

**В. В. Бочкарев**

**Оптимизация технологических процессов  
органического синтеза**

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром высшего профессионального образования для межвузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению подготовки 240100 «Химическая технология»*

Издательство Томского политехнического университета

2010

УДК 66.012  
ББК 35.61я73  
Б866

**Бочкарев В.В.**

Б866 Оптимизация технологических процессов органического синтеза: учебное пособие / В.В. Бочкарев. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 185 с.

В пособии даны основные понятия по оптимизации технологических процессов органического синтеза, критериях оптимизации, эффективности процессов, удельной производительности химических реакторов. Основное внимание уделено рассмотрению влияния управляющих параметров процесса – концентраций исходных реагентов, давления, температуры, типа реакционного аппарата на наиболее важные показатели технологического процесса: степень конверсии, удельную производительность, выход, селективность.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология», инженерно-техническим и научным специалистам, специализирующимся в области химической технологии органических веществ.

УДК 66.012  
ББК 35.61я73

*Рецензенты:*

Доктор химических наук, заведующий кафедрой технологии нефтехимических и углехимических производств Санкт-Петербургского Государственного Технологического института (Технического университета)

*В.М. Потехин*

Кандидат химических наук, главный технолог  
института химии нефти СО РАН, г. Томск

*А.В. Борило*

© Бочкарев В.В., 2010  
© Томский политехнический университет, 2010  
© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</b> .....	<b>6</b>
1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.....	6
1.2. ПОКАЗАТЕЛИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	7
1.2.1. Технологические критерии эффективности.....	9
1.2.2. Экономические критерии эффективности.....	12
1.3. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОПТИМИЗАЦИИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	14
<b>2. СТЕПЕНЬ КОНВЕРСИИ – ПАРАМЕТР ОПТИМИЗАЦИИ</b> .....	<b>16</b>
<b>3. УДЕЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКТОРОВ</b> .....	<b>18</b>
3.1. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ.....	18
3.1.1. Идеальный периодический реактор полного смешения (ПР).....	18
3.1.2. Непрерывный реактор идеального вытеснения (РИВ).....	19
3.1.3. Непрерывный реактор идеального смешения (РИС).....	21
3.1.4. Каскад реакторов идеального смешения (КРИС).....	25
3.2. УДЕЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ.....	28
3.3. УДЕЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ КАСКАДА РЕАКТОРОВ УДЕЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ.....	32
3.4. УДЕЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СОЧЕТАНИЙ ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ.....	34
3.5. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА УДЕЛЬНУЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКТОРОВ.....	36
<b>4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ</b> .....	<b>44</b>
4.1. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ И СТЕПЕНИ ИХ КОНВЕРСИИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ.....	44
4.1.1. Необратимые параллельные реакции.....	44
4.1.2. Последовательные необратимые реакции.....	55
4.1.3. Системы необратимых параллельных и последовательных реакций.....	64
4.1.4. Сложные реакции с обратимыми стадиями.....	69
4.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ.....	85
4.3. ВЛИЯНИЕ ТИПА РЕАКТОРОВ И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ.....	94
Задания к самостоятельной работе.....	111
<b>5. ОПТИМИЗАЦИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ</b> .....	<b>120</b>
5.1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ, РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ.....	120
5.2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИИ.....	128
5.3. УПРАВЛЕНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ.....	132
Влияние соотношения исходных реагентов на равновесие сложных химических процессов.....	132
Влияние давления на равновесие сложных химических процессов.....	139
Влияние температуры на равновесие сложных химических процессов.....	141
Выбор способа производства.....	145
Задания к самостоятельной работе.....	152
<b>6. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕАКЦИОННОГО УЗЛА</b> .....	<b>156</b>
Задания к самостоятельной работе.....	172
<b>ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>180</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> .....	<b>181</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

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 начинают предъявляться повышенные требования к качеству инженерной подготовки технологических кадров, которые в будущем будут управлять производством и проводить его реконструкцию.

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. Все эти вопросы рассматриваются в дисциплине «Теория химико-технологических процессов органического синтеза» и изложены в учебниках: *Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.; *Потехин В.М., Потехин В.В.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.

Настоящее учебное пособие предназначено для углубленного изучения вопросов управления химико-технологическими процессами синтеза органических веществ. Цель пособия – дать студентам представле-

ния 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.

При составлении данного пособия, учитывалось, что студенты прослушали курсы «Применение ЭВМ в химической технологии», «Теория химико-технологических процессов органического синтеза», «Основы проектирования и оборудование предприятий органического синтеза» и они знакомы с основными математическими методами оптимизации химико-технологических процессов, теоретическими основами технологических процессов органического синтеза и основами расчета и проектирования химических реакторов.

В настоящем учебном 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.

В первой главе рассмотрены: методология общего подхода при постановке задачи оптимизации; основные виды критериев оптимальности.

Каждая из последующих глав пособия содержит основные теоретические положения, практические рекомендации, примеры решения задач.

Содержание курса излагается в основном на примерах расчета химических реакторов с использованием простейших математических моделей (модели смешения и вытеснения, каскада реакторов смешения). Математические выкладки не выходят за рамки обычной программы курса математики для химиков-технологов.

Настоящее пособие рекомендуется использовать в процессе занятий, для подготовки к контрольным работам, зачетам и экзаменам, при выполнении курсовых и дипломных проектов и работ.

Авторы с признательностью примут все пожелания и замечания читателей настоящего пособия.

# 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 18 веке были заложены математические основы оптимизации (вариационное исчисление, численные методы и др.). Однако до второй половины 20 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, ко-

торая 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 оптимизации. 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  $\Phi_i^A$  – 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

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

Связь между интегральной и дифференциальной селективностью процесса дается уравнением

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

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 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 продукту 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.

Уравнение (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 про-

странстве)- 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 линейными 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 выше рассмотренные 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 дав-

лениях, 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  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Суммарная скорость подачи исходных реагентов  $10 \text{ кмоль/с}$ , 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  $\beta$ , 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  $\beta$ .

Результаты расчета степени превращения  $X_A$  при разных значениях коэффициента избытка  $\beta$  приведены ниже:

$\beta$	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. Многообразию 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 (расходования)  $i$ -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

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

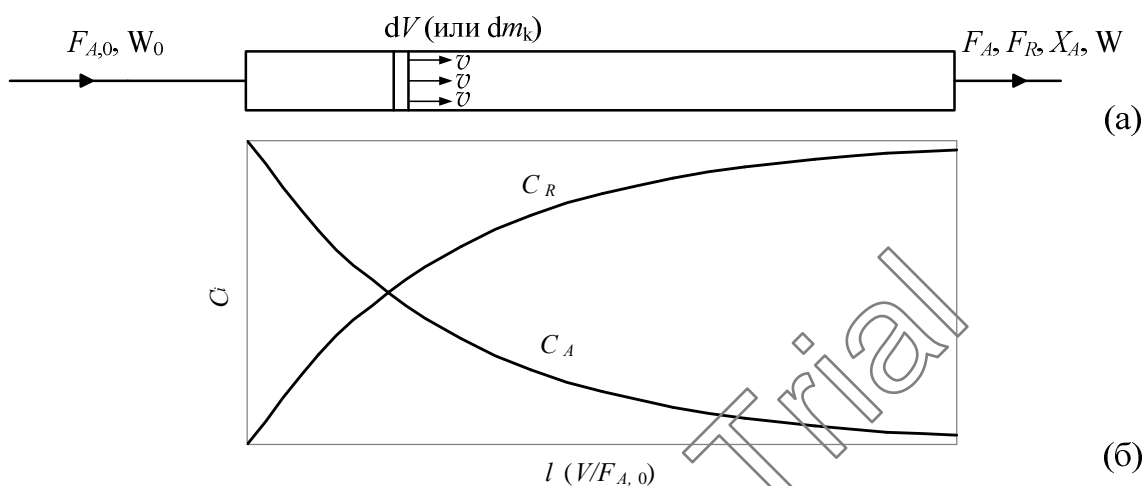


Рис. 3.1. Схема (а) и концентрационные кривые (б) реактора идеального вытеснения

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:

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

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 ( $dC_i/dV = 0$ ;  $dT/dV = 0$ ).

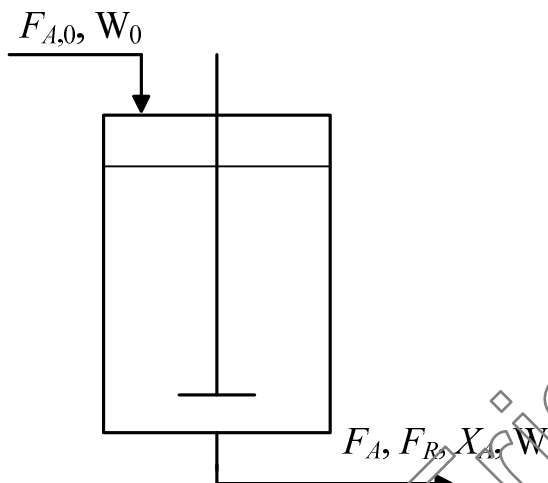


Рис. 3.2. Схема непрерывного реактора идеального смешения

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

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

откуда получаем

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

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:

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

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 непрерывнодействующих реакторах идеального вытеснения и идеального смешения.

**Решение.** Для ПР и непрерывнодействующего 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  $k\tau = -\ln(1 - X_A)$ .

Так как известно, что при  $\tau_1 = 120$  с степень превращения  $X_{A,1} = 0,2$ , то для  $\tau_2$  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 непрерывнодействующем РИВ будет одинаковым.

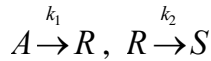
Характеристическое уравнение для РИС  $\frac{V}{W_0} = \tau = C_{A,0} \cdot \frac{X_A}{|r_A|}$ . Для реакции первого порядка  $k\tau = \frac{X_A}{1 - X_A}$ . Поскольку при  $\tau_2$  левые части уравнений

равны, приравняв правые части характеристических уравнений для ПР и для РИС можно определить степень конверсии, достигаемую в РИС при  $\tau_2$ :

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

Подставляя в полученное уравнение значение конверсий, достигнутых в ПР при  $\tau_1$  и  $\tau_2$  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 существенно меньшая степень конверсии по сравнению с реакторами идеального 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

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

Преобразуем полученное уравнение:

$$\tau \cdot (k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R) = C_{A,0} \cdot X_R,$$

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

Разделим левую и правую часть 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  $C_A = \frac{C_{A,0}}{1 + k_1 \cdot \tau}$ .

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

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

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  $dX_R/d\tau = 0$  находим

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

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  $C_{R,max} = C_{A,0} \cdot X_{R,max} = 0,04 \cdot 0,1984 = 7,94 \cdot 10^{-3}$  кмоль·м<sup>-3</sup>.

Для получения этой концентрации раствор надо подавать со скоростью

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

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

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

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

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

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

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

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



### 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).

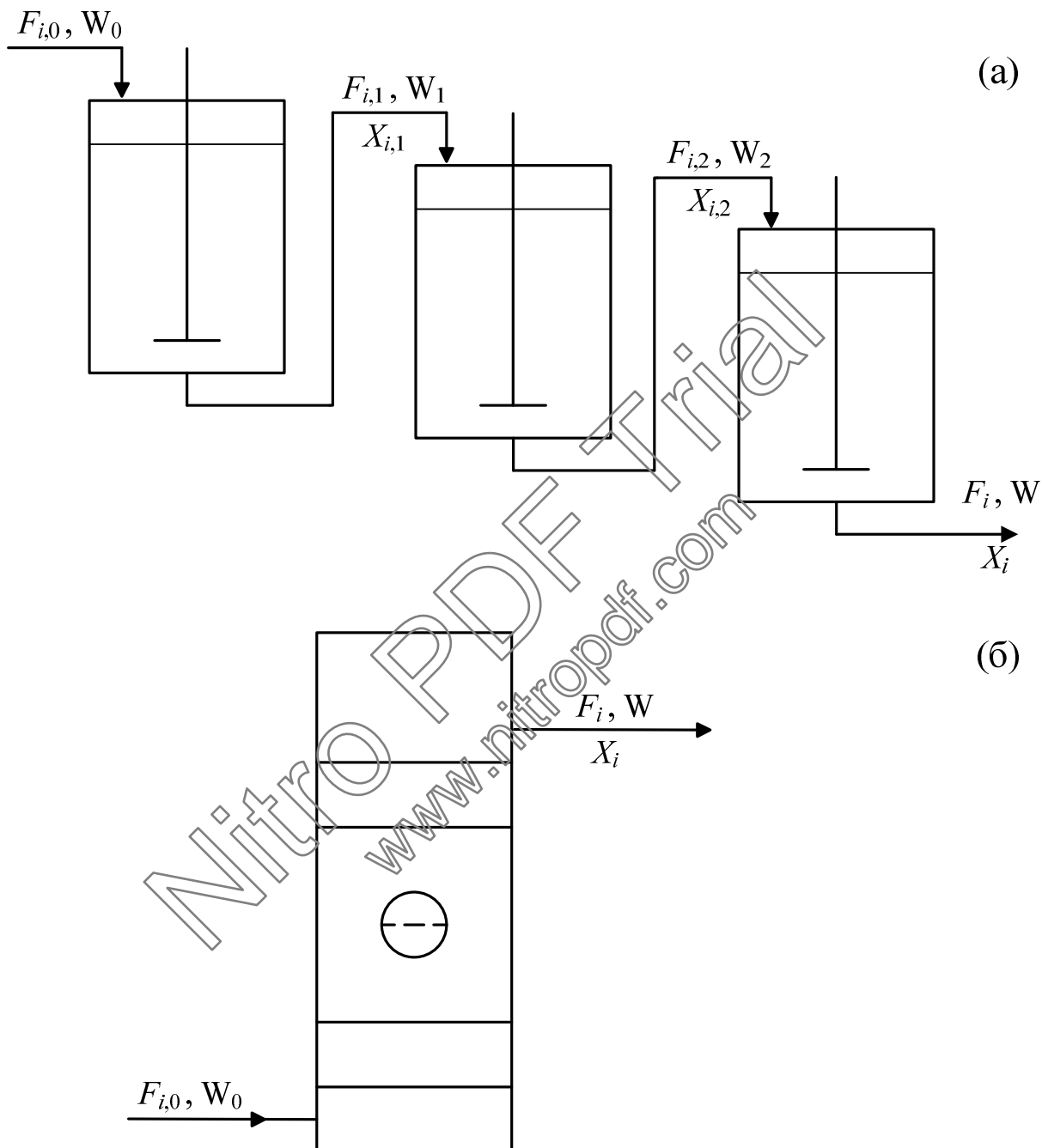


Рис. 3.3. Последовательность аппаратов полного смешения в каскаде:  
а – каскад РИС; б – секционированная колонна

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;  $\tau_i$  – время контакта в  $i$ -м реакторе каскада.

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

$$\begin{aligned} \text{для первого реактора каскада } \tau_1 &= \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{k \cdot C_{A,1}} \text{ или } C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k \cdot \tau_1}; \\ \text{для второго } \tau_2 &= \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{k \cdot C_{A,2}} \text{ или } C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k \cdot \tau_1) \cdot (1 + k \cdot \tau_2)}; \\ \text{для } n\text{-го } C_{A,n} &= \frac{C_{A,0}}{\prod_{i=1}^n (1 + k \cdot \tau_i)}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

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

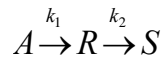
$$C_{A,n} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k \cdot \tau)^n}, \quad (3.22)$$

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

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):

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

$\tau$ , ч	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	10,0
$C_R$ , кмоль/м <sup>3</sup>	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/м<sup>3</sup>.

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

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

периодического реактора

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

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).

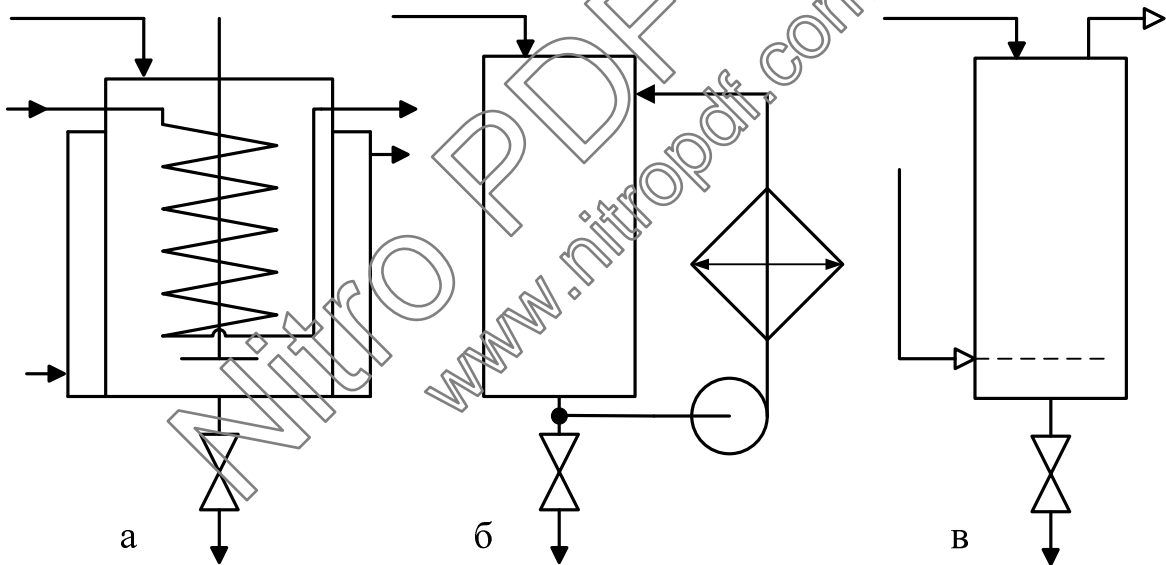


Рис. 3.4. Типы периодических реакторов

а – аппарат с мешалкой, рубашкой и встроенным змеевиком; б – аппарат с циркуляционным перемешиванием и внешним теплообменником; в – колонна с перемешиванием барботирующим газом

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).

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  $r_A = k \cdot C_A$

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

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.**

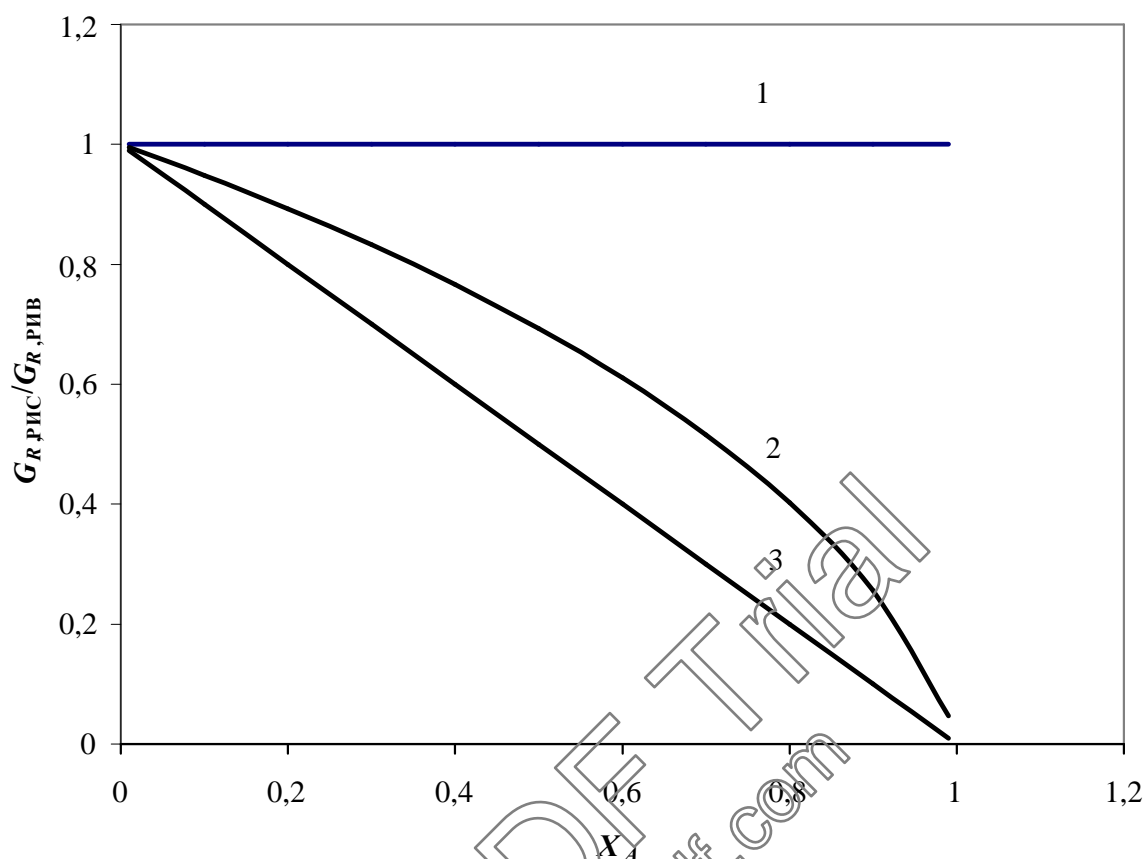


Рис. 3.5. Относительная эффективность аппаратов идеального смешения и идеального вытеснения для реакций нулевого (1), первого (2) и второго (3) порядка

Следовательно, с точки зрения удельной производительности обычно предпочтительны реакторы, близкие к модели идеального вытеснения. Таковыми являются змеевиковые 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.

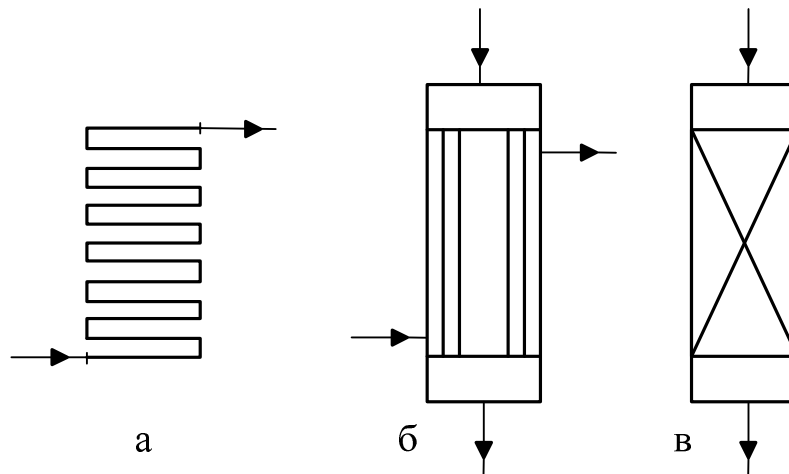


Рис. 3.6. Типы реакторов, близких к модели идеального вытеснения:  
 а - змеевиковый; б - трубчатый; в - аппарат с насадкой

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 УДЕЛЬНОГО 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

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

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

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



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.

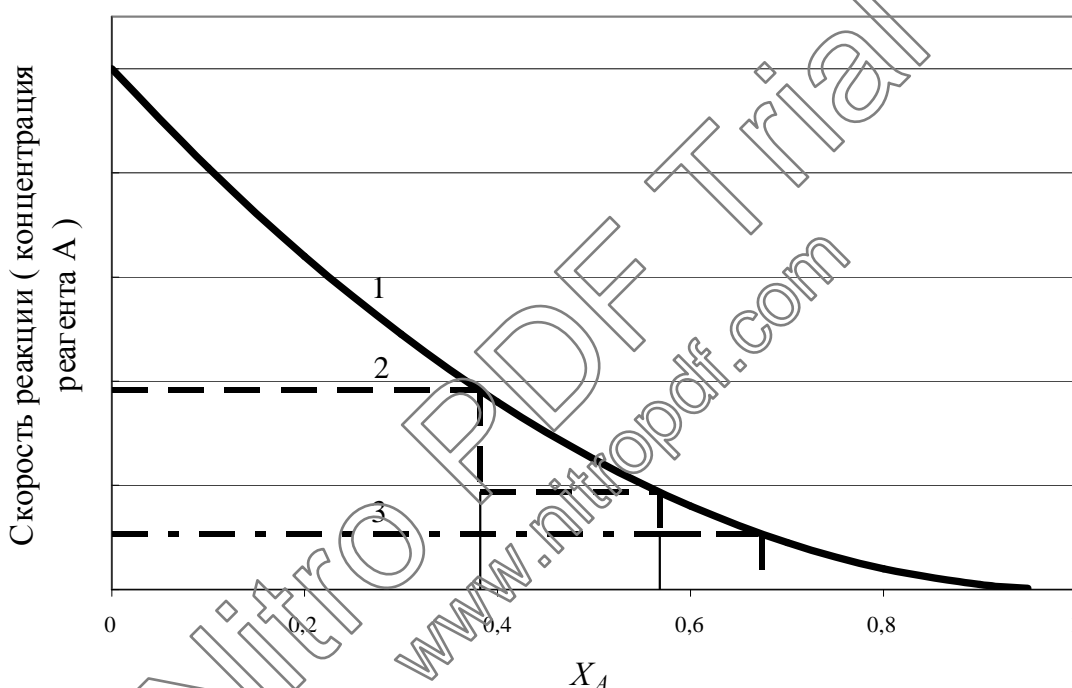


Рис. 3.7. Профили скоростей и концентраций в реакторе идеального вытеснения (1 —), идеального смешения (3 - . -) и в каскаде реакторов ( $n=3$ ) идеального смешения (2 - -) для реакции 2-го порядка

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

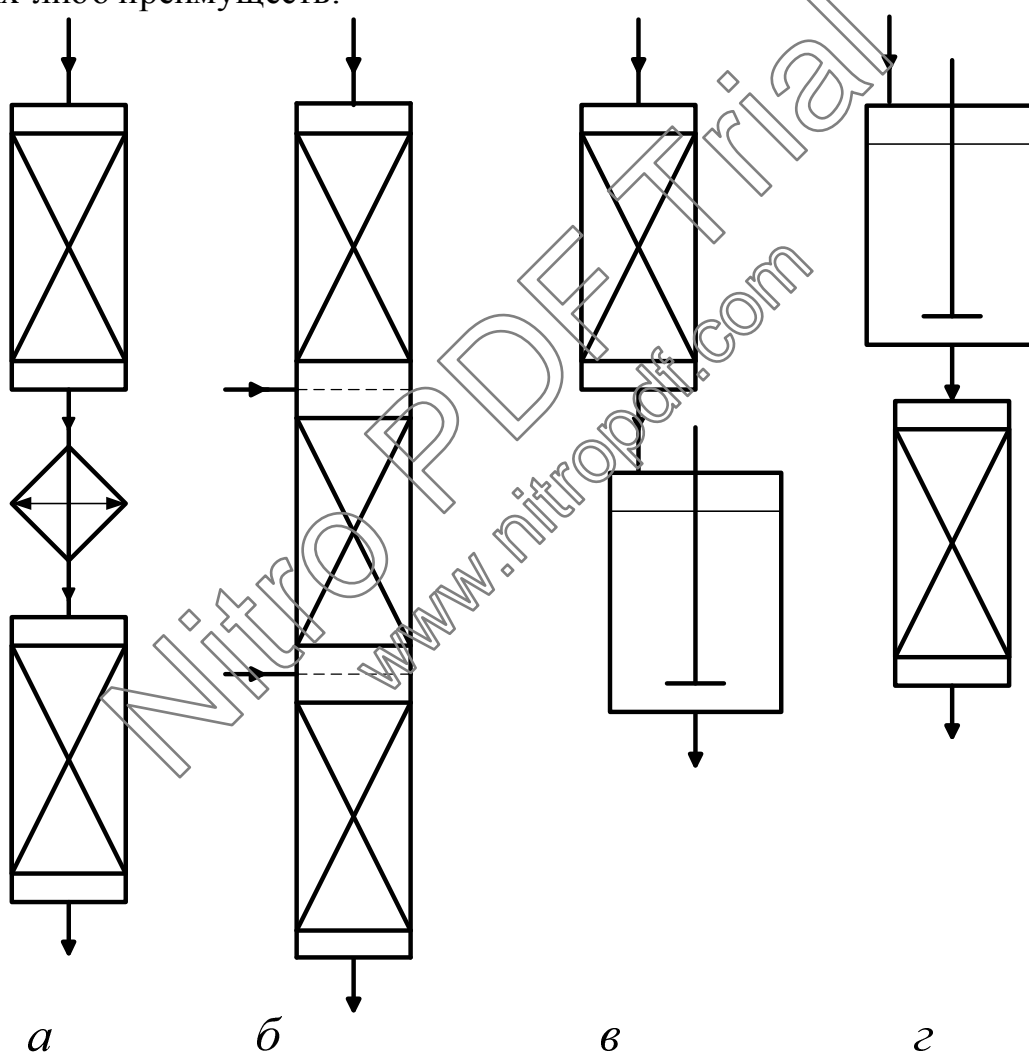


Рис. 3.8. Сочетание реакторов:

*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.

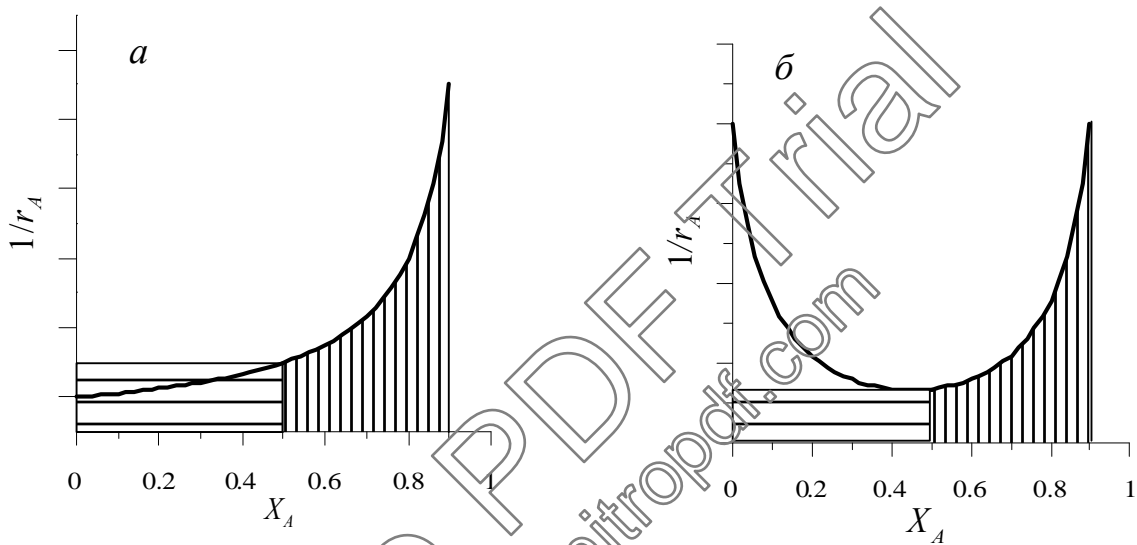


Рис. 3.9. Графический способ оценки удельной производительности реакторов и их сочетаний:

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 циклогексанооксида). Другая область применения этой последовательности состоит в осуществлении реакций, имеющих индукционный период. Например, для автокаталитических реакций кривая обратной скорости имеет вид, изо-

браженный 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 мольное 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  $\beta_Y$  – избыток второго реагента;  $\varepsilon$  – 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 ключевого 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).

Для реакций с кинетическим уравнением  $r = k \cdot P_A / (1 + bP_A)$  или  $r = k \cdot C_A / (1 + KC_A)$  удельная производительность растет при повышении начальных концентраций или парциальных давлений по затухающей кривой (кривая 4).

