

УДК 66.023.2:51-74
DOI: 10.20535/1810-0546.2018.1.105885

І.Д. Лучейко*, І.І. Лучейко, Р.В. Коцюрко

Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя, Тернопіль, Україна

АНАЛІТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНОГО ЧАСУ ЕКСПЛУАТАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА ПОСЛІДОВНОЇ РЕАКЦІЇ В ІЗОТЕРМІЧНОМУ РЕАКТОРІ ІДЕАЛЬНОГО ВИТИСНЕННЯ

Проблематика. Актуальність математичного моделювання неперервних хіміко-технологічних процесів у нестационарних умовах, спричинених діями різноманітних дестабілізуючих факторів, – поза сумнівом. При цьому аналітичні розв'язки мають незаперечні переваги над числовими, оскільки дають змогу з'ясувати природу причинно-наслідкових зв'язків у аналізованих властивостях об'єкта моделювання і – як практичний результат – дати фізично обґрунтовані рекомендації щодо підвищення ефективності його функціонування. Для каталітичних процесів причиною нестационарності є дезактивація твердого каталізатора (Kt). Це призводить до зниження ступеня перетворення $x_{\bullet} = 1 - c_{1\bullet}$ реагенту A_1 , а отже – до негативного збільшення його концентрації $c_{1\bullet}$ у реакційній суміші на виході реактора ідеального витиснення (РІВ) довжиною $L_{0\bullet}$, що веде до економічних збитків. Тому раціональний (максимально доцільний) строк експлуатації $\theta_{\max} \gg 1$ має принципове значення і є вагомою частиною окремої проблеми підбору Kt.

Мета дослідження. Аналітичний розрахунок максимально доцільного часу $\theta_{\max} = \tau_{\max} / \tau_{L\bullet}$ експлуатації промислового Kt у точці $x_{0\bullet}$ максимуму номінального виходу $\eta_{02\bullet} \equiv \eta_{02}^{\max}$ продукту A_2 для ізотермічної системи "РІВ при оптимальному часі $\tau_{L\bullet} = L_{0\bullet} / u_0$ перебування в ньому реагентів + послідовна каталітична реакція $A_1 \xrightarrow{Kt, k_{d1}} \alpha_2 A_2 \xrightarrow{Kt, k_{d2}} \alpha_3 A_3$ " при дії дестабілізуючого фактора дезактивації Kt.

Методика реалізації. Використано лінеаризовану математичну модель у вигляді системи звичайних диференціальних рівнянь характеристик для розрахунку порівняно малого впливу дезактивації Kt на стаціонарність режиму роботи системи.

Результати дослідження. У випадку реакції 1-го порядку для умов дезактивації промислового Kt аналітично розраховано в лінійному наближенні відносні відхилення $|\varepsilon_{x_{\bullet}}| = |(x_{\bullet} / x_{0\bullet}) - 1| \sim k_{d1} \tau_{\max} \ll 1$ ступеня перетворення A_1 , $|\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}| \sim k_{d1} \tau_{\max}$ – виходу A_2 й $\varepsilon_{s_{2\bullet}} \sim k_{d1} \tau_{\max}$ – селективності $s_{2\bullet} = \eta_{2\bullet} / x_{\bullet}$ від номіналів. Встановлено, що величини $\varepsilon_{x_{\bullet}} < 0$, $|\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}| \geq 0$ й $\varepsilon_{s_{2\bullet}} > 0$ визначаються симплексом $\gamma_{0k} = k_{01} / k_{02}$ номінальних констант швидкостей і симплексом $\gamma_d = k_{d2} / k_{d1}$ констант швидкостей дезактивації Kt реакційних стадій.

Висновки. Доведено, що стосовно виходу A_2 має місце ефект саморегулювання ($\varepsilon_{\eta_{2\bullet}} \approx 0$) стаціонарного режиму за умови $\gamma_d = 1$ рівності констант швидкостей дезактивації Kt. Розраховано номограму для визначення $1 \ll \ll \theta_{\max} \ll (k_{d1} \tau_{L\bullet})^{-1}$ за максимально допустимим значенням $|\varepsilon_{x_{\bullet}}|_{\max}^{\text{доп}} \ll 1$. Наприклад, при номінальному ступені перетворення $x_{0\bullet} = 75\% \Leftrightarrow \gamma_{0k} = 2$ реагенту A_1 й $|\varepsilon_{x_{\bullet}}|_{\max}^{\text{доп}} = 5\% \Rightarrow \theta_{\max} \approx 1,1 \cdot 10^3$ ($k_{d1} \tau_{L\bullet} = 10^{-4}$). Показано, що раціональний час θ_{\max} експлуатації Kt обернено пропорційний комплексу $k_{d1} \tau_{L\bullet}$ константи швидкості дезактивації Kt першої стадії.

Ключові слова: математичне моделювання; реактор ідеального витиснення; послідовна необоротна реакція; дезактивація твердого каталізатора; строк експлуатації каталізатора.

Вступ

Актуальність математичного моделювання неперервних хіміко-технологічних процесів у реальних (нестационарних) умовах, спричинених діями, зокрема малими, різноманітними дестабілізуючих факторів – поза сумнівом. При цьому ана-

літичні розв'язки мають незаперечні переваги над числовими, оскільки дають змогу пояснити природу причинно-наслідкових зв'язків у аналізованих властивостях об'єкта моделювання і – як практичний результат – дати фізично обґрунтовані рекомендації щодо підвищення ефективності його функціонування [1–13]. Особливо під-

* corresponding author: lucheyko_igor@ukr.net

креслимо, що коректне врахування малих збурень і розрахунок відповідних ефектів – одна з ключових проблем розвитку математичного та числового моделювання [5].

Для каталітичних процесів у системі “рідина (газ) + тверде тіло” причиною нестационарності є дезактивація твердого каталізатора (Kt), тобто зниження з часом його активності. Це призводить до зниження ступеня перетворення реагенту A_1 , а отже – до негативного збільшення його концентрації в реакційній суміші на виході, що веде до економічних збитків. Так, вартість виділення цільового продукту A_2 із суміші, зокрема, у випадку послідовної реакції $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ може бути більшою за вартість одержання A_2 у ході реакції. Крім того, знижується і продуктивність реактора по A_2 унаслідок зменшення його концентрації. Тому раціональний (максимально доцільний) строк експлуатації має принципове значення і є вагомою частиною окремої проблеми підбору Kt [3, 14, 15].

Математичною основою для розрахунку реактора неперервної дії, в т.ч. і для гетерогенного каталізу, слугують дві ідеальні моделі: змішування (ПРІЗ) і витиснення (РІВ). Незважаючи на істотні спрощення, вони дають можливість розкрити основні закономірності перебігу процесу [1–4, 6–17].

