12. S. Baniac, G. Szimanski, J. Siedlevski and A. Swiatkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups // Carbon. - 1997. -Vol. 35. - No. 12. - P. 1799-1810.
13. H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. - 1994. - Vol. 32. - No. 5. - P. 759-769.

Поступило до Редакції 11.12.2004 р.

І.Д. Лучейко, М.П. Ямко

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

УДК 66.023

МАЛІ ЗБУРЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГЕНТУ В РЕАКТОРІ ІДЕАЛЬНОГО ВИТИСНЕННЯ (РЕАКЦІЯ $\nu_1 A_1 \rightleftarrows \nu_2 A_2$)

Стаціонарний режим роботи проточних хімічних реакторів, навіть близьких до ідеальних моделей, є ідеалізацією: параметри реакції та реактора вважаються постійними, не залежними від часу, величинами. Насправді завжди має місце їх відхилення, зокрема неконтрольовані випадкові, від номінальних значень внаслідок коливань температури, швидкості потоку реагентів, концентрацій реагентів на вході, дезактивації каталізатора й інших причин, що порушують стаціонарність режиму. Відмітимо, що поділяти параметри на «реакторні» та «реакційні» не завжди доцільно: для проходження реакції необхідний реакційний об'єм, тобто реактор. У цьому контексті різниця між зовнішніми і внутрішніми збуреннями параметрів також достатньо умовна.

Із математичної точки зору потрібно знайти розв'язки у загальному нелінійної системи диференційних рівнянь, що описує нестаціонарний режим реактора в рамках вибраної моделі (витиснення, змішування, коміркової, дифузійної і т. п.). Як показує попередній аналіз, аналітичні розв'язки даної задачі можливі лише в окремих випадках, а числові на ПК ускладнюють розуміння фізичної суті розглядуваних процесів.

Формальну кінетику реакції описуватимемо степеневим рівнянням, якому в промислових умовах при задовільному узгодженні з експериментом віддають перевагу [1].

Постановка задачі. Можна показати [2], що для рідкофазної реакції $\nu_1 A_1 \rightleftarrows \nu_2 A_2$ в загальному випадку – концентрація реагенту A_1 на вході ізотермічного РІВ є деяка функція часу – система рівнянь балансу за концентраціями має вигляд (всі величини безрозмірні)

$$\begin{cases} \partial c_1/\partial\theta + \partial c_1/\partial l = -\overline{k}_1 c_1^n + \overline{k}_2 c_2^m = -\Delta\overline{w} \\ \partial c_2/\partial\theta + \partial c_2/\partial l = \alpha\Delta\overline{w} \\ l = 0,\ c_1 = c_1^{вх}(\theta),\ c_2 = 0, \end{cases} \tag{1}$$

де $c_i = C_i / C_{01}^{вх}$ – концентрації реагентів; $\overline{k}_1 = k_{12}\tau_L (C_{01}^{вх})^{n-1}$, $\overline{k}_2 = k_{21}\tau_L (C_{01}^{вх})^{m-1}$, n, m – константи швидкостей і спостережувані порядки реакцій $A_1 \to \alpha A_2$, $\alpha A_2 \to A_1$ ($C_{01}^{вх}$ – початкова концентрація A_1 при стаціонарному режимі, моль/м^3; $\tau_L = L/u_0$ – час проходження компонентів із постійною лінійною швидкістю u_0 через реактор довжиною L, с); $\theta = \tau/\tau_L$, $l = z/L$ – час і координата в напрямі потоку; $\Delta\overline{w} = \overline{w}_1 - \overline{w}_2$ – різниця швидкостей реакцій; $\alpha = \nu_2/\nu_1$ – співвідношення стехіометричних коефіцієнтів. Тут і в подальшому індекс «0» відповідає стаціонарному режимові ($c_{01}^{вх} \equiv 1$).

Як видно з (1), рівняння не є незалежними, і концентрації c_i зв'язані рівністю

$$c_1 + c_2/\alpha = c_1^{вх}(\theta - l), \tag{2}$$

що описує матеріальний баланс розглядуваної реакції (без зміни густини) для кожної точки РІВ у будь-який момент часу.

Отже, для довільної залежності $c_1^{вх}(\theta)$ вихідні величини c_i будуть функціями параметра $\theta - l = (u_0\tau - z)/L \geq 0$. Фізично це пояснюється тим, що вхідний елемент потоку з'явиться в точці з координатою l тільки через проміжок часу $\theta = l$ $(\tau = z/u_0)$. У цьому чисто транспортному запізненні проявляється інерція РІВ щодо зміни концентрації на вході.

