

4. Kroll W. Fließerscheinungen auf Haufwerken in schwingenden Gefassen // Chemic Ingenieur Technk. – 1955. – №1. – P. 142-148.
5. Блехман И.И. Джанелидзе Г.Ю. Вибрационное перемещение. – М.: Наука, 1964. – 410 с.
6. Gidaspow, D. Multiphase flow and fluidization: Continuum and kinetic theory descriptions. – Boston: Academic Press Inc., – 1994. – 211 p.
7. Huilin, L., S. Yongli, L. Yang, H. Yurong and J. Bouillard, Numerical simulations of hydrodynamic behavior in spouted beds // Trans. Inst. Chem. Eng.. – 2001 – 79, P..593-599.
8. Гидротранспорт. Вопросы гидравлики. / Н.А.Силин, Ю.К.Витонкин, В.М.Карасик, В.Ф.Очеретько. – К.: Наукова Думка, 1971. – 227 с.
9. Дейч М.Е., Филиппов Г.А. Газодинамика двухфазных сред. – М.: Энергия, 1968. – 424 с.
10. Whiteker S. – Ind. Eng. Chem., 1969, v. 34, P. 248-252.
11. Kozicki W., Hsu C.J., Tiu C. Non-newtonian flow through packed beds and porous media. // Chem. Engng. Sci., – 1967. – 22, №4, P.487-502.
12. Касакин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752с.
13. Wen, C. Y. and Y. H. Yu. Mechanics of fluidization // Chem. Eng. Prog. Symp. – 1966. – Series, 62, P.100-106.
14. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. – М.: Химия, 1982. – 320с.
15. Кунии Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдоожижение. Перевод с английского. – М.: Химия, 1976. – 448 с.
16. Лукьянов П.И. Аппараты с движущимся зернистым слоем. – М.: Машиностроение, 1973. – 182 с.
17. Литвинов В.Г. Движение нелинейно-вязкой жидкости. – М.: Наука, 1982. – 376 с.
18. Раскин Х.И. Применение методов физической кинетики к задачам вибрационного воздействия на сыпучие среды//ДАН СССР 1975. – т.220, №1, – с.54-57.
19. Математика и САПР: В 2-х кн. Кн.2. Пер. с франц.// Жермен-Лакур П., Жорж П.Л., Пистр Ф., Безье П. – М.: Мир, 1989. – 264 с.

*Одержано 12.05.2006 р.*

УДК 66.023

**І. Лучейко<sup>1</sup>, канд. техн. наук; М. Ямко<sup>1</sup>, канд. техн. наук;  
Я. Гумницький<sup>2</sup>, докт. техн. наук**

<sup>1</sup>*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

<sup>2</sup>*Національний технічний університет «Львівська політехніка»*

## **ЧАСТОТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА ІДЕАЛЬНОГО ЗМІШУВАННЯ ПРИ МАЛИХ ЗБУРЕННЯХ КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГЕНТУ (РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ )**

*Аналитично розв'язано задачу опису нестационарного режиму роботи ізотермічного реактора ідеального змішування (РІЗ) при невеликих гармонічних коливаннях концентрації реагенту на вході. Розраховано амплітудно- та фазочастотні характеристики системи реактор + реакція. Показано, що при відносно низьких частотах реактор поводить себе подібно до реактора ідеального витиснення (РІВ); при достатньо високих частотах стаціонарність режиму практично не порушується.*

**I. Lucheyko; M. Yamko; Y. Gumnitskiy**

## **FREQUENCY RESPONSES OF A PERFECT-MIXING CONTINUOUS REACTOR AT PERTURBATIONS OF INLET CONCENTRATION OF A REAGENT (REACTION $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ )**

*The problem of description of a nonstationary mode of operation of an isothermal perfect-mixing continuous reactor at small harmonic oscillations of inlet concentration is analytically solved. The amplitude responses and the phase responses for a system of a reactor and reaction are calculated. It is shown, that at relatively low frequencies the reactor is similar to a plug-flow reactor; at sufficiently high frequencies the stationarity of mode of operation practically will not be disturbed.*

Математичне моделювання неперервних технологічних процесів, які є основою сучасного виробництва, в тому числі хімічного, при реальних – нестационарних – умовах їх проведення є актуальною проблемою. Коректна постановка окремої задачі та її розв'язання числовими методами на ЕОМ може забезпечити адекватність моделі оригіналу. Однак така відповідність носить, переважно, формальний характер, так як фізична суть залишається завуальованою. Тому в цьому аспекті перевага аналітичних розв'язків незаперечна; більше того, їх інформативність однозначно вища порівняно з первинною інформацією при формуванні самої моделі. Неперервні хіміко-технологічні процеси реалізуються в проточних апаратах із математичним описом на базі двох крайніх, зрозуміло, ідеальних моделей – витиснення та змішування – які, незважаючи на значне спрощення, дозволяють виявити основні закономірності протікання конкретного процесу [1-5].

Робота є продовженням [5], де розв'язана аналогічна задача для РІВ і проведений детальний аналіз, зокрема фізичного змісту, отриманих результатів. Доведено, що систему реактор + реакція можна інтерпретувати як лінійний чи нелінійний перетворювач [6] із нескінченною смугою пропускання частот сигналу зміни початкової концентрації реагенту, тобто характеристики такого перетворювача не залежать від частоти, відзначимо, сигналу будь-якої величини та форми.

Мета роботи – аналітичний розрахунок «концентраційних» частотних характеристик і дослідження стійкості стаціонарного режиму проточного РІЗ щодо порівняно малих гармонічних збурень концентрації на вході у випадку простої оборотної реакції з довільними стехіометрією та кінетикою.