Дійсна робота є продовженням системного дослідження нестационарних процесів у ПРІЗ і РІВ, зумовлених порівняно малою дією фактора дезактивації Kt, коливаннями швидкості потоку, збуреннями концентрації реагенту на вході. Зокрема, в [16] показано, що математичний опис нестационарного процесу в ПРІЗ – незалежно від виду дестабілізуючого фактора – визначається першим критерієм Дамкелера. В роботі [17] досліджено вплив дезактивації Kt на стаціонарність режиму роботи системи “РІВ + послідовна реакція + Kt”. Однак особливості її поведінки в економічно вигідній точці максимуму виходу продукту A_2 не розглядалися.

Постановка задачі

Мета роботи – розрахунок максимально вигідного часу θ_{\max} експлуатації промислового Kt у точці $x_{0\bullet}$ максимуму номінального виходу $\eta_{02}^{\max}(x_{0\bullet})$ продукту A_2 для ізотермічної системи “РІВ + послідовна реакція $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ + твердий Kt” при дії дестабілізуючого фактора дезактивації Kt. Значення $\theta_{\max} \gg 1$ будемо ви-

значати за максимально допустимою величиною $|\varepsilon_{x_{0\bullet}}|_{\max}^{\text{доп}} = |(x_{0\bullet}^{\text{доп}}/x_{0\bullet}) - 1| \ll 1$ відносного зменшення поточного ступеня перетворення $x_{\bullet} < x_{0\bullet}$ реагенту A_1 від номіналу $x_{0\bullet}$.

Степенева модель кінетики дезактивації промислового каталізатора

У випадку формальної степеневі моделі $dk_i/d\tau = -k_{d(i)}k_i^{d_i}$ [3] кінетики дезактивації з різними порядками d_i і константами швидкостей $k_{d(i)}$ підсистем “Kt + i -та реакція” формули для розрахунку фактора дезактивації мають вигляд (див. також [17])

$$\Phi_i = [1 - (1 - d_i)\bar{k}_{d(i)}\Delta\theta]^{1/(1-d_i)} \quad [d_i \neq 1],$$

$$\left. \begin{aligned} \Phi_i &= \exp(-\bar{k}_{d(i)}\Delta\theta) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \Phi_2 = \Phi_1^{\gamma_d} \end{aligned} \right\} [d_i = 1], \quad (1)$$

де $\Phi_i(\Delta\theta) \equiv \bar{k}_i/\bar{k}_{0i} \leq 1$ – поточний фактор дезактивації Kt [3]; $\Delta\theta = \theta - l = (\tau - z/u_0)/\tau_L = \Delta l \geq 0$ – часове (транспортне) запізнення вхідного сигналу концентрації $c_{01}^{\text{BX}} \equiv 1$; $\bar{k}_i = k_i\tau_L(C_{01}^{\text{BX}})^{n_i-1}$ – безрозмірний комплекс константи k_i швидкості $\bar{w}_i = \bar{k}_i c_i^{n_i} \equiv \bar{k}_{0i} \Phi_i c_i^{n_i}$ реакції порядку n_i витрачання компонента A_i у РІВ, при $n_i = 1 \Rightarrow \bar{k}_i = k_i\tau_L$; $\bar{k}_{d(i)} = k_{d(i)}\tau_L k_{0i}^{d_i-1} \sim k_{d(i)}\tau_L$ – комплекс константи швидкості дезактивації Kt i -ї реакційної стадії; $\gamma_d = \bar{k}_{d2}/\bar{k}_{d1} \notin f(\tau_L)$ – симплекс констант швидкостей дезактивації Kt другої та першої стадій, при $d_i = 1 \Rightarrow \gamma_d = k_{d2}/k_{d1}$.

Розклавши (1) у ряд Тейлора за малим параметром $\bar{k}_{d(i)}\Delta\theta$, отримаємо в першому наближенні лінійну залежність, яка справедлива при довільному порядку дезактивації:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_i &\equiv 1 + \varepsilon_{k(i)} \approx 1 - \bar{k}_{d(i)}\Delta\theta \Rightarrow \\ &\Rightarrow \varepsilon_{k2} = \gamma_d \varepsilon_{k1} \end{aligned} \right\} [\bar{k}_{d(i)}\Delta\theta \ll 1], \quad (2)$$

де $\bar{k}_{d(i)}\Delta\theta \approx |\varepsilon_{k(i)}| = |\Delta\Phi_i| \ll 1$ – модуль відносного відхилення k_i від номіналу k_{0i} , рівний модулю абсолютного відхилення $\Delta\Phi_i = \Phi_i - 1$.

В (1), (2) і нижче використано зручні [17] безрозмірні величини: $\theta = \tau/\tau_L$ – час в одини-

цях часу перебування $\tau_L = L/u_0 \Leftrightarrow \theta_L = 1$ реагентів у РІВ довжиною L ; $\bar{u} = u/u_0 = 1$ – безрозмірна швидкість потоку; $l = z/L$ – поточна координата в напрямку потоку; $c_j = C_j/C_{01}^{\text{BX}}$ – концентрації інгредієнтів у довільній точці $0 \leq l \leq 1$ в одиницях початкової номінальної концентрації C_{01}^{BX} , отже, на вході $l = 0 \Rightarrow c_{01}^{\text{BX}} = 1, c_{i+1}^{\text{BX}} = 0$, на виході $l = 1 \Rightarrow c_j^{\text{вих}} \equiv c_j$.

Індекси тут і нижче для 2-стадійної реакції $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ позначають: $i = 1, 2$ – номер стадії; $j = 1, 2, 3$ – номер інгредієнта; 0 – номінальне значення (відсутність дезактивації); \bullet – оптимальне значення (максимум номінального виходу A_2). Δ – символ різниці величин. Пряма риска вгорі – відносне значення або безрозмірний комплекс.

Дезактивація промислового Кт логічно відповідає такій системі нерівностей (необхідна та достатня умови промислового ведення неперервного хіміко-технологічного процесу) [17]:

$$\begin{cases} |\varepsilon_j(\theta \leq \theta_{\max})| \ll 1, \\ \theta_{\max} \gg 1, \end{cases} \quad (3)$$

тобто відносні відхилення $\varepsilon_j \equiv \Delta c_j / c_{0j} = (c_j / c_{0j}) - 1$ концентрацій від номіналів повинні бути малими протягом достатньо великого ($\tau_{\max} \gg \tau_L$) – економічно вигідного – строку $\theta_{\max} = \tau_{\max} / \tau_L$ працездатності Кт. Для промислових Кт $\tau_{\max} \sim 10^1 - 10^4$ год [3].

При цьому (3) на виході РІВ ($l = 1$), з урахуванням залежності (2), очевидно буде виконуватися за “жорсткої” умови [17]:

$$\begin{cases} (\theta_{\max} - 1) \bar{k}_{д(i)} \ll 1 \\ \theta_{\max} \gg 1 \end{cases} \Rightarrow 1 \ll \theta_{\max} \ll 1 / \bar{k}_{д(i)}, \quad (4)$$

де комплекс $\bar{k}_{д(i)} = k_{0i}^{d_i-1} k_{д(i)} \tau_L$ – єдиний параметр моделі (2), який рівний модулю швидкості $|\bar{w}_{д(i)}| = |\partial \Phi_i / \partial \theta| \approx \bar{k}_{д(i)}$ дезактивації та характеризує дезактиваційні властивості системи “реакція (k_{0i}) + Кт ($k_{д(i)}$) + реактор (τ_L)”.

