

ПОЛИСТАЦИОНАРНОСТЬ В НЕПРЕРЫВНОМ ПРОЦЕССЕ РАВНОВЕСНОГО ОТКРЫТОГО ИСПАРЕНИЯ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

Ю.А. Писаренко, профессор, Д.М. Бирюков, аспирант
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: bmi@sumail.ru

Получена математическая модель процесса непрерывного испарения с химической реакцией, установлен критерий реализации нескольких стационарных состояний, оценена их устойчивость, произведено построение бифуркационных диаграмм.

Ключевые слова: полистационарность, реакционная дистилляция, бифуркационная диаграмма.

Возрастающий интерес современных исследователей к реакционно-ректификационным (совмещенным) процессам обусловлен свойственными им экономическими и технологическими преимуществами по сравнению с их традиционными аналогами, предполагающими проведение химической реакции и разделения реакционной смеси в отдельных аппаратах [1–3]. Однако вследствие взаимного влияния химической и разделительной составляющих данный класс процессов характеризуется сложной динамикой поведения. Последнее в свою очередь может приводить к появлению различных нелинейных эффектов, в частности, к явлению полистационарности [4–8]. Следует отметить, что ввиду сложности совмещенных процессов и, как следствие, отсутствию возможности качественного анализа их моделей, исследование таких процессов зачастую представляет собой чрезвычайно сложную задачу. В связи с этим при изучении совмещенных процессов рассматривают предельно упрощенные модели. Полученные при этом результаты [7–9] позволяют выявить общие качественные закономерности поведения таких систем, которые, без сомнения, будут присущи и более сложным реакционно-массообменным процессам.

В качестве объекта исследования нами был выбран простейший реакционно-ректификационный процесс – непрерывное равновесное открытое испарение с химической реакцией. При построении математической модели равновесного открытого испарения с химической реакцией:



или



где R_1, R_2 – реагенты; R_3 – продукт; k_1 и k_2 –

константы скорости реакции; нами были приняты следующие допущения:

- коэффициенты относительной летучести компонентов постоянны;
- смесь трехкомпонентная и зеотропная;
- объем жидкости в системе постоянен;
- мольная плотность смеси постоянна и равна единице;
- жидкость в кубе однородна по своим физико-химическим свойствам;
- жидкость и уходящий из системы пар находятся в равновесии;
- порядок реакции по всем компонентам равен единице;
- константа скорости реакции равна единице;
- испарение происходит в условиях постоянного давления.

В качестве фазового пространства динамической системы выступает концентрационный симплекс, в данном случае, треугольник Гиббса.

Для системы равновесного открытого испарения с химической реакцией (1) запишем материальный баланс по i -ому компоненту для контура I (рис. 1):

$$d(Vx_i) = [F(x_i^F - y_i^D) + v_i Vr(\bar{x})]dt, \quad (3)$$

где x_i – концентрация i -ого компонента ($i = \overline{1,3}$) в жидкости объемом V , находящейся внутри системы; F – скорость подвода и отвода вещества; x_i^F – концентрация i -ого компонента в жидком потоке F , поступающем в систему; y_i^D – концентрация i -ого компонента в паровом потоке F , покидающем систему; v_i – стехиометрический коэффициент, положительный для продуктов и отрицательный для реагентов; $r(\bar{x})$ – удельная скорость химической реакции (1) или (2) как функция состава жидкости \bar{x} объемом V , находящейся внутри системы; t – время.

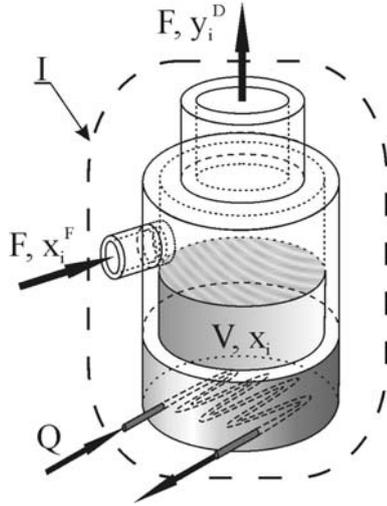


Рис. 1. Схема материальных потоков процесса непрерывного равновесного открытого испарения с химической реакцией.