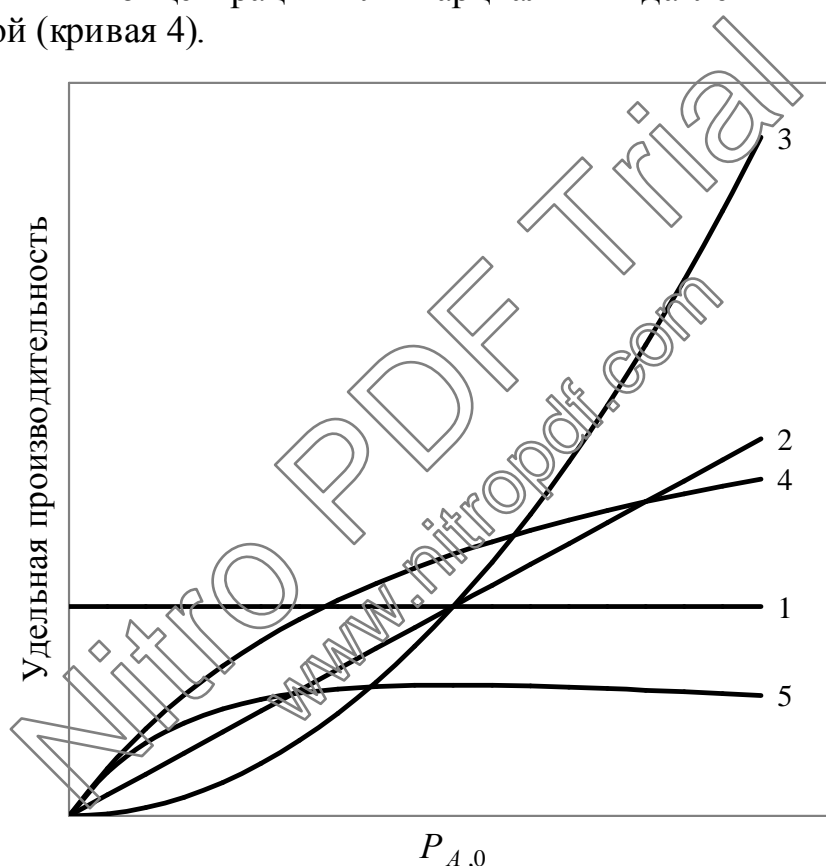


Рис. 3.10. Зависимость удельной производительности реакторов от начального парциального давления (концентрации) основного реагента при прочих равных условиях для реакции нулевого (1), первого (2) и второго (3) порядка, а также для реакций с кинетическим уравнением  $r = k' \cdot P_A / (1 + b_A P_A)$  (4) и для реакций с кинетическим уравнением  $r = k' \cdot P_A / (1 + b_A P_A)^2$  (5).

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 производи-

ность 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  $r = k_1 \left[ P_A - (1/K_P) P_R P_S \right]$  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:

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

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

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

Следовательно, оптимальное для удельной производительности, начальное парциальное давление реагента пропорционально константе равновесия, растет при повышении  $\varepsilon$  и падает с увеличением степени конверсии  $X_A$ . Это означает, что для реакций с низкой константой равновесия (дегидрирование алкилбензолов, бутана и изопентана) максимальная удельная производительность достигается при парциальном давлении их 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.

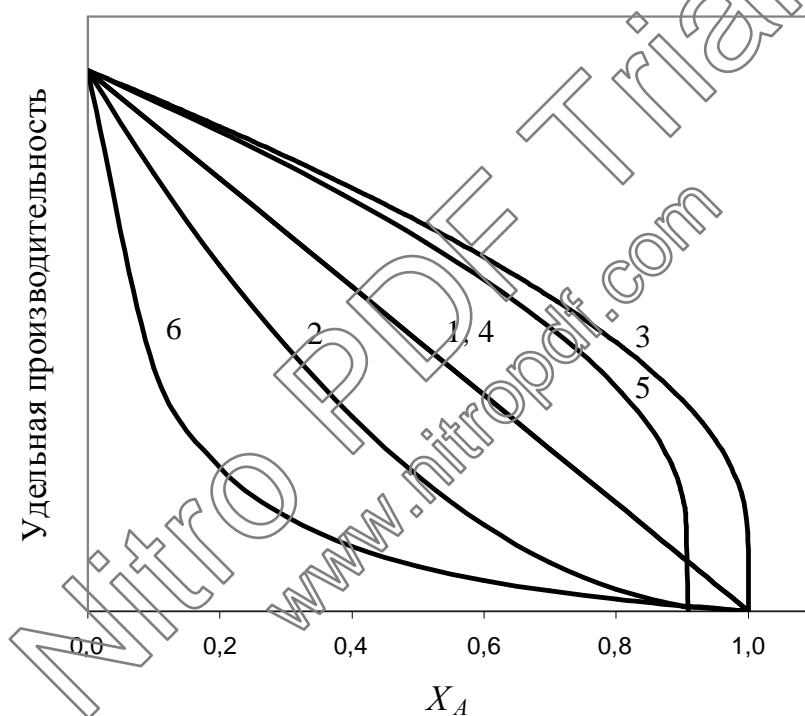


Рис. 3.11. Зависимость удельной производительности от степени конверсии для реакции первого (1) и второго (2) порядков в РИС; для реакции первого (3) и второго (4) порядков в РИВ; для обратимой реакции (4) в РИВ; для реакции, тормозимой образующимися продуктами (5) в РИС.

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  $A + Y \rightarrow R + S$  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:  $G_{R,\text{PИС}} = k \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A)$ . 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:  $G_{R,\text{PИС}} = k \cdot 1^2 \cdot (1 - 0,9) \cdot (1 - 0,9) = 0,01 \cdot k$ . При  $X_A = 0,9$  и  $\beta_Y = 1,5$  получим:  $G_{R,\text{PИС}} = k \cdot 1^2 \cdot (1 - 0,9) \cdot (1,5 - 0,9) = 0,06 \cdot k$ , 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  $G_{R,\text{PИС}} = 0,01 \cdot k$ , 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  $\beta_Y$  и проанализировать его. Сравнить удельную производительность при  $X_A = 0,9$  и  $\beta_Y = 1, \beta_{Y, \text{макс}}, \beta_Y = 5$ .

**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:

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

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

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

Сравним удельные производительности при заданных условиях:

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

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

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

### 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 константы 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. Противо-

поставление 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

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

Для экзотермических реакций  $K_C$  падает с температурой, и поэтому сомножитель 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.).

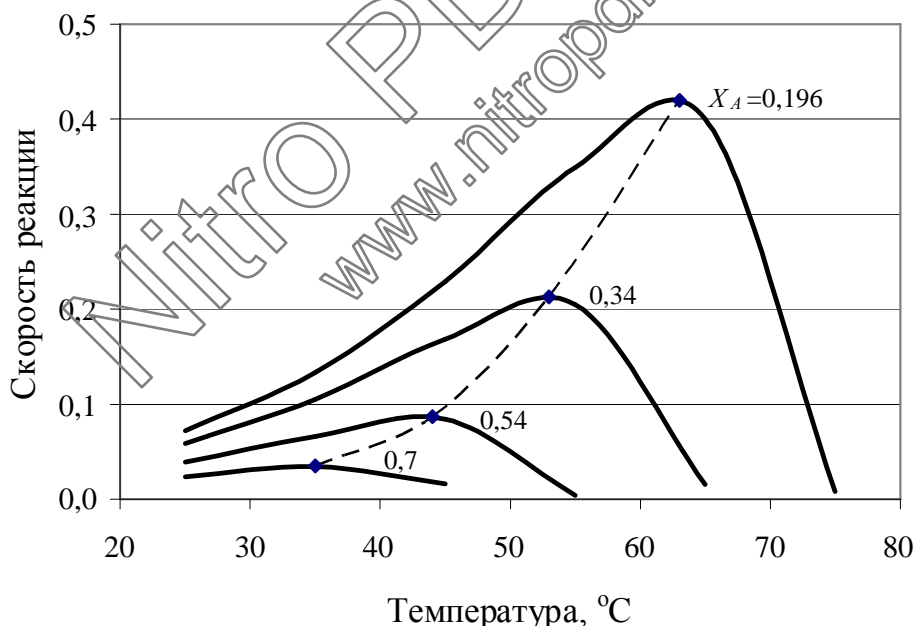


Рис. 3.12. Зависимость скорости обратимой экзотермической реакции от температуры при разной степени конверсии.

Эта температура тем ниже, чем выше степень конверсии, и для данного случая выгоден постепенно понижающийся профиль темпера-

тур (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.

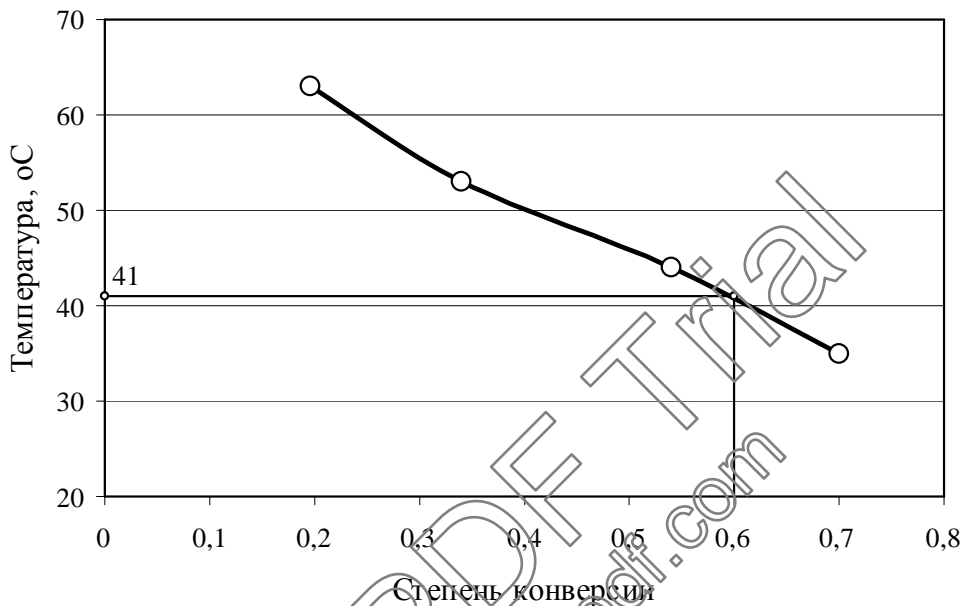


Рис. 3.13. Оптимальный профиль температур для обратимой экзотермической реакции

**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<sup>-1</sup>. 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°C 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

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

(принимая  $C_{A,0}=1$ , 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  $41^\circ\text{C}$ .

Таблица 3.1

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

$T, ^\circ\text{C}$	$K_C$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	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			

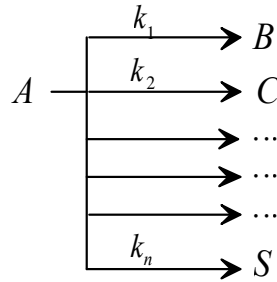
## 4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ

### 4.1. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ И СТЕПЕНИ ИХ КОНВЕРСИИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ

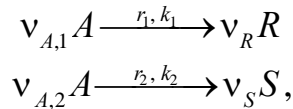
В данном разделе на примере реактора идеального смешения проанализируем зависимость селективности и выхода в сложных реакциях от величины  $C_i$  ( $P_i$ ) и  $X_A$ , так как для него существует наиболее простая связь селективности с кинетикой, и сохраняются общие для реакторов всех типов закономерности. 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

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

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

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

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 ключе-

чего 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  $X_A$

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

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  $d\varphi_R^A/dX_A = 0$  и селективность не зависит от степени превращения, т. е.

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

**Случай 2:**  $m < 0$  ( $n_1 > n_2$ ). Здесь  $d\varphi_R^A/dX_A < 0$  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).

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.

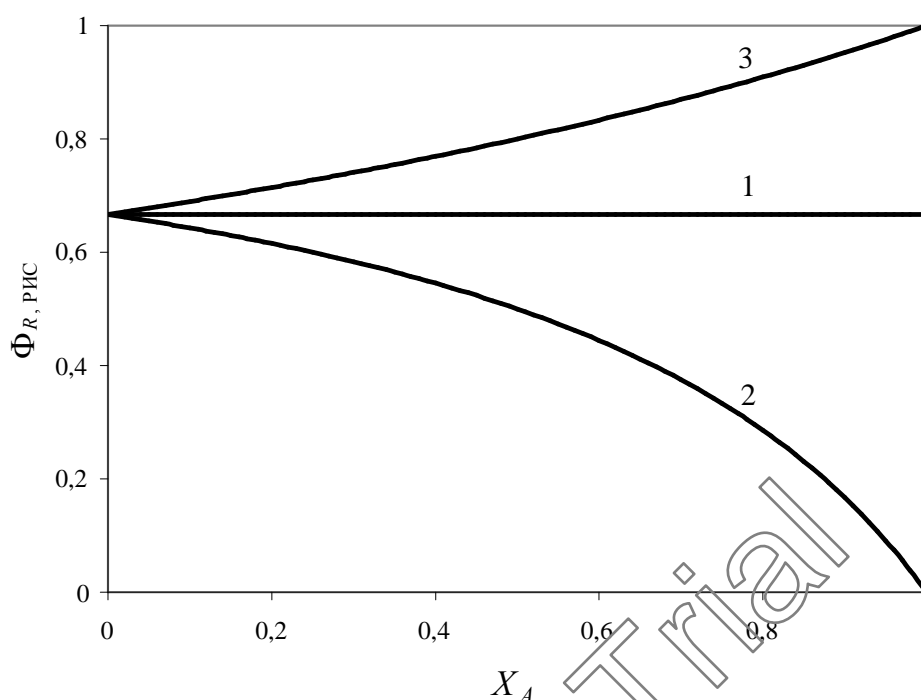
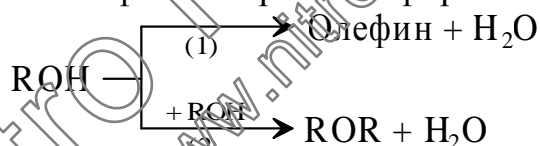


Рис. 4.1. Зависимость селективности от степени конверсии для параллельных реакций одинаковых порядков (1), для реакций с порядками целевой реакции больше (2) и меньше (3), чем порядок побочной реакции

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  $k'_1 = k_1 \cdot b_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ .

Для реакции дегидратации этанола до диэтилового эфира справедливо следующее кинетическое уравнение

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot b_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2}{b_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \frac{k_{-2} \cdot b_{\text{ДЭЭ}} \cdot b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{ДЭЭ}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{b_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \text{ где } k_2 \text{ и } k_{-2} \text{ — константы скорости прямой и обратной реакции обратимой реакции меж-}$$

станты скорости прямой и обратной реакции обратимой реакции меж-

молекулярной дегидратации. При температурах ниже  $350^{\circ}\text{C}$  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  $r_2 = k_2' \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2$ .

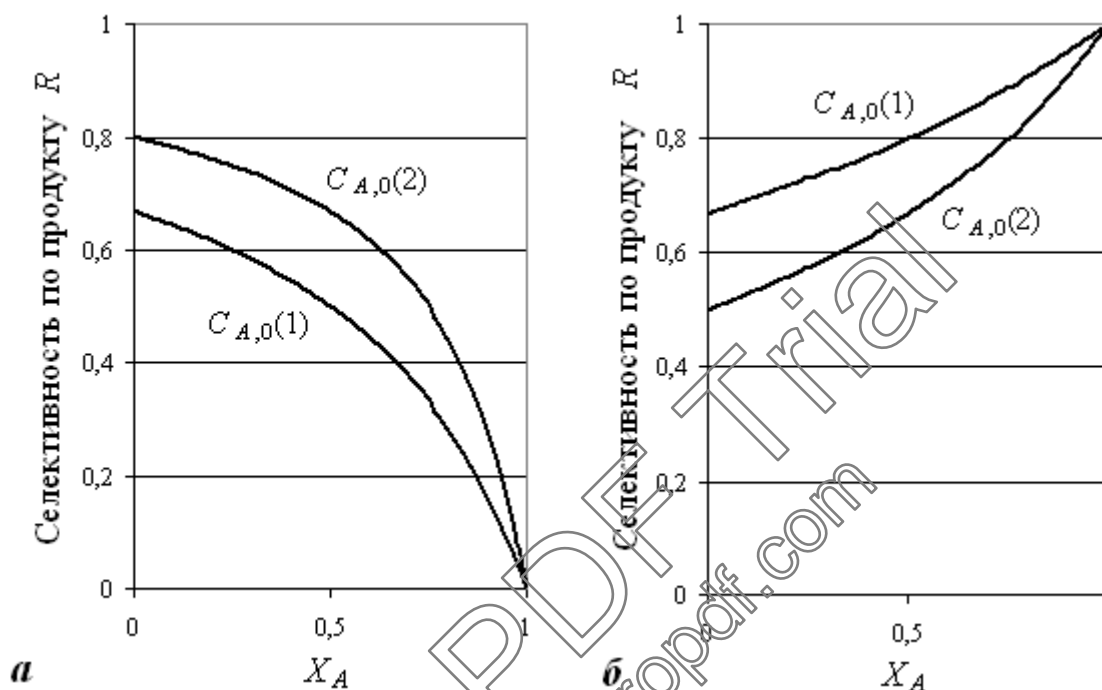


Рис. 4.2. Зависимость селективности от начальной концентрации исходного реагента для параллельных реакций с порядками целевой реакции больше (а) и меньше (б), чем порядок побочной реакции ( $C_{A,0}(2) = 2 C_{A,0}(1)$ )

Варьирование  $C_{A,0}(P_{A,0})$  и  $X_A$  нередко позволяет изменить основное направление реакции. Так, если  $r_1 = 1,0 \cdot P_{\text{ROH}}$  и  $r_2 = 10 \cdot P_{\text{ROH}}^2$ , 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

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

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



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

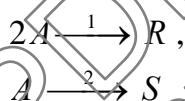
Выход целевого продукта  $X_R$  равен произведению степени конверсии  $X_A$  на селективность  $\Phi_R$  (см. уравнение 1.7), поэтому можно предвидеть зависимость  $X_R$  от  $X_A$ . Как и для селективности можно рассмотреть три случая.

**Случай 1:**  $m = 0$  ( $n_1 = n_2$ ). В этом случае, ввиду постоянства  $\Phi_R$  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  $dX_R/dX_A = \Phi_R + X_A \cdot \Phi_R' = 0$ . Т.к.  $X_A$  и  $\Phi_R$  величины положительные, 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 непрерывнодействующем 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  $2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ . 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.

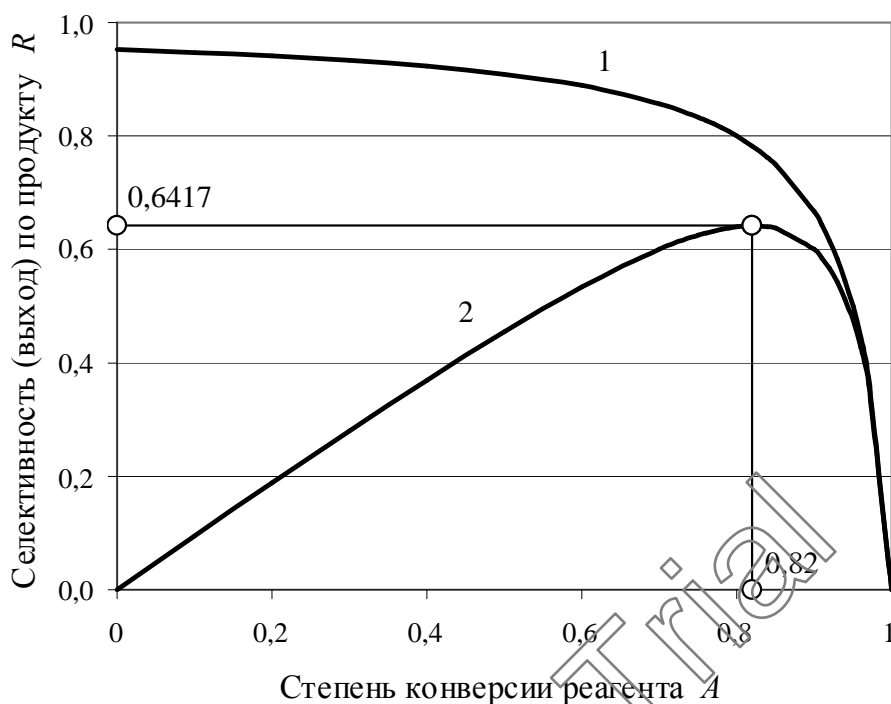
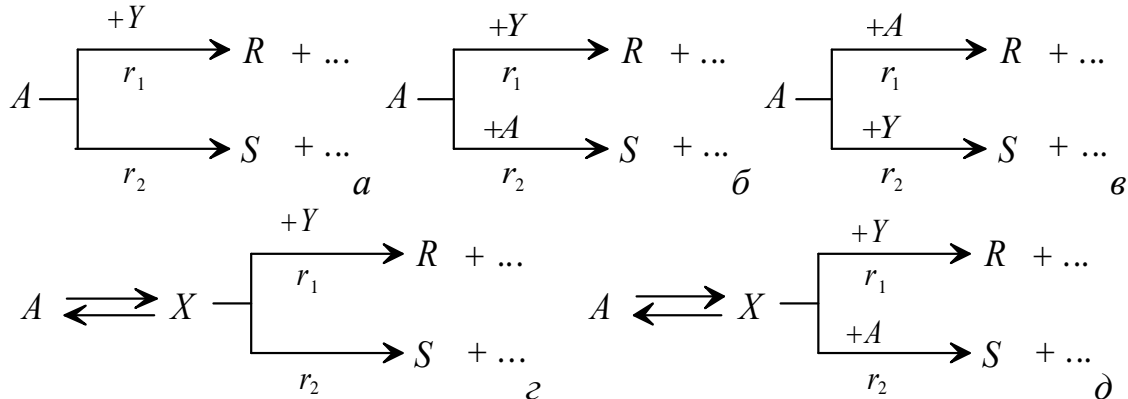


Рис. 4.3. Зависимость селективности (1) и выхода по продукту  $R$  (2) от степени конверсии исходного реагента  $A$

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

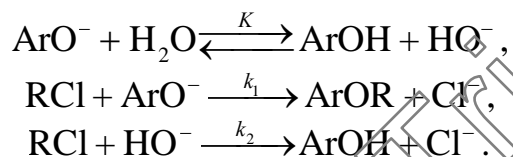
Если в реакции участвует второй реагент, то селективность процесса будет зависеть также от мольного отношения реагентов в исходной смеси  $\beta_i = C_{i,0} / C_{A,0} = P_{i,0} / P_{A,0}$ . К такому типу принадлежат следующие системы реакций, в том числе протекающие через образование общей промежуточной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



Реакция  $з$  характерна для замещения или присоединения с побочным расщеплением либо изомеризацией, реакция  $д$  – 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:

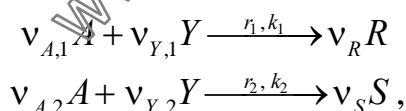


Селективность реакции по эфиру

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

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  $\text{RCl}$  и  $\text{NaCN}$ , меркаптанов из  $\text{RCl}$  и  $\text{NaSH}$  и т.д.

Рассмотрим параллельную реакцию произвольного порядка с участие второго реагента  $Y$



где  $R$  – целевой продукт;  $S$  – побочный продукт;  $r_1 = k_1 \cdot C_A^{n_{A,1}} C_Y^{n_{Y,1}}$ ;  $r_2 = k_2 \cdot C_A^{n_{A,2}} C_Y^{n_{Y,2}}$ ;  $r_2 = k_2 \cdot C_A^{n_2}$ ;  $n_{A,1}$ ,  $n_{A,2}$  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:

$$\Phi_{R, \text{ПИС}}^A = \frac{1}{1 + \frac{\nu_{A,2} \nu_R}{\nu_{A,1} \nu_S} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_{A,2}-n_{A,1}} \cdot (1 - X_A)^{n_{A,2}-n_{A,1}} \cdot C_Y^{n_{Y,2}-n_{Y,1}}}.$$

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  $\beta_Y$  для сложной параллельной реакции зависит от степени конверсии, стехиометрии реакций и селективности процесса

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

или

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

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

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

**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  $(1 - X_A)^{n_{A,2} - n_{A,1}}$  (см. рис. 4.4 и 4.5).

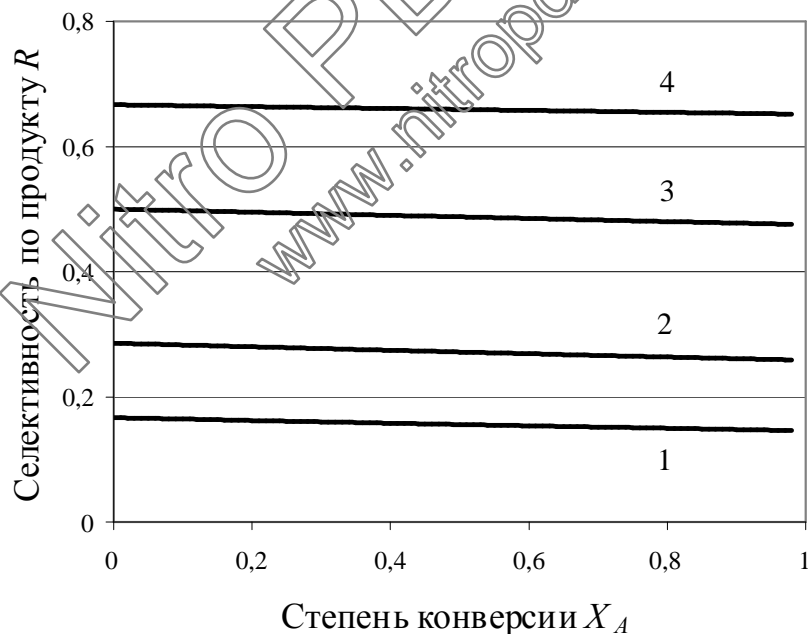


Рис. 4.4. Зависимость селективности по продукту  $R$  от начального мольного соотношения исходных реагентов: 1 -  $\beta_{Y,0}=1$ ; 2 -  $\beta_{Y,0}=2$ ; 3 -  $\beta_{Y,0}=5$ ; 4 -  $\beta_{Y,0}=10$  при  $C_{A,0}=1$  кмоль/м<sup>3</sup>.

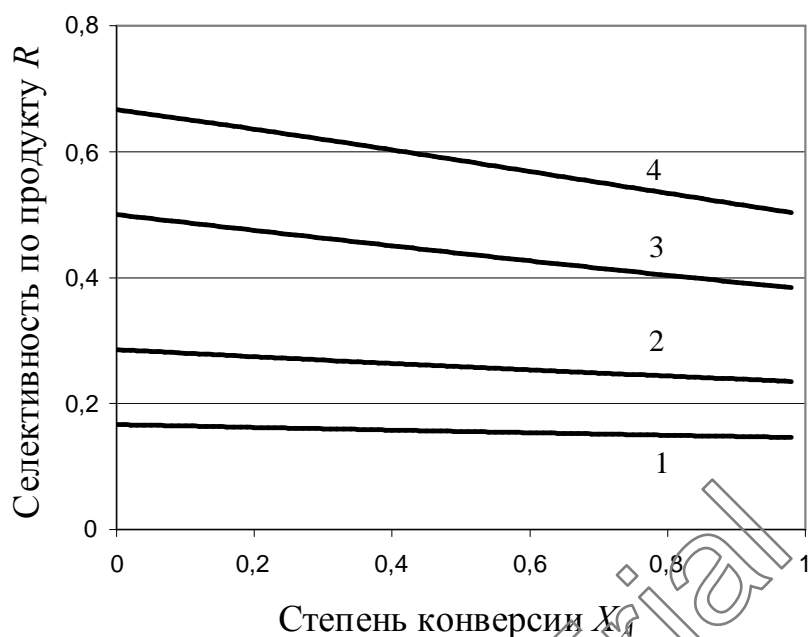


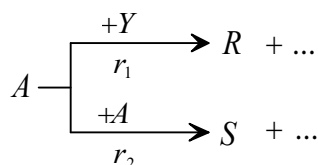
Рис. 4.5. Зависимость селективности по продукту  $R$  от начальной концентрации исходного реагента  $A$ , кмоль/м<sup>3</sup>: 1 -  $C_{A,0}=1$ ; 2 -  $C_{A,0}=2$ ; 3 -  $C_{A,0}=5$ ; 4 -  $C_{A,0}=10$  при  $\beta_{Y,0}=1$ .

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

Так как 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).

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).

**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  $\epsilon=0$ .

**Решение.** По условиям материального баланса концентрации реагирующих веществ на выходе из реактора равны:  $C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A)$  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:

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

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

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

Решение дает такое выражение селективности

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

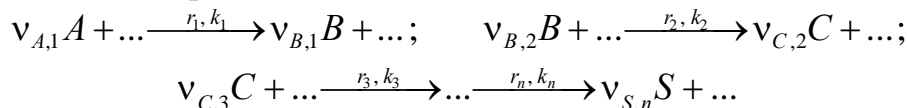
Для получения селективности 0,95 каждому значению  $\beta_Y$  соответствует определенное значение  $X_A$ :

$\beta_Y$	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  $\beta_Y$  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:

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

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  $\nu_A A \xrightarrow{1} \nu_R R \xrightarrow{2} \nu_S S$  по веществам  $A$  и  $R$  в случае отсутствия вторых реагентов и  $\varepsilon = 0$  дифференциальная селективность по промежуточному продукту равна

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

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

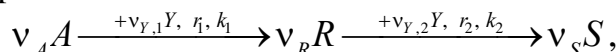
**Случай 1:**  $n_{R,2} = n_{A,1}$ . В этом случае  $C_{A,0}^{n_{R,2}-n_{A,1}} = 1$  при любых концентрациях и селективность не зависит от начальной концентрации (или парциального давления) ключевого реагента  $A$ .

**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:

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



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

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

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

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

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  $\beta_Y = \left[ \beta_{Y,0} - \frac{v_{Y,1}}{v_A} X_A \Phi_R - \frac{(v_{Y,1} + v_{Y,2})}{v_A} X_A (1 - \Phi_R) \right] \geq 1$  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  $X_A \rightarrow 0$  селективность по первому промежуточному продукту равна единице, так как в смеси еще отсутствует вещество R, и поэтому скорость побочного превращения равна нулю. При  $X_A \rightarrow 1$  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.

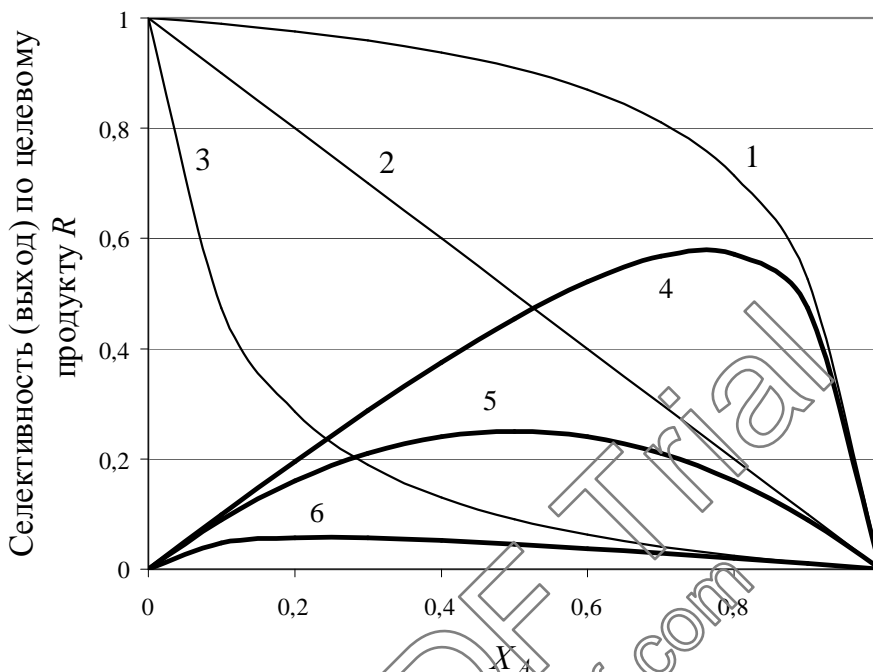
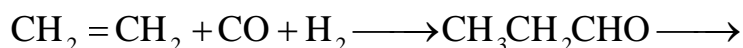
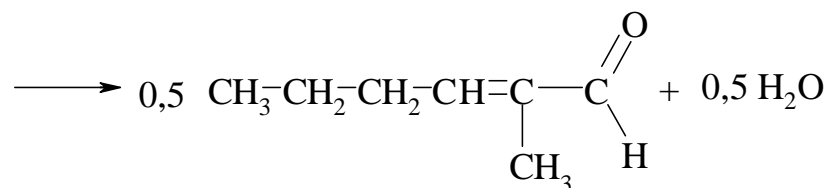


Рис. 4.6. Зависимость селективности (1,2,3) и выхода (4,5,6) по промежуточному продукту последовательных реакций от степени конверсии в реакторе полного смешения при  $k_2/k_1=0,1$  (1,4),  $k_2/k_1=1,0$  (2,5) и  $k_2/k_1=10$  (3,6).

