І. Д. Лучейко
Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя
УДК 66.023:519.6

СИСТЕМА «ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ЗМІШУВАННЯ + ОБОРОТНА ПОСЛІДОВНА РЕАКЦІЯ $\nu_1 A_1 \rightleftarrows \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu_3 A_3$» ЯК ПЕРЕТВОРЮВАЧ СИГНАЛУ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Умовні позначення

Розмірні величини

$C_1^{вх}$, C_j – миттєві концентрації реагентів на вході та виході, моль/м^3;

$k_{i(i+1)} \equiv k_{0(i,i+1)}$ – номінальні константи швидкостей прямих реакцій, $(\text{моль/м}^3)^{1-n_i} \cdot \text{с}^{-1}$;

$k_{(i+1)i} \equiv k_{0(i+1,i)}$ – номінальні константи швидкостей зворотних реакцій, $(\text{моль/м}^3)^{1-m_i} \cdot \text{с}^{-1}$;

$w_{i(i+1)}$, $w_{(i+1)i}$ – миттєві швидкості реакцій, моль/(м$^3 \cdot$с);

τ, τ_0 – час і середній час перебування реагентів в апараті, с;

φ_j – зсуви фаз, рад;

$\omega = 2\pi / T$ – циклічна частота, рад/с.

Безрозмірні числа та комплекси

$a_i = \partial \overline{w}_{0(i,i+1)} / \partial c_{0i}$ – параметричні чутливості номінальних швидкостей прямих реакцій;

$b_i = \partial \overline{w}_{0(i+1,i)} / \partial c_{0(i+1)}$ – аналогічні чутливості зворотних реакцій;

$A_i = 1 + a_i$, $B_i = 1 + b_i$ – статичні чутливості підсистем «реактор + пряма (зворотна) реакція»;

$\tilde{a}_i = a_i / n_i$, $\tilde{b}_i = b_i / m_i$, $\tilde{A}_i = 1 + \tilde{a}_i$, $\tilde{B}_i = 1 + \tilde{b}_i$ – зведені чутливості;

$c_j = C_j / C_{01}^{вх}$, $\tilde{c}_j = c_j / \alpha_j$ – миттєві відносні концентрації;

$\overline{k}_{i(i+1)} = k_{0(i,i+1)} \tau_0 (C_{01}^{вх})^{n_i - 1}$, $\overline{k}_{(i+1)i} = k_{0(i+1,i)} \tau_0 (C_{01}^{вх})^{m_i - 1}$ – константи швидкостей прямих і зворотних реакцій;

n_i, m_i – порядки реакцій;

$s_{0(i+1)} = \tilde{c}_{0(i+1)} / x_0$ – номінальні інтегральні селективності;

$\overline{w}_{i(i+1)} = \overline{k}_{i(i+1)} c_i^{n_i}$, $\overline{w}_{(i+1)i} = \overline{k}_{(i+1)i} c_{i+1}^{m_i}$ – миттєві швидкості прямих і зворотних реакцій витрачання A_j;

$x_0 = 1 - c_{01} \equiv 1 - c_0$ – номінальний ступінь перетворення реагенту A_1;

$\alpha_j = \nu_j / \nu_1$ – нормовані стехіометричні коефіцієнти біля символів інгредієнтів A_j;

$\gamma_{0i} = \overline{k}_{i(i+1)} / \overline{k}_{(i+1)i}$ – симплекси номінальних констант швидкостей реакцій i-ої стадії;

$\varepsilon_j = \Delta c_j / c_{0j} = (\tilde{c}_j / \tilde{c}_{0j}) - 1$ – миттєві відносні відхилення концентрацій від номіналів;

$E \equiv \varepsilon_{1\max}^{вх}$, $E_j \equiv \varepsilon_{j\max}^{вих}$ – амплітуди гармонічних коливань $\varepsilon_1^{вх}$ й ε_j на вході та виході;

$\zeta_j = E_j / E$ – симплекси амплітуд вихідного та вхідного сигналів (коефіцієнти перетворення системи);

$\eta_{0(i+1)} = \tilde{c}_{0(i+1)} / x_{0*}$ – номінальні виходи продуктів A_2 й A_3;

$\overline{\tau} = \tau / \tau_0$ – відносний час;

$\varpi_\circ = (1 + \overline{\omega}^2)^{1/2}$ – повна чутливість реактора як апарата;

$\overline{\omega} = \omega \tau_0$ – комплекс частоти, рад.

Індекси

$i = 1; 2$ – значення фізичних величин, віднесених до 1-ої та 2-ої оборотних стадій;

$j = 1; 2; 3$ – значення величин, віднесених до інгредієнтів A_j;

0 – номінальні значення;

$*$ – рівноважні значення;

$\circ$ – відсутність реакції.

Вступ. Математичне моделювання неперервних хіміко-технологічних процесів – як основи сучасного виробництва – у нестаціонарних умовах їх реалізації є актуальною проблемою. Адекватність моделі оригіналу порівняно легко забезпечити розв'язанням конкретної задачі числовими методами на ЕОМ, але такій узгодженості властива формальна природа, так як фізико-хімічне «нутро» залишається прихованим. Тому в цьому плані прерогатива аналітичних розв'язків невідпорна. Зокрема, математичною базою для опису процесів у проточних реакторах служать дві ідеальні моделі – змішування (РІЗ) та витиснення (РІВ), – які дозволяють з'ясувати головні закономірності протікання реального процесу і дати фізично доказові рекомендації щодо підвищення ефективності функціонування системи.