Принимая во внимание условие постоянства объема жидкости в системе, из уравнения (3) получим дифференциальное уравнение для i -ого компонента:

$$\frac{dx_i}{dt} = \beta(x_i^F - y_i^D) + v_i r(\bar{x}). \quad (4)$$

Поскольку система содержит три компонента и в любой момент времени справедливо условие:

$$d(x_1 + x_2 + x_3) = 0, \quad (5)$$

для описания ее состояния в любой момент времени достаточно двух уравнений типа (4).

Исходя из допущения об идеальности реакционной смеси и постоянстве относительных летучестей компонентов, получаем соотношение, связывающее концентрацию i -ого компонента в жидкой фазе x_i и равновесную ей концентрацию i -ого компонента y_i^D в паровой фазе:

$$y_i^D = \frac{\alpha_{i3} x_i}{(\alpha_{i3} - 1)x_i + (\alpha_{j3} - 1)x_j + 1}, \quad (6)$$

где i и j – номера компонентов, $i, j = 1, 2; i \neq j$; α_{i3} и α_{j3} – относительные летучести компонентов i и 3, и компонентов j и 3 соответственно.

Из принятых выше допущений, удельную скорость химической реакции $r(\bar{x})$ для односторонней реакции (1) можно выразить уравнением:

$$r(\bar{x}) = k_1 x_1 x_2, \quad (7)$$

а для двухсторонней реакции (2) – выражением:

$$r(\bar{x}) = k_2 (K_p x_1 x_2 - x_3^2), \quad (8)$$

где $x_3 = 1 - x_1 - x_2$ и константа равновесия $K_p = k_1/k_2$.

Тогда, с учетом выражений (4) – (7) для реакции вида (1) можно записать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = \beta \left(x_1^F - \frac{\alpha_{13} x_1}{(\alpha_{13} - 1)x_1 + (\alpha_{23} - 1)x_2 + 1} \right) - k_1 x_1 x_2 \\ \frac{dx_2}{dt} = \beta \left(x_2^F - \frac{\alpha_{23} x_2}{(\alpha_{13} - 1)x_1 + (\alpha_{23} - 1)x_2 + 1} \right) - k_1 x_1 x_2 \end{cases} \quad (9)$$

где $\beta = F/V$, а для двухсторонней реакции (2) с учетом выражений (4)–(6) и (8) – систему:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{d\tau} = \beta' \left(x_1^F - \frac{\alpha_{13} x_1}{(\alpha_{13} - 1)x_1 + (\alpha_{23} - 1)x_2 + 1} \right) - [K_p x_1 x_2 - (1 - x_1 - x_2)^2] \\ \frac{dx_2}{d\tau} = \beta' \left(x_2^F - \frac{\alpha_{23} x_2}{(\alpha_{13} - 1)x_1 + (\alpha_{23} - 1)x_2 + 1} \right) - [K_p x_1 x_2 - (1 - x_1 - x_2)^2] \end{cases} \quad (10)$$

где $\tau = k_2 t$ и $\beta' = F/k_2 V$.

Таким образом, системы уравнений (9) и (10) полностью описывают изменение состояния рассматриваемого совмещенного процесса во времени. Известно, что стационарные состояния характеризуются постоянством переменных, определяющих свойства процесса. Следовательно, приравняв нулю правую часть выражения (4), получим:

$$\begin{aligned} F(x_i^F - y_i^D) &= v_i V r(\bar{x}) = v_i \xi' = \\ &= v_i \frac{\xi'}{F} F = v_i \xi F, \end{aligned} \quad (11)$$

где ξ – степень полноты протекания реакции, и, т. к. компоненты 1 и 2 являются реагентами, то $v_1 = v_2 = -1$.

На основании уравнения (11) для стационарного состояния в случае односторонней реакции типа (1) можно записать:

$$r(\bar{x}) - \beta \xi = 0 \quad (12)$$

или, для случая двухсторонней реакции:

$$r(\bar{x})/k_2 - \beta \xi = 0 \quad (13)$$

Далее, используя соотношения (6) и (11), выразим x_1 и x_2 как функции от ξ :

$$x_1 = x_1(\xi) = \frac{\alpha_{23}(x_1^F - \xi)}{\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{13}(x_2^F - \xi)(\alpha_{23} - 1) - \alpha_{23}(x_1^F - \xi)(\alpha_{13} - 1)}, \quad (14)$$

$$x_2 = x_2(\xi) = \frac{\alpha_{13}(x_2^F - \xi)}{\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{13}(x_2^F - \xi)(\alpha_{23} - 1) - \alpha_{23}(x_1^F - \xi)(\alpha_{13} - 1)}. \quad (15)$$