**1. Постановка задачі.** Математична модель – система рівнянь матеріального балансу для даної реакції в РІЗ (ізотермічний режим при постійній густині реакційної суміші; всі величини – безрозмірні [5])

$$\begin{cases} dc_1 / d\bar{\tau} = c_1^{ex} - c_1 - \Delta\bar{w} \\ dc_2 / d\bar{\tau} = -c_2 + \alpha\Delta\bar{w} \\ \bar{\tau} = 0, c_1 = c_0, c_2 = \alpha(1 - c_0) = \alpha x_0, \end{cases} \quad (1)$$

де  $c_i = C_i / C_{01}^{ex}$  – кінцеві концентрації реагентів в одиницях концентрації реагенту  $\Lambda_1$  на вході при стаціонарному режимі (індекс «0»);  $c_1^{ex}(\bar{\tau}) = C_1^{ex} / C_{01}^{ex}$  – змінна початкова концентрація  $\Lambda_1$ ;  $\bar{\tau} = \tau / \tau_0$  – час в одиницях середнього часу перебування компонентів у реакторі;  $\Delta\bar{w} = \bar{k}_1 c_1^n - \bar{k}_2 c_2^m$  – різниця швидкостей реакцій (формальна кінетика:  $\bar{k}_1, \bar{k}_2, n, m$  – константи швидкостей і порядки прямої та зворотної реакції);  $c_0, x_0$  – номінальні (стаціонарні, базові) значення концентрації та ступеня перетворення  $\Lambda_1$ .

Вкажемо на принципову різницю між задачею Коші (1) і подібною для РІВ [5]. У нашому випадку це система звичайних диференціальних рівнянь, де початкова умова задає стаціонарні значення  $c_i$ , а функція  $c_1^{ex}(\bar{\tau})$  входить у самі рівняння; для РІВ – система рівнянь у частинних похідних із початковою умовою для  $c_1^{ex}$ . Це розходження є математичним відображенням принципової відмінності між структурами потоків в апаратах. Для РІВ «потоківий» зв'язок між виходом та входом цілком відсутній і,  $c_i$  плавно змінюються вздовж реактора; для РІЗ існує специфічний зв'язок між виходом і входом: функції  $c_i(\bar{\tau})$  терплять розрив 1-го роду на вході (до речі, його місцезнаходження умовне, оскільки форма та розміри РІЗ довільні за означенням).

Рівняння в (1) є залежними, так як розв'язок їх суми не залежить від кінетики та стехіометрії реакції, описує миттєвий загальний матеріальний баланс концентрацій і водночас характеризує реактор як апарат ідеального змішування (при відсутності

реакції:  $\bar{k}_1 \equiv 0 \Rightarrow x_0 \equiv 0$ ). Зокрема, для гармонічних збурень  $c_1^{ex} = 1 + E \sin \bar{\omega} \bar{\tau}$  (підкреслимо -- будь-якої амплітуди  $E \equiv E_1^{ex} \leq 1 \Leftrightarrow c_1^{ex} \geq 0$ )

$$c_1 + c_2 / \alpha = 1 + E \bar{\omega} (1 + \bar{\omega}^2)^{-1} \exp(-\bar{\tau}) + E (1 + \bar{\omega}^2)^{-1/2} \sin(\bar{\omega} \bar{\tau} - \arctg \bar{\omega}) \neq c_1^{ex}, \quad (2)$$

де  $\bar{\omega} = \omega \tau_0 > 0$  -- безрозмірна циклічна частота.

Наявність інерційної складової та частотних залежностей амплітуди і зсуву фази коливань концентрацій на виході зумовлена ефектом поздовжнього перемішування, тобто розподілом  $c_1^{ex}$  (для РІЗ миттєвим) по всьому об'єму реактора. Для РІВ властиве тільки чисто транспортне запізнення і вказані ознаки відсутні [5].

Для отримання аналітичних розв'язків (1) обмежимося такими «малими» збуреннями (сигналами)  $\varepsilon_1^{ex} = c_1^{ex} - 1$ , при яких вихідні відносні відхилення  $c_i$  від базових значень  $c_{0i}$  (концентраційні виходи  $\varepsilon_i$  системи реактор + реакція [1, 5, 6])

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

Зваживши, що для стаціонарного режиму ( $c_1^{ex} \equiv 1 \Leftrightarrow \varepsilon_1^{ex} \equiv 0$ )

$$\bar{k}_1 (1 - x_0)^n - \bar{k}_2 (\alpha x_0)^m - x_0 = 0, \quad (4)$$

дістанемо лінійні відносно  $\varepsilon_i$  рівняння

$$\begin{cases} d\varepsilon_1 / d\bar{\tau} + a_1 \varepsilon_1 - b_2 \varepsilon_2 = \varepsilon_1^{ex} / c_0 \\ d\varepsilon_2 / d\bar{\tau} + a_2 \varepsilon_2 - b_1 \varepsilon_1 = 0 \\ \bar{\tau} = 0, \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0, \end{cases} \quad (5)$$

