

Введение При создании химических производств большой мощности особое значение приобретают вопросы интенсификации процессов, возможно более полного использования исходного сырья, минимального загрязнения окружающей среды непрореагировавшими исходными и промежуточными продуктами химических процессов [1]. Эффективными способами решения проблемы минимизации отходов химического производства является рециркуляция непрореагировавших исходных веществ [2,3]. При функционировании рециркуляционной системы реактор - блок разделения большой интерес вызывает режим, при котором достигается полное использование исходных реагентов. Однако, как показано в работах [2-7] на этом режиме возможно существование континуума стационарных состояний, что обуславливает нестабильность этого режима при его функционировании. Покажем, что это явление характерно для реакций $A+B \rightarrow 2C$, $C \rightarrow P$, $C \rightarrow E$ проводимой в реакторе идеального смешения в рециркуляционной системе реактор - блок разделения. Блок-схема рециркуляционной системы «реактор-блок разделения» представлена на рис.1. Рис. 1 - Блок-схема рециркуляционной системы: реактор - блок разделения: 1 - реактор, 2 - блок разделения

Исследование математической модели реактора идеального смешения с рециклом Пусть в политропическом реакторе идеального смешения, функционирующего в рециркуляционной системе протекает реакция $A+B \rightarrow 2C$, $C \rightarrow P$, $C \rightarrow E$. Математическая модель реактора в стационарном состоянии может быть представлена следующей системой уравнений: $Gx_1(0) - Vr_1 - Fx_1 + Rx_1^* = 0$
 $Gx_2(0) - Vr_1 - Fx_2 + Rx_2^* = 0$
 $2Vr_1 - Vr_2 - Vr_3 - Fx_3 + Rx_3^* = 0$ (1)
 $Vr_2 - Fx_4 + Rx_4^* = 0$
 $Vr_3 - Fx_5 + Rx_5^* = 0$
 $c_p p GT(0) + p c_p RT^* + V(-\Delta H) - F p c_3 T + U(T_x - T) = 0$ где $(-\Delta H) = (-\Delta H_1)r_1 + (-\Delta H_2)r_2 + ((-\Delta H_3)r_3$ (2)

Здесь x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 - концентрации реагентов А, В, С, Е и Р, соответственно, r_i , ($i=1,2,3$) - скорости элементарных стадий реакции, $(-\Delta H)$ - тепловой эффект реакции, c_p, p - теплоемкость и плотность смеси (предполагаются равными во всех потоках), V - объем реагирующей смеси, T - температура смеси в реакторе и с соответствующими индексами в других потоках, T_x - температура хладагента, U - коэффициент теплопередачи, отнесенный к единице поверхности теплообмена. Для простоты полагаем, что инертные компоненты отсутствуют в реакторе, а концентрации измеряются в мольных долях. Поэтому концентрацию конечного продукта Р можно определить так: $x_5 = 1 - x_1 - x_2 - x_3 - x_4$ (3)

Предположим, что система разделения обладает достаточно высокой разделительной способностью для полного отделения непрореагировавших реагентов А, В и С от конечных продуктов реакции. Тогда должны выполняться следующие условия [3] $Rx_i = Fx_i$, $i=1,2,3$ (4)

Для организации режима с полным использованием исходных и промежуточных реагентов необходимо также, чтобы исходные реагенты А и В подавались в систему в стехиометрическом соотношении $x_1(0) = x_2(0) = 0,5$ [3]. В силу неидеальности разделения, предположим, что один из конечных

