

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В.В. Бочкарев

ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*Рекомендовано УМО РАЕ по классическому университетскому
и техническому образованию в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению подготовки 240100 «Химическая технология»*

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 66.011(075.8)

ББК 35.10я73

Б86

Бочкарев В.В.

Б86 Оптимизация химико-технологических процессов: учебное пособие / В.В. Бочкарев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 264 с.

ISBN 978-5-4387-0420-1

В пособии рассмотрены примеры решения типовых задач по математическому моделированию и оптимизации объектов химической технологии. Изложены основные подходы к построению математических моделей и этапы математического моделирования и оптимизации химико-технологических процессов. Рассмотрено большое количество примеров, раскрывающих представление о критериях оптимизации, эффективности химико-технологических процессов. Каждая глава, кроме теоретической части и разобранных примеров решения различных задач оптимизации, содержит большое количество контрольных заданий, помогающих усвоению материала.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 240100 «Химическая технология».

УДК 66.011(075.8)

ББК 35.10я73

Рецензенты

Доктор химических наук заведующий кафедрой
химической технологии органических красителей
и фототропных соединений СПбГТИ (ТУ)

С.М. Рамш

Доктор химических наук, профессор ТГУ

А.Г. Филимошкин

ISBN 978-5-4387-0420-1

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2014

© Бочкарев В.В., 2014

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	8
1.1. Основные понятия	8
1.2. Показатели эффективности химико-технологических процессов	9
1.2.1. Технологические критерии эффективности	11
1.2.2. Экономические критерии эффективности	14
1.3. Характеристика методов оптимизации химико-технологических процессов	16
2. СТЕПЕНЬ КОНВЕРСИИ – ПАРАМЕТР ОПТИМИЗАЦИИ	18
3. УДЕЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКТОРОВ	21
3.1. Математические модели химических реакторов	21
3.1.1. Идеальный периодический реактор полного смешения (ПР)	21
3.1.2. Непрерывный реактор идеального вытеснения (РИВ)	22
3.1.3. Непрерывный реактор идеального смешения (РИС)	24
3.1.4. Каскад реакторов идеального смешения (КРИС)	28
3.2. Удельная производительность идеальных реакторов	31
3.3. Удельная производительность каскада реакторов идеального смешения	35
3.4. Удельная производительность различных сочетаний идеальных реакторов	37
3.5. Влияние параметров процесса на удельную производительность реакторов	39
4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ	48
4.1. Влияние концентраций исходных реагентов и степени их конверсии на селективность и выход в сложных реакциях	48
4.1.1. Необратимые параллельные реакции	48
4.1.2. Последовательные необратимые реакции	59

4.1.3. Системы необратимых параллельных и последовательных реакций	68
4.1.4. Сложные реакции с обратимыми стадиями	73
4.2. Влияние температуры на селективность и выход в сложных реакциях	90
4.3. Влияние типа реакторов и способа введения реагентов на селективность и выход в сложных реакциях	99
Задания к самостоятельной работе	116
5. ОПТИМИЗАЦИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	126
5.1. Химическое равновесие. Основные понятия, определения, расчетные формулы	126
5.2. Расчет равновесного состава сложных реакций	134
5.3. Управление и оптимизация равновесных процессов	138
5.3.1. Управление равновесными процессами при помощи технологических приемов и операций	139
5.3.2. Управление равновесными процессами при помощи управляющих параметров	141
5.3.2. Выбор способа производства	161
Задания к самостоятельной работе	169
6. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПО ЭКОНОМИЧЕСКИМ КРИТЕРИЯМ	174
Задания к самостоятельной работе	189
7. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ПРОДУКТА ASPEN HYSYS	198
7.1. Общие принципы работы с программой	199
7.1.1. Средства представления и анализа свойств нефтей и газовых конденсатов	200
7.1.2. Методы расчета термодинамических свойств	200
7.1.3. Средства моделирования отдельных процессов и аппаратов	201
7.1.4. Построение технологических схем из отдельных элементов	201
7.1.5. Расчет технологических схем	202
7.2. Моделирование и оптимизация процесса каталитической паровой конверсии метана	202

7.2.1. Создание набора единиц измерения	204
7.2.2. Выбор компонентов	205
7.2.3. Выбор термодинамического пакета свойств	206
7.2.4. Создание набора реакций	206
7.2.5. Задание сырьевых потоков	212
7.2.6. Задание и расчет смесителя и перегревателя	215
7.2.7. Задание и расчет равновесного реактора при фиксированном мольном соотношении водяного пара к метану	218
7.2.8. Оптимизация процесса. Нахождение мольного соотношения водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение $H_2:CO$ в конвертированном газе равно 3,5:1	221
Рекомендуемая литература к главе 7	229
8. ОПТИМИЗАЦИЯ	
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКСНОГО МЕТОДА	
И МЕТОДА КРУТОГО ВОСХОЖДЕНИЯ	230
8.1. Симплексный метод планирования экспериментов (оптимизации)	230
8.1.1. Общие сведения	230
8.1.2. Алгоритм реализации симплексного метода	233
8.2. Организация эксперимента для поиска оптимальных условий	236
8.2.1. Полный факторный эксперимент	237
8.2.2. Метод крутого восхождения	243
8.3. Описание почти стационарной области	248
8.3.1. Математическое описание почти стационарной области по результатам реализации центральных композиционных ортогональных планов второго порядка	248
8.3.2. Математическое описание почти стационарной области по результатам набора экспериментальных данных	256
Рекомендуемая литература к главе 8	261
ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	263

ВВЕДЕНИЕ

Современное химическое производство представляет собой сложную химико-технологическую систему (ХТС), состоящую из большого количества аппаратов и технологических связей между ними. Следовательно, разработка и эксплуатация производства – требует знания как общего подхода к проблеме, так и большого количества вопросов, непосредственно связанных с ХТС.

При разработке новой ХТС или модернизации существующей, основная задача заключается в создании высокоэффективного химического производства, т. е. такого объекта химической промышленности, который позволит получать продукцию заданного качества в требуемом объеме наиболее экономически целесообразным путем. При эксплуатации существующей ХТС необходимо таким образом управлять производством, чтобы при высокой производительности и низких капитальных и текущих затратах обеспечить получение продукта требуемого качества. Кроме того, при эксплуатации ХТС необходимо не только понимать принципы организации и функционирования производства, заложенные в технологическую схему при ее проектировании, но и учитывать колебания на рынке сырья и продукции, изменение параметров сырья, требований к конечной продукции, а также непрерывное изменение параметров работы оборудования вследствие непрерывного расходования его ресурсов, возможных аварий, пусков, остановок и т. д. Это приводит к тому, что работодатели начинают предъявлять повышенные требования к качеству инженерной подготовки технологических кадров, которые в будущем будут управлять производством и проводить его реконструкцию.

Одной из характерных черт начала третьего тысячелетия являются интеграционные процессы в мировой экономике и одновременно устойчивые тенденции роста цен на энергетические, материальные и другие природные ресурсы, необходимые для различных производственных процессов. Для химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, газоперерабатывающей и многих других смежных отраслей промышленности задача снижения затрат на получение требуемых продуктов является первостепенной. Важнейшим условием успеха при этом является выбор, эксплуатация и при необходимости создание высокоэффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий химических процессов.

Для этого требуется реализация целого комплекса мероприятий, и одним из важнейших является подготовка высококвалифицированных специалистов, способных применять теоретические знания при разработке, проектировании и управлении новых химико-технологических процессов органического синтеза.

Основой управления и оптимизации химико-технологических процессов органического синтеза является знание термодинамических и кинетических закономерностей, механизмов химических реакций при использовании различных инициаторов и катализаторов, теории химических реакторов.

Пособие предназначено для углубленного изучения вопросов управления химико-технологическими процессами синтеза веществ. Цель пособия – дать студентам представления об основных принципах и методах анализа, моделирования, управления и оптимизации технологических схем производства органических веществ, с учетом взаимодействия между аппаратами при существующих технологических и аппаратурных ограничениях, требованиях по производительности и качеству продукции и т. п.; научить студентов использовать теоретические знания о химико-технологическом процессе для его управления и оптимизации.

Основой пособия явился материал лекционных и практических занятий по дисциплине «Оптимизация химико-технологических процессов» образовательной программы подготовки магистров по направлению «Химическая технология». При составлении данного пособия учитывалось, что студенты знакомы с основными математическими методами оптимизации химико-технологических процессов, теоретическими основами технологических процессов органического синтеза и основами расчета и проектирования химических реакторов.

В пособии основное внимание уделено рассмотрению влияния управляющих параметров, таких как концентрация исходных веществ, давление, температура, тип реакционного аппарата на наиболее важные показатели химико-технологического процесса: степень конверсии, удельную производительность, выход, селективность.

Пособие рекомендуется использовать в процессе занятий, для подготовки к контрольным работам, зачетам и экзаменам, при выполнении курсовых и дипломных проектов и работ. Оно будет полезно инженерно-техническим и научным специалистам, специализирующимся в области химической технологии органических веществ.

Автор с признательностью примет все пожелания и замечания читателей.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Основные понятия

Целью любой деятельности специалистов в сфере химического производства в конечном итоге является поиск наилучших условий проведения технологических процессов, проектирование и организация рациональных технологических схем, оптимальных экспериментальных исследований.

Задача оптимизации ХТС является комплексной, т. к. она включает в себя как оптимизацию структуры, так и оптимизацию режимов функционирования элементов. Основной целью оптимизации ХТС является обеспечение наиболее высоких технико-экономических показателей. Понятие «оптимизация» можно определить следующим образом.

Оптимизацией называется целенаправленная деятельность, заключающаяся в получении наилучших результатов при соответствующих условиях. **Оптимизация** – процесс достижения наилучших или определение (нахождение) наиболее благоприятных условий проведения какого-либо процесса (действия). В приложении к технологическому процессу – определение наилучших условий проведения процесса.

Исторически, сама проблема оптимизации возникла с техническим прогрессом и появлением конкуренции, т. е. производители одинаковых товаров стали искать условия выпуска продукции, позволяющие выпускать один и тот же товар с минимальными издержками. Поиски оптимальных решений привели к созданию специальных математических методов и уже в XVIII веке были заложены математические основы оптимизации (вариационное исчисление, численные методы и др.). Однако до второй половины XX века методы оптимизации во многих областях науки и техники применялись очень редко, поскольку практическое использование математических методов оптимизации требовало огромной вычислительной работы, которую без ЭВМ реализовать было крайне трудно, а в ряде случаев – невозможно. Особенно большие трудности возникали при решении задач оптимизации процессов в химической технологии из-за большого числа параметров и их сложной взаимосвязи между собой.

Любая оптимизация предполагает наличие множества вариантов функционирования системы, оценка которых позволяет выявить, какой

вариант лучше. При постановке задачи оптимизации необходимо иметь количественную оценку качества работы оптимизируемой системы, которая позволяет сравнивать различные состояния системы между собой. Эта количественная оценка носит название **критерия оптимизации**.

При постановке задачи оптимизации необходимо требовать достижения экстремального значения лишь одной величины. Таким образом, одновременно системе не должно приписываться два или более критериев оптимальности, поскольку практически во всех случаях экстремум одного критерия не соответствует экстремуму другого. Поэтому **неправильная постановка задачи**: получить максимальную производительность при минимальной себестоимости продукта; **правильная постановка задачи**: получить максимальную производительность при заданной себестоимости или получить минимальную себестоимость при заданной производительности. В первом случае критерий оптимальности – производительность, во втором – себестоимость.

При постановке задачи оптимизации необходимо иметь возможность вариации состояний системы, причем количество вариантов различных ее состояний зависит от вида и числа степеней свободы оптимизируемой системы. Параметры, позволяющие реализовать различные варианты состояния системы, носят название **управляющих воздействий** или **управлений**. К управлениям могут быть отнесены самые различные параметры. Например, если в аппарате с мешалкой проводится химическая реакция типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ и качество работы этого аппарата оценивается концентрацией промежуточного продукта R , то различные значения концентрации C_R могут быть получены при различных нагрузках на аппарат W_0 , различных температурах в аппарате T и т. д. Если по условиям данного производства имеется возможность изменять W_0 и T , то обе эти величины являются управляющими параметрами в данном процессе. Если аппарат только проектируется, и на этом этапе можно изменять реакционный объем аппарата V_p , величина которого также определяет C_R , то объем реактора также является управляющим параметром в данном процессе.

При решении задачи оптимизации находят такие значения управляющих параметров, при которых критерий оптимальности достигает экстремума.

1.2. Показатели эффективности химико-технологических процессов

При оптимизации химико-технологических систем (ХТС) качество функционирования систем определяют с помощью критериев, или показателей эффективности, под которыми понимают числовые характеристики системы, оценивающие степень приспособления системы к выполнению поставленных перед ней задач.

Критерием оптимальности называется количественная оценка качества работы оптимизируемой системы. Критерий оптимальности – это главный признак, по которому судят о том, насколько хорошо функционирует технологическая система, работает данный процесс, и т. д., а также насколько хорошо решена задача оптимизации.

Критерий оптимальности является одним из выходных параметров системы, и к нему предъявляются следующие требования:

- 1) критерий оптимальности должен выражаться количественно;
- 2) критерий оптимальности должен быть единственным;
- 3) величина критерия оптимальности должна изменяться монотонно (без разрывов и скачков);
- 4) критерий оптимальности должен отражать наиболее существенные стороны процесса;
- 5) желательно чтобы критерий оптимальности имел ясный физический смысл и легко рассчитывался.

На основании выбранного критерия оптимальности составляется целевая функция, представляющая собой зависимость критерия оптимальности от параметров, влияющих на ее значение. Вид критерия оптимальности или целевой функции определяется конкретной задачей оптимизации. Таким образом, задача оптимизации сводится к нахождению экстремума целевой функции.

Наиболее общей постановкой оптимальной задачи является выражение критерия оптимальности в виде экономической оценки (производительность, себестоимость продукции, прибыль, рентабельность). Однако в частных задачах оптимизации, когда объект является частью технологического процесса, не всегда удается или не всегда целесообразно выделять прямой экономический показатель, который бы полностью характеризовал эффективность работы рассматриваемого объекта. В таких случаях критерием оптимальности может служить технологическая характеристика, косвенно оценивающая экономичность работы агрегата (время контакта, выход продукта, степень превращения, температура). Например, устанавливается оптимальный температурный профиль, длительность цикла – «реакция – регенерация» и т. п. Однако в любом случае критерий оптимальности имеет экономическую природу.

Различают простые и сложные критерии оптимальности. Критерий оптимальности называется **простым**, если требуется определить экстремум целевой функции без задания условий на какие-либо другие величины. Такие критерии обычно используются при решении частных задач оптимизации (например, определение максимальной концентрации целевого продукта, оптимального времени пребывания реакционной смеси в аппарате и др.).

Критерий оптимальности называется **сложным**, если необходимо установить экстремум целевой функции при некоторых условиях, которые накладываются на ряд других величин и ограничений. Таким образом, процедура решения задачи оптимизации обязательно включает, помимо выбора управляющих параметров, еще и установление ограничений на эти параметры. Ограничения могут накладываться как по технологическим, так и по экономическим соображениям.

Основные показатели эффективности, по которым оценивается деятельность любой ХТС, следующие:

- 1) технологические показатели;
- 2) качественные показатели выпускаемой продукции;
- 3) экономические показатели.

Каждую ступень химического предприятия характеризуют определенными показателями эффективности функционирования.

Показателями эффективности отдельных аппаратов, узлов, отделений чаще всего являются технологические критерии: удельная производительность, выход целевого продукта, коэффициент полезного действия и т. д. Для отдельных элементов ХТС, например узлов кристаллизации, ректификации, абсорбции и т. д. могут быть использованы качественные критерии эффективности.

Показателями эффективности функционирования технологических цехов и отдельных химических производств, представляющих собой сложные ХТС, могут являться: расходные нормы на сырье, топливо, электроэнергию, греющий пар и охлаждающую воду (технологические критерии); себестоимость продукции, приведенные затраты, фондоотдача, прибыль, рентабельность (экономические критерии); качество и ассортимент выпускаемой продукции (качественные показатели).

Эффективность функционирования химического предприятия определяется только экономическими показателями, поскольку зачастую варианты организации производства, эквивалентные по технологическим показателям, могут быть по-разному оценены экономически.

1.2.1. Технологические критерии эффективности

Ввиду многообразия ХТП ограничимся рассмотрением только наиболее важных технологических критериев эффективности, используемых для характеристики работы реакционных устройств.

Степень конверсии – доля прореагировавшего исходного реагента относительно его начального количества:

$$X_A = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}}, \quad (1.1)$$

где $m_{A,0}, n_{A,0}$ – количество вещества A в начале процесса, кг, кмоль, соответственно; m_A, n_A – количество вещества A в конце процесса, кг, кмоль, соответственно; $F_{A,0}, F_A$ – мольная скорость (поток) компонента A на входе и выходе из реакционного устройства, кмоль/с.

Степень конверсии как критерий эффективности реакционных устройств используется довольно часто при характеристике работы аппаратов, в которых протекают простые и/или обратимые процессы. Например, эффективность работы большинства очистительных устройств (фильтров, абсорберов) характеризуется степенью очистки от очищаемого компонента (пыли, оксидов азота, формальдегида и т. д.).

Селективность – доля (или процент) превращенного исходного реагента, израсходованная на образование данного продукта.

Селективность можно определить как отношение количества полученного продукта к его теоретическому количеству, которое могло бы образоваться из превращенного реагента при отсутствии побочных реакций и потерь:

$$\Phi_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A} \cdot n_{A,0} \cdot X_A} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A} \cdot F_{A,0} \cdot X_A}, \quad (1.2)$$

где Φ_i^A – селективность (интегральная селективность) процесса по продукту i , определенная по основному реагенту A ; v_i, v_A – стехиометрические коэффициенты при продукте i и исходном реагенте A в уравнении реакции.

В уравнении (1.2.) член

$$\frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A} \cdot n_{A,0} \cdot X_A} \text{ или } \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A} \cdot F_{A,0} \cdot X_A}$$

соответствует количеству исходного реагента, израсходованному на образование данного продукта. Очевидно, что сумма селективностей по всем продуктам, образованным из реагента A , должна быть равна 1.

$$\sum_i \Phi_i^A = 1. \quad (1.3)$$

Кроме интегральной селективности процесса, пользуются также понятием дифференциальной селективности, которая представляет собой долю превращенного исходного реагента, израсходованную на образование данного продукта при бесконечно малом изменении состояния системы

$$\phi_i^A = \frac{dn_i}{\frac{v_i}{v_A} \cdot dn_A} = \frac{dF_i}{\frac{v_i}{v_A} \cdot dF_A}. \quad (1.4)$$

Связь между интегральной и дифференциальной селективностью процесса дается уравнением

$$\Phi_i^A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \phi_i^A \cdot dX_A. \quad (1.5)$$

Селективность процесса по целевому продукту является важной характеристикой катализаторов, условий проведения процесса, типа реакторов; она показывает долю полезно использованного сырья. Ввиду материалоемкости любого химического производства, повышение селективности процессов – одна из важнейших задач химической технологии.

Выход – это далеко не однозначное понятие. Иногда под ним понимают абсолютное количество полученного продукта (в, г, кг, моль, кмоль), но чаще выход выражают в долях единицы или в процентах на взятое сырье. Кроме того, выход применяют для характеристики систем разного масштаба – только реакционного аппарата (химический выход), какого-либо узла производства или технологической схемы в целом, когда учитываются не только расход сырья на химические реакции, но и различные потери (технологический выход).

Химический выход равен мольному количеству полученного продукта i отнесенному к его теоретическому количеству

$$X_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A} \cdot n_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A} \cdot F_{A,0}}. \quad (1.6)$$

Из уравнений (1.2.) и (1.6.) вытекает, что выход равен произведению селективности на степень конверсии:

$$X_i^A = \Phi_i^A \cdot X_A, \quad (1.7)$$

при этом

$$\sum X_i^A = \sum (\Phi_i^A \cdot X_A) = X_A. \quad (1.8)$$

Химический выход, как и степень конверсии, и селективность, является важнейшей характеристикой технологического процесса. Однако химический выход (см. уравнение (1.7.)) – понятие более емкое, чем первые два, и оно наполнено конкретным содержанием. Поэтому химический выход как критерий оптимизации работы реакционных устройств используется довольно часто.

Одной из важнейших характеристик реактора является его **удельная производительность**, под которой понимают съем целевого продукта с единицы реакционного объема в единицу времени.

Использование этих критериев при оптимизации ХТП будет рассмотрено в следующих разделах.

1.2.2. Экономические критерии эффективности

Себестоимость – один из важнейших экономических показателей производства. Она складывается из четырех видов затрат, доля которых в промышленности органического синтеза следующая (в %):

сырье, основные и вспомогательные материалы	40–70;
энергетические ресурсы	10–40;
амортизационные отчисления	5–15;
заработная плата и другие денежные расходы	10–15.

Как видно, главная статья себестоимости – это материальные затраты на сырье. Важную роль в экономии сырьевых ресурсов играет селективность химического процесса, зависящая от работы реакционного узла. Меньшую роль играют потери сырья на стадии подготовки и потери сырья и продуктов реакции на стадии их разделения. Существенное влияние на снижение материальных затрат имеет рециркуляция непревращенных реагентов, промежуточных и побочных веществ, а также утилизация побочных продуктов.

Энергетические затраты представляют собой вторую по значимости статью в себестоимости продукции. Она складывается главным образом из расхода тепловой и электрической энергии (работа насосов и компрессоров, нагревание и охлаждение потоков, испарение жидких веществ, ректификация и др.). В отличие от материальных, энергетические затраты имеют место в основном на стадиях подготовки сырья и разделения продуктов. Важным элементом их экономии является рациональная система утилизации энергии.

Амортизационные отчисления, включаемые в себестоимость, служат источником для воспроизводства сооружений и оборудования (ремонт, частичная или полная замена деталей и узлов). Норма этих отчислений составляет для зданий и оборудования соответственно около 3 % и 10–20 % в год от данного вида основных фондов. Норма амортизационных отчислений и их абсолютная величина существенно зависят от сложности конструкций, давления, стоимости материалов аппаратуры и их коррозионной стойкости и т. д.

Заработная плата и другие денежные расходы зависят от степени механизации и автоматизации производства, применения автоматизированных систем управления и т. д.

Перечисленные затраты складываются из расходов на всех стадиях процесса, причем каждый его узел вносит свой вклад в величину этих расходов. Поскольку все стадии и узлы производства связаны в единую технологическую схему, принятие решения по одному из них немедленно сказывается на других. Поэтому при комплексной оптимизации

приходится учитывать эти взаимозависимости, решая сложную задачу с множеством переменных. Можно, однако, ограничиться приближенной (и в ряде случаев вполне реальной) задачей оптимизации отдельных стадий, и прежде всего реакционного узла. При этом принимаются во внимание только переменные расходы по реакционному узлу и смежным стадиям, на которые непосредственно влияет варьирование условий процесса в реакторе. Затраты же по другим стадиям производства принимаются условно-постоянными.

$$C_{R, \text{зав}} = \sum C_{R, \text{пост}} + \sum C_{R, \text{пер}}, \quad (1.9)$$

где $C_{R, \text{зав}}$ – себестоимость единицы продукции R ; $\sum C_{R, \text{пост}}$ – сумма условно-постоянных затрат (освещение, цеховые, заводские расходы и т. д.); $\sum C_{R, \text{пер}}$ – сумма условно-переменных затрат.

Минимум себестоимости достигается при снижении суммы переменных затрат. Задача оптимизации обычно сводится к нахождению минимума функции:

$$F_R \cdot \sum C_{R, \text{пер}} = \sum M_{\text{пер}} + \sum \mathcal{E}_{\text{пер}} + \sum A_{\text{пер}} + \sum \mathcal{Z}_{\text{пер}}, \quad (1.10)$$

где F_R – мощность производства по целевому продукту R ; M , \mathcal{E} , A , \mathcal{Z} – переменные затраты на исходные материалы, энергию, амортизацию оборудования и заработную плату в единицу времени соответственно.

Прибыль как критерий амортизации наиболее часто используется при оптимизации работы действующего производства, выпускающего несколько продуктов

$$\Pi = \sum F_i \cdot (\mathcal{C}_i - C_{i, \text{зав}}) = \sum F_i \cdot C_i - C_{\text{зав}}, \quad (1.11)$$

где F_i – мощность производства по i -му продукту; \mathcal{C}_i , $C_{i, \text{зав}}$ – цена и заводская себестоимость i -го продукта соответственно; $C_{\text{зав}}$ – суммарные эксплуатационные затраты.

При оценке разных методов производства или способов организации отдельных его стадий возможным экономическим критерием оптимальности является минимум **приведенных затрат**:

$$\mathcal{Z}_{\text{пр}} = C_{i, \text{зав}} + E \cdot K_{\text{уд}}, \quad (1.12)$$

где E – отраслевой нормативный коэффициент капитальных вложений, равный обратной величине срока их окупаемости (для химической и нефтехимической промышленности $E = 0,15 - 0,20$); $K_{\text{уд}}$ – удельные капитальные вложения на единицу продукции.

В качестве обобщающего показателя экономической эффективности химического предприятия можно использовать так называемый **приведенный доход**:

$$D_{\text{пр}} = \sum F_i (\Pi_i - C_{i, \text{зав}} - E \cdot K_{\text{уд}}) = \sum F_i \cdot \Pi_i - C_{\text{зав}} - E \cdot K, \quad (1.13)$$

где K – производственные фонды.

Уравнения (1.9), (1.11) и (1.12) являются частными случаями обобщенного уравнения (1.13).

1.3. Характеристика методов оптимизации химико-технологических процессов

Для управляемых химико-технологических процессов или систем различают две стадии оптимизации: статистическую и динамическую.

Проблемы создания и реализации оптимального стационарного режима непрерывного процесса решает статистическая оптимизация; создания и реализации системы оптимального уравнения периодическим или полунепрерывным процессом – динамическая оптимизация.

В зависимости от характера рассматриваемых математических моделей, применяются различные математические методы оптимизации: аналитические, методы математического программирования, статистические.

Группа **аналитических методов** оптимизации объединяет аналитический поиск экстремума функции, метод множителей Лагранжа, вариационные методы и принцип максимума. Аналитический поиск экстремума функции, заданных без ограничений на независимые переменные является наиболее простым, но применяется к задачам, у которых оптимизируемая функция имеет аналитическое выражение, дифференцируемое во всем диапазоне исследования, а число переменных невелико.

Аналитические методы оптимизации применяются, когда оптимизируемые функции заданы аналитически и число независимых переменных невелико. При большом числе переменных возникает так называемый барьер многомерности, и применение аналитических методов становится затруднительными. Осложняет применение аналитически использование аналитических методов в их классическом виде довольно ограничено.

Группа методов **математического программирования** включает: динамическое программирование, линейное программирование и нелинейное программирование.

Динамическое программирование – эффективный метод решения задач оптимизации многостадийных процессов. Метод предполагает разбивку анализируемого процесса на стадии (во времени или в пространстве), например реактор в каскаде или тарелка в колонне. Рассмотрение задачи начинается с последней стадии процесса, и оптимальный режим определяется постадийно.

Линейное программирование – метод для решения задач оптимизации с линейными выражениями для критерия оптимальности и ли-

нейными ограничениями на область изменения переменных. Подобные задачи решаются итерационными способами. Эти методы используются при оптимальном планировании производства при ограниченном количестве ресурсов, для транспортных задач и др.

Методы **нелинейного программирования** объединяют различные способы решения оптимальных задач: градиентные, безградиентные и случайного поиска. Общим для методов нелинейного программирования является то, что их используют при решении задач с нелинейными критериями оптимальности. Все методы нелинейного программирования – это численные методы поискового типа. Суть их заключается в определении набора независимых переменных, дающих наибольшее приращение оптимизируемой функции. Данная группа методов применяется как для детерминированных, так и стохастических процессов.

Методы **математического программирования** используются в тех случаях, когда оптимизируемые функции описываются линейными уравнениями, функциями-полиномами аддитивными функциями. Они обычно используются для решения задач максимизации дохода при ограничении ресурсов, оптимального использования оборудования, транспортных задач, оптимального управления многостадийными процессами.

Рассмотренные методы оптимизации процессов химической технологии предполагают в качестве обязательного условия наличие аналитической или графической зависимости критерия оптимальности от параметров, характеризующих состояние технологического процесса и наличие математической модели процесса.

Во многих случаях построение такой модели оказывается невозможным ввиду недостаточной информации об условиях протекания процесса. Отсутствие математической модели процесса приводит к возможности форматирования аналитической зависимости критерия оптимальности от параметров управления, и, таким образом, в подобных ситуациях вышеуказанные методы оказываются непригодными. В этих случаях задача оптимизации технологических процессов решается непосредственно в рамках действующего производства, используя **статистические методы**.

Интенсификация технологических процессов в химической промышленности привела к необходимости управлять процессами, протекающими с предельными скоростями, при высоких температурах и давлениях, когда малейшие изменения параметров могут привести к нарушению режима эксплуатации оборудования. Для оптимального управления такими технологическими процессами используют **автоматические самонастраивающиеся системы управления**. В этих случаях в контур управления включается вычислительная машина.

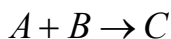
2. СТЕПЕНЬ КОНВЕРСИИ – ПАРАМЕТР ОПТИМИЗАЦИИ

Степень конверсии как параметр оптимизации используется сравнительно нечасто. Однако встречаются случаи, когда необходимо добиться максимальной степени конверсии исходного вещества при вполне конкретных условиях проведения процесса. Так, например, при селективном гидрировании этиленовой фракции всегда стремятся как можно полнее очистить этиленовую фракцию от примесей ацетиленовых углеводородов; при гидроочистке углеводородов от сернистых соединений – избавиться от серосодержащих соединений и т. д.

Степень конверсии для простых реакций связана с удельной производительностью реакторов, их конструкцией, способом введения исходных реагентов температурой процесса и т. д. Влияние различных факторов на удельную производительность реакторов будет рассмотрена в следующем разделе.

В большинстве случаев задача максимизации степени конверсии возникает при проведении обратимых и некоторых гетерогенно-каталитических процессов.

Например, для гетерогенно-каталитической реакции



с кинетическим уравнением

$$r_A = \frac{k \cdot P_A \cdot P_B}{1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B},$$

в котором член $b_B \cdot P_B$ сравним по своей величине с членом $1 + b_A \cdot P_A$, наблюдается сложная зависимость скорости реакции от избытка второго реагента B .

При малых избытках B и $(b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B) < 1$ кинетическое уравнение преобразуется в $r_A = k \cdot P_A \cdot P_B$. Поэтому в случае постоянства общего давления $P_{\text{общ}} = \sum_i P_i = \text{const}$ максимум скорости, а значит и максимум степени конверсии, будет достигаться при эквимолярном соотношении реагентов.

Если $b_B \cdot P_B > (1 + b_A \cdot P_A)$, то кинетическое уравнение примет вид $r_A = k_{\text{эф}} \cdot P_A$. При постоянстве общего давления в системе, увеличение

мольного избытка реагента B по отношению к A будет приводить к уменьшению парциального давления A , и значит к уменьшению скорости реакции и степени конверсии при прочих равных условиях.

Пример 2.1. Гетерогенно-каталитическая реакция гидрирования $A + H_2 \rightarrow B$, подчиняющаяся кинетическому уравнению.

$$r_A = \frac{k \cdot P_A \cdot P_{H_2}}{1 + b_A \cdot P_A + b_{H_2} \cdot P_{H_2}},$$

протекает в реакторе смешения объемом $V_p = 10 \text{ м}^3$ при давлении $P_0 = 70 \text{ атм}$ и температуре $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Суммарная скорость подачи исходных реагентов 10 кмоль/с , коэффициенты b_A и b_{H_2} соответственно равны $1,0$ и $1,0 \text{ атм}^{-1}$. Константа скорости данной реакции k равна $0,3 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-2}$.

Найти соотношение исходных реагентов, при котором степень конверсии вещества A будет максимальной.

Решение. Для того чтобы выразить парциальные давления реагирующих веществ через степень конверсии вещества A , составим парциальный мольный баланс:

$$\frac{F_A}{F_{A,0}} = 1 - X_A,$$

$$\frac{F_{H_2}}{F_{A,0}} = \beta - X_A \cdot \left(\text{где } \beta = \frac{F_{H_2,0}}{F_{A,0}} \right),$$

$$\frac{F_B}{F_{A,0}} = X_A;$$

тогда

$$\sum \frac{F_i}{F_{A,0}} = 1 + \beta - X_A.$$

Парциальные давления реагирующих веществ составят:

$$P_A = P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A}, \quad P_{H_2} = P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}, \quad P_B = P_0 \cdot \frac{X_A}{1 + \beta - X_A}.$$

Характеристическое уравнение реактора идеального смешения

$$\frac{V_p}{F_{A,0}} = \frac{X_A}{|r_A|},$$

$$\text{откуда } X_A = \frac{V_p}{F_{A,0}} \cdot |r_A| = \frac{V_p \cdot (1 + \beta)}{F_0} \cdot \frac{k \cdot P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A} \cdot P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}}{1 + b_A \cdot P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A} + b_{H_2} \cdot P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}}.$$

Ввиду сложности аналитического решения полученного выражения, поиск величины β , соответствующей максимальной степени конверсии, проводится численными методами путем решения уравнения

$$y = \frac{V_p \cdot (1 + \beta)}{F_0} \cdot \frac{k \cdot P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A} \cdot P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}}{1 + b_A \cdot P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A} + b_{H_2} \cdot P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}} - X_A = 0$$

при разных значениях β .

Результаты расчета степени превращения X_A при разных значениях коэффициента избытка β приведены ниже:

β	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
X_A	0,9459	0,9687	0,9692	0,9686	0,9677	0,9669

Максимальная степень конверсии $X_A = 0,9692$ достигается при избытке $\beta = 1,4$.

3. УДЕЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКТОРОВ

3.1. Математические модели химических реакторов

Химические реакторы являются одними из самых важных и распространенных аппаратов химической технологии. Именно в них в результате химических превращений из исходного сырья получают необходимые продукты. Многообразие химических реакций соответствует большое число различных типов реакторов. В зависимости от вида функции распределения все разнообразие математических моделей потоков, возникающих в реакционных аппаратах, может быть представлено в виде некоторых типовых моделей: идеального вытеснения, идеального смешения, диффузионной, ячеечной, комбинированных моделей. В настоящем пособии рассмотрены реакционные устройства 4-х типов: периодический реактор с мешалкой, непрерывный реактор идеального вытеснения, непрерывный реактор идеального смешения, каскад реакторов идеального смешения.

3.1.1. Идеальный периодический реактор полного смешения (ПР)

Условием идеального периодического реактора является отсутствие градиента концентраций и температур по его объему ($dc_i/dV = 0$; $dT/dV = 0$).

В ПР концентрации веществ изменяются только во времени, а в каждый данный момент времени концентрации и скорости постоянны по его объему.

Материальный баланс в дифференциальной форме

$$dn_i = V \cdot r_i \cdot dt, \quad (3.1)$$

где V – объем реакционной смеси; r_i – скорость образования (расхода) i -го вещества.

Характеристическое уравнение ПР

$$t = \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{V \cdot r_i}. \quad (3.2)$$

Если реакционный объем остается постоянным, то $dn_i = V \cdot dC_i$, что дает концентрационную форму уравнения:

$$t_{V=const} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}. \quad (3.3)$$

Чаще всего работу аппарата характеризуют по определяющему компоненту A . Учитывая, что $C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A)$, получим:

$$t = \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{|r_A|} = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (3.4)$$

В случае гетерогенно-каталитической реакции из дифференциального уравнения баланса ($dn_i = m_k \cdot r_i \cdot dt$) получаем:

$$t = \frac{1}{m_k} \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i} \quad (3.5)$$

и при постоянстве объема во времени реакции имеем следующую концентрационную форму уравнения:

$$t_{V=const} = \frac{1}{m_k / V} \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}. \quad (3.6)$$

3.1.2. Непрерывный реактор идеального вытеснения (РИВ)

Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой линейной скоростью (см. рис. 3.1, *а*). Это предполагает отсутствие торможения потока стенками или насадкой, а также отсутствие диффузионных явлений, из которых наиболее значимо продольное (или обратное) перемешивание. Условием идеальности реактора вытеснения является отсутствие градиента концентраций и температур в сечении, перпендикулярном направлению движения реакционной массы dC_i/dR ; dT/dR (R – радиус цилиндрического аппарата).

При стационарном режиме работы, т. е. при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также условий теплообмена, каждый элемент потока пребывает в таком реакторе в течение одинакового времени, а концентрации и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными. При этом в отличие от ПР, в РИВ концентрации веществ изменяются не во времени, а по длине аппарата (см. рис. 3.1, *б*).

Уравнение материального баланса в дифференциальной форме

$$dF_i = r_i \cdot dV. \quad (3.7)$$

Характеристическое уравнение для РИВ

$$V = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i} = F_{A,0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (3.8)$$

Если W_0 представляет собой объемный поток всей реакционной массы (объем/время), приведенный к температуре и давлению в реакторе, то при постоянстве объема смеси во время реакции имеем $F_i = W_0 \cdot C_i$ и $dF_i = W_0 \cdot dC_i$, что позволяет получить концентрационную форму уравнения:

$$\left(\frac{V}{W_0} = \tau_{\text{усл}} \right)_{W_0=\text{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (3.9)$$

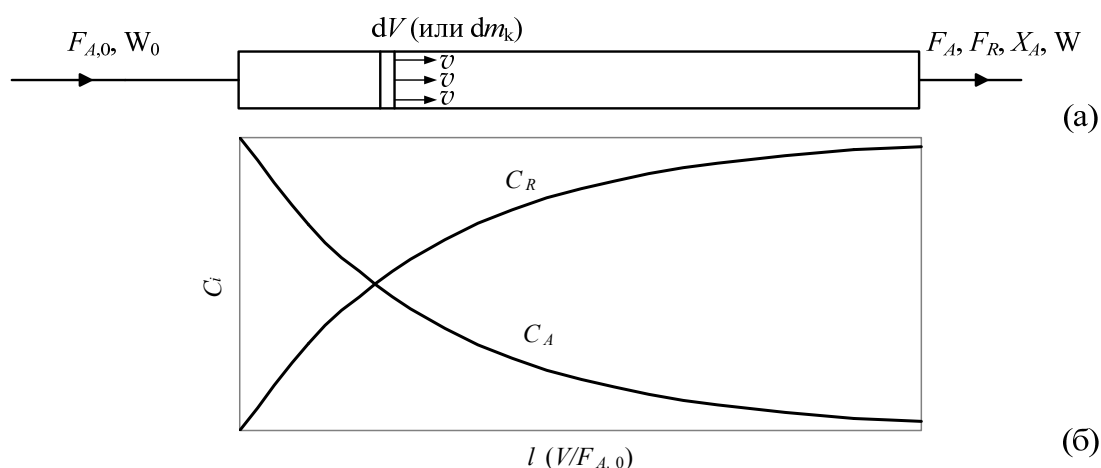


Рис. 3.1. Схема (а) и концентрационные кривые (б) реактора идеального вытеснения

Для гетерогенно-каталитических реакций характеристические уравнения имеют вид:

$$m_k = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i}, \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{m_k}{W_0} \right)_{W=\text{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}, \quad (3.11)$$

$$\frac{m_k}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (3.12)$$

3.1.3. Непрерывный реактор идеального смешения (РИС)

Условием идеальности РИС (см. рис. 3.2) является отсутствие градиента концентраций и температуры по объему ($dC_i/dV = 0$; $dT/dV = 0$).

При введении исходной смеси в большой реакционный объем происходит скачкообразное снижение концентрации реагентов до величины, равной концентрации в реакторе на выходе из аппарата.

Для стационарных условий работы материальный баланс для РИС

$$F_i - F_{i,0} = r_i \cdot V, \text{ или } F_i - F_{i,0} = r_i \cdot m_k, \quad (3.13)$$

откуда получаем

$$V = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i}, \text{ или } m_k = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i}. \quad (3.14)$$

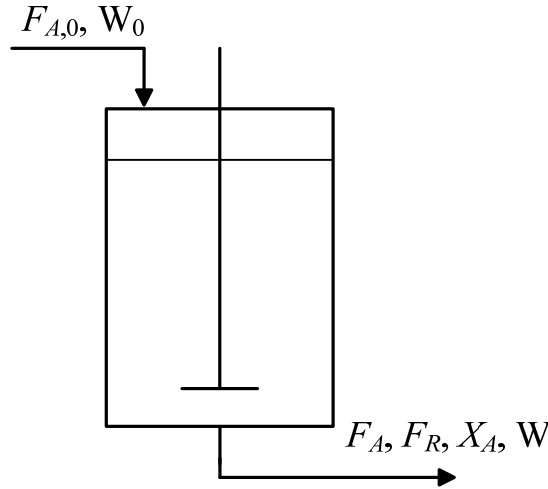


Рис. 3.2. Схема непрерывного реактора идеального смешения

Наиболее употребительные характеристические уравнения:

$$\frac{V}{F_{A,0}} \left(\text{или } \frac{m_k}{F_{A,0}} \right) = \frac{X_A}{|r_A|},$$

$$\left(\frac{V}{W_0} = \tau_{\text{усл}} \right)_{W_0 = \text{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{r_i} = C_{A,0} \frac{X_A}{|r_A|}, \quad (3.15)$$

$$\left(\frac{m_k}{W_0} \right)_{W_0 = \text{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{r_i} = C_{A,0} \frac{X_A}{|r_A|}. \quad (3.16)$$

Время пребывания реагента в реакторе:

$$\tau = \frac{V}{W_0} = \frac{C_A - C_{A,0}}{|r_A|} = \frac{C_{A,0} - C_A}{k \cdot C_A^n} = \frac{C_{A,0}^{1-n} \cdot X_A}{k \cdot (1 - X_A)^n}. \quad (3.17)$$

Для реакции первого порядка имеем:

$$k\tau = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad \text{или} \quad C_A = \frac{C_{A,0}}{1 + k\tau}. \quad (3.18)$$

Наиболее важными в математических моделях реакторов являются характеристические уравнения. Они позволяют проводить сравнительные расчеты эффективности того или иного реактора при проведении в них одинаковых химических реакций. Поясним это на примере.

Пример 3.1. Жидкофазная необратимая реакция первого порядка протекает без изменения плотности реагирующих веществ в периодическом реакторе полного смешения. Продукты реакции в исходной смеси отсутствуют. За время $\tau_1 = 120$ с в целевой продукт превращается 20 % исходного вещества. Определить степень превращения при $\tau_2 = 360$ с в непрерывно действующих реакторах идеального вытеснения и идеального смешения.

Решение. Для ПР и непрерывно действующего РИВ в случае реакции, протекающей без изменения плотности реакционной смеси, характеристическое уравнение имеет один и тот же вид. Для необратимой реакции первого порядка справедливо следующее уравнение $k\tau = -\ln(1 - X_A)$.

Поскольку известно, что при $\tau_1 = 120$ с степень превращения $X_{A,1} = 0,2$, то для τ_2 степень превращения можно найти из соотношения:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\ln(1 - X_{A,1})}{\ln(1 - X_{A,2})},$$

откуда $X_{A,2} = 1 - (1 - X_{A,1})^{\tau_2/\tau_1} = 1 - (1 - 0,20)^3 = 0,488$.

Таким образом, степень превращения в ПР и непрерывно действующем РИВ будет одинаковым.

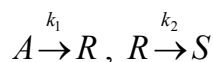
Характеристическое уравнение для РИС $\frac{V}{W_0} = \tau = C_{A,0} \cdot \frac{X_A}{|r_A|}$. Для реакции первого порядка $k\tau = \frac{X_A}{1 - X_A}$. Поскольку при τ_2 левые части уравнений равны, приравняв правые части характеристических уравнений для ПР и для РИС можно определить степень конверсии, достигаемую в РИС при τ_2 :

$$\frac{X_A^{\text{РИС}}}{1 - X_A^{\text{РИС}}} = -\ln(1 - X_A^{\text{ПР}}), \quad \text{откуда} \quad X_A^{\text{РИС}} = -\frac{\ln(1 - X_A^{\text{ПР}})}{1 - \ln(1 - X_A^{\text{ПР}})}.$$

Подставляя в полученное уравнение значение конверсий, достигнутых в ПР при τ_1 и τ_2 , получим $X_{A,1} = 0,182$ и $X_{A,2} = 0,401$. Как видно из полученных цифр, за одно и то же время в реакторе идеального смешения достигается су-

щественно меньшая степень конверсии по сравнению с реакторами идеально-го вытеснения и периодического действия.

Пример 3.2. Для реакции



известно, что $k_1 = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,93 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $C_{A,0} = 0,04 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Продукты в исходной смеси отсутствуют.

Для РИС и РИВ, имеющих равные объемы $V = 0,65 \text{ м}^3$, рассчитать:

- 1) максимальный выход продукта R ;
- 2) максимальную возможную концентрацию продукта R в реакционной массе;
- 3) с какой скоростью надо подавать исходный раствор, чтобы получить эту максимальную возможную концентрацию продукта R ;
- 4) соотношение максимального выхода для РИВ и РИС.

Решение. Рассмотрим РИС. Для нахождения выхода по продукту X_R для данной реакции используем выражение

$$V = \frac{F_R - F_{R,0}}{r_R},$$

где V – объем реактора; $F_R, F_{R,0}$ – мольный поток продукта R на выходе и на входе в реактор соответственно; r_R – скорость образования продукта R .

Разделим левую и правую часть уравнения на $F_{A,0}$:

$$\frac{V}{F_{A,0}} = \frac{F_R - F_{R,0}}{F_{A,0}} \cdot \frac{1}{r_R} = \frac{X_R}{r_R},$$

или при $W_0 = \text{const}$ имеем

$$\frac{V}{W_0} = \tau = C_{A,0} \cdot \frac{X_R}{r_R} = C_{A,0} \cdot \frac{X_R}{k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R}.$$

Преобразуем полученное уравнение:

$$\begin{aligned} \tau \cdot (k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R) &= C_{A,0} \cdot X_R, \\ k_1 \cdot \tau \cdot C_A &= C_{A,0} \cdot X_R + k_2 \cdot \tau \cdot C_R. \end{aligned}$$

Разделим левую и правую части последнего уравнения на $C_{A,0}$.

$$k_1 \cdot \tau \cdot \frac{C_A}{C_{A,0}} = X_R + k_2 \cdot \tau \cdot \frac{C_R}{C_{A,0}} = X_R + k_2 \cdot \tau \cdot X_R.$$

Для РИС текущее значение концентрации исходного вещества A зависит от времени пребывания реакционной массы в реакторе и для реакции 1-го порядка оно определяется следующим выражением: $C_A = \frac{C_{A,0}}{1 + k_1 \cdot \tau}$.

С учетом этого получим $\frac{k_1 \cdot \tau}{1 + k_1 \cdot \tau} = X_R + k_2 \cdot \tau \cdot X_R,$

или
$$X_R = \frac{k_1 \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)}.$$

Поскольку кривая выхода продукта R имеет максимум, то значит

$$X_{R,\max} = \frac{C_{R,\max}}{C_{A,0}} = \frac{k_1 \cdot \tau_{\max}}{(1 + k_1 \cdot \tau_{\max}) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau_{\max})}.$$

По условию максимального выхода $d x_R / d \tau = 0$ находим:

$$\begin{aligned} \frac{d X_R}{d \tau} &= \frac{k_1 \cdot (1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau) - k_1 \cdot \tau \cdot [k_1 \cdot (1 + k_2 \cdot \tau) + (1 + k_1 \cdot \tau) \cdot k_2]}{(1 + k_1 \cdot \tau)^2 \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)^2} = \\ &= \frac{1 + k_1 \tau + k_2 \tau + k_1 k_2 \tau^2 - k_1 \tau - k_1 k_2 \tau^2 - k_2 \tau - k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1 \cdot \tau)^2 \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)^2} = 0, \end{aligned}$$

или $1 - k_1 k_2 \tau^2 = 0.$

$$\tau_{R,\max} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{1}{\sqrt{0,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,93 \cdot 10^{-2}}} = 133,8 \text{ с.}$$

Подставив в уравнение для $X_{R,\max}$ численные данные, находим $X_{R,\max} = 0,1984$ и $C_{R,\max} = C_{A,0} \cdot X_{R,\max} = 0,04 \cdot 0,1984 = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}.$

Для получения этой концентрации раствор надо подавать со скоростью

$$W_{0 R,\max} = \frac{V}{\tau_{R,\max}} = \frac{0,65}{133,8} = 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Рассмотрим реактор идеального вытеснения. Для нахождения выхода по продукту для данной последовательной реакции используем следующее уравнение:

$$X_R = \frac{C_R}{C_{A,0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}).$$

По условию максимального выхода $d X_R / d \tau = 0$ находим:

$$\tau_{R,\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{(k_2 - k_1)} = \frac{\ln \frac{0,93 \cdot 10^{-2}}{0,6 \cdot 10^{-2}}}{(0,93 \cdot 10^{-2} - 0,6 \cdot 10^{-2})} = 132,6 \text{ с.}$$

Используя $\tau_{R,\max}$ после подстановки численных значений в уравнение для $X_{R,\max}$, находим $X_{R,\max} = 0,2907.$

Далее определяем максимальную концентрацию продукта R и необходимую для этого скорость подачи исходной смеси:

$$C_{R,\max} = C_{A,0} \cdot X_{R,\max} = 0,04 \cdot 0,2907 = 1,163 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль}/\text{м}^3,$$

$$W_{0 R,\max} = \frac{V}{\tau_{R,\max}} = \frac{0,65}{132,6} = 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Соотношение между максимальным выходом в реакторе идеального вытеснения и идеального смешения будет равно

$$\frac{X_{R,\max}^{\text{РИВ}}}{X_{R,\max}^{\text{РИС}}} = \frac{0,2907}{0,1984} = 1,465.$$

3.1.4. Каскад реакторов идеального смешения (КРИС)

Во многих случаях непрерывные химические процессы осуществляются в каскаде реакторов смешения (см. рис. 3.3, а) или в секционных реакторах (см. рис. 3.3, б).

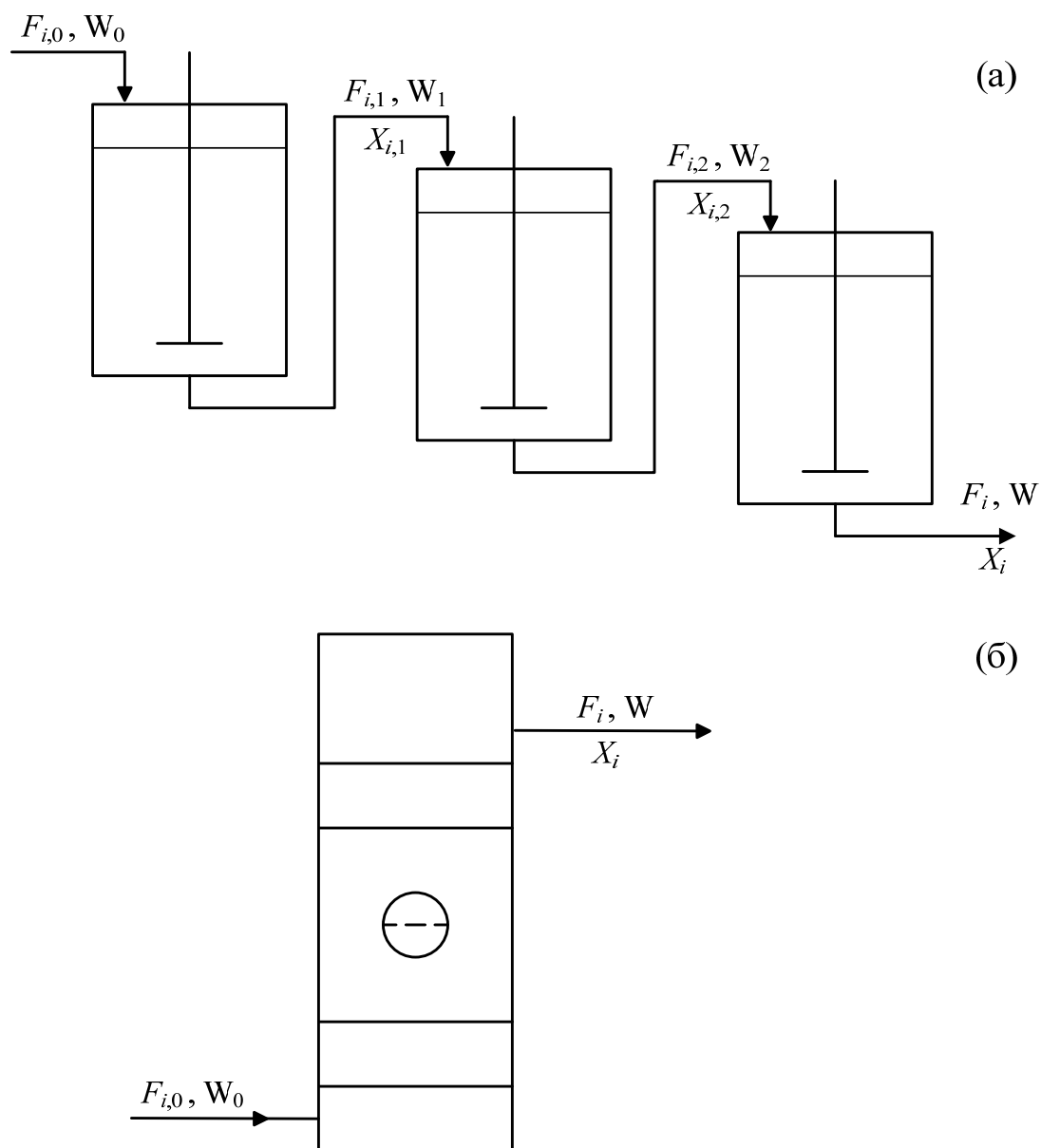


Рис. 3.3. Последовательность аппаратов полного смешения в каскаде:
 а – каскад РИС; б – секционированная колонна

Для каждого реактора каскада или секции можно записать уравнение

$$\frac{V_i}{F_{A,0}} = \frac{X_{A,i} - X_{A,i-1}}{|r_{A,i}|}, \quad (3.19)$$

или при неизменной объемной скорости реакционной массы

$$\tau_i = \frac{V_i}{W_0} = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{|r_{A,i}|}, \quad (3.20)$$

где V_i и $|r_{A,i}|$ – реакционный объем и скорость расходования исходного вещества A в i -м реакторе каскада; $X_{A,i-1}$, $X_{A,i}$, $C_{A,i-1}$, $C_{A,i}$ – степени конверсии и концентрации на входе и выходе i -го реактора каскада; τ_i – время контакта в i -м реакторе каскада.

Для гомогенной реакции $A \rightarrow B$ с кинетическим уравнением $r = k \cdot C_A$ получим:

$$\text{для первого реактора каскада } \tau_1 = \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{k \cdot C_{A,1}} \text{ или } C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k \cdot \tau_1};$$

$$\text{для второго } \tau_2 = \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{k \cdot C_{A,2}} \text{ или } C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k \cdot \tau_1) \cdot (1 + k \cdot \tau_2)};$$

$$\text{для } n\text{-го} \quad C_{A,n} = \frac{C_{A,0}}{\prod_{i=1}^n (1 + k \cdot \tau_i)}. \quad (3.21)$$

Если объем всех реакторов каскада или секций одинаков ($\tau = \text{const}$), то имеем

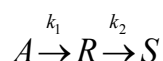
$$C_{A,n} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k \cdot \tau_i)^n}, \quad (3.22)$$

$$\text{или} \quad 1 - X_{A,n} = (1 + k \cdot \tau_i)^{-n}. \quad (3.23)$$

Суммарное время контакта в каскаде реакторов составит

$$n \cdot \tau_i = \frac{n \cdot V_i \cdot C_{A,0}}{F_{A,0}} = \frac{n}{k} \cdot \left[(1 - X_{A,n})^{-1/n} - 1 \right]. \quad (3.24)$$

Пример 3.3. Для последовательно протекающих реакций



имеются следующие исходные данные: $k_1 = 0,35 \text{ ч}^{-1}$; $k_2 = 0,13 \text{ ч}^{-1}$; $C_{A,0} = 4 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{R,0} = C_{S,0} = 0$.

Найти максимальную концентрацию вещества R , которая получается при проведении реакции:

- 1) в реакторе периодического действия;
- 2) в непрерывно действующем реакторе идеального смешения;
- 3) в каскаде из двух реакторов идеального смешения.

Решение. Кинетические уравнения для данного процесса:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A; \quad r_R = -\frac{dC_R}{dt} = k_2 C_R - k_1 C_A.$$

Концентрацию промежуточного продукта R в реакторе периодического действия найдем, учитывая, что $C_{R,0} = 0$

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{A,0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Дифференцируя полученное выражение для нахождения максимума, получим:

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{k_1 \cdot C_{A,0}}{k_2 - k_1} \cdot (-k_1 \cdot e^{-k_1 t} + k_2 \cdot e^{-k_2 t}) = 0,$$

откуда
$$t_{R,\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln(0,35 / 0,13)}{0,35 - 0,13} = 4,55 \text{ ч},$$

и, следовательно
$$C_{R,\max} = \frac{0,35 \cdot 4}{0,35 - 0,13} \cdot (e^{-(0,13 \cdot 4,55)} - e^{-(0,35 \cdot 4,55)}) = 2,33 \text{ кмоль/м}^3.$$

Для РИС, в котором протекает сложная последовательная реакция 1-го порядка, справедливы следующие выражения (вывод см. пример 3.2):

$$C_{R,\max} = \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \tau_{\max}}{(1 + k_1 \cdot \tau_{\max}) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau_{\max})} \text{ и } \tau_{R,\max} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}};$$

$$\tau_{R,\max} = \sqrt{\frac{1}{k_1 \cdot k_2}} = \sqrt{\frac{1}{0,35 \cdot 0,13}} = 4,7 \text{ ч};$$

$$C_{R,\max} = \frac{0,35 \cdot 4 \cdot 4,7}{(1 + 0,35 \cdot 4,7) \cdot (1 + 0,13 \cdot 4,7)} = 1,54 \text{ кмоль/м}^3.$$

Для 2-го реактора каскада из двух реакторов идеального смешения можно записать:

$$\frac{V}{W_0} = \tau = \frac{C_{R,2} - C_{R,1}}{r_{R,2}} = \frac{C_{R,2} - C_{R,1}}{k_1 \cdot C_{A,2} - k_2 \cdot C_{R,2}},$$

где $C_{R,2}, C_{R,1}$ – концентрации продукта R на выходе и входе 2-го реактора каскада; $r_{R,2}$ – скорость образования продукта R во 2-м реакторе каскада.

Принимая во внимание то, что $C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k_1 \cdot \tau)^2}$ и

$$C_{R,1} = \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)} \text{ получим}$$

$$C_{R,2} - \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \tau) \cdot (1 + k_2 \tau)} = \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \tau)^2} - k_2 \cdot C_R \cdot \tau,$$

$$\text{или } C_{R,2} \cdot (1 + k_2 \tau) - \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \tau)^2} = \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \tau) \cdot (1 + k_2 \tau)}.$$

Концентрация продукта R на выходе 2-го реактора каскада равна

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \tau \cdot [2 + (k_1 + k_2) \cdot \tau]}{[(1 + k_1 \tau) \cdot (1 + k_2 \tau)]^2}.$$

Максимум найдем методом подбора условного времени контакта следующим образом:

τ , ч	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	10,0
C_R , кмоль/м ³	0	1,003	1,500	1,725	1,815	1,820	1,782	1,505	0,892

откуда следует, что $C_{R,\max} = 1,82$ кмоль/м³.

При использовании каскада с бесконечно большим числом реакторов идеального смешения можно достигнуть такого же максимального выхода промежуточного продукта R , как в реакторе периодического действия.

В случае, когда желательно получить максимальную концентрацию вещества R , реактор периодического действия является наиболее эффективным для использования его при осуществлении сложного процесса.

3.2. Удельная производительность идеальных реакторов

Для непрерывно действующих реакторов в стационарных условиях работы удельная производительность по продукту R определяется выражением

$$G_R = F_R / V \text{ или } G_R = F_R / m_k. \quad (3.25)$$

В периодическом аппарате часть времени при каждой операции тратится на загрузку и выгрузку, подогрев и охлаждение и т. д. Поэтому к чистому времени реакции t необходимо добавить некоторое время непроизводительных затрат t_0

$$G_R = \frac{n_R}{V \cdot (t + t_0)}. \quad (3.26)$$

Выражая F_R через степень конверсии ключевого компонента A , получим для простой реакции $A \longrightarrow R$

$$G_R = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{V}, \quad (3.27)$$

для сложных реакций $A \longrightarrow R \longrightarrow \dots \longrightarrow S$

$$G_R = \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}{V}. \quad (3.28)$$

Удельная производительность реактора идеального вытеснения

$$G_{R,\text{РИВ}} = \frac{F_R}{V_{\text{РИВ}}} = \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}{V_{\text{РИВ}}} = \frac{X_A \cdot \Phi_R}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}}; \quad (3.29)$$

периодического реактора

$$G_{R,\text{ПР}} = \frac{n_R}{V_{\text{ПР}} \cdot (t_{\text{ПР}} + t_0)} = \frac{n_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}{V_{\text{ПР}} \cdot (t_{\text{ПР}} + t_0)} = \frac{X_A \cdot \Phi_R}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}}; \quad (3.30)$$

реактора идеального смешения

$$G_{R,\text{РИС}} = \frac{F_R}{V_{\text{РИС}}} = \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}{V_{\text{РИС}}} = |r_A| \cdot \Phi_R. \quad (3.31)$$

Как видим, удельные производительности идеальных реакторов периодического действия и идеального вытеснения различаются только временем непроизводительных затрат. Оно особенно сильно сказывается при небольшой длительности реакции, т. е. для относительно быстро протекающих реакций. Поэтому периодические аппараты сохранили свое значение только для процессов большой продолжительности (3–5 ч и более), а также при малых масштабах производства или при выпуске на данной установке попеременно то одного, то другого продукта. Периодические реакторы в основном применяются для жидкофазных реакций (см. рис. 3.4).

Их выполняют в виде аппаратов с мешалкой и теплообменом за счет рубашки и внутренних змеевиков (рис. 3.4, а), пустотелых аппаратов с перемешиванием жидкости за счет ее циркуляции через выносной теплообменник (рис. 3.4, б) или реакционных колонн с перемешиванием за счет барботирования газа – реагента и внутренним либо выносным теплообменом (рис. 3.4, в).

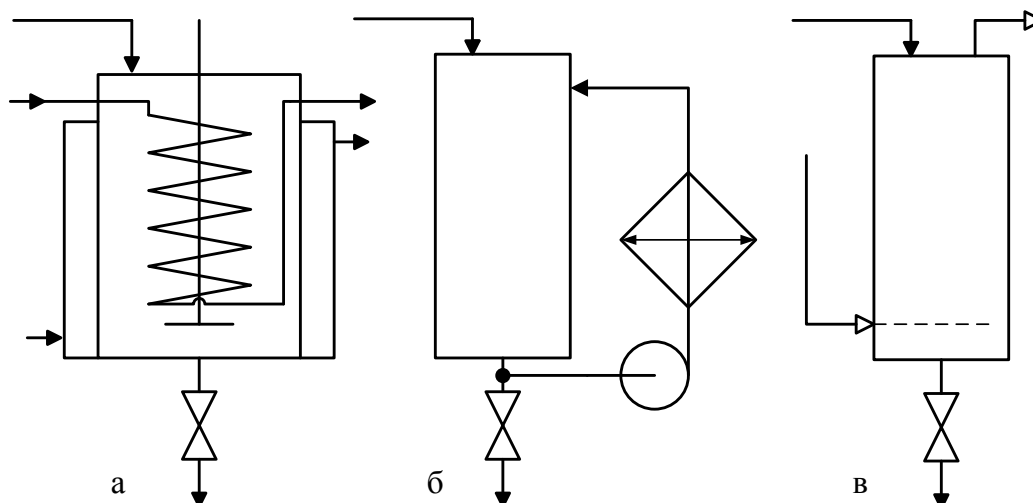


Рис. 3.4. Типы периодических реакторов:
а – аппарат с мешалкой, рубашкой и встроенным змеевиком;
б – аппарат с циркуляционным перемешиванием и внешним теплообменником;
в – колонна с перемешиванием барботирующим газом

Непрерывно действующие реакторы имеют определенные преимущества перед периодическими аппаратами и наиболее широко используются на практике. В первую очередь это обусловлено стационарностью параметров их работы, более простым обслуживанием и управлением, лучшей возможностью автоматизации производства и как следствие более высокой производительностью труда.

Сравним удельные производительности реакторов идеального смешения и идеального вытеснения:

$$\frac{G_{R, \text{РИС}}}{G_{R, \text{РИВ}}} = \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R / V_{\text{РИС}}}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R / V_{\text{РИВ}}} = \frac{|r_A|}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (3.32)$$

Соотношение (3.8.) зависит от вида кинетического уравнения:
 для реакции нулевого порядка $r_A = k$

$$\frac{G_{R, \text{РИС}}}{G_{R, \text{РИВ}}} = 1; \quad (3.33)$$

для реакции первого порядка $r_A = k \cdot C_A$

$$\frac{G_{R, \text{РИС}}}{G_{R, \text{РИВ}}} = \frac{k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) [-\ln(1 - X_A)]}{X_A \cdot k \cdot C_{A,0}} = \frac{1 - X_A}{X_A} [-\ln(1 - X_A)]; \quad (3.34)$$

для реакции второго порядка $r_A = k \cdot C_A^2$

$$\frac{G_{R, \text{РИС}}}{G_{R, \text{РИВ}}} = \frac{k \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A)^2}{X_A \cdot k \cdot C_{A,0}^2} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = 1 - X_A. \quad (3.35)$$

В обоих последних случаях при $X_A > 0$ отношение удельных производительностей этих реакторов меньше единицы (см. рис. 3.5), из чего следует **общий вывод:**

для всех реакций с кинетическими уравнениями простого типа, имеющих суммарный порядок больше нуля, реакторы вытеснения более производительны, чем аппараты смешения. Реакторы полного смешения особенно невыгодны при проведении процесса до высокой степени конверсии.

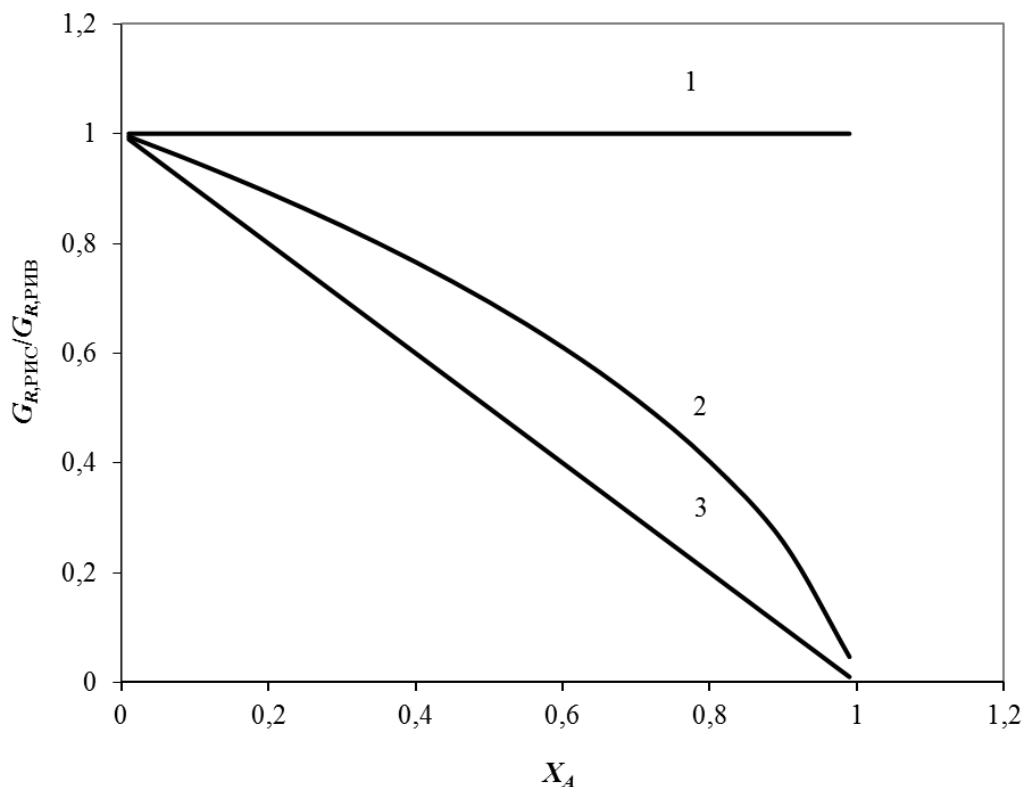


Рис. 3.5. Относительная эффективность аппаратов идеального смешения и идеального вытеснения для реакций нулевого (1), первого (2) и второго (3) порядка

Следовательно, с точки зрения удельной производительности обычно предпочтительны реакторы, близкие к модели идеального вытеснения. Таковыми являются змейковые аппараты (рис. 3.6, а) с охлаждением или нагреванием по типу теплообменников «труба в трубе», реакторы типа кожухотрубных теплообменников (рис. 3.6, б) и аппараты с насадкой (рис. 3.6, в) при условии турбулентного движения потока и значительном отношении их длины к гидравлическому диаметру. Такие реакторы используются для гомогенных гомофазных процессов в газовой или жидкой фазе, а последние два — также для гетерофазных реакций (в системе газ — жидкость или жидкость — жидкость) и для гетерогенно-каталитических

процессов. Практическая область их применения как аппаратов, близких к аппаратам идеального вытеснения, ограничена сравнительно быстрыми реакциями с временем контакта менее 1...2 мин. В противном случае чрезмерно возрастает длина труб и их гидравлическое сопротивление или при снижении скорости потока он перестает быть турбулентным.

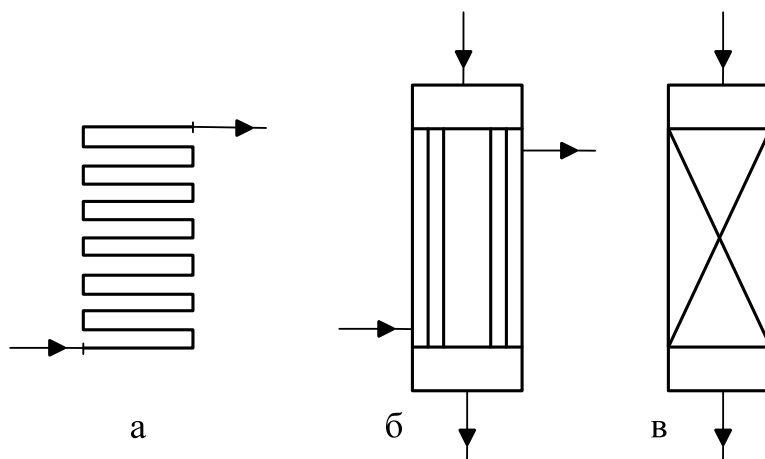


Рис. 3.6. Типы реакторов, близких к модели идеального вытеснения:
а – змеевиковый; б – трубчатый; в – аппарат с насадкой

Реакторы полного смешения, которые применяют в виде аппаратов с мешалкой или проточно-циркуляционных установок, обычно менее производительны, особенно при высокой степени конверсии сырья. Однако они имеют преимущества при проведении очень быстрых и сильно экзотермических реакций. В этом случае, при значительной концентрации реагентов на входе, в аппарат вытеснения выделяется слишком много тепла и возможен перегрев смеси или даже взрыв. В отличие от этого в реакторе смешения происходит моментальное разбавление реагентов в большом объеме реакционной смеси. Нередко режим смешения оказывается благоприятным для выведения смеси за пределы взрывоопасных концентраций, а также для проведения гетерофазных процессов, когда перемешивание ускоряет массообмен между фазами.

3.3. Удельная производительность каскада реакторов идеального смешения

Для непрерывного проведения ряда процессов используют каскад реакторов смешения. Удельная производительность каскада из n реакторов (КРИС) одинакового объема, для простой реакции первого порядка $A \longrightarrow R$, равна

$$G_{R, \text{КРИС}} = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{n \cdot V_i} = \frac{k \cdot C_{A,0} \cdot X_A}{n \cdot \left[(1 - X_A)^{-1/n} - 1 \right]}, \quad (3.36)$$

а ее отношение к удельной производительности реактора удельного вытеснения для реакции первого порядка определяется выражением

$$\frac{G_{R, \text{КРИС}}}{G_{R, \text{РИВ}}} = \frac{-\ln(1 - X_A)}{n \cdot \left[(1 - X_A)^{-1/n} - 1 \right]}. \quad (3.37)$$

Значения относительных эффективностей каскада для степени конверсии $X_A = 0,95$ при разных n составляют:

Число реакторов в каскаде	1	2	4	8
Относительная эффективность каскада реакторов	0,157	0,428	0,672	0,807

Нетрудно видеть, что каскад значительно эффективнее единичного реактора полного смешения. Так, например, каскад из двух реакторов в 2,5 раза эффективнее единичного аппарата, а каскад из 4-х реакторов – более чем в 4 раза.

С увеличением числа реакторов в каскаде его удельная производительность приближается к аппарату идеального вытеснения.

Физический смысл выведенных зависимостей ясен из рис. 3.7.

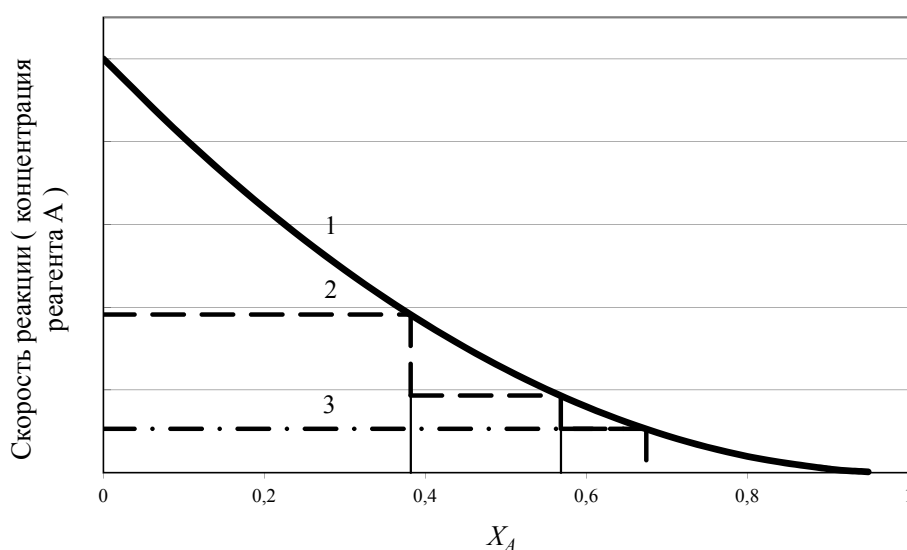


Рис. 3.7. Профили скоростей и концентраций в реакторе идеального вытеснения (1 —), идеального смешения (3 — . — . —) и в каскаде реакторов ($n = 3$) идеального смешения (2 — —) для реакции 2-го порядка

Для реактора идеального вытеснения концентрации и скорости реакций падают постепенно по некоторой кривой. В единичном реакторе полного смешения концентрация падает сразу до конечной величины, обу-

славливая низкую скорость реакции и удельную производительность. В каскаде реакторов концентрации и скорость падают ступенчато, обеспечивая промежуточное значение его удельной производительности.

3.4. Удельная производительность различных сочетаний идеальных реакторов

Кроме каскада реакторов идеального смешения, используют и другие сочетания идеальных реакторов. Наибольшее значение имеют последовательности вытеснение – вытеснение, вытеснение – смешение, смешение – вытеснение (рис. 3.8). Первую из них применяют при необходимости промежуточного подогрева или охлаждения реакционной массы (рис. 3.8, а), а также при введении в нее дополнительных компонентов (рис. 3.8, б). Последовательность реакторов вытеснения и смешения (рис. 3.8, в) используют редко. По удельной производительности она уступает единичному аппарату вытеснения, не имея по сравнению с ним каких-либо преимуществ.

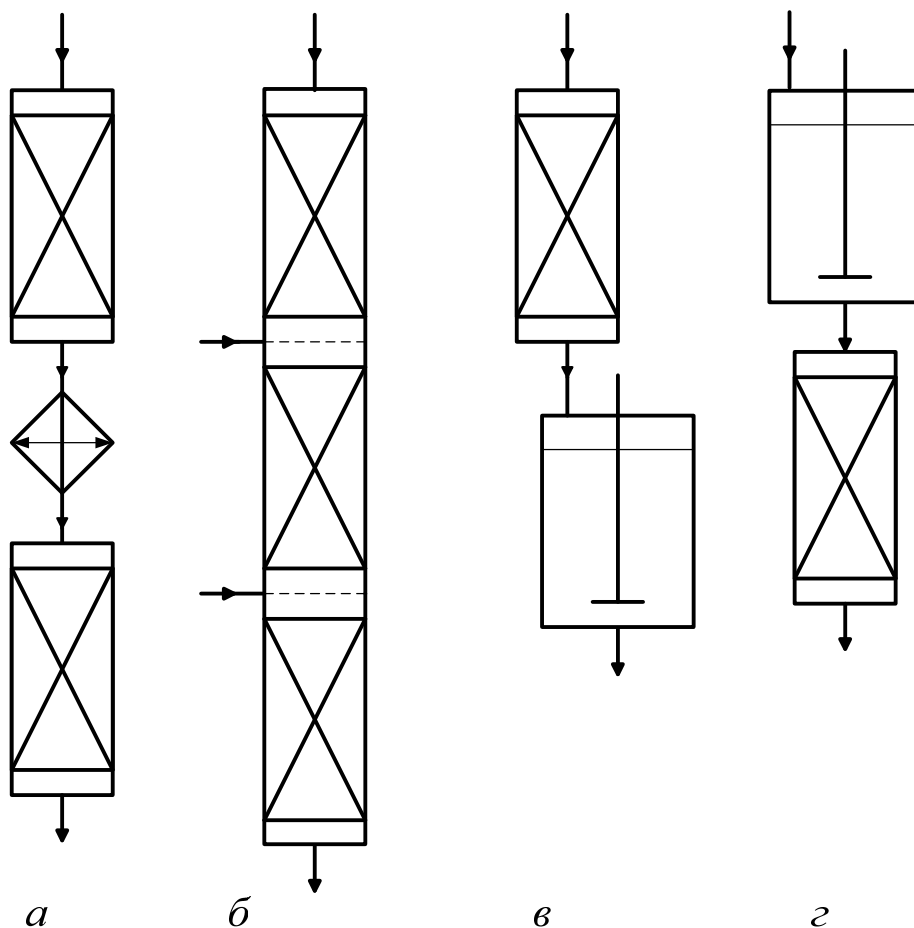
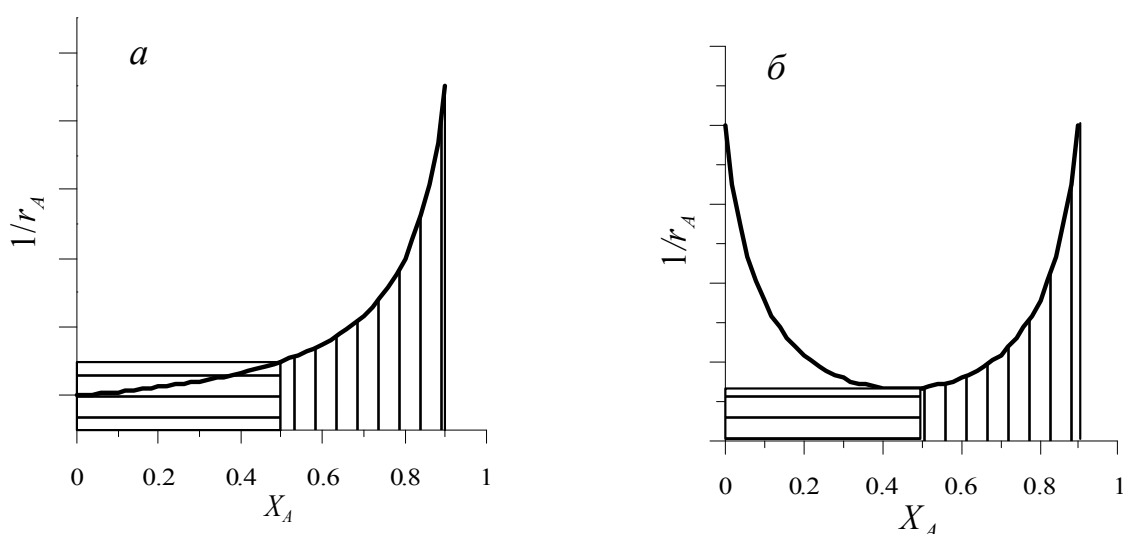


Рис. 3.8. Сочетание реакторов:

- а – вытеснения с промежуточным теплообменом;
 б – вытеснения с промежуточным введением компонентов;
 в – вытеснения – смешения; г – смешения – вытеснения

Последовательность реакторов полного смешения и идеального вытеснения (см. рис. 3.8, *з*) довольно широко применяется в промышленности. В соответствии с характеристическим уравнением для РИВ величина $V/F_{A,0}$ равна площади, ограниченной кривой обратной скорости, осью абсцисс и координатами начальной и конечной степени конверсии. Для реактора полного смешения та же величина равна площади прямоугольника, стороны которого ограничены начальной и конечной степенью конверсии, осью абсцисс и значением обратной скорости при конечной степени конверсии. Очевидно, при прочих равных условиях, чем меньше эти площади, тем выше удельная производительность аппаратов или их последовательностей.



*Рис. 3.9. Графический способ оценки удельной производительности реакторов и их сочетаний:
а – реакция с падающей кривой скорости по степени конверсии;
б – автокаталитическая реакция*

Как видно из рис. 3.9, *а*, для обычных реакций с падающей кривой скорости и соответственно растущей кривой обратной скорости удельная производительность системы смешение–вытеснение меньше, чем для РИВ, но больше, чем для РИС. В этом случае применение такой комбинации реакторов имеет особенный смысл для быстрых и сильно экзотермических реакций, когда первый, самый интенсивный (или взрывоопасный) период реакции проводится в РИС или на проточно-циркуляционной установке, а заключительный – в трубчатом РИВ, позволяющем наиболее эффективно достичь высокой степени конверсии (окисление азотной кислотой, перегруппировка циклогексаноноксима). Другая область применения этой последовательности состоит в осуществлении реакций, имеющих индукционный период. Например, для ав-

токаталитических реакций кривая обратной скорости имеет вид, изображенный на рис. 3.9, б. Начальный участок снижения обратной скорости (увеличения скорости) обусловлен накоплением продукта, который может катализировать реакцию. Конечный же участок кривой обратная скорость – степень конверсии обусловлен снижением концентрации реагентов, причем в некоторой точке достигается минимум обратной скорости. Как следует из заштрихованной площади на рис. 3.9, б, наименьший реакционный объем (или максимальная удельная производительность) для такого процесса достигается при осуществлении первого его периода (до минимума обратной скорости) в РИС и последующего периода в РИВ.

3.5. Влияние параметров процесса на удельную производительность реакторов

Кроме типа реакторов или их сочетаний, на удельную производительность большое влияние оказывают параметры процесса, а именно: начальные концентрации или парциальные давления реагентов, их молярное соотношение, степень конверсии и температура.

Для необратимых реакций $v_A A \longrightarrow v_R R + \dots$ или $v_A A + v_Y Y \longrightarrow v_R R + \dots$, описываемых кинетическими уравнениями простого типа $r = k \cdot \prod_i C_i^{n_i}$ или $r = k \cdot \prod_i P_i^{n_i}$, последние можно преобразовать в выражения: $r = k \cdot C_{A,0}^{\sum n_i} \cdot f(X_A, \beta_Y)$ или $r = k \cdot P_{A,0}^{\sum n_i} \cdot f(X_A, \beta_Y, \varepsilon)$, где β_Y – избыток второго реагента; ε – коэффициент изменения реакционного объема. При подстановке этих выражений в уравнение удельной производительности любого реактора множитель $C_{A,0}^{\sum n_i}$ или $P_{A,0}^{\sum n_i}$ остается в полученном решении

$$G_{R, \text{РИС}} = \frac{v_R}{v_A} r = \frac{v_R}{v_A} \cdot k \cdot C_{A,0}^{\sum n_i} \cdot f(X_A, \beta_Y), \quad (3.38)$$

или
$$G_{R, \text{РИС}} = \frac{v_R}{v_A} r = \frac{v_R}{v_A} \cdot k \cdot P_{A,0}^{\sum n_i} \cdot f(X_A, \beta_Y, \varepsilon). \quad (3.39)$$

Значение констант скорости зависят только от температуры, и эта зависимость подчиняется уравнению Аррениуса $k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$.