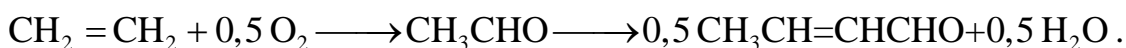
Следует отметить, что зависимость выхода целевого продукта для последовательных реакций, протекающих в РИС, от степени конверсии исходного реагента всегда имеет максимум. При этом влияние начальных концентраций исходных реагентов на выход целевого продукта аналогично их влиянию на селективность.

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:

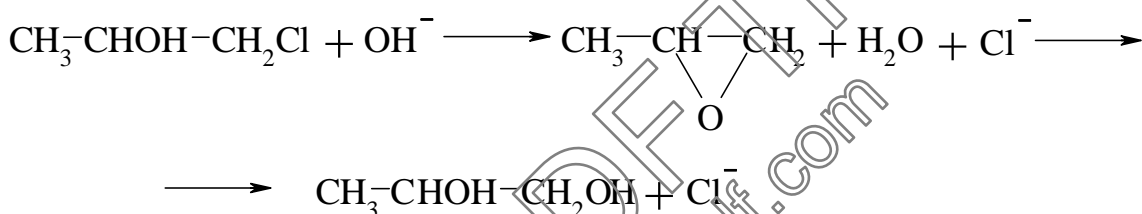




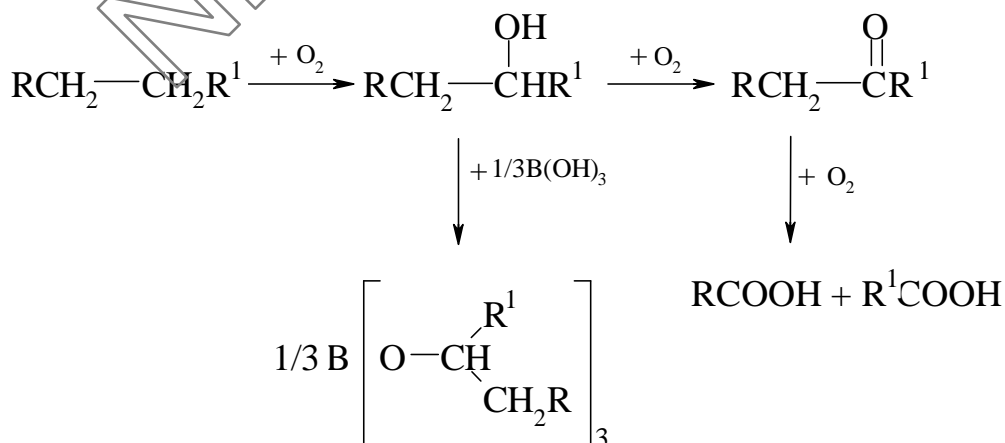
При синтезе в жидкой фазе достаточно летучего вещества его можно выдувать из реакционной массы избытком газообразного реагента. Например, при получении ацетальдегида окислением этилена одностадийным способом в присутствии в качестве катализатора комплексов палладия предпочтительнее для повышения селективности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



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

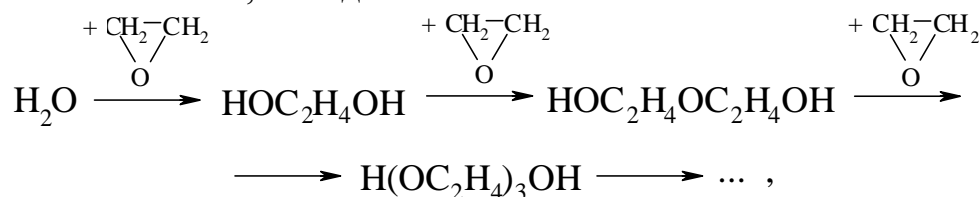


Снижения действующей концентрации целевого продукта можно достичь, связывая его в неактивное соединение или комплекс. Так, при жидкофазном окислении углеводородов селективность образования спиртов сильно повышается в присутствии борной кислоты, дающей с ними не способные к дальнейшему окислению эфиры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

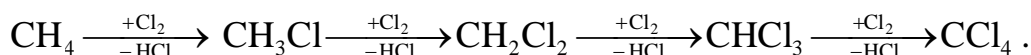


Хотя в большинстве случаев целевым является первый промежуточный продукт последовательных реакций, имеется много примеров, когда им оказывается второй, третий и т.д. промежуточный продукт или

даже конечное вещество. Так, гидратацию этиленоксида ведут для синтеза не только моно-, но и диэтиленгликоля:



хлорирование метана - для получения ди-, три- и тетрахлорпроизводных:



Для последовательной реакции  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} \dots \xrightarrow{n} Z$ , в которой целевым продуктом является продукт  $S$ , селективность процесса равна  $\Phi_R^A = \Phi_{S, \text{PИС}}^A = \frac{r_2 - r_3}{r_1} = \frac{k_2 C_R - k_3 C_S}{k_1 C_A}$ . При  $X_A = 0$  концентрации

продуктов  $R$  и  $S$  равны нулю, поэтому  $\Phi_R^A(0) = \Phi_{S, \text{PИС}}^A(0) = 0$ . Так как продукт  $S$  является промежуточным в цепи последовательных превращений, то при  $X_A \rightarrow 1$  селективность и выход по этому продукту стремятся к нулю. Таким образом, зависимости селективности и выхода по промежуточному продукту  $S$  представляют собой выпуклые кривые, имеющие нулевое значение в крайних точках (при  $X_A = 0$  и  $X_A = 1$ ) и имеющие максимум при определенных значениях  $X_A$ . Учитывая что  $X_S = X_A \cdot \Phi_S^A$ , то максимум на кривой выхода смещен по отношению максимума на кривой селективности в сторону больших значений степени конверсии. На рис. 4.7 показаны характерные кривые селективности и выхода для последовательной реакции, в которой целевым является второй продукт.

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

Интересен способ регулирования селективности при получении фреонов, например дифтордихлорметана по реакции:



Каждый последующий продукт обладает все большей летучестью, и давление синтеза подбирают таким образом, чтобы  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CCl}_3\text{F}$  находились в жидкой фазе, а  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  отгонялся из смеси по мере образования.

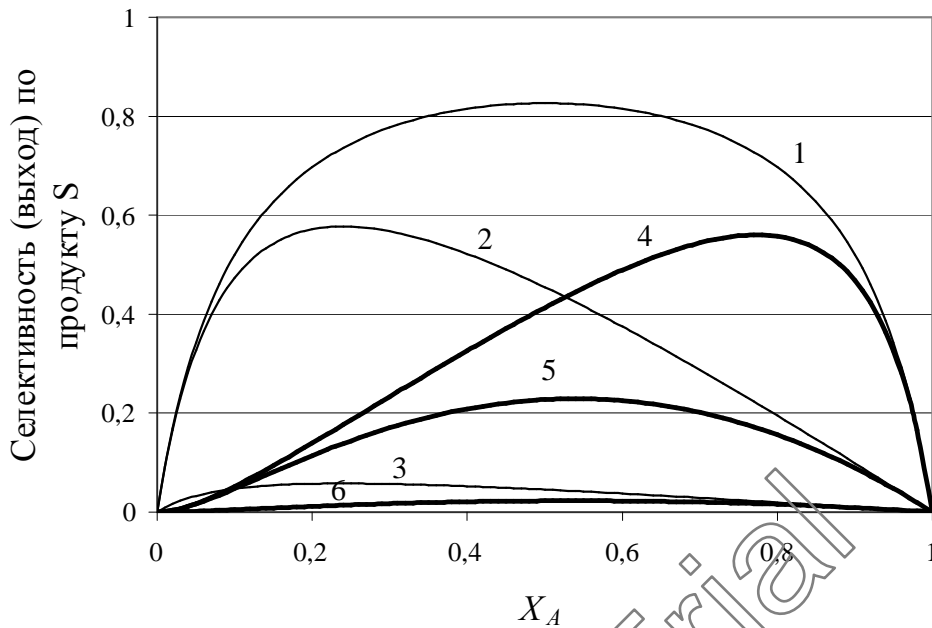
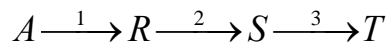


Рис. 4.7. Зависимость селективности (1,2,3) и выхода (4,5,6) по промежуточному продукту  $S$  последовательной реакции  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} \dots \xrightarrow{n} Z$  от степени конверсии в реакторе полного смешения при  $k_1:k_2:k_3=1:10:0,1$  (1,4);  $k_1:k_2:k_3=1:10:1$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

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.

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



Константы скорости реакций, ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,002$ ;  $k_2 = 0,003$ ;  $k_3 = 0,001$ . 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:  $C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A)$ ;  $C_R = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R^A$ ;  $C_S = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_S^A$ ;  $C_T = C_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R^A - \Phi_S^A)$ .

Выражение для селективности процесса по продукту  $R$  будет иметь вид:

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

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:

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

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 м<sup>3</sup>/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 м<sup>3</sup>/с.

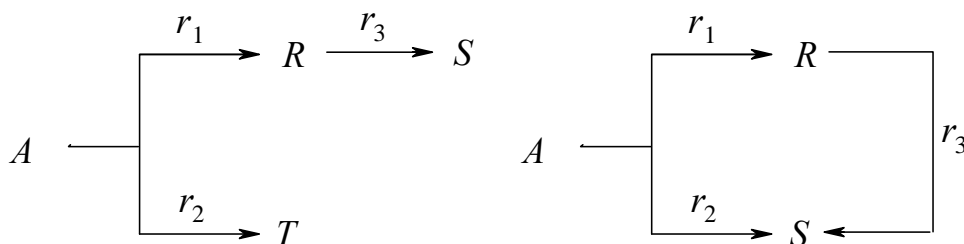
Таблица 4.1

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
<b>0,45</b>	0,449	0,391	<b>0,202</b>	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
<b>0,69</b>	0,230	0,364	0,159	<b>0,251</b>	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:

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

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.



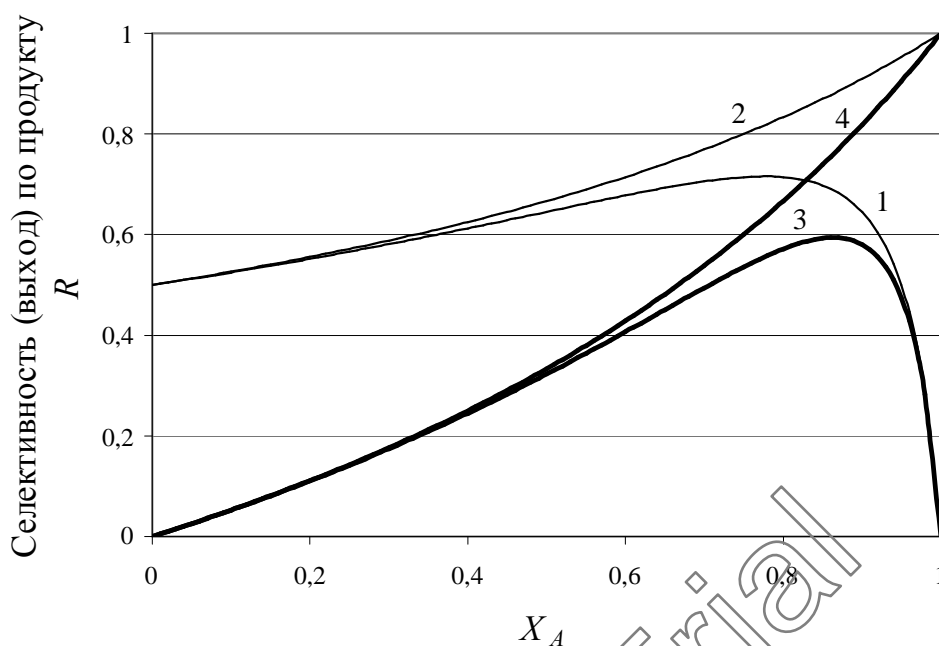


Рис. 4.8. Зависимость селективности (1,2) и выхода (3,4) по промежуточному продукту  $R$  от степени конверсии в реакторе полного смешения для параллельно-последовательной реакции при  $k_1:k_2:k_3=2:1:0,1$  (1,3) и для параллельной необратимой реакции при  $k_1:k_2=2:1$  (2,4) (порядок реакции 2 – второй,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

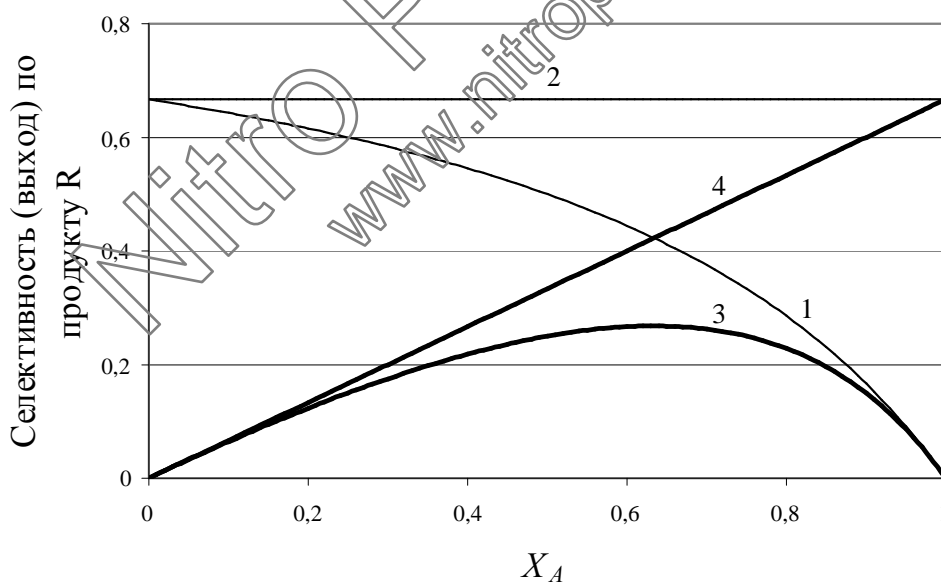
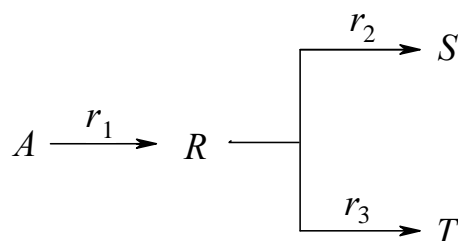


Рис. 4.9. Зависимость селективности (1,2) и выхода (3,4) по промежуточному продукту  $R$  от степени конверсии в реакторе полного смешения для параллельно-последовательной реакции при  $k_1:k_2:k_3=10:5:5$  (1,3) и для параллельной необратимой реакции при  $k_1:k_2=10:5$  (2,4) (порядок реакции 2 – первый,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





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

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.

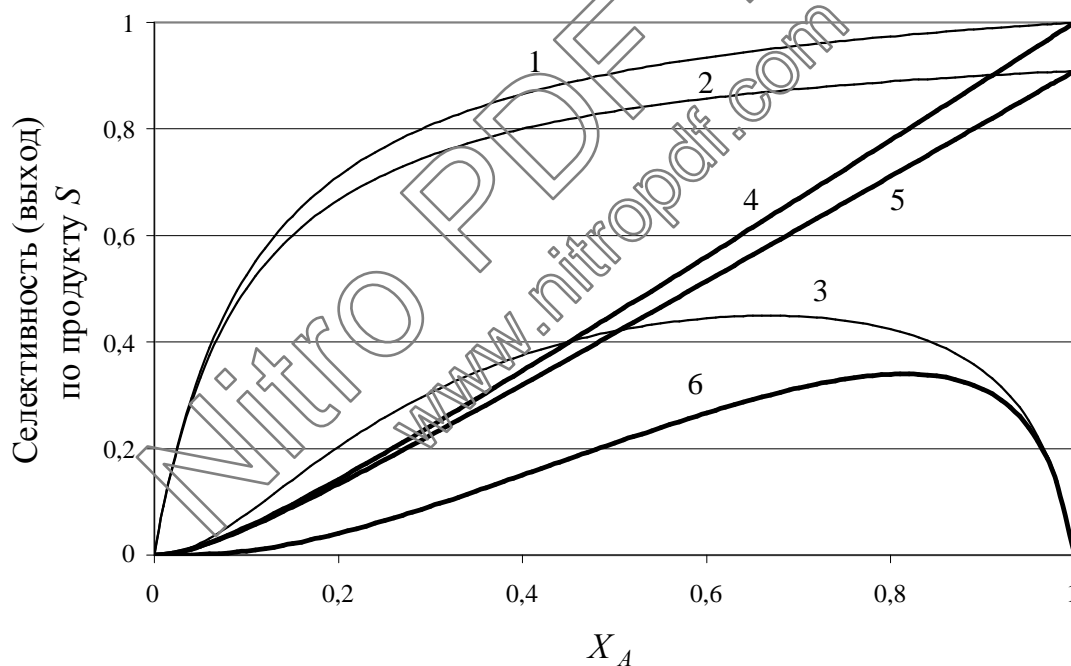
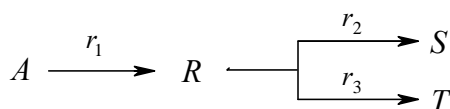


Рис. 4.11. Зависимость селективности (1,2,3) и выхода (4,5,6) по продукту  $S$  от степени конверсии в реакторе полного смешения для параллельно-



последовательной реакции

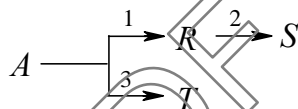
при  $k_1:k_2:k_3=1:10:1$ . Порядок целевой реакции 2 меньше (кривые 1,4) порядка побочной реакции 3; реакции 2 и 3 имеют одинаковые порядки (кривые 2,5); порядок целевой реакции 2 больше (кривые 3,6) порядка побочной реакции 3.

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  $X_A \rightarrow 1$

$$\varphi_R^A(1) = \Phi_{R, \text{РИС}}^A(1) = \frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} = \frac{1}{1 + k_3/k_2}.$$

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  $\pi$ -комплекса) сопоставима со скоростью их дальнейшего превращения.

**Пример 4.4.** В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проходит реакция



где  $R$  – продукт реакции. Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,00021$ ;  $k_2 = 0,00035$ ;  $k_3 = 0,00018$ . 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:  $C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A)$ ;  $C_R = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R^A$ ;  $C_T = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_T^A$ ;  $C_S = C_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R^A - \Phi_T^A)$ .

Выражение для селективности процесса по продукту  $R$  будет иметь вид:

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

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:

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

Максимальную относительную концентрацию продукта  $R$  –  $\frac{C_R}{C_{A,0}} = X_R^A = X_A \cdot \Phi_{R, \text{PIS}}^A$  можно найти задавая степень конверсии  $X_A$  и

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

$X_S^A = X_A - X_R^A - X_T^A$ . 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

$X_A$	$\Phi_{R, \text{PIS}}^A$	$\Phi_{T, \text{PIS}}^A$	$X_R^A$	$X_T^A$	$X_S^A$
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
<b>0,514</b>	0,276	0,462	<b>0,142</b>	<b>0,237</b>	<b>0,135</b>
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 2-я 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 целевому 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 –  $k_1C_A - k_{-1}C_R - k_2C_R + k_{-2}C_S = uC_R$ ,  
 $k_1C_A - k_{-1}C_R = u(C_{A,0} - C_A)$ ;

для параллельной схемы –  $k_1C_A - k_{-1}C_R = uC_R$ ,  
 $k_1C_A - k_{-1}C_R + k_2C_A - k_{-2}C_S = u(C_{A,0} - C_A)$ .

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).

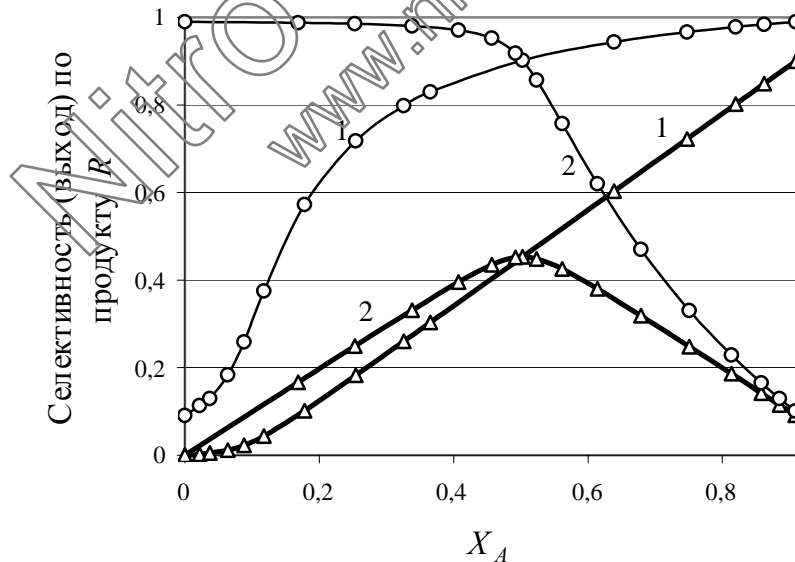


Рис. 4.12. Зависимость выходов ( $\Delta$ ) и селективности ( $\circ$ ) по продукту  $R$  для параллельных реакций: 1 – при  $K_1/K_2 > k_1/k_2$  ( $K_1/K_2 = 100$ ;  $k_1/k_2 = 0,1$ ); 2 – при  $K_1/K_2 < k_1/k_2$  ( $K_1/K_2 = 0,1$ ;  $k_1/k_2 = 100$ ).

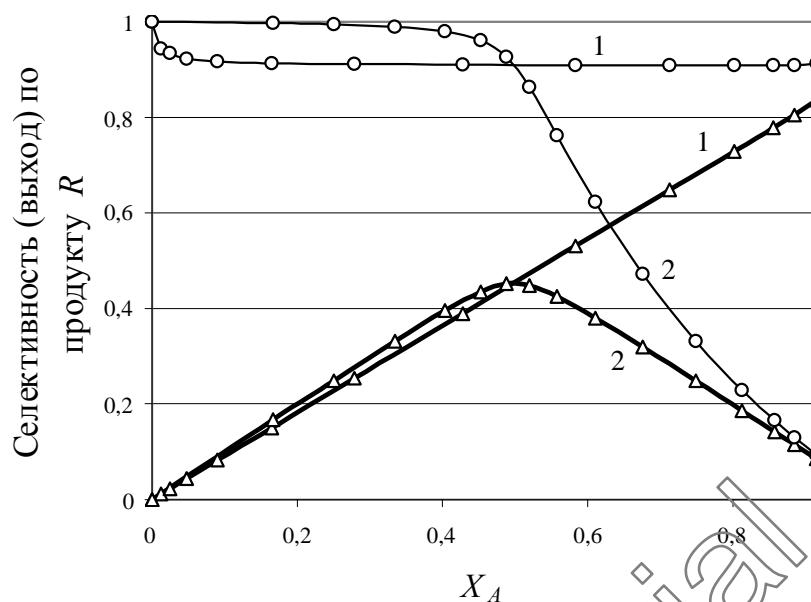


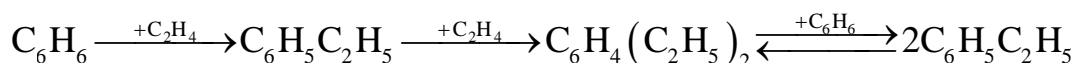
Рис. 4.13. Зависимость выходов ( $\Delta$ ) и селективности ( $\circ$ ) по продукту R для последовательных реакций: 1 – при  $K_1/K_2 > k_1/k_2$  ( $K_1/K_2 = 100$ ;  $k_1/k_2 = 0,1$ ); 2 - при  $K_1/K_2 < k_1/k_2$  ( $K_1/K_2 = 0,1$ ;  $k_1/k_2 = 100$ ).

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 ксиололов. 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. Другими примерами подобных обратимых превращений являются этерификация двухосновных кислот:

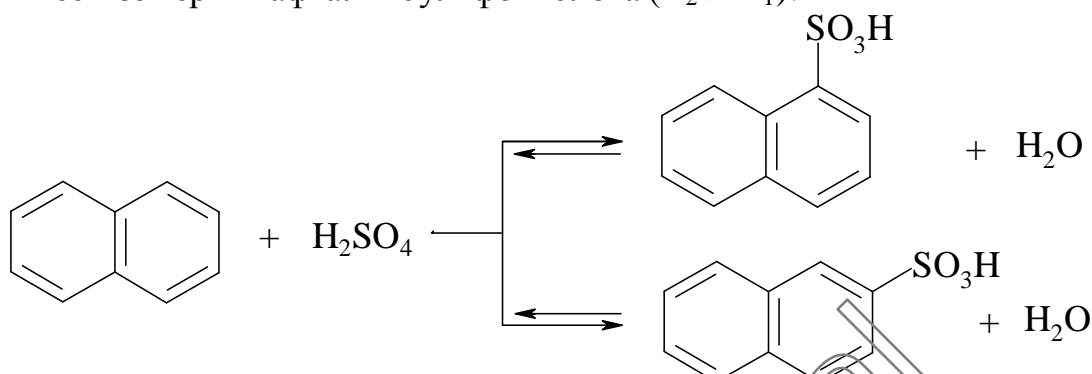


или этилирование бензола, когда при необратимости самих реакций этилирования происходит обратимое диспропорционирование этилбензолов:



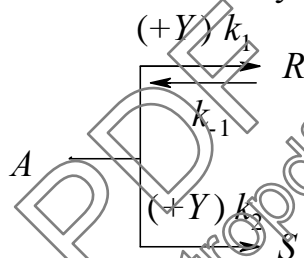
В последнем случае при невыгодном для синтеза этилбензола соотношении констант скорости ( $k_2/k_1 > 1$ ) большое значение константы равновесия последней реакции ( $K \sim 4$ ) позволяет получать достаточно

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 ( $K_2 > K_1$ ):

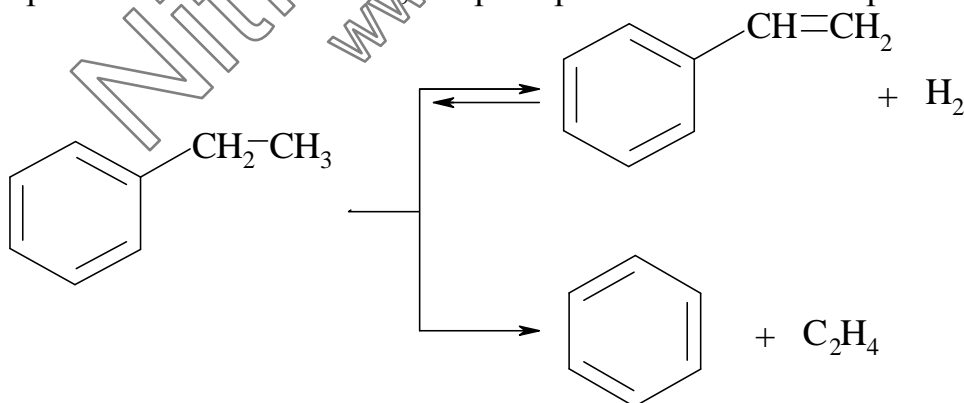


### Двухстадийная параллельная реакция с обратимой стадией образования целевого продукта

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.

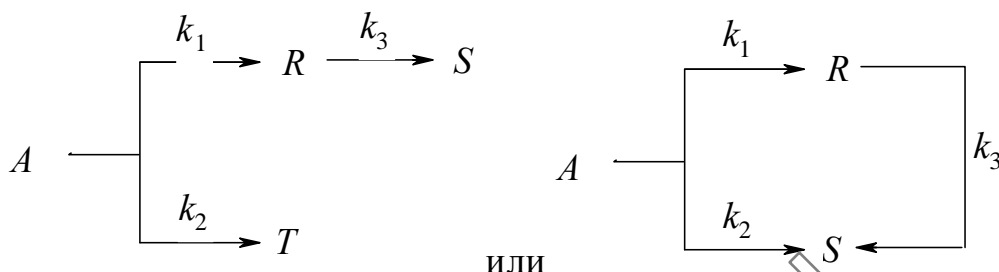


Селективность таких процессов падает при приближении к равновесию целевой реакции, причем само состояние равновесия постепенно смещается из-за расходования реагента  $A$  в побочные продукты, а выход вещества  $R$  во всех случаях при определенной степени конверсии имеет



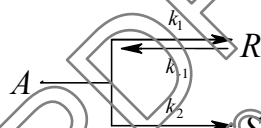
максимум, величина которого зависит от соотношения констант скорости.

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  $R \xrightarrow{k_3} S \xrightarrow{k_2} A \xrightarrow{k_1} R$  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:

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

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

Решим полученное уравнение относительно  $\Phi_R$ :

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

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

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

$$\frac{\sqrt{[k_1(1-X_A) + k_{-1}X_A + k_2(1-X_A)]^2 - 4k_{-1}X_Ak_1(1-X_A)}}{2k_{-1}X_A}$$

Рассчитываем по этому уравнению для разных степеней конверсии  $X_A$  селективность  $\Phi_R$  и выход целевого продукта  $X_R = X_A \cdot \Phi_R$ :

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

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  $X_A \rightarrow 1$ .

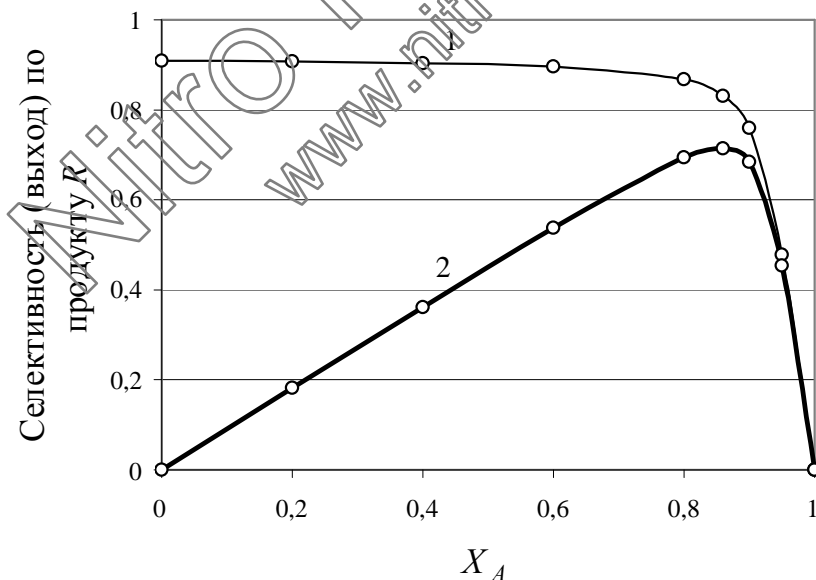
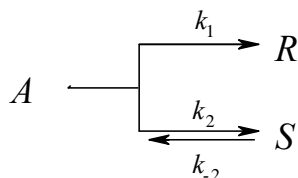


Рис. 4.14. Зависимость селективности  $\Phi_R(1)$  и выхода  $X_R(2)$  от степени конверсии для системы параллельных превращений с обратимой целевой стадией.