компонентов реакции E является распределяющимся и может присутствовать и в рецикле и на выходе системы. Тогда систему уравнений (1) на режиме с полным использованием реагентов A, B и C можно записать так: $Gx_1(0) - Vr_1 = 0$ $Gx_2(0) - Vr_1 = 0$ $2Vr_1 - Vr_2 - Vr_3 = 0$ $Vr_2 - Fx_4 + R - F/R(x_1 + x_2 + x_3) = 0$ (5) $Vr_3 - Fx_5 = 0$ $c_{pp}GT(0) + p_{cp}RT^* + V((-ΔH_1)r_1 + (-ΔH_2)r_2 + (-ΔH_3)r_3) - Fc_{pp}T + U(T_x - T) = 0$ Отсюда видно, что так как первые два уравнения системы (1) совпадают, то на рассматриваемом режиме будет существовать континуум стационарных состояний. Для простоты анализа предполагаем, что скорости элементарных стадий реакции определяются соотношениями: $r_1 = k_1x_1x_2$, $r_2 = k_2x_3$, $r_3 = k_3x_3$, где k_i , $i=1,2,3$ константы скоростей, подчиняющиеся формуле Аррениуса: $K_i = A_i e^{-E_i/RT}$, (6) где E_i энергия активации i ой стадии реакции, R газовая постоянная. Действительно, для нахождения концентраций x_1 и x_2 имеет только одно уравнение: $G/2 - V k_1 x_1 x_2 = 0$ (7) Остальные значения концентраций реагентов можно определить так: $x_3 = G/V(k_2 + k_3)$ (8) $x_4 = Gk_2/F(k_2 + k_3) + R/F - (x_1 + x_2 + G/V(k_2 + k_3))$ (9) $x_5 = V k_3 x_3 / F$ (10) Стационарные значения температуры определяются из решения следующего уравнения: $c_{pp}(GT(0) + RT^* - FT) + U(T_x - T) + (G/2)(-ΔH_1) + G((-ΔH_2)k_2 + (-ΔH_3)k_3) = 0$ (11) Трансцендентное уравнение (11) может иметь несколько решений. В этом случае на режиме с полным использованием исходных промежуточных реагентов A, B и C будет существовать несколько стационарных континуумов. В каждом стационарном континууме концентрации исходных реагентов A и B могут принимать любые значения в пределах интервала стационарных значений концентраций $[x_{imin}, x_{imax}]$ $i=1,2$. Границы интервала $[x_{imin}, x_{imax}]$ $i=1,2$ определяются из условия существования режима с полным использованием исходных и промежуточных реагентов: $[4] x_1 + x_2 + x_3 \leq R/F$ (12) С учетом уравнений (7) и (8) его можно записать так: $x_1 + G/2V k_1 x_1 + G/V(k_2 + k_3) \leq R/F$ (13) При равенстве (13) определяем границы интервала стационарных значений концентраций A и B $x_{imin} = [R/F - G/V(k_2 + k_3)]/2 - \sqrt{[(R/F - G/V(k_2 + k_3))^2/4 - G/2V k_1]}$ (14) $x_{imax} = (R/F - G/V(k_2 + k_3))/2 + \sqrt{[(R/F - G/V(k_2 + k_3))^2/4 - G/2V k_1]}$ (15) где $i=1,2$ При решении системы уравнений (7)-(11) были получены следующие результаты. На режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов A, B и C существует три континуума стационарных состояний при различных значениях стационарной температуры. 1. При значении температуры $T=346^\circ\text{K}$ и концентрации промежуточного реагента C $-x_3=0,23$ стационарный континуум ограничен следующими значениями концентраций A и B: $x_{imin}=0,02$, $x_{imax}=0,1$, $i=1,2$, найденными из формулы (14) при $R/F=0,35$. Концентрация целевого продукта P равна $x_5=0,56$ 2. При значении температуры $T=363^\circ\text{K}$ и концентрации промежуточного реагента C $-x_3=0,1$ стационарный континуум ограничен следующими значениями концентраций A и B: $x_{imin}=0,01$, $x_{imax}=0,24$, $i=1,2$, Концентрация целевого продукта P равна $x=0,5$ 3. При значении температуры $T=426^\circ\text{K}$ и концентрации промежуточного реагента C $-x_3=0,01$

стационарный континуум ограничен следующими значениями концентраций А и В: $x_{i\min}=0,005$, $x_{i\max}=0,335$, $i=1,2$, Концентрация целевого продукта Р равна $x_5=0,37$. Анализ устойчивости стационарных состояний показал, что континуум 1 и 3 находится на границе области устойчивости, а континуум 2 неустойчив. Вид континуумов стационарных состояний в проекции на плоскости $x_1 x_2$ представлен на рис.2. Описание: F:\граф3.png Рис. 2 - Вид континуумов стационарных состояний (кривые 1,2,3) на плоскости x_1x_2

Заключение Таким образом, показано возможное существование трех континуумов стационарных состояний на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов А,В и С для реакций $A+B\rightarrow 2C$, $C\rightarrow P$, $C\rightarrow E$. Два из них, континуумы 1 и 3 устойчивы лишь на границе области устойчивости, а один из них, континуум 2 – неустойчив. Поэтому для реализации рассматриваемого режима необходима система автоматического регулирования.

Обозначения C_p - удельная теплоёмкость, Дж/К E_i -энергия активации i -ой стадии реакции, Дж/моль F -поток смеси, поступающей в реактор, м³/с G -поток смеси, поступающей в систему, м³/с $-\Delta H_i$ -тепловой эффект i -ой стадии реакции, Дж/моль K_i -константа скорости i -ой стадии реакции R_i -скорость i -ой элементарной стадии реакции R -поток смеси в рецикле, м³/с R_g -универсальная газовая постоянная, Дж/моль, T -температура смеси, T_x - температура хладагента, t - время, U коэффициент теплопередачи, Вт/м²*К V -объём реактора, м³ - вектор концентраций x_i - концентрация i -ого реагента, мол.д. -плотность смеси, кг/м³ Индексы: (0)– вход i – номер реагента - рецикл