Робота є продовженням [1-9] комплексного дослідження нестаціонарних процесів у РІЗ і РІВ внаслідок дії різних збурювальних факторів: коливань вхідної концентрації реагенту, дезактивації каталізатора тощо.

Мета роботи – аналітичний розрахунок коефіцієнтів перетворення сигналу концентрації й оцінка стійкості стаціонарного режиму проточного РІЗ щодо можливих концентраційних збурень на вході у випадку послідовної оборотної реакції.

1. Постановка задачі. Математична модель – задача Коші для системи рівнянь балансу концентрацій інгредієнтів A_j реакції $A_1 \underset{m_1,\,\bar{k}_{21}}{\overset{n_1,\,\bar{k}_{12}}{\rightleftarrows}} \alpha_2 A_2 \underset{m_2,\,\bar{k}_{32}}{\overset{n_2,\,\bar{k}_{23}}{\rightleftarrows}} \alpha_3 A_3$ в ізотермічному – за означенням – режимі функціонування РІЗ з єдиним змінним параметром $c_1^{вх}(\bar{\tau})$

$$\begin{cases} dc_1/d\bar{\tau} = c_1^{вх} - c_1 - \bar{w}_{12}^{витр} + \bar{w}_{21}^{накоп} \\ dc_2/d\bar{\tau} = -c_2 + \bar{w}_{12}^{накоп} - \bar{w}_{21}^{витр} - \bar{w}_{23}^{витр} + \bar{w}_{32}^{накоп} \\ dc_3/d\bar{\tau} = -c_3 + \bar{w}_{23}^{накоп} - \bar{w}_{32}^{витр} \\ \bar{\tau} = 0,\ c_j = c_{0j}, \end{cases}$$

де $\bar{w}_{12}^{витр}(A_1),\ \bar{w}_{21}^{витр}(A_2),\ \bar{w}_{23}^{витр}(A_2),\ \bar{w}_{32}^{витр}(A_3)$ – швидкості витрачання A_j внаслідок реакції; $\bar{w}_{21}^{накоп}(A_1),\ \bar{w}_{12}^{накоп}(A_2),\ \bar{w}_{32}^{накоп}(A_2),\ \bar{w}_{23}^{накоп}(A_3)$ – швидкості накопичення A_j; початкова умова відповідає стаціонарному (номінальному) режиму: $c_1^{вх} \equiv 1 \Rightarrow dc_j/d\bar{\tau} \equiv 0$.

Так як із врахуванням стехіометрії реакції $\bar{w}_{21}^{накоп} = (1/\alpha_2)\bar{w}_{21}^{витр}$, $\bar{w}_{12}^{накоп} = \alpha_2 \bar{w}_{12}^{витр}$, $\bar{w}_{32}^{накоп} = (\alpha_2/\alpha_3)\bar{w}_{32}^{витр}$, $\bar{w}_{23}^{накоп} = (\alpha_3/\alpha_2)\bar{w}_{23}^{витр}$, то

$$\begin{cases} dc_1/d\bar{\tau} = c_1^{вх} - c_1 - \bar{w}_{12}^{витр} + \alpha_2^{-1}\bar{w}_{21}^{витр} = c_1^{вх} - c_1 - \Delta\bar{w}_1 \\ d\tilde{c}_2/d\bar{\tau} = -\tilde{c}_2 + \bar{w}_{12}^{витр} - \alpha_2^{-1}\bar{w}_{21}^{витр} - \alpha_2^{-1}\bar{w}_{23}^{витр} + \alpha_3^{-1}\bar{w}_{32}^{витр} = -\tilde{c}_2 + \Delta\bar{w}_1 - \Delta\bar{w}_2 \\ d\tilde{c}_3/d\bar{\tau} = -\tilde{c}_3 + \alpha_2^{-1}\bar{w}_{23}^{витр} - \alpha_3^{-1}\bar{w}_{32}^{витр} = -\tilde{c}_3 + \Delta\bar{w}_2 \\ \bar{\tau} = 0,\ \tilde{c}_j = \tilde{c}_{0j},\ \sum \tilde{c}_{0j} = 1, \end{cases}$$

де величини $\tilde{c}_j(\bar{\tau}) = c_j/\alpha_j$ можна тлумачити як миттєві зведені концентрації – виходи для необоротної реакції – всіх A_j, зокрема $\tilde{c}_1 \equiv c_1$ [8, 9] (для оборотної реакції номінальні виходи продуктів $\eta_{0(i+1)} = \tilde{c}_{0(i+1)}/x_{0*}$); $\Delta\bar{w}_i = \bar{w}_i^{прям} - \bar{w}_i^{звор}$ – різниця швидкостей прямої та зворотної реакцій в i-ій оборотній стадії.

