

С. И. Дуев

КРИТЕРИЙ ЕДИНСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ НА РЕЖИМЕ С ПОЛНЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСХОДНЫХ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ РЕАГЕНТОВ В РЕЦИРКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЕ «РЕАКТОР – БЛОК РАЗДЕЛЕНИЯ»

Ключевые слова: реактор с рециклом, режим с полным использованием исходных реагентов, множественность стационарных состояний.

Рассматривается рециркуляционная система: реактор – блок разделения. Получен критерий существования единственности стационарного состояния в реакторе идеального смешения на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов.

Key words: reactor with recycle, regime with a full using of basic and intermediate reactants, multiplicity of steady states.

The recycle system reactor - separation unit is considered. Criteria of the existence of a singularity of the steady states in the continuous tank reactor on the regime with a full using of basic and intermediate reactants in given.

Введение

Одним из эффективных путей решения проблемы сведения к минимуму отходов производства, в частности непрореагировавших исходных и промежуточных продуктов реакции, является использование рециркуляции [1]. При функционировании рециркуляционной системы реактор - блок разделения большой интерес вызывает режим, при котором достигается полное использование исходных реагентов. Однако, наличие обратной связи в системе приводит к множественности стационарных состояний в реакторе.

Причем, как показано в работах [2-6] на этом режиме возможно существование нового типа стационарных состояний - континуума стационарных состояний. В настоящей работе получен критерий существования единственности стационарного состояния в реакторе идеального смешения на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов. Типичная структура рециркуляционной системы реактор-блок разделения представлена на рис.1.

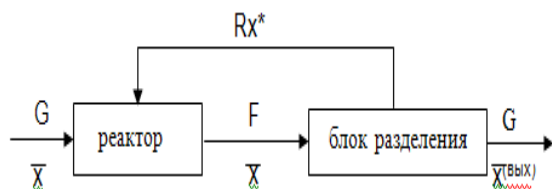


Рис. 1 - Блок схема рециркуляционной системы реактор – блок разделения

Здесь G – количество смеси, поступающее в систему в единицу времени, R – количество рециркуляционной смеси в единицу времени, F – количество смеси, поступающее в реактор в единицу времени, x – вектор концентраций в реакторе (со значком “0” – на входе в систему, со

значком “*” – в рецикле, со значком “вых” – на выходе системы).

1. Математическая модель реактора идеального смешения в рециркуляционной системе реактора - блок разделения.

Математическая модель реактора идеального смешения в стационарном состоянии на режиме с полным использованием исходных реагентов может быть записана так:

$$Gx^{(0)} + Vw - Fx + Rx^* = 0 \quad (1)$$

$$Gc_p \rho T^{(0)} + U(Tx - T) + VQ_w - Fc_p \rho T + Rc_p \rho T^* = 0 \quad (2)$$

$$x^* = \psi(x, T) \quad (3)$$

$$T^* = \psi_T(x, T) \quad (4)$$

где Q_w - тепловой эффект реакции, c_p - удельная теплоемкость, ρ - плотность смеси, T_x - температура хладагента, U - коэффициент теплопередачи, отнесенный к единице поверхности теплообмена. ψ и ψ_T - функции, определяющие режим работы узла разделения.

Используя матрицу стехиометрических коэффициентов A выражаем вектор-скоростей образования реагентов w через скорости элементарных стадий реакций:

$$w = Ar \quad (5)$$

С учетом условий существования режима [6]:

$$Fx_i = Rx_i^*, i = 1, \dots, \ell, \quad (6)$$

где ℓ – число исходных и промежуточных реагентов, систему уравнений (1) на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов для ℓ исходных и промежуточных реагентов можно записать так [6]:

$$A^* (Vr - \frac{G}{M} J) = 0 \quad (7)$$

где A^* – подматрица, состоящая из ℓ строк матрицы A .

