

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. 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 При реализации режима с полным использованием исходных и промежуточных реагентов возникает задача нахождения минимальной величины рецикла, при которой этот режим может существовать. Минимальная величина рецикла определяется при условии существования режима когда конечные продукты реакции отсутствуют в рецикле[3]: (1) где l - число исходных и промежуточных реагентов. Так как $F=R+G$, то из равенства (1) можно получить выражение для определения минимальной величины рецикла: (2) Однако, если на режиме существует континуум стационарных состояний и концентрации могут принимать различные значения, необходимо решить задачу минимизации [4]: (3) Варьируемыми переменными являются концентрации исходных и промежуточных реагентов. Задача минимизации (3) должна решаться с учетом уравнений для определения концентрации, которые можно интерпретировать как ограничения типа равенств. Эта задача может быть решена методом неопределенных множителей Лагранжа/5/. Решим эту задачу, когда в системе функционирует реактор идеального смешения. В стационарном состоянии на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов должны выполняться следующие условия: 1. Полный возврат в реактор непрореагировавших исходных и промежуточных реагентов: (4) где l - число исходных и промежуточных реагентов. 2. Исходные реагенты должны подаваться в систему в стехиометрическом соотношении: (5) где $\mathbf{g}$ - вектор столбец размерности равной числу элементарных стадий реакций, $\mathbf{A}$ - подматрица матрицы стехиометрических коэффициентов $\mathbf{A}$, состоящие из l строк, соответствующих исходным и промежуточным реагентам реакции, а скаляр M вычисляется следующим образом: (6) где $\mathbf{v}$ - вектор - строка размерности l , равной числу элементарных стадий реакции. Тогда, в стационарном состоянии систему уравнений материального баланса реактора идеального смешения на режиме с полным использованием исходных и промежуточных реагентов для l исходных и промежуточных реагентов можно записать так [3]: (7) где $\mathbf{v}$ - вектор скоростей элементарных стадий реакций, V - объем реактора. Так как минимизация

выражения (3) эквивалентна минимизации суммы концентраций, то функцию Лагранжа [5] можно записать в следующем виде: (8) где, - множители Лагранжа. Значения концентраций, при которых величина рецикла принимает минимальное значение, определяется из следующей системы уравнений: (9) Дифференцирование дает следующую систему уравнений для нахождения, : (10) - Подставив найденные из системы уравнений (10) концентрации исходных и промежуточных реагентов в формулу (2) определим минимальное значение рецикла, при котором возможен рассматриваемый режим.

Примеры определения минимальной величины рецикла в системе 1. Реакция $A \rightarrow B$, проводимая в изотермическом реакторе идеального вытеснения. Математическая модель этого реактора в стационарном состоянии может быть записана в виде (11) где S - площадь поперечного сечения реактора; k константа скорости реакции; - концентрация продукта A , измеряемая в мольных долях; - текущая длина реактора; , L - длина реактора. Обозначив, мы имеем следующее решение уравнения (11):, (12) где - концентрация продукта A на входе в реактор. Так как концентрации измеряются в мольных долях, то концентрация продукта B в реакторе определяется так: (13) На режиме с полным использованием исходного продукта A уравнение (11) должно быть дополнено следующим краевым условием: , (14) где - концентрация компонента A на входе в рециркуляционную систему. Решение уравнения (11) с краевым условием (14) даёт следующий результат: ((15) Концентрация продукта B определяется из соотношения (13). Таким образом, на рассматриваемом режиме существует единственное стационарное состояние. Запишем условия существования режима: . (16) Минимальная величина определяется как решение следующего уравнения: ((17) Так, при значениях параметров, равных, концентрация исходного продукта A на выходе реактора равна а минимальная величина рецикла - 2.

Реакция $A \rightarrow B \rightarrow C$ в политропическом реакторе идеального смешения. Математическое модель реактора идеального смешения в стационарном состоянии на режиме с полным использованием исходного реагента A и промежуточного реагента B записывается так: (18) . Для простоты исследования положим, что скорости элементарных стадий реакции определяются соотношениями: Отсюда определяем выражения для нахождения концентраций A , B : (19) в которых константа скорости зависит от температуры в соответствии с формулой Аррениуса: (20) где A_i - предэкспоненциальный множитель, - энергия активации, - ой стадии реакции. Единственное стационарное значение температуры на режиме определяется из следующей формулой: (21) Минимальная величина рецикла, при которой возможен режим с полным использованием реагентов A и B , определяется из равенства(2): (22) Совместное решение уравнений (22) и (21) с учетом (20) даёт минимальное значение рецикла и температуру в реакторе, при которой это значение достигается. 3. Реакция $A+B \rightarrow 2C$ в политропическом ректоре идеального смешения.

Материальный баланс реактива идеального смешения для исходных реагентов А и В можно записать следующим образом: (23) На режиме с полным использованием исходных реагентов А и В должны выполняться условия (4): (24) Учитывая, что на этом режиме исходные реагенты должны подаваться в систему в стехеометрическом соотношении (5) и концентрации реагентов измеряется в мольных долях функцию Лагранжа (4) можно записать так: (25) Пусть скорость реакции определяется простейшей формулой: После взятия производных система уравнений для нахождения неизвестных запишется так: (26) Отсюда видно, что минимальная величина рецикла достигается при равенстве концентраций: (27) Подставляя найденные значения и в (2) определим выражение для минимальной величины рецикла: (28) Если реактор политропический, то константа скорости реакции будет зависит от температуры по формуле Аррениуса: (29) Уравнение теплового баланса для реактора идеального смешения записывается следующим образом: (30) С учетом последнего уравнения системы (26) температура в реакторе определяется так: (31) Для нахождения уравнение (31) должно решаться совместно с уравнением (28). Подставляя выражение для из (28) в (31) получаем уравнение для нахождения температуры, при которой достигается минимальное значение рецикла в системе. (32) Затем при этом значение температуры по формуле (28) вычисляется минимальная величина рецикла.

Заключение Таким образом, с использованием неопределенных множителей Лагранжа найдена минимальная величина рецикла для режима с полным использованием исходных реагентов на котором существует континуум стационарных состояний.

Обозначения А - предэкспоненциальный множитель ср- 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 g_i -скорость i-ой элементарной стадии реакции R-поток смеси в рецикле, м3/с Rг- универсальная газовая постоянная, Дж/.моль, S - площадь поперечного сечения реактора, м2 Т-температура смеси, Тх- температура хладагента, t- время, U коэффициент теплопередачи, Вт/м2*К V-объём реактора, м3 - вектор концентраций x_i -концентрация i-ого реагента, мол.доли. -плотность смеси, кг/м3

Индексы: (0)- вход i - номер реагента - рецикл