Аналітичні розв'язки (1) можна отримати, якщо розглянути такі збурення $c_1^{вх}$, при яких відносні відхилення c_i від номіналів c_{0i} малі для всіх θ й l, тобто

$$|\varepsilon_i = (c_i / c_{0i}) - 1| << 1. \tag{3}$$

Дійсно, обмежившись двома першими членами розкладу c_i^β в ряд Тейлора за малим параметром ε_i і врахувавши, що при стаціонарному режимі

$$\begin{cases} dc_0/dl = -dx_0/dl = -\overline{k}_1 c_0^n + \overline{k}_2(\alpha x_0)^m \\ l = 0,\ c_0 = 1,\ x_0 = 0, \end{cases} \tag{4}$$

дістанемо лінійні відносно ε_i рівняння

$$\begin{cases} c_0(\partial\varepsilon_1/\partial\theta + \partial\varepsilon_1/\partial l) = (1-n)\overline{w}_{01}\varepsilon_1 + \overline{w}_{02}(m\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = f_1 \\ l = 0,\ \varepsilon_1 = \varepsilon_1^{вх}(\theta), \end{cases} \tag{5}$$

де для спрощення позначено $c_0 \equiv c_{01}$; $x_0 \equiv 1 - c_0 = c_{02}/\alpha$ – номінальний ступінь перетворення реагенту A_1; $\overline{w}_{0i}$ – «стаціонарні» значення швидкостей.

Рівняння для ε_2 можна не розглядати, так як (2) набере вигляду, зокрема при гармонічних коливаннях $c_1^{вх} = 1 + \mathrm{E}\sin\overline{\omega}\theta$ (в першому наближенні можуть апроксимувати випадкові),

$$c_0\varepsilon_1 + x_0\varepsilon_2 = \varepsilon_1^{вх}(\theta - l) = \mathrm{E}\sin\overline{\omega}(\theta - l) \qquad (\mathrm{E} < 1). \tag{6}$$

$$c_0\zeta_1 + x_0\zeta_2 = 1 \qquad (\mathrm{E} << 1), \tag{7}$$

де $c_0\varepsilon_1 = \Delta c_1$ – абсолютне відхилення концентрації A_1 $(\Delta c_2 = \alpha x_0\varepsilon_2)$; $\mathrm{E} \equiv \mathrm{E}_1^{вх}$ – початкова амплітуда, рівна максимальному відносному відхиленню $c_1^{вх}$ від $c_{01}^{вх} = 1$, отже чисельно рівна амплітуді абсолютного відхилення на вході; $\zeta_i = \mathrm{E}_i/\mathrm{E}$ – співвідношення амплітуд вихідного ε_i та вхідного $\varepsilon_1^{вх}$ концентраційних збурювальних «сигналів» ($\mathrm{E}_i \equiv \mathrm{E}_i^{вих}$ – кінцеві амплітуди); $\overline{\omega} = \omega\tau_L$ – безрозмірна циклічна частота.

Квазілінійне рівняння (5) еквівалентне [3] системі звичайних рівнянь

$$d\theta = dl = c_0 f_1^{-1} d\varepsilon_1, \tag{8}$$

звідки, як і слід було чекати, $\theta - l = \Delta\theta \equiv \Delta l = const$. При заданій частоті, зрозуміло, і фаза $\varphi = \overline{\omega}\Delta\theta = const$.

Отже, для РІВ коливання концентрацій c_i на виході не залежать явно від частоти коливань $c_1^{вх}$ на вході. Цей факт є відображенням поршневого режиму потоку – повної відсутності перемішування в поздовжньому напрямі. По-іншому, режим роботи РІВ щодо довільної зміни $c_1^{вх}$ можна назвати квазістаціонарним: у системі відліку, зв'язаній із потоком, тобто для спостерігача, який рухається з швидкістю $\vec{u}_0$ вздовж реактора, режим буде стаціонарним (зміна c_i відбуватиметься лише за рахунок реакції).

При розрахунку ε_i у фіксованій точці $l(c_0)$ реактора можна формально покласти $\Delta\theta = \theta(l = 0) \equiv \theta_{вх}$. Тоді $\theta(l) \equiv \theta_{вих} = \theta_{вх} + l$, отже буде враховане часове запізнення сигналу і $\varphi_{вих} = \varphi_{вх}$, що рівнозначно зміщенню початку координат у точку l.