Конкретне значення θ_{\max} на проміжку (4) при заданому значенні $\bar{k}_{д(i)}$ визначається, зокрема, в точці $x_{0\bullet} \Leftrightarrow L_{0\bullet} \equiv u_0 \tau_L$, максимуму номіналь-

ного виходу продукту A_2 за максимально допустимою величиною $|\varepsilon_{x_{\bullet}}|_{\max}^{\text{доп}} = |(x_{\bullet}^{\text{доп}} / x_{0\bullet}) - 1| \ll 1$ відносного відхилення поточного ступеня $x_{\bullet} = 1 - c_{1\bullet}$ перетворення реагенту A_1 від номіналу $x_{0\bullet} = 1 - c_{0\bullet}$. Значення θ_{\max} можна оцінити [17] і за величиною $\varepsilon_{s_2\bullet} = (s_{2\bullet} / s_{02\bullet}) - 1$ для поточної інтегральної селективності $s_{2\bullet} = \eta_{2\bullet} / x_{\bullet}$ ($\eta_{2\bullet} = c_{2\bullet} / \alpha_2$, $\eta_{02\bullet} \equiv \eta_{02}^{\max} = c_{02}^{\max} / \alpha_2$ – відповідні виходи A_2). Зрозуміло, що порівняно малі – економічно недоцільні – значення θ_{\max} “відновлюють” проблему підбору промислового Кт із меншою величиною константи швидкості дезактивації $k_{д1}$ першої стадії (див. рисунок нижче).

Вихідні дані за відсутності дезактивації Кт (стаціонарний режим)

Жорстко-стаціонарний [14, 15, 17] ($\Phi_i \equiv 1 \Rightarrow \Rightarrow \partial c_j / \partial \theta \equiv 0$) режим описується системою звичайних диференціальних рівнянь, зокрема, в зручних змінних $c_0(l)$:

$$\begin{cases} \left. \begin{aligned} dc_0 / dl &= -\bar{w}_{01} \\ d\eta_{02} / dl &= \bar{w}_{01} - \alpha_2^{-1} \bar{w}_{02} \\ d\eta_{03} / dl &= \alpha_2^{-1} \bar{w}_{02} \\ l = 0, c_0 &= 1, \eta_{0(i+1)} = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \\ \Rightarrow \left. \begin{aligned} d\eta_{02} / dc_0 &= -\delta_{0w} (1 + \delta_{0w})^{-1} \\ d\eta_{03} / dc_0 &= -(1 + \delta_{0w})^{-1} \\ c_0 = 1, \eta_{0(i+1)} &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

звідки

$$\begin{aligned} c_0 &= [1 - (1 - n_1) \bar{k}_{01} l]^{1/(1-n_1)} \quad [n_1 \neq 1], \\ \left. \begin{aligned} c_0 &= \exp(-\bar{k}_{01} l), \\ \eta_{02} &= \frac{\gamma_{0k}}{\gamma_{0k} - 1} [\exp(-\bar{k}_{02} l) - \\ &- \exp(-\bar{k}_{01} l)] \equiv \frac{\gamma_{0k}}{\gamma_{0k} - 1} (c_0^{1/\gamma_{0k}} - c_0) \end{aligned} \right\} \quad [n_i = 1], \quad (6) \end{aligned}$$

де $\delta_{0w} = (\alpha_2 \bar{w}_{01} / \bar{w}_{02}) - 1 \equiv \gamma_{0w} - 1$ – відносна різниця номінальних швидкостей реакцій накопичення та витрачання продукту A_2 ; γ_{0w} – симп-

лекс швидкостей; $\gamma_{0k} = \bar{k}_{01}/\bar{k}_{02}$ – відповідний симплекс номінальних констант швидкостей першої та другої стадій (для реакції 1-го порядку $\gamma_{0k} = k_{01}/k_{02}$); $c_0 \equiv c_{01}$.

У подальшому обмежимося послідовною реакцією 1-го порядку як основою для аналізу промислових процесів [3, 14, 17]. Крім того, при $n_i = 1$ реалізується можливість отримання точних аналітичних розв'язків у явному вигляді в умовах дезактивації Kt (див. нижче).

Можна показати, що в цьому випадку ($\bar{w}_{0i} = \bar{k}_{0i}c_{0i}$) точка $c_{0\bullet}$ максимуму ($d\eta_{02}/dl = d\eta_{02}/dc_0 = 0$) виходу A_2 , оптимальні час перебування $\tau_{L\bullet}$ та відповідна довжина $L_{0\bullet}$ РІВ визначаються за формулами

$$\left. \begin{aligned} c_{0\bullet} &\equiv 1 - x_{0\bullet} = \gamma_{0k}^{-\gamma_{0k}/(\gamma_{0k}-1)}, \\ \tau_{L\bullet} &= \frac{\ln \gamma_{0k}}{k_{01} - k_{02}}, \text{ с}; L_{0\bullet} = \frac{u_0 \ln \gamma_{0k}}{k_{01} - k_{02}}, \text{ м} \end{aligned} \right\} [n_i = 1], \quad (7)$$

де $L_{0\bullet} \sim u_0$ – оптимальна довжина РІВ, за якої вихід продукту максимальний; $u_0 \equiv \langle u \rangle$ – середня лінійна швидкість потоку в міжзернових каналах шару Kt, м/с [17].

Номінальний вихід η_{02} продукту визначається із системи (5), зокрема, явно при $n_2 = 0; 1$ [17]:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\eta_{02}}{dc_0} - \frac{\alpha_2^{n_2-1} \eta_{02}^{n_2}}{\gamma_{0k} c_0^{n_2}} &= -1 \quad [n_i=1] \\ c_0 = 1, \eta_{02} = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \eta_{02} = \frac{\gamma_{0k}}{\gamma_{0k}-1} (c_0^{1/\gamma_{0k}} - c_0), \quad (8)$$

що, звісно, збігається з останньою формулою в (6).