Далее, исходя из полученных уравнений (14) и (15), а также равенства (7), для односторонней реакции выразим r как функцию от ξ и подставим полученное выражение для $r(\xi)$ в (12) вместо $r(\bar{x})$. В результате этого получим:

$$\frac{\alpha_{13}\alpha_{23}(x_1^F - \xi)(x_2^F - \xi)}{[\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{13}(\alpha_{23} - 1)(x_2^F - \xi) - \alpha_{23}(\alpha_{13} - 1)(x_1^F - \xi)]^2} - \beta\xi = 0. \quad (16)$$

Аналогично, для двухсторонней реакции, используя уравнения (14), (15) и (8), и учитывая, что исходная смесь содержит только реагенты, выразим r как функцию от ξ и подставим полученное выражение для $r(\xi)$ в (13) вместо $r(\bar{x})$. При этом получим следующее выражение:

$$\frac{\alpha_{13}\alpha_{23}[K_p(x_1^F - \xi)(x_2^F - \xi) - 4\alpha_{13}\alpha_{23}\xi^2]}{[\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{13}(\alpha_{23} - 1)(x_2^F - \xi) - \alpha_{23}(\alpha_{13} - 1)(x_1^F - \xi)]^2} - \beta\xi = 0. \quad (17)$$

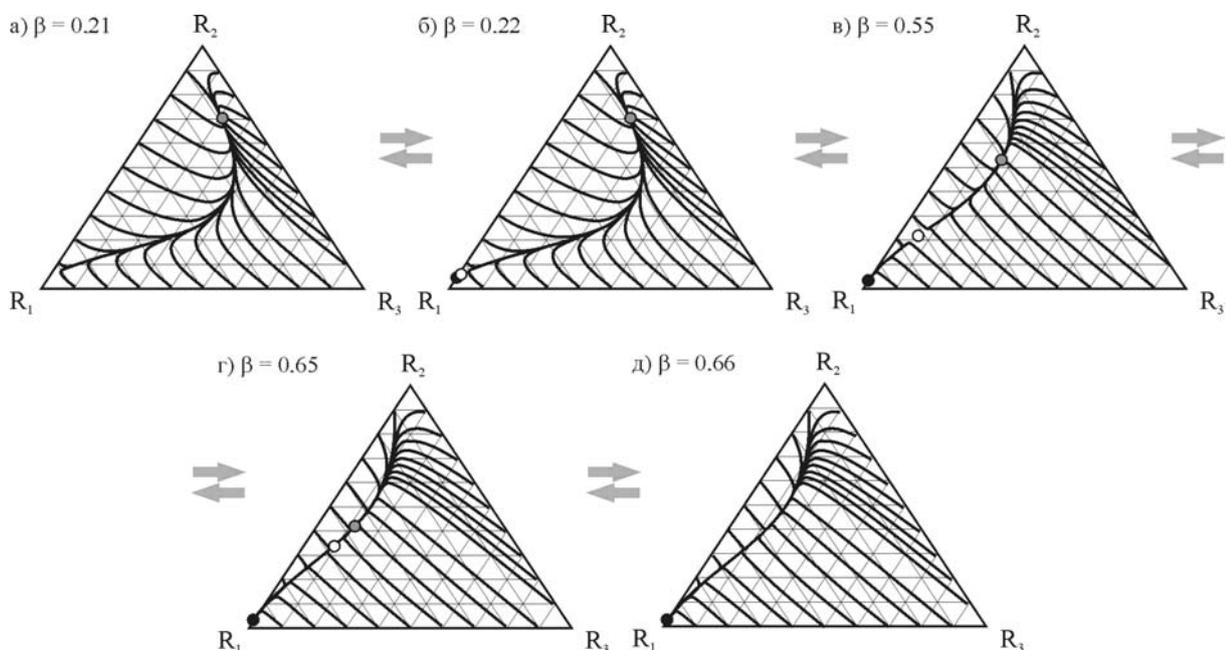


Рис. 2. Эволюция фазовых портретов непрерывного процесса равновесного открытого испарения с односторонней химической реакцией (1) при $\alpha_{13}=0.002$; $\alpha_{23}=0.200$; $x_1^F=0.30$ мол.д.; $x_2^F=0.70$ мол.д.