Тому після підстановки значення ε_2 із (6) у (8) і врахування (4) задача Коші (5) матиме спрощений вигляд

$$\begin{cases} \dfrac{d\varepsilon_1}{dc_0} + \left[\dfrac{1+nB_0}{c_0} + \dfrac{m(1+B_0)}{x_0} \right] \varepsilon_1 = \dfrac{m(1+B_0)}{c_0\, x_0} \cdot \mathrm{E} \sin\varphi \\ c_0 = 1,\ \varepsilon_1 = \mathrm{E}\sin\varphi, \end{cases} \tag{9}$$

де $B_0 = \gamma c_0^n [(\alpha x_0)^m - \gamma c_0^n]^{-1}$; $\gamma = \overline{k}_1 / \overline{k}_2 = (k_{12}/k_{21})(C_{01}^{\text{вх}})^{n-m}$ – співвідношення безрозмірних констант швидкостей.

Так як при малих ($\mathrm{E} << 1$) збуреннях на вході коливання ε_i також будуть гармонічними [що відображено в (7) і є наслідком лінійності (9)], то для відношення ζ_1, у тому числі амплітуд, вихідного параметра ε_1 до вхідного $\varepsilon_1^{\text{вх}}$ остаточно

$$\begin{cases} \delta_0 \dfrac{d\zeta_1}{dx_0} + \left[\delta_0 \dfrac{n-1}{c_0} + \dfrac{nx_0 + mc_0}{x_0 c_0} \right] \zeta_1 = \dfrac{m}{x_0 c_0} \\ x_0 = 0,\ \zeta_1 = 1, \end{cases} \tag{10}$$

де $\delta_0 = \gamma c_0^n (\alpha x_0)^{-m} - 1 \geq 0$ – номінальне відносне відхилення швидкості прямої реакції від зворотної; $\zeta_1 = \varepsilon_1 / \varepsilon_1^{\text{вх}} = \mathrm{E}_1/\mathrm{E} \leq 1/c_0$ [див. (7)]; $x_0(l) < 1 -$ розв'язок (4). Нерівності визначають області фізичних значень величин.

Аналіз розв'язків. Можна показати, що загальний розв'язок (10) має вигляд

$$\zeta_1 = \frac{\delta_0 x_0^m}{1-x_0} \int \frac{dx_0^m}{(\delta_0 x_0^m)^2} = \frac{(c_0/c_{0*})^n - \eta_0^m}{c_0} \int \frac{d\eta_0^m}{[(c_0/c_{0*})^n - \eta_0^m]^2}, \tag{11}$$

справедливий, як видно з (3), для всіх коливань початкової концентрації амплітудою

$$\mathrm{E} << \zeta_1^{-1} \Leftrightarrow \mathrm{E}_1 \equiv \varepsilon_1^{\max} << 1, \tag{12}$$

де $\eta_0 = x_0 / x_{0*}$ – номінальний вихід продукту A_2; $x_{0*} = 1 - c_{0*}$ – рівноважне значення x_0.

Зазначимо, що при довільних комбінаціях $n = 0;1$, $m = 0;1$ формули (11), (7) вірні і для $\mathrm{E} < \zeta_1^{-1}$, так як система (1) буде лінійною, а коливання c_i – гармонічними. Співвідношення ζ_2 амплітуд ε_2 й $\varepsilon_1^{\text{вх}}$ визначається з (7).

Легко бачити [див. (9)], що в загальному випадку малого ($|\varepsilon_1^{\text{вх}}| << 1$) сигналу концентрації на вході будь-якої форми вихідні сигнали

$$\varepsilon_i = \zeta_i(c_0) \cdot \varepsilon_1^{\text{вх}} \sim \varepsilon_1^{\text{вх}}, \tag{13}$$

тобто РІВ (точніше система реактор + реакція) виступає як лінійний перетворювач із коефіцієнтом перетворення (чутливості) $\zeta_i = const$ [4]. Для достатньо великих збурень, вочевидь, $\zeta_i = \zeta_i(c_0, \varepsilon_1^{\text{вх}})$ і реактор буде нелінійним перетворювачем. Причиною спотворення форми сигналу є власне хімічна реакція (при $n \neq 0;1$ й $m \neq 0;1$). Частотна смуга пропускання такої перетворювальної ланки, як було відмічено вище, нескінченна $(\Delta\omega \to \infty)$, отже в цьому плані вона є ідеальною [4].

Інтеграл в (11) береться в елементарних функціях [5] для деяких значень n та m, зокрема при $n = 0$ (пряма реакція $A_1 \to \alpha A_2$ нульового порядку)

$$\zeta_1 = c_0^{-1} = (1 - \eta_0 x_{0*})^{-1}; \quad \zeta_2 = 0 \qquad (n = 0), \tag{14}$$

де $x_{0*} = \gamma^{1/m} / \alpha$ $(\gamma < \alpha^m)$ [див. рівняння (22) нижче].

