

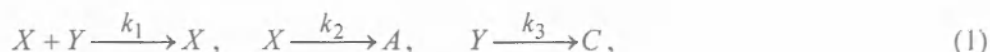
УДК 66.011

**ПЕРЕХОДНЫЕ РЕЖИМЫ В ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ
С УЧЕТОМ МНОГОСТАДИЙНОСТИ И НЕИДЕАЛЬНОСТИ РЕАКЦИЙ**

П.К.Омаркулов, Б.Р.Тауасаров, А.Т.Калбаева
ЮКГУ им.М.Ауезова, г.Шымкент

Многостадийность реакций и неидеальность реакционно-диффузионных систем в реакторе существенно влияют на формирование режима процесса и должны учитываться при моделировании явлений переноса и оптимизации реактора [1-3]. В нашей работе указанные аспекты моделирования исследуются на примере автокаталитических реакций двух видов.

Рассмотрим следующую модельную схему реакций, в которой основными реагентами являются компоненты X и Y , промежуточными - A , C , а первая стадия носит автокаталитический характер [1]:



где k_1, k_2, k_3 - константы скоростей стадий процесса.

Пусть в реактор осуществляется непрерывный подвод компонента Y со скоростью q . Тогда систему кинетических уравнений для основных компонентов можно записать в виде:

$$\frac{dX}{dt} = k_1XY - k_2X, \quad \frac{dY}{dt} = q - k_1XY - k_3Y. \quad (2)$$

Множество стационарных состояний находим в результате решения системы алгебраических уравнений:

$$k_1XY - k_2X = 0, \quad q - k_1XY - k_3Y = 0. \quad (3)$$

Следующая стационарная точка является устойчивой, что объясняется автокаталитическими свойствами компонента X :

$$X_{00} = 0; \quad Y_{00} = \frac{q}{k_3}. \quad (4)$$

При малой скорости подвода компонента Y :

$$q < \frac{k_2k_3}{k_1} \quad (5)$$

стационарная точка (4) является единственной.

С возрастанием скорости подвода q после превышения критического значения

$$q^* = \frac{k_2k_3}{k_1}, \quad (6)$$

в системе возникает еще одно стационарное состояние

$$X_{01} = \frac{qk_1 - k_2k_3}{k_1k_2}; \quad Y_{01} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (7)$$

Якобианы линеаризованной системы кинетических уравнений в стационарных точках при условии имеют вид:

$$J_{00} = \begin{pmatrix} -k_2 + \frac{k_1q}{k_3} & 0 \\ -\frac{k_1q}{k_3} & -k_3 \end{pmatrix}, \quad J_{01} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{qk_1 - k_2k_3}{k_2} \\ -k_2 & -\frac{qk_1}{k_2} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

При выполнении условия

$$q > \frac{k_2k_3}{k_1} \quad (9)$$

стационарная точка (4) становится неустойчивой. Новое возникающее стационарное состояние, напротив, устойчиво. Соответствующая стационарная точка может иметь тип либо узла, либо устойчивого фокуса. При этом в системе возникает затухающий колебательный переходный режим.

Проведенный нами подробный анализ режимов в этом случае дал следующие результаты.

Если $\frac{k_3}{k_2} \geq 1$, то при любых q стационарная точка (7) при условии (9) представляет

собой устойчивый узел. Поэтому колебательный режим не возникает. Если $\frac{k_3}{k_2} < 1$, то при условии (9) имеем всегда

$$q^* < \frac{2k_2^2}{k_1} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{k_3}{k_2}} \right]. \quad (10)$$

Отсюда следует, что при скорости подачи реагента Y , превышающей критическую величину q^* , и при условии $\frac{k_3}{k_2} < 1$ в диапазоне скоростей подачи реагента

$$q_1 < q < q_2, \quad (11)$$

возникает переходный колебательный режим.

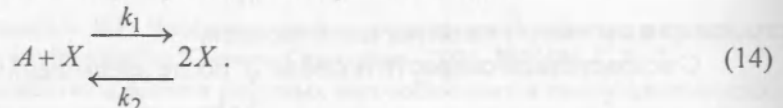
Таким образом, в системе существует управляющий параметр

$$\alpha = \frac{k_3}{k_2}. \quad (12)$$

Значение $\alpha = \alpha^* = 1$ является точкой бифуркации режима. Для возникающего при $\alpha < 1$ колебательного переходного режима можно определить частоту возникающих колебаний ω и логарифмический декремент затухания ν :

$$\omega = \sqrt{\frac{2q}{k_3} - \frac{2k_2k_4}{k_1k_3} - \frac{k_3k_4^2}{4}}, \quad \nu = -\frac{k_4}{2} \quad (13)$$

Рассмотрим далее автокаталитическую реакцию следующего вида:



Рассмотрим случай неидеальной реакционно-диффузионной системы в реакторе с автокаталитической реакцией (14). Можно получить следующее выражение для химического потенциала продукта реакции в разбавленной бинарной системе [4-6]:

$$\mu = \mu^* + RT \ln X + \omega_{AX} (1 - X)^2, \quad (15)$$

где

$$\omega_{AX} = \kappa [2\varepsilon_{AX} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{XX})]. \quad (16)$$

В формулах (15), (16) ε_{AX} , ε_{AA} , ε_{XX} - энергии взаимодействия соответственно между молекулами реагентов A и X , A и A , X и X ; κ - параметр, зависящий от модели жидкого состояния [6].