Таким образом, задача поиска возможных стационарных режимов процесса сводится к определению числа корней ξ уравнения:

$$\Phi(\xi) \equiv r(\xi) - \beta\xi = 0, \quad (18)$$

для односторонней реакции, или, для двухсторонней реакции, корней ξ уравнения:

$$\Phi(\xi) \equiv r(\xi) / k_2 - \beta\xi = 0. \quad (19)$$

Последним соответствуют точки пересечения кривой $r(\xi)$ и прямой $\beta\xi$, представляющих, соответственно, скорость производства вещества внутри системы и скорость его отвода во внешнюю среду. Подставляя полученные таким образом

значения ξ в выражения (14) и (15), можно определить координаты особых точек.

Для определения стационарных состояний и построения траекторий процесса в настоящей работе было использовано программное обеспечение, созданное в среде *The Mathworks MatLab*.

Результаты исследования процесса непрерывного равновесного открытого испарения с химической реакцией удобно обобщить в виде набора диаграмм, позволяющего проследить эволюцию фазового портрета соответствующей динамической системы при изменении

какого-либо бифуркационного параметра. В качестве примера на рис. 2 представлена эволюция фазовых портретов системы для случая с односторонней реакцией (1) при $\alpha_{13}=0.002$; $\alpha_{23}=0.200$; $x_1^F=0.30$ мол.д.; $x_2^F=0.70$ мол.д. и изменении параметра β от 0.21 до 0.66. Рассмотрим полученные результаты более подробно.

Приведенная на рис. 2 а диаграмма для $\beta=0.21$ характеризуется единственным стационарным состоянием, и особая точка в концентрационном симплексе представляет собой топологический узел. При увеличении значения β до 0.22 система становится неустойчивой, вследствие чего образуется сложная топологическая структура типа седло-узел (рис. 2 б). В случае, когда β достигает значения 0.55, на диаграмме существуют три особых точки (рис. 2 в), две из которых являются топологическими узлами, а одна, находящаяся между ними, представляет собой седло, т. е. данному случаю отвечает совокуп-

ность трех стационарных состояний. При дальнейшем увеличении рабочего параметра β структура вновь становится неустойчивой (рис. 2 г), и при значении $\beta = 0.66$ на диаграмме остается единственное стационарное состояние, отвечающее топологическому узлу (рис. 2 д).

Таким образом, изменение значения рабочего параметра β при закреплённом составе исходной смеси оказывает влияние на количество и тип стационарных состояний.

Взаимное расположение $r(\xi)$ и $\beta\xi$ определяется физико-химическими свойствами смеси (α_{13} , α_{23}), а также значениями так называемых бифуркационных параметров: x_i^F и β . В связи с этим представляет интерес исследование параметрического пространства $(x_i^F; \beta)$ с целью выявления областей существования полистационарности. В качестве примера на рис. 3 приведена бифуркационная диаграмма для процесса равновесного открытого испарения с односторонней реакцией типа (1).

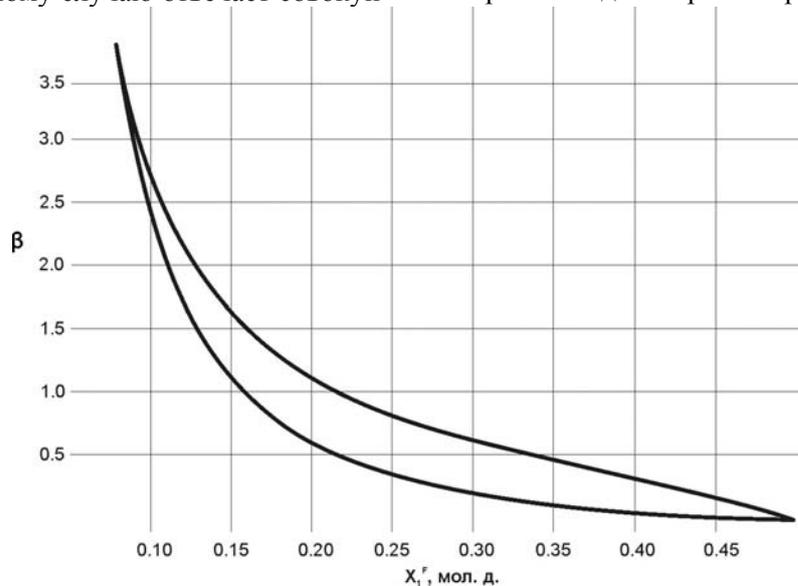


Рис. 3. Диаграмма бифуркации процесса равновесного открытого испарения с односторонней реакцией (1).