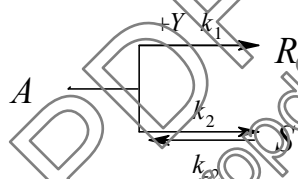
## Двухстадийная параллельная реакция с обратимой стадией образования побочного продукта

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  $\Phi_R$  (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 обратном направлении. Примером такого рода процессов являются реакции нуклеофильного замещения, в которых субстрат может обратимо реагировать с растворителем, давая побочный продукт.

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  $X_A \rightarrow 1$   $\Phi_R$  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.

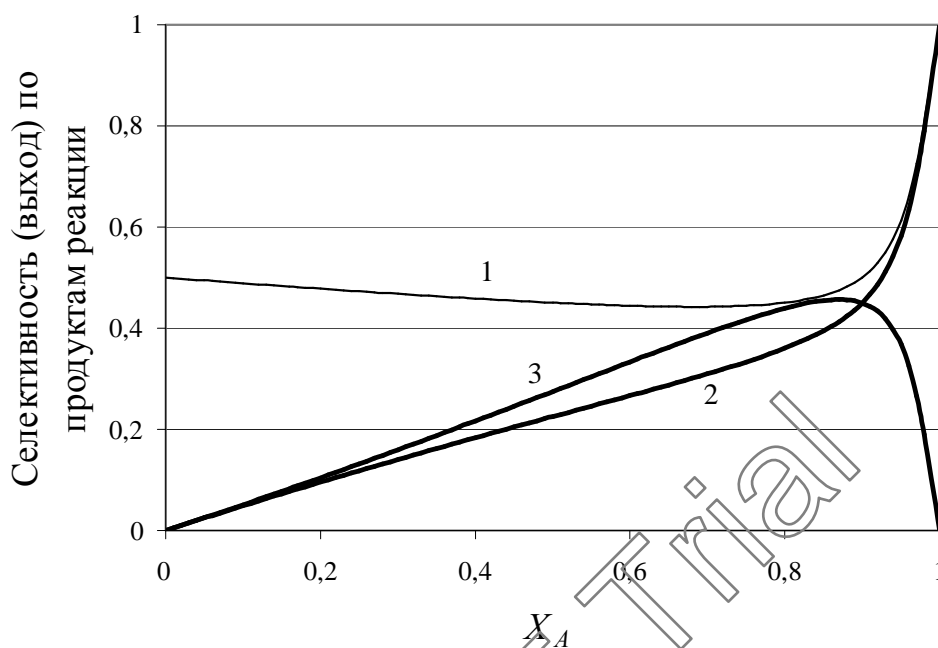
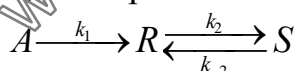


Рис. 4.15. Зависимость селективности  $\Phi_R$  (1) и выхода целевого  $X_R$  (2) и побочного продуктов  $X_S$  (3) от степени конверсии для системы параллельных превращений с обратимой реакцией образования побочного продукта ( $k_1:k_{-1}:k_2=10:10:1$ ;  $C_{Y,0} = C_{A,0}$ ).

### 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 установится 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).

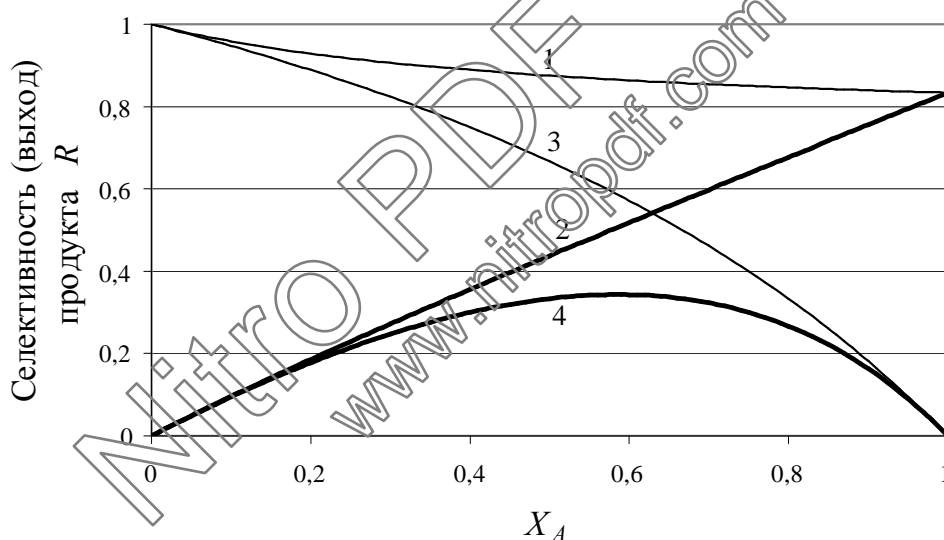


Рис. 4.16. Зависимость селективности и выхода целевого продукта от степени конверсии для сложного последовательного процесса с обратимой реакцией образования побочного продукта (кривые 1, 2;  $k_1:k_2:k_{-2}=2:1:5$ ) и сложной последовательной необратимой реакции (кривые 3, 4;  $k_1:k_2=2:1$ ).

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 превращени-

ем. 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).

### Двухстадийная последовательная реакция с обратимой стадией образования целевого продукта

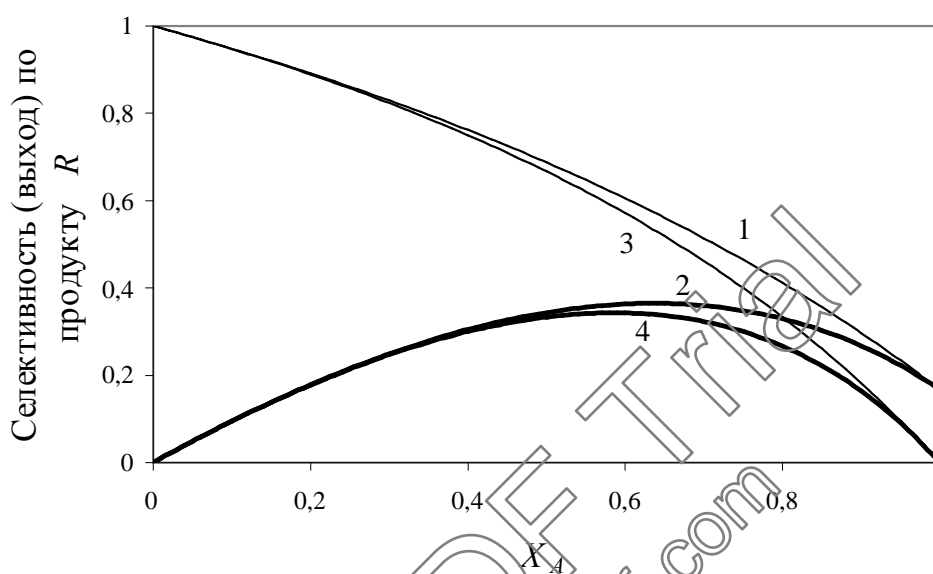
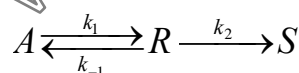


Рис. 4.17. Зависимость селективности и выхода целевого продукта от степени конверсии для сложного последовательного процесса с обратимой реакцией ( $K_2=5$ ) образования побочного продукта (кривые 1, 2;  $k_1:k_2:k_{-2}=2:1:0,2$ ) и сложной последовательной необратимой реакции (кривые 3, 4;  $k_1:k_2=2:1$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

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).

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 соот-

ветственно кривая выхода для последовательных превращений с обратимой реакцией образования побочного продукта всегда ниже аналогичных кривых для необратимого процесса (кривые 1, 2 и соответственно кривые 3, 4 на рис. 4.18).

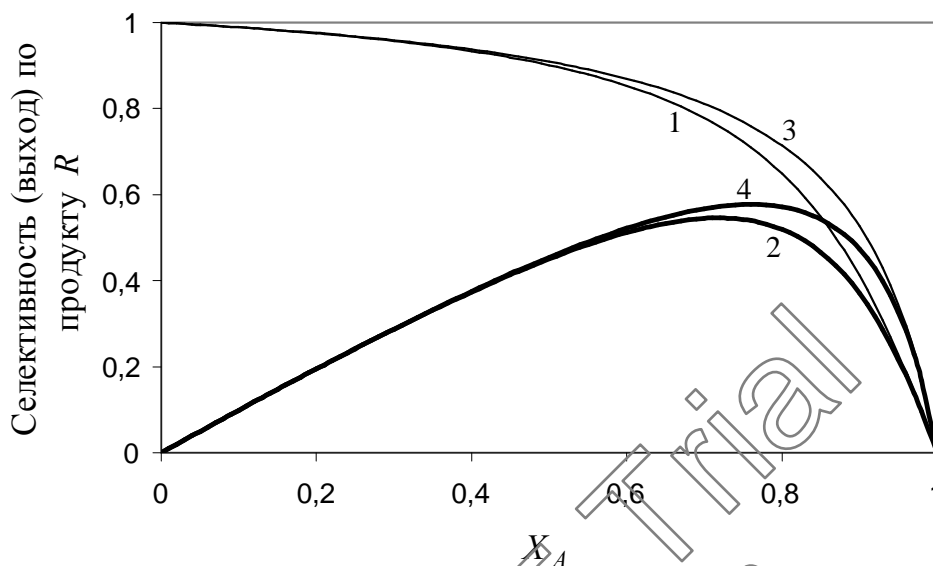
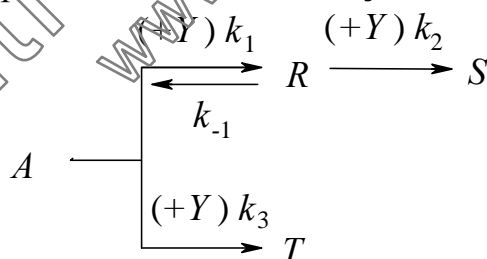


Рис. 4.18. Зависимость селективности и выхода целевого продукта от степени конверсии для сложного последовательного процесса с обратимой реакцией образования целевого продукта (кривые 1, 2;  $k_1:k_2:k_{-2}=10:1:1$ ) и сложной последовательной необратимой реакции (кривые 3, 4;  $k_1:k_2=10:1$ ).

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

Общая схема процесса выглядит следующим образом:

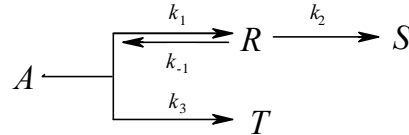


где в каждой из реакций вторые реагенты могут отсутствовать, быть одинаковыми или разными.

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.

ций 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<sup>-1</sup>:  $k_1=10$ ;  $k_{-1}=1$ ;  $k_2=1$ ;  $k_3=1$ . Объем реактора полного смешения 1 м<sup>3</sup>. 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  $\Phi_R = \frac{k_1(1 - X_A) - k_{-1}X_A\Phi_R - k_2X_A\Phi_R}{k_1(1 - X_A) - k_{-1}X_A\Phi_R + k_3(1 - X_A)}$ .

Решим полученное уравнение относительно  $\Phi_R$ :

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

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

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

Рассчитываем по этому уравнению для разных степеней конверсии  $X_A$  селективность  $\Phi_R$ ; 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 м<sup>3</sup>/ч.



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 <sup>3</sup> /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

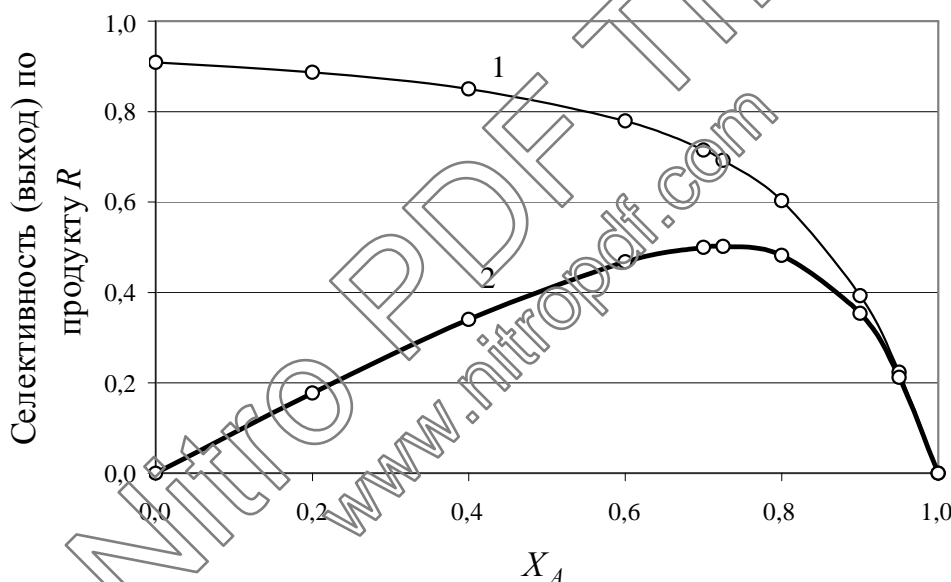
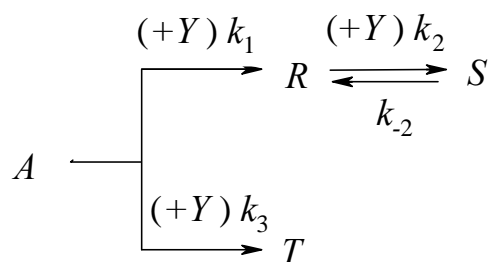


Рис. 4.19. Зависимость селективности  $\Phi_R$  (1) и выхода  $X_R$  (2) от степени конверсии для трехстадийной последовательно-параллельной реакции с обратной стадией образования целевого продукта.

**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

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

где  $\sum_i n_{i,1}, \sum_i n_{i,3}$  – суммарный порядок целевой и побочной реакции, соответственно;  $\beta_Y$  – 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  $X_A = 1$  за-

висит 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 2-х 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  $S$ .

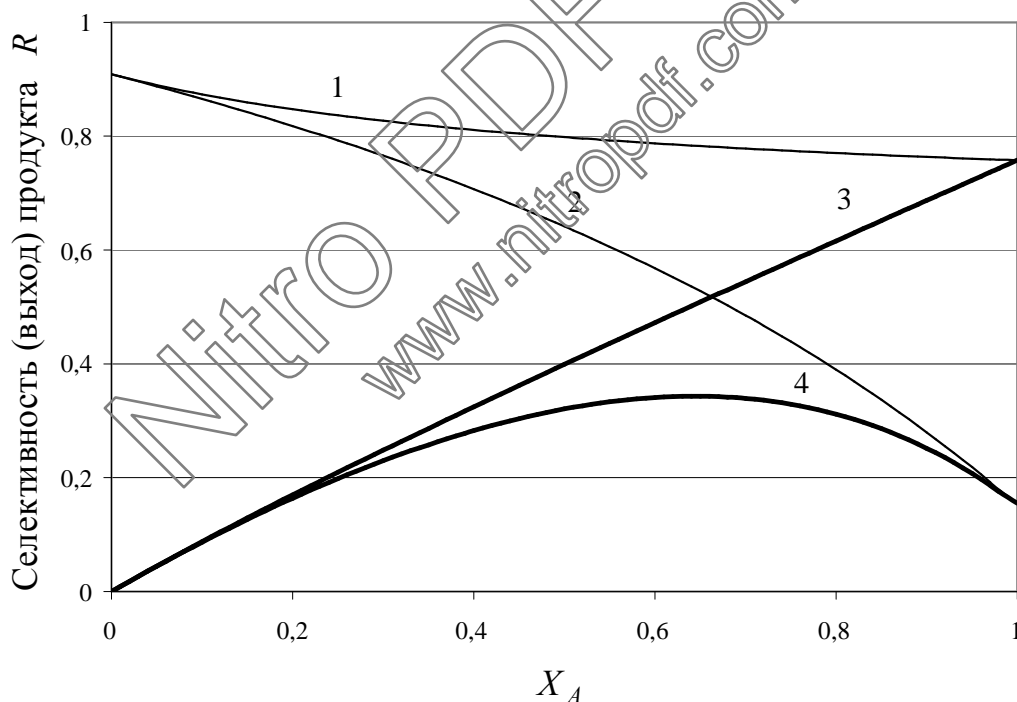


Рис. 4.20. Зависимость селективности (1, 3) и выхода (2, 4) целевого продукта от степени конверсии для трехстадийной параллельно-последовательной реакции с обратимой стадией превращения целевого продукта в побочный.

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  $S$

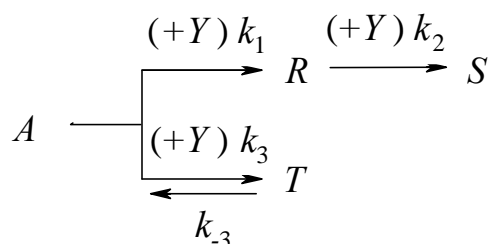
$X_A$	Селективность по продукту $R$	Выход продукта $R$
Трехстадийная параллельно-последовательная реакция, $K_2=5$		
0	0,9091	0
0,645*	0,5320	0,3431
1	0,155	0,155
Двухстадийная последовательная реакция, $K_2=5$		
0	1	0
0,635*	0,5744	0,3647
1	0,1667	0,1667
Трехстадийная параллельно-последовательная реакция, $K_2=0,2$		
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  $R$ .

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  $S$ .

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

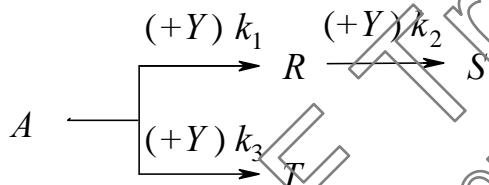
Общая схема процесса выглядит следующим образом:



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

В отличие от уже вышерассмотренных 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 вышерассмотренных 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

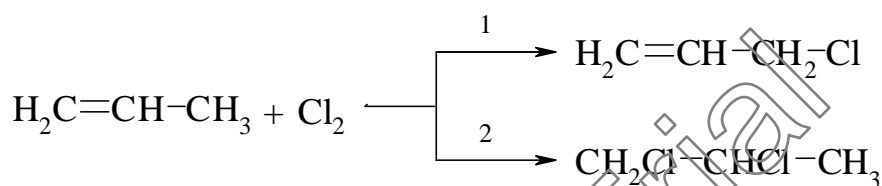
$$\frac{k_i}{k_j} = \frac{A_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}}}{A_j \cdot e^{-\frac{E_j}{RT}}} = \frac{A_i}{A_j} \cdot e^{-\frac{E_i - E_j}{RT}} = A_{ij} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{RT}},$$

при изменении температуры. Зависимость отношения  $k_i/k_j$  от температуры определяется знаком величины  $\Delta E_{ij}$ . Если  $\Delta E_{ij}$  положительна, то при росте температуры отношение  $k_i/k_j$  увеличивается, и наоборот, если  $\Delta E_{ij}$  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  $\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2}{A_1} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} = 0,00065 \cdot e^{\frac{42000}{RT}}$  уменьшается

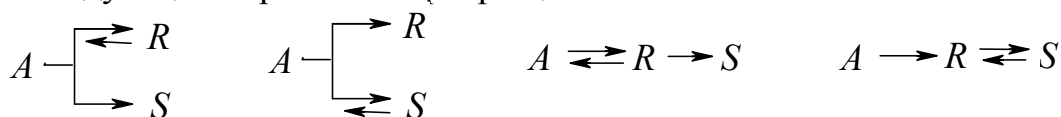
от 15,27 до 0,02763. В соответствии с этим селективность процесса по аллилхлориду составляет:

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

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

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.

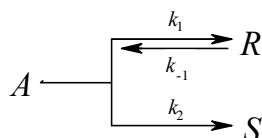
1. Целевая реакция эндотермична и  $E_1 > E_2$ ; здесь благоприятно повышение температуры.

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 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  $\Delta E_{21}$ ,  $\Delta H_1$  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°C.

**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, °C	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  $\Phi_R$ :

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

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

$$\frac{X_A \Phi_R^2}{K_1} - \Phi_R \cdot \left[ \frac{X_A}{K_1} + \left( \frac{k_2}{k_1} + 1 \right) (1 - X_A) \right] + (1 - X_A) = 0, \text{ или}$$

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

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.

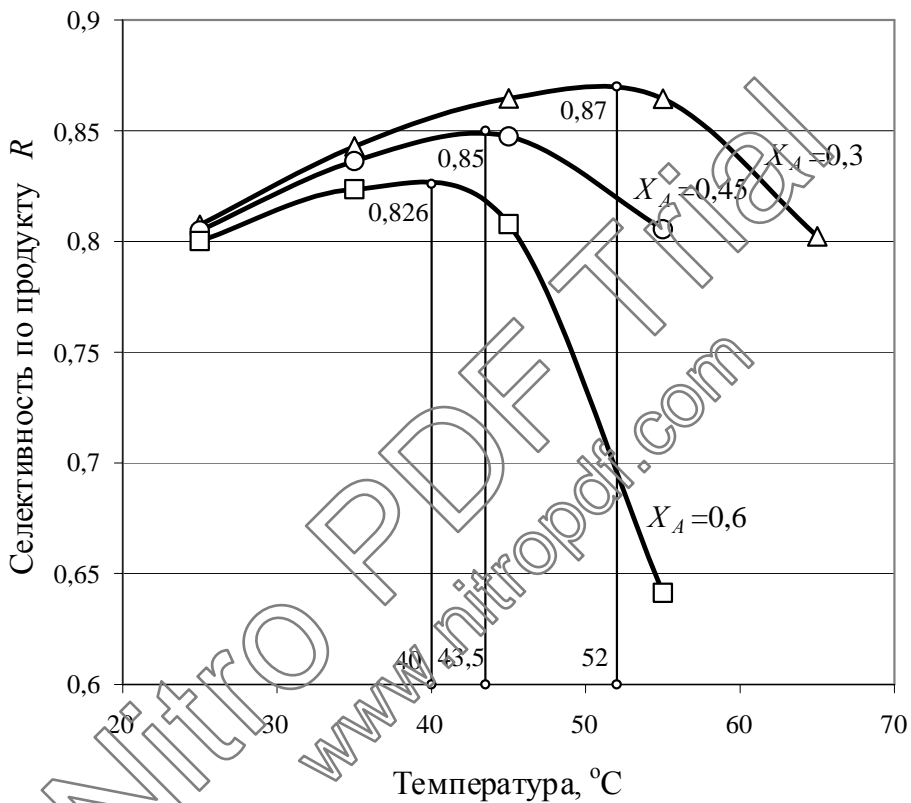
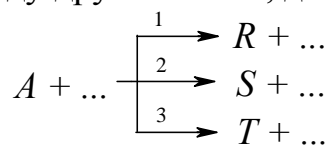
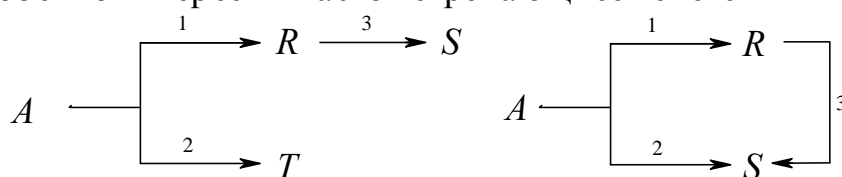


Рис. 4.21. Зависимость селективности от температуры для параллельной реакции с обратимой стадией образования целевого продукта.

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  $R$ .

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 реакции 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.

Для данной системы параллельно-последовательных реакций  $E_3 < E_1 < E_2$ . Так как  $E_2 > E_1$ , 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 до  $X_A = 0,58$ ). Однако, ввиду того что  $E_1 > E_3$ , повышение температуры приведет также к уменьшению отношения  $k_3/k_1$ , а это при накоплении целевого продукта (при увеличении степени конверсии) приведет к уменьшению относительной скорости расходования целевого продукта по побочной реакции 3. По этой причине скорость падения селективности процесса с увеличением степени конверсии при более высокой температуре меньше чем при низкой температуре (при  $X_A > 0,59$

$\Phi_{R,353} > \Phi_{R,298}$ ,  $X_{R,353} > X_{R,298}$ , см. рис 4.22). Принимая все это во внимание можно сделать вывод, что для данной системы оптимальным является повышающийся профиль температуры по степени конверсии. Для реализации такого типа процессов можно рекомендовать периодический реактор смешения с программируемым ростом температуры по времени процесса, реактор вытеснения (типа теплообменника) с повышающимся оптимальным профилем температуры по длине или каскад реакторов смешения с оптимальной температурой в каждом аппарате в соответствии со степенью конверсии.

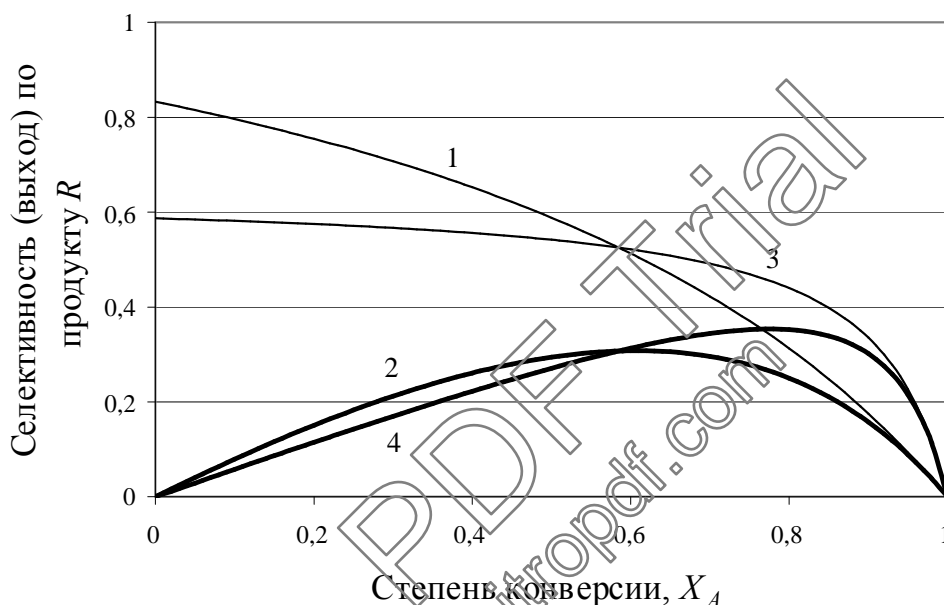


Рис. 4.22. Зависимости селективности (1, 3) и выхода (2,4) по продукту R для параллельно-последовательной реакции

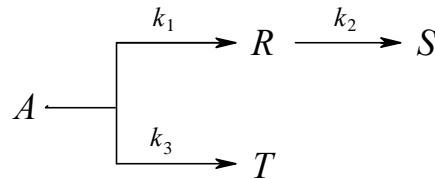
$$A \begin{array}{l} \xrightarrow{1} R \\ \xrightarrow{2} T \end{array} \xrightarrow{3} S$$

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).

Согласно теории оптимизации процессов, оптимальный температурный профиль в реакторах или их последовательностях соответствует максимуму дифференциальной селективности в каждом из этих элементов. Для расчета оптимального профиля температур в аппарате идеального вытеснения рекомендован следующий метод. Весь объем реактора условно делят на секции с небольшой величиной  $\Delta X_A$  в каждой из них (например, 0,05 или 0,10). Секцию рассматривают как реактор полного смешения и, применяя соответствующие алгебраические уравнения, находят оптимальную температуру для каждой секции, начиная с первой. В итоге получают кривую оптимальных температур по степени конвер-

сии. Для периодических условий разбивают общую длительность реакции на ряд промежутков с небольшим  $\Delta X_{A,i}$ , когда скорости можно считать приблизительно постоянными. При реализации процесса в каскаде реакторов полного смешения оптимальную температуру в каждом из них определяют аналогично. Во всех случаях поиск максимума селективности и соответствующей ему температуры осуществляют на ЭВМ, а в более простых случаях – на микрокалькуляторе.

**Пример 4.8.** Найти оптимальный профиль температуры в реакторе идеального вытеснения для системы реакций первого порядка



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  $\Delta X_{A,i} = 0,05$ . Для любой из них имеем уравнение селективности

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

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, К	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650
$\frac{k_2}{k_1}$	0,471	0,400	0,342	0,293	0,253	0,220	0,191	0,167	0,147	0,130	0,115
$\frac{k_3}{k_1}$	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.

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

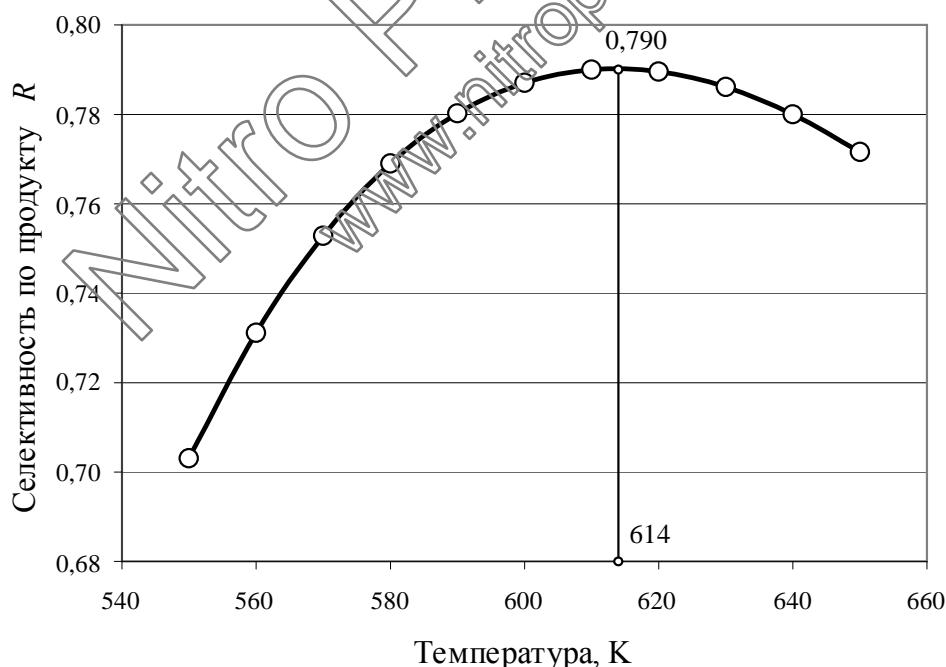


Рис. 4.23. Определение оптимальной по селективности температуры в реакторе идеального вытеснения при  $X_A = 0,40$ .

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

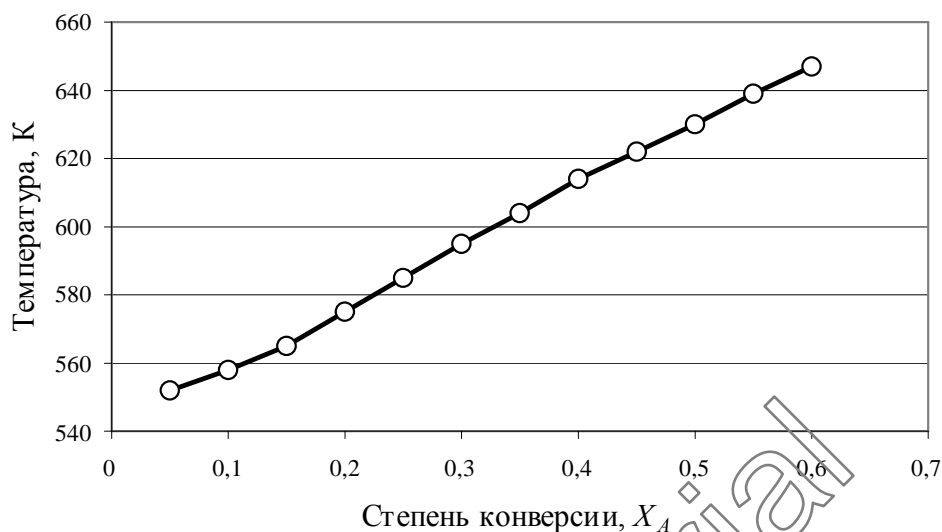


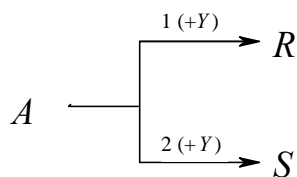
Рис. 4.24. Кривая оптимальной по селективности температуры для реактора идеального вытеснения.

