

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

І.Д. Лучейко

Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя
УДК 66.023

ДЕЗАКТИВАЦІЯ КАТАЛІЗАТОРА В СИСТЕМІ «РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + РЕАКТОР ІДЕАЛЬНОГО ВИТИСНЕННЯ»

Умовні позначення

Розмірні величини

$C_1^{ex}, C_{01}^{ex}, C_i, C_{0i}$ – концентрації реагентів поточні і номінальні на вході та виході відповідно, моль / м³;
 k_i, k_{0i} – константи швидкостей прямої та зворотної реакцій, (моль / м³)^{1-n_i} · с⁻¹;
 $k_{o(i)}$ – константи швидкостей дезактивацій, (моль / м³)^{(n_i-1)(d_i-1)} · с^{d_i-2};
 L – формально фіксована довжина реактора, м;
 u_0 – номінальна лінійна швидкість потоку, м / с;
 w_i, w_{0i} – швидкості реакцій, моль / (м³ · с);
 τ, τ_L – час і номінальний час проходження компонентів через апарат, с.

Безрозмірні числа та комплекси

$c_i = C_i / C_{01}^{ex}, c_{01} \equiv c_0, c_{02} = \alpha x_0$ – відносні концентрації;
 d_i – порядки дезактивацій констант швидкостей реакцій;
 $\bar{k}_i = k_i \tau_L (C_{01}^{ex})^{n_i-1}$ – поточні константи швидкостей реакцій;
 $\bar{k}_{o(i)} = k_{o(i)} \tau_L k_{0i}^{d_i-1}$ – константи швидкостей дезактивацій;
 $l = z / L$ – поточна відносна координата в напрямі потоку;
 n_i – порядки реакцій;
 $\bar{w}_i = w_i \tau_L (C_{01}^{ex})^{-1}$ – поточні швидкості реакцій;
 $x_0 = 1 - c_0 = y_0 c_0$ – номінальний ступінь перетворення реагенту;
 α – зведений стехіометричний коефіцієнт біля символу продукту;
 $\chi = (\bar{k}_{o2} / \bar{k}_{o1}) - 1$ – відносне відхилення константи дезактивації зворотної реакції від прямої;
 $\delta_0 = (\bar{w}_{01} / \bar{w}_{02}) - 1$ – відносне відхилення номінальної швидкості прямої реакції від зворотної;
 $\varepsilon_i = (c_i / c_{0i}) - 1, \varepsilon_{k(i)} = (\bar{k}_i / \bar{k}_{0i}) - 1$ – поточні відносні відхилення концентрацій і констант швидкостей реакцій від номіналів;
 $\Phi_i = 1 + \varepsilon_{k(i)}$ – поточні фактори дезактивацій;
 $\gamma = \bar{k}_{01} / \bar{k}_{02}$ – симплекс номінальних констант швидкостей реакцій;
 $\eta_0 = x_0 / x_{0*}$ – номінальний вихід продукту;
 $\theta = \tau / \tau_L$ – відносний час.

Індекси

$i = 1; 2$ – пряма та зворотна реакції (або реагент і продукт) відповідно;
0 – стаціонарні (номінальні) значення величин;
* – рівноважні значення;
• – оптимальні значення.

Вступ. Ефективним й економічно-вигідним методом дослідження технічних об'єктів і систем є математичне моделювання. Числові розв'язки на ЕОМ, як правило, забезпечують адекватність моделі оригіналу, проте з високою ймовірністю втрати фізичного змісту одержаних закономірностей. Тому в переважній більшості випадках – тим більше базових – аналітичні розв'язки мають невідпорні прерогативи, так як дозволяють вияснити причинно-наслідкові зв'язки, отже розкрити внутрішню сутність досліджуваних властивостей об'єкта [1-13].

Неперервні технологічні процеси, як основоположні для сучасного хімічного виробництва, реалізуються в проточних апаратах із математичним описом на базі двох граничних ідеальних моделей: витиснення та змішування. Незважаючи на кардинальне спрощення, вони дають вагомий шанс з'ясувати основні закономірності протікання конкретного процесу [1, 2].

В цій площині відзначимо негативну рису каталітичних реакцій у системі «рідина (газ) + тверде тіло»: з часом має місце дезактивація твердого каталізатора, себто зниження внаслідок різних причин його активності [2].

Дана робота є продовженням досліджень [3-13], в яких розв'язані задачі описів нестационарних процесів в ідеальних реакторах витиснення (РІВ) і проточного змішування (РІЗ), зумовлених збуреннями початкової концентрації реагенту. Фактор дезактивації каталізатора [2], як суттєва причина нестационарності, не враховувався.