де введені позначення

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 + n \bar{k}_1 c_0^{n-1} = 1 + b_1 x_0 / c_0 \geq 1 \Leftrightarrow n \geq 0; \\ a_2 &= 1 + m \alpha^m \bar{k}_2 x_0^{m-1} = 1 + b_2 c_0 / x_0 \geq 1 \Leftrightarrow m \geq 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Рівняння (4) слугує для знаходження  $x_0 \in [0; 1]$  і водночас накладає подібні фізичні обмеження на величини  $n, m, \bar{k}_1, \bar{k}_2, \alpha$  при заданих значеннях  $a_i, x_0$ . Так, як випливає з (6) і (4), випадок необоротної реакції ( $\bar{k}_2 \equiv 0$ ) відповідає умові  $a_2 \equiv 1$ , що формально ідентично зворотній реакції 0-го порядку ( $m = 0$ ), але лише в рамках виконання рівності  $x_0 = \bar{k}_1 c_0^n$  (скажімо, при деяких  $\bar{k}_1, x_0$  вона визначає конкретне значення  $n$ ); випадок реакцій 0-их порядків ( $n = m = 0$ ) --  $a_1 = a_2 = 1, x_0 = \bar{k}_1 - \bar{k}_2$ ; випадок відсутності реакції ( $\bar{k}_1 \equiv 0 \Rightarrow \bar{k}_2 \equiv 0$ ) --  $a_1 = a_2 = c_0 \equiv 1$ , що збігається з умовою  $n = m = 0, \bar{k}_1 = \bar{k}_2$  (зворотна реакція повністю компенсує витрату реагенту й  $x_0 \equiv 0$ ).

**2. Розв'язки та їх аналіз.** Нормальна система диференціальних рівнянь (5) методом виключення [7] зводиться до рівняння 2-го порядку з однією невідомою функцією, зокрема для реагенту

$$d^2 \varepsilon_1 / d\bar{\tau}^2 + (a + 1) d\varepsilon_1 / d\bar{\tau} + a \varepsilon_1 = (E \bar{\omega} / c_0) \cos \bar{\omega} \bar{\tau}, \quad (7)$$

де враховано, що

$$a = a_1 a_2 - b_1 b_2 = a_1 + a_2 - 1 \geq 1. \quad (8)$$

Безрозмірні комплекси  $a_1, a_2, a$  взаємозв'язані, що відтворює залежність між реактором і реакціями (в тому числі неможливість зворотної без прямої). Дійсно, комбінуючи (6), (4), (8), одержимо

$$a_1 = 1 + \frac{nx_0}{mc_0} (a_2 + m - 1) = \frac{nx_0(a + m) + mc_0}{nx_0 + mc_0} \quad (9)$$

При цьому  $a_1$  можна виразити в децю іншій, порівняно з (6), формі

$$a_1 = 1 + nx_0(1 + \delta_0)/(c_0\delta_0); \quad a_2 = 1 + m/\delta_0, \quad (10)$$

де  $\delta_0 = \gamma c_0^n (\alpha x_0)^{-m} - 1 \geq 0$  [див. (4)] – номінальне відносне відхилення швидкості прямої реакції від зворотної;  $\gamma = \bar{k}_1 / \bar{k}_2 = (k_1 / k_2)(C_{01}^{ex})^{n-m} \neq \gamma(\tau_0)$  – співвідношення безрозмірних констант швидкостей [5].

Загальний розв'язок однорідного (7) має вигляд

$$\varepsilon_1''' = A_1 \exp(-\bar{\tau}) + A_2 \exp(-a\bar{\tau}), \quad (11)$$

де  $A_1, A_2$  – постійні:  $A_i \neq A_i(\bar{\tau})$ ; індекс «ін» відображає факт, що саме цей розв'язок є інерційною складовою  $\varepsilon_1$ .

Частковий розв'язок неоднорідного

$$\varepsilon_1''' = B_1 \cos \bar{\omega}\bar{\tau} + B_2 \sin \bar{\omega}\bar{\tau} = (B_1^2 + B_2^2)^{1/2} \sin[\bar{\omega}\bar{\tau} + \arctg(B_1 / B_2)], \quad (12)$$

тобто є гармонічною складовою.

Аналогічним чином можна показати, що для продукту

$$\varepsilon_2 = A_3 \exp(-\bar{\tau}) + A_4 \exp(-a\bar{\tau}) + B_3 \cos \bar{\omega}\bar{\tau} + B_4 \sin \bar{\omega}\bar{\tau}. \quad (13)$$

При  $\bar{\tau} \rightarrow \infty$  [практично для  $\bar{\tau} \gg 1$  ( $a \geq 1$ )] усталене значення  $\varepsilon_i = \varepsilon_i^{st}$ , що підстановкою (12), (13) в (5) обґрунтовує правомірність, у першу чергу фізичну, визначення коефіцієнтів  $B_i$  із системи рівнянь

$$\begin{cases} \bar{\omega}c_0B_1 - a_1c_0B_2 + (a_2 - 1)x_0B_4 = -E \\ a_1c_0B_1 + \bar{\omega}c_0B_2 - (a_2 - 1)x_0B_3 = 0 \\ (a_1 - 1)c_0B_2 + \bar{\omega}x_0B_3 - a_2x_0B_4 = 0 \\ (a_1 - 1)c_0B_1 - a_2x_0B_3 - \bar{\omega}x_0B_4 = 0. \end{cases} \quad (14)$$

Звідси, за правилом Крамера [3], після перетворень

$$\begin{aligned} B_1 &= -E\bar{\omega}[\bar{\omega}^2 - a + a_2(a + 1)](Rc_0)^{-1} \\ B_2 &= E(a_1\bar{\omega}^2 + a_2a)(Rc_0)^{-1} \\ B_3 &= -E\bar{\omega}(a_1 - 1)(a + 1)(Rx_0)^{-1} \\ B_4 &= E(a_1 - 1)(a - \bar{\omega}^2)(Rx_0)^{-1}, \end{aligned} \quad (15)$$

де  $R = (\bar{\omega}^2 - a)^2 + \bar{\omega}^2(a + 1)^2 \equiv (1 + \bar{\omega}^2)(a^2 + \bar{\omega}^2)$ .