Із рівняння (8) за довільних значень n_i , з урахуванням (7) при $n_i = 1$, максимум ($d\eta_{02}/dc_0 = 0$) виходу A_2 та інтегральна селективність рівні

$$\eta_{02}^{\max} = (\alpha_2^{1-n_2} \gamma_{0k} c_{0\bullet}^{n_2})^{1/n_2} \stackrel{[n_i=1]}{=} \gamma_{0k} c_{0\bullet} = \gamma_{0k}^{-1/(\gamma_{0k}-1)},$$

$$s_{02\bullet} \equiv \eta_{02}^{\max}/x_{0\bullet} = \gamma_{0k} c_{0\bullet}/x_{0\bullet} = \frac{\gamma_{0k}}{\gamma_{0k}^{1/(\gamma_{0k}-1)} - 1} \quad (9)$$

Лінеаризована математична модель нестационарного режиму внаслідок дії фактора дезактивації Kt

Обмежимося промисловим, “квазістационарним”, режимом зі слабкою $[(1 - \Phi_i) \ll 1]$ та по-

вільною ($\theta_{\max} \gg 1$) дезактивацією, тобто в умовах малих впливів дезактивації Kt. Тоді аналітичні розв'язки можна отримати при виконанні нерівностей [14–17]:

$$|\varepsilon_j| = |\varepsilon_{\eta(j)}| \ll 1 \Leftrightarrow |\varepsilon_{k(i)}| \ll 1. \quad (10)$$

За умови (10) лінеаризована система звичайних диференціальних рівнянь для визначення $\varepsilon_i(c_0)$ має такий вигляд задачі Коші [17]:

$$\left\{ \begin{aligned} c_0 \frac{d\varepsilon_1}{dc_0} + (1 - n_1 \Phi_1) \varepsilon_1 &= \Phi_1 - 1, \\ \eta_{02} \frac{d\varepsilon_2}{dc_0} - \frac{n_2 \Phi_2 + \delta_{0w}}{1 + \delta_{0w}} \varepsilon_2 &= \\ = \frac{\Phi_2 + \delta_{0w}}{1 + \delta_{0w}} - \Phi_1 (1 + n_1 \varepsilon_1), \\ c_0 = 1 \Leftrightarrow l = 0, \varepsilon_i &= 0. \end{aligned} \right. \quad (11)$$

Підкреслимо, що система (11) точна для чотирьох розміщень із повтореннями двох значень множини $\{n_i\} = 0; 1$ і довільних залежностей $\Phi_i(\Delta\theta) \leq 1$ [17], тобто – на відміну від (10) – за “великих” значень $|\varepsilon_j| < 1$.

Як слідує з (5), у точці максимуму $d\eta_{02}/dc_0 = 0 \Leftrightarrow \delta_{0w} = 0$, тоді друге рівняння в (11), з урахуванням (9), значно спроститься:

$$\gamma_{0k} c_0 \frac{d\varepsilon_2}{dc_0} - \Phi_2 (1 + \varepsilon_2) = -\Phi_1 (1 + \varepsilon_1) \quad \left[\begin{aligned} n_i = 1, \\ c_0 = c_{0\bullet} \end{aligned} \right]. \quad (12)$$

Аналітичні розв'язки

Перше рівняння системи (11) незалежне від другого й інтегрується в явній формі [17]

$$\varepsilon_1 = \frac{1 - \Phi_1}{1 - n_1 \Phi_1} (c_0^{n_1 \Phi_1 - 1} - 1) \stackrel{[n_i=1]}{=} c_0^{\Phi_1 - 1} - 1 \geq 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c_1 = c_0 (1 + \varepsilon_1) = c_0^{\Phi_1}, \quad x = 1 - c_1 = 1 - c_0^{\Phi_1}, \quad (13)$$

$$\varepsilon_x \equiv \frac{x}{x_0} - 1 = -\frac{c_0 \varepsilon_1}{x_0} \stackrel{[n_i=1]}{=} -\frac{c_0^{\Phi_1} - c_0}{x_0} \leq 0,$$

тобто поточний ступінь перетворення $x \leq x_0$ ($\Phi_1 \leq 1$) реагенту внаслідок дезактивації Kt зменшується (див. також рисунок, *a* нижче).

У лінійному наближенні (2), з урахуванням першої формули (7), після розкладу (13) у ряд Тейлора за малим параметром $(1 - \Phi_1) =$

$= \bar{k}_{д1} \cdot \Delta\theta \ll 1$, отримаємо (точка $x_{0\bullet}$ максимуму номінального виходу A_2)

$$\varepsilon_{x\bullet} \approx -\frac{c_{0\bullet} - c_{0\bullet}^{n_i}}{(n_i - 1)x_{0\bullet}} \bar{k}_{д1} \cdot \Delta\theta \stackrel{[n_i=1]}{=} \frac{c_{0\bullet} \ln c_{0\bullet}}{x_{0\bullet}} \bar{k}_{д1} \cdot \Delta\theta \stackrel{(7)}{\Rightarrow} \stackrel{(7)}{\Rightarrow} \varepsilon_{x\bullet} \approx -\frac{\gamma_{0k} \ln \gamma_{0k}}{(\gamma_{0k} - 1)[\gamma_{0k}^{\gamma_{0k}/(\gamma_{0k}-1)} - 1]} \bar{k}_{д1} \cdot \Delta\theta [n_i = 1], \quad (14)$$

тобто відносне відхилення ступеня перетворення реагенту прямо пропорційне комплексу $\bar{k}_{д1\bullet} = k_{д1\bullet} \tau_L$ константи швидкості дезактивації K_t першої стадії.

У загальному випадку довільних порядків n_i реакцій друге рівняння (11) в явному вигляді проінтегрувати складно, оскільки попереднє інтегрування рівняння (8) вище при $n_2 \neq 0; 1$ також утруднене.

При переході до змінних $\eta_2 = \eta_{02}(1 + \varepsilon_2)$ рівняння (12), з урахуванням (13), дещо спроститься, і його розв'язок матиме вигляд [17]

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\eta_2}{dc_0} - \frac{\Phi_2}{\gamma_{0k} c_0} \eta_2 = -\Phi_1 c_0^{\Phi_1-1} \\ c_0 = 1, \eta_2 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left[n_i = 1 \right], \quad (15)$$

$$\Rightarrow \eta_2 = \frac{\gamma_{0k} \Phi_1}{\gamma_{0k} \Phi_1 - \Phi_2} (c_0^{\Phi_2/\gamma_{0k}} - c_0^{\Phi_1})$$

звідки $\Phi_i = 1 \Rightarrow \eta_2 = \eta_{02}$, як і повинно бути [див. (8)]. Для простої реакції $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 (\gamma_{0k} \rightarrow \infty)$ $\eta_2 = 1 - c_0^{\Phi_1} = x$, що закономірно збігається з (13).

У точці максимуму виходу продукту з (15) і (9) поточне відносне відхилення $\eta_{2\bullet}$ від номіналу $\eta_{02\bullet} \equiv \eta_{02}^{\max} = \gamma_{0k} c_{0\bullet}$ становить

$$\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}(\Delta\theta) \equiv \frac{\eta_{2\bullet}(\Delta\theta)}{\eta_{02\bullet}} - 1 = \frac{\Phi_1}{\gamma_{0k} \Phi_1 - \Phi_2} (c_{0\bullet}^{\Phi_2/\gamma_{0k}-1} - c_{0\bullet}^{\Phi_1-1}) - 1. \quad (16)$$

Після розкладу (16) у ряд Тейлора за малими параметрами $(1 - \Phi_i) = \bar{k}_{д(i)} \cdot \Delta\theta \ll 1$, з урахуванням (7), маємо

$$\varepsilon_{\eta_{2\bullet}} \approx \frac{\gamma_d - 1}{\gamma_{0k} - 1} \left(\frac{\gamma_{0k} \ln \gamma_{0k}}{\gamma_{0k} - 1} - 1 \right) \bar{k}_{д1} \cdot \Delta\theta [n_i = 1], \quad (17)$$

звідки при $\gamma_d = 1 \Rightarrow \varepsilon_{\eta_{2\bullet}} \approx 0$, тобто щодо виходу продукту існує ефект саморегулювання стаціонарного режиму.