Мета роботи – аналітичний розв'язок задачі опису нестационарного режиму функціонування ізотермічної системи «реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2 + \text{РІВ}$ » в умовах дезактивації промислового каталізатора; розрахунок раціонального часу експлуатації каталізатора та дослідження впливу різних факторів на його величину.

1. Вихідні положення. Постановка задачі. Розглянемо РІВ із нерухомим шаром твердого каталізатора, на вхід $l = 0$ якого в момент часу $\theta = 0$ поступає потік реагенту A_1 концентрацією $c_1^{ex} = 1$ із постійною лінійною швидкістю $u_0 \equiv L/\tau_L$. Дезактивація окремих – на відстані l від входу – елементів dl шару буде проходити зі запізненням у часі; при цьому всі елементи рівноправні і діють як періодичні мікро-РІЗ. Отже, фактор дезактивації Φ_i залежатиме від різниці величин θ й l : $\theta - l = [\tau - (z/u_0)]/\tau_L = \Delta\theta \equiv b \geq 0$ (в цьому аспекті інтерпретацію РІВ як інерційної – наявність $\Delta\theta$ – перетворювальної ланки див. [4])

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

Фізична суть (1) проста: тільки з моменту часу $\theta = l$ почнеться дезактивація шару ще свіжого каталізатора [$\Phi_i(0) = 1$]. При $l = \text{const}$ і $\theta > l$ дезактивація dl проходитиме як у РІЗ. Зрозуміло, що для даного моменту часу $\theta = \text{const}$ більш дезактивованим буде попередній шар ніж наступний (у напрямі потоку): $l' < l'' \Rightarrow \Phi_i' < \Phi_i''$, наприклад при $\theta = 1$ різниця між значеннями фактору дезактивації на вході та виході $\Phi_i^{ex} - \Phi_i^{mux} = \Phi_i(1) - 1 < 0$.

Для найпростішої степеневі двопараметричної моделі кінетики дезактивації [2] з теоретично допустимими різними порядками d_i та константами $\bar{k}_{\sigma(i)}$ підсистем «каталізатор + відповідна реакція»

$$\begin{aligned} \Phi_i &= [1 - (1 - d_i)(\theta - l)\bar{k}_{\sigma(i)}]^{1/(1-d_i)} & (d_i \neq 1); \\ \Phi_i &= \exp[-(\theta - l)\bar{k}_{\sigma(i)}] & (d_i = 1), \end{aligned} \quad (2)$$

де $\{d_i, \bar{k}_{\sigma(i)}\} = \text{const} \notin f(\theta, l)$ за означенням; формули (2) описують сім'ю елементарних кривих, зокрема: $d_i = 0$ – пряма, $d_i = 1/2$ – парабола, $d_i = 1$ – експонента, $d_i = 2$ – гіпербола.

Розклавши (2) в ряд Тейлора, одержимо лінійну залежність, яка справедлива при довільному порядку дезактивації,

$$\Phi_i \approx 1 - (\theta - l)\bar{k}_{\sigma(i)} \quad (d_i \geq 0), \quad (3)$$

де $|\varepsilon_{k(i)}| \approx (\theta - l)\bar{k}_{\partial(i)} \ll 1$ – малий параметр; наближена рівність (3) точна [див. (2)] при нульовому порядку (швидкість дезактивації стала): $d_i = 0 \Rightarrow (\theta - l)\bar{k}_{\partial(i)} \leq 1$.

Дезактивація промислового каталізатора логічно відповідає наступній системі нерівностей (необхідна і достатня математичні умови ведення неперервного хіміко-технологічного процесу)

$$\begin{cases} |\varepsilon_i(\theta \leq \theta_{\max})| \ll 1 \\ \theta_{\max} \gg 1, \end{cases} \quad (4)$$

тобто відносні відхилення концентрацій реагентів від номінальних значень повинні бути малими протягом достатньо великого – економічно вигідного [2] – терміну працездатності θ_{\max} каталізатора; при цьому система (4) вочевидь виконуватиметься за «жорсткої» умови [див. (3) та (4), $l = 1$ – вихід РІВ]

$$|\varepsilon_{k(i)}| \ll 1 \Leftrightarrow \bar{k}_{\partial(i)} \ll 1/\theta_{\max} \ll 1 \Rightarrow |\varepsilon_i| \ll 1, \quad (5)$$

де комплекс $\bar{k}_{\partial(i)} = k_{0i}^{d_i-1} k_{\partial(i)} \tau_L$ – єдиний параметр моделі (3), що характеризує загальні дезактиваційні властивості системи «реакція (k_{0i}) + каталізатор ($d_i, k_{\partial(i)}$) + реактор (τ_L)»; при часто спостережуваному першому порядку дезактивації $d_i = 1$ [2] чинник впливу реакції (k_{0i}) нівелюється: $\bar{k}_{\partial(i)} \notin f(k_{0i})$.