### 4.3. ВЛИЯНИЕ ТИПА РЕАКТОРОВ И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ВЫХОД В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ

Селективность и выход в сложных реакциях существенным образом зависят 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  $R$   $\Phi_R^A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \varphi_R^A \cdot dX_A$ ;

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

Для РИС, ввиду безградиентных условий,

$$\Phi_R^A = \varphi_R^A \quad (4.10)$$

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

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  $0 - \varphi_{R,3}^A$ . Площадь этого прямоугольника отмечена на рис. 4.24 двойной штриховкой.

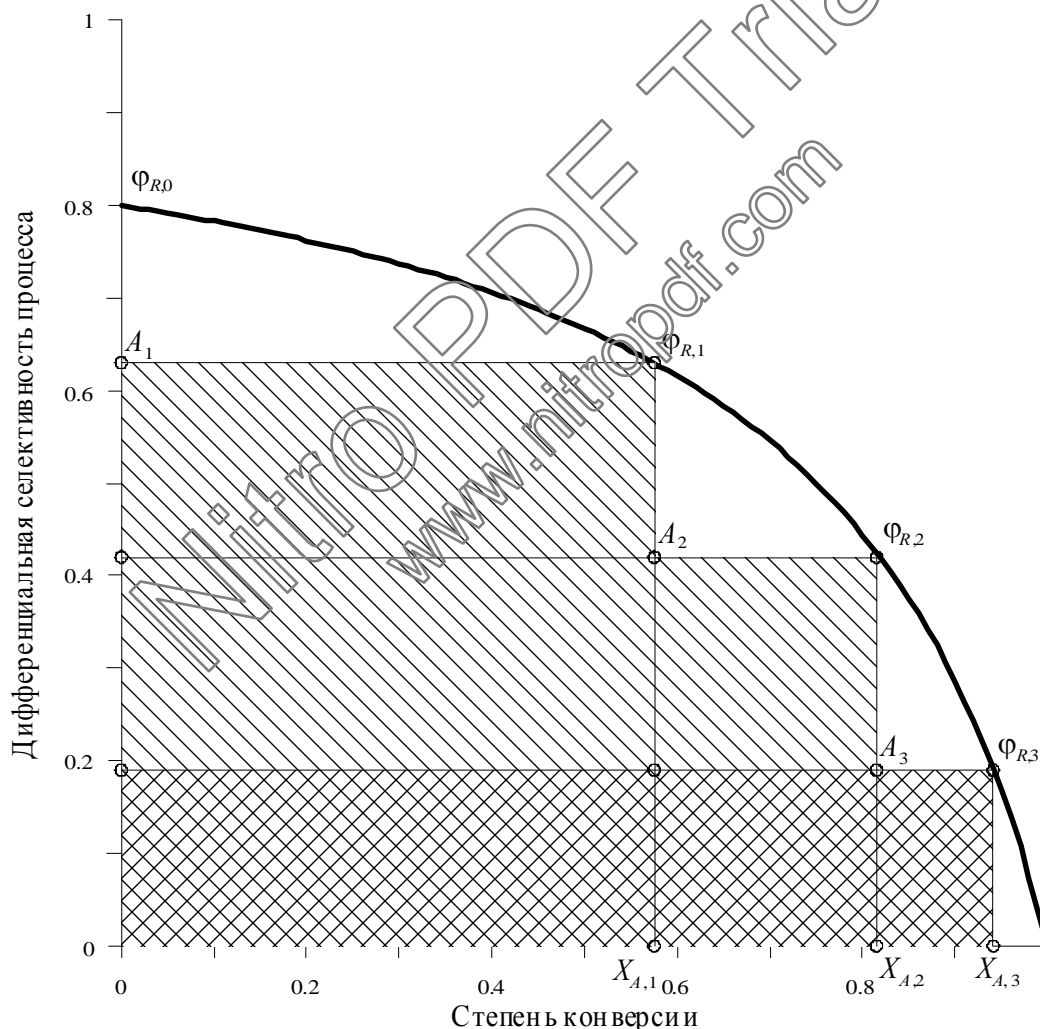


Рис. 4.25. Графический выбор типа аппарата в зависимости от селективности как функции степени превращения для параллельных реакций при  $n_2 - n_1 < 0$ .

В соответствии с вышеприведенными формулами выход продукта  $R$  в РИВ выражается площадью под кривой  $\varphi_R^A(X_A)$  (площадь фигуры  $0-A_1-\varphi_{R,0}^A-\varphi_{R,3}^A-X_{A,3}$ ).

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  $i$ -ом реакторе каскада;  $\Delta X_{A,i}$  – изменение степени конверсии исходного реагента в  $i$ -ом 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.



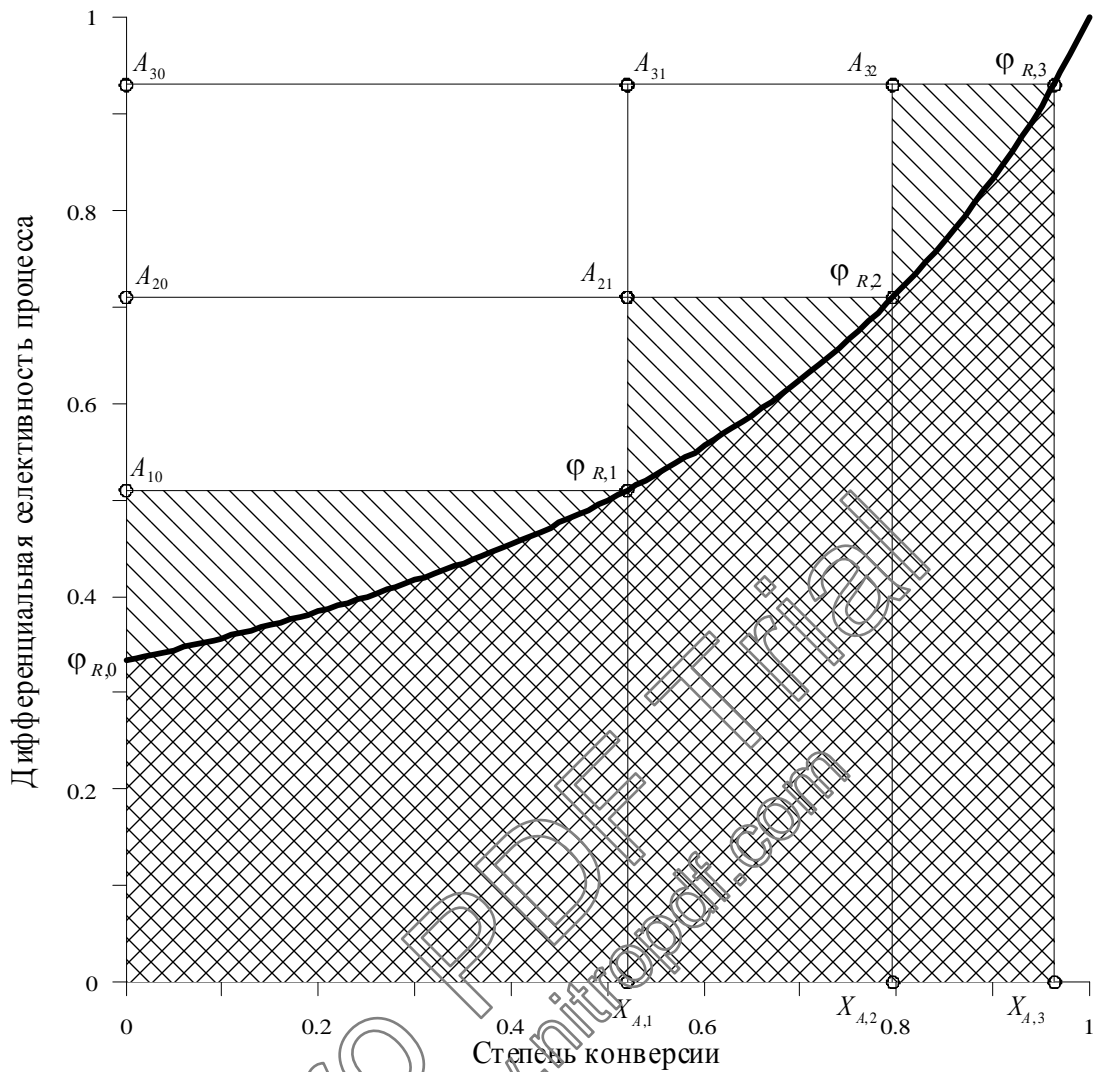
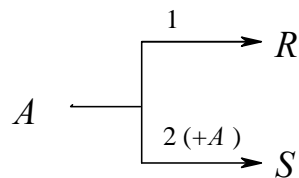


Рис. 4.26. Графический выбор типа аппарата в зависимости от селективности как функции степени превращения для параллельных реакций при  $n_2 - n_1 > 0$ .

Для примера рассмотрим более подробно систему необратимых параллельных реакций



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

Для РИС такая система уже рассматривалась ранее, получены выражения селективности:

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

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

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

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

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.

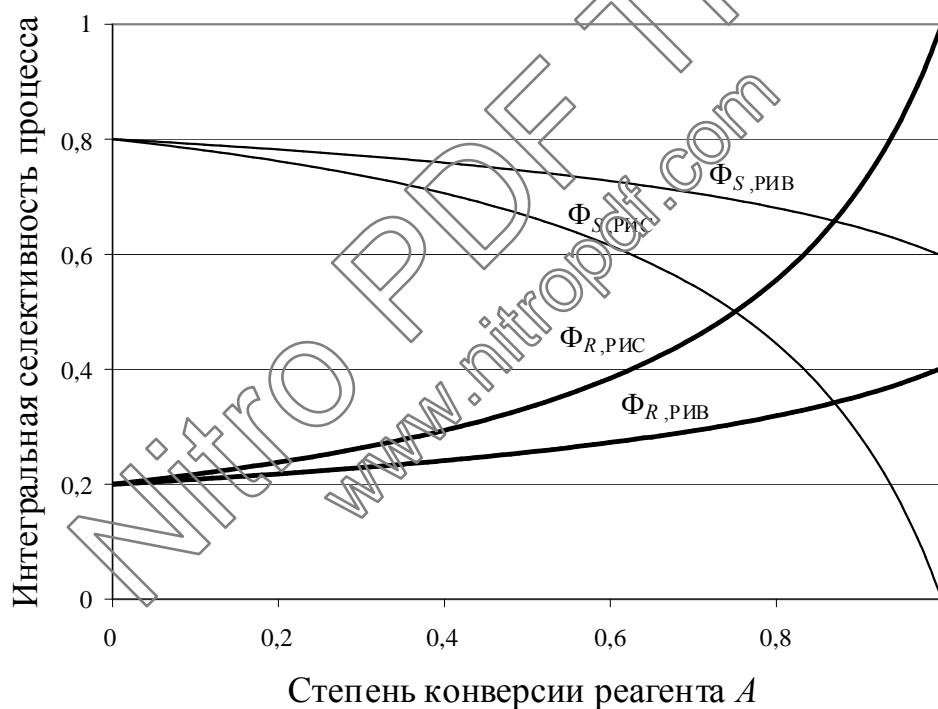
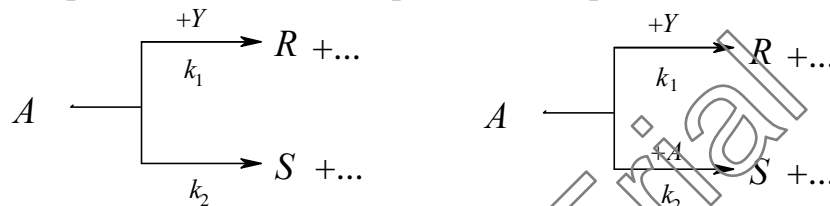


Рис. 4.27. Зависимость селективности от степени конверсии для параллельных реакций разных порядков в реакторах полного смешения и идеального вытеснения.

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 па-

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:

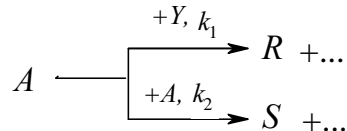


Если их порядки совпадают со стехиометрией, то имеем соответственно:

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

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  $X_{R,PIB} = 0,69$  и  $\Phi_{R,PIB}^A = 0,73$ .

Для реактора идеального смешения получим:

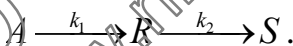
$$\frac{X_R}{X_A} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{(1 - X_A)}{(\beta_Y - X_R)}} \quad \text{или} \quad \frac{X_R}{X_A} - 1 = \frac{(1 - X_A)}{(\beta_Y - X_R)}.$$

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

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

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

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

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

Решая полученное уравнение, получим

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

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

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

откуда

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

или

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

Максимальный выход промежуточного вещества

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

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  $\varphi_{R, \text{РВВ}}^A$  (РПД) имеет отрицательное значение.

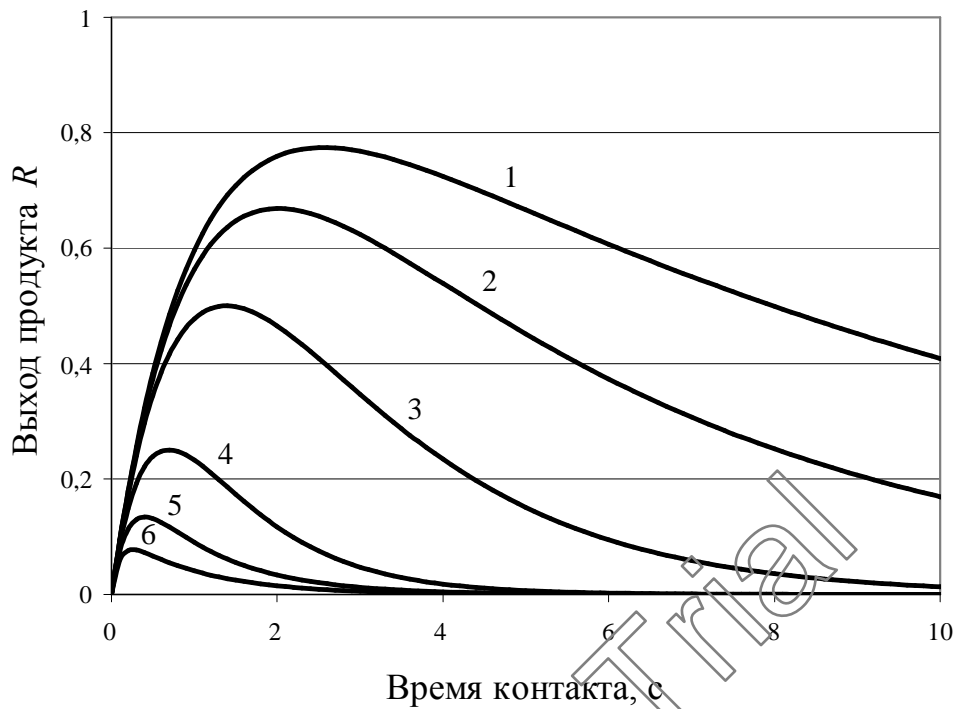


Рис. 4.28. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта для последовательной реакции при различных отношениях констант скорости распада ( $k_2$ ) и образования ( $k_1 = 1,0 \text{ с}^{-1}$ )  $k_2/k_1 =$ : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 2,0; 5 – 5,0; 6 – 10,0.

Дифференциальная селективность по промежуточному продукту рассматриваемой последовательной реакции определяется уравнением:

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

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:

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

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

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

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

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

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

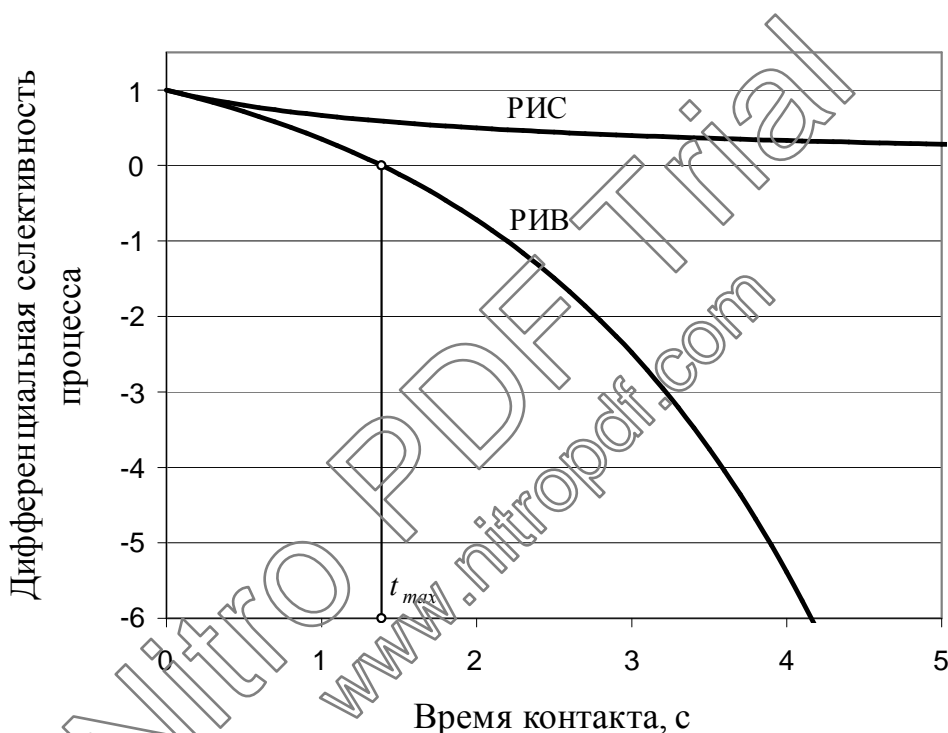


Рис. 4.29. Зависимость дифференциальной селективности процесса по промежуточному продукту для последовательной реакции в РИВ и РИС от времени контакта ( $k_1 = 1,0 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,5 \text{ с}^{-1}$ ).

Как следует из данных представленных на рис. 4.29 дифференциальной селективности 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  $t \rightarrow \infty$   $\Phi_{R, \text{РИВ}}^A \rightarrow -\infty$ , а  $\Phi_{R, \text{РИС}}^A \rightarrow 0$ .

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

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

для и реактора идеального смешения

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

и представлена на рис. 4.30.

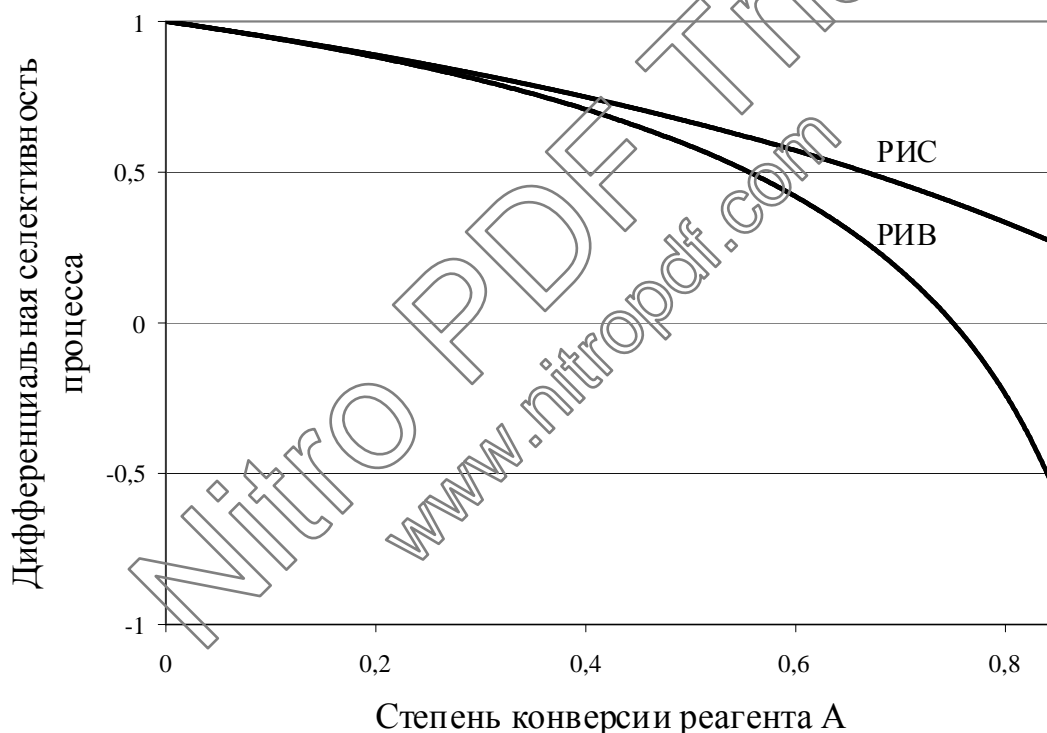


Рис. 4.29. Зависимость дифференциальной селективности процесса по промежуточному продукту для последовательной реакции в РИВ и РИС от степени конверсии ( $k_1 = 1,0 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,5 \text{ с}^{-1}$ ).

Интегральная селективность процесса определяется уравнением

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



и его решением для рассматриваемой сложной последовательной реакции является:

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

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  $\Phi_{R,РИС}^A / \Phi_{R,РИБ}^A$ . Она изображена на рис. 4.30 как функция степени конверсии при  $k_2/k_1$ , равном 0,1, 0,2, 0,5 и 10.

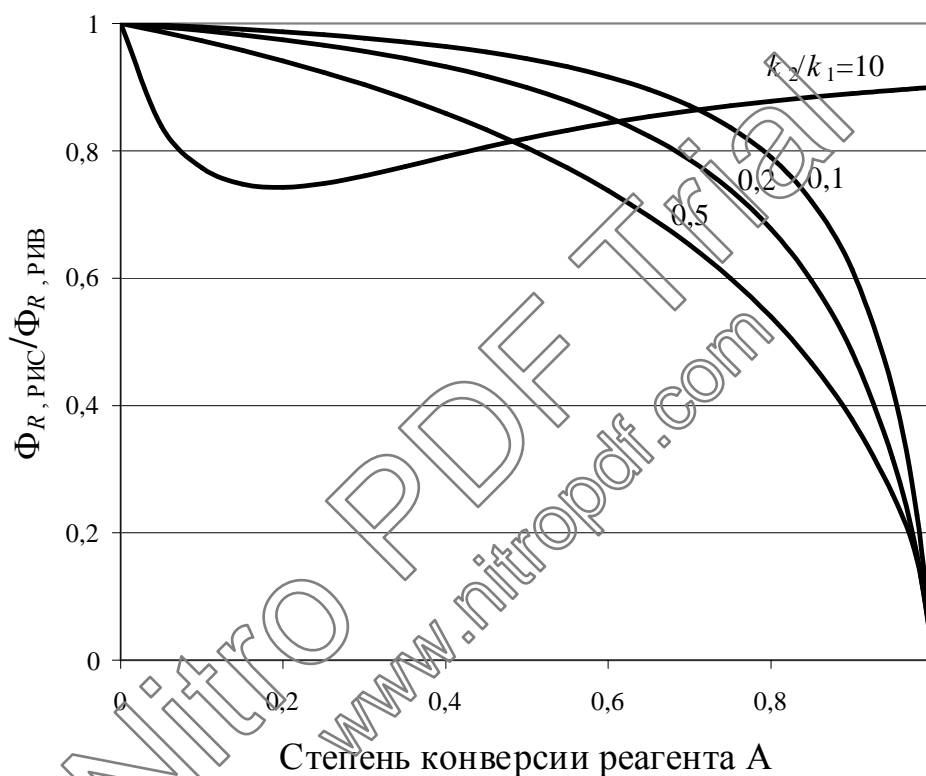


Рис. 4.30. Сравнительная эффективность реакторов полного смешения и идеального вытеснения по их селективности для последовательных реакций при разных степенях конверсии и соотношениях констант скорости.

При небольшой степени конверсии различие между этими типами реакторов еще не так велико, но при высокой конверсии оно сильно возрастает и при  $X_A \rightarrow 1$   $\Phi_{R,РИС}^A / \Phi_{R,РИБ}^A$  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 воз-

можно (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  $i$

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

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:

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

Для реактора полного смешения получается более низкая величина:

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

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:

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

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

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:

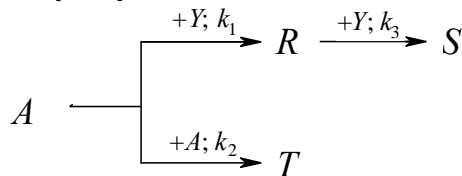
$$\Phi_{R,1}^A = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \frac{0,25}{0,75}} = 0,8571 \text{ и } X_{R,1}^A = \Phi_{R,1}^A \cdot \Delta X_{A,1} = 0,8571 \cdot 0,25 = 0,2143.$$

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:

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

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.

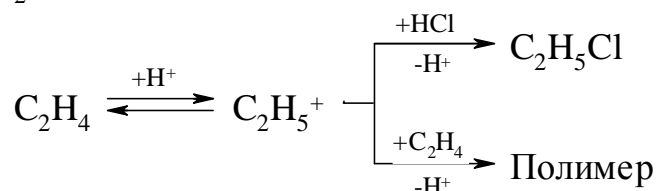
Имеются системы сложных реакций, для которых сочетание реакторов смешение–вытеснение дает наивысшую селективность. Это относится, например, к такому случаю:



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. 4.31). 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 А на У и У на А). 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.

Наконец, для параллельных реакций, в которых целевое превращение имеет более низкий порядок по реагенту А и более высокий по другому – У, выгодна небольшая концентрация А и значительная концентрация У. Этого, кроме избытка второго реагента, можно достичь в периодических условиях за счет постепенного добавления реагента А ко всей загрузке реагента У (3а). Для непрерывных условий наиболее подходит аппарат идеального вытеснения с секционированной подачей реагента А (3б) или каскад реакторов смешения с введением этого реагента в каждый из аппаратов (3в). Последний вариант – оптимальный для синтеза этилхлорида из С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и НСl и для сульфохлорирования парафина смесью SO<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>:



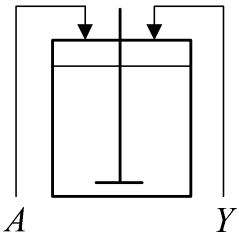
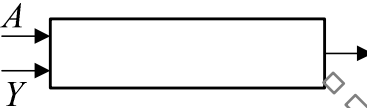
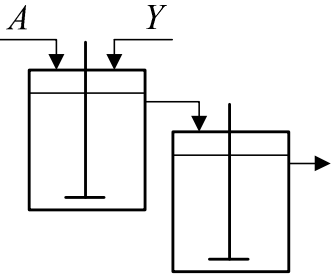
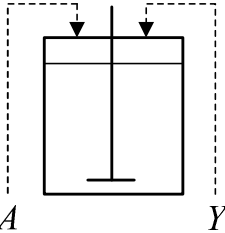
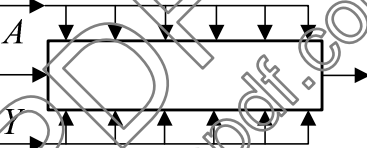
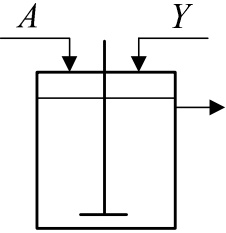
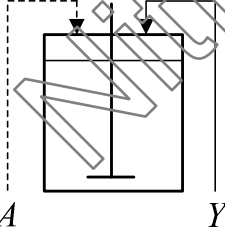
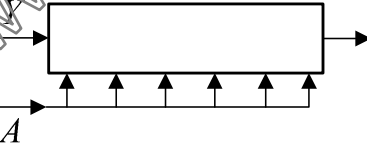
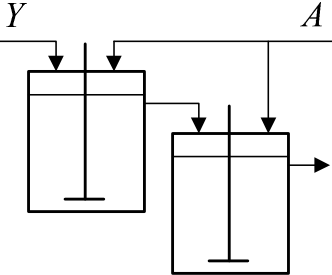
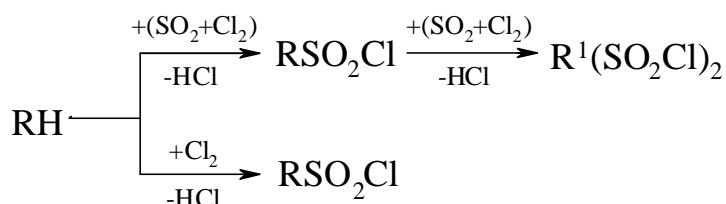
Тип реакции	а. Периодический аппарат	б. Реактор вытеснения	в. Реакторы смешения
1. $A+Y \begin{cases} \xrightarrow{1} R \\ \xrightarrow{2} S \end{cases}$ $n_{A,1} \geq n_{A,2}; n_{Y,1} \geq n_{Y,2}$ $A \xrightarrow{(+Y)} R \xrightarrow{(+Y)} S$			
2. $A(+Y) \begin{cases} \xrightarrow{1} R \\ \xrightarrow{2}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

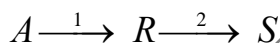
Рис. 4.31. Способы введения реагентов в реактор для различных сложных реакций, оптимальные для селективности соответствующих процессов.



Для повышения селективности нужен избыток HCl по отношению к C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (или SO<sub>2</sub> к Cl<sub>2</sub>). При минимальном соотношении (например, 1,05) этот избыток в первом реакторе каскада можно повысить, подавая в него весь HCl (или RH и SO<sub>2</sub>) и только часть C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (или Cl<sub>2</sub>). В результате при том же общем соотношении реагентов общая селективность процесса возрастает.

### Задания к самостоятельной работе

#### 1. Жидкофазная реакция

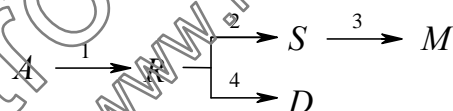


протекает в реакторе идеального смешения без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$ . В начальный момент времени концентрации  $R$  и  $S$  равны нулю.

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.

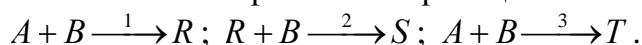
#### 2. Определить объем непрерывного РИС, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



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:  $C_R = 0,134$ ;  $X_A = 0,366$ ;  $V = 2,37 \text{ м}^3$ ;  $C_S = 0,0502$ ;  $C_A = 0,634$ ;  $C_M + C_D = 0,182$ .

#### 3. В реакторе идеального смешения протекают 3 реакции:



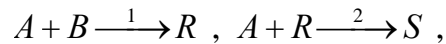
Скорости реакций описываются следующими уравнениями:  $r_R = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_R \cdot C_B$ ;  $r_S = k_2 \cdot C_R \cdot C_B$ ;  $r_T = k_3 \cdot C_A \cdot C_B$ . Известны константы скорости этих реакций, которые равны соответственно [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]: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

$C_{A,0} = 2,0$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $C_{B,0} = 2,3$  кмоль/м<sup>3</sup>. В исходной смеси продукты реакции отсутствуют. Плотность реакционной смеси не изменяется.

Определить максимальную производительность реактора по продукту  $R$ , если скорость подачи веществ равна  $W_0 = 0,005$  м<sup>3</sup>/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/м<sup>3</sup>; 0,807 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,481 кмоль/м<sup>3</sup>.

4. В РИС объемом 0,9 м<sup>3</sup>, работающем непрерывно, протекают 2 реакции:

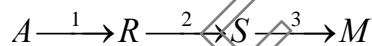


где  $R$  – продукт реакции;  $S$  – побочный продукт. Константы скорости реакций  $k_1 = 0,0009$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с);  $k_2 = 0,0011$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с). Концентрации исходных веществ на входе в реактор:  $C_{A,0} = 1$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{B,0} = 1$  кмоль/м<sup>3</sup>.

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 м<sup>3</sup>/с.