Отже, як впливає з (12), (13), (15), співвідношення  $\zeta_i = E_i / E$  амплітуд вихідних параметрів  $\varepsilon_i^{out} = E_i \sin(\overline{\omega}\tau + \varphi_i)$  та вхідного  $\varepsilon_1^{in} = E \sin \overline{\omega}\tau$  (чутливості системи до зовнішнього збурення концентрації [5, 1, 6])

$$\zeta_1 = \frac{(a_2^2 + \overline{\omega}^2)^{1/2}}{c_0 [(1 + \overline{\omega}^2)(a^2 + \overline{\omega}^2)]^{1/2}}. \quad (16)$$

$$\zeta_2 = \frac{a_1 - 1}{x_0 [(1 + \overline{\omega}^2)(a^2 + \overline{\omega}^2)]^{1/2}}. \quad (17)$$

При відсутності реакції ( $a_1 = a_2 = a = c_0 \equiv 1$ ,  $E_2 \equiv 0$ )

$$\zeta_{1c} = (1 + \overline{\omega}^2)^{-1/2}; \quad \zeta_{2c} = 0, \quad (18)$$

де остання рівність виконується і для прямої реакції 0-го порядку ( $n = 0$ ).

Попередні й наступні формули, вочевидь [див. (3)], справедливі для «малих» коливань  $c_1^{ex}$  амплітудою

$$E \equiv \varepsilon_{1max}^{ex} \ll \zeta_1^{-1}. \quad (19)$$

Зазначимо, що при  $n = 0; 1$ ,  $m = 0; 1$  всі наведені в цій роботі вирази вірні і для  $E < \zeta_i^{-1}$ , тобто для «великих» ( $|\varepsilon_i| < 1$ ) збурень  $c_1^{ex}$ : первісна система рівнянь (1) лінійна.

В іншому трактуванні, згідно з [6, 7], формули (16), (17) визначають амплітудно-частотні характеристики (АЧХ)  $\zeta_i(\overline{\omega})$  системи реактор + реакція при дії збурювального фактора (сигналу концентрації)  $\varepsilon_1^{ex}$ .

Із (12), (13), (15) зсуви фаз  $\varphi_i(\overline{\omega})$  між сигналами – фазочастотні характеристики (ФЧХ) – явно не залежать від ступеня перетворення  $x_0$  реагенту

$$\varphi_1 = -\arctg \frac{\overline{\omega}(\overline{\omega}^2 + a_2 a - a_1 + 1)}{a_1 \overline{\omega}^2 + a_2 a} = -\arccos \frac{a_2 a + a_1 \overline{\omega}^2}{[(1 + \overline{\omega}^2)(a_2^2 + \overline{\omega}^2)(a^2 + \overline{\omega}^2)]^{1/2}}. \quad (20)$$

$$\varphi_2 = -\arctg \frac{\overline{\omega}(a + 1)}{a - \overline{\omega}^2} = -\arccos \frac{a - \overline{\omega}^2}{[(1 + \overline{\omega}^2)(a^2 + \overline{\omega}^2)]^{1/2}}. \quad (21)$$

При відсутності реакції

$$\varphi_{1c} = -\arctg \overline{\omega}; \quad \varphi_{2c} = -\arccos(1 - \overline{\omega}^2)(1 + \overline{\omega}^2)^{-1}, \quad (22)$$

де значення  $\varphi_1$  співпадає з випадком  $n = 0$ , а  $\varphi_{2c}$  формально належить до випадку  $n = m = 0$ , в тому числі і при  $\overline{k}_1 = \overline{k}_2$ .

Відзначимо, що «маніпулювання» оберненими тригонометричними функціями позірне, так як забезпечує фізично вмотивовану неперервність  $\varphi_i$  [див. ще (23), (32)].

На рис.1, 2 зображені, розраховані за (16) – (22), частотні характеристики РІЗ для розглядуваної реакції при фіксованих  $a$  (значення  $\varphi_i$  подані в радіанах).

Як видно з рис.1, з ростом частоти  $\overline{\omega} \equiv \omega\tau_0$  «амплітудні» чутливості  $\zeta_i$  знижуються, тобто режим стає більш стійким [5]: внаслідок інерції система все слабше реагує на величину амплітуди коливань вхідної концентрації реагенту. При  $\overline{\omega} = \text{const}$  й  $a = \text{const}$  зі збільшенням симплексу  $a_1 / a_2 \equiv a_1 / (a - a_1 + 1) \equiv (a - a_2 + 1) / a_2$ , іншими словами превалюванням цільової реакції [головно збільшенням її константи швидкості відносно зворотної, див. (6)], чутливість  $\zeta_1$  також знижується, в той час як  $\zeta_2$

підвищується. Цю різницю, крім інтенсифікації «з'їдання» реагенту, можна пояснити ще й тим, що коливання концентрації продукту на вході відсутні, а відбуваються в об'ємі реактора (на виході) лише опосередньо через пряму реакцію.

ФЧХ  $\varphi_i(\bar{\omega})$  мають протилежний до АЧХ  $\zeta_i(\bar{\omega})$  характер, або інакше зсуви фаз збільшуються (за модулем) з ростом частоти  $\bar{\omega}$  (рис.2): система реактор + реакція «не встигає» по фазі за швидкою зміною  $c_1^{ox}$ . Характер залежності  $\varphi_1(a_1/a_2)$  при сталій частоті аналогічний  $\zeta_1(a_1/a_2)$ ; зсув фази  $\varphi_2$  не залежить від  $a_1/a_2$  і зменшується за модулем зі збільшенням критерію  $a = a_1 + a_2 - 1$ , тобто сумарної дії обох реакцій.