Полученные результаты (рис. 3) показывают, что при определенных значениях рабочих параметров (x_i^F и β) в параметрическом пространстве выделяются две кривые, отвечающие верхнему и нижнему значениям рабочего параметра β , которым, в свою очередь, соответствуют сложные особые точки на фазовых диаграммах. Внутренней области бифуркационной диаграммы, заключенной между кривыми, отвечают три стационарных состояния. Точкам, не принадлежащим границам или внутренней области бифуркационных диаграмм, соответствует единственное стационарное состояние.

На рис. 4 представлена эволюция фазовых портретов системы для случая с

двухсторонней химической реакцией (2) при изменении бифуркационного параметра β от 1.09 до 3.25.

Из приведенных диаграмм видно, что переход рабочего параметра процесса β через некоторые критические значения, как и в случае с односторонней реакцией, приводит к резкому изменению характера поведения системы, вследствие чего наблюдается изменение структуры ее фазовой диаграммы, при этом изменяются число и тип особых точек. Последнее, в свою очередь, приводит к разделению параметрического пространства $(x_i^F; \beta; K_p)$ на области, отвечающие различному числу стационарных состояний системы (рис. 5).

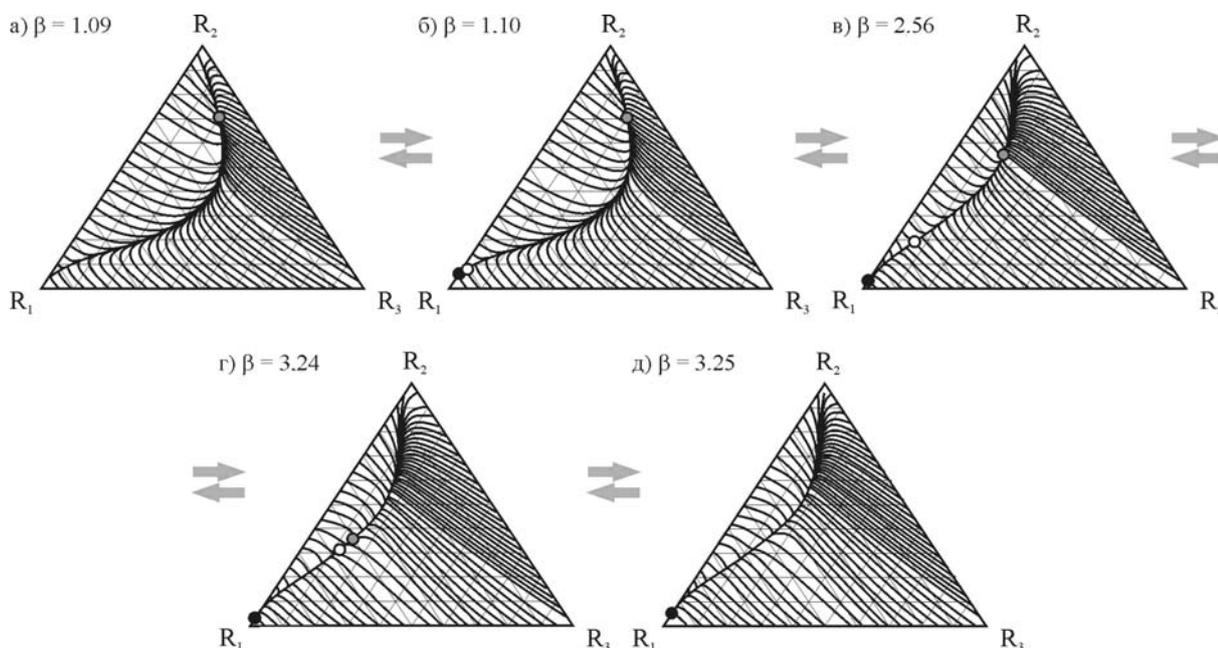


Рис. 4. Эволюция фазовых портретов непрерывного процесса равновесного открытого испарения с двухсторонней химической реакцией (14) при $\alpha_{13}=0.002$; $\alpha_{23}=0.200$; $x_1^F=0.30$ мол.д.; $x_2^F=0.70$ мол.д.; $K_p=5$.