Из этого следует, что удельная производительность реакторов для реакций, описываемых кинетическими уравнениями простого типа, зависит от начальной концентрации или парциального давления ключево-

го реагента, степени конверсии, соотношения исходных реагентов, стехиометрии реакции, температуры.

*Зависимость удельной производительности реакторов
от начальной концентрации ключевого реагента*

Удельная производительность реакторов для реакций, описываемых кинетическими уравнениями простого типа, при прочих равных условиях прямо пропорциональна начальным концентрациям или парциальным давлениям реагентов в степени, равной суммарному порядку реакции. Такая зависимость для реакции нулевого, первого и второго порядка показана на рис. 3.10 (кривые 1, 2, 3).

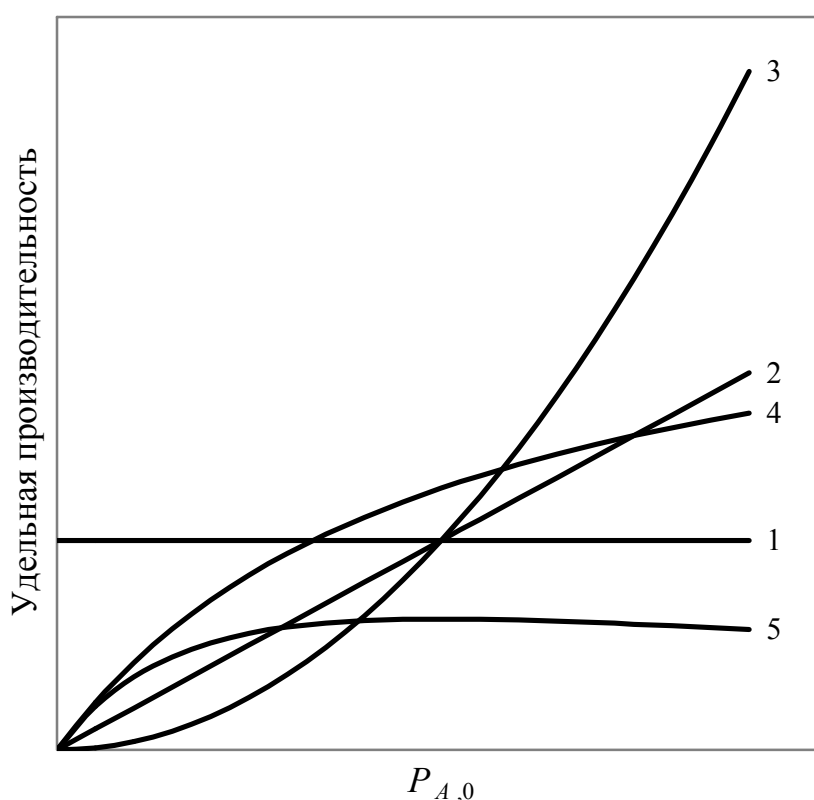


Рис. 3.10. Зависимость удельной производительности реакторов от начального парциального давления (концентрации) основного реагента при прочих равных условиях для реакции нулевого (1), первого (2) и второго (3) порядка, а также для реакций с кинетическим уравнением $r = k' \cdot P_A / (1 + b_A P_A)$ (4)

и для реакций с кинетическим уравнением $r = k' \cdot P_A / (1 + b_A P_A)^2$ (5)

Для реакций с кинетическим уравнением $r = k \cdot P_A / (1 + b P_A)$ или $r = k \cdot C_A / (1 + K C_A)$ удельная производительность растет при повыше-

нии начальных концентраций или парциальных давлений по затухающей кривой (кривая 4).

При гетерогенном катализе знаменатель кинетического уравнения нередко находится в квадрате, например $r = k \cdot P_A / (1 + b_i P_A)^2$. В этом случае в зависимости от значений k , b_i и X_A удельная производительность может при определенном начальном парциальном давлении реагента A проходить через максимум (кривая 5). Максимальную удельную производительность можно найти решением уравнений удельной производительности для данного кинетического уравнения и типа реактора. Это наиболее просто осуществить для аппаратов идеального смешения.

Для обратимых реакций типа $A \rightleftharpoons R$, $2A \rightleftharpoons 2R$ или $2A \rightleftharpoons R$ изложенные зависимости сохраняют свое значение, однако обратимые реакции расщепления $A \rightleftharpoons R + S$ имеют одну важную особенность. С точки зрения термодинамики здесь следует снижать парциальное давление $P_{A,0}$, чтобы повысить равновесную степень конверсии. С позиций же химической кинетики $P_{A,0}$ целесообразно повышать, чтобы ускорить прямую реакцию. В результате имеется некоторое парциальное давление, при котором удельная производительность реактора становится максимальной.

Пример 3.4. Для обратимой гетерогенно-каталитической реакции $A \rightleftharpoons R + S$ с кинетическим уравнением $r = k_1 [P_A - (1/K_P) P_R P_S]$ найти для реактора идеального смешения общее решение для $P_{A,0}$, при котором достигается максимум удельной производительности, и проанализировать его.

Решение. Учитывая степень изменения объема реакционной смеси, имеем:

$$G_{R,\text{РИС}} = k_1 \left\{ P_{A,0} \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon X_A} - \frac{1}{K_P} \cdot P_{A,0}^2 \cdot \frac{X_A^2}{(1 + \varepsilon X_A)^2} \right\};$$

$$\frac{dG_{R,\text{РИС}}}{dP_{A,0}} = k_1 \left\{ \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} - \frac{2P_{A,0}}{K_P} \cdot \frac{X_A^2}{(1 + \varepsilon \cdot X_A)^2} \right\} = 0;$$

$$P_{A,0,\text{max}} = \frac{K_P (1 - X_A) (1 + \varepsilon \cdot X_A)}{2X_A^2}.$$

Следовательно, оптимальное для удельной производительности, начальное парциальное давление реагента пропорционально константе равновесия, растет при повышении ε и падает с увеличением степени конверсии X_A . Это означает, что для реакций с низкой константой равновесия (дегидрирования

алкилбензолов, бутана и изопентана) максимальная удельная производительность достигается при их парциальном давлении ниже атмосферного.

Зависимость удельной производительности реакторов от степени конверсии ключевого реагента

Большое влияние на удельную производительность реакторов оказывает степень конверсии. Так, для простой необратимой реакции $\nu_A A \longrightarrow \nu_R R$ с кинетическим уравнением $r = k \cdot C_A^n$ (или $r = k \cdot P_A^n$) и $\varepsilon = 0$ при проведении ее в аппарате полного смешения

$$G_R = \frac{\nu_R}{\nu_A} \cdot k \cdot C_{A,0}^n \cdot (1 - X_A)^n.$$

Следовательно, с повышением степени кон-

версии удельная производительность падает тем более резко, чем выше суммарный порядок (рис. 3.11, кривые 1 и 2), причем при $X_A \rightarrow 1$ она стремится к нулю. Для реакторов идеального вытеснения ее снижение с конверсией выражено не так сильно (рис. 3.11, кривые 3 и 4), вследствие чего эти реакторы предпочтительны для процессов, где особенно желательна высокая степень конверсии сырья. В случае обратимых реакций (рис. 3.11, кривая 5) удельная производительность стремится к нулю, когда степень конверсии приближается к ее равновесной величине, а движущая сила обратимой реакции ($X_A^{\text{равн}} - X_A$) – к нулю.

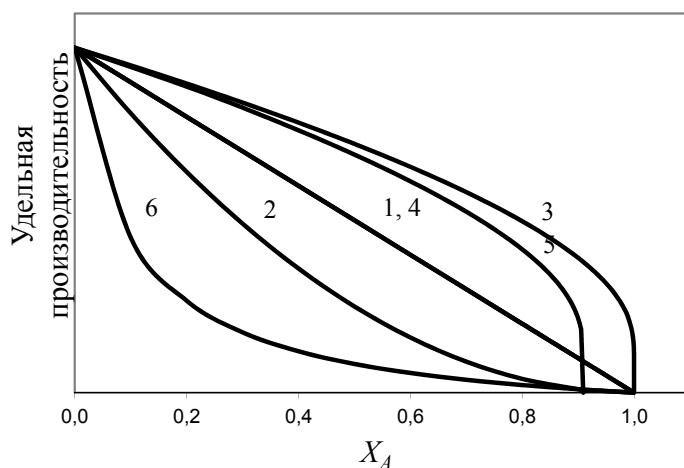


Рис. 3.11. Зависимость удельной производительности от степени конверсии для реакции первого (1) и второго (2) порядков в ПИС; для реакции первого (3) и второго (4) порядков в ПИВ; для обратимой реакции (5) в ПИВ; для реакции, тормозимой образующимися продуктами (6) в ПИС

Для реакций, тормозимой образующимися продуктами, удельная производительность падает с повышением степени конверсии особенно сильно, что показано на рис. 3.11 (кривая 5) для примера реакции с кинетическим уравнением $r = k \cdot P_A / (1 + b_B P_B)$ при $P_{A,0} = 1$ и $b_B = 10 \text{ МПа}^{-1}$ в реакторе полного смешения.

Таким образом, кроме реакции нулевого порядка, удельная производительность существенно зависит от степени конверсии, падая до нуля при $X_A \rightarrow 1$ или $X_A \rightarrow X_A^{\text{равн}}$. Поэтому для полного завершения реакции требуется бесконечно большой объем реактора, что практически невозможно. Это одна из причин широко распространенного в промышленности неполного превращения реагентов, которые после разделения смеси возвращают на реакцию (рецикл исходных реагентов).

Зависимость удельной производительности реакторов от соотношения исходных реагентов

Еще один способ воздействия на удельную производительность реакторов состоит в применении избытка одного из реагентов, если оба они влияют на скорость реакции. Так, для реакции $A + Y \longrightarrow R + S$ с кинетическим уравнением $r = k \cdot C_A \cdot C_Y = k \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A)$ получим удельную производительность реактора полного смешения: $G_{R,\text{РИС}} = k \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A)$. Применяя избыток второго реагента Y , можно при той же конверсии повысить удельную производительность. Так, при $C_{A,0} = 1$, $\beta_Y = 1$ и $X_A = 0,9$ имеем: $G_{R,\text{РИС}} = k \cdot 1^2 \cdot (1 - 0,9) \cdot (1 - 0,9) = 0,01 \cdot k$. При $X_A = 0,9$ и $\beta_Y = 1,5$ получим: $G_{R,\text{РИС}} = k \cdot 1^2 \cdot (1 - 0,9) \cdot (1,5 - 0,9) = 0,06 \cdot k$, т. е. удельная производительность возрастает в шесть раз. Если же удельную производительность сохранять постоянной, то увеличение избытка второго реагента Y приводит к увеличению степени конверсии. Например, сохранив $G_{R,\text{РИС}} = 0,01 \cdot k$, при $\beta_Y = 1,5$ получим:

$$0,01 \cdot k = k \cdot 1^2 \cdot (1 - X'_A) \cdot (\beta_Y - X'_A),$$

или
$$0,01 = 1,5 - 2,5X'_A + X'^2_A,$$

откуда
$$X'_A = (2,5 - \sqrt{6,25 - 4 \cdot 1,49}) / 2 = 0,98.$$

Прием введения избытка более дешевого реагента широко используется в химической технологии (гидролиз хлорпроизводных щелочами, гидрирование органических веществ водородом и т. д.). Для обратимых

реакций этот эффект дополняется смещением равновесия и возможностью более полного превращения основного реагента в продукты (например, при этерификации).

В связи с изложенным следует отметить, что для газофазных реакций с фиксированным общим давлением и кинетическими уравнениями типа $r = k \cdot P_A \cdot P_Y$ или $r = k \cdot P_A \cdot P_Y / (1 + b_A P_A + b_Y P_Y)$ и т. п. удельная производительность реакторов всегда имеет максимум при определенном соотношении реагентов.

Пример 3.5. Для газофазной реакции $A + Y \longrightarrow R + S$ с кинетическим уравнением $r = k \cdot P_A \cdot P_Y$ найти общее решение для максимума удельной производительности реактора полного смешения в зависимости от избытка второго реагента β_Y и проанализировать его. Сравнить удельную производительность при $X_A = 0,9$ и $\beta_Y = 1$, $\beta_{Y, \max}$, $\beta_Y = 5$.

Решение. Для реактора полного смешения при $\varepsilon = 0$ $G_{R, \text{РИС}} = k \cdot P_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A)$, причем $P_{\text{общ}} = P_{A,0} + \beta_Y P_{A,0} = P_{A,0} (1 + \beta_Y)$, откуда $G_{R, \text{РИС}} = \frac{k \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A)}{(1 + \beta_Y)^2}$.

Находим производную и приравниваем ее к нулю:

$$\frac{dG_{R, \text{РИС}}}{d\beta_Y} = k \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot (1 - X_A) \frac{(1 + \beta_Y)^2 - (\beta_Y - X_A) \cdot (2 + 2\beta_Y)}{(1 + \beta_Y)^4} = 0,$$

$$(1 + \beta_Y)^2 = 2(\beta_Y - X_A) \cdot (1 + \beta_Y), \text{ откуда } \beta_{Y, \max} = 2X_A + 1.$$

Таким образом, максимум удельной производительности достигается при тем большем избытке второго реагента, чем выше степень конверсии X_A .

Сравним удельные производительности при заданных условиях:

$$\beta_Y = 1, \quad G_{R, \text{РИС}} = \frac{k \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot (1 - 0,9) \cdot (1 - 0,9)}{(1 + 1)^2} = 0,0025 \cdot k \cdot P_{\text{общ}}^2;$$

$$\beta_{Y, \max} = 2 \cdot 0,9 + 1 = 2,8, \quad G_{R, \text{РИС}} = \frac{k \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot (1 - 0,9) \cdot (2,8 - 0,9)}{(1 + 2,8)^2} = 0,013 \cdot k \cdot P_{\text{общ}}^2;$$

$$\beta_Y = 5, \quad G_{R, \text{РИС}} = \frac{k \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot (1 - 0,9) \cdot (5 - 0,9)}{(1 + 5)^2} = 0,0114 \cdot k \cdot P_{\text{общ}}^2.$$

Зависимость удельной производительности реакторов от температуры

Наконец, удельная производительность реакторов сильно зависит от температуры. Эта зависимость обусловлена зависимостями констант скорости и равновесия от температуры. Для необратимых реакций кон-

станты скорости и соответственно производительность реакторов растут с повышением температуры. То же справедливо для обратимых эндотермических реакций, когда повышение температуры ведет к росту как константы скорости, так и равновесной степени конверсии реагентов. По-иному обстоит дело у обратимых экзотермических превращений, когда термодинамика и кинетика предъявляют противоположные требования к температуре процесса. Действительно, равновесие смещается здесь в желательную сторону при снижении температуры, что вызывает уменьшение скорости и производительности реактора. Противопоставление этих влияний позволяет найти оптимальную температуру или профиль температур обратимой экзотермической реакции.

Рассмотренное явление можно пояснить на примере обратимой реакции $A \rightleftharpoons R$ с кинетическим уравнением $r = k_1 C_A - k_{-1} C_R$ или

$$r = k_1 \left[C_{A,0} \cdot (1 - X_A) - \frac{1}{K_C} \cdot C_{A,0} \cdot X_A \right] = k' \cdot (C_A - C_A^{\text{равн}}) = k' \cdot C_{A,0} \cdot (X_A^{\text{равн}} - X_A).$$

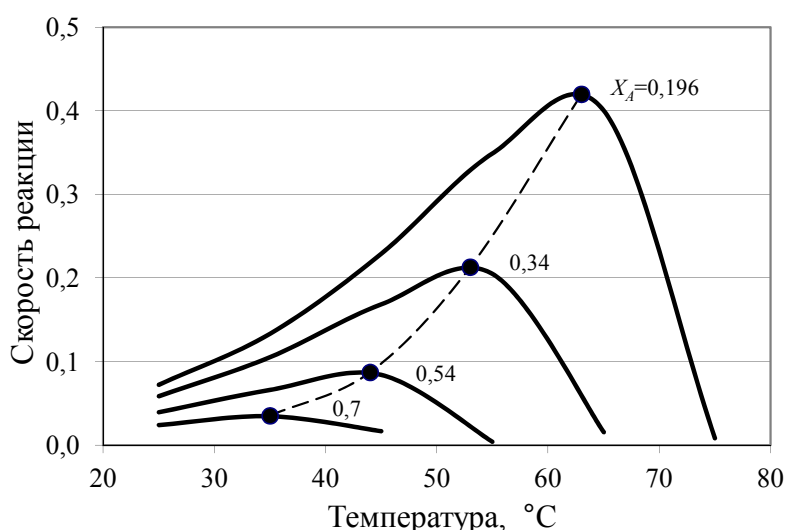


Рис. 3.12. Зависимость скорости обратимой экзотермической реакции от температуры при разной степени конверсии

Для экзотермических реакций K_C падает с температурой, и поэтому множитель в квадратных скобках уменьшается с повышением, как степени конверсии, так и температуры, причем при приближении к равновесию он стремится к нулю. Когда «движущая» сила обратимой реакции $(X_A^{\text{равн}} - X_A)$ еще велика, повышение температуры сказывается

главным образом на увеличении константы скорости, и $r = k' \cdot C_{A,0} \cdot (X_A^{\text{равн}} - X_A)$ растет. Однако при малом значении $(X_A^{\text{равн}} - X_A)$ для повышения скорости становится выгодным увеличить эту разность, т. е. понизить температуру реакции. Следовательно, при каждой степени конверсии, кроме $X_A = 0$, для обратимой экзотермической реакции имеется некоторая температура, при которой скорости процесса и производительность реактора максимальные (см. рис. 3.12).

Эта температура тем ниже, чем выше степень конверсии, и для данного случая выгоден постепенно понижающийся профиль температур (см. рис. 3.13). Последнее относится к реакторам периодического действия и идеального вытеснения. При безградиентных условиях, когда реактор работает при постоянной температуре, оптимальная температура определяется ординатой кривой при заданной степени конверсии, а при использовании каскада реакторов полного смешения, температуру нужно менять ступенчато в соответствии с принятой для каждого реактора степенью конверсии.

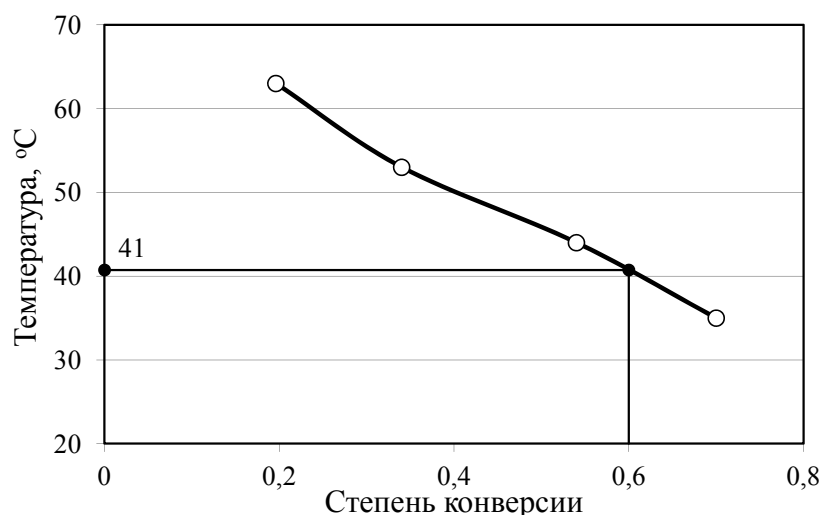


Рис. 3.13. Оптимальный профиль температур для обратимой экзотермической реакции

Пример 3.6. Для обратимой экзотермической реакции $A \rightleftharpoons R$ найдены: $K_{C,298} = 19,0$; $\Delta H = -75000$ Дж/моль; $k_1 = 3 \cdot 10^7 \cdot \exp(-48600/RT)$ мин⁻¹. Найти оптимальный профиль температуры для реактора идеального вытеснения и оптимальную температуру для аппарата полного смешения $X_A = 0,60$, если верхний предел температуры составляет 65 °C.

Решение. Пренебрегая изменением теплового эффекта с температурой, для 10-градусных интервалов от 25 до 75 °С находим константы равновесия по формуле

$$\ln(K_T / K_{298}) = -(\Delta H / R) \cdot (1/T - 1/298).$$

Для тех же температур вычисляем по заданному кинетическому уравнению константы скорости и скорость реакции для ряда степеней конверсии

$$|r_A| = k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_R = k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \left(1 - X_A - \frac{1}{K_C} X_A\right)$$

(принимаям $C_{A,0} = 1$, так как от этого конечный результат не зависит) и сводим их в табл. 3.1.

С ростом температуры константы скорости и равновесия изменяются в противоположных направлениях. На рис. 3.12 представлены зависимости скорости обратимой экзотермической реакции от температуры при разных степенях конверсии. Для каждой степени конверсии при определенной температуре имеется максимум скорости. По точкам этих максимумов строим оптимальный профиль температур для РИВ (рис. 3.13). По ординате при $X_A = 0,60$ находим, что для единичного реактора полного смешения оптимальной будет температура 41 °С.

Таблица 3.1

*Значения скорости обратимой экзотермической реакции
в зависимости от температуры и степени конверсии, [моль/(л·мин)]*

T, °С	K _C	k ₁ , мин ⁻¹	Степень конверсии				
			0,1	0,196	0,34	0,54	0,7
25	19	0,091	0,081	0,072	0,058	0,039	0,024
35	7,11	0,172	0,152	0,133	0,105	0,066	0,035
45	2,83	0,312	0,270	0,229	0,168	0,084	0,016
55	1,19	0,546	0,446	0,349	0,205	0,004	
65	0,53	0,925	0,657	0,401	0,015		
75	0,25	1,521	0,749	0,008			

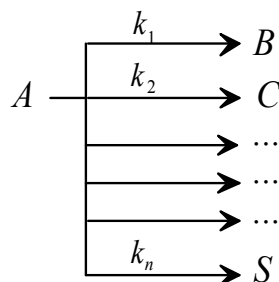
4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ

4.1. Влияние концентраций исходных реагентов и степени их конверсии на селективность и выход в сложных реакциях

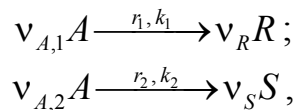
В данном разделе на примере реактора идеального смешения проанализируем зависимость селективности и выхода в сложных реакциях от величины C_i (P_i) и X_A , так как для него существует наиболее простая связь селективности с кинетикой, и сохраняются общие для реакторов всех типов закономерности. Особенностью такого типа реактора ввиду постоянства концентраций, температуры и скоростей по его объему является равенство дифференциальной и интегральной селективности.

4.1.1. Необратимые параллельные реакции

Общая схема таких реакций следующая:



Рассмотрим параллельную реакцию произвольного порядка



где R – целевой продукт; S – побочный продукт; $r_1 = k_1 \cdot C_A^{n_1}$; $r_2 = k_2 \cdot C_A^{n_2}$; n_1 и n_2 – порядки целевой и побочной реакций.

Селективность процесса выразится как отношение скорости образования целевого продукта к скорости расходования исходного реагента

$$\Phi_R^A = \Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{r_R}{|r_A|} = \frac{\frac{v_{A,1}}{v_R} r_1}{\frac{v_{A,1}}{v_R} r_1 + \frac{v_{A,2}}{v_S} r_2} = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{r_2}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{n_2 - n_1}}.$$

Учитывая, что $C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A)$ можно записать

$$\Phi_R^A = \Phi_{R, \text{PIS}}^A = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_2 - n_1} \cdot (1 - X_A)^{n_2 - n_1}}. \quad (4.1)$$

Полученное уравнение показывает, что селективность сложной параллельной реакции, протекающей в непрерывном реакторе идеального смешения, зависит в общем случае **от степени конверсии исходного реагента, его начальной концентрации, порядков основной и побочной реакции, стехиометрии реакций и отношения констант скорости основной и побочной реакции**. В свою очередь отношение констант скорости зависит от температуры проведения процесса. Влияние температуры проведения процесса, типа реактора и способа введения реагентов в реактор на селективность и выход в сложных реакциях будет рассмотрено в следующих разделах.

Проанализируем уравнение (4.1). Начальная концентрация ключевого реагента A и член $(1 - X_A)$ входят в уравнение в степени равной разнице порядков побочной и основной реакции. Знак этой разницы определяет зависимость селективности от начальной концентрации ключевого реагента A и степени конверсии. Обозначим $\frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_2 - n_1} = \lambda$,

$n_2 - n_1 = m$ и возьмем производную по X_A

$$\frac{d\Phi_R^A}{dX_A} = \frac{m \cdot \lambda \cdot (1 - X_A)^{m-1}}{\left[1 + \lambda \cdot (1 - X_A)^m\right]^2}.$$

Знак производной совпадает со знаком m , так как $(1 - X_A) > 0$ и $\left[1 + \lambda \cdot (1 - X_A)^m\right]^2 > 0$. При этом возможны три следующих случая.

Случай 1: $m = 0$ ($n_1 = n_2$). В этом случае $d\Phi_R^A/dX_A = 0$ и селективность не зависит от степени превращения, т. е.

$$\Phi_R^A(X_A) = \Phi_R^A(0) = \frac{1}{1 + \lambda} = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_2 - n_1}}. \quad (4.2)$$

Случай 2: $m < 0$ ($n_1 > n_2$). Здесь $d\Phi_R^A/dX_A < 0$ и, следовательно, селективность монотонно убывает при возрастании X_A .

Случай 3: $m > 0$ ($n_2 > n_1$). Здесь $d\varphi_R^A/dX_A > 0$ и селективность монотонно возрастает при увеличении степени превращения.

Кроме того,

$$\varphi_R^A(1) = \begin{cases} 1 & \text{при } m > 0 \\ \frac{1}{1+\lambda} & \text{при } m = 0 \\ 0 & \text{при } m < 0. \end{cases} \quad (4.3)$$

Характер зависимости $\varphi_R^A(X_A)$ для всех перечисленных случаев приведен на рис. 4.1.

В соответствие с уравнением (4.1) при $m = 0$ ($n_1 = n_2$) начальная концентрация исходного реагента не влияет на селективность процесса. При $m < 0$ ($n_1 > n_2$) увеличение начальной концентрации исходного реагента приводит к повышению селективности процесса, а при $m > 0$ ($n_2 > n_1$) наоборот, к ее снижению (см. рис. 4.2).

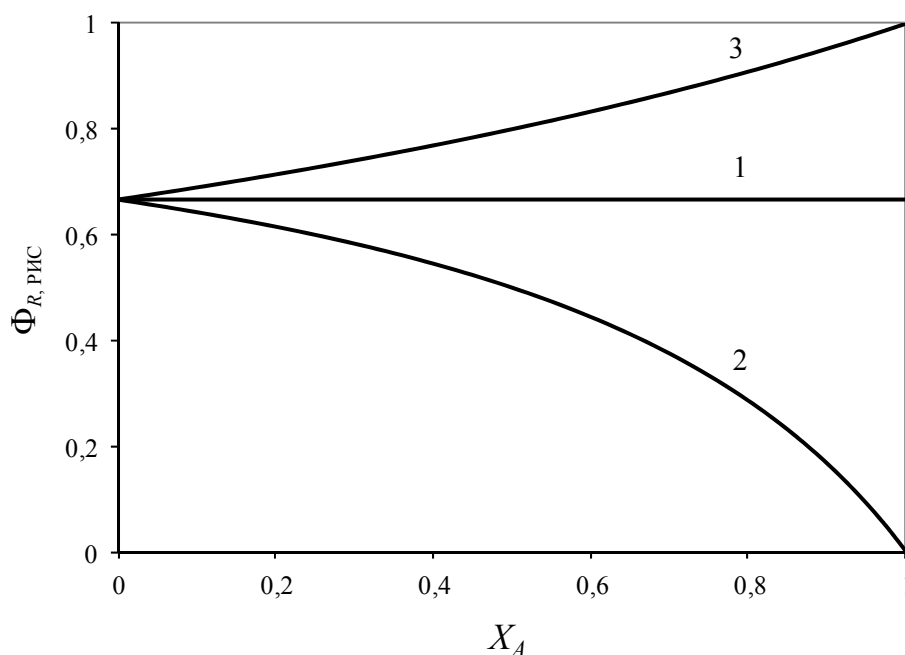
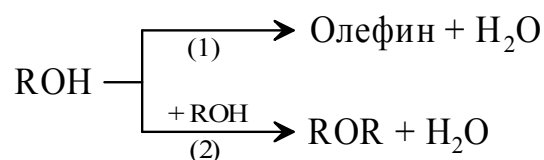


Рис. 4.1. Зависимость селективности от степени конверсии для параллельных реакций одинаковых порядков (1), для реакций с порядками целевой реакции больше (2) и меньше (3), чем порядок побочной реакции

Распространяя установленное правило на параллельные реакции с двумя или более реагентами, приходим к выводу, что для увеличения селективности следует повышать $C_{i,0}$ ($P_{i,0}$) и снижать степень конверсии

тех реагентов, по которым целевая реакция имеет более высокий порядок, снижать $C_{i,0}$ ($P_{i,0}$) и увеличивать степень конверсии реагентов, по которым она имеет более низкий порядок, чем побочные превращения.

В качестве примера рассмотрим гетерогенно-каталитическую дегидратацию спиртов в олефины и простые эфиры на оксиде алюминия:



Скорость реакции (1) для дегидратации этилового спирта описывается уравнением $r_1 = \frac{k_1 \cdot b_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{1 + b_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + b_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$. При давлениях, близких к атмосферному, члены $b_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ и $b_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}$ значительно меньше единицы, и поэтому можно принять, что скорость дегидратации этанола в этилен при этих условиях описывается уравнением $r_1 = k'_1 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, где $k'_1 = k_1 \cdot b_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$.

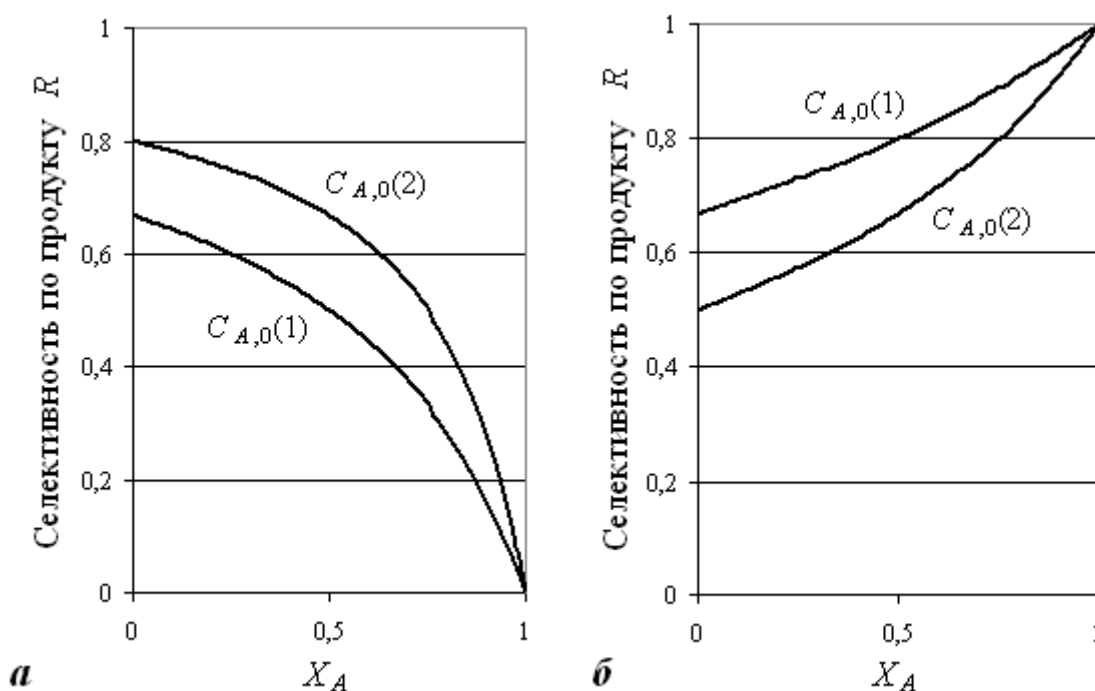


Рис. 4.2. Зависимость селективности от начальной концентрации исходного реагента для параллельных реакций с порядками целевой реакции больше (а) и меньше (б), чем порядок побочной реакции ($C_{A,0}(2) = 2 C_{A,0}(1)$)

Для реакции дегидратации этанола до диэтилового эфира справедливо следующее кинетическое уравнение

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot b_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2}{b_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \frac{k_{-2} \cdot b_{\text{ДЭЭ}} \cdot b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{b_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

где k_2 и k_{-2} – константы скорости прямой и обратной реакции обратной реакции межмолекулярной дегидратации. При температурах ниже 350 °С константа равновесия этой реакции велика и обратимостью реакции можно пренебречь. Т. е. можно принять, что при относительно низких температурах и малых степенях конверсии скорость реакции описывается уравнением $r_2 = k_2' \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2$.

Варьирование $C_{A,0}(P_{A,0})$ и X_A нередко позволяет изменить основное направление реакции. Так, если $r_1 = 1,0 \cdot P_{\text{РОН}}$ и $r_2 = 10 \cdot P_{\text{РОН}}^2$, то для целевого синтеза олефина требуется низкое давление $P_{A,0}$ и высокая степень конверсии X_A . При $P_{A,0} = 0,1$ МПа и $X_A = 0,95$ получим

$$\Phi_{\text{олеф}} = \frac{1}{1 + (2k_2'/k_1') \cdot P_{\text{РОН}}} = \frac{1}{1 + (2k_2'/k_1') \cdot P_{\text{РОН},0} \cdot (1 - X_A)/(1 + \varepsilon X_A)},$$

что при $\varepsilon \approx 1$ дает:

$$\Phi_{\text{олеф}} = \frac{1}{1 + 2 \cdot 10 \cdot 0,1 \cdot (0,05/1,95)} = 0,95.$$

Для синтеза эфира более благоприятно высокое парциальное давление спирта и низкая степень конверсии. Например, при $P_{A,0} = 1$ МПа, $X_A = 0,5$ и $\varepsilon \approx 0$ селективность по эфиру равна

$$\Phi_{\text{эфир}} = \frac{1}{1 + (k_1'/2k_2') \cdot [P_{\text{РОН},0} \cdot (1 - X_A)/(1 + \varepsilon X_A)]^{-1}} = \frac{1}{1 + 0,05 \cdot 2} = 0,89.$$

Выход целевого продукта X_R равен произведению степени конверсии X_A на селективность Φ_R (см. уравнение 1.7), поэтому можно предвидеть зависимость X_R от X_A . Как и для селективности можно рассмотреть три случая.

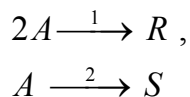
Случай 1: $m = 0$ ($n_1 = n_2$). В этом случае, ввиду постоянства Φ_R , выход X_R увеличивается прямо пропорционально степени конверсии исходного вещества A , и максимален при $X_A = 1$.

Случай 2: $m < 0$ ($n_1 > n_2$). Зависимость X_R от X_A проходит через максимум. Поскольку $X_R = X_A \cdot \Phi_R$, то максимум X_R наблюдается при $dX_R/dX_A = \Phi_R + X_A \cdot \Phi_R' = 0$. Поскольку X_A и Φ_R – величины положи-

тельные, вышеприведенное условие выполняется при $\Phi_R' < 0$, т. е. в случае монотонно убывающей селективности при возрастании X_A .

Случай 3: $m > 0$ ($n_2 > n_1$). Выход монотонно возрастает при увеличении степени превращения X_A .

Пример 4.1. Реакции



протекают в непрерывно действующем РИС. Константы скорости $k_1 = 0,1 \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $k_2 = 0,02 \text{ с}^{-1}$, начальная концентрация исходного реагента A равна 2 кмоль/м^3 . В начальный момент времени концентрации R и S равны нулю. Определить степень конверсии исходного вещества A , при которой достигается максимальная относительная концентрация продукта R ; относительную концентрацию продукта S при максимальном выходе продукта R .

Решение. Относительные концентрации веществ в реагирующей смеси равны: $\frac{C_A}{C_{A,0}} = 1 - X_A$; $\frac{C_R}{C_{A,0}} = X_R = X_A \cdot \Phi_R$; $\frac{C_S}{C_{A,0}} = X_S = X_A \cdot (1 - \Phi_R)$.

Селективность процесса по целевому продукту R определяется следующим уравнением:

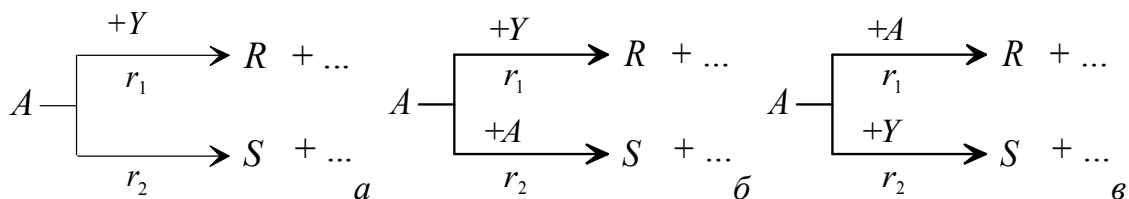
$$\Phi_R = \Phi_R^{\text{РИС}} = \frac{2r_1}{2r_1 + r_2} = \frac{1}{1 + r_2/(2r_1)} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{2k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)}}.$$

Максимальную относительную концентрацию продукта R найдем, задавая степень конверсии исходного вещества A . Результаты расчета представлены на рис. 4.3.

Как видно из представленного графика, максимальный выход продукта R равен 0,642 и достигается при степени конверсии исходного реагента A 0,82. Относительная концентрация (выход) побочного продукта S равна

$$X_S = X_A - X_R = 0,820 - 0,642 = 0,178.$$

Если в реакции участвует второй реагент, то селективность процесса будет зависеть также от мольного отношения реагентов в исходной смеси $\beta_i = C_{i,0}/C_{A,0} = P_{i,0}/P_{A,0}$. К такому типу принадлежат следующие системы реакций, в том числе протекающие через образование общей промежуточности частицы X :



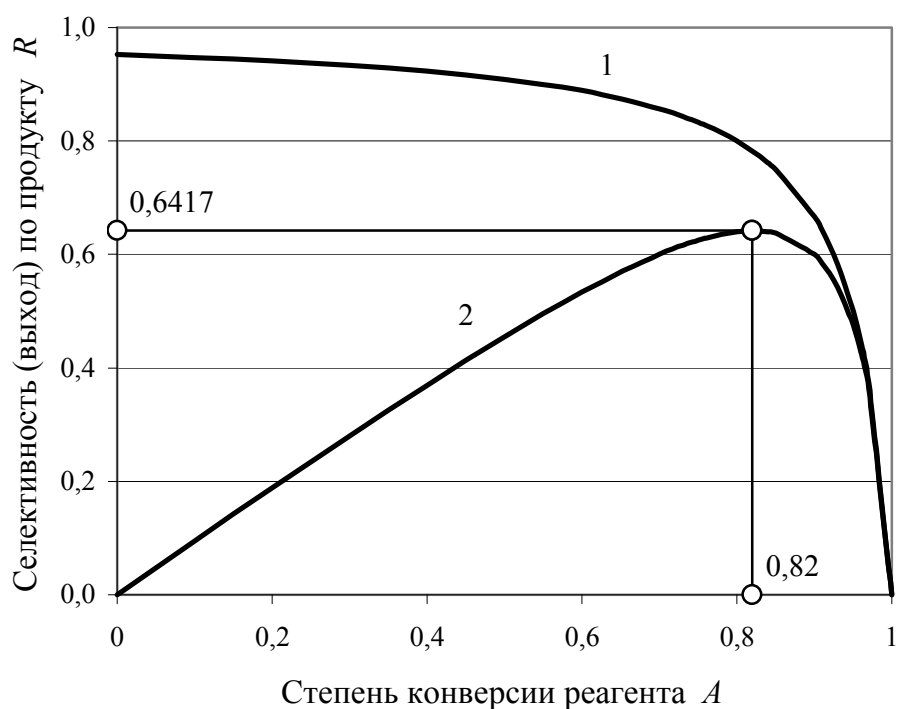
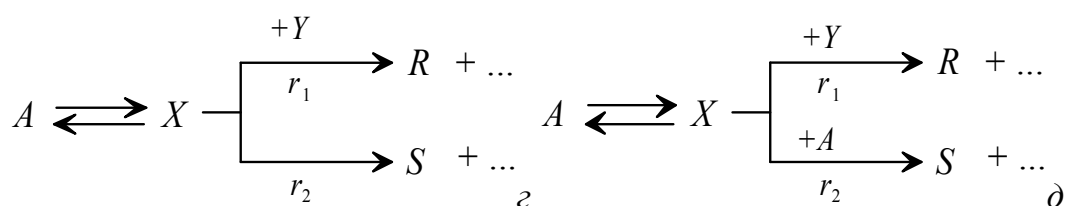
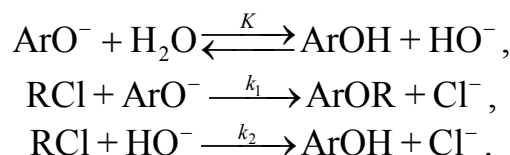


Рис. 4.3. Зависимость селективности (1) и выхода по продукту R (2) от степени конверсии исходного реагента A

Реакция z характерна для замещения или присоединения с побочным расщеплением либо изомеризацией, реакция d – для замещения или присоединения, сопровождающегося конденсацией реагента (синтез этилхлорида из C_2H_4 и HCl с побочным образованием полимера этилена, конденсация ацетальдегида с формальдегидом с побочным получением альдоля и др.). Исходный реагент в этих случаях участвует на первой стадии в быстрой равновесной реакции, например с кислотным катализатором с образованием реакционно-способной частицы.

Иногда побочные параллельные реакции происходят из-за взаимодействия реагента с растворителем. Наиболее значимы в этом плане процессы жидкофазного щелочного дегидрохлорирования хлорпроизводных. В этом случае всегда наряду с олефином получают побочные продукты – спирты. Другим примером могут служить процессы синтеза простых эфиров фенола из хлорпроизводных и фенолятов в водной среде:

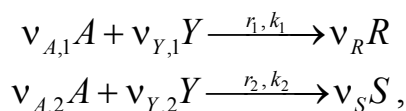


Селективность реакции по эфиру

$$\Phi_{\text{ArOR}} = \Phi_{\text{ArOR, РИС}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[\text{HO}^-]}{[\text{ArO}^-]}} = \frac{1}{1 + K \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ArOH}]}}$$

увеличивается при наличии в реакционной массе свободного фенола, т. е. вещества, являющегося сопряженной кислотой реагента целевой реакции. Аналогичное положение имеет место при синтезе нитрилов из RCl и NaCN, меркаптанов из RCl и NaSH и т. д.

Рассмотрим параллельную реакцию произвольного порядка с участие второго реагента Y



где R – целевой продукт; S – побочный продукт; $r_1 = k_1 \cdot C_A^{n_{A,1}} C_Y^{n_{Y,1}}$; $r_2 = k_2 \cdot C_A^{n_{A,2}} C_Y^{n_{Y,2}}$; $n_{A,1}$, $n_{A,2}$ и $n_{Y,1}$, $n_{Y,2}$ – порядки целевой и побочной реакций по реагентам A и Y. Мольное отношение реагентов в исходной смеси $\beta_{Y,0} = C_{Y,0} / C_{A,0}$.

Выражение для селективности процесса по продукту R будет иметь вид:

$$\Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_{A,2} - n_{A,1}} \cdot (1 - X_A)^{n_{A,2} - n_{A,1}} \cdot C_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}}}.$$

Учитывая, что $C_Y = C_{Y,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_R} C_R - \frac{v_{Y,2}}{v_S} C_S$ и $C_R = \frac{v_R}{v_{A,1}} C_{A,0} X_A \Phi_R$,

$C_S = \frac{v_S}{v_{A,2}} C_{A,0} X_A (1 - \Phi_R)$, получим

$$\begin{aligned}C_Y &= \beta_{Y,0} C_{A,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_{A,1}} C_{A,0} X_A \Phi_R - \frac{v_{Y,2}}{v_{A,2}} C_{A,0} X_A (1 - \Phi_R) = \\ &= C_{A,0} \left[\beta_{Y,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_{A,1}} X_A \Phi_R - \frac{v_{Y,2}}{v_{A,2}} X_A (1 - \Phi_R) \right] = C_{A,0} \cdot \beta_Y.\end{aligned}$$

Таким образом, можно сделать заключение, что текущее мольное соотношение исходных реагентов β_Y для сложной параллельной реакции зависит от степени конверсии, стехиометрии реакций и селективности процесса

$$\Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_{A,2} + n_{Y,2} - (n_{A,1} + n_{Y,1})} \cdot (1 - X_A)^{n_{A,2} - n_{A,1}} \cdot \beta_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}}},$$

или

$$\Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{\sum_i n_{i,2} - \sum_i n_{i,1}} \cdot (1 - X_A)^{n_{A,2} - n_{A,1}} \cdot \beta_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}}}, \quad (4.4)$$

где $\sum_i n_{i,2}$ и $\sum_i n_{i,1}$ – сумма порядков побочной и основной реакций, соответственно.

Основное отличие полученного выражения от уравнения (4.1) в том, что селективность сложной параллельной реакции с участием 2-х реагентов зависит от начальной концентрации ключевого реагента A в степени, равной разнице суммарных порядков побочной и основной реакции, и, кроме того, от текущего мольного соотношения исходных реагентов в степени, равной разнице порядков побочной и основной реакции по второму реагенту.

На практике часто химические процессы проводят при большом избытке второго реагента. Для этих случаев

$$\beta_Y = \left[\beta_{Y,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_{A,1}} X_A \Phi_R - \frac{v_{Y,2}}{v_{A,2}} X_A (1 - \Phi_R) \right] \geq 1$$

и влияние мольного соотношения исходных реагентов $\beta_{Y,0}$ на селективность процесса будет определяться разницей порядков побочной и основной реакции по этому реагенту.

Случай 1: $n_{Y,2} - n_{Y,1} = 0$. В этом случае $\beta_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}} = 1$ и селективность не зависит от мольного соотношения исходных реагентов. При этом

$$\Phi_R^A(0) = \Phi_{R, \text{РИС}}^A(0) = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,2} v_R}{v_{A,1} v_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{\sum_i n_{i,2} - \sum_i n_{i,1}}}. \quad (4.5)$$

Случай 2: $n_{Y,2} - n_{Y,1} < 0$. Здесь значение $\beta_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}}$ убывает при увеличении $\beta_{Y,0}$ и, следовательно, селективность возрастает при возрастании мольного соотношения исходных реагентов $\beta_{Y,0}$.

Случай 3: $n_{Y,2} - n_{Y,1} > 0$. Здесь значение $\beta_Y^{n_{Y,2}-n_{Y,1}}$ возрастает при увеличении $\beta_{Y,0}$ и селективность убывает при возрастании $\beta_{Y,0}$.

Следует отметить также следующую особенность такого типа реакций. Если $\beta_Y \gg 1$, то изменение степени конверсии X_A практически не сказывается на изменении величины $\beta_Y^{n_{Y,2}-n_{Y,1}}$. Зависимость селективности процесса от степени конверсии определяется в этом случае практически только изменением значения члена $(1 - X_A)^{n_{A,2}-n_{A,1}}$.

Рассмотренные закономерности подтверждаются графиками, представленными на рис. 4.4 и 4.5, характерными для реакции типа *a* ($k_1 = 1 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, $k_2 = 5 \text{ с}^{-1}$).

Поскольку порядок целевой реакции по реагенту *Y* выше, чем в побочной, то увеличение избытка реагента *Y* будет приводить к увеличению селективности процесса по продукту *R* (рис. 4.4).

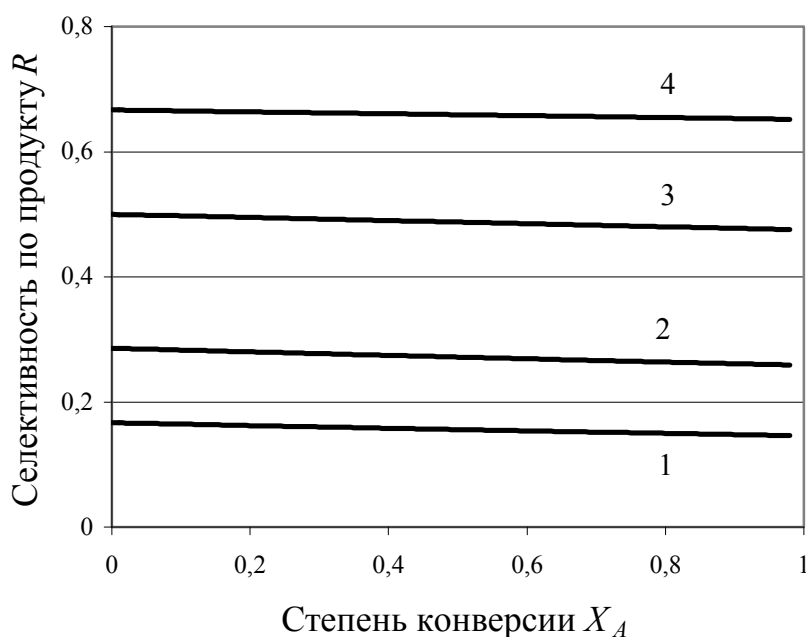


Рис. 4.4. Зависимость селективности по продукту *R* от начального мольного соотношения исходных реагентов:
 $1 - \beta_{Y,0} = 1$; $2 - \beta_{Y,0} = 2$; $3 - \beta_{Y,0} = 5$; $4 - \beta_{Y,0} = 10$ при $C_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$

Целевая и побочная реакции имеют одинаковые порядки реакции по ключевому реагенту *A*, однако суммарный порядок целевой реакции выше, чем побочной. Поэтому увеличение начальной концентрации ключевого реагента *A* приводит к увеличению селективности процесса (рис. 4.5).

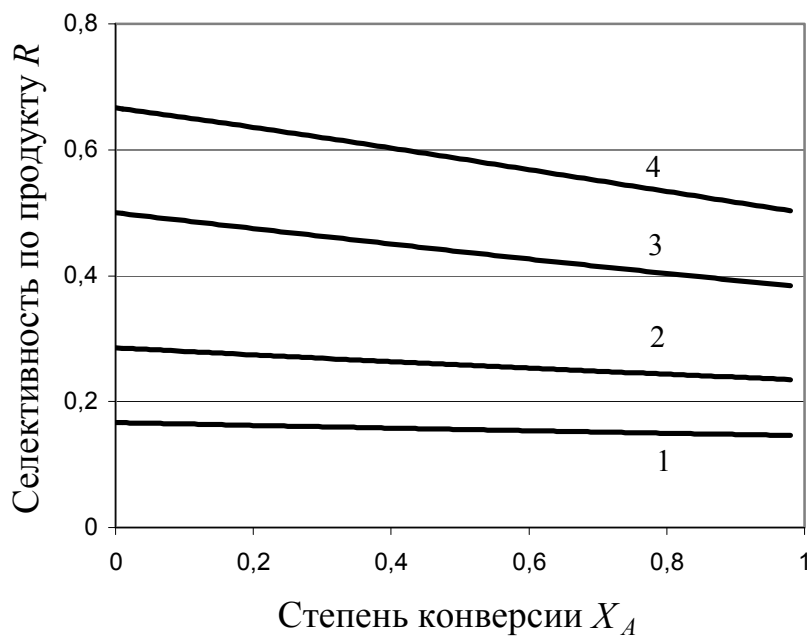
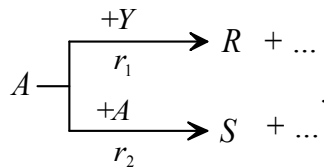


Рис. 4.5. Зависимость селективности по продукту R от начальной концентрации исходного реагента A , кмоль/м³:
 $1 - C_{A,0} = 1$; $2 - C_{A,0} = 2$; $3 - C_{A,0} = 5$; $4 - C_{A,0} = 10$ при $\beta_{Y,0} = 1$

Пример 4.2. В непрерывном реакторе идеального смешения протекает сложная параллельная реакция



Определить условия получения 95%-й селективности по целевому продукту R , если известно, что $2k_2/k_1 = 1$ и $\varepsilon = 0$.

Решение. По условиям материального баланса концентрации реагирующих веществ на выходе из реактора равны:

$$C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A)$$

$$\text{и } C_Y = C_{Y,0} - C_R = \beta_Y \cdot C_{A,0} - C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A = C_{A,0} \cdot (\beta_Y - X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A).$$

Выражение для селективности процесса по продукту R будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{R, \text{РИС}}^A &= \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) \cdot [C_{A,0} \cdot (\beta_Y - X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A)]^{-1}} = \\
 &= \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A)^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Подставляя в полученное выражение значение $2k_2/k_1$, получим более простое уравнение $\Phi_{R, \text{ПИС}}^A = \frac{1}{1 + (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A \cdot \Phi_{R, \text{ПИС}}^A)^{-1}}$.

Решение дает такое выражение селективности

$$\Phi_{R, \text{ПИС}}^A = \frac{\beta_Y + 1 + \sqrt{(\beta_Y + 1)^2 - 4 \cdot \beta_Y \cdot X_A}}{2X_A} = 0,95.$$

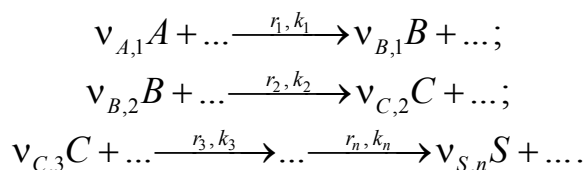
Для получения селективности 0,95 каждому значению β_Y соответствует определенное значение X_A :

β_Y	1,9	1,71	1,52	1,33	1,14
X_A	0,947	0,958	0,968	0,979	0,99

Для рассматриваемого процесса характерно возрастание селективности с увеличением степени конверсии X_A . При этом при увеличении избытка второго реагента Y селективность по продукту R возрастает. Поэтому при больших мольных соотношениях β_Y заданное значение селективности достигается при меньших значениях X_A .

4.1.2. Последовательные необратимые реакции

Общая схема реакций:



Дифференциальная селективность по первому промежуточному продукту равна:

$$\Phi_B^A = \frac{\frac{v_{A,1}}{v_{B,1}} r_B}{r_A} = \frac{v_{A,1}}{v_{B,1}} \cdot \frac{v_{B,1}r_1 - v_{B,2}r_2}{v_{A,1}r_1} = 1 - \frac{v_{B,2}}{v_{B,1}} \cdot \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{v_{B,2}}{v_{B,1}} \cdot \frac{k_2}{k_1} \prod_i C_i^{n_{i,2} - n_{i,1}}. \quad (4.6)$$

Рассмотрим вначале влияние на селективность начальной концентрации (или парциального давления) реагентов. Оно проявляется в двух случаях: при разных вторых реагентах обеих стадий



если их концентрации влияют на скорость этих реакций, или при разных порядках их по веществам A и R .

При разных порядках целевой и побочной реакций $v_A A \xrightarrow{1} v_R R \xrightarrow{2} v_S S$ по веществам A и R в случае отсутствия вторых реагентов и $\varepsilon = 0$ дифференциальная селективность по промежуточному продукту равна

$$\Phi_R^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_R^{n_{R,2}}}{C_A^{n_{A,1}}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_{R,2}-n_{A,1}} \frac{(X_A \Phi_R^A)^{n_{R,2}}}{(1-X_A)^{n_{A,1}}}. \quad (4.7)$$

Как и для параллельных реакций, здесь необходимо рассмотреть три случая.

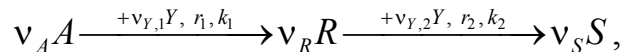
Случай 1: $n_{R,2} = n_{A,1}$. В этом случае $C_{A,0}^{n_{R,2}-n_{A,1}} = 1$ при любых концентрациях и селективность не зависит от начальной концентрации (или парциального давления) ключевого реагента A .

Случай 2: $n_{R,2} > n_{A,1}$. Разница порядков реакций положительна $n_{R,2} - n_{A,1} > 0$, поэтому при увеличении $C_{A,0}$ увеличивается значение члена $C_{A,0}^{n_{R,2}-n_{A,1}}$ и, следовательно, селективность убывает при возрастании начальной концентрации ключевого реагента A .

Случай 3: $n_{R,2} < n_{A,1}$. Разница порядков реакций отрицательна $n_{R,2} - n_{A,1} < 0$, поэтому при увеличении $C_{A,0}$ уменьшается значение члена $C_{A,0}^{n_{R,2}-n_{A,1}}$ и, следовательно, селективность возрастает при возрастании начальной концентрации ключевого реагента A .

Таким образом, при прочих равных условиях для повышения селективности надо увеличивать $C_{A,0}$ ($P_{A,0}$), если порядок целевой реакции выше порядка побочной $n_{A,1} > n_{R,2}$, и снижать $C_{A,0}$ ($P_{A,0}$), когда $n_{A,1} < n_{R,2}$. Если же порядки реакций одинаковы $n_{A,1} = n_{R,2}$, то $C_{A,0}$ ($P_{A,0}$) не влияет на селективность.

Для случая последовательной реакции произвольного порядка с участие второго реагента Y



мольное отношение реагентов в исходной смеси обозначим через $\beta_{Y,0} = C_{Y,0} / C_{A,0}$.

Выражение для селективности процесса по продукту R будет иметь вид:

$$\Phi_R^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_R^{n_{R,2}} \cdot C_Y^{n_{Y,2}}}{C_A^{n_{A,1}} \cdot C_Y^{n_{Y,1}}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_{R,2}-n_{A,1}} \cdot C_Y^{n_{Y,2}-n_{Y,1}} \cdot \frac{(X_A \Phi_R^A)^{n_{R,2}}}{(1-X_A)^{n_{A,1}}}.$$

Учитывая, что $C_Y = C_{Y,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_R} C_R - \frac{(v_{Y,1} + v_{Y,2})}{v_S} C_S$ и $C_R = \frac{v_R}{v_A} C_{A,0} X_A \Phi_R$,

$C_S = \frac{v_S}{v_A} C_{A,0} X_A (1 - \Phi_R)$, получим

$$C_Y = \beta_{Y,0} C_{A,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_R} \cdot \frac{v_R}{v_A} C_{A,0} X_A \Phi_R - \frac{(v_{Y,1} + v_{Y,2})}{v_S} \cdot \frac{v_S}{v_A} C_{A,0} X_A (1 - \Phi_R) =$$

$$= C_{A,0} \cdot \left[\beta_{Y,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_A} \cdot X_A \Phi_R - \frac{(v_{Y,1} + v_{Y,2})}{v_A} \cdot X_A (1 - \Phi_R) \right] = C_{A,0} \cdot \beta_Y.$$

Как и для сложной параллельной реакции, текущее мольное соотношение исходных реагентов β_Y для сложной последовательной реакции зависит от степени конверсии, стехиометрии реакций и селективности процесса

$$\Phi_R^A = \Phi_{R, \text{РИС}}^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{\sum_i n_{i,2} - \sum_i n_{i,1}} \cdot \beta_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}} \cdot \frac{(X_A \Phi_R^A)^{n_{R,2}}}{(1 - X_A)^{n_{A,1}}}, \quad (4.8)$$

где $\sum_i n_{i,2}$ и $\sum_i n_{i,1}$ – сумма порядков побочной и основной реакций, соответственно.

Селективность сложной последовательной реакции с участием 2-х реагентов зависит от начальной концентрации ключевого реагента A в степени равной разнице суммарных порядков побочной и основной реакции и, кроме того, от текущего мольного соотношения исходных реагентов в степени равной разнице порядков побочной и основной реакции по второму реагенту.

При большом избытке второго реагента

$$\beta_Y = \left[\beta_{Y,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_A} \cdot X_A \Phi_R - \frac{(v_{Y,1} + v_{Y,2})}{v_A} \cdot X_A (1 - \Phi_R) \right] \geq 1$$

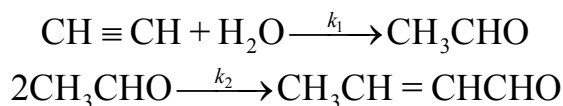
и влияние мольного соотношения исходных реагентов $\beta_{Y,0}$ на селективность процесса будет определяться разницей порядков побочной и основной реакции по этому реагенту.

Случай 1: $n_{Y,2} - n_{Y,1} = 0$. В этом случае $\beta_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}} = 1$ и селективность не зависит от мольного соотношения исходных реагентов.

Случай 2: $n_{Y,2} - n_{Y,1} < 0$. Здесь значение $\beta_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}}$ убывает при увеличении $\beta_{Y,0}$ и, следовательно, селективность возрастает при возрастании мольного соотношения исходных реагентов $\beta_{Y,0}$.

Случай 3: $n_{Y,2} - n_{Y,1} > 0$. Здесь значение $\beta_Y^{n_{Y,2} - n_{Y,1}}$ возрастает при увеличении $\beta_{Y,0}$ и селективность убывает при возрастании $\beta_{Y,0}$.

Так, при газофазной гидратации ацетилена в ацетальдегид



дифференциальная селективность по ацетальдегиду

$$\Phi_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{\text{CH} \equiv \text{CH}} = 1 - \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{(P_{\text{CH}_3\text{CHO}})^n}{P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

при прочих равных условиях и общем атмосферном давлении, растет с увеличением избытка водяного пара по отношению к ацетилену. Следовательно, в подобных случаях для повышения селективности надо увеличивать начальную концентрацию (или парциальное давление) вторых реагентов, участвующих в целевой реакции, но не принимающих участия в побочных превращениях.

Характерным для последовательных реакций является сильное влияние на селективность степени конверсии, что иллюстрируется кривыми на рис. 4.6 для трех типичных случаев. При $X_A \longrightarrow 0$ селективность по первому промежуточному продукту равна единице, так как в смеси еще отсутствует вещество R , и поэтому скорость побочного превращения равна нулю. При $X_A \longrightarrow 1$ селективность стремится к нулю. Для подтверждения этого решим уравнение (4.7) для реактора полного смешения, когда вторые реагенты обеих реакций отсутствуют или порядки по ним $n_{Y,2} = n_{Y,1}$, порядки $n_{A,1} = 1$ и $n_{R,2} = 1$ и все стехиометрические коэффициенты равны единице. Дифференциальная селективность по промежуточному продукту равна

$$\Phi_R^A = \Phi_{R,\text{PIS}}^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_R}{C_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{A,0} X_A \Phi_{R,\text{PIS}}^A}{C_{A,0} (1 - X_A)},$$

или

$$\Phi_{R,\text{PIS}}^A = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_A}{(1 - X_A)}}.$$

Из полученного выражения ясно видно, что при $X_A = 0$ $\Phi_R = 1$, а при $X_A = 1$ $\Phi_R = 0$, и это справедливо для любых последовательных необратимых реакции. Кривые на рис. 4.6 рассчитаны для последнего уравнения селективности при разном соотношении констант скорости последовательных реакций.

Чем больше k_2/k_1 , тем более резко падает селективность с увеличением степени конверсии, что во многом определяет выбор последней для данной системы реакций. Очевидно, при $k_2/k_1 < 1$ допустима высокая степень конверсии, а при $k_2/k_1 > 1$ она должна быть низка. Таким образом,

стремление к получению более высокой селективности – еще одна причина (наряду с повышением удельной производительности) неполной конверсии реагентов и их возвращения в реактор после стадии разделения.

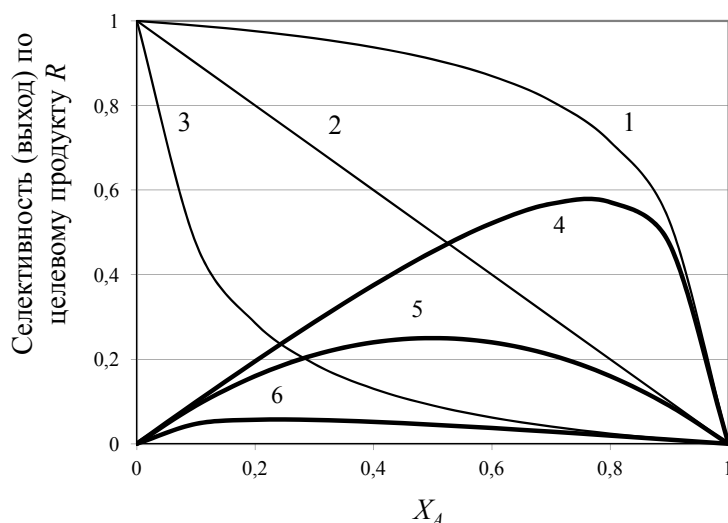
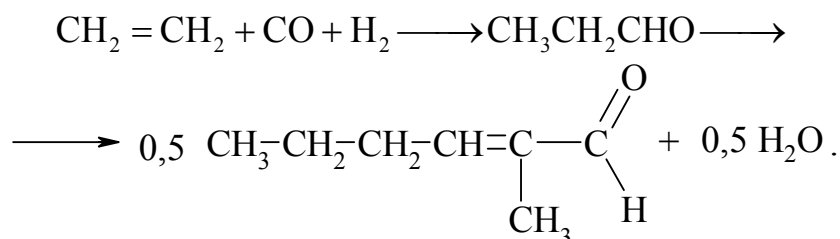


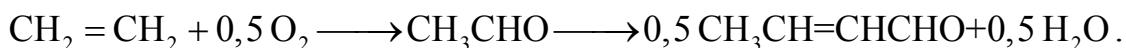
Рис. 4.6. Зависимость селективности (1,2,3) и выхода (4,5,6) по промежуточному продукту последовательных реакций от степени конверсии в реакторе полного смешения при $k_2/k_1 = 0,1$ (1,4), $k_2/k_1 = 1,0$ (2,5) и $k_2/k_1 = 10$ (3,6)

Следует отметить, что зависимость выхода целевого продукта для последовательных реакций, протекающих в РИС, от степени конверсии исходного реагента всегда имеет максимум. При этом влияние начальных концентраций исходных реагентов на выход целевого продукта аналогично их влиянию на селективность.

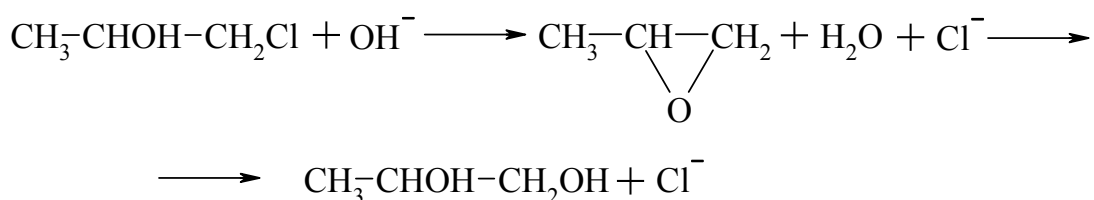
Кроме отмеченных выше факторов регулирования селективности, последнюю иногда можно увеличить, снижая концентрацию целевого продукта в реакционной смеси, что приводит к уменьшению скорости его расходования на последующие реакции. Так, при взаимодействии газообразных реагентов с образованием жидкого целевого продукта последний можно разбавлять растворителем, как это делают при оксосинтезе:



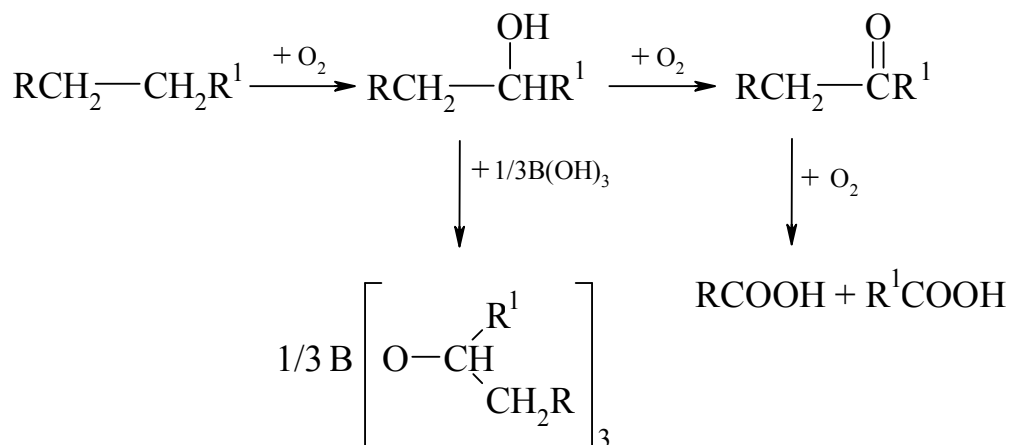
При синтезе в жидкой фазе достаточно летучего вещества его можно выдувать из реакционной массы избытком газообразного реагента. Например, при получении ацетальдегида окислением этилена одностадийным способом в присутствии в качестве катализатора комплексов палладия предпочтительнее для повышения селективности процесса использовать воздух, а не технический кислород:



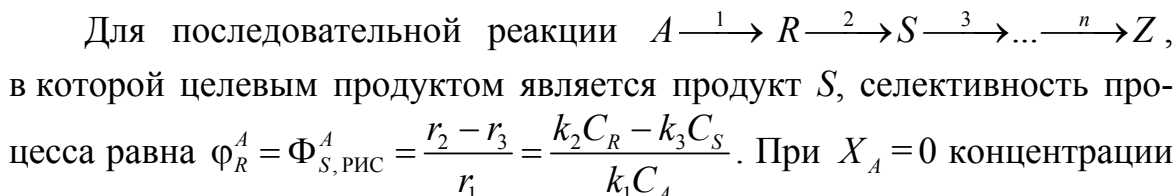
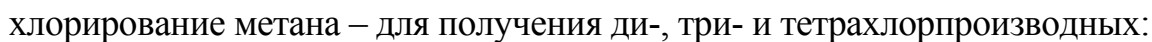
Этот же прием используют при получении α -оксидов из хлорангидридов, проводя процесс при температуре, превышающей температуру кипения α -оксида, но ниже температуры кипения соответствующего диола:



Снижения действующей концентрации целевого продукта можно достичь, связывая его в нереакционноспособное соединение или комплекс. Так, при жидкофазном окислении углеводородов селективность образования спиртов сильно повышается в присутствии борной кислоты, дающей с ними не способные к дальнейшему окислению эфиры, из которых после их выделения и гидролиза образуются спирты.



Хотя в большинстве случаев целевым является первый промежуточный продукт последовательных реакций, имеется много примеров, когда им оказывается второй, третий и т. д. промежуточный продукт или даже конечное вещество. Так, гидратацию этиленоксида ведут для синтеза не только моно-, но и диэтиленгликоля:



Для повышения селективности процесса по промежуточным продуктам используются различные технологические приемы: ограничение степени конверсии исходного реагента, использование различного избытка второго реагента и т. д.

$$\text{CCl}_4 \xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{HF}} \text{CCl}_3\text{F} \xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{HF}} \text{CCl}_2\text{F}_2 \xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{HF}} \text{CClF}_3 \xrightarrow[-\text{HCl}]{+\text{HF}} \text{CF}_4.$$

Очевидно, в этих случаях выгодно возвращать в реактор не только непревращенные реагенты, но и промежуточные вещества – предшественники целевого продукта. В подобных условиях при отсутствии потерь на стадиях разделения в реакторе устанавливаются концентрации,

обеспечивающие равную скорость образования и расходования промежуточных веществ, а исходные реагенты расходуются только на получение целевого продукта и последующих побочных веществ.

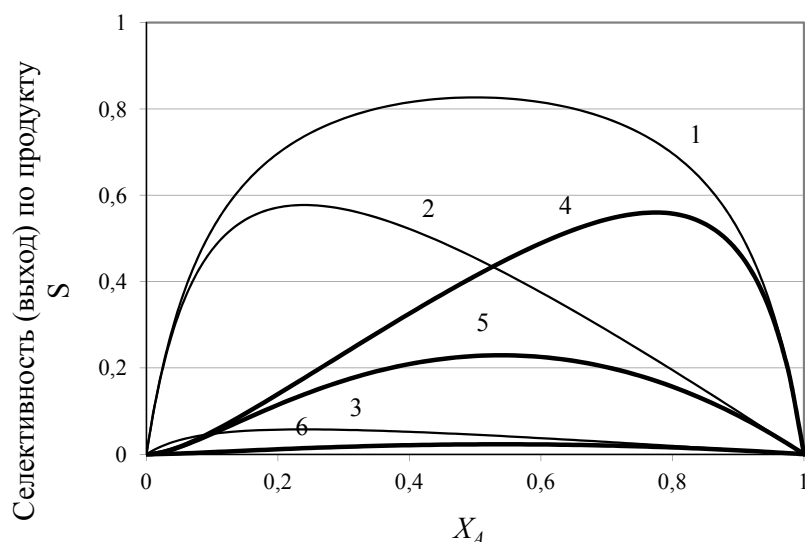
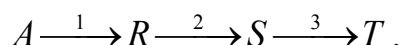


Рис. 4.7. Зависимость селективности (1,2,3) и выхода (4,5,6) по промежуточному продукту S последовательной реакции $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} \dots \xrightarrow{n} Z$ от степени конверсии в реакторе полного смешения при $k_1:k_2:k_3 = 1:10:0,1$ (1,4); $k_1:k_2:k_3 = 1:10:1$ (2,5) и $k_1:k_2:k_3 = 1:1:10$ (3,6)

Пример 4.3. В реакторе идеального смешения объемом $V=2 \text{ м}^3$ проходит реакция



Константы скорости реакций, (с^{-1}): $k_1=0,002$; $k_2=0,003$; $k_3=0,001$. На входе в реактор концентрации веществ R , S и T равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

Определить степени конверсии исходного реагента A и скорости его подачи в реактор при которых достигается максимальные относительные концентрации промежуточных продуктов R и S .

Решение. По условиям материального баланса концентрации реагирующих веществ на выходе из реактора равны:

$$C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A); \quad C_R = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R^A; \\ C_S = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_S^A; \quad C_T = C_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R^A - \Phi_S^A).$$

Выражение для селективности процесса по продукту R будет иметь вид:

$$\Phi_{R, \text{РИС}}^A = \Phi_R^A = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{k_1 \cdot (1 - X_A) - k_2 \cdot X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A}{k_1 \cdot (1 - X_A)}$$

или

$$\Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{k_1 \cdot (1 - X_A)}{k_1 \cdot (1 - X_A) + k_2 \cdot X_A}.$$

Выражение для селективности процесса по продукту S будет иметь вид:

$$\Phi_{R, \text{РИС}}^A = \Phi_S^A = \frac{r_2 - r_3}{r_1} = \frac{k_2 \cdot X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A - k_3 \cdot X_A \cdot \Phi_{S, \text{РИС}}^A}{k_1 \cdot (1 - X_A)}$$

или

$$\Phi_{S, \text{РИС}}^A = \frac{k_2 \cdot X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A}{k_1 \cdot (1 - X_A) + k_3 \cdot X_A}.$$

Максимальные относительные концентрации продуктов R – $\frac{C_R}{C_{A,0}} = X_R^A = X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A$ и S – $\frac{C_S}{C_{A,0}} = X_S^A = X_A \cdot \Phi_{S, \text{РИС}}^A$ можно найти, задаваясь степенью конверсии X_A и рассчитывая последовательно $\Phi_{R, \text{РИС}}^A$, $\Phi_{S, \text{РИС}}^A$, X_R^A , X_S^A . Объемную скорость подачи исходного реагента находим по уравнению $W_0 = \frac{V \cdot r_A}{C_{A,0} \cdot X_A} = \frac{V \cdot k_1 \cdot (1 - X_A)}{X_A}$. Результаты расчета представлены в табл. 4.1.

Как видно, максимальный выход продукта R равен 0,202 и достигается при степени конверсии исходного реагента A 0,45. Объемную скорость подачи исходного реагента – 0,0049 м³/с.

Максимальный выход продукта S равен 0,251 и достигается при степени конверсии исходного реагента A 0,69. Объемную скорость подачи исходного реагента – 0,0018 м³/с.

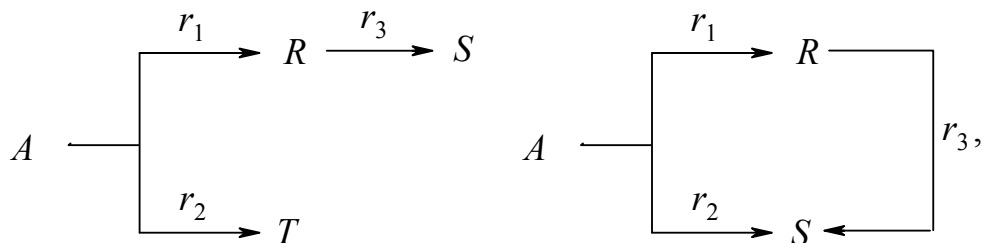
Таблица 4.1

Зависимость выхода промежуточных продуктов R и S в последовательной реакции $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} T$ от степени конверсии исходного реагента

X_A	$\Phi_{R, \text{РИС}}^A$	$\Phi_{S, \text{РИС}}^A$	X_R^A	X_S^A	X_T^A	$W_0, \text{ м}^3/\text{с}$
0,20	0,727	0,242	0,145	0,048	0,006	0,0160
0,40	0,500	0,375	0,200	0,150	0,050	0,0060
0,45	0,449	0,391	0,202	0,176	0,072	0,0049
0,50	0,400	0,400	0,200	0,200	0,100	0,0040
0,60	0,308	0,396	0,185	0,237	0,178	0,0027
0,69	0,230	0,364	0,159	0,251	0,280	0,0018
0,70	0,222	0,359	0,156	0,251	0,293	0,0017
0,80	0,143	0,286	0,114	0,229	0,457	0,0010
0,90	0,069	0,169	0,062	0,152	0,686	0,0004

4.1.3. Системы необратимых параллельных и последовательных реакций

Рассмотрим две типичные схемы



где в каждой из реакций вторые реагенты могут отсутствовать, быть одинаковыми или разными. Обе схемы дают однотипное уравнение дифференциальной селективности:

$$\Phi_R^A = \Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{r_1 - r_3}{r_1 + r_2} = \frac{1 - (k_3/k_1) \prod C_i^{n_{i,3} - n_{i,1}}}{1 + (k_2/k_1) \prod C_i^{n_{i,2} - n_{i,1}}} \quad (4.9)$$

При $X_A = 0$ селективность не стремится к единице из-за вклада параллельного пути превращения, но при $X_A \rightarrow 1$ она превращается в нуль, как это имеет место для последовательных реакций.

При малых степенях конверсии, когда концентрация промежуточного продукта низка, основной вклад в зависимость селективности от степени конверсии дает параллельный путь превращения. При этом, как было рассмотрено выше, в зависимости от порядков реакций 1 и 2 могут встретиться 3 случая. С увеличением степени конверсии исходного реагента, возрастает концентрация промежуточного продукта, соответственно возрастает вклад в изменение селективности процесса последовательного пути превращения промежуточного продукта в побочные. Это приводит к снижению селективности процесса по промежуточному продукту, по сравнению с необратимой параллельной реакцией. В частном случае, если порядок реакции 2 выше порядка реакции 1, то при определенном соотношении констант скорости можем иметь кривую селективности с максимумом.

В любом случае последовательный путь превращения промежуточного продукта в побочные определяет то, что на кривой зависимости выхода от степени конверсии всегда имеется максимум. Таким образом, проводя такого типа процессы, чтобы достичь максимального выхода промежуточного продукта R , необходимо ограничивать степень конверсии исходного реагента.

Характерные зависимости селективности и выхода от степени конверсии, для вышеупомянутых 3-х случаев приведены на рис. 4.8 – 4.10.

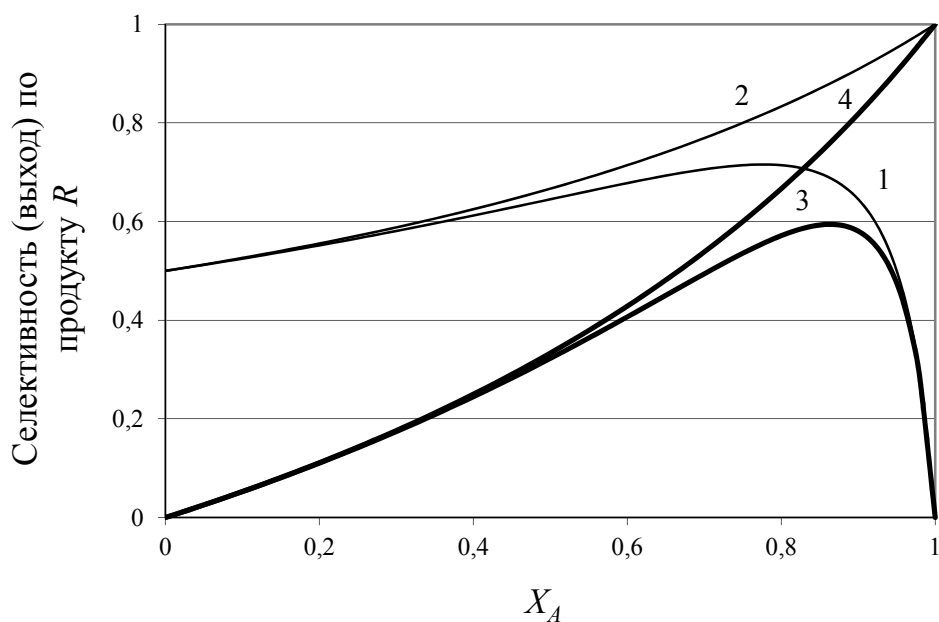


Рис. 4.8. Зависимость селективности (1,2) и выхода (3,4) по промежуточному продукту R от степени конверсии в реакторе полного смешения для параллельно-последовательной реакции при $k_1:k_2:k_3 = 2:1:0,1$ (1,3) и для параллельной необратимой реакции при $k_1:k_2 = 2:1$ (2,4) (порядок реакции 2 – второй, реакции 1 – первый)

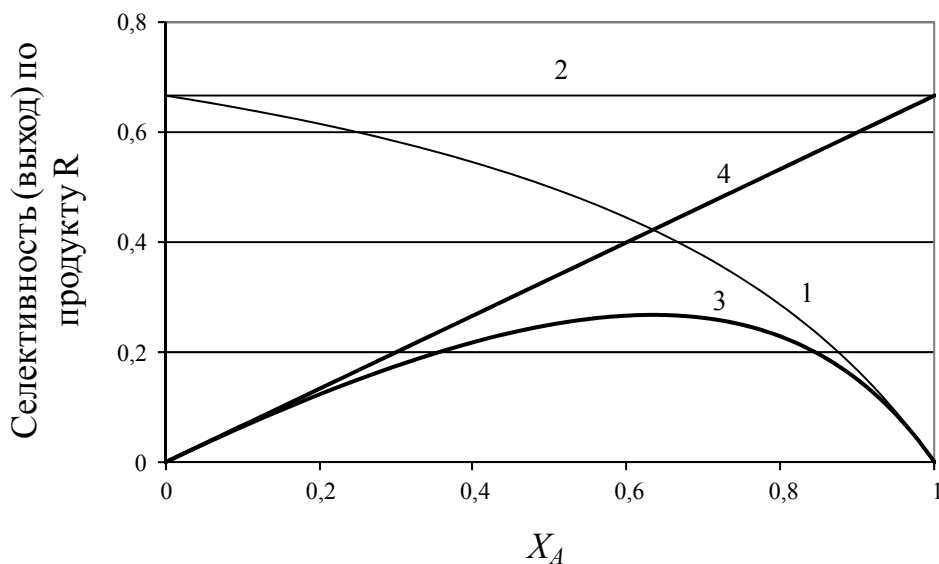


Рис. 4.9. Зависимость селективности (1,2) и выхода (3,4) по промежуточному продукту R от степени конверсии в реакторе полного смешения для параллельно-последовательной реакции при $k_1:k_2:k_3 = 10:5:5$ (1,3) и для параллельной необратимой реакции при $k_1:k_2 = 10:5$ (2,4) (порядок реакции 2 – первый, реакции 1 – первый)

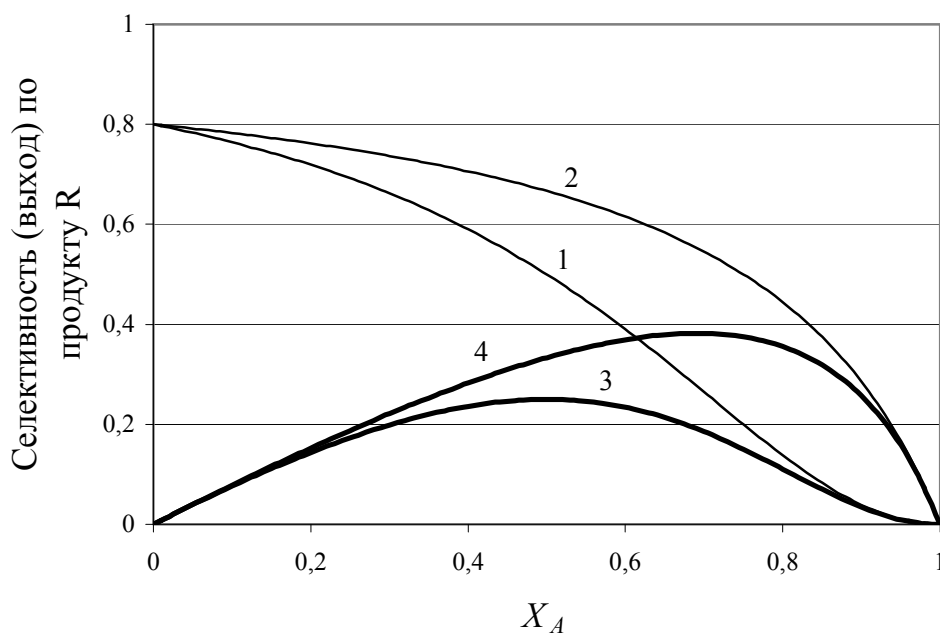
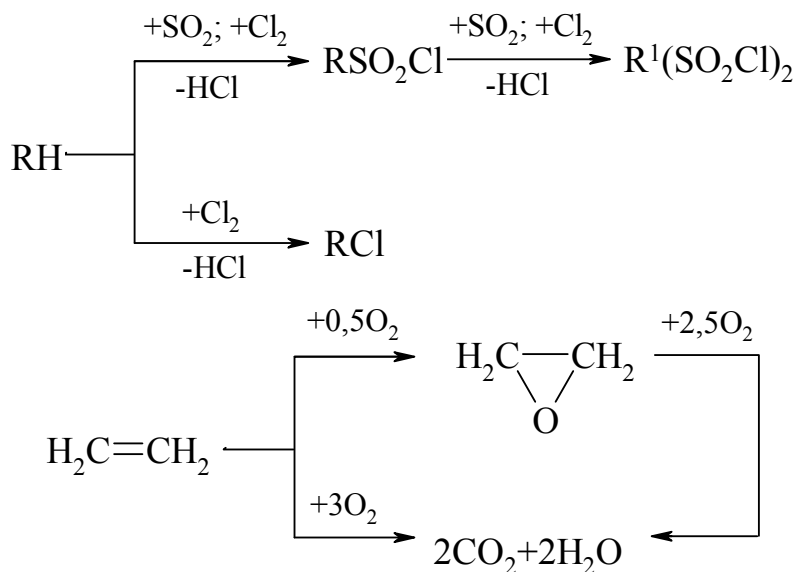
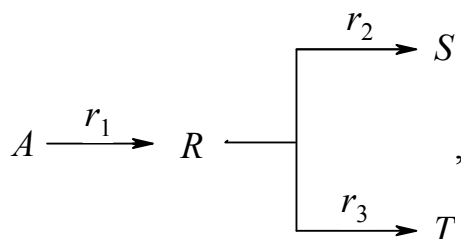


Рис. 4.10. Зависимость селективности (1,2) и выхода (3,4) по промежуточному продукту R от степени конверсии в реакторе полного смешения для параллельно-последовательной реакции при $k_1:k_2:k_3 = 10:5:5$ (1,3) и для параллельной необратимой реакции при $k_1:k_2 = 10:5$ (2,4) (порядок реакции 2 – первый, реакции 1 – второй)

Влияние на селективность концентраций реагентов и степени конверсии является в этом случае комбинацией рассмотренных выше факторов. Примерами протекающих по такой схеме реакций могут служить сульфохлорирование парафинов и окисление этилена:



Последовательно-параллельная реакция



где S является целевым продуктом, а R и T – побочными. Вторые реагенты могут отсутствовать, быть одинаковыми или разными.