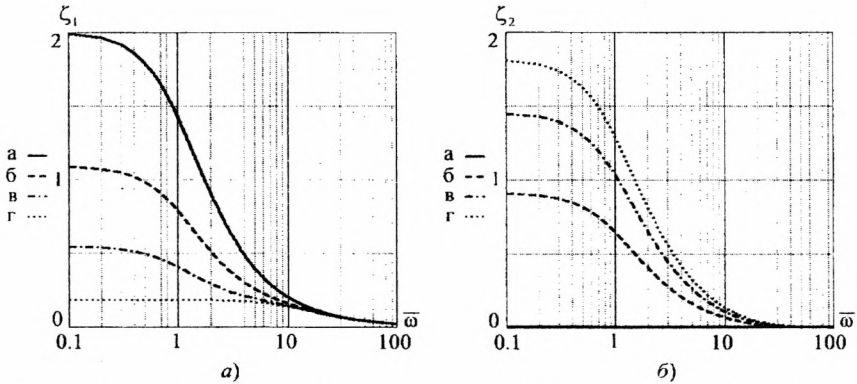


Рисунок 1 - Амплітудно-частотні характеристики  $\zeta_1(\bar{\omega})$  [а] – реагент та  $\zeta_2(\bar{\omega})$  [б] – продукт] системи проточний реактор ідеального змішування + реакція  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$  ( $x_0 = 0.5$ ,  $a = 11$ ) при малих ( $E \ll \zeta_i^{-1}$ ) збуреннях концентрації  $A_1$  на вході: а –  $a_1/a_2 = 1/11 \Leftrightarrow n = 0$ ; б – 1; в – 3; г –  $a_1/a_2 = 11 \Leftrightarrow m = 0$ .

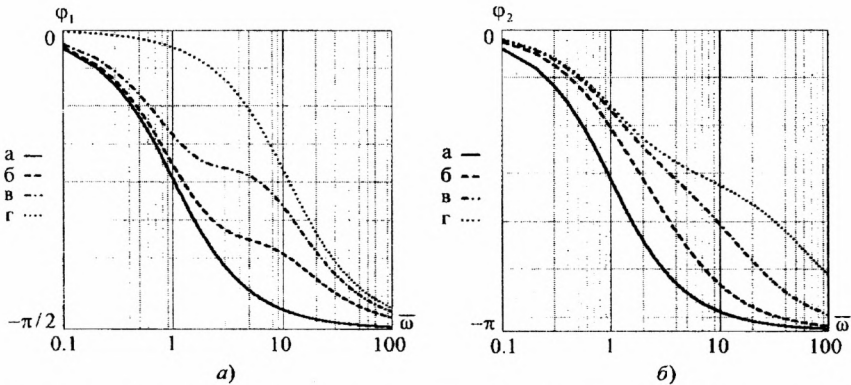


Рисунок 2 - Фазочастотні характеристики  $\varphi_1(\bar{\omega})$  (а) та  $\varphi_2(\bar{\omega})$  (б) системи проточний реактор ідеального змішування + реакція  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$  ( $x_0 \in [0;1]$ ) при малих ( $E \ll \zeta_i^{-1}$ ) збуреннях концентрації  $A_1$  на вході: а) – позначення аналогічні рис.1; б) – а –  $a = 1 \Leftrightarrow n = m = 0$ ; б – 4; в – 16; г –  $a = 64$ .

Зауважимо, що для прийнятих значень  $x_0 = 0.5$ ,  $a = 11$  (рис.1, а також рис.2а), як випливає з (9), (6) і (4), при  $a_1 = 1 \Leftrightarrow n = 0$  порядок зворотної та константи швидкостей реакцій зв'язані рівностями  $m = 10(2\bar{k}_1 - 1)^{-1} = 5(2/\alpha)^m \bar{k}_2^{-1}$  ( $m > 0 \Rightarrow \bar{k}_1 > 2^{-1}$ ); при  $a_1 = a_2 = 6 \Rightarrow m = 5n(5 - n)^{-1} = 5(2^{1-n} \bar{k}_1 - 1)^{-1} = 2.5(2/\alpha)^m \bar{k}_2^{-1}$  ( $0 < n < 5$ ,  $\bar{k}_1 > 2^{n-1}$ ); при

$a_1 = 9, a_2 = 3 \Rightarrow m = 2n(8-n)^{-1} = 2(2^{1-n}\bar{k}_1 - 1)^{-1} = (2/\alpha)^m \bar{k}_2^{-1}$  ( $0 < n < 8, \bar{k}_1 > 2^{n-1}$ ); при  $a_2 = 1 \Leftarrow m = 0 \Rightarrow n = 10(2\bar{k}_2 + 1)^{-1} = 5 \cdot 2^n \bar{k}_1^{-1}$  ( $0 < n < 10, \bar{k}_1 < 2^9$ ) [видно, що в останньому випадку відсутність зворотної реакції ( $\bar{k}_2 \equiv 0 \Rightarrow a_2 \equiv 1$ ) формально еквівалентна протіканню необоротної 10-го порядку з константою швидкості  $\bar{k}_1 = 2^9$ !].