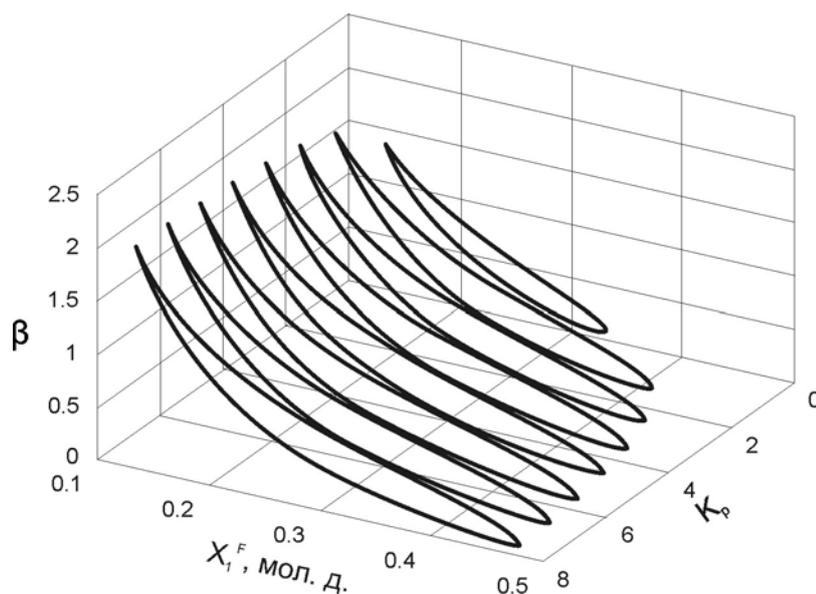


Рис. 5. Диаграмма бифуркации процесса равновесного открытого испарения с двухсторонней реакцией (2).

Таким образом, в результате анализа математической модели процесса равновесного испарения с химической реакцией удалось получить аналитические выражения, полностью определяющие возможные стационарные состояния рассматриваемой системы. Кроме того, результаты, полученные при исследовании, показывают возможность одновременного существования нескольких стационарных режимов работы при фиксированном значении рабочего параметра, в качестве которого нами было

выбрано отношение скорости подачи вещества в аппарат F к объему реакционной зоны V . Следует отметить, что при принятых допущениях полистационарность обеспечивается также набором параметров, характеризующих физико-химические свойства рассматриваемой системы (относительными летучестями реагентов, кинетикой химического взаимодействия), а также составом исходной смеси.

Работа поддержана РФФИ, проект № 07-08-00155.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Писаренко, Ю. А. Реакционно-ректификационные процессы: достижения в области исследования и практического использования / Ю. А. Писаренко, К. А. Кардона, Л. А. Серафимов. – М. : – Луч, 2001. – 268 с.
2. Пат. 2 248 342 РФ RU, МКИ C07 C5/13, 5/22, 9/18, 9/21. Способ получения высокооктановой добавки бензина / Ю. А. Писаренко [и др.] – № 2003137522 ; заявлено 29.12.2003 ; опубл. 20.03.2005, Бюл. № 8 – 4 с.
3. Пат. 2 204 549 РФ RU, МКИ C07 C69/14, 67/08. Способ получения алкил ацетатов / Ю. А. Писаренко, К. А. Кардона. – № 2001117278 ; заявлено 26.06.2001 ; опубл. 20.05.2003, Бюл. № 14 – 3 с.
4. Hauan, S. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions / S. Hauan, T. Hertzberg, K. M. Lien // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – Vol. 34, № 3. – P. 987–991.
5. Mohl, K. D. Multiple Steady States in a Reactive Distillation Column for the Production of the Fuel Ether TAME. I. Theoretical Analysis / K. D. Mohl, A. Kienle, E. D. Gilles // *Chem. Eng. Technol.* – 1998. – Vol. 21, № 2. – P. 133–136.
6. Rapmund, P. Multiple Steady States in a Reactive Distillation Column for the Production of the Fuel Ether TAME. II. Experimental Validation / P. Rapmund, K. Sundmacher, U. Hoffmann // *Chem. Eng. Technol.* – 1998. – Vol. 21, № 2. – P. 136–139.
7. Писаренко, Ю. А. Исследование динамики процесса непрерывного испарения с химической реакцией / Ю. А. Писаренко, О. А. Епифанова, Л. А. Серафимов // – Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22, № 6. – С. 723–728.
8. Писаренко, Ю. А. Полистационарность в процессе равновесного непрерывного испарения с химической реакцией // Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов // – Теор. основы хим. технологии. – 1992. – Т. 26, № 6. – С. 888–892.
9. Балашов, М. И. Анализ статики непрерывных совмещенных реакционно-ректификационных процессов / М. И. Балашов, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1980. – Т. 14, № 6. – С. 803–808.