5. Жидкофазная реакция

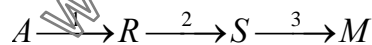


протекает в непрерывном РИВ объемом  $V = 1,8$  м<sup>3</sup> без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости  $k_1 = 0,0016$  с<sup>-1</sup>;  $k_2 = 0,0024$  с<sup>-1</sup>;  $k_3 = 0,0008$  с<sup>-1</sup>.

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:  $C_R = 0,296$ ;  $X_A = 0,560$ ;  $W_0 = 0,00356$  м<sup>3</sup>/с.

6. В реакторе идеального вытеснения, объемом  $V = 1,8$  м<sup>3</sup> проходит реакция

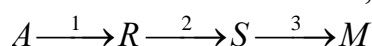


Константы скорости реакций (с<sup>-1</sup>)  $k_1 = 0,0016$ ;  $k_2 = 0,0024$ ;  $k_3 = 0,0008$ . На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

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 м<sup>3</sup>/с.

7. В реакторе идеального смешения объемом  $V = 1,8$  м<sup>3</sup> проходит реакция



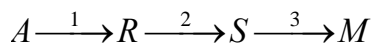
Константы скорости реакций (с<sup>-1</sup>)  $k_1 = 0,0016$ ;  $k_2 = 0,0024$ ;  $k_3 = 0,0008$ . На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.



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 м<sup>3</sup>/с.

8. В реакторе идеального смешения объемом  $V = 1,8$  м<sup>3</sup> проходит реакция

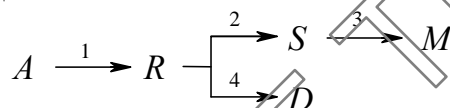


Константы скорости реакций (с<sup>-1</sup>)  $k_1 = 0,0016$ ;  $k_2 = 0,0024$ ;  $k_3 = 0,0008$ . На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

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 м<sup>3</sup>/с.

9. Определить объем непрерывного РИВ, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции

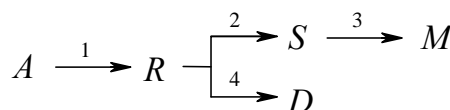


получить максимальную относительную концентрацию продукта  $R$  при скорости подачи  $W_0 = 0,0041$  м<sup>3</sup>/с.

Константы скорости реакций (с<sup>-1</sup>)  $k_1 = 0,001$ ;  $k_2 = 0,0014$ ;  $k_3 = 0,002$ ;  $k_4 = 0,0016$ . Найти при этом степень превращения  $X_A$  и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Ответ:  $C_R = 0,192$ ;  $X_A = 0,422$ ;  $V = 2,25$  м<sup>3</sup>;  $C_S = 0,072$ ;  $C_A = 0,578$ ;  $C_M + C_D = 0,158$ .

10. Определить объем непрерывного РИВ, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции

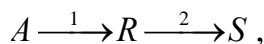


получить максимальную относительную концентрацию продукта  $S$  при скорости подачи  $W_0 = 0,0041$  м<sup>3</sup>/с.

Константы скорости реакций (с<sup>-1</sup>)  $k_1 = 0,001$ ;  $k_2 = 0,0014$ ;  $k_3 = 0,002$ ;  $k_4 = 0,0016$ . Найти при этом степень превращения  $X_A$  и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Ответ:  $C_S = 0,104$ ;  $X_A = 0,666$ ;  $V = 4,5$  м<sup>3</sup>;  $C_R = 0,148$ ;  $C_A = 0,334$ ;  $C_M + C_D = 0,414$ .

11. Жидкофазная реакция

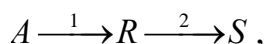


в которой продуктом является вещество  $R$ , протекает в реакторе идеального вытеснения без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ )  $k_1=0,01$ ;  $k_2=0,024$ . В начальный момент времени концентрации  $R$  и  $S$  равны нулю.

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 ( $\text{с}^{-1}$ )  $k_1=0,0037$ ;  $k_2=0,0024$ . Объем реактора  $V=1,0 \text{ м}^3$ . Исходная концентрация вещества  $A$   $C_{A,00}=1,0 \text{ кмоль/м}^3$ . Производительность системы по исходному веществу  $F_{A,00}=0,00125 \text{ кмоль/с}$ . 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/м<sup>3</sup>; 0,338 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,400 кмоль/м<sup>3</sup>.

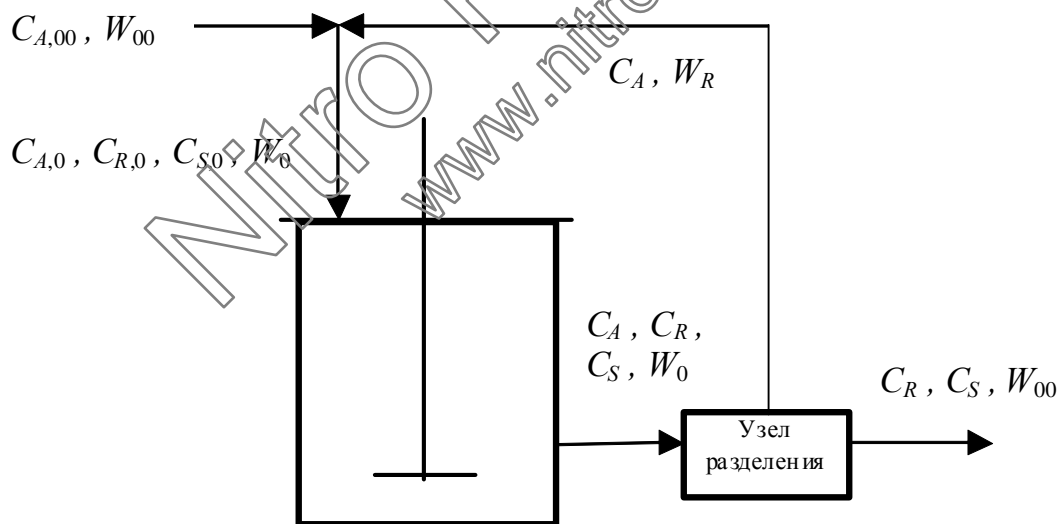
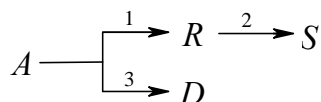


Рис. 4.32. Проточный реактор идеального смешения с рециклом

13. В непрерывнодействующем реакторе идеального вытеснения проходит реакция

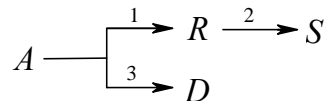


где  $R$  – продукт реакции. Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ )  $k_1 = 0,00021$ ;  $k_2 = 0,00035$ ;  $k_3 = 0,00018$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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 непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проходит реакция

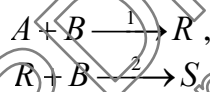


где  $R$  – продукт реакции. Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,00021$ ;  $k_2 = 0,00035$ ;  $k_3 = 0,00018$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

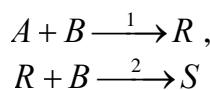


протекают в реакторе идеального вытеснения. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]  $k_1 = 0,0352$ ;  $k_2 = 0,0812$ . Начальные концентрации исходных веществ  $C_{A,0} = 0,037$  кмоль/ $\text{м}^3$ ;  $C_{B,0} = 0,081$  кмоль/ $\text{м}^3$ .

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

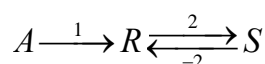


протекают в реакторе идеального смешения. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]  $k_1 = 0,0352$ ;  $k_2 = 0,0812$ . Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A,0} = 0,037$  кмоль/ $\text{м}^3$ ;  $C_{B,0} = 0,081$  кмоль/ $\text{м}^3$ .

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

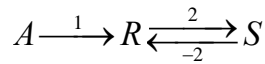


Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ )  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0.0036$ ;  $k_3 = 0.0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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  $1,1 \text{ м}^3$  протекает реакция

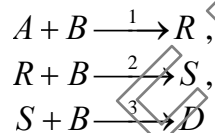


Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ )  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0.0036$ ;  $k_3 = 0.0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту  $R$  и скорость подачи исходного вещества  $A$ .

Ответ: 0,404; 0,0039  $\text{м}^3/\text{с}$ .

19. Реакции

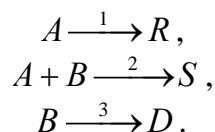


протекают в непрерывнодействующем РИВ. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0.03$ . На входе в реактор  $C_{A,0} = C_{B,0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту  $R$  и степень конверсии исходного вещества  $A$ .

Ответ: 0,250; 0,500.

20. В РИС проводится процесс

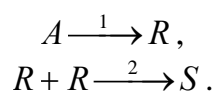


Константы скорости  $k_1 = 0,0048 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,012 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ;  $k_3 = 0,0069 \text{ с}^{-1}$ . Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A,0} = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B,0} = 1,0 \text{ кмоль/м}^3$ . В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Определить максимальный выход по продукту  $S$ ; степень превращения исходного вещества  $A$ .

Ответ: 0,285; 0,610.

21. В реакторе идеального вытеснения объемом  $4 \text{ м}^3$  проводятся реакции

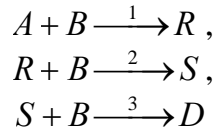


Константы скорости  $k_1 = 0,012 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0048 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Начальная концентрация вещества  $A$   $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ . В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Определить максимальный выход продукта  $R$ , степень конверсии и скорость подачи исходного вещества в реактор, при которой достигается максимальный выход продукта  $R$ .

Ответ: 0,624; 0,813; 0,0286  $\text{м}^3/\text{с}$ .

## 22. Реакции

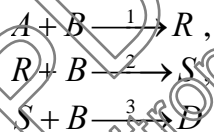


протекают в непрерывнодействующем РИВ. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{B,0} = 2C_{A,0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту  $S$  и степень конверсии исходного вещества  $A$ .

Ответ: 0,148; 0,666.

## 23. Реакции

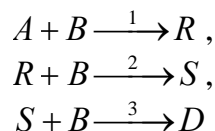


протекают в непрерывнодействующем РИС. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{B,0} = 2C_{A,0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту  $R$  и степень конверсии исходного вещества  $A$ .

Ответ: 0,172; 0,414.

## 24. Реакции

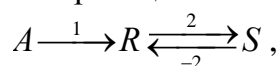


протекают в непрерывнодействующем РИС. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{B,0} = 2C_{A,0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту  $S$  и степень конверсии исходного вещества  $A$ .

Ответ: 0,084; 0,532.

25. Для РИС, в котором протекает реакция

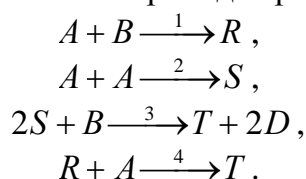


найти максимальный выход по продукту  $R$  и объем реактора при скорости подачи исходного реагента  $A$   $W_0 = 0,0045 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ )  $k_1=0,0082$ ;  $k_2=0,0036$ ;  $k_{-2}=0,0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Ответ: 0,404;  $1,28 \text{ м}^3$ .

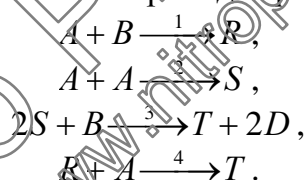
26. В реакторе идеального смешения проходят реакции:



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  $R$ .

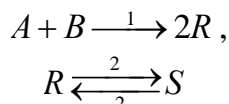
27. В реакторе идеального смешения проходят реакции:



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 с рециклом (рис. 4.33)

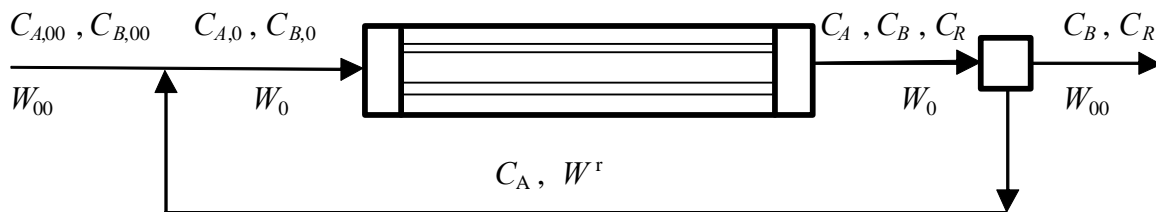


Рис. 4.33. Реактор идеального вытеснения с рециклом

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:  $C_{A,00}=1,05 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B,00}=2,40 \text{ кмоль/м}^3$ . Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи  $W^r/W_0$  равно 0,2.

Определить объемную скорость подачи исходной смеси, при которой достигается максимальный выход по продукту  $R$ .

## 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. Учитывая все сложности 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 наиболее 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  $i$ ;  $\mu_i$  – 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  $P^\circ$  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  $P^\circ$ .

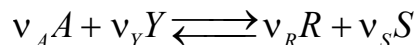
Полученное выражение связывает энергию Гиббса (химический потенциал) 1 моля идеального газа  $[G(P) = \mu(P)]$  при заданном давлении  $P$  с энергией Гиббса (химическим потенциалом) 1 моля идеального газа в стандартном состоянии  $[G(P^\circ) = G^\circ = \mu^\circ]$ .

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  $\tilde{p} = \frac{P}{P^\circ}$ , то выражение (5.4) примет вид:

$$G(\tilde{p}) = \mu(\tilde{p}) = G^\circ + RT \ln \tilde{p} = \mu^\circ + RT \ln \tilde{p} \quad (5.5)$$

Для химической реакции



изменение энергии Гиббса выражается следующим уравнением

$$\Delta G_r = \sum_i v_i G_i.$$

Для реакции с участием только идеальных газов

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \sum_i v_i (RT \ln \tilde{p}_i) + \sum_i v_i G_i^{\circ} = RT \sum_i v_i \ln(\tilde{p}_i) + \Delta G_r^{\circ} = \\ &= RT \ln \frac{\tilde{p}_R^{v_R} \cdot \tilde{p}_S^{v_S}}{\tilde{p}_A^{v_A} \cdot \tilde{p}_Y^{v_Y}} + \Delta G_r^{\circ} = RT \ln \prod_i \tilde{p}_i^{v_i} + \Delta G_r^{\circ} \end{aligned} \quad (5.6)$$

В этом уравнении, часто называемом изотермой химической реакции, функция  $\prod_i \tilde{p}_i^{v_i}$  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:

$$\Delta G_r = RT \ln \prod_i \left( \frac{P_i^{eq}}{P^{\circ}} \right)^{v_i} + \Delta G_r^{\circ} = 0,$$

здесь  $P_i^{eq}$  – равновесные парциальные давления компонентов реагирующей системы.

Принято обозначать  $\prod_i \left( \frac{P_i^{eq}}{P^{\circ}} \right)^{v_i} = K_p^{\circ}$  и называть  $K_p^{\circ}$  – стандартной константой равновесия. Тогда

$$\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln K_p^{\circ} \quad (5.7)$$

Стандартной энергией Гиббса химической реакции в газовой фазе  $\Delta G_r^{\circ}$  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:

$$K_p^{\circ} = K_p / (P^{\circ})^{\Delta v_i}, \quad (5.8)$$

$$K_p = K_p^{\circ} \cdot (P^{\circ})^{\Delta v_i}, \quad (5.9)$$

здесь  $\Delta v_i$  - сумма стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции, взятых с соответствующими знаками (для продуктов – «+», для исходных веществ – «-»).

$K_p^{\circ}$ , в отличие от  $K_p$ , всегда безразмерная величина. Если давление измерять в атмосферах, т.е.  $P^{\circ} = 1$  атм., то  $K_p = K_p^{\circ}$  и уравнение  $\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln K_p$  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*

$$K_c = \prod_i c_i^{v_i}, \quad (5.10)$$

$$K_N = \prod_i N_i^{v_i}, \quad (5.11)$$

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

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v_i} = K_N \cdot P^{\Delta v_i}, \quad (5.12)$$

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

$$K_\gamma = \frac{\gamma_R^{v_R} \cdot \gamma_S^{v_S}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_Y^{v_Y}} = \prod_i \gamma_i^{v_i}, \quad (5.15)$$

$\gamma_i$  – 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  $K_\gamma$  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

$$K_{c,ж} = \frac{(c_{R,ж}^{eq})^{v_R} \cdot (c_{S,ж}^{eq})^{v_S}}{(c_{A,ж}^{eq})^{v_A} \cdot (c_{Y,ж}^{eq})^{v_Y}} = \prod_i (c_{i,ж}^{eq})^{v_i}, \quad (5.19)$$

$c_{i,ж}$  – 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

$$K_a = \prod_i a_i^{v_i}, \quad (5.21)$$

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  $K_\gamma = \frac{\gamma_R^{\nu_R} \cdot \gamma_S^{\nu_S}}{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_Y^{\nu_Y}} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i}$ ,  $\gamma_i$  - 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  $\gamma_i$  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

$$f_{i,р-р} = P_{i,р-р} = P_{i,ж}^o \cdot N_{i,ж} \quad (5.23)$$

где  $N_{i,ж}$  - мольная доля вещества  $i$  в растворе,  $P_{i,р-р}$  и  $P_{i,ж}^o$  - 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  $f_{i,ж}^o$ . Отсюда следует,

что активности компонентов таких растворов совпадают с мольными долями

$$a_{i,p-p} = \frac{f_{i,p-p}}{f_{i,ж}} \approx \frac{P_{i,ж}^o \cdot N_{i,ж}}{P_{i,ж}^o} = N_{i,ж},$$

поскольку в стандартных состояниях можно считать  $f_{i,ж} = P_{i,ж}$ . Это означает, что для таких, наиболее простых, случаев равновесие описывается безразмерной константой, выраженной через мольные доли  $\left( K_{N,ж} = \prod_i (N_{i,ж}^{eq})^{v_i} \right)$ .

Так как 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

$$K_P = \frac{(P_R^{eq})^{v_R} \cdot (P_S^{eq})^{v_S}}{(P_A^{eq})^{v_A} \cdot (P_Y^{eq})^{v_Y}} = \frac{(P_{R,ж}^o)^{v_R} \cdot (P_{S,ж}^o)^{v_S} \cdot (N_R^{eq})^{v_R} \cdot (N_S^{eq})^{v_S}}{(P_{A,ж}^o)^{v_A} \cdot (P_{Y,ж}^o)^{v_Y} \cdot (N_A^{eq})^{v_A} \cdot (N_Y^{eq})^{v_Y}} = K_{P^o} \cdot K_{N,ж}. \quad (5.24)$$

Последнее уравнение означает, что по константе равновесия  $K_P$  реакции в газовой фазе можно найти константу равновесия  $K_{N,ж}$  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:

$$\lg K_{p,об}^{\circ} = -\frac{\Delta G_{об}^{\circ}}{2,303 \cdot RT}. \quad (5.27)$$

Входящая в уравнение (5.26) величина  $\Delta S_{об\ T}^{\circ}$  – стандартная энтропия образования соединения из элементов при температуре  $T$  – вычисляется по уравнению

$$\Delta S_{об\ T}^{\circ} = S_{T}^{\circ}(\text{соединение}) - \sum S_{T}^{\circ}(\text{элементы}).$$

По величинам  $\Delta G_{об}^{\circ}$  или  $\lg K_{p,об}^{\circ}$  компонентов реагирующей смеси легко найти  $\Delta G_r^{\circ}$  или  $K_p^{\circ}$  для реакции

$$\Delta G_r^{\circ} = \sum \nu_i \cdot \Delta G_{об,i}^{\circ}, \quad (5.28)$$

и далее

$$\ln K_p^{\circ} = -\frac{\Delta G_r^{\circ}}{RT}, \quad (5.29)$$

или

$$\lg K_p^{\circ} = \sum_i \nu_i \cdot \lg K_{p,об,i}^{\circ}. \quad (5.30)$$

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:

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (\text{уравнение изобары}), \quad (5.31)$$

Допуская, что  $\Delta C_p \approx 0$ , 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:

$$\ln \frac{K_{p,T_2}^{\circ}}{K_{p,T_1}^{\circ}} = \frac{\Delta H_{r,T}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad T_1 \leq T \leq T_2; \quad (5.32)$$

$$\ln \frac{K_{p,T_2}^{\circ}}{K_{p,T_1}^{\circ}} = \frac{\Delta H_{r,298}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad T_1 \leq 298\text{ K} \leq T_2. \quad (5.32a)$$

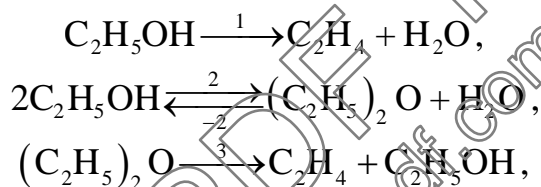
При подстановке в уравнение (5.32a)  $T_1 = 298\text{ K}$ , с учетом уравнения изотермы, получим выражение

$$\ln K_p^{\circ} = \frac{1}{298 \cdot R} \cdot (\Delta H_{r,298}^{\circ} - \Delta G_{r,298}^{\circ}) - \frac{\Delta H_{r,298}^{\circ}}{RT}. \quad (5.33)$$

## 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), удовлетворяющего 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, например, в книге – Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.

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.

$$\left. \begin{aligned}
 K_{N_1} &= \prod_i N_i^{v_i} \\
 K_{N_2} &= \prod_i N_i^{v_i} \\
 &\dots \\
 K_{N_k} &= \prod_i N_i^{v_i} \\
 &\text{уравнение связи}_{k+1} \\
 &\dots \\
 &\text{уравнение связи}_n
 \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, n. \quad (5.34)$$

В случае сложного равновесия теплоты и константы равновесия каждой простой стадии (простой реакции) определяют так же, как если

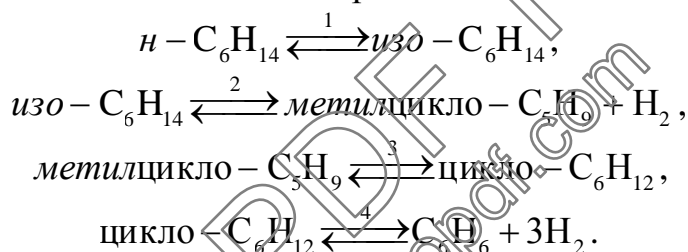
бы в системе протекала только эта реакция. Термодинамический расчет констант равновесия и запись уравнений закона действующих масс не вызывает затруднений.

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 независимых реакции:



Для этой системы реакций в идеальной газовой смеси имеем 4 уравнения закона действующих масс, в которых 6 неизвестных количеств  $n_i$ :

$$\begin{aligned} K_{N_1} &= \frac{N_{\text{изоГ}}}{N_{\text{нГ}}} = \frac{n_{\text{изоГ}}}{n_{\text{нГ}}}, & K_{N_2} &= \frac{N_{\text{МеЦП}} \cdot N_{\text{H}_2}}{N_{\text{изоГ}}} = \frac{n_{\text{МеЦП}} \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{изоГ}} \cdot \sum_i n_i}, \\ K_{N_3} &= \frac{N_{\text{ЦГ}}}{N_{\text{МеЦП}}} = \frac{n_{\text{ЦГ}}}{n_{\text{МеЦП}}}, & K_{N_4} &= \frac{N_{\text{Б}} \cdot N_{\text{H}_2}^3}{N_{\text{ЦГ}}} = \frac{n_{\text{Б}} \cdot n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{ЦГ}} \cdot \left(\sum_i n_i\right)^3}, \end{aligned}$$

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, H<sub>2</sub> –  $n$ -гексан, изо-гексан, метилциклопентан, циклогексан, бензол, водород соответственно.

Два дополнительных уравнения получим из условий постоянства чисел атомов С и Н. Эти уравнения следующие:

$$(n_{\text{нГ}} - n_{\text{нГ},0}) + (n_{\text{изоГ}} - n_{\text{изоГ},0}) + (n_{\text{ЦГ}} - n_{\text{ЦГ},0}) + (n_{\text{МеЦП}} - n_{\text{МеЦП},0}) + (n_{\text{Б}} - n_{\text{Б},0}) = 0,$$

$$14 \left[ (n_{\text{H}\Gamma} - n_{\text{H}\Gamma,0}) + (n_{\text{изо}\Gamma} - n_{\text{изо}\Gamma,0}) \right] + 12 \left[ (n_{\text{ЦГ}} - n_{\text{ЦГ},0}) + (n_{\text{MeЦП}} - n_{\text{MeЦП},0}) \right] + \\ + 6(n_{\text{Б}} - n_{\text{Б},0}) + 2(n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2,0}) = 0.$$

Система уравнений с 6 неизвестными является замкнутой ( $K_{N_1}$  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) непрямого поиска, когда используют хорошо разработанные и достаточно универсальные методы нахождения экстремума функции многих переменных  $\Phi$ ; 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:

$$\Phi_1 = \sum_{i=1} f_i = \Phi_1(x_1, \dots, x_n) \quad \text{или} \quad \Phi_2 = \sum_{i=1} f_i^2 = \Phi_2(x_1, \dots, x_n),$$

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

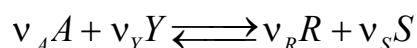
Технологические параметры процесса – температура, давление, соотношение исходных реагентов, фазовое состояние процесса оказывают влияние на равновесие обратимых химических процессов. А это означает, что изменяя условия проведения технологического процесса, мы можем направить процесс в нужную нам сторону. 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 могут слу-

жить 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  $240^\circ\text{C}$  и давлении 80 ата равна  $0,00334 \text{ атм}^{-2}$ . 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

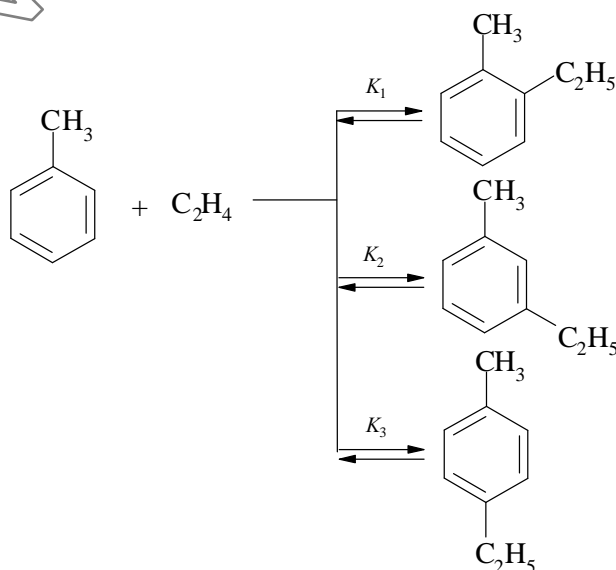
Расчетный равновесный состав реакции синтеза метанола при различном соотношении  $H_2:CO$  в исходном синтез-газе

Мольное отношение $H_2/CO$ ( $\alpha$ )	Мольная доля			$N_{CO} \cdot N_{H_2}^2$
	CO	$H_2$	$CH_3OH$	
без разбавителя*				
1,6	0,281666	0,272219	0,446115	0,020872
1,8	0,224460	0,311150	0,464390	0,021731
<b>2,0</b>	<b>0,176541</b>	<b>0,353082</b>	<b>0,470377</b>	<b>0,022009</b>
2,2	0,138125	0,396876	0,464999	0,021756
2,4	0,108521	0,440744	0,450735	0,021081
в присутствии разбавителя – азота**				
1,6	0,150126	0,192599	0,119008	0,005569
2	0,117275	0,234550	0,137875	0,006452
2,4	0,090814	0,277906	0,149884	0,007014
2,8	0,070399	0,321683	0,155707	0,007285
3,0	0,062193	0,343289	0,156711	0,007329
<b>3,1</b>	<b>0,058549</b>	<b>0,353974</b>	<b>0,156793</b>	<b>0,007336</b>
3,2	0,055154	0,364506	0,156677	0,007328

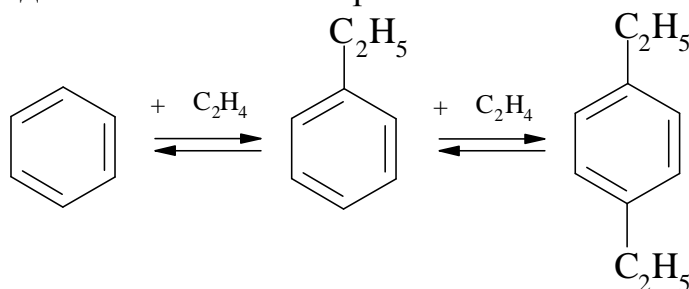
\*мольный состав исходного газа –  $CO:H_2:CH_3OH = 1:\alpha:0$

\*\*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 *o*-, *m*- и *p*-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



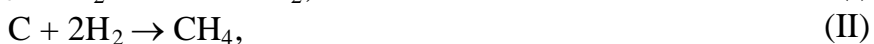
при 500°C и давлении 1 ата максимальное содержание в равновесной смеси этилбензола 0,3324 мол. д. достигается при мольном отношении этилен/бензол равном 1,0:1, а максимальное содержание в равновесной смеси 1,4-диэтилбензола 0,0468 мол. д. достигается при мольном отношении этилен/бензол равном 2,0:1.

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  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{CO}_2$  при температуре 850°C и давлении 0.101325 МПа (1 ата). Найти соотношение  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси, при котором отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в покидающем реактор газе равно 1,1:1.

Отношение  $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$  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  $H_2O$ ,  $\alpha$  кмоль  $CH_4$ ,  $\beta$  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	–	$x_1 + 2 X_3$
$H_2$	–	$x_1 - 2 X_2$
$CH_4$	$\alpha$	$\alpha + X_2$
$CO_2$	$\beta$	$\beta - X_3$
$H_2O$	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:

$$K_{p,1} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}; \quad (5.36)$$

$$K_{p,2} = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}; \quad (5.37)$$

$$K_{p,3} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}; \quad (5.38)$$

$$\text{где } p_{CO} = p_o \cdot \frac{x_1 + 2X_3}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}; \quad p_{H_2} = p_o \cdot \frac{X_1 - 2X_2}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3};$$

$$p_{CH_4} = p_o \cdot \frac{\alpha + X_2}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}; \quad p_{CO_2} = p_o \cdot \frac{\beta - X_3}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3};$$

$$p_{H_2O} = p_o \cdot \frac{1 - X_1}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}; \quad p_o - \text{давление в аппарате, ата,}$$

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:

$$\lg K_{p,1}^o = 7,54 - 7120/T, \quad \lg K_{p,2}^o = -5,60 + 4600/T, \quad \lg K_{p,3}^o = 9,28 - 9000/T.$$

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 (процедура noLineUraw – приведена Приложении А).
- 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.)]<sup>2</sup>.

```

program OptRatio;
type      massiv=array[1..20] of real;
      massiv2=array[1..20,1..2] of real;
var  n      : integer;
      f,x    : massiv;
      intX   : massiv2;
      KP1,KP2,KP3,p,beta,alfamax,e,RatioOpt,Ratio : real;
      xco,xh2,xch4,xco2,xh2o,sx,T,t0,alfa,Fgold   : real;
{*****}
procedure systemUraw;
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;
{*****}
{$I C:\dos\pascal\Procedur\noLineUr.pas}
{*****}
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,F0,F1,F2,F3   : 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
  n:=3;
  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. C}
  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(0,1.0,0.001,alfamax,FGold);
  writeln('Необходимое соотношение H2/CO
=' ,RatioOpt:4:2);

```

```
writeln('в равновесной смеси достигается при
соотношении CH4/H2O =', alfamax:6:3);
end.
```

Таблица 5.3

Результаты расчета

Мольное отношение CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O в исходной смеси	Мольное отношение H <sub>2</sub> :CO в равновесной смеси
0,382	1,491
0,618	1,885
0,236	1,246
0,146	1,095
0,09	1,001
0,18	1,153
0,125	1,059
0,159	1,117
0,138	1,081
0,151	1,104
0,154	1,109
0,149	1,100
0,148	1,098
0,15	1,101
0,149	1,099
0,149	1,101
0,149	1,100

Необходимое соотношение H<sub>2</sub>/CO = 1.10 в равновесной смеси достигается при мольном соотношении CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>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 увеличи-

вается множитель  $\left(\sum_i n_i\right)^{\Delta v_i}$  в уравнении (5.36). Поэтому добавление

постороннего газа приведет к увеличению числителя  $n_R^{v_R} \cdot n_S^{v_S}$  и умень-

шению 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  $K_\gamma$  меняется, так как она зависит от коэффициентов фугитивности реагентов, а постоянной величиной остается  $K_f$ . Как правило,  $K_\gamma$  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.