Конкретне значення θ_{\max} при заданому $\bar{k}_{\partial(i)}$ визначається, зокрема, за максимально допустимою величиною $|\varepsilon_2|_{\max}^{\text{дон}} \square \bar{k}_{\partial 1}$ для цільового продукту (див. рисунок нижче). Зрозуміло, що порівняно малі – економічно недоцільні – значення θ_{\max} «відновлюють» ключову проблему підбору каталізатора з меншою величиною $k_{\partial 1}$.

На основі цього і результатів, представлених у роботах [1-4] при постійній температурі та густині реакційної суміші математична модель нестационарного режиму роботи РІВ внаслідок лише дезактивації каталізатора матиме вигляд

$$\begin{cases} \partial c_1 / \partial \theta + \partial c_1 / \partial l = -\bar{k}_1(b)c_1^{n_1} + \bar{k}_2(b)c_2^{n_2} = -\Delta \bar{w} \\ \partial c_2 / \partial \theta + \partial c_2 / \partial l = \alpha \Delta \bar{w} \\ l = 0, c_1 = 1, c_2 = 0, \end{cases} \quad (6)$$

де $\Delta \bar{w} = \bar{w}_1 - \bar{w}_2$ – поточна різниця швидкостей реакцій.

Додавши рівняння в (6), отримаємо сумарний баланс за концентраціями (до речі, вірний і для РІЗ, зокрема, при низьких частотах коливань концентрації реагенту на вході [8])

$$c_1(b, l) + c_2(b, l) / \alpha = c_1^{\text{ex}}(b) = 1 \Leftrightarrow c_0 \varepsilon_1 + x_0 \varepsilon_2 = 0, \quad (7)$$

що дозволяє обмежитись одним із рівнянь системи (6).

2. Аналітичні розв'язки задачі. Після розкладу $c_i^{n_i}$ в ряд Тейлора за малим параметром ε_i і врахування (7) задача Коші (6) набуде спрощеного вигляду (реагент)

$$\begin{cases} c_0(\partial \varepsilon_1 / \partial \theta + \partial \varepsilon_1 / \partial l) = \bar{w}_{01} f_1 - \bar{w}_{02} f_2 \\ l = 0, \varepsilon_1 = 0, \end{cases} \quad (8)$$

де $f_1 = (1 - n_1 \Phi_1) \varepsilon_1 + 1 - \Phi_1$, $f_2 = (1 + n_2 \Phi_2 y_0^{-1}) \varepsilon_1 + 1 - \Phi_2$ – лінійні функції ε_1 .

Задача (8) еквівалентна системі звичайних диференціальних рівнянь

$$d\theta = dl = \frac{c_0 d\varepsilon_1}{\bar{w}_{01} f_1 - \bar{w}_{02} f_2} = -\frac{dc_0}{\Delta \bar{w}_0}, \quad (9)$$

де використано вираз для диференціалу довжини при стаціонарному режимі ($\partial c_i / \partial \theta = 0$).

Із першого рівняння (9) встановлено, що $\theta - l = \text{const} = b$, отже розв'язки системи (6) будуть однотипними до стаціонарних при формальній заміні $\bar{k}_{0i} \rightarrow \bar{k}_i = \bar{k}_{0i} \Phi_i(\theta - l)$. Наприклад для необоротної реакції $A_1 \rightarrow \alpha A_2$ ($k_{02} \equiv 0$) першого порядку ($n_1 = 1$) $c_0 = \exp(-\bar{k}_{01} l) \Rightarrow \Rightarrow c_1 = \exp(-\bar{k}_{01} \Phi_1 l) \Rightarrow \varepsilon_1 = c_0^{\Phi_1 - 1} - 1$, що закономірно співпадає з (13).