Критерий единственности стационарного состояния

Если выполнены условия:

- 1) температура в рецикле постоянна $T^* = \text{const} = T_R$;
- 2) скорости элементарных стадий реакции могут быть выражены через концентраций реагентов.

$$r_j = k_j \prod_{i=1}^m x_i^{\alpha_{ij}}, \quad j = 1, \dots, p, \quad (8)$$

где k_j – константа скорости j -й стадии реакции, α_{ij} – порядок i -го компонента в j -й стадии реакции;

3) ранг S матрицы A^* равен числу исходных и промежуточных реагентов ℓ .

4) ранг матрицы s матрицы A^* равен числу элементарных стадий реакций $p: s = p$,

то на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов существует единственное стационарное состояние.

Доказательство

Если выполнено условие 3): $S = \ell$, то система уравнений (7) имеет только тривиальное решение, поэтому можно записать:

$$Vr_j - \frac{G}{M} J_j = 0, \quad j = 1, \dots, \ell. \quad (9)$$

Учитывая, что общий тепловой эффект реакции можно представить как:

$$Q_w = \sum_{j=1}^p A_{ij} r_j Q_j, \quad (10)$$

где Q_j – тепловой эффект j -й стадии реакции, температуру в реакторе можно определить следующим образом:

$$T = \frac{1}{F c_p \rho + U} (G c_p \rho T^{(0)} + U T_x + R c_p \rho T + V \sum_{j=1}^p A_{ij} r_j Q_j). \quad (11)$$

Выражая скорости элементарных стадий реакции из уравнений (9) и подставляя в (11), получим явное выражение для определения температуры в реакторе:

$$T = \frac{1}{F c_p \rho + U} (G c_p \rho T^{(0)} + U T_x + R c_p \rho T + \frac{G}{M} \sum_{j=1}^p A_{ij} Q_j). \quad (12)$$

Таким образом, температура в реакторе в этом случае определяется однозначно.

Докажем теперь, что система уравнений (9) имеет единственное решение. Подставляя выражения (8) в уравнение (9), получим следующую систему алгебраических уравнений относительно x_i , $i = 1, \dots, m$:

$$V k_j \prod_{i=1}^m x_i^{\alpha_{ij}} = \frac{G}{M} J_j, \quad j = 1, \dots, \ell. \quad (13)$$

Здесь возможны два случая.

1. Среди элементарных стадий реакции существуют обратимые.

Тогда хотя бы один элемент вектора $\bar{J}$ равен нулю в силу определения этого вектора. Поскольку систему уравнений можно представить в виде

$$\prod_{i=1}^m x_i^{\alpha_{ij}} = \frac{G}{M V k_j} J_j, \quad j = 1, \dots, \ell, \quad (14)$$

то очевидно, что при $J_j = 0$ необходимо, чтобы,

по крайней мере, одно из значений x_i , $i = 1, \dots, m$ было равным нулю. Отсюда следует, что если среди элементарных стадий реакции есть обратимые, то режим с полным использованием исходных и промежуточных реагентов невозможен, поскольку в этом случае система уравнений (13) допускает тривиальное решение.

2. Среди элементарных стадий реакции не существует обратимых.

Логарифмируя систему уравнений (14), получим

$$\sum_{i=1}^m \alpha_{ij} \ln x_i = \beta_j, \quad (15)$$

где

$$\beta_j = \ln \left(\frac{G}{M V k_j} \right), \quad j = 1, \dots, \ell. \quad (16)$$

Поскольку $\det(\alpha_{ij}) \neq 0$, то система уравнений (15), а следовательно, и система уравнений (13) имеет единственное положительное решение, а это означает, что концентрации исходных и промежуточных реагентов $x_1, x_2, \dots, x_\ell$ определяются однозначно. А так как среди элементарных стадий реакции не существует

обратимых, то и концентрации конечных продуктов $X_{\ell+1}, \dots, X_m$ определяются единственным образом из оставшихся $(m - \ell)$ уравнений системы (1).

Таким образом, в рассматриваемом случае концентрации компонентов реакции и температура в реакторе определяются однозначно, то есть на режиме существует единственное стационарное состояние.

Полученный критерий является достаточным, поскольку возможны случаи, когда единственность решений может быть и при $s \neq p$.

3. Примеры исследования

1. Реакция $A \rightarrow B \rightarrow C$ в неизотермическом реакторе идеального смешения.