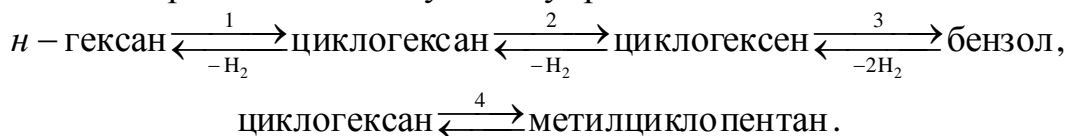
Если растворитель не участвует в химической реакции, то разбавление раствора (добавление растворителя) можно рассматривать как увеличение количества посторонней примеси в реакционной смеси в соответствии с уравнением (5.36).

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  $\Delta v_i(\text{целевой реакции}) \geq \Delta v_i(\text{побочных реакций})$ , на-

пример 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°C 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 он получается из компонента содержание, которого в равновесной смеси зависит от давления и имеет максимум при 45 атм.

Таблица 5.4

Равновесный состав продуктов риформинга *n*-гексана в зависимости от давления в реакторе (температура 530°C; состав исходной смеси *n*-гексан:водород=1:5).

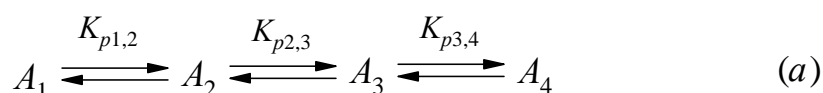
Давление, атм.	Содержание в равновесной смеси, мол. д.			
	Циклогексан	Циклогексен	Метилциклопентан	Бензол
50	0,000499	1,561E-05	0,006226	0,014232
45	<b>0,000518</b>	2,102E-05	<b>0,006412</b>	0,019814
40	0,000515	<b>2,941E-05</b>	0,006411	0,027701
35	0,00049	2,797E-05	0,006126	0,038521
30	0,000432	2,615E-05	0,005414	0,052383
25	0,000337	2,409E-05	0,004228	0,068164
20	0,000222	2,217E-05	0,002726	0,083020

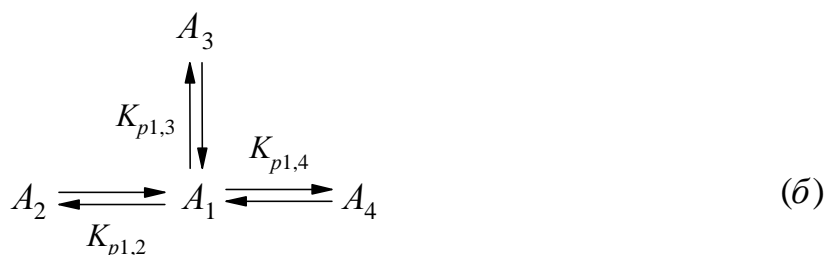
Реакция получения бензола из *n*-гексана идет с  $\Delta v_i = +4$  и  $\Delta v_i$  этой реакции  $> \Delta v_i$  всех остальных реакций, поэтому его содержание в равновесной смеси увеличивается с понижением давления.

### 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) справедливо 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 темпера-

туры 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  $B = -\frac{\Delta H_T}{R}$ ;  $\Delta H_T$  – энтальпия химической реакции.

Зависимость отношения  $K_i/K_j$  от температуры определяется знаком величины  $\Delta\Delta H_{ij}$ .

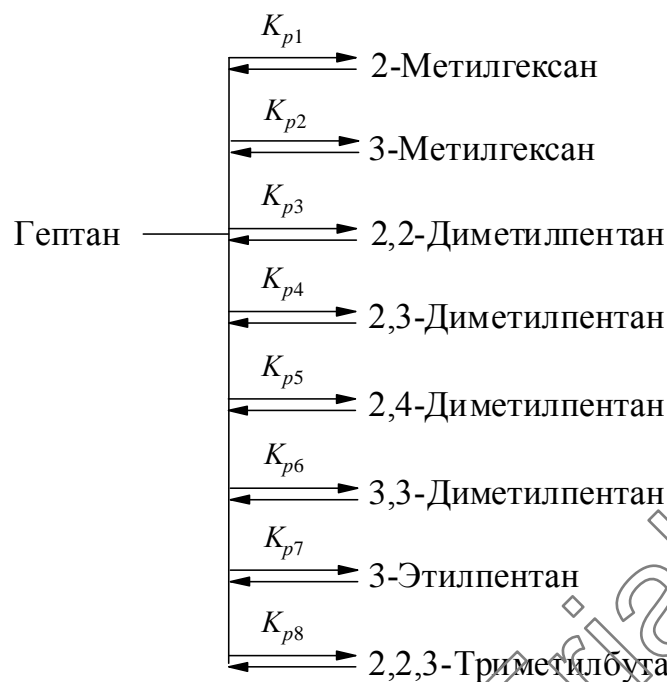
$$\frac{K_i}{K_j} = \frac{A_i \cdot e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}}}{A_j \cdot e^{-\frac{\Delta H_j}{RT}}} = \frac{A_i}{A_j} \cdot e^{-\frac{\Delta H_i - \Delta H_j}{RT}} = A_{ij} \cdot e^{-\frac{\Delta\Delta H_{ij}}{RT}}$$

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  $\Delta H$  имеет промежуточное значение между  $\Delta H_j$  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 для примера реакцию изомеризации гептановой фракции. При расчете равновесных составов для температур от 298 К до 800 К использовалась стандартная методика. Используя справочные данные по  $\Delta G_f^\circ$  индивидуальных соединений, рассчитывались  $\Delta G_{ri}^\circ$  для следующей схемы превращений:



По величинам  $\Delta G_{ri}^o$  находили  $\ln K_{pi}$  и соответственно  $K_{pi}$ . По уравнению (5.39) рассчитывали мольную долю каждого компонента в равновесной смеси. Результаты представлены на рис. 5.1.

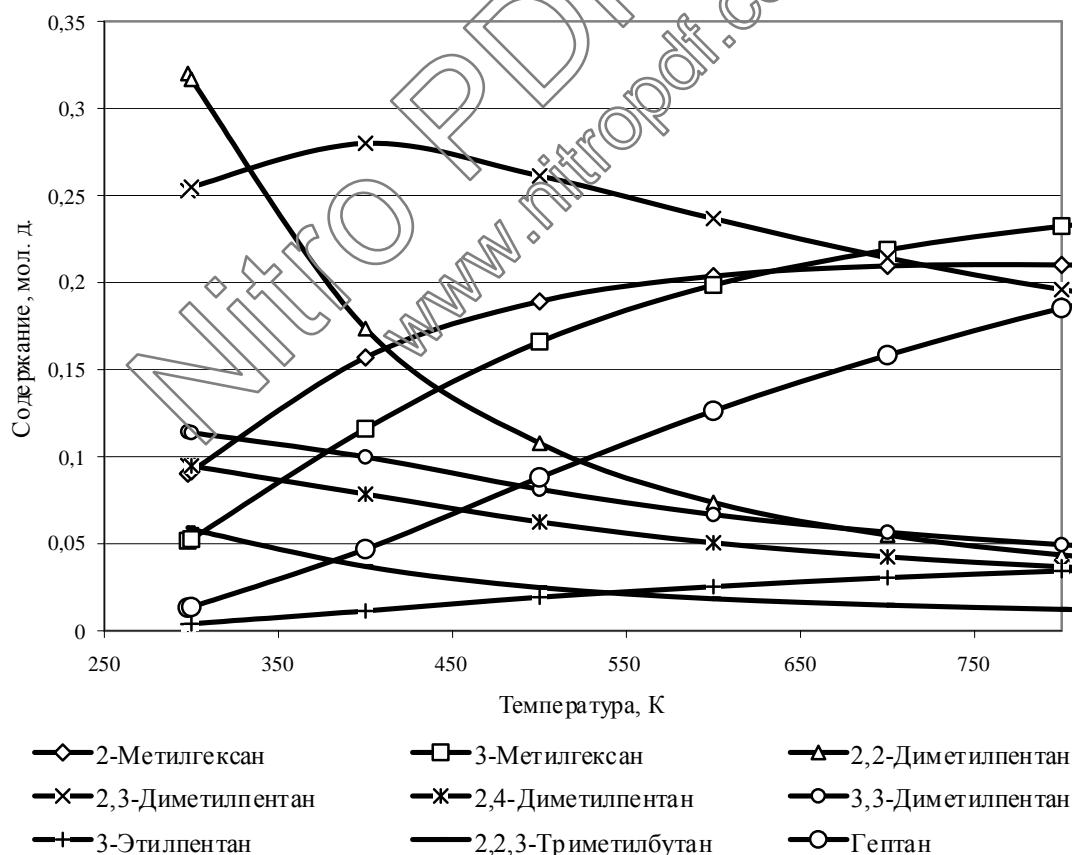


Рис. 5.1. Равновесные составы продуктов изомеризации парафинов  $C_7$  при разных температурах



Анализ результатов показывает, что с ростом температуры уменьшается доля более разветвленных изомеров (ди- и тризамещенных) 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 К 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 К до 0,280 мол. д. при 400 К и далее равномерно падает до 0,214 мол. д. при 700 К.

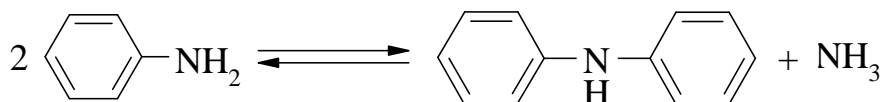
Следует также отметить, что с ростом температуры увеличивается доля монозамещенных изомеров, причем доля 2-метилгексана и 3-метилгексана значительно превышает долю 3-этилпентана. Интересно отметить, что с ростом температуры в монометилзамещенных уменьшается доля 2-метилгексана и возрастает доля 3-метилгексана. Таким образом, если нужно получать изомеры, в которых алкильный заместитель удален от конца цепи, следует проводить изомеризацию при высоких температурах.

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.

### 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 К 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:

$$\ln K_p = -18,1806 + 10611,83/T - 1317220/T^2;$$

$$\ln K_N = -22,2718 + 12617,62/T - 1849266/T^2,$$

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. 5.2). 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 давления и при дальнейшем увеличении температуры содержание ДФА в жидкой фазе снижается (см. рис. 5.3). Это обусловлено сдвигом равновесия в сторону исходных веществ при увеличении температуры. Данные представленные на рис. 5.3 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.

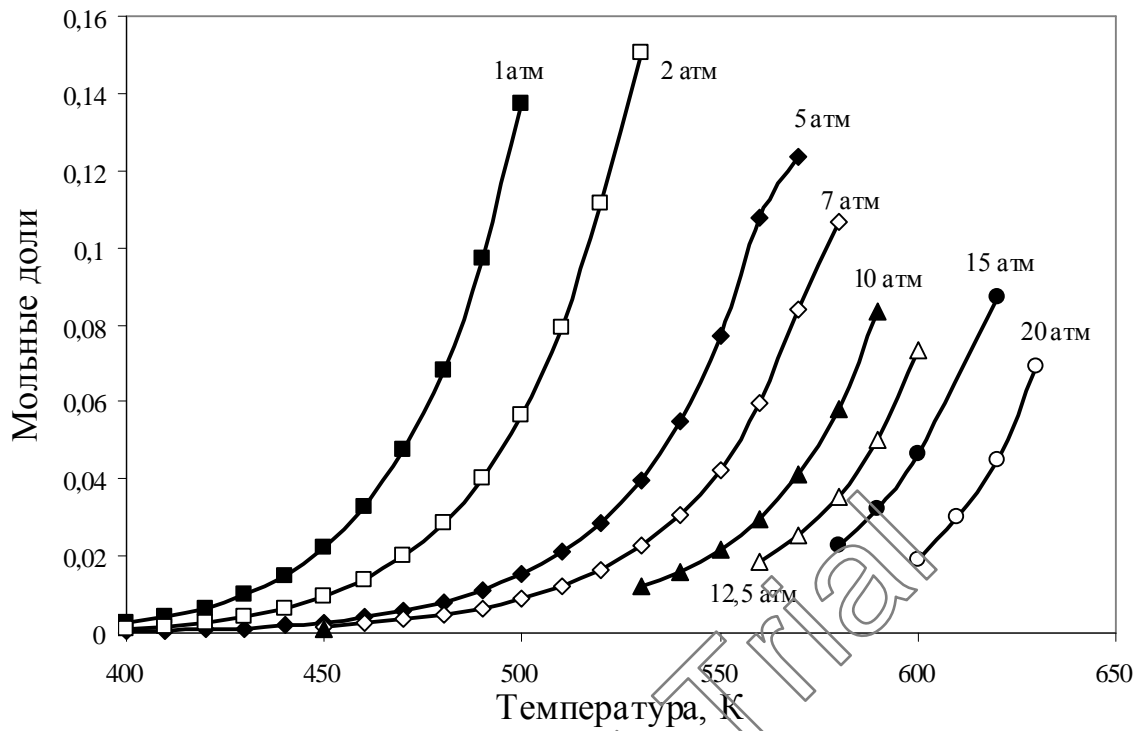


Рис. 5.2. Зависимость содержания ДФА в газовой фазе от температуры и давления для гетерофазного процесса

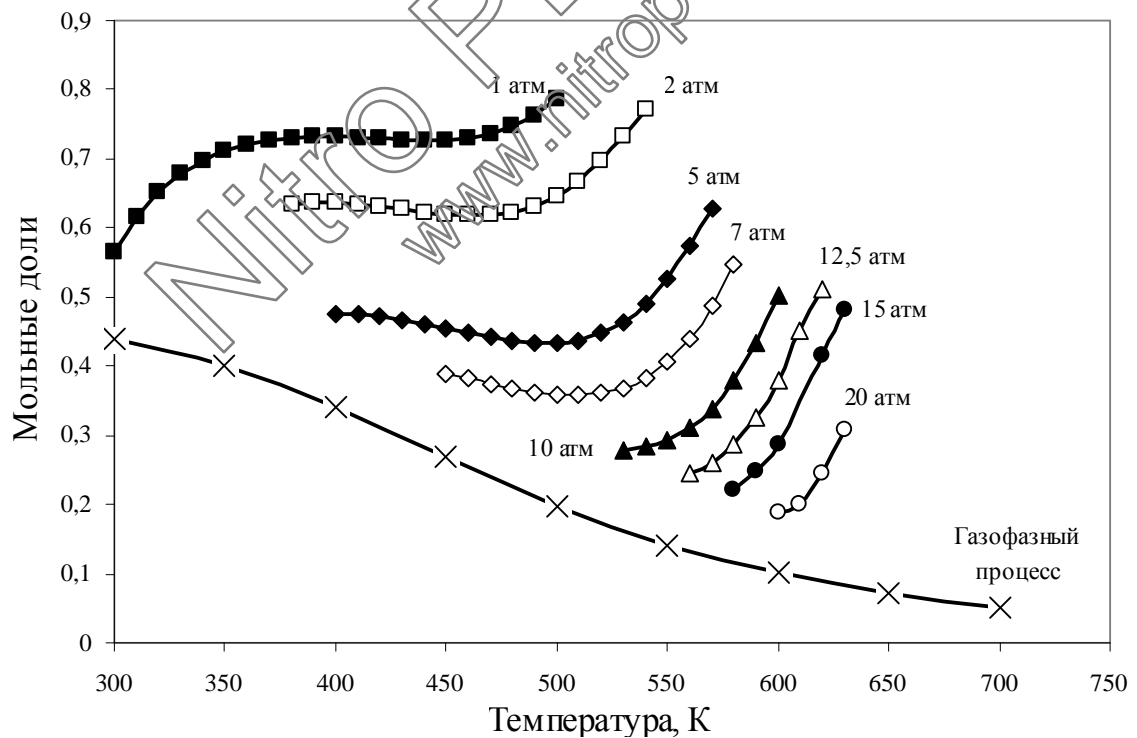


Рис. 5.3. Зависимость содержания ДФА в жидкой фазе от температуры и давления для гетерофазного процесса

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. 5.4. 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. %.

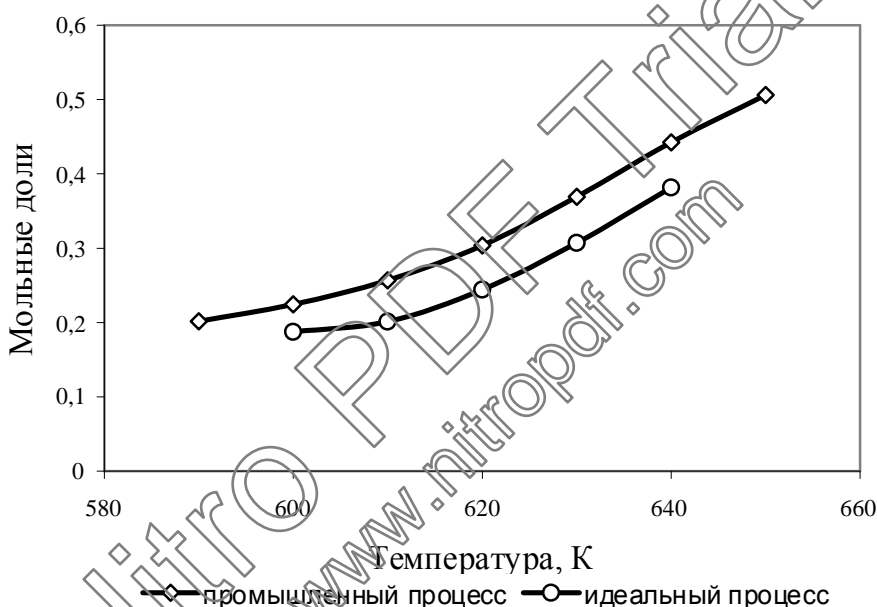


Рис. 5.4. Содержание ДФА в жидкой фазе для промышленного и «идеального» процессов при 20 атм.

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. 5.5 видно, что при 600 К и давлении-

ях 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.

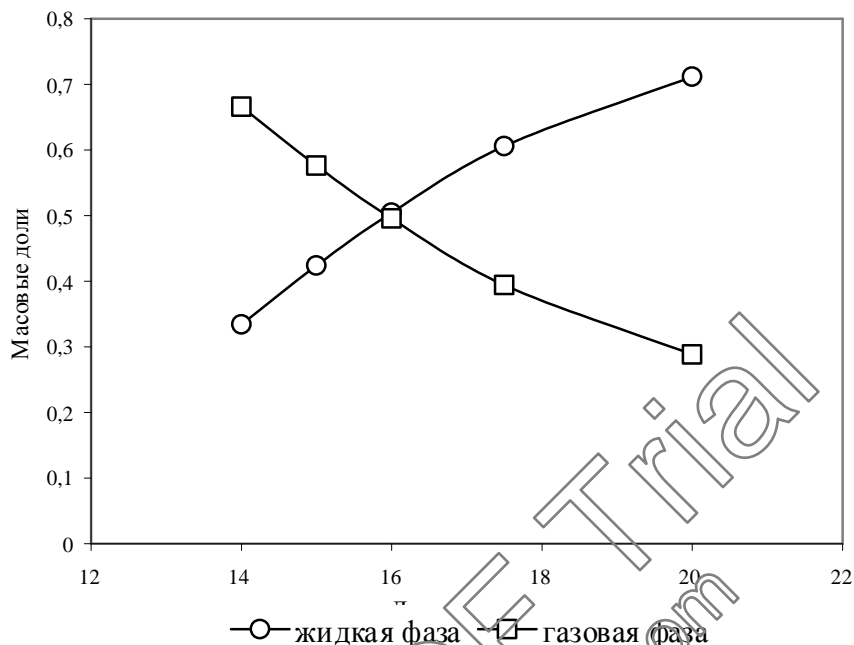


Рис. 5.5. Относительное количество жидкой и газовой фаз при 600 К

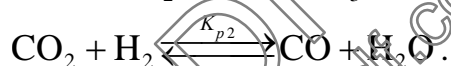
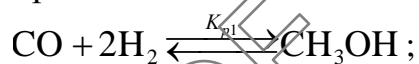
При увеличении давления относительное количество жидкой фазы увеличивается, а газовой уменьшается; уменьшается и количество анилина которое необходимо конденсировать и возвращать снова в процесс. Суммарный тепловой эффект технологического процесса складывается из положительного теплового эффекта реакции 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, меха-

низма, 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 ( $T=220\dots260^\circ\text{C}$ ,  $P=50\dots80$  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 таблице 5.5 приведен материальный баланс модельного процесса синтеза метанола в жидкой фазе при  $T=513$  К,  $P=66,6$  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.

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 5.5

Материальный баланс «жидкофазного» равновесного процесса синтеза метанола ( $T = 513 \text{ K}$ ,  $P = 66,6 \text{ атм}$ )

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 <sub>2</sub>	0,0749	0,0749	CO <sub>2</sub>	0,0624	0,0362	CO <sub>2</sub>	0,0622	0,0923	CO <sub>2</sub>	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub>	0,7395	0,7395	H <sub>2</sub>	0,4486	0,2606	H <sub>2</sub>	0,4469	0,6633	H <sub>2</sub>	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$
N <sub>2</sub>	0,0029	0,0029	N <sub>2</sub>	0,0029	0,0017	N <sub>2</sub>	0,0029	0,0043	N <sub>2</sub>	$8,62 \cdot 10^{-6}$	$8,22 \cdot 10^{-6}$
CH <sub>4</sub>	0,0353	0,0353	CH <sub>4</sub>	0,0353	0,0205	CH <sub>4</sub>	0,0350	0,0520	CH <sub>4</sub>	$2,59 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> O	0,0014	0,0014	H <sub>2</sub> O	0,0139	0,0081	H <sub>2</sub> O	0,0128	0,0190	H <sub>2</sub> O	0,0011	0,0011
CH <sub>3</sub> OH	–	–	CH <sub>3</sub> OH	0,1392	0,0808	CH <sub>3</sub> OH	0,0916	0,1360	CH <sub>3</sub> OH	0,0476	0,0454
Σ	1,0000	1,0000	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1,0000	0,5808	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,0031	0,0046	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,9969	0,9514
Растворитель, C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1,0000	1,0000									
Всего	2,0000		Всего	1,7216	1,0000		0,6738	1,0000		1,0479	1,0000

Таблица 5.6

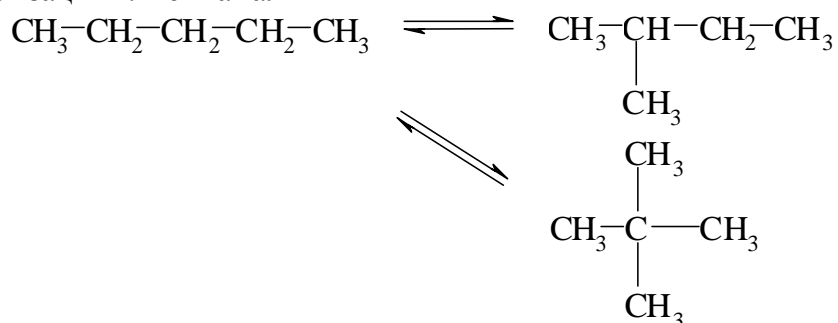
Материальный баланс газофазного равновесного процесса синтеза метанола  
( $T = 513 \text{ K}$ ,  $P = 66,6 \text{ атм}$ )

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 <sub>2</sub>	0,0749	0,0749	CO <sub>2</sub>	0,0664	0,0888
H <sub>2</sub>	0,7395	0,7395	H <sub>2</sub>	0,4789	0,6403
N <sub>2</sub>	0,0029	0,0029	N <sub>2</sub>	0,0029	0,0039
CH <sub>4</sub>	0,0353	0,0353	CH <sub>4</sub>	0,0353	0,0472
H <sub>2</sub> O	0,0014	0,0014	H <sub>2</sub> O	0,0099	0,0133
CH <sub>3</sub> OH	0,0000	0,0000	CH <sub>3</sub> 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

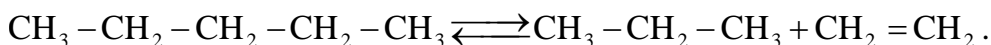
1. Используя метод «золотого сечения», найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2 - метилбутана при изомеризации *n*-пентана.



Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале  $400 \div 700 \text{ K}$ .

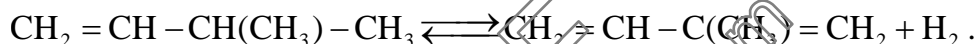


2. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации *n*-пентана (см. схему реакций к заданию 1). Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале 400 ÷ 700 К при давлении 5 ата. Учсть, что возможно протекание следующей реакции:

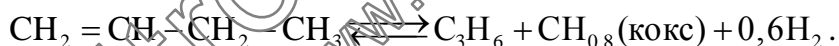


3. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена). В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутена: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции 500 ÷ 1100 К.

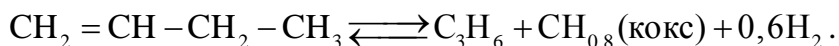
4. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – 2-метилбутена-1 и 3-метилбутена-1, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилбутена-2. Температурный интервал реакции – 400 ÷ 800 К; давление – 1 атм. Побочная реакция



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 равновесному выходу оксида углерода при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 800°C и давлении 20 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



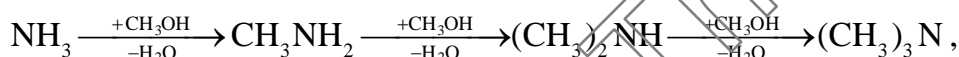
8. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному равновесному выходу водорода при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 800°C и давлении 20 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



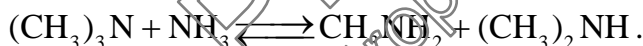
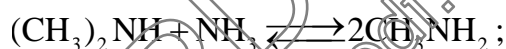
9. Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при 800°C и давлении 20 ата. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в конвертированном газе, после конденсации паров воды, равно 3,5:1. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



10. При аммонолизе метанола



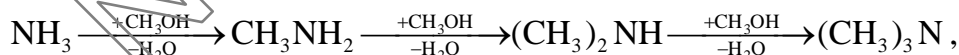
в случае необратимости записанных реакций, равновесие устанавливается за счет протекания реакций диспропорционирования:



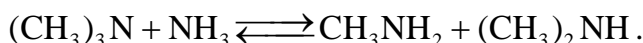
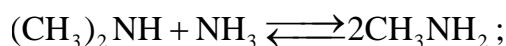
Реакцию проводят при 50 ата и 623 К.

Найти мольное соотношение метанола к аммиаку при котором достигается максимальный выход метиламина в равновесной смеси на выходе из реактора.

11. При аммонолизе метанола



в случае необратимости записанных реакций, равновесие устанавливается за счет протекания реакций диспропорционирования:



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 максимальный выход 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; CO<sub>2</sub> – 7,514; H<sub>2</sub> – 73,561; N<sub>2</sub> – 0,290; CH<sub>4</sub> – 3,694; H<sub>2</sub>O – 0,467.

Найти температуру при которой достигается максимальный выход метанола в равновесной смеси на выходе из реактора.

14. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному равновесному выходу оксида углерода 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 соотношение метанол/изобутен принять равным 1,02; фракция C<sub>4</sub> содержит 30% изобутена; давление для газофазного процесса – 1,6 ата; давление для жидкофазного – 10 ата.

16. Определить предельные температуры жидкофазного и газофазного процесса получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из метанола и *трет*-бутилового спирта при которых равновесный выход МТБЭ не ниже 0,9. Мольное соотношение метанол/*трет*-бутиловый спирт принять равным 1,02; давление для газофазного процесса – 1,2 ата; давление для жидкофазного – 4 ата. При газофазном процессе исходная спиртовая шихта на 80% разбавлена азотом.

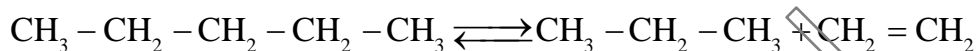
17. Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при 860°С и давлении 16 ата. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение H<sub>2</sub>:CO в конвертированном газе равно 3,5:1. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



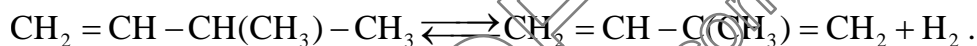
18. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному равновесному выходу оксида углерода при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 860°C и давлении 16 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



19. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации n-пентана (см. схему реакций к заданию 1). 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 атм. Побочная реакция



## 6. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕАКЦИОННОГО УЗЛА

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 экономических 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 себестоимость снижается при увеличении единичной мощности любого оборудования, в том числе и реактора. Понятна поэтому 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  $X_A = 0,95$ ,  $C_k = 4$  руб/кмоль, а отчисления на амортизацию выражаются уравнением  $Z_{\text{ам}} = (a / 8000)(C_{\text{об},0} + V \cdot C_{\text{об},V})$  [руб / ч], где  $a = 0,15$  и  $C_{\text{об},V} = 400$  руб/м<sup>3</sup>.

Затраты на катализатор составляют

$$Z_k = F_k \Pi_k = F_{A,0} \left( C_k / C_{A,0} \right) \Pi_k \text{ [руб / ч]}.$$

**Решение.** Объем реактора находим по кинетическому уравнению для аппарата полного смешения:

$$V = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{k \cdot C_k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} \text{ [м}^3\text{]}.$$

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 приравниваем 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  $\Pi_{\text{об},0} = 1500$  руб. и  $V = 4$  м<sup>3</sup>.

**Решение.** В данном случае минимизации подлежит сумма

$$\begin{aligned} \sum C_{R,\text{пер}} &= \frac{1}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} \left[ F_{A,0} \cdot \frac{C_k}{C_{A,0}} \cdot \Pi_k + \frac{a}{8000} \left( \Pi_{\text{об},0} + V \cdot \Pi_{\text{об},V} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{\Phi_R} \left[ \frac{C_k \cdot \Pi_k}{C_{A,0} \cdot X_A} + \frac{a}{8000} \cdot \frac{\Pi_{\text{об},0} + V \cdot \Pi_{\text{об},V}}{F_{A,0} \cdot X_A} \right]. \end{aligned}$$



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  $\Phi_R$ ,  $C_{A,0}$ ,  $X_A$  находим производную и приравняем ее нулю:

$$\frac{d \sum C_{R,пер}}{dC_k} = \frac{\Pi_k}{C_{A,0} \cdot X_A} - \frac{a}{8000} \cdot \frac{\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}}{V \cdot k \cdot C_k^2 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} = 0$$

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 инициированием имеется оптимум концентрации инициатора и температуры реакции. Это объясняется тем, что скорость распада инициатора описывается уравнением  $dC_i/dt = -k_0 \cdot C_i$ , а общая скорость реакции имеет по нему порядок 0,5, например:

$$dC_A/dt = -k_{эф} \cdot C_i^{0,5} \cdot C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y},$$

где  $k_{эф} = k \sqrt{k_0/k_t}$ ;  $k$  – константа лимитирующей стадии продолжения цепи;  $k_t$  – константа скорости обрыва цепи.