Як слідує з (14), ζ_1 не є явною функцією m, а $\zeta_2 \equiv 0$, що цілком узгоджується з фізичною суттю розглядуваного процесу: коливання $c_1^{вх}$ не впливають на швидкість прямої реакції, тому коливання c_2 будуть відсутні. Справді, при $n = 0$ $c_1 = c_0 + \varepsilon_1^{вх}$, тобто реакція $A_1 \to \alpha A_2$ «з'їдає» тільки номінальну складову $c_0^{вх} = 1$, а збурення $\varepsilon_1^{вх}$ передаються без змін на $\alpha A_2 \to A_1$ і $c_2 = \alpha(c_1^{вх} - c_1) = \alpha x_0 = const.$

У випадку зворотної реакції нульового порядку

$$\zeta_1 = (\gamma c_0^n - 1)\left[c_0(\gamma - 1)\right]^{-1}; \zeta_2 = \gamma(1 - c_0^n)\left[x_0(\gamma - 1)\right]^{-1} \qquad (m = 0), \tag{15}$$

де $c_0 = 1 - \eta_0 x_{0*}$; $x_{0*} = 1 - \gamma^{-1/n}$ $(n > 0, \gamma > 1)$.

Наведемо ще деякі формули для ζ_1 (в координатах η_0, x_{0*}):

$$\zeta_1 = \frac{MN}{c_0(1 + c_{0*})^2}\left[1 + \frac{2c_{0*}(1 + c_0)}{MN} + \frac{2\sqrt{c_{0*}}}{1 + c_{0*}}\ln\frac{M}{N}\right] \quad (n = 1/2,\ m = 1), \tag{16}$$

де $M = (1 - \sqrt{c_{0*}})(1 + \sqrt{c_0 c_{0*}})$; $N = (1 + \sqrt{c_{0*}})(\sqrt{c_0} - \sqrt{c_{0*}})$.

$$\zeta_1 = \zeta_2 = 1 \qquad (n = m = 1). \tag{17}$$

$$\zeta_1 = \frac{2c_{0*}x_{0*}MN}{c_0(1 + c_{0*})^2}\left[\frac{x_{0*}}{2c_{0*}} + \frac{M + N}{x_{0*}MN} - \frac{1}{1 + c_{0*}}\ln\frac{M}{N}\right] \qquad (n = 1,\ m = 2), \tag{18}$$

де $M = 1 + \eta_0 c_{0*}$; $N = 1 - \eta_0$.

$$\zeta_1 = \frac{2x_{0*}MN}{c_0(1 + x_{0*})^2}\left[1 + \frac{M + Nx_{0*}^2}{2x_{0*}MN} - \frac{x_{0*}}{1 - x_{0*}^2}\ln\frac{M}{N}\right] \qquad (n = 2,\ m = 1), \tag{19}$$

де $M = 1 - \eta_0 x_{0*}^2$; $N = 1 - \eta_0$.

При $\eta_0 \to 1$ значення ζ_i співпадають із розрахованими за (27), при $x_{0*} \to 1-$ (33), що цілком закономірно (див. нижче).

Якщо для нестаціонарного режиму формально ввести поняття миттєвих значень технологічних параметрів (ступеня перетворення x реагенту A_1 і виходу η продукту A_2) та відносних їх відхилень $\varepsilon_x, \varepsilon_\eta$ від номіналів відповідно x_0, η_0

$$\begin{aligned} x &= 1 - (c_1 / c_1^{вх}) = x_0(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_1^{вх})^{-1}; \ \varepsilon_x = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1^{вх})(1 + \varepsilon_1^{вх})^{-1} \\ \eta &= c_2 / c_2^{\max} = \eta_0(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_{2*})^{-1}; \qquad \varepsilon_\eta = (\varepsilon_2 - \varepsilon_{2*})(1 + \varepsilon_{2*})^{-1}, \end{aligned} \tag{20}$$

то при малих, зокрема гармонічних, збуреннях $c_1^{вх}$

$$\zeta_x = \varepsilon_x^{\max} / \mathrm{E} = |\zeta_2 - 1|; \ \zeta_\eta = |\zeta_2 - \zeta_{2*}| \qquad (\mathrm{E} << \zeta_2^{-1}), \tag{21}$$

де $c_2^{\max} \equiv c_{2*} = \alpha x_{0*}(1 + \varepsilon_{2*})$ – теоретично максимальне («миттєво рівноважне») значення концентрації A_2.