З використанням останнього рівняння фігурує і більш зручний [4] варіант переходу від змінної l до $c_0(l)$; при цьому дістанемо наступне рівняння

$$\begin{cases} \delta_0 c_0 \frac{d\varepsilon_1}{dc_0} - [n_1 \Phi_1 + n_2 \Phi_2 y_0^{-1} - (1 - n_1 \Phi_1) \delta_0] \varepsilon_1 = \Phi_1 - \Phi_2 - (1 - \Phi_1) \delta_0 \\ c_0 = 1, \varepsilon_1 = 0, \end{cases} \quad (10)$$

де $y_0 = (1 - c_0)/c_0$; $\delta_0 = (c_0/c_{0*})^{n_1} [x_{0*}/(1 - c_0)]^{n_2} - 1$; $\{\Phi_i, n_i, x_{0*}(n_i)\} \notin f(c_0)$ – параметри моделі.

Слід зазначити, що лінійне неоднорідне рівняння (10) правильне при будь-яких, у тому числі (2), функціональних залежностях $\Phi_i(\theta - l)$ – таких, що виконується умова (5) – і точно для всіх чотирьох комбінацій множини значень $\{n_i\} = 0; 1$ порядків реакцій [див. (6)] без реалізації (5).

Заміна $c_0 \varepsilon_1 = \Delta c_1$ (абсолютне відхилення c_1 від номіналу) дещо спрощує (10)

$$\begin{cases} \frac{d(\Delta c_1)}{dc_0} - \left[\frac{(1 + \delta_0)n_1 \Phi_1}{\delta_0 c_0} + \frac{n_2 \Phi_2}{\delta_0 x_0} \right] \Delta c_1 = \frac{(1 + \delta_0)\Phi_1 - \Phi_2 - 1}{\delta_0} \\ c_0 = 1, \Delta c_1 = 0, \end{cases} \quad (11)$$

що, звісно, дозволяє і більш просто отримати розв'язки (11) у квадратурах.

Тільки для необоротної реакції ($\delta_0 \rightarrow \infty$) у загальному випадку $n_1 \geq 0$ рівняння (11) інтегрується в явному виді

$$\frac{d(\Delta c_1)}{dc_0} - \frac{n_1 \Phi_1}{c_0} \Delta c_1 = \Phi_1 - 1, \quad (12)$$

звідки

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1 - \Phi_1}{1 - n_1 \Phi_1} (c_0^{n_1 \Phi_1 - 1} - 1) \geq 0; \\ \varepsilon_1 &\approx \bar{k}_{01} \frac{1 - c_0^{n_1 - 1}}{n_1 - 1} (\theta - l) \square \bar{k}_{01} \quad [(\theta - l) \bar{k}_{01} \ll 1] \end{aligned} \right\} (A_1 \rightarrow \alpha A_2), \quad (13)$$

де $c_0 \equiv 1 - \eta_0 \in f(n_1, \bar{k}_{01} l)$; перша формула точна при $n_1 = 0; 1$; друга формула в (13)-(17) відповідає лінійному – «промислового» – закону дезактивації (3); $\varepsilon_2 \leq 0$ визначається з (7), значить для необоротної реакції концентрація продукту з часом буде лише зменшуватися, що цілком логічно.

Для оборотної реакції, як показує аналіз рівняння (11), аналітичні розв'язки можна порівняно легко одержати при окремих значеннях порядків реакцій. Зокрема, при нульових порядках (продукт)

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{\gamma \Phi_1 - \Phi_2 - 1}{\gamma - 1} \equiv \frac{\gamma \varepsilon_{k1} - \varepsilon_{k2}}{\gamma - 1}; \\ \varepsilon_2 &\approx \frac{\bar{k}_{02} - \gamma \bar{k}_{01}}{\gamma - 1} (\theta - l) \equiv \bar{k}_{01} \frac{\chi - \delta_0}{\delta_0} (\theta - l) \end{aligned} \right\} (n_i = 0), \quad (14)$$

де $\delta_0 = \gamma - 1 > 0$, тобто хімічна рівновага ($\delta_0 \rightarrow 0$) принципово настати не може, тому $\eta_0 = x_0 = (\bar{k}_{01} - \bar{k}_{02}) l \leq 1 \Rightarrow l_* = (\bar{k}_{01} - \bar{k}_{02})^{-1}$ – оптимальна стосовно $\eta_0 = 1$ довжина РІВ.