Делением этих выражений друг на друга получаем дифференциальное уравнение:

$$dC_i/dC_A = (k_0/k_{эф}) \cdot C_i^{0,5} \cdot C_A^{-n_A} \cdot C_Y^{-n_Y}.$$

Оно показывает, что удельный расход инициатора растет с повышением его концентрации и отношения  $k_0/k_{эф} = \sqrt{k_0 \cdot k_t}/k$ . 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  $k_0/k_{эф} = \sqrt{k_0 \cdot k_t}/k$  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. Противопос-

тавление 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  $\text{Ц}_{\text{и}} = 200 \text{ руб/кмоль}$ , амортизационные отчисления по реакционному узлу описываются уравнением

$$\sum A_{\text{пер}} = \frac{0,15}{8000} (\text{Ц}_{\text{об},0} + V \cdot \text{Ц}_{\text{об},V}) \text{ [руб/ч]},$$

где  $\text{Ц}_{\text{об},V} = 3000 \text{ руб/м}^3$ , 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:

$$\frac{C_{\text{и},0}}{C_{A,0} \cdot X_A} = \frac{k_0}{k_{\text{эф}}} \cdot \frac{[C_{\text{и},0} \cdot (1 - X_{\text{и}})]^{0,5}}{X_{\text{и}}}.$$

Отсюда начальная концентрация инициатора, обеспечивающая заданную степень конверсий  $X_A$ , будет равна

$$C_{\text{и},0} = \left( \frac{k_0}{k_{\text{эф}}} \cdot C_{A,0} \cdot X_A \right)^2 \frac{(1 - X_{\text{и}})}{X_{\text{и}}^2}$$

Для ее расчета находим  $k_0$ ,  $k_{\text{эф}}$  и  $k_0/k_{\text{эф}}$  для ряда температур через пятиградусные интервалы по уравнению  $\ln(k_T/k_{350}) = -(E_i/R) \cdot (1/T - 1/350)$ :

$T, \text{ K}$	330	335	340	345	350	355
$k_0, \text{ ч}^{-1}$	0,20	0,37	0,66	1,16	2,00	3,41
$k_{\text{эф}}, \text{ л}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{ч}^{-1}$	2,1	3,2	4,7	6,9	10	14,4
$k_0/k_{\text{эф}}$	0,096	0,117	0,140	0,168	0,200	0,237
$C_{\text{и},0}$	0,0072	0,0105	0,0152	0,0218	0,0309	0,0433

Из часового экономического баланса находим уравнение для суммы переменных затрат:

$$\sum C_{R,\text{пер}} = \frac{1}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} \left[ F_{A,0} \cdot \text{Ц}_{\text{и}} \cdot + \frac{0,15}{8000} (\text{Ц}_{\text{об},0} + V \cdot \text{Ц}_{\text{об},V}) \right] =$$

$$= \frac{C_{и,0} \cdot \Pi_{и}}{C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{0,15 \cdot \Pi_{об,0}}{8000 \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{0,15 \cdot V \cdot \Pi_{об,V}}{8000 \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}.$$

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:

$$\sum C_{R,пер} = \frac{C_{и,0} \cdot \Pi_{и}}{C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{0,15 \cdot \Pi_{об,V}}{8000 \cdot k_{эф} \cdot [C_{и,0} \cdot (1 - X_{и})]^{0,5} \cdot \Phi_R}.$$

Оптimum при постоянной селективности не зависит от  $\Phi_R$ , поэтому рассчитываем  $\sum C_{R,пер}$  при  $\Phi_R = 1$  и найденным значениям  $k_{эф}$  и  $C_{и,0}$ , при разных температурах:

$T, K$	330	335	340	345	350	355
$\sum C_{R,пер}$	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.

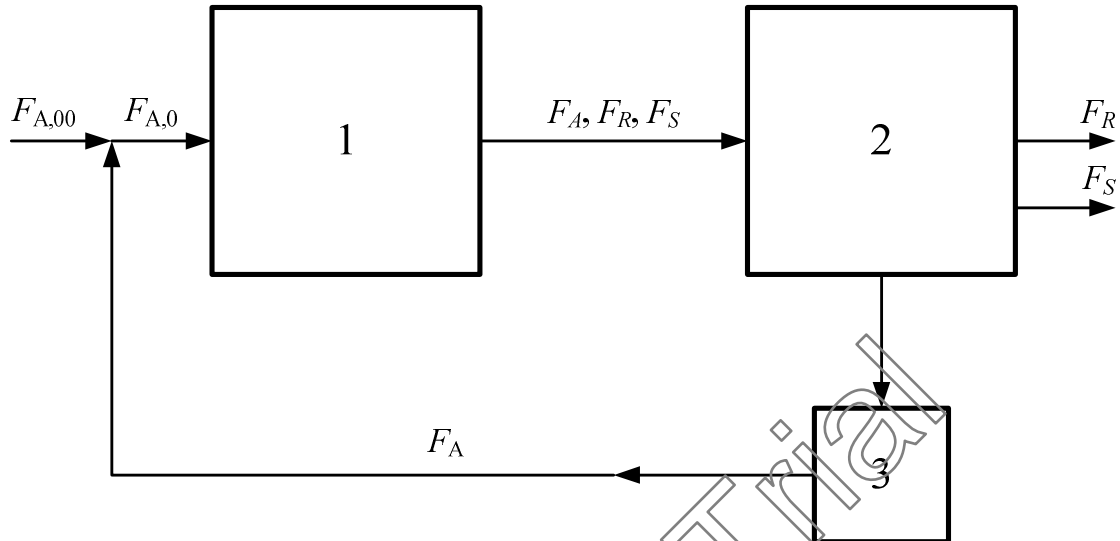


Рис. 6.1. Схема потоков при рециркуляции непревращенного реагента: 1 - реакционный узел; 2 - блок отделения непревращенного реагента; 3 - блок рециркуляции.

**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  $C_A=20 \text{ руб/кмоль}$ , энергетические затраты на выделение и рециркуляцию непревращенного вещества  $A$  составляют  $3 \text{ руб/кмоль}$ , амортизационные отчисления по реакционному узлу, стадии отделения непревращенного вещества  $A$  и его рециркуляции описываются уравнением  $\sum A_{\text{пер}} = \frac{0,20 \cdot C_{\text{об}}}{8000} [\text{руб/ч}]$ , где  $C_{\text{об}}=50000 \text{ руб}$  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  $7 \text{ руб/кмоль}$ .

**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)

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

Часовой экономический баланс по переменным затратам в общем виде будет равен

$$F_R \sum C_{R,\text{пер}} = F_{A,00} \cdot \Pi_A - F_S \cdot \Pi_S + \sum A_{\text{пер}} + F_A \cdot \mathcal{E}_{\text{пер}},$$

откуда сумма переменных слагаемых себестоимости составит:

$$\begin{aligned} \sum C_{R,\text{пер}} &= \frac{F_{A,00} \cdot \Pi_A}{F_{A,00} \cdot \Phi_R} - \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R)}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} \cdot \Pi_S + \frac{0,20 \cdot 50000}{8000 \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{F_A}{F_R} \cdot \mathcal{E}_{\text{пер}} = \\ &= \frac{\Pi_A}{\Phi_R} - \frac{(1 - \Phi_R)}{\Phi_R} \cdot \Pi_S + \frac{1,25}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{1 - X_A}{X_A \cdot \Phi_R} \cdot \mathcal{E}_{\text{пер}}. \end{aligned}$$

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
$\Phi_R$	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
$\frac{1 - X_A}{X_A \cdot \Phi_R} \cdot \mathcal{E}_{\text{пер}}$	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.

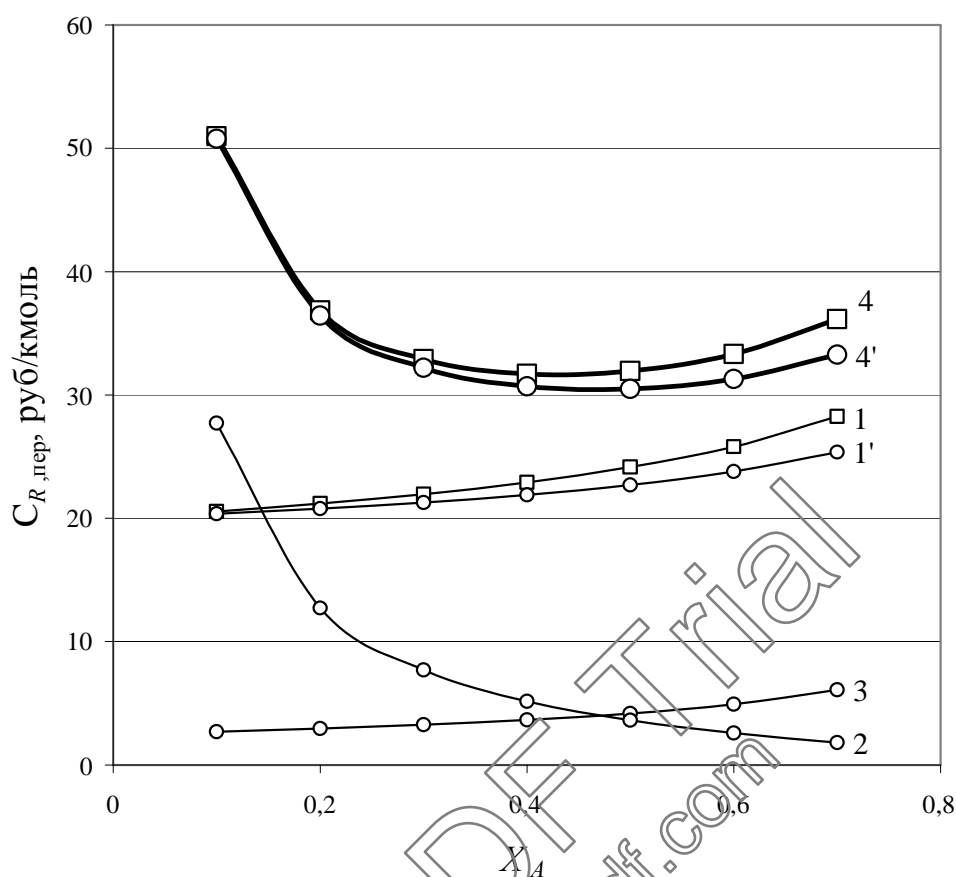
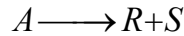


Рис. 6.2. Зависимость переменных слагаемых себестоимости от степени конверсии: 1 – материальные затраты без утилизации побочного продукта; 1' – то же с утилизацией последнего; 2 – энергетические расходы, связанные с отделением и рециркуляцией непревращенных реагентов; 3 – амортизационные отчисления; 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  $\frac{C_A}{\Phi_R}$  превращается в  $\frac{C_A}{(X_A \cdot \Phi_R)}$  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  $0,07 \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ . Цена вещества  $A$  равна  $3500 \text{ руб/кмоль}$ . 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,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $C_{A,0}$  – начальная концентрация вещества  $A$ ,  $\text{кмоль/м}^3$ ;  $F_R$  – мольный расход вещества  $R$ ,  $\text{кмоль/с}$ ;  $V_p$  – реакционный объем двух реакторов,  $\text{м}^3$ ;  $\Pi_A$  – цена вещества  $A$ ,  $\text{руб/кмоль}$ ;  $\Pi_{\text{обс}}$  – затраты на обслуживание реакторов,  $\text{руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ;  $\tau$  – суммарное время пребывания в двух реакторах,  $\text{с}$ ;  $X_A$  – суммарная степень конверсии вещества  $A$  в двух реакторах.

Суммарное время пребывания  $\tau$  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  $\tau_2$  на  $\tau_1$ , 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:

$$X_1 = \frac{2,68 - 0,68 \cdot X_A}{2} - \sqrt{\frac{(2,68 - 0,68 \cdot X_A)^2}{4} - X_A}.$$

Задаваясь конечной степенью конверсии реагента  $A$ , последовательно рассчитываем  $X_1$ ,  $\tau = 2,68 \cdot X_1 / [k \cdot (1 - X_1)]$  и  $S_R$ . Результаты сведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1.

Зависимость себестоимости продукта  $R$  от степени конверсии исходного реагента

$X_A$	$X_1$	$\tau$ , 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

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.

**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;



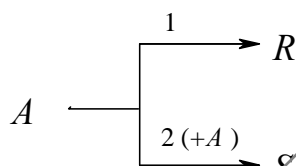
- для проведения реакций между газами и жидкостями над жидкими катализаторами и т.д.

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.

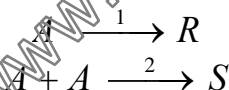
Для примера рассмотрим более подробно систему необратимых параллельных реакций



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

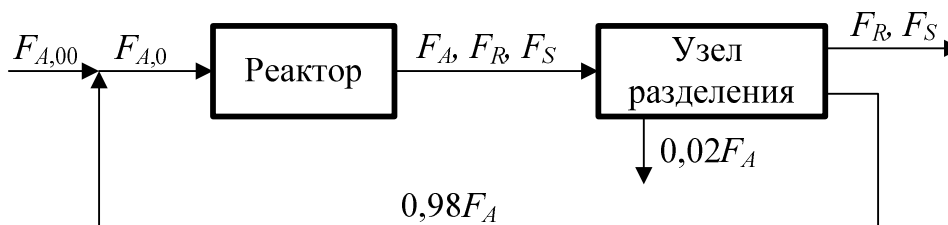


можно проводить в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения объемом  $0,8 \text{ м}^3$ . Производственные затраты на обслуживание обоих типов реакторов одинаковы и составляют  $0,0038 \text{ руб}/(\text{с м}^3)$ . Константы скорости:  $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,002 \text{ м}^3/(\text{кмоль с})$ . 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:



$$S_A = \frac{(F_{A,0} - 0,98F_A) \cdot \text{Ц}_A}{F_R} \text{ [руб/кмоль]};$$

$$S_{\text{обс}} = \frac{V_p \cdot \text{Ц}_{\text{обс}}}{F_R} \text{ [руб/кмоль]},$$

где:  $F_R$  – мольный расход вещества  $R$ , кмоль/с;  $V_p$  – реакционный объем реактора, м<sup>3</sup>;  $\text{Ц}_A$  – цена вещества  $A$ , руб/кмоль;  $\text{Ц}_{\text{обс}}$  – затраты на обслуживание реактора, руб·с<sup>-1</sup>·м<sup>-3</sup>.

Задавая степень конверсии исходного реагента  $A$ , последовательно вычисляем:

селективность для РИС

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

селективность для РИВ  $\Phi_{R, \text{РИВ}} = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \varphi_R dX_A$ ,

$F_{A,0}$  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 тира реактора

$X_A$	Селективность		Молярная 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
<b>0,409</b>	<b>0,779</b>	<b>0,725</b>	<b>0,001781</b>	<b>0,002502</b>	<b>0,000567</b>	<b>0,000742</b>	<b>23,85</b>	<b>23,97</b>
0,5	0,806	0,737	0,001190	0,001860	0,00048	0,000686	24,04	23,81
<b>0,556</b>	<b>0,824</b>	<b>0,745</b>	<b>0,000930</b>	<b>0,001566</b>	<b>0,000426</b>	<b>0,000649</b>	<b>24,39</b>	<b>23,78</b>
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
0,95	0,977	0,808	0,000052	0,000365	0,000048	0,000280	77,68	28,19

Ответ: минимальная себестоимость продукта  $R$  23,78 руб/кмоль достигается при проведении процесса в РИВ, при этом молярная 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.

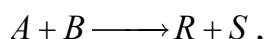
Отметим, что оптимальные условия процесса не сохраняются постоянными – при каждом усовершенствовании производства, при пересмотре оптовых цен на химикаты, энергию и оборудование или при повышении заработной платы они изменяются. Следует добавить также, что научно обоснованная оптимизация по экономическим 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 по-

следующих 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

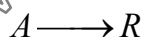


где  $R$  – продукт реакции. Константа скорости  $k = 0,0078 \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{кмоль})$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,0000254 \text{ кмоль/с}$ ; производительность реакционного узла по целевому 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 руб/(с·м<sup>3</sup>); проточного РИВ – 0,0182 руб/(с·м<sup>3</sup>).

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 м<sup>3</sup>; 1,22.  
РИВ – 415,75 руб/кмоль; 0,00536 руб/с; 0,122 м<sup>3</sup>; 1,61.

#### 2. Жидкофазная реакция

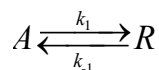


Уравнение скорости  $r_A = k \cdot C_A^{1,5}$ . Константа скорости реакции  $k = 0,049 \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^3)^{-0,5}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$ . Цена вещества  $A$  – 5,6 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора составляют 0,00185 руб/(с·м<sup>3</sup>). Затраты на выделение продукта равны 1,1 руб/(кмоль непрореагировавшего вещества  $A$ ). При отделении продукта теряется 10%. Непрореагировавшее вещество  $A$  в дальнейшем не используется.

Определить минимальную себестоимость продукта при проведении процесса в непрерывнодействующих 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 руб/кмоль. Объем реактора смешения  $V_p = 1,4 \text{ м}^3$ , производственные затраты на его обслуживание – 0,0062 руб/( $\text{м}^3 \cdot \text{с}$ ). Объем реактора вытеснения  $V_p = 1,4 \text{ м}^3$ , производственные затраты на его обслуживание – 0,008 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 руб/(кмоль непрореагировавшего  $A$ ). Оптовая цена продукта  $R$  – 28,4 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  $\text{м}^3/\text{с}$ ; 22,22 руб/кмоль. РИВ – 0,00542 руб/с; 22,18 руб/кмоль. 2. РИС – 0,00570  $\text{м}^3/\text{с}$ ; 22,02 руб/кмоль. РИВ – 0,00507  $\text{м}^3/\text{с}$ ; 22,06 руб/кмоль.

#### 4. Реакция

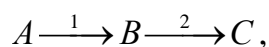


где  $R$  – продукт реакции. Константа скорости реакции  $k = 0,00065 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A,0} = 0,085 \text{ кмоль/м}^3$ . Реакцию предполагается проводить в четырех реакторах идеального смешения, равных по объему. Производственные затраты на обслуживание одного реактора составляют 0,00052 руб/( $\text{с} \cdot \text{м}^3$ ), двух реакторов – 0,00042 руб/( $\text{с} \cdot \text{м}^3$ ), трех реакторов – 0,00037 руб/( $\text{с} \cdot \text{м}^3$ ), четырех реакторов – 0,00035 руб/( $\text{с} \cdot \text{м}^3$ ). Цена вещества  $A$  за 1 кмоль – 3,5 руб/кмоль.

Определить оптимальные скорости подачи, необходимые 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 – 24.39 руб/кмоль, 939 с, 0.379; 2 – 19.53 руб/кмоль, 1138 с, 0.467; 3 – 17.44 руб/кмоль, 1247 с, 0.512; 4 – 16.53 руб/кмоль, 1302 с, 0.536.

5. Целевой продукт  $B$  получают при последовательных реакциях первого порядка:



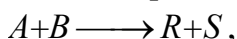
в изотермических условиях – в реакторе идеального вытеснения объемом 2,5  $\text{м}^3$ . Из экспериментальных данных известно, что  $k_1 = 0,1 \text{ ч}^{-1}$  и  $k_2/k_1 = 0,5$ . Оптовая цена реагента равна 300 руб/кмоль, энергетические затраты на

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  $0,2 \cdot C_{об}/8000$  [руб/ч], где  $C_{об} = 200000$  руб. Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A,0} = 2$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Найти оптимальную степень конверсии в условиях рециркуляции непревращенного реагента  $A$ , если побочный продукт утилизируется и его товарная цена составляет 20 руб/кмоль.

Ответ: 365,78 руб/кмоль; 0,281.

6. В результате необратимой реакции второго порядка



протекающей в водной среде, образуется продукт  $R$ . Константа скорости реакции  $k = 0.002$  м<sup>3</sup>/(с·кмоль). Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A,0} = 0,16$  кмоль/м<sup>3</sup>; 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.

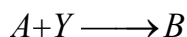
Продукт экстрагируют из реакционной среды, а непрореагировавшую часть веществ  $A$  и  $B$  в дальнейшем не используют, так как их рециркуляция невозможна.

Производственные затраты на обслуживание РИС равны 0,004 руб/(с·м<sup>3</sup>), а на обслуживание РИВ равны 0,015 руб/(с·м<sup>3</sup>).

Для обоих реакторов определить соотношение исходных реагентов и необходимый объем реактора, при которых достигаются минимальные производственные затраты, на проведение процесса в изотермических условиях, без учета затрат на дополнительный подогрев и экстрагирование продукта.

Ответ: РИС – 1,11; 0,692 м<sup>3</sup>; 0,00671 руб/с; РИВ – 1,40; 0,265 м<sup>3</sup>; 0,00930 руб/с.

7. Реакцию

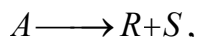


проводят в жидкой фазе в реакторе полного смешения в присутствии инициатора. Реагент  $A$  является растворителем, а  $Y$  – газом, барботирующим через жидкость, вследствие чего их концентрации постоянны,  $C_{A,0} = 10$  кмоль/м<sup>3</sup>. Реакция имеет псевдонулевые порядки по реагентам, и ее скорость описывается уравнением  $r_A = 100 \cdot C_I^{0,5}$ ; уравнение скорости распада инициатора  $r_I = 2,0 \cdot C_I$  [кмоль/(м<sup>3</sup>·ч)]. Степень конверсии инициатора – 0,95. Скорость подачи исходного реагента  $A$  в реактор – 0,5 м куб./с. 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, м<sup>3</sup>.

Найти оптимальную с точки зрения себестоимости начальную концентрацию инициатора для проведения реакции  $A+Y \longrightarrow B$ .

Ответ: 0,000637 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,04754 руб/кмоль.

### 8. Необратимую реакцию



(где  $R$  – продукт реакции) предполагается проводить в каскаде из двух реакторов. Константа скорости – 0,00065 с<sup>-1</sup>; начальная концентрация вещества  $A$  на входе в реакционный узел – 0,095 кмоль/м<sup>3</sup>.

Имеется:

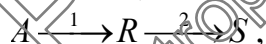
- 1) реактор идеального смешения рабочим объемом 0,5 м<sup>3</sup> (Реактор 1);
- 2) реактор идеального смешения рабочим объемом 0,8 м<sup>3</sup> (Реактор 2);
- 3) реактор идеального вытеснения объемом 1 м<sup>3</sup> (Реактор 3).

Производственные затраты на обслуживание реакторов – 0,0038, 0,0031, 0,0074 руб/(м<sup>3</sup>·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.

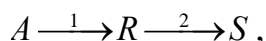
Константы скорости реакций  $k_1 = 0,01$  с<sup>-1</sup>;  $k_2 = 0,024$  с<sup>-1</sup>. Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,12$  кмоль/м<sup>3</sup>; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,0254$  кмоль/с.

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·м<sup>3</sup>). Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003$  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 м<sup>3</sup>; 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.

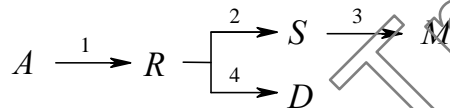
Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,0254 \text{ кмоль/с}$ .

Цена вещества  $A$  – 14 руб/кмоль; вещества  $R$  – 68 руб/кмоль; вещества  $S$  – 10 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора –  $0,0052 \text{ руб/(с}\cdot\text{м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . 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:  $7,4 \text{ м}^3$ ;  $0,259$ ;  $0,0780 \text{ руб/с}$ .

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  $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; 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 обслуживание реактора –  $0,0052 \text{ руб/(с}\cdot\text{м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S + F_M + F_D) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется 10% вещества  $A$ , 5% вещества  $R$  и по 2% веществ  $S$ ,  $M$ ,  $D$ . Вещество  $A$  можно использовать повторно.

Ответ:  $1,66 \text{ м}^3$ ;  $0,288$ ;  $0,0272 \text{ руб/с}$ .

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:  $0,00357 \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $66,54 \text{ руб/кмоль}$ .

13. В непрерывном РИС объемом  $0,9 \text{ м}^3$  протекают 2 реакции:



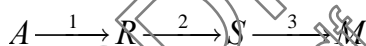
где  $R$  – продукт реакции;  $S$  – побочный продукт. Константы скорости:  $k_1 = 0,009 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ;  $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ . Концентрации исходных веществ на входе в реактор  $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ .

Цена вещества  $A$  –  $25 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $B$  –  $10 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $R$  –  $120 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $S$  –  $8 \text{ руб/кмоль}$ . 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:  $0,0525 \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $0,140$ ;  $0,5068 \text{ руб/с}$ .

14. Жидкофазная реакция



протекает в непрерывном РИВ объемом  $1,8 \text{ м}^3$  без изменения плотности реакционной массы.

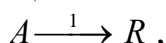
Константы скорости:  $k_1 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0024 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_3 = 0,0008 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ .

Цена вещества  $A$  –  $25 \text{ руб/кмоль}$ . 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 параллельную реакцию

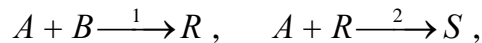


предполагается проводить в каскаде реакторов идеального смешения, равных по объему. В наличии имеются 3 типа реакторов рабочим объемом  $0,5$ ;  $0,8$  и  $1,3 \text{ м}^3$ . Производственные затраты на обслуживание каскада реакторов: первого типа –  $0,0038 \text{ руб/с}\cdot\text{м}^3$ ; второго –  $0,0033 \text{ руб/с}\cdot\text{м}^3$ ; 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  $C_{A,0} = 0,12$  кмоль/м<sup>3</sup>; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,0000254$  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  $A$ .

Определить тип и число реакторов в каскаде, чтобы обеспечить минимальную себестоимость при производстве продукта  $R$  [руб/кмоль]. Определить производительность системы по продукту.

16. В непрерывном РИС объемом  $0,9$  м<sup>3</sup> протекают 2 реакции:



где  $R$  – продукт реакции;  $S$  – побочный продукт. Константы скорости:  $k_1 = 0,009$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с);  $k_2 = 0,0011$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с). Концентрации исходных веществ на входе в реактор  $C_{A,0} = 1,2$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{B,0} = 1,2$  кмоль/м<sup>3</sup>.

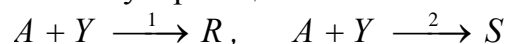
Цена вещества  $A$  – 25 руб/кмоль; вещества  $B$  – 10 руб/кмоль; вещества  $R$  – 120 руб/кмоль; вещества  $S$  – 8 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора определяются выражением  $Z_{\text{обсл.}} = 0,0052 \cdot V_p + 0,0012$  руб/с; затраты на разделение реакционной смеси  $Z_{\text{разд.}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003$  руб/с. Затраты на организацию подачи и рециркуляции исходных веществ  $Z_{\text{рец.}} = 3,5 \cdot W_B + 1,2 \cdot (F_A + F_B)$  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.

17. Реакция  $A+B \longrightarrow R+S$ , где  $R$  – продукт реакции, протекает в непрерывном реакторе идеального смешения. Константа скорости  $k = 0,0078$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с); концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,12$  кмоль/м<sup>3</sup>; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,0000254$  кмоль/с; производительность реакционного узла по целевому продукту  $R$   $F_R = 0,0000129$  кмоль/с. Цена вещества  $A$  – 14 руб/кмоль; вещества  $B$  – 68 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание проточного РИС –  $0,0038$  руб/(с·м<sup>3</sup>). 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.

18. Жидкофазную параллельную реакцию:



проводят в реакторе идеального смешения.

Константы скорости при 298 К, м<sup>3</sup>/(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/м<sup>3</sup>:  $C_{A,0} = 0,12$ ;  $C_{Y,0} = 0,15$ . Скорость подачи  $F_{A,0} = 0,00254$  кмоль/с.

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: 182 К; 0,06529 руб/с; 0,00254 кмоль/с.

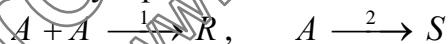
19. Жидкофазная автокаталитическая реакция  $A \rightarrow R$ , описываемая уравнением  $r_A = (k + k_{авт} \cdot C_R) \cdot C_A$ , проводится в реакторе идеального смешения.

Константы скорости  $k = 0,0048$  1/с;  $k_{авт} = 0,0064$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с). Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор – 0,12 кмоль/м<sup>3</sup>; скорость подачи – 0,00254 кмоль/с. Цена вещества  $A$  – 16 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание: проточного РИС – 0,38 руб/(с·м<sup>3</sup>).

Определить объем реактора, обеспечивающий минимальную себестоимость продукта.

Ответ: 864,45 руб/кмоль  $R$ ; 0,7309 м<sup>3</sup>; 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 м<sup>3</sup>.

Производственные затраты на обслуживание реакторов: первого типа – 0,0038 руб/(с·м<sup>3</sup>); второго – 0,0033 руб/(с·м<sup>3</sup>); третьего – 0,0029 руб/(с·м<sup>3</sup>). Константы скорости:  $k_1 = 0,00252$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с);  $k_2 = 0,00063$  1/с. Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор – 1,2 кмоль/м куб.

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  $R$ .

## ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочкарев В.В., Ляпков А.А. Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза. Сборник примеров и задач. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 96 с.
2. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.
3. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
4. Беспалов А. В., Харитонов Н. И. Системы управления химико-технологическими процессами. Учебное пособие для вузов. – М.: Изд-во: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 696 с.
5. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Волин Ю.М. Методы оптимизации химико-технологических процессов. Учебное пособие. – Казань: Изд-во: КДУ, 2007. – 424 с.
6. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 448 с.
7. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. – М.: Химия, 1975. – 576 с.
8. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. – Л.: Химия, 1977. – 264 с.
9. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Процедура решения системы нелинейных уравнений модифицированным методом Ньютона-Рафсона

```
{*****}
procedure noLineUraw(n: integer; e: real; intX: massiv2; var f,x: massiv);
{*****}
{
    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 Rmatr
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;
Type matrix = array[1..20,1..20] of real;
var
    b,dX,Xopt,Xold : massiv;
    a : 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*)
(*1*) 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;
(*2*)
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; 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,F0,F1,F2,F3 :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;
{*****}
procedure rmatr(n:integer; var a:matrix);
{ Процедура обращения квадратной матрицы A[i,j] методом Жордана }
{ Составитель - Бочкарев В.В. }
var x :array [1..20] of real;

```

```

        s      :array [1..21] of real;
        K1     :integer;
{*****}
procedure revers;
label L4,L5,L8;
var i,j,index,K2: integer;
begin
  if a[K1,K1]<>0 then goto L5;
  (* определение ненулевого элемента *);
  for i:=K1 to n do
    begin
      index:=i; if a[i,K1]<>0 then begin K2:=i; goto L4; end { end if }
    end; (* end for *);
  if index=n then begin
    writeln('ранг матрицы = 0');
    Halt;
  end;
L4:(*перестановка строк*);
  for i:=1 to n do begin
    s[n+1]:=a[K1,i];
    a[K1,i]:=a[K2,i];
    a[K2,i]:=s[n+1];
  end;(* end for *);
L5:s[n+1]:=a[K1,K1];
  for i:=1 to n do begin;
    s[i]:=a[i,K1];
    x[i]:=a[K1,i];
  end;{ end for }
  for i:=1 to n do
    for j:=1 to n do
      begin
        if i=K1 then
          if j=K1 then
            begin a[i,j]:=1/s[n+1]; goto L8; end
          else
            begin a[i,j]:=-a[i,j]/s[n+1]; goto L8; end
          end
        else
          if j=K1 then
            begin a[i,j]:=a[i,j]*s[n+1]; goto L8; end
          else
            a[i,j]:=a[i,j]-s[i]*x[j]/s[n+1];
        end;
      end; { end for i,j }
    end;(* end revers *)
{*****}
begin
  K1:=1;
  while K1<=n do begin
    revers;
    K1:=K1+1;
  end { end while }
end; { end rmatr }
{*****}
begin
  iteration:=0; m:= 50; MinSqrF:=1.0E+37; eps:=e*20;
nachalo:
  systemUraw; 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;
    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 итераций', iteration-1);
    goto fin; end;
(* обращение матрицы *)
rmatr(n,a);
(* 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]/Xold[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;
{***** Конец процедуры noLineUraw *****}
{*****}

```



Учебное издание

---

---

**БОЧКАРЕВ Валерий Владимирович**

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Научный редактор доктор химических наук,  
профессор **В.М. Сутягин**

Редакторы **О.Н. Свинцова,**  
**Р.Д. Игнатова**

Компьютерная верстка **В.В. Бочкарев**

Дизайн обложки **Т.А. Фатеева**

Подписано к печати 00.00.2010. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл.печ.л. 000. Уч.-изд.л. 000.

Заказ ХХХ. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



**ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.