Таким самим чином для поточної інтегральної селективності з (16) і (13), зокрема, у формі залежності $s_{2\bullet} \in f(x_{\bullet} = 1 - c_{0\bullet}^{\Phi_1})$ селективності від поточного ступеня перетворення реагенту маємо

$$s_{2\bullet}(\Delta\theta) \equiv \frac{\eta_{2\bullet}(\Delta\theta)}{x_{\bullet}(\Delta\theta)} = \frac{\gamma_{0k} \Phi_1 (c_{0\bullet}^{\Phi_2/\gamma_{0k}} - c_{0\bullet}^{\Phi_1})}{(\gamma_{0k} \Phi_1 - \Phi_2)(1 - c_{0\bullet}^{\Phi_1})} = \frac{1}{1 - \Phi_2/(\gamma_{0k} \Phi_1)} \frac{(1 - x_{\bullet})^{\Phi_2/(\gamma_{0k} \Phi_1)} + x_{\bullet} - 1}{x_{\bullet}}. \quad (18)$$

При цьому відносне відхилення селективності від номіналу рівне

$$\varepsilon_{s_{2\bullet}} \equiv \frac{s_{2\bullet}}{s_{02\bullet}} - 1 = \frac{1 + \varepsilon_{\eta_{2\bullet}}}{1 + \varepsilon_{x\bullet}} - 1 \stackrel{[|\varepsilon_{x\bullet}| \ll 1]}{\approx} \stackrel{[|\varepsilon_{x\bullet}| \ll 1]}{\approx} \varepsilon_{\eta_{2\bullet}} + |\varepsilon_{x\bullet}| > \varepsilon_{\eta_{2\bullet}}. \quad (19)$$

Із (19), використавши (14) і (17), у лінійному наближенні маємо

$$\varepsilon_{s_{2\bullet}} \approx \frac{1}{\gamma_{0k} - 1} \left[(\gamma_d - 1) \left(\frac{\gamma_{0k} \ln \gamma_{0k}}{\gamma_{0k} - 1} - 1 \right) + \frac{\gamma_{0k} \ln \gamma_{0k}}{\gamma_{0k}^{\gamma_{0k}/(\gamma_{0k}-1)} - 1} \right] \bar{k}_{д1} \cdot \Delta\theta \geq 0 [n_i = 1], \quad (20)$$

тобто величина $s_{2\bullet} = \eta_{2\bullet}/x_{\bullet}$ селективності процесу з часом зростає (див. рисунок, б нижче). При $\gamma_d = 1 \Rightarrow \varepsilon_{s_{2\bullet}} = |\varepsilon_{x\bullet}|$.

Аналіз розв'язків. Ефект саморегулювання режиму щодо виходу продукту

Із (13), (14) випливає, що незалежно від порядку n_1 першої стадії ступінь перетворення $x = 1 - c_1$ реагенту A_1 очевидно знижується за рахунок зменшення швидкості $\bar{w}_1 = \bar{k}_{д1} \Phi_1(\Delta\theta)[c_1(\Delta\theta)]^{n_1}$ реакції витрачання A_1 .

Як слідує з (17) і (20), чим більше значення γ_d , тим сильніший "позитивний" вплив дезактивації K_t другої стадії і тим слабкіше "негативне" витрачання цільового продукту A_2 за інших рівних умов: величини $\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}$ й $\varepsilon_{s_{2\bullet}}$ логічно зростають. При цьому можлива реалізація 3-х варіантів перетворення процесу ($\varepsilon_{x\bullet} < 0$):

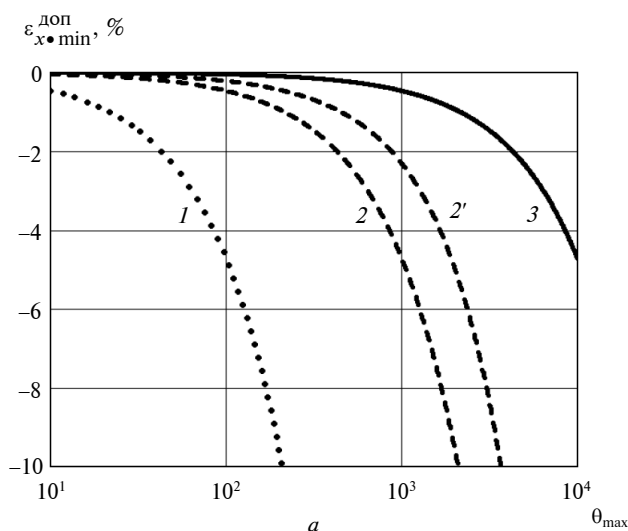
$$\left. \begin{aligned} \{\varepsilon_{\eta 2 \bullet} > 0 \Leftrightarrow \gamma_d > 1, \varepsilon_{s 2 \bullet} > 0\}, \\ \{\varepsilon_{\eta 2 \bullet} = 0 \Leftrightarrow \gamma_d = 1, \varepsilon_{s 2 \bullet} > 0\}, \\ \{\varepsilon_{\eta 2 \bullet} < 0 \Leftrightarrow \gamma_d < 1, \varepsilon_{s 2 \bullet} > 0\} \end{aligned} \right\} [n_i = 1]. \quad (21)$$

У першому, кращому, варіанті вихід $\eta_{2 \bullet}$ продукту A_2 та селективність $s_{2 \bullet}$ процесу його утворення з часом збільшуються, що відповідає наявності деякого “ідеального Kt” із порівняно великим значенням γ_d .

У другому варіанті спостерігається ефект саморегулювання, тобто стаціонарність режиму щодо виходу продукту A_2 ($\varepsilon_{\eta 2 \bullet} \approx 0$) протягом часу θ_{\max} практично не порушується. Аналогічний ефект має місце і для простої оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ в ПРИЗ [15] і РІВ та необоротної послідовної в ПРИЗ [14] і РІВ у довільній точці x_0 [17].

Для величини поточної селективності ефект саморегулювання відсутній: $\varepsilon_{s 2 \bullet}(\Delta\theta > 0) > 0$ за всіх значень $\gamma_d > 0, \gamma_{0k} > 0$ [див. (20)].

Третій варіант у (21) – “найгірший”. При цьому вихід A_2 негативно зменшується ($\varepsilon_{\eta 2 \bullet} < 0$) лише для підсистеми Kt із симплексом констант швидкостей дезактивації $\gamma_d < 1$.