Наведемо ще деякі формули для ε_2 в залежності від номінального виходу $\eta_0 = x_0/x_{0*}$ продукту при часткових значеннях n_i

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{\Phi_1}{\eta_0 \Phi_2} [1 - (1 - \eta_0)^{\Phi_2}] - 1; \\ \varepsilon_2 &\approx \bar{k}_{\delta 1} \left[\chi + (1 + \chi) \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \ln(1 - \eta_0) \right] (\theta - l) \end{aligned} \right\} (n_1 = 0, n_2 = 1), \quad (15)$$

де $\eta_0 = 1 - \exp(-\alpha \bar{k}_{02} l)$; $x_{0*} = \gamma / \alpha \leq 1$; $l \rightarrow \infty \Rightarrow \eta_0 = 1 \Rightarrow \varepsilon_{2*} = (\Phi_1 - \Phi_2) / \Phi_2$.

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{\Phi_1 - c_{0*} \Phi_2}{\eta_0 x_{0*} \Phi_1} [1 - (1 - \eta_0)^{\Phi_1}] - 1; \\ \varepsilon_2 &\approx \bar{k}_{\delta 1} \left[\frac{c_{0*}}{x_{0*}} \chi + \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \ln(1 - \eta_0) \right] (\theta - l) \end{aligned} \right\} (n_1 = 1, n_2 = 0), \quad (16)$$

де $\eta_0 = 1 - \exp(-\bar{k}_{01} l)$; $x_{0*} = (\gamma - 1) / \gamma > 0$; $\varepsilon_{2*} = (\Phi_1 - \Phi_2) / (y_{0*} \Phi_1)$.

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{\Phi_1}{\eta_0 (x_{0*} \Phi_1 + c_{0*} \Phi_2)} [1 - (1 - \eta_0)^{x_{0*} \Phi_1 + c_{0*} \Phi_2}] - 1; \\ \varepsilon_2 &\approx \bar{k}_{\delta 1} \left[c_{0*} \chi + (1 + c_{0*} \chi) \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \ln(1 - \eta_0) \right] (\theta - l) \end{aligned} \right\} (n_i = 1), \quad (17)$$

де $\eta_0 = 1 - \exp[-(\bar{k}_{01} + \alpha \bar{k}_{02}) l]$; $x_{0*} = \gamma / (\gamma + \alpha)$; $\varepsilon_{2*} = (\Phi_1 - \Phi_2) / (y_{0*} \Phi_1 + \Phi_2)$.

Відмітимо, що загальну формулу для рівноважного значення ε_{2*} просто одержати з рівняння (10), перейшовши – як і в роботі [4] – до границі: $\delta_0 \rightarrow 0 \Rightarrow$

$$\varepsilon_{2*} = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{y_{0*} n_1 \Phi_1 + n_2 \Phi_2} \approx \frac{\bar{k}_{\delta 2} - \bar{k}_{\delta 1}}{y_{0*} n_1 + n_2} (\theta - l), \quad (18)$$

де при $n_1 = 0 \Rightarrow n_2 > 0$, $n_2 = 0 \Rightarrow n_1 > 0$.

3. Ефект саморегуляції стаціонарного режиму. Як показано в (13)-(17), тільки для оборотної реакції існує теоретичний шанс саморегульованої $[\varepsilon_i(\theta) = 0]$ підтримки стаціонарного режиму функціонування розглядуваної системи.

Наприклад, для прямої та зворотної реакцій нульових порядків [див. (14)] це відповідає умові $\chi = \delta_0 \Leftrightarrow \bar{k}_{01} \bar{k}_{\delta 1} = \bar{k}_{02} \bar{k}_{\delta 2}$. У випадку (17) реакцій перших порядків відповідне рівняння зв'язку між параметрами має вигляд

$$\frac{\eta_{0*} - 1}{\eta_{0*}} \ln(1 - \eta_{0*}) = \frac{c_{0*} \chi}{1 + c_{0*} \chi} \quad (n_i = 1), \quad (19)$$

звідки (графічно) єдине – оптимальне щодо $\varepsilon_i(\theta) = 0$ – значення $\eta_{0*} = c_{0*} \chi \approx 0.773 \Rightarrow \Rightarrow \chi > 0 \Leftrightarrow \bar{k}_{\delta 2} > \bar{k}_{\delta 1}$. Таким чином, вказаний шанс можна реалізувати в РІВ лише для множини підсистем «реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ ($n_i = 1$) + твердий катализатор» із фіксованою величиною комплексу $c_{0*} \chi \equiv \alpha [(k_{01} / k_{02}) + \alpha]^{-1} [(\bar{k}_{\delta 2} / \bar{k}_{\delta 1}) - 1] = 0.773$. Зрозуміло, що елементарно розрахувати й «потрібне» оптимальне значення довжини реактора: $l_* \approx 1.48 (\bar{k}_{01} + \alpha \bar{k}_{02})^{-1}$, або в розмірних величинах $z_* \approx 1.48 u_0 (k_{01} + \alpha k_{02})^{-1}$, м.

