n_2=1} \alpha_3 A_3 + K_t (k_{d(i)})$ " при дії дестабілізуючого фактора дезактивації K_t ; розрахунок раціонального часу $\theta_{\max} = \tau_{\max} / \tau_L$ його експлуатації.

Методика реалізації. Використано модифіковану математичну модель для розрахунку впливу дезактивації K_t на режим роботи системи. Відмітні риси моделі: змінна довжина реактора ідеального витиснення при постійній швидкості потоку, однакові початкові та граничні умови.

Результати дослідження. Для умов дезактивації промислового K_t аналітично розраховано в лінійному наближенні відносні відхилення $|\varepsilon_{\eta 2}| \sim k_{d1} \tau \ll 1$ виходу продукту A_2 й $\varepsilon_{s2} \sim k_{d1} \tau$ селективності від номіналів. Встановлено, що величини $\varepsilon_{\eta 2}$ й ε_{s2} визначаються співвідношенням γ_d / γ_{0k} симплексу $\gamma_d = k_{d2} / k_{d1}$ констант швидкостей дезактивації K_t та симплексу $\gamma_{0k} = k_{01} / k_{02}$ номінальних констант швидкостей стадій.

Висновки. Доведено, що стосовно виходу A_2 має місце ефект саморегулювання ($\varepsilon_{\eta 2} = 0$) режиму. Розраховано номограму для визначення $1 \ll \theta_{\max} \ll (k_{d1} \tau_L)^{-1}$ за максимально допустимим значенням $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} \ll 1$. Наприклад, при ступені перетворення $x_0 = 75\%$ реагенту A_1 й $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} = 1\%$, $\gamma_d / \gamma_{0k} = 1 \Rightarrow \theta_{\max} \approx 1,2 \cdot 10^3 (k_{d1} \tau_L = 10^{-5})$. Раціональний час $\theta_{\max}$ експлуатації K_t збільшується (наближено прямо пропорційно) зі зменшенням співвідношення γ_d / γ_{0k} симплексів.

Ключові слова: математичне моделювання; реактор ідеального витиснення; послідовна необоротна реакція; дезактивація твердого каталізатора; строк експлуатації каталізатора.

І.Д. Лучейко

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО ВЫТИСНЕНИЯ С ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИЕЙ С УЧЕТОМ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

Проблематика. Математическое моделирование непрерывных химико-технологических процессов в нестационарных условиях их проведения является актуальной проблемой. Решение конкретной задачи численными методами на ЭВМ может обеспечить только формальную адекватность модели оригиналу. Следовательно, аналитические решения имеют неоспоримые преимущества перед численными. В случае гетерогенного катализа имеет место дезактивация твердого катализатора (K_t) со

снижением селективности процесса, что ведет к экономическим потерям. Поэтому рациональный (максимально выгодный) срок эксплуатации $\theta_{\max} \gg 1$ – существенная часть проблемы подбора промышленного Кт.

Цель исследования. Аналитическое решение задачи описания режима работы изотермической системы “РИВ (τ_L) + реакция $A_1 \xrightarrow[k_{d1}]{k_{01}, n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[k_{d2}]{k_{02}, n_2=1} \alpha_3 A_3 + Kt (k_{d(i)})$ ” при действии дестабилизирующего фактора дезактивации Кт; расчет рационального времени $\theta_{\max} = \tau_{\max} / \tau_L$ его эксплуатации.

Методика реализации. Использована модифицированная математическая модель для расчета влияния дезактивации Кт на режим работы системы. Отличительные черты модели: переменная длина реактора идеального вытеснения при постоянной скорости потока, одинаковые начальные и граничные условия.

Результаты исследования. Для условий дезактивации промышленного Кт аналитически рассчитаны в линейном приближении относительные отклонения $|\varepsilon_{\eta 2}| \sim k_{d1} \tau \ll 1$ выхода продукта A_2 и $\varepsilon_{s2} \sim k_{d1} \tau$ селективности от номиналов. Установлено, что величины $\varepsilon_{\eta 2}$ и ε_{s2} определяются соотношением γ_d / γ_{0k} симплекса $\gamma_d = k_{d2} / k_{d1}$ констант скоростей дезактивации Кт и симплекса $\gamma_{0k} = k_{01} / k_{02}$ номинальных констант скоростей стадий.

Выводы. Доказано, что в отношении выхода A_2 имеет место эффект саморегулирования ($\varepsilon_{\eta 2} = 0$) режима. Рассчитана номограмма для определения $1 \ll \theta_{\max} \ll (k_{d1} \tau_L)^{-1}$ по максимально допустимому значению $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} \ll 1$. Например, при степени превращения $x_0 = 75\%$ реагента A_1 и $\varepsilon_{s2 \max}^{\text{доп}} = 1\%$, $\gamma_d / \gamma_{0k} = 1 \Rightarrow \theta_{\max} \approx 1,2 \cdot 10^3$ ($k_{d1} \tau_L = 10^{-5}$). Рациональное время $\theta_{\max}$ эксплуатации Кт увеличивается (примерно прямо пропорционально) с уменьшением соотношения γ_d / γ_{0k} симплексов.

Ключевые слова: математическое моделирование; реактор идеального вытеснения; последовательная необратимая реакция; дезактивация твердого катализатора; срок эксплуатации катализатора.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ ім. І. Сікорського”

Надійшла до редакції
18 червня 2016 року