Поскольку раствор принимается разбавленным, считаем, что $X \ll 1$. Тогда можно записать приближенное равенство:

$$\mu = \mu^* + RT \ln X + \omega_{AX} (1 - 2X). \quad (17)$$

В соответствии с положениями термодинамики разбавленных растворов [4, 6] коэффициент диффузии определяется величиной производной химического потенциала по концентрации. Тогда получаем:

$$\frac{\partial \mu}{\partial X} = \frac{RT}{X} - 2\omega_{AX} = \frac{RT}{X} (1 - 2\omega_{AX} X). \quad (18)$$

Таким образом, для неидеальной системы кинетическое уравнение можно переписать в виде:

$$\frac{\partial X}{\partial t} + V \frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_i (1 - 2\omega_{AX} X) \frac{\partial X}{\partial z} \right) + f(X). \quad (19)$$

Используя методику автомодельной переменной, приведем (19) к виду:

$$X'' - \frac{V-c}{D_i(1-2\omega_{AX}X)}X' - \frac{2\omega_{AX}}{1-2\omega_{AX}X}(X')^2 + \frac{f(X)}{D_i(1-2\omega_{AX}X)} = 0. \quad (20)$$

Соответствующая система уравнений первого порядка приобретает вид:

$$\begin{cases} X' = Y, \\ Y' = \frac{V-c}{D_i(1-2\omega_{AX}X)}Y + \frac{2\omega_{AX}}{1-2\omega_{AX}X}Y^2 - \frac{f(X)}{D_i(1-2\omega_{AX}X)} = 0. \end{cases} \quad (21)$$

Здесь справедливо кинетическое уравнение

$$f(X) = k_1AX - k_2X^2, \quad (22)$$

В реакторе возможны два стационарных состояния:

$$X_{01} = 0; \quad X_{02} = A \frac{k_1}{k_2}. \quad (23)$$

Якобианы линеаризованной системы в окрестности каждой из стационарных точек выглядят следующим образом [7]:

$$J_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\frac{k_1A}{D_i} & \frac{V-c}{D_i} \end{pmatrix}, \quad J_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \frac{k_1A}{D_i(1-\gamma)} & \frac{V-c}{D_i(1-\gamma)} \end{pmatrix} \quad (24)$$

где

$$\gamma = 2\omega_{AX} \frac{k_1}{k_2} A. \quad (25)$$

Поскольку для разбавленных растворов [6] $\omega_{AX} \ll 1$, то справедливо неравенство

$$\gamma < 1. \quad (26)$$

Отсюда можно сделать вывод, что неидеальность смеси не изменяет характера стационарных режимов реактора. В то же время значение начальной скорости волнового фронта будет отличаться от рассчитываемого без учета неидеальности.

Действительно, используя разложение в ряд Тейлора при малых значениях поправки γ , получим

$$c_{0r} = c_0 + \gamma \sqrt{k_1 D_i A}, \quad c_0 = \left| V - 2\sqrt{k_1 D_i A} \right|. \quad (27)$$

Проведенный анализ показывает, что скорость подвода реагентов в химических реакторах не только регулирует производительность реактора, но и может качественно менять множество стационарных и переходных режимов их работы. Обычно подобные изменения связывают с тепловым режимом эксплуатации [3, 4]. Однако, как показывает наше исследование, причина качественных изменений может носить и кинетический характер. Отметим, что этот фактор зачастую не учитывается в практике расчета и проектирования химических реакторов.

Неидеальность реакционно-диффузионной системы для сильно разбавленных растворов не приводит к качественно новым эффектам, не свойственным идеальным системам. Решающую роль продолжает играть все же нелинейность кинетических соотношений. Но в случае концентрированных растворов ситуация может быть другой. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

Литература

- 1 Сол А., Шоултер К. Распространение волновых фронтов в реакционно-диффузионных системах/ В кн.: Колебания и бегущие волны в химических системах.- М.: Мир, 1988.- С. 451-473.
- 2 Кудрявцев И.К. Химические неустойчивости.- М.: МГУ, 1987.- 254 с.
- 3 Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.- М.: Наука, 1967.- 491 с.
- 4 Berry J. Introduction to Non-Linear Systems.- London.-Sydney: ARNOLD, Auckland, 1996.-P. 212.
- 5 Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов.- М.: Химия, 1969.- 621 с.

- 6 Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. -М.: Химия, 1975.- 583 с.
- 7 Заславский Г.М., Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику.- М.: Наука, 1988.- 368 с.

Қорытынды

Көпстадиялық химиялық теакциялы және идеалды емес жүйелердің ауыспалы режимдегі динамикасына және автоауытқулардың жүйеге әсерлерінің теориялық зерттеу қорытындылары көрсетілген. Химиялық реакторларда реагенттердің түсу жылдамдығы көптеген стационарлық және ауыспалы жұмыс режимдеріне сапалы түрде әсер ете алатыны анықталған.

Summary

The results of theoretical investigations of the influence of multi-stage chemical reactions and non-ideal system characteristics on the transient regimes dynamics and parameters of auto-oscillations have been submitted. Is established, that the speed giving reagent in reactors can qualitatively chage set of stationary and transitive modes of their job.