Номінальне рівноважне значення x_{0*} є розв'язком рівняння $\overline{w}_{01} = \overline{w}_{02}$, або

$$ac_{0*}^{\beta} + c_{0*} - 1 = 0, \tag{22}$$

де $a = \gamma^{1/m} / \alpha$; $\beta = n / m$ – співвідношення спостережуваних порядків реакцій.

При довільному $c_1^{вх}(\theta)$ значення c_{i*} визначаються із системи

$$\begin{cases} \gamma c_{1*}^n - c_{2*}^m = 0 \\ \alpha c_{1*} + c_{2*} = \alpha c_1^{вх}, \end{cases} \tag{23}$$

звідки, враховуючи (22), рівняння для визначення c_{1*}

$$x_{0*} y^{\beta} + c_{0*} y - c_1^{вх} = 0, \tag{24}$$

де $y = c_{1*} / c_{0*} = 1 + \varepsilon_{1*}$ (фізичний зміст матимуть розв'язки $y > 0$).

Відносні рівноважні відхилення ε_{i*} зв'язані рівностями

$$(1 + \varepsilon_{1*})^n = (1 + \varepsilon_{2*})^m \quad (\mathrm{E} < 1). \tag{25}$$

$$n\varepsilon_{1*} = m\varepsilon_{2*} \qquad (\mathrm{E} << 1). \tag{26}$$

Зокрема, як слідує з (25) і (6), для довільних збурень $c_1^{вх}$ при $n = m$ $\varepsilon_{1*} = \varepsilon_{2*} = \varepsilon_1^{вх}$, при $n = 0$ $\varepsilon_{1*} = \varepsilon_1^{вх} / c_{0*}$, $\varepsilon_{2*} = 0$, при $m = 0$ $\varepsilon_{1*} = 0$, $\varepsilon_{2*} = \varepsilon_1^{вх} / x_{0*}$.

Для малих збурень $c_1^{вх}$ рівноважні значення ζ_i з (26) і (7)

$$\zeta_{1*} = [1 + (\beta - 1)x_{0*}]^{-1}; \; \zeta_{2*} = \beta\zeta_{1*} \qquad (\mathrm{E} << \zeta_{i*}^{-1}), \tag{27}$$

звідки видно, що при $\beta = 1$ $\zeta_{1*} = \zeta_{2*} = 1$, при $\beta > 1$ ζ_{i*} зменшується, а при $\beta < 1$ – збільшується з ростом $x_{0*}(\gamma^{1/m} / \alpha, \beta)$. Зауважимо, що значення ζ_{1*} можна знайти і з рівняння (10), поклавши в ньому $\delta_0 = 0$.

Необоротна реакція $A_1 \to \alpha A_2$. У цьому випадку $(\bar{k}_2 = 0)$ система (1) має аналітичні розв'язки для збурень $c_1^{вх}(\theta)$ будь-якої величини та форми

$$\begin{aligned} c_1 &= \left\{[c_1^{вх}(\theta - l)]^{1-n} - (1-n)\bar{k}_1 l\right\}^{1/(1-n)} && (n \neq 1) \\ c_1 &= c_1^{вх}(\theta - l)\exp(-\bar{k}_1 l) && (n = 1), \end{aligned} \tag{28}$$

а c_2 визначається з (2). При відсутності реакції $(\bar{k}_1 = 0)$ $c_1(\theta + l) = c_1^{вх}(\theta)$, що і повинно бути: РІВ як апарат є ідеальним інерційним «передавачем» ($\zeta \equiv 1$) сигналу концентрації.

Для гармонічних збурень на вході екстремальні за часом у фіксованій $c_0(l)$ точці реактора значення концентрацій

$$\begin{aligned} c_1^{екс} &= [(1 \pm \mathrm{E})^{1-n} + c_0^{1-n} - 1]^{1/(1-n)} && (n \neq 1) \\ c_1^{екс} &= c_0(1 \pm \mathrm{E}) && (n = 1) \\ c_2^{екс} &= \alpha(1 \pm \mathrm{E} - c_1^{екс}), \end{aligned} \tag{29}$$

де знак « $+$ » перед Е відповідає $c_i^{\max}$, « $-$ » – $c_i^{\min}$.