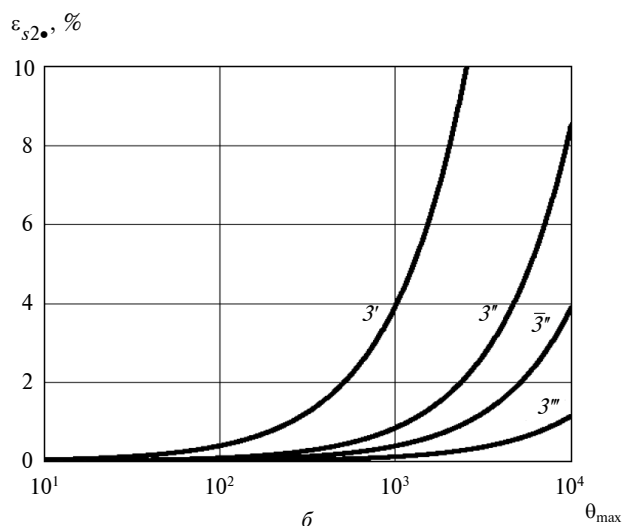


Відзначимо, що у всіх варіантах позитивною стороною є підвищення ($\varepsilon_{s 2 \bullet} > 0$) з часом селективності згідно з формулою $s_{2 \bullet} = \eta_{2 \bullet} / x_{\bullet}$, але за рахунок негативного зниження [$\varepsilon_{x \bullet} < 0 \Rightarrow x_{\bullet} < x_{0 \bullet}$, див. (14)] ступеня перетворення x_{\bullet} реагенту A_1 .

На рисунку показані залежності (14) $\varepsilon_{x \bullet \min}^{\text{доп}}(\theta_{\max})$ та (20) $\varepsilon_{s 2 \bullet}(\theta_{\max})$ для простої послідовної схеми реакцій перших порядків – як основи аналізу промислових процесів [3] – за необхідної та достатньої умов [див. (3), (4)] її реалізації в РІВ:

$$\left\{ \begin{aligned} |\varepsilon_{x \bullet \min}^{\text{доп}}(\theta \leq \theta_{\max})| &\ll 1, \\ 1 &\ll \theta_{\max} \ll 1/\bar{k}_{d1 \bullet}. \end{aligned} \right.$$

Як видно з рисунка, а, збільшення часу перебування реагентів у реакторі веде до зниження одного з основних технологічних критеріїв ефективності процесу – ступеня перетворення $x_{\bullet} \equiv x_{0 \bullet} \cdot (1 - |\varepsilon_{x \bullet}|)$ реагенту A_1 . Для заданого значення $|\varepsilon_{x \bullet \min}^{\text{доп}}| = \text{const} \ll 1$ раціональний час θ_{\max} обернено пропорційний [див. (14)] комплексу константи швидкості дезактивації Kt першої стадії. Наприклад, при $\varepsilon_{x \bullet \min}^{\text{доп}} = -5\% \Rightarrow \theta_{\max}(\bar{k}_{d1 \bullet} = 10^{-3}) \approx$



Залежності поточних відносних відхилень $\varepsilon_{x \bullet \min}^{\text{доп}}(\theta_{\max})$ ступеня перетворення реагенту (а) та $\varepsilon_{s 2 \bullet}(\theta_{\max})$ селективності (б) від номіналів у точці $x_{0 \bullet}$ максимуму номінального виходу A_2 для системи “РІВ ($\tau_{L \bullet}$) + реакція $A_1 \xrightarrow[\text{Kt}, k_{d1}, d_1=1]{k_{01}, n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[\text{Kt}, k_{d2}, d_2=1]{k_{02}, n_2=1} \alpha_3 A_3 + \text{твердий Kt } (k_{d(i)})$ ” в умовах дезактивації промислового Kt ($k_{d1} \tau_{L \bullet} \ll 1$) при фіксованому симплексі $\gamma_{0k} = k_{01}/k_{02} = 2 \Leftrightarrow x_{0 \bullet} = 75\%$: (а) 1 – $\bar{k}_{d1 \bullet} = k_{d1} \tau_{L \bullet} = 10^{-3}$, 2 – 10^{-4} ; 3 – $\bar{k}_{d1 \bullet} = 10^{-5}$; 2' – $\bar{k}_{d1 \bullet} = 10^{-4}$, $\gamma_{0k} = 10 \Leftrightarrow x_{0 \bullet} \approx 92\%$; (б) ($k_{d1} \tau_{L \bullet} = 10^{-5}$) – 3' – $\gamma_d = k_{d2}/k_{d1} = 10$, 3'' – 2, 3''' – $\gamma_d = 0,1$; $\bar{3}''$ – $\gamma_d = 2$, $x_{0 \bullet} \approx 92\%$

$\approx 1,1 \cdot 10^2$, $\theta_{\max}(\bar{k}_{d1\bullet} = 10^{-4}) \approx 1,1 \cdot 10^3$. Із ростом $x_{0\bullet}$ час θ_{\max} збільшується внаслідок збільшення симплексу γ_{0k} (криві 2 та 2').

З іншого боку, негативне зниження x_{\bullet} унаслідок дезактивації Kt "автоматично" приводить до позитивного росту поточної селективності $s_{2\bullet} = \eta_{2\bullet}(x_{\bullet})/x_{\bullet}$ процесу утворення A_2 [див. (18) і рисунок, б]. При цьому зі збільшенням симплексу $\gamma_d = k_{d2}/k_{d1}$ констант швидкостей дезактивації Kt реакційних стадій, тобто чим раз більшим превалюванням першої стадії над другою (різні Kt), селективність логічно збільшується: $\theta_{\max} = 10^3 \Rightarrow \varepsilon_{s2\bullet}(\gamma_d = 0,1) \approx 0,11\%$, $\varepsilon_{s2\bullet}(\gamma_d = 2) \approx 0,85\%$, $\varepsilon_{s2\bullet}(\gamma_d = 10) \approx 3,9\%$.

Висновки

У випадку послідовної реакції $A_1 \xrightarrow[\text{Kt}, k_{d1}\tau_{L\bullet}]{k_{01}, n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[\text{Kt}, k_{d2}\tau_{L\bullet}]{k_{02}, n_2=1} \alpha_3 A_3$ першого порядку в РІВ для умов дезактивації промислового Kt аналітично розраховано часові залежності відносних відхилень $\varepsilon_{x\bullet}(\tau) \sim k_{d1}\tau$ ступеня перетворення x_{\bullet} реагенту A_1 , $\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}(\tau) \sim (k_{d2} - k_{d1})\tau$ – виходу $\eta_{2\bullet}$ цільового продукту A_2 й $\varepsilon_{s2\bullet}(\tau) \sim k_{d1}\tau$ – селективності $s_{2\bullet} = \eta_{2\bullet}/x_{\bullet}$ процесу від номіналів у точці $x_{0\bullet}$ максимуму η_{02}^{\max} номінального виходу продукту.