4. Аналіз розв'язків. На рисунку наведені, розраховані за (13)-(17), залежності $|\varepsilon_2|(\theta, l=1)$ для умови (4) протікання промислового процесу.

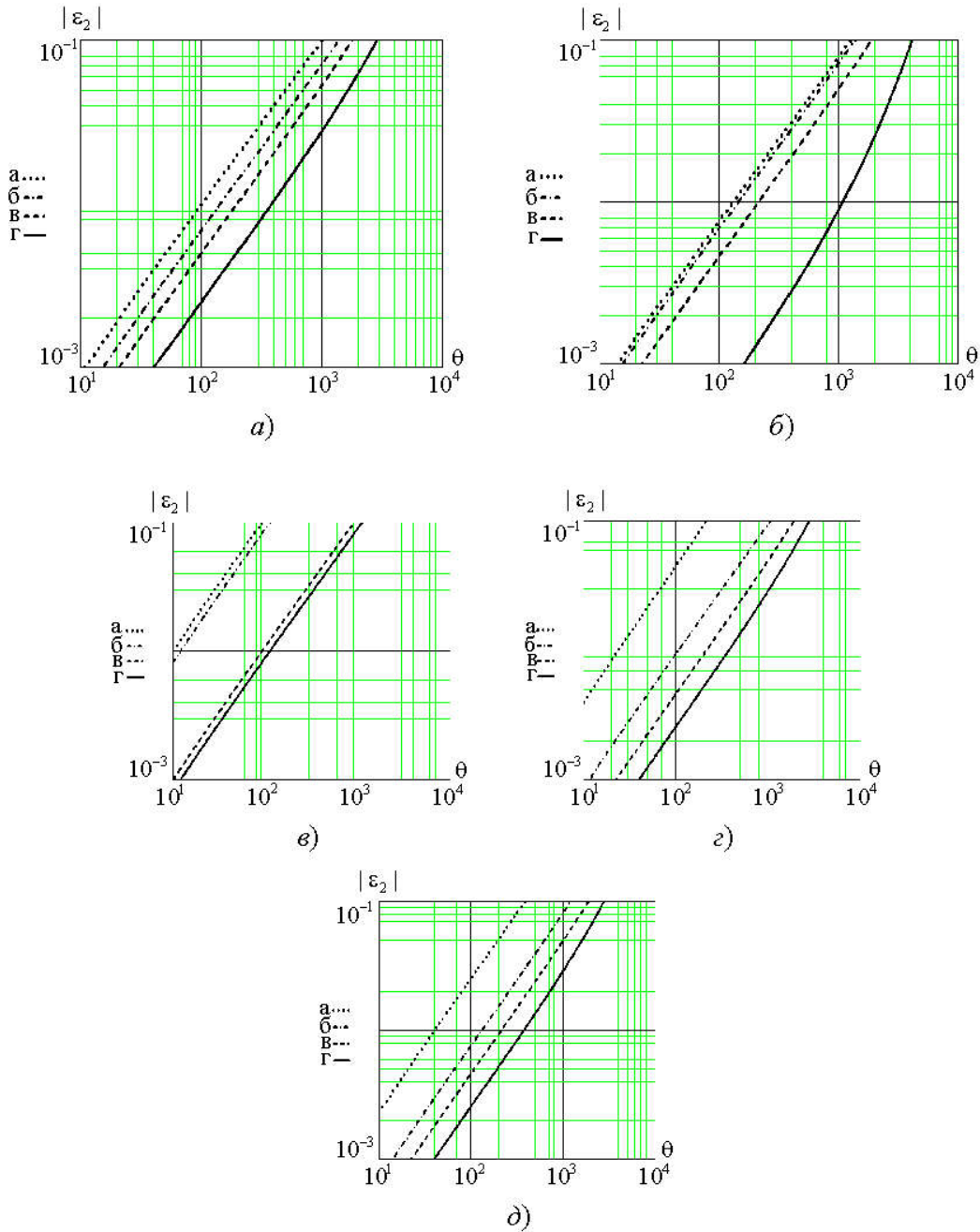


Рисунок. Номограми визначення максимально доцільного часу $\theta \equiv \theta_{\max} \gg 1$ експлуатації промислового каталізатора за допустимю величиною $|\varepsilon_2| \equiv |\varepsilon_2|_{\max}^{\text{доп}} \ll 1$ для реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ в ПІВ ($\bar{k}_{\delta 1} = 10^{-4}$). а) - не оборотна реакція $A_1 \rightarrow \alpha A_2$ ($\eta_0 \equiv x_0 = 0.5$): а - $n_1 = 0$, б - 1, в - 2, г - $n_1 = 2$, $x_0 = 0.75$; б) - $n_1 = 1$, $\eta_0 = 0.5$, $x_{0*} = 0.75$: а - $\bar{k}_{\delta 2} / \bar{k}_{\delta 1} = 10^{-3}$, б - 1, в - 4, г - $\bar{k}_{\delta 2} / \bar{k}_{\delta 1} = 4$, $\eta_0 = 0.75$; в) - $n_1 = 0$: а - $\chi / \delta_0 = -10$, б - 10, в - -0.1, г - $\chi / \delta_0 = 0.1$; г) - $n_1 = 0$, $n_2 = 1$, $\eta_0 = 0.75$: а - $\bar{k}_{\delta 2} / \bar{k}_{\delta 1} = 10$, б - 0.1, в - 1, г - $\bar{k}_{\delta 2} / \bar{k}_{\delta 1} = 1$, $\eta_0 = 0.9$; д) - $n_1 = 1$, $n_2 = 0$, $\eta_0 = x_{0*} = 0.75$: а - $\bar{k}_{\delta 2} / \bar{k}_{\delta 1} = 10$, б - 0.1, в - 1, г - $\bar{k}_{\delta 2} / \bar{k}_{\delta 1} = 1$, $\eta_0 = 0.9$.

Як видно з рисунку, для необоротної реакції [а)] при заданих $|\varepsilon_2|_{\max}^{\text{дон}} = \text{const}$, $\bar{k}_{o1} = k_{o1} \tau_L k_{o1}^{d_1-1} = \text{const}$ й $x_0(n_1, k_{o1} \tau_L, C_{o1}^{\text{ex}}) = \text{const}$ раціональний час роботи катализатора – зазначимо відносний $\theta_{\max} = \tau_{\max} / \tau_L$ – збільшується з ростом порядку n_1 реакції. Пояснимо це на прикладі єдиного катализатора з $d_1 = 1 \Rightarrow k_{o1} \tau_L = \text{const} \notin f(n_1)$. Ріст n_1 при $x_0 = \text{const}$ відповідає більшим значенням $k_{o1} \tau_L$ [4], зокрема для $\tau_L = \text{const}$ – більш швидким реакціям, тому при $k_{o1} = \text{const}$ з ростом n_1 система «нормально» функціонуватиме [до «здобутку» $|\varepsilon_2|_{\max}^{\text{дон}} = \text{const} \notin f(n_1)$] довший проміжок часу $\tau_{\max}(n_1)$. Для оборотної реакції [б)–д)] істотним фактором, окрім величин n_i порядків прямої та зворотної реакцій, є симплекс «іх» констант дезактивації: $\theta_{\max} \in f(\bar{k}_{o2} / \bar{k}_{o1})$.

При цьому у всіх випадках, крім специфічного в), для кожного $|\varepsilon_2| = \text{const}$ і фіксованих значень комплексів $x_{0*} = \text{const}$, $\bar{k}_{o1} = \text{const}$, $\bar{k}_{o2} / \bar{k}_{o1} = \text{const} \notin f(\tau_L)$ з ростом $\eta_0 = x_0 / x_{0*} \in f(\tau_L)$ практично доцільний час неперервної роботи нашої системи збільшується. Але це «апаратне» збільшення θ_{\max} носить позірний характер. Справді, ріст η_0 при збільшенні τ_L (зокрема для $L = \text{const}$ внаслідок очевидного зменшення u_0) і $\bar{k}_{o1} \square k_{o1} \tau_L$ можливий тільки за рахунок зменшення k_{o1} й одночасного – пропорційного при $k_{o2}^{d_2-1} / k_{o1}^{d_1-1} = \text{const}$ – зменшення k_{o2} , тобто – застосування іншого катализатора, який слабше піддається дезактивації.

Висновки

1. Аналітично розв'язано задачу опису нестационарного режиму роботи системи «каталітична реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2 + \text{РІВ}$ » в умовах дезактивації промислового катализатора, коли відносні відхилення концентрацій інгредієнтів від номінальних значень $|\varepsilon_i| \ll 1$ впродовж часу $\theta \gg 1$. Наведено номограми для визначення раціонального терміну експлуатації θ_{\max} катализатора за максимально допустимою величиною $|\varepsilon_2|_{\max}^{\text{дон}}$ для цільового продукту.