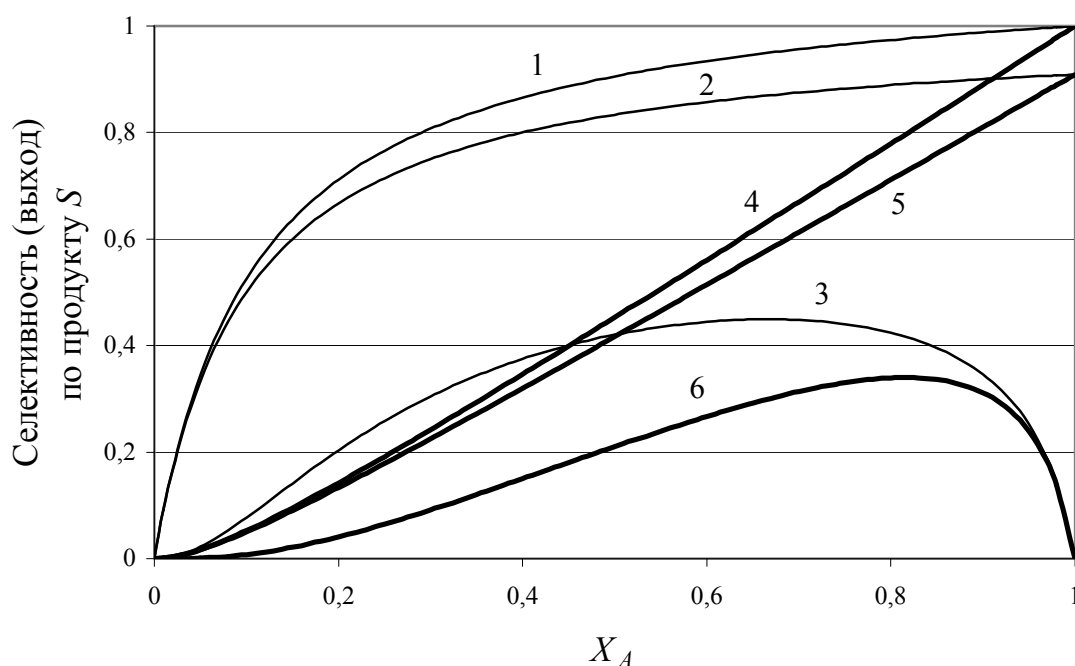


Рис. 4.11. Зависимость селективности (1,2,3) и выхода (4,5,6) по продукту S от степени конверсии в реакторе полного смешения

для параллельно-последовательной реакции $A \xrightarrow{r_1} R \begin{cases} \xrightarrow{r_2} S \\ \xrightarrow{r_3} T \end{cases}$

при $k_1:k_2:k_3 = 1:10:1$. Порядок целевой реакции 2 меньше (кривые 1,4) порядка побочной реакции 3; реакции 2 и 3 имеют одинаковые порядки (кривые 2,5); порядок целевой реакции 2 больше (кривые 3,6) порядка побочной реакции 3

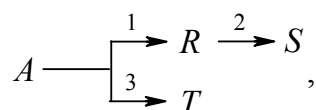
При $X_A = 0$ селективность по продукту S равна нулю, так как он является конечным, а не промежуточным продуктом в цепи последовательно-параллельных превращений. По мере накопления в реакционной массе промежуточного продукта R начинают протекать параллельные реакции 2 и 3, и протекание этих реакций определяет селективность процесса по целевому продукту S . Ввиду того, что продукт S образуется

из промежуточного продукта R по параллельной необратимой реакции, для рассматриваемого случая при высоких степенях конверсии справедливы закономерности параллельных необратимых реакций.

Если порядок побочной реакции 3 выше порядка целевой реакции 2, то при $X_A \rightarrow 1$ селективность (кривая 1) и выход (кривая 4) по продукту S также стремятся к единице (см. рис. 4.11). Если порядок побочной реакции 3 ниже порядка целевой реакции 2, то при $X_A \rightarrow 1$ селективность (кривая 3) и выход (кривая 6) по продукту S стремятся к нулю (см. рис. 4.11), причем на кривой выхода имеется максимум. И, наконец, если порядки реакций 2 и 3 одинаковы, то селективность (кривая 2) и выход (кривая 5) монотонно возрастают с увеличением степени конверсии и при $X_A \rightarrow 1$ $\Phi_R^A(1) = \Phi_{R,\text{РИС}}^A(1) = \frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} = \frac{1}{1 + k_3/k_2}$.

К такому типу процессов можно отнести все реакции электрофильного замещения у монозамещенных бензола, протекающих в кинетическом режиме, в которых скорость образования активной частицы (электрофила или π -комплекса) сопоставима со скоростью их дальнейшего превращения.

Пример 4.4. В непрерывно действующем реакторе идеального смешения проходит реакция



где R – продукт реакции. Константы скорости реакций (с^{-1}): $k_1 = 0,00021$; $k_2 = 0,00035$; $k_3 = 0,00018$. На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Определить относительную максимальную концентрацию продукта R ; степень превращения исходного вещества A ; относительные концентрации остальных продуктов.

Решение. По условиям материального баланса концентрации реагирующих веществ на выходе из реактора равны:

$$C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A); \quad C_R = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R^A;$$

$$C_T = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_T^A; \quad C_S = C_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R^A - \Phi_T^A).$$

Выражение для селективности процесса по продукту R будет иметь вид:

$$\Phi_{R,\text{РИС}}^A = \Phi_R^A = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_3} = \frac{k_1 \cdot (1 - X_A) - k_2 \cdot X_A \cdot \Phi_{R,\text{РИС}}^A}{(k_1 + k_3) \cdot (1 - X_A)}$$

или

$$\Phi_{R,\text{РИС}}^A = \frac{k_1 \cdot (1 - X_A)}{(k_1 + k_3) \cdot (1 - X_A) + k_2 \cdot X_A}.$$

Выражение для селективности процесса по продукту T будет иметь вид:

$$\Phi_{T, \text{РИС}}^A = \Phi_T^A = \frac{r_3}{r_1 + r_3} = \frac{k_3}{k_1 + k_3}.$$

Максимальную относительную концентрацию продукта R – $\frac{C_R}{C_{A,0}} = X_R^A = X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}^A$ можно найти задаваясь степенью конверсии X_A

и рассчитывая последовательно $\Phi_{R, \text{РИС}}^A$, $\Phi_{T, \text{РИС}}^A$, X_R^A , $X_T^A = \frac{C_T}{C_{A,0}} = X_A \cdot \Phi_{T, \text{РИС}}^A$,

$X_S^A = X_A - X_R^A - X_T^A$. Результаты расчета представлены в табл. 4.2.

Максимальный выход продукта R равен 0,142 и достигается при степени конверсии исходного реагента A 0,514. Относительные концентрации остальных продуктов (выходы) при данной степени конверсии исходного реагента $C_S = 0,135$; $C_T = 0,237$.

Таблица 4.2

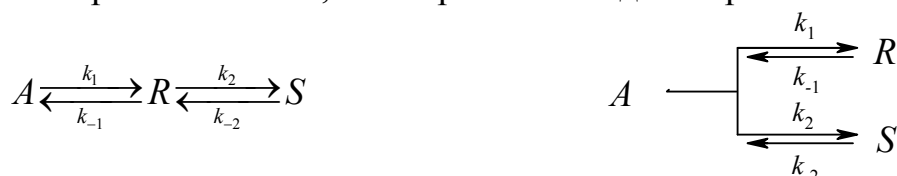
Зависимость выхода продуктов последовательно-параллельной реакции от степени конверсии исходного реагента

X_A	$\Phi_{R, \text{РИС}}^A$	$\Phi_{T, \text{РИС}}^A$	X_R^A	X_T^A	X_S^A
0,10	0,490	0,462	0,049	0,046	0,005
0,20	0,440	0,462	0,088	0,092	0,020
0,30	0,389	0,462	0,117	0,138	0,045
0,40	0,337	0,462	0,135	0,185	0,081
0,50	0,284	0,462	0,142	0,231	0,127
0,514	0,276	0,462	0,142	0,237	0,135
0,60	0,230	0,462	0,138	0,277	0,185
0,70	0,174	0,462	0,122	0,323	0,255
0,80	0,117	0,462	0,094	0,369	0,337
0,90	0,059	0,462	0,053	0,415	0,431

4.1.4. Сложные реакции с обратимыми стадиями

Двухстадийные реакции с двумя обратимыми стадиями

Рассмотрим вначале на примере реакций первого порядка некоторые закономерности систем, в которых все стадии обратимы:



Реакцию можно довести до состояния, близкого к равновесному, и получить равновесные степень конверсии, выход и селективность по целе-

вому продукту R . Их можно рассчитать из выражений $K_1 = C_{R, \text{равн}} / C_{A, \text{равн}}$ и $K_2 = C_{S, \text{равн}} / C_{R, \text{равн}}$ (или $K_2 = C_{S, \text{равн}} / C_{A, \text{равн}}$) с учетом баланса по веществам $C_{A,0} = C_{A, \text{равн}} + C_{R, \text{равн}} + C_{S, \text{равн}}$, что соответственно дает:

для последовательной схемы

$$X_{A, \text{равн}} = \frac{K_1(1 + K_2)}{1 + K_1(1 + K_2)};$$

$$X_{R, \text{равн}} = \frac{K_1}{1 + K_1(1 + K_2)};$$

для параллельной схемы

$$X_{A, \text{равн}} = \frac{K_1 + K_2}{1 + K_1 + K_2};$$

$$X_{R, \text{равн}} = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2}.$$

С другой стороны, существует кинетический режим процесса, когда состояние системы рассчитывается из кинетики обратимых реакций. Его сравнительно просто найти для реактора полного смешения из балансов по веществам A и R :

для последовательной схемы –

$$k_1 C_A - k_{-1} C_R - k_2 C_R + k_{-2} C_S = u C_R, \quad k_1 C_A - k_{-1} C_R = u(C_{A,0} - C_A);$$

для параллельной схемы –

$$k_1 C_A - k_{-1} C_R = u C_R, \quad k_1 C_A - k_{-1} C_R + k_2 C_A - k_{-2} C_S = u(C_{A,0} - C_A).$$

Делением уравнений друг на друга и их преобразованием с учетом баланса ($C_{A,0} = C_A + C_R + C_S$) получаем квадратные уравнения зависимостей X_R от X_A , которые можно решить при любых соотношениях констант k_1 , k_{-1} , k_2 , и k_{-2} . Возможны самые разнообразные варианты, но мы рассмотрим только два, при которых термодинамические и кинетические факторы действуют в обратных направлениях, т. е. когда $K_1/K_2 \gg k_1/k_2$ и $K_1/K_2 \ll k_1/k_2$ (см. рис. 4.12 и 4.13).

В первом варианте максимальный выход продукта достигается при равновесии (кривые 1), причем для параллельных реакций в этой точке самой большой оказывается и селективность. Во втором случае наивысшая селективность достигается в кинетическом режиме, т. е. при невысокой степени конверсии (кривые 2), а выход имеет максимум не только для последовательных, но и для параллельных реакций.

Рассмотренные закономерности полностью справедливы для мономолекулярных реакций, например изомеризации парафинов или ксилолов. Из них следует общий вывод: для сложных обратимых реакций наивысшую селективность по целевому продукту можно получить, проводя процесс до состояния системы, далекого или близкого от равновесия.

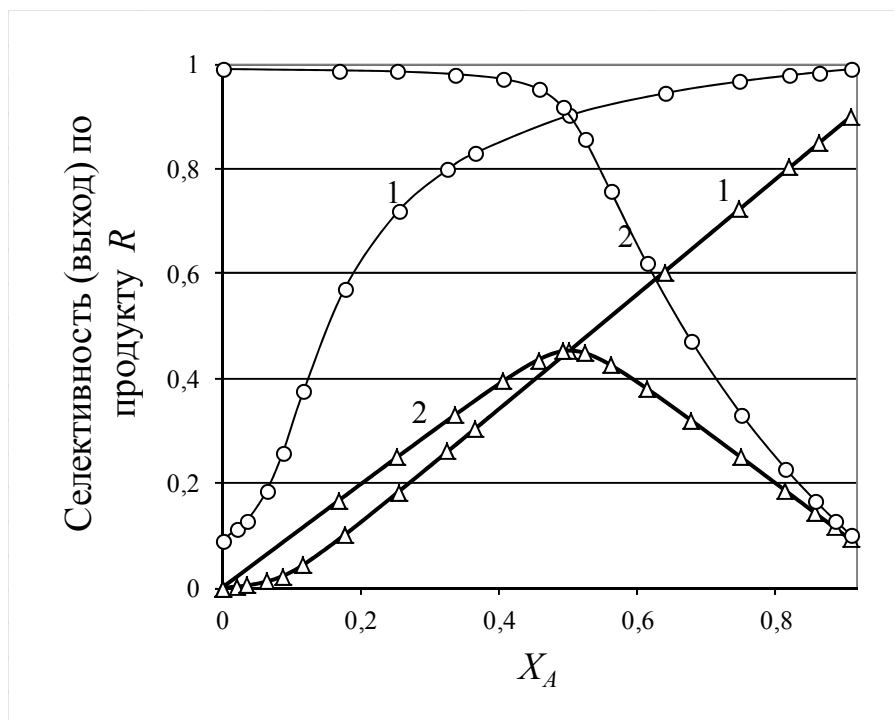


Рис. 4.12. Зависимость выходов (Δ) и селективности (\circ) по продукту R для параллельных реакций: 1 – при $K_1/K_2 > k_1/k_2$ ($K_1/K_2 = 100$; $k_1/k_2 = 0,1$); 2 – при $K_1/K_2 < k_1/k_2$ ($K_1/K_2 = 0,1$; $k_1/k_2 = 100$)

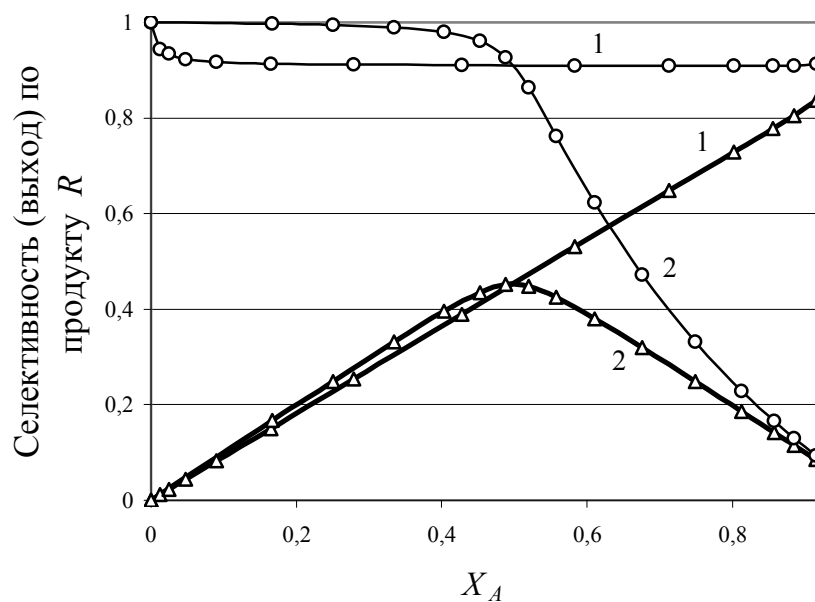


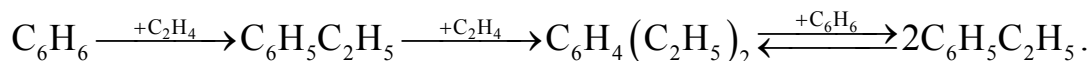
Рис. 4.13. Зависимость выходов (Δ) и селективности (\circ) по продукту R для последовательных реакций: 1 – при $K_1/K_2 > k_1/k_2$ ($K_1/K_2 = 100$; $k_1/k_2 = 0,1$); 2 – при $K_1/K_2 < k_1/k_2$ ($K_1/K_2 = 0,1$; $k_1/k_2 = 100$)

Другими примерами подобных обратимых превращений являются:

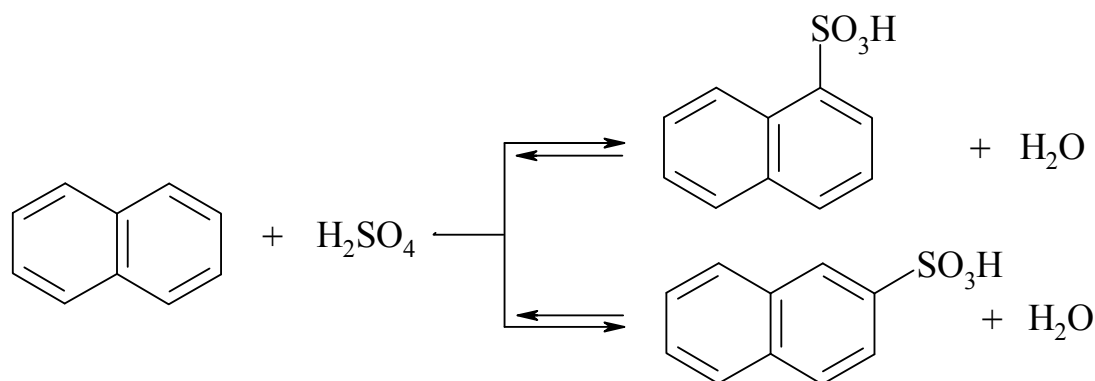
- этерификация двухосновных кислот



- этилирование бензола, когда при необратимости самих реакций этилирования происходит обратимое диспропорционирование этилбензолов:

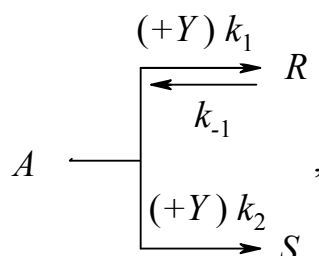


В последнем случае при невыгодном для синтеза этилбензола соотношении констант скорости ($k_2/k_1 > 1$) большое значение константы равновесия последней реакции ($K \sim 4$) позволяет получать достаточно высокую селективность по этилбензолу. Ярким примером даже изменения направления реакции служит сульфирование нафталина, когда при небольшом времени реакции и пониженной температуре образуется 1-нафталинсульфоокислота ($k_1 \gg k_2$), а при доведении реакции до равновесия – ее изомер 2-нафталинсульфоокислота ($K_2 > K_1$):

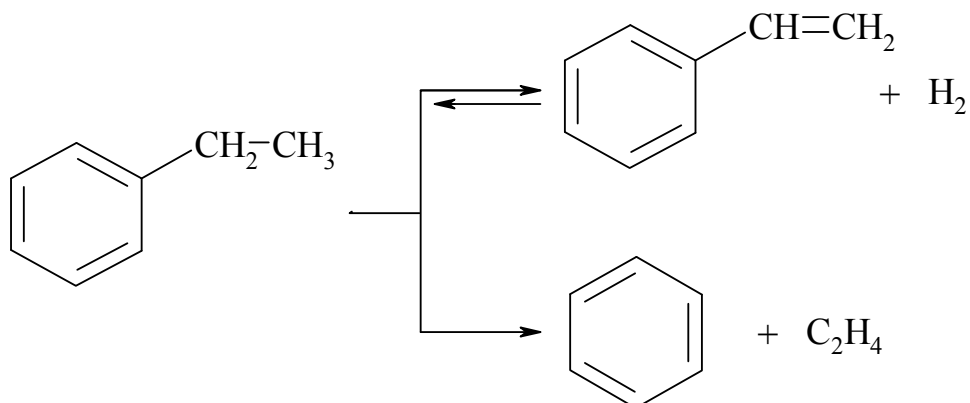


*Двухстадийная параллельная реакция
с обратимой стадией образования целевого продукта*

Общая схема процесса выглядит следующим образом:

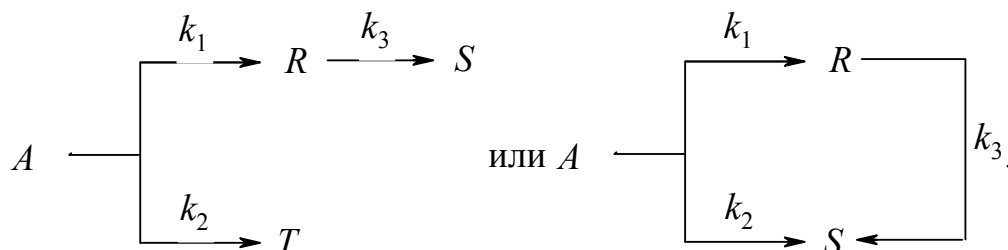


где в каждой из реакций вторые реагенты могут отсутствовать, быть одинаковыми или разными. Примерами такого типа процессов являются дегидрирование алкилбензолов, например этилбензола в стирол.



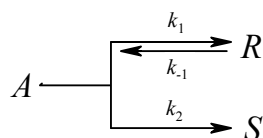
Селективность таких процессов падает при приближении к равновесию целевой реакции, причем само состояние равновесия постепенно смещается из-за расходования реагента A в побочные продукты, а выход вещества R во всех случаях при определенной степени конверсии имеет максимум, величина которого зависит от соотношения констант скорости.

Характер зависимостей селективности и выхода от степени конверсии такого типа процессов подобны аналогичным зависимостям для вышерассмотренных параллельно-последовательных необратимых реакций



С формальной точки зрения обратимость целевой реакции ведет к тому, что целевой продукт R в результате последовательного превращения $R \xrightarrow{k_{-1}} A \xrightarrow{k_2} S$ превращается в побочный продукт S . То же самое происходит и в случае необратимых параллельно-последовательных реакций.

Пример 4.5. При изучении системы параллельных реакций



установлены первые порядки всех реакций и следующее соотношение констант скорости: $k_1:k_{-1}:k_2 = 10:1:1$. Рассчитать для реактора полного смешения кривые зависимости селективности и выхода продукта R от степени конверсии. Определить степень конверсии исходного реагента A , при которой достигается максимальный выход продукта R .

Решение. Селективность по продукту R определяется выражением:

$$\Phi_R = \Phi_{R, \text{PИС}} = \frac{r_R}{|r_A|} = \frac{r_1 - r_{-1}}{r_1 - r_{-1} + r_2} = \frac{k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - k_{-1} C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{PИС}}}{k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - k_{-1} C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{PИС}} + k_2 C_{A,0} (1 - X_A)},$$

или

$$\Phi_R = \frac{k_1 (1 - X_A) - k_{-1} X_A \Phi_R}{k_1 (1 - X_A) - k_{-1} X_A \Phi_R + k_2 (1 - X_A)}.$$

Решим полученное уравнение относительно Φ_R :

$$\Phi_R \cdot [k_1 (1 - X_A) - k_{-1} X_A \Phi_R + k_2 (1 - X_A)] = k_1 (1 - X_A) - k_{-1} X_A \Phi_R;$$

$$k_{-1} X_A \Phi_R^2 - \Phi_R \cdot [k_1 (1 - X_A) + k_{-1} X_A + k_2 (1 - X_A)] + k_1 (1 - X_A) = 0,$$

или

$$\Phi_R = \frac{[k_1 (1 - X_A) + k_{-1} X_A + k_2 (1 - X_A)] \pm \sqrt{[k_1 (1 - X_A) + k_{-1} X_A + k_2 (1 - X_A)]^2 - 4 k_{-1} X_A k_1 (1 - X_A)}}{2 k_{-1} X_A}.$$

Рассчитываем по этому уравнению для разных степеней конверсии X_A селективность Φ_R и выход целевого продукта $X_R = X_A \cdot \Phi_R$ (см. табл. 4.3).

Строим график в координатах $\Phi_R(X_R) - X_A$ (рис. 4.14), из которого видно, что максимум выхода продукта R равен 0,714, и он достигается при $X_A = 0,86$. Селективность в этой точке равна 0,830, и она резко снижается до нуля при $X_A \rightarrow 1$.

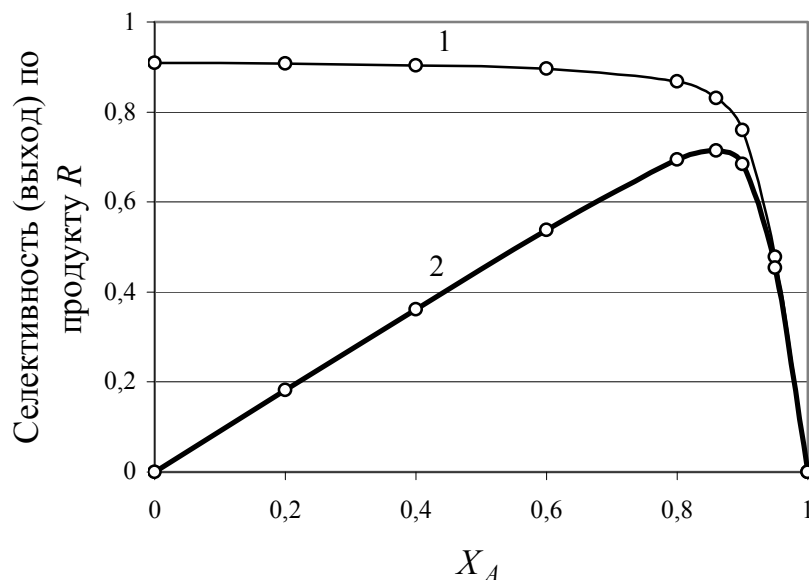


Рис. 4.14. Зависимость селективности Φ_R (1) и выхода X_R (2) от степени конверсии для системы параллельных превращений с обратимой целевой стадией

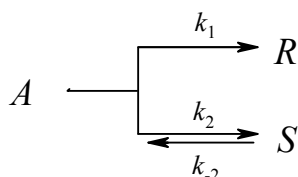
Таблица 4.3

Результаты расчета селективности и выхода по продукту R
для параллельной реакции с обратимой стадией
образования целевого продукта

Степень конверсии X_A	Селективность по продукту R	Выход продукта R
0	0,909	0,000
0,2	0,907	0,181
0,4	0,904	0,362
0,6	0,896	0,538
0,8	0,867	0,694
0,86	0,830	0,714
0,9	0,760	0,684
0,95	0,478	0,454
1	0	0

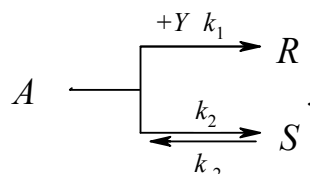
Двухстадийная параллельная реакция
с обратимой стадией образования побочного продукта

Для параллельной реакции с обратимой стадией образования побочного продукта



с увеличением степени конверсии исходного реагента происходит сначала накопление побочного продукта S , который затем по обратимой реакции превращается последовательно в исходный реагент A и целевой продукт R . Таким образом, высокая селективность по целевому продукту R может быть достигнута при проведении процесса до высокой степени конверсии исходного реагента A .

На рис. 4.15 представлены зависимости селективности и Φ_R (кривая 1) и выхода целевого X_R (кривая 2) и побочного продуктов X_S (кривая 3) от степени конверсии исходного реагента A для следующей системы параллельных превращений:



Целевая необратимая стадия имеет общий второй порядок реакции, побочная обратимая стадия – первые порядки как в прямом, так и в обрат-

ном направлении. Примером такого рода процессов являются реакции нуклеофильного замещения, в которых субстрат может обратимо реагировать с растворителем, давая побочный продукт.

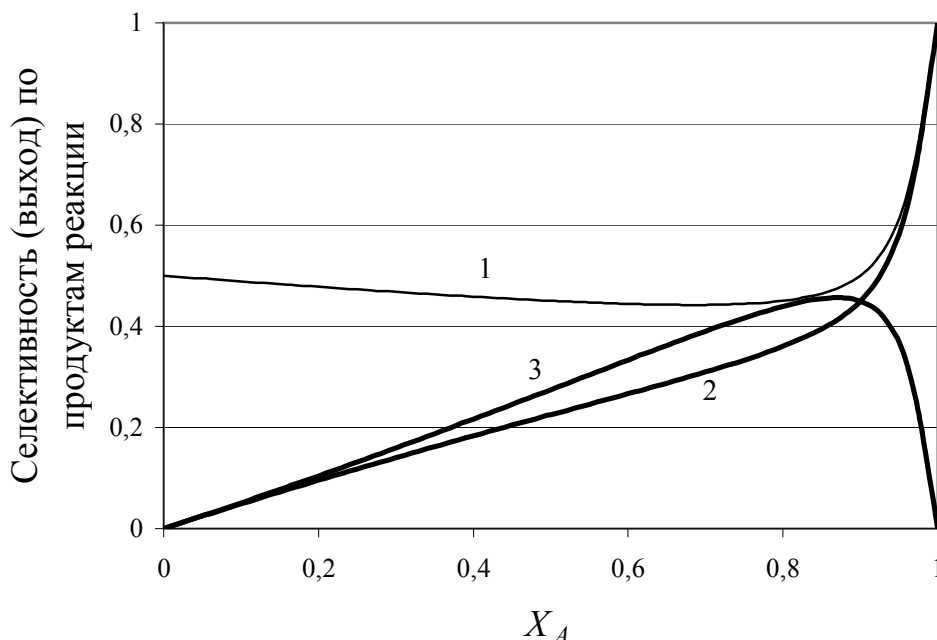


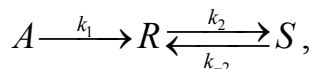
Рис. 4.15. Зависимость селективности $\Phi_R(1)$ и выхода целевого $X_R(2)$ и побочного продуктов $X_S(3)$ от степени конверсии для системы параллельных превращений с обратимой реакцией образования побочного продукта ($k_1:k_{-1}:k_2 = 10:10:1$; $C_{Y,0} = C_{A,0}$)

Для необратимого параллельного процесса, в случае если суммарный порядок целевой реакции больше порядка побочной реакции, селективность процесса падает с увеличением степени конверсии исходного реагента, причем при $X_A \rightarrow 1$ Φ_R становится равной нулю. Для системы параллельных превращений с обратимой реакцией образования побочного продукта при малых степенях конверсии также происходит падение селективности. Однако по мере накопления продукта S в реакционной массе увеличивается скорость обратной реакции, что ведет к увеличению селективности процесса.

Таким образом, можно сделать вывод, что для системы параллельных превращений с обратимой реакцией образования побочного продукта, независимо от порядков целевой и побочных реакций, всегда выгоднее проводить процесс до высоких степеней конверсии исходного реагента.

*Двухстадийная последовательная реакция
с обратимой стадией образования побочного продукта*

Во многих случаях при последовательных превращениях, где сама целевая реакция необратима, но обратимы побочные реакции



высокая селективность может быть достигнута при возвращении побочных веществ на реакцию (*рецикл побочных продуктов*). Если рецикл осуществляется без потерь, то при стационарном режиме работы в реакторе установилось бы состояние, при котором скорости образования и расходования побочного вещества стали бы равными. Так, для последовательной схемы превращений в непрерывном РИС из баланса по веществу S мы имеем $k_2 C_R - k_{-2} C_S = u(C_S - C_{S,0})$. При рециркуляции побочного продукта S и отсутствии его потерь $C_{S,0} = C_S$ и поэтому $C_S / C_R = k_2 / k_{-2} = K_2$. Следовательно, установится стационарная концентрация продукта S , равная ее равновесному значению для побочной реакции. Таким образом, наряду с рециклом непревращенных реагентов и промежуточных продуктов выгодно осуществлять и рециркуляцию побочных веществ, образующихся по обратимым реакциям либо способных тем или иным путем превращаться в целевой продукт.

Если по тем или иным причинам побочный продукт S нельзя вернуть обратно в процесс, реакцию можно проводить в двух вариантах: в кинетическом режиме и до полного расходования исходного реагента.

Когда константа равновесия второй стадии K_2 мала, при полной конверсии исходного реагента будет установлено равновесие между целевым и побочным продуктами, при котором целевой продукт будет преобладать над побочным (см. рис. 4.16).

Если же константа равновесия K_2 велика, то проведение процесса до полной конверсии исходного реагента приведет к низкому выходу целевого продукта. В этом случае для получения максимального выхода целевого продукта, процесс необходимо проводить при кинетическом контроле степени конверсии и выхода целевого продукта. Кривая выхода целевого продукта R имеет максимум при определенном значении степени конверсии (см. рис. 4.17).

Сравнивая закономерности протекания процессов для системы последовательных превращений с обратимой реакцией образования побочного продукта и необратимых последовательных реакций, можно отметить следующее принципиальное различие. Обратимость стадии

образования побочного продукта, ведет к повышению селективности процесса по сравнению с необратимым последовательным превращением. Поэтому кривая селективности и соответственно кривая выхода для последовательных превращений с обратимой реакцией образования побочного продукта всегда выше аналогичных кривых для необратимого процесса (кривые 1, 2 и соответственно кривые 3, 4 на рис. 4.16 и 4.17).

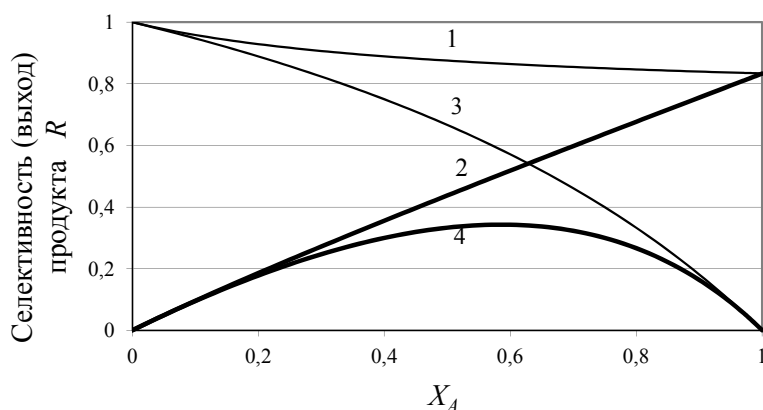


Рис. 4.16. Зависимость селективности и выхода целевого продукта от степени конверсии для сложного последовательного процесса с обратимой реакцией ($K_2 = 0,2$) образования побочного продукта (кривые 1, 2; $k_1:k_2:k_{-2} = 2:1:5$) и сложной последовательной необратимой реакции (кривые 3, 4; $k_1:k_2 = 2:1$)

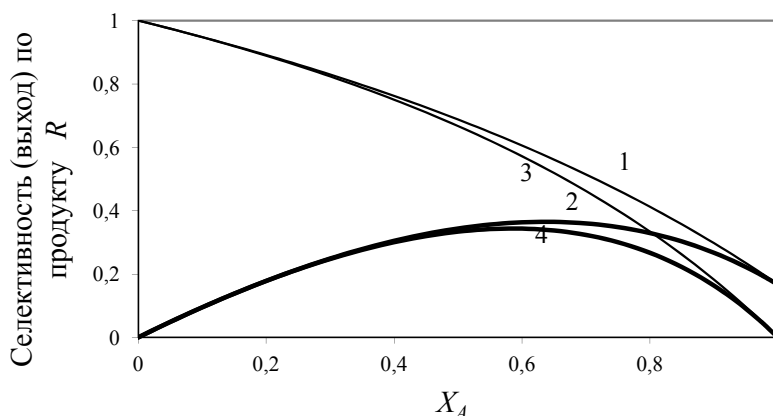
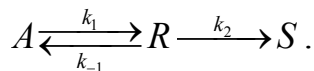


Рис. 4.17. Зависимость селективности и выхода целевого продукта от степени конверсии для сложного последовательного процесса с обратимой реакцией ($K_2 = 5$) образования побочного продукта (кривые 1, 2; $k_1:k_2:k_{-2} = 2:1:0,2$) и сложной последовательной необратимой реакции (кривые 3, 4; $k_1:k_2 = 2:1$)

*Двухстадийная последовательная реакция
с обратимой стадией образования целевого продукта*

Менее благоприятны для селективности системы, в которых целевые реакции обратимы, а побочные нет:



Селективность таких процессов падает при приближении к равновесию целевой реакции, причем само состояние равновесия постепенно смещается из-за расходования целевого продукта R в побочные продукты. Выход вещества R во всех случаях при определенной степени конверсии имеет максимум, величина которого зависит от соотношения констант скорости (см. рис. 4.18).

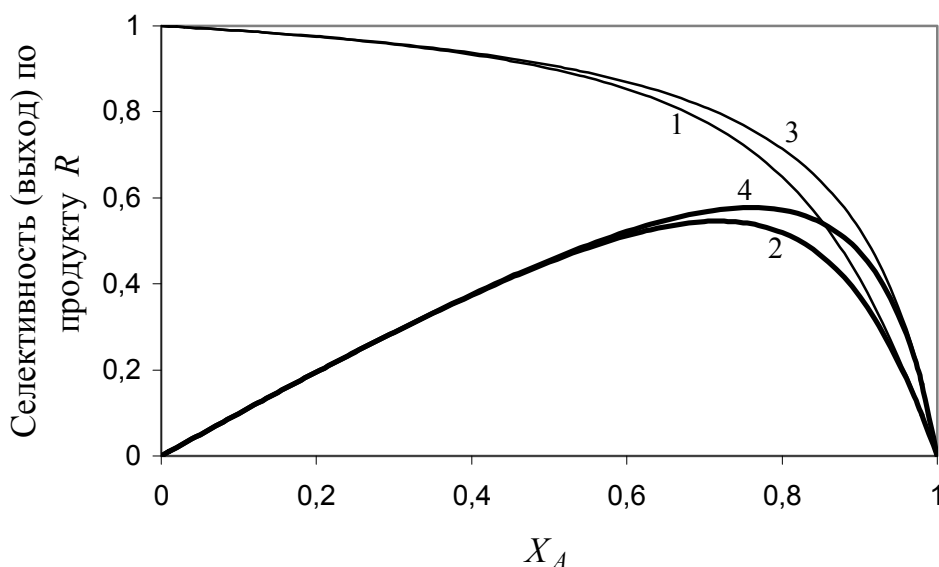


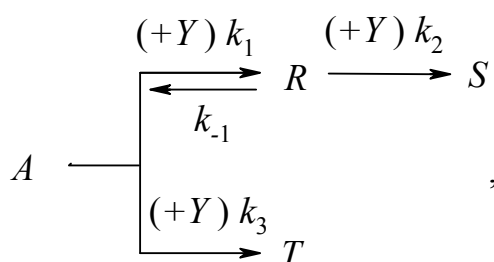
Рис. 4.18. Зависимость селективности и выхода целевого продукта от степени конверсии для сложного последовательного процесса с обратимой реакцией образования целевого продукта (кривые 1, 2; $k_1:k_2:k_{-2} = 10:1:1$) и сложной последовательной необратимой реакции (кривые 3, 4; $k_1:k_2 = 10:1$)

Сравнивая закономерности протекания процессов для системы последовательных превращений с обратимой реакцией образования целевого продукта и необратимых последовательных реакций, можно отметить, что обратимость стадии образования целевого продукта, ведет к снижению селективности процесса по сравнению с необратимым последовательным превращением. Поэтому кривая селективности и соответственно кривая выхода для последовательных превращений с обра-

тимой реакцией образования побочного продукта всегда ниже аналогичных кривых для необратимого процесса (кривые 1, 2 и соответственно кривые 3, 4 на рис. 4.18).

*Трехстадийная параллельно-последовательная реакция
с обратимой стадией образования целевого продукта*

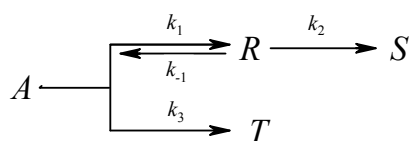
Общая схема процесса выглядит следующим образом:



где в каждой из реакций вторые реагенты могут отсутствовать, быть одинаковыми или разными.

Характер зависимостей селективности и выхода от степени конверсии такого типа процессов подобны аналогичным зависимостям для вышерассмотренных двухстадийных параллельных реакций с обратимой стадией образования целевого продукта. Наличие дополнительной необратимой реакции превращения целевого продукта R в побочный S $R \xrightarrow{(+Y)k_2} S$, приводит к снижению селективности и выхода рассматриваемой реакции по сравнению с двухстадийной параллельной реакцией с обратимой стадией образования целевого продукта. Выход целевого продукта R во всех случаях при определенной степени конверсии имеет максимум, величина которого зависит от соотношения констант скорости.

Пример 4.6. При изучении системы параллельно-последовательных реакций



установлены первые порядки всех реакций и получены следующие значения констант скорости, ч^{-1} : $k_1 = 10$; $k_{-1} = 1$; $k_2 = 1$; $k_3 = 1$. Объем реактора полного смешения 1 м^3 . Определить объемную скорость подачи исходного реагента A при которой достигается максимальный выход продукта R .

Решение. Селективность по продукту R определяется выражением:

$$\Phi_R = \Phi_{R, \text{РИС}} = \frac{r_R}{|r_A|} = \frac{r_1 - r_{-1} - r_2}{r_1 - r_{-1} + r_3} = \frac{k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - k_{-1} C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{РИС}} - k_2 C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{РИС}}}{k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - k_{-1} C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{РИС}} + k_3 C_{A,0} (1 - X_A)},$$

или

$$\Phi_R = \frac{k_1 (1 - X_A) - k_{-1} X_A \Phi_R - k_2 X_A \Phi_R}{k_1 (1 - X_A) - k_{-1} X_A \Phi_R + k_3 (1 - X_A)}.$$

Решим полученное уравнение относительно Φ_R :

$$\Phi_R \cdot [k_1(1 - X_A) - k_{-1}X_A\Phi_R + k_3(1 - X_A)] = k_1(1 - X_A) - k_{-1}X_A\Phi_R - k_2X_A\Phi_R;$$

$$k_{-1}X_A\Phi_R^2 - \Phi_R \cdot [k_1(1 - X_A) + k_{-1}X_A + k_2X_A + k_3(1 - X_A)] + k_1(1 - X_A) = 0,$$

или

$$\Phi_R = \frac{[k_1(1 - X_A) + k_{-1}X_A + k_2X_A + k_3(1 - X_A)] \pm \sqrt{[k_1(1 - X_A) + k_{-1}X_A + k_2X_A + k_3(1 - X_A)]^2 - 4k_{-1}X_Ak_1(1 - X_A)}}{2k_{-1}X_A}.$$

Рассчитываем по этому уравнению для разных степеней конверсии X_A (см. табл. 4.4) селективность Φ_R ; выход целевого продукта $X_R = X_A \cdot \Phi_R$ и объемную скорость подачи

$$W_0 = \frac{V \cdot |r_A|}{C_{A,0} \cdot X_A} = \frac{V \cdot [k_1(1 - X_A) - k_{-1}X_A + k_3(1 - X_A)]}{X_A}.$$

Строим график в координатах $\Phi_R(X_R) - X_A$ (рис. 4.19), из которого видно, что максимальный выход продукта R ($X_R = 0,502$) достигается при $X_A = 0,725$. Объемная скорость подачи исходного реагента A при этих условиях равна $3,48 \text{ м}^3/\text{ч}$.

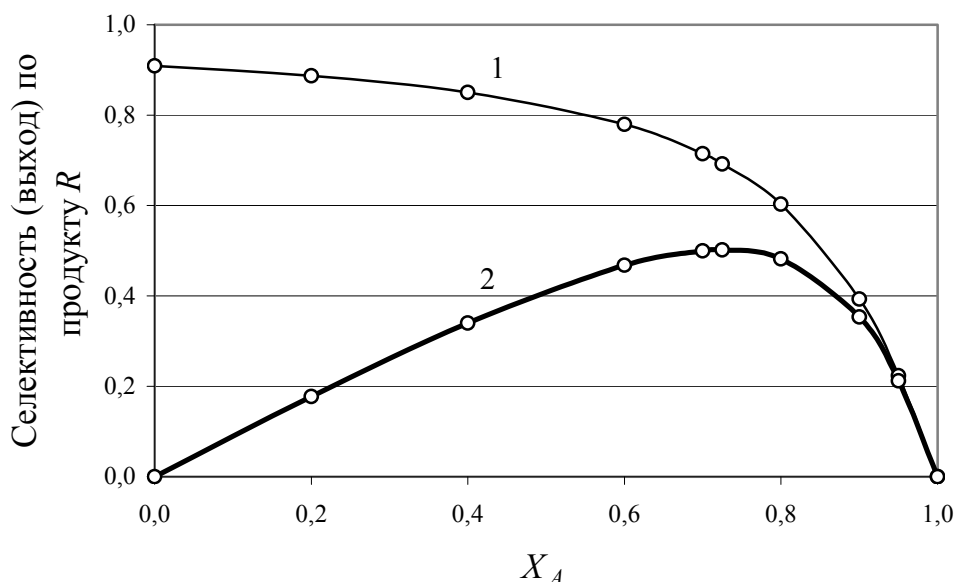


Рис. 4.19. Зависимость селективности Φ_R (1) и выхода X_R (2) от степени конверсии для трехстадийной последовательно-параллельной реакции с обратимой стадией образования целевого продукта

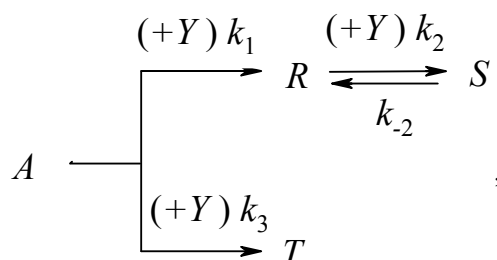
Таблица 4.4

*Селективность, выход по продукту R
и скорость подачи исходного реагента A
для сложной параллельно-последовательной реакции*

Степень конверсии X_A	Селективность по продукту R	Выход продукта R	Скорость подачи (W_0), м ³ /ч
0,0	0,909	0,000	
0,2	0,887	0,177	43,113
0,4	0,850	0,340	15,650
0,6	0,779	0,468	6,554
0,7	0,714	0,500	4,000
0,725	0,692	0,502	3,480
0,8	0,603	0,482	2,147
0,9	0,393	0,353	0,830
0,95	0,223	0,212	0,356
1	0	0	0,000

*Трехстадийная параллельно-последовательная реакция
с обратимой стадией превращения целевого продукта в побочный*

Общая схема процесса выглядит следующим образом:



где в каждой из реакций вторые реагенты могут отсутствовать, быть одинаковыми или разными.

Характер зависимостей селективности и выхода от степени конверсии такого типа процессов подобны аналогичным зависимостям для вышерассмотренных двухстадийных последовательных реакций с обратимой стадией образования побочного продукта S. Наличие дополнительной параллельной необратимой реакции превращения исходного реагента A в побочный продукт T, приводит к снижению селективности и выхода рассматриваемой реакции по сравнению с двухстадийной последовательной реакцией с обратимой стадией образования побочного продукта S.

Селективность процесса при $X_A = 0$ и отсутствии второго реагента Y равна $\varphi_R^A(0) = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,3} v_R}{v_{A,1} v_T} \cdot \frac{k_3}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_3-n_1}}$, где $v_{A,1}$, $v_{A,3}$ – стехиометрические

коэффициенты по реагенту A в целевой и побочной реакции; v_R, v_T – стехиометрические коэффициенты по продуктам R и T соответственно в целевой и побочной реакции.

Селективность процесса при $X_A = 0$ в присутствии второго реагента Y равна

$$\phi_R^A(0) = \frac{1}{1 + \frac{v_{A,3}v_R}{v_{A,1}v_S} \cdot \frac{k_3}{k_1} \cdot C_{A,0}^{\sum_i n_{i,3} - \sum_i n_{i,1}} \cdot \beta_Y^{n_{Y,3} - n_{Y,1}}},$$

где $\sum_i n_{i,1}, \sum_i n_{i,3}$ – суммарный порядок целевой и побочной реакции, соответственно; β_Y – мольное отношение реагентов в исходной смеси $\beta_{Y,0} = C_{Y,0}/C_{A,0}$; $n_{Y,1}, n_{Y,3}$ – порядок целевой и побочной реакции по реагенту Y , соответственно.

При $X_A = 1$ в реакционной смеси будут находиться все 3 продукта реакции – целевой продукт R и побочные продукты S и T . Соотношение целевого продукта R и побочного S определяется константой равновесия K_2 . Селективность же процесса по целевому продукту при $X_A = 1$ зависит не только от константы равновесия K_2 , но и от соотношения k_3/k_1 , порядков целевой и побочных реакций.

Если константа равновесия K_2 мала, то в реакционной массе содержание побочного продукта S будет мало, и закономерности протекания трехстадийной реакции будут определяться в основном протеканием параллельных реакций $A \xrightarrow{k_1} R$ и $A \xrightarrow{k_3} T$.

Если константа равновесия K_2 велика, то в реакционной массе содержание побочного продукта S будет наоборот велико, и закономерности протекания трехстадийной реакции будут в значительной мере определяться протеканием последовательных реакций $A \xrightarrow{k_1} R \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} S$.

На рис. 4.20 представлены зависимости селективности и выхода для двух рассмотренных случаев трехстадийной параллельно-последовательной реакции с обратимой стадией превращения целевого продукта в побочный. Для сравнения в табл. 4.5 приведены данные по селективности и выходу рассматриваемой реакции и последовательной реакции (см. рис. 4.16 и 4.17) с обратимой стадией превращения целевого продукта R в побочный продукт S .

Как видно из данных, представленных на рис. 4.20 и в табл. 4.5, селективность и выход целевого продукта R во всех случаях (при определенной степени конверсии) для трехстадийной параллельно-последовательной реакции с обратимой стадией превращения целевого продукта R

в побочный продукт S ниже, чем аналогичные значения для последовательной реакции. Как уже отмечалось выше, наличие дополнительной параллельной необратимой реакции превращения исходного реагента A в побочный продукт T ведет к снижению селективности и выхода рассматриваемой реакции по сравнению с двухстадийной последовательной реакцией с обратимой стадией образования побочного продукта S .

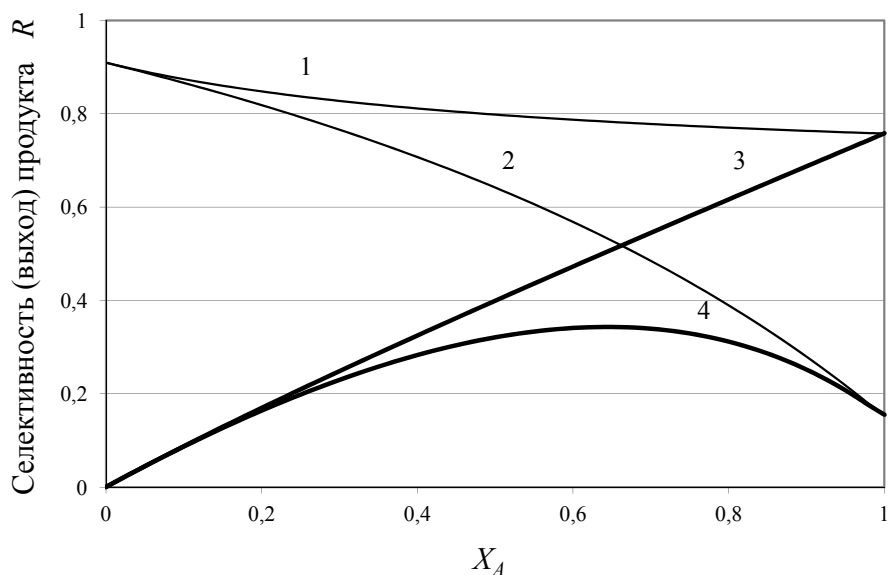


Рис. 4.20. Зависимость селективности (1, 3) и выхода (2, 4) целевого продукта от степени конверсии для трехстадийной параллельно-последовательной реакции с обратимой стадией превращения целевого продукта в побочный:
1, 2 – $K_2 = 0,2$; $k_1:k_2:k_{-2}:k_3 = 2:1:5:0,2$; 3, 4 – $K_2 = 5$; $k_1:k_2:k_{-2}:k_3 = 2:1:0,2:0,2$

Таблица 4.5

Сравнение селективности и выхода по продукту R для трехстадийной параллельно-последовательной и последовательной реакций с обратимой стадией превращения целевого продукта R в побочный продукт S

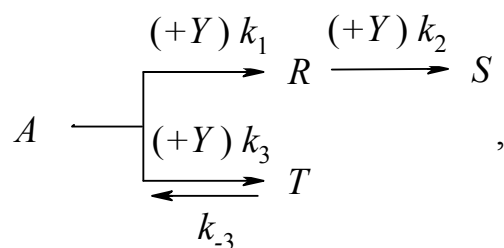
X_A	Селективность по продукту R	Выход продукта R
Трехстадийная параллельно-последовательная реакция, $K_2 = 5$		
0	0,9091	0
0,645*	0,5320	0,3431
1	0,155	0,155

X_A	Селективность по продукту R	Выход продукта R
Двухстадийная последовательная реакция, $K_2 = 5$		
0	1	0
0,635*	0,5744	0,3647
1	0,1667	0,1667
Трехстадийная параллельно-последовательная реакция, $K_2 = 0,2$		
0	0,9091	0
1	0,758	0,758
Двухстадийная последовательная реакция, $K_2 = 5$		
0	1	0
1	0,8333	0,8333

* параметры процесса при максимальном выходе целевого продукта R .

*Трехстадийная параллельно-последовательная реакция
с обратимой стадией образования побочного продукта T*

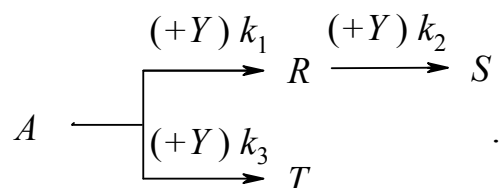
Общая схема процесса выглядит следующим образом:



где в каждой из реакций вторые реагенты могут отсутствовать, быть одинаковыми или разными.

В отличие от уже выше рассмотренных трехстадийных процессов, обратимость побочной реакции образования побочного продукта T ведет к повышению селективности по целевому продукту R .

Характер зависимостей селективности и выхода от степени конверсии такого типа процессов подобны аналогичным зависимостям для выше рассмотренных трехстадийных параллельно-последовательных реакций типа



4.2. Влияние температуры на селективность и выход в сложных реакциях

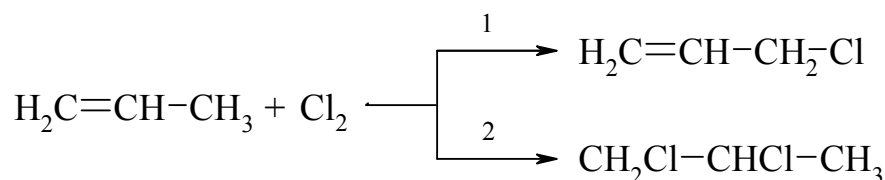
Влияние температуры на селективность сложных реакций обусловлено изменением соотношения констант скорости

$$\frac{k_i}{k_j} = \frac{A_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}}}{A_j \cdot e^{-\frac{E_j}{RT}}} = \frac{A_i}{A_j} \cdot e^{-\frac{E_i - E_j}{RT}} = A_{ij} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{RT}},$$

при изменении температуры. Зависимость отношения k_i/k_j от температуры определяется знаком величины ΔE_{ij} . Если ΔE_{ij} положительна, то при росте температуры отношение k_i/k_j увеличивается, и наоборот, если ΔE_{ij} отрицательна, то при увеличении температуры отношение k_i/k_j уменьшается. Если $\Delta E_{ij} = E_i - E_j = 0$, то отношение констант скорости k_i/k_j не меняется при изменении температуры.

Когда система состоит только из двух необратимых параллельных либо последовательных реакций, направление благоприятного для роста селективности изменения температуры установить легко: если целевая реакция имеет более высокую энергию активации, надо повышать температуру, а в противоположном случае – снижать. Это дает одинаковый эффект уменьшения соотношения k_i/k_1 и увеличения селективности. Такой же вывод можно сделать для любых систем необратимых сложных реакций, если целевое превращение имеет самую высокую или низкую энергию активации, а также для многостадийных последовательных реакций $A \longrightarrow R \longrightarrow S \longrightarrow T \longrightarrow \dots$, когда при рецикле промежуточных веществ для селективности имеют значение только две реакции – образования и расходования целевого продукта.

Роль температуры в подобных случаях может быть очень большой: при ее изменении не только существенно повышается селективность, но и даже изменяется направление реакции. Так, при хлорировании пропилена



обе эти реакции имеют одинаковые кинетические уравнения, причем $E_2 - E_1 \sim -42$ кДж/моль и $A_2/A_1 \sim 5 \cdot 10^{-5}$. При повышении температуры

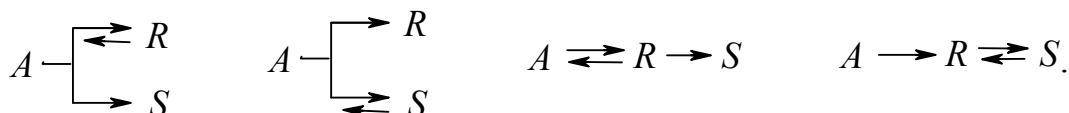
от 400 до 800 К отношение $\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2}{A_1} \cdot e^{\frac{E_2-E_1}{RT}} = 0,00005 \cdot e^{\frac{42000}{RT}}$ уменьшается от 15,27 до 0,02763. В соответствии с этим селективность процесса по аллилхлориду составляет:

$$\Phi_{\text{ax}, 400} = \frac{1}{1 + k_2/k_1} = \frac{1}{1 + 15,27} = 0,061;$$

$$\Phi_{\text{ax}, 800} = \frac{1}{1 + 0,02763} = 0,973,$$

т. е. при 400 К основной продукт – 1,2-дихлорпропан, а при 800 К – аллилхлорид.

Эти соотношения могут изменяться, если система реакций включает следующие обратимые превращения:



Во второй и в четвертой из этих систем высокая селективность достигается за счет рецикла побочного вещества S . Однако выгодно уменьшить этот рецикл, что достигается проведением процесса при температуре, при которой константы равновесия побочных реакций уменьшаются (при эндотермических – снижать температуру, а при экзотермических – повышать ее). При обратимой целевой и необратимых побочных реакциях и первом порядке их имеем уравнение дифференциальных селективностей:

$$\text{для первой сложной реакции} - \varphi_R = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_A}{C_A - (1/K_1) \cdot C_R}};$$

$$\text{для третьей сложной реакции} - \varphi_R = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_R}{C_A - (1/K_1) \cdot C_R}.$$

Повышению селективности способствует как снижение соотношения k_2/k_1 , так и повышение константы равновесия K_1 . При этом имеются следующие четыре возможности.

1. Целевая реакция эндотермична и $E_1 > E_2$; здесь благоприятно повышение температуры.

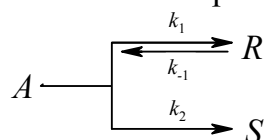
2. Целевая реакция экзотермична и $E_1 < E_2$; для повышения селективности надо снижать температуру.

3. Целевая реакция эндотермична, но $E_1 < E_2$. В этом случае влияние температуры на кинетический и термодинамический факторы се-

селективности противоположно, что должно привести к наличию оптимальной температуры процесса. Более того в начальный период, когда реакция еще далека от равновесия, преобладающее влияние на селективность оказывает соотношение k_2/k_1 и благоприятна пониженная температура. Затем в уравнении селективности все большую роль играет член $(1/K_1) \cdot C_R$, для уменьшения которого и роста селективности следует увеличить K_1 , т. е. повышать температуру. Следовательно, при повышении процесса в периодических условиях в реакторе идеального вытеснения или каскаде становится оптимальным повышающийся профиль температур по степени конверсии, а в единичном аппарате полного смешения – некоторая оптимальная температура, зависящая от ΔE_{21} , ΔH_1 и X_A .

4. Целевая реакция экзотермична, но $E_1 > E_2$. В этом случае, в отличие от рассмотренного выше, оптимальным является понижающий профиль температуры по степени конверсии.

Пример 4.7. При изучении системы параллельных реакций



установлены первые порядки всех реакций и получены следующие кинетические данные: $K_{1,298} = 19,0$; $\Delta H_1 = -75000$ Дж/моль; $k_2/k_1 = 4,92 \cdot 10^{-5} \cdot \exp[20970/(RT)]$. Найти оптимальные температуры процесса при его проведении в единичном реакторе полного смешения для степеней конверсии X_A , равных 0,30, 0,45, 0,60, если температура может изменяться от 30 до 70 °С.

Решение. Пренебрегая изменением энтальпии от температуры, рассчитываем через десятиградусные интервалы по известному уравнению $\ln \frac{K_T}{K_{298}} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$ константы равновесия первой реакции. Одновременно при тех же температурах рассчитываем k_2/k_1 :

Температура, °С	25	35	45	55	65	75
K_1	19,00	7,11	2,83	1,19	0,53	0,25
k_2/k_1	0,233	0,177	0,137	0,108	0,086	0,069

Селективность по продукту R в единичном реакторе полного смешения определяется выражением:

$$\Phi_R = \Phi_{R, \text{РИС}} = \frac{r_R}{|r_A|} = \frac{r_1 - r_{-1}}{r_1 - r_{-1} + r_2} = \frac{k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - k_{-1} C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{РИС}}}{k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - k_{-1} C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{РИС}} + k_2 C_{A,0} (1 - X_A)},$$

или

$$\Phi_R = \frac{k_1 (1 - X_A) - k_{-1} X_A \Phi_R}{k_1 (1 - X_A) - k_{-1} X_A \Phi_R + k_2 (1 - X_A)}.$$

Решим полученное уравнение относительно Φ_R :

$$\begin{aligned}\Phi_R \cdot [k_1(1 - X_A) - k_{-1}X_A\Phi_R + k_2(1 - X_A)] &= k_1(1 - X_A) - k_{-1}X_A\Phi_R; \\ k_{-1}X_A\Phi_R^2 - \Phi_R \cdot [k_1(1 - X_A) + k_{-1}X_A + k_2(1 - X_A)] + k_1(1 - X_A) &= 0; \\ \frac{X_A\Phi_R^2}{K_1} - \Phi_R \cdot \left[\frac{X_A}{K_1} + \left(\frac{k_2}{k_1} + 1 \right) (1 - X_A) \right] + (1 - X_A) &= 0,\end{aligned}$$

или

$$\Phi_R = \frac{\left[\frac{X_A}{K_1} + \left(\frac{k_2}{k_1} + 1 \right) (1 - X_A) \right] \pm \sqrt{\left[\frac{X_A}{K_1} + \left(\frac{k_2}{k_1} + 1 \right) (1 - X_A) \right]^2 - \frac{4X_A(1 - X_A)}{K_1}}}{2 \frac{X_A}{K_1}}.$$

По известным значениям K_1 и k_2/k_1 рассчитываем для разных температур и заданных степеней конверсии значения селективностей. Откладываем их на графике в координатах $\Phi_{R, \text{рис}}$ – температура (см. рис. 4.21). Графически находим максимум селективности при различных степенях конверсии. Максимум кривых соответствует оптимальной температуре (см. табл. 4.6).

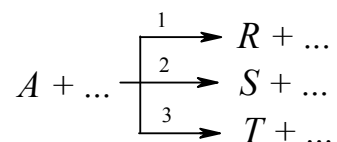
Таблица 4.6

*Значение оптимальной температуры
и соответствующей ей селективности при различных степенях конверсии*

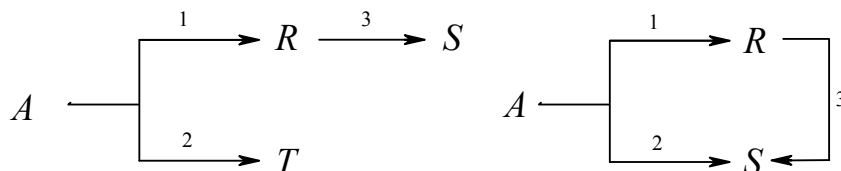
Степень конверсии	0,30	0,45	0,60
Температура (оптимальная), °C	52,0	43,5	40,0
Селективность по продукту R	0,870	0,850	0,826

Как видно из результатов примера 4.7 если реакция экзотермична ($\Delta H_1 = -75000$ Дж/моль) и $E_1 > E_2$ ($E_2 - E_1 = -20970$ Дж/моль), то при любой степени конверсии существует оптимальная температура, при которой селективность имеет максимальное значение. В этом случае оптимальным является понижающий профиль температуры по степени конверсии. Для проведения такого типа процессов более всего подходят реакторы вытеснения (типа теплообменников) с понижающимся профилем температуры по длине или каскад реакторов смешения с регулированием температуры в каждом реакторе каскада.

Оптимум температуры по максимуму селективности наблюдается также в системах, состоящих из трех и более параллельных и последовательных превращений, если целевая реакция имеет энергию активации, промежуточную между другими. Так, для параллельных реакций



при $E_2 > E_1 > E_3$ повышение температуры ведет к относительному ускорению побочного превращения 2, а ее снижение увеличивает долю реакции 3. Особенно интересны часто встречающиеся системы



с одинаковыми уравнениями селективности по продукту R .

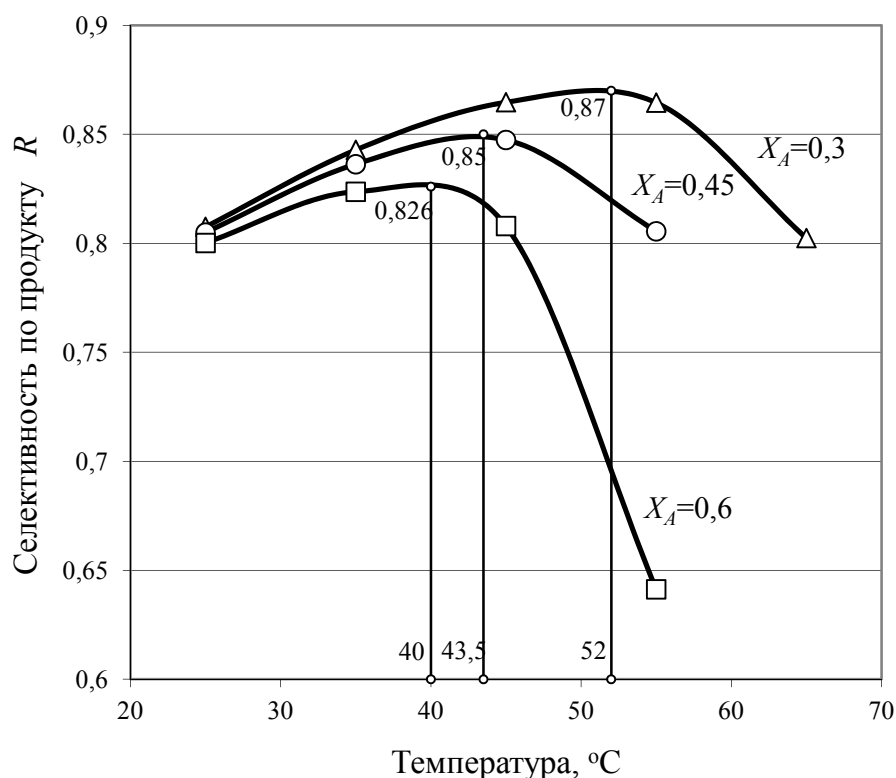


Рис. 4.21. Зависимость селективности от температуры для параллельной реакции с обратимой стадией образования целевого продукта

Здесь при $E_1 > E_2$ и $E_1 > E_3$ выгодна максимально возможная температура, а при $E_1 < E_2$ и $E_1 < E_3$, наоборот, – низкая. При промежуточном значении E_1 возможны два случая:

1. $E_3 > E_1 > E_2$ – в начальный период реакции выгодна более высокая температура, чтобы снизить относительную роль параллельной реак-

ции 2. При накоплении продукта R все более существенным становится последовательное превращение 3, и для его подавления необходимо снижать температуру. Следовательно, для периодических условий, реакторов вытеснения или каскада существует оптимальный профиль температуры, постепенно понижающийся с ростом степени конверсии.

2. $E_3 < E_1 < E_2$ – все отношения обратны только что рассмотренным, и система имеет оптимальный повышающийся профиль температуры по степени конверсии.

Эти заключения можно наглядно продемонстрировать для системы вышеупомянутой трехстадийной параллельно-последовательной реакции.

На рис. 4.22 приведены зависимости селективности и выхода по продукту R при разных температурах.

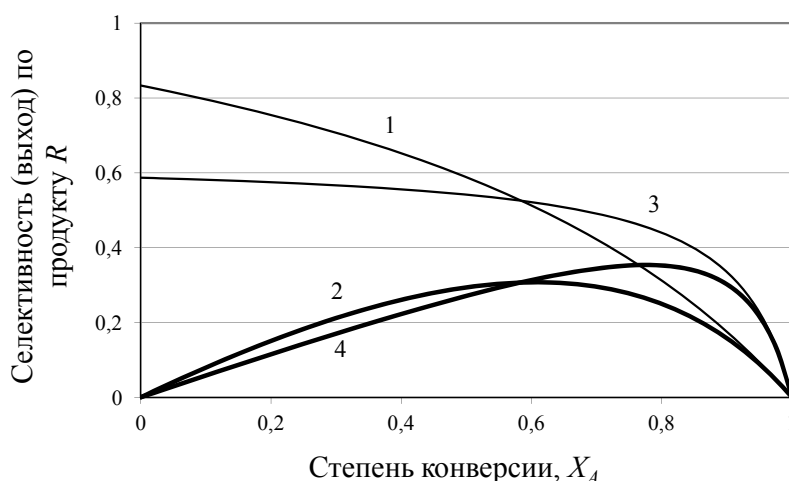


Рис. 4.22. Зависимости селективности (1, 3) и выхода (2, 4) по продукту R

для параллельно-последовательной реакции $A \xrightarrow[2]{1} R \xrightarrow{3} S$

при разных температурах: $k_1:k_2:k_3 = 10:2:5$; $E_1 = 100$ кДж/моль, $E_2 = 120$ кДж/моль, $E_3 = 80$ кДж/моль; 1, 2 – 25 °C; 3, 4 – 80 °C

Для данной системы параллельно-последовательных реакций $E_3 < E_1 < E_2$. Поскольку $E_2 > E_1$, то повышение температуры с 25 до 80 °C приведет к тому, что скорость побочной реакции 2 возрастет значительно большей мере, чем скорость целевой реакции 1. При малых степенях конверсии исходного реагента селективность процесса в значительной мере определяется протеканием параллельной побочной реакции 2. Повышение температуры приведет к снижению селективности процесса и соответственно выхода целевого продукта R (рис. 4.22, кривые 1, 3 и 2, 4).

если известно, что $\frac{k_2}{k_1} = 0,494 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{41900}{RT}}$, $\frac{k_3}{k_1} = 50,5 \cdot e^{\frac{41900}{RT}}$, $X_A = 0,60$, а область допустимых температур лежит в интервале 550÷650 К.

Решение. Разбиваем реактор вытеснения на секции с $\Delta X_A = 0,05$. Для любой из них имеем уравнение селективности

$$\Phi_{R,i} = \frac{1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_R}{C_A}}{1 + \frac{k_3}{k_1}} = \frac{1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{R,i-1} + \Delta X_{A,i} \cdot \Phi_{R,i}}{1 - X_{A,i}}}{1 + \frac{k_3}{k_1}},$$

которое дает такое решение

$$\Phi_{R,i} = \frac{1 - X_{A,i} - \frac{k_2}{k_1} \cdot X_{R,i-1}}{\left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right) \cdot (1 - X_{A,i}) + \frac{k_2}{k_1} \cdot \Delta X_{A,i}}.$$

Находим через десятиградусные интервалы $\frac{k_2}{k_1}$ и $\frac{k_3}{k_1}$:

T, K	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650
k_2/k_1	0,471	0,400	0,342	0,293	0,253	0,220	0,191	0,167	0,147	0,130	0,115
k_3/k_1	0,053	0,062	0,073	0,085	0,099	0,114	0,130	0,149	0,169	0,192	0,217

Для каждой заданной температуры рассчитываем изменение селективности процесса (по приведенной выше формуле) в зависимости от степени конверсии, начиная с $X_A = 0,05$ с шагом 0,05 до $X_A = 0,60$. Значение выхода $X_{R,i-1}$ рассчитываем по площади, ограниченной кривой $\Phi_{R,i}$, осями координат и заданной ординатой $X_{A,i-1}$. В приближении ее можно вычислять по формуле

$$X_{R,i} = \sum_i \Phi_{R,i} \cdot \Delta X_A.$$

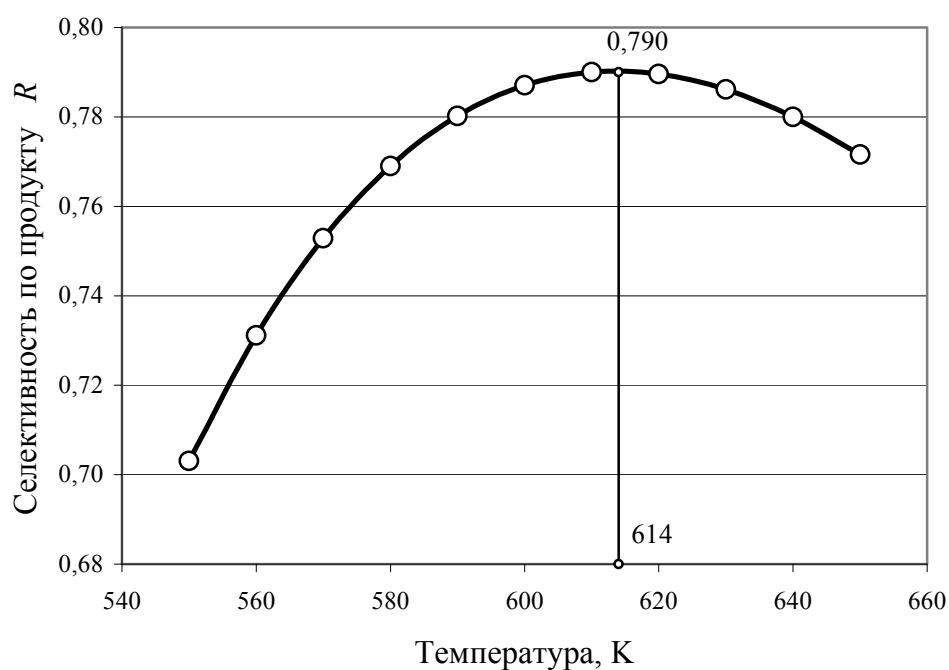
Далее для каждой секции (для каждой степени конверсии) отыскиваем температуру, при которой достигается максимум селективности (см. рис. 4.23). Значения $T_{\text{опт}}$ приведены в табл. 4.7.

Кривая оптимального профиля температур, в зависимости от степени конверсии, изображена на рис. 4.24.

Таблица 4.7

*Значение оптимальной температуры
и соответствующей ей селективности
при различных степенях конверсии*

X_A	$T_{\text{опт}}, K$	$\Phi_{R, \text{ макс}}$
0,05	552	0,928
0,10	558	0,904
0,15	565	0,882
0,20	575	0,862
0,25	585	0,843
0,30	595	0,826
0,35	604	0,808
0,40	614	0,790
0,45	622	0,772
0,50	630	0,750
0,55	639	0,729
0,60	647	0,712



*Рис. 4.23. Определение оптимальной
по селективности температуры в реакторе идеального вытеснения
при $X_A = 0,40$*

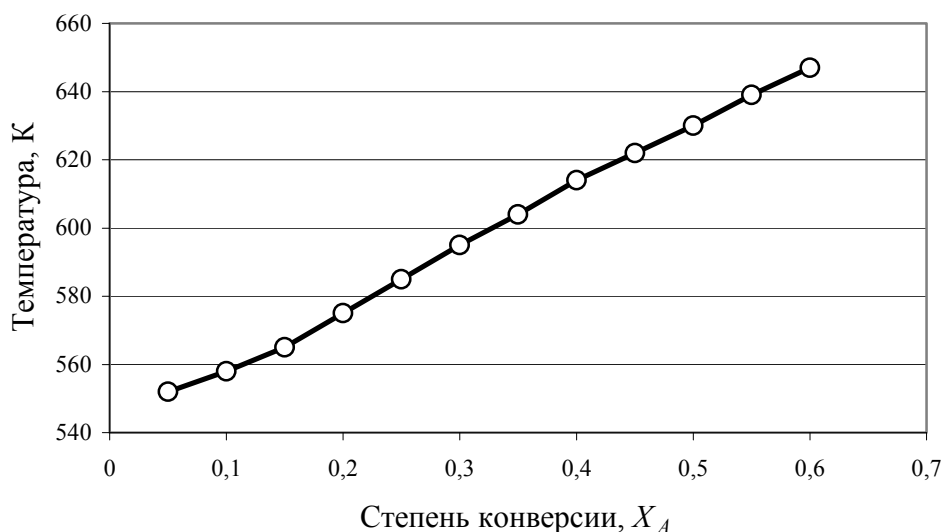


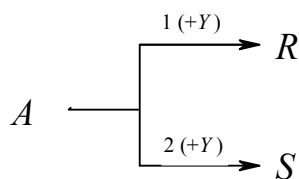
Рис. 4.24. Кривая оптимальной по селективности температуры для реактора идеального вытеснения

4.3. Влияние типа реакторов и способа введения реагентов на селективность и выход в сложных реакциях

Селективность и выход в сложных реакциях существенным образом зависит от типа реактора, в котором проводится процесс.

Уравнения, приводимые в главе 1 справедливы для любого типа реакторов (РИС, РИВ, каскад РИС). В зависимости от типа реакторов изменяется концентрационное поле протекающего в нем процесса (см. рис. 3.7). Поэтому можно ожидать, что для любых сложных реакций, для которых уравнение дифференциальной селективности содержит концентрации или парциальные давления веществ, селективность должна зависеть от типа реактора. Единственным исключением является необратимые параллельные реакции одинакового порядка, где эта зависимость отсутствует. С другой стороны, из-за одинакового вида уравнений для идеальных реакторов периодического действия и вытеснения они дают одинаковую селективность протекающих в них процессов.

Например, для параллельных реакций любого порядка, с участием или без участия второго реагента



справедливы следующие уравнения:

для интегральной селективности по продукту R $\Phi_R^A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \phi_R^A \cdot dX_A$;

для выхода $X_R^A = \Phi_R^A \cdot X_A$ или $X_R^A = \int_0^{X_A} \phi_R^A \cdot dX_A$.

Для РИС ввиду безградиентных условий

$$\Phi_R^A = \phi_R^A; \quad (4.10)$$

$$X_R^A = \Phi_R^A \cdot X_A = \phi_R^A \cdot X_A. \quad (4.11)$$

Выход продукта R при заданной конечной степени превращения исходного вещества A в РИС выражается площадью прямоугольника, основание которого отрезок на оси абсцисс $0 - X_{A,3}$, а высота – отрезок на оси ординат $0 - \phi_{R,3}^A$. Площадь этого прямоугольника отмечена на рис. 4.25 двойной штриховкой.

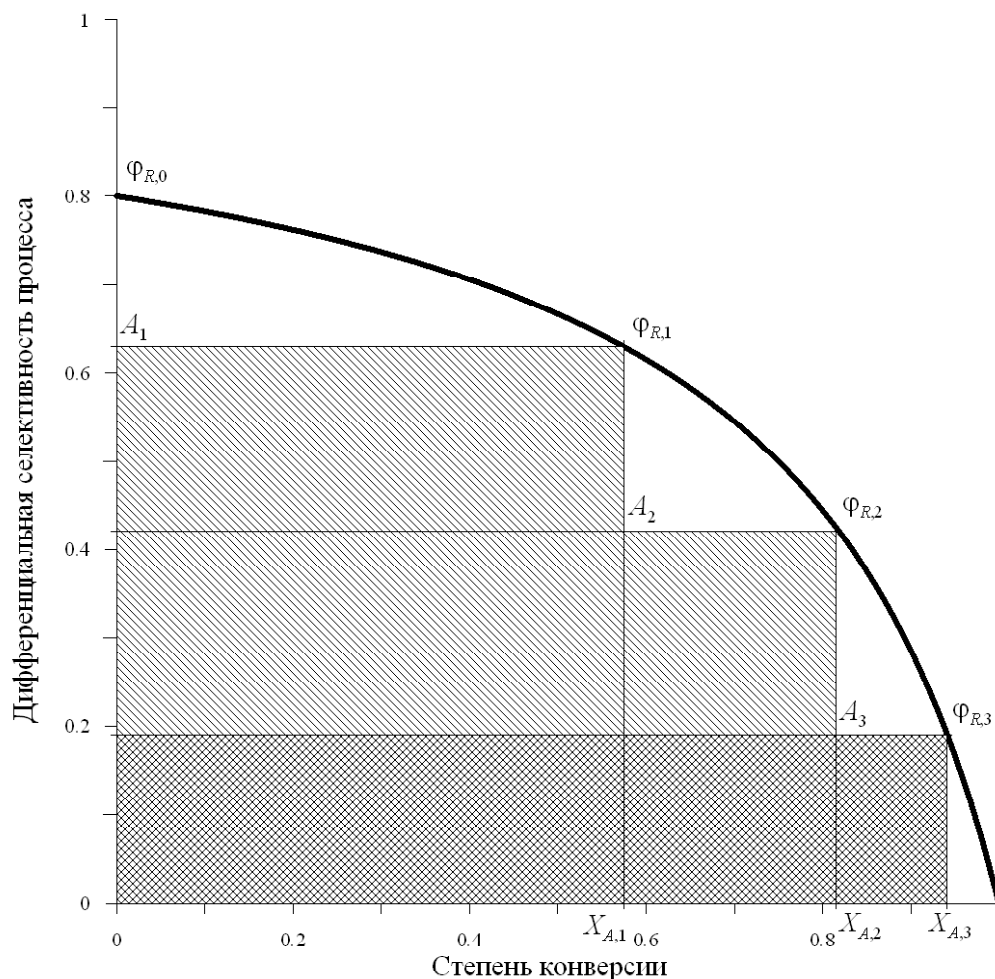


Рис. 4.25. Графический выбор типа аппарата в зависимости от селективности как функции степени превращения для параллельных реакций при $n_2 - n_1 < 0$

В соответствии с вышеприведенными формулами выход продукта R в РИВ выражается площадью под кривой $\varphi_R^A(X_A)$ (площадь фигуры $0-\varphi_{R,0}^A-\varphi_{R,3}^A-X_{A,3}$).