Видно, що коливання c_i синфазні, але лише при $n = 0;1$ будуть гармонічними. Тому умова (6) матиме вигляд

$$c_0 \varepsilon_1^{екс} + x_0 \varepsilon_2^{екс} = \pm \mathrm{E},$$

(30)

й екстремальні відносні відхилення параметрів даного режиму від номіналів рівні

$$\begin{aligned} &\varepsilon_1^{екс} = (c_1^{екс} / c_0) - 1 \geq -1 \\ &\varepsilon_2^{екс} = (\pm \mathrm{E} - c_0 \varepsilon_1^{екс}) x_0^{-1} \leq (c_0 \pm \mathrm{E})\, x_0^{-1} \\ &\varepsilon_x^{екс} \equiv \varepsilon_\eta^{екс} = c_0 (\pm \mathrm{E} - \varepsilon_1^{екс}) [(1 \pm \mathrm{E}) x_0]^{-1} \leq c_0 x_0^{-1}, \end{aligned} \tag{31}$$

де «$+$» $\to$ $\varepsilon_i^{\max}$, «$-$» $\to$ $\varepsilon_i^{\min}$ (для $\varepsilon_x^{екс}$ при $n < 1$ – навпаки).

Нерівності визначають нижню межу $c_1 \geq 0$ $(x \leq 1)$ і відповідну до неї верхню межу значень $c_2 \leq \alpha c_1^{вх}$, які мають фізичний зміст. По-іншому, при $n < 1$ існує таке значення $\mathrm{E}_к < 1$ («критичне»), для якого в деякій і подальших точках РІВ у певні моменти часу $c_1^{\min} \equiv 0$ $(x^{\max} \equiv 1)$, $c_2^{\max} \equiv \alpha(1 - \mathrm{E}_к)$. При $\mathrm{E} > \mathrm{E}_к$ реально існуватимуть скінченні проміжки часу, протягом яких $c_i \equiv c_i^{екс}$ [формально згідно (29) $c_1^{\min} < 0$ ($x^{\max} > 1$), $c_2^{\max} > \alpha(1 - \mathrm{E}_к)$, що математично тільки відображає неперервність c_i та її похідних в (1)].

Значення $\mathrm{E}_к$ легко визначити з (29)

$$\begin{aligned} &\mathrm{E}_к = 1 - [1 - c_0^{1-n}]^{1/(1-n)} && (n < 1) \\ &\mathrm{E}_к = 1 && (n \geq 1), \end{aligned} \tag{32}$$

звідки, зокрема, при $n = 0$ $\mathrm{E}_к = c_0$, при $n = 1/2$ $\mathrm{E}_к = 2\sqrt{c_0} - c_0$.

Для малих збурень $c_1^{вх}$ після розкладу (29) у ряд Тейлора

$$\zeta_1 = c_0^{n-1};\ \zeta_2 = (1 - c_0^n) x_0^{-1};\ \zeta_x = \zeta_\eta = | c_0 - c_0^n |\, x_0^{-1} \qquad (\mathrm{E} << \zeta_i^{-1}). \tag{33}$$

Оцінка стійкості режиму. Про стійкість режиму роботи РІВ щодо коливань концентрації на вході можна судити за величинами ζ_i. Дійсно, параметричні чутливості (миттєві) c_i до одиничної зміни $c_1^{вх}$ згідно [6, 7, 4]

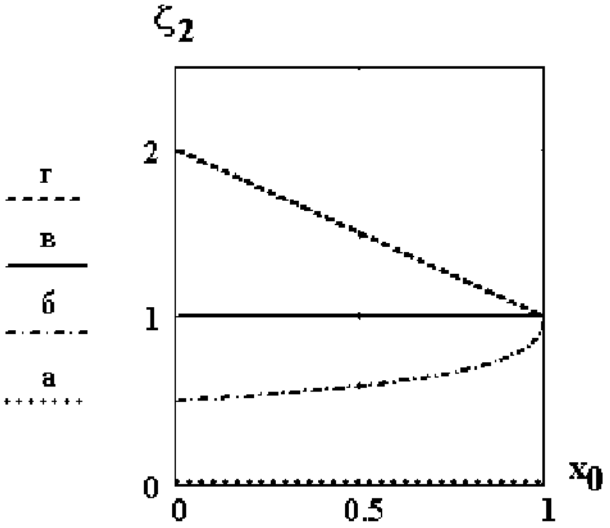
$$\partial c_i / \partial c_1^{вх} = c_{0i} (\partial \varepsilon_i / \partial \varepsilon_1^{вх}) \sim \partial \varepsilon_i / \partial \mathrm{E} = \Pi_i, \tag{34}$$

і середні за амплітудою E значення Π_i (інтегральні чутливості)

$$\langle \Pi_i \rangle = \mathrm{E}^{-1} \int_0^{\mathrm{E}} (\partial \varepsilon_i / \partial \mathrm{E})\, d\mathrm{E} = \zeta_i. \tag{35}$$

Зрозуміло [див. (13)], що для малих збурень $\partial \varepsilon_i / \partial \varepsilon_1^{вх} \approx \varepsilon_i / \varepsilon_1^{вх} = \zeta_i$.