У випадку степеневої моделі кінетики отримаємо нелінійну систему рівнянь

$$\begin{cases} dc_1/d\bar{\tau} = c_1^{вх}(\bar{\tau}) - c_1 - \bar{k}_{12}c_1^{n_1} + \alpha_2^{-1}\bar{k}_{21}c_2^{m_1} \\ dc_2/d\bar{\tau} = -c_2 + \alpha_2\bar{k}_{12}c_1^{n_1} - \bar{k}_{21}c_2^{m_1} - \bar{k}_{23}c_2^{n_2} + \alpha_2\alpha_3^{-1}\bar{k}_{32}c_3^{m_2} \\ dc_3/d\bar{\tau} = -c_3 + \alpha_3\alpha_2^{-1}\bar{k}_{23}c_2^{n_2} - \bar{k}_{32}c_3^{m_2} \\ \bar{\tau} = 0,\ c_1 = c_0,\ c_2 = c_{02},\ c_{03}\alpha_3^{-1} = x_0 - c_{02}\alpha_2^{-1}, \end{cases}$$

де при числових розв'язках на ЕОМ обмеження достатньо очевидні: $\alpha_{i+1} > 0$; $n_i, m_i \ge 0$; $\bar{k}_{12}, \bar{k}_{23} > 0$; $\bar{k}_{21}, \bar{k}_{32} \ge 0$; $0 < c_0 < 1$; $0 < c_{02} < \alpha_2 x_0$; $\bar{\tau} \ge 0$. Для довільних концентраційних збурень стаціонарного режиму $c_1^{вх}(\bar{\tau} = 0) = 1,\ c_1^{вх}(\bar{\tau} > 0) \ge 0$.

Розв'язок (1) – (3) для суми рівнянь описує миттєвий загальний баланс концентрацій і водночас є характеристикою реактора як апарата ідеального змішування [3, 6, 8], що дозволяє зменшити кількість рівнянь. Так, для гармонічних збурень $c_1^{вх} = 1 + \varepsilon_1^{вх} = 1 + \mathrm{E}\sin\overline{\omega}\tau$ амплітудою $\mathrm{E} \equiv \varepsilon_{1\max}^{вх} = \Delta c_{1\max}^{вх} \le 1 \;\Leftrightarrow\; 0 \le c_1^{вх} \le 2$

$$\sum_{j=1}^{N+1} \tilde{c}_j = 1 + \frac{\mathrm{E}\overline{\omega}}{\varpi_\circ^2}\exp(-\overline{\tau}) + \frac{\mathrm{E}}{\varpi_\circ}\sin\left(\overline{\omega}\overline{\tau} - \arcsin\frac{\overline{\omega}}{\varpi_\circ}\right),$$

де в загальному випадку $N \ge 1$ – число оборотних стадій послідовної реакції $\mathrm{A}_1 \rightleftarrows \alpha_2\mathrm{A}_2 \rightleftarrows \ldots \rightleftarrows \alpha_{N+1}\mathrm{A}_{N+1}$, рівне числу продуктів; $N+1$ – число інгредієнтів; $\varpi_\circ = (1+\overline{\omega}^2)^{1/2}$ – модуль повної (комплексної) чутливості проточного РІЗ [2, 4]: $1 \equiv \overline{\nu}_0 = \nu_0\tau_0$ – дійсна (статична), $\overline{\omega} = \omega\tau_0 = 2\pi\nu\tau_0$ – уявна (чисто динамічна) складові; $\nu_0 \equiv 1/\mathrm{T}_0 = 1/\tau_0$ – «власна» середня частота оновлення реакційного об'єму, Гц.

В усталеному режимі $(\overline{\tau} >> 1)$, враховуючи, що $\sum\tilde{c}_{0j} = 1 \Leftarrow \mathrm{E} = 0$, зі (4) одержимо спрощені формули при низьких $(\overline{\omega} << 1)$ та високих $(\overline{\omega} >> 1)$ [3, 8] частотах

$$\begin{aligned}
&\sum\Delta\tilde{c}_j = \left(\mathrm{E}/\varpi_\circ\right)\sin\left[\overline{\omega}\overline{\tau} - \arcsin\left(\overline{\omega}/\varpi_\circ\right)\right] \;\Rightarrow \\
&\overline{\omega} << 1,\; \left|\sum\Delta\tilde{c}_j\right| \approx \mathrm{E}\left|\sin\overline{\omega}\overline{\tau}\right| = \left|\Delta c_1^{вх}\right| = \left|\varepsilon_1^{вх}\right| \le 1; \\
&\overline{\omega} >> 1,\; \left|\sum\Delta\tilde{c}_j\right| \approx \left(\mathrm{E}/\overline{\omega}\right)\left|\sin\left(\overline{\omega}\overline{\tau} - \pi/2\right)\right| << 1,
\end{aligned}$$

де $\Delta\tilde{c}_j = \tilde{c}_{0j}\varepsilon_j$ – абсолютні відхилення зведених концентрацій від номіналів.

2. Розрахунок технологічних параметрів процесу і статичних чутливостей швидкостей реакцій як взаємозв'язаних елементів системи «реактор + реакція». Введемо за аналогією з [2-8] параметричні чутливості (коефіцієнти перетворення) a_i (прямі реакції) та b_i (зворотні реакції) номінальних швидкостей щодо нескінченно малих змін ∂c_{0j} кінцевих концентрацій (скінчена зміна Δc_{0j} відповідатиме переходу до іншого номінального режиму роботи РІЗ)

$$a_i \equiv a_{0(i,i+1)} = \frac{\partial\overline{w}_{0(i,i+1)}}{\partial c_{0i}} = \frac{n_i\overline{w}_{0(i,i+1)}}{c_{0i}} \;\Rightarrow\; \frac{a_i}{n_i} \equiv \tilde{a}_i \ge 0,$$

$$b_i \equiv a_{0(i+1,i)} = \frac{\partial\overline{w}_{0(i+1,i)}}{\partial c_{0(i+1)}} = \frac{m_i\overline{w}_{0(i+1,i)}}{c_{0(i+1)}} \;\Rightarrow\; \frac{b_i}{m_i} \equiv \tilde{b}_i \ge 0,$$