В каскаде РИС, где степень конверсии падает ступенчато, селективность реакции в каждом из аппаратов $\varphi_{R,i}^A$ определяется ординатами кривой селективности при соответствующем значении X_A , а интегральную селективность можно рассчитать по формуле:

$$\Phi_R^A = \frac{1}{X_A} \sum_{i=1}^n (\varphi_{R,i}^A \cdot \Delta X_{A,i}), \quad (4.12)$$

где $\varphi_{R,i}^A$ – дифференциальная селективность по продукту R в i -м реакторе каскада; $\Delta X_{A,i}$ – изменение степени конверсии исходного реагента в i -м реакторе каскада.

В каскаде реакторов выход равен сумме площадей прямоугольников (площадь фигуры $0-A_1-\varphi_{R,1}^A-A_2-\varphi_{R,2}^A-A_3-\varphi_{R,3}^A-X_{A,3}$), каждая из которых представляет собой выход в каждом аппарате каскада

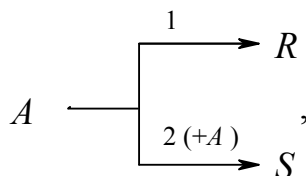
$$X_R^A = \sum_{i=1}^n (\varphi_{R,i}^A \cdot \Delta X_{A,i}). \quad (4.13)$$

Из рис. 4.25 видно, что при падающей кривой дифференциальной селективности эффективность каскада выше, чем единичного реактора полного смешения, и при увеличении числа аппаратов в каскаде селективность приближается к таковой в реакторе идеального вытеснения. Это явление аналогично рассмотренному ранее для удельной производительности и объясняет еще одну причину широкого распространения каскадных схем проведения относительно медленных процессов и секционирования химических реакторов.

Аналогичные рассуждения для случая $m = n_2 - n_1 > 0$ приводят к следующему результату. Максимальный выход достигается в аппарате идеального смешения (см. рис. 4.26, площадь прямоугольника $0-A_{30}-\varphi_{R,3}^A-X_{A,3}$), а минимальный – в аппарате идеального вытеснения (рис. 4.26, площадь фигуры $0-\varphi_{R,0}^A-\varphi_{R,3}^A-X_{A,3}$, отмечена двойной штриховкой). Каскад, как и в предыдущем случае, занимает промежуточное положение (рис. 4.26, площадь фигуры $0-A_{10}-\varphi_{R,1}^A-A_{21}-\varphi_{R,2}^A-A_{32}-\varphi_{R,3}^A-X_{A,3}$).

При возрастающей кривой дифференциальной селективности выход целевого продукта в единичном реакторе полного смешения выше, чем в реакторе идеального вытеснения или в каскаде реакторов смешения.

Для примера рассмотрим более подробно систему необратимых параллельных реакций



где $r_1 = k_1 \cdot C_A$ и $r_2 = k_2 \cdot C_A^2$.

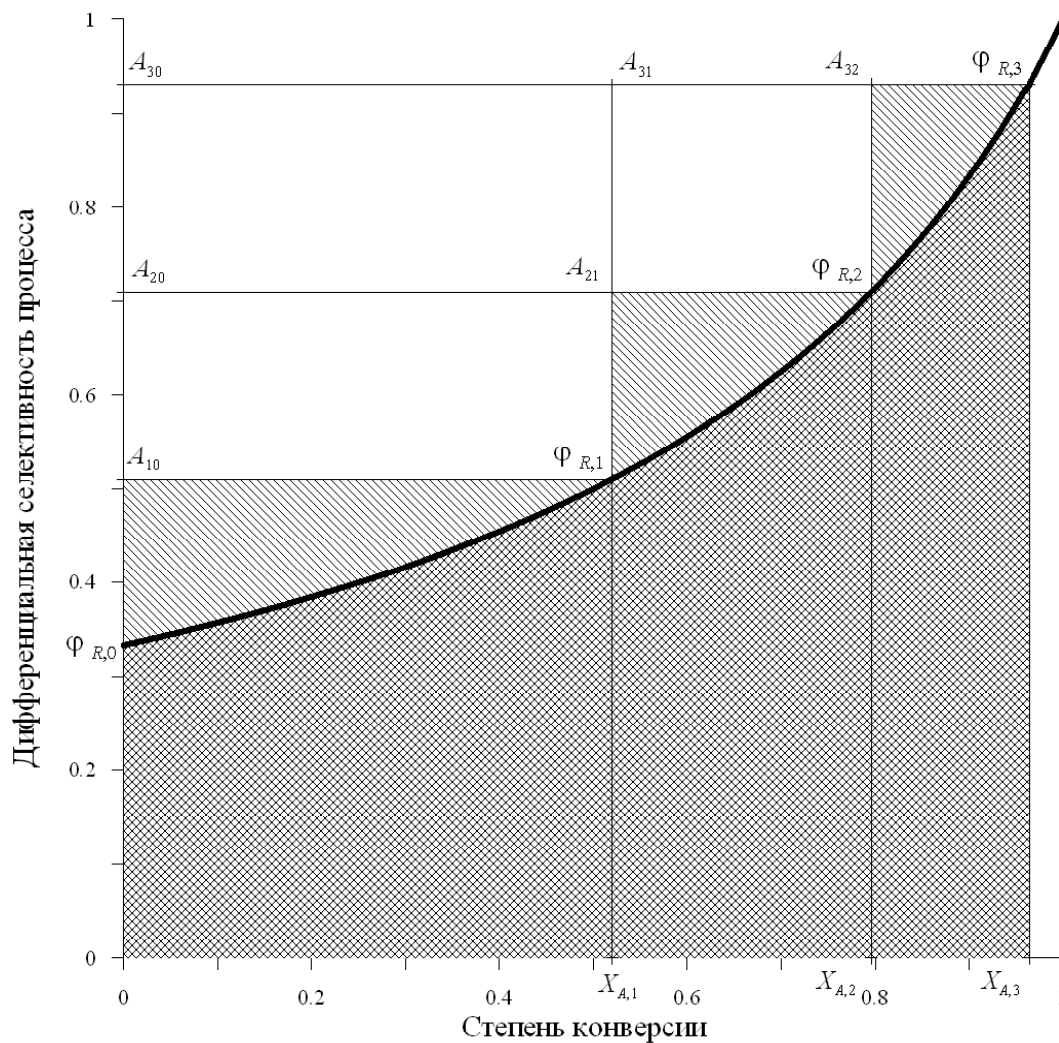


Рис. 4.26. Графический выбор типа аппарата в зависимости от селективности как функции степени превращения для параллельных реакций при $n_2 - n_1 > 0$

Для РИС такая система уже рассматривалась ранее. Выражения селективности по отдельным продуктам:

$$\Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + (2k_2/k_1) \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)},$$

$$\Phi_{S,\text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + (k_1/2k_2) \cdot [C_{A,0} \cdot (1 - X_A)]^{-1}}.$$

Для реактора идеального вытеснения для нахождения интегральной селективности приходится интегрировать дифференциальное уравнение

$$\frac{d X_R}{d X_A} = \frac{1}{1 + (2k_2/k_1) \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)},$$

$$\frac{d X_S}{d X_A} = \frac{1}{1 + (k_1/2k_2) \cdot [C_{A,0} \cdot (1 - X_A)]^{-1}};$$

что соответственно дает:

$$\Phi_{R,\text{РИВ}}^A = \frac{X_R}{X_A} = \frac{1}{(2k_2/k_1) \cdot C_{A,0} \cdot X_A} \ln \frac{1 + (2k_2/k_1) \cdot C_{A,0}}{1 + (2k_2/k_1) \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)};$$

$$\Phi_{S,\text{РИВ}}^A = 1 - \Phi_{R,\text{РИВ}}^A.$$

Зависимость селективности по продуктам R и S для этих двух типов реакторов при $(2k_2/k_1)C_{A,0} = 4$ изображена на рис. 4.27.

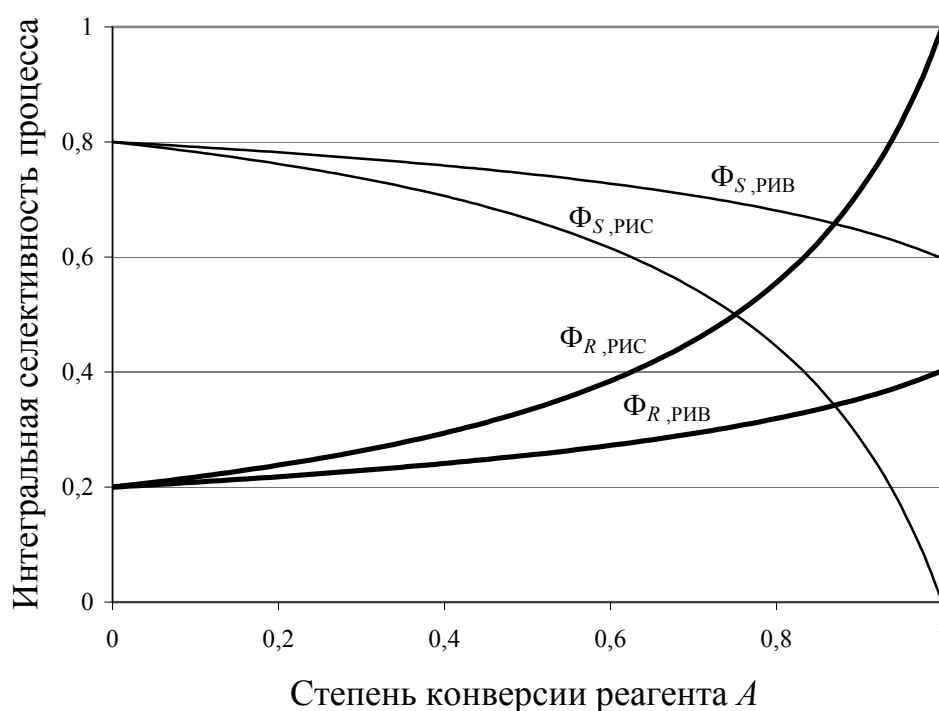
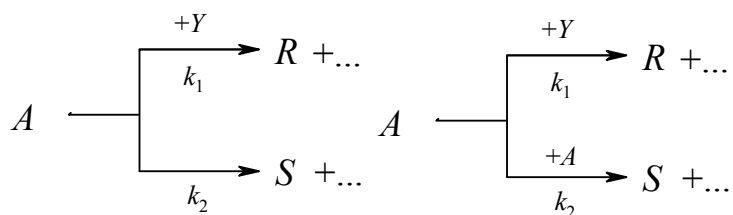


Рис. 4.27. Зависимость селективности от степени конверсии для параллельных реакций разных порядков в реакторах полного смешения и идеального вытеснения

Как видно, для целевого синтеза вещества R кроме высокой степени конверсии выгодно применение реактора полного смешения, а для целевого синтеза вещества S кроме пониженной степени конверсии целесообразно использовать реактор идеального вытеснения. Обе реакции отличаются своими порядками, откуда следует общий вывод: для параллельных превращений, в которых целевой продукт образуется по реакции более высокого порядка, наиболее высокая селективность получается в реакторе идеального вытеснения, и наоборот. Реактор идеального вытеснения (или периодический), кроме того, более выгоден для проведения реакций с падающей кривой селективности по степени конверсии, а безградиентные условия (РИС) – с возрастающей. Как мы увидим ниже, последнее правило верно для любых типов реакций и, следовательно, по виду экспериментальной кривой селективности или по уравнению дифференциальной селективности, выведенному из механизма, можно представить оптимальный тип реактора.

Рассмотрим еще два вида параллельных реакций:

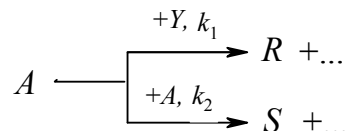


Если их порядки совпадают со стехиометрией, то имеем соответственно:

$$\Phi_R^A = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) \cdot C_Y^{-1}}, \quad \Phi_R^A = \frac{1}{1 + (2k_2/k_1) \cdot C_A \cdot C_Y^{-1}}.$$

Первая из этих реакций имеет падающую кривую дифференциальной селективности по степени конверсии, поскольку при $\varepsilon=0$ $C_Y = C_{A,0} \cdot (\beta_Y - X_A \cdot \Phi_R^A)$, и поэтому оптимальным для ее осуществления является реактор идеального вытеснения. Для второй – кроме избытка вещества Y требуется возможно низкая концентрация реагента A , и более оптимальным для селективности оказывается аппарат идеального смешения.

Пример 4.9. Сравнить селективности параллельной сложной реакции



в реакторах идеального вытеснения и полного смешения, если $2k_2/k_1 = 1,0$, $\beta_Y = 1,1$, $X_A = 0,95$ и $\varepsilon = 0$.

Решение. Для модели идеального вытеснения имеем

$$\Phi_R^A = \frac{dX_R}{dX_A} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{A,0} \cdot (1 - X_A)}{C_{A,0} \cdot (\beta_Y - X_R)}} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{(1 - X_A)}{(\beta_Y - X_R)}}.$$

Это уравнение интегрируется путем введения вспомогательной переменной $u = (1 - X_A)/(\beta_Y - X_R)$ и при $2k_2/k_1 = 1,0$ дает:

$$X_A - X_R/\beta_Y = (\beta_Y - X_R) \ln[\beta_Y/(\beta_Y - X_R)].$$

При $\beta_Y = 1,1$ и $X_A = 0,95$ найдено, что $X_{R, \text{РИБ}} = 0,69$ и $\Phi_{R, \text{РИБ}}^A = 0,73$. Для реактора идеального смешения получим:

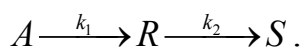
$$\frac{X_R}{X_A} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{(1 - X_A)}{(\beta_Y - X_R)}} \quad \text{или} \quad \frac{X_R}{X_A} - 1 = \frac{(1 - X_A)}{(\beta_Y - X_R)}.$$

По этому уравнению при $\beta_Y = 1,1$ и $X_A = 0,95$ найдено $X_{R, \text{РИС}} = 0,81$ и $\Phi_{R, \text{РИС}}^A = 0,85$.

Известно, что падающая кривая селективности по степени конверсии особенно характерна для последовательных реакций, и поэтому можно предсказать, что для них наиболее оптимальным будет периодический реактор или реактор идеального вытеснения.

Существенным отличием последовательных реакций от параллельных является то, что дифференциальная селективность последовательного процесса по промежуточному продукту в аппарате идеального вытеснения (и в реакторе периодического действия) может принимать отрицательные значения и не равна селективности в аппарате идеального смешения.

Рассмотрим наиболее простой случай последовательных мономолекулярных реакций



Кинетика этого процесса в периодическом реакторе и в реакторе идеального вытеснения описывается системой двух дифференциальных уравнений и одного уравнения материального баланса:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A, \quad (4.14)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R, \quad (4.15)$$

$$C_A + C_R + C_S = C_{A,0}. \quad (4.16)$$

Интегрирование первого уравнения при начальных условиях $t = 0$, $C_A = C_{A,0}$, $C_R = 0$, $C_S = 0$ дает

$$C_A = C_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}. \quad (4.17)$$

Подстановка этого выражения в дифференциальное уравнение для R приводит последнее к виду

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_2 \cdot C_R.$$

Решая полученное уравнение, получим

$$C_R = C_{A,0} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}). \quad (4.18)$$

Кинетическая кривая для продукта R имеет максимум в момент времени t_{\max} , определяемый выражением

$$\left(\frac{dC_R}{dt} \right)_{t=t_{\max}} = C_{A,0} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_{\max}} - e^{-k_2 \cdot t_{\max}}) = 0,$$

откуда

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}, \quad (4.19)$$

или

$$e^{(k_2 - k_1)t_{\max}} = k_2/k_1 \text{ и } e^{k_1 \cdot t_{\max}} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{1}{k_2/k_1 - 1}}.$$

Максимальный выход промежуточного вещества

$$\begin{aligned} X_{R, \max} &= \frac{C_R}{C_{A,0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_{\max}} - e^{-k_2 \cdot t_{\max}}) = \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot t_{\max}} [e^{(k_2 - k_1)t_{\max}} - 1] = \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right) = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1 - k_2/k_1}}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

На рис. 4.28 приведены кинетические кривые для промежуточного продукта последовательной реакции при различных значениях k_2/k_1 . Эти кривые наглядно показывают, как с увеличением k_2/k_1 точка максимума выхода промежуточного продукта смещается к началу координат и выход его уменьшается.

В начальный период процесса скорость образования промежуточного продукта R больше скорости его расходования, поэтому при малых временах контакта концентрация и соответственно выход промежуточного продукта R увеличивается. При t_{\max} скорости образования и расходования промежуточного продукта R становятся равными, концентрация (выход) его достигает максимума и затем снижается. Соответственно дифференциальная селективность процесса по промежуточному продукту в начальный период положительна (вещество R образуется); при t_{\max} она равна нулю и при больших временах контакта $\varphi_{R, \text{РИБ (РПД)}}^A$ имеет отрицательное значение.

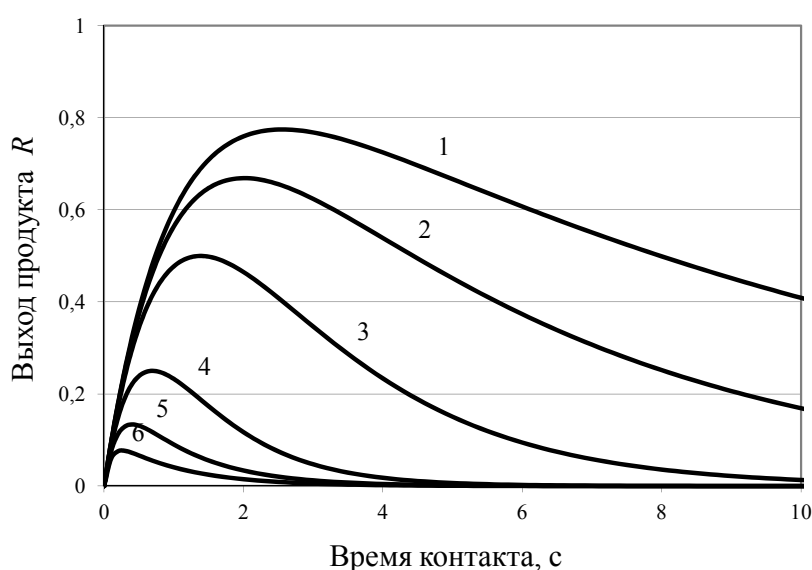


Рис. 4.28. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта для последовательной реакции при различных отношениях констант скорости расходования (k_2) и образования ($k_1 = 1,0 \text{ с}^{-1}$)
 $k_2/k_1 = 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,5; 4 - 2,0; 5 - 5,0; 6 - 10,0$

Дифференциальная селективность по промежуточному продукту рассматриваемой последовательной реакции определяется уравнением:

$$\varphi_R^A = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2 \cdot C_R}{k_1 \cdot C_A}.$$

Подставив вместо C_R и C_A их выражения из уравнений (4.17) и (4.18), получим уравнение дифференциальной селективности процесса

по промежуточному продукту для периодического реактора и реактора идеального вытеснения:

$$\varphi_{R, \text{РИВ}}^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \frac{C_{A,0} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{C_{A,0} \cdot e^{-k_1 t}} = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot (1 - e^{(k_1 - k_2)t}). \quad (4.21)$$

С другой стороны, для реактора идеального смешения (для этой же системы реакций) селективность определяется следующим выражением (см. раздел 4.1.2)

$$\varphi_{R, \text{РИС}}^A = \Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}}.$$

Время контакта в РИС определяется выражением

$$t = \frac{V}{W_0} = C_{A,0} \cdot \frac{X_A}{|r_A|} = C_{A,0} \cdot \frac{X_A}{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} = \frac{X_A}{k_1 \cdot (1 - X_A)},$$

откуда

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = k_1 \cdot t.$$

Подставив полученное выражение в уравнение для селективности в РИС, получим

$$\varphi_{R, \text{РИС}}^A = \Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + k_2 \cdot t}. \quad (4.22)$$

Дифференциальная селективность в РИВ и РИС как функция времени контакта представлена на рис. 4.29.

Как следует из данных, представленных на рис. 4.29, дифференциальная селективность процесса по промежуточному продукту для последовательной реакции в РИВ всегда ниже, чем в РИС при одинаковом времени контакта. В соответствии с полученными уравнениями 4.21 и 4.22 при $t \longrightarrow \infty$ $\varphi_{R, \text{РИВ}}^A \longrightarrow -\infty$, а $\varphi_{R, \text{РИС}}^A \longrightarrow 0$.

Приведенное сравнение дифференциальной селективности процесса в РИВ и в РИС не слишком пригодно для выбора типа реактора, так как эти аппараты отличаются своей удельной производительностью (см. главу 3). Более корректно сравнивать селективность процесса при одинаковой степени конверсии.

Дифференциальная селективность процесса для последовательной реакции первого порядка как функция степени конверсии определяются следующими уравнениями:

для периодического реактора и реактора идеального вытеснения

$$\varphi_{R, \text{РИВ}}^A = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot (1 - e^{(k_1 - k_2)t}) = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot \left(1 - e^{\frac{k_2 - k_1}{k_1} \cdot \ln(1 - X_A)} \right); \quad (4.23)$$

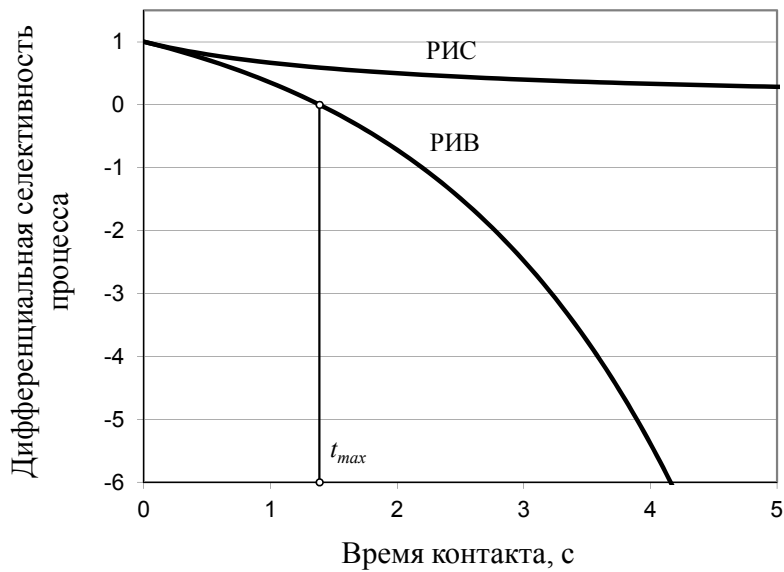


Рис. 4.29. Зависимость дифференциальной селективности процесса по промежуточному продукту для последовательной реакции в РИВ и РИС от времени контакта ($k_1 = 1,0 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,5 \text{ с}^{-1}$)

для реактора идеального смешения

$$\varphi_{R, \text{РИС}}^A = \Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}} \quad (4.24)$$

и представлена на рис. 4.30.

Интегральная селективность процесса определяется уравнением

$$\Phi_{R, \text{РИВ}}^A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \varphi_{R, \text{РИВ}}^A \cdot dX_A,$$

и его решением для рассматриваемой сложной последовательной реакции является:

$$\Phi_{R, \text{РИВ}}^A = \frac{1}{X_A \cdot (k_2/k_1 - 1)} \left[1 - X_A - (1 - X_A)^{k_2/k_1} \right]. \quad (4.25)$$

Делением уравнений 4.24 и 4.25 друг на друга можно найти относительную эффективность реакторов полного смешения и идеального вытеснения по их селективности для рассматриваемых систем реакций $\Phi_{R, \text{РИС}}^A / \Phi_{R, \text{РИВ}}^A$. Она изображена на рис. 4.31 как функция степени конверсии при k_2/k_1 , равном 0,1, 0,2, 0,5 и 10.

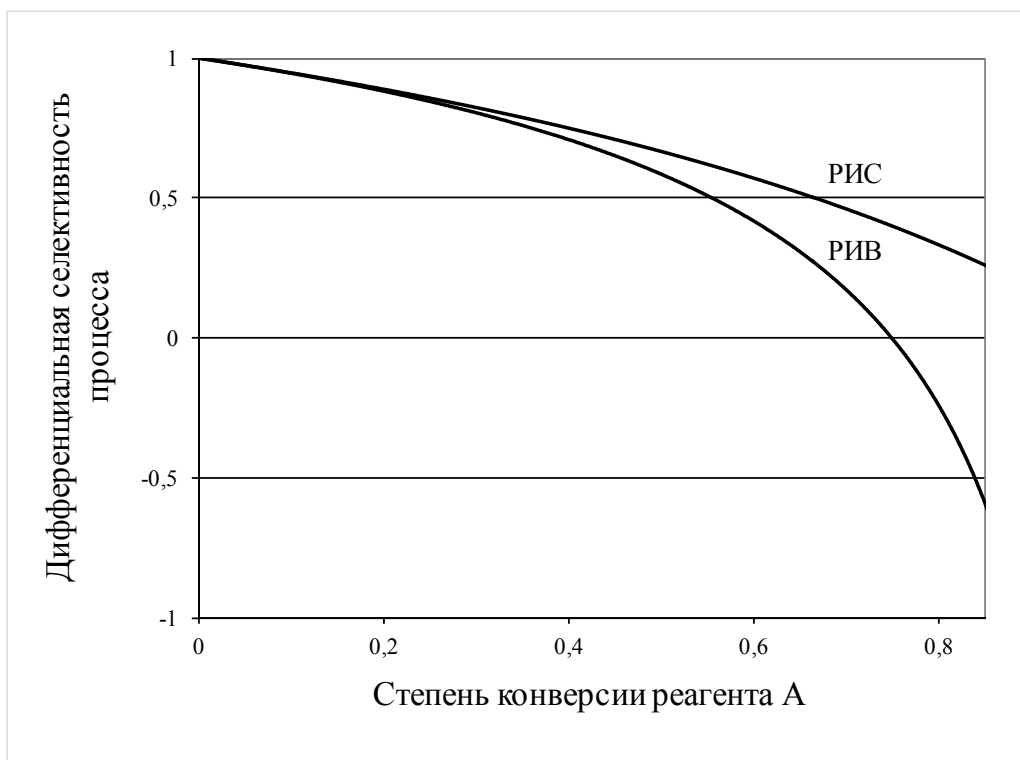


Рис. 4.30. Зависимость дифференциальной селективности процесса по промежуточному продукту для последовательной реакции в РИВ и РИС от степени конверсии ($k_1 = 1,0 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,5 \text{ с}^{-1}$)

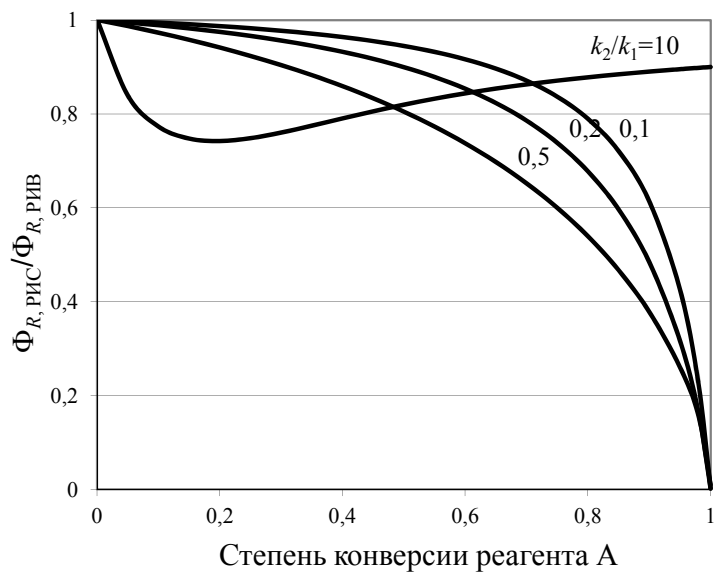


Рис. 4.31. Сравнительная эффективность реакторов полного смешения и идеального вытеснения по их селективности для последовательных реакций при разных степенях конверсии и соотношениях констант скорости

При небольшой степени конверсии различие между этими типами реакторов еще не так велико, но при высокой конверсии оно сильно возрастает и при $X_A \rightarrow 1$ $\Phi_{R, \text{РИС}}^A / \Phi_{R, \text{РИВ}}^A$ стремится к нулю. Исключением является реакция, когда $k_2/k_1 \gg 1$, при этом селективность процесса мало зависит от типа реактора.

Таким образом, для многих систем сложных реакций, чтобы получить высокую селективность, выгодно проводить процесс в реакторах идеального вытеснения. Однако применение последних не всегда возможно (например, при сравнительно медленных реакциях или при необходимости перемешивания реакционной смеси в гетерофазных процессах). В таких случаях получению достаточно высокой селективности способствует применение каскада реакторов полного смешения или секционированных аппаратов.

Селективность процесса и выход целевого продукта в каскаде реакторов смешения рассчитывается по уравнениям 4.12 и 4.13 соответственно. На практике это проводится следующим образом. Вначале находят (или задают) число аппаратов, определяют степени конверсии после каждого из реакторов $X_{A,i}$ и их разности $\Delta X_{A,i}$. Затем по общему уравнению для аппарата i

$$\Phi_{R,i}^A = \Phi_{R,i}^A = \frac{v_A}{v_R} \cdot \frac{r_{R,i}}{r_{A,i}}$$

вычисляют селективность процесса в нем, подставляя выражения скоростей, учитывающие температуру и баланс по веществам. Решение системы уравнений, начиная с первого реактора, позволяет определить состав смеси после каждого аппарата и общую селективность процесса.

Пример 4.10. Сравнить селективности последовательной реакции второго порядка $A \xrightarrow{+Y} R \xrightarrow{+Y} S$ в реакторах идеального вытеснения, полного смешения и в каскаде из трех аппаратов полного смешения, если $k_2/k_1 = 0,5$, конечная степень конверсии $X_A = 0,5$, а в каскаде $X_{A,1} = 0,25$ и $X_{A,2} = 0,40$.

Решение. В реакторе идеального вытеснения селективность будет равна:

$$\Phi_{R, \text{РИВ}}^A = \frac{1}{X_A \cdot (k_2/k_1 - 1)} \left[1 - X_A - (1 - X_A)^{k_2/k_1} \right] = \frac{1 - 0,5 - (1 - 0,5)^{0,5}}{0,5 \cdot (0,5 - 1)} = 0,8285.$$

Для реактора полного смешения получается более низкая величина:

$$\Phi_{R, \text{РИС}}^A = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_A}{(1 - X_R)}} = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot 1} = 0,6667.$$

Для первого реактора каскада используем предыдущую формулу, подставляя в нее $X_{A,1}$ вместо X_A :

$$\Phi_{R,1}^A = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \frac{0,25}{0,75}} = 0,8571 \text{ и } X_{R,1}^A = \Phi_{R,1}^A \cdot \Delta X_{A,1} = 0,8571 \cdot 0,25 = 0,2143.$$

Для второго реактора получим:

$$\Phi_{R,2}^A = \frac{k_1 \cdot C_{A,2} - k_2 \cdot C_{R,2}}{k_1 \cdot C_{A,2}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{R,2}}{1 - X_{A,2}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{R,1} + \Phi_{R,2} \cdot (X_{A,2} - X_{A,1})}{1 - X_{A,2}}$$

или, преобразуя его:

$$\Phi_{R,2}^A = \frac{1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{R,1}}{1 - X_{A,2}}}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{A,2} - X_{A,1}}{1 - X_{A,2}}} = \frac{1 - 0,5 \cdot \frac{0,2143}{1 - 0,4}}{1 + 0,5 \cdot \frac{0,4 - 0,25}{1 - 0,4}} = 0,7302,$$

$$X_{R,2}^A = X_{R,1}^A + \Phi_{R,2}^A \cdot \Delta X_{A,2} = 0,2143 + 0,7302 \cdot (0,4 - 0,25) = 0,3238.$$

По той же формуле рассчитываем:

$$\Phi_{R,3}^A = \frac{1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{R,2}}{1 - X_{A,3}}}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{A,3} - X_{A,2}}{1 - X_{A,3}}} = \frac{1 - 0,5 \cdot \frac{0,3238}{1 - 0,5}}{1 + 0,5 \cdot \frac{0,5 - 0,4}{1 - 0,5}} = 0,6147$$

и $X_{R,3}^A = X_{R,2}^A + \Phi_{R,3}^A \cdot \Delta X_{A,3} = 0,3238 + 0,6147 \cdot (0,5 - 0,4) = 0,3853.$

Следовательно, суммарная селективность каскада составит:

$$\Phi_{R, \text{КРИС}}^A = \frac{0,8571 \cdot 0,25 + 0,7302 \cdot (0,4 - 0,25) + 0,6147 \cdot (0,5 - 0,4)}{0,5} = 0,7706.$$

Чтобы оценить эффективность последовательности реакторов вытеснения–смешения и смешения–вытеснения для процессов с падающей кривой селективности по степени конверсии, сравним их эффективность для последовательных реакций примера, приведенного выше.

Пример 4.11. Сравнить селективности процесса сложной реакции $A \xrightarrow{+Y} R \xrightarrow{+Y} S$ в последовательности реакторов вытеснения–смешения и смешения–вытеснения, если $k_2/k_1 = 0,5$, конечная степень конверсии $X_A = 0,5$, а после первого реактора $X_{A,1} = 0,25$.

Решение. Для последовательности вытеснение–смешение получим:

$$\Phi_{R,1}^A = \frac{1}{X_{A,1} \cdot (k_2/k_1 - 1)} \left[1 - X_{A,1} - (1 - X_{A,1})^{k_2/k_1} \right] = \frac{1 - 0,25 - (1 - 0,25)^{0,5}}{0,25 \cdot (0,5 - 1)} = 0,9282,$$

$$X_{R,1}^A = \Phi_{R,1}^A \cdot \Delta X_{A,1} = 0,9282 \cdot 0,25 = 0,2321,$$

$$\Phi_{R,2}^A = \frac{1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{R,1}}{1 - X_{A,2}}}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{A,2} - X_{A,1}}{1 - X_{A,2}}} = \frac{1 - 0,5 \cdot \frac{0,2321}{1 - 0,5}}{1 + 0,5 \cdot \frac{0,5 - 0,25}{1 - 0,5}} = 0,6144$$

$$\text{и } X_{R,2}^A = X_{R,1}^A + \Phi_{R,2}^A \cdot \Delta X_{A,2} = 0,2321 + 0,6144 \cdot (0,5 - 0,25) = 0,3856,$$

$$\Phi_{R, \text{РИБ-РИС}}^A = \frac{X_{R,2}^A}{X_A} = \frac{0,3856}{0,5} = 0,7713.$$

Для последовательности смешение–вытеснение находим:

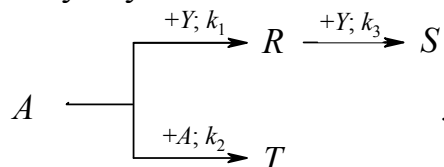
$$\Phi_{R,1}^A = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \frac{0,25}{0,75}} = 0,8571 \text{ и } X_{R,1}^A = \Phi_{R,1}^A \cdot \Delta X_{A,1} = 0,8571 \cdot 0,25 = 0,2143.$$

Для последующего реактора идеального вытеснения надо интегрировать выражение $-dC_R / dC_A = 1 - (k_2 / k_1)(C_R / C_A)$ в пределах от $X_{A,1}$ до $X_{A,2}$, когда выход продукта R изменяется от $X_{R,1}^A$ до $X_{R,2}^A$. Это достигается введением вспомогательной переменной $u = C_R / C_A$, что позволяет разделить переменные и в итоге получить такое решение:

$$\begin{aligned} \Phi_{R,1}^A &= \frac{1 - X_{A,2}}{(k_2/k_1 - 1)} \left\{ 1 - \left(\frac{1 - X_{A,2}}{1 - X_{A,1}} \right)^{k_2/k_1 - 1} \left[1 - (k_2/k_1 - 1) \cdot \frac{X_{R,1}}{1 - X_{A,1}} \right] \right\} = \\ &= \frac{1 - 0,5}{0,5 - 1} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{1 - 0,5}{1 - 0,25} \right)^{-0,5} \left[1 + 0,5 \cdot \frac{0,2143}{1 - 0,25} \right] \right\} = 0,3997, \\ \Phi_{R, \text{РИС-РИВ}}^A &= \frac{X_{R,2}^A}{X_A} = \frac{0,3997}{0,5} = 0,7994. \end{aligned}$$

Приведенный выше пример показывает, что последовательность реакторов смешение–вытеснение при падающей кривой селективности дает более высокую селективность процесса, чем вытеснение–смешение, причем при повышении степени конверсии различие между ними будет значительнее. Очевидно, для систем реакций с растущей кривой селективности по степени конверсии это соотношение будет обратным.

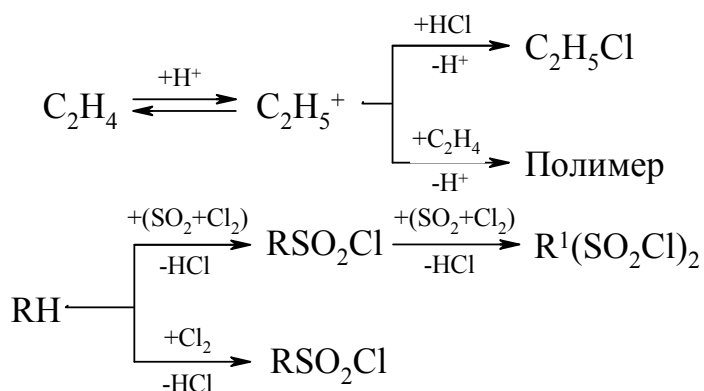
Имеются системы сложных реакций, для которых сочетание реакторов смешение–вытеснение дает наивысшую селективность. Это относится, например, к такому случаю:



Здесь в начальный период реакции главную роль в снижении селективности играет побочная параллельная реакция, для подавления которой выгодно проводить процесс при сравнительно низкой концентрации реагента A , т. е. в аппарате полного смешения. Однако в некоторый момент эту главную роль начинает играть последовательная реакция и более эффективным становится реактор идеального вытеснения.

Кроме типа реакторов и их сочетаний на распределение концентраций по объему аппаратов, а следовательно и на селективность сложных реакций, влияет способ введения реагентов или направление их потоков (рис. 4.32). Так, для систем параллельных превращений, где целевая реакция имеет более высокие порядки по обоим реагентам, для повышения селективности выгодны более высокие их концентрации. Поэтому в периодических условиях оба реагента следует загружать в реактор сразу (1а), а для непрерывных – применять реактор идеального вытеснения (1б) или каскад аппаратов смешения (1в) с прямотоком реагентов. Это же справедливо и для последовательных превращений. При последовательно-параллельных реакциях, в которых концентрация второго реагента не влияет на селективность, способ введения реагентов безразличен: вводить ли его в реакцию прямотоком, секционировано (по типу 3б) или в каждый аппарат каскада (по типу 3в, но с заменой *A* на *Y* и *Y* на *A*). Для систем параллельных превращений, в которых целевая реакция имеет более низкие порядки по обоим реагентам, выгодны пониженные их концентрации. Поэтому в периодических условиях целесообразно постепенно вводить оба реагента (2а), чтобы они успевали прореагировать с невысокой текущей концентрацией в смеси. Для непрерывных условий то же достигается при секционированной подаче реагентов в реактор вытеснения (2б) или в аппарате полного смешения (2в). В подобных случаях целесообразно использовать растворители или разбавители смеси.

Для параллельных реакций, в которых целевое превращение имеет более низкий порядок по реагенту *A* и более высокий по другому – *Y*, выгодна небольшая концентрация *A* и значительная концентрация *Y*. Этого, кроме избытка второго реагента, можно достичь в периодических условиях за счет постепенного добавления реагента *A* ко всей загрузке реагента *Y* (3а). Для непрерывных условий наиболее подходит аппарат идеального вытеснения с секционированной подачей реагента *A* (3б) или каскад реакторов смешения с введением этого реагента в каждый из аппаратов (3в). Последний вариант – оптимальный для синтеза этилхлорида из C_2H_4 и HCl и для сульфохлорирования парафина смесью SO_2 и Cl_2 :



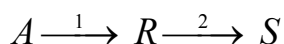
Тип реакции	а. Периодический аппарат	б. Реактор вытеснения	в. Реакторы смешения
1. $A + Y \xrightarrow{1} R$ $\xrightarrow{2} S$ $n_{A,1} \geq n_{A,2}; n_{Y,1} \geq n_{Y,2}$ $A \xrightarrow{(+Y)} R \xrightarrow{2} S$			
2. $A(+Y) \xrightarrow{1} R$ $\xrightarrow{2} S$ $n_{A,1} < n_{A,2}; n_{Y,1} < n_{Y,2}$			
3. $A + Y \xrightarrow{1} R$ $\xrightarrow{2} S$ $n_{A,1} < n_{A,2}; n_{Y,1} > n_{Y,2}$ $A \xrightarrow{(+Y)} R \xrightarrow{2} S$			

Рис. 4.32. Способы введения реагентов в реактор для различных сложных реакций, оптимальные для селективности соответствующих процессов

Для повышения селективности нужен избыток HCl по отношению к C_2H_4 (или SO_2 к Cl_2). При минимальном соотношении (например, 1,05) этот избыток в первом реакторе каскада можно повысить, подавая в него весь HCl (или RH и SO_2) и только часть C_2H_4 (или Cl_2). В результате при том же общем соотношении реагентов общая селективность процесса возрастает.

Задания к самостоятельной работе

1. Жидкофазная реакция

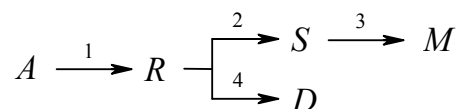


протекает в реакторе идеального смешения без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости реакций: $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$. В начальный момент времени концентрации R и S равны нулю.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта R ; степень конверсии исходного вещества A и относительную концентрацию продукта S при максимальном выходе продукта R .

Ответ: 0,154; 0,392; 0,238.

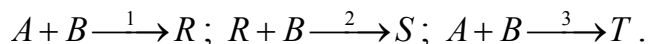
2. Определить объем непрерывного РИС, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



получить максимальную относительную концентрацию продукта R при скорости подачи $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$. Константы скорости реакций: $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,0014 \text{ с}^{-1}$; $k_3 = 0,002 \text{ с}^{-1}$; $k_4 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$. Найти при этом степень превращения X_A и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Ответ: $C_R = 0,134$; $X_A = 0,366$; $V = 2,37 \text{ м}^3$; $C_S = 0,0502$; $C_A = 0,634$; $C_M = 0,058$; $C_D = 0,124$.

3. В реакторе идеального смешения протекают 3 реакции:



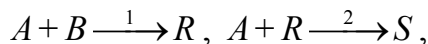
Скорости реакций описываются следующими уравнениями: $r_R = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_R \cdot C_B$; $r_S = k_2 \cdot C_R \cdot C_B$; $r_T = k_3 \cdot C_A \cdot C_B$. Известны константы скорости этих реакций, которые равны соответственно [$\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$]: $k_1 = 0,021$; $k_2 = 0,018$; $k_3 = 0,005$. Процесс проводится при начальных концентрациях исходных веществ A и B , равных $C_{A,0} = 2,0 \text{ кмоль/м}^3$, $C_{B,0} = 2,3 \text{ кмоль/м}^3$. В исходной смеси продукты реакции отсутствуют. Плотность реакционной смеси не изменяется.

Определить максимальную производительность реактора по продукту R , если скорость подачи веществ равна $W_0 = 0,005 \text{ м}^3/\text{с}$ и концентрации веществ

A , B и R на выходе из реактора при максимальной производительности реактора по продукту R .

Ответ: 0,00241 кмоль/с; 0,908 кмоль/м³; 0,807 кмоль/м³; 0,481 кмоль/м³.

4. В РИС объемом 0,9 м³, работающем непрерывно, протекают 2 реакции:

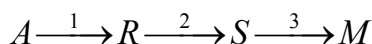


где R – продукт реакции; S – побочный продукт. Константы скорости реакций $k_1 = 0,0009$ м³/(кмоль·с); $k_2 = 0,0011$ м³/(кмоль·с). Концентрации исходных веществ на входе в реактор: $C_{A,0} = 1$ кмоль/м³; $C_{B,0} = 1$ кмоль/м³.

Определить степень конверсии исходного вещества A , при которой достигается максимальный выход продукта R ; максимальный выход продукта R ; скорость подачи исходных реагентов.

Ответ: 0,724; 0,226; 0,000247 м³/с.

5. Жидкофазная реакция

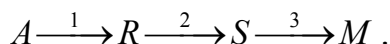


протекает в непрерывном РИВ объемом $V = 1,8$ м³ без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости $k_1 = 0,0016$ с⁻¹; $k_2 = 0,0024$ с⁻¹; $k_3 = 0,0008$ с⁻¹.

Определить степень конверсии исходного вещества A , при которой наблюдается максимальная относительная концентрация продукта R на выходе из реактора; скорость подачи вещества A в реактор при этих условиях.

Ответ: $C_R = 0,296$; $X_A = 0,560$; $W_0 = 0,00356$ м³/с.

6. В реакторе идеального вытеснения, объемом $V = 1,8$ м³ проходит реакция

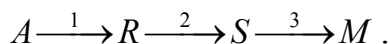


Константы скорости реакций (с⁻¹) $k_1 = 0,0016$; $k_2 = 0,0024$; $k_3 = 0,0008$. На входе в реактор концентрации веществ R , S и M равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта S ; степень превращения исходного вещества A и скорость подачи вещества A в реактор при этих условиях.

Ответ: 0,445; 0,890; 0,00131 м³/с.

7. В реакторе идеального смешения объемом $V = 1,8$ м³ проходит реакция

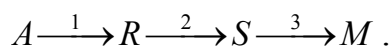


Константы скорости реакций (с⁻¹) $k_1 = 0,0016$; $k_2 = 0,0024$; $k_3 = 0,0008$. На входе в реактор концентрации веществ R , S и M равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта R ; степень превращения исходного вещества A и скорость подачи вещества A в реактор при этих условиях.

Ответ: 0,202; 0,449; 0,00353 м³/с.

8. В реакторе идеального смешения объемом $V=1,8 \text{ м}^3$ проходит реакция

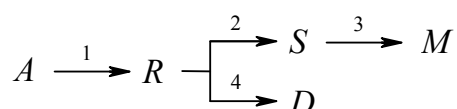


Константы скорости реакций (с^{-1}) $k_1=0,0016$; $k_2=0,0024$; $k_3=0,0008$. На входе в реактор концентрации веществ R , S и M равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта S ; степень превращения исходного вещества A и скорость подачи вещества A в реактор при этих условиях.

Ответ: 0,251; 0,695; 0,00126 $\text{м}^3/\text{с}$.

9. Определить объем непрерывного РИВ, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции

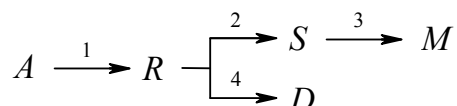


получить максимальную относительную концентрацию продукта R при скорости подачи $W_0=0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$.

Константы скорости реакций (с^{-1}) $k_1=0,001$; $k_2=0,0014$; $k_3=0,002$; $k_4=0,0016$. Найти при этом степень превращения X_A и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Ответ: $C_R=0,192$; $X_A=0,422$; $V=2,25 \text{ м}^3$; $C_S=0,072$; $C_A=0,578$; $C_M+C_D=0,158$.

10. Определить объем непрерывного РИВ, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции

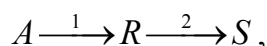


получить максимальную относительную концентрацию продукта S при скорости подачи $W_0=0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$.

Константы скорости реакций (с^{-1}) $k_1=0,001$; $k_2=0,0014$; $k_3=0,002$; $k_4=0,0016$. Найти при этом степень превращения X_A и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Ответ: $C_S=0,104$; $X_A=0,666$; $V=4,5 \text{ м}^3$; $C_R=0,148$; $C_A=0,334$; $C_M+C_D=0,414$.

11. Жидкофазная реакция

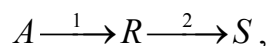


в которой продуктом является вещество R , протекает в реакторе идеального вытеснения без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости реакций (с^{-1}) $k_1=0,01$; $k_2=0,024$. В начальный момент времени концентрации R и S равны нулю.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта R ; степень конверсии исходного вещества A и относительную концентрацию продукта S при максимальном выходе продукта R .

Ответ: 0,223; 0,465; 0,242.

12. Реакция



проводится в реакторе идеального смешения с рециклом (рис. 4.32). Константы скорости реакции (с^{-1}) $k_1=0,0037$; $k_2=0,0024$. Объем реактора $V=1,0 \text{ м}^3$. Исходная концентрация вещества A $C_{A,0 \text{ вх}}=1,0 \text{ кмоль/м}^3$. Производительность системы по исходному веществу $F_{A,0 \text{ вх}}=0,00125 \text{ кмоль/с}$. В исходной смеси продукты отсутствуют. На узле разделения полностью отделяются продукты от непрореагировавшего вещества A . Реакционный узел работает таким образом, что достигается максимальная концентрация продукта R в реакционной смеси.

Определить отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи; производительность системы по продукту; концентрацию вещества A на входе в реактор, на выходе из реактора, в рециркуляте.

Ответ: 1,383; 0,000692 кмоль/с; 0,757 кмоль/м³; 0,338 кмоль/м³; 0,582 кмоль/м³.

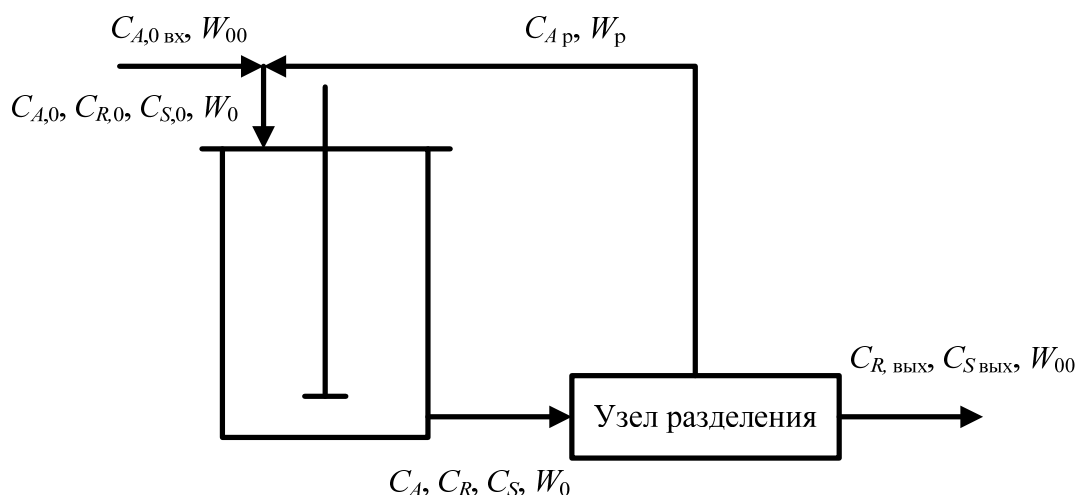
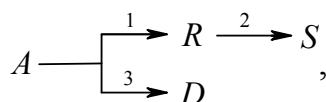


Рис. 4.32. Проточный реактор идеального смешения с рециклом

13. В непрерывно действующем реакторе идеального вытеснения проходит реакция

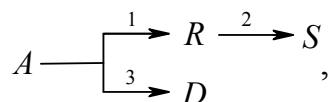


где R – продукт реакции. Константы скорости реакций (с^{-1}) $k_1=0,00021$; $k_2=0,00035$; $k_3=0,00018$. На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Определить относительную максимальную концентрацию продукта R ; степень превращения исходного вещества A ; относительные концентрации остальных продуктов.

Ответ: 0,209; 0,651; $C_S=0,142$; $C_D=0,300$.

14. В непрерывно действующем реакторе идеального смешения проходит реакция

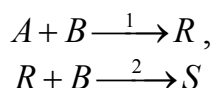


где R – продукт реакции. Константы скорости реакций (с^{-1}): $k_1=0,00021$; $k_2=0,00035$; $k_3=0,00018$. На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Определить относительную максимальную концентрацию продукта R ; степень превращения исходного вещества A ; относительные концентрации остальных продуктов.

Ответ: 0,142; 0,514; $C_S=0,135$; $C_D=0,237$.

15. Реакции

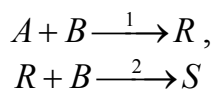


протекают в реакторе идеального вытеснения. Константы скорости [$\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$] $k_1=0,0352$; $k_2=0,0812$. Начальные концентрации исходных веществ $C_{A,0}=0,037$ кмоль/ м^3 ; $C_{B,0}=0,081$ кмоль/ м^3 .

Определить максимальный выход продукта R ; концентрации остальных веществ при его максимальном выходе.

Ответ: 0,228; $C_A=0,01954$; $C_B=0,05452$; $C_R=0,00845$; $C_S=0,00902$.

16. Реакции

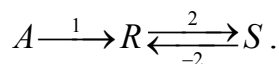


протекают в реакторе идеального смешения. Константы скорости [$\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$] $k_1=0,0352$; $k_2=0,0812$. Начальные концентрации исходных веществ: $C_{A,0}=0,037$ кмоль/ м^3 ; $C_{B,0}=0,081$ кмоль/ м^3 .

Определить максимальный выход продукта R ; концентрации остальных веществ при максимальном выходе продукта R .

Ответ: 0,158; $C_A=0,02231$; $C_B=0,05745$; $C_R=0,00583$; $C_S=0,00886$.

17. В реакторе идеального вытеснения объемом $1,1 \text{ м}^3$ протекает реакция

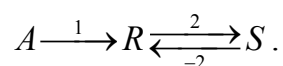


Константы скорости (с^{-1}) $k_1=0,0082$; $k_2=0,0036$; $k_3=0,0014$. На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту R и скорость подачи исходного вещества A .

Ответ: 0,547; 0,00554 $\text{м}^3/\text{с}$.

18. В реакторе идеального смешения объемом 1,1 м^3 протекает реакция

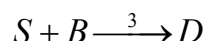
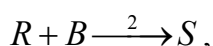
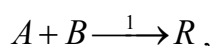


Константы скорости (с^{-1}) $k_1=0,0082$; $k_2=0,0036$; $k_3=0,0014$. На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту R и скорость подачи исходного вещества A .

Ответ: 0,404; 0,0039 $\text{м}^3/\text{с}$.

19. Реакции

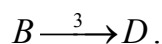
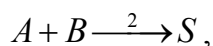
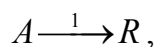


протекают в непрерывно действующем РИВ. Константы скорости [$\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$] $k_1=0,01$; $k_2=0,02$; $k_3=0,03$. На входе в реактор $C_{A,0}=C_{B,0}$, а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту R и степень конверсии исходного вещества A .

Ответ: 0,250; 0,500.

20. В РИС проводится процесс

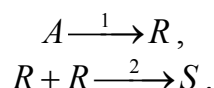


Константы скорости $k_1=0,0048 \text{ с}^{-1}$; $k_2=0,012 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $k_3=0,0069 \text{ с}^{-1}$. Начальные концентрации исходных веществ: $C_{A,0}=0,8 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,0}=1,0 \text{ кмоль/м}^3$. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Определить максимальный выход по продукту S ; степень превращения исходного вещества A .

Ответ: 0,285; 0,610.

21. В реакторе идеального вытеснения объемом 4 м^3 проводятся реакции:

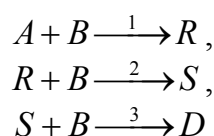


Константы скорости $k_1 = 0,012 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,0048 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Начальная концентрация вещества A $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Определить максимальный выход продукта R , степень конверсии и скорость подачи исходного вещества в реактор, при которой достигается максимальный выход продукта R .

Ответ: 0,525; 0,735; 0,0361 $\text{м}^3/\text{с}$.

22. Реакции

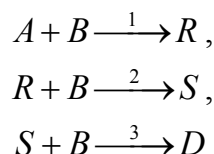


протекают в непрерывно действующем РИВ. Константы скорости [$\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$] $k_1 = 0,01$; $k_2 = 0,02$; $k_3 = 0,03$. На входе в реактор $C_{B,0} = 2C_{A,0}$, а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту S и степень конверсии исходного вещества A .

Ответ: 0,148; 0,666.

23. Реакции

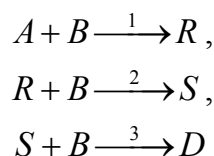


протекают в непрерывно действующем РИС. Константы скорости [$\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$] $k_1 = 0,01$; $k_2 = 0,02$; $k_3 = 0,03$. На входе в реактор $C_{B,0} = 2C_{A,0}$, а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту R и степень конверсии исходного вещества A .

Ответ: 0,172; 0,414.

24. Реакции

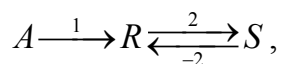


протекают в непрерывно действующем РИС. Константы скорости $[\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})]$ $k_1=0,01$; $k_2=0,02$; $k_3=0,03$. На входе в реактор $C_{B,0}=2C_{A,0}$, а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту S и степень конверсии исходного вещества A .

Ответ: 0,084; 0,532.

25. Для РИС, в котором протекает реакция

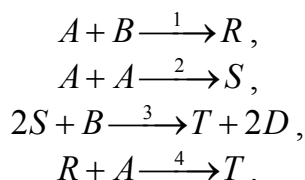


найти максимальный выход по продукту R и объем реактора при скорости подачи исходного реагента A $W_0=0,0045 \text{ м}^3/\text{с}$.

Константы скорости (с^{-1}) $k_1=0,0082$; $k_2=0,0036$; $k_{-2}=0,0014$. На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Ответ: 0,404; $1,28 \text{ м}^3$.

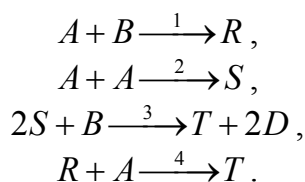
26. В реакторе идеального смешения проходят реакции:



Начальные концентрации веществ $C_{A,0}=2,0 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,0}=1,7 \text{ кмоль/м}^3$; объемная скорость подачи исходных веществ $W_0=0,01 \text{ м}^3/\text{с}$. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов на входе в реактор равны нулю. Константы скорости реакций $[(\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с}))]$ $k_1=0,021$; $k_2=0,018$; $k_3=0,01$; $k_4=0,005$.

Определить объем реактора, необходимый для того, чтобы обеспечить максимальную производительность реактора $[\text{кмоль/с}]$ по веществу R .

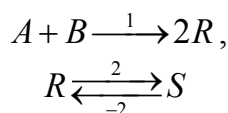
27. В реакторе идеального смешения проходят реакции:



Начальные концентрации веществ: $C_{A,0}=2,0 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,0}=1,7 \text{ кмоль/м}^3$; объемная скорость подачи исходных веществ $W_0=0,01 \text{ м}^3/\text{с}$. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов на входе в реактор равны нулю. Константы скорости реакций $[(\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с}))]$: $k_1=0,021$; $k_2=0,018$; $k_3=0,01$; $k_4=0,005$.

Определить объем реактора, необходимый для того, чтобы обеспечить максимальную производительность реактора $[\text{кмоль/с}]$ по веществу S .

28. Реакции



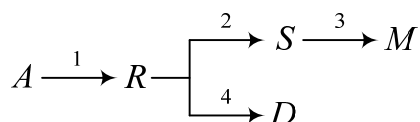
проводятся в реакторе идеального вытеснения.

Константы скорости реакций: $k_1 = 0,002 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $k_2 = 0,0032 \text{ с}^{-1}$; $k_{-2} = 0,0008 \text{ с}^{-1}$. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов в исходной смеси равны нулю. Объем реактора $V_p = 1,6 \text{ м}^3$. Начальные концентрации исходных веществ: $C_{A,0} = 1,05 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,0} = 2,40 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объемную скорость подачи исходной смеси, при которой достигается максимальный выход по продукту R , производительность реактора по целевому продукту R .

Ответ: $0,00569 \text{ м}^3/\text{с}$; $0,00495 \text{ кмоль/с}$.

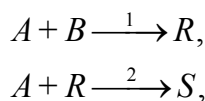
29. Определить объем непрерывного РИС, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



получить максимальную относительную концентрацию продукта S при скорости подачи $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$. Константы скорости реакций: $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,0014 \text{ с}^{-1}$; $k_3 = 0,002 \text{ с}^{-1}$; $k_4 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$. Найти при этом степень превращения X_A и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Ответ: $C_S = 0,0586$; $X_A = 0,532$; $V = 4,66 \text{ м}^3$;
 $C_R = 0,121$; $C_A = 0,468$; $C_M + C_D = 0,358$.

30. В реакторе идеального вытеснения объемом $0,9 \text{ м}^3$, работающем непрерывно, протекают 2 реакции:



где R – продукт реакции; S – побочный продукт. Константы скорости реакций $k_1 = 0,0009 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Концентрации исходных веществ на входе в реактор: $C_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить степень конверсии исходного вещества A , при которой достигается максимальный выход продукта R ; максимальный выход продукта R ; скорость подачи исходных реагентов.

Ответ: $0,857$; $0,331$; $0,000380 \text{ м}^3/\text{с}$.

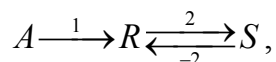
31. Реакция $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} M$ протекает в каскаде из трех реакторов идеального смешения одинакового объема, $V = 1,8 \text{ м}^3$.

Константы скорости реакций (с^{-1}) $k_1=0,0016$; $k_2=0,0024$; $k_3=0,0008$. На входе в реактор концентрации веществ R , S и M равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта S ; степень превращения исходного вещества A и скорость подачи вещества A в реакционный узел при этих условиях.

Ответ: 0,347; 0,815; 0,0038 $\text{м}^3/\text{с}$.

32. Для РИВ, в котором протекает реакция

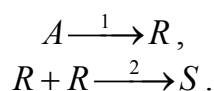


найти максимальный выход по продукту R и объем реактора при скорости подачи исходного реагента A $W_0=0,0045 \text{ м}^3/\text{с}$.

Константы скорости (с^{-1}) $k_1=0,0082$; $k_2=0,0036$; $k_{-2}=0,0014$. На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Ответ: 0,546; 0,894 м^3 ; $X_A=0,804$.

33. В реакторе идеального смешения объемом 4 м^3 проводятся реакции



Константы скорости $k_1 = 0,012 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,0048 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Начальная концентрация вещества A $C_{A,0}=1,2 \text{ кмоль/м}^3$. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Определить максимальный выход продукта R , степень конверсии и скорость подачи исходного вещества в реактор, при которой достигается максимальный выход продукта R .

Ответ: 0,386; 0,621; 0,029 $\text{м}^3/\text{с}$.

5. ОПТИМИЗАЦИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

В главе 4 были рассмотрены сложные реакции, все стадии которых обратимы. Все выводы по закономерностям протекания таких процессов были сделаны в предположении кинетического контроля процесса. Однако в химической технологии органических веществ достаточно много процессов, которые контролируются термодинамическими факторами. К ним можно отнести процессы изомеризации, гидрирования, большинство процессов дегидрирования, алкилирования, крекинга и т. д. Во всех этих случаях, состав реакционной смеси после реактора синтеза и соответственно выход целевых продуктов определяется термодинамикой отдельных равновесных реакций.

Расчет химического равновесия является составной частью математического моделирования химических процессов и реакторов. Термодинамические расчеты сопровождают создание химического процесса на всех его этапах, начиная от исследования возможности протекания процесса, определения наиболее оптимальных условий его осуществления, кинетических исследований и кончая анализом технологической схемы процесса в целом. Модели, основанные на химическом равновесии (так называемые *равновесные модели*), используются в целях теоретической оптимизации реактора, для оценки предельных возможностей данной технологии, для сравнительной оценки различных вариантов технологических решений. Термодинамические расчеты обычно дополняют кинетические исследования сложных реакций, указывают на предельно возможные степени превращения и избирательности процесса при исследуемых условиях. С учетом всех сложностей экспериментального исследования кинетики некоторых важных для промышленности реакций нередки случаи, когда расчеты равновесных состояний выступают в качестве основного инструмента для математического моделирования процесса.

В настоящей главе рассмотрены наиболее общие закономерности нахождения подходящих условий осуществления равновесных процессов в промышленных условиях.

5.1. Химическое равновесие.

Основные понятия, определения, расчетные формулы

Общий принцип (или критерий) равновесия был сформулирован Гиббсом более 100 лет назад и опубликован в его знаменитой работе «О равновесии в гетерогенных системах». Согласно Гиббсу «система

находится в состоянии равновесия, если ее энергия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями постоянства энтропии, объема и масс всех компонентов, остается постоянной или возрастает»:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \geq 0 \quad (5.1)$$

или при постоянных T и P :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \geq 0, \quad (5.2)$$

где dG – изменение энергии Гиббса системы; dn_i – изменение числа молей вещества i ; μ_i – химический потенциал вещества i .

Химический потенциал компонента можно определить как изменение энергии системы, вызванное изменением массы этого компонента на единицу при неизменных массах остальных компонентов и определяющих параметрах состояния (T и P)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}. \quad (5.3)$$

Для системы, состоящей из 1 моля идеального газа можно записать

$$dG = -SdT + VdP.$$

При постоянной температуре ($dT = 0$)

$$dG = VdP.$$

Для идеального газа $V = RT/P$, откуда

$$dG = \frac{RT}{P} dP = RT d(\ln P).$$

Интегрируя это выражение в пределах от стандартного давления P° до заданного P , получим

$$G(P) = \mu(P) = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}, \quad (5.4)$$

где $G^\circ = \mu^\circ$ – значение энергии Гиббса при стандартном давлении P° .

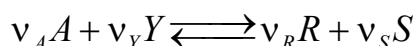
Полученное выражение связывает энергию Гиббса (химический потенциал) 1 моля идеального газа $[G(P) = \mu(P)]$ при заданном давлении P с энергией Гиббса (химическим потенциалом) 1 моля идеального газа в стандартном состоянии $[G(P^\circ) = G^\circ = \mu^\circ]$.

В качестве **стандартного состояния** принято состояние вещества в виде идеального газа, жидкости, твердого вещества при любой температуре и давлении $P^\circ = 101325$ Па (1 атм).

Если ввести новую переменную – относительное давление $\tilde{p} = \frac{P}{P^0}$, то выражение (5.4) примет вид:

$$G(\tilde{p}) = \mu(\tilde{p}) = G^0 + RT \ln \tilde{p} = \mu^0 + RT \ln \tilde{p}. \quad (5.5)$$

Для химической реакции



изменение энергии Гиббса выражается следующим уравнением:

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i G_i.$$

Для реакции с участием только идеальных газов

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \sum_i \nu_i (RT \ln \tilde{p}_i) + \sum_i \nu_i G_i^0 = RT \sum_i \nu_i \ln(\tilde{p}_i) + \Delta G_r^0 = \\ &= RT \ln \frac{\tilde{p}_R^{\nu_R} \cdot \tilde{p}_S^{\nu_S}}{\tilde{p}_A^{\nu_A} \cdot \tilde{p}_Y^{\nu_Y}} + \Delta G_r^0 = RT \ln \prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i} + \Delta G_r^0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

В этом уравнении, часто называемом изотермой химической реакции, функция $\prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i}$ представляет собой отношение произведения относительных давлений газообразных продуктов реакции к произведению относительных давлений газообразных исходных веществ, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

В уравнении (5.2) условия термического и механического равновесия заранее заданы закреплением T и P . Знак равенства в уравнениях (5.1) и (5.2) отвечает состоянию равновесия, т. е. G имеет экстремум, а знак «>» указывает на то, что экстремум является точкой минимума.

Применительно к химической реакции, если $\Delta G_r < 0$, то реакция протекает в прямом направлении, т. е. исходные реагенты превращаются в конечные продукты. Если $\Delta G_r > 0$, то реакция протекает в обратном направлении, т. е. продукты превращаются в исходные реагенты. Если $\Delta G_r = 0$, то реагирующая система находится в динамическом равновесии и парциальные давления реагирующих компонентов равны равновесным:

$$\Delta G_r = RT \ln \prod_i \left(\frac{P_i^{eq}}{P^0} \right)^{\nu_i} + \Delta G_r^0 = 0,$$

здесь P_i^{eq} – равновесные парциальные давления компонентов реагирующей системы.

Принято обозначать $\prod_i \left(\frac{P_i^{eq}}{P^0} \right)^{\nu_i} = K_p^0$ и называть K_p^0 – стандартной константой равновесия. Тогда

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_p^0. \quad (5.7)$$

Стандартной энергией Гиббса химической реакции в газовой фазе ΔG_r^0 называется энергия Гиббса реакции при стандартных парциальных давлениях всех компонентов (исходных веществ и продуктов), равных 1 атм (101325 Па).

Связь между стандартной константой равновесия и константой равновесия выраженной через парциальные давления, дается следующими уравнениями:

$$K_p^0 = K_p / (P^0)^{\Delta \nu_i}, \quad (5.8)$$

$$K_p = K_p^0 \cdot (P^0)^{\Delta \nu_i}, \quad (5.9)$$

здесь $\Delta \nu_i$ – сумма стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции, взятых с соответствующими знаками (для продуктов – «+», для исходных веществ – «-»).

K_p^0 , в отличие от K_p , – всегда безразмерная величина. Если давление измерять в атмосферах, т. е. $P^0 = 1$ атм, то $K_p = K_p^0$ и уравнение $\Delta G_r^0 = -RT \ln K_p$ позволяет найти численно верную величину K_p . Если используется система СИ и давление выражают в Па, то следует применять приведенные выше уравнения.

Уравнения, связывающие константу равновесия с составом равновесной смеси

Идеальная газовая смесь

$$K_c = \prod_i c_i^{\nu_i}, \quad (5.10)$$

$$K_N = \prod_i N_i^{\nu_i}, \quad (5.11)$$

где K_c , K_N – константы равновесия, выраженные через мольно-объемные концентрации, мольные доли соответственно.

Константы равновесия, выраженные через парциальные давления компонентов газовой смеси, связаны с константами K_c , K_N соотношениями

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu_i} = K_N \cdot P^{\Delta \nu_i}, \quad (5.12)$$

где P – общее давление в системе.

Константа равновесия K_N для реакции в газовой фазе в отличие от констант равновесия K_p и K_c зависит не только от температуры, но и от общего давления P .

Реальная газовая смесь

$$K_f = \prod_i f_i^{v_i}, \quad (5.13)$$

где f_i – летучесть (фугитивность) i -го компонента в равновесной смеси.

Зависимость между константами равновесия K_f в смеси реальных газов и константами равновесия K_p

$$K_f = K_\gamma \cdot K_p, \quad (5.14)$$

где

$$K_\gamma = \frac{\gamma_R^{v_R} \cdot \gamma_S^{v_S}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_Y^{v_Y}} = \prod_i \gamma_i^{v_i}, \quad (5.15)$$

γ_i – коэффициент фугитивности i -го компонента реального газа в равновесной смеси.

В смеси реальных газов величина K_p в уравнении (5.14) в отличие от идеальной газовой смеси зависит от общего давления газа, так как $K_p = K_f / K_\gamma$, причем K_γ зависит от общего давления газа.

Идеальный раствор

Для химической реакции протекающей в идеальном растворе, уравнение изотермы имеет следующий вид:

$$\Delta G_r = RT \ln \prod_i N_{i,ж}^{v_i} - RT \ln K_{N,ж}, \quad (5.16)$$

где

$$K_{N,ж} = \frac{(N_{R,ж}^{eq})^{v_R} \cdot (N_{S,ж}^{eq})^{v_S}}{(N_{A,ж}^{eq})^{v_A} \cdot (N_{Y,ж}^{eq})^{v_Y}} = \prod_i (N_{i,ж}^{eq})^{v_i}, \quad (5.17)$$

$N_{i,ж} = \frac{n_{i,ж}}{\sum n_{i,ж}} = \frac{c_{i,ж}}{\sum c_{i,ж}}$ – текущие молярные доли компонентов, $N_{i,ж}^{eq}$ – равновесные молярные доли компонентов.

Если концентрация компонентов в идеальном растворе выражена через молярность $c_{i,ж}$, то уравнение изотермы реакции принимает вид:

$$\Delta G_r = RT \ln \prod_i c_{i,ж}^{v_i} - RT \ln K_{c,ж} \quad (5.18)$$

где

$$K_{c,ж} = \frac{(c_{R,ж}^{eq})^{v_R} \cdot (c_{S,ж}^{eq})^{v_S}}{(c_{A,ж}^{eq})^{v_A} \cdot (c_{Y,ж}^{eq})^{v_Y}} = \prod (c_{i,ж}^{eq})^{v_i}, \quad (5.19)$$

$c_{i,ж}$ – текущие мольно-объемные концентрации компонентов, $c_{i,ж}^{eq}$ – равновесные мольно-объемные концентрации компонентов.

Связь между константами $K_{N,ж}$ и $K_{c,ж}$ дается следующим уравнением:

$$K_{N,ж} = K_{c,ж} \cdot \left(\sum_i c_{i,ж} \right)^{-\Delta v_i}, \quad (5.20)$$

Реальный раствор

$$K_a = \prod a_i^{v_i}, \quad (5.21)$$

где a_i – активность i -го компонента в равновесной смеси.

Зависимость между константами равновесия K_a в неидеальных растворах и константами равновесия $K_{N,ж}$

$$K_a = K_\gamma \cdot K_{N,ж}, \quad (5.22)$$

где $K_\gamma = \frac{\gamma_R^{v_R} \cdot \gamma_S^{v_S}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_Y^{v_Y}} = \prod \gamma_i^{v_i}$, γ_i – коэффициент активности i -го компонента реального раствора в равновесной смеси.

Значение $K_{N,ж}$ зависит от общей концентрации веществ в неидеальном растворе. Это объясняется тем, что $K_{N,ж} = K_a / K_\gamma$, причем коэффициенты активности γ_i реагентов и $K_{N,ж}$ зависят от общей концентрации веществ в растворе.

В качестве **стандартного состояния** раствора принимают гипотетический раствор со свойствами предельно разбавленного раствора и с концентрацией всех реагентов, равной единице.

Связь между константами равновесия газофазных и жидкофазных реакций

Термодинамические расчеты обратимых реакций, протекающих в жидкой фазе или в гетерофазных системах, несколько отличаются от расчетов для газофазных реакций, поскольку приходится учитывать физико-химические особенности жидкого состояния вещества и растворов. Использование понятия активности позволяет упростить решение многих задач, хотя на этом пути могут встретиться значительные трудности. Кроме этого, в большинстве справочной литературы приводятся достаточно надежные термодинамические данные только для газовой

фазы. Для жидкой фазы эти данные для большинства веществ или отсутствуют, или недостаточно полные.

В идеальных растворах, подчиняющихся законам Рауля и Генри, летучесть компонентов пропорциональна их мольной доле в растворе и при небольших давлениях практически не отличается от парциального давления соответствующих компонентов над раствором

$$f_{i,p-p} = P_{i,p-p} = P_{i,j}^o \cdot N_{i,j} \quad (5.23)$$

где $N_{i,j}$ – мольная доля вещества i в растворе, $P_{i,p-p}$ и $P_{i,j}^o$ – парциальное давление над раствором и давление насыщенного пара чистой жидкости для i -го компонента.

Если рассматривать идеальный раствор как смесь компонентов, не выделяя растворитель и растворенные вещества, то стандартным следует считать состояния каждого компонента в виде чистой жидкости, когда его стандартная летучесть равна $f_{i,j}^o$. Отсюда следует, что активности компонентов таких растворов совпадают с мольными долями

$$a_{i,p-p} = \frac{f_{i,p-p}}{f_{i,j}^o} \approx \frac{P_{i,j}^o \cdot N_{i,j}}{P_{i,j}^o} = N_{i,j},$$

поскольку в стандартных состояниях можно считать $f_{i,j} = P_{i,j}$. Это означает, что для таких, наиболее простых, случаев равновесие описывается безразмерной константой, выраженной через мольные доли

$$\left(K_{N,j} = \prod_i (N_{i,j}^{eq})^{v_i} \right).$$

Поскольку система находится в состоянии равновесия, то равновесие достигается как жидкой фазе, так и в газовой (иначе процесс был бы неравновесным и сопровождался испарением или конденсацией компонентов). Поэтому для химической реакции $v_A A + v_Y Y \rightleftharpoons v_R R + v_S S$ можно записать

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{(P_R^{eq})^{v_R} \cdot (P_S^{eq})^{v_S}}{(P_A^{eq})^{v_A} \cdot (P_Y^{eq})^{v_Y}} = \frac{(P_{R,j}^o)^{v_R} \cdot (P_{S,j}^o)^{v_S}}{(P_{A,j}^o)^{v_A} \cdot (P_{Y,j}^o)^{v_Y}} \cdot \frac{(N_R^{eq})^{v_R} \cdot (N_S^{eq})^{v_S}}{(N_A^{eq})^{v_A} \cdot (N_Y^{eq})^{v_Y}} = \\ &= K_{P^o} \cdot K_{N,j}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Последнее уравнение означает, что по константе равновесия K_P реакции в газовой фазе можно найти константу равновесия $K_{N,j}$ реакции

в жидкой фазе. Для этого по известным для каждого компонента давлениям насыщенного пара $P_{i,ж}^o$ можно рассчитать $K_{p^o} = \prod_i (P_{i,ж}^o)^{v_i}$ и далее

$$K_{N,ж} = \frac{K_p}{K_{p^o}}. \quad (5.25)$$

Для расчета равновесий таких идеальных систем можно использовать данные об энергиях Гиббса образования каждого компонента из простых веществ для стандартного газообразного состояния $\Delta G_{f,T}^o$.

Расчет констант равновесия

Для упрощения расчетов во многих термодинамических таблицах приводят величины стандартных энергий Гиббса образования соединений:

$$\Delta G_{об\ T}^o = \Delta H_{об\ T}^o - T \cdot \Delta S_{об\ T}^o \quad (5.26)$$

или логарифмов стандартных констант равновесия образования соединений:

$$\lg K_{p,об}^o = -\frac{\Delta G_{об}^o}{2,303 \cdot RT}. \quad (5.27)$$

Входящая в уравнение (5.26) величина $\Delta S_{об\ T}^o$ – стандартная энтропия образования соединения из элементов при температуре T – вычисляется по уравнению

$$\Delta S_{об\ T}^o = S_T^o(\text{соединение}) - \sum S_T^o(\text{элементы}).$$

По величинам $\Delta G_{об}^o$ или $\lg K_{p,об}^o$ компонентов реагирующей смеси легко найти ΔG_r^o или K_p^o для реакции

$$\Delta G_r^o = \sum v_i \cdot \Delta G_{об,i}^o, \quad (5.28)$$

и далее

$$\ln K_p^o = -\frac{\Delta G_r^o}{RT}, \quad (5.29)$$

или

$$\lg K_p^o = \sum_i v_i \cdot \lg K_{p,об,i}^o. \quad (5.30)$$

Стехиометрические коэффициенты в уравнениях (5.28) и (5.30) берутся со знаком «+» для продуктов реакции и со знаком «–» для исходных реагентов.

Зависимость констант равновесия от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \text{ (уравнение изобары)}. \quad (5.31)$$

Допуская, что $\Delta C_p = 0$, т. е. $\Delta H_{r,T}$ в небольшом интервале температур остается величиной постоянной и равной $\Delta H_{r,T}$ или $\Delta H_{r,298}$, для расчета константы равновесия можно применять уравнения:

$$\ln \frac{K_{p,T_2}^{\circ}}{K_{p,T_1}^{\circ}} = \frac{\Delta H_{r,T}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad T_1 \leq T \leq T_2; \quad (5.32)$$

$$\ln \frac{K_{p,T_2}^{\circ}}{K_{p,T_1}^{\circ}} = \frac{\Delta H_{r,298}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad T_1 \leq 298 \text{ K} \leq T_2. \quad (5.32a)$$

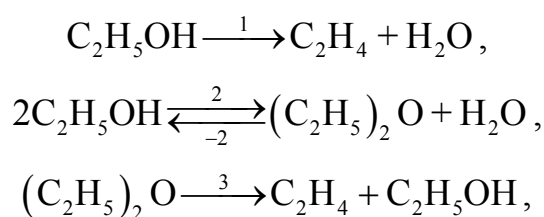
При подстановке в уравнение (5.32a) $T_1 = 298 \text{ K}$, с учетом уравнения изотермы, получим выражение

$$\ln K_p^{\circ} = \frac{1}{298 \cdot R} \cdot (\Delta H_{r,298}^{\circ} - \Delta G_{r,298}^{\circ}) - \frac{\Delta H_{r,298}^{\circ}}{RT}. \quad (5.33)$$

5.2. Расчет равновесного состава сложных реакций

В подавляющем большинстве реальных процессов органического синтеза одновременно протекают несколько реакций (сложная реакция). Такие процессы характеризуются несколькими стехиометрическими уравнениями и соответственно несколькими константами равновесия.

При анализе известной системы сложных реакций, прежде всего, необходимо определить число *стехиометрически независимых превращений*, уравнения которых нельзя получить комбинацией уравнений других реакций (сложением, вычитанием, умножением стехиометрических коэффициентов на постоянные множители). В большинстве случаев это легко сделать последовательным исключением стехиометрически зависимых реакций. Так при обратимом превращении уравнение обратной реакции легко получить, умножив на минус единицу уравнение прямой реакции. Следовательно, в этом случае имеется только одно независимое превращение. В системе сложных реакций дегидратации этанола:



исключив реакцию -2 (как обратную второй) и реакцию 3 (уравнение которой можно получить вычитанием уравнения 2 из уравнения 1), находим, что система имеет лишь две независимые реакции.

В более сложных случаях для определения числа (R) стехиометрически независимых превращений методы матричной алгебры. В этом случае составляют *стехиометрическую матрицу*, строки и столбцы которой соответствуют определенным веществам и реакциям. Для предыдущей системы стехиометрическая матрица будет иметь вид, представленный в табл. 5.1. Ранг стехиометрической матрицы равен числу независимых реакций.

Одновременно с числом независимых реакций определяют равное ему число так называемых *ключевых веществ*, по которым можно полностью охарактеризовать материальный баланс системы. В простой реакции ключевое вещество только одно. В сложных системах выбор независимых реакций и ключевых веществ взаимосвязан и определяется тем, чтобы в каждой независимой реакции участвовало хотя бы одно ключевое вещество и в то же время выбранные ключевые вещества участвовали бы только в одной или в некотором минимуме независимых реакций. Так, для дегидратации этанола выгодно выбрать в качестве независимых реакций – реакции 1 и 2 , а в качестве ключевых веществ – этилен и диэтиловый эфир. Выбор ключевых веществ зависит также от простоты и точности их аналитического определения.