Розрахуємо «чистий» внесок розглядуваної реакції (порівняно з її відсутністю) у величини зсувів фаз  $\varphi_i$  коливань концентрацій компонентів на виході РІЗ. Використавши (20) – (22), після перетворень

$$\Delta\varphi_1 = \varphi_1 - \varphi_{1c} = \arcsin \frac{(a_1 - 1)\bar{\omega}}{[(a_2^2 + \bar{\omega}^2)(a^2 + \bar{\omega}^2)]^{1/2}}; \Delta\varphi_2 = \arcsin \frac{(a - 1)\bar{\omega}}{[(1 + \bar{\omega}^2)(a^2 + \bar{\omega}^2)]^{1/2}}. \quad (23)$$

На рис.3 наведені, обчислені, згідно з (23), частотні залежності  $\Delta\varphi_i(\bar{\omega})$ .

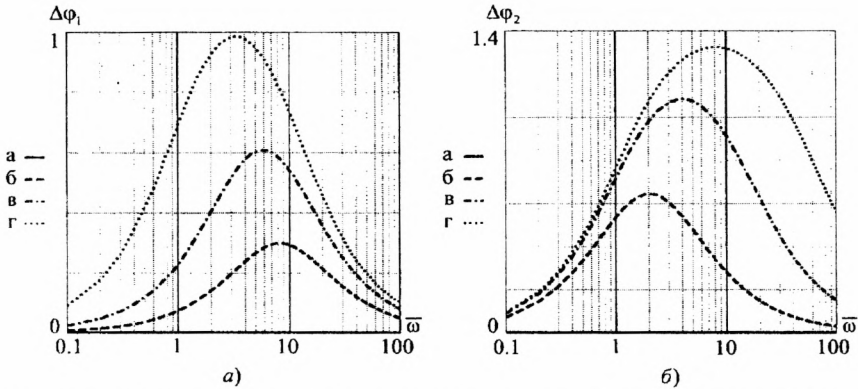


Рисунок 3 - Вплив реакції  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$  на зсуви фаз коливань кінцевих концентрацій реагенту (а) та продукту (б) при малих ( $E \ll \zeta_i^{-1}$ ) збуреннях концентрації  $A_1$  на вході проточного реактора ідеального змішування: а) – позначення аналогічні рис.1, 2а; б) – рис.2б. Прямі  $\Delta\varphi_i \equiv 0$  відповідають відсутності реакції.

Із графіків рис.3 видно, що на відміну від  $\varphi_i$  для  $\Delta\varphi_i$  існують максимуми по частоті. Легко показати, що критичні («резонансні») точки  $\bar{\omega}_i$  рівні

$$\partial(\Delta\varphi_i)/\partial\bar{\omega} = 0 \Rightarrow \bar{\omega}_1 = \sqrt{a_2 a}; \bar{\omega}_2 = \sqrt{a}. \quad (24)$$

Для довільного значення  $\bar{\omega} \equiv \omega\tau_0$  зі збільшенням критеріїв  $a_1/a_2$  (рис. 3а) чи  $a$  (рис. 3б) «позитивний» фазовий внесок реакції – зменшення за модулем величин зсувів фаз  $\varphi_i$  – зростає. Максимальний ефект спостерігається, зрозуміло, при «резонансі», коли  $|\varphi_i|$  мінімальні:  $\varphi_1 = -\arccos[(a_1 + 1)\sqrt{a_2 a} / (a_2 + a)\sqrt{a_2 a + 1}]$ ,  $\varphi_2 \equiv -\pi/2$ !

**3. Випадок «низьких» ( $\bar{\omega} \ll 1$ ) частот коливань  $c_1^{ex}$ . Порівняння ідеальних реакторів витиснення та змішування.** При  $\bar{\omega} \rightarrow +0$  (граніця справа, так як при  $\omega \equiv 0$  режим стаціонарний) амплітуди коливань концентрацій на виході максимальні і не залежать від  $\bar{\omega}$  (див. рис.1), а зсуви фаз мінімальні  $\varphi_i \rightarrow -0$  (рис.2). Такі коливання початкової концентрації, синфазні з кінцевими, будемо називати низькочастотними. Тоді з (16) і (17) реально при  $\bar{\omega} \ll 1$  ( $a \geq 1$ ), застосувавши (4), (6), (8),

$$\zeta_1 = \frac{a_2}{ac_0} = \frac{\gamma c_0^n + (m-1)(\alpha x_0)^m}{(n x_0 + c_0)\gamma c_0^n + c_0(m-1)(\alpha x_0)^m}. \quad (25)$$

$$\zeta_2 = (a_1 - 1)/(ax_0) \equiv (1 - c_0\zeta_1)/x_0. \quad (26)$$

Як випливає з (25) і (26), для зворотної реакції 1-го порядку ( $m=1$ ) величини  $\zeta_i$  явно не залежать ні від  $\gamma$ , ні від  $\alpha$ , що, вірогідно, вказує на дифузійну природу (формально 1-й кінетичний порядок [1, 4]) миттєвого «розмазування» компонентів по об'єму РІЗ внаслідок перемішування.

Так як для цієї реакції  $\gamma = (\alpha x_{0*})^m c_{0*}^{-n}$  ( $x_{0*} \equiv 1 - c_{0*} = x_{0*}^{\text{max}}$  – рівноважне значення ступеня перетворення реагенту  $A_1$ ), то в зручних для аналізу [5] координатах  $x_{0*}, \eta_0$

$$\zeta_2 = \frac{n(1 + \delta_0)}{nx_0(1 + \delta_0) + c_0(m + \delta_0)} = \frac{n(1 + \delta_0)}{m + \delta_0} \zeta_1 \quad (\bar{\omega} \ll 1), \quad (27)$$

де  $\delta_0 = (c_0/c_{0*})^n \eta_0^{-m} - 1$ ;  $c_0 = 1 - \eta_0 x_{0*}$ ;  $\eta_0 = x_0/x_{0*}$  – номінальний вихід продукту  $A_2$ .