де $\tilde{a}_i \sim \overline{k}_{i(i+1)} \sim k_{i(i+1)}\tau_0$, $\tilde{b}_i \sim \overline{k}_{(i+1)i} \sim k_{(i+1)i}\tau_0$ – зведені до порядків коефіцієнти перетворення, прямо пропорційні добутку двох коефіцієнтів: константи швидкості та середнього реакційного часу, що відображає «рівноправний» вплив реакції й апарата [6] (зокрема при $n_i = m_i = 1 \;\Rightarrow$ $a_i = \tilde{a}_i = k_{i(i+1)}\tau_0,\;\; b_i = \tilde{b}_i = k_{(i+1)i}\tau_0 = a_i/\gamma_{0i}$). Рівності в нерівностях (6) відносяться лише до відсутності певної реакції i-ої стадії (або, чисто теоретично, – апарата $\tau_0 = 0$): $\tilde{a}_i = 0 \Leftrightarrow k_{i(i+1)} = 0$, $\tilde{b}_i = 0 \Leftrightarrow k_{(i+1)i} = 0$. Зауважимо, що в роботі [8] величини $\tilde{a}_i$ явно не позначені.

Для номінального (стаціонарного) режиму система (2) стає алгебричною

$$\begin{cases}
x_0 = \overline{w}_{0(12)} - \alpha_2^{-1}\overline{w}_{0(21)} \\
\tilde{c}_{02} = \overline{w}_{0(12)} + \alpha_3^{-1}\overline{w}_{0(32)} - \alpha_2^{-1}\left[\overline{w}_{0(23)} + \overline{w}_{0(21)}\right] \\
\tilde{c}_{03} = \alpha_2^{-1}\overline{w}_{0(23)} - \alpha_3^{-1}\overline{w}_{0(32)} = x_0 - \tilde{c}_{02},
\end{cases}$$

звідки та з (6), оминувши, зокрема, явні $\tilde{c}_{0j} = f(n_i, m_i, \overline{k}_{i(i+1)}, \overline{k}_{(i+1)i}, \alpha_{i+1})$ розв'язки (7), дістанемо рівняння статичних $(\omega \equiv 0)$ зв'язків між елементами системи «РІЗ + реакція»

$$\left\{\begin{aligned} x_0 &= \tilde{a}_1 c_0 - \tilde{b}_1 \tilde{c}_{02}\\ \left(1+\tilde{a}_2+\tilde{b}_1\right)\tilde{c}_{02} &= \tilde{a}_1 c_0 + \tilde{b}_2 \tilde{c}_{03}\\ \left(1+\tilde{b}_2\right)\tilde{c}_{03} &= \tilde{a}_2 \tilde{c}_{02}\end{aligned}\right\} \Leftrightarrow \left\{\begin{aligned} s_{02} &= \left(\tilde{a}_1 - y_0\right)\Big/\left(\tilde{b}_1 y_0\right)\\ s_{03} &= \tilde{a}_2 s_{02}\Big/\left(1+\tilde{b}_2\right) = 1 - s_{02}\end{aligned}\right\},$$

де співвідношення $y_0 = x_0 / c_0$ – рівне чутливості $\tilde{a}_1$ реакції $\mathrm{A}_1 \to \alpha_2\mathrm{A}_2 \to \alpha_3\mathrm{A}_3$ [8].

Тоді з (8) у неявній формі – через $\tilde{a}_i$, $\tilde{b}_i$ – формули для розрахунку основних технологічних параметрів наберуть вигляду комбінацій коефіцієнтів перетворення окремих підсистем

$$x_0 = \frac{\tilde{a}_1}{1+\tilde{a}_1+\tilde{b}_1\left(1+\tilde{b}_2\right)\Big/\left(1+\tilde{a}_2+\tilde{b}_2\right)} = \frac{\tilde{a}_1}{1+\tilde{a}_1+\tilde{b}_1 s_{02}},$$

$$s_{02} = \frac{1}{1+\tilde{a}_2\Big/\left(1+\tilde{b}_2\right)},\ \ s_{03} = \frac{1}{1+\left(1+\tilde{b}_2\right)\Big/\tilde{a}_2},$$

$$\tilde{c}_{02} = s_{02}x_0 = \frac{\tilde{a}_1}{1+\tilde{a}_1+\tilde{b}_1+\tilde{a}_2\left(1+\tilde{a}_1\right)\Big/\left(1+\tilde{b}_2\right)},$$

$$\tilde{c}_{03} = \frac{\tilde{a}_2\tilde{c}_{02}}{1+\tilde{b}_2} = \frac{\tilde{a}_1\tilde{a}_2}{\left(1+\tilde{a}_1+\tilde{b}_1\right)\left(1+\tilde{b}_2\right)+\tilde{a}_2\left(1+\tilde{a}_1\right)},$$

де, осібно, $1+\tilde{a}_i+\tilde{b}_i = \tilde{D}_i \equiv \tilde{A}_i + \tilde{B}_i - 1$ – зведені коефіцієнти перетворення підсистем «реактор + пряма + зворотна реакція i-ої стадії».

Зазначимо, що дефініції (9) правильно описують всі фізично допустимі варіанти протікання реакції: $\tilde{a}_2 = 0 \ \Rightarrow\ x_0 = \tilde{a}_1/(1+\tilde{a}_1+\tilde{b}_1) = \tilde{c}_{02}$, $s_{02} = 1,\ \tilde{c}_{03} = 0$ – проста оборотна реакція [3-5]; $\tilde{b}_i = 0 \ \Rightarrow\ x_0 = \tilde{a}_1/(1+\tilde{a}_1)$, $s_{02} = 1/(1+\tilde{a}_2)$ – послідовна необоротна реакція [8]; $\tilde{a}_1 = 0 \ \Rightarrow\ x_0 = \tilde{c}_{02} = \tilde{c}_{03} = 0$ – відсутність реакції.