Таблица 5.1

Стехиометрическая матрица сложной реакции

Вещество	Реакция			
	1	2	-2	3
C_2H_5OH	-1	-2	2	1
C_2H_4	1	0	0	1
H_2O	0	1	-1	-1
$(C_2H_5)_2O$	1	1	-1	0

Расчет равновесных концентраций (равновесного состава), удовлетворяющий всем константам равновесия простых реакций, можно проводить несколькими способами. В настоящем пособии рассмотрен только традиционный подход к решению задачи нахождения равновесного состава сложной реакции. С другими способами расчета равновесного состава сложного равновесия можно познакомиться, напри-

мер, в книге Жорова Ю.М. «Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа».

Если в системе протекает сложная реакция, состоящая из k простых и характеризующаяся таким же числом констант равновесия K_N (K_P), а число реагирующих веществ n , то по k уравнениям закона действующих масс и $n-k$ дополнительных уравнений связи между концентрациями (количествами) компонентов (см. систему уравнений 5.34) можно определить n неизвестных равновесных концентраций.

$$\left. \begin{array}{l} K_{N_1} = \prod_i N_i^{v_i} \\ K_{N_2} = \prod_i N_i^{v_i} \\ \dots \\ K_{N_k} = \prod_i N_i^{v_i} \\ \text{уравнение связи}_{k+1} \\ \dots \\ \text{уравнение связи}_n \end{array} \right\} i = 1, 2, \dots, n. \quad (5.34)$$

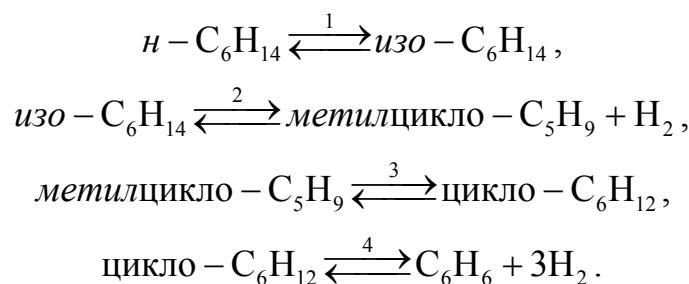
В случае сложного равновесия теплоты и константы равновесия каждой простой стадии (простой реакции) определяют так же, как если бы в системе протекала только эта реакция. Термодинамический расчет констант равновесия и запись уравнений закона действующих масс не вызывает затруднений.

Значительное разнообразие существует в формулировании дополнительных уравнений связи. Наиболее часто используют уравнения стехиометрической зависимости концентраций (количеств) реагирующих компонентов от степени конверсии ключевых веществ и уравнения постоянства числа атомов каждого элемента, входящего в реагирующие вещества. Например, если в молекуле вещества A_i содержится a_{il} атомов l химического элемента и число моль A_i изменяется от n_{i0} (исходная смесь) до n_i (равновесная смесь), то

$$\sum_i a_{il} n_i = \sum_i a_{il} n_{i0} \quad \text{или} \quad \sum_i a_{il} (n_i - n_{i0}) = 0. \quad (5.35)$$

Обычно этих условий достаточно, чтобы получить замкнутую систему уравнений.

Например, было установлено, что в сложной реакции риформинга n -гексана протекают 4 независимые реакции:



Для этой системы реакций в идеальной газовой смеси имеем 4 уравнения закона действующих масс, в которых 6 неизвестных количеств n_i :

$$\begin{aligned}
K_{N_1} &= \frac{N_{\text{изоГ}}}{N_{\text{нГ}}} = \frac{n_{\text{изоГ}}}{n_{\text{нГ}}}, \quad K_{N_2} = \frac{N_{\text{МеЦП}} \cdot N_{\text{H}_2}}{N_{\text{изоГ}}} = \frac{n_{\text{МеЦП}} \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{изоГ}} \cdot \sum_i n_i}, \\
K_{N_3} &= \frac{N_{\text{ЦГ}}}{N_{\text{МеЦП}}} = \frac{n_{\text{ЦГ}}}{n_{\text{МеЦП}}}, \quad K_{N_4} = \frac{N_{\text{Б}} \cdot N_{\text{H}_2}^3}{N_{\text{ЦГ}}} = \frac{n_{\text{Б}} \cdot n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{ЦГ}} \cdot \left(\sum_i n_i \right)^3},
\end{aligned}$$

где $\sum_i n_i = n_{\text{нГ}} + n_{\text{изоГ}} + n_{\text{МеЦП}} + n_{\text{ЦГ}} + n_{\text{Б}} + n_{\text{H}_2}$; нГ, изоГ, МеЦП, ЦГ, Б, H₂ – н-гексан, изо-гексан, метилциклопентан, циклогексан, бензол, водород соответственно.

Два дополнительных уравнения получим из условий постоянства чисел атомов С и Н. Эти уравнения следующие:

$$\begin{aligned}
&(n_{\text{нГ}} - n_{\text{нГ},0}) + (n_{\text{изоГ}} - n_{\text{изоГ},0}) + (n_{\text{ЦГ}} - n_{\text{ЦГ},0}) + (n_{\text{МеЦП}} - n_{\text{МеЦП},0}) + (n_{\text{Б}} - n_{\text{Б},0}) = 0, \\
&14[(n_{\text{нГ}} - n_{\text{нГ},0}) + (n_{\text{изоГ}} - n_{\text{изоГ},0})] + 12[(n_{\text{ЦГ}} - n_{\text{ЦГ},0}) + (n_{\text{МеЦП}} - n_{\text{МеЦП},0})] + \\
&\quad + 6(n_{\text{Б}} - n_{\text{Б},0}) + 2(n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2,0}) = 0.
\end{aligned}$$

Система уравнений с 6 неизвестными является замкнутой (K_{N_i} и $n_{i,0}$ известны) и имеет единственное решение, имеющее физический смысл.

После получения замкнутой системы уравнений возникает задача нахождения решения (степеней превращения, химических переменных, масс компонентов). Нужно отметить, что для однотипных изотермических сложных реакций (изомеризация, алкилирование, диспропорционирование и др.) обычно удается получить аналитические решения. Но если число простых реакций велико и они относятся к разным типам (например, дегидрирование и изомеризация), а также для адиабатических реакций приходится прибегать к поисковым методам, что требует применения ЭВМ.

Поисковые методы, и соответственно методы нахождения равновесных составов по системам уравнений типа (5.34), можно разделить на две основные группы:

- 1) прямой поиск, когда при помощи некоторой итерационной процедуры ищут непосредственно решение системы 5.34;
- 2) непрямой поиск, когда используют хорошо разработанные и достаточно универсальные методы нахождения экстремума функции многих переменных Φ ; при этом нужно сформулировать такую функцию составов $\Phi(N_1, \dots, N_n)$, чтобы равновесный состав N_1, \dots, N_n определял экстремум этой функции.

Из прямых методов достаточно часто применяют метод Ньютона–Рафсона. Метод Ньютона–Рафсона хорошо сходится во многих случаях, легко программируется. Он часто входит в стандартное математическое обеспечение современных ЭВМ.

Непрямые методы основаны на переходе от решения системы алгебраических уравнений к объединяющей их функции многих переменных. Так, если ввести следующие функции:

$$\Phi_1 = \sum_{i=1} f_i = \Phi_1(x_1, \dots, x_n) \text{ или } \Phi_2 = \sum_{i=1} f_i^2 = \Phi_2(x_1, \dots, x_n),$$

то минимумам этих функций будет отвечать решение системы алгебраических уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = 0, \dots, \frac{\partial \Phi}{\partial x_n} = 0.$$

Метод поиска экстремума функции многих переменных хорошо разработан, и их применение оказывается более простым, чем применение прямого метода поиска.

5.3. Управление и оптимизация равновесных процессов

В химической технологии органических веществ достаточно много процессов, которые контролируются термодинамическими факторами. К ним можно отнести процессы изомеризации, гидрирования, большинство процессов дегидрирования, алкилирования, крекинга и т. д. Во всех этих случаях состав реакционной смеси после реактора синтеза и соответственно выход целевых продуктов определяется термодинамикой отдельных равновесных реакций.

Управление химико-технологическими процессами, в которых устанавливается термодинамическое равновесие, возможно:

- а) при помощи технологических приемов и операций;

- б) при помощи управляющих параметров процесса (температура, давление, соотношение исходных реагентов);
- в) при помощи технологических приемов и управляющих параметров процесса.

Как правило, на практике реализуется третий путь, который позволяет использовать все доступные возможности для управления технологическим процессом.

5.3.1. Управление равновесными процессами при помощи технологических приемов и операций

При проведении равновесных процессов, высокий выход целевых продуктов может быть достигнут:

- а) при рецикле исходных реагентов;
- б) при рецикле побочных продуктов;
- в) при рецикле исходных реагентов и побочных продуктов;
- с) при совмещении реакционных процессов с массообменными, в результате которых реакционную зону покидают целевые продукты, а возвращаются исходные реагенты и побочные продукты.

Для многих технологических процессов со сложными равновесными реакциями, в которых равновесный выход целевых продуктов невысок, используют рецикл исходных реагентов. Например, при синтезе этанола паровозной гидратацией этилена после конденсации жидких продуктов реакции, газообразный этилен очищают от побочных продуктов и снова возвращают в реактор. Аналогично поступают при синтезе метанола из синтез-газа. Большинство процессов этерификации, алкоголиза, ацидолиза и переэтерификации осуществляется в условиях рецикла исходных реагентов (см. рис. 5.1).

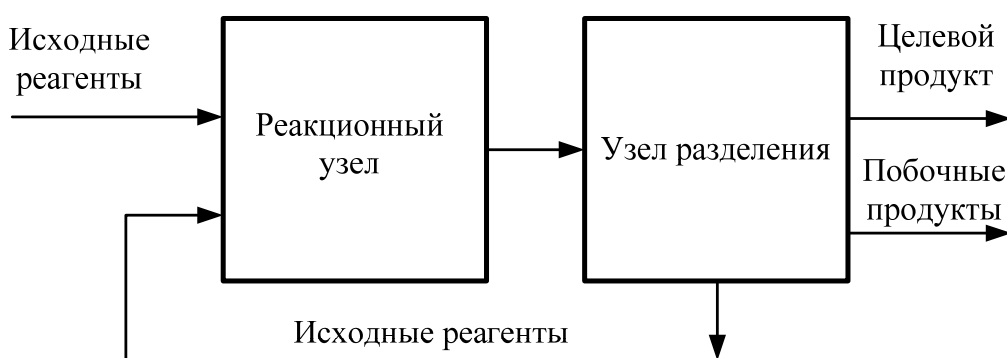


Рис. 5.1. Блок-схема организации технологического процесса при организации рецикла исходных реагентов

В процессах алкилирования бензола и аммиака соотношение констант скоростей последовательных стадий реакции неблагоприятно для

получения первичного продукта, что обусловлено более высокой реакционной способностью алкилированных продуктов по сравнению с исходными реагентами. Для получения моно- и дизамещенных продуктов, в этих случаях используют рецикл как исходных реагентов, так и побочных продуктов (см. рис. 5.2).

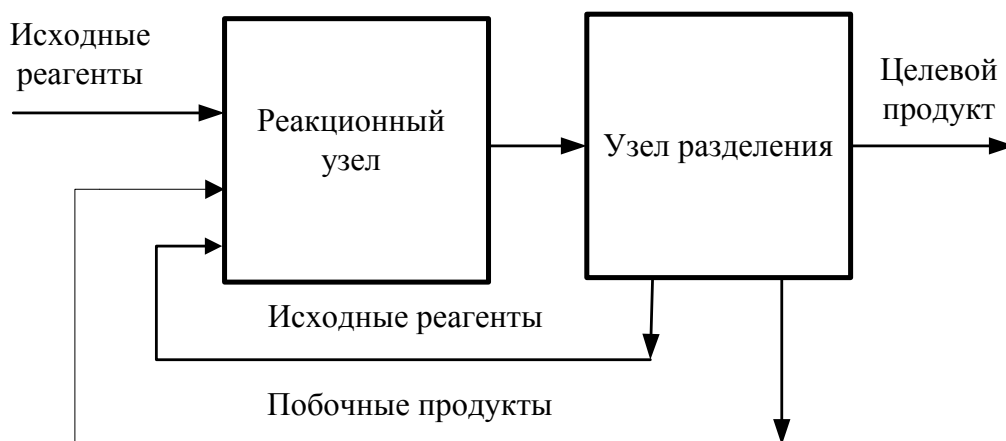
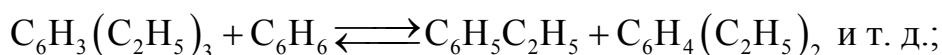
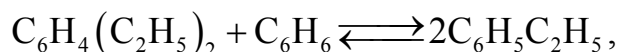
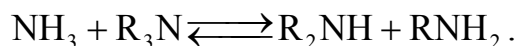
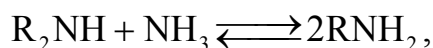


Рис. 5.2. Блок-схема организации технологического процесса при организации рецикла исходных реагентов и побочных продуктов

Равновесие в реагирующей системе для рассматриваемых случаев устанавливается за счет протекания реакций переалкилирования: при алкилировании бензола этиленом



при алкилировании аммиака



Совмещение реакционных процессов с массообменными, в результате которых реакцию покидают целевые продукты, а возвращаются исходные реагенты и побочные продукты, является мощным технологическим приемом повышения выхода целевых продуктов при проведении равновесных процессов. Достаточно подробно принципы создания таких процессов рассмотрены в учебном пособии В.С. Тимофеева, Л.А. Серафимова, А.В. Тимошенко «Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза».

5.3.2. Управление равновесными процессами при помощи управляющих параметров

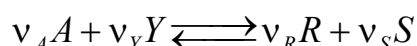
Технологические параметры процесса – температура, давление, соотношение исходных реагентов, фазовое состояние процесса оказывают влияние на равновесие обратимых химических процессов. А это означает, что изменяя условия проведения технологического процесса, мы можем направить процесс в нужную нам сторону. Для качественного определения направления сдвига равновесия в реагирующей системе пользуются правилом Ле-Шателье (принцип смещения равновесия): *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабевает это воздействие.*

Для простой реакции, пользуясь принципом Ле-Шателье, нетрудно предсказать направление смещения равновесия при изменении управляющих параметров процесса. Для сложной реакции, где все стадии процесса обратимы, определить направление сдвига равновесия при изменении параметров процесса иногда очень сложно.

Ниже, на отдельных примерах, рассмотрено влияние основных технологических параметров процесса на равновесие в сложных обратимых реакциях.

Влияние соотношения исходных реагентов на равновесие сложных химических процессов

Для простой химической реакции, протекающей в газовой фазе



справедливо уравнение

$$K_p = K_N \cdot p^{\Delta \nu_i} = p^{\Delta \nu_i} \cdot \frac{N_R^{\nu_R} \cdot N_S^{\nu_S}}{N_A^{\nu_A} \cdot N_Y^{\nu_Y}} = \frac{p^{\Delta \nu_i}}{\left(\sum_i n_i \right)^{\Delta \nu_i}} \cdot \frac{n_R^{\nu_R} \cdot n_S^{\nu_S}}{n_A^{\nu_A} \cdot n_Y^{\nu_Y}}, \quad (5.36)$$

где n_i , N_i – количество молей и мольная доля i -го компонента в равновесной реакционной смеси; p – общее давление в системе, атм.

При увеличении избытка второго реагента Y , в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесная степень конверсии ключевого реагента A увеличивается. Для процессов, в которых второй реагент достаточно легко выделить из реакционной смеси, это наиболее приемлемый вариант проведения технологического процесса. Примером мо-

гут служить реакции гидрирования органических соединений, проводимые в жидкой фазе, а также газофазные процессы гидрирования органических соединений с достаточно большой молекулярной массой. Процесс отделения непрореагировавшего водорода от продуктов реакции в этом случае сводится к простом процессу сепарации реакционной смеси на жидкие и газообразные продукты.

Если второй реагент выделить из реакционной смеси достаточно сложно (по техническим или экономическим причинам), то процесс проводят при таком соотношении исходных реагентов, чтобы достичь максимального содержания целевого продукта в равновесной смеси.

Можно доказать, что произведение $N_A^{v_A} \cdot N_Y^{v_Y}$ в уравнении (5.36) имеет максимальное значение при определенном мольном соотношении исходных реагентов. Это означает, что даже *для простой равновесной реакции (при постоянстве давления в системе) существует оптимальное соотношение исходных реагентов, при котором достигается максимальный равновесный выход целевого продукта*. При отсутствии посторонних веществ в реакционной системе это соотношение равно отношению стехиометрических коэффициентов. Если в реакционной системе присутствуют вещества, не вступающие в химическую реакцию (инертные компоненты), это соотношение может отличаться от стехиометрического. Покажем это на конкретном примере реакции синтеза метанола из оксида углерода и водорода, предполагая при этом отсутствие каких-либо других побочных реакций. Константа равновесия K_p реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightleftharpoons{K_p} \text{CH}_3\text{OH}$ при 240 °С и давлении 80 ата равна 0,00334 атм⁻². В табл. 5.2 приведены расчетные значения равновесного состава при различных значениях соотношения $\text{H}_2:\text{CO}$ в исходном газе, без разбавителя и в присутствии разбавителя – азота.

Как видно из представленных результатов, если в исходной смеси присутствуют только исходные реагенты, то максимальное значение произведения $N_{\text{CO}} \cdot N_{\text{H}_2}^2$ и соответственно максимальное содержание продукта в равновесной смеси $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ достигается при стехиометрическом соотношении реагентов в исходной смеси. Если в исходной смеси кроме реагентов присутствует и другие вещества (например, азот), то максимальное значение произведения $N_{\text{CO}} \cdot N_{\text{H}_2}^2$ достигается при соотношении исходных реагентов не равным стехиометрическому. При постоянстве общего давления максимальное значение произведения $N_{\text{CO}} \cdot N_{\text{H}_2}^2$ соответствует максимальному значению $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$, т. к.

$$N_{\text{CH}_3\text{OH}} = p^2 \cdot K_p \cdot (N_{\text{CO}} \cdot N_{\text{H}_2}^2).$$

Таблица 5.2

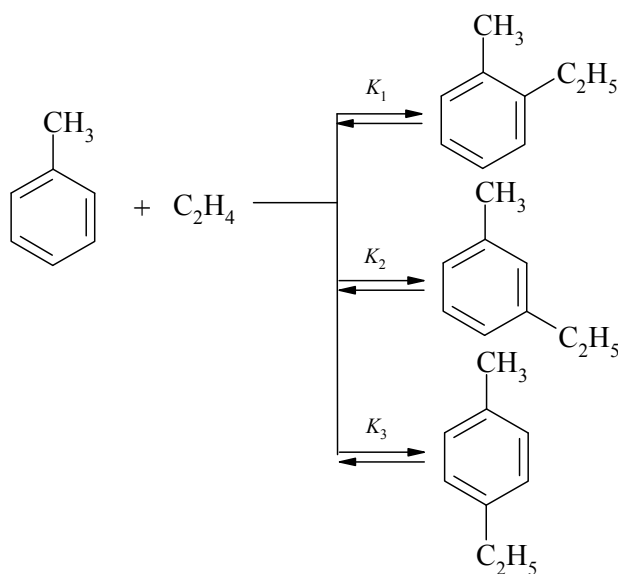
Расчетный равновесный состав реакции синтеза метанола при различном соотношении $H_2:CO$ в исходном синтез-газе

Мольное отношение H ₂ /CO (α)	Мольная доля			N _{CO} · N _{H₂} ²
	CO	H ₂	CH ₃ OH	
без разбавителя*				
1,6	0,281666	0,272219	0,446115	0,020872
1,8	0,224460	0,311150	0,464390	0,021731
2,0	0,176541	0,353082	0,470377	0,022009
2,2	0,138125	0,396876	0,464999	0,021756
2,4	0,108521	0,440744	0,450735	0,021081
в присутствии разбавителя – азота**				
2	0,117275	0,234550	0,137875	0,006452
3,0	0,062193	0,343289	0,156711	0,007329
3,1	0,058549	0,353974	0,156793	0,007336
3,2	0,055154	0,364506	0,156677	0,007328

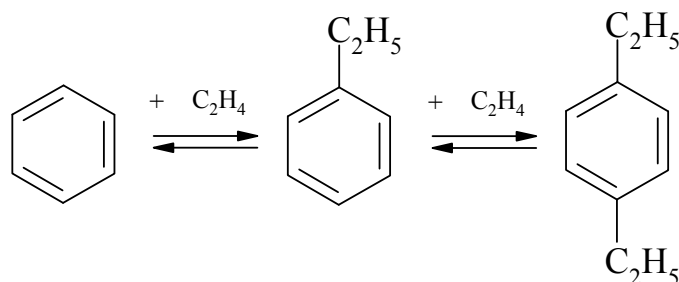
*мольный состав исходного газа – $CO:H_2:CH_3OH = 1:\alpha:0$.

**мольный состав исходного газа – $CO:H_2:N_2:CH_3OH = 1:\alpha:2:0$.

Для сложного равновесного процесса вышерассмотренная зависимость содержания целевого продукта в равновесной смеси также выполняется. Так, например, расчеты показывают, что для процесса алкилирования толуола этиленом при $500^\circ C$ и давлении 1 ата максимальное содержание в равновесной смеси любого из изомерных этилтолуолов достигается при мольном отношении этилен/толуол равном 1:1. Содержание *о*-, *м*- и *п*-этилтолуола при этих условиях равно 0,0548; 0,1380; 0,0859 мол. д. соответственно, при общей степени конверсии толуола 0,4359.



Для последовательного алкилирования бензола этиленом



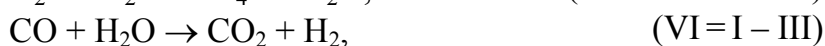
при 500 °С и давлении 1 ата максимальное содержание в равновесной смеси этилбензола 0,3324 мол. д. достигается при мольном отношении этилен/бензол равном 1,0:1, а максимальное содержание в равновесной смеси 1,4-диэтилбензола 0,0468 мол. д. достигается при мольном отношении этилен/бензол, равном 2,0:1.

При наличии в реакционной смеси веществ, не участвующих в реакциях (инертные компоненты), а также нескольких вторых реагентов, зависимость равновесного содержания целевого продукта от соотношения исходных реагентов достаточно сложная. Для каждого конкретного случая, в зависимости от поставленной задачи и исходных условий, можно найти оптимальное соотношение исходных реагентов.

Пример 5.1. В реакторе кипящего слоя проводят газификацию каменного угля смесью H_2O – CH_4 – CO_2 при температуре 850 °С и давлении 0,101325 МПа (1 ата). Найти соотношение CH_4 : H_2O в исходной смеси, при котором отношение H_2 : CO в контактном газе, равно 1,1:1.

Отношение CO_2 : H_2O в исходной смеси равно 0,1:1. Считать, что процесс конверсии в реакторе протекает до состояния равновесия.

Решение. При конверсии угля смесью газов, возможно протекание следующих реакций:



Из этих семи реакций только три независимы. Выше показано, какие комбинации реакций I–III позволяют получить реакции IV–VII. Поэтому при термодинамическом анализе достаточно рассмотреть равновесие только реакций I–III. Для расчета равновесного состава можно использовать метод, рассмотренный выше.

Примем, что в исходной газовой смеси содержится 1 кмоль H_2O , α кмоль CH_4 , β кмоль CO_2 . Обозначим степень конверсии по реакции I через X_1 ; степень конверсии по реакции II – X_2 ; степень конверсии по реакции III – X_3 .

Составим таблицу материального баланса (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Таблица материального баланса газификации каменного угля

Наименование компонента*	Исходная смесь, кмоль	Равновесная смесь, кмоль
CO	—	$x_1 + 2 X_3$
H ₂	—	$x_1 - 2 X_2$
CH ₄	α	$\alpha + X_2$
CO ₂	β	$\beta - X_3$
H ₂ O	1	$1 - X_1$
Сумма	$1 + \alpha + \beta$	$1 + \alpha + \beta + X_1 + X_3 - X_2$

* В таблицу включены только газообразные компоненты.

Система уравнения, составленная из выражений для констант равновесия реакций:

$$K_{p,1} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (5.36)$$

$$K_{p,2} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}; \quad (5.37)$$

$$K_{p,3} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}, \quad (5.38)$$

$$\text{где } p_{\text{CO}} = p_0 \cdot \frac{X_1 + 2X_3}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}; \quad p_{\text{H}_2} = p_0 \cdot \frac{X_1 - 2X_2}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3};$$

$$p_{\text{CH}_4} = p_0 \cdot \frac{\alpha + X_2}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}; \quad p_{\text{CO}_2} = p_0 \cdot \frac{\beta - X_3}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3};$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_0 \cdot \frac{1 - X_1}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}; \quad p_0 - \text{давление в аппарате, ата,}$$

является достаточной для определения равновесных степеней конверсии X_1, X_2, X_3 .

Расчет констант равновесия можно проводить по приближенным уравнениям, справедливым для интервала температур 800 – 1200 К:

$$\lg K_{p,1}^{\circ} = 7,54 - 7120/T, \quad \lg K_{p,2}^{\circ} = -5,60 + 4600/T, \quad \lg K_{p,3}^{\circ} = 9,28 - 9000/T.$$

Решение системы трех нелинейных уравнений (5.36 – 5.38) можно провести каким-либо из описанных в литературе способами. Наиболее часто для этой цели используют метод Ньютона–Рафсона. Ниже приведена программа решения данного примера.

Алгоритм работы программы:

- Вводятся исходные данные – температура, давление, требуемое мольное соотношение H_2/CO на выходе из реактора.
- Проводится расчет констант равновесия.
- При определенном соотношении CH_4/H_2O в исходной смеси проводится решение системы нелинейных уравнений.
- Рассчитывается мольное соотношение H_2/CO .
- Определение мольного соотношения CH_4/H_2O в исходной смеси проводится методом «золотого сечения» (процедура GoldMin) путем минимизации функции [мольное соотношение H_2/CO (треб.) – мольное соотношение H_2/CO (расч.)]².

```

program OptRatio;
const n = 3;
Type vector = array[1..n] of real;
      TabNby2 = array[1..n,1..2] of real;
      matrix = array[1..n,1..n] of real;
var
  f,x          : vector;
  intX         : TabNby2;
  algebrerr    : boolean;
  KP1,KP2,KP3,p,beta,alfamax,e,RatioOpt,Ratio : real;
  xco,xh2,xch4,xco2,xh2o,sx,T,t0,alfa,Fgold : real;
{ ***** }
{ ***** }
procedure systemUraw(x:vector; var f:vector);
begin
  xco:= x[1]+2*x[3];
  xh2:= x[1]-2*x[2];
  xch4:= x[2]+alfa;
  xco2:= beta-x[3];
  xh2o:= 1-x[1];
  sx:= 1+beta+alfa+x[1]-x[2]+x[3];
  f[1]:= xco*xh2*p-KP1*(xh2o*sx);
  f[2]:= xch4*sx-KP2*(xh2*xh2*p);
  f[3]:= xco*xco*p-KP3*(xco2*sx);
end;
{ ***** }
{ ***** }
procedure matinv(a:matrix; var ainv:matrix; n:integer; err:boolean);
var i,j,k:integer;
    e:matrix;
    max:real;
begin
  algebrerr:= false;
  { creating single matrix }
  for i:= 1 to n do
    for j:= 1 to n do
      e[i,j]:= 0.0;
    for i:= 1 to n do
      e[i,i]:= 1.0;
    { Conversion matrix to triangle }
    for i:= 1 to n do
{1} begin
      max:= abs(a[i,i]);k:= i;

```

```

    for j: = succ(i) to n do
    if abs(a[j,i])>max then
{2}    begin
        max: = abs(a[j,i]);k: = j
{2}    end;
    if max<1E-10 then begin algebrerr: = true;exit end;
    if k<>i then
{2}    begin
        for j: = i to n do
{3}    begin
            max: = a[k,j];
            a[k,j]: = a[i,j];
            a[i,j]: = max;
{3}    end;
        for j: = 1 to n do
{3}    begin
            max: = e[k,j];
            e[k,j]: = e[i,j];
            e[i,j]: = max;
{3}    end;
{2}    end;
        for j: = succ(i) to n do
            a[i,j]: = a[i,j]/a[i,i];
        for k: = 1 to n do
            e[i,k]: = e[i,k]/a[i,i];
        for j: = succ(i) to n do
{2}    begin
            for k: = succ(i) to n do
                a[j,k]: = a[j,k]-a[i,k]*a[j,i];
            for k: = 1 to n do
                e[j,k]: = e[j,k]-e[i,k]*a[j,i];
{2}    end;
{1} end;
        { ainv calculation}
        for k: = 1 to n do
{1} begin
            ainv[n,k]: = e[n,k];
            for i: = pred(n) downto 1 do
{2}    begin
                max: = e[i,k];
                for j: = succ(i) to n do
                    max: = max-a[i,j]*ainv[j,k];
                ainv[i,k]: = max;
{2}    end;
{1}    end;
        end; {end procedure matinv}
{ ***** }
{ ***** }
procedure noLineUraw(n: integer; e: real; intX: TabNby2; var f,x: vec-
tor);
{ ***** }
{
    Решение системы нелинейных уравнений
    модифицированным методом Ньютона-Рафсона
    Система уравнений вводится в процедуре SystemUraw в виде
    F[1] = f(x1,x2,...xn) = 0
    F[2] = f(x1,x2,...xn) = 0
    ....
    F[N] = f(x1,x2,...xn) = 0

```

```

Процедура noLineUraw использует при своей работе
процедуру обращения матрицы matinv
N - число уравнений
E - относительная погрешность
X[1..N] - массив значений X(i) (решение системы уравнений)
F[1..N] - массив значений F(i) (значения функций-уравнений для набора
X(i))
intX[1..N,1..2] - матрица интервалов варьирования для каждой переменной
X(i)
{ ***** }
label nachalo, fin;
var
    b,dX,Xopt,Xold : vector;
    a,ainv          : matrix;
    i,j,iteration,m : integer;
    xps,h,r,eps,sb  : real;
    SummaSqr,MinSqrF: real;
    xmin,ssF        : real;
{ ***** }
{ ***** Начало процедуры BoundaryConditions ***** }
PROCEDURE BoundaryConditions;
var i : integer;
BEGIN
    (*проверка граничных условий*)
    Randomize;
    for i:= 1 to n do begin
        if (x[i]<intx[i,1]) then x[i]:= intx[i,1]+(3+Random(10))*e;
        if (x[i]>intx[i,2]) then x[i]:= intx[i,2]-(3+Random(10))*e;
    end;
end;
{ ***** Конец процедуры BoundaryConditions ***** }
procedure MinSqrFunc;
var i: integer;
begin
    SummaSqr:= 0;
    for i:= 1 to n do SummaSqr:= SummaSqr+f[i]*f[i];
    if SummaSqr<MinSqrF then
        begin
            MinSqrF:= SummaSqr;
            for i:= 1 to n do Xopt[i]:= x[i];
        end;
    { writeln(SummaSqr,MinSqrF); }
end;
{ ***** }
{ ***** }
Procedure FuncGoldMin(var FGold, xGold:real; NF:integer);
var i: integer;
begin
    case NF of
        1: begin
            for i:= 1 to n do x[i]:= Xold[i]+dx[i]*xGold;
            BoundaryConditions;
            systemUraw(x,f); MinSqrFunc;
            FGold:= SummaSqr;
        end;
    end; {end case}
end;
{ ***** }

```

```

{ ***** }
Procedure MinimumGold (A, B, E:real; var xGold,FGold:real; NF:integer);
{
    "Метод золотого сечения"
    Процедура GoldMin производит поиск интервала [X1,X2],
    в котором лежит точка минимума функции F(x)
}
{F(x) определяется в процедуре FuncGoldMin
A,B - интервал возможного варьирования переменной x
A - нижний предел; B - верхний предел
E - относительная погрешность вычислений
(относительно интервала A - B)  $(X2-X1) \leq E * (B-A)$ 
}
{ ***** }
var interval,t1,t2,xGold0,xGold1,xGold2,xGold3,F1,F2 :real;
begin
{   writeln('MinimumGold begin');}
t1:= 0.3819660113; t2:= 1 - t1;
xGold0:= A; xGold1:= A + t1*(B - A);
xGold2:= A + t2*(B - A); xGold3:= B;
FuncGoldMin(F1, xGold1, NF);
FuncGoldMin(F2, xGold2, NF);
interval:= xGold3 - xGold1;
While (interval>E*(B-A)) do begin
    If F2 < F1 then begin
        interval:= xGold3 - xGold1; xGold0:= xGold1;
        xGold1:= xGold2; xGold2:= xGold0 + t2*interval; F1:= F2;
        FuncGoldMin(F2, xGold2, NF);
    end {end then}
    else begin
        interval:= xGold2 - xGold0; xGold3:= xGold2;
        xGold2:= xGold1; xGold1:= xGold0 + t1 * interval; F2:= F1;
        FuncGoldMin(F1, xGold1, NF);
    end; {end if}
end; {end while}
xGold:= xGold1; FGold:= F1;
{   writeln('MinimumGold end');}
END;
{ ***** }
{ ***** }
begin
    iteration:= 0; m:= 50; MinSqrF:= 1.0E+37; eps:= e*20;
nachalo:
    systemUraw(x,f); MinSqrFunc;
    if (iteration>3) and (SummaSqr>sb) then
        begin
            MinimumGold(0.1, 1.618, 0.1, xmin, ssF, 1);
        end;
    for i:= 1 to n do b[i]:= -f[i]; sb:= SummaSqr;
    for j:= 1 to n do
        begin
            xps:= x[j]; h:= eps*abs(xps);
            x[j]:= xps+h;
            systemUraw(x,f);
            for i:= 1 to n do a[i,j]:= (f[i]+b[i])/h;
            x[j]:= xps;
        end; { end for j }
    (* подсчет количества итерации *)
    iteration:= iteration+1;
    case iteration of
        7,13,17,23,

```

```

27,31,37,47      : begin
  for i: = 1 to n do x[i]: = Xopt[i];
  eps: = eps*0.6180339887; goto nachalo; end;
end;
if iteration = m+1 then begin
  writeln('Сделано максимальное число иттераций ', iteration-1);
  goto fin; end;
(* обращение матрицы *)
  matinv(a,ainv,n,algebrerr); for i: = 1 to n do for j: = 1 to n do
a[i,j]: = ainv[i,j];
(* определение приращений dx[i] и новых значений x[i] *)
  for i: = 1 to n do
    begin
      dx[i]: = 0;
      for j: = 1 to n do
        dx[i]: = dx[i]+a[i,j]*b[j];
      Xold[i]: = x[i];
      x[i]: = x[i]+dx[i];
    end;
  (*проверка условия сходимости*);
  r: = 0;
  for i: = 1 to n do
    if abs(dx[i]/x[i])>e then r: = r+1;
  if r = 0 then exit;
  BoundaryConditions;
  goto nachalo;
fin: for i: = 1 to n do x[i]: = Xopt[i];
end;
{ ***** }
{ ***** }
Procedure GoldMin (A, B, E:real; var xGold,FGold:real);
{"Метод золотого сечения"
Процедура GoldMin производит поиск интервала [A,B],
в котором лежит решение уравнения F(x) = 0}
var interval,t1,t2,x0,x1,x2,x3,F1,F2 : real;
{ ***** }
Procedure Fx (var FGold:real; var xGold:real);
begin
  alfa: = xGold;
  noLineUraw(n,e,intX,f,x);
  Ratio: = xh2/xco;
  writeln(alfa:5:3,xco:7:3,xh2:7:3,xch4:7:3,xco2:7:3,xh2o:7:3,Ratio:7:3)
;
  FGold: = sqr(Ratio-RatioOpt);
end;
{ ***** }
begin
  t1: = 0.3819660113; t2: = 1 - t1;
  x0: = A; x1: = A + t1*(B - A);
  x2: = A + t2*(B - A); x3: = B;
  Fx(F1, x1); Fx(F2, x2);
  interval: = x3 - x1;
  While interval>E do begin
    If F2 < F1 then
      begin
        interval: = x3-x1; x0: = x1;
        x1: = x2; x2: = x0+t2*interval;
        F1: = F2; Fx(F2,x2);

```

```

    end {end then}
else
begin
    interval:= x2-x0; x3:= x2;
    x2:= x1; x1:= x0+t1*interval;
    F2:= F1; Fx(F1,x1);
    end; {end if}
end; {end while}
xGold:= x1; FGold:= F1;
END;
{*****}
begin
e:= 0.00001;
intx[1,1]:=-1;intx[1,2]:= 1;
intx[2,1]:=-1;intx[2,2]:= 1;
intx[3,1]:=-1;intx[3,2]:= 1;
x[1]:= 0.95; x[2]:= 0.3; x[3]:= 0.01;
t0:= 850;           {температура реакции, град. С}
p:= 1;             {давление в реакторе, атм.}
RatioOpt:= 1.1; {необходимое соотношение H2/CO в равновесной смеси}
beta:= 0.1;        {соотношение CO2/H2O в исходной смеси}
T:= t0+273;
Kp1:= exp(ln(10)*(7.54-7120/T));
Kp2:= exp(ln(10)*(-5.6+4600/T));
Kp3:= exp(ln(10)*(9.28-9000/T));
writeln(' alfa    xco    xh2    xch4    xco2    xh2o h2/co');
GoldMin(0,1,e,alfamax,FGold);
writeln('Необходимое соотношение H2/CO = ',RatioOpt:4:2);
writeln('в равновесной смеси достигается при соотношении
CH4/H2O = ',alfamax:6:3);
end.

```

Результаты расчета представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Результаты расчета

Мольное отношение CH ₄ :H ₂ O в исходной смеси	Равновесный выход продуктов реакции, моль/моль H ₂ O					Мольное отношение H ₂ :CO в равновесной смеси
alfa	CO	H2	CH4	CO2	H2O	H2/CO
0,382	1,113	1,663	0,03	0,023	0,041	1,495
0,618	1,115	2,108	0,042	0,02	0,045	1,89
0,236	1,111	1,388	0,023	0,026	0,038	1,25
0,146	1,109	1,218	0,019	0,028	0,035	1,098
0,09	1,108	1,113	0,017	0,029	0,034	1,004
0,18	1,11	1,283	0,021	0,027	0,036	1,156
0,125	1,109	1,178	0,018	0,028	0,035	1,062
0,159	1,109	1,243	0,02	0,027	0,036	1,12
0,138	1,109	1,202	0,019	0,028	0,035	1,084
0,151	1,109	1,227	0,02	0,028	0,036	1,106

Мольное отношение $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси	Равновесный выход продуктов реакции, моль/моль H_2O					Мольное отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в равновесной смеси
0,143	1,109	1,212	0,019	0,028	0,035	1,093
0,148	1,109	1,221	0,019	0,028	0,035	1,101
0,149	1,109	1,224	0,019	0,028	0,035	1,103
0,147	1,109	1,22	0,019	0,028	0,035	1,1
0,147	1,109	1,219	0,019	0,028	0,035	1,099
0,147	1,109	1,221	0,019	0,028	0,035	1,1
0,147	1,109	1,22	0,019	0,028	0,035	1,1

Необходимое соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 1,10$ в равновесной смеси достигается при мольном соотношении $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси равной 0,149.

Влияние давления на равновесие сложных химических процессов

Из выражения (5.36) видно, что константа равновесия K_N в отличие от K_p зависит от общего давления p .

Если реакция идет с увеличением количества компонентов ($\Delta v_i > 0$), то при повышении давления K_N уменьшится. Это означает сдвиг равновесия справа налево. Наоборот, если $\Delta v_i < 0$, т. е. реакция идет с уменьшением количества веществ, при увеличении давления сдвиг равновесия произойдет слева направо. Если $\Delta v_i = 0$, то изменение давления не повлияет на положение равновесия.

Если к смеси компонентов за счет увеличения объема добавляется посторонний (инертный) газ при неизменном общем давлении и $\Delta v_i > 0$, то общее количество молей веществ в смеси увеличивается

и увеличивается множитель $\left(\sum_i n_i\right)^{\Delta v_i}$ в уравнении (5.36). Поэтому до-

бавление постороннего газа приведет к увеличению числителя $n_R^{v_R} \cdot n_S^{v_S}$ и уменьшению знаменателя $n_A^{v_A} \cdot n_Y^{v_Y}$, т. е. к сдвигу равновесия химической реакции слева направо. При $\Delta v_i < 0$ сдвиг равновесия произойдет справа налево, а при $\Delta v_i = 0$ увеличение числа молей примеси не повлияет на равновесие.

Влияние примеси на смещение равновесия химической реакции объясняется тем, что ее добавление (при постоянном общем давлении газовой смеси) увеличивает объем реакционной смеси, что аналогично уменьшению давления при отсутствии посторонней примеси.

Для реакции в реальной газовой смеси согласно уравнению (5.14) вместо выражения (5.36) получим

$$K_N = \frac{K_f}{K_\gamma \cdot p^{\Delta v_i}}. \quad (5.37)$$

При изменении давления константа K_γ меняется, так как она зависит от коэффициентов фугитивности реагентов. Константа K_f остается постоянной величиной. Как правило, K_γ изменяется значительно слабее, чем $p^{\Delta v_i}$. Поэтому в реальной газовой смеси качественно останутся в силе те же выводы о направлении сдвига при $\Delta v_i > 0$ и $\Delta v_i < 0$, которые были сделаны для идеальной газовой смеси.

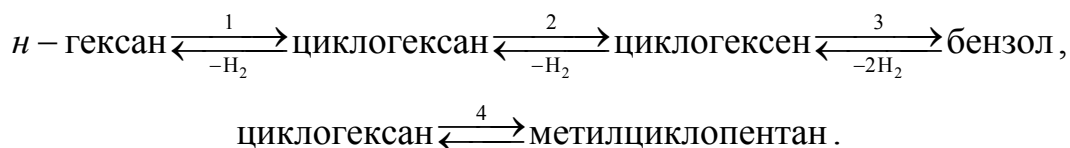
Влияние давления на равновесие в идеальном растворе незначительно, так как объем раствора почти не меняется от давления.

Если растворитель не участвует в химической реакции, то разбавление раствора (добавление растворителя) можно рассматривать как увеличение количества посторонней примеси в реакционной смеси в соответствии с уравнением (5.36).

Для сложного химического равновесия можно использовать рассмотренные закономерности. Если для целевой реакции $\Delta v_i > 0$ и $\Delta v_i(\text{целевой реакции}) \geq \Delta v_i(\text{побочных реакций})$ то большему выходу целевого продукта и большему содержанию его в равновесной смеси будет способствовать пониженное давление или проведение процесса в присутствии разбавителей. Наоборот, если для целевой реакции $\Delta v_i < 0$ и $\Delta v_i(\text{целевой реакции}) \leq \Delta v_i(\text{побочных реакций})$ то большему выходу целевого продукта и большему содержанию его в равновесной смеси будет способствовать повышенное давление.

Если для целевой реакции $\Delta v_i > 0$ и $\Delta v_i(\text{целевой реакции}) \leq \Delta v_i(\text{побочных реакций})$, например для реакций последовательного дегидрирования, крекинга и т. д., то максимальное содержание целевого продукта в равновесной смеси достигается при определенном давлении. Аналогичная картина наблюдается и в случае, когда для целевой реакции $\Delta v_i < 0$ и $\Delta v_i(\text{целевой реакции}) \geq \Delta v_i(\text{побочных реакций})$, например для реакций последовательного гидрирования, алкилирования, оксиалкилирования и т. д.

При риформинге гексановой фракции процесс образования бензола можно представить следующей упрощенной схемой:



Расчеты показывают, что при 530 °С содержание циклогексана и циклогексена в равновесной смеси имеет максимум при определенном давлении (см. табл. 5.4).

Реакция изомеризации циклогексана в метилциклопентан происходит без изменения количества компонентов $\Delta v_i = 0$. Однако следует учитывать, что метилциклопентан получается из компонента, содержание которого в равновесной смеси зависит от давления и имеет максимум при 45 атм.

Таблица 5.4

*Равновесный состав продуктов риформинга н-гексана
в зависимости от давления в реакторе
(температура 530 °С; состав исходной смеси н – гексан:водород = 1:5).*

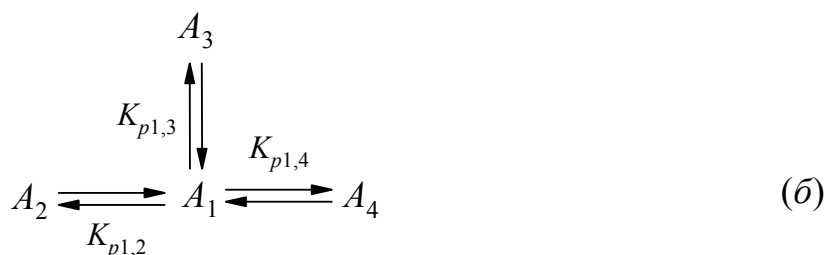
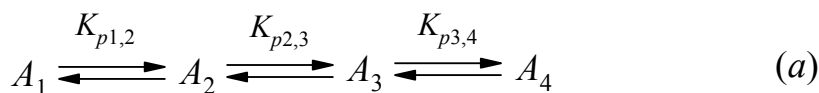
Давление, атм.	Содержание в равновесной смеси, мол. д.			
	Циклогексан	Циклогексен	Метилциклопентан	Бензол
50	0,000499	1,561E-05	0,006226	0,014232
45	0,000518	2,102E-05	0,006412	0,019814
40	0,000515	2,941E-05	0,006411	0,027701
35	0,00049	2,797E-05	0,006126	0,038521
30	0,000432	2,615E-05	0,005414	0,052383
25	0,000337	2,409E-05	0,004228	0,068164
20	0,000222	2,217E-05	0,002726	0,083020

Реакция получения бензола из *н*-гексана идет с $\Delta v_i = +4$ и Δv_i этой реакции $> \Delta v_i$ всех остальных реакций, поэтому его содержание в равновесной смеси увеличивается с понижением давления.

Влияние температуры на равновесие сложных химических процессов

Влияние температуры на равновесие сложных реакций обусловлено изменением констант равновесия и их соотношения при изменении температуры.

Реакции изомеризации могут быть описаны при помощи следующих схем:



где A_1 – исходный реагент; A_2, A_3, A_4 – продукты изомеризации.

Для расчета состава равновесной смеси несущественно, какую именно схему используют, так как при термодинамическом расчете путь достижения равновесия не имеет значения. Если реакция протекает по схеме (а), но расчет равновесия ведут по схеме (б), конечные данные эксперимента (после достижения равновесия) должны совпадать с результатами расчета.

Если для расчета используется линейная схема (а), то мольные доли компонентов в равновесной смеси можно найти по следующим уравнениям:

$$N_1 = \frac{1}{1 + \sum_{j=2}^m \prod_{i=2}^j K_{pi-1,i}}, \quad N_j = \frac{\prod_{i=2}^j K_{pi-1,i}}{1 + \sum_{j=2}^m \prod_{i=2}^j K_{pi-1,i}}. \quad (5.38)$$

Например, используя соотношение (5.38) для схемы (а), найдем мольную долю продукта A_2 в равновесной смеси:

$$N_2 = \frac{K_{p1,2}}{1 + K_{p1,2} + K_{p1,2} \cdot K_{p2,3} + K_{p1,2} \cdot K_{p2,3} \cdot K_{p3,4}}.$$

Для «звездной» схемы (б) справедливы следующие выражения:

$$N_1 = \frac{1}{1 + \sum_{j=2}^m K_{p1,j}}, \quad N_j = \frac{K_{p1,j}}{1 + \sum_{j=2}^m K_{p1,j}}. \quad (5.39)$$

Мольную долю продукта A_2 в равновесной смеси можно найти по уравнению:

$$N_2 = \frac{K_{p1,2}}{1 + K_{p1,2} + K_{p1,3} + K_{p1,4}}.$$

Разделив числитель и знаменатель на $K_{p1,2}$, получим:

$$N_2 = \frac{1}{1 + 1/K_{p1,2} + K_{p1,3}/K_{p1,2} + K_{p1,4}/K_{p1,2}}.$$

Таким образом, в выражении для расчета мольной доли компонента в равновесной смеси присутствуют как сами константы равновесия, так и их отношения. Зависимость констант равновесия от температуры определяется уравнением изобары (5.31), его частными случаями (5.32), (5.32а),

(5.33) или экспериментальными зависимостями вида $\ln K_p = A + \frac{B}{T}$, где

$$B = -\frac{\Delta H_T}{R}; \Delta H_T - \text{энтальпия химической реакции.}$$

Зависимость отношения K_i/K_j от температуры определяется знаком величины $\Delta\Delta H_{ij}$.

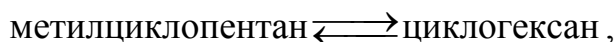
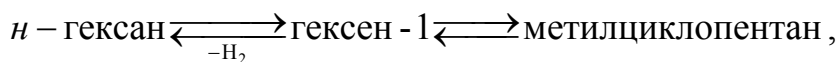
$$\frac{K_i}{K_j} = \frac{A_i \cdot e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}}}{A_j \cdot e^{-\frac{\Delta H_j}{RT}}} = \frac{A_i}{A_j} \cdot e^{-\frac{\Delta H_i - \Delta H_j}{RT}} = A_{ij} \cdot e^{-\frac{\Delta\Delta H_{ij}}{RT}}$$

Если $\Delta\Delta H_{ij}$ положительна, то при росте температуры отношение K_i/K_j увеличивается, и наоборот, если $\Delta\Delta H_{ij}$ отрицательна, то при увеличении температуры отношение K_i/K_j уменьшается. Если $\Delta\Delta H_{ij} = \Delta H_i - \Delta H_j = 0$, то отношение констант равновесия K_i/K_j не меняется при изменении температуры.

Когда система состоит только из двух обратимых параллельных либо последовательных реакций, направление благоприятного для роста равновесного выхода изменения температуры установить легко: если целевая реакция имеет более высокую энтальпию (самая эндотермичная реакция), надо повышать температуру, а в противоположном случае – снижать. Такой же вывод можно сделать для любых систем обратимых сложных реакций, если целевое превращение имеет самый высокий или самый низкий тепловой эффект.

Если у целевой реакции ΔH_i имеет промежуточное значение между ΔH_j других реакций, то, как правило, на зависимости содержания целевого компонента в равновесной смеси от температуры имеется максимум. Это имеет практическое значение для многих процессов.

Рассмотрим влияние температуры на равновесные выходы продуктов реакции риформинга *n*-гексана:



Возможность протекания вышеприведенных реакций и выход продуктов при разной температуре можно оценить по величинам ΔG_p°

и ΔH_p° . На рис. 5.3 и 5.4 приведены зависимости ΔG_f° и ΔH_f° от температуры для индивидуальных веществ.

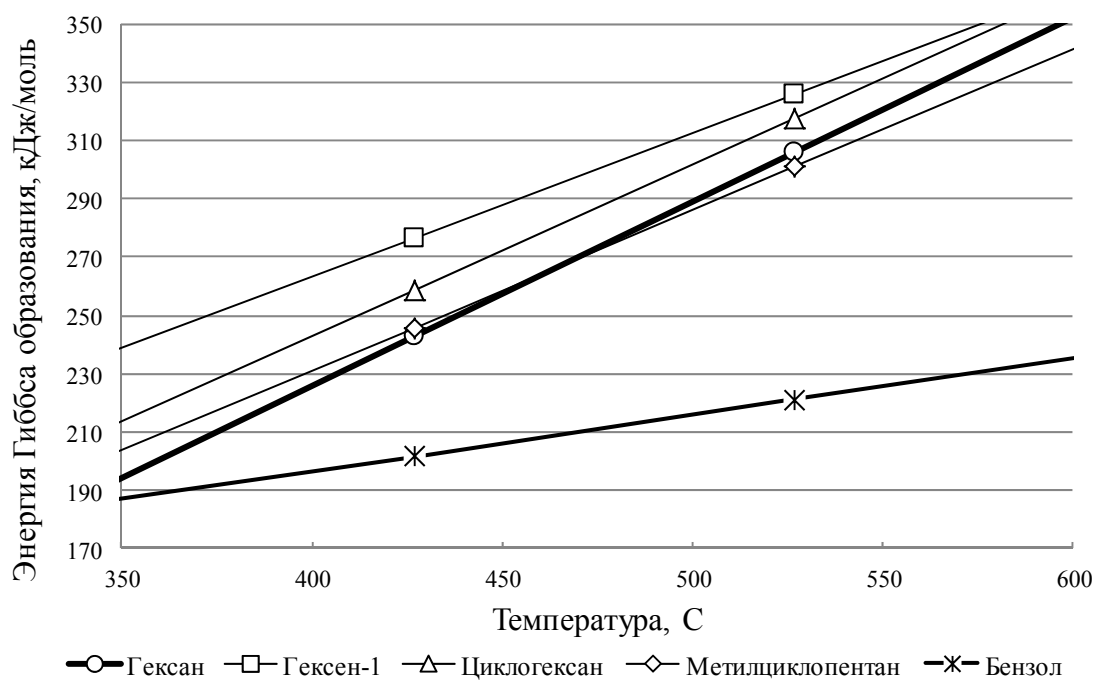


Рис. 5.3. Зависимость энергии Гиббса образования индивидуальных веществ реакции риформинга от температуры

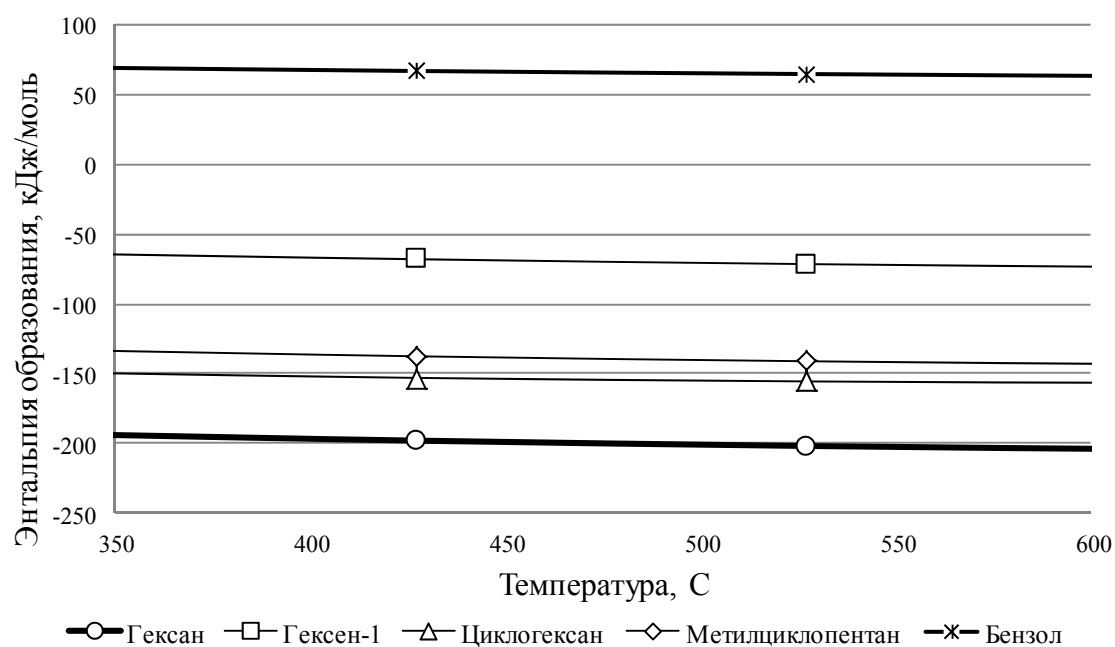


Рис. 5.4. Зависимость энтальпии образования индивидуальных веществ реакции риформинга от температуры

При температурах ниже 450 °С *n*-гексан является термодинамически более устойчивым по сравнению с гексеном-1, циклогексаном и метилциклопентаном. По этой причине относительный выход последних продуктов в температурном интервале 350...450 °С должен быть невысок. При температурах выше 450 °С метилциклопентан и бензол являются самыми термодинамически устойчивыми и поэтому должны преобладать в равновесной реакционной смеси. Выход других возможных продуктов этой сложной реакции – циклогексена, циклогексадиена-1,3, циклогексадиена-1,4, 1-метилциклопентена, 4-метилциклопентена, метилциклопентадиена очень низок и поэтому в рассмотрении не учитывались.

Как видно из рис. 5.4, превращение *n*-гексана в любой продукт реакции сопровождается поглощением тепла. Величина теплового эффекта эндотермичных превращений *n*-гексан→продукты увеличивается в ряду: циклогексан < метилциклопентан < гексен-1 < бензол.

Если в реакционной системе устанавливается динамическое равновесие, то относительный выход продуктов реакции определяется только энергетическими характеристиками исходного и конечного состояния и не зависят от детального механизма превращения исходного вещества в продукты реакции. Поэтому данное равновесное превращение *n*-гексана в продукты удобнее рассматривать следующей схемой равновесных реакций:



Энтальпии химических реакций $\Delta H_4^\circ > \Delta H_3^\circ > \Delta H_2^\circ > \Delta H_1^\circ$, и поэтому, на зависимости содержания целевого компонента в равновесной смеси от температуры имеются максимумы для циклогексана (470 °С), метилциклопентана (480 °С) и гексена-1 (505 °С). Равновесный выход бензола должен увеличиваться с повышением температуры (см. рис. 5.5).

Выход продуктов реакции риформинга при конкретной температуре определяется значениями констант равновесия K_p (см. уравнение 5.39) или величинами ΔG_p° отдельных реакций. Как следует из рис. 5.3, для бензола разница $\Delta G_f^\circ(\text{продукт}) - \Delta G_f^\circ(\text{гексан})$ при температуре более 350 °С имеет отрицательное значение; для метилциклопентана $\Delta G_f^\circ(\text{продукт}) - \Delta G_f^\circ(\text{гексан})$ до температуры 467 °С имеет поло-

жительное значение, выше – отрицательное; для циклогексана и гексена-1 величина $\Delta G_f^\circ(\text{продукт}) - \Delta G_f^\circ(\text{гексан})$ в интервале температур 350...600 °С имеет положительное значение. Соответственно этой разнице меняется и относительный выход отдельных продуктов при изменении температуры (см. рис. 5.5).

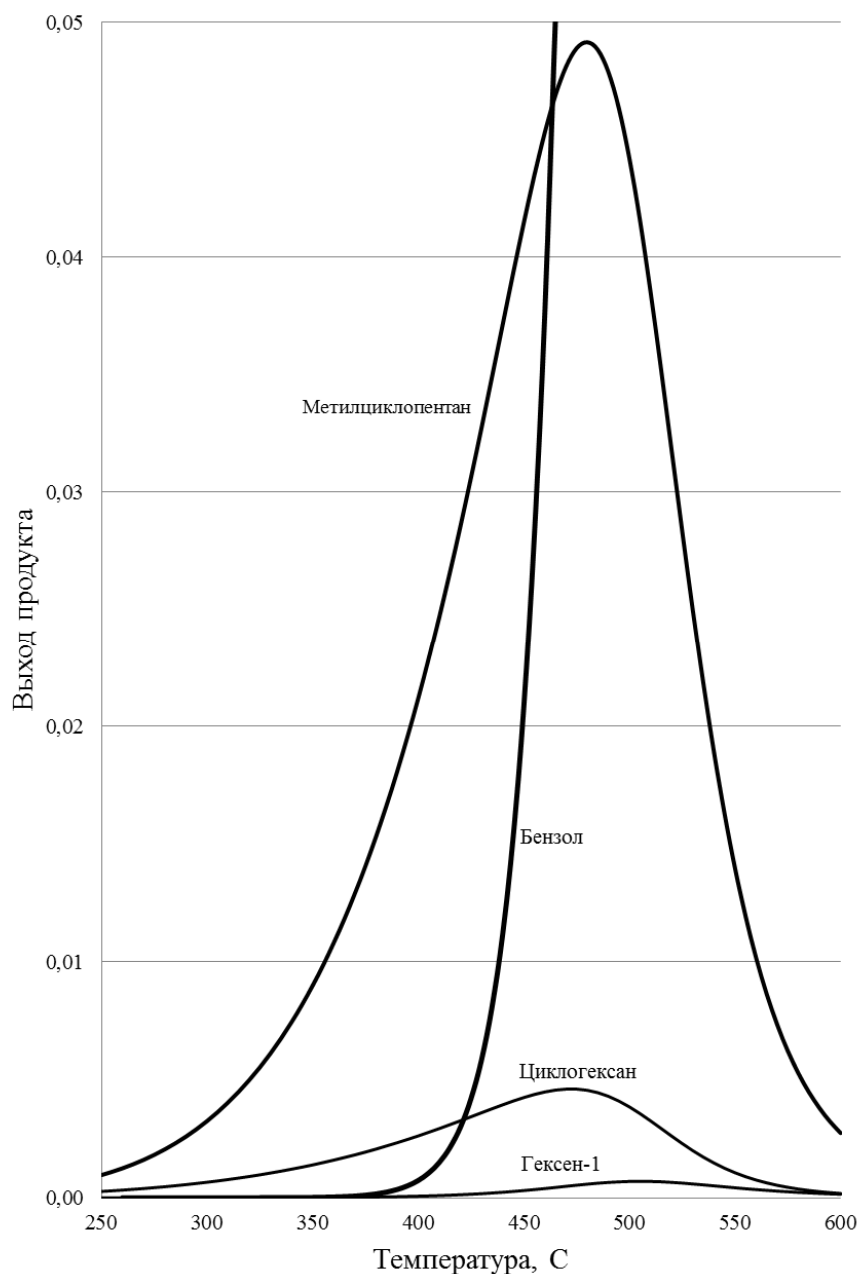
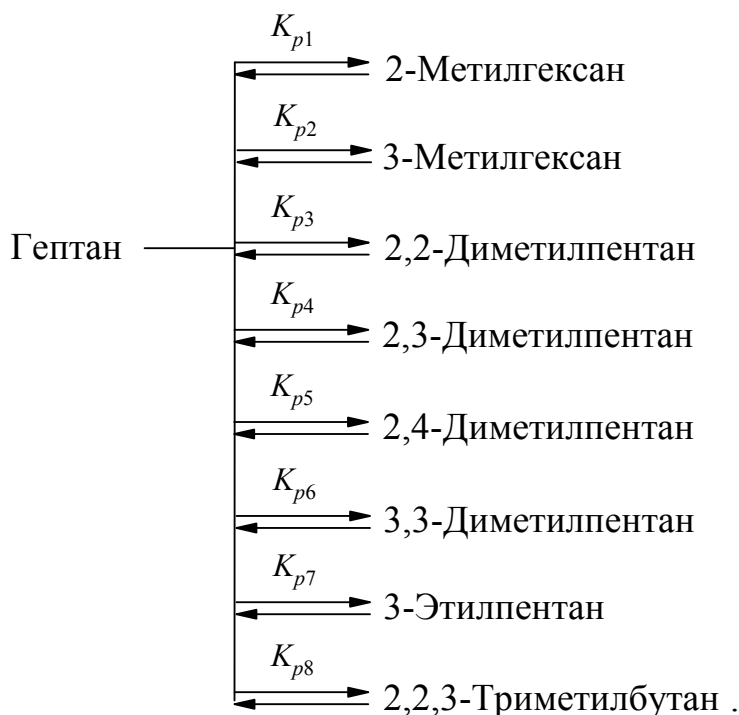


Рис. 5.5. Зависимость выхода продуктов реакции риформинга от температуры

Рассмотрим еще в качестве примера реакцию изомеризации гептановой фракции.

При расчете равновесных составов для температур от 298 до 800 K использовалась стандартная методика. Используя справочные данные по ΔG_f° индивидуальных соединений, рассчитывались величины ΔG_{ri}° . По величинам ΔG_{ri}° находили $\ln K_{pi}$ и соответственно K_{pi} . По уравнению (5.39) рассчитывали мольную долю каждого компонента в равновесной смеси, используя нижеприведенную «звездную» схему сложного равновесного процесса. Результаты представлены на рис. 5.6.



Анализ результатов показывает, что с ростом температуры уменьшается доля более разветвленных изомеров (ди- и три-замещенных) и возрастает *n*-гептана и монозамещенных изомеров в равновесной смеси.

Влияние температуры особенно сильно сказывается на выходе 2,2-диметилпентана. Так, при повышении температуры от 300 до 500 K выход 2,2-диметилпентана снижается в 2,94 раза. С ростом температуры уменьшается также доля 3,3-диметилпентана, 2,2-диметилпентана и 2,2,3-триметилбутана.

Содержание 2,3-диметилпентана в равновесной смеси увеличивается с 0,255 мол. д. при 300 K до 0,280 мол. д. при 400 K и далее равномерно падает до 0,214 мол. д. при 700 K.

Следует также отметить, что с ростом температуры увеличивается доля монозамещенных изомеров, причем доля 2-метилгексана и 3-метилгексана значительно превышает долю 3-этилпентана. Интересно отметить, что с ростом температуры в монометилзамещенных

уменьшается доля 2-метилгексана и возрастает доля 3-метилгексана. Таким образом, если нужно получать изомеры, в которых алкильный заместитель удален от конца цепи, следует проводить изомеризацию при высоких температурах.

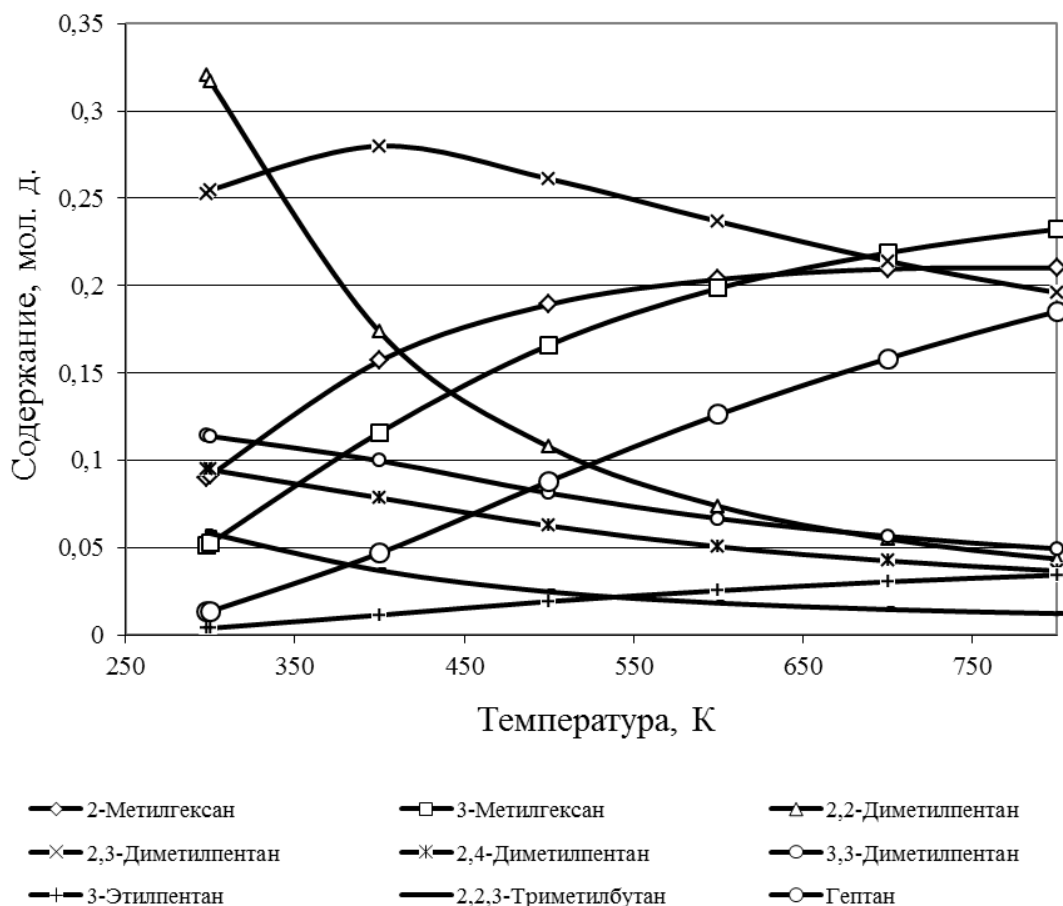


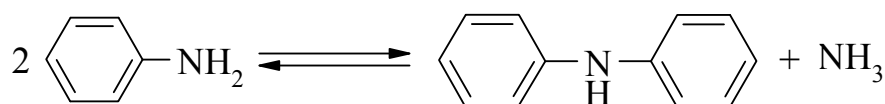
Рис. 5.6. Равновесные составы продуктов изомеризации парафинов C_7 при разных температурах

Полученные результаты имеют большое значение для различных процессов нефтепереработки. Например, при проведении процесса гидроизомеризации бензиновых фракций выбор температуры процесса определяет состав и октановое число получаемого изомеризата.

5.3.2. Выбор способа производства

Если известно, что в реагирующей системе достигается динамическое равновесие, то термодинамический анализ сложной системы позволяет в некоторых случаях выбрать наиболее рациональный способ производства целевого продукта. Покажем это на конкретных примерах.

Дифениламин (ДФА) в промышленности получают конденсацией анилина в присутствии кислотных катализаторов.



В настоящее время литературе описано значительное число методов жидкофазного и газофазного получения ДФА. Все жидкофазные способы характеризуются достаточно высоким выходом целевого продукта, но имеют и существенные недостатки: высокий расход катализаторов, обязательное наличие стадии отделения продуктов реакции от гомогенного кислого катализатора, коррозия аппаратуры, использования высокого давления. Преимущество газофазного способа состоит в непрерывности процесса, отсутствии коррозии и сточных вод, простоте обслуживания установки и высоком уровне автоматизации процесса. Недостатки этого способа: громоздкость схемы, невысокая конверсия анилина, частая регенерация катализатора, высокие энергозатраты.

Проведенные термодинамические расчеты показывают, что во всем исследуемом интервале температур (от 298 до 700 К) реакция экзотермична, энтальпия реакции закономерно уменьшается с увеличением температуры. Изменение энергии Гиббса уже при 400 К принимает положительное значение, и, в соответствии с принципом Ле-Шателье, дальнейшее повышение температуры должно смещать равновесие в сторону исходных продуктов. Константы равновесия K_p в газовой фазе и K_N для жидкой фазы также закономерно уменьшаются с увеличением температуры. Константы равновесия K_p и K_N можно рассчитать по эмпирическим уравнениям:

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -18,1806 + 10611,83/T - 1317220/T^2; \\ \ln K_N &= -22,2718 + 12617,62/T - 1849266/T^2 \end{aligned}$$

с абсолютной погрешностью 0,12 ед. для K_p и 0,01 ед. для K_N .

Особенностью процесса получения ДФА методом жидкофазной конденсации анилина является то, что между реакционной жидкой фазой и газовой фазой устанавливается динамическое равновесие, т. е. процесс протекает в гетерофазной системе. Выход ДФА существенным образом зависит от температуры и давления, при которых осуществляется процесс.

Равновесное содержание ДФА в газовой фазе для гетерофазного процесса относительно невелико и уменьшается с увеличением давления (см. рис. 5.7). С увеличением температуры содержание ДФА в жидкой фазе увеличивается, так как легколетучие компоненты переходят в газовую фазу. ДФА является самым высококипящим компонентом в реагирующей системе и накапливается в жидкой фазе. Однако с ростом давле-

ния и при дальнейшем увеличении температуры содержание ДФА в жидкой фазе снижается (см. рис. 5.8). Это обусловлено сдвигом равновесия в сторону исходных веществ при увеличении температуры. Данные, представленные на рис. 5.8, свидетельствуют, что при всех допустимых температурах и давлениях содержание ДФА в жидкой фазе для гетерофазного процесса всегда выше по сравнению с газофазным. С точки зрения термодинамики жидкофазный процесс получения ДФА конденсацией анилина имеет значительное преимущество перед газофазным.

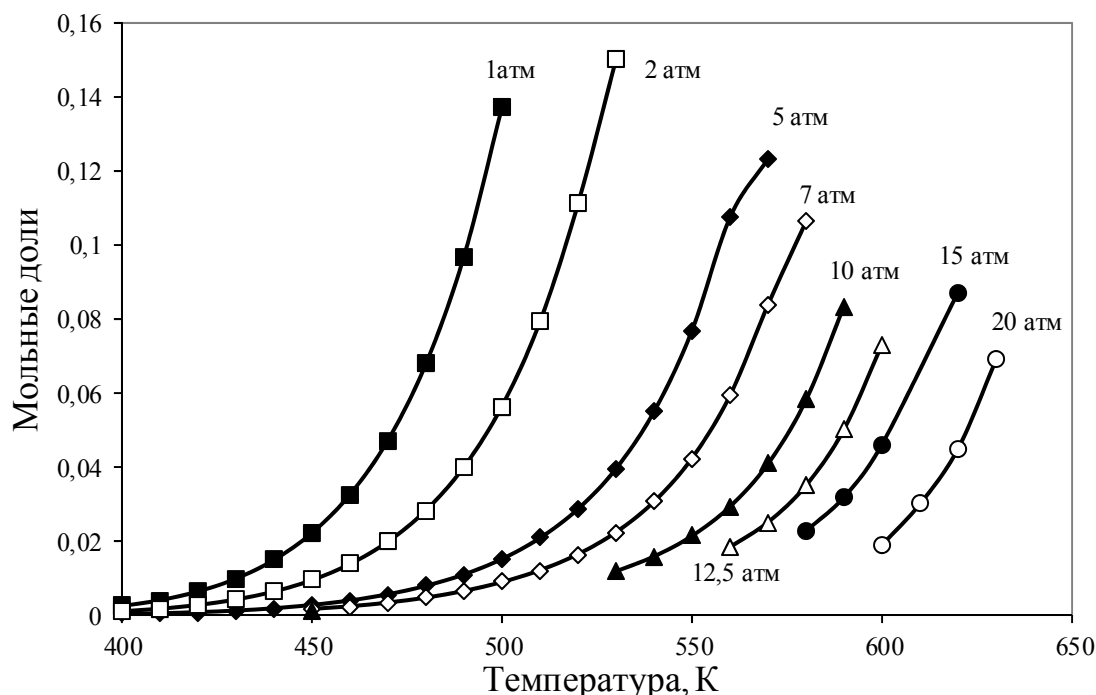


Рис. 5.7. Зависимость содержания ДФА в газовой фазе от температуры и давления для гетерофазного процесса

Особенностью проведения промышленного процесса является то, что в исходном сырье, подаваемом в реактор, кроме анилина содержатся и другие компоненты (в количестве до 11 мол. %): ДФА, аммиак, вода, нитробензол, соль катализатора, азот, которые оказывают влияние на равновесие между жидкой и газовой фазой. Инертные компоненты (вода, нитробензол, соль катализатора, азот) обладают определенной летучестью и участвуют в установлении равновесия между жидкой и газовой фазами. Сравнение промышленного процесса с «идеальным» представлено на рис. 5.9. При расчете принято, что инертные компоненты обладают летучестью и молекулярной массой воды. Это допущение вполне оправдано, так как содержание воды в исходной смеси, подаваемой в реактор, составляет $\approx 10,5$ мол. %.

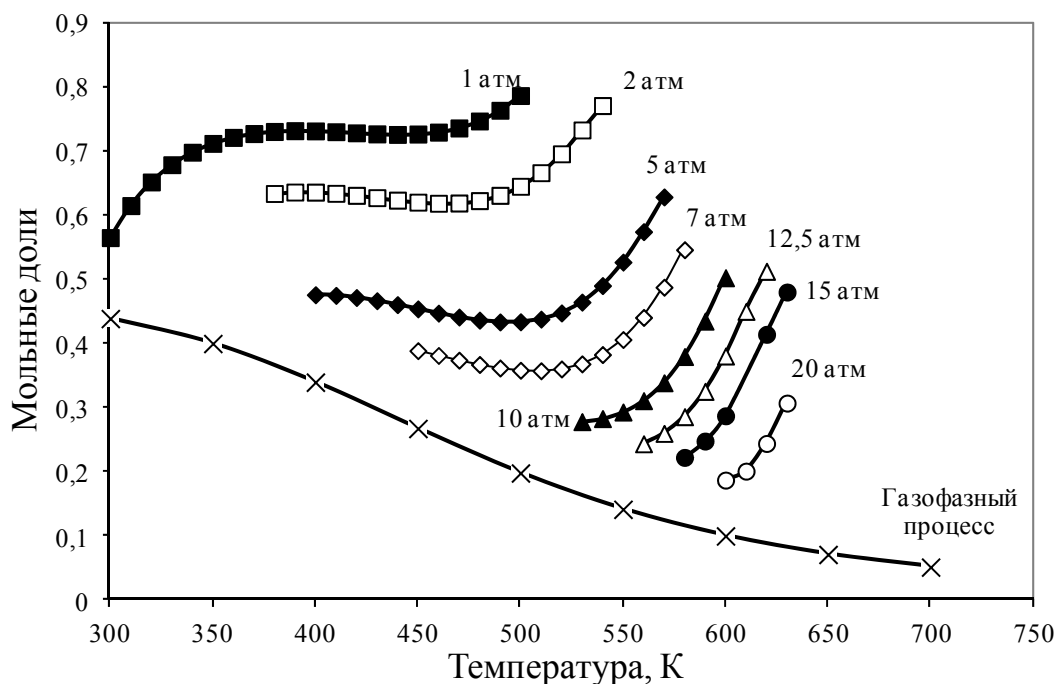


Рис. 5.8. Зависимость содержания ДФА в жидкой фазе от температуры и давления для гетерофазного процесса

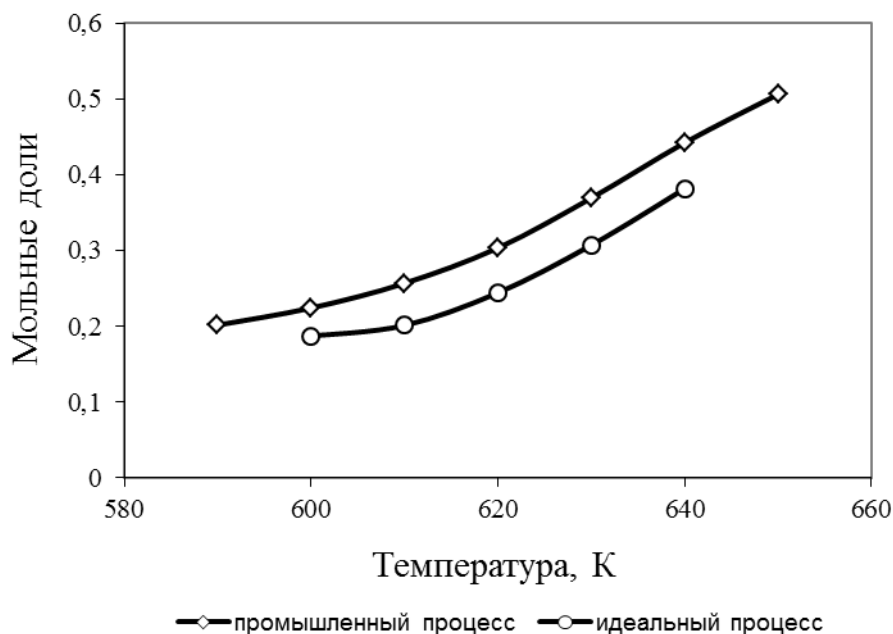


Рис. 5.9. Содержание ДФА в жидкой фазе для промышленного и «идеального» процессов при 20 атм

Расчеты показывают, что по содержанию ДФА в жидкой фазе при 20 атм. более предпочтителен промышленный процесс. При высоких температурах вода, обладающая большей летучестью, чем анилин

и ДФА, в основном находится в газовой фазе. Это приводит к уменьшению парциальных давлений вышеуказанных компонентов и увеличению содержания их в жидкой фазе. Присутствие инертных компонентов в исходном сырье приводит к изменению фазового равновесия и это во многом подобно снижению общего давления.

Выбор условий проведения промышленного процесса синтеза ДФА зависит от многих факторов, в том числе от соотношения количеств газовой и жидкой фаз. Из рис. 5.10 видно, что при 600 К и давлениях до 16 атм большая часть компонентов реагирующей системы находится в газовой фазе. Поэтому анилин, который является основным ее компонентом, необходимо конденсировать и возвращать в реактор, что требует больших энергетических затрат.

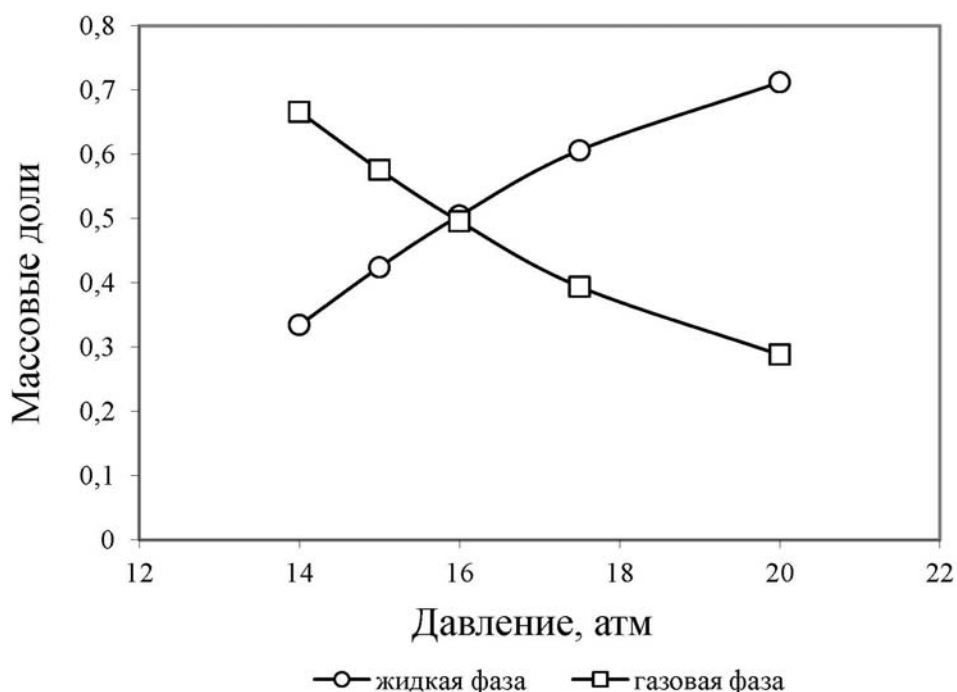


Рис. 5.10. Относительное количество жидкой и газовой фаз при 600 К

При увеличении давления относительное количество жидкой фазы увеличивается, а газовой — уменьшается; уменьшается и количество анилина, которое необходимо конденсировать и возвращать снова в процесс. Суммарный тепловой эффект технологического процесса складывается из положительного теплового эффекта реакции конденсации, затрат тепла на испарение части компонентов реагирующей системы, на подогрев исходной смеси и потери тепла в окружающую среду. При дальнейших расчетах мы приняли следующее допущение: исходный и возвратный анилин поступает в реактор при температуре реакционной массы, потерь тепла в окружающую среду нет. Результаты расчетов показывают, что

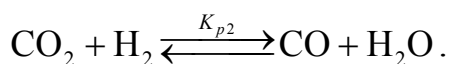
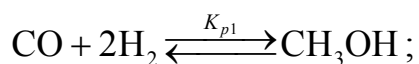
при 600 К автотермичность процесса (суммарный тепловой эффект технологического процесса больше или равен нулю) достигается при давлениях более 20 атм, при этом количество жидкой фазы в 2,5 раза больше чем газовой. Таким образом, жидкофазный процесс синтеза ДФА целесообразно вести при температуре 600 К и давлении 20 атм. Равновесное содержание ДФА при этих условиях составит 29,7 % для «идеального» процесса и 35,2 % – для промышленного процесса.

В качестве еще одного примера рассмотрим процесс синтеза метанола в жидкой фазе. Детальное обсуждение вопросов катализа, механизма, кинетики, химического и газо-жидкостного равновесия процесса приведено в обзоре Cybulski A. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – V. 36, № 4. – PP. 557–615.

«Жидкофазный» процесс синтеза метанола проводят в присутствии инертного высококипящего растворителя, который в условиях процесса ($T=220\ldots260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=50\ldots80\text{ атм.}$) находится в жидкой фазе. Как отмечалось выше, особенностью протекания химических реакций в гетерофазной системе является то, что между жидкой фазой и газовой фазой устанавливается динамическое равновесие независимо от того, в какой фазе протекает сам химический процесс.

В табл. 5.5 приведен материальный баланс модельного процесса синтеза метанола в жидкой фазе при $T=513\text{ К}$, $P=66,6\text{ атм.}$ Состав исходного синтез газа, мол. д.: $\text{CO} - 0,146014$; $\text{CO}_2 - 0,074893$; $\text{H}_2 - 0,739483$; $\text{N}_2 - 0,002909$; $\text{CH}_4 - 0,035275$; $\text{H}_2\text{O} - 0,001426$. В качестве инертного растворителя принят высококипящий углеводород $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ с нормальной температурой кипения 556,8 К. Расчет равновесного состава проводился с использованием моделирующей программы ChemCad.