2. Величини ε_i визначаються порядками n_i прямої та зворотної реакцій, рівноважним ступенем перетворення $x_{0*}(n_i)$ реагенту, співвідношенням χ констант швидкостей дезактивації катализатора і номінальним виходом $\eta_0 = x_0 / x_{0*}$ продукту.

3. Доведено, що для оборотної реакції протягом деякого відрізка часу θ фігурує теоретична можливість саморегульованої підтримки стаціонарного режиму за умови конкретної залежності $\eta_{0*} = f(n_i, x_{0*}, \chi) \Leftrightarrow \varepsilon_i(\theta) = 0$.

РЕЗЮМЕ

Аналітично розв'язано задачу опису роботи ізотермічного ідеального реактора витиснення в нестационарному режимі, спричиненому дезактивацією твердого катализатора реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$. Показано, що відносні відхилення концентрацій інгредієнтів від номінальних значень визначаються величинами факторів дезактивації підсистем «катализатор + відповідна реакція», порядками реакцій і номінальним виходом продукту. Розраховано практично допустимий час експлуатації катализатора.

РЕЗЮМЕ

Аналитически решено задачу описания работы изотермического реактора вытеснения в нестационарном режиме, вызванном дезактивацией твердого катализатора реакции $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$. Показано, что относительные отклонения концентраций ингредиентов от номинальных значений определяются величинами факторов дезактивации подсистем «катализатор + соответствующая реакция», порядками реакций и номинальным выходом продукта. Рассчитано практически допустимое время эксплуатации катализатора.

SUMMARY

Problem of description of non-stationary mode of operation of isothermal plug-flow reactor owing to deactivation of solid catalyst of reaction $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ is analytically solved. It is shown, that the relative deviations of concentrations of ingredients from nominal values are defined by magnitudes of factors of deactivations of subsystems "catalyst + corresponding reaction", by orders of reactions and by nominal yield of product. Practically admissible operating time of catalyst is calculated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зактейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. - М.: Химия, 1982. - 288 с.
2. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. - М.: Химия, 1989. - 384 с.
3. І. Лучейко, М. Ямко. Стійкість стаціонарного режиму реактора ідеального витиснення при збуренні концентрації реагенту на вході. // Матер. 8-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. - Тернопіль, 2004. - С. 123.
4. Лучейко І.Д., Ямко М.П. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$). // Наук. записки Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2005. - № 9. - С. 57-65.
5. І. Лучейко, М. Ямко. «Резонанс фаз» у проточному реакторі ідеального змішування при гармонічному коливанні початкової концентрації реагенту. // Матер. 10-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. - Тернопіль, 2006. - С. 179.
6. І. Лучейко. Хімічний реактор як перетворювач сигналу концентрації. // Матер. 10-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. - Тернопіль, 2006. - С. 180.
7. Лучейко І.Д. Перехідний процес в системі проточний реактор ідеального змішування - реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ при гармонічному збуренні концентрації A_1 на вході. // Наук. записки Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2006. - № 10. - С. 53-58.
8. І. Лучейко, М. Ямко, Я. Гумницький. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$). // Вісник Тернопільського державного технічного у-ту. - 2006. - Т. 11. - № 3. - С. 195-204.
9. І. Лучейко, М. Ямко, В. Гетманюк. Особливості перехідного режиму роботи проточного реактора ідеального змішування при гармонічному збуренні концентрації реагенту у випадку оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$. // Вісник Тернопільського державного технічного у-ту. - 2007. - Т. 12. - № 1. - С. 103-111.
10. Лучейко І.Д. Розрахунок статичних параметричних чутливостей системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » як перетворювача сигналу концентрації. // Наук. записки Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2007. - № 11. - С. 43-45.
11. І. Лучейко. «Ефект» наявності максимумів чутливості швидкості зворотної реакції в системі «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ ». // Матер. 11-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. - Тернопіль, 2007. - С. 172.
12. І. Лучейко, М. Ямко, Б. Костюк. Інерційний імпульс концентрації продукту при гармонічному збуренні концентрації реагенту в проточному реакторі ідеального змішування. // Матер. 11-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. - Тернопіль, 2007. - С. 173.
13. Лучейко І.Д. Стійкість системи «проточний реактор змішування + паралельна реакція $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ » щодо збурення вхідної концентрації реагенту. // Наук. записки Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2008. - № 13. - С. 59-64.

Поступило до редакції 09.12.2007 р.