В аспекті (9) селективність як важливий критерій ефективності процесу визначається умовами перебігу формально лише 2-ої оборотної стадії $\alpha_2\mathrm{A}_2 \rightleftarrows \alpha_3\mathrm{A}_3$. Логічно стосовно цільового продукту A_2 селективність буде вищою при зменшенні симплексу коефіцієнта перетворення $\tilde{a}_2$ прямої реакції $\alpha_2\mathrm{A}_2 \to \alpha_3\mathrm{A}_3$ та коефіцієнта $\tilde{B}_2 = 1+\tilde{b}_2$ підсистеми «РІЗ + зворотна реакція $\alpha_3\mathrm{A}_3 \to \alpha_2\mathrm{A}_2$». Зокрема, при $\tilde{a}_2 << 1+\tilde{b}_2 \Rightarrow s_{02} \approx 1$: послідовна реакція «перетворюється» в просту $(\tilde{a}_2 = k_{23} \equiv 0)$; однак при цьому інший суттєвий критерій x_0 ступеня використання реагенту A_1 прогнозовано буде нижчим [див. 1-шу формулу в (9)].

У рівноважному стані теоретично $\overline{w}_{0(12)} = \overline{w}_{0(21)}/\alpha_2 \Leftrightarrow \tau_0 \to \infty \ \Rightarrow\ \tilde{a}_i \to \infty,\ \tilde{b}_i \to \infty$ (практично при $\tilde{a}_i >> 1,\ \tilde{b}_i >> 1$), як випливає з (8) і (9), значення технологічних параметрів залежать тільки від співвідношення $\tilde{a}_{i*}/\tilde{b}_{i*} \notin f(\tau_0)$ чутливостей реакцій

$$\tilde{a}_{1*}c_{0*} = \tilde{b}_{1*}\tilde{c}_{02*} = \left(\tilde{b}_{1*}\tilde{b}_{2*} \big/ \tilde{a}_{2*}\right)\tilde{c}_{03*} \;\Rightarrow$$

$$x_{0*} = \frac{\tilde{a}_{1*}}{\tilde{a}_{1*} + \tilde{b}_{1*}\tilde{b}_{2*} \big/ \left(\tilde{a}_{2*} + \tilde{b}_{2*}\right)} = \frac{1}{1 + \left[\left(\tilde{a}_{1*} \big/ \tilde{b}_{1*}\right)\left(1 + \tilde{a}_{2*} \big/ \tilde{b}_{2*}\right)\right]^{-1}},$$

$$\tilde{c}_{02*} = \frac{\tilde{a}_{1*} \big/ \tilde{b}_{1*}}{1 + \left(\tilde{a}_{1*} \big/ \tilde{b}_{1*}\right)\left(1 + \tilde{a}_{2*} \big/ \tilde{b}_{2*}\right)} = \frac{1}{1 + \tilde{b}_{1*} \big/ \tilde{a}_{1*} + \tilde{a}_{2*} \big/ \tilde{b}_{2*}},$$

$$s_{02*} = 1 - s_{03*} = \frac{1}{1 + \tilde{a}_{2*} \big/ \tilde{b}_{2*}},$$

де $\tilde{a}_{i*} / \tilde{b}_{i*} \sim \gamma_{0i} \sim \overline{k}_{i(i+1)} / \overline{k}_{(i+1)i}$ – величини, пропорційні симплексам безрозмірних констант швидкостей прямої та зворотної реакцій в i-ій оборотній стадії (при $n_i = m_i = 1 \;\Rightarrow\; \tilde{a}_{i*} / \tilde{b}_{i*} = \gamma_{0i} = k_{i(i+1)} / k_{(i+1)i}$).

Із (8) – (10) «технологічні» параметричні чутливості відносно зміни номінального ступеня перетворення x_0 реагенту

$$\frac{\partial \tilde{c}_{02}}{\partial x_0} = 1 - \frac{\partial \tilde{c}_{03}}{\partial x_0} = x_0 \frac{\partial s_{02}}{\partial x_0} + s_{02} = \frac{1}{1 + a_2 / B_2}, \quad \frac{\partial \tilde{c}_{02*}}{\partial x_{0*}} = \frac{1}{1 + a_{2*} / b_{2*}},$$

$$x_0 \frac{\partial s_{02}}{\partial x_0} = -x_0 \frac{\partial s_{03}}{\partial x_0} = \frac{\tilde{a}_2 B_2 - a_2 \tilde{B}_2}{\tilde{D}_2 D_2} = \frac{\tilde{a}_2}{\tilde{D}_2} \, \frac{1 - n_2 + \left(m_2 - n_2\right)\tilde{b}_2}{1 + n_2 \tilde{a}_2 + m_2 \tilde{b}_2},$$

де $x_0 = \tilde{a}_1 \tilde{D}_2 / (\tilde{A}_1 \tilde{D}_2 + \tilde{b}_1 \tilde{B}_2)$; $\tilde{a}_2 / \tilde{D}_2 = s_{03}$.