Принято, что в системе протекают две независимые реакции:



Зависимость констант равновесия от температуры описывается уравнениями:

$$\ln K_{p1} = -28,7235 + 11651,59/T ;$$

$$\ln K_{p2} = 4,5817 - 4775,6/T .$$

Для сравнения в табл. 5.6 представлен материальный баланс газофазного равновесного процесса синтеза метанола при тех же параметрах процесса.

Таблица 5.5

Материальный баланс «жидкофазного» равновесного процесса синтеза метанола ($T = 513 \text{ К}$, $P = 66,6 \text{ атм}$)

Приход			Расход								
	кмоль/ч	мол. д.		кмоль/ч	мол. д.		кмоль/ч	мол. д.		кмоль/ч	мол. д.
Синтез-газ			Реакционная смесь после реактора			В том числе газовая фаза			В том числе жидкая фаза		
CO	0,1460	0,1460	CO	0,0193	0,0112	CO	0,0193	0,0286	CO	$6,27 \cdot 10^{-5}$	$5,98 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	0,0749	0,0749	CO ₂	0,0624	0,0362	CO ₂	0,0622	0,0923	CO ₂	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
H ₂	0,7395	0,7395	H ₂	0,4486	0,2606	H ₂	0,4469	0,6633	H ₂	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$
N ₂	0,0029	0,0029	N ₂	0,0029	0,0017	N ₂	0,0029	0,0043	N ₂	$8,62 \cdot 10^{-6}$	$8,22 \cdot 10^{-6}$
CH ₄	0,0353	0,0353	CH ₄	0,0353	0,0205	CH ₄	0,0350	0,0520	CH ₄	$2,59 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$
H ₂ O	0,0014	0,0014	H ₂ O	0,0139	0,0081	H ₂ O	0,0128	0,0190	H ₂ O	0,0011	0,0011
CH ₃ OH	–	–	CH ₃ OH	0,1392	0,0808	CH ₃ OH	0,0916	0,1360	CH ₃ OH	0,0476	0,0454
Σ	1,0000	1,0000	C ₁₆ H ₃₄	1,0000	0,5808	C ₁₆ H ₃₄	0,0031	0,0046	C ₁₆ H ₃₄	0,9969	0,9514
Раствори- тель, C ₁₆ H ₃₄	1,0000	1,0000									
Всего	2,0000		Всего	1,7216	1,0000		0,6738	1,0000		1,0479	1,0000

Сравнение результатов табл. 5.5 и 5.6 показывает, что с термодинамической точки зрения «жидкофазный» процесс более выгоден, чем газофазный. Равновесная степень конверсии оксидов углерода в метанол для «жидкофазного» процесса составляет 0,630, против 0,570 для газофазного процесса.

Увеличение степени конверсии оксидов углерода в метанол для «жидкофазного» процесса можно объяснить следующим образом. Если в реагирующей системе присутствует инертный жидкий растворитель, то он участвует в фазовом равновесии. Часть метанола и воды переходит в жидкую фазу, парциальные давления этих компонентов в газовой фазе уменьшаются, что приводит к сдвигу химического равновесия обеих реакций в сторону продуктов.

Таблица 5.6

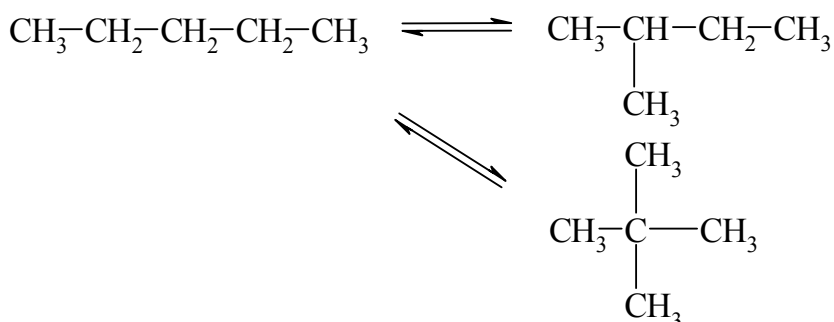
*Материальный баланс газофазного равновесного процесса синтеза метанола
($T = 513\text{ K}$, $P = 66,6\text{ атм}$)*

Приход	кмоль/ч	мол. д.	Расход	кмоль/ч	мол. д.
Синтез-газ, в т. ч.			Контактный газ после реактора, в т. ч.		
CO	0,1460	0,1460	CO	0,0285	0,0380
CO ₂	0,0749	0,0749	CO ₂	0,0664	0,0888
H ₂	0,7395	0,7395	H ₂	0,4789	0,6403
N ₂	0,0029	0,0029	N ₂	0,0029	0,0039
CH ₄	0,0353	0,0353	CH ₄	0,0353	0,0472
H ₂ O	0,0014	0,0014	H ₂ O	0,0099	0,0133
CH ₃ OH	0,0000	0,0000	CH ₃ OH	0,1261	0,1685
Всего	1,0000	1,0000	Всего	0,7479	1,0000

Стоит отметить, что степени конверсии оксидов углерода в метанол для «жидкофазного» процесса зависит от относительного количества жидкой и газовой фазы. При увеличении относительной доли растворителя или при его замене на растворитель, имеющий большую абсорбционную емкость по отношению к метанолу, увеличивается и равновесная степень конверсии оксидов углерода. Однако при этом увеличивается и доля метанола находящаяся в жидкой фазе и подлежащая выделению. Выделение метанола из жидкой фазы, регенерация и рецикл растворителя является самостоятельной технологической и экономической задачей.

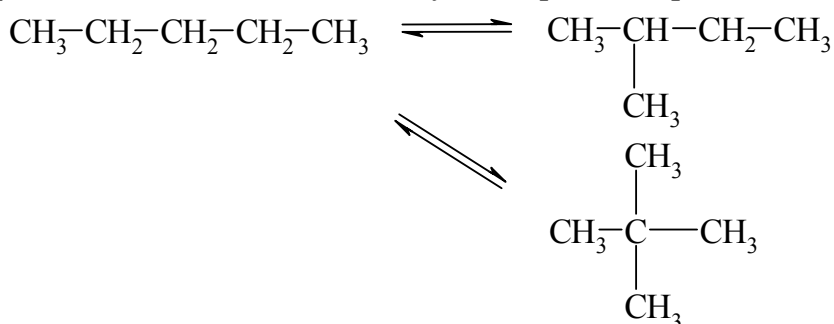
Задания к самостоятельной работе

1. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации *n*-пентана.

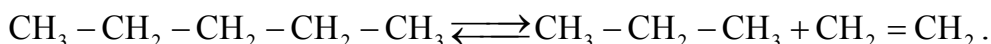


Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале 400 ... 700 К, при давлении 1 ата.

2. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации *n* – пентана.

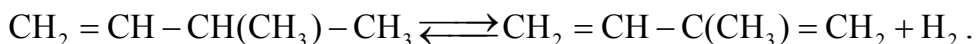


Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале 400...700 К, при давлении 5 ата. Учесть, что возможно протекание следующей реакции:

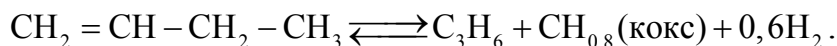


3. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена). В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутена: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции 500...1100 К.

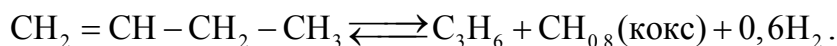
4. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – 2-метилбутена-1 и 3-метилбутена-1, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилбутена-2. Температурный интервал реакции – 400 ... 800 К; давление – 1 ата. Побочная реакция



5. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена). В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутена: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции – 400...700 К, давление – 10 ата. Побочная реакция



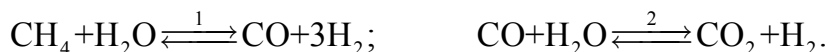
6. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу *n*-бутенов, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена). В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутена: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции – 400 ... 700 К, давление – 10 ата. Побочная реакция



7. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному мольному содержанию оксида углерода в «сухом» синтез-газе при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 800 °С и давлении 20 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



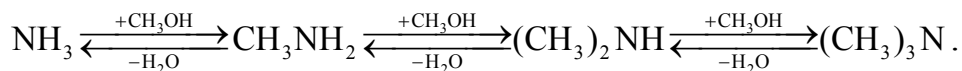
8. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному мольному содержанию водорода в равновесной смеси при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 800 °С и давлении 20 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



9. Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при 800 °С и давлении 20 ата. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в конвертированном газе равно 3,5:1. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



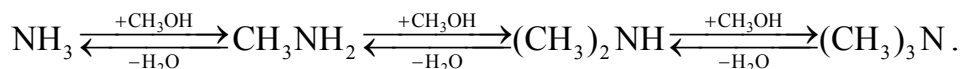
10. При аммонолизе метанола протекают три реакции:



Реакцию проводят при 50 ата и 623 К.

Найти мольное соотношение метанола к аммиаку при котором достигается максимальный выход метиламина в равновесной смеси на выходе из реактора.

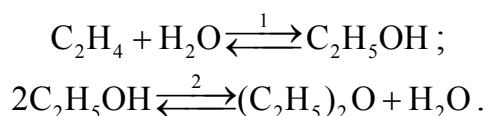
11. При аммонолизе метанола протекают три реакции:



Реакцию проводят при 50 ата и 623 К.

Найти мольное соотношение метанола к аммиаку, при котором достигается максимальный выход диметиламина в равновесной смеси на выходе из реактора.

12. При парофазной гидратации этилена протекают две независимые реакции



Реакцию проводят при 80 ата и 573 К.

Найти мольное соотношение водяного пара к этилену, при котором достигается максимальное содержание этанола в равновесной смеси на выходе из реактора.

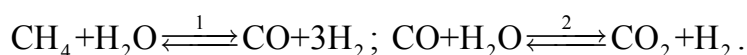
13. При синтезе метанола протекают две независимые реакции:



Реакцию проводят при 80 ата и температуре 483...543 К. Состав синтез-газа, % об.: CO – 14,474; CO₂ – 7,514; H₂ – 73,561; N₂ – 0,290; CH₄ – 3,694; H₂O – 0,467.

Найти температуру, при которой достигается максимальное содержание метанола в жидком продукте (в метаноле-сырце).

14. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному мольному содержанию оксида углерода в «сухом» синтез-газе при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 860 °С и давлении 25 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают две независимые реакции:

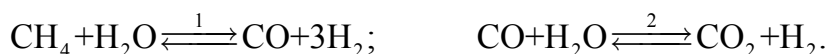


15. Определить предельные температуры жидкофазного и газофазного процесса получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из метанола и изобутена, при которых равновесный выход МТБЭ не ниже 0,9. Мольное со-

отношение метанол/изобутен принять равным 1,02; фракция C₄ содержит 30 % изобутена; давление для газофазного процесса – 1,6 ата; давление для жидкофазного – 20 ата.

16. Определить предельную температуру газофазного процесса получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из метанола и *трет*-бутилового спирта, при которой равновесный выход МТБЭ не ниже 0,5. Мольное соотношение метанол/*трет*-бутиловый спирт принять равным 1,02; давление для газофазного процесса – 1,2 ата; исходная спиртовая шихта на 80 % разбавлена азотом.

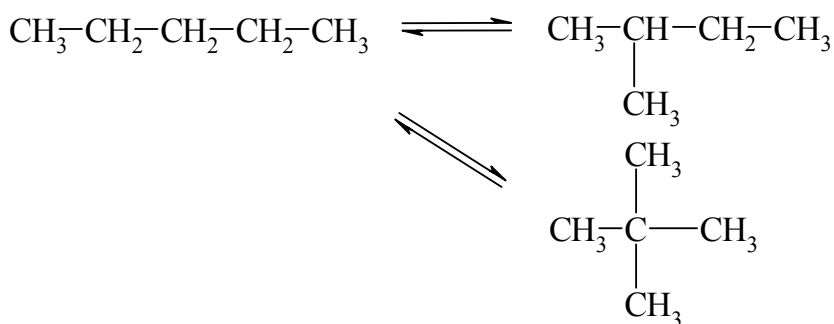
17. Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при 860 °С и давлении 16 ата. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение H₂:CO в конвертированном газе равно 3,5:1. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



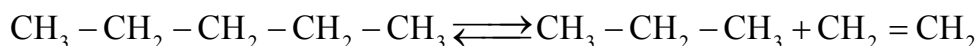
18. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному мольному содержанию оксида углерода в «сухом» синтез-газе при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 860 °С и давлении 16 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



19. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации н-пентана.

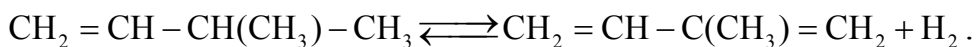


Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале 400...700 К при давлении 10 ата. Учесть, что возможно протекание следующей реакции:



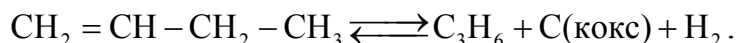
20. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – 2-метилбутена-1

и 3-метилбутена-1, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилбутена-2. Температурный интервал реакции – 400...800 К; давление – 10 ата. Побочная реакция

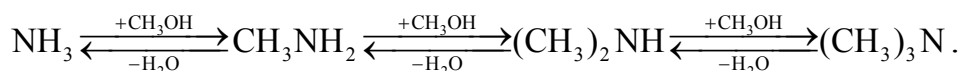


21. Определить температуру жидкофазного процесса получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из метанола и *трет*-бутилового спирта при которой достигается максимальный равновесный выход МТБЭ. Молярное соотношение метанол/*трет*-бутиловый спирт принять равным 1,02; давление – 10 ата; температурный интервал 20...100 °С.

22. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена). В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутена: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции – 400...700 К, давление – 10 ата. Побочная реакция



23. При аммонолизе метанола протекают три реакции:



Реакцию проводят при 50 ата и 623 К.

Найти молярное соотношение метанола к аммиаку при котором достигается максимальное содержание триметиламина в равновесной смеси на выходе из реактора.

6. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПО ЭКОНОМИЧЕСКИМ КРИТЕРИЯМ

На химических заводах и комбинатах из сырья минерального, растительного или животного происхождения и различных промежуточных продуктов их переработки производят свыше миллиарда тонн в год химической продукции сотен тысяч наименований. При огромных различиях в масштабах производства (от десятков тонн до десятков миллионов тонн в год) и номенклатуре продукции все химические предприятия имеют общие принципы построения и общие направления развития и совершенствования. Любое химическое производство включает технологические стадии приема и подготовки сырья, химического превращения, разделения реакционной массы, выделения целевого продукта, его очистки, отгрузки и отправки потребителю, а также очистки и переработки отходов и выбросов. Кроме сырья химические производства в значительных количествах потребляют воду, пар и электроэнергию.

Эффективность химического производства определяется экономическими показателями, и ее повышение достигается снижением затрат сырья и материалов, энергии, капитальных вложений, повышением производительности труда и снижением количества отходов. Основная доля затрат при производстве химической продукции приходится на сырье (до 70 %) и энергию (до 40 %). Снижение их расхода на единицу продукции дает наибольший экономический и экологический эффект. Кардинальный путь снижения этих затрат состоит в использовании новых реакций и каталитических процессов, позволяющих получать из дешевого сырья только необходимые продукты без отходов, в мягких условиях, с минимальными затратами энергии и высокой производительностью.

Дополнительного снижения затрат на производство химической продукции достигают оптимизацией процессов на всех технологических стадиях. Наибольший экономический эффект дает оптимизация стадии химического превращения (реакционного узла) и связанной с ней стадии разделения реакционной смеси и выделения продуктов реакции.

Важнейшими характеристиками работы промышленного химического реактора являются удельная производительность (количество целевого продукта, образующегося в единицу времени в единице объема реактора) и селективность (доля превращенного сырья, использованного на образование целевого продукта). Для достижения наилучших экономиче-

ских результатов необходимо добиваться возможно более высоких значений этих показателей. Они зависят от условий работы химического реактора (параметров процесса), к которым относятся температура, давление, начальные концентрации реагентов, степень их превращения (степень конверсии). Существенное значение имеет также тип реактора.

Характер влияния параметров процесса на его результат зависит от особенностей каждой реакции. При этом варьирование параметров процесса нередко приводит к изменению удельной производительности и селективности в противоположных направлениях, а также может приводить к дополнительным затратам на этой или других стадиях технологического процесса, например разделения реакционной массы или подготовки сырья. Так, снижение степени конверсии или применение избытка второго реагента часто благоприятствуют росту селективности и удельной производительности, но сопровождаются повышенным расходом энергии на выделение и рециркуляцию непревращенных веществ. Применение катализатора увеличивает производительность, но связано с дополнительными материальными затратами. Выбор оптимального типа реактора или организации в нем теплообмена нередко сопровождаются увеличением затрат на сооружение и эксплуатацию реакционного узла. Повышение давления газофазных процессов, способствуя росту производительности, а часто и селективности, в то же время вызывает дополнительный расход энергии на компримирование. Изменение температуры, благоприятное для какого-либо из показателей процесса, может обусловить применение более дорогостоящих теплоносителей или конструкционных материалов и т. д. По этим причинам подбор параметров процесса по таким критериям, как максимум удельной производительности и селективности, не может дать удовлетворительных результатов. Единственно надежными критериями для оптимизации параметров процесса являются экономические факторы. Ими могут быть минимум заводской себестоимости целевого продукта или максимум дохода, полученного от его реализации.

Подбор оптимальных параметров осуществляют с использованием математической модели процесса, в которой заводская себестоимость или доход выражаются в виде функции оптимизируемых параметров. Эта функция может быть построена эмпирически на основании анализа результатов работы промышленной или опытной установки в различных режимах с варьированием параметров. Другой, более надежный и менее затратный путь построения математической модели основан на использовании известных законов природы, лежащих в основе химических и физических процессов, протекающих в реакторе и других аппаратах различных технологических стадий. К ним относятся уравнения

химической кинетики и термодинамики, описывающие скорости образования основных и побочных продуктов реакции и состав реакционной массы как функцию температуры, давления, начальных концентраций реагентов и степени их конверсии, уравнения гидродинамических, тепловых и массообменных процессов, сопровождающих реакцию или протекающих в отдельных аппаратах. Эти уравнения используют затем для построения функции себестоимости или дохода, связывающей эти экономические критерии с параметрами процесса. При разработке таких моделей руководствуются общими принципами математического моделирования. Модель должна достаточно хорошо описывать реальный процесс и в то же время быть достаточно простой, обеспечивая точность расчетов, не превышающую точность исходных данных.

С помощью математической модели процесса и рассмотренных в главе 1 экономических критериев можно осуществить оптимизацию реакционного узла. Вначале по кинетической модели выбирают несколько наиболее выгодных вариантов организации реакционного узла и область возможного варьирования параметров процесса. Затем для каждого варианта и каждой области варьирования параметров математическую модель исследуют на ЭВМ, получая набор решений, для которых рассчитывают один из принятых для оптимизации экономических критериев. Наиболее просто исследовать математическую модель по известному плану Бокса с выводом регрессионного уравнения, связывающего экономический критерий с варьируемыми параметрами. Дальнейший поиск оптимальных условий осуществляется способом наиболее крутого восхождения (или спуска) с дополнительной проверкой на ЭВМ в области максимума (или минимума) экономического критерия.

При оптимизации реакционного узла могут стоять разные задачи. Для проектирования нового производства задается только его мощность по целевому продукту F_R и предстоит выбрать оптимальный вариант реализации и все параметры процесса. Более ограниченной является оптимизация уже действующего производства, когда его мощность может меняться, но уже известны условия процесса, например вид и размер оборудования, вид и условия теплообмена, пределы изменения параметров.

Рассмотрим на конкретных примерах несколько реальных решений проблемы оптимизации химико-технологических процессов с использованием простейших моделей.

Влияние единичной мощности оборудования. Расходы на заработную плату, амортизационные отчисления и удельные капитальные вложения растут в дробной степени от величины потоков или объема оборудования. Это же относится к непроизводительным потерям сырья и продукции. Таким образом, при прочих равных условиях себестои-

мость снижается при увеличении единичной мощности любого оборудования, в том числе и реактора. Поэтому понятна современная тенденция увеличения мощности установок по целевым продуктам. Одновременно во избежание роста удельных капитальных вложений устраняются запасные технологические нити производства и дублируются лишь отдельные виды оборудования, более ответственные либо требующие более частого ремонта. Все это обусловило необходимость резко повышать надежность работы оборудования.

Оптимизация концентрации гомогенного катализатора. Изменение концентрации катализатора не влияет на селективность и другие показатели, кроме материальных затрат на катализатор (включая стадию его удаления из реакционной смеси) и интенсивности процесса, а этим объема реактора и затрат на капитальные вложения или амортизацию. Поэтому при оптимизации достаточно противопоставить эти статьи расходов.

Пример 6.1. Реакция $A \longrightarrow R$ с кинетическим уравнением $r \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{ч}} \right] = 20 \cdot C_k \cdot C_A$ проводится в аппарате полного смешения. Найти оптимальную концентрацию гомогенного катализатора, если $X_A = 0,95$, $\Pi_k = 4$ руб/кмоль, а отчисления на амортизацию выражаются уравнением $Z_{\text{ам}} = (a / 8000)(\Pi_{\text{об},0} + V \cdot \Pi_{\text{об},V})$ [руб / ч], где $a = 0,15$ и $\Pi_{\text{об},V} = 400$ руб/м³. Затраты на катализатор составляют $Z_k = F_k \Pi_k = F_{A,0} (C_k / C_{A,0}) \Pi_k$ [руб / ч].

Решение. Объем реактора находим по кинетическому уравнению для аппарата полного смешения:

$$V = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{k \cdot C_k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} [\text{м}^3].$$

Следовательно, минимизации подлежит сумма

$$\sum C_{R,\text{пер}} = \frac{1}{F_R} \left[F_{A,0} \cdot \frac{C_k}{C_{A,0}} \cdot \Pi_k + \frac{a}{8000} \left(\Pi_{\text{об},0} + \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Pi_{\text{об},V}}{k \cdot C_k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} \right) \right] \left[\frac{\text{руб}}{\text{кмоль}} \right].$$

При заданном F_R и X_A для нахождения минимума берем производную и приравняем ее нулю:

$$\frac{d \sum C_{R,\text{пер}}}{d C_k} = \frac{\Pi_k}{C_{A,0} \cdot X_A} - \frac{a \cdot \Pi_{\text{об},V}}{8000 \cdot k \cdot C_k^2 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} = 0.$$

Итак, оптимальная концентрация катализатора будет равна:

$$C_{k,\text{опт}} = \sqrt{\frac{a \cdot \Pi_{\text{об},V} \cdot X_A}{8000 \cdot k \cdot (1 - X_A) \cdot \Pi_k}} = \sqrt{\frac{0,15 \cdot 400 \cdot 0,95}{8000 \cdot 20 \cdot 0,05 \cdot 4}} = 0,042 \text{ кмоль/м}^3.$$

Из уравнения, выведенного в общем виде, очевидно, что оптимальная концентрация катализатора тем больше, чем выше степень конверсии и цена обслуживания реактора, пропорциональная его объему, а также чем ниже константа скорости и цена катализатора.

При заданной мощности производства оптимизация по критерию максимального дохода даст такие же результаты. Однако для действующей установки с известным объемом реактора, но возможностью варьирования его мощности (F_R) результаты получатся иными. Это объясняется тем, что постоянные во времени амортизационные отчисления станут переменными в расчете на единицу продукции.

Пример 6.2. Найти для предыдущего примера по критерию себестоимости оптимальную концентрацию катализатора, если все условия остаются прежними, но F_R и $F_{A,0}$ могут изменяться, а $\Pi_{об,0} = 1500$ руб. и $V = 4$ м³.

Решение. В данном случае минимизации подлежит сумма

$$\begin{aligned} \sum C_{R,пер} &= \frac{1}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} \left[F_{A,0} \cdot \frac{C_k}{C_{A,0}} \cdot \Pi_k + \frac{a}{8000} (\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}) \right] = \\ &= \frac{1}{\Phi_R} \left[\frac{C_k \cdot \Pi_k}{C_{A,0} \cdot X_A} + \frac{a}{8000} \cdot \frac{\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}}{F_{A,0} \cdot X_A} \right]. \end{aligned}$$

При известном объеме реактора $F_{A,0} \cdot X_A = V \cdot k \cdot C_k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)$, что дает:

$$\sum C_{R,пер} = \frac{1}{\Phi_R} \left[\frac{C_k \cdot \Pi_k}{C_{A,0} \cdot X_A} + \frac{a}{8000} \cdot \frac{\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}}{V \cdot k \cdot C_k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} \right].$$

При постоянных Φ_R , $C_{A,0}$, X_A находим производную и приравняем ее нулю:

$$\frac{d \sum C_{R,пер}}{d C_k} = \frac{\Pi_k}{C_{A,0} \cdot X_A} - \frac{a}{8000} \cdot \frac{\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}}{V \cdot k \cdot C_k^2 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} = 0.$$

В результате получаем такое решение:

$$C_{k,опт} = \sqrt{\frac{a \cdot (\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}) \cdot X_A}{8000 \cdot k \cdot (1 - X_A) \cdot \Pi_k}} = \sqrt{\frac{0,15 \cdot (1500 + 4 \cdot 400) \cdot 0,95}{8000 \cdot 20 \cdot 0,05 \cdot 4}} = 0,059 \text{ кмоль/м}^3.$$

Следовательно, становится более выгодным повышение концентрации катализатора, т. е. некоторая интенсификация производства, что еще сильнее проявляется при использовании критерия максимального дохода.

Оптимальные концентрации инициатора и температура реакции. При радикально-цепных процессах с квадратичным обрывом цепи и химическим иницированием имеется оптимум концентрации инициатора и температуры реакции. Это объясняется тем, что скорость рас-

пада инициатора описывается уравнением $dC_{\text{и}}/dt = -k_0 \cdot C_{\text{и}}$, а общая скорость реакции имеет по нему порядок 0,5, например:

$$dC_A/dt = -k_{\text{эф}} \cdot C_{\text{и}}^{0,5} \cdot C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y},$$

где $k_{\text{эф}} = k\sqrt{k_0/k_t}$; k – константа лимитирующей стадии продолжения цепи; k_t – константа скорости обрыва цепи.

Делением этих выражений друг на друга получаем дифференциальное уравнение:

$$dC_{\text{и}}/dC_A = (k_0/k_{\text{эф}}) \cdot C_{\text{и}}^{0,5} \cdot C_A^{-n_A} \cdot C_Y^{-n_Y}.$$

Оно показывает, что удельный расход инициатора растет с повышением его концентрации и отношения $k_0/k_{\text{эф}} = \sqrt{k_0 \cdot k_t}/k$. Обычно энергия активации обрыва цепи равна нулю, для k она невелика и составляет около 20 кДж/моль, а для стадии распада инициатора достигает 100–120 кДж/моль. Следовательно, для комплекса констант $k_0/k_{\text{эф}} = \sqrt{k_0 \cdot k_t}/k$ энергия активации $\Delta E = 0,5E_0 - E$ – величина положительная, а значит, удельный расход инициатора растет с повышением температуры. С другой стороны, снижение концентрации инициатора и температуры ведет к падению интенсивности процесса и росту затрат на капитальные вложения и амортизацию реакционного узла. Противопоставление этих расходов неизбежно приводит к некоторому оптимуму в условиях проведения процесса.

Пример 6.3. Реакцию $A + Y \longrightarrow R$ проводят в жидкой фазе в реакторе полного смешения в присутствии инициатора. Реагент A является растворителем, а Y – газом, барботирующим через жидкость, вследствие чего их концентрации постоянны. Реакция имеет псевдонулевые порядки по реагентам, и ее скорость описывается уравнением $r = k_{\text{эф}} \cdot C_{\text{и}}^{0,5}$. При 350 К константы скорости распада инициатора равны $k_0 = 2,00 \text{ ч}^{-1}$ и $k_{\text{эф}} = 10,0 \text{ л}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{ч}^{-1}$, а энергии активации $E_0 = 110 \text{ кДж/моль}$ и $E_{\text{эф}} = 75 \text{ кДж/моль}$. Определить оптимальные концентрации инициатора и температуру реакции, если оптовая цена инициатора $\Pi_{\text{и}} = 200 \text{ руб/кмоль}$, амортизационные отчисления по реакционному узлу описываются уравнением

$$\sum A_{\text{пер}} = \frac{0,15}{8000} (\Pi_{\text{об},0} + V \cdot \Pi_{\text{об},V}) \text{ [руб / ч]},$$

где $\Pi_{\text{об},V} = 3000 \text{ руб/м}^3$, степень конверсии инициатора $X_{\text{и}} = 0,90$ и степень конверсии реагента $X_A = 0,25$ при $C_{A,0} = 10 \text{ моль/л}$.

Решение. Из дифференциального уравнения для удельного расхода инициатора получим для реактора полного смешения и заданной кинетики процесса:

$$\frac{C_{и,0}}{C_{A,0} \cdot X_A} = \frac{k_0}{k_{эф}} \cdot \frac{[C_{и,0} \cdot (1 - X_{и})]^{0,5}}{X_{и}}.$$

Отсюда начальная концентрация инициатора, обеспечивающая заданную степень конверсии X_A , будет равна

$$C_{и,0} = \left(\frac{k_0}{k_{эф}} \cdot C_{A,0} \cdot X_A \right)^2 \frac{(1 - X_{и})}{X_{и}^2}.$$

Для ее расчета находим k_0 , $k_{эф}$ и $k_0/k_{эф}$ для ряда температур через пятиградусные интервалы по уравнению $\ln(k_T/k_{350}) = -(E_i/R) \cdot (1/T - 1/350)$:

T, K	330	335	340	345	350	355
$k_0, \text{ч}^{-1}$	0,20	0,37	0,66	1,16	2,00	3,41
$k_{эф}, \text{л}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{ч}^{-1}$	2,1	3,2	4,7	6,9	10	14,4
$k_0/k_{эф}$	0,096	0,117	0,140	0,168	0,200	0,237
$C_{и,0}$	0,0072	0,0105	0,0152	0,0218	0,0309	0,0433

Из часового экономического баланса находим уравнение для суммы переменных затрат:

$$\begin{aligned} \sum C_{R, \text{пер}} &= \frac{1}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} \left[F_{A,0} \cdot \Pi_{и} + \frac{0,15}{8000} (\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}) \right] = \\ &= \frac{C_{и,0} \cdot \Pi_{и}}{C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{0,15 \cdot \Pi_{об,0}}{8000 \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{0,15 \cdot V \cdot \Pi_{об,V}}{8000 \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}. \end{aligned}$$

При заданной мощности по целевому продукту и селективности второе слагаемое уравнения постоянно, и минимизации подлежит сумма двух других. Объем реактора находим по известному выражению

$$V = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{|r_A|} = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{k_{эф} \cdot [C_{и,0} \cdot (1 - X_{и})]^{0,5}},$$

что окончательно дает:

$$\sum C_{R, \text{пер}} = \frac{C_{и,0} \cdot \Pi_{и}}{C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{0,15 \cdot \Pi_{об,V}}{8000 \cdot k_{эф} \cdot [C_{и,0} \cdot (1 - X_{и})]^{0,5} \cdot \Phi_R}.$$

Оптимум при постоянной селективности не зависит от Φ_R , поэтому рассчитываем $\sum C_{R, \text{пер}}$ при $\Phi_R = 1$ и найденным значениям $k_{эф}$ и $C_{и,0}$, при разных температурах:

T, K	330	335	340	345	350	355
$\sum C_{R, \text{пер}}$	2,67	2,58	2,66	2,95	3,48	4,32

Оказывается, что минимум себестоимости достигается при температуре реакции 335 К и начальной концентрации инициатора 0,0105 моль/л.

В действительности задача оптимизации температуры реакции и концентрации инициатора является более сложной. Так, чтобы снизить расход обычно дорогостоящего инициатора в периодических условиях, в реакторах идеального вытеснения или в каскаде реакторов, выгодно поддерживать постепенно повышающийся профиль температуры. Удельный расход инициатора при значительных его концентрациях снижается за счет уменьшения температуры, производительность реактора на завершающих этапах увеличивается за счет постепенного повышения температуры. Кроме того, можно варьировать и степень конверсии основного реагента, которая также влияет на удельный расход инициатора.

Оптимизация степени конверсии. Эта задача часто является одной из важнейших, поскольку степень конверсии сильно влияет и на удельную производительность реакторов, и на селективность. При оптимизации степени конверсии необходимо рассматривать вместе расходы по реакционному узлу и по смежным стадиям отделения непревращенного реагента и системы его рециркуляции (рис. 6.1). Последние две включают энергетические затраты (работа колонн разделения, компрессоров или насосов, теплообменников), а также возможные непроизводительные потери сырья, зависящие от величины рециркулирующих потоков. При прочих равных условиях можно принять, что упомянутые энергетические затраты пропорциональны величине рециркулирующего потока. Кроме того, в сложных реакциях побочный продукт может иметь определенную ценность, и его следует включать в уравнение экономического баланса.

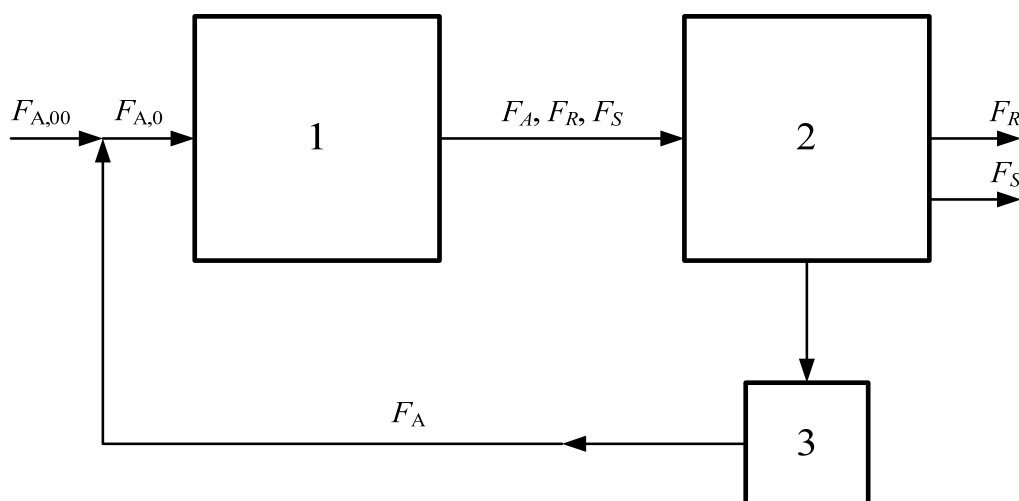


Рис. 6.1. Схема потоков при рециркуляции непревращенного реагента:
 1 – реакционный узел; 2 – блок отделения непревращенного реагента;
 3 – блок рециркуляции

Пример 6.4. Целевой продукт R получают при последовательных реакциях первого порядка $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ в изотермических условиях в реакторе идеального вытеснения объемом $2,5 \text{ м}^3$. Из экспериментальных данных известно, что $k_1 = 0,10 \text{ ч}^{-1}$ и $k_2/k_1 = 0,5$. Оптовая цена реагента равна $\Pi_A = 20 \text{ руб/кмоль}$, энергетические затраты на выделение и рециркуляцию непревращенного вещества A составляют 3 руб/кмоль , амортизационные отчисления по реакционному узлу, стадии отделения непревращенного вещества A и его рециркуляции описываются уравнением $\sum A_{\text{пер}} = \frac{0,20 \cdot \Pi_{\text{об}}}{8000} [\text{руб/ч}]$, где $\Pi_{\text{об}} = 50\,000 \text{ руб}$ и $C_{A,0} = 2 \text{ моль/л}$.

Найти оптимальную степень конверсии в условиях рециркуляции непревращенного реагента A , если: 1) побочный продукт является бесполезным отходом; 2) побочный продукт утилизируется и его товарная цена составляет 7 руб/кмоль .

Решение. Из рис. 6.1 находим, что без учета потерь $F_A = F_{A,0} \cdot (1 - X_A)$,

откуда $F_{A,0} = F_A + F_{A,00} = F_{A,00} + F_{A,0} \cdot (1 - X_A)$, $F_{A,00} = F_{A,0} \cdot X_A$,

$$F_R = F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R = F_{A,00} \cdot \Phi_R,$$

$$F_S = F_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R) = F_{A,00} \cdot (1 - \Phi_R).$$

В соответствии с кинетикой процесса получим для реактора идеального вытеснения

$$\frac{V}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} = \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,0}} \cdot \ln \frac{1}{1 - X_A}, \text{ или } F_{A,0} = \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot V}{-\ln(1 - X_A)},$$

и (см. уравнение 4.25)

$$\Phi_{R,\text{РИБ}}^A = \frac{1}{X_A \cdot (k_2/k_1 - 1)} \left[1 - X_A - (1 - X_A)^{k_2/k_1} \right].$$

Часовой экономический баланс по переменным затратам в общем виде будет равен

$$F_R \sum C_{R,\text{пер}} = F_{A,00} \cdot \Pi_A - F_S \cdot \Pi_S + \sum A_{\text{пер}} + F_A \cdot \mathcal{E}_{\text{рец}},$$

откуда сумма переменных слагаемых себестоимости составит:

$$\begin{aligned} \sum C_{R,\text{пер}} &= \frac{F_{A,00} \cdot \Pi_A}{F_{A,00} \cdot \Phi_R} - \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R)}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} \cdot \Pi_S + \frac{0,20 \cdot 50000}{8000 \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{F_A}{F_R} \cdot \mathcal{E}_{\text{рец}} = \\ &= \frac{\Pi_A}{\Phi_R} - \frac{(1 - \Phi_R)}{\Phi_R} \cdot \Pi_S + \frac{1,25}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{1 - X_A}{X_A \cdot \Phi_R} \cdot \mathcal{E}_{\text{рец}}. \end{aligned}$$

Подставляя выражение $F_{A,0} = k_1 \cdot C_{A,0} \cdot V / [-\ln(1 - X_A)]$, получаем уравнение, связанное со всеми параметрами процесса. По нему при разной степени конверсии X_A находим каждое из слагаемых:

X_A	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7
Φ_R	0,974	0,944	0,911	0,873	0,852	0,828	0,775	0,708
$\frac{\Pi_A}{\Phi_R}$	20,54	21,18	21,95	22,91	23,48	24,14	25,81	28,26

$\frac{(1-\Phi_R)}{\Phi_R} \cdot \Pi_S$	0,19	0,41	0,68	1,02	1,22	1,45	2,03	2,89
$F_{A,0}$	4,746	2,241	1,402	0,979	0,836	0,721	0,546	0,415
$\frac{1,25}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}$	2,71	2,95	3,26	3,66	3,90	4,18	4,93	6,08
$\frac{1-X_A}{X_A \cdot \Phi_R} \cdot \Xi_{\text{рец}}$	27,73	12,71	7,68	5,15	4,31	3,62	2,58	1,82
без утилизации	50,98	36,84	32,90	31,72	31,69	31,95	33,32	36,15
с утилизацией	50,79	36,43	32,21	30,70	30,47	30,50	31,29	33,26

Графическое изображение полученных данных представлено на рис. 6.2.

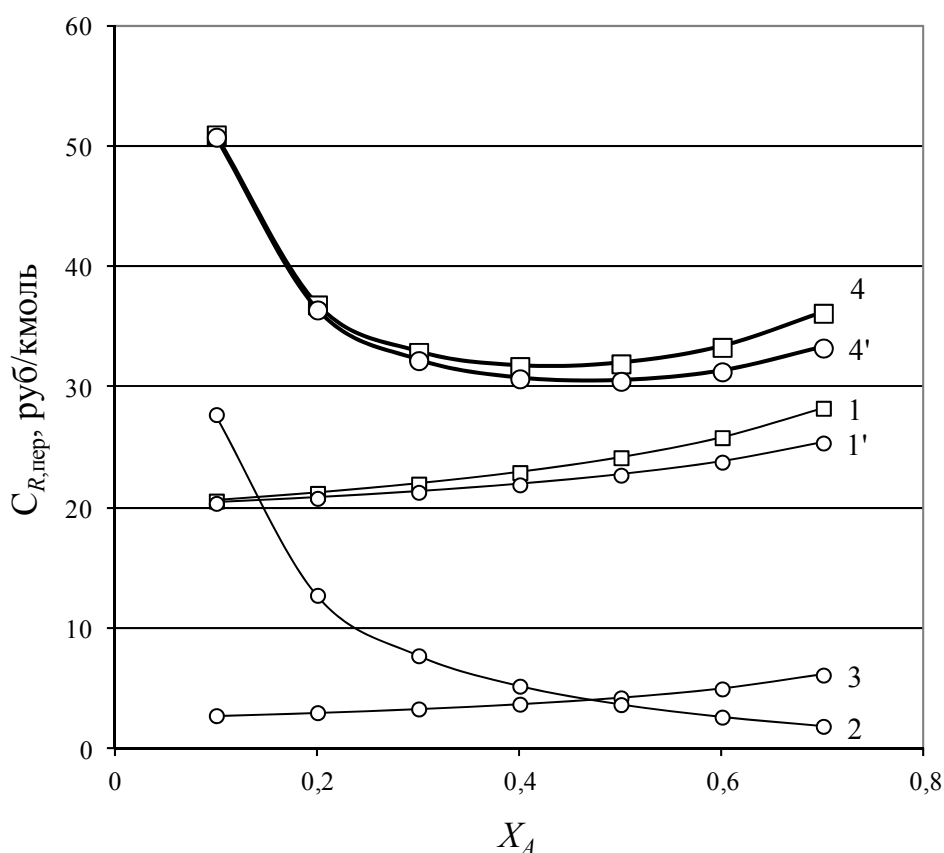


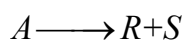
Рис. 6.2. Зависимость переменных слагаемых себестоимости от степени конверсии:

1 – материальные затраты без утилизации побочного продукта;
1' – то же с утилизацией последнего; 2 – энергетические расходы, связанные с отделением и рециркуляцией непревращенных реагентов;
3 – амортизационные отчисления; 4 – сумма переменных затрат в себестоимости продукта без утилизации побочных продуктов;
4' – то же, с утилизацией последних

Материальные затраты (1) растут с повышением степени конверсии в связи со снижением селективности, уменьшаясь при утилизации побочных веществ (1'). Амортизационные отчисления также растут с повышением степени конверсии, но в результате уменьшения удельной производительности установки. Энергетические же затраты увеличиваются при снижении степени конверсии из-за роста рециркулирующего потока. Таким образом, сумма переменных слагаемых себестоимости имеет минимум при определенных степенях конверсии (в рассмотренном примере при $X_A = 0,45$ без утилизации побочного продукта и при $X_A = 0,50$ с утилизацией). Оптимальная степень конверсии увеличивается, если рецикл непревращенного реагента отсутствует (в этом случае слагаемое себестоимости Π_A/Φ_R превращается в $\Pi_A/(X_A \cdot \Phi_R)$) и минимум себестоимости находится вблизи степени конверсии, соответствующей максимальному выходу целевого продукта $X_R = X_A \cdot \Phi_R$, в данном примере при $X_A = 0,70$).

В приведенных в этом разделе примерах оптимизировался только один параметр при постоянстве остальных. В действительности необходимо отыскивать глобальный минимум себестоимости, или удельных приведенных затрат, либо максимум прибыли, являющийся функцией множества параметров процесса. Такая многопараметрическая задача оптимизации выходит за рамки данного курса.

Пример 6.5. Необратимая реакция



протекает в каскаде из двух реакторов идеального смешения. Исходные данные: $k = 6,57 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $C_{A,0} = 0,085 \text{ кмоль/м}^3$. Производственные затраты на обслуживание двух реакторов идеального смешения, соединенных последовательно, составляют $0,07 \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Цена вещества A равна 3500 руб/кмоль . Определить время пребывания в каскаде при минимальной себестоимости продукта R , если известно, что объем второго реактора в $1,68$ раз больше первого.

Решение. Себестоимость продукта R складывается из затрат на обслуживание реакторов каскада и стоимости израсходованного вещества A , отнесенных к 1 кмоль вещества R :

$$S_R = S_A + S_{\text{обс}} ;$$

$$S_A = \frac{W_0 \cdot C_{A,0} \cdot \Pi_A}{F_R} = \frac{W_0 \cdot C_{A,0} \cdot \Pi_A}{W_0 \cdot C_{A,0} \cdot X_A} = \frac{\Pi_A}{X_A} \text{ [руб/кмоль]};$$

$$S_{\text{обс}} = \frac{V_p \cdot \Pi_{\text{обс}}}{F_R} = \frac{V_p \cdot \Pi_{\text{обс}}}{W_0 \cdot C_{A,0} \cdot X_A} = \frac{\tau \cdot \Pi_{\text{обс}}}{C_{A,0} \cdot X_A} \text{ [руб/кмоль]};$$

$$S_R = \frac{\Pi_A}{X_A} + \frac{\tau \cdot \Pi_{\text{обс}}}{C_{A,0} \cdot X_A} \text{ [руб/кмоль]},$$

где W_0 – объемный расход реакционной массы, м³/с; $C_{A,0}$ – начальная концентрация вещества А, кмоль/м³; F_R – мольный расход вещества R, кмоль/с; V_p – реакционный объем двух реакторов, м³; Π_A – цена вещества А, руб/кмоль; $\Pi_{\text{обс}}$ – затраты на обслуживание реакторов, руб·с⁻¹·м⁻³; τ – суммарное время пребывания в двух реакторах, с; X_A – суммарная степень конверсии вещества А в двух реакторах.

Суммарное время пребывания τ в двух реакторах равно сумме времен пребывания в каждом реакторе $\tau = \tau_1 + \tau_2$,

где

$$\tau_1 = C_{A,0} \cdot \frac{X_1}{k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_1)} = \frac{X_1}{k \cdot (1 - X_1)} = \frac{V_{p1}}{W_0},$$

$$\tau_2 = \frac{X_A - X_1}{k \cdot (1 - X_A)} = \frac{1,68 \cdot V_{p1}}{W_0}.$$

Разделив τ_2 на τ_1 , получим $1,68 = \frac{(1 - X_1) \cdot (X_A - X_1)}{X_1 \cdot (1 - X_A)}$, или

$$X_1^2 - (2,68 - 0,68 \cdot X_A) \cdot X_1 + X_A = 0.$$

Из корней полученного квадратного уравнения имеет смысл следующий:

$$X_1 = \frac{2,68 - 0,68 \cdot X_A}{2} - \sqrt{\frac{(2,68 - 0,68 \cdot X_A)^2}{4} - X_A}.$$

Задавая конечную степень конверсии реагента А, последовательно рассчитываем X_1 , $\tau = 2,68 \cdot X_1 / [k \cdot (1 - X_1)]$ и S_R . Результаты сведены в табл. 6.1.

Минимальная себестоимость продукта R $S_R = 8000,8$ руб/кмоль достигнута при $X_A = 0,705$. При этом степень превращения в первом реакторе $X_1 = 0,389$. Полное время пребывания в каскаде $\tau = 8000,8$ с.

Таблица 6.1

*Зависимость себестоимости продукта R
от степени конверсии исходного реагента*

X_A	X_1	τ , с	S_R , руб/кмоль
0,2	0,081	361	18984,6
0,3	0,128	597	13306,8
0,4	0,179	892	10587,2
0,5	0,238	1273	9096,7
0,6	0,305	1790	8290,8
0,705	0,389	2599	8000,8
0,8	0,484	3832	8319,6
0,9	0,623	6733	10049,5

Выбор типа реактора. Эта задача является одной из важнейших при проектировании новых производств. При разработке технологической схемы химического производства ключевым вопросом являются выбор типа и конфигурация реактора. Предложено много вариантов классификации реакторов. Основной следует считать классификацию по фазовому состоянию, в соответствии с которой реакторы могут быть подразделены на следующие группы:

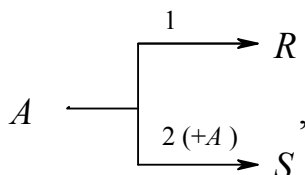
- для проведения гомогенных газовых реакций;
- для проведения гомогенных реакций в жидкой фазе;
- для проведения реакций в газовой фазе над твердым катализатором;
- для проведения реакций в газовой фазе над жидкими катализаторами;
- для проведения реакций между газами и жидкостями над твердыми катализаторами;
- для проведения реакций между газами и жидкостями над жидкими катализаторами и т. д.

Для математического описания и общности расчета реакторов их классифицируют следующим образом:

- реакторы периодического действия полного смешения;
- реакторы непрерывного действия полного смешения;
- реакторы непрерывного действия полного вытеснения.

Как показано в главе 4, тип реактора существенным образом влияет на селективность и выход целевого продукта и в то же время влияет на удельную производительность.

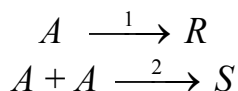
Для примера рассмотрим более подробно систему необратимых параллельных реакций



где $r_1 = k_1 \cdot C_A$ и $r_2 = k_2 \cdot C_A^2$, а R –целевой продукт.

Как показано в главе 4, для целевого синтеза вещества R кроме высокой степени конверсии выгодно применение реактора идеального смешения. Однако РИС значительно уступает РИВ по удельной производительности. Поэтому при одинаковых удельных затратах на обслуживание реакторов РИВ может оказаться более предпочтительным для выбора чем РИС, несмотря на меньший выход целевого продукта.

Пример 6.6. Жидкофазную параллельную реакцию

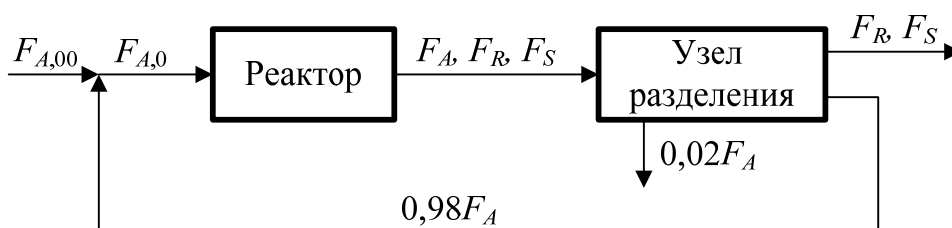


можно проводить в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения объемом $0,8 \text{ м}^3$. Производственные затраты на обслуживание обоих типов реакторов одинаковы и составляют $0,0038 \text{ руб}/(\text{с м}^3)$. Константы скорости: $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,002 \text{ м}^3/(\text{кмоль с})$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор – $1,2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Цена вещества A – $14 \text{ руб}/\text{кмоль}$. Непрореагировавшее вещество A можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется 2% вещества A .

Определить тип реактора который обеспечил бы производство продукта R по минимальной себестоимости; минимальную себестоимость продукта R ; оптимальные условия проведения процесса: степень конверсии и мольную скорость подачи исходного вещества A , производительность реакционного узла по продукту R .

Решение. Себестоимость продукта R складывается из затрат на обслуживание реактора ($S_{\text{обс}}$) и стоимости израсходованного вещества A (S_A), отнесенных к 1 кмоль вещества R $S_R = S_A + S_{\text{обс}}$.

Блок-схема производства выглядит следующим образом:



$$S_A = \frac{(F_{A,0} - 0,98F_A) \cdot \Pi_A}{F_R} \text{ [руб/кмоль];}$$

$$S_{\text{обс}} = \frac{V_p \cdot \Pi_{\text{обс}}}{F_R} \text{ [руб/кмоль],}$$

где F_R – мольный расход вещества R , кмоль/с; V_p – реакционный объем реактора, м^3 ; Π_A – цена вещества A , руб/кмоль; $\Pi_{\text{обс}}$ – затраты на обслуживание реактора, $\text{руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$.

Задаваясь степенью конверсии исходного реагента A , последовательно вычисляем:

селективность для РИС

$$\Phi_{R, \text{РИС}} = \Phi_R = \frac{r_R}{|r_A|} = \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)}{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) + 2 \cdot k_2 \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A)^2},$$

селективность для РИВ $\Phi_{R, \text{РИВ}} = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \Phi_R dX_A$,

$F_{A,0}$ для РИС

$$F_{A,0, \text{РИС}} = \frac{V_p \cdot |r_A|}{X_A} = \frac{V_p \cdot [k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) + 2 \cdot k_2 \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A)^2]}{X_A}$$

и для РИВ

$$F_{A,0, \text{РИВ}} = \frac{V_p}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}} = \frac{V_p}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) + 2 \cdot k_2 \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A)^2}}.$$

Далее находим $F_{R, \text{РИС}} = F_{A,0, \text{РИС}} \cdot X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}$, $F_{R, \text{РИВ}} = F_{A,0, \text{РИВ}} \cdot X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИВ}}$ и для обоих реакторов рассчитываем S_A , $S_{\text{обс}}$ и S . Результаты представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

*Зависимость себестоимости продукта R
от степени конверсии исходного реагента и от типа реактора*

X_A	Селективность		Мольная скорость подачи реагента A, кмоль/с		Производительность по R, кмоль/с		Себестоимость R, руб/кмоль	
	в РИС	в РИВ	в РИС	в РИВ	в РИС	в РИВ	РИС	РИВ
0,1	0,698	0,687	0,012372	0,013261	0,000864	0,000911	27,18	27,39
0,2	0,723	0,699	0,005315	0,006151	0,000768	0,000859	24,88	25,18
0,3	0,749	0,711	0,002993	0,003775	0,000672	0,000805	24,10	24,39
0,4	0,776	0,724	0,001855	0,002582	0,000576	0,000747	23,85	23,99
0,409	0,779	0,725	0,001781	0,002502	0,000567	0,000742	23,85	23,97
0,5	0,806	0,737	0,001190	0,001860	0,00048	0,000686	24,04	23,81
0,556	0,824	0,745	0,000930	0,001566	0,000426	0,000649	24,39	23,78
0,6	0,839	0,751	0,000763	0,001372	0,000384	0,000618	24,83	23,8
0,7	0,874	0,766	0,000471	0,001014	0,000288	0,000544	26,71	24,01
0,8	0,912	0,782	0,000263	0,000733	0,000192	0,000459	31,25	24,61
0,9	0,954	0,799	0,000112	0,000490	0,000096	0,000353	46,37	26,18

Ответ: минимальная себестоимость продукта R 23,78 руб/кмоль достигается при проведении процесса в РИВ, при этом мольная скорость подачи реагента A в реактор $F_{A,0}$ составляет 0,001566 кмоль/с, степень конверсии – 0,556, производительность по R – 0,000649 кмоль/с.

Как видно из результатов расчета, селективность в РИС всегда выше, чем в РИВ. При малых степенях конверсии реагента A, удельные производительности РИС и РИВ не сильно отличаются друг от друга. Поэтому основной вклад в себестоимость R при низких степенях конверсии дают затраты на сырье S_A , значение которых определяется селективностью процесса. При увеличении степени конверсии реагента A удельная производительность РИС

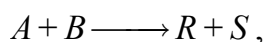
падает быстрее чем РИВ; затраты на обслуживание РИС возрастают в большей степени, чем аналогичные затраты для РИВ и при высоких X_A они становятся преобладающими.

Отметим, что оптимальные условия процесса не сохраняются постоянными – при каждом усовершенствовании производства, при пересмотре оптовых цен на химикаты, энергию и оборудование или при повышении заработной платы они изменяются. Следует добавить также, что научно обоснованная оптимизация по экономическим критериям возможна лишь в случае, когда оптовые или отпускные цены не произвольны, а правильно отражают затраты общественно полезного труда.

Рассмотренные примеры моделирования и оптимизации химико-технологических процессов, несмотря на свою простоту, достаточно близки к реальности и иллюстрируют основные принципы этого метода повышения эффективности химического производства. Эти принципы сохраняются при моделировании и оптимизации значительно более сложных процессов, которые требуют только усложнения моделей и последующих расчетов по ним. В частности, совмещение реакции с переходом реагентов или продуктов в другую фазу и подводом или отводом значительного тепла реакции требует использования в модели уравнений диффузии, массо- и теплопередачи. Эти же уравнения используются для построения моделей аппаратов технологических стадий подготовки сырья и разделения продуктов реакции путем перегонки, ректификации, кристаллизации, экстракции и других процессов.

Задания к самостоятельной работе

1. Реакция

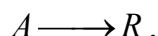


где R – продукт реакции. Константа скорости $k = 0,0078 \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{кмоль})$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$; скорость подачи $F_{A,0} = 0,0000254 \text{ кмоль/с}$; производительность реакционного узла по целевому продукту R $F_R = 0,0000129 \text{ кмоль/с}$. Цена вещества A – 14 руб/кмоль; вещества B – 68 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание проточного РИС – $0,0038 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$; проточного РИВ – $0,0182 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$.

Для обоих реакторов рассчитать объемы и определить оптимальный состав исходной смеси с тем, чтобы полные затраты на производство продукта были минимальными. Определить себестоимость и полные затраты на производство продукта.

Ответ: РИС – 287,45 руб/кмоль; 0,00371 руб/с; $0,328 \text{ м}^3$; 1,22.
РИВ – 415,75 руб/кмоль; 0,00536 руб/с; $0,122 \text{ м}^3$; 1,61.

2. Жидкофазная реакция

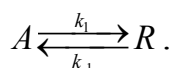


Уравнение скорости $r_A = k \cdot C_A^{1,5}$. Константа скорости реакции $k = 0,049 \text{ с}^{-1} \cdot (\text{кмоль} \cdot \text{м}^3)^{-0,5}$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор $C_{A,0} = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$. Цена вещества $A - 5,6 \text{ руб/кмоль}$. Производственные затраты на обслуживание реактора составляют $0,00185 \text{ руб/}(\text{с} \cdot \text{м}^3)$. Затраты на выделение продукта равны $1,1 \text{ руб/}(\text{кмоль непрореагировавшего вещества } A)$. При отделении продукта теряется 10 %. Непрореагировавшее вещество A в дальнейшем не используется.

Определить минимальную себестоимость продукта при проведении процесса в непрерывно действующих РИС и РИВ. Определить при этом степень превращения.

Ответ: РИС – 24,27 руб/кмоль; 0,49. РИВ – 18,19 руб/кмоль; 0,67.

3. Реакция



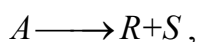
Константа скорости прямой реакции $k_1 = 0,00175 \text{ с}^{-1}$; константа равновесия $K_c = 4,8$. Начальные концентрации веществ: $C_{A,0} = 0,45 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{R,0} = 0$. Цена вещества $A - 5,6 \text{ руб/кмоль}$. Объем реактора смешения $V_p = 1,4 \text{ м}^3$, производственные затраты на его обслуживание – $0,0062 \text{ руб/}(\text{м}^3 \cdot \text{с})$. Объем реактора вытеснения $V_p = 1,4 \text{ м}^3$, производственные затраты на его обслуживание – $0,008 \text{ руб/}(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

После реактора проводится разделение продукта и непрореагировавшего вещества A , причем 10 % непрореагировавшего вещества A теряются, а продукт выделяется полностью. Выделенное вещество A можно снова использовать в производстве. Производственные затраты на разделение составляют $1,2 \text{ руб/}(\text{кмоль непрореагировавшего } A)$. Оптовая цена продукта $R - 28,4 \text{ руб/кмоль}$.

1. Определить максимальный доход при использовании РИВ и РИС. Найти себестоимость продукта.
2. Определить скорость подачи для РИС и РИВ, необходимую для того, чтобы себестоимость продукта была минимальной. Рассчитать эту себестоимость.

Ответ: 1. РИС – 0,00481 руб/с; 22,22 руб/кмоль. РИВ – 0,00542 руб/с; 22,18 руб/кмоль. 2. РИС – 0,00570 м³/с; 22,02 руб/кмоль. РИВ – 0,00507 м³/с; 22,06 руб/кмоль.

4. Реакция



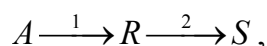
где R – продукт реакции. Константа скорости реакции $k = 0,00065 \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества A на входе в реакционный узел равна

$C_{A,0} = 0,085$ кмоль/м³. Реакцию предполагается проводить в четырех реакторах идеального смешения, равных по объему. Производственные затраты на обслуживание одного реактора составляют 0,00052 руб/(с·м³), двух реакторов – 0,00042 руб/(с·м³), трех реакторов – 0,00037 руб/(с·м³), четырех реакторов – 0,00035 руб/(с·м³). Цена вещества A за 1 кмоль – 3,5 руб/кмоль.

Определить оптимальное время контакта, необходимое для получения минимальной себестоимости продукта в случае одного, двух, трех и четырех реакторов. Для каждого из указанных случаев определить себестоимость продукта и степень превращения X_A .

Ответ: 1 – 939 с, 24,39 руб/кмоль, 0,379; 2 – 1138 с, 19,53 руб/кмоль, 0,467; 3 – 1247 с, 17,44 руб/кмоль, 0,512; 4 – 1302 с, 16,53 руб/кмоль, 0,536.

5. Целевой продукт R получают при последовательных реакциях первого порядка:

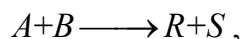


в изотермических условиях – в реакторе идеального вытеснения объемом 2,5 м³. Из экспериментальных данных известно, что $k_1 = 0,1$ ч⁻¹ и $k_2/k_1 = 0,5$. Оптовая цена реагента равна 300 руб/кмоль, энергетические затраты на выделение и рециркуляцию непревращенного вещества A составляют 10 руб/кмоль, амортизационные отчисления по реакционному узлу, стадии отделения непревращенного вещества A и его рециркуляцию описываются уравнением $0,2 \cdot \Pi_{об}/8000$ [руб/ч], где $\Pi_{об} = 200000$ руб. Концентрация исходного вещества A на входе в реакционный узел равна $C_{A,0} = 2$ кмоль/м³.

Найти оптимальную степень конверсии, необходимую для получения минимальной себестоимости продукта в условиях рециркуляции непревращенного реагента A .

Ответ: 367,54 руб/кмоль; 0,274.

6. В результате необратимой реакции второго порядка



протекающей в водной среде, образуется продукт R . Константа скорости реакции $k = 0,002$ м³/(с·кмоль). Концентрация исходного вещества A на входе в реакционный узел равна $C_{A,0} = 0,16$ кмоль/м³; скорость подачи $F_{A,0} = 0,000028$ кмоль/с. Производительность по продукту R $F_R = 0,000012$ кмоль/с. Цена вещества A – 15 руб/кмоль, цена вещества B – 125 руб/кмоль.

Продукт экстрагируют из реакционной среды, а непрореагировавшую часть веществ A и B в дальнейшем не используют.

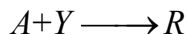
Производственные затраты на обслуживание РИС равны 0,004 руб/(с·м³), а на обслуживание РИВ равны 0,015 руб/(с·м³).

Для обоих реакторов определить соотношение исходных реагентов и необходимый объем реактора, при которых достигаются минимальные произ-

водственные затраты, на проведение процесса в изотермических условиях, без учета затрат на дополнительный подогрев и экстрагирование продукта.

Ответ: РИС – 1,11; 0,602 м³; 0,00671 руб/с; РИВ – 1,40; 0,265 м³; 0,00930 руб/с.

7. Реакцию

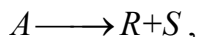


проводят в жидкой фазе в реакторе полного смешения в присутствии инициатора. Реагент A является растворителем, а Y – газом, барботирующим через жидкость, вследствие чего их концентрации постоянны, $C_{A,0} = 10$ кмоль/м³. Реакция имеет псевдонулевые порядки по реагентам, и ее скорость описывается уравнением $r_A = 100 \cdot C_I^{0,5}$; уравнение скорости распада инициатора $r_I = 2,0 \cdot C_I$ [кмоль/(м³·ч)]. Степень конверсии инициатора – 0,95. Скорость подачи исходного реагента A в реактор – 0,5 м³/ч. Стоимость инициатора 200 руб/кмоль. Амортизационные отчисления по реакционному узлу описываются уравнением $(0,15/8000) \cdot (1500 + 400 \cdot V_p)$ [руб/ч], где V_p – объем реакционной зоны, м³.

Найти оптимальную с точки зрения себестоимости начальную концентрацию инициатора для проведения реакции $A+Y \longrightarrow B$.

Ответ: 0,000637 кмоль/м³; 0,04754 руб/кмоль.

8. Необратимую реакцию



(где R – продукт реакции) предполагается проводить в каскаде из двух реакторов. Константа скорости – 0,00065 с⁻¹; начальная концентрация вещества A на входе в реакционный узел – 0,095 кмоль/м³.

Имеется:

- 1) реактор идеального смешения рабочим объемом 0,5 м³ (Реактор 1);
- 2) реактор идеального смешения рабочим объемом 0,8 м³ (Реактор 2);
- 3) реактор идеального вытеснения объемом 1 м³ (Реактор 3).

Производственные затраты на обслуживание реакторов – 0,0038, 0,0031, 0,0074 руб/(м³·с), соответственно. Цена вещества A – 50 руб/кмоль.

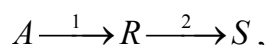
Составить систему двух последовательно соединенных реакторов так, чтобы себестоимость продукта R была наименьшей. Определить эту себестоимость.

Ответ: Реактор 1 + Реактор 2 – 189,09 руб/кмоль
при общей степени конверсии – 0,559;

Реактор 1 + Реактор 3 – 242,60 руб/кмоль при общей степени конверсии – 0,554;

Реактор 2 + Реактор 3 – 229,33 руб/кмоль при общей степени конверсии – 0,557.

9. Жидкофазная реакция



в которой продуктом является вещество R , протекает в реакторе идеального вытеснения без изменения плотности реакционной массы.

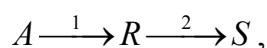
Константы скорости реакций: $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$; скорость подачи $F_{A,0} = 0,0254 \text{ кмоль/с}$.

Цена вещества A – 14 руб/кмоль; вещества R – 68 руб/кмоль; вещества S – 10 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора – 0,0052 руб/(с·м³). Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}$. При разделении теряется 10 % вещества A , 5 % вещества R и 2 % вещества S . Вещество A можно использовать повторно.

Определить объем реактора и степень конверсии исходного вещества A , при которых достигается максимальная прибыль.

Ответ: 9,646 м³; 0,366; 0,1576 руб/с.

10. Жидкофазная реакция



в которой продуктом является вещество R , протекает в непрерывном реакторе идеального смешения без изменения плотности реакционной массы.

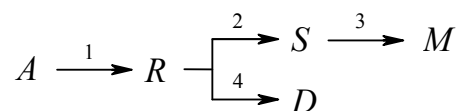
Константы скорости реакций: $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$; скорость подачи $F_{A,0} = 0,0254 \text{ кмоль/с}$.

Цена вещества A – 14 руб/кмоль; вещества R – 68 руб/кмоль; вещества S – 10 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора – 0,0052 руб/(с·м³). Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}$. При разделении теряется 10 % вещества A , 5 % вещества R и 2 % вещества S . Вещество A можно использовать повторно.

Определить объем реактора и степень конверсии исходного вещества A , при которых достигается максимальная прибыль.

Ответ: 7,4 м³; 0,259; 0,0780 руб/с.

11. Определить объем непрерывного РИС, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



получить максимальную прибыль. Найти при этом степень превращения X_A .

Константы скорости: $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,0014 \text{ с}^{-1}$; $k_3 = 0,002 \text{ с}^{-1}$; $k_4 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$; объемная скорость подачи $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$. Цена вещества A – 3,4 руб/кмоль; вещества R – 68 руб/кмоль; вещества S – 10 руб/кмоль; вещества M – 2 руб/кмоль; вещества D – 8 руб/кмоль. Производственные затраты на обслу-

живание реактора – $0,0052 \text{ руб/}(\text{с}\cdot\text{м}^3)$. Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S + F_M + F_D) + 0,000003 \text{ руб/с}$. При разделении теряется 10 % вещества A , 5 % вещества R и по 2 % веществ S, M, D . Вещество A можно использовать повторно.

Ответ: $1,66 \text{ м}^3$; 0,288; 0,0272 руб/с.

12. В РИВ объемом $0,9 \text{ м}^3$, работающем непрерывно, протекают 2 реакции:



где R – продукт реакции; S – побочный продукт. Константы скорости: $k_1 = 0,0009 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$; $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$. Концентрации исходных веществ на входе в реактор $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$.

Цена вещества A – 25 руб/кмоль; вещества B – 10 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора – $0,0052 \text{ руб/с}\cdot\text{м}^3$. Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением

$$Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}.$$

При разделении теряется 5 % вещества A , 10 % вещества B , 2 % вещества R и 2 % веществ S . Вещества A и B можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходных реагентов, необходимую для получения минимальной себестоимости продукта R .

Ответ: $0,00357 \text{ м}^3/\text{с}$; 66,54 руб/кмоль.

13. В непрерывном РИС объемом $0,9 \text{ м}^3$ протекают 2 реакции:



где R – продукт реакции; S – побочный продукт. Константы скорости: $k_1 = 0,009 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$; $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$. Концентрации исходных веществ на входе в реактор $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$.

Цена вещества A – 25 руб/кмоль; вещества B – 10 руб/кмоль; вещества R – 120 руб/кмоль; вещества S – 8 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора определяются выражением $Z_{\text{обсл}} = 0,0052 \cdot V_p + 0,0012 \text{ руб/с}$; затраты на разделение реакционной смеси

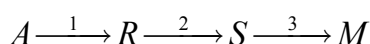
$$Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}.$$

При разделении теряется 5 % вещества A , 10 % вещества B , 2 % вещества R и 2 % веществ S . Вещества A и B можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходных реагентов и степень конверсии исходного реагента A , необходимую для получения максимальной прибыли.

Ответ: $0,0525 \text{ м}^3/\text{с}$; 0,140; 0,5068 руб/с.

14. Жидкофазная реакция



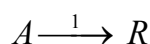
протекает в непрерывном РИВ объемом $1,8 \text{ м}^3$ без изменения плотности реакционной массы.

Константы скорости: $k_1 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,0024 \text{ с}^{-1}$; $k_3 = 0,0008 \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$. Цена вещества A – 25 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора – $0,0052 \text{ руб/(с} \cdot \text{м}^3)$. Затраты на разделение реакционной смеси составляют $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S + F_M) + 0,000003 \text{ руб/с}$. При разделении теряется по 3 % каждого продукта, находящегося в реакционной массе. Вещество A можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходного вещества A и степень конверсии исходного реагента A , необходимую для получения минимальной себестоимости продукта R .

Ответ: $0,0124 \text{ м}^3/\text{с}$; $0,207$; $43,72 \text{ руб/кмоль}$.

15. Жидкофазную реакцию



предполагается проводить в каскаде реакторов идеального смешения, равных по объему. В наличии имеются 3 типа реакторов рабочим объемом $0,5$; $0,8$ и $1,3 \text{ м}^3$. Производственные затраты на обслуживание каскада реакторов: первого типа – $0,0038 \text{ руб/(с} \cdot \text{м}^3)$; второго – $0,0033 \text{ руб/(с} \cdot \text{м}^3)$; третьего – $0,0029 \text{ руб/(с} \cdot \text{м}^3)$. Константа скорости $k_1 = 0,00063 \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$; скорость подачи $F_{A,0} = 0,000254 \text{ кмоль/с}$. Цена вещества A – 14 руб/кмоль. Непрореагировавшее вещество A можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется 2 % вещества A . Затраты на разделение составляют 5 руб/кмоль непрореагировавшего реагента A .

Определить тип и число реакторов в каскаде, чтобы обеспечить минимальную себестоимость при производстве продукта R . Определить производительность системы по продукту.

Ответ: 3 тип, 1 реактор, себестоимость $80,85 \text{ руб/кмоль}$, производительность $0,0000709 \text{ кмоль/с}$, степень конверсии $0,279$.

16. В непрерывном РИС объемом $0,9 \text{ м}^3$ протекают 2 реакции:



где R – продукт реакции; S – побочный продукт. Константы скорости: $k_1 = 0,009 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Концентрации исходных веществ на входе в реактор $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$.

Цена вещества A – 25 руб/кмоль; вещества B – 10 руб/кмоль; вещества R – 120 руб/кмоль; вещества S – 8 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора определяются выражением $Z_{\text{обсл}} = 0,0052 \cdot V_p + 0,0012 \text{ руб/с}$; затраты на разделение реакционной смеси

$$Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}.$$

Затраты на организацию подачи и рециркуляции исходных веществ $Z_{\text{рец}} = 3,5 \cdot W_0 + 1,2 \cdot (F_A + F_B)$ руб/с. При разделении теряется 5 % вещества A , 10 % вещества B , 2 % вещества R и 2 % веществ S . Вещества A и B можно использовать повторно.

Определить степень конверсии исходного реагента A ; максимальную прибыль; скорость подачи исходных реагентов, необходимую для получения максимальной прибыли.

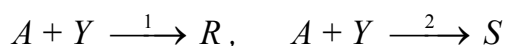
Ответ: 0,244; 0,305 руб/с; 0,0239 м³/с.

17. Реакция $A+B \longrightarrow R+S$, где R – продукт реакции, протекает в непрерывном реакторе идеального смешения. Константа скорости $k=0,0078 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; концентрация исходного вещества A на входе в реактор $C_{A,0}=0,12 \text{ кмоль/м}^3$; скорость подачи $F_{A,0}=0,0000254 \text{ кмоль/с}$; производительность реакционного узла по целевому продукту R $F_R=0,0000129 \text{ кмоль/с}$. Цена вещества A – 14 руб/кмоль; вещества B – 68 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание проточного РИС – 0,0038 руб/(с·м³). Затраты на организацию подачи и рециркуляции исходных веществ – $3,5 \cdot F_{A,0} + 1,2 \cdot (F_A + F_B)$ руб/с.

Рассчитать необходимый реакционный объем и определить оптимальный состав исходной смеси при которых полные затраты на производство продукта были бы минимальными. Определить минимальные полные затраты на производство продукта.

Ответ: 0,003834 руб/с; 0,328 м³; 1,22.

18. Жидкофазную параллельную реакцию:



проводят в реакторе идеального смешения.

Константы скорости при 298 К, м³/(кмоль·с): $k_1=0,63$; $k_2=0,13$. Энергии активации, Дж/моль: $E_1=60000$; $E_2=100000$. Концентрация исходных веществ на входе в реактор, кмоль/м³: $C_{A,0}=0,12$; $C_{Y,0}=0,15$. Мольная скорость подачи реагента A $F_{A,0}=0,00254 \text{ кмоль/с}$. Степень конверсии реагента A – 0,95. Производственные затраты на обслуживание проточного РИС – 0,0038 руб/(с·м³).

Цена вещества A – 14 руб/кмоль; вещества Y – 10 руб/кмоль; вещества R – 54 руб/кмоль; вещества S – 7 руб/кмоль. Непрореагировавшие вещества A и Y можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется по 2 % веществ A и Y ; по 1 % веществ R и S .

Определить температуру процесса, при которой достигается максимальная прибыль производства. Определить производительность установки по продукту.

Ответ: 314 К; 0,02167 руб/с; 0,00164 кмоль/с.

19. Жидкофазная автокаталитическая реакция $A \longrightarrow R$, описываемая уравнением $r_A = (k + k_{\text{авт}} \cdot C_R) \cdot C_A$, проводится в реакторе идеального смешения.

Константы скорости $k = 0,0048 \text{ 1/с}$; $k_{\text{авт}} = 0,0064 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор – $0,12 \text{ кмоль/м}^3$; скорость подачи – $0,00254 \text{ кмоль/с}$. Цена вещества A – 16 руб/кмоль . Производственные затраты на обслуживание: проточного РИС – $0,38 \text{ руб/с} \cdot \text{м}^3$.

Определить объем реактора, обеспечивающий минимальную себестоимость продукта.

Ответ: $864,45 \text{ руб/кмоль } R$; $0,7309 \text{ м}^3$; степень конверсии вещества A – $0,145$.

20. Жидкофазную параллельную реакцию



предполагается проводить в реакторах идеального смешения. В наличии имеются 3 типа реакторов рабочим объемом $0,5$; $0,8$ и $1,3 \text{ м}^3$.

Производственные затраты на обслуживание реакторов: первого типа – $0,0038 \text{ руб/с} \cdot \text{м}^3$; второго – $0,0033 \text{ руб/с} \cdot \text{м}^3$; третьего – $0,0029 \text{ руб/с} \cdot \text{м}^3$. Константы скорости: $k_1 = 0,00252 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $k_2 = 0,00063 \text{ 1/с}$. Концентрация исходного вещества A на входе в реактор – $1,2 \text{ кмоль/м}^3$.

Цена вещества A – 14 руб/кмоль . Непрореагировавшее вещество A можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется 2% вещества A .

Определить: тип реактора который обеспечил бы производство продукта R по минимальной себестоимости; минимальную себестоимость продукта R в каждом типе реактора; оптимальные условия проведения процесса: степень конверсии и мольную скорость подачи исходного вещества A , производительность реакционного узла по продукту R .

Ответ: 1 – $0,198$; $41,39 \text{ руб/кмоль}$; $0,0074252 \text{ кмоль/с}$; $0,0005835 \text{ кмоль/с}$;
2 – $0,203$; $40,96 \text{ руб/кмоль}$; $0,0114584 \text{ кмоль/с}$; $0,0009220 \text{ кмоль/с}$;
3 – $0,208$; $40,61 \text{ руб/кмоль}$; $0,0179685 \text{ кмоль/с}$; $0,0014795 \text{ кмоль/с}$.

7. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ПРОДУКТА ASPEN HYSYS

В основу универсальной системы моделирования HYSYS заложены общие принципы расчетов материально-тепловых балансов технологических схем. Как правило, любое производство состоит из стадий (элементов), на каждой из которых производится определенное воздействие на материальные потоки и превращение энергии. Последовательность стадий обычно описывается с помощью технологической схемы, каждый элемент которой соответствует определенному технологическому процессу (или группе совместно протекающих процессов). Соединения между элементами технологической схемы соответствуют материальным и энергетическим потокам, протекающим в системе. В целом моделирование технологической схемы основано на применении общих принципов термодинамики и кинетики к отдельным элементам схемы и к системе в целом.

HYSYS включает набор следующих основных подсистем, обеспечивающих решение задачи моделирования химико-технологических процессов:

- набор термодинамических данных по чистым компонентам (база данных) и средства, позволяющие выбирать определенные компоненты для описания качественного состава рабочих смесей;
- средства представления свойств природных углеводородных смесей, главным образом – нефтей и газоконденсатов, в виде, приемлемом для описания качественного состава рабочих смесей, по данным лабораторного анализа;
- различные методы расчета термодинамических свойств, таких как коэффициента фазового равновесия, энтальпии, энтропии, плотности, растворимости газов и твердых веществ в жидкостях и фугитивности паров;
- набор моделей для расчета отдельных элементов технологических схем – процессов;
- средства для формирования технологических схем из отдельных элементов;

- средства для расчета технологических схем, состоящих из большого числа элементов, определенным образом соединенных между собой.

Библиотека программы HYSYS содержит данные по нескольким тысячам чистых веществ, что дает возможность использовать программу практически для любых технологических расчетов процессов добычи и переработки углеводородного сырья, нефтехимии и химии. На практике при решении задач, характерных для газовой и нефтяной промышленности, используются не более 100 компонентов.

7.1. Общие принципы работы с программой

При первом же знакомстве с программой HYSYS становится очевидным наличие огромного количества «степеней свободы»: имеется очень много способов для решения одной и той же задачи. В то же время действия пользователя являются весьма логичными и исходят из характера решаемой задачи.

Отметим четыре ключевых аспекта, лежащих в основе программы HYSYS:

1. Работа программы является событийно управляемой, что объединяет две важнейшие концепции: интерактивность и постоянный доступ к информации. Интерактивность означает, что информация обрабатывается программой по мере ее ввода с автоматическим выполнением вычислений. В то же время для задания информации нет необходимости обращаться к строго определенному месту в программе. Информация может быть введена или получена тогда, когда это нужно и из того места, где в данный момент находится пользователь.

2. В программе HYSYS объединены понятия модульных операций с непоследовательным алгоритмом решения. Информация не только обрабатывается в тот момент, когда она оказывается введенной и результаты всех вычислений тут же передаются по схеме как в направлении технологических потоков, так и в обратном направлении. Операции могут рассчитываться в любом направлении. При необходимости входные переменные операции вычисляются из известных выходных переменных. Результаты вычислений можно видеть сразу. Каждый элемент вычислений можно изучить с любой степенью детализации.

3. Важнейшим атрибутом программы является многосхемная архитектура. В пределах одного расчета можно организовать произвольное количество схем. Это не только позволяет использовать в каждой подсхеме свой пакет свойств, но и расширяет возможности интерактивного расчета. Большая схема может быть легко разбита на отдельные составляющие и в каждый момент времени пользователь работает с нужным участком технологической схемы.

4. Перечисленные аспекты объединяются объектно-ориентированным построением программы HYSYS. Отделение элементов интерфейса от программного модуля, реализующего инженерные расчеты, означает, что одна и та же информация может быть многократно показана в различных местах. Благодаря постоянной связи между экранами и технологической информацией всякое изменение этой информации мгновенно отражается на всех экранах, где она присутствует. Точно так же, для того чтобы поменять значение переменной, нет необходимости отыскивать для этого какой-то специальный экран – это можно сделать в любом экране, где выводится эта переменная.

7.1.1. Средства представления и анализа свойств нефтей и газовых конденсатов

Эти средства необходимы, чтобы на основе данных лабораторных исследований свойств нефтей, газоконденсатов и нефтепродуктов получить необходимые данные для адекватного представления этих смесей в моделирующей системе. Потоки углеводородов могут быть определены (заданы) с помощью лабораторных данных разгонки. Обычно эти данные состоят из собственно данных разгонки (ИТК, ASTM D86, ASTM D1160 или ASTM D2887), данных по плотности (средняя плотность и, возможно, кривая плотности) и, может быть, данных по молекулярной массе, содержанию легких компонентов, а также данных по специальным товарным свойствам, таким как температура застывания и содержание серы. Эта информация используется для генерации набора дискретных псевдокомпонентов, которые потом применяются для представления состава каждого потока, характеризуемого кривой разгонки.

7.1.2. Методы расчета термодинамических свойств

Моделирующая система HYSYS включает различные методы расчета термодинамических свойств, таких как коэффициентов фазового равновесия, энтальпии, энтропии, плотности, растворимости газов и твердых веществ в жидкостях и фугитивности паров. Имеются почти все опубликованные в литературе методы, а также специально разработанные методы, лицензированные у третьих фирм. Представленные в программе методы включают в себя:

- уравнения состояния, такие как метод Пенга–Робинсона для расчета коэффициентов фазового равновесия, энтальпий, энтропий и плотностей;
- обобщенные корреляции, такие как метод расчета коэффициентов фазового равновесия Чао–Сидера и метод расчета плотности жидкости API, методы коэффициентов активности жидкости, такие как

метод NRTL (Non-Random Two-Liquid – неслучайное двухжидкостное) для расчета коэффициента фазового равновесия;

- специальные методы расчета свойств специфических систем компонентов, таких как спирты, амины, гликоли и системы кислой воды.

Наиболее часто для моделирования процессов добычи, транспортировки и переработки природного газа и нефти используется уравнение состояния Пенга–Робинсона или его расширенная модификация, реализованная в программе HYSYS.

7.1.3. Средства моделирования отдельных процессов и аппаратов

Как правило, от состава средств моделирования отдельных процессов зависят функциональные возможности всей моделирующей системы. Как правило, все моделирующие системы включают средства для моделирования следующего набора процессов:

- ректификационных колонн произвольной конфигурации, включая колонны с расслаивающимися на тарелках жидкостями и с химическими реакциями на тарелках; нефтяных колонн, гидравлики ректификационных колонн с ситчатыми, клапанными и колпачковыми тарелками, и насадочных колонн;
- теплообменных аппаратов различных типов: нагревателей, холодильников, ребойлеров с паровым пространством, конденсаторов, воздушных холодильников;
- трубопроводов различных конфигураций (от горизонтальных до вертикальных), с использованием совершенных методов расчета гидравлических сопротивлений двухфазных потоков;
- реакторов: идеального вытеснения и идеального смешения, равновесных, стехиометрических, причем реакции могут протекать в трубе, в произвольной емкости, на тарелке ректификационной колонны. С помощью большого набора встроенных утилит возможен расчет:
- условий гидратообразования и его ингибирования, образования твердой углекислоты;
- точки росы по воде и углеводородам;
- товарных свойств нефтепродуктов;
- размеров емкостей и трубопроводов;
- нестационарного процесса сброса давления из емкости или системы емкостей в аварийном режиме.