Зокрема, при дальшому розгляді важливими є випадки: 1)  $n=0 \Rightarrow \zeta_1 = c_0^{-1}, \zeta_2 = 0$ ; 2)  $m=0, n=1 \Rightarrow \zeta_1 = (\gamma c_0 - 1)[c_0(\gamma - 1)]^{-1}, \zeta_2 = \gamma(\gamma - 1)^{-1}$ ; 3)  $n=m=1 \Rightarrow \zeta_1 = \zeta_2 = 1$ .

Для необоротної реакції ( $\bar{k}_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \delta_0 \rightarrow \infty$ ) з (27), використавши правило Лонігала, або з (26), (6), (4) ( $a_2 \equiv 1, a \equiv a_1$ ),

$$\zeta_2 = n(nx_0 + c_0)^{-1} = n\zeta_1, \quad (28)$$

що, цікаво відзначити, рівнозначно зворотній реакції 1-го порядку!

Можна показати, що при дуже низьких виходах  $\eta_0 \rightarrow +0$  чутливості  $\zeta_1 \rightarrow 1, \zeta_2 \rightarrow n$  [із (28) це випливає відразу: прямої реакції фактично немає, отже, зворотною вільно взагалі знехтувати].

На рис.4 представлені залежності (27)  $\zeta_i(\eta_0)$  при різних значеннях  $n$  й  $m$ .

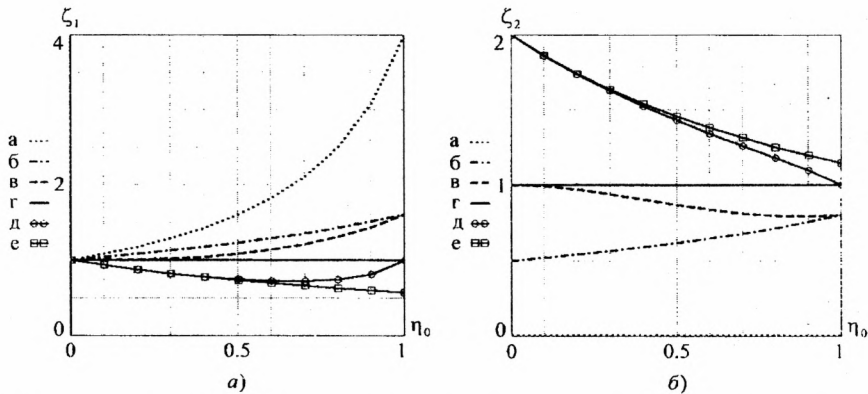


Рисунок 4 - Залежності  $\zeta_1(\eta_0)$  (а) та  $\zeta_2(\eta_0)$  (б) при малих ( $E \ll \zeta_i^{-1}$ ) низькочастотних ( $\bar{\omega} \ll 1$ ) збуреннях концентрації реагенту  $A_1$  на вході РІЗ у випадку реакції  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$  ( $x_{0*} = 0.75$ ) порядків  $n, m$ : а -  $n=0$ ; б -  $n=1/2, m=1$ ; в -  $n=1, m=2$ ; г -  $n=m=1$ ; д -  $n=m=2$ ; е -  $n=2, m=1$ .

Як видно з рис 4, істотним чинником, окрім номінального виходу  $\eta_0$  продукту, є співвідношення  $n/m$  порядків реакцій: при його збільшенні (та збільшенні  $n$ ) чутливість  $\zeta_1$  знижується, а  $\zeta_2$  підвищується.

Рівноважні значення  $\zeta_i(\delta_0 = 0)$  з (27)

$$\zeta_{2*} = \beta[1 + x_{0*}(\beta - 1)]^{-1} = \beta\zeta_{1*}, \quad (\bar{\omega} \ll 1), \quad (29)$$

де  $\beta = n/m$  (зокрема при  $\beta = 1 \Rightarrow \zeta_{1*} = \zeta_{2*} = 1$ ).

Для зсувів фаз із (20), (21) після розкладу в ряд Тейлора в околі точки  $\bar{\omega} = +0$

$$\varphi_2 \approx -\frac{a+1}{a}\bar{\omega} \approx \frac{a_2(a+1)}{a_2(a+1)-a}\varphi_1 \quad (\bar{\omega} \ll 1), \quad (30)$$

звідки випливає, що максимальні за модулем кутові коефіцієнти прямолінійних ділянок ФЧХ належать до відсутності реакції і рівні 1 для  $\varphi_1$  та 2 для  $\varphi_2$ .

Підкреслимо справедливність формул (25) – (30) [див. (19)] за умови

$$\begin{cases} E \ll ac_0/a_2 \\ E \ll ax_0/(a-a_2), \end{cases} \quad (31)$$

реально еквівалентній (рис.4) одній нерівності  $E \ll 1$ .

Аналіз залежностей  $\zeta_i(\eta_{i0})$  для РІЗ і відповідних для РІВ [5] показує, що вони тотожні у випадках, перелічених вище: 1)  $n = 0$ ; 2)  $m = 0, n = 1$ ; 3)  $n = m = 1$ . В інших моментах залежності відрізняються, але несуттєво. Формула зв'язку між  $\zeta_i$  (26), яку, до речі, просто одержати з (2) при  $\bar{\omega} \ll 1$ , і формули (29), (19) співпадають повністю. Так як РІВ властиве виключно транспортне (часове) запізнення сигналу, то проводити якусь аналогію щодо формули (30) не має сенсу.

Таким чином, при низькочастотних збуреннях номінальної концентрації реагенту РІЗ поводить себе подібно до РІВ, імовірно незалежно від типу реакції.