Відмітимо в (11) неочевидні моменти: $n_2 = 0,\ m_2 \ge 0 \;\Rightarrow a_2 = 0 \;\Rightarrow \partial \tilde{c}_{02} / \partial x_0 = 1 \notin f(x_0)$, $\partial s_{02} / \partial x_0 = s_{03} / x_0$; для реакцій перших порядків $n_2 = m_2 = 1$ чутливість $\partial s_{02} / \partial x_0 = 0$, і $\partial \tilde{c}_{02} / \partial x_0$ рівна селективності $s_{02} = [1 + k_{23}\tau_0 / (1 + k_{32}\tau_0)]^{-1}$.

3. Аналітичні розв'язки. Для отримання аналітичних розв'язків (3) обмежимось малими вихідними сигнали $|\,\varepsilon_j\,| << 1$, тобто практично стаціонарним режимом [1-9].

Після розкладу в ряд Тейлора система (3) стає лінійною

$$\begin{cases} d\varepsilon_1 / d\overline{\tau} + \left(1 + a_1\right)\varepsilon_1 = \varepsilon_1^{вх} / c_0 + b_1 \left(\tilde{c}_{02} / c_0\right)\varepsilon_2 \\ d\varepsilon_2 / d\overline{\tau} + \left(1 + a_2 + b_1\right)\varepsilon_2 = a_1 \left(c_0 / \tilde{c}_{02}\right)\varepsilon_1 + b_2 \left(\tilde{c}_{03} / \tilde{c}_{02}\right)\varepsilon_3 \\ d\varepsilon_3 / d\overline{\tau} + \left(1 + b_2\right)\varepsilon_3 = a_2 \left(\tilde{c}_{02} / \tilde{c}_{03}\right)\varepsilon_2 \\ \overline{\tau} = 0,\ \ \varepsilon_j = 0, \end{cases}$$

а при переході до абсолютних відхилень $|\,\Delta\tilde{c}_j\,| = |\,\tilde{c}_{0j}\varepsilon_j\,| << 1$ – і більш спрощеною

$$\begin{cases} d\Delta c_1 / d\overline{\tau} + \left(1 + a_1\right)\Delta c_1 = \Delta c_1^{вх}(\overline{\tau}) + b_1 \Delta\tilde{c}_2 \\ d\Delta\tilde{c}_2 / d\overline{\tau} + \left(1 + a_2 + b_1\right)\Delta\tilde{c}_2 = a_1 \Delta c_1 + b_2 \Delta\tilde{c}_3 \\ d\Delta\tilde{c}_3 / d\overline{\tau} + \left(1 + b_2\right)\Delta\tilde{c}_3 = a_2 \Delta\tilde{c}_2 \\ \overline{\tau} = 0,\ \ \Delta\tilde{c}_j = 0, \end{cases}$$

де при $\{n_i, m_i\} = 0;\,1$ рівняння точні [див. (3)] і для великих ($|\,\Delta\tilde{c}_j\,| < 1$) збурень концентрацій на виході РІЗ.

Розв'язки (13) при $\Delta c_1^{вх} = \varepsilon_1^{вх} = \mathrm{E}\sin\overline{\omega}\overline{\tau}$ є сумами інерційних і гармонічних складових [2, 6, 8]

$$\Delta\tilde{c}_j = \Delta\tilde{c}_j^{ін} + \Delta\tilde{c}_j^{гар} = \Delta\tilde{c}_j^{ін}(\overline{\tau}) + X_{2j-1}\sin\overline{\omega}\overline{\tau} + X_{2j}\cos\overline{\omega}\overline{\tau},$$

і для усталеного коливального режиму теоретично при $\overline{\tau}\to\infty,\ \Delta\tilde{c}_j^{ін}\to 0\ \Rightarrow$

$$\Delta\tilde{c}_j = \Delta\tilde{c}_j^{гар} = \tilde{c}_{0j}\mathrm{E}_j\sin(\overline{\omega}\overline{\tau}+\varphi_j),$$

де $\tilde{c}_{0j}\mathrm{E}_j = (X_{2j-1}^2 + X_{2j}^2)^{1/2}$ – амплітуди; $\varphi_j = \arcsin[X_{2j}/(\tilde{c}_{0j}\mathrm{E}_j)]$ – зсуви фаз.

Підстановкою (14) у (13) система для визначення складових $X_{1,\ldots,6}$ матиме вигляд

$$\begin{cases}(1+a_1)X_1 - \overline{\omega}X_2 - b_1X_3 = \mathrm{E}\\ \overline{\omega}X_1 + (1+a_1)X_2 - b_1X_4 = 0\\ a_1X_1 - (1+a_2+b_1)X_3 + \overline{\omega}X_4 + b_2X_5 = 0\\ a_1X_2 - \overline{\omega}X_3 - (1+a_2+b_1)X_4 + b_2X_6 = 0\\ a_2X_3 - (1+b_2)X_5 + \overline{\omega}X_6 = 0\\ a_2X_4 - \overline{\omega}X_5 - (1+b_2)X_6 = 0,\end{cases}$$

звідки головний визначник після перетворень

$$\Delta = \begin{vmatrix} A_1 & -\overline{\omega} & -b_1 & 0 & 0 & 0\\ \overline{\omega} & A_1 & 0 & -b_1 & 0 & 0\\ 1 & -\overline{\omega} & 1 & -\overline{\omega} & 1 & -\overline{\omega}\\ \overline{\omega} & 1 & \overline{\omega} & 1 & \overline{\omega} & 1\\ 0 & 0 & a_2 & 0 & -B_2 & \overline{\omega}\\ 0 & 0 & 0 & a_2 & -\overline{\omega} & -B_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_1 & -\overline{\omega} & -D_1 & 0 & 0 & 0\\ \overline{\omega} & A_1 & -\overline{\omega} & -b_1 & 0 & 0\\ 1 & -\overline{\omega} & 0 & 0 & 1 & -\overline{\omega}\\ \overline{\omega} & 1 & 0 & 0 & \overline{\omega} & 1\\ 0 & 0 & a_2 & -\overline{\omega} & -B_2 & \overline{\omega}\\ 0 & 0 & 0 & D_2 & -\overline{\omega} & -B_2 \end{vmatrix},$$

і відтак за правилом Крамера $X_{1,\ldots,6} = \Delta_{1,\ldots,6}/\Delta$.