References

- [1] A.Yu. Zakgeym, *Introduction to Modeling of Chemical-Technological Processes*. Moscow, Russia: Khimiya, 1982 (in Russian).
- [2] K.R. Westerterp *et al.*, *Chemical Reactor Design and Operation*. New York: Wiley, 1987. doi: 10.1002/aic.690320124
- [3] Yu.M. Zhorov, *Kinetics of Industrial Organic Reactions*. Moscow, Russia: Khimiya, 1989 (in Russian).
- [4] M.E. Davis and R.J. Davis, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. Boston: McGraw-Hill, 2003.
- [5] D.V. Evdokimov *et al.*, "Analysis of development tendencies of modern mathematical and numerical modelling", *Visnyk DNU, Ser. Modeliuvannia*, no. 8, pp. 3–17, 2009 (in Russian). doi: 10.15421/140901
- [6] U. Mann, *Principles of Chemical Reactor Analysis and Design*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. doi: 10.1002/9780470385821
- [7] *Catalysis: From Principles to Applications*. M. Beller *et al.*, eds. New York: Wiley-VCH, 2012. doi: 10.1002/anie.201210089
- [8] J.B. Rawlings and J.G. Ekerdt, *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*. Madison, Wisconsin: Nob Hill Publishing, LLC, 2012.
- [9] A. Rasmuson *et al.*, *Mathematical Modeling in Chemical Engineering*. Cambridge, UK: MPG Print-group Ltd., 2014. doi: 10.1002/cite.201590043
- [10] N.N. Kulov and L.S. Gordeev, "Mathematical modeling in chemical engineering and biotechnology", *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 48, no. 3, pp. 243–248, 2014. doi: 10.1134/S0040579514030099
- [11] A.K. Verma, *Process Modelling and Simulation in Chemical, Biochemical and Environmental Engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2014. doi: 10.1002/cite.201690094

Встановлено, що величини $\varepsilon_{x\bullet} < 0$, $|\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}| \geq 0$ й $\varepsilon_{s2\bullet} > 0$ визначаються симплексом $\gamma_{0k} = k_{01}/k_{02}$ номінальних констант швидкостей і симплексом $\gamma_d = k_{d2}/k_{d1}$ (для $\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}$ й $\varepsilon_{s2\bullet}$) констант швидкостей дезактивації Kt реакційних стадій. За умови рівності $k_{d1} = k_{d2}$ має місце ефект саморегулювання стаціонарного режиму стосовно виходу A_2 ($\varepsilon_{\eta_{2\bullet}} \approx 0$) протягом максимально доцільного часу $\theta_{\max} = \tau_{\max}/\tau_{L\bullet} \gg 1$ експлуатації Kt ($\tau_{L\bullet}$ – час перебування реагентів у РІВ, за якого $\eta_{02} = \eta_{02}^{\max}$).

При заданій величині $\varepsilon_{x\bullet}^{\text{доп}} = \text{const}$ час θ_{\max} у першому наближенні обернено пропорційний комплексу $k_{d1}\tau_{L\bullet}$ константи швидкості дезактивації Kt першої стадії. За фіксованих величин $k_{d1}\tau_{L\bullet} = \text{const}$ і $\theta_{\max} = \text{const}$ селективність процесу утворення A_2 збільшується з ростом симплексу γ_d .

Представлено номограму для визначення $1 \ll \theta_{\max} \ll (k_{d1}\tau_{L\bullet})^{-1}$ за максимально допустимим значенням $|\varepsilon_{x\bullet}^{\text{доп}}| \ll 1$. Зокрема, при $x_{0\bullet} = 75\% \Leftrightarrow \Leftrightarrow \gamma_{0k} = 2$, $\varepsilon_{x\bullet}^{\text{доп}} = -2\% \Leftrightarrow x_{\bullet}^{\text{доп}} = 73,5\% \Rightarrow \Rightarrow \theta_{\max}(k_{d1}\tau_{L\bullet} = 10^{-5}) \approx 4,3 \cdot 10^3$.

У подальшому варто розв'язати аналогічну задачу для оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha_2 A_2 \rightleftharpoons \rightleftharpoons \alpha_3 A_3$, зокрема, в околі точки $x_{0\bullet}$ максимуму η_{02}^{\max} виходу A_2 як економічно доцільного режиму.

- [12] L.K Doraiswamy and D. Uner, *Chemical Reaction Engineering. Beyond the Fundamentals*. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2014.
- [13] S.R. Upreti, *Process Modeling and Simulation for Chemical Engineers: Theory and Practice*. New York: Wiley, 2017. doi: 10.1002/9781118914670.ch8
- [14] I.D. Lucheyko, "Deactivation of catalyst in system "consecutive reaction $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3 + \text{catalyst} + \text{mixing continuous reactor}$ ", *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 6, pp. 145–151, 2012 (in Ukrainian).
- [15] I.D. Lucheyko, "Mathematical modeling system "mixing continuous reactor + reaction $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2$ " at conditions of catalyst deactivation", *Izvestiya Vuzov. Khimiya i Khim. Tekhnologiya*, vol. 57, no. 12, pp. 88–92, 2014 (in Russian).
- [16] I.D. Lucheyko, "Criterion Damkohler as parameter defining mathematical description of non-stationary operating mode of CSTR", in *Proc. XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, vol. 3, Ekaterinburg, Russia, 2016.
- [17] I.D. Lucheyko, "Mathematical modeling of isothermal plug flow reactor with consecutive reaction taking into account the catalyst deactivation", *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 5, pp. 106–115, 2016 (in Ukrainian). doi: 10.20535/1810-0546.2016.5.71920

И.Д. Лучейко, И.И. Лучейко, Р.В. Коцюрко

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Проблематика. Актуальность математического моделирования непрерывных химико-технологических процессов в нестационарных условиях, вызванных действиями различных дестабилизирующих факторов, – несомненна. При этом аналитические решения имеют неоспоримые преимущества перед численными, так как позволяют выявить природу причинно-следственных связей в рассматриваемых свойствах объекта моделирования и – как практический результат – дать физически обоснованные рекомендации по повышению эффективности его функционирования. Для каталитических процессов причиной нестационарности является дезактивация твердого катализатора (Kt). Это приводит к снижению степени превращения $x_{\bullet} = 1 - c_{1\bullet}$ реагента A_1 , а значит – к отрицательному увеличению его концентрации $c_{1\bullet}$ в реакционной смеси на выходе реактора идеального вытеснения (РИВ) длиной $L_{0\bullet}$, что ведет к экономическим потерям. Поэтому рациональный (максимально целесообразный) срок эксплуатации $\theta_{\max} \gg 1$ имеет принципиальное значение и является весомой частью отдельной проблемы подбора Kt.

Цель исследования. Аналитический расчет максимально целесообразного времени $\theta_{\max} = \tau_{\max} / \tau_{L\bullet}$ эксплуатации промышленного Kt в точке $x_{0\bullet}$ максимума номинального выхода $\eta_{02\bullet} \equiv \eta_{02}^{\max}$ продукта A_2 для изотермической системы "РИВ при оптимальном времени $\tau_{L\bullet} = L_{0\bullet} / u_0$ пребывания в нем реагентов + последовательная каталитическая реакция $A_1 \xrightarrow[\text{Kt}, k_{d1}]{k_{01}, n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[\text{Kt}, k_{d2}]{k_{02}, n_2=1} \alpha_3 A_3$ " при воздействии дестабилизирующего фактора дезактивации Kt.

