

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: (1) (2) (3) (4) где ΔH – тепловой эффект реакции, C_p – удельная теплоемкость, ρ – плотность смеси, T_c – температура хладагента, K – коэффициент теплопередачи, отнесенный к единице поверхности теплообмена. и f_i – функции, определяющие режим работы узла разделения. Используя матрицу стехиометрических коэффициентов A выражаем вектор-скоростей образования реагентов w через скорости элементарных стадий реакций: (5) С учетом условий существования режима [6]: , (6) где n – число исходных и промежуточных реагентов, систему уравнений (1) на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов для исходных и промежуточных реагентов можно записать так [6]: (7) где A_1 – подматрица, состоящая из строк матрицы A . Критерий единственности стационарного состояния Если выполнены условия: 1) температура в рецикле постоянна 2) скорости элементарных стадий реакции могут быть выражены через концентраций реагентов. (8) где k_i – константа скорости i -й стадии реакции, α_i – порядок α_i -го компонента в i -й стадии реакции; 3) ранг матрицы равен числу исходных и промежуточных реагентов . 4) ранг матрицы S матрицы равен числу элементарных стадий реакций то на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов существует единственное стационарное состояние. Доказательство Если выполнено условие 3): то система уравнений (7) имеет только тривиальное решение, поэтому можно записать: (9) Учитывая, что общий

тепловой эффект реакции можно представить как: (10) где – тепловой эффект –й стадии реакции, температуру в реакторе можно определить следующим образом: (11) Выражая скорости элементарных стадий реакции из уравнений (9) и подставляя в (11), получим явное выражение для определения температуры в реакторе: (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 (13) Здесь возможны два случая. 1. Среди элементарных стадий реакции существуют обратимые. Тогда хотя бы один элемент вектора равен нулю в силу определения этого вектора. Поскольку систему уравнений можно представить в виде (14) то очевидно, что при необходимо, чтобы, по крайней мере, одно из значений 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 (15) где (16) Поскольку , то система уравнений (15), а следовательно, и система уравнений (13) имеет единственное положительное решение, а это означает, что концентрации исходных и промежуточных реагентов определяются однозначно. А так как среди элементарных стадий реакции не существует обратимых, то и концентрации конечных продуктов определяются единственным образом из оставшихся (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 . 3. Примеры исследования 1. Реакция в неизотермическом реакторе идеального смешения. Матрица имеет следующий вид: (17) Её ранг s равен 2, и выполнена цепочка равенств: Следовательно, на режиме с полным использованием исходного продукта и промежуточного продукта будет существовать единственное стационарное состояние. Действительно система уравнений (1) запишется так: (18) Отсюда определяем выражения для нахождения концентраций (19) в которых константа скорости зависит от температуры в соответствии с формулой Аррениуса: (20) где – предэкспоненциальный множитель, – энергия активации й стадии реакции. Единственное стационарное значение температуры на режиме определяется из выражения (12): (21) Пример 2. В политропическом реакторе идеального смешения протекает обратимая реакция первого порядка Матрица имеет вид: (22) Её ранг равен 1, , но и Учитывая, что в соответствии со стехиометрией концентрация исходного продукта на входе в систему равна 1 моль/моль, уравнение (1) запишется в виде: (23) Учитывая, что из уравнения

(31) можно определить концентрацию исходного продукта в реакторе: (24) Температура в реакторе определяется из выражения (12), которое в данном случае записывается в виде: (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.