4. Аналіз розв'язків при низьких $(\overline{\omega} << 1)$ і високих $(\overline{\omega} >> 1)$ частотах коливань $c_1^{вх}$. У роботах [2-6, 8] доведено, що при $\overline{\omega}\to +0$ амплітуди коливань концентрацій на виході максимальні і не залежать від $\overline{\omega}$, а зсуви фаз $\varphi_j \to -0$. Отже, з (16), (17), поклавши $\overline{\omega}=0$, отримаємо значення всіх визначників при низьких частотах

$$\Delta = \left(A_1D_2 + b_1B_2\right)^2 \equiv \left(A_1a_2 + D_1B_2\right)^2 \equiv \left(D_1D_2 - b_1a_2\right)^2 \equiv$$
$$\equiv \left(A_1A_2 + B_1B_2 + a_1b_2 - 1\right)^2 \equiv \left(A + a_1a_2 + b_1b_2 + a_1b_2\right)^2;$$
$$\Delta_1/\mathrm{E} = \left(D_2 + b_1B_2\right)\sqrt{\Delta},\ \ \Delta_3/\mathrm{E} = a_1B_2\sqrt{\Delta},\ \ \Delta_5/\mathrm{E} = a_1a_2\sqrt{\Delta},$$
$$\Delta_2/\mathrm{E} = \Delta_4/\mathrm{E} = \Delta_6/\mathrm{E} = 0,$$

де $D_i = 1 + a_i + b_i$ – коефіцієнти перетворення підсистем «РІЗ + реакції i-ої стадії»; $A = 1 + a_1 + a_2 + b_1 + b_2 \equiv A_1 + A_2 + B_1 + B_2 - 3 \equiv D_1 + D_2 - 1$ – сумарна чутливість всіх формально «незалежних» реакцій у РІЗ (порівняй з [2-6]); $a_1a_2,\ b_1b_2,\ a_1b_2$ – доданки, які описують нелінійну взаємодію прямих і зворотних реакцій (зауважимо явну відсутність «доповнюючих» доданків $a_1b_1,\ a_2b_2,\ b_1a_2$).

Тоді згідно з формулами (15) і (18) $\tilde{c}_{0j}\mathrm{E}_j = X_{2j-1} = \Delta_{2j-1}/\Delta\ \Rightarrow$

$$c_0\zeta_1 = \Delta c_{1\max}^{вих}\big/\Delta c_{1\max}^{вх} = \frac{D_2 + b_1B_2}{\sqrt{\Delta}} \equiv \frac{a_2 + B_1B_2}{\sqrt{\Delta}},\ \ \tilde{c}_{02}\zeta_2 = \frac{a_1B_2}{\sqrt{\Delta}},\ \ \tilde{c}_{03}\zeta_3 = \frac{a_1a_2}{\sqrt{\Delta}} \qquad (\overline{\omega} << 1),$$

де закономірно [див. (5)]

$$\sum\tilde{c}_{0j}\zeta_j = 1 = \sum\tilde{c}_{0j}.$$

При цьому з (9) і (18) через зведені чутливості підсистем

$$c_0 = \frac{\tilde{a}_2 + \tilde{B}_1 \tilde{B}_2}{\sqrt{\tilde{\Delta}}},\ \tilde{c}_{02} = \frac{\tilde{a}_1 \tilde{B}_2}{\sqrt{\tilde{\Delta}}},\ \tilde{c}_{03} = \frac{\tilde{a}_1 \tilde{a}_2}{\sqrt{\tilde{\Delta}}},$$

де $\sqrt{\tilde{\Delta}} = \tilde{A}_1 \tilde{D}_2 + \tilde{b}_1 \tilde{B}_2 = \tilde{a}_1 \tilde{D}_2 / x_0$.

Як слідує з (19), для необоротної послідовної реакції $[b_i = \tilde{b}_i \equiv 0,\ \tilde{c}_{0(i+1)} \equiv \eta_{0(i+1)}]$

$$c_0 \zeta_1 = \frac{1}{A_1},\ \eta_{02}\zeta_2 = \frac{a_1}{A_1 A_2},\ \eta_{03}\zeta_3 = \frac{a_1 a_2}{A_1 A_2} \qquad (\mathrm{A}_1 \to \alpha_2 \mathrm{A}_2 \to \alpha_3 \mathrm{A}_3),$$

що співпадає з [8].