7.1.4. Построение технологических схем из отдельных элементов

Система HYSYS имеет графический интерфейс, позволяющий формировать схемы непосредственно на экране компьютера, выбирая элементы из списка и соединяя их в определенном порядке. Этот ин-

терфейс называется окном PFD (Process Flowsheet Diagram, технологическая схема).

7.1.5. Расчет технологических схем

Любая задача моделирования эквивалентна большой системе нелинейных одновременно решаемых уравнений. Эта система включает расчет всех необходимых термодинамических свойств для всех потоков, расходов и составов с применением выбранных моделей расчета свойств и процессов. В принципе возможно решение всех этих уравнений одновременно, но в моделирующих системах обычно используется другой подход: каждый элемент схемы решается с применением наиболее эффективных алгоритмов, разработанных для каждого случая.

При расчете системы взаимосвязанных аппаратов в HYSYS последовательность расчета элементов определяется автоматически (или может быть задана пользователем). При наличии рециклов создается итерационная схема, в которой рецикловые потоки разрываются, и создается последовательность сходящихся оценочных значений. Эти значения получаются замещением величин, рассчитанных при предыдущем просчете схемы (Метод Простого Замещения) или путем применения специальных методов ускорения расчета рециклов – Вегштейна (Wegstein) и Бройдена (Broyden).

7.2. Моделирование и оптимизация процесса каталитической паровой конверсии метана

Синтез-газ – смесь монооксида углерода и водорода. В промышленности получают паровой конверсией метана, парциальным окислением метана, газификацией угля. В зависимости от применяемого сырья и вида конверсии (водяным паром или нестехиометрическим количеством кислорода) соотношение компонентов в газовой смеси изменяется в широких пределах.

Основные области использования синтез-газа: получение монооксида углерода (для синтеза органических веществ), водорода (для производства аммиака), производство метанола, оксосинтез, синтез Фишера–Тропша.

Пример. Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при 860 °С и давлении 16 ата. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение $H_2:CO$ в конвертированном газе равно 3,5:1. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



Решение. Решение этой задачи при помощи программного комплекса Aspen HYSYS осуществляется в несколько этапов:

- 1) создание набора единиц измерения;
- 2) выбор компонентов;
- 3) выбор термодинамического пакета свойств;
- 4) создание набора реакций;
- 5) задание сырьевых потоков;
- 6) задание и расчет смесителя и перегревателя;
- 7) задание и расчет равновесного реактора при фиксированном мольном соотношении водяного пара к метану;
- 8) нахождение мольного соотношения водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение $H_2:CO$ в конвертированном газе равно 3,5:1 (оптимизация процесса).

В настоящем примере рассматривается схема получения синтез-газа паровой конверсией метана (см. рис. 7.1).

Метан ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 16,5 ата) смешивается с перегретым водяным паром ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$; 16,5 ата) в смесителе Mixer-100, и парогазовая смесь поступает в подогреватель H-100, где нагревается до температуры $540\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подогретая парогазовая смесь далее поступает в реактор ERV-100, где на никелевом катализаторе при температуре $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит конверсия метана до синтез-газа. Время контакта (в промышленных реакторах) выбирается достаточно большим, чтобы в реакционной системе установилось динамическое равновесие между исходными реагентами и продуктами реакции.

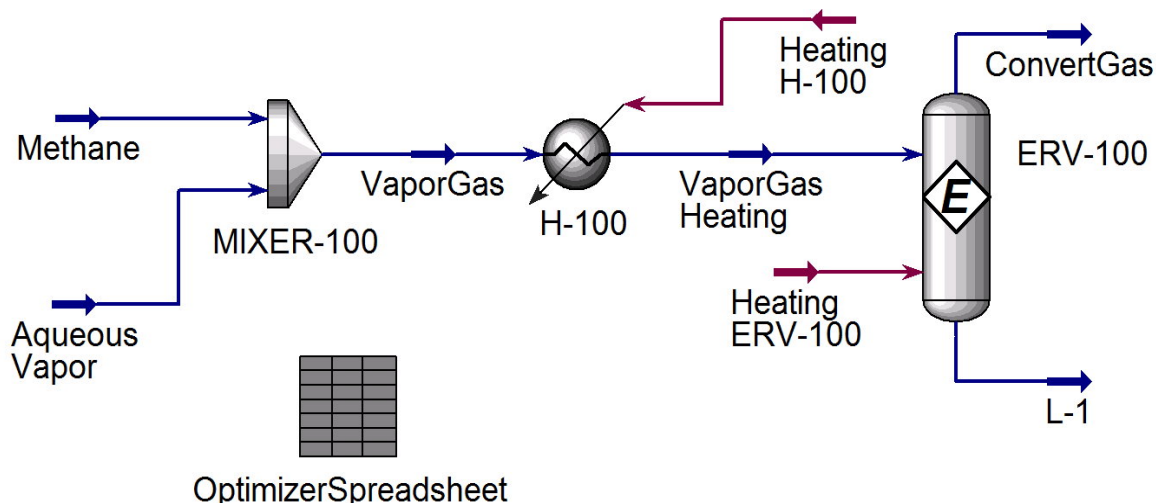


Рис. 7.1. Технологическая схема конверсии метана водяным паром

Чтобы начать новую задачу выберите из меню **File > New > Case**. На экране появится стартовый лист новой задачи (см. рис. 7.2).

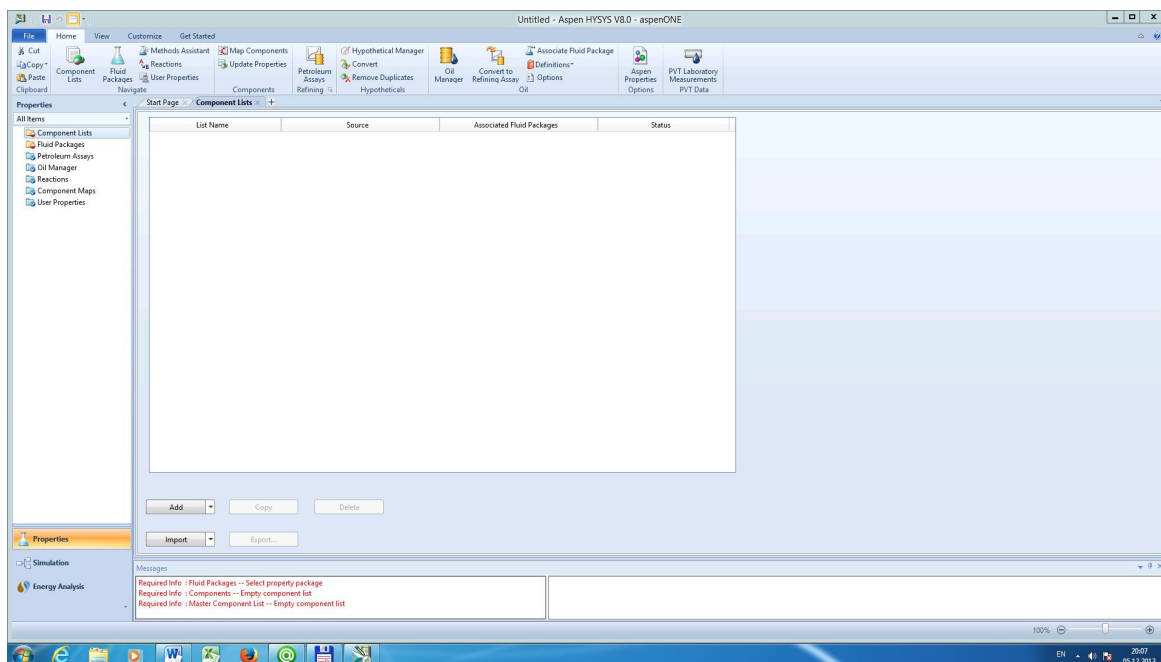


Рис. 7.2. Окно «Новая задача (случай)»

7.2.1. Создание набора единиц измерения

Из меню **File**, выберите **Options**. Это откроет окно **Simulation Options**. В первой колонке выбираем **Units Of Measure** (см. рис. 7.3).

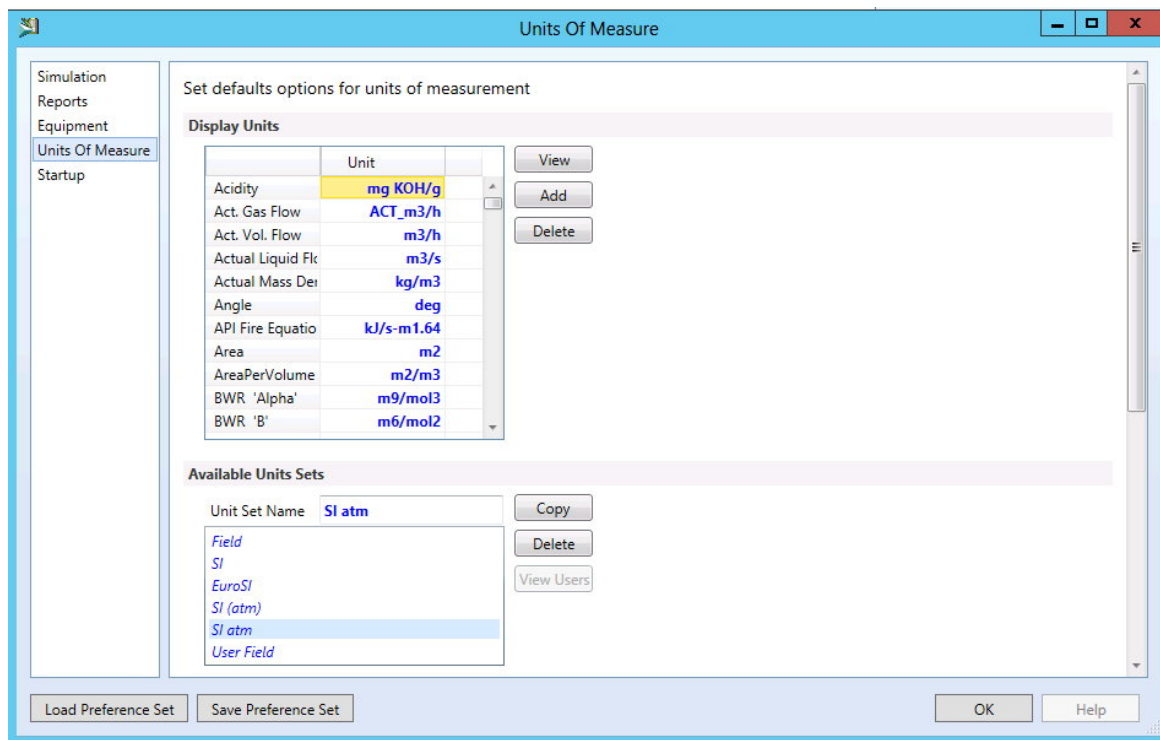


Рис. 7.3. Окно «Единицы измерений»

Из списка доступных наборов выберите набор единиц, который вы желаете использовать для моделирования. Выбираем **SI atm**. Нажимаем **OK**. Система единиц измерений – SI, единица измерения давления – атм, единица измерения температуры – °C.

7.2.2. Выбор компонентов

В стартовом листе (см. рис. 7.2) выбираем **Component Lists**, нажимаем кнопку **Add**.

Существует несколько способов выбора компонентов. Один из них – использование возможности поиска по шаблону. В поле **Search for** (см. рис. 7.4) вводите имя или формулу компонента, пока нужный компонент не окажется первым в списке. Дважды щелкните по компоненту курсором мыши или нажмите кнопку **Add**. Компонент окажется в списке выбранных компонентов. Имейте в виду, что каждый компонент имеет условное имя (тривиальное название), полное имя (номенклатурное название) и формулу. Поиск можно проводить по любому имени или формуле.

В появившемся окне (см. рис. 7.4) выбираем компоненты реакционной системы: CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂.

Ошибочно добавленный компонент можно убрать из этого списка, выделив его, а затем нажав на кнопку **Remove** или нажав клавишу **<Delete>** на клавиатуре.

Набор выбранных компонентов сохраняется под именем «Component List-1»

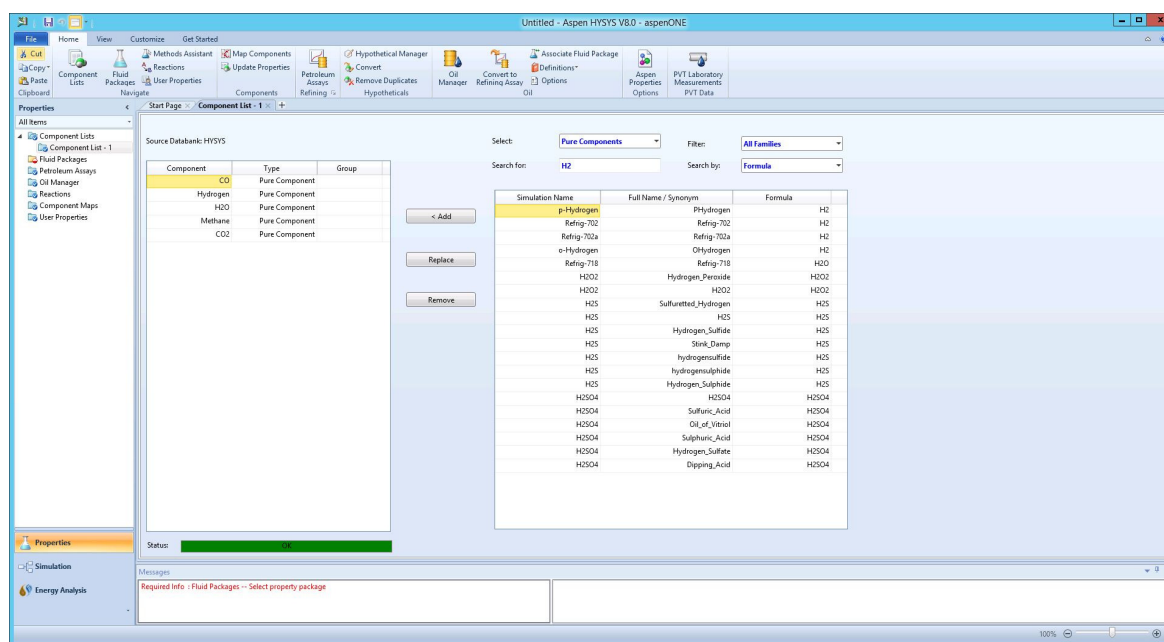


Рис. 7.4. Окно выбора компонентов «Component Lists»

7.2.3. Выбор термодинамического пакета свойств

В стартовом листе выбираем **Fluid Packages**.

В появившемся окне (см. рис. 7.5) выбираем термодинамический пакет **Peng-Robinson**. Выбранный пакет свойств сохраняется в задаче под именем «Basis – 1». По умолчанию вновь созданный пакет свойств поставлен в соответствие главной задаче.

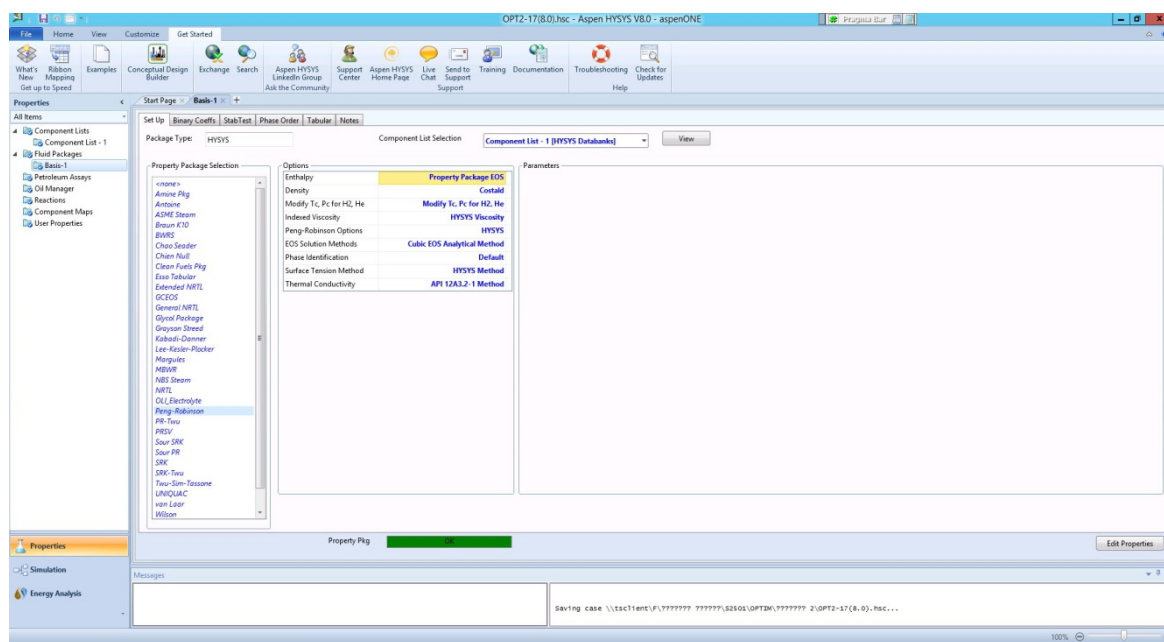


Рис. 7.5. Окно выбора пакета свойств

HYSYS позволяет экспортировать созданный пакет свойств и сохранить его в файле с расширением .frk. В дальнейшем этот пакет свойств может использоваться в других задачах.

7.2.4. Создание набора реакций

В стартовом листе выбираем **Reactions** (см. рис. 7.6).

При помощи кнопок «Add», «Delete Set», «Copy Set», «Add to FP», «Detach from FP», «Import Set», «Export Set» можно добавить, удалить, скопировать набор реакций, добавить набор реакций к задаче, отключить набор, импортировать и экспортировать набор.

Нажимаем кнопку «Add».

В появившемся окне (см. рис. 7.7) выбираем «Equilibrium» и нажимаем кнопку «Add Reaction». Закрываем дочернее окно «Reactions».

В окне менеджера реакций появляется добавленная равновесная реакция «Rxn-1».

Дважды щелкаем левой кнопкой мыши на «Rxn-1». Появляется новое дочернее окно «Equilibrium Reaction: Rxn-1», лист «Stoichiometry».

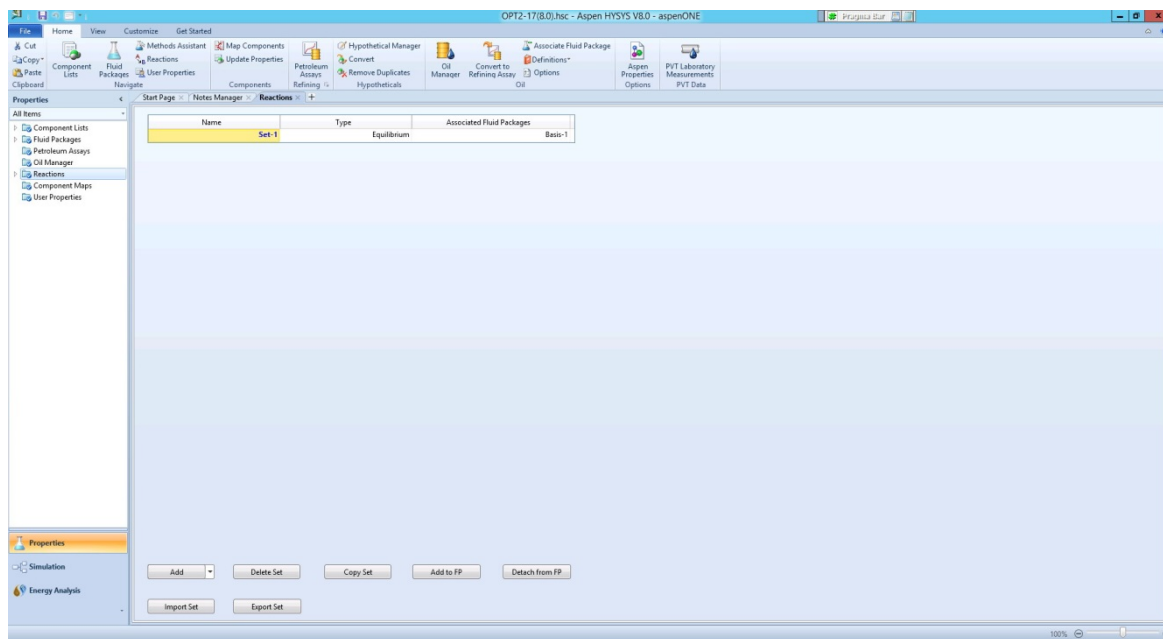


Рис. 7.6. Окно менеджера реакций

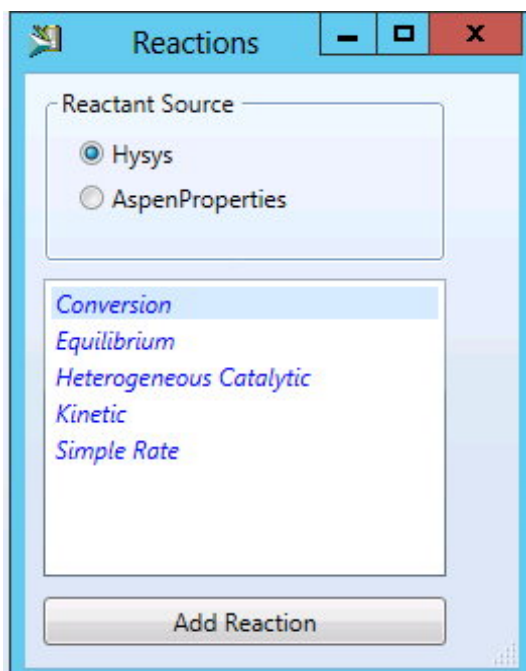
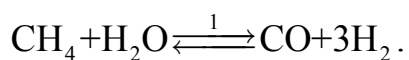


Рис. 7.7. Окно выбора типа реакций «**Reactions**»

Нажимаем на «****Add Comp****» и выбираем компоненты для первой реакции: CH₄, H₂O, CO, H₂.



В колонке «**Stoich Coeff**» вводим стехиометрические коэффициенты для каждого компонента: со знаком «-» – для исходных реагентов; со знаком «+» – для продуктов реакции (см. рис. 7.8).

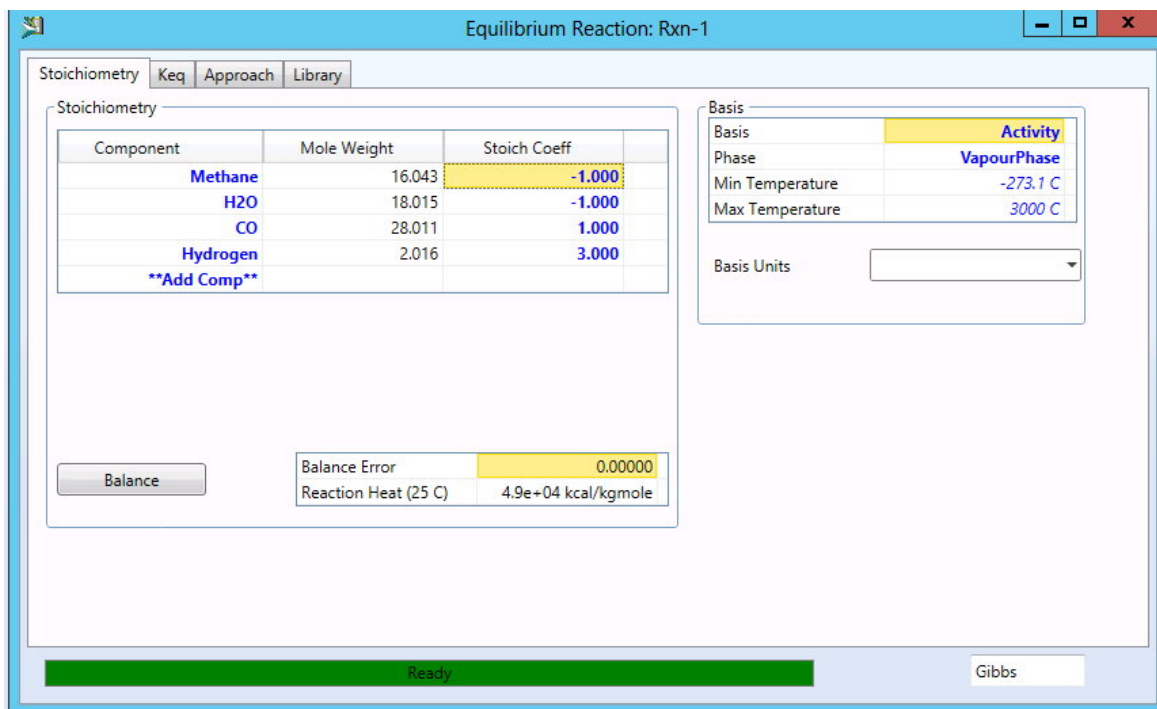


Рис. 7.8. Дочернее окно «*Equilibrium Reaction: Rxn-1*», лист «*Stoichiometry*»

В дочернем окне «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**» нажимаем на лист «**Keq**» (см. рис. 7.9).

На этом листе можно выбрать различные способы расчета константы равновесия K_p для реакции **Rxn-1**.

При выборе «**Ln(Keq) Equation**», константа равновесия определяется по эмпирическому уравнению

$$\ln(K_{eq}) = a + b,$$

где $a = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T$; $b = E \cdot T^2 + F \cdot T^3 + G \cdot T^4 + H \cdot T^5$; A, B, C, D, E, F, G, H – константы эмпирического уравнения; T – температура, K .

При выборе «**Gibbs Free Energy**», константа равновесия определяется по уравнению

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta G(\text{reaction})}{RT},$$

где $\Delta G(\text{reaction})$ – значение свободной энергии Гиббса реакции, определяемой по внутренней базе данных HYSYS; T – температура, K .

При выборе «**Fixed Keq**», константа равновесия имеет фиксированное значение и не зависит от температуры.

При выборе «**Keq vs. T Table**», константа равновесия определяется по табличным данным пользователя.

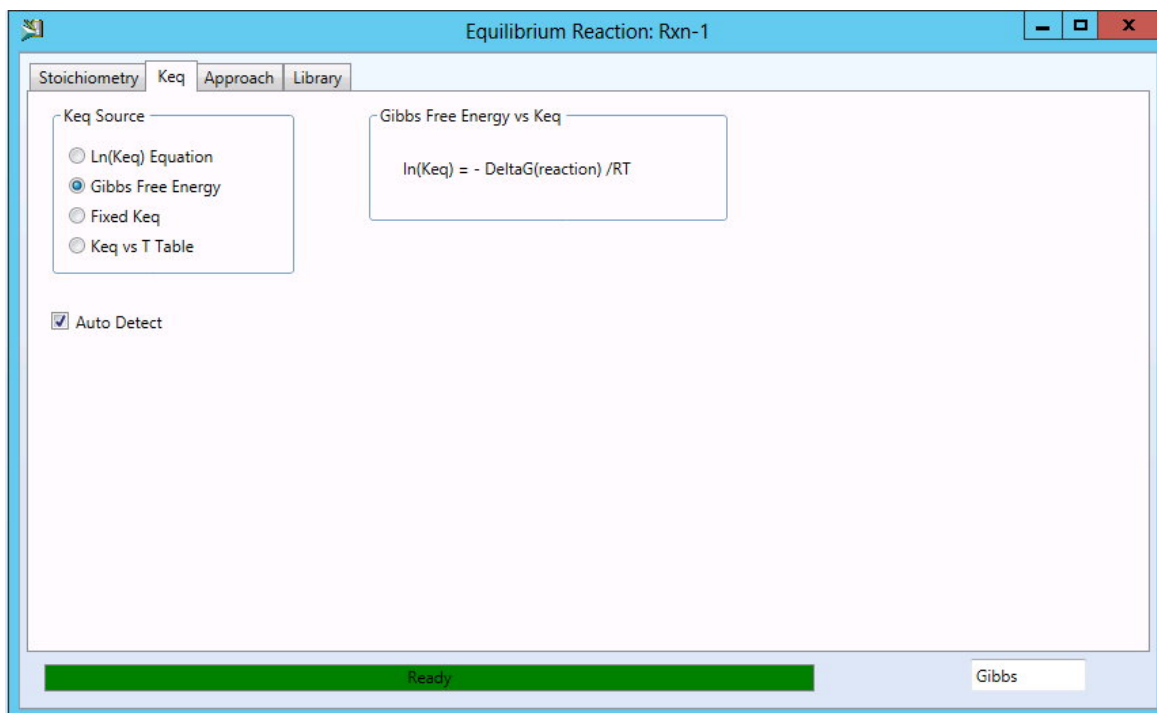


Рис. 7.9. Дочернее окно «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**», лист «**KEq**»

Выбираем «**Gibbs Free Energy**».

В дочернем окне «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**» нажимаем на лист «**Approach**» (см. рис. 7.10).

При определенных условиях процесса, реакция может не достигать фактического равновесия. Степень приближения к состоянию равновесия можно задать на этом листе.

$$\text{Степень приближения, \%} = C_0 + C_1 \cdot T + C_2 \cdot T^2,$$

где C_0 , C_1 , C_2 – константы; T – температура, К.

Выбираем 100 %: $C_0 = 100$; $C_1 = 0$; $C_2 = 0$.

В дочернем окне «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**» нажимаем на лист «**Library**» (см. рис. 7.11).

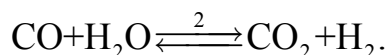
На этом листе представлены реакции, имеющиеся в библиотеке HYSYS.

Можно в самом начале, после входа в менеджер реакций (см. рис. 7.6), нажав кнопку «**Add Library Rxn**» добавить все библиотечные реакции к создаваемому набору реакций.

Закрываем дочернее окно «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**».

В окне менеджера реакций нажимаем кнопку «**Add Reaction**».

Повторяем все вышерассмотренные пункты для второй реакции **Rxn-2**



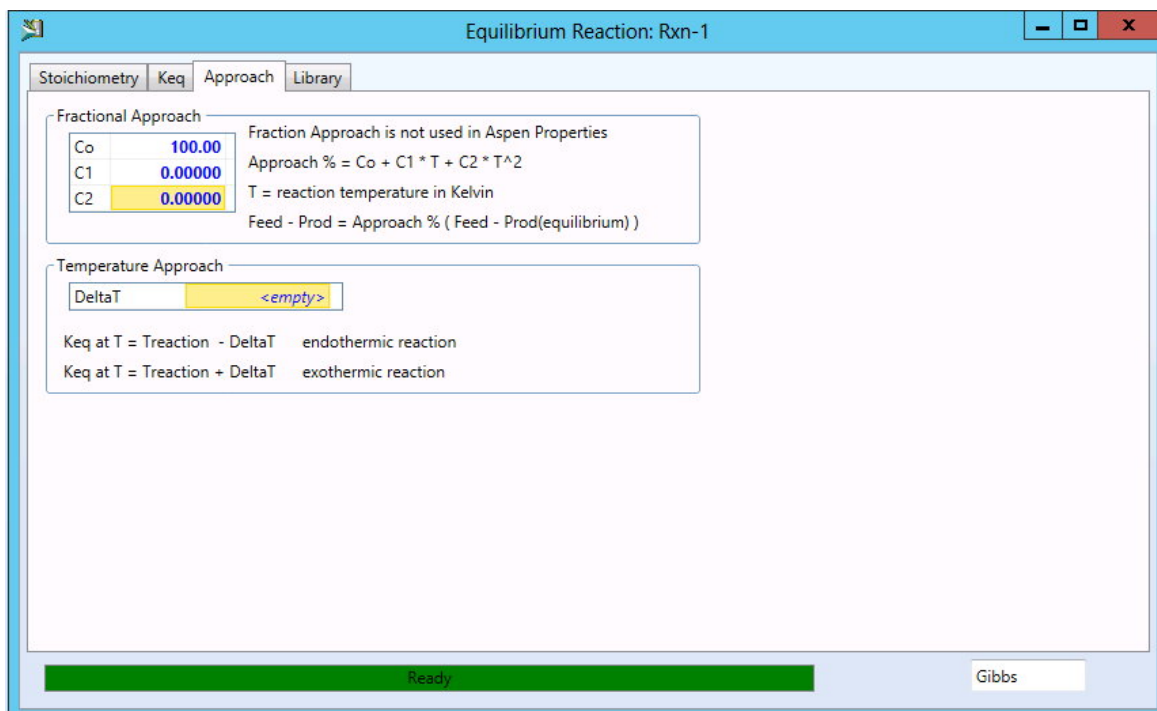


Рис. 7.10. Дочернее окно «*Equilibrium Reaction: Rxn-1*», лист «*Approach*»

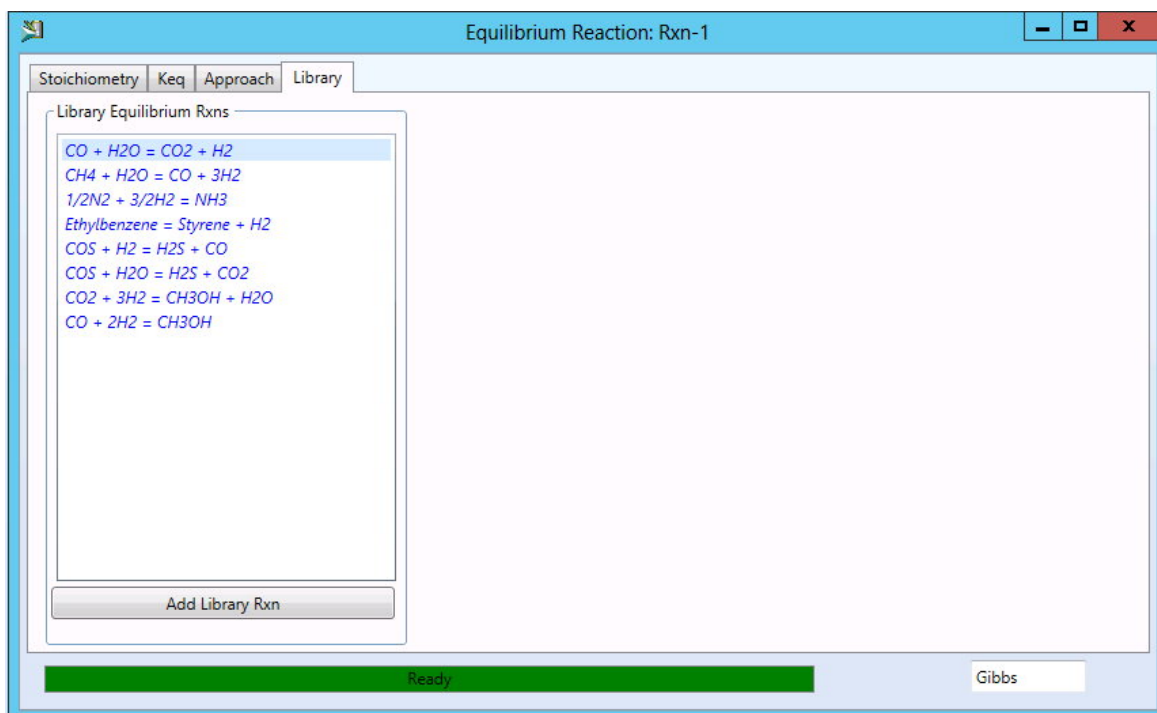


Рис. 7.11. Дочернее окно «*Equilibrium Reaction: Rxn-1*», лист «*Library*»

После введения всех данных по реакциям нажимаем кнопку «**Add to FP**» в верхнем правом углу менеджера реакций. В появившемся дочернем окне «**Add Set-1**» нажимаем кнопку «**Add Set to Fluid Package**».

Набор реакций **Set-1** добавлен к нашей задаче.

Вид менеджера реакций после всех вышеописанных процедур представлен на рис. 7.12.

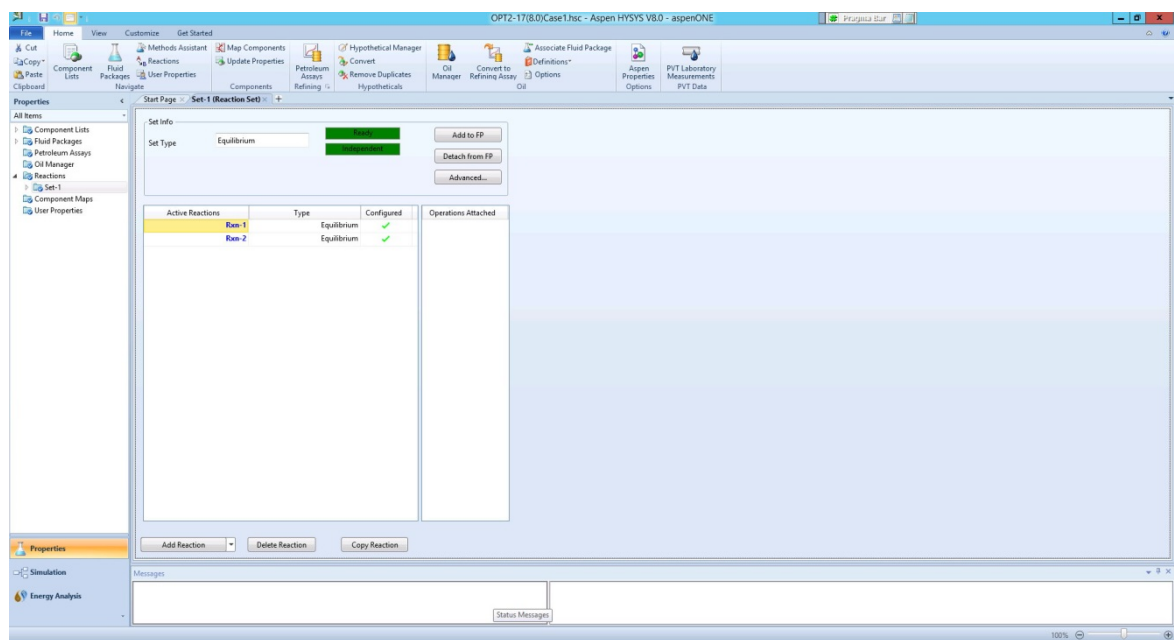


Рис. 7.12. Окно менеджера реакций после добавления набора Set-1 к задаче

Теперь Вы можете начать задавать потоки и операции в расчетной среде HYSYS. Чтобы выйти из стартового листа и войти в расчетную среду, нажмите «**Simulation**» в левом нижнем углу стартового листа. Появившийся рабочий лист (**Flowsheet Main**) имеет вид, представленный на рис. 7.13.

Прежде чем начать добавление потоков, советуем сохранить задачу. Для этого выберите «**Save**» из меню «**File**» и сохраните задачу под оригинальным именем.

Окно (**Flowsheet Main**) является графическим отображением топологии технологической схемы. Система HYSYS имеет графический интерфейс, позволяющий формировать схемы непосредственно на экране компьютера, выбирая элементы из списка (или из вспомогательного окна «**Palette**») и соединяя их в определенном порядке. Этот интерфейс называется окном PFD (Process Flow Diagram – технологическая схема процесса). На PFD можно показывать потоки, операции и их взаимосвязь. Вы можете помещать на PFD различные информационные таблицы и подписи. По умолчанию в окне графического экрана имеется только одна страница PFD. Если нужно, Вы можете добавить дополнительные страницы PFD для дополнительной детализации и пояснения наиболее важных участков технологической схемы.

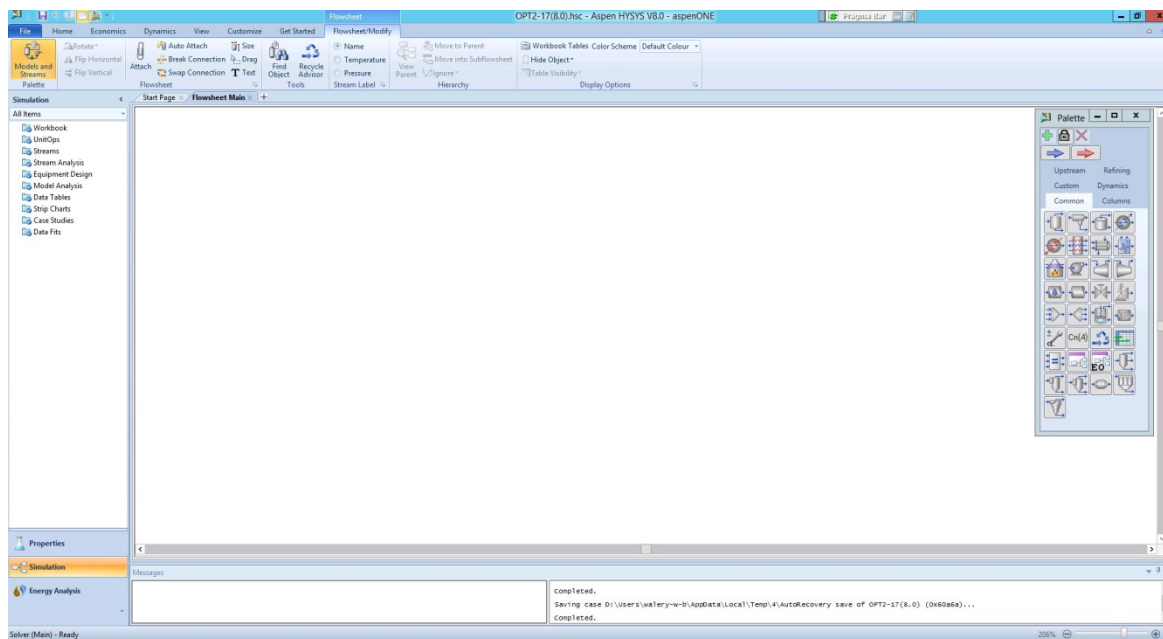


Рис. 7.13. Окно «*Flowsheet Main*»

7.2.5. Задание сырьевых потоков

Добавление материальных потоков в схему установки.

В HYSYS имеется два типа потоков: материальный (**Material Stream** – синяя стрелка) и энергетический (**Energy Stream** – красная стрелка). Материальный поток имеет состав и такие параметры, как температуру, давление и расход. Энергетический поток имеет только один параметр – теплосодержание.

Перетащите синюю стрелку из вспомогательного окна «**Palette**» на рабочий стол **PFD**, или дважды щелкните курсором мыши по значку материального потока. Если Вы использовали первый способ, то на рабочем столе **PFD** появляется синяя стрелка – материальный поток **1**. Дважды щелкните курсором мыши по значку материального потока – появится специализированное окно «**Material Stream 1**» (см. рис. 7.14). Если Вы использовали второй способ, то сразу появится специализированное окно «**Material Stream 1**», а на рабочем столе **PFD** синяя стрелка – материальный поток **1**.

На вкладке «**Conditions**» в строке «**Stream Name**» введите имя потока – «**Methane**».

Перейдите на вкладку «**Composition**» и введите состав потока в мольных долях. Если состав задается в других единицах, нажмите кнопку «**Edit**» и выберите нужные единицы. В строке «**Methane**»/«**Mole Fractions**» введите 1 и нажмите клавишу «**Enter**». Появится дополнительное окно «**Input Composition for Stream: Material Stream: Methane**» (см. рис. 7.15). Нажимаем кнопку «**Normalize**». Состав потока «**Methane**» нормализуется (см. рис. 7.16). Нажимаем кнопку «**Ok**».

Перейдите на вкладку «**Conditions**». Следующий шаг – задание температуры, давления и мольного расхода потока, в нашем случае это 20 °C, 16,5 атм и 1 кмоль/час, соответственно.

Worksheet	Stream Name	Value
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1
Properties	Temperature [C]	<empty>
Composition	Pressure [atm]	<empty>
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	<empty>
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	<empty>
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	<empty>
User Variables	Molar Enthalpy [kcal/kgmole]	<empty>
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	<empty>
Cost Parameters	Heat Flow [kcal/h]	<empty>
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
	Fluid Package	Basis-1
	Utility Type	

Unknown Compositions

Delete Define from Other Stream...

Рис. 7.14. Специализированное окно «**Material Stream 1**»

	MoleFraction
Methane	1.0000
Hydrogen	<empty>
CO2	<empty>
CO	<empty>
H2O	<empty>

Composition Basis

☒ Mole Fractions
☐ Mass Fractions
☐ Liq Volume Fractions
☐ Mole Flows
☐ Mass Flows
☐ Liq Volume Flows

Composition Controls

Erase
 Normalize

Cancel

Equalize Composition Total 1.0000 OK

Рис. 7.15. Специализированное окно «**Input Composition for Stream**»

HYSYS допускает ввод величин в любых удобных для Вас единицах измерения, автоматически преобразуя их в единицы, принятые по умолчанию. Если нужно задать параметр в единицах, отличных

от принятых по умолчанию, введите числовое значение и нажмите пробел. Из списка выберите нужные единицы.

После введения всех исходных данных, специализированное окно «**Material Stream: Methane**» будет выглядеть следующим образом (см. рис. 7.17).

	MoleFraction
Methane	1.0000
Hydrogen	0.0000
CO2	0.0000
CO	0.0000
H2O	0.0000

Composition Basis

- ☒ Mole Fractions
- ☐ Mass Fractions
- ☐ Liq Volume Fractions
- ☐ Mole Flows
- ☐ Mass Flows
- ☐ Liq Volume Flows

Composition Controls

Erase

Normalize

Cancel

OK

Equalize Composition

Total 1.0000

Рис. 7.16. Специализированное окно «*Input Composition for Stream*» после нормализации

Worksheet	Stream Name	Methane
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1.0000
Properties	Temperature [C]	20.00
Composition	Pressure [atm]	16.50
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	1.000
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	16.04
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	5.358e-002
User Variables	Molar Enthalpy [kcal/kgmole]	-1.802e+004
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	158.9
Cost Parameters	Heat Flow [kcal/h]	-1.802e+004
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	23.59
	Fluid Package	Basis-1
	Utility Type	

OK

Delete Define from Other Stream...

Рис. 7.17. Специализированное окно «*Material Stream: Methane*»

Аналогичным образом создаем поток 2 – поток водяного пара «**Aqueous Vapor**». Исходные данные по потоку водяного пара: температура, давление и мольный расход потока – 350 °C, 16,5 атм и 0,8988 кмоль/час, соответственно (см. рис. 7.18).

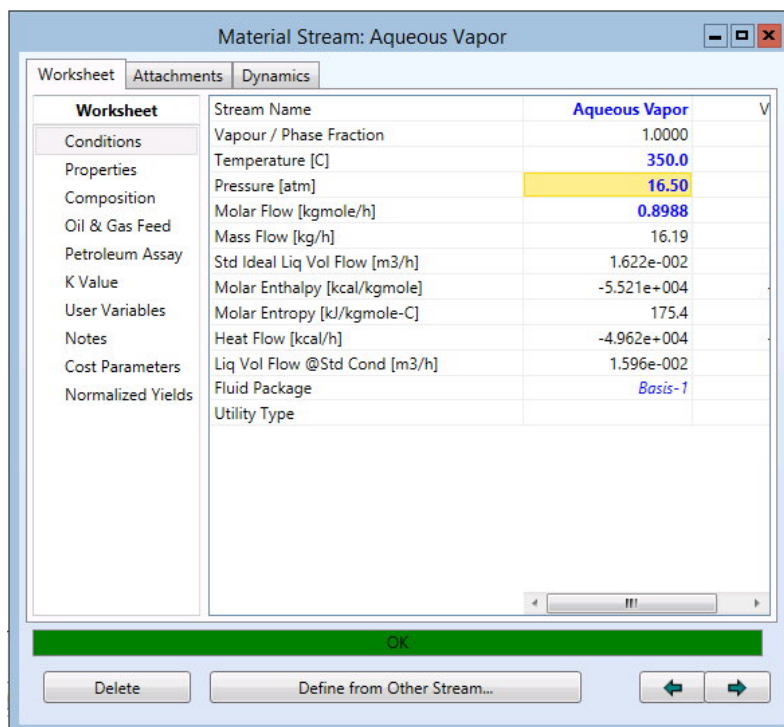


Рис. 7.18. Специализированное окно «**Material Stream: Aqueous Vapor**»

7.2.6. Задание и расчет смесителя и перегревателя

Метан и водяной пар смешиваются, и парогазовая смесь направляется в теплообменник для подогрева до температуры 540 °C.

Чтобы добавить на рабочий стол **PFD** операцию смешения на панели «**Palette**», выберите «**Common**» и дважды щелкните курсором мыши по значку операции «**Mixer**». На рабочем столе добавляется значок операции смешения и появляется окно «**Mixer**» (см. рис. 7.19).

Операция Смеситель «**Mixer**»

Наименование операции (**Name**): MIXER-100.

Вход (**Inlets**): вход 1 – **Inlets/«Stream»/поток «Methane»**; вход 2 – **Inlets/«Stream»/поток «Aqueous Vapor»**.

Выход (**Outlet**): поток «**VaporGas**».

Окно операции смешения после этого будет выглядеть следующим образом (см. рис. 7.20).

Чтобы добавить на рабочий стол **PFD** операцию подогревателя на панели «**Palette**», дважды щелкните курсором мыши по значку опера-

ции «**Heater**». На рабочем столе добавляется значок операции подогревателя и появляется окно «**Heater**» (см. рис. 7.21).

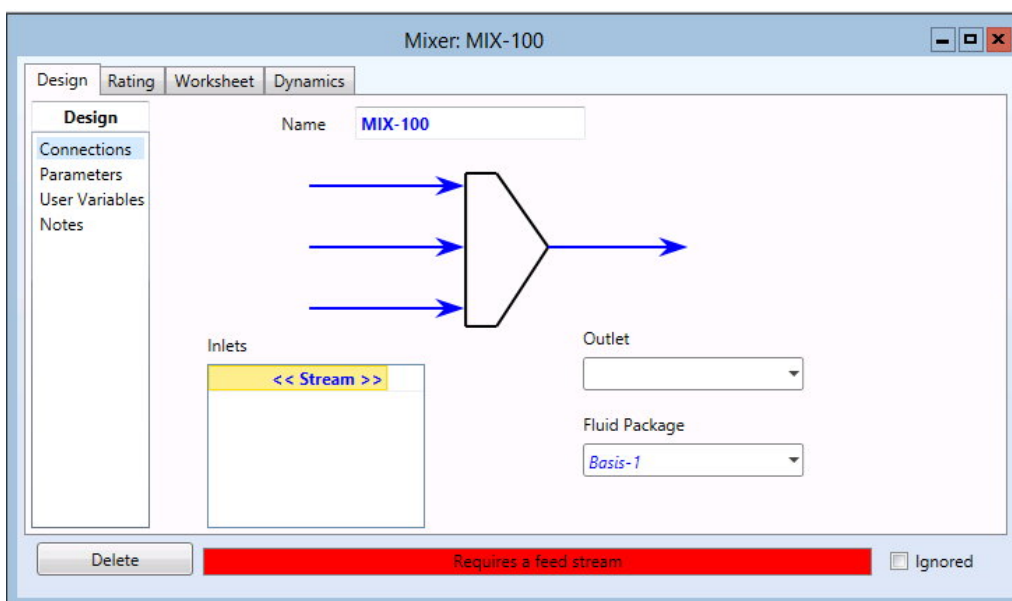


Рис. 7.19. Окно операции Смеситель «**Mixer**»

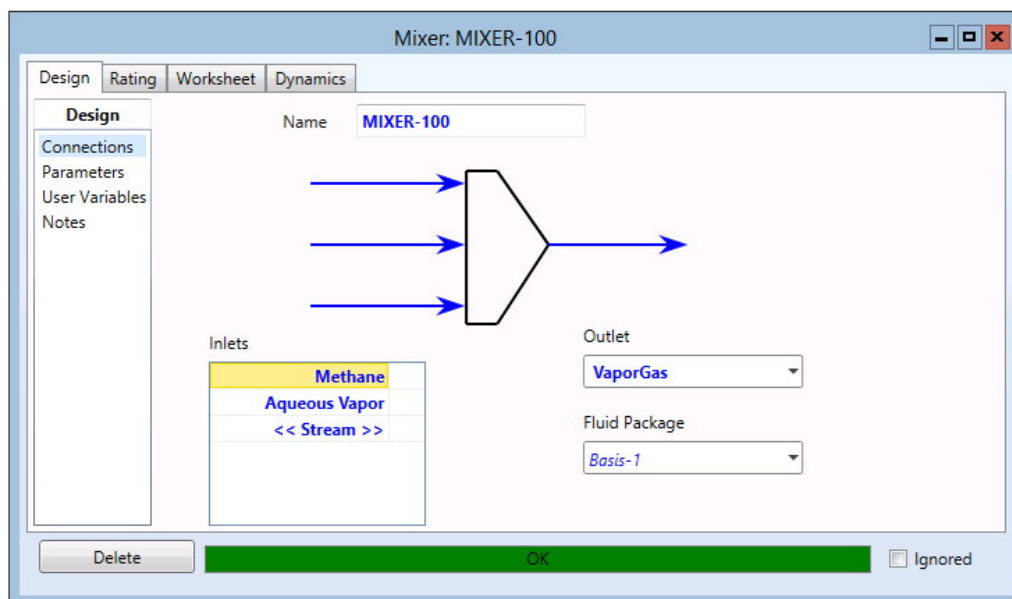


Рис. 7.20. Окно операции Смеситель «**Mixer**» после задания входных и выходных потоков

Операция Подогреватель «**Heater**»

Лист «**Design**»/«**Connections**»

Наименование операции (**Name**): Н-100.

Вход (**Inlet**): поток «**VaporGas**».

Выход (**Outlet**): поток «**VaporGas Heating**».

Энергетический поток (**Energy**): Heating H-100.
Лист «Worksheet»/«Conditions» (см. рис. 7.22)

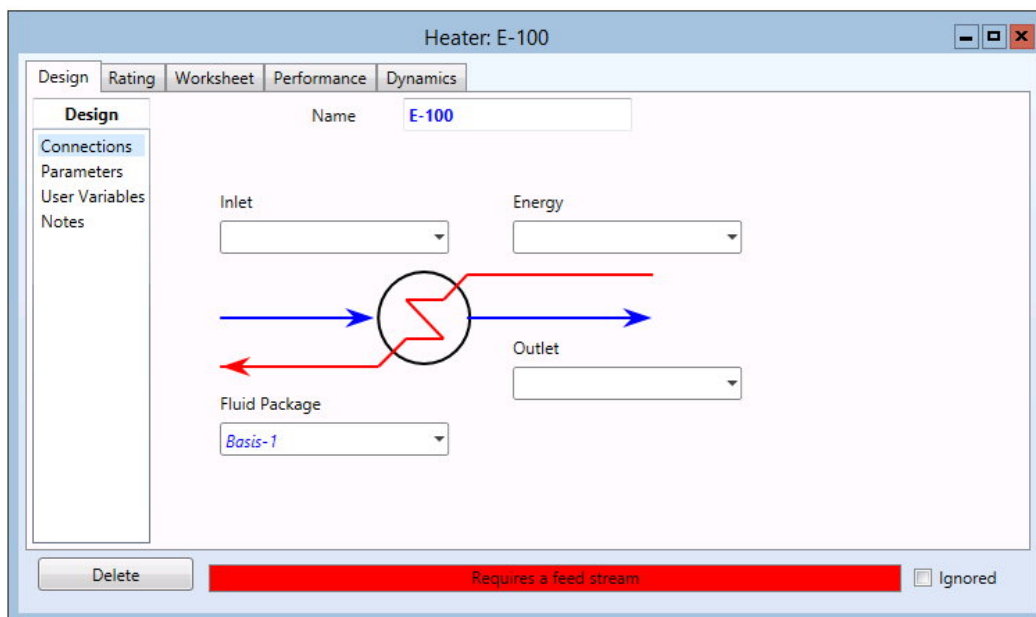


Рис. 7.21. Окно операции Подогреватель «Heater»,
страница «Design»

Name	VaporGas	VaporGas Heatin	Heating H-100
Vapour	0.9978	1.0000	<empty>
Temperature [C]	168.5	540.0	<empty>
Pressure [atm]	16.50	16.40	<empty>
Molar Flow [kgmole/h]	1.899	1.899	<empty>
Mass Flow [kg/h]	32.23	32.23	<empty>
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	6.981e-002	6.981e-002	<empty>
Molar Enthalpy [kcal/kgmole]	-3.562e+004	-3.148e+004	<empty>
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	175.0	203.2	<empty>
Heat Flow [kcal/h]	-6.764e+004	-5.978e+004	7859

Рис. 7.22. Окно операции Подогреватель «Heater»,
страница «Worksheet»

Колонка: «**VaporGas Heating**».
Температура: 540 °C.
Давление: 16,4 атм.

7.2.7. Задание и расчет равновесного реактора при фиксированном мольном соотношении водяного пара к метану

Равновесный реактор HYSYS представляет собой объект, моделирующий равновесные реакции. Выходящие потоки из равновесного реактора находятся в состоянии химического и физического равновесия и определяются только внешними условиями на выходе из реактора (температура, давление). Равновесный реактор HYSYS может моделировать неограниченное число параллельных и последовательных равновесных реакций.

При паровой конверсии метана в системе протекают две независимые равновесные реакции:



Мольное отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в конвертированном газе зависит от мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ в исходной паро-газовой смеси, температуры и давления на выходе из реактора. Чтобы найти мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ в исходной паро-газовой смеси, при котором отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в конвертированном газе равно 3,5:1, необходимо провести ряд расчетов равновесного состава при различном начальном мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$.

Чтобы добавить на рабочий стол **PFD** операцию равновесного реактора на панели «**Palette**»/«**Columns**», дважды щелкните курсором мыши по значку операции «**Equilibrium Reactor**». На рабочем столе добавляется значок операции равновесного реактора и появляется окно «**Equilibrium Reactor**».

Лист «Design»/«Connections»

Наименование операции (Name): ERV-100.

Вход (Inlets): поток «**VaporGas Heating**».

Выход (Vapour Outlet): поток «**ConvertGas**».

Выход (Liquid Outlet): поток «**L-1**».

Энергетический поток (Energy): **Heating ERV-100.**

Лист «Design»/«Parametrs»

Перепад давления (Delta P): 0,4 atm.

Лист «Reactions»/«Detail» (см. рис. 7.23)

Набор реакций (Reaction Set): Set-1.

Лист «Worksheet»/«Conditions» (см. рис. 7.24)

Колонка: «**ConvertGas**».

Температура: 860 °C.

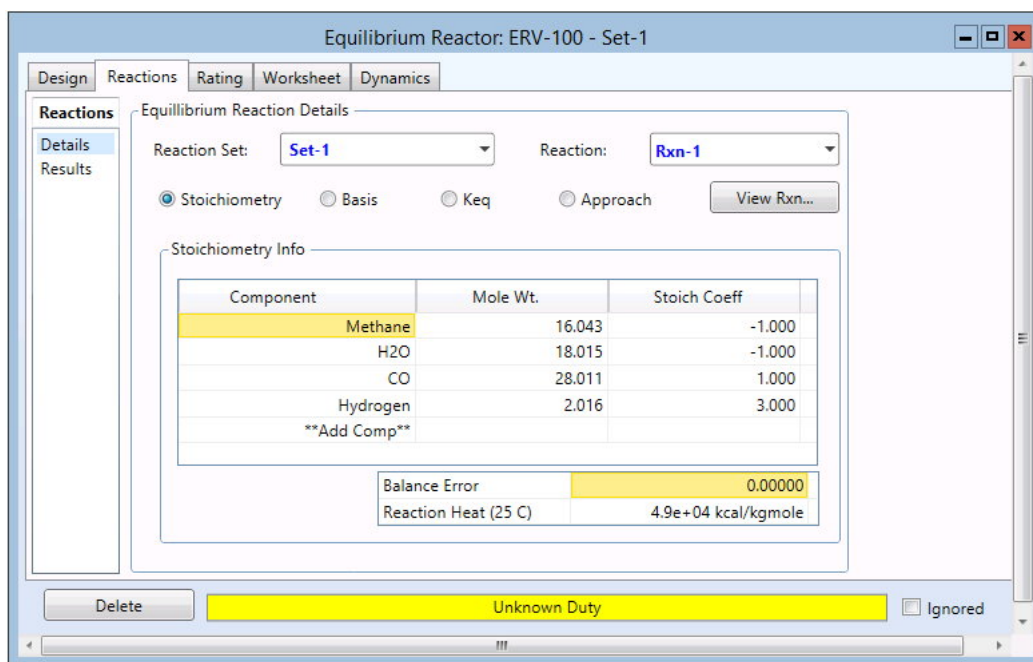


Рис. 7.23. Окно операции «*Equilibrium Reactor*», страница «*Reactions*»

Equilibrium Reactor: ERV-100 - Set-1

Design Reactions Rating Worksheet Dynamics

Worksheet Conditions Properties Composition PF Specs

Name	VaporGas Heating	L-1	ConvertGas	Heating ERV
Vapour	1.0000	0.0000	1.0000	<en
Temperature [C]	540.0	860.0	860.0	<en
Pressure [atm]	16.40	16.00	16.00	<en
Molar Flow [kgmole/h]	1.899	0.0000	2.992	<en
Mass Flow [kg/h]	32.23	0.0000	32.24	<en
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	6.981e-002	0.0000	9.915e-002	<en
Molar Enthalpy [kcal/kgmole]	-3.148e+004	-7509	-7509	<en
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	203.2	176.6	176.6	<en
Heat Flow [kcal/h]	-5.978e+004	-0.0000	-2.247e+004	3.731e

Delete OK Ignored

Рис. 7.24. Окно операции «*Equilibrium Reactor*», страница «*Worksheet*»

Результаты расчета можно просмотреть непосредственно в окне «**Equilibrium Reactor**» (данные только по равновесному реактору), а можно в рабочей тетради (**Workbook**), открыв ее щелчком левой кнопки мыши на навигационной панели (первая колонка листа «**Flowsheet Main**») или на панели «**Home**»/«**Workbook**» (см. рис. 7.25–7.27).

7.2.8. Оптимизация процесса.

Нахождение мольного соотношения водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение $H_2:CO$ в конвертированном газе равно 3,5:1

Система Aspen HYSYS имеет встроенную программу оптимизации по многим переменным. После того как схема построена и рассчитана, с помощью оптимизатора можно найти оптимальные условия, которые минимизируют или максимизируют некоторую целевую функцию. Объектно-ориентированная структура программы HYSYS делает оптимизатор исключительно мощным средством, поскольку он обеспечивает доступ к очень широкому диапазону технологических переменных.

Оптимизатор используется только в **стационарном режиме**, он не применим в **динамическом режиме**.

Оптимизатор имеет свою собственную электронную таблицу, которая позволяет задавать целевую функцию, а также любые функции, используемые в качестве ограничений. Вы можете, например, построить целевую функцию, которая максимизирует доход или минимизирует расход внешних теплоносителей и хладагентов, или минимизирует величину производства $K \cdot F$ схемы теплообмена. При описании оптимизатора мы используем следующую терминологию:

Термин	Описание
Варьируемые переменные	Переменные, величины которых изменяются программой, для того чтобы минимизировать или максимизировать целевую функцию. Пользователь задает верхнюю и нижнюю границы для всех варьируемых переменных, и эти границы используются для локализации области поиска оптимума, а также с целью нормализации
Целевая функция	Функция, значение которой должно быть минимизировано или максимизировано. Описание целевой функции пользователем производится с помощью весьма гибких средств. Основным объектом здесь является электронная таблица оптимизатора, которая позволяет импортировать значения технологических переменных и задавать целевую функцию. Электронная таблица оптимизатора использует все возможности электронной таблицы главной схемы

Термин	Описание
Функции-ограничения	В электронной таблице оптимизатора можно задать функции-ограничения типа неравенств и типа равенств. Например, можно потребовать, чтобы производство некоторых двух переменных удовлетворяло неравенству ($A \cdot B < K$). При работе с ограничениями типа равенств могут использоваться методы Бокса, Смешанный метод и метод Последовательного квадратичного программирования (SQP). Если заданы ограничения типа неравенств, может использоваться метод SQP. Для задачи без ограничений могут использоваться методы Флетчера–Ривса и квази-ньютоновские

Пользователь задает не только целевую функцию, но и настроечные параметры алгоритма оптимизации, такие как максимальное число итераций, допуски, а также специфические параметры, используемые тем или иным оптимизационным алгоритмом.

В нашем примере нахождение мольного соотношения $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси можно проводить путем минимизации целевой функции [мольное соотношение H_2/CO (треб.) – мольное соотношение H_2/CO (расч.)]².

Открытие Оптимизатора

Для вызова **Оптимизатора** выберите «**Home**»/«**Analysis**»/«**Optimizer**».

При первом обращении к операции **Оптимизатор** появляется следующее окно (см. рис. 7.28):

В окне операции доступны три кнопки:

Кнопка	Описание
Delete (Удалить)	Удаляет всю текущую информацию из операции и ее электронной таблицы
Spreadsheet / (Электронная таблица)	Выводит на экран Электронную таблицу Оптимизатора отдельно от операции
Start (Старт)	Запускает Оптимизатор

Закладка Конфигурация «**Configuration**»

На закладке расположены селективные кнопки, с помощью которых можно выбрать модель работы **Оптимизатора**:

- **Original** – вариант работы версии HYSYS – вариант работы «По умолчанию»;
- **Hyprotech SQR** – вариант работы по алгоритму Hyprotech SQP;
- **MDC Optim** – вариант работы по алгоритму MDS Optim;
- **DataRecon** – Согласование данных – вариант работы HYSYS;
- **Selection Optimization** – вариант работы HYSYS.

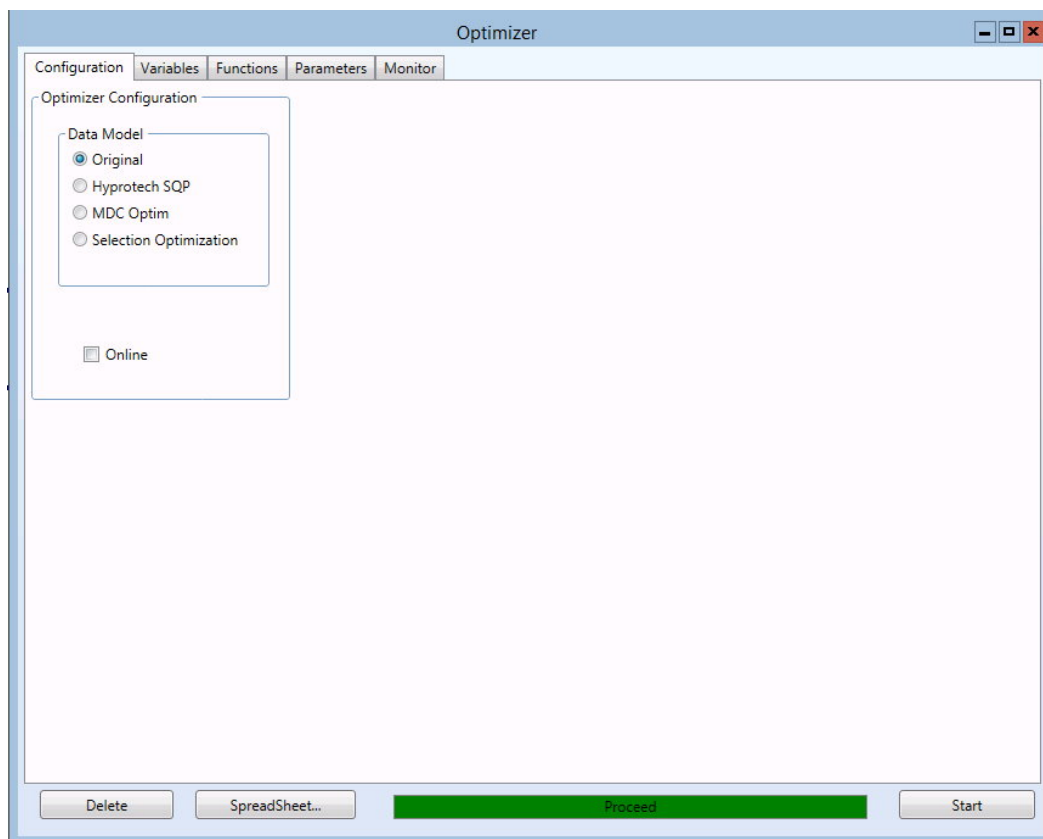


Рис. 7.28. Оптимизатор «*Optimizer*», закладка «*Configuration*»

Отметьте селективную кнопку «**Original**».

Закладка Переменные «*Variables*»

Нажмите кнопку «**Add**», появится дочернее окно Навигатора переменных «**Edit Variable For Optimizer**» (см. рис. 7.29).

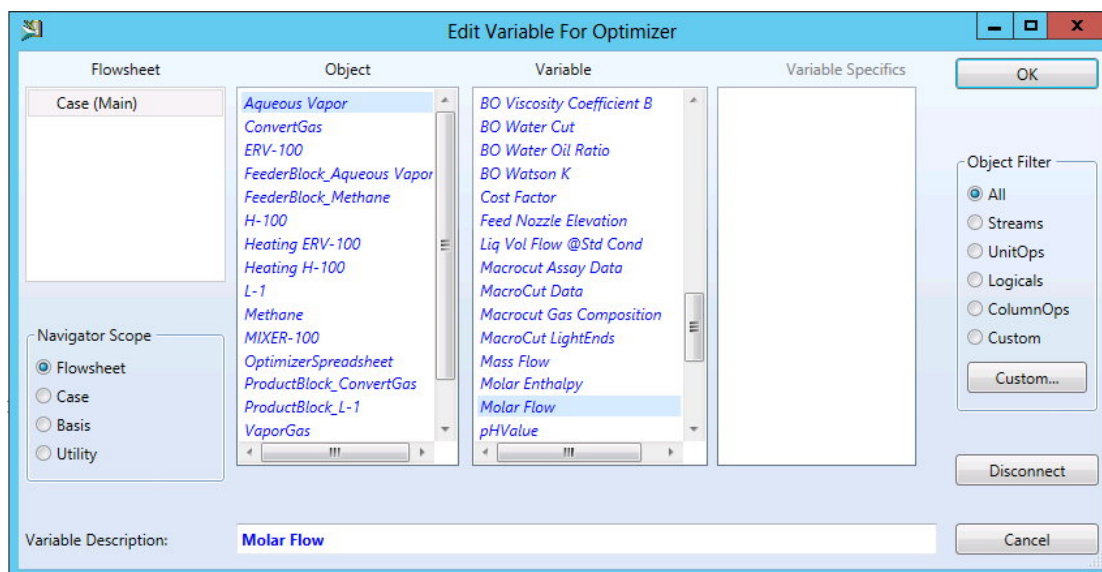


Рис. 7.29. Дочернее окно «*Edit Variable For Optimizer*»

Выбираем: Object – Aqueous Vapor; Variable – Molar Flow, нажимаем кнопку «OK».

Вид закладки «**Variables**» после определения независимой переменной (мольный расход водяного пара) представлен на рис. 7.30.

Возможный интервал варьирования независимой переменной: нижняя граница – 0,4494 кмоль/ч; верхняя граница – 1,798 кмоль/ч (можно изменить по усмотрению пользователя).

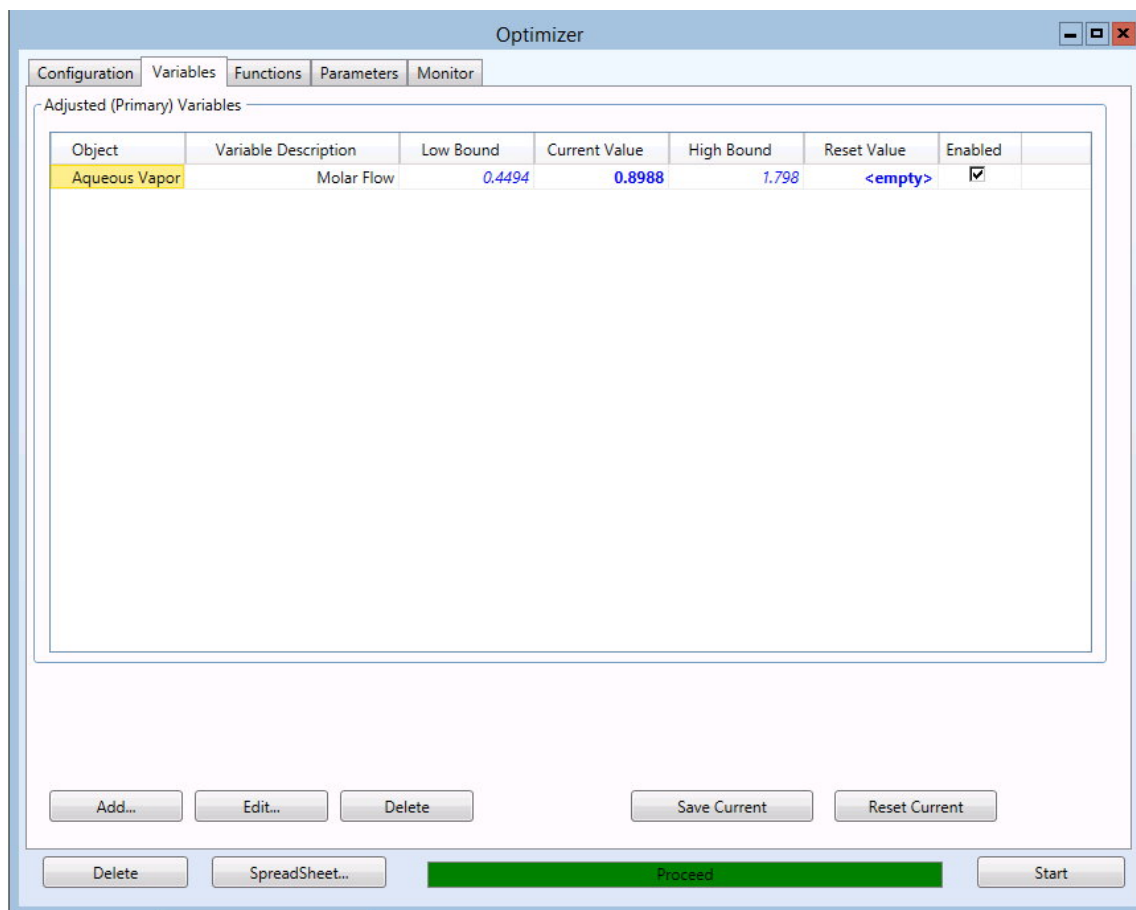


Рис. 7.30. Оптимизатор «**Optimizer**», закладка «**Variables**»

Импорт данных по выходному потоку «ConvertGas»

1. На листе Оптимизатора нажмите кнопку «**SpreadSheet...**» (Электронная таблица Оптимизатора).
2. Выберите вкладку «**Connections**», нажмите кнопку «**Add Import...**» – появляется дочернее окно Навигатора переменных.
3. Импортируйте значение мольного расхода оксида углерода CO в потоке «**ConvertGas**».
4. Повторите пункты 2...3 для значений мольного расхода CO₂, H₂O, H₂, CH₄ в потоке «**ConvertGas**» и мольного расхода потока водяного пара «**Aqueous Vapor**» (см. рис. 7.31).

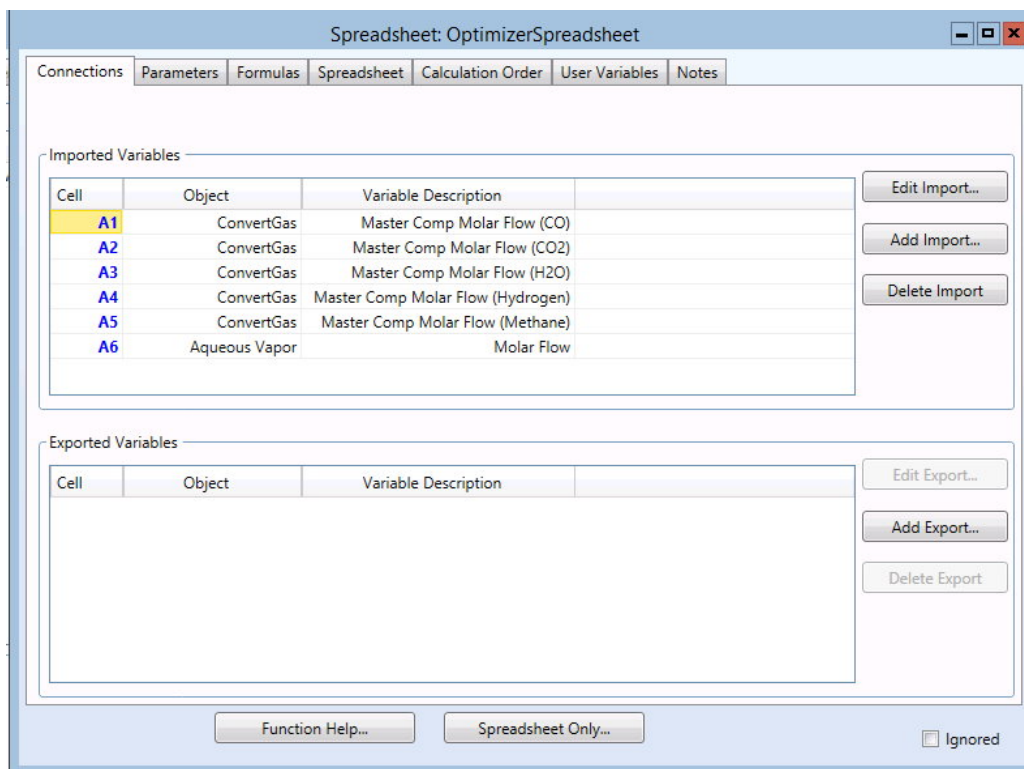


Рис. 7.31. Электронная таблица Оптимизатора, закладка «Connections»

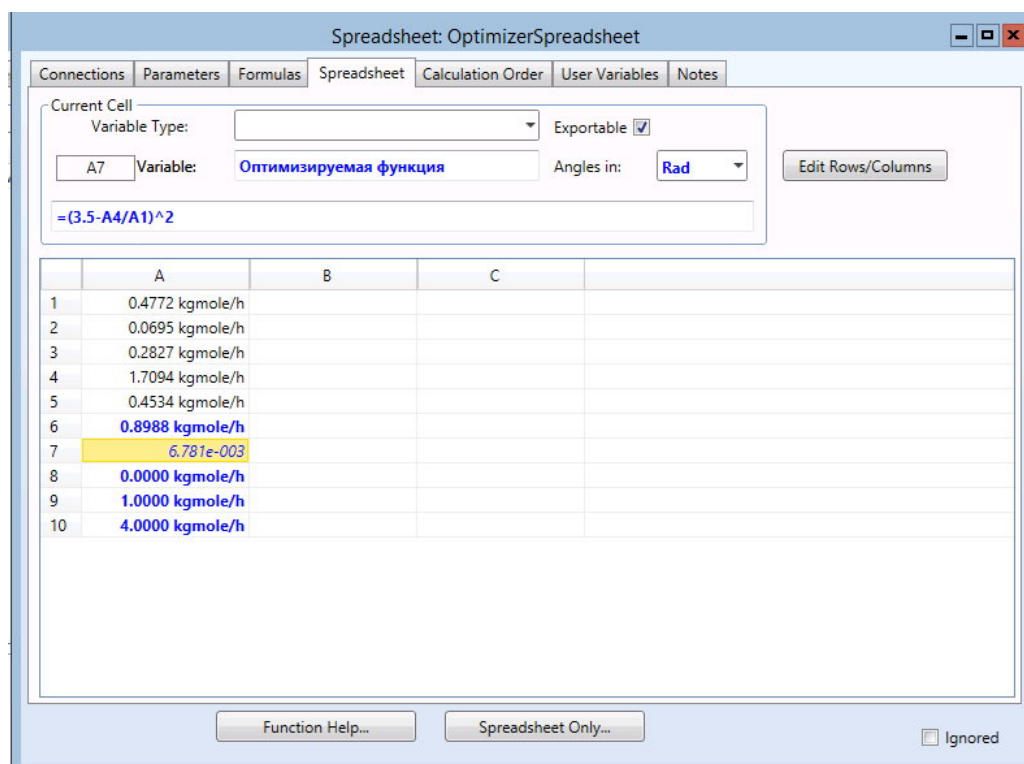


Рис. 7.32. Электронная таблица Оптимизатора, закладка «Spreadsheet»

5. Выберите вкладку «**Spreadsheet**». В ячейке A7 введите формулу « $= (3.5 - A4/A1)^2$ » – оптимизируемая функция; в ячейке A8 «0» – нижняя граница интервала варьирования (ограничение) мольного расхода CO и H₂ потока «**ConvertGas**»; в ячейке A9 «1» – верхняя граница интервала варьирования (ограничение) мольного расхода CO «**ConvertGas**»; в ячейке A10 «4» – верхняя граница интервала варьирования (ограничение) мольного расхода H₂ потока «**ConvertGas**» (см. рис. 7.32).

Определение оптимизируемой функции.

Закладка Функции «**Functions**»

Вы должны определить Оптимизируемую Функцию и Функции Ограничения. Оптимизируемая Функция – выражение, которое подлежит минимизации. В нашем случае целевая функция = [мольное соотношение H₂/CO (треб.) – мольное соотношение H₂/CO (расч.)]² = $= (3.5 - A4/A1)^2$.

1. Выберите вкладку «**Functions**» в окне Оптимизатора.
2. Щелкните раскрывающийся список «**Cell**» и выберите A7. Значение ячейки показано в поле «**Current Value**».
3. Отметьте кнопку выбора «**Minimize**» (см. рис. 7.33).

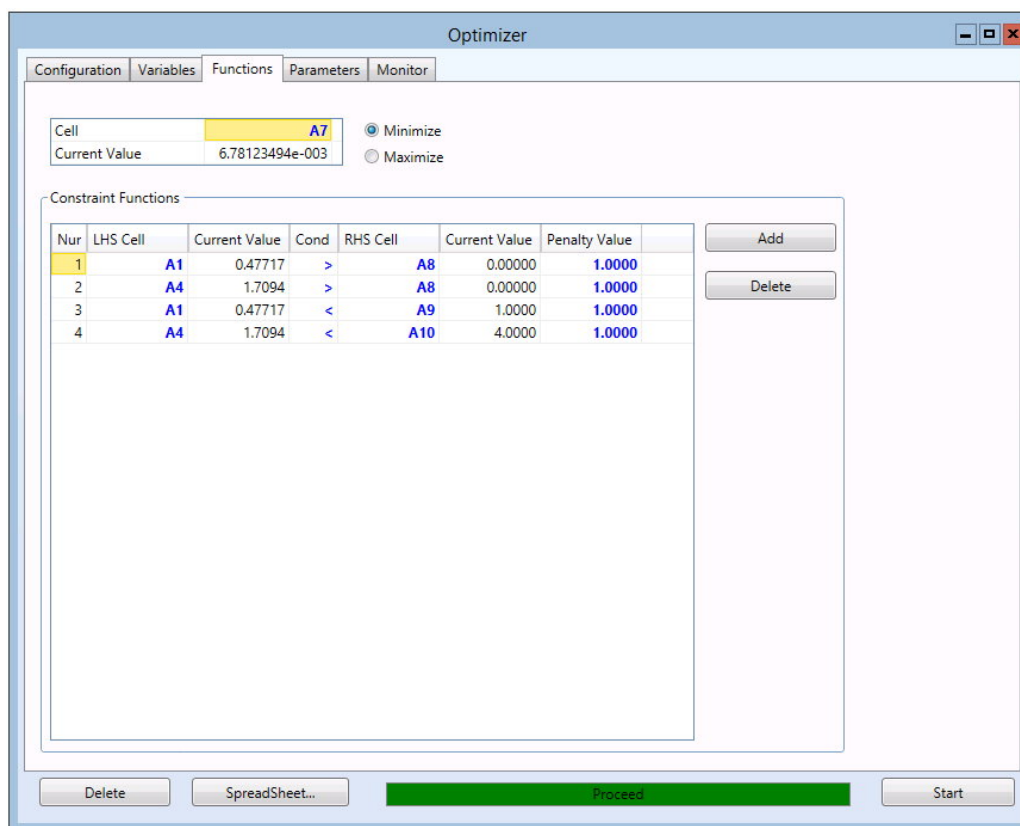


Рис. 7.33. Оптимизатор «**Optimizer**», закладка «**Functions**»

Добавление Функций Ограничения

В поле «**Constraint functions**» вводятся ограничения на интервалы варьирования отдельных переменных. Эти ограничения могут быть заданы в явной и неявной форме. Для нашего случая используем ограничения в явной форме – зададим нижние и верхние границы интервалов варьирования переменных.