Методика реализации. Использована линеаризованная математическая модель в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений характеристик для расчета сравнительно малого влияния дезактивации Kt на стационарность режима работы системы.

Результаты исследования. В случае реакции 1-го порядка для условий дезактивации промышленного Kt аналитически рассчитаны в линейном приближении относительные отклонения $|\varepsilon_{x_{\bullet}}| = |(x_{\bullet} / x_{0\bullet}) - 1| \sim k_{d1} \tau_{\max} \ll 1$ степени превращения A_1 , $|\varepsilon_{\eta_2}| \sim k_{d1} \tau_{\max}$ – выхода A_2 и $\varepsilon_{s_2} \sim k_{d1} \tau_{\max}$ – селективности $s_2 = \eta_2 / x_{\bullet}$ от номиналов. Установлено, что величины $\varepsilon_{x_{\bullet}} < 0$, $|\varepsilon_{\eta_2}| \geq 0$ и $\varepsilon_{s_2} > 0$ определяются симплексом $\gamma_{0k} = k_{01} / k_{02}$ номинальных констант скоростей и симплексом $\gamma_d = k_{d2} / k_{d1}$ констант скоростей дезактивации Kt реакционных стадий.

Выводы. Доказано, что в отношении выхода A_2 имеет место эффект саморегулирования ($\varepsilon_{\eta_2} \approx 0$) стационарного режима при условии $\gamma_d = 1$ равенства констант скоростей дезактивации Kt. Рассчитана номограмма для определения $1 \ll \theta_{\max} \ll (k_{d1} \tau_{L\bullet})^{-1}$ по максимально допустимому значению $|\varepsilon_{x_{\bullet}}|_{\max}^{\text{доп}} \ll 1$. Например, при номинальной степени превращения $x_{0\bullet} = 75\% \Leftrightarrow \gamma_d = 2$ реагента A_1 и $|\varepsilon_{x_{\bullet}}|_{\max}^{\text{доп}} = 5\% \Rightarrow \theta_{\max} \approx 1,1 \cdot 10^3$ ($k_{d1} \tau_{L\bullet} = 10^{-4}$). Показано, что рациональное время θ_{\max} эксплуатации Kt обратно пропорционально комплексу $k_{d1} \tau_{L\bullet}$ константы скорости дезактивации Kt первой стадии.

Ключевые слова: математическое моделирование; реактор идеального вытеснения; последовательная необратимая реакция; дезактивация твердого катализатора; срок эксплуатации катализатора.

I.D. Lucheyko, I.I. Lucheyko, R.V. Kotsiurko

ANALYTICAL DETERMINATION OF RATIONAL CATALYST LIFETIME FOR CONSECUTIVE REACTION IN ISOTHERMAL PLUG FLOW REACTOR

Background. The urgency of mathematical modeling of continuous chemical-technological processes in non-stationary conditions caused by the actions of various destabilizing factors is undoubted. In this case, analytical solutions have undeniable advantages over numerical ones, since they make it possible to clarify the nature of the cause-effect relationships in the properties of the modeling

object under consideration and, as a practical result, to give physically grounded recommendations for increasing the efficiency of its functioning. For catalytic processes, the reason for non-stationarity is the deactivation of the solid catalyst (Kt). This leads to a decrease of the conversion degree $x_{\bullet} = 1 - c_{1\bullet}$ of the A_1 reagent, and hence to a negative increase of its concentration $c_{1\bullet}$ in the reaction mixture at the outlet of the plug flow reactor (PFR) of length $L_{0\bullet}$, which leads to economic losses. Therefore, a rational (maximally expedient) catalyst lifetime $\theta_{\max} \gg 1$ has fundamental importance and is a significant part of the individual problem of selecting Kt.

Objective. The aim of the paper is analytical calculation of the maximally expedient lifetime $\theta_{\max} = \tau_{\max} / \tau_{L\bullet}$ of industrial Kt at the point $x_{0\bullet}$ of maximum of the nominal yield $\eta_{02\bullet} \equiv \eta_{02\bullet}^{\max}$ of the product A_2 for the isothermal system "PFR at the optimum residence time $\tau_{L\bullet} = L_{0\bullet} / u_0$ of the reactants + consecutive catalytic reaction $A_1 \xrightarrow[\text{Kt}, k_{d1}]{k_{01}, n_1=1} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[\text{Kt}, k_{d2}]{k_{02}, n_2=1} \alpha_3 A_3$ " under the influence of the Kt deactivation destabilizing factor.

Methods. A linearized mathematical model in the form of a system of ordinary differential equations of characteristics for calculating the relatively small Kt deactivation influence on the system operating mode stationarity has been used.

Results. In the case of the first-order reaction for the conditions of the industrial Kt deactivation, the relative deviations $|\varepsilon_{x_{\bullet}}| = |(x_{\bullet} / x_{0\bullet}) - 1| \sim k_{d1} \tau_{\max} \ll 1$ of the degree of A_1 conversion, the relative deviations $|\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}| \sim k_{d1} \tau_{\max}$ of the A_2 yield and the relative deviations $\varepsilon_{s_{2\bullet}} \sim k_{d1} \tau_{\max}$ of selectivity $s_{2\bullet} = \eta_{2\bullet} / x_{\bullet}$ from the nominal values are analytically calculated in the linear approximation. It is established that the magnitudes $\varepsilon_{x_{\bullet}} < 0$, $|\varepsilon_{\eta_{2\bullet}}| \geq 0$ and $\varepsilon_{s_{2\bullet}} > 0$ are determined by the simplex $\gamma_{0k} = k_{01} / k_{02}$ of the nominal rate constants and by the simplex $\gamma_d = k_{d2} / k_{d1}$ of the Kt deactivation rate constants of the reaction stages.

Conclusions. It is proved that with respect to the yield of A_2 product, there is a self-regulation effect ($\varepsilon_{\eta_{2\bullet}} \approx 0$) of the stationary mode at the condition of the equality $\gamma_d = 1$ of the Kt deactivation rate constants. A nomogram for determining $1 \ll \theta_{\max} \ll (k_{d1} \tau_{L\bullet})^{-1}$ on the maximum admissible value of $|\varepsilon_{x_{\bullet}}|_{\max}^{\text{adm}} \ll 1$ is calculated. For example, at a nominal degree of conversion $x_{0\bullet} = 75\% \Leftrightarrow \Leftrightarrow \gamma_d = 2$ of A_1 reagent and $|\varepsilon_{x_{\bullet}}|_{\max}^{\text{adm}} = 5\% \Rightarrow \theta_{\max} \approx 1,1 \cdot 10^3$ ($k_{d1} \tau_{L\bullet} = 10^{-4}$). It is shown that the rational catalyst lifetime θ_{\max} is inversely proportional to the complex $k_{d1} \tau_{L\bullet}$ of the Kt deactivation rate constant of the first stage.

Keywords: mathematical modeling; plug flow reactor; consecutive irreversible reaction; deactivation of solid catalyst; catalyst lifetime.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
18 жовтня 2017 року

Прийнята до публікації
08 лютого 2018 року