За достатньо великих значень частоти коливання концентрацій компонентів на виході реактора фактично відсутні: $\zeta_j << 1$, тобто режим по відношенню до збурень довільної амплітуди $\mathrm{E} \le 1$ концентрації реагенту на вході «повністю стійкий». Дійсно, з (5) і (15) при $\overline{\omega} >> 1 = \mathrm{E}_{\max} \Leftarrow c_{1\min}^{вх} = 0$,

$$\left.\begin{array}{l} \left|\sum \Delta \tilde{c}_j\right|_{\max} \approx \mathrm{E}/\overline{\omega} \approx \sum \tilde{c}_{0j} \varepsilon_{j\max} << 1 \Rightarrow \\ \sum \tilde{c}_{0j}\zeta_j \approx 1/\overline{\omega} << 1 \Rightarrow \zeta_j << 1 \end{array}\right) \qquad (\overline{\omega} >> 1).$$

Зрозуміло, що в подальшому необхідно розрахувати амплітудно-частотні АЧХ $\zeta_j(\overline{\omega})$ та фазочастотні характеристики ФЧХ $\varphi_j(\overline{\omega})$ системи в явній – бажано компактній аналітичній формі, – але це пов’язано з певними труднощами чисто процедурного спрощення формул для визначення Δ та $\Delta_{1,\ldots,6}$ [див. (15) – (17)].

Висновки

1. Доведено, що обчислення (в неявному вигляді) технологічних параметрів процесу в проточному реакторі змішування зручно провадити через комбінації коефіцієнтів перетворення окремих підсистем, зокрема параметричних чутливостей $a_i = \partial \overline{w}_{0(i,i+1)} / \partial c_{0i}$, $b_i = \partial \overline{w}_{0(i+1,i)} / \partial c_{0(i+1)}$ номінальних швидкостей прямих і зворотних реакцій щодо змін відповідних вихідних концентрацій інгредієнтів.

2. Аналітично розраховано «концентраційні» коефіцієнти перетворення $\zeta_j = \mathrm{E}_j / \mathrm{E} \in f(a_i, b_i)$ системи «проточний РІЗ + оборотна послідовна реакція $\mathrm{A}_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \mathrm{A}_2 \rightleftharpoons \alpha_3 \mathrm{A}_3$» при гармонічному збуренні концентрації $c_1^{вх} = 1 + \mathrm{E} \sin \overline{\omega} \tau$ на вході.

3. При низьких $(\overline{\omega} << 1)$ частотах коефіцієнти максимальні і не залежать від частоти: $\zeta_j = \zeta_{j\max} \notin f(\overline{\omega})$; при високих $(\overline{\omega} >> 1)$ – $\zeta_j << 1$, тобто система функціонує практично в стаціонарному режимі навіть за великої амплітуди $\mathrm{E} = 1$.

РЕЗЮМЕ

Аналітично розв’язано задачу опису нестаціонарного режиму роботи реактора ідеального змішування при гармонічних збуреннях концентрації реагенту на вході у випадку оборотної послідовної реакції з довільними стехіометрією та формальною кінетикою. Розраховано коефіцієнти перетворення системи для відносно низьких і високих частот сигналу концентрації. Доведено, що при високих частотах стаціонарність режиму практично не порушується.

РЕЗЮМЕ

Аналитически решено задачу описания нестационарного режима работы реактора идеального смешения при гармонических колебаниях концентрации реагента на входе в случае обратимой последовательной реакции с произвольными стехиометрией и формальной кинетикой. Рассчитано коэффициенты преобразования системы для относительно низких и высоких частот сигнала концентрации. Доказано, что при высоких частотах стационарность режима практически не нарушается.

SUMMARY

The problem of description of non-stationary mode of operation of perfect-mixing continuous reactor at harmonic perturbations of inlet concentration in case of passing of reversible consecutive reaction with any stoichiometry and formal kinetics is analytically solved. For relatively low and high frequencies of signal of concentration the conversion coefficients of system are calculated. It is proved that at high frequencies the stationarity of mode of operation practically is not being disturbed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лучейко І. Д. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція $\nu_1 A_1 \rightleftarrows \nu_2 A_2$) / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – – 2005. – № 9. – С. 57–65.
2. Лучейко І. Д. Перехідний процес в системі проточний реактор ідеального змішування – реакція $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$ при гармонічному збуренні концентрації A_1 на вході / І. Д. Лучейко // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2006. – № 10. – С. 53–58.
3. Лучейко І. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$) / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко, Я. М. Гумницький // Вісник Тернопільського держ. техн. у-ту. – 2006. – Т. 11. – № 3. – С. 195–204.
4. Лучейко І. Особливості перехідного режиму роботи проточного реактора ідеального змішування при гармонічному збуренні концентрації реагенту у випадку оборотної реакції $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$ / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко, В. І. Гетманюк // Вісник Тернопільського держ. техн. у-ту. – 2007. – Т. 12. – № 1. – С. 103–111.
5. Лучейко І. Д. Розрахунок статичних параметричних чутливостей системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$» як перетворювача сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2007. – № 11. – С. 43–45.
6. Лучейко І. Д. Стійкість системи «проточний реактор змішування + паралельна реакція $A_1 \to \alpha_i A_{i+1}$» щодо збурення вхідної концентрації реагенту / І.Д. Лучейко // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 13. – С. 59–64.
7. Лучейко І. Д. Дезактивація каталізатора в системі «реакція $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$ + реактор ідеального витиснення» / І.Д. Лучейко // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 14. – С. 58–65.
8. Лучейко І. Д. Гармонічні збурення концентрації реагенту в проточному реакторі ідеального змішування (послідовна реакція $\nu_1 A_1 \to \nu_2 A_2 \to \nu_3 A_3$) / І.Д. Лучейко // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2009. – № 15. – С. 59–64.
9. Лучейко І. Д. Збурення початкової концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (послідовна реакція $\nu_1 A_1 \to \nu_2 A_2 \to \nu_3 A_3$) / І. Д. Лучейко // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2009. – № 16. – С. 47–52.

Поступило до редакції 29.05.2010 р.