На рис.1 (зліва) наведені залежності (33) $\zeta_2(x_0)$ для реакції $A_1 \to \alpha A_2$, а на рис.2 – $\zeta_2(\eta_0)$ для реакції $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$, розраховані за (14) – (19).



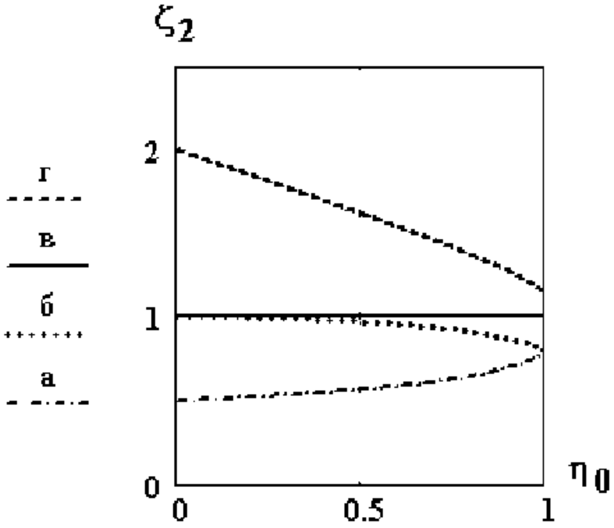


Рис.1. Залежності ζ_2 від $x_0 \equiv \eta_0$ для реакції $A_1 \to \alpha A_2$ порядку n у реакторі ідеального витиснення: а $-n=0$; б $-1/2$; в -1; г $-n=2$

Рис.2. Залежності ζ_2 від η_0 $(x_{0*}=0{,}75)$ для реакції $A_1 \rightleftarrows A_2$ порядків n й m у РІВ: а – $n=1/2,\ m=1$; б $-n=1, m=2$; в $-n=m=1$; г $-n=2, m=1$.

Як слідує з рис.1, при $n=0$ $\zeta_2 \equiv 0$, тобто розглядуваний режим по відношенню до концентрації цільового продукту «абсолютно стійкий», що обґрунтовано вище. Зі збільшенням порядку n реакції стійкість знижується. З ростом номінального ступеня перетворення x_0 реагенту значення ζ_2 змінюється від n до 1.

Наявність зворотної реакції (рис.2) порівняно слабо впливає на величину та характер залежності ζ_2 від $\eta_0 = x_0 / x_{0*}$. Значення ζ_2 лежать у межах від n до $\zeta_{2*}(\beta, x_{0*})$.

В обох випадках, початкове значення ζ_2 використавши (7), (10) і правило Лопіталя,

$$\zeta_2(x_0=0) = 1 - \lim_{x_0 \to 0}(d\zeta_1 / dx_0) = n. \tag{36}$$

Розрахунок максимально допустимої амплітуди $c_1^{вх}$. Для забезпечення «практично стаціонарного» режиму роботи РІВ при можливих коливаннях $c_1^{вх}$ необхідно, очевидно, добиватись, щоб значення вихідних параметрів c_1, c_2, x, η лежали в допустимих інтервалах, тобто відповідне відносне відхилення ε_i не перевищувало деякого граничного значення $|\varepsilon_i^{екс}|$. У випадку простої необоротної реакції $A_1 \to \alpha A_2$ формули (29) – (31) дозволяють елементарно розв'язати цю обернену задачу: за $\varepsilon_i^{екс}$ розрахувати $\mathrm{E} \equiv \varepsilon_{1\,\max}^{вх}$. Зокрема, для допустимих відхилень концентрації цільового продукту рівняння має вигляд

$$[(1 \pm \mathrm{E})^{1-n} + c_0^{1-n} - 1]^{1/(1-n)} - (1 \pm \mathrm{E}) + x_0(1 + \varepsilon_2^{екс}) = 0 \qquad (n \neq 1). \tag{37}$$

На рис.3 зображені, розраховані за (37), залежності Е від $|\varepsilon_2^{екс}|$.

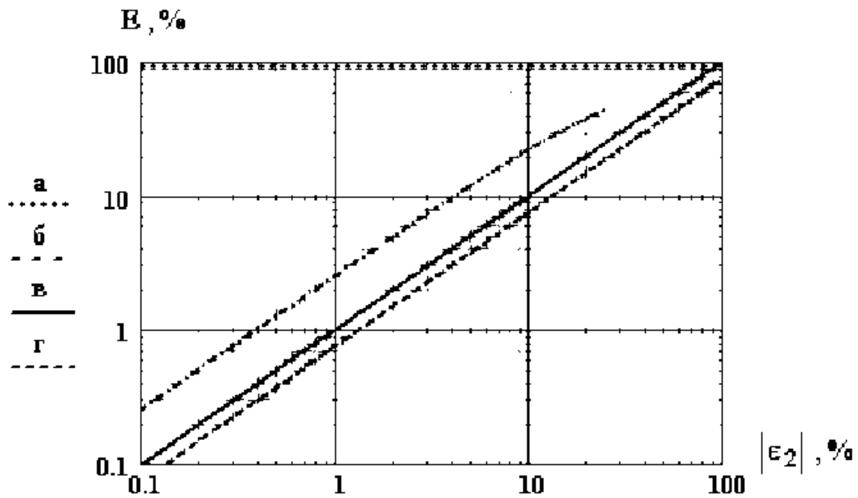


Рис.3. Номограма визначення максимально можливої амплітуди E **коливань концентрації реагенту на вході реактора ідеального витиснення за допустимим відхиленням** $|\varepsilon_2^{екс}|$ **концентрації цільового продукту для реакції** $A_1 \rightarrow \alpha A_2$ **порядку** n: **а** – $n=0$; **б** – **0,25**; **в** – **1**; **г** – $n=4$ ($x_0=75\%$).

Як видно з рис.3, зі збільшенням порядку n реакції жорсткість вимог до величини E зростає. При $n>1$ ця залежність відносно незначна.

Висновки

1. Аналітично розв'язана задача опису нестаціонарного режиму роботи ізотермічного РІВ, обумовленого малими збуреннями концентрації реагенту у випадку реакції $A_1 \rightleftarrows \alpha A_2$ довільних порядків. Для необоротної реакції точні розв'язки існують при збуреннях будь-якої величини та форми.

2. Показано, що систему реактор + реакція можна трактувати як лінійний чи нелінійний перетворювач (із нескінченною смугою пропускання частот) «концентраційного сигналу» в залежності від його величини і порядків реакцій.

3. За співвідношеннями вихідних і вхідного сигналів проведена оцінка стійкості режиму реактора щодо зміни початкової концентрації. В класичному розумінні режим стійкий: малим збуренням на вході відповідають малі збурення на виході.

4. Розв'язки оберненої задачі дозволяють за гранично допустимими відхиленнями технологічних параметрів від номіналів розрахувати максимально можливі збурення концентрації реагенту на вході РІВ.

РЕЗЮМЕ

Аналітично розв'язана задача опису нестаціонарного режиму роботи ізотермічного реактора ідеального витиснення (РІВ) при малих відхиленнях початкової концентрації A_1 від номіналу. Для необоротної реакції $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2$ точні розв'язки існують при збуреннях довільної величини та форми. Показано, що РІВ можна трактувати як лінійний чи нелінійний перетворювач (із нескінченною смугою пропускання частот) «концентраційного сигналу» в залежності від його величини і порядків реакцій.

РЕЗЮМЕ

Аналитически решена задача описания нестационарного режима работы изотермического реактора идеального вытеснения (РИВ) при малых отклонениях начальной концентрации A_1 от номинала. Для необратимой реакции $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2$ точные решения существуют при возмущениях произвольной величины и формы. Показано, что РИВ можно трактовать как линейный или нелинейный преобразователь (с бесконечной полосой пропускания частот) «концентрационного сигнала» в зависимости от его величины и порядков реакций.

SUMMARY

Problem of the description of the nonstationary operating conditions of the isothermal reactor of the ideal displacing is analytically solved under small deviations of the initial concentration A_1 from nominal value. For inconvertible reaction $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2$ exact decisions exist at indignations of the arbitrary value and form. It is

shown that reactor possible to interpret as linear or nonlinear transducer (with endless pass band of the frequencies) of the “concentration signal” depending on its value and orders of the reactions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. - М.: Химия, 1989. - 384 с.
2. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.И. Общая химическая технология. - М.: Высш. шк., 1985. - 448 с.
3. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. - М.: Наука, - 1969. - 424 с.
4. Основы метрологии и электрические измерения / Под ред. Е.М. Душина. - Л.: Энергоатомиздат, 1987. - 480 с.
5. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. - М.: Наука, 1977. - 224 с.
6. Зактейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. - М.: Химия, 1982. - 288 с.
7. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров).- М.: Наука, 1978. - 832 с.

Поступило до Редакції 13.05.2005 р.