Матрица A имеет следующий вид:

$$A^* = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Её ранг s равен 2, и выполнена цепочка равенств: $s = \ell = p$. Следовательно, на режиме с полным использованием исходного продукта A и промежуточного продукта B будет существовать единственное стационарное состояние.

Действительно система уравнений (1) запишется так:

$$-Vr_1 + G = -Vk_1x_1 + G = 0, \quad (18)$$

$$Vr_1 - Vr_2 = Vk_1x_1 - Vk_2x_2 = 0.$$

Отсюда определяем выражения для нахождения концентраций A, B :

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{G}{Vk_1}, \\ x_2 &= \frac{G}{Vk_2}, \end{aligned} \quad (19)$$

в которых константа скорости k_i ($i=1,2$) зависит от температуры в соответствии с формулой Аррениуса:

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{R_i T}}, \quad i=1,2, \quad (20)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_i – энергия активации i -й стадии реакции.

Единственное стационарное значение температуры на режиме определяется из выражения (12):

$$T = \frac{1}{C_p \rho + U} (GC_p \rho T^{(0)} + UT_x + RC_p \rho T_R + G(Q_1 + Q_2)). \quad (21)$$

Пример 2. В политропическом реакторе идеального смешения протекает обратимая реакция первого порядка $A \leftrightarrow B$.

Матрица A^* имеет вид:

$$A^* = (-1, +1). \quad (22)$$

Её ранг s равен 1, $S = \ell$, но $p=2$ и $s \neq p$.

Учитывая, что в соответствии со стехиометрией концентрация исходного продукта A на входе в систему $X_1^{(0)}$ равна 1 моль/моль, уравнение (1) запишется в виде:

$$-Vr_1 + G + Vr_2 = 0. \quad (23)$$

Учитывая, что $x_2 = 1 - x_1$, из уравнения (31) можно определить концентрацию исходного продукта A в реакторе:

$$x_1 = \frac{G + Vk_2}{V(k_1 + k_2)}. \quad (24)$$

Температура в реакторе определяется из выражения (12), которое в данном случае записывается в виде:

$$T = \frac{1}{FC_p \rho + U} (GC_p \rho T^{(0)} - UT_x + RC_p \rho T^* + GQ) \quad (25)$$

Тогда, на рассматриваемом режиме в реакторе существует единственное стационарное состояние.

Заключение

Таким образом, получен критерий единственности стационарного состояния для реактора идеального смешения на режиме с полным использованием исходных и промежуточных равенств в рециркуляционной системе реактор – блок разделения. Полученный критерий является достаточным, поскольку единственное стационарное состояние возможно и при невыполнении пункта 4 условия единственности, как показано в примере 2.

Литература

1. Кафаров, В.В. Принципы создания безотходных химических производств / В. В. Кафаров // М.: Химия – 1982 – 288с.
2. Дув, С.И. Исследование режима с полным использованием исходных реагентов в рециркуляционной системе реактор-блок разделения / С.И. Дув // Вестник КГТУ, 2010 – №10.
3. Дув, С.И. Расчет стационарных состояний реактора в рециркуляционной системе реактор – блок разделения / Дув, С.И. // Вестник КГТУ, 2012 – №16 - С.151-153.
4. Duev, S.I. Dinamic behaviour of the recycle system reactor-distillation column / S.I. Duev, A.I. Boyarinov // Proc.Int.conf. Distillation and absorption. Baden-Baden. Germany – 2002.
5. Duev, S.I. Study of an influence of the parameters on multiplicity of steady states the recycle system: reactor-

separating unit / S.I. Duev, A.I. Boyarinov // Computer Aided Chemical Engineering- 2005-V.20.-P.385-390.
6. Бояринов, А.И. Множественность стационарных состояний в системе: смеситель – реактор – узел

разделения / А.И. Бояринов, С.И. Дуев // Теоретические основы химической технологии – 1980 –№6 – Т.14 – С.903.

© С. И. Дуев - д.т.н., проф. каф. информатики и прикладной математики КНИТУ, douev@mail.ru.