**4. «Високочастотні» ( $\bar{\omega} \gg a$ ) коливання  $c_1^{ex}$ . Умова, при якій режим роботи РІЗ практично стаціонарний.** При достатньо великих значеннях частоти, як видно з рис.1, збурення концентрацій компонентів на виході реактора майже відсутні, тобто режим по відношенню до коливань (довільної амплітуди, див. нижче) концентрації реагенту на вході «абсолютно стійкий» [5]. У цьому випадку зі (16), (17), (20) – (23) при  $\bar{\omega} \gg a$  ( $a \geq a_1 \geq 1$ )

$$\begin{aligned} \zeta_1 &\approx (\bar{\omega}c_0)^{-1} \sim 1/\bar{\omega}; \quad \zeta_2 \approx (a_1 - 1)(\bar{\omega}^2 x_0)^{-1} \sim 1/\bar{\omega}^2; \\ \varphi_1 &\approx -\arccos(a_1/\bar{\omega}); \quad \varphi_2 \approx -\arcsin[(a_1 + a_2)/\bar{\omega}]; \quad (\bar{\omega} \gg a) \end{aligned} \quad (32)$$

$$\Delta\varphi_1 \approx \arcsin[(a_1 - 1)/\bar{\omega}]; \quad \Delta\varphi_2 \approx \arcsin[(a - 1)/\bar{\omega}],$$

або для  $\varphi_i$  та  $\Delta\varphi_i$ , розклавши в ряд Тейлора, більш спрощено

$$\varphi_1 \approx -\pi/2 + a_1/\bar{\omega}; \quad \varphi_2 \approx -\pi + (a+1)/\bar{\omega}; \quad \Delta\varphi_1 \approx (a_1 - 1)/\bar{\omega}; \quad \Delta\varphi_2 \approx (a - 1)/\bar{\omega}, \quad (33)$$

і при  $\bar{\omega} \rightarrow \infty \Rightarrow \zeta_1 = \zeta_2 = \Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_2 = 0, \varphi_1 = -\pi/2, \varphi_2 = -\pi$  (див. рис.1-3).

Як випливає з (32) та (19), режим РІЗ буде фактично стійким щодо можливих збурень  $c_1^{ex}$ , якщо виконуватиметься нерівність (стосовно  $\zeta_1$ )

$$E \ll \bar{\omega}c_0, \quad (34)$$

вірна і для  $\zeta_2 \leq \zeta_1 \Leftrightarrow \bar{\omega}x_0 \geq (a_1 - 1)c_0$  (видно, що з врахуванням умови  $\bar{\omega}x_0 \gg ax_0$  дане обмеження може не реалізовуватися лише при дуже малих значеннях  $x_0 \sim 0$ ).

Таким чином, вже при  $\bar{\omega}c_0 = 10$  навіть великі ( $E = 1$ ) амплітуди коливань вхідної концентрації стаціонарності режиму роботи РІЗ практично не порушуватимуть:  $\zeta_1 = E_1/E = 0.1 \Rightarrow c_1^{ex} = c_0(1 \pm 0.1) \approx c_0$ .

У кінці наведемо в розмірних величинах однотипну до (34) умову для цільового продукту ( $\zeta_2$ ), зокрема при  $n = m = 1$ ,

$$E \ll \frac{4\pi^2 f^2 \tau_0^2}{1 + k_1 \tau_0 + \alpha k_2 \tau_0}, \quad (35)$$

де  $f$  – частота нижчої гармоніки коливань концентрації реагенту на вході РІЗ, Гц;  $\tau_0$  – середній час перебування компонентів у реакторі, с;  $k_1$  – спостережувані константи швидкостей прямої та зворотної реакцій  $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$ , с<sup>-1</sup>;  $\alpha = \nu_2 / \nu_1$  – співвідношення стехіометричних коефіцієнтів.

### Висновки

1. Аналітично розраховано амплітудно- та фазочастотні характеристики проточного реактора ідеального змішування для випадку простої оборотної реакції з довільними кінетикою та стехіометрією при відносно малих гармонічних збуреннях концентрації реагенту на вході.

2. З ростом частоти вхідного концентраційного сигналу режим роботи системи реактор + реакція по відношенню до величин амплітуд вихідних концентрацій компонентів стає стійкішим (амплітуди зменшуються), а до величин зсувів фаз – менш «стійким» (зсуви фаз збільшуються).

3. При відносно низьких частотах ( $\omega \ll \tau_0^{-1}$ , рад/с) амплітудно-частотні характеристики фактично не залежать від частоти, і реактор поводить себе подібно до реактора ідеального витиснення.

4. При достатньо високих частотах ( $\omega \gg \alpha \tau_0^{-1}$ ) стаціонарність режиму реактора реально не порушується навіть при великих амплітудах коливань початкової концентрації реагенту.

5. Для забезпечення практично стійкого стаціонарного режиму роботи проточного реактора змішування – зі стабільним складом реакційної суміші на виході – при можливих збуреннях концентрації реагентів на вході необхідно уникати наявності низьких гармонік ( $f \sim \tau_0^{-1}$ , Гц).

### Література

1. Загсѣйм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
2. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1968. – 328 с.
3. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. – М.: Химия, 1981. – 200 с.
4. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1985. – 448 с.
5. Лучейко І.Д., Ямко М.П. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція  $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$ ). // «Наукові записки» Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2005. – N 9. – С. 57-65.
6. Основы метрологии и электрические измерения. / Под ред. Е.М. Душина. – Л.: Энергоатомиздат, 1987. – 480 с.
7. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). – М.: Наука, 1978. – 832 с.

Одержано 07.03.2006 р.