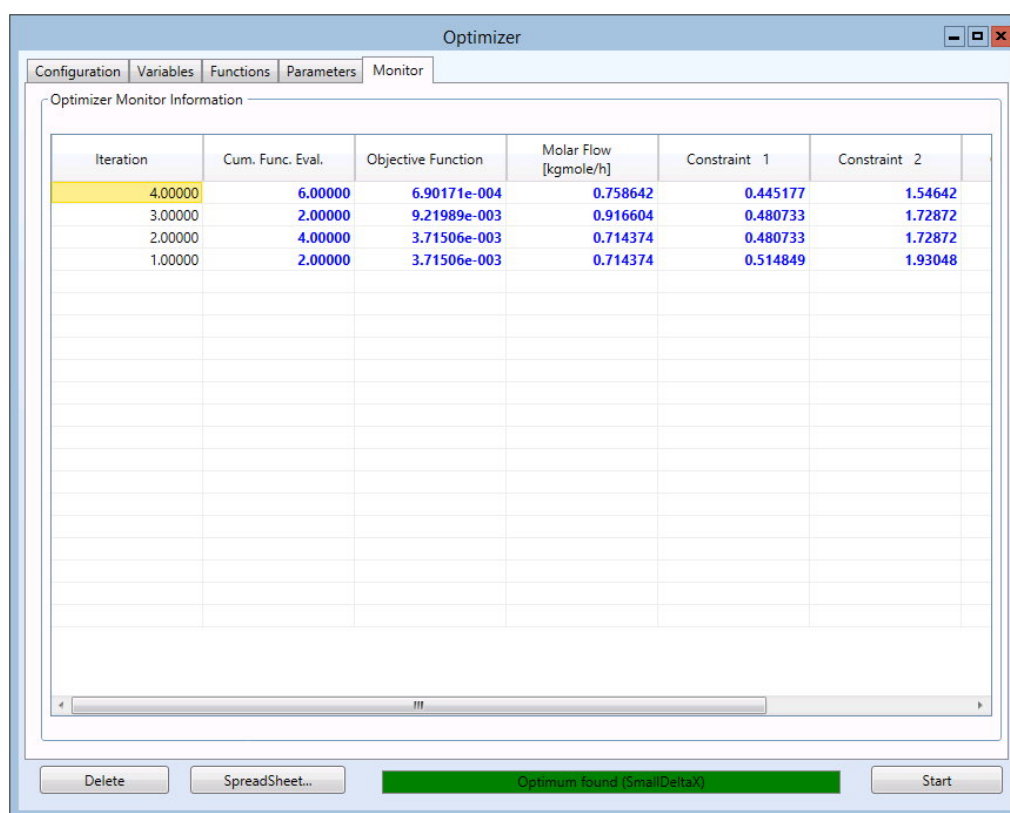
1. Нажмите кнопку «**Add**» четыре раза, чтобы добавить четыре ограничения.
2. В раскрывающемся списке «**LHS Cell**», выберите ячейку A1, A4, и A1, A4 для каждого из соответствующих ограничений.
3. В раскрывающемся списке «**RHS Cell**», выберите ячейки A8, A8, A9, A10 соответственно для каждого из ограничений (см. рис. 7.33).

Закладка Параметры «Parameters»

Выберите вкладку «**Parameters**» в окне Оптимизатора. Для нашего примера, используйте Смешанный метод «**Mixed**», остальные параметры – значения по умолчанию.

Закладка Монитор «Monitor»

Выберите вкладку «**Monitor**» в окне Оптимизатора. Нажмите кнопку «**Start**». На вкладке «**Monitor**» можно наблюдать за работой Оптимизатора (см. рис. 7.34).



The screenshot shows the 'Optimizer' window with the 'Monitor' tab selected. The 'Optimizer Monitor Information' table displays the following data:

Iteration	Cum. Func. Eval.	Objective Function	Molar Flow [kgmole/h]	Constraint 1	Constraint 2
4.00000	6.00000	6.90171e-004	0.758642	0.445177	1.54642
3.00000	2.00000	9.21989e-003	0.916604	0.480733	1.72872
2.00000	4.00000	3.71506e-003	0.714374	0.480733	1.72872
1.00000	2.00000	3.71506e-003	0.714374	0.514849	1.93048

At the bottom of the window, a green status bar indicates 'Optimum found (SmallDeltaX)'.

Рис. 7.34. Оптимизатор «**Optimizer**», закладка «**Monitor**»

Оптимальное мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором мольное отношение $H_2:CO$ в конвертированном газе равно 3,5:1 равно 0,7165. Результаты работы при этих условиях можно посмотреть в рабочей тетради (см. рис. 7.35 и 7.36). Состав выходящего потока «ConvertGas», мол. доли: CH_4 – 0,1933; H_2 – 0,5572; CO_2 – 0,0178; CO – 0,1619; H_2O – 0,0697.

Workbook - Case (Main)

Name	Methane	Aqueous Vapor	VaporGas	VaporGas Heat
Vapour Fraction	1,0000	1,0000	0,9852	1,0000
Temperature [C]	20,00	350,0	162,6	540,0
Pressure [atm]	16,50	16,50	16,50	16,40
Molar Flow [kgmole/h]	1,000	0,7165	1,716	1,716
Mass Flow [kg/h]	16,04	12,91	28,95	28,95
Liquid Volume Flow [m3/h]	5,358e-002	1,293e-002	6,652e-002	6,652e-002
Heat Flow [kcal/h]	-1,802e+004	-3,956e+004	-5,757e+004	-5,004e+004
Name	ConvertGas	L-1	** New **	
Vapour Fraction	1,0000	0,0000		
Temperature [C]	860,0	860,0		
Pressure [atm]	16,00	16,00		
Molar Flow [kgmole/h]	2,680	0,0000		

Material Streams Compositions Energy Streams Unit Ops

FeederBlock: Methane MIXER-100

Fluid Pkg: All

☐ Include Sub-Flowsheets

☐ Show Name Only

Number of Hidden Objects: 0

☒ Horizontal Matrix

Рис. 7.35. Рабочая тетрадь, страница «Material Streams»

Workbook - Case (Main)

Name	Methane	Aqueous Vapor	VaporGas	VaporGas Heat
Comp Mole Frac (Methane)	1,0000	0,0000	0,5826	0,5826
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (CO2)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (CO)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (H2O)	0,0000	1,0000	0,4174	0,4174
Name	ConvertGas	L-1	** New **	
Comp Mole Frac (Methane)	0,1933	0,1933		
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,5572	0,5572		
Comp Mole Frac (CO2)	0,0178	0,0178		
Comp Mole Frac (CO)	0,1619	0,1619		
Comp Mole Frac (H2O)	0,0697	0,0697		

Material Streams Compositions Energy Streams Unit Ops

FeederBlock: Methane MIXER-100

Fluid Pkg: All

☐ Include Sub-Flowsheets

☐ Show Name Only

Number of Hidden Objects: 0

☒ Horizontal Matrix

Рис. 7.36. Рабочая тетрадь, страница «Compositions»

Рекомендуемая литература к главе 7

1. Будник В.А. Методическое пособие по программе подготовки студентов технологических дисциплин. Работа в среде «HYSYS». – Салават: 2010. – 80 с. – Режим доступа: http://tpv-ugntu.narod.ru/HYSYS_1.pdf.
2. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
3. HYSYS. Версия 2004.2. Модульные операции. – AspenTech., 2004. – 738 с.
4. Aspen HYSYS. Unit Operations Guide. V. 7.2 – AspenTech., 2010. – 1722 p.

8. ОПТИМИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКСНОГО МЕТОДА И МЕТОДА КРУТОГО ВОСХОЖДЕНИЯ

В настоящее время химики-технологи, работающие в производственной сфере, исследовательских организациях, в своей профессиональной деятельности в той или иной степени сталкиваются с решением всевозможных задач оптимального проведения реальных процессов. Часто объем знаний для построения адекватных физико-химических моделей недостаточен и приходится пользоваться эмпирическими моделями, базирующимися на обработке данных экспериментальных исследований. В последнем случае используются статистические методы корреляционного и регрессионного анализа, а для решения задачи оптимизации – теория «активного» эксперимента.

Планирование эксперимента (активный эксперимент) в химии – раздел материальной статистики, изучающий методы организации совокупности опытов с различными условиями для получения наиболее достоверной информации о свойствах исследуемого объекта при наличии неконтролируемых случайных возмущений.

В данной главе рассмотрены простые, и в то же время достаточно эффективные, методы оптимизации используемых на практике – симплексный метод и метод крутого восхождения (наискорейшего спуска).

8.1. Симплексный метод планирования экспериментов (оптимизации)

Симплексный метод широко используется для оптимизации различных исследовательских, технологических, производственных процессов. Простота и наглядность симплекс-метода в решении сложных задач предопределяет разнообразие областей применения, таких как: решения задач рационального использования производственных мощностей, производственных ресурсов, оптимального управления сложными технологическими процессами, нахождения оптимальных условий синтеза различных химических веществ и других.

8.1.1. Общие сведения

Симплексом называется правильный многогранник, имеющий $k+1$ вершину, где k – число факторов, влияющих на процесс. Так, например,

если факторов два, то симплексом является правильный треугольник. Сущность симплексного метода оптимизации иллюстрирует рис. 8.1.

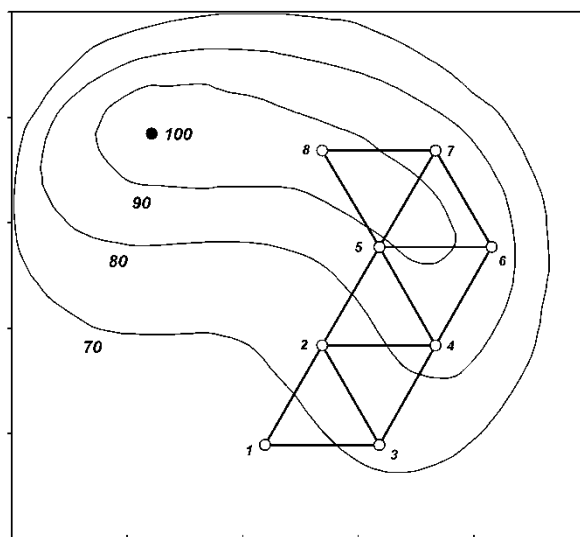


Рис. 8.1. Оптимизация по симплексному методу

Начальная серия опытов соответствует вершинам исходного симплекса (точки 1, 2 и 3). Условия этих первых опытов берутся из области значений факторов, соответствующих наиболее благоприятным из известных режимов оптимизируемого процесса. Сравнивая между собой результаты опытов в точках 1, 2 и 3, находят среди них самый «плохой», с точки зрения выбранного критерия оптимальности. Пусть, например, самым «неудачным» оказался опыт в точке 1. Этот опыт исключают из рассмотрения, а вместо него в состав симплекса вводят опыт в точке 4, которая симметрична точке 1 относительно противоположной стороны треугольника, соединяющей точки 2 и 3.

Далее сравнивают между собой результаты опытов в вершинах нового симплекса, отбрасывают самый «неудачный» из них и переносят соответствующую вершину симплекса в точку 5. Затем рассмотренная процедура повторяется в течение всего процесса оптимизации.

Если экстремум критерия оптимальности достигнут, то дальнейшее движение симплекса прекращается. Это значит, что новый шаг возвращает исследователя в предыдущую точку факторного пространства.

Следует иметь в виду, что симплексный метод, так же как и другие методы оптимизации, является *локальным* методом поиска экстремума. Если существует несколько экстремумов критерия оптимальности, то этот метод позволяет найти тот из них, который расположен ближе к точкам исходного симплекса. Поэтому, если есть подозрение о существовании нескольких экстремумов критерия оптимальности, нужно осу-

ществить их поиск, каждый раз начиная оптимизацию из новой области факторного пространства. Затем следует сравнить между собой найденные оптимальные условия и из всех вариантов выбрать наилучший.

При оптимизации необходимо принимать во внимание ограничения, наложенные на влияющие факторы и функции отклика.

Важно отметить, что при пользовании симплексным методом *не обязательно* дублировать опыты. Дело в том, что ошибка в отдельном опыте может только несколько замедлить оптимизацию. Если же последующие опыты выполняются безупречно, то движение к оптимуму продолжается.

Матрица опытов исходного симплекса в кодированных переменных приведена в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Матрица исходного симплекса

$$X = \begin{vmatrix} X_1 & X_2 & \dots & X_j & \dots & X_{k-1} & X_k \\ -X_1 & X_2 & \dots & X_j & \dots & X_{k-1} & X_k \\ 0 & -2X_2 & \dots & X_j & \dots & X_{k-1} & X_k \\ \dots & & & & & & \\ 0 & 0 & \dots & -jX_j & \dots & X_{k-1} & X_k \\ \dots & & & & & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & -(k-1)X_{k-1} & X_k \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -kX_k \end{vmatrix},$$

где $X_j = \sqrt{\frac{1}{2j(j+1)}}$; i – номер фактора в матрице планирования; символом 0 обозначены координаты центра плана, т. е. основной уровень.

Опыты, представленные в табл. 8.1, соответствуют вершинам симплекса, сторона которого равна единице, а центр совпадает с началом координат (в кодированных переменных). Высота такого симплекса (расстояние от вершины до противоположной грани) равна

$$h_i = \frac{j+1}{\sqrt{2j(j+1)}}. \quad (8.1)$$

Для практического использования симплексной матрицы заранее подсчитаны числовые значения ее элементов (см. табл. 8.2):

Таблица 8.2

Условия начальной серии опытов

Номер опыта	X_1	X_2	X_3	X_4
1	0,5	0,289	0,204	0,158
2	-0,5	0,289	0,204	0,158
3	0	-0,578	0,204	0,158
4	0	0	-0,612	0,158
5	0	0	0	-0,632

Аналогично можно рассчитать условия исходной серии опытов для большего количества факторов.

Очевидно, наибольшее количество опытов приходится ставить в начале эксперимента. Затем на каждом шаге оптимизации выполняется только один опыт.

8.1.2. Алгоритм реализации симплексного метода

1. Исходную серию опытов планируют так, чтобы точки, соответствующие условиям этих опытов, образовали правильный симплекс в многомерном факторном пространстве. Для этого необходимо с помощью табл. 8.1 или 8.2 рассчитать матрицу исходной серии опытов в физических переменных, пользуясь формулой

$$x_j = x_{0,j} + \Delta x_j \cdot X_j. \quad (8.2)$$

В дальнейшем все операции производятся только с физическими переменными.

2. После проведения первой серии опытов выявляется точка (опыт), отвечающая условиям, при которых получаются наихудшие результаты. Эту точку заменяют новой, представляющей собой ее «зеркальной отражение» относительно противоположной грани симплекса. Вместе с оставшимися указанная точка снова образует правильный симплекс, центр которой смещен по сравнению с исходным в направлении от худшей точки – к центру тяжести остальных точек.

Условия каждого нового в отраженной точке опыта могут быть найдены по формуле:

$$x_{k+2,j} = 2x_{c,j} - x_{l,j}, j = 1, 2, \dots, k, \quad (8.3)$$

где $x_{k+2,j}$ – j -я координата «отраженной» точки; $x_{l,j}$ – j -я координата наихудшей точки; $x_{c,j}$ – j -я координата центра противоположной грани

симплекса, $x_{c,j} = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{x_{ij}}{k}, j \neq l$.

3. После реализации опыта в дополнительной точке опять производится сопоставление результатов, выявляется наихудшая точка, которую также заменяют ее «зеркальным» отражением, и т. д.

Эту процедуру с последовательным отбрасыванием наихудших точек повторяют до тех пор, пока не будет достигнута «почти стационарная» область.

Следует отметить, что на любом шаге оптимизации, осуществляемой симплексным методом, можно включить в программу исследований *новый фактор*, который до тех пор не принимался во внимание, но оставался на постоянном уровне.

Отметим, что добавление нового фактора в состав полного «факторного эксперимента сопровождается увеличением количества опытов *вдвое*. В этом смысле симплексный метод имеет очевидное *преимущество*.

В практику научных исследований симплексный метод был введен Химсвортом в 1962 г.

Пример 8.1. С помощью симплексного метода оптимизировать выход целевого продукта y (%), который получается при взаимодействии двух реагентов с концентрациями x_1 и x_2 (кмоль/м³) при температуре x_3 (°C).

Решение. Выберем основные уровни и шаги варьирования факторов и сведем их в табл. 8.3.

Пользуясь табл. 8.2, рассчитаем условия проведения первых четырех опытов и полученные результаты сведем в табл. 8.4. Так, например, для третьего опыта

$$x_{31} = 1 + 0,1 \cdot 0 = 1; x_{32} = 1,50 + 0,2 \cdot (-0,578) = 1,38; x_{33} = 60 + 5 \cdot 0,204 = 61.$$

Таблица 8.3

Значения уровней факторов и шагов варьирования

Фактор	Основной уровень	Шаг варьирования
x_2 (кмоль/м ³)	1,0	0,1
x_2 (кмоль/м ³)	1,5	0,2
x_3 (°C).	60,0	5,0

Таблица 8.4

Оптимизация симплексным методом

Номер опыта	x_1	x_2	x_3	Функция отклика
1	1,05	1,56	61	72,3
2	0,95	1,56	61	70,1
3	1,00	1,38	61	65,4
4	1,00	1,50	57	68,2
5	1,00	1,70	58	73,9
6	1,00	1,72	63	76,5

Сравнивая между собой результаты первых четырех опытов, видим, что самый низкий выход целевого продукта получился в третьем опыте. Этот опыт следует исключить из дальнейшего рассмотрения.

Заменим его опытом 5. Условия проведения этого опыта рассчитаем по формуле:

$$x_{51} = \frac{2}{3} \cdot (1,05 + 0,95 + 1) - 1 = 1;$$

$$x_{52} = \frac{2}{3} \cdot (1,56 + 1,56 + 1,5) - 1,38 = 1,7;$$

$$x_{53} = \frac{2}{3} \cdot (61 + 61 + 57) - 61 = 58.$$

В новом симплексе, образованном опытами 1, 2, 4 и 5, самым «неудачным» является опыт 4. Его заменим опытом 6, условия которого найдем, пользуясь той же формулой.

Далее процедура оптимизации может быть продолжена аналогично.

Рассмотрим теперь вопрос о том, как включить в программу исследований еще один фактор, например скорость вращения мешалки. Пусть до этих пор она была постоянной и равной 500 об/мин. Теперь будем считать эту величину фактором x_4 и примем для нее шаг варьирования $\Delta x_4 = 100$ об/мин.

Предыдущий симплекс для трех факторов (см. табл. 8.4) состоит из опытов 1, 2, 5 и 6. Чтобы из него получить новый симплекс для четырех факторов, введем опыт 7 (табл. 8.5).

Условия проведения 7-го опыта найдем по формулам:

$$x_{71} = \frac{1}{4} \cdot (1,05 + 0,95 + 1 + 1) = 1;$$

$$x_{72} = \frac{1}{4} \cdot (1,56 + 1,56 + 1,7 + 1,72) = 1,64;$$

$$x_{73} = \frac{1}{4} \cdot (61 + 61 + 58 + 63) = 61;$$

$$x_{74} = 500 + 100 \cdot (0,632 + 0,158) = 580.$$

Таблица 8.5

Добавление нового фактора в программу оптимизации

Номер опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	Функция отклика
1	1,05	1,56	61	500	72,3
2	0,95	1,56	61	500	70,1
5	1,00	1,70	58	500	73,9
6	1,00	1,72	63	500	76,5
7	1,00	1,64	61	580	78,1

Далее оптимизацию можно продолжить с учетом всех четырех факторов, пользуясь рассмотренной выше процедурой.

8.2. Организация эксперимента для поиска оптимальных условий

Определение оптимальных условий протекания химических процессов, или задача определения оптимального состава компонентов системы, всегда решалось чисто интуитивно. При попытке дать строго обоснованные методы решения этой задачи приходится сталкиваться с большими трудностями. Чтобы найти оптимум, нужно дать описание поверхности отклика в широком интервале варьирования независимых переменных. Адекватное описание таких больших участков поверхности требует очень большого числа опытов.

Для решения этой задачи используется последовательный, пошаговый метод изучения поверхности отклика. Исследователь вначале ставит серию опытов для описания небольшого участка поверхности отклика полиномом 1-го порядка. Далее он двигается по поверхности отклика в направлении градиента линейного приближения. Если одного линейного приближения оказывается недостаточно, то ставится новая небольшая серия опытов и находится новое направление для движения по поверхности отклика. Такой процесс продолжается до тех пор, пока исследователь не попадет в окрестность экстремума. Если требуется более точно определить положение оптимума, то ставится большая серия опытов, и поверхность отклика описывается полиномом 2-го, а иногда даже 3-го порядка. При таком подходе к задаче достигается весьма высокая концентрация опытов в той части поверхности отклика, которая преимущественно интересует исследователя.

Рассматривая задачу оптимизации с позиций экспериментального изучения поверхности отклика, можно говорить об организации некоторой целенаправленной стратегии эксперимента, позволяющей выйти по поверхности отклика в область экстремума, например $Y_{\max}(X)$ или $Y_{\max}(x)$.

Полный факторный эксперимент (ПФЭ) предоставляет возможность исследователю подбирать полиномиальные модели для описания локальных областей поверхности отклика, отражающей функциональную структуру объекта. Изменяя координаты базовой точки (основного уровня факторов), можно изучить весь рельеф поверхности отклика в области определения входных переменных объекта. Цели такого изучения могут быть различными. Так, например, может быть поставлена цель определения состояний объекта при различных значениях входных переменных. Однако в подавляющем большинстве цель исследования в той или иной мере связывается с поиском таких значений входных переменных, при которых достигается экстремальное значение выходной переменной, показателя оптимизации.

Весь класс подобных задач характеризуется тем, что экспериментатора интересует уже не модель изучаемого объекта, а сама процедура поиска области пространства входных переменных, где достигается наилучший выход с объекта.

Далеко не всегда можно построить математическую модель для стратегии поиска. Во многих случаях приходится просто ограничиваться описанием логических действий в эксперименте, чтобы лучше вести поиск. Так, например, обстоит дело с пошаговой процедурой *метода крутого восхождения*.

Логика организации эксперимента с использованием этого метода заключается в следующем. Сначала выбирается некая область в пространстве независимых переменных, где ставится эксперимент, по результатам которого делается линейное приближение этой локальной окрестности поверхности отклика. Далее осуществляется движение по поверхности отклика в направлении градиента линейного приближения. Если необходимо, делается еще одно линейное приближение, и так продолжается до тех пор, пока исследователь не попадет в область, где линейное приближение поверхности отклика оказывается непригодным. В этой области независимых переменных ставится эксперимент для описания локальной области, близкой к экстремуму, как правило, оценивается квадратичная модель поверхности отклика второго порядка.

Метод крутого восхождения, или иначе метод Бокса–Уилсона, объединяет в себе достоинства трех методов – метода Гаусса–Зейделя, метода градиентов и метода полного (или дробного) факторного экспериментов, как средства получения линейной математической модели. Задача метода крутого восхождения заключается в том, чтобы шаговое движение осуществлять в направлении наискорейшего возрастания (или убывания) выходной переменной. В отличие от метода градиентов направление корректируется не после каждого следующего шага, а при достижении в некоторой точке на данном направлении частного экстремума целевой функции, как это делается в методе Гаусса–Зейделя. В точке частного экстремума ставится новый факторный эксперимент, определяется математическая модель и вновь осуществляется крутое восхождение. В процессе движения к оптимуму указанным методом регулярно проводится статистический анализ промежуточных результатов поиска.

8.2.1. Полный факторный эксперимент

Основное требование, предъявляемое к планам факторного эксперимента, в отличие от пассивного эксперимента, – минимизация числа опытов, при которой получают достоверные оценки вычисляемых параметров при соблюдении приемлемой точности математических моде-

лей в заданной области факторного пространства. В этом случае задача обработки результатов факторного эксперимента заключается в определении численных значений указанных параметров.

Одним из способов повышения точности обработки результатов планового эксперимента служит замена переменных, при которой от исходных (физических, или натуральных) значений переменных, выраженных в соответствующих единицах измерений, переходят к безразмерным значениям, определяемым формулой:

$$X_j = \frac{x_j - x_j^0}{\Delta x_j}, j = 1, 2, \dots, k, \quad (8.4)$$

где k – число факторов; X_j – безразмерное значение переменной; x_j – значение физической переменной; $x_j^0 = \frac{x_j^{\max} + x_j^{\min}}{2}$ – среднее значение

физической переменной, $\Delta x_j = \frac{x_j^{\max} - x_j^{\min}}{2}$ – интервал ее варьирования;

x_j^{\max} и x_j^{\min} – максимальное и минимальное значения физической переменной, которые могут быть заданы в опытах. При таком преобразовании значения всех X_j или уровни факторов, изменяются в одинаковых пределах: от -1 до $+1$. Точка факторного пространства, отвечающая нулевым значениям факторов, называется центром плана.

Основные преимущества и возможности факторного эксперимента:

- очень просто производятся все вычисления;
- можно получать математическую модель процесса как в форме линейного уравнения, так и с учетом взаимодействий;
- все коэффициенты регрессионного уравнения определяются независимо друг от друга, что дает некоторую возможность рассматривать уравнение регрессии как физическую модель процесса;
- все коэффициенты уравнения регрессии определяются с одинаковой и минимальной дисперсией;
- применение дробного факторного эксперимента и насыщенного планирования позволяет уменьшать число опытов полного факторного эксперимента;
- имеется возможность исключать временной дрейф.

Область применения планирования эксперимента распространяется на процессы и явления, зависящие от так называемых управляемых факторов, т. е. факторов, которые можно изменять и поддерживать на заданных уровнях. Основные направления использования планирования эксперимента в химической технологии:

- 1) выделение так называемых значимых факторов, существенно влияющих на изучаемый процесс;
- 2) получение математических моделей объектов исследования (аппроксимационные задачи);
- 3) поиск оптимальных условий протекания процессов, т. е. совокупности значений факторов, при которой заданный критерий оценки эффективности процесса имеет наилучшее значение (экстремальные задачи);
- 4) построение диаграмм состав-свойство;
- 5) изучение кинетики и механизма процессов.

Выделение значимых факторов осуществляется в ходе так называемого отсеивающего эксперимента. Число опытов в нем может быть больше, равно или меньше числа проверяемых факторов. Планы, отвечающие таким экспериментам, называются соответственно ненасыщенными, насыщенными или сверхнасыщенными.

Ненасыщенные планы используют, если предварительному исследованию подлежат сравнительно небольшое число факторов ($k < 6-7$) и их возможные взаимодействия. Эффект взаимодействия двух или нескольких факторов проявляется при одновременном их варьировании, когда влияние каждого фактора на отклик зависит от уровней, на которых находятся другие факторы. Ненасыщенные планы обычно включают значительное число опытов и поэтому достаточно трудоемки. В качестве таких планов часто применяют планы так называемого полного факторного эксперимента (ПФЭ), в котором каждый фактор изменяется одинаковое число раз l (где $l \geq 2$ – число выбранных уровней); при этом реализуются все возможные опыты, различающиеся значением хотя бы одного фактора. Число опытов в ПФЭ $n = l^k$: например, для $k=2$ и $l=2$ число $n = 2^2 = 4$ опыта.

Условия проведения опытов могут быть представлены в графической (рис. 8.2) или табличной (см. табл. 8.6) форме. Второй и третий столбец таблицы включает набор всевозможных комбинаций варьируемых факторов X_1 и X_2 , который реализуется при постановке опытов. Первый столбец таблицы для удобства последующих расчетов содержит фиктивную переменную $X_0 = +1$. В четвертом столбце находятся (тоже в закодированном виде) значения *парциального произведения* независимых переменных, что позволяет в дальнейшем обработать данные по уравнению

$$Y = b_0 \cdot X_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2, \quad (8.5)$$

учтя эффект парного взаимодействия параметров.

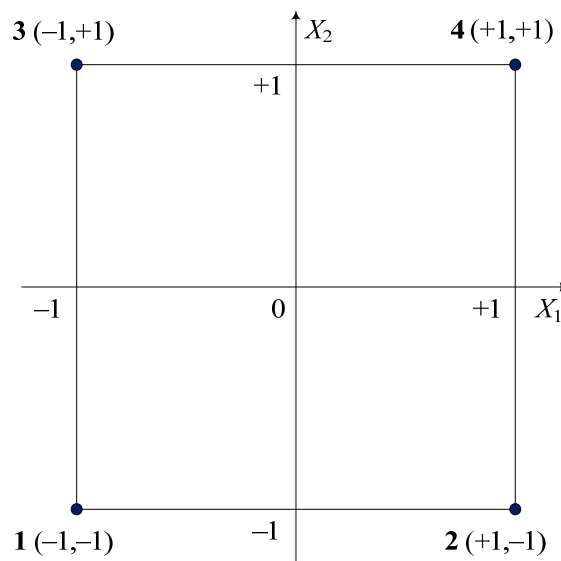


Рис. 8.2. Расположение точек в факторном пространстве в случае ПФЭ 2^2 .
Цифры около точек 1, 2, 3, 4 характеризуют
в кодированных переменных условия проведения опыта

Таблица 8.6

Матрица полного двухфакторного эксперимента

№ опыта	Кодированные переменные				Отклик Y
	X_0	X_1	X_2	$X_1 \cdot X_2$	
1	1	-1	-1	+1	y1
2	1	+1	-1	-1	y2
3	1	-1	+1	-1	y3
4	1	+1	+1	+1	y4

Совокупность значений факторов X_1 и X_2 (второй и третий столбцы) образуют так называемую матрицу плана ПФЭ, к которой предъявляют следующие требования:

1) сумма элементов столбца каждого фактора равна нулю:

$$\sum_{i=1}^n X_{ij} = 0, \quad (i - \text{текущий номер опыта}); \quad (8.6)$$

2) сумма квадратов элементов столбца каждого фактора равна числу опытов:

$$\sum_{i=1}^n X_{ij}^2 = n; \quad (8.7)$$

3) сумма почленных произведений любых столбцов двух любых факторов равна нулю:

$$\sum_{u=1}^n X_{ui} \cdot X_{uj} = 0, (u - \text{текущий номер опыта}); j \neq i; i, j = 0, 1, 2, \dots, k. \quad (8.8)$$

Принцип построения более сложных матриц планирования заключается в следующем: столбец X_0 состоит из одних плюсов (+1), в столбце X_1 минусы (-1) и плюсы чередуются, в столбце X_2 – группируются по два, в столбце X_3 – по четыре, в столбце X_4 – по восемь и т. д.

Значения физических переменных, соответствующие матрице, выбранной для реализации опытов, рассчитывают по формуле:

$$x_j = x_j^0 + \Delta x_j \cdot X_j, j = 1, 2, \dots, k. \quad (8.9)$$

При числе опытов в ПФЭ, значительно превышающем число определяемых параметров модели, применяют так называемые дробные реплики (или дробный факторный эксперимент – ДФЭ), которые представляют собой часть плана ПФЭ. ДФЭ может содержать половину, четверть и т. д. опытов от ПФЭ. Соответственно различают полуреплики, четвертьреплики и т. п. от ПФЭ. К матрице ДФЭ предъявляют те же требования, что и к матрице ПФЭ. Планы, полученные с использованием ПФЭ или его дробных реплик, в которых переменные варьируются на двух уровнях, называются линейными либо планами 1-го порядка, т. к. при их применении можно построить уравнение модели, включающее исследуемые факторы лишь в 1-й степени.

Насыщенные планы используют, если математическая модель предполагается в виде полинома (уравнения регрессии) 1-го порядка или линейного уравнения в которое добавлены члены, учитывающие взаимодействие отдельных параметров. Общий вид линейного уравнения может быть представлен в виде:

$$Y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_j, \quad (8.10)$$

где Y – отклик, b_0 и b_j – коэффициенты регрессионного уравнения (параметры модели). В качестве насыщенных планов наиболее часто применяют планы ПФЭ и ДФЭ.

Алгоритм выделения значимых факторов в этом случае включает следующие этапы:

1. Определяют параметры математической модели по формуле

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij} \cdot Y_i}{n}, j = 0, 1, 2, \dots, k. \quad (8.11)$$

2. По результатам параллельных опытов вычисляют дисперсию воспроизводимости $S_{\text{восп}}^2$ ($S_{\text{оп}}^2$), характеризующую разброс значений отклика. Например, при проведении r параллельных опытов в одной точке факторного пространства:

$$S_{\text{оп}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (Y_i - \bar{Y})^2}{(r-1)}, \text{ где } \bar{Y} = \sum_{i=1}^r Y_i / r. \quad (8.12)$$

3. Определяют дисперсию каждого параметра по следующей формуле:

$$S_{b_j}^2 = S_{\text{оп}}^2 / n, j=0, 1, 2, \dots, k. \quad (8.13)$$

4. Значимость каждого фактора проверяют оценкой значимости соответствующего параметра, т. к. вклады факторов в значение отклика пропорциональны значениям параметров. Для оценки их значимости рассчитывают соответствующее значение t -критерия по формуле:

$$t_{b_j} = |b_j| / S_{b_j}, j=0, 1, 2, \dots, k. \quad (8.14)$$

Полученное значение сравнивают с табличным значением критерия Стьюдента $t(P, f)_{\text{табл}}$, который приводится в справочной литературе. При выбранной доверительной вероятности (обычно принимают $P=0,95$) и степени свободы $f_{\text{оп}}=(r-1)$, параметр считается значимым, если $t_{b_j} > t(P, f)_{\text{табл}}$. В противном случае параметр незначим и соответствующий фактор можно исключить из построенной математической модели. При этом оценки остальных коэффициентов не изменяются (в отличие от пассивного эксперимента, где в этом случае необходим пересчет всех результатов).

5. Для оценки адекватности полученной математической модели используют статистический критерий Фишера (F -критерий)

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{оп}}^2}, \quad (8.15)$$

где $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности.

Дисперсия адекватности оценивается по следующему уравнению:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (Y_i - \tilde{Y}_i)^2}{n - k - 1}, \quad (8.16)$$

где Y_i – значения Y , полученные в условиях i -го опыта (по плану); \tilde{Y}_i – значения Y , рассчитанные по уравнению регрессии для условий i -го

опыта; $n - k - 1 = f_{ад}$ – степень свободы, равная разнице числа опытов и числа членов в уравнении регрессии.

Рассчитанное значение критерия Фишера $F_{расч}$ сравнивают с табличным значением. Таблица табулированных значений критерия Фишера имеет три входа: доверительная вероятность P ; число степеней свободы по $S_{ад}^2 - f_{ад}$; число степеней свободы по $S_{оп}^2 - f_{оп}$. Если $F_{расч} < F(P, f_1, f_2)_{табл}$, то уравнение считается адекватным.

Адекватное условиям опытов уравнение регрессии можно использовать как уравнение модели для решения задачи оптимизации.

8.2.2. Метод крутого восхождения

Задача оптимизации сводится к опытному определению такого сочетания уровней k факторов (координаты точки в $(k+1)$ -мерном факторном пространстве), при котором достигается максимальное (минимальное) значение выходного параметра Y (или нескольких параметров), т. е. функция отклика системы

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k)$$

принимает экстремальное значение.

Рассмотрим случай, когда на систему оказывают влияние только два фактора (X_1 и X_2 в безразмерном масштабе). Построим контурные сечения $Y = \text{const}$ поверхности отклика при $k = 2$.

Поиск экстремальной точки поверхности отклика в традиционном эксперименте (на рис. 8.3 этот путь показан пунктирной линией) проводится следующим образом. В точке S_2 с известным значением Y фиксируется один из факторов, например x_1 , и начинается движение из этой точки вдоль оси x_2 . Движение по x_2 продолжается до тех пор, пока не прекращается прирост Y (т. S_3). В точке S_3 с наилучшим значением выходного параметра фиксируется фактор x_2 и начинается движение в направлении оси x_1 . В точке S_4 со следующим наилучшим значением Y снова фиксируется x_1 и начинается движение по x_2 и т. д. Очевидно, что путь к экстремуму по ломаной кривой $S_2-S_3-S_4-S_5-S_6$ не является оптимальным.

Кратчайшим, наиболее крутым путем достижения экстремума будет движение из точки S_1 по градиенту перпендикулярно изолиниям $Y = \text{const}$. Для рассматриваемого случая градиент функции отклика равен

$$\text{grad } f = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \vec{i} + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) \vec{j}, \quad (8.17)$$

где \vec{i} и \vec{j} – орты координатных осей. Предполагается, что функция $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ или $f_1(X_1, X_2, \dots, X_k)$ непрерывна, дифференцируема и не имеет особых точек.

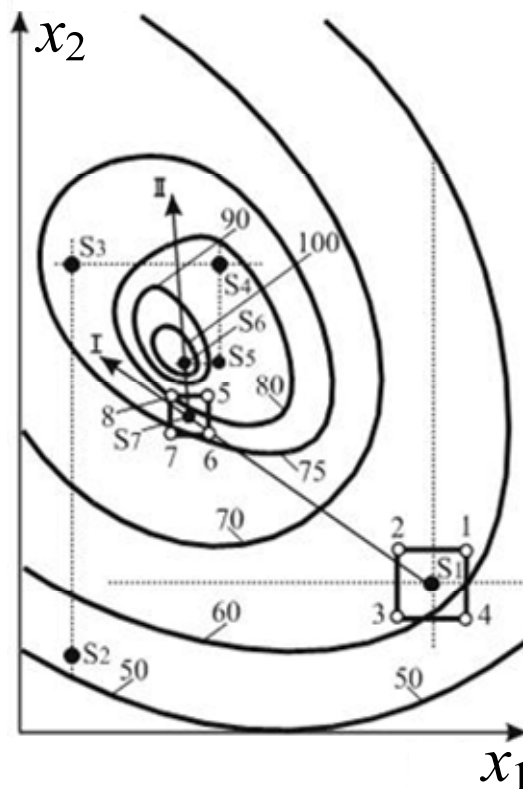


Рис. 8.3. Движение по поверхности отклика к экстремуму
в традиционном эксперименте (S_2 - S_3 - S_4 - S_5 - S_6)
и в методе крутого восхождения (S_1 - S_7 - S_6)

Для реализации метода крутого восхождения Бокс и Уилсон предложили шаговый метод движения по поверхности отклика. В окрестности точки S_1 ставится эксперимент для локального описания поверхности отклика линейным уравнением регрессии:

$$\tilde{Y}_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2. \quad (8.18)$$

Движение из точки S_1 начинается в направлении градиента линейного приближения

$$\left(\frac{\partial \tilde{Y}}{\partial X_1} \right) = b_1; \quad \left(\frac{\partial \tilde{Y}}{\partial X_2} \right) = b_2. \quad (8.19)$$

Для случая, представленного на рис. 8.3, выборочные коэффициенты при линейных членах в окрестности точки S_1 имеют разные знаки: $b_1 < 0$, $b_2 > 0$, поэтому при движении к максимуму функции отклика значение x_1 уменьшается, а x_2 увеличивается. Движение по градиенту линейного приближения продолжается до тех пор, пока не прекращается прирост Y . В точке с наибольшим значением Y (т. S_7) ставится новая серия опытов и определяется новое направление движения по поверхно-

сти отклика. Такой шаговый процесс продолжается до достижения области, близкой к экстремуму.

При постановке опытов величина шага должна быть пропорциональна произведению коэффициента на интервал варьирования: $b_j \Delta x_j$. Например, при движении из точки S_1 следующий эксперимент ставится в точке со значениями x_1 и x_2 , отличающимися от начальных на величины $b_1 \Delta x_1$ и $b_2 \Delta x_2$ соответственно. В общем случае направление градиента будет зависеть от выбранного интервала варьирования независимых факторов. При изменении в n раз интервала варьирования некоторого j -фактора величина шага для него меняется в n^2 раз, так как при этом в n раз изменяется и коэффициент регрессии b_j . Инвариантными к изменению интервала остаются только знаки составляющих градиента. При увеличении числа рассматриваемых факторов более двух оптимизация методом крутого восхождения по поверхности отклика проводится аналогичным способом.

Алгоритм реализации метода крутого восхождения

1. Выбирается исходная точка $(x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0k})$ полного факторного эксперимента и интервалы варьирования независимых факторов $(\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_k)$.

Выбор исходной точки в большей мере произволен и основывается на интуиции исследователя. Интервалы варьирования переменных должны быть заметно больше, чем ошибки измерения и фиксирования соответствующих переменных x_j .

2. Осуществляется переход к безразмерным переменным (см. уравнение 8.4).

$$X_j = \frac{x_j - x_j^0}{\Delta x_j}.$$

3. Составляется матрица планирования экспериментов (см. табл. 8.6) в кодированных переменных и натуральном масштабе, и проводятся эксперименты.

4. Проводится расчет коэффициентов регрессионного уравнения

$$\tilde{Y}_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2$$

по выражению 8.11

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij} \cdot Y_i}{n}.$$

5. Из исходной точки делается шаг в направлении градиента, величина шага должна быть пропорциональна произведению коэффициента b_j на интервал варьирования Δx_j .

$$\delta x_j = k \cdot b_j \cdot \Delta x_j, \quad (8.20)$$

где k – коэффициент пропорциональности, $k = 0,01 \dots 0,5$.

Координаты новой точки, в направлении возрастания функции отклика (точки 1), находятся по формуле:

$$x_{1j} = x_{0j} + k \cdot b_j \cdot \Delta x_j. \quad (8.21a)$$

Если проводится поиск минимума (метод наискорейшего спуска) используют формулу:

$$x_{1j} = x_{0j} - k \cdot b_j \cdot \Delta x_j. \quad (8.21б)$$

6. В точке 1 ставится эксперимент, и определяют значение выходной функции Y_1 .

7. Проверяем условие $Y_1 \geq Y_0$.

Если оно выполняется, то точка 1 принимается за исходную и повторяются пункты 5...7.

Если условие не выполняется, то возвращаются к исходной (предыдущей) точке и повторяется пункт 3...7.

Поиск прекращается если любой шаг из исходной точки (при допустимых значениях коэффициента k) приводит к неудовлетворительным результатам.

Пример 8.2. Используя метод наискорейшего спуска, найти оптимальные условия проведения процесса окисления этилена в ацетальдегид, обеспечивающие минимальный выход побочных продуктов, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывает время контакта, концентрация HCl в катализаторном растворе.

Допустимые интервалы варьирования:

- времени контакта 0,1–2 с;
- концентрации HCl 5–20 % масс.

Координаты исходной точки:

- время контакта 0,8 с;
- концентрация HCl 7 % масс.

Решение

1. Выбираем интервалы варьирования независимых факторов (табл. 8.7):

Таблица 8.7

Координаты исходной точки и интервалы варьирования независимых переменных

Наименование переменной	Основной уровень	Интервал варьирования
Время контакта (x_1)	0,8	0,15
Концентрация HCl (x_2)	7	1,5

2. Составляем матрицу планирования эксперимента и проводим эксперименты (табл. 8.8).

Таблица 8.8

Матрица ПФЭ в исходной точке

№ опыта	X_0	X_1	X_2	x_1	x_2	$Y, \%$
1	1	-1	-1	0,65	5,5	14,5
2	1	1	-1	0,95	5,5	15,77
3	1	-1	1	0,65	8,5	7,33
4	1	1	1	0,95	8,5	8,18

3. Рассчитываем коэффициенты регрессионного уравнения

$$\tilde{Y}_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2$$

по формуле 8.11:

$$b_0 = \frac{1 \cdot 14,5 + 1 \cdot 15,77 + 1 \cdot 7,33 + 1 \cdot 8,18}{4} = 11,445;$$

$$b_1 = \frac{(-1) \cdot 14,5 + 1 \cdot 15,77 + (-1) \cdot 7,33 + 1 \cdot 8,18}{4} = 0,53;$$

$$b_2 = \frac{(-1) \cdot 14,5 + (-1) \cdot 15,77 + 1 \cdot 7,33 + 1 \cdot 8,18}{4} = -3,69.$$

4. В исходной точке (0,8; 7) проводим ряд экспериментов для определения дисперсии воспроизводимости: $Y_0^1 = 11,010$; $Y_0^2 = 11,088$; $Y_0^3 = 11,042$; $Y_0^4 = 11,099$.

По формулам 8.12–8.14 рассчитываем дисперсию воспроизводимости, дисперсию коэффициентов регрессионного уравнения и расчетные значения критерия Стьюдента.

Среднее значение $Y_0 = 11,060$.

Дисперсия воспроизводимости $S_{\text{оп}}^2 = 0,00171$.

Дисперсия коэффициентов регрессионного уравнения = 0,000427.

Расчетные значения критериев Стьюдента для коэффициентов регрессионного уравнения b_0, b_1, b_2 : 553,6; 25,64; 178,5.

Табличное значение критерия Стьюдента $t(0,95,3)_{\text{табл}} = 3,18$. (Дерффель, Клаус. Статистика в аналитической химии: пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 268 с.).

Поскольку $t_{bj \text{ расч}} > t(P, f)_{\text{табл}}$, все коэффициенты регрессионного уравнения значимы.

5. Из исходной точки делается шаг в направлении градиента.

Координаты новой точки:

$$x_{11} = 0,8 - 0,2 \cdot 0,53 \cdot 0,15 = 0,7841; x_{12} = 7,0 - 0,2 \cdot (-3,69) \cdot 1,5 = 8,107.$$

6. В точке 1 ставится эксперимент, и определяют значение выходной функции $Y_1, Y_1 = 8,48$.

7. Проверяем условие $Y_1 \geq Y_0$. Условие выполняется, точку 1 принимаем за исходную и повторяем пп. 5–7.

Далее следуем вышеприведенному алгоритму поиска оптимальных условий. Результаты представлены на рис. 8.4.

Оптимальные условия проведения процесса, найденные данным методом, следующие: время контакта – 1,245 с; концентрация HCl в катализаторном растворе – 15,04 % мас.

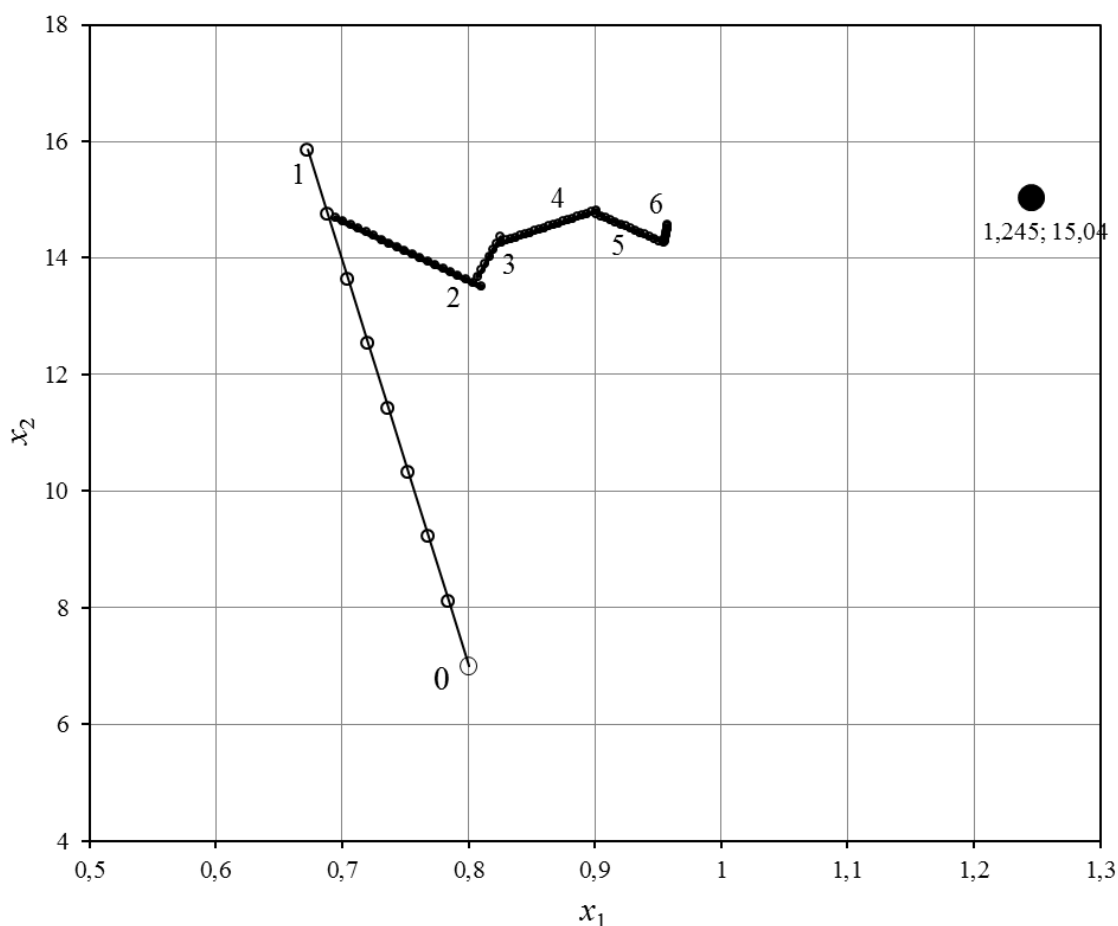


Рис. 8.4. Результаты поиска оптимальных условий проведения процесса методом наискорейшего спуска.

0 – исходная точка; 1, 2, 3, 4, 5, 6 – этапы (направления) продвижения

8.3. Описание почти стационарной области

8.3.1. Математическое описание почти стационарной области по результатам реализации центральных композиционных ортогональных планов второго порядка

Движение по методу крутого восхождения (или симплексному методу) заканчивается, когда исследователь попадает в почти стационарную область, которая не может быть описана при помощи линейного

приближения, так как поверхность отклика вблизи области оптимума имеет значительную кривизну.

Область оптимума описывается полиномами более высоких порядков, например уравнениями второго порядка:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k b_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot X_i^2. \quad (8.22)$$

Нужно провести эксперимент таким образом, чтобы каждый фактор варьировался хотя бы на трех уровнях. Реализация планов типа 3^k требует выполнения очень большого числа опытов, если $k \geq 3$.

Бокс и Уилсон в 1951 г. показали, что, дополнив двухуровневый план ПФЭ определенными точками факторного пространства, так называемыми «звёздными точками», можно получать планы 2-го порядка с меньшим числом опытов, чем планы типа 3^k .

Общее число опытов N при таком планировании

$$n = 2^k + 2k + N_0, \quad (8.23)$$

где 2^k – число опытов в ПФЭ; $2k$ – число звездных точек, N_0 – число нулевых точек, т. е. точек в центре плана.

Таким образом, планы ПФЭ используются в качестве ядра, на котором достраивается конструкция плана второго порядка.

Попав в область экстремума, реализуют ПФЭ, проверяют гипотезу линейной аппроксимации, убедившись в ее несостоятельности (линейная модель неадекватна), делают следующий шаг: достраивают план факторного эксперимента до плана 2-го порядка, реализуют его и проверяют гипотезу об адекватности уравнения 2-го порядка.

Планы, построенные таким образом, называются центральными и композиционными. Их построение соответствует шаговой процедуре. При построении плана 2-го порядка область эксперимента расширяется. На рис. 8.5 приведена схема расположения точек факторного пространства в центральных композиционных планах второго порядка. Цифры около точек 1...9 характеризуют в кодированных переменных условия проведения опыта: 1...4 – опыты ядра плана, т. е. плана ПФЭ 2^2 ; 5...8 – звездные точки плана 2-го порядка; 9 – опыты в центре плана.

В инженерной практике широко применяют центральные композиционные ортогональные (ЦКОП) и ротатабельные (ЦКРП) планы второго порядка.

Выбор плеча звёздных точек α и числа нулевых точек N_0 зависит от критерия оптимальности плана эксперимента (табл. 8.9).

Плечо α можно выбирать таким образом, чтобы план оставался ортогональным, либо таким образом, чтобы план соответствовал критерию ротатабельности.

Для получения ортогональных планов второго порядка необходимо преобразовать столбцы квадратичных переменных и столбец X_0 :

$$X_i'^2 = X_j^2 - \varphi. \quad (8.24)$$

Величина φ зависит от числа факторов k и плеча α . При $N_0 = 1$

$$\varphi = \frac{2^k + 2\alpha^2}{2^k + 2k + 1}, \quad (8.25)$$

или

$$\varphi = \frac{2^k + 2\alpha^2}{n}. \quad (8.26)$$

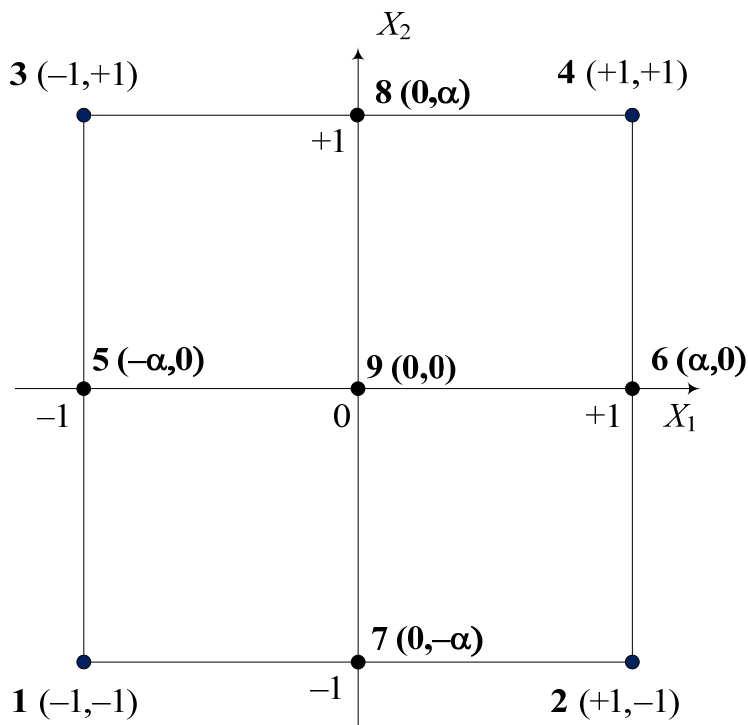


Рис. 8.5. Расположение точек в факторном пространстве в случае центрального композиционного плана второго порядка

Формула для определения значений α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{n\varphi - 2^k}{2}}. \quad (8.27)$$

Обеспечив ортогональность плана, получаем возможность определять коэффициенты регрессионного уравнения независимо друг от друга по следующим формулам:

$$b_j = \frac{\sum_{u=1}^n X_{uj} \cdot Y_u}{\sum_{u=1}^n X_{uj}^2}. \quad (8.28)$$

Здесь j обозначает порядковый номер столбца в матрице планирования, X_{ij} – элементы соответствующего столбца.

Таблица 8.9

Показатели центральных композиционных ортогональных планов

Ядро плана 2^k	Общее число опытов N	φ	α
2^2	9	0,6667	1,0000
2^3	15	0,7303	1,2153
2^4	25	0,8000	1,4142
2^5	43	0,8627	1,5960
2^6	77	0,9117	1,7606
2^7	143	0,9461	1,9095

Поскольку проведено преобразование квадратичной переменной, то уравнение регрессии отличается от привычной формы записи, а именно:

$$Y = b_0' + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k b_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot (X_i^2 - \varphi). \quad (8.29)$$

Чтобы перейти к обычной форме записи, находят величину:

$$b_0 = b_0' - \varphi \sum_{i=1}^k b_{ii}. \quad (8.30)$$

Формулы для расчетов коэффициентов регрессии и их дисперсий после реализации ЦКОП:

$$b_0' = \frac{\sum_{u=1}^n X_{u0} Y_u}{n}. \quad (8.31)$$

$$b_j = \frac{\sum_{u=1}^n X_{uj} Y_u}{\sum_{u=1}^n X_{uj}^2}. \quad (8.32)$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^n X_{ui} X_{uj} Y_u}{\sum_{u=1}^n X_{ui} X_{uj}^2}. \quad (8.33)$$

$$b_{ii} = \frac{\sum_{u=1}^n (X_{ui}^2 - \varphi) Y_u}{\sum_{u=1}^n (X_{ui}^2 - \varphi)^2}. \quad (8.34)$$

$$S_{b_0}^2 = S_{b'_0}^2 + \sum_{i=1}^k \varphi^2 S_{b_{ii}}^2. \quad (8.35)$$

$$S_{b'_0}^2 = \frac{S_y^2}{n}. \quad (8.36)$$

$$S_{b_j}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{i=1}^n X_{ij}^2}. \quad (8.37)$$

$$S_{b_{ij}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{u=1}^n (X_{ui} X_{uj})^2}. \quad (8.38)$$

$$S_{b_{ii}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{u=1}^n (X_{ui}^2 - \varphi)^2}. \quad (8.39)$$

S_y^2 – дисперсия воспроизводимости. При равномерном дублировании опытов $S_y^2 = S_0^2$.

Оценку значимости коэффициентов проводят по t -критерию Стьюдента. Адекватность уравнения экспериментальных данных проверяют по критерию Фишера.

Таблица 8.10

Значения $\sum X_{ij}^2$ для ЦКОП

Столбец в матрице планирования	Значения $\sum X_{ij}^2$ при ядре плана					
	2^2	2^3	2^4	2^5	2^6	2^7
X_0	9	15	25	43	77	143
X_i	6	10,9544	20	37,0944	70,1994	135,2924
X_{ij}	4	8	16	32	64	128
$X_i^2 - \varphi$	2	4,364	8	16,767	19,217	26,589

Пример 8.3. Выход продукта в процентах от исходного сырья зависит от трех факторов: конечной температуры процесса (x_1), скорости нагрева (x_2), продолжительности изотермической выдержки (x_3). Исследовать и описать математически указанную зависимость.

Решение. Была реализована первая серия опытов по плану ПФЭ 2^3 . План-матрица ПФЭ и его результаты приведены в табл. 8.11.

Таблица 8.11

План-матрица ПФЭ и его результаты

Уровни факторов и интервалы варьирования		x_1	x_2	x_3	
Нулевой уровень ($X_i = 0$)		400	6	3	
Интервал варьирования (Δx_i)		15	0,5	1	
Нижний уровень ($X_i = -1$)		385	5,5	2	
Верхний уровень ($X_i = +1$)		415	6,5	4	
	План	X_1	X_2	X_3	Y
Опыты:	1	–	–	–	10,5
	2	+	–	–	8,3
	3	–	+	–	6,8
	4	+	+	–	4,6
	5	–	–	+	16,4
	6	+	–	+	14,2
	7	–	+	+	12,7
	8	+	+	+	10,5

По результатам опытов были вычислены значения коэффициентов регрессии, проверена их статистическая значимость и получена адекватная линейная модель

$$Y = 10,5 - 1,1 X_1 - 1,85 X_2 + 2,95 X_3.$$

Адекватность линейной модели указала на то, что эксперимент был поставлен не в области экстремума целевой функции. Линейная модель была использована для экспериментального поиска оптимальных значений факторов (способ поиска описан далее) и установлено, что наилучший выход продукта (22 %) может быть получен при конечной температуре 340 °С, скорости нагрева сырья 3 °С/мин и изотермической выдержке 15 часов.

Приняв эти условия за нулевой уровень факторов, составили план ПФЭ в этой области факторного пространства. План-матрица и результаты эксперимента представлены в табл. 8.12.

Получена линейная модель: $Y = 26 + X_1 - 2 X_2 + 2 X_3$.

Проверяем её адекватность. Дисперсия воспроизводимости известна: $S_y^2 = 0,39$. Число её степеней свободы $f = 4$.

Рассчитываем дисперсию адекватности и критерий Фишера F (вспомогательные данные для расчета приведены в табл. 8.12).

$$S_{ад}^2 = \frac{4 \cdot 2^2}{4} = 4;$$

$$F_{расч} = \frac{4}{0,39} = 10,2564.$$

$$F(0,95;4;4)_{табл} = 6,3883.$$

Поскольку $F_{\text{расч}} > F_{\text{табл}}$, заключаем, что линейная модель неадекватна экспериментальным данным.

Таблица 8.12

План-матрица и результаты ПФЭ 2^3

Уровни факторов и интервалы варьирования		x_1	x_2	x_3			
$X_i = 0$		340	3	15			
Δx_i		10	0,5	1			
$X_i = -1$		330	2,5	14			
$X_i = +1$		350	3,5	16			
	План	X_1	X_2	X_3	Y_u	\tilde{Y}_u	$ \tilde{Y}_u - Y $
Опыты:	1	–	–	–	25	25	0
	2	+	–	–	29	27	2
	3	–	+	–	21	21	0
	4	+	+	–	21	23	2
	5	–	–	+	27	29	2
	6	+	–	+	31	31	0
	7	–	+	+	27	25	2
	8	+	+	+	27	27	0

Опыты, приведенные в табл. 8.12, используем в качестве ядра для построения центрального композиционного ортогонального плана второго порядка (табл. 8.13).

Таблица 8.13

Данные для определения условий опытов в звездных точках

	x_1	x_2	x_3
Нулевой уровень фактора	340	3	15
Плечо звездных точек:	$-\alpha$	328	2,4
	$+\alpha$	352	3,6
			16,2

План-матрица ЦКОП и результаты опытов приведены в табл. 8.14.

Выполняем расчет коэффициентов регрессии:

$$b'_0 = \frac{\sum Y_u}{15} = 24,87; \quad b_1 = \frac{\sum X_{u1} Y_u}{10,952} = 1,063 \approx 1;$$

$$b_2 = \frac{\sum X_{u2} Y_u}{10,952} = -2,016 \approx -2; \quad b_3 = \frac{\sum X_{u3} Y_u}{10,952} = 2,016 \approx 2;$$

$$b_{12} = \frac{\sum X_{u1} X_{u2} Y_u}{8} = -1; \quad b'_{11} = \frac{\sum (X_{u1}^2 - \varphi) Y_u}{4,3611} = -0,865;$$

$$b_{13} = \frac{\sum X_{u1}X_{u3}Y_u}{8} = 0; \quad b'_{22} = \frac{\sum (X_{u2}^2 - \varphi)Y_u}{4,361} = 1,841;$$

$$b_{23} = \frac{\sum X_{u2}X_{u3}Y_u}{8} = 1; \quad b'_{33} = \frac{\sum (X_{u3}^2 - \varphi)Y_u}{4,361} = 3,194.$$

Таблица 8.14

План-матрица ЦКОП и результаты опытов (вторая серия опытов)

Опыт	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1^2 - 0,73$	$X_2^2 - 0,73$	$X_3^2 - 0,73$	Y
1	+	—	—	—	+	+	+	0,27	0,27	0,27	25
2	+	+	—	—	—	—	+	0,27	0,27	0,27	29
3	+	—	+	—	—	+	—	0,27	0,27	0,27	21
4	+	+	+	—	+	—	—	0,27	0,27	0,27	21
5	+	—	—	+	+	—	—	0,27	0,27	0,27	27
6	+	+	—	+	—	+	—	0,27	0,27	0,27	31
7	+	—	+	+	—	—	+	0,27	0,27	0,27	27
8	+	+	+	+	+	+	+	0,27	0,27	0,27	27
9	+	−1,215	0	0	0	0	0	0,746	−0,73	−0,73	19
10	+	+1,215	0	0	0	0	0	0,746	−0,73	−0,73	22
11	+	0	−1,215	0	0	0	0	−0,73	0,746	−0,73	27
12	+	0	+1,215	0	0	0	0	−0,73	0,746	−0,73	22
13	+	0	0	−1,215	0	0	0	−0,73	−0,73	0,746	24
14	+	0	0	+1,215	0	0	0	−0,73	−0,73	0,746	29
15	+	0	0	0	0	0	0	−0,73	−0,73	−0,73	22

Результаты расчётов для проверки значимости коэффициентов регрессии:

$$t_{b_0} = 154,28; \quad t_{b_1} = 5,30; \quad t_{b_2} = 10,60; \quad t_{b_3} = 10,60;$$

$$t_{b_{12}} = 4,53; \quad t_{b_{13}} = 0,00; \quad t_{b_{23}} = 4,53;$$

$$t_{b_{11}} = 2,89; \quad t_{b_{22}} = 6,16; \quad t_{b_{33}} = 10,69.$$

Поскольку табличное значение $t(0,95;4)_{\text{табл}} = 2,7764$, то незначимым признаём только коэффициент b_{13} .

После проверки значимости коэффициентов регрессии получено уравнение

$$Y = 24,87 + X_1 - 2X_2 + 2X_3 - X_1X_2 + X_2X_3 - 0,865(X_1^2 - 0,73) + 1,841(X_2^2 - 0,73) + 3,194(X_3^2 - 0,73).$$

Для перехода к обычной форме записи определяем b_0 :

$$b_0 = 24,87 - 0,73(-0,865 + 1,841 + 3,194) = 21,824.$$

Теперь можем записать:

$$Y = 21,824 + X_1 - 2X_2 + 2X_3 - X_1X_2 + X_2X_3 - 0,865X_1^2 + 1,841X_2^2 + 3,194X_3^2.$$

Для проверки адекватности уравнения регрессии используем вспомогательные данные табл. 8.15.

Таблица 8.15

*Вспомогательная таблица
для проверки адекватности уравнения регрессии*

№ опыта	Y	\tilde{Y}	$ Y - \tilde{Y} $	$ Y - \tilde{Y} ^2$
1	25	24,926	0,074	0,005
2	29	28,926	0,074	0,005
3	21	20,926	0,074	0,005
4	21	20,926	0,074	0,005
5	27	26,926	0,074	0,005
6	31	30,926	0,074	0,005
7	27	26,926	0,074	0,005
8	27	26,926	0,074	0,005
9	19	19,282	0,282	0,080
10	22	21,712	0,288	0,083
11	27	26,913	0,087	0,008
12	22	22,053	0,053	0,003
13	24	24,120	0,120	0,014
14	29	28,980	0,020	0,000
15	22	21,826	0,174	0,030

$$\sum |Y - \tilde{Y}|^2 = 0,258$$

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{0,258}{6} = 0,043; f_{\text{ад}} = 15 - 9 = 6;$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{0,043}{0,39} \approx 0,1; F_{\text{табл}}(0,95; 6; 4) = 6,16.$$

Поскольку $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$, гипотеза об адекватности регрессионной модели второго порядка экспериментальным данным принимается.

8.3.2. Математическое описание почти стационарной области по результатам набора экспериментальных данных

Если имеется набор экспериментальных данных по работе какого-либо объекта, то можно получить математическое описание работы объекта, проведя статистическую обработку полученных результатов. Современные программные продукты, например «Statistica» или «Excel» позволяют это сделать. Покажем это на примере.

Пример 8.4. Получить математическую модель процесса окисления этилена в ацетальдегид по данным примера 8.2. Используя полученную матема-

тическую модель, определить оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие минимальный выход побочных продуктов.

Решение. Математическую модель процесса окисления этилена в ацетальдегид будем искать в виде полинома второго порядка:

$$\tilde{Y} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2,$$

где \tilde{Y} – выход побочных продуктов; x_1 – время контакта, с; x_2 – концентрация HCl, % масс. Результаты отдельных опытов представлены в табл. 8.16.

Таблица 8.16

*Результатов исследования процесса окисления этилена
в ацетальдегид*

№ п/п	x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$	x_1^2	x_2^2	Y	\tilde{Y}	Δ
1	0,8	7	5,6	0,64	49	11,06	11,03	0,03
2	0,65	5,5	3,58	0,4225	30,25	14,5	14,43	0,07
3	0,95	5,5	5,23	0,9025	30,25	15,77	15,61	0,16
4	0,65	8,5	5,53	0,4225	72,25	7,33	7,51	-0,18
5	0,95	8,5	8,08	0,9025	72,25	8,18	8,19	-0,01
6	0,784	8,11	6,36	0,6148	65,72	8,48	8,55	-0,07
7	0,768	9,21	7,08	0,5901	84,90	6,32	6,48	-0,16
8	0,752	10,32	7,76	0,5660	106,5	4,49	4,84	-0,35
9	0,736	11,43	8,42	0,5423	130,6	3,51	3,63	-0,12
10	0,721	12,54	9,03	0,5191	157,1	2,93	2,83	0,10
11	0,705	13,64	9,61	0,4965	186,1	2,6	2,46	0,14
12	0,689	14,75	10,16	0,4743	217,5	2,54	2,51	0,03
13	0,539	13,25	7,14	0,2902	175,5	2,88	2,70	0,18
14	0,839	13,25	11,11	0,7034	175,5	2,45	2,49	-0,04
15	0,539	16,25	8,75	0,2902	264,0	3,27	3,59	-0,32
16	0,839	16,25	13,63	0,7034	264,0	2,89	2,88	0,01
17	0,695	14,69	10,20	0,4827	215,7	2,53	2,49	0,04
18	0,701	14,62	10,25	0,4912	213,9	2,51	2,47	0,04
19	0,707	14,56	10,29	0,4997	212,1	2,5	2,45	0,05
20	0,713	14,50	10,34	0,5084	210,3	2,49	2,43	0,06
21	0,719	14,44	10,38	0,5171	208,4	2,48	2,42	0,06
22	0,725	14,38	10,42	0,5258	206,7	2,48	2,41	0,07
23	0,731	14,31	10,47	0,5347	204,9	2,47	2,39	0,08
24	0,737	14,25	10,51	0,5436	203,1	2,46	2,39	0,07
25	0,743	14,19	10,55	0,5526	201,3	2,45	2,38	0,07
26	0,749	14,13	10,59	0,5617	199,6	2,45	2,37	0,08
27	0,756	14,06	10,63	0,5708	197,8	2,44	2,37	0,07
28	0,762	14,00	10,66	0,5800	196,1	2,43	2,37	0,06
29	0,768	13,94	10,70	0,5893	194,3	2,42	2,37	0,05
30	0,774	13,88	10,74	0,5987	192,6	2,42	2,37	0,05

Продолжение табл. 8.16

№ п/п	x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$	x_1^2	x_2^2	Y	\tilde{Y}	Δ
31	0,780	13,82	10,77	0,6081	190,9	2,41	2,37	0,04
32	0,786	13,75	10,81	0,6176	189,1	2,4	2,38	0,02
33	0,792	13,69	10,84	0,6272	187,4	2,4	2,38	0,02
34	0,798	13,63	10,88	0,6369	185,7	2,39	2,39	-0,00
35	0,804	13,57	10,91	0,6466	184,0	2,363	2,40	-0,04
36	0,654	12,07	7,89	0,4279	145,6	3,23	3,12	0,11
37	0,954	12,07	11,51	0,9104	145,6	3,17	3,21	-0,04
38	0,654	15,07	9,86	0,4279	227,0	2,62	2,65	-0,03
39	0,954	15,07	14,38	0,9104	227,0	2,27	2,24	0,03
40	0,807	13,68	11,04	0,6516	187,1	2,35	2,38	-0,03
41	0,810	13,79	11,18	0,6565	190,2	2,32	2,35	-0,03
42	0,813	13,91	11,31	0,6615	193,4	2,31	2,34	-0,03
43	0,816	14,02	11,45	0,6665	196,5	2,29	2,32	-0,03
44	0,820	14,13	11,58	0,6716	199,7	2,28	2,31	-0,03
45	0,823	14,25	11,72	0,6766	202,9	2,27	2,30	-0,03
46	0,673	12,75	8,57	0,4524	162,5	2,91	2,75	0,16
47	0,973	12,75	12,40	0,9459	162,5	2,72	2,74	-0,02
48	0,673	15,75	10,59	0,4524	247,9	2,79	2,92	-0,13
49	0,973	15,75	15,31	0,9459	247,9	2,48	2,41	0,07
50	0,826	14,27	11,79	0,6828	203,7	2,27	2,30	-0,03
51	0,830	14,30	11,87	0,6890	204,5	2,27	2,29	-0,02
52	0,834	14,33	11,95	0,6953	205,3	2,27	2,29	-0,02
53	0,838	14,35	12,02	0,7015	206,0	2,26	2,29	-0,03
54	0,841	14,38	12,10	0,7078	206,8	2,26	2,28	-0,02
55	0,845	14,41	12,18	0,7142	207,6	2,26	2,28	-0,02
56	0,849	14,43	12,25	0,7205	208,4	2,26	2,28	-0,02
57	0,853	14,46	12,33	0,7269	209,1	2,26	2,28	-0,02
58	0,856	14,49	12,41	0,7333	209,9	2,25	2,27	-0,02
59	0,860	14,52	12,48	0,7397	210,7	2,25	2,27	-0,02
60	0,864	14,54	12,56	0,7462	211,5	2,25	2,27	-0,02
61	0,868	14,57	12,64	0,7527	212,3	2,25	2,27	-0,02
62	0,871	14,60	12,72	0,7592	213,1	2,25	2,27	-0,02
63	0,875	14,62	12,80	0,7658	213,9	2,25	2,26	-0,01
64	0,879	14,65	12,88	0,7723	214,6	2,25	2,26	-0,01
65	0,883	14,68	12,95	0,7789	215,4	2,25	2,26	-0,01
66	0,886	14,70	13,03	0,7856	216,2	2,25	2,26	-0,01
67	0,890	14,73	13,11	0,7922	217,0	2,25	2,26	-0,01
68	0,894	14,76	13,19	0,7989	217,8	2,25	2,26	-0,01
69	0,898	14,79	13,27	0,8056	218,6	2,25	2,26	-0,01
70	0,748	13,29	9,93	0,5589	176,5	2,61	2,51	0,10

№ п/п	x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$	x_1^2	x_2^2	Y	\bar{Y}	Δ
71	1,048	13,29	13,92	1,0974	176,5	2,49	2,48	0,01
72	0,748	16,29	12,17	0,5589	265,2	2,98	3,09	-0,11
73	1,048	16,29	17,06	1,0974	265,2	2,59	2,56	0,03
74	0,901	14,75	13,30	0,8125	217,6	2,25	2,25	-0,00
75	0,905	14,72	13,32	0,8194	216,5	2,24	2,24	-0,00
76	0,909	14,68	13,34	0,8264	215,5	2,24	2,24	0,00
77	0,913	14,64	13,37	0,8333	214,5	2,23	2,23	-0,00
78	0,917	14,61	13,39	0,8403	213,4	2,23	2,23	0,00
79	0,921	14,57	13,42	0,8474	212,4	2,22	2,22	-0,00
80	0,924	14,54	13,44	0,8544	211,4	2,22	2,22	-0,00
81	0,928	14,50	13,46	0,8615	210,4	2,22	2,22	0,00
82	0,932	14,47	13,48	0,8686	209,3	2,21	2,22	-0,01
83	0,936	14,43	13,51	0,8758	208,3	2,21	2,21	-0,00
84	0,940	14,40	13,53	0,8829	207,3	2,21	2,21	-0,00
85	0,943	14,36	13,55	0,8901	206,3	2,21	2,21	-0,00
86	0,947	14,33	13,57	0,8974	205,3	2,21	2,21	-0,00
87	0,951	14,29	13,59	0,9046	204,3	2,21	2,21	-0,00
88	0,955	14,26	13,61	0,9119	203,3	2,21	2,21	-0,00
Оптимальные условия	1,245	15,04	18,73	1,5501	226,2	1,84	2,11	-0,27

Решение задачи в рамках *Excel* проводится в следующей последовательности:

1. В главном меню выбираем «Сервис» → «Анализ данных...», появляется подменю (см. рис. 8.6).

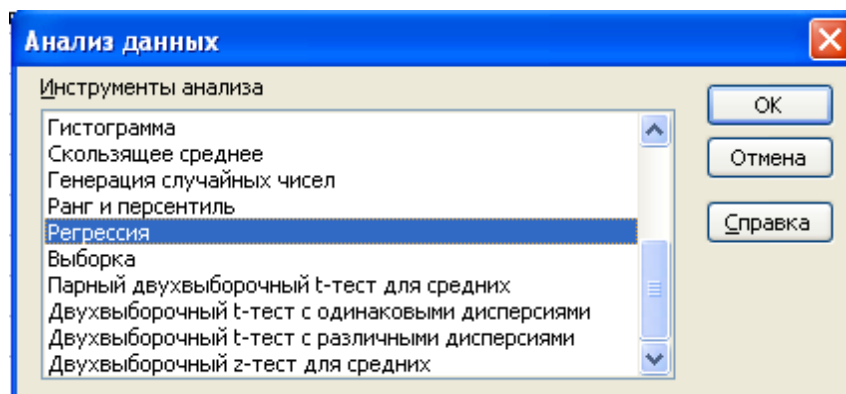


Рис. 8.6. Окно подменю «Анализ данных...»

2. Выбираем пункт «Регрессия».

3. В появившемся окне (см. рис. 8.7) вводим: входной интервал значений Y ; входной интервал значений $x_1, x_2, x_1 \cdot x_2, x_1^2, x_2^2$. Выбираем параметры вывода – «Новый рабочий лист». Нажимаем клавишу «Ok».

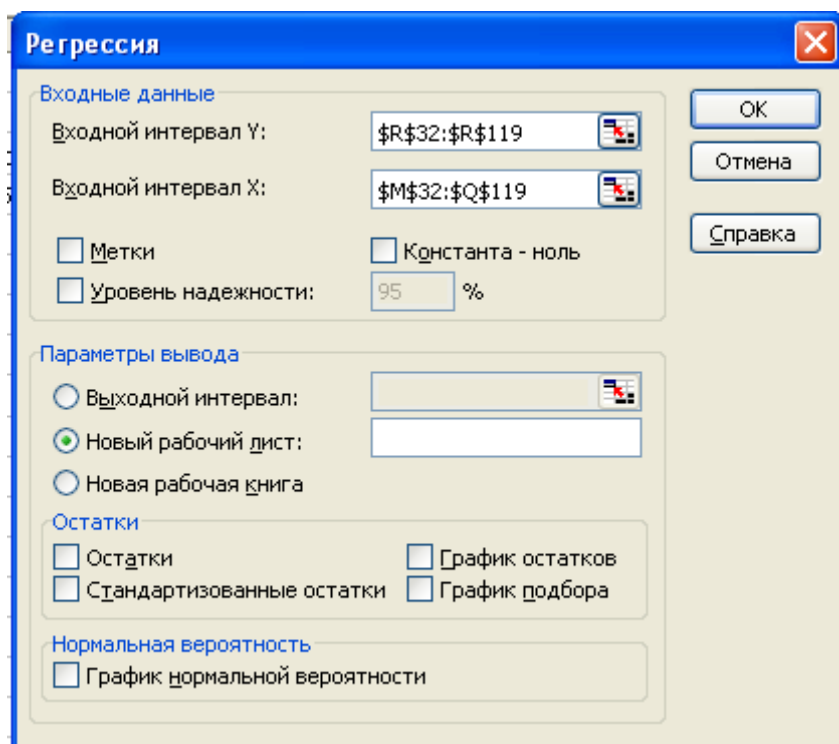


Рис. 8.7. Окно подменю «Регрессия»

4. Результаты работы программы выводятся на отдельный лист (см. рис. 8.8).

Microsoft Excel - Simplex-12									
Файл Правка Вид Вставка Сервис Данные Аспекты Окно Справка Nitro PDF									
Arial Сообщение Ж К Ч [Иконки] % 000 € [Иконки] 100%									
M12 [Иконки]									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Вывод ИТОГОВ								
2									
3	Регрессионная статистика								
4	Множественный R	0,999419246							
5	R-квадрат	0,998838829							
6	Нормированный R-квадрат	0,998768026							
7	Стандартная ошибка	0,082472953							
8	Наблюдения	88							
9									
10	Дисперсионный анализ								
11		df	SS	MS	F	Значимость F			
12	Регрессия	5	479,7735522	95,95471045	14107,2774	9,4424E-119			
13	Остаток	82	0,557746616	0,006801788					
14	Итого	87	480,3312989						
15									
16		Коэффициенты	Стандартная ошибка	t-статистика	P-Значение	Нижние 95%	Верхние 95%	Нижние 95,0%	Верхние 95,0%
17	Y-пересечение	31,19228354	0,556667362	56,03397228	3,8324E-67	30,08489485	32,29967224	30,08489485	32,29967
18	Переменная X 1	4,521339848	1,128762475	4,005572428	0,00013534	2,275871751	6,766807945	2,275871751	6,766808
19	Переменная X 2	-4,241459741	0,043630154	-97,21395287	1,8379E-86	-4,32825401	-4,154665467	-4,328254014	-4,15467
20	Переменная X 3	-0,554606762	0,034015607	-16,30447923	1,8643E-27	-0,62227464	-0,486938884	-0,62227464	-0,48694
21	Переменная X 4	1,534143969	0,635741266	2,41315776	0,01804424	0,269452095	2,798835844	0,269452095	2,798836
22	Переменная X 5	0,163958264	0,001489654	110,0646549	7,5207E-91	0,160994868	0,166921661	0,160994868	0,166922
23									

Рис. 8.8. Лист результатов регрессионного анализа экспериментальных данных

Оценка значимости коэффициентов регрессионного уравнения производится по критерию Стьюдента. Табличное значение критерия при степени свободы $f = 88 - 5 - 1 = 82$ и доверительной вероятности 0,95 равен $t(0,95;82)_{\text{табл}} = 1,99$. Все расчетные значения критерия Стьюдента $t_{b_i \text{ расч}}$ (см. 4-й столбец последней таблицы на рис. 8.8) больше $t_{\text{табл}}$, поэтому все коэффициенты регрессионного уравнения значимы.

Регрессионное уравнение имеет вид

$$\tilde{Y} = 31,2 + 4,5 \cdot x_1 - 4,24 \cdot x_2 - 0,55 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,5 \cdot x_1^2 + 0,164 \cdot x_2^2.$$

Для проверки адекватности уравнения регрессии используем данные табл. 1 (Регрессионная статистика), приведенной на рис. 8.8. Стандартная ошибка – 0,082472953. Дисперсия воспроизводимости $S_{\text{ад}}^2 = 0,082472953^2 = 0,0068$.

Табличное значение критерия Фишера при доверительной вероятности 0,95, $f_1 = 88 - 5 - 1 = 82$ и $f_2 = 3$ (см. пример 8.2) $F_{\text{табл}}(0,95;82;3) = 8,56$. Расчетное значение критерия Фишера $F_{\text{расч}} = \frac{0,0068}{0,00171} = 3,98$. Поскольку $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$, уравнение

регрессии адекватно описывает процесс.

Для нахождения оптимальных условий, найдем частные производные от полученного уравнения регрессии и приравняем их нулю.

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_1} = b_1 + b_{12} \cdot x_2 + 2b_{11} \cdot x_1 = 0 \\ \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_2} = b_2 + b_{12} \cdot x_1 + 2b_{22} \cdot x_2 = 0 \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} 2b_{11} \cdot x_1 + b_{12} \cdot x_2 = -b_1 \\ b_{12} \cdot x_1 + 2b_{22} \cdot x_2 = -b_2 \end{cases}$$

Подставим в последнюю систему уравнений численные значения коэффициентов регрессионного уравнения. Решив эту систему уравнений, получим: x_1 (время контакта) – 1,245 с; x_2 (концентрация HCl в катализаторном растворе) – 15,04 % мас.

Расчетное значение выхода побочных продуктов в процессе окисления этилена в ацетальдегид – 2,11 %; экспериментальное среднее значение выхода побочных продуктов – 1,84 % (см. рис. 8.4).

Рекомендуемая литература к главе 8

1. Банди Б. Методы оптимизации: вводный курс. – М.: Радио и связь, 1988. – 127 с.
2. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.

3. Пинчук С.И. Организация эксперимента при моделировании и оптимизации технических систем: учебное пособие. – Днепропетровск: ООО Независимая издательская организация «Дива», 2008. – 248 с.
4. Холоднов В.А. Системный анализ и принятие решений. Компьютерное моделирование и оптимизация объектов химической технологии в Mathcad и Excel: учебное пособие / В.А. Холоднов, В.П. Решетиловский, М.Ю. Лебедева, Е.С. Боровинская. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2007. – 425 с.

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочкарев В.В. Оптимизация технологических процессов органического синтеза: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 185 с.
2. Бочкарев В.В., Ляпков А.А. Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза. Сборник примеров и задач. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 96 с.
3. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.
4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2010. – 408 с.
5. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
6. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
7. Беспалов А.В., Харитонов Н.И. Системы управления химико-технологическими процессами: учебное пособие для вузов. – М.: Изд-во: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 696 с.
8. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Волин Ю.М. Методы оптимизации химико-технологических процессов: учебное пособие. – Казань: Изд-во КДУ, 2007. – 424 с.
9. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И., Плесовских В.А. Химические реакторы в примерах и задачах: учебное пособие. – 3-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химия, 1994. – 276 с.
10. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.

Учебное издание

БОЧКАРЕВ Валерий Владимирович

ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Научный редактор *доктор химических наук,
профессор А.Н. Пестряков*

Выпускающий редактор *Д.В. Заремба*

Редактор *Е.Л. Тен*

Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*

Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

Подписано к печати 15.10.2014. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 15,35. Уч.-изд. л. 13,89.

Заказ 1029-14. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО



ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru