

В.Ю. Прокофьев, А.В. Кунин, Н.Е. Гордина

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Иваново

2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

В.Ю. Прокофьев, А.В. Кунин, Н.Е. Гордина

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Иваново 2019

Прокофьев, В.Ю.

Моделирование химико-технологических процессов в производстве неорганических веществ: учеб. пособие / В.Ю. Прокофьев, А.В. Кунин, Н.Е. Гордина; Иван. гос. хим.-технол. ун-т, – Иваново, 2019. – 127 с.

В учебном пособии описаны типы математических моделей, виды и этапы математического моделирования. Рассмотрены вопросы математического моделирования кинетики химических реакций с учетом механизма процесса, а также степени превращения и полноты реакции. Описаны методы упрощения математических моделей и примеры кинетики химических реакций. Дана классификация химических реакторов и методов их математического моделирования. Представлены лабораторные работы математического моделирования стационарных и нестационарных химико-технологических процессов, а также экспериментального исследования кинетики химических реакций.

Предназначено для студентов химико-технологических специальностей, обучающихся по направлению «Химическая технология».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор А.Г. Липин
(Ивановский государственный химико-технологический университет);

доктор химических наук, профессор А.М. Ефремов
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Прокофьев В.Ю., Кунин А.В.,
Гордина Н.Е., 2019

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ТИПЫ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ.....	8
1.1. Модели с сосредоточенными параметрами.....	9
1.2. Модели с распределенными параметрами.....	9
1.3. Динамические модели.....	10
1.4. Статические модели.....	10
2. ВИДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	11
2.1. Физическое моделирование.....	11
2.2. Математическое моделирование.....	12
2.3. Принципы математического моделирования процессов химической технологии.....	13
3. ЭТАПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	17
3.1. Первый этап моделирования.....	17
3.2. Второй этап моделирования.....	18
3.3. Третий этап моделирования.....	21
3.4. Четвертый этап моделирования.....	22
3.5. Пятый этап моделирования.....	25
3.6. Шестой этап моделирования.....	25
3.7. Седьмой этап моделирования.....	26
4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	27
4.1. Классификация реакций.....	27
4.2. Скорость химической реакции.....	27
4.3. Кинетические уравнения.....	28
4.4. Механизм химической реакции. Простые и сложные реакции.....	29
4.5. Степень превращения.....	33
4.6. Степень полноты реакции.....	34
4.7. Стехиометрические уравнения. Стехиометрическая матрица.....	34
4.8. Методы упрощения математической модели кинетики.....	35

4.8.1. Стехиометрически линейно-зависимые и стехиометрически линейно независимые реакции.....	35
4.8.2. Линейные инварианты.....	39
4.8.3 Ключевые вещества.....	42
4.9. Этапы идентификации математической модели кинетики химических реакций.....	43
4.9.1. Формулирование гипотез о возможных механизмах реакции.....	44
4.9.2. Разработка математической модели кинетики химических реакций.....	44
4.9.3. Формулирование критерия адекватности.....	46
4.9.4. Отыскание кинетических констант (параметрическая идентификация модели).....	48
4.10. Примеры моделирования кинетики.....	49
5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ.....	54
5.1. Классификация химических реакторов.....	56
5.2. Математические модели процесса в реакторе.....	57
5.2.1. Математические модели реакторов идеального смешения.....	58
5.2.2. Математические модели химических реакторов идеального вытеснения.....	62
5.2.3. Каскад реакторов идеального смешения.....	65
5.3. Сравнение химических реакторов идеального смешения и идеального вытеснения и каскада РИС.....	66
6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	69
6.1. Математическое моделирование стационарного химико- технологического процесса. Конверсия природного газа.....	69
6.1.1. Моделирование процесса паровой конверсии природного газа.....	70
6.1.2. Моделирование процесса пароуглекислотной конверсии природного газа.....	77
6.1.3. Моделирование процесса парокислородной конверсии природного газа.....	82

6.1.4. Моделирование процесса паровоздушной конверсии природного газа.....	87
6.1.5. Задание на лабораторную работу.....	92
6.1.6. Контрольные вопросы.....	94
6.2. Математическое моделирование нестационарного химико-технологического процесса. Кинетика обратимой химической реакции в реакторе идеального перемешивания в изотермическом и адиабатическом режимах.....	95
6.2.1. Моделирование нестационарного процесса в изотермических условиях.....	95
6.2.2. Моделирование нестационарного процесса в адиабатических условиях.....	97
6.2.3. Задание на лабораторную работу.....	99
6.2.4. Контрольные вопросы.....	102
6.3. Экспериментальное исследование кинетики химических реакций.....	103
6.3.1. Интегральный метод анализа опытных данных.....	104
6.3.2. Дифференциальный метод анализа опытных данных.....	107
6.3.3. Контрольные вопросы.....	111
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	112
Пример расчета теплоемкости и энтальпии.....	112
Пример решения системы нелинейных алгебраических уравнений.....	113
Пример решения системы дифференциальных уравнений для изотермического режима.....	114
Пример решения системы дифференциальных уравнений для адиабатического режима.....	115
Пример анализа опытных данных интегральным методом с использованием пакета программ Excel.....	116
Пример анализа опытных данных дифференциальным методом с использованием пакета программ Excel.....	120
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Процессы химической технологии являются сложными химико-технологическими системами. Сложность этих систем заключается в том, что явления, протекающие в них, имеют детерминированно-стохастическую природу, которая заключается в наложении стохастических (вероятностных) особенностей гидродинамической обстановки в аппарате на процессы массо- и теплопереноса и химического превращения. Для изучения таких систем используют математическое моделирование, под которым понимают изучение свойств объекта системы и процесса с помощью математической модели.

Цель математического моделирования — определение оптимальных условий протекания процесса, перенос результатов на объект и управление этим объектом.

Математической моделью называют описание явления или процесса, выраженное с помощью математических уравнений, отражающих сущность явлений, протекающих в системе. Эти уравнения представляются в виде алгоритма и решаются в форме моделирующей программы.

Требования, предъявляемые к математической модели:

- 1) модель должна представлять собой математическое описание физической природы объекта;
- 2) модель должна представлять собой систему математических уравнений, устанавливающих связь между отдельными физическими переменными;
- 3) в модели должен быть отражен метод и алгоритм решения систем уравнений, которые в дальнейшем могут быть реализованы на ЭВМ.

1. ТИПЫ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

При моделировании объектов или процессов материальной моделью служит функция отклика, которая связывает параметр оптимизации y с переменными параметрами (x_1, x_2, \dots, x_k) , которые варьируют.



Принято называть:

факторами — независимые переменные x_1, x_2, \dots, x_k ;

факторным пространством — пространство с координатами x_1, x_2, \dots, x_k ;

поверхностью отклика — геометрическое изображение функции отклика в факторном пространстве.

Если объект рассматривать функционально с точки зрения управления, то:

x_1, x_2, \dots, x_k — входы (входные параметры);

y_1, y_2, \dots, y_k — выходы (выходные параметры);

w_1, w_2, \dots, w_k — случайные параметры.

Случайным параметром называют любой неконтролируемый параметр, не входящий в основной комплекс входных параметров x_1, x_2, \dots, x_k , даже если он хорошо изучен.

Для создания математической модели используют как опытные, так и теоретические зависимости, где входами могут быть начальные концентрации, температура, давление и т.д.; выходами — конечные концентрации, время пребывания и т.д.

Исходя из временных и пространственных признаков, а также в зависимости от конкретной реализации и аппаратного оформления все химико-технологические процессы делятся на 4 класса:

- 1) переменные во времени — нестационарные;
- 2) неизменяющиеся во времени — стационарные;

- 3) в ходе которых параметры изменяются в пространстве;
- 4) без пространственных изменений параметров.

Так как модели являются отражением соответствующих объектов, то для них характерны те же классы:

- 1) неизменные во времени — статические модели;
- 2) переменные во времени — динамические модели;
- 3) неизменные в пространстве — модели с сосредоточенными параметрами;
- 4) изменяющиеся в пространстве — модели с распределенными параметрами.

Рассмотрим перечисленные классы моделей.

1.1. Модели с сосредоточенными параметрами

Для данного класса моделей характерно постоянство переменных в пространстве. Математическое описание таких моделей включает в себя алгебраические уравнения для стационарных процессов либо дифференциальные уравнения первого порядка для нестационарных процессов. Примером такой модели может служить аппарат полного перемешивания, где мешалка обеспечивает одинаковые концентрации во всем аппарате:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{Q}{V} (C_0 - C), \quad (1.1)$$

где Q — расход компонента; V — объем аппарата.

1.2. Модели с распределенными параметрами

Для данного класса моделей характерно распределение параметров в пространстве. Математическое описание таких моделей включает в себя дифференциальные уравнения в частных производных либо обыкновенные дифференциальные уравнения с одной пространственной координатой в случае стационарных процессов. Примером таких моделей служит трубчатый аппарат с большим соотношением длины к диаметру, поскольку в этом случае продольным перемешиванием можно пренебречь.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -\frac{Q}{S} \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1.2)$$

Граничные условия: при $\tau = 0$ $C(\tau, x) = C(0, x)$, при $\tau > 0$
 $x = 0$ $C(\tau, 0) = C_0$.

1.3. Динамические модели

Данная модель отражает изменение параметров объекта во времени. Примером динамической модели может служить аппарат или процесс, работающие в нестационарном режиме. Математическое описание таких моделей обязательно включает производную по времени. В математическое описание входят уравнения материального баланса, записанные по принципу «Накопление = Приход – Расход». Например, для реакции $A + B \rightarrow C$:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = \frac{Q}{V} (C_{A_0} - C_A) - k_1 C_A C_B, \\ \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{Q}{V} (C_{B_0} - C_B) - k_2 C_A C_B. \end{cases} \quad (1.3)$$

Начальные условия $C_A = C_{A_0}$, $C_B = C_{B_0}$ при $\tau = 0$.

1.4. Статические модели

Эти модели характеризуют работу объекта в стационарных условиях, когда параметры процесса не меняются во времени. Математическое описание таких объектов включает в себя либо алгебраические уравнения объектов с сосредоточенными параметрами, либо дифференциальные уравнения для объектов с распределенными параметрами. Примером такого объекта может служить проточный аппарат идеального перемешивания объемом V , в который непрерывно подаются реагенты A и B с расходами Q_A и Q_B и отводится продукт C . Математическое описание включает уравнения материального баланса по принципу «Приход = Расход»

$$\begin{cases} QC_{A_0} = QC_A - Vk_1 C_A C_B, \\ QC_{B_0} = QC_B - Vk_2 C_A C_B. \end{cases} \quad (1.4)$$

2. ВИДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Принято различать методы физического и математического моделирования, которые основаны на принципах соответственно физического и математического подобия. Все процессы, протекающие в физически подобных объектах, характеризуются одинаковой физической природой. Математически подобные объекты имеют различную физическую природу, но описываются уравнениями одинакового вида.

2.1. Физическое моделирование

Физическое моделирование — это метод исследований на моделях, которые имеют одинаковую с оригиналом физическую природу и воспроизводят весь комплекс свойств изучаемых явлений. Метод известен с XV века. Научной основой физического моделирования является теория подобия. Метод физического моделирования до недавнего времени находил широкое применение в аэро- и гидродинамике, кораблестроении, мостостроении, в химической технологии и т.д.

Этот метод позволяет получить необходимый опытный материал, объяснить механизм изучаемых явлений. Кроме того, к преимуществам метода физического моделирования следует отнести полную воспроизводимость процесса, наглядность изучения явлений, не поддающихся математическому описанию.

Наряду с достоинствами, метод физического моделирования имеет и существенные недостатки:

- при исследовании каждого нового процесса необходимо создать новую модель;
- изменение параметров моделируемого объекта связано с трудностями переработки модели;
- дороговизна моделей сложных объектов.

2.2. Математическое моделирование

Математическое моделирование является методом научного исследования, который основан на познании изучаемых процессов с помощью математической модели. Метод основывается на математическом подобии. У математически подобных объектов процессы обладают различной физической природой, но описываются идентичными уравнениями. Например, перенос тепла ($q = -\lambda \cdot dt/dx$ — закон Фурье), перенос вещества ($q = -D \cdot dC/dx$ — закон Фика), перенос электричества ($i = -1/\rho \cdot dU/dx$ — закон Ома) описываются дифференциальными уравнениями, имеющими идентичную математическую запись. В них входят соответствующие градиенты температуры, концентрации, напряжения. Любое из рассмотренных явлений, имеющих различную физическую природу, можно исследовать на примере электрической модели, иллюстрирующей закон Ома.

По сравнению с физическим, математическое моделирование — более универсальный метод. Математическое моделирование:

- позволяет осуществить с помощью одного устройства исследование целого класса задач, имеющих одинаковое математическое описание;
- использует весьма эффективное средство исследования объектов — быстродействующую вычислительную технику;
- экономичнее метода физического моделирования как по затратам времени, так и по стоимости;
- позволяет сравнительно просто изменять параметры исследуемого объекта.

Математическое моделирование не лишено и недостатков. Принимаемые допущения при математическом моделировании нередко существенно искажают сущность процесса, что значительно снижает точность результатов решения задач. Кроме того, при математическом моделировании не удастся визуально наблюдать за ходом процесса.

2.3. Принципы математического моделирования процессов химической технологии

Известно, что назначение процессов химической технологии — изменение свойств перерабатываемых материальных тел за счет взаимодействия между ними и окружающей средой. Это взаимодействие приводит к перераспределению массы и энергии между отдельными частями системы и между системой и окружающей средой. Конкретные формы таких взаимодействий определяются их физической природой.

При моделировании технологического процесса в общем случае нужно определить потоки количества движения, энергии и массы между отдельными частями системы и окружающей средой. Уравнения переноса количества движения, энергии и массы записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_x}{\partial \tau} &= - \left(w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} \right) + v \nabla^2 w_x + \left(X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} \right); \\ \frac{\partial t}{\partial \tau} &= - \left(w_x \frac{\partial t}{\partial x} + w_y \frac{\partial t}{\partial y} + w_z \frac{\partial t}{\partial z} \right) + a \nabla^2 t + \frac{q}{\rho c_p}; \\ \frac{\partial c_i}{\partial \tau} &= - \left(w_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + w_y \frac{\partial c_i}{\partial y} + w_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + D_i \nabla^2 r_i, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где w_x — количество движения вдоль оси x ; v — проекция массовой силы, отнесенной к единице массы жидкости, на ось x ; ∇^2 — оператор Лапласа:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} \right),$$

t — температура; a — коэффициент теплопроводности; ρ — плотность; c_p — теплоемкость; c_i — концентрация; D_i — коэффициент продольного перемешивания; r_i — скорость химической реакции.

Уравнения описывают соответственно: ламинарное движение вязкой жидкости (уравнение Навье-Стокса), распространение теплоты в движущейся среде (уравнение Фурье-Кирхгофа) и перенос произвольного компонента в движущейся среде.

Приведенные уравнения тождественны по форме. Первые слагаемые в правой части этих уравнений, заключенные в круглые скобки, определяют соответственно скорость переноса количества движения, энергии и массы за счет конвективного механизма, вторые — за счет молекулярного механизма, а третьи характеризуют мощность внешнего источника. Одинаковая форма уравнений, описывающих рассматриваемые процессы, указывает на подобие полей скоростей, температур и концентраций в движущихся средах. Различие этих полей обуславливается разными мощностями внешних источников, а также значениями транспортных коэффициентов ν , a , D рассматриваемой среды. При отсутствии внешних источников количества движения, энергии и массы и численном равенстве транспортных коэффициентов ($\nu = a = D$) уравнения становятся идентичными. Это означает, что при идентичных начальных и граничных условиях поля скоростей, температур и концентраций совпадают. При отсутствии внешних источников во всех случаях имеет место подобие полей концентраций и температур в неподвижных средах ($w_x = w_y = w_z = 0$), поскольку получающиеся при этом уравнения отличаются только значениями коэффициентов, эти обстоятельства используются для изучения процессов переноса массы и энергии с помощью методов электродинамической и электропроводной аналогии.

С увеличением интенсивности движения жидкости вклад молекулярного переноса уменьшается, поэтому различие между полями скоростей, температур и концентраций, обусловленное различием транспортных коэффициентов молекулярного переноса, должно убывать.

Уравнения скорости переноса количества движения, энергии и массы не содержат никаких специальных ограничений относительно конкретных особенностей процессов или физических свойств участвующих в них материальных объектов. Следовательно, эти уравнения применимы к любым процессам.

При практическом использовании уравнений переноса на изменение переменных величин налагаются ограничения, вытекающие из свойств рассматриваемого конкретного процесса.

Известно, что любой процесс протекает в системе с определенной геометрической характеристикой и характеризуется физическими параметрами. Перечисленные сведения определяют геометрические и физические свойства системы. Кроме них должны быть заданы условия взаимодействия системы (граничные условия) и условия, характерные для того момента, который принимается за начало отсчета (начальные условия).

Геометрические и физические характеристики системы совместно с граничными и начальными условиями содержат комплекс сведений, выделяющих данный конкретный процесс из класса процессов, описываемых соответствующими уравнениями переноса. Так, если объектом исследования является движение жидкости в трубе, то должны быть заданы диаметр, длина трубы и ее форма (геометрические характеристики), свойства жидкости (физические характеристики), граничные условия (для вязкой жидкости — равенство нулю составляющих скорости на границе со стенкой) и начальные условия (например, профиль скоростей на входе в трубу).

Дифференциальные уравнения переноса, геометрические и физические характеристики системы, граничные и начальные условия составляют математическое описание процесса. Моделирование заключается в интегрировании соответствующего уравнения переноса (или системы уравнений) с учетом перечисленного выше комплекса сведений, характеризующего данный объект.

Вследствие сложности уравнений переноса их интегрирование представляет большие трудности, однако его можно упростить путем использования метода численного интегрирования с помощью ЭВМ. Результатом моделирования является получение числовых значений искомых величин.

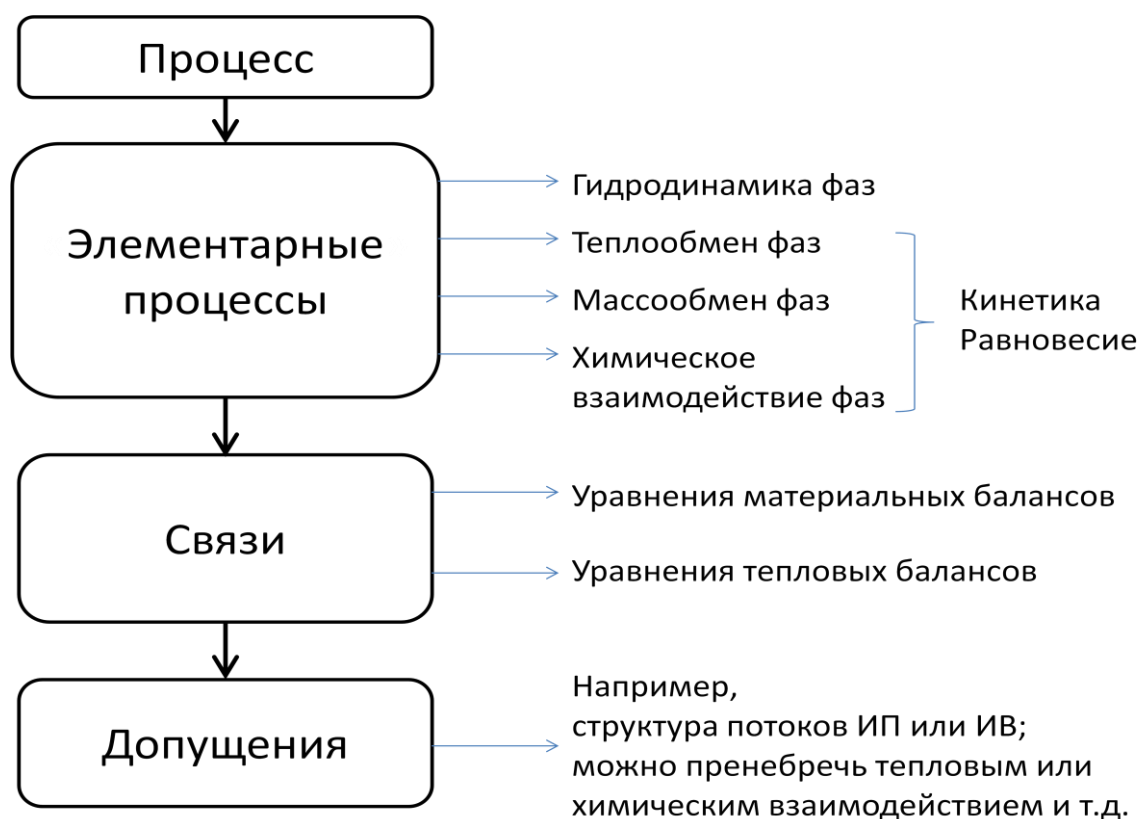
Математическое описание воспроизводит наиболее существенные стороны процесса. Поэтому возможно, варьируя отдельные параметры, получать сведения о влиянии этих вариаций на показатели процесса. Так, можно изменять параметры технологического режима (температуру, давление, состав, скорость движения материальных потоков и т.д.), получая сведения об их влиянии на ход процесса. Кроме того, можно варьировать размеры аппарата. Это дает возможность выяснить, как изменяются показатели процесса при переходе от небольшого аппарата к большому.

При исследовании сложных процессов различные явления переноса оказывают влияние друг на друга, которое часто трудно учесть. Так, изменение температуры в процессе переноса теплоты приводит к изменению физических свойств жидкости, что влияет на поле скоростей. Изменение же поля скоростей влияет на поле температур. Это усложняет математическое описание. В связи с этим при моделировании сложного процесса приходится пренебрегать некоторыми факторами.

3. ЭТАПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

3.1. Первый этап моделирования

На 1-м этапе составляется физическое описание объекта, которое можно представить следующей схемой:



Сначала выбирают теорию, которая описывает процесс. Если имеется несколько теорий, то выбирают ту, которая наиболее полно отражает сущность процесса.

Как правило, процесс в целом имеет сложное математическое описание. Поэтому он разбивают на несколько «элементарных» процессов. Под этим понимают процесс, относящийся к определенной группе процессов по их классификации (гидродинамические, тепловые, массообменные, химические взаимодействия). Разбивка процесса в целом на «элементарные» процессы не дает полного описания, поэтому «элементарные» процессы должны быть дополнены связями, в качестве которых выступают уравнения теплового и материального балансов.

Если математическое описание связей имеет сложный вид, то на них необходимо наложить допущения для упрощения описания.

3.2. Второй этап моделирования

На этом этапе составляют математическое описание модели. С учетом выбранной физической модели процесса, записывается система соответствующих математических уравнений. Здесь же, если возможно, проводят упрощение уравнений путем пренебрежения незначимыми членами. В результате такого анализа можно исключить и целые уравнения.

Различают следующие методы составления математического описания: аналитический, экспериментальный, экспериментально-аналитический.

Аналитическими методами называют способы вывода уравнений модели на основе теоретического анализа физических и химических процессов, происходящих в объекте. При выводе этих уравнений используются фундаментальные законы сохранения вещества и энергии, а также кинетические закономерности процессов переноса массы и теплоты, химических превращений. Для составления математических уравнений с помощью аналитических методов не требуется проведения каких-либо экспериментов на объекте, поэтому такие методы пригодны для нахождения статических и динамических характеристик вновь проектируемых объектов, процессы в которых достаточно хорошо изучены. Параметры данных уравнений могут быть определены либо расчетным путем, либо с помощью теории подобия по результатам ранее проведенных исследований. Так, например, кинетику переноса количества вещества можно описать уравнением массопередачи:

$$dM = K_Y(\bar{Y} - \bar{Y}_p)dFdt, \quad (3.1)$$

где $\frac{1}{K_Y} = \frac{1}{\beta_{\bar{Y}}} + \frac{m}{\beta_X}$, где коэффициенты массоотдачи $\beta_X, \beta_{\bar{Y}} = f(Re, Pr, \Gamma)$

находят по критериальным уравнениям, полученным методами теории подобия.

Главное достоинство данного метода — большая прогнозирующая способность, т.е., зная достаточно полно механизм какого-либо процесса, можно с большой точностью предсказать его поведение в самых разнообразных условиях. К недостаткам метода можно отнести сложность решения получаемой системы уравнений при полном описании объекта.

Экспериментальный метод (метод «черного ящика»). Суть метода — изменяя входные параметры объекта, измеряют его выходные параметры и обрабатывают их как функцию входных параметров:

$$y_i = f(x_i). \quad (3.2)$$

Таким образом, при экспериментальном подходе всегда требуется постановка опытов на изучаемом объекте. Данный метод используется, когда не известны соотношения между параметрами. Уравнение математического описания в этом случае имеет вид:

$$y = b_0 x_{i,0} \cdots b_j x_j x_{j-1}^{i+1} + \cdots \quad (3.3)$$

Достоинство метода — простота, что существенно при изучении сложных объектов. Недостатки:

- 1) малая надежность экстраполяции, т.е. метод справедлив только в узком диапазоне параметров x ;
- 2) невозможность масштабирования объекта, т.е. перенос данных на укрупненные установки.

Наличие «сильных» и «слабых» сторон аналитического и экспериментального метода привело к необходимости разработки комбинированного экспериментально-аналитического метода. Сущность способа заключается в том, что математическое описание составляется на основе аналитического метода, а параметры модели (коэффициенты уравнений) находят из эксперимента. Например, рост кристаллов можно описать уравнением массоотдачи:

$$\Delta H = \beta \cdot \Delta C \cdot dF \cdot d\tau, \quad (3.4)$$

а коэффициент массоотдачи (параметр уравнения) необходимо искать из эксперимента:

$$\beta = f(Re, Pr) = A \cdot Re^m \cdot Pr^n. \quad (3.5)$$

При этом подходе к математическому описанию сохраняются многие положительные свойства экспериментального и аналитического методов. Этот метод наиболее широко используется в настоящее время.

Состав математического описания

Под математическим описанием понимают совокупность зависимостей, связывающих различные переменные процесса в единую систему уравнений. В составе математического описания можно выделить следующие группы уравнений:

1. Уравнения сохранения массы и энергии, записанные с учетом гидродинамической структуры потоков (материальный и энергетический балансы). Данная группа уравнений характеризует распределение концентраций и температуры в потоках.

Уравнение материального баланса имеет вид:

$$\text{Накопление вещества} = \text{Приход вещества} - \text{Расход вещества}.$$

Разность между приходом и расходом вещества равна изменению его в объекте. В стационарном режиме накопление вещества равно 0, и уравнение имеет вид:

$$\text{Приход вещества} = \text{Расход вещества}.$$

Данные уравнения могут быть записаны как по каждому веществу в отдельности, так и по всей совокупности веществ.

Уравнения энергетического баланса имеют вид:

$$\text{Накопление энергии} = \text{Приход энергии} - \text{Расход энергии}.$$

В стационарном режиме:

$$\text{Приход энергии} = \text{Расход энергии}.$$

Во многих процессах химической технологии в качестве энергии используют теплоты, поэтому эти уравнения называют уравнениями *теплового баланса*.

2. Уравнения элементарных процессов для локальных элементов потоков.

Сюда относятся уравнения тепло- и массопереноса, химических реакций и др.

Например,

уравнение теплоотдачи:

$$dQ = \alpha \cdot \Delta t \cdot dF \cdot d\tau, \quad (3.6)$$

уравнение массотдачи:

$$dM = \beta \cdot \Delta C \cdot dF \cdot d\tau, \quad (3.7)$$

уравнение химической реакции $aA + bB \rightarrow cC$:

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \quad (3.8)$$

3. Теоретические, полуэмпирические и эмпирические зависимости для различных параметров процесса. Например:

$$\begin{aligned} \alpha &= A_1 \cdot Re^{m_1} \cdot Pr^{n_1}, \\ \beta &= A_2 \cdot Re^{m_2} \cdot Pr^{n_2}, \\ k &= k_0 \cdot e^{-E/RT}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

4. Ограничения на параметры процесса. Например, при моделировании многих массообменных процессов должно быть выполнено условие: сумма концентраций всех компонентов должна быть равна 1:

$$\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_n = 1. \quad (3.10)$$

В заключение необходимо сказать, что общим для любого математического описания является то, что число уравнений модели должно быть равно числу переменных, найденных в результате моделирования.

3.3. Третий этап моделирования

Построение структурной схемы модели. На этом этапе проводят естественное расположение модели с помощью построения блочной поточно-информационной схемы, отражающей связи отдельных стадий технологического процесса. Такая схема дает ясную картину механизма изучаемого процесса.

Применение поточно-информационных структурных схем основано на методе системного анализа, применяемого для описания любого химико-технологического процесса. Сущность метода заключается в том, что в результате рассмотрения процесса из всей совокупности физико-химических явлений можно выделить несколько более простых уровней изучаемого процесса. Причем каждый из уровней состоит из отдельных стадий и может иметь различную степень математического описания. При этом необходимо, чтобы входные и выходные переменные всех уровней находились во взаимном соответствии, что обеспечивает получение замкнутой системы уравнений математической модели в целом. Связь между уравнениями каждого из уровней обеспечивается уравнениями материального и энергетического балансов.

Таким образом, изучение процесса не в совокупности, а по частям — основное требование математической модели. В идеале математическое описание каждого уравнения должно включать уравнения, параметрами которых являются только физико-химические свойства веществ. Однако получить такое фундаментальное описание блоков в настоящее время не представляется возможным. Поэтому при практическом использовании системного подхода описания каждого уровня приходится применять эмпирические уравнения.

3.4. Четвертый этап моделирования

На этом этапе выбирают один из способов решения задачи (уравнений), в зависимости от сложности. Поскольку задачей моделирования является получение явной связи между входными и выходными параметрами, то метод решения модели определяется в результате ее анализа.

Можно выделить 3 уровня анализа.

1. Если моделируется несложный процесс и уравнения достаточно просты, то решение получаем путем пересмотра модели, т.е. логическим путем, не решая входящие в нее уравнения. Например, если $x \cdot y = 0$, но $x \neq 0$, то $y = 0$.

2. На втором уровне анализа рассматриваются более сложные задачи, и решение уравнений возможно аналитическими методами путем преобразования этих уравнений.

3. Третий уровень анализа соответствует сложным моделям, решение которых возможно только численными методами на ЭВМ.

Рассмотрим основные классы уравнений, встречающихся в математических описаниях химико-технологических объектов. Для характеристики объектов моделирования обычно применяют:

- а) алгебраические и трансцендентные уравнения;
- б) обычные дифференциальные уравнения;
- в) дифференциальные уравнения в частных производных;
- г) интегральные и интегрально-дифференциальные уравнения (встречаются редко).

К алгебраическим уравнениям обычно сводится математическое описание объектов в стационарных режимах. Уравнения могут быть линейного и нелинейного типа. Примером линейного уравнения является закон Паскаля:

$$P = P_0 + \rho gH. \quad (3.11)$$

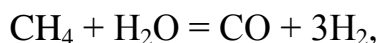
Уравнение записано в явном виде и может быть решено логическим путем.

Примером нелинейного уравнения является зависимость расхода от перепада давления на вентиле:

$$Q = k\sqrt{P_{вх} - P_{вых}}, \quad (3.12)$$

где k — коэффициент пропускной способности вентиля.

К трансцендентным уравнениям относятся уравнения, из которых искомый параметр не может быть выражен в явном виде. Например, уравнения равновесия химической реакции:



где необходимо найти степень превращения метана, которую обозначим через x :

$$K^0 = \frac{(C_{\text{CO}}^0 + x)(C_{\text{H}_2}^0 + 3x)^3}{(C_{\text{CH}_4}^0 - x)(C_{\text{H}_2\text{O}}^0 - x)}. \quad (3.13)$$

Такие уравнения могут быть решены с использованием численных методов на ЭВМ.

Обыкновенные дифференциальные уравнения обычно используют для описания нестационарных режимов объектов. Примером может быть аппарат, заполняемый жидкостью во времени. Уравнение заполнения записывают в следующем виде:

$$\frac{dV}{d\tau} = Q. \quad (3.14)$$

Для получения конкретного решения дифференциального уравнения должны быть заданы граничные условия: например, при $\tau = 0$, $V = 0$.

На сложность решения существенно влияет линейность или нелинейность уравнения. Линейные дифференциальные уравнения решаются гораздо проще. Линейные дифференциальные уравнения с постоянными коэффициентами имеют аналитическое решение при числе уравнений менее 4. Нелинейность уравнений существенно усложняет решение. В этом случае требуется использование численных методов с заданием начальных и граничных условий. Подобные уравнения решаются с использованием численных методов (например, Эйлера, Рунге–Кутта и т.п.).

Дифференциальные уравнения в частных производных используются для математического описания динамики объектов с распределенными параметрами. Например, изменение температуры в стержне вдоль 1-й пространственной координаты:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (3.15)$$

где a — коэффициент температуропроводности.

Решают такие уравнения также с использованием численных методов.

Необходимо отметить, при численном решении как обыкновенных дифференциальных уравнений, так и дифференциальных уравнений в частных производных в том случае, когда явная форма выходных параметров не получена, должен быть разработан алгоритм решения. Эту последовательность операций, которую необходимо выполнить над уравнениями математического

описания, чтобы найти значения выходных параметров, называют моделирующим алгоритмом.

Рассмотрим построение моделирующего алгоритма для описания реактора идеального перемешивания периодического действия, в котором протекает реакция $A + B \rightarrow C$:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_B, \\ \frac{dC_B}{d\tau} = -k_2 C_A C_B, \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} V \frac{dC_A}{d\tau} = w_{r_A} V, \\ V \frac{dC_B}{d\tau} = w_{r_B} V, \end{cases} \quad (3.16)$$

где V — объем реактора.

Необходимо отметить, что построение эффективного моделирующего алгоритма определяет применимость модели. Так, например, если моделирующий алгоритм получается очень сложным, то приходится изменять формулировку исходной задачи для упрощения математического описания.

3.5. Пятый этап моделирования

Это этап решения математической модели на ЭВМ. Этап включает в себя:

- а) составление алгоритма решения;
- б) программирование;
- в) отладку программы.

3.6. Шестой этап моделирования

Статистический анализ модели и проверка ее на адекватность.

Математическая модель объекта является лишь его аналогом в рамках принятых допущений. Поэтому значения переменных, получаемых на модели и объекте, различаются. В этом случае возникает задача установления близости соответствия модели реальному объекту, т.е. установление адекватности модели. При этом полагают, что адекватная модель должна достаточно точно описывать *качественные и количественные* свойства моделируемого объекта (процесса). Поэтому проверка модели на адекватность состоит из 2-х этапов.

1) на 1-м этапе модель проверяется на целесообразность использования – качественная проверка;

2) 2-м этапе модель оценивается количественно — непосредственная проверка на адекватность.

Заключение об адекватности модели базируется на методах *статистического анализа* эксперимента.

3.7. Седьмой этап моделирования

Использование модели. Идеальной моделью является модель, построенная аналитическим методом, параметрами которой являются только физико-химические свойства системы. Однако в большинстве случаев математические модели построены с помощью экспериментального или экспериментально-аналитического метода и содержат параметры, а именно, неизвестные константы, значения которых определяются по экспериментальным данным. Этот процесс называют *параметрической идентификацией модели*. Методы определения этих констант обуславливают сложность модели. В настоящее время наиболее разработана теория определения параметров линейных моделей (такие модели линейны относительно нескольких параметров). Оценка параметров таких моделей легко решается следующими методами:

1) линейный регрессионный анализ, в частности, метод наименьших квадратов;

2) метод максимального правдоподобия.

Оба метода используют для нахождения точечных оценок параметров. Однако большинство моделей химико-технологических процессов нелинейны по параметрам, поэтому идентификацию нелинейных моделей проводят:

1) с помощью приближенных оценок;

2) путем линеаризации исходной модели в некоторой области изменения параметров.

Такие методы дают *интервальную оценку* параметров.

4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При соответствующих условиях различные вещества могут претерпевать превращения, давая определенные химические соединения. Если превращение совершается путем перегруппировки или перераспределения атомов с образованием новых молекул, то говорят, произошла химическая реакция. Учение о скоростях химических реакций называется химической кинетикой. Знание кинетики открывает возможность осмысленного управления промышленным процессом. Установление кинетических закономерностей является необходимым условием при разработке технологических процессов. Особенно это важно при проектировании химических реакторов методом математического моделирования.

Способ выражения скорости химического превращения зависит в значительной степени от типа реакции. Поэтому целесообразно рассмотреть классификацию химических реакций.

4.1. Классификация реакций

Химические реакции классифицируются по различным признакам. В химической технологии, вероятно, наиболее применима классификация по числу и типу участвующих фаз.

Все реакции можно разделить на две группы: гомогенные и гетерогенные.

Реакцию называют гомогенной, если она протекает в одной фазе.

Реакция — гетерогенная, если она требует, по крайней мере, двух фаз и протекает на границе раздела фаз.

4.2. Скорость химической реакции

Скоростью реакции называется число актов реакции, происходящих за единицу времени в единице объема фазы (в случае гомогенной реакции) или на

единице поверхности раздела фаз (в случае гетерогенной реакции). Скорость реакции измеряется изменением числа молей N_j одного компонента j реагирующей системы во времени (t): dN_j/dt .

В соответствии с этим для гомогенной системы скорость реакции записывается следующим образом:

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{d\tau}. \quad (4.1)$$

Если А — продукт реакции, то скорость положительна; если же А — исходный реагент, то скорость отрицательна.

Переменными, определяющими протекание гомогенных реакций, являются температура, давление в системе и состав фазы. Таким образом, для скорости образования компонента А можно записать:

$$r_A = F(\text{температура, давление, состав}). \quad (4.2)$$

Выражение (4.1) может быть преобразовано:

$$r_A = \frac{d(C_A V)}{d\tau} = \frac{C_A dV}{V d\tau} + \frac{V dC_A}{V d\tau}. \quad (4.3)$$

Часто объем V является постоянной величиной, тогда скорость реакции равна:

$$r_A = \frac{dC_A}{d\tau}. \quad (4.4)$$

Для гетерогенной системы скорость реакции записывается следующим образом:

$$r_A = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau}. \quad (4.5)$$

4.3. Кинетические уравнения

При заданных внешних условиях (температуре, давлении, составе, среде, в которой протекает реакция) скорость реакции является функцией концентраций реагирующих веществ:

$$r_A = F(C_A, C_B, \dots C_Z) k. \quad (4.6)$$

Из сопоставления уравнений (4.4) и (4.6) получаются так называемые кинетические уравнения:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = F(C_A, C_B, \dots C_Z) k. \quad (4.7)$$

Таким образом, уравнение, отражающее изменение концентрации вещества во времени в ходе химической реакции, называется кинетическим, а кривая, соответствующая решению этого уравнения, — кинетической кривой.

Если в реакции участвуют вещества А, В, ... D, то скорость реакции можно записать согласно закону действующих масс:

$$r_A = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots \cdot C_D^d, \\ a + b + \dots + d = n. \quad (4.8)$$

Степень, в которую возводятся концентрации, называется порядком реакции. Так, указанная реакция имеет: порядок a по отношению к реагенту А; порядок b по отношению к реагенту В и общий порядок n . Согласно уравнению (4.7), скорость можно представить произведением двух членов, один из которых характеризует зависимость от температуры, а другой — от состава:

$$r_j = F_1(\text{температура}) F_2(\text{состав}) = k F_2(\text{состав}). \quad (4.9)$$

Известно, что для таких реакций член, выражающий температурную зависимость (так называемая *константа скорости реакции*), довольно точно передается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}. \quad (4.10)$$

Для реакции, зависящей от концентрации в первой степени, константа скорости реакции имеет размерность:

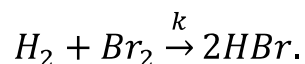
$$[k] = \left[\frac{r_A}{C_A} \right] \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}} = [\text{с}^{-1}].$$

4.4. Механизм химической реакции. Простые и сложные реакции

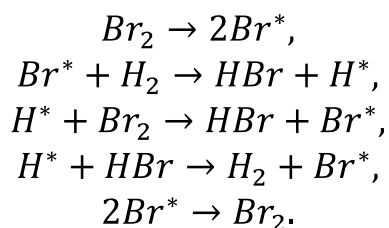
В химической реакции не всегда происходит непосредственное превращение исходных молекул в молекулы продуктов реакции. В большинстве случаев реакция протекает в несколько стадий. Совокупность

стадий, из которых состоит химическая реакция, называется *механизмом химической реакции*.

Стехиометрическое уравнение химической реакции показывает, в каких количественных соотношениях вещества вступают во взаимодействие. Однако фактически реакция редко протекает по схеме, описываемой стехиометрическим уравнением. Например, реакция взаимодействия водорода и брома записывается стехиометрическим уравнением:

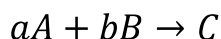


В действительности же реакция протекает по более сложной схеме:



Таким образом, стехиометрическое уравнение отражает только суммарный эффект ряда реакций.

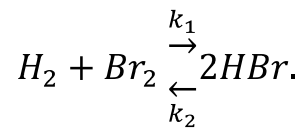
Наиболее простым является механизм реакции, которая протекает в одну стадию и для которой имеется соответствие между стехиометрическим уравнением и уравнением скорости. Такие реакции называются элементарными. Реакции, в элементарном акте которых участвуют одна, две или три молекулы, называются соответственно мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными. Для элементарных реакций порядок реакции и ее молекулярность совпадают, и кинетическое уравнение записывается в виде степенной зависимости. Для реакции вида:



кинетическое уравнение запишется в виде:

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot A^a \cdot B^b. \quad (4.11)$$

При отсутствии прямой связи между стехиометрическим уравнением и выражением скорости данная реакция является неэлементарной. Классическим примером неэлементарной реакции служит взаимодействие водорода и брома:



Скорость реакции описывается уравнением:

$$r_{HBr} = \frac{k_1 H_2 Br_2^{1/2}}{k_2 + HBr/Br_2}.$$

Неэлементарные реакции объясняют, исходя из предположения, что процесс, наблюдаемый как простая реакция, в действительности является суммарным эффектом ряда элементарных реакций.

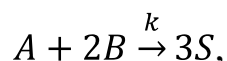
По количеству стехиометрических уравнений, необходимых для описания химического превращения, различают простые и сложные реакции. Если одного стехиометрического уравнения достаточно, то ее относят к простым реакциям. Если же для описания наблюдаемого течения реакции необходимо несколько стехиометрических и кинетических уравнений, то ее относят к сложным реакциям.

Рассмотрим примеры простых элементарных реакций и соответствующие им кинетические уравнения:

$$\begin{aligned}
 A &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{d\tau} &= -k \cdot C_A, \\
 A + B &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{d\tau} &= -k \cdot C_A \cdot C_B, \\
 2A &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{d\tau} &= -k \cdot C_A^2, \\
 A + B + D &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{d\tau} &= -k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_D, \\
 2A + B &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{d\tau} &= -k \cdot C_A^2 \cdot C_B, \\
 nA &\xrightarrow{k} S & \frac{dC_A}{d\tau} &= -k \cdot C_A^n.
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

Если в элементарной простой реакции участвует одинаковое число молекул различных компонентов, то константы скорости реакции, соответствующие любому компоненту, будут иметь равные численные значения, т.е. $k_A = k_B = \dots = k_S$, иначе константы будут различными.

Рассмотрим пример:



для компонента А:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_A \cdot C_A \cdot C_B^2,$$

для компонента В:

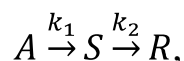
$$\frac{dC_B}{d\tau} = -k_B \cdot C_A \cdot C_B^2,$$

для компонента S:

$$\frac{dC_S}{d\tau} = +k_S \cdot C_A \cdot C_B^2.$$

Сложные реакции математически описываются системами дифференциальных уравнений, количество которых определяется числом реагирующих веществ. Приведем примеры сложных химических реакций и соответствующие им кинетические уравнения:

— последовательная реакция:

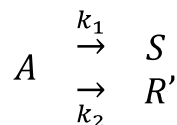


$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A,$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_S, \quad (4.13)$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_2 \cdot C_S;$$

— параллельная реакция:

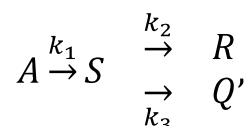


$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_A = -(k_1 + k_2) C_A, \quad (4.14)$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_1 \cdot C_A,$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_2 \cdot C_A;$$

— смешанная реакция:



$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -k_1 \cdot C_A, \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_S - k_3 \cdot C_S, \\ \frac{dC_R}{d\tau} &= k_2 \cdot C_S, \\ \frac{dC_Q}{d\tau} &= k_3 \cdot C_S. \end{aligned} \tag{4.15}$$

4.5. Степень превращения

При протекании химических реакций исходные вещества превращаются полностью или частично, что можно оценить значениями текущих концентраций этих веществ. Однако значительно проще оценивать скорость реакции через степень превращения.

Степень превращения характеризует долю исходного реагирующего вещества, превращенную в продукт:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}, \tag{4.16}$$

где X_A — степень превращения; N_{A0} — начальная концентрация вещества А, моль; N_A — текущая концентрация вещества А, моль.

Зная степень превращения, можно определить текущую концентрацию реагента:

$$N_A = N_{A0} (1 - X_A), \tag{4.17}$$

откуда

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} (1 - X_A)}{V} = C_{A0} (1 - X_A). \tag{4.18}$$

Скорость химической реакции также можно выразить через степень превращения:

$$r_A = \frac{dC_A}{d\tau} = \frac{d(C_{A0}(1 - X_A))}{d\tau} = -C_{A0} \frac{dX_A}{d\tau}. \quad (4.19)$$

4.6. Степень полноты реакции

Обозначим через N_j , N_{j0} соответственно число молей компонента А после реакции и до реакции, тогда:

$$\xi = \frac{N_j - N_{j0}}{a_j}, \quad (4.20)$$

где ξ – экстенсивная, выражающая общее количественное изменение, степень полноты реакции, моль; a_j – стехиометрический коэффициент вещества А в данной реакции.

Из формулы (4.20) получаем:

$$N_j = N_{j0} + a_j \xi. \quad (4.21)$$

Если реакция протекает при постоянном объеме $V = const$, то мольная концентрация вещества A_j равна:

$$C_j = \frac{N_j}{V}, \quad (4.22)$$

и формула (4.20) записывается следующим образом:

$$C_j = C_{j0} + a_j \varphi_v, \quad (4.23)$$

где φ_v – интенсивная (выражающая удельное изменение) степень полноты реакции, моль/ед.объема.

4.7. Стехиометрические уравнения. Стехиометрическая матрица

Обозначим компоненты реагирующей смеси символами A_1, A_2, \dots и т.д. Таким образом, если в смеси присутствует S веществ, то их символы — A_j , где $j = 1, 2, \dots, S$. Записывая уравнение реакции, не будем больше разделять символы исходных веществ и продуктов знаком равенства, а перенесем все символы в одну часть уравнения, приравняв ее нулю, т.е.:

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0. \quad (4.24)$$

Если реакция протекает в определенном направлении, удобно записывать ее уравнение, чтобы символы продуктов реакции имели положительные коэффициенты. Тогда символы с отрицательными коэффициентами будут обозначать исходные вещества. Таким образом, если продуктом реакции является вода, то уравнение надо записывать в виде (4.24), но если водород рассматривается как продукт электролиза воды, то лучше написать:

$$-2H_2O + 2H_2 + O_2 = 0. \quad (4.25)$$

Это, однако, только вопрос удобства.

Если обозначить H_2O через A_1 , H_2 через A_2 и O_2 через A_3 , то $S = 3$ и реакция записывается в виде:

$$2A_1 - 2A_2 - A_3 = 0 \quad (4.26)$$

или

$$\sum_{j=1}^S a_j A_j = 0, \quad (4.27)$$

где $a_1 = 2$; $a_2 = -2$; $a_3 = -1$.

Число a_j называется стехиометрическим коэффициентом вещества A_j в данной реакции. Продукты реакции имеют положительные стехиометрические коэффициенты, а исходные вещества — отрицательные.

4.8. Методы упрощения математической модели кинетики

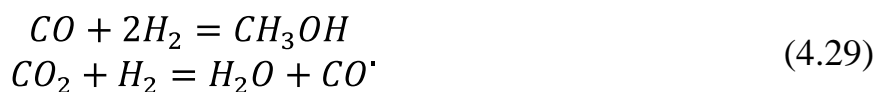
4.8.1. Стехиометрически линейно-зависимые и стехиометрически линейно-независимые реакции

Модели кинетики часто имеют сложное математическое описание, и для упрощения используется ряд методов. Далее рассмотрим некоторые из них.

Пусть S веществ вступают в R реакций. Обозначим через a_{ij} стехиометрический коэффициент вещества A_j в i -й реакции, запишем эту систему реакций в виде:

$$\sum_{j=1}^S a_{ij}A_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, R. \quad (4.28)$$

В качестве примера рассмотрим реакции:



Введем следующие обозначения:

$$A_1 = CH_3OH; A_2 = CO; A_3 = H_2; A_4 = H_2O; A_5 = CO_2.$$

Тогда эти реакции записываются в виде:

$$\begin{aligned} A_1 - A_2 - 2A_3 &= 0, \\ A_2 - A_3 + A_4 - A_5 &= 0; \end{aligned} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} R = 2; S = 5; a_{11} = -a_{12} = a_{22} = -a_{23} = a_{24} = -a_{25} = 1, \\ a_{13} = -2; a_{21} = a_{14} = a_{15} = 0. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Уравнение реакции

$$\sum a_j A_j = 0 \quad (4.32)$$

остаётся по существу неизменным, если его умножить на любую константу (кроме нуля).

Следовательно, реакции:

$$\sum a_{1j}A_j = 0 \text{ и } \sum a_{2j}A_j = 0, \quad (4.33)$$

для которых отношения

$$a_{1j}/a_{2j}$$

не зависят от j , представляют собой одну и ту же реакцию. Иными словами, в этом случае можно найти такие константы λ_1 и λ_2 (по крайней мере, одна из которых отлична от нуля), чтобы было выполнено равенство:

$$\lambda_1 a_{1j} + \lambda_2 a_{2j} = 0. \quad (4.34)$$

В случае R одновременно протекающих реакций реакции называются **независимыми**, если не существует набора констант (отличного от $\lambda_i = 0$, $i=1, R$), для которого выполнялось бы равенство:

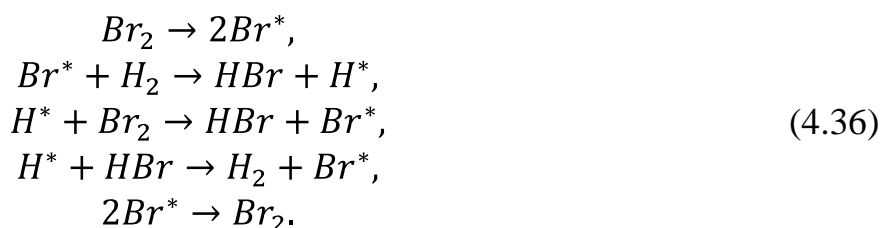
$$\sum_{i=1}^R \lambda_i a_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, S. \quad (4.35)$$

То же утверждение можно выразить в другой форме: строки матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов a_{ij} , должны быть линейно независимы, если ранг этой матрицы должен равняться числу независимых реакций.

Критерий (4.35) окажется полезным при выборе минимального числа уравнений, полностью описывающих химический процесс.

Для нахождения ранга матрицу с помощью элементарных преобразований (умножение элементов строки и сложение строки) приводят к трапециевидной форме. Число ненулевых строк этой матрицы равно рангу.

Рассмотрим для примера систему реакций, представляющих собой кинетическое описание процесса образования бромистого водорода:



Сразу же видно, что здесь имеются две пары идентичных реакций: первая с пятой и вторая с четвертой. Однако без дальнейшего исследования было бы опасно заключить, что в рассматриваемом случае три независимых реакции.

Введем обозначения:

$$A_1 = Br_2; A_2 = Br^*; A_3 = H_2; A_4 = H^*; A_5 = HBr.$$

Система (4.36) примет вид:

$$\begin{aligned}
 -A_1 + 2A_2 &= 0, \\
 -A_2 - A_3 + A_4 + A_5 &= 0, \\
 -A_1 + A_2 - A_4 + A_5 &= 0, \\
 A_2 + A_3 - A_4 - A_5 &= 0, \\
 A_1 - 2A_2 &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{4.37}$$

Удобно выделить стехиометрические коэффициенты и записать их в виде матрицы с коэффициентами a_{ij} i -й строке и j -м столбце:

$$\begin{array}{ccccc}
 -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\
 -1 & 1 & 0 & -1 & 1 \\
 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\
 1 & -2 & 0 & 0 & 0.
 \end{array}
 \tag{4.38}$$

Возьмем первую из строк с ненулевым элементом в первом столбце и разделим на ведущий элемент этой строки (-1) , чтобы сделать его равным $+1$. В общем случае, если $a_{11} \neq 0$, первая строка матрицы принимает вид:

$$1 \quad a_{12}/a_{11} \quad \dots \quad a_{1s}/a_{11}. \quad (4.39)$$

Таким образом, поделив первую строку на (-1) , получим:

$$1 \quad -2 \quad 0 \quad 0 \quad 0. \quad (4.40)$$

Используя эту строку, добьемся, чтобы в остальных строках все элементы первого столбца обратились в нуль. Для этого надо вычесть (сложить) из i -й строки первую строку a_{i1} раз, что дает:

$$a_{i1} - a_{i1} \frac{a_{11}}{a_{11}a_{12}} - \frac{a_{i2}}{a_{11}} \dots a_{is} - a_{i1} \frac{a_{1s}}{a_{11}a_{11}}. \quad (4.41)$$

В рассматриваемом случае имеем:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0. \end{array} \quad (4.42)$$

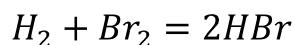
Теперь не будем обращать внимание на первую строку и первый столбец и, проделав такие же преобразования с оставшейся матрицей с $R-1$ строками, найдем:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (4.43)$$

Продолжим преобразования до тех пор, пока не останутся только строки, состоящие из одних нулей. В данном случае это можно сделать еще только один раз. Число независимых реакций равно числу единиц, находящихся в ведущем положении (имеющих слева от себя только нули), т.е. число независимых реакций равно полному числу реакций за вычетом числа строк, состоящих из одних нулей. В рассматриваемом случае имеются три независимые реакции:

$$\begin{aligned} A_1 - 2A_2 &= 0, \\ A_2 + A_3 - A_4 - A_5 &= 0, \\ A_3 - 2A_4 &= 0. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Суммарная реакция



не является независимой от этих трех, так как, складывая первую реакцию с удвоенной второй и вычитая третью, получаем:

$$A_1 + A_3 - 2A_5 = 0. \quad (4.45)$$

4.8.2. Линейные инварианты

Линейным инвариантом системы химических реакций называется линейная комбинация концентраций компонентов, не изменяющаяся во времени, т.е.:

$$\sum_{j=1}^n \gamma_j C_j(\tau) = \sum_{j=1}^n \gamma_j C_{j0} = \gamma^T C = \gamma^T C_0 = const, \quad (4.46)$$

где γ_j — некоторые числа; C_j , C_{j0} — количество j -го компонента в текущий и начальный моменты времени; C , C_0 — вектор-строка концентраций и вектор-строка начальных концентраций; γ^T — вектор-строка транспонирования (преобразование) из вектора столбца.

Инварианты совместно с линейно независимыми уравнениями реакции позволяют существенно упростить математическую модель кинетики химических реакций.

Чтобы найти линейные инварианты, необходимо определить:

1. Каким условиям должен удовлетворять вектор γ , если химическая система имеет линейные инварианты?

2. Как из этих условий определить вектор γ ?

По определению линейного инварианта имеем:

$$\gamma^T C = \gamma^T (C_0 + \alpha \xi) = \gamma^T C_0 + \gamma^T \alpha \xi = \gamma^T C_0, \quad (4.47)$$

где γ — стехиометрическая матрица; вектор ξ — столбец степеней полноты реакции

$$\xi = \frac{C_j - C_{j0}}{\alpha_j} \left[\frac{\text{моль}}{\text{ед. объема}} \right]$$

выражает удельное количественное изменение концентрации.

Откуда имеем в векторной форме $C = C_0 + \alpha\varphi$.

Из (4.47) получаем запись в векторной форме:

$$\gamma^T \alpha \xi = (\gamma^T \alpha) \xi = \alpha \xi = 0. \quad (4.48)$$

Произведение вектор-столбца γ^T на матрицу α представляет вектор-строку α , которая затем умножается скалярно на вектор-столбец ξ . Так как скалярное произведение равно нулю при любом векторе ξ , то следует, что $\alpha = 0$, и мы получаем *условие инвариантности*:

$$\gamma^T \alpha = 0. \quad (4.49)$$

В скалярной форме система (4.49) имеет вид:

$$\gamma^T \alpha = (\gamma_1, \dots, \gamma_j, \dots, \gamma_n) \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1m} \\ \dots & & \dots \\ \alpha_{j1} & \dots & \alpha_{jm} \\ \dots & & \dots \\ \alpha_{n1} & \dots & \alpha_{nm} \end{pmatrix} = 0 \quad (4.50)$$

или

$$\begin{aligned} \alpha_{11}\gamma_1 + \dots + \alpha_{j1}\gamma_j + \dots + \alpha_{n1}\gamma_n &= 0, \\ \alpha_{12}\gamma_1 + \dots + \alpha_{j2}\gamma_j + \dots + \alpha_{n2}\gamma_n &= 0, \\ &\dots \\ \alpha_{1m}\gamma_1 + \dots + \alpha_{jm}\gamma_j + \dots + \alpha_{nm}\gamma_n &= 0. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Итак, вектор-строка $\gamma^T = (\gamma_1, \dots, \gamma_j, \dots, \gamma_n)$ должна удовлетворять уравнению (4.51).

Таким образом, для определения компонентов вектора γ получена система m однородных уравнений с n неизвестными ($m \leq n$).

Известно, что такая система имеет $k = n - m$ линейно независимых решений:

$$\left(\gamma_1^{(e)}, \dots, \gamma_j^{(e)}, \dots, \gamma_n^{(e)} \right), e = 1, k. \quad (4.52)$$

Все эти решения можно получить следующим образом. Перенесем в правую часть системы (4.51) члены, содержащие $\gamma_{m+1}, \dots, \gamma_n$. Затем, полагая, что

$$\gamma_I = 1, (I = m + 1, n), \gamma_S = 0, (S \neq i), \quad (4.53)$$

и решая каждый раз полученную систему уравнений, найдем все k решений

$$\begin{aligned}\gamma^{(1)} &= (\gamma_1^{(1)}, \dots, \gamma_m^{(1)}, 1, 0, \dots, 0)^T, \\ \gamma^{(2)} &= (\gamma_1^{(2)}, \dots, \gamma_m^{(2)}, 1, 0, \dots, 0)^T, \\ &\quad \dots \\ \gamma^{(n)} &= (\gamma_1^{(n)}, \dots, \gamma_m^{(n)}, 0, 0, \dots, 1)^T.\end{aligned}\tag{4.54}$$

Пример:

$$\begin{aligned}A_1 + A_2 - A_3 - A_4 &= 0, \\ -A_1 + 2A_3 - A_4 &= 0, \\ \alpha^T &= \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & 2 & -2 \end{pmatrix}.\end{aligned}\tag{4.55}$$

Число инвариантов равно $n = 4$, $m = 2$, $k = n - m = 4 - 2 = 2$.

Найдем эти инварианты. Система (4.51) имеет вид:

$$\begin{aligned}\gamma^T \alpha &= (\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \\ -1 & 2 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} = 0, \\ \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_4 &= 0, \\ -\gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4 &= 0.\end{aligned}\tag{4.56}$$

Так как,

$$g_{m+1} = 1 \quad (I = m + 1, n) \text{ и } \gamma_S = (S \neq i),$$

полагая

$$\gamma_3^{(1)} = 1, \gamma_4^{(1)} = 0,$$

находим

$$\gamma_2^{(1)} = 2, \gamma_1^{(1)} = -1.$$

Затем, полагая

$$\gamma_3^{(2)} = 1, \gamma_4^{(2)} = 1,$$

находим

$$\gamma_2^{(2)} = -1, \gamma_1^{(2)} = 2.$$

Итак, получаем векторы:

$$\begin{aligned}\gamma^{(1)} &= (-1, 2, 1, 0)^T, \\ \gamma^{(2)} &= (2, -1, 0, 1)^T\end{aligned}\tag{4.57}$$

и соответствующие инварианты:

$$\begin{aligned} -C_1(\tau) + 2C_2(\tau) + C_3(\tau) &= -C_{10} + 2C_{20} + C_{30}, \\ 2C_1(\tau) - C_2(\tau) + C_3(\tau) &= 2C_{10} - C_{20} + C_{40}. \end{aligned} \quad (4.58)$$

Складывая и вычитая эти инварианты, получим еще два различных инварианта:

$$\begin{aligned} C_1(\tau) + C_2(\tau) + C_3(\tau) + C_4(\tau) &= C_{10} + C_{20} + C_{30} + C_{40}, \\ 3C_1(\tau) - 3C_2(\tau) - C_3(\tau) + C_4(\tau) &= 3C_{10} - 3C_{20} - C_{30} + C_{40}. \end{aligned} \quad (4.59)$$

4.8.3. Ключевые вещества

Статическая модель системы независимых реакций, в которых участвуют m компонентов ($m \leq n$), описывается следующим образом:

$$C_j = C_{j0} + \sum_{i=1}^m \alpha_{ij} \xi_i, \quad (j = \overline{1, n}), \quad (4.60)$$

где ξ_i – степень полноты i -й реакции, моль/ед.объема.

Если известны степени полноты $\xi_1(\tau), \dots, \xi_m(\tau)$ в любой момент времени τ и начальные концентрации C_{j0} ($j = \overline{1, n}$), то концентрации компонентов находятся по формуле (4.60).

Вектор концентраций можно определить и другим способом, не используя степень полноты. Пусть нам известны концентрации каких-либо m веществ ($m \leq n$) в любой момент времени. Назовем эти вещества ключевыми. Тогда концентрации оставшихся $k = n - m$ веществ можно найти из k инвариантов. Выбор ключевых веществ произволен. В качестве ключевых не следует брать промежуточные вещества. Число m ключевых веществ (равное числу независимых реакций) определяет стехиометрическую сложность системы химических реакций.

В рассматриваемом примере стехиометрическая сложность системы равна двум:

$$n = 4, m = 2, k = n - m = 4 - 2 = 2.$$

В качестве ключевых веществ можно взять, например, A_1 и A_2 .

4.9. Этапы идентификации математической модели кинетики химических реакций

Моделирование кинетики сложных химических реакций тесно связано с решением прямой и обратной задачи.

В случае прямой задачи решают систему кинетических уравнений для заданных правых частей и кинетических констант.

В случае обратной задачи определяют коэффициенты и правые части кинетических дифференциально-алгебраических уравнений по некоторым функционалам от их решений. В столь общей постановке будем называть ее обратной задачей №1. Очевидно, задача №1 будет успешно решена, только если удастся решить более частную задачу №2 в следующей постановке: по приближенным данным эксперимента определить с гарантированной точностью кинетические константы для заданного кинетического уравнения.

Для элементарных реакций вопрос установления механизма и скорости реакций не представляет затруднений, так как стехиометрическое уравнение однозначно характеризует математическую модель реакции.

Для неэлементарных реакций, когда стехиометрическое уравнение однозначно не характеризует математическую модель, необходимо гипотезировать механизм сложной химической реакции и далее установить соответствие между экспериментальными и расчетными данными. Общий подход к построению модели кинетики химической реакции может быть представлен в виде последовательности этапов:

- 1) получение экспериментальных данных;
- 2) формулирование гипотез о возможных механизмах реакции;
- 3) составление на основании предлагаемого механизма реакции кинетических уравнений для каждой гипотезы (разработка математического описания кинетики);
- 4) формулирование критерия адекватности математической модели кинетики по экспериментальным данным;

5) отыскание параметров математической модели кинетики, минимизирующих критерий адекватности для каждой из гипотез;

б) принятие в качестве рабочей той гипотезы, для которой критерий адекватности оказался наименьшим.

4.9.1. Формулирование гипотез о возможных механизмах реакции

Установление истинного механизма химического превращения представляет в настоящее время большие трудности. Объясняется это тем, что, по существующим представлениям, большинство реакций идет с образованием промежуточных малоустойчивых веществ с крайне малыми концентрациями. Экспериментальное исследование промежуточных веществ весьма затруднительно, поэтому гипотезы о том или ином механизме реакции чаще всего не подкрепляются опытными данными.

Вследствие этого для составления математического описания химического процесса используют формальный механизм реакции, учитывающий только наблюдаемые вещества. Однако для каждого класса реакций существуют более или менее известные механизмы. При анализе конкретного процесса прежде всего устанавливается принадлежность его к тому или иному классу реакций. Далее выбирается наиболее распространенный для данного класса механизм, который корректируется с учетом особенностей конкретного процесса. Для малоизученных реакций предполагают несколько механизмов, из которых на последующих этапах составления математического описания выбирается один, наиболее точно описывающий все наблюдаемые особенности химического превращения.

4.9.2. Разработка математической модели кинетики химических реакций

Математическая модель кинетики химической реакции представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение

концентрации веществ, участвующих в реакции, в зависимости от условий ее протекания (концентрация, температура, давление и т.д.).

Обычно скорость изменения концентрации j -го вещества, участвующего в i -й элементарной стадии сложной химической реакции, выражают через скорость этой стадии следующим образом:

$$\frac{dC_{ij}}{d\tau} = \alpha_{ij}r_i. \quad (4.61)$$

Если i -е вещество участвует в нескольких реакциях, рассматриваемых как элементарные стадии сложной химической реакции, то суммарная скорость изменения концентрации этого вещества складывается из скоростей изменения ее в ходе отдельных стадий:

$$\frac{dC_{ij}}{d\tau} = \sum_i \alpha_{ij}r_i. \quad (4.62)$$

Таким образом, при известном механизме реакции конкретный вид системы кинетических уравнений (4.61) и (4.62) зависит от вида r_i . В химической кинетике выражение для скорости реакции принято представлять произведением двух членов, один из которых характеризует зависимость скорости реакции от температуры, а другой — от концентрации исходных веществ:

$$r_i = k_i(\tau)f_i[C_1(\tau), C_2(\tau), \dots, C_n(\tau)]. \quad (4.63)$$

Член, выражающий температурную зависимость, с достаточной для практики точностью аппроксимируется уравнением Аррениуса:

$$k_i = k_{0i} \exp(-E_i/RT). \quad (4.64)$$

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает закон действующих масс. В основе его лежит предположение, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются. Следовательно, скорость реакции зависит от числа столкновений реагирующих молекул в единицу времени с частотой, пропорциональной произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, показатель которых соответствует

стехиометрическим коэффициентам. С учетом этого выражение (4.63) можно представить в виде:

$$r_i = k_i(T) \prod C_j^{\alpha_j}. \quad (4.65)$$

В большинстве случаев показатели степеней в кинетических уравнениях не совпадают со значениями стехиометрических коэффициентов. Такое несоответствие между стехиометрическими и кинетическими уравнениями объясняется тем, что стехиометрические уравнения формальной кинетики, составленные по конечным результатам химической реакции, зачастую не отражают элементарные стадии истинного протекания процесса. В этом случае:

$$r_i = k_i(T) \prod C_j^{n_j}, \quad (4.66)$$

где n_j – положительные постоянные величины, называемые порядками реакции по веществу C_j .

В уравнениях формальной кинетики (4.65) величины порядков реакции не имеют физического объяснения и подбираются из условия наилучшей аппроксимации опытных данных. Вследствие этого величины могут быть и дробными числами. Обычно считают, что $0 \leq \alpha_j \leq 3$ и $0 \leq \sum n_j \leq 3$.

Если гипотеза о механизме сложной химической реакции включает несколько стадий, то кинетические уравнения (4.63) составляются для каждой из них.

4.9.3. Формулирование критерия адекватности

В основу оценки достоверности (адекватности) модели должно быть положено сравнение расчетных и экспериментальных результатов.

Количественная мера соответствия модельных и экспериментальных результатов называется ***критерием адекватности***.

Пусть исследуемый процесс характеризуется совокупностью переменных и констант:

$$C_j (j = 1, s), \quad k_i (i = 1, R). \quad (4.67)$$

Тогда критерий адекватности можно записать в двух возможных вариантах:

$$S = \int_0^{\tau} \sum_{j=1}^s (C_j^{\text{Э}} - C_j^{\text{П}})^2 d\tau, \quad (4.68)$$

$$S = \sum_{j=1}^s \sum_{i=1}^m (C_{ji}^{\text{Э}} - C_{ji}^{\text{П}})^2. \quad (4.69)$$

В первом варианте критерия сравнение ведется по всем S переменным непрерывно на заданном интервале времени τ , во втором — также по всем переменным, но для m фиксированных точек (опытов).

Поскольку

$$C_j^{\text{Р}} = C^{\text{П}}(k_1, k_2, \dots, k_R), \quad (4.70)$$

то

$$S = S(k_1, k_2, \dots, k_R). \quad (4.71)$$

Таким образом, критерий адекватности является функцией переменных и параметров k_i . Варьируя по определенному алгоритму параметры k_i , можно получить минимальное значение критерия S , что будет соответствовать наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных результатов.

Критерий адекватности в форме (4.68) носит название *интегрального квадратичного критерия*. Его достоинством является учет отклонений обоих знаков и безусловное наличие минимума у функции такого рода. Для решения задач кинетики вид критерия адекватности зависит от способа получения экспериментальной информации. Для дифференциального способа:

$$S = \sum_{i=1}^R \sum_{k=1}^n (C_{ik}^{\text{Э}} - C_{ik}^{\text{П}})^2, \quad (4.72)$$

где r_{ik} — скорость i -й реакции в k -м опыте (точке).

Для интегрального способа:

$$S = \int_0^{\tau} \sum_{j=1}^s (C_j^{\text{Э}} - C_j^{\text{П}})^2 d\tau \quad (4.73)$$

или

$$S = \sum_{j=1}^S \sum_{k=1}^n (C_{jk}^{\text{Э}} - C_{jk}^{\text{P}})^2, \quad (4.74)$$

где C_{jk} — концентрация j -го вещества в k -м опыте (точке).

4.9.4. Отыскание кинетических констант (параметрическая идентификация модели)

Задача отыскания констант сводится к многократному решению системы уравнений математической модели кинетики:

$$-\frac{dC_j}{d\tau} = f(C_j, k_i), \quad S = S(C_j, k_i). \quad (4.75)$$

Данную задачу можно представить состоящей из двух взаимосвязанных частей:

- решение системы уравнений модели для фиксированных значений констант;
- варьирование k_j по определенному алгоритму с целью достижения минимума S .

Первая часть задачи может быть решена с использованием алгоритма численного интегрирования, например методом Эйлера или Рунге-Кутты.

Для реализации второй части задачи необходимо выбрать эффективный алгоритм минимизации функции S . Эта задача эквивалентна задаче оптимизации некоторого процесса по критерию S , которая может быть решена такими методами, как метод Гаусса-Зейделя, метод градиента, наискорейшего спуска и т.д.

В результате решения задачи получается некоторое минимальное значение S . Такую же работу необходимо проделать для всех других гипотез и сравнить полученные значения S , выбрать в качестве рабочей ту гипотезу, для которой значение S получилось минимальным.

При использовании экспериментальной информации, полученной дифференциальным методом, задача отыскания констант сводится к решению системы алгебраических уравнений.

4.10. Примеры моделирования кинетики

Рассмотрим методику решения прямой задачи кинетики на примере системы реакций первого порядка:



Заданы следующие исходные данные:

$$k_1 = 1,5 \text{ [с}^{-1}\text{]}; k_2 = 0,5 \text{ [с}^{-1}\text{]}; k_3 = 0,1 \text{ [с}^{-1}\text{]}; C_{a0} = 100 \text{ [моль/л]}; C_{b0} = C_{c0} = 0.$$

Для решения этой задачи потребуется математическая модель, в качестве которой могут служить дифференциальные уравнения, описывающие динамику процесса, т.е. изменение концентраций реагирующих веществ во времени.

В указанной реакции во взаимодействие вступают три вещества с текущими концентрациями C_a , C_b , C_c . Изменение концентраций этих веществ во времени записываем в виде дифференциалов $dC_a/d\tau$, $dC_b/d\tau$, $dC_c/d\tau$, которые используем в качестве левых частей дифференциальных уравнений. Правыми частями уравнений кинетики будут соотношения, записанные на основании закона действующих масс.

Рассмотрим вещество A , участвующее в двух реакциях. В первой реакции $A \rightarrow B$ концентрация вещества A убывает вследствие превращения его в вещество B . Скорость этого элементарного процесса согласно закону действующих масс представим зависимостью:

$$W_a(1) = -k_1 \cdot C_a, \quad (4.77)$$

т.е. скорость пропорциональна концентрации реагирующего вещества. Знак «минус» показывает, что вещество A убывает.

Во второй реакции $B \rightarrow A$ вещество A прибывает в результате обратного процесса превращения вещества B в вещество A с константой k_3 . Скорость этой стадии:

$$W_a(2) = k_3 \cdot C_b, \quad (4.78)$$

т.е. реагирующим веществом является вещество B . Знак «плюс» свидетельствует о том, что концентрация вещества A в реакции прибывает.

Суммарная скорость по веществу A :

$$W_a = W_a(1) + W_a(2) = -k_1 \cdot C_a + k_3 \cdot C_b. \quad (4.79)$$

Учитывая, что

$$dC_a/d\tau = W_a,$$

получаем дифференциальное уравнение кинетики по веществу A :

$$\frac{dC_a}{d\tau} = -k_1 \cdot C_a + k_3 \cdot C_b. \quad (4.80)$$

По аналогии выводим следующее дифференциальное уравнение, физический смысл которого есть изменение концентрации вещества B по времени. Вещество B участвует в трех реакциях:

$A \rightarrow B$ (получается из A);

$B \rightarrow A$ (тратится на получение A);

$B \rightarrow C$ (тратится на получение C).

Суммарная скорость реакции по веществу B :

$$W_b = W_b(1) + W_b(2) + W_b(3), \quad (4.81)$$

где

$$W_b(1) = k_1 C_a, \quad W_b(2) = -k_3 C_b, \quad W_b(3) = -k_2 C_b. \quad (4.82)$$

Дифференциальное уравнение кинетики по веществу B :

$$\frac{dC_b}{d\tau} = k_1 \cdot C_a - k_3 \cdot C_b - k_2 \cdot C_b. \quad (4.83)$$

Наконец, рассмотрим скорость реакции по веществу C , которое принимает участие в одной реакции $B \rightarrow C$.

Скорость этой реакции:

$$W_c = k_2 C_b, \quad (4.84)$$

т.е. вещество C получается из B . Дифференциальное уравнение кинетики по веществу C :

$$\frac{dC_c}{d\tau} = k_2 \cdot C_b. \quad (4.85)$$

В итоге, математической моделью кинетики данной системы реакций будет являться система дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_a}{d\tau} = -k_1 \cdot C_a + k_3 \cdot C_b, \\ \frac{dC_b}{d\tau} = k_1 \cdot C_a - k_3 \cdot C_b - k_2 \cdot C_b, \\ \frac{dC_c}{d\tau} = k_2 \cdot C_b \end{cases} \quad (4.86)$$

с начальными условиями при $\tau = 0$, $C_{a0} = 100$ [моль/л], $C_{b0} = C_{c0} = 0$.

Таким образом, прямая задача кинетики сводится к задаче решения системы дифференциальных уравнений с начальными условиями. Для решения этой системы можно воспользоваться той же функцией `rkfixed` из пакета `Mathcad`.

Рассмотрим более сложную реакцию, протекающую по схеме:



Здесь необходимо связать концентрации веществ A , B , C , D , E со степенями полноты.

Для данной системы реакций составляем матрицу, в которой число столбцов равно числу компонентов, а число строк — количеству реакций в системе. Элементами этой матрицы являются стехиометрические коэффициенты α_{ij} компонентов в реакции:

$$\alpha = \begin{array}{ccccc|c} C_a & C_b & C_c & C_d & C_e & \\ \hline -2 & -1 & 1 & 0 & 0 & x_1 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & 1 & x_2. \end{array} \quad (4.88)$$

Рассмотрим первую строку матрицы, $\alpha_1 = (-2 \ -1 \ 1 \ 0 \ 0)$, которая показывает, что в первой реакции тратятся 2 моля вещества A , 1 моль вещества

B , получается 1 моль вещества C , а вещества D и E не принимают участия в реакции $\alpha_j > 0$, для реагентов $\alpha_j < 0$).

Вторая строка матрицы $\alpha_2 = (-1 \ 0 \ -1 \ 1 \ 1)$ свидетельствует о том, что во второй реакции тратятся 1 моль вещества A , 1 моль вещества C и получается по 1 моль веществ D и E .

Вводим степени полноты первой реакции x_1 и второй реакции x_2 , тогда имеем:

$$\begin{aligned} C_a &= C_{a0} - 2 \cdot x_1 - x_2, \\ C_b &= C_{b0} - x_1, \\ C_c &= C_{c0} + x_1 - x_2, \\ C_d &= C_{d0} + x_2, \\ C_e &= C_{e0} + x_2. \end{aligned} \quad (4.89)$$

Таким образом, связь между концентрациями веществ и степенями полноты найдена в виде линейных соотношений.

Теперь переходим непосредственно к решению прямой задачи кинетики.

Скорость химической реакции по определению:

$$W = \frac{dC_j}{d\tau}. \quad (4.90)$$

Подставляя в это соотношение вместо C_j его выражение, получаем:

$$W = \frac{dx_j}{d\tau} \quad \text{или} \quad \frac{dx_j}{d\tau} = W. \quad (4.91)$$

Записываем для рассматриваемой системы реакций дифференциальные уравнения кинетики. Левыми частями их будут производные по степеням полноты реакции $dx_1/d\tau$ и $dx_2/d\tau$, правые же части записываем на основании закона действующих масс.

Для реакции



со степенью полноты x_1 дифференциальное уравнение запишется в виде:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = k_1 \cdot C_a^2 \cdot C_b. \quad (4.93)$$

Здесь скорость реакции пропорциональна концентрации реагентов A и B в степени их стехиометрических коэффициентов, а k_1 является коэффициентом пропорциональности (константа скорости первой реакции).

Для второй реакции



со степенью полноты x_2 дифференциальное уравнение запишется в виде:

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2 \cdot C_a \cdot C_b - k_3 \cdot C_d \cdot C_e. \quad (4.95)$$

Подставляя в уравнения для степеней полноты соотношения, связывающие концентрации веществ и степени полноты, получаем математическую модель кинетики неэлементарной системы реакции:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{d\tau} = k_1(C_{a0} - 2x_1 - x_2)^2 (C_{b0} - x_1), \\ \frac{dx_2}{d\tau} = k_2(C_{a0} - 2x_1 - x_2) (C_{c0} + x_1 - x_2) - k_3(C_{d0} + x_2) (C_{e0} + x_2) \end{cases} \quad (4.96)$$

с начальными условиями: $\tau = 0, x_1 = 0, x_2 = 0$.

Решив систему дифференциальных уравнений кинетики каким-либо численным методом, получим кривые $x_1(\tau), x_2(\tau)$. Используя связь между концентрациями компонентов и степенями полноты, можно рассчитать кинетические кривые $C_a(\tau), C_b(\tau), C_c(\tau), C_d(\tau), C_e(\tau)$.

5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Химические реакции, протекающие в химическом реакторе, приводят к появлению одних и исчезновению других веществ, выделению или поглощению тепла. Возникают градиенты температур и концентраций и, как следствие, процессы переноса тепла и вещества. Поэтому в химическом реакторе имеет место сложное взаимодействие химической реакции и явления переноса тепла, вещества и импульса.

Вклад этих явлений в общий процесс зависит от размера аппарата. Как правило, невозможно создать подобие полей температур и физического моделирования при анализе и разработке химических реакторов.

Основной метод исследования процессов в химических реакторах, разработки и изучения химических реакторов — математическое моделирование.

В химическом реакторе имеет место большое количество различных явлений и их взаимодействия. Одновременный их учет может привести к такой сложной модели, что ее нельзя будет практически использовать. Поэтому концепция выделения химических и физических составляющих должна быть развита путем системного подхода к построению модели. Он реализуется в иерархической схеме построения и структуре модели.

Сначала проводится декомпозиция процесса на составляющие, различающиеся по масштабу. Закономерности явлений на каждом масштабном уровне инвариантны, т.е. не зависят от масштаба процесса в целом. Процесс на более низком масштабном уровне является одной из составляющих более высокого масштабного уровня. Поэтому математическая модель процесса в целом представляет собой синтез моделей явлений разного масштаба, имеющих место в общем процессе.

Поясним сказанное. Первый масштабный уровень — химическая реакция. Ее закономерности — кинетика химического превращения — не зависят от

масштаба, так как скорость реакции зависит от состояния реакционной смеси и не зависит от того, как это состояние было достигнуто. Следующий масштабный уровень — элементарный объем. Его определение и содержательность зависят от типа процесса. Например, превращение в реакторе с неподвижным слоем катализатора зависит от условий обтекания зерна катализатора потоком и его состояния, независимо от того, как эти условия были сформулированы, т.е. от организации процесса в целом.

Последовательность этапов разработки химического реактора определяется структурой процесса. Сначала проводится анализ процесса, выделяются его составляющие и изучаются его закономерности. При этом существенно выделить физические и химические составляющие на всех уровнях протекания. Затем проводится изучение химического процесса в элементарном объеме. Его закономерности позволяют определить теоретический оптимальный режим и выбрать тип реактора.

Исследование на всех этапах проводится с использованием соответствующих математических моделей и привлечением необходимых экспериментальных данных. Эксперименты проводятся с целью получения информации об отдельных явлениях, закономерности которых необходимы для построения моделей и уничтожения особенностей процесса.

В химической и смежных областях промышленности применяют различные типы реакторов, имеющие существенные различия. Множество реакторов можно классифицировать по различным признакам. В качестве таких признаков наиболее часто принимаются: фазовое состояние реагентов, характер операций питания реагентами и удаления продуктов реакции, режим движения реакционной среды, тепловой режим, конструктивные особенности.

Изложенная классификация свидетельствует о том, что реальные химические реакторы существенно отличаются друг от друга и, следовательно, задача построения математических моделей таких аппаратов должна решаться в каждом конкретном случае с учетом особенностей процесса и конструктивного оформления. При этом необходимо использовать модели

определяющих «элементарных» процессов (например, для реакторов непрерывного действия — модели движения потоков веществ и химического превращения) и присоединить к ним уравнения, описывающие тепловой режим, изменения фазового состояния реагентов, конструктивные и другие особенности.

Рассмотрим в качестве иллюстрации примеры построения математических моделей для наиболее простых химических реакторов идеального перемешивания и идеального вытеснения, в которых химические реакции протекают в изотермических, установившихся потоках газа или жидкости.

5.1. Классификация химических реакторов

В предлагаемой классификации химических реакторов (табл. 5.1) систематизируются признаки организации процесса и некоторые конструктивные особенности, которые необходимы для построения математической модели.

В основе классификации лежит схема организации движения потоков реагентов и тепловых потоков. Рассмотрим наиболее характерные схемы движения потоков в реакторах различного типа. Отметим, что схемы движения потоков рассматриваются для каждой фазы отдельно.

В реакторах с интенсивным перемешиванием происходит практически полное выравнивание концентрации и температуры по всему объему. В этих аппаратах можно рассматривать характер движения соответствующей фазы как режим идеального смешения.

Газ или жидкость, фильтрующиеся через зернистый слой, равномерно распределяются по сечению этого слоя и проходят как «поршневой» поток. Это означает, что скорость продвижения потока почти одинакова во всех точках каждого сечения слоя, т.е. профиль потока можно принять как режим идеального вытеснения.

Классификация химических реакторов

Признак классификации	Характеристика признака		Процесс в химическом реакторе
Организация материальных потоков	Количество фаз реагентов		Однофазный
			многофазный
	Движение фаз в реакционной зоне	Подвижность фаз	С неподвижной фазой
			с подвижной фазой
			вытеснение
			смешение
			неполное смешение
			циркуляционной
	Движение реагентов (фаз) через реактор		Проточный
			непроточный
полупроточный			
Организация тепловых потоков	Тепловой режим в реакционной зоне		Изотермический
			адиабатический
			с теплообменом
	Тепловой режим в реакторе		Изотермический
			адиабатический
			с теплообменом
	Место теплообмена		В реакционной зоне
			вне реакционной зоны

5.2. Математические модели процесса в реакторе

Рассмотренные нами представления о структуре и режиме течения необходимы для построения математического описания.

Рассмотрим методику построения математического описания процесса в реакционной зоне реактора. Для этого необходимо:

1. Выяснение структуры потоков и представление ее некой схемой, близкой к установленной реальной картине переноса вещества и тепла.

2. Выделение в этой схеме объема, в котором можно принять параметры, характеризующие состояние фазы (температура, концентрация, теплосодержание), постоянными.

3. Определение процессов в этом объеме и всех входящих потоков.

4. Составление уравнений материального и теплового балансов:

$$\frac{dN_j}{d\tau} = \sum N_{\text{внеш } j} + \sum N_{\text{ист } j}, \quad (5.1)$$

$$\frac{dq_j}{d\tau} = \sum q_{\text{внеш } j} + \sum q_{\text{ист } j}, \quad (5.2)$$

где N_j , q_j — количество j -го вещества и тепла в элементарном объеме; $\sum N_{\text{внеш } j}$, $\sum q_{\text{внеш } j}$ — потоки j -го вещества и тепла, входящие в элементарный объем и выходящие из него (внешние потоки); $\sum N_{\text{ист } j}$, $\sum q_{\text{ист } j}$ — скорости образования j -го вещества и выделения тепла (источники) внутри объема.

Входящие и выходящие потоки включают: потоки гидродинамические (конвективные) $\sum N_{\text{конв } j}$, $\sum q_{\text{конв } j}$ — потоки за счет явлений диффузионного типа, включая эффективные.

5.2.1. Математические модели реакторов идеального смешения

Уравнение модели РИС записывается в виде математического выражения, характеризующего изменения концентрации в реакционной среде во времени, которое обуславливается, во-первых, движением потока и, во-вторых, химическим превращением. Поэтому указанную модель следует строить на основе типовой МИС с учетом скорости химической реакции:

$$\frac{dC_j}{d\tau} = \frac{v}{V} (C_{j\text{вх}} - C_j) \pm r_i, \quad (5.3)$$

где r_i — скорость i -й химической реакции.

Если принять, что исходным является вещество А и заменить величины $C_{\text{вх}} = C_{A0}$, $C = C_A$, $r_i = -r_A$ (вещество А убывает), а также представить время

пребывания как отношение реакционного объема к объемной скорости $\tau = V/v$, то уравнение (5.3) примет вид:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}} (C_{A0} - C_A) - r_A. \quad (5.4)$$

При установившемся режиме работы реактора ($dC/d\tau = 0$) уравнение (5.4) можно записать:

$$\frac{1}{\bar{\tau}} (C_{A0} - C_A) = r_A, \quad (5.5)$$

откуда

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{r_A}. \quad (5.6)$$

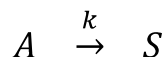
Уравнение (5.5) является статической моделью химического реактора типа идеального перемещения в общем виде.

Формула (5.6) позволяет найти основные параметры, характеризующие работу и экономичность химических реакторов данного типа, т.е.:

- время пребывания исходного вещества в реакторе $\tau = V/v$, от величины которого зависит объем аппарата (чем меньше V , тем меньше τ);
- изменение концентрации исходного вещества во времени $C_A = f(\tau)$, концентрации целевых и побочных продуктов C_S, C_R, \dots

Так как рассматриваемый процесс стационарен, C_A во времени не меняется и имеет одинаковые значения во всех точках реактора. При различных значениях τ (т.е. при изменении v или V или того и другого) значение C_A будет различно.

Рассмотрим модели реактора идеального перемешивания, в котором протекает *простая элементарная реакция* типа



Подставим значение скорости реакции в уравнение модели идеального перемешивания. Тогда

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A}, \quad (5.7)$$

откуда можно найти значение C_A

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\bar{\tau}} \quad (5.8)$$

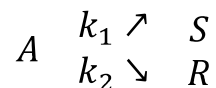
Если воспользуемся известной зависимостью концентрации от степени превращения $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$, то получим уравнение для определения τ в зависимости от X_A :

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A} = \frac{C_{A0} - C_{A0}(1 - X_A)}{kC_A[C_{A0}(1 - X_A)]} = \frac{1}{k} \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (5.9)$$

Из выражения (5.9) можно получить:

$$X_A = \frac{k\bar{\tau}}{1 + k\bar{\tau}} \quad (5.10)$$

Скорость реакции для *параллельной реакции типа*



выражается для компонента A :

$$r_A = (k_1 + k_2)C_A \quad (5.11)$$

Следовательно, время пребывания τ , согласно модели идеального перемешивания, с учетом реакции будет:

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{(k_1 + k_2)C_A} \quad (5.12)$$

или в зависимости от степени превращения

$$\bar{\tau} = \frac{X_A}{(k_1 + k_2)(1 - X_A)} \quad (5.13)$$

Формулу вычисления концентрации исходного вещества C_A получим из уравнения (5.12):

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}} \quad (5.14)$$

Чтобы найти расчетную зависимость для вычисления концентрации C_S продукта S , используется модель (5.6), в которой скорость реакции выражается по получаемому продукту S .

Поскольку обычно $C_{S0} = 0$, а $r_S = -r_A$, то

$$\bar{\tau} = \frac{C_{S0} - C_S}{-r_S} \quad (5.15)$$

следовательно,

$$\bar{\tau} = \frac{C_S}{k_1 \frac{C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}}}, \quad (5.16)$$

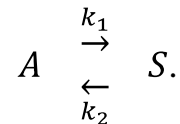
откуда

$$C_S = \frac{k_1 C_{A0} \bar{\tau}}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}}. \quad (5.17)$$

Аналогично находим:

$$C_R = \frac{k_2 C_{A0} \bar{\tau}}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}}. \quad (5.18)$$

Обратимая реакция типа



Скорость реакции по компоненту A в данном случае

$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_S.$$

Чтобы избавиться в последнем выражении от C_S , используем выражение материального баланса:

$$C_{A0} + C_{S0} = C_A + C_S.$$

Обычно $C_{S0} = 0$, поэтому

$$C_S = C_{A0} - C_A$$

и

$$-r_A = (k_1 + k_2)C_A - k_2 C_{A0}, \quad (5.19)$$

тогда

$$\begin{aligned} \bar{\tau} = \frac{C_A - C_{A0}}{r_A} &= \frac{C_A - C_{A0}}{(k_1 + k_2)C_A - k_2 C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_{A0}(1 - X_A)}{(k_1 + k_2)C_{A0}(1 - X_A) - k_2 C_{A0}} = \\ &= \frac{X_A}{(k_1 + k_2)(1 - X_A) - k_2}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

В результате преобразования уравнения (5.20) в явной форме относительно C_A имеем:

$$C_A = C_{A0} \frac{1 + k_2 \bar{\tau}}{1 + (k_1 + k_2)\bar{\tau}}. \quad (5.21)$$

Если подставить значение C_A в уравнение

$$C_S = C_{A0} - C_A,$$

получим выражение для C_S

$$C_S = C_{A0} - C_{A0} \frac{1 + k_2 \bar{\tau}}{1 + (k_1 + k_2) \bar{\tau}}. \quad (5.22)$$

Были рассмотрены процессы в реакторе идеального перемешивания, когда реакции описывались наиболее простыми стехиометрическими и кинетическими уравнениями, поэтому решения их сравнительно просты.

5.2.2. Математические модели химических реакторов идеального вытеснения

С достаточным приближением модель идеального вытеснения (МИВ) соответствует структуре потока в трубчатых проточных аппаратах при турбулентном движении потоков и больших отношениях длин труб к их диаметрам ($L/d > 100$).

Построение модели реактора идеального вытеснения проведем для реального трубчатого реактора, удовлетворяющего указанным требованиям. При этом целесообразно записать искомую модель в виде дифференциального уравнения, которое описывает распределение вещества в реакционной среде, как за счет гидродинамических факторов, так и за счет химического превращения:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} = -U \frac{\partial C_j}{\partial Z} \pm r_j. \quad (5.23)$$

Аналогичные уравнения можно записать для всех участвующих в реакции веществ. В результате получим модель процесса в реакторе вытеснения с учетом изменения переменной C_j во времени, т.е. динамическую модель.

Для установившегося режима работы реактора, когда

$$dC/d\tau = 0,$$

уравнение (5.23) описывает статистику процесса и после замены

$$r = -r_A$$

(A — исходное вещество) принимает следующий вид:

$$U \frac{dC_A}{d\tau} = -r_A. \quad (5.24)$$

Известно, что линейная скорость

$$U = v/S,$$

а элемент длины

$$dZ = dV/S.$$

Тогда

$$-\frac{dC_j}{r} = \frac{1}{v} dV = d \cdot \tau. \quad (5.25)$$

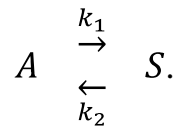
В результате интегрирования уравнения (5.25) получаем:

$$\int_0^\tau d\tau = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}; \quad \bar{\tau} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}. \quad (5.26)$$

Уравнение (5.26) является статической моделью реактора идеального вытеснения в общем виде.

Рассмотрим примеры аналитического решения модели (5.26) для некоторых частных случаев. С этой целью рассмотрим изотермический реактор идеального вытеснения, в котором химическая реакция в движущемся потоке газа или жидкости протекает при постоянном объеме.

Простая элементарная реакция типа:



Подставляя значения скорости

$$-r_A = kC_A$$

в уравнение статической модели реактора идеального вытеснения и, интегрируя, получим:

$$\bar{\tau} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{kC_A} = -\frac{1}{k} (\ln C_A - \ln C_{A0}) \quad (5.27)$$

или

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k} \ln \frac{C_A}{C_{A0}}. \quad (5.28)$$

Известно, что

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A).$$

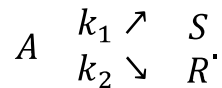
Тогда

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A). \quad (5.29)$$

В результате преобразования уравнения (5.28) получаем:

$$C_A = C_{A0} \exp(-k\tau).$$

Параллельная реакция типа



В выражении (5.28) k следует заменить суммой $(k_1 + k_2)$, т.е.

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad (5.30)$$

либо

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln(1 - X_A) \quad (5.31)$$

и

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2)\bar{\tau}]. \quad (5.32)$$

Чтобы найти расчетную зависимость для определения C_S , используем выражение для скорости реакции по продукту S :

$$r_S = \frac{dC_S}{d\tau} = k_1 C_A = k_1 C_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\bar{\tau}]. \quad (5.33)$$

Из последнего равенства получаем:

$$dC_S = k_1 C_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\bar{\tau}]. \quad (5.34)$$

Интегрируя левую часть равенства в пределах от C_{S0} до C_S и правую от нуля до τ (при этом принимаем $C_{S0} = 0$), получим:

$$C_S = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - \exp[-(k_1 + k_2)\bar{\tau}]). \quad (5.35)$$

5.2.3. Каскад реакторов идеального смешения

Рассмотрим каскад реакторов идеального смешения. Описание процесса в каждом реакторе (индекс А у концентрации опустим) имеет вид:

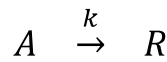
$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}}(C_i - C_{i-1}) \pm r_i. \quad (5.36)$$

При $dC_i/d\tau = 0$ получим:

$$\bar{\tau} = \frac{C_i - C_{i-1}}{r_i}. \quad (5.37)$$

Определим суммарное время τ (пропорционально общему объему реакторов в каскаде), необходимое для достижения некоторого значения $C_{\text{Акон}}$. Очевидно, что значения C_1, C_2 и т.д. должны находиться в интервале между $C_{\text{А0}}$ и $C_{\text{Акон}}$; тогда суммарное $\tau_{\text{рис-к}}$ будет равно площади под ломаной кривой (рис. 5.1). Площадь под каждой «ступенькой» этой ломаной кривой будет равна времени пребывания τ в соответствующем реакторе каскада.

Рассмотрим каскад одинаковых реакторов (т.е. $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau$), в которых в стандартных условиях протекает реакция первого порядка:



Математически этот процесс описывается алгебраическими уравнениями вида:

$$\frac{C_{A_{i-1}} - C_{A_i}}{\bar{\tau}_i} = kC_{A_i} \quad (5.38)$$

или после преобразований:

$$C_{A_i} = \frac{C_{A_{i-1}}}{1 + k\bar{\tau}_i}. \quad (5.39)$$

Используя решение (5.39), получим последовательность решений:

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + k\bar{\tau}_i},$$

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + k\bar{\tau}_i} = \frac{C_0}{(1 + k\bar{\tau}_i)^2}, \quad (5.40)$$

$$\dots$$

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{1 + k\bar{\tau}_i} = \frac{C_0}{(1 + k\bar{\tau}_i)^n}, \quad (5.41)$$

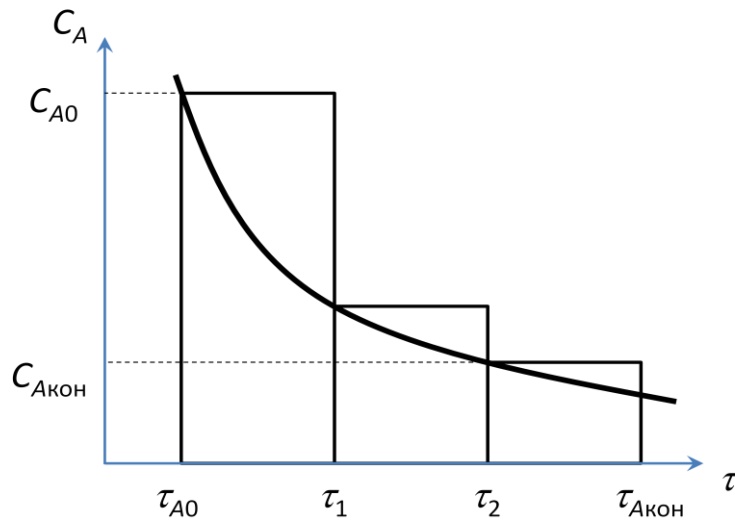


Рис. 5.1. Зависимость C_A от τ (к определению времени пребывания)

откуда суммарное время контакта:

$$\sum \bar{\tau}_i = n\bar{\tau}_i = \frac{n}{R} \left(-1 + \frac{C_0}{C_n} \right)^{1/n}, \quad (5.42)$$

тогда как для РИС:

$$\bar{\tau}_i = \frac{1}{k} \left(-1 + \frac{C_{A0}}{C_A} \right)^{1/n}. \quad (5.43)$$

5.3. Сравнение химических реакторов идеального смешения и идеального вытеснения и каскада РИС

Сравнение химических реакторов можно проводить различными методами. Для этой цели удобно пользоваться параметром, определяющим работу и экономичность реактора. В качестве такого параметра чаще всего используют время пребывания.

Из анализа расчетных формул для вычисления τ , $C_A^{\text{рис}}$, $C_A^{\text{рив}}$, $C_A^{\text{яч}}$ следует, что для одних и тех же реакций, протекающих в одинаковых условиях, время пребывания реагентов в химическом реакторе идеального смешения и в химическом реакторе идеального вытеснения (τ) неодинаково.

Характер зависимости $\tau_{\text{рис}}$ и $\tau_{\text{рив}}$ проиллюстрируем на примере химических реакторов идеального смешения и идеального вытеснения, в

которых при одинаковых изотермических условиях и постоянном объеме протекает простая элементарная реакция типа $A \rightarrow S$. С этой целью установим зависимость величины $\tau_{\text{рис}}/\tau_{\text{рив}}$ от степени превращения X и проанализируем ее

$$\overline{\tau_{\text{рис}}} = \frac{1}{k} \frac{X_A}{1 - X_A}, \quad (5.44)$$

$$\overline{\tau_{\text{рив}}} = \frac{1}{k} \ln(1 - X_A). \quad (5.45)$$

Тогда отношение $\tau_{\text{рис}}/\tau_{\text{рив}}$ очевидно будет функцией только степени превращения x_A

$$\frac{\overline{\tau_{\text{рис}}}}{\overline{\tau_{\text{рив}}}} = - \frac{X_A}{(1 - X_A) \ln(1 - X_A)}. \quad (5.46)$$

Полученную зависимость $y = \tau_{\text{рис}}/\tau_{\text{рив}} = f(x)$ удобно построить графически (рис. 5.2).

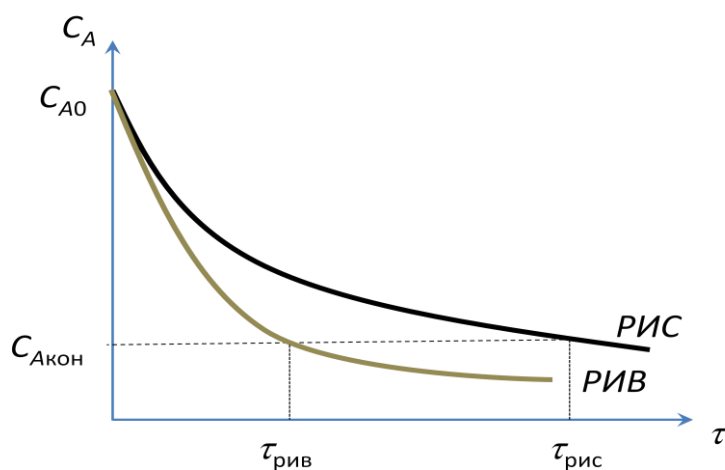


Рис. 5.2. Зависимость C_A от τ для РИВ и РИС

Из графика видно, что $\tau_{\text{рис}}$ всегда больше, чем $\tau_{\text{рив}}$. При этом, чем выше степень превращения x_A , тем больше их отличие.

Поскольку τ прямо пропорционально объему аппарата ($\tau = V/v$), то для получения заданной степени превращения объем реактора идеального перемешивания всегда больше объема реактора идеального вытеснения. При равных объемах степень превращения X_A в реакторе идеального вытеснения достигает больших значений, чем в реакторе идеального перемешивания (рис. 5.2).

В табл. 5.2 сопоставлены значения C_A для РИС, РИВ и ЯМ, необходимые для достижения различных степеней превращения x_A .

Таблица 5.2. Время достижения заданной степени превращения для реакторов идеального смешения, идеального вытеснения и ячеечной модели (каскад реакторов)

x_A	РИС	РИВ	Ячеечная модель		
			N — число реакторов		
			2	3	5
0,1	0,104	0,111	0,105	0,106	0,107
0,5	0,693	1,010	0,715	0,744	0,780
0,9	2,301	9,00	2,67	2,12	3,40

Видно, что с увеличением требуемой x_A различие РИС и РИВ сильно возрастает. При числе реакторов в каскаде более пяти показатели процесса в каскаде близки к показателям процесса в РИВ.

6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

6.1. Математическое моделирование стационарного химико-технологического процесса. Конверсия природного газа

Стационарные процессы описываются статическими математическими моделями. Статические модели — это математические модели, которые характеризуют работу объекта в условиях, когда параметры процесса не меняются во времени. Математическое описание таких объектов включает в себя либо алгебраические уравнения объектов с сосредоточенными параметрами, либо дифференциальные уравнения для объектов с распределенными параметрами. Примером такого объекта может служить проточный аппарат объемом V , в который непрерывно подаются реагенты А и В с расходами Q_A и Q_B и отводится продукт С. Математическое описание включает уравнения материального и теплового балансов по принципу «Приход = Расход».

В данной лабораторной работе необходимо составить статическую математическую модель процесса конверсии природного газа в стационарных условиях путем совместного решения уравнений материального и теплового балансов. Для моделирования по заданию преподавателя предлагается один из четырех видов конверсии: паровой, пароуглекислотной, парокислородной или паровоздушной, — а конечным результатом работы является анализ влияния независимых переменных (состав исходного газа, температура и пр.) на выходные параметры процесса.

В процессах конверсии природного газа протекает множество параллельных и последовательных реакций. Для определения количества уравнений, по которым будет производиться моделирование процесса, воспользуемся правилом:

Количество уравнений = Количество веществ – Количество элементов.

В процессе конверсии природного газа участвуют CH_4 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , т.е. 5 веществ. Элементы, из которых состоят эти вещества, С, Н и О, т.е. 3 элемента. Таким образом, количество расчетных уравнений составит $5 - 3 = 2$. Учитывая, что эти уравнения должны включать все 5 веществ, запишем расчетные уравнения:



Реакция (I) сильно эндотермическая ($\Delta H_{f,I} = +206,4$ кДж/моль), реакция (II) имеет небольшой экзотермический эффект ($\Delta H_{f,II} = -41,0$ кДж/моль). Следовательно, для проведения процесса конверсии природного газа требуется подвод тепла. В паровой и пароуглекислотной конверсии необходимое количество тепла подводится за счет сжигания топливного природного газа в межтрубном пространстве печей. В паровоздушной и парокислородной конверсии тепло для проведения процесса получают за счет горения некоторого количества технологического газа непосредственно в реакционной зоне печей.

Для моделирования процесса конверсии необходимо составить и решить систему нелинейных уравнений, включающих уравнения материальных балансов и уравнение теплового баланса. Балансовые уравнения удобно составлять на 100 м^3 исходного газа, т.к. в этом случае объемная концентрация компонентов численно равна объему этого компонента в газовой смеси.

6.1.1. Моделирование процесса паровой конверсии природного газа

Процесс паровой конверсии природного газа проводится с целью получения водорода для последующих синтезов.

Исходными данными для моделирования паровой конверсии природного газа являются следующие данные (на 100 м^3 исходного газа):

состав исходного газа (об. % $\equiv \text{м}^3$) — $N_{\text{CH}_4} \equiv V_{\text{CH}_4}$, $N_{\text{H}_2} \equiv V_{\text{H}_2}$, $N_{\text{CO}} \equiv V_{\text{CO}}$,

$N_{\text{CO}_2} \equiv V_{\text{CO}_2}$, $N_{\text{N}_2} \equiv V_{\text{N}_2}$;

отношение пар:газ — n ;

начальная температура парогазовой смеси, °С, — t_0 ;
конечная температура парогазовой смеси, °С, — t ;
степень приближения реакции (I) к равновесию — α ;
давление, МПа, — P .

Для составления системы уравнений необходимо определиться с неизвестными параметрами:

V — объем сухого газа на выходе, м³;

a — объем водорода на выходе, м³;

b — объем СО на выходе, м³;

c — объем СО₂ на выходе, м³;

d — объем прореагировавшей воды, м³;

x — объемная концентрация метана на выходе, д.е.;

$Q_{гор}$ — тепло, подводимое от сгорания топливного газа, кДж.

Таким образом, мы имеем 7 неизвестных, следовательно, необходимо составить 7 уравнений.

1. Балансовое уравнение по сухому газу.

В составе сухого газа на выходе будут содержаться водород (a), монооксид углерода (b), диоксид углерода (c), остаточный метан, который можно определить как произведение концентрации метана на общий объем газа (xV), азот, который не участвует в процессе и его количество не изменяется (V_{N_2}). Таким образом, уравнение для расчета состава сухого газа на выходе можно записать как:

$$V = a + b + c + xV + V_{N_2}. \quad (6.1)$$

2. Балансовое уравнение по молекулярному водороду (H₂).

Молекула метана СН₄ содержит 2 молекулы Н₂, молекула воды Н₂О содержит 1 молекулу Н₂. Содержание воды в исходной парогазовой смеси составит $100n$, где 100 — объем сухого газа на входе. В процессе конверсии реагирует d м³ воды, тогда объем воды на выходе составит $100n - d$.

Остальные вещества водород не содержат. С учетом этого можно записать следующее балансовое уравнение по H_2 :

$$2V_{CH_4} + V_{H_2} + 100n = 2xV + a + (100n - d). \quad (6.2)$$

3. Балансовое уравнение по молекулярному кислороду (O_2).

Молекула монооксида углерода CO содержит 0,5 молекул O_2 , молекула диоксида углерода CO_2 содержит 1 молекулу O_2 , молекула воды H_2O содержит 0,5 молекул O_2 . Остальные вещества кислород не содержат. С учетом этого можно записать следующее балансовое уравнение по O_2 :

$$0,5V_{CO} + V_{CO_2} + 0,5 \cdot 100n = 0,5b + c + 0,5(100n - d). \quad (6.3)$$

4. Балансовое уравнение по углероду (C).

Молекулы метана, моно- и диоксида углерода содержат по одному C . Остальные вещества углерод не содержат. С учетом этого можно записать следующее балансовое уравнение по углероду:

$$V_{CH_4} + V_{CO} + V_{CO_2} = xV + b + c. \quad (6.4)$$

5. Уравнение приближения реакции (I) к равновесию.

Реакция (I) протекает с увеличением объема реакционной среды, что необходимо учитывать при составлении уравнения. С учетом принятых обозначений объем парогазовой смеси на выходе можно записать как $(V + 100n - d)$. Изменение объема реакционной смеси определится как $(1 + 1) - (1 + 3) = -2$. Константа равновесия реакции (I) рассчитывается по температурному ряду

$$K_{p,I} = \exp[8,752 \ln(T) + (-22635,63 - 29,76863T - 0,005269261T^2 + 0,4927824 \cdot 10^{-6}T^3 + 8,736 \cdot 10^{-12}T^4)/T]. \quad (6.5)$$

Тогда приближение к равновесию примет вид:

$$\alpha K_{p,I} = \frac{b \cdot a^3}{xV (100n - d)} \left(\frac{P}{V + 100n - d} \right)^2. \quad (6.6)$$

6. Уравнение равновесия реакции (II).

При условиях протекания конверсии считают, что реакция (II) протекает до состояния равновесия и идет без изменения объема. Константу равновесия этой реакции можно рассчитать по уравнению:

$$K_{p,II} = \exp[-0,768535 \ln(T) + (4943,27 - 1,5062T + 30,1018 \cdot 10^{-4}T^2 - 9,6605 \cdot 10^{-7}T^3 + 1,475 \cdot 10^{-10}T^4)/T], \quad (6.7)$$

где T — температура на выходе (К).

Тогда с учетом принятых обозначений имеем:

$$K_{p,II} = \frac{c \cdot a}{b (100n - d)}. \quad (6.8)$$

7. Уравнение теплового баланса.

Уравнение теплового баланса процесса паровой конверсии природного газа может быть записано как:

$$Q_0 + Q_{0,пар} + Q_{хр} + Q_{гор} = Q + Q_{пар} + Q_{пот}, \quad (6.9)$$

где Q_0 — тепло, вносимое сухим исходным газом; $Q_{0,пар}$ — тепло, вносимое паром; $Q_{хр}$ — тепло химической реакции; $Q_{гор}$ — тепло, получаемое от сжигания топливного газа; Q — тепло, уносимое сухим конвертированным газом; $Q_{пар}$ — тепло, уносимое паром; $Q_{пот}$ — потери тепла.

Принимаем потери тепла 3% от прихода, получаем:

$$0,97(Q_0 + Q_{0,пар} + Q_{хр} + Q_{гор}) = Q + Q_{пар}. \quad (6.10)$$

Тепло, вносимое сухим исходным газом Q_0 , рассчитывается по уравнению:

$$Q_0 = 100c_{p,сг}t_0 = (V_{CH_4}c_{p,CH_4} + V_{H_2}c_{p,H_2} + V_{CO}c_{p,CO} + V_{CO_2}c_{p,CO_2} + V_{N_2}c_{p,N_2})t_0, \quad (6.11)$$

где $c_{p,сг}$, c_{p,CH_4} , c_{p,H_2} , $c_{p,CO}$, c_{p,CO_2} , c_{p,N_2} — теплоемкости компонентов исходного сухого газа, водорода, моно- и диоксида углерода, азота на входе при температуре t_0 соответственно, кДж/(м³·К).

Тепло, вносимое паром $Q_{0,пар}$, рассчитывается по уравнению:

$$Q_{0,пар} = V_{0,пар}c_{p,H_2O}t_0 = 100nc_{p,H_2O}t_0, \quad (6.12)$$

где c_{p,H_2O} — теплоемкость пара на входе, кДж/(м³·К).

Теплоемкости веществ рассчитываются по температурному ряду:

$$c_{p,i} = \left(a_i + b_i T_0 + c_i T_0^2 + \frac{c'_i}{T_0^2} \right) \frac{1}{22,4}, \quad (6.13)$$

где a_i, b_i, c_i, c'_i — коэффициенты температурного ряда для i -го вещества; $1/22,4$ — пересчет значения теплоемкости из размерности Дж/(моль·К) в размерность кДж/(м³·К).

Тепловой эффект процесса конверсии рассчитываем по закону Гесса. В процессе протекают параллельные и последовательные реакции, которые проходят не до конца. Чтобы учесть это, необходимо модифицировать запись закона Гесса. Изменение теплоты каждого вещества в процессе конверсии будет иметь вид:

$$\Delta Q_i = -(V_i - V_{0,i})\Delta H_{f,i}, \quad (6.14)$$

где V_i и $V_{0,i}$ — объем i -го вещества в конце и начале процесса соответственно; $\Delta H_{f,i}$ — энтальпия образования i -го вещества.

Таким образом, с учетом (6.14) тепло химической реакции можно рассчитать следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_{\text{xp}} &= \Delta Q_{\text{CH}_4} + \Delta Q_{\text{H}_2} + \Delta Q_{\text{CO}} + \Delta Q_{\text{CO}_2} + \Delta Q_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= -[(xV - V_{\text{CH}_4})\Delta H_{f,\text{CH}_4} + (a - V_{\text{H}_2})\Delta H_{f,\text{H}_2} + (b - V_{\text{CO}})\Delta H_{f,\text{CO}} + \\ &\quad + (c - V_{\text{CO}_2})\Delta H_{f,\text{CO}_2} + (\{100n - d\} - 100n)\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}]. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Поскольку в справочниках значения энтальпии образования даны для стандартной температуры 25 °С, а температура процесса конверсии более 800 °С, то изменением энтальпии пренебрегать нельзя. Изменение энтальпии рассчитывается с использованием коэффициентов температурного ряда:

$$\Delta H_{f,i} = \left[\Delta H_{f,i}^0 + 10^{-3} \int_{298}^T \left(a_i + b_i T + c_i T^2 + \frac{c'_i}{T^2} \right) dT \right] \frac{1000}{22,4}, \quad (6.16)$$

где $\Delta H_{f,i}^0$ — энтальпия образования i -го вещества при стандартных условиях ($T = 298$ К); $1000/22,4$ — коэффициент пересчета размерности энтальпии из кДж/моль в размерность кДж/м³.

Тепло, уносимое сухим конвертированным газом Q , рассчитывается по уравнению:

$$\begin{aligned} Q &= V c_{p,\text{cr}} t = \\ &= (xV c_{p,\text{CH}_4} + a c_{p,\text{H}_2} + b c_{p,\text{CO}} + c c_{p,\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} c_{p,\text{N}_2}) t, \end{aligned} \quad (6.17)$$

где $c_{p,сг}$, c_{p,CH_4} , c_{p,H_2} , $c_{p,CO}$, c_{p,CO_2} , c_{p,N_2} — теплоемкости компонентов конвертированного сухого газа, водорода, моно- и диоксида углерода, азота на входе при температуре t соответственно, кДж/(м³·К).

Тепло, уносимое паром $Q_{пар}$, рассчитывается по уравнению:

$$Q_{пар} = V_{пар}c_{p,H_2O}t = (100n - d)t, \quad (6.18)$$

где c_{p,H_2O} — теплоемкость пара на выходе, кДж/(м³·К).

Теплоемкости веществ рассчитываются по температурному ряду:

$$c_{p,i} = \left(a_i + b_iT + c_iT^2 + \frac{c'_i}{T^2} \right) \frac{1}{22,4}. \quad (6.19)$$

Чтобы получить окончательное уравнение теплового баланса, подставляем правые части уравнений (6.11), (6.12), (6.15), (6.17) и (6.18) в уравнение (6.10). Отметим, что в уравнениях (6.11) и (6.12) все переменные известны, и можно рассчитать значения Q_0 и $Q_{0,пар}$. С учетом сказанного уравнение теплового баланса принимает вид:

$$\begin{aligned} 0,97\{Q_0 + Q_{0,пар} - [(xV - V_{CH_4})\Delta H_{f,CH_4} + (a - V_{H_2})\Delta H_{f,H_2} + \\ + (b - V_{CO})\Delta H_{f,CO} + (c - V_{CO_2})\Delta H_{f,CO_2} + (\{100n - d\} - 100n)\Delta H_{f,H_2O}] + \\ + Q_{гор}\} = (xVc_{p,CH_4} + ac_{p,H_2} + bc_{p,CO} + cc_{p,CO_2} + V_{N_2}c_{p,N_2})t + \\ + (100n - d)c_{p,H_2O}t. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Таким образом, получаем систему из 7 уравнений (6.1), (6.2), (6.3), (6.4), (6.6), (6.8) и (6.20), которую решаем с использованием пакета MathCad.

Далее сводим полученные данные в таблицы материального (табл. 6.1) и теплового (табл. 6.2) балансов. В заключение необходимо досчитать недостающие в таблицах данные.

Таблица 6.1

Материальный баланс процесса паровой конверсии природного газа

Приход	м ³	об. %	кг	мас. %	Расход	м ³	об. %	кг	мас. %
1. Природный газ, в т.ч.:	100	100			1. Сухой газ, в т.ч.:	V	100		
CH ₄	V_{CH_4}	N_{CH_4}			CH ₄	xV	$x \cdot 100$		
H ₂	V_{H_2}	N_{H_2}			H ₂	a			
CO	V_{CO}	N_{CO}			CO	b			
CO ₂	V_{CO_2}	N_{CO_2}			CO ₂	c			
N ₂	V_{N_2}	N_{N_2}			N ₂	V_{N_2}			
2. Водяной пар	$100n$	100			2. Водяной пар	$100n - d$	100		
Итого	$100 + 100n$				Итого	$V + 100n - d$			

Таблица 6.2

Тепловой баланс процесса паровой конверсии природного газа

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
1. Тепло, вносимое сухим исходным газом	Q_0		1. Тепло, уносимое сухим конвертированным газом	Q	
2. Тепло, вносимое паром	$Q_{0,пар}$		2. Тепло, уносимое паром	$Q_{пар}$	
3. Тепло, получаемое от сжигания топливного газа	$Q_{гор}$		3. Тепло химической реакции	$Q_{хр}$	
			4. Потери тепла	$Q_{пот}$	
Итого			Итого		

6.1.2. Моделирование процесса пароуглекислотной конверсии природного газа

Пароуглекислотную конверсию природного газа проводят с целью получения синтез-газа для производства метанола по реакции:



Для того чтобы обеспечить соотношение водорода и CO, равное 2, в реакционную парогазовую смесь вводится дополнительное количество углекислого газа, который смещает равновесие реакции (II) в сторону исходных веществ.

Исходными данными для моделирования пароуглекислотной конверсии природного газа являются следующие данные (на 100 м³ исходного газа):

состав исходного газа, об. % \equiv м³ — $N_{\text{CH}_4} \equiv V_{\text{CH}_4}$, $N_{\text{H}_2} \equiv V_{\text{H}_2}$, $N_{\text{CO}} \equiv V_{\text{CO}}$,
 $N_{\text{CO}_2} \equiv V_{\text{CO}_2}$, $N_{\text{N}_2} \equiv V_{\text{N}_2}$;

отношение пар:газ — n ;

начальная температура парогазовой смеси, °C — t_0 ;

конечная температура парогазовой смеси, °C — t ;

начальная температура углекислого газа, °C — $t_{\text{ук}}$;

объемная концентрация метана на выходе, д.е. — x .

Для составления системы уравнений необходимо определиться с неизвестными параметрами:

V — объем сухого газа на выходе, м³;

a — объем водорода на выходе, м³;

b — объем CO на выходе, м³;

c — объем CO₂ на выходе, м³;

d — объем прореагировавшей воды, м³;

y — дополнительный объем CO₂ на входе, м³;

$Q_{\text{гор}}$ — тепло, подводимое от сгорания топливного газа, кДж.

Таким образом, мы имеем 7 неизвестных, следовательно, необходимо составить 7 уравнений.

1. Балансовое уравнение по сухому газу.

Как и в случае паровой конверсии, в составе сухого газа на выходе будут содержаться водород (a), монооксид углерода (b), диоксид углерода (c), остаточный метан, который можно определить как произведение концентрации метана на общий объем газа (xV) и азот (V_{N_2}). Таким образом, уравнение для расчета состава сухого газа на выходе можно записать как:

$$V = a + b + c + xV + V_{N_2}. \quad (6.21)$$

2. Балансовое уравнение по молекулярному водороду (H_2).

В процессе углекислотной конверсии вещества, содержащие водород те же, что и в случае паровой конверсии, поэтому балансовое уравнение по H_2 аналогично (см. раздел 6.1.1):

$$2V_{CH_4} + V_{H_2} + 100n = 2xV + a + (100n - d). \quad (6.22)$$

3. Балансовое уравнение по молекулярному кислороду (O_2).

Балансовое уравнение составляется аналогично паровой конверсии природного газа (см. раздел 6.1.1). Тем не менее, имеется отличие. Дополнительно вводимый углекислый газ содержит кислород, что необходимо учесть в левой части уравнения:

$$0,5V_{CO} + V_{CO_2} + 0,5 \cdot 100n + y = 0,5b + c + 0,5(100n - d). \quad (6.23)$$

4. Балансовое уравнение по углероду (C).

Балансовое уравнение по углероду аналогично случаю паровой конверсии (см. раздел 6.1.1). Здесь, как и в предыдущем уравнении, необходимо учесть дополнительный поток CO_2 :

$$V_{CH_4} + V_{CO} + V_{CO_2} + y = xV + b + c. \quad (6.24)$$

5. Уравнение равновесия реакции (II).

Как и в случае паровой конверсии, при проведении пароуглекислотной считают, что реакция (II) протекает до состояния равновесия. Тогда с учетом принятых обозначений имеем:

$$K_{p,II} = \frac{c \cdot a}{b (100n - d)}. \quad (6.25)$$

Константу равновесия этой реакции можно рассчитать по уравнению (6.7).

6. Уравнение функционала

Выше говорилось, что после проведения пароуглекислотной конверсии, соотношение водорода и СО должно быть равно 2. Это условие является ограничением на параметры процесса и с учетом принятых обозначений имеет вид:

$$\frac{a}{b} = 2. \quad (6.26)$$

7. Уравнение теплового баланса.

Уравнение теплового баланса процесса пароуглекислотной конверсии природного газа может быть записано как:

$$Q_0 + Q_{0,пар} + Q_{ук} + Q_{хр} + Q_{гор} = Q + Q_{пар} + Q_{пот}, \quad (6.27)$$

где Q_0 — тепло, вносимое сухим исходным газом; $Q_{0,пар}$ — тепло, вносимое паром; $Q_{ук}$ — тепло, вносимое углекислым газом; $Q_{хр}$ — тепло химической реакции; $Q_{гор}$ — тепло, получаемое от сжигания топливного газа; Q — тепло, уносимое сухим конвертированным газом; $Q_{пар}$ — тепло, уносимое паром; $Q_{пот}$ — потери тепла.

Принимаем потери тепла 3% от прихода, получаем:

$$0,97(Q_0 + Q_{0,пар} + Q_{ук} + Q_{хр} + Q_{гор}) = Q + Q_{пар}. \quad (6.28)$$

Тепло, вносимое сухим исходным газом Q_0 и тепло, вносимое паром $Q_{0,пар}$, рассчитываются аналогично процессу паровой конверсии по уравнениям (6.11) и (6.12). Теплоемкости веществ можно рассчитать по уравнению (6.13).

Тепло, вносимое углекислым газом $Q_{ук}$, рассчитывается по уравнению:

$$Q_{ук} = y c_{p,CO_2} t_{ук}. \quad (6.29)$$

Теплоемкость углекислого газа рассчитывается по уравнению:

$$c_{p,CO_2} = \left(a_{CO_2} + b_{CO_2} T_{ук} + c_{CO_2} T_{ук}^2 + \frac{c'_{CO_2}}{T_{ук}^2} \right) \frac{1}{22,4}. \quad (6.30)$$

Расчет теплового эффекта процесса углекислотной конверсии аналогичен процессу паровой конверсии (см. раздел 6.1.1). Здесь необходимо учесть дополнительный поток углекислого газа на входе. Таким образом, тепло химической реакции можно рассчитать следующим образом:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{хр}} &= \Delta Q_{\text{CH}_4} + \Delta Q_{\text{H}_2} + \Delta Q_{\text{CO}} + \Delta Q_{\text{CO}_2} + \Delta Q_{\text{H}_2\text{O}} = \\
 &= -[(xV - V_{\text{CH}_4})\Delta H_{f,\text{CH}_4} + (a - V_{\text{H}_2})\Delta H_{f,\text{H}_2} + (b - V_{\text{CO}})\Delta H_{f,\text{CO}} + \\
 &\quad + (c - \{V_{\text{CO}_2} + y\})\Delta H_{f,\text{CO}_2} + (\{100n - d\} - 100n)\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}].
 \end{aligned}
 \tag{6.31}$$

Как и разделе 6.1.1, следует рассчитать энтальпии образования веществ при температуре процесса. Для этого нужно воспользоваться уравнением (6.16).

Тепло, уносимое сухим конвертированным газом Q , и тепло, уносимое паром $Q_{\text{пар}}$, рассчитываются аналогично процессу паровой конверсии по уравнениям (6.17) и (6.18), а необходимые значения теплоемкостей по уравнению (6.19).

Чтобы получить окончательное уравнение теплового баланса, подставляем правые части уравнений (6.11), (6.12), (6.29), (6.21), (6.17) и (6.18) в уравнение (6.28). Отметим, что, как и в предыдущем случае, в уравнениях (6.11) и (6.12) все переменные известны, и можно рассчитать значения Q_0 и $Q_{0,\text{пар}}$. С учетом сказанного уравнение теплового баланса процесса пароуглекислотной конверсии принимает вид:

$$\begin{aligned}
 0,97\{Q_0 + Q_{0,\text{пар}} + y c_{p,\text{CO}_2} t_{\text{ук}} - [(xV - V_{\text{CH}_4})\Delta H_{f,\text{CH}_4} + (a - V_{\text{H}_2})\Delta H_{f,\text{H}_2} + \\
 + (b - V_{\text{CO}})\Delta H_{f,\text{CO}} + (c - \{V_{\text{CO}_2} + y\})\Delta H_{f,\text{CO}_2} + (\{100n - d\} - 100n) \times \\
 \times \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}] + Q_{\text{гор}}\} = (xV c_{p,\text{CH}_4} + a c_{p,\text{H}_2} + b c_{p,\text{CO}} + c c_{p,\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} c_{p,\text{N}_2})t + \\
 + (100n - d)c_{p,\text{H}_2\text{O}}t.
 \end{aligned}
 \tag{6.32}$$

Таким образом, получаем систему из 7 уравнений (6.21), (6.22), (6.23), (6.24), (6.25), (6.26) и (6.32), которую решаем с использованием пакета MathCad.

Далее сводим полученные данные в таблицы материального (табл. 6.3) и теплового (табл. 6.4) балансов. В заключение необходимо досчитать недостающие в таблицах данные.

Таблица 6.3

Материальный баланс процесса пароуглекислотной конверсии природного газа

Приход	м ³	об.%	кг	мас.%	Расход	м ³	об.%	кг	мас.%
1. Природный газ, в т.ч.:	100	100			1. Сухой газ, в т.ч.:	V	100		
CH ₄	V_{CH_4}	N_{CH_4}			CH ₄	xV	$x \cdot 100$		
H ₂	V_{H_2}	N_{H_2}			H ₂	a			
CO	V_{CO}	N_{CO}			CO	b			
CO ₂	V_{CO_2}	N_{CO_2}			CO ₂	c			
N ₂	V_{N_2}	N_{N_2}			N ₂	V_{N_2}			
2. Углекислый газ	y	100			2. Водяной пар	$100n - d$	100		
3. Водяной пар	$100n$	100							
Итого	$100 + 100n + y$				Итого	$V + 100n - d$			

Таблица 6.4

Тепловой баланс процесса пароуглекислотной конверсии природного газа

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
1. Тепло, вносимое сухим исходным газом	Q_0		1. Тепло, уносимое сухим конвертированным газом	Q	
2. Тепло, вносимое паром	$Q_{0,пар}$		2. Тепло, уносимое паром	$Q_{пар}$	
3. Тепло, вносимое углекислым газом	$Q_{ук}$		3. Тепло химической реакции	$Q_{хр}$	
4. Тепло, получаемое от сжигания топливного газа	$Q_{гор}$		4. Потери тепла	$Q_{пот}$	
Итого			Итого		

6.1.3. Моделирование процесса парокислородной конверсии природного газа

Парокислородная конверсия природного газа проводится с целью получения синтез-газа для производства метанола и других высших спиртов, поэтому соотношение водорода и монооксида углерода не нормируется. Тепло, необходимое для проведения процесса конверсии получают сжиганием части природного газа в реакционном пространстве шахтной печи.

Исходными данными для моделирования парокислородной конверсии природного газа являются следующие данные (на 100 м^3 исходного газа):

состав исходного газа, об. % $\equiv \text{м}^3$ — $N_{\text{CH}_4} \equiv V_{\text{CH}_4}$, $N_{\text{H}_2} \equiv V_{\text{H}_2}$, $N_{\text{CO}} \equiv V_{\text{CO}}$,
 $N_{\text{CO}_2} \equiv V_{\text{CO}_2}$, $N_{\text{N}_2} \equiv V_{\text{N}_2}$;

отношение пар:газ — n ;

начальная температура парогазовой смеси, $^{\circ}\text{C}$ — t_0 ;

конечная температура парогазовой смеси, $^{\circ}\text{C}$ — t ;

начальная температура кислорода, $^{\circ}\text{C}$ — t_k .

Для составления системы уравнений необходимо определиться с неизвестными параметрами:

V — объем сухого газа на выходе, м^3 ;

a — объем водорода на выходе, м^3 ;

b — объем CO на выходе, м^3 ;

c — объем CO_2 на выходе, м^3 ;

d — объем прореагировавшей воды, м^3 ;

z — дополнительный объем O_2 на входе, м^3 ;

x — объемная концентрация метана на выходе, д.е.

Таким образом, мы имеем 7 неизвестных, следовательно, необходимо составить 7 уравнений.

1. Балансовое уравнение по сухому газу.

Как и в предыдущих случаях, в составе сухого газа на выходе будут содержаться водород (a), монооксид углерода (b), диоксид углерода (c), остаточный метан, который можно определить как произведение концентрации

метана на общий объем газа (xV) и азот (V_{N_2}). Таким образом, уравнение для расчета состава сухого газа на выходе можно записать как:

$$V = a + b + c + xV + V_{N_2}. \quad (6.33)$$

2. Балансовое уравнение по молекулярному водороду (H_2).

В процессе парокислородной конверсии вещества, содержащие водород те же, что и в случае паровой конверсии, поэтому балансовое уравнение по H_2 аналогично (см. раздел 6.1.1):

$$2V_{CH_4} + V_{H_2} + 100n = 2xV + a + (100n - d). \quad (6.34)$$

3. Балансовое уравнение по молекулярному кислороду (O_2).

Балансовое уравнение составляется в целом аналогично паровой конверсии природного газа (см. раздел 6.1.1). Здесь в левой части уравнения необходимо учесть кислород, подаваемый на вход. В процессе конверсии кислород полностью сгорает до оксидов углерода и воды, поэтому в правой части баланса свободного кислорода не будет. Таким образом, балансовое уравнение примет вид:

$$0,5V_{CO} + V_{CO_2} + 0,5 \cdot 100n + z = 0,5b + c + 0,5(100n - d). \quad (6.35)$$

4. Балансовое уравнение по углероду (C).

Балансовое уравнение по C аналогично случаю паровой конверсии (см. раздел 6.1.1):

$$V_{CH_4} + V_{CO} + V_{CO_2} = xV + b + c. \quad (6.36)$$

5. Уравнение равновесия реакции (II).

Как и в случае паровой конверсии, при проведении парокислородной считают, что реакция (II) протекает до состояния равновесия. Тогда с учетом принятых обозначений имеем:

$$K_{p,II} = \frac{c \cdot a}{b(100n - d)}. \quad (6.37)$$

Константу равновесия этой реакции можно рассчитать по уравнению (6.7).

6. Уравнение функционала

Выше говорилось, что после проведения парокислородной конверсии, соотношение водорода и CO не нормируется. В данной работе принимаем это

соотношение равно 4. Это условие является ограничением на параметры процесса и с учетом принятых обозначений имеет вид, аналогичный парокислотной конверсии (см. раздел 6.1.2):

$$\frac{a}{b} = 4. \quad (6.38)$$

7. Уравнение теплового баланса.

Уравнение теплового баланса процесса парокислородной конверсии природного газа может быть записано как:

$$Q_0 + Q_{0,пар} + Q_k + Q_{xp} = Q + Q_{пар} + Q_{пот}, \quad (6.39)$$

где Q_0 — тепло, вносимое сухим исходным газом; $Q_{0,пар}$ — тепло, вносимое паром; Q_k — тепло, вносимое кислородом; Q_{xp} — тепло химической реакции; Q — тепло, уносимое сухим конвертированным газом; $Q_{пар}$ — тепло, уносимое паром; $Q_{пот}$ — потери тепла.

Принимаем потери тепла 3% от прихода, получаем:

$$0,97(Q_0 + Q_{0,пар} + Q_k + Q_{xp}) = Q + Q_{пар}. \quad (6.40)$$

Тепло, вносимое сухим исходным газом Q_0 и тепло, вносимое паром $Q_{0,пар}$, рассчитываются аналогично процессу паровой конверсии по уравнениям (6.11) и (6.12). Теплоемкости веществ можно рассчитать по уравнению (6.13).

Тепло, вносимое кислородом Q_k , рассчитывается по уравнению:

$$Q_k = z c_{p,O_2} t_k. \quad (6.41)$$

Теплоемкость кислорода рассчитывается по уравнению:

$$c_{p,O_2} = \left(a_{O_2} + b_{O_2} T_k + c_{O_2} T_k^2 + \frac{c'_{O_2}}{T_k^2} \right) \frac{1}{22,4}. \quad (6.42)$$

Расчет теплового эффекта процесса парокислородной конверсии аналогичен процессу паровой конверсии (см. раздел 6.1.1). Здесь необходимо учесть дополнительный поток кислорода на входе. Таким образом, тепло химической реакции можно рассчитать следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_{xp} &= \Delta Q_{CH_4} + \Delta Q_{H_2} + \Delta Q_{CO} + \Delta Q_{CO_2} + \Delta Q_{H_2O} + \Delta Q_{O_2} = \\ &= -[(xV - V_{CH_4})\Delta H_{f,CH_4} + (a - V_{H_2})\Delta H_{f,H_2} + (b - V_{CO})\Delta H_{f,CO} + \\ &+ (c - V_{CO_2})\Delta H_{f,CO_2} + (\{100n - d\} - 100n)\Delta H_{f,H_2O} + (0 - z)\Delta H_{f,O_2}]. \end{aligned} \quad (6.43)$$

Здесь, как и в разделе 6.1.1, необходимо рассчитать энтальпии образования веществ при температуре процесса. Для этого необходимо воспользоваться уравнением (6.16).

Тепло, уносимое сухим конвертированным газом Q , и тепло, уносимое паром $Q_{\text{пар}}$, рассчитываются аналогично процессу паровой конверсии по уравнениям (6.17) и (6.18), а необходимые значения теплоемкостей по уравнению (6.19).

Чтобы получить окончательное уравнение теплового баланса, подставляем правые части уравнений (6.11), (6.12), (6.41), (6.43), (6.17) и (6.18) в уравнение (6.40). Отметим, что, как и в предыдущих случаях, в уравнениях (6.11) и (6.12) все переменные известны, и можно рассчитать значения Q_0 и $Q_{0,\text{пар}}$. С учетом сказанного уравнение теплового баланса процесса парокислородной конверсии принимает вид:

$$0,97\{Q_0 + Q_{0,\text{пар}} + zc_{p,O_2}t_k - [(xV - V_{CH_4})\Delta H_{f,CH_4} + (a - V_{H_2})\Delta H_{f,H_2} + (b - V_{CO})\Delta H_{f,CO} + (c - V_{CO_2})\Delta H_{f,CO_2} + (\{100n - d\} - 100n) \times \Delta H_{f,H_2O} + (0 - z)\Delta H_{f,O_2}]\} = (xVc_{p,CH_4} + ac_{p,H_2} + bc_{p,CO} + cc_{p,CO_2} + V_{N_2}c_{p,N_2})t + (100n - d)c_{p,H_2O}t. \quad (6.44)$$

Таким образом, получаем систему из 7 уравнений (6.33), (6.34), (6.35), (6.36), (6.37), (6.38) и (6.44), которую решаем с использованием пакета MathCad.

Далее сводим полученные данные в таблицы материального (табл. 6.5) и теплового (табл. 6.6) балансов. Необходимо отметить, если величина d будет иметь отрицательное значение, это означает, что количество суммарной воды увеличивается. Причина этого — образование воды в процессе горения. В заключение необходимо досчитать недостающие в таблицах данные.

Таблица 6.5

Материальный баланс процесса парокислородной конверсии природного газа

Приход	м ³	об.%	кг	мас.%	Расход	м ³	об.%	кг	мас.%
1. Природный газ, в т.ч.:	100	100			1. Сухой газ, в т.ч.:	V	100		
CH ₄	V_{CH_4}	N_{CH_4}			CH ₄	xV	$x \cdot 100$		
H ₂	V_{H_2}	N_{H_2}			H ₂	a			
CO	V_{CO}	N_{CO}			CO	b			
CO ₂	V_{CO_2}	N_{CO_2}			CO ₂	c			
N ₂	V_{N_2}	N_{N_2}			N ₂	V_{N_2}			
2. Кислород	z	100			2. Водяной пар	$100n - d$	100		
3. Водяной пар	$100n$	100							
Итого	$100 + 100n + z$				Итого	$V + 100n - d$			

Тепловой баланс процесса парокислородной конверсии природного газа

Таблица 6.6

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
1. Тепло, вносимое сухим исходным газом	Q_0		1. Тепло, уносимое сухим конвертированным газом	Q	
2. Тепло, вносимое паром	$Q_{0,пар}$		2. Тепло, уносимое паром	$Q_{пар}$	
3. Тепло, вносимое кислородом	Q_k		3. Потери тепла	$Q_{пот}$	
4. Тепло химической реакции	$Q_{хр}$				
Итого			Итого		

6.1.4. Моделирование процесса паровоздушной конверсии природного газа

Паровоздушная конверсия природного газа проводится с целью получения синтез-газа для производства аммиака по реакции:



поэтому соотношение водорода и азота должно составлять 3. Источником азота для синтез-газа служит воздух, который вводится в парогазовую смесь. Естественно, что вместе с воздухом, кроме азота, в парогазовую смесь поступает кислород. Кислород воздуха сгорает в реакционном пространстве шахтной печи, что обеспечивает получение тепла, необходимого для проведения процесса конверсии. Для расчетов примем, что воздух содержит 79 об.% N_2 и 21 об.% O_2 .

Исходными данными для моделирования парокислородной конверсии природного газа являются (на 100 м^3 исходного газа):

состав исходного газа, об.% $\equiv \text{м}^3$ — $N_{\text{CH}_4} \equiv V_{\text{CH}_4}$, $N_{\text{H}_2} \equiv V_{\text{H}_2}$, $N_{\text{CO}} \equiv V_{\text{CO}}$,
 $N_{\text{CO}_2} \equiv V_{\text{CO}_2}$, $N_{\text{N}_2} \equiv V_{\text{N}_2}$;

отношение пар:газ — n ;

начальная температура парогазовой смеси, $^\circ\text{C}$ — t_0 ;

конечная температура парогазовой смеси, $^\circ\text{C}$ — t ;

начальная температура воздуха, $^\circ\text{C}$ — $t_{\text{в}}$.

Для составления системы уравнений необходимо определиться с неизвестными параметрами:

V — объем сухого газа на выходе, м^3 ;

a — объем водорода на выходе, м^3 ;

b — объем CO на выходе, м^3 ;

c — объем CO_2 на выходе, м^3 ;

d — объем прореагировавшей воды, м^3 ;

w — объем воздуха на входе, м^3 ;

x — объемная концентрация метана на выходе, д.е.

Таким образом, мы имеем 7 неизвестных, следовательно, необходимо составить 7 уравнений.

1. Балансовое уравнение по сухому газу.

Как и в предыдущих случаях в составе сухого газа на выходе будут содержаться водород (a), монооксид углерода (b), диоксид углерода (c), остаточный метан, который можно определить как произведение концентрации метана на общий объем газа (xV). Объем азота в конвертированном газе будет слагаться из азота, поступившего с природным газом (V_{N_2}), и азота, поступившего с воздухом ($0,79w$). Таким образом, уравнение для расчета состава сухого газа на выходе можно записать как:

$$V = a + b + c + xV + V_{N_2} + 0,79w. \quad (6.45)$$

2. Балансовое уравнение по молекулярному водороду (H_2).

В процессе паровоздушной конверсии вещества, содержащие водород, те же, что и в случае паровой конверсии, поэтому балансовое уравнение по H_2 аналогично (см. раздел 6.1.1):

$$2V_{CH_4} + V_{H_2} + 100n = 2xV + a + (100n - d). \quad (6.46)$$

3. Балансовое уравнение по молекулярному кислороду (O_2).

Балансовое уравнение составляется в целом аналогично паровой конверсии природного газа (см. раздел 6.1.1). Здесь в левой части уравнения необходимо учесть кислород, поступающий с воздухом ($0,21w$). В процессе конверсии кислород полностью сгорает до оксидов углерода и воды, поэтому в правой части баланса свободного кислорода не будет. Таким образом, балансовое уравнение примет вид:

$$0,5V_{CO} + V_{CO_2} + 0,5 \cdot 100n + 0,21w = 0,5b + c + 0,5(100n - d). \quad (6.47)$$

4. Балансовое уравнение по углероду (C).

Балансовое уравнение по C аналогично случаю паровой конверсии (см. раздел 6.1.1):

$$V_{CH_4} + V_{CO} + V_{CO_2} = xV + b + c. \quad (6.48)$$

5. Уравнение равновесия реакции (II).

Как и в случае паровой конверсии, при проведении парокислородной считают, что реакция (II) протекает до состояния равновесия. Тогда с учетом принятых обозначений имеем:

$$K_{p,II} = \frac{c \cdot a}{b(100n - d)}. \quad (6.49)$$

Константу равновесия этой реакции можно рассчитать по уравнению (6.7).

6. Уравнение функционала

Выше говорилось, что после проведения паровоздушной конверсии, соотношение водорода и азота должно быть равно 3. Это условие является ограничением на параметры процесса и с учетом принятых обозначений будет иметь вид:

$$\frac{a + b}{V_{N_2} + 0,79w} = 3. \quad (6.50)$$

7. Уравнение теплового баланса.

Уравнение теплового баланса процесса паровоздушной конверсии природного газа может быть записано как:

$$Q_0 + Q_{0,пар} + Q_B + Q_{xp} = Q + Q_{пар} + Q_{пот}, \quad (6.51)$$

где Q_0 — тепло, вносимое сухим исходным газом; $Q_{0,пар}$ — тепло, вносимое паром; Q_B — тепло, вносимое воздухом; Q_{xp} — тепло химической реакции; Q — тепло, уносимое сухим конвертированным газом; $Q_{пар}$ — тепло, уносимое паром; $Q_{пот}$ — потери тепла.

Принимаем потери тепла 3 % от прихода, получаем:

$$0,97(Q_0 + Q_{0,пар} + Q_B + Q_{xp}) = Q + Q_{пар}. \quad (6.52)$$

Тепло, вносимое сухим исходным газом Q_0 и тепло, вносимое паром $Q_{0,пар}$, рассчитываются аналогично процессу паровой конверсии по уравнениям (6.11) и (6.12). Теплоемкости веществ можно рассчитать по уравнению (6.13).

Тепло, вносимое воздухом Q_B , рассчитывается по уравнению:

$$Q_B = c_{p,B} w t_B = (0,21c_{p,O_2} + 0,79c_{p,N_2}) w t_B. \quad (6.53)$$

Теплоемкость кислорода и азота рассчитывается по уравнениям:

$$c_{p,O_2} = \left(a_{O_2} + b_{O_2} T_B + c_{O_2} T_B^2 + \frac{c'_{O_2}}{T_B^2} \right) \frac{1}{22,4},$$

$$c_{p,N_2} = \left(a_{N_2} + b_{N_2} T_B + c_{N_2} T_B^2 + \frac{c'_{N_2}}{T_B^2} \right) \frac{1}{22,4}. \quad (6.54)$$

Расчет теплового эффекта процесса паровоздушной конверсии аналогичен процессу паровой конверсии (см. раздел 6.1.1). Здесь необходимо

учесть дополнительный поток воздуха на входе, а именно, кислород воздуха. Таким образом, тепло химической реакции можно рассчитать следующим образом:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{xp}} &= \Delta Q_{\text{CH}_4} + \Delta Q_{\text{H}_2} + \Delta Q_{\text{CO}} + \Delta Q_{\text{CO}_2} + \Delta Q_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta Q_{\text{O}_2} = \\
 &= -[(xV - V_{\text{CH}_4})\Delta H_{f,\text{CH}_4} + (a - V_{\text{H}_2})\Delta H_{f,\text{H}_2} + (b - V_{\text{CO}})\Delta H_{f,\text{CO}} + \\
 &+ (c - V_{\text{CO}_2})\Delta H_{f,\text{CO}_2} + (\{100n - d\} - 100n)\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}} + (0 - 0,21w)\Delta H_{f,\text{O}_2}].
 \end{aligned} \quad (6.55)$$

Здесь, как и в разделе 1, необходимо рассчитать энтальпии образования веществ при температуре процесса. Для этого необходимо воспользоваться уравнением (6.16).

Тепло, уносимое сухим конвертированным газом Q , и тепло, уносимое паром $Q_{\text{пар}}$, рассчитываются аналогично процессу паровой конверсии по уравнениям (6.17) и (6.18), а необходимые значения теплоемкостей по уравнению (6.19).

Чтобы получить окончательное уравнение теплового баланса, подставляем правые части уравнений (6.11), (6.12), (6.53), (6.55), (6.17) и (6.18) в уравнение (6.52). Отметим, что, как и в предыдущих случаях, в уравнениях (6.11) и (6.12) все переменные известны, и можно рассчитать значения Q_0 и $Q_{0,\text{пар}}$. С учетом сказанного уравнение теплового баланса процесса паровоздушной конверсии принимает вид:

$$\begin{aligned}
 0,97\{Q_0 + Q_{0,\text{пар}} + c_{p,\text{B}}wt_{\text{B}} - [(xV - V_{\text{CH}_4})\Delta H_{f,\text{CH}_4} + (a - V_{\text{H}_2})\Delta H_{f,\text{H}_2} + \\
 + (b - V_{\text{CO}})\Delta H_{f,\text{CO}} + (c - V_{\text{CO}_2})\Delta H_{f,\text{CO}_2} + (\{100n - d\} - 100n) \times \\
 \times \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}} + (0 - 0,21w)\Delta H_{f,\text{O}_2}]\} = (xVc_{p,\text{CH}_4} + ac_{p,\text{H}_2} + bc_{p,\text{CO}} + cc_{p,\text{CO}_2} + \\
 + V_{\text{N}_2}c_{p,\text{N}_2})t + (100n - d)c_{p,\text{H}_2\text{O}}t.
 \end{aligned} \quad (6.56)$$

Таким образом, получаем систему из 7 уравнений (6.45), (6.46), (6.47), (6.48), (6.49), (6.50) и (6.56), которую решаем с использованием пакета MathCad.

Далее сводим полученные данные в таблицы материального (табл. 6.7) и теплового (табл. 6.8) балансов. Отметим, что как и в случае парокислородной конверсии, величина d может иметь отрицательное значение. В заключение необходимо досчитать недостающие в таблицах данные.

Таблица 6.7

Материальный баланс процесса парокислородной конверсии природного газа

Приход	м ³	об.%	кг	мас.%	Расход	м ³	об.%	кг	мас.%
1. Природный газ, в т.ч.:	100	100			1. Сухой газ, в т.ч.:	V	100		
CH ₄	V_{CH_4}	N_{CH_4}			CH ₄	xV	$x \cdot 100$		
H ₂	V_{H_2}	N_{H_2}			H ₂	a			
CO	V_{CO}	N_{CO}			CO	b			
CO ₂	V_{CO_2}	N_{CO_2}			CO ₂	c			
N ₂	V_{N_2}	N_{N_2}			N ₂	$V_{N_2} + 0,21w$			
2. Воздух, в т.ч.:	w	100			2. Водяной пар	$100n - d$	100		
O ₂	$0,21w$	21,0							
N ₂	$0,79w$	79,0							
3. Водяной пар	$100n$	100							
Итого	$100 + 100n + w$				Итого	$V + 100n - d$			

Таблица 6.8

Тепловой баланс процесса парокислородной конверсии природного газа

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
1. Тепло, вносимое сухим исходным газом	Q_0		1. Тепло, уносимое сухим конвертированным газом	Q	
2. Тепло, вносимое паром	$Q_{0,пар}$		2. Тепло, уносимое паром	$Q_{пар}$	
3. Тепло, вносимое воздухом	$Q_в$		3. Потери тепла	$Q_{пот}$	
4. Тепло химической реакции	$Q_{хр}$				
Итого			Итого		

6.1.5. Задание на лабораторную работу

Составить статическую математическую модель стационарного процесса паровой, пароуглекислотной, парокислородной или паровоздушной конверсии природного газа. Варианты заданий представлены в табл. 6.9. Вариант задания определяется преподавателем.

На основе совместного решения материального и теплового балансов проанализировать влияние входных параметров (*выделены курсивом*) на значения выходных параметров конверсии природного газа.

Таблица 6.9

Варианты заданий для выполнения лабораторной работы

№	Процесс конверсии	Состав газа, об.%					Пар:газ, n	Конечная концентрация CH ₄ , об.%	Начальная температура ПГС, °С	Конечная температура ПГС, °С	Начальная температура воздуха/O ₂ /C O ₂ , °С	Количество тепла
		CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Паровоздушная	<i>10 (5-15)*</i>	60	15	12	3	0,8	Определить	860	1010	250	—
2	Парокислородная	90	2	1	2	5	2,5-3,5	Определить	560	950	150	—
3	Пароуглекислотная	95	1	1	2	1	2,5-3,5	0,3	570	850	570	Определить
4	Паровая	90	2	1	2	5	2,5-3,5	0,95***	540	860	<i>P = 3,2 МПа</i>	Определить
5	Паровоздушная	10	60	15	12	3	<i>0,7-0,9</i>	Определить	850	1000	270	—
6	Парокислородная	85	2	2	<i>10 (8-12)**</i>	1	2,8	Определить	620	1005	270	—
7	Пароуглекислотная	95	2	1	1	1	3,1	<i>0,3-0,7</i>	520	840	490	Определить
8	Паровая	95	1	1	2	1	2,9	<i>0,97-0,99***</i>	570	880	—	Определить
9	Паровоздушная	10	60	14	15	1	0,85	Определить	855	1015	<i>150-350</i>	—
10	Парокислородная	90	2	2	5	1	3,1	Определить	<i>400-600</i>	1000	250	—
11	Пароуглекислотная	95	1	0	3	1	2,9	0,3	<i>500-700</i>	870	500	Определить
12	Паровая	92	5	1	1	1	3,0	0,98***	<i>500-700</i>	860	<i>P = 3,8 МПа</i>	Определить
13	Паровоздушная	<i>10 (5-15)*</i>	70	10	8	2	0,8	Определить	820	950	170	—
14	Парокислородная	92	1	1	4	2	2,3-3,3	Определить	480	1010	350	—

* состав на 100 % скорректировать изменением концентрации H₂.

** состав на 100 % скорректировать изменением концентрации CH₄.

*** указано приближение к равновесной степени превращения метана.

Окончание табл. 6.9

№	Процесс конверсии	Состав газа, об.%					Пар:газ, n	Конечная концентрация CH ₄ , об.%	Начальная температура а ПГС, °С	Конечная температура ПГС, °С	Начальная температура воздуха/O ₂ /C O ₂ , °С	Количество тепла
		CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂						
15	Пароуглекислотная	95	2	1	1	1	2,3-3,3	0,5	530	870	500	Определить
16	Паровая	85	10	1	2	2	2,2-3,2	0,99***	530	840	—	Определить
17	Паровоздушная	12	58	14	15	1	0,8-1,0	Определить	830	980	190	—
18	Парокислородная	88	4	2	5 (2-8)**	1	2,8	Определить	620	1005	270	—
19	Пароуглекислотная	95	2	1	1	1	3,1	0,3-0,7	520	840	490	Определить
20	Паровая	82	8	7	2	1	2,9	0,94-0,96***	510	830	P = 4,2 МПа	Определить
21	Паровоздушная	9	61	15	12	3	0,75	Определить	865	1005	200-400	—
22	Парокислородная	92	2	1	3	2	2,8	Определить	300-700	950	150	—
23	Пароуглекислотная	90	3	2	3	2	3,5	0,8	600-800	820	250	Определить
24	Паровая	78	9	2	4	7	2,7	0,99***	500-700	920	P = 3,8 МПа	Определить
25	Паровоздушная	10 (7-13)*	65	12	11	2	0,75	Определить	880	1050	470	—
26	Парокислородная	91	3	1	3	2	3,0-4,0	Определить	520	1030	300	—
27	Пароуглекислотная	93	4	1	1	1	2,8-3,8	0,8	560	830	430	Определить
28	Паровая	86	7	1	4	2	2,5-3,5	0,97***	580	880	—	Определить

* состав на 100 % скорректировать изменением концентрации H₂.

** состав на 100 % скорректировать изменением концентрации CH₄.

*** указано приближение к равновесной степени превращения метана.

6.1.6. Контрольные вопросы

1. Цель математического моделирования. Требования, предъявляемые к математической модели.
2. На какие классы делятся химико-технологические процессы и соответствующие им математические модели?
3. Какими математическими уравнениями описываются модели с сосредоточенными и с распределенными параметрами?
4. Какими математическими уравнениями описываются динамические и статические математические модели?
5. Опишите основные принципы физического моделирования. Физическое подобие процессов.
6. Опишите основные принципы математического моделирования. Математическое подобие процессов.
7. Начальные и граничные условия. Какие уравнения в данной работе накладывают ограничения на параметры процесса?
8. Какие уравнения описывают «элементарные» процессы и связи между процессами? Приведите примеры допущений, принимаемых при математическом описании объекта?
9. Методы составления математического описания: аналитический, экспериментальный, экспериментально-аналитический.
10. Приведите примеры алгебраических и трансцендентных уравнений, используемых для математического описания химико-технологических процессов.

6.2. Математическое моделирование нестационарного химико-технологического процесса. Кинетика обратимой химической реакции в реакторе идеального перемешивания в изотермическом и адиабатическом режимах

Процессы, переменные во времени, называют нестационарными. Примером такого процесса является химическая реакция, протекающая в реакторе идеального перемешивания. Такие процессы описывают динамическими моделями. Данные модели отражают изменение параметров объекта во времени. Математическое описание таких моделей обязательно включает производную по времени. В математическое описание входят уравнения материального баланса, записанные по принципу «Накопление = Приход – Расход». Например, для реакции $A + B \rightarrow C$

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = \frac{Q}{V} (C_{A_0} - C_A) - k_1 C_A C_B, \\ \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{Q}{V} (C_{B_0} - C_B) - k_2 C_A C_B, \end{cases}$$

где Q – объемный расход компонента; V – объем реактора. Начальные условия $C_A = C_{A_0}$, $C_B = C_{B_0}$ при $\tau = 0$.

Константа скорости химической реакции рассчитывается по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

6.2.1. Моделирование нестационарного процесса в изотермических условиях

Составим математическое описание нестационарного химического процесса в изотермических условиях на примере обратимой реакции:



Введем следующие обозначения:

C_{A_0} , C_{B_0} , C_{C_0} — начальные концентрации компонентов;

C_A, C_B, C_C — текущие концентрации компонентов в момент времени τ ;
 $k_{0,1}, k_{0,2}$ — предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса прямой и обратной реакций соответственно;
 E_1, E_2 — энергия активации прямой и обратной реакций соответственно.

Запишем кинетическое уравнение для компонента А:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{Q}{V} (C_{A_0} - C_A) - k_{0,1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) C_A C_B^2 + k_{0,2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) C_C. \quad (6.57)$$

Кинетическое уравнение для компонента В будет иметь вид:

$$\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{Q}{V} (C_{B_0} - C_B) - 2k_{0,1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) C_A C_B^2 + 2k_{0,2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) C_C. \quad (6.58)$$

Для компонента С кинетическое уравнение:

$$\frac{dC_C}{d\tau} = \frac{Q}{V} (C_{C_0} + C_C) + k_{0,1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) C_A C_B^2 - k_{0,2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) C_C. \quad (6.59)$$

Поскольку процесс протекает в изотермическом режиме, температура T будет постоянной и равной начальной температуре процесса T_0 .

Таким образом, получаем систему, состоящую из 3-х обычных дифференциальных уравнений, которую решаем с использованием пакета *MachCad* с начальными условиями $C_A = C_{A_0}, C_B = C_{B_0}$ и $C_C = C_{C_0}$ при $\tau = 0$.

Так как реакция обратимая, то по истечении некоторого времени она достигнет состояния равновесия, а концентрации компонентов выйдут на постоянное значение.

Результаты расчетов представляются в виде графиков. Примеры для реакции (6.V) приведены на рис. 6.1.

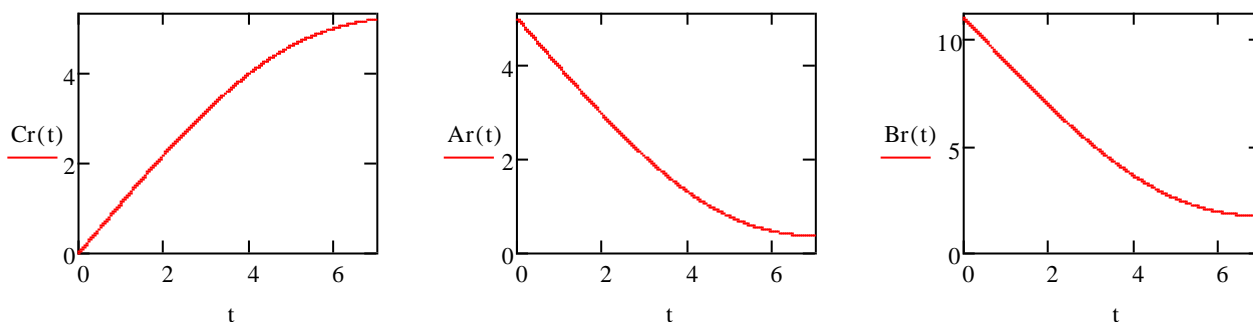


Рис. 6.1. Зависимости концентраций компонентов А, В и С от времени в изотермическом режиме

6.2.2. Моделирование нестационарного процесса в адиабатических условиях

Составим математическое описание нестационарного химического процесса в адиабатических условиях на примере обратимой реакции (6.V). Адиабатический процесс протекает без теплообмена с окружающей средой, поэтому температура процесса будет изменяться пропорционально степени превращения. Для экзотермических процессов температура будет возрастать, а для эндотермических — уменьшаться до тех пор, пока процесс не достигнет состояния равновесия.

Введем следующие обозначения:

$C_{A_0}, C_{B_0}, C_{C_0}$ — начальные концентрации компонентов ($\tau = 0$);

C_A, C_B, C_C — текущие концентрации компонентов в момент времени τ ;

$k_{0,1}, k_{0,2}$ — предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса прямой и обратной реакций соответственно;

E_1, E_2 — энергия активации прямой и обратной реакций соответственно;

X — степень превращения по компоненту А;

q — удельный тепловой эффект реакции;

$c_{p,A}, c_{p,B}, c_{p,C}$ — теплоемкости компонентов А, В и С соответственно.

Дифференциальные уравнения для расчета концентраций компонентов А, В и С аналогичны уравнениям для изотермического режима (6.57), (6.58) и (6.59).

Изменение температуры при протекании адиабатического процесса рассчитываем из уравнения теплового баланса:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{qC_A \frac{dX}{d\tau}}{c_{p,A}C_A + c_{p,B}C_B + c_{p,C}C_C}. \quad (6.60)$$

Для расчета степени превращения необходимо записать еще одно уравнение:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} - X. \quad (6.61)$$

Таким образом, получаем систему из 5-и дифференциальных уравнений (6.57), (6.58), (6.59), (6.60) и (6.61), которую решаем с использованием пакета MachCad с начальными условиями $C_A = C_{A_0}$, $C_B = C_{B_0}$, $C_C = C_{C_0}$, $T = T_0$ и $X = 0$ при $\tau = 0$.

Так как реакция обратимая, то по истечении некоторого времени она достигнет состояния равновесия, а концентрации компонентов, степень превращения и температура выйдут на постоянное значение.

Результаты расчетов представляются в виде графиков. Примеры для реакции (6.V) приведены на рис. 6.2 и 6.3.

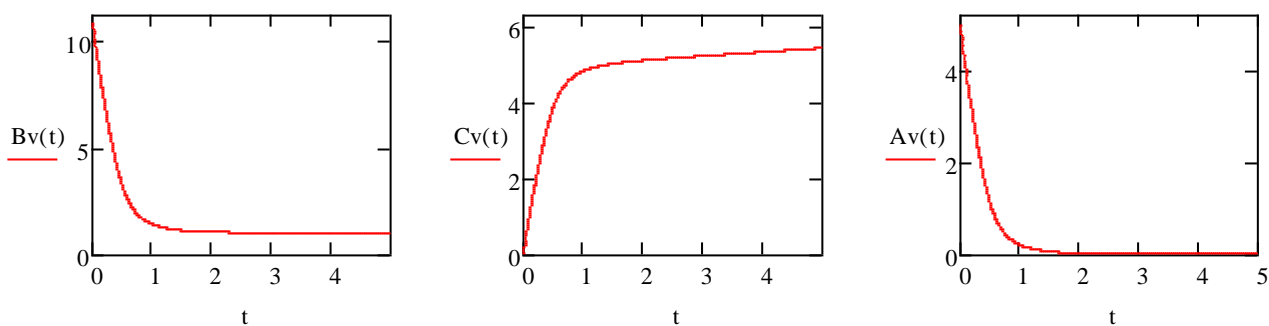


Рис. 6.2. Зависимости концентраций компонентов А, В и С от времени в адиабатическом режиме

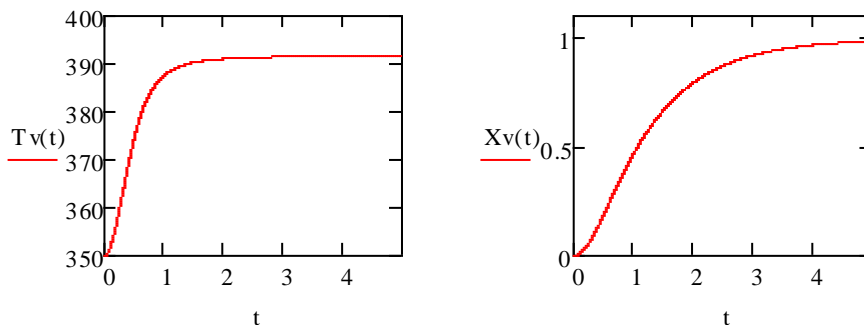


Рис. 6.3. Зависимости температуры и степени превращения от времени в адиабатическом режиме

6.2.3. Задание на лабораторную работу

Составить математическое описание динамической модели нестационарного химического процесса при протекании обратимой реакции в изотермическом и адиабатическом режимах и определить время достижения состояния равновесия. Варианты заданий (схема реакции и исходные данные для расчета) представлены в табл. 6.10. Для всех вариантов: объемный расход $Q = 0,2 \text{ м}^3/\text{с}$, объем реактора $V = 20 \text{ м}^3$. Номер варианта определяется преподавателем.

Таблица 6.10

Варианты заданий

№ п/п	Схема реакции	Начальные концентрации, моль/л				Теплоемкости, кДж/(моль·К)				Предэкспонента, с^{-1}		Энергия активации, кДж/моль		Тепловой эффект, q , кДж/моль	Начальная температура, T_0 , К
		$C_{A,0}$	$C_{B,0}$	$C_{C,0}$	$C_{D,0}$	$c_{p,A}$	$c_{p,B}$	$c_{p,C}$	$c_{p,D}$	$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	E_1	E_2		
1	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$	10	8	0	0	0,075	0,068	0,074	0,059	$2 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{16}$	120	130	45	350
2	$2A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + 2D$	12	7	1	0	0,105	0,098	0,084	0,089	$2 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$	140	170	105	400
3	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$	9	10	0	2	0,078	0,088	0,105	0,078	$5 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{15}$	120	160	-95	850
4	$2A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 3C + D$	10	4	0	0	0,071	0,091	0,101	0,097	$5 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{14}$	105	130	-256	550
5	$A + 2B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + 2D$	10	18	0	1	0,083	0,098	0,108	0,109	$6 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{16}$	135	170	125	480
6	$A + 2B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + 2D$	12	22	1	0	0,108	0,097	0,118	0,105	$6 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{15}$	350	370	-325	1080
7	$A + B + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D$	12	10	12	1	0,102	0,088	0,105	0,100	$7 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$	120	160	110	600
8	$A + B + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2D$	12	7	10	1	0,112	0,106	0,115	0,107	$8 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	420	460	-630	1270
9	$A + B + 2C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D$	10	16	26	0	0,102	0,096	0,118	0,122	$8 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$	220	240	260	870
10	$A + 2B + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D$	10	21	11	0	0,112	0,109	0,101	0,092	$9 \cdot 10^{18}$	$7 \cdot 10^{18}$	320	300	-560	970

№ п/п	Схема реакции	Начальные концентрации, моль/л				Теплоемкости, кДж/(моль·К)				Предэкспонента, с ⁻¹		Энергия активации, кДж/моль		Тепловой эффект, q, кДж/моль	Начальная температура, T ₀ , К
		C _{A,0}	C _{B,0}	C _{C,0}	C _{D,0}	c _{p,A}	c _{p,B}	c _{p,C}	c _{p,D}	k _{0,1}	k _{0,2}	E ₁	E ₂		
11	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C + D$	12	0	0.5	0.2	0.112	0.106	0.115	0.107	8·10 ¹⁷	2·10 ¹⁶	120	160	130	670
12	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C + 2D$	10	0	0	0	0.102	0.096	0.110	0.097	5·10 ¹⁷	1·10 ¹⁶	320	340	-160	1070
13	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + 2C + D$	15	0	0	1	0.108	0.095	0.105	0.101	2·10 ¹⁷	9·10 ¹⁶	140	110	90	500
14	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C + D$	20	0.5	0	0	0.098	0.101	0.102	0.095	9·10 ¹⁷	6·10 ¹⁶	150	130	-190	1170
15	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B + C + D$	22	0	0.5	0.7	0.103	0.102	0.104	0.097	9·10 ¹⁵	6·10 ¹⁵	190	200	170	870
16	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$	8	9	0	0	0,075	0,068	0,074	0,059	2·10 ¹⁶	1·10 ¹⁶	140	170	-45	950
17	$2A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + 2D$	10	4	0	0	0,105	0,098	0,084	0,089	2·10 ¹⁷	5·10 ¹⁶	140	170	-195	1100
18	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$	11	10	0	2	0,078	0,088	0,105	0,078	5·10 ¹⁶	9·10 ¹⁵	120	160	95	550
19	$2A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 3C + D$	10	6	0	0	0,071	0,091	0,101	0,097	5·10 ¹⁴	9·10 ¹⁴	125	135	96	570
20	$A + 2B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + 2D$	9	20	1	0	0,083	0,098	0,108	0,109	6·10 ¹⁵	2·10 ¹⁶	155	170	-125	1080
21	$A + 2B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + 2D$	10	19	1	0	0,108	0,097	0,118	0,105	6·10 ¹⁴	2·10 ¹⁵	250	270	225	490
22	$A + B + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D$	9	10	12	0	0,102	0,088	0,105	0,100	7·10 ¹⁵	3·10 ¹⁵	150	190	-110	900
23	$A + B + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2D$	9	11	10	1	0,112	0,106	0,115	0,107	8·10 ¹⁵	2·10 ¹⁵	220	260	120	570
24	$A + B + 2C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D$	10	11	15	0	0,102	0,096	0,118	0,122	8·10 ¹⁴	1·10 ¹⁵	200	215	-270	1170
25	$A + 2B + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D$	10	18	9	0	0,112	0,109	0,101	0,092	9·10 ¹⁸	7·10 ¹⁸	220	200	260	470

Окончание табл. 6.10

№ п/п	Схема реакции	Начальные концентрации, моль/л				Теплоемкости, кДж/(моль·К)				Предэкспонента, с ⁻¹		Энергия активации, кДж/моль		Тепловой эффект, <i>q</i> , кДж/моль	Начальная температура, <i>T</i> ₀ , К
		<i>C</i> _{A,0}	<i>C</i> _{B,0}	<i>C</i> _{C,0}	<i>C</i> _{D,0}	<i>c</i> _{p,A}	<i>c</i> _{p,B}	<i>c</i> _{p,C}	<i>c</i> _{p,D}	<i>k</i> _{0,1}	<i>k</i> _{0,2}	<i>E</i> ₁	<i>E</i> ₂		
26	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C + D$	16	0	0.9	1.2	0.112	0.106	0.115	0.107	$8 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{16}$	120	190	-230	1070
27	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C + 2D$	15	2	0	4	0.102	0.096	0.110	0.097	$5 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$	200	240	240	570
28	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + 2C + D$	18	0	2	1	0.108	0.095	0.105	0.101	$2 \cdot 10^{17}$	$9 \cdot 10^{16}$	150	190	-190	1000
29	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C + D$	20	1.5	0	2	0.098	0.101	0.102	0.095	$9 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{16}$	190	230	290	770
30	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B + C + D$	18	0	2	0.7	0.103	0.102	0.104	0.097	$9 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	180	210	-190	970

6.2.4. Контрольные вопросы

1. Каким образом выглядит уравнение действующих масс для реакции, в которой участвуют вещества А, В, ... N?
2. Каким образом определяется порядок реакции по отношению к определенному реагенту и общий порядок реакции?
3. От каких параметров зависит скорость гомогенной и гетерогенной реакций?
4. Каким образом определяется размерность константы скорости химической реакции?
5. Является ли стехиометрическое уравнение химической реакции отражением механизма химической реакции? Что понимается под механизмом химической реакции? Приведите примеры.
6. Всегда ли существует прямая связь между стехиометрическим уравнением химической реакции и выражением для скорости этой реакции? Поясните ответ примерами.
7. Запишите кинетические уравнения для последовательных реакций $A \xrightarrow{k_1} S \xrightarrow{k_2} R$.
8. Запишите кинетические уравнения для параллельных реакций $A \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} S \\ \xrightarrow{k_2} R \end{matrix}$.
9. Запишите кинетические уравнения для смешанных реакций $A \xrightarrow{k_1} S \begin{matrix} \xrightarrow{k_2} R \\ \xrightarrow{k_3} Q \end{matrix}$.
10. Для каких веществ может быть рассчитана степень превращения? Каким образом рассчитывается степень превращения? Каким образом можно выразить текущую концентрацию вещества через степень превращения?
11. Каким образом можно определить число независимых реакций?
12. Приведите примеры обыкновенных дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных, используемых для математического описания химико-технологических процессов.

6.3. Экспериментальное исследование кинетики химических реакций

Данные о кинетике гомогенных жидких систем обычно получают, проводя опыты в периодически действующем реакторе (реже – в проточном), а данные о кинетике гетерогенных систем для реакций, проходящих в газовой фазе, – в проточных реакторах на малой длине слоя катализатора или по всей длине слоя катализатора.

Кинетические данные получают измерением зависимости от времени какого-нибудь химического или физического параметра, который является функцией концентрации в одной из форм:

1) скорость изменения концентрации C – функция времени τ :

$$\frac{dC}{d\tau} = f(\tau);$$

2) скорость изменения концентрации C – функция концентрации:

$$\frac{dC}{d\tau} = f(C);$$

3) концентрация C – функция времени τ :

$$C = f(\tau).$$

Если при проведении опытов скорость реакции (дифференциальная величина) определяется непосредственно, метод называется дифференциальным. Если определяется количеством вещества, прореагировавшего за какой-то промежуток времени или на каком-то участке реактора, то метод называется интегральным.

Опытные данные о кинетике получают обычно в два этапа: определяют изменение концентраций исходного вещества при фиксированной температуре, а затем находят изменение констант скорости реакции в зависимости от температуры. Для анализа опытных данных принимают два метода: интегральный и дифференциальный.

6.3.1. Интегральный метод анализа опытных данных

Интегральный метод используется для проверки соответствия уравнения кинетики химических реакций, принятого согласно гипотетическому механизму, путем интегрирования этого уравнения и сравнения расчетных и экспериментальных кинетических кривых. Для получения экспериментальной кинетической кривой гетерогенную химическую реакцию исследуют чаще всего на лабораторном аппарате непрерывного действия идеального вытеснения. Принципиальная схема аппарата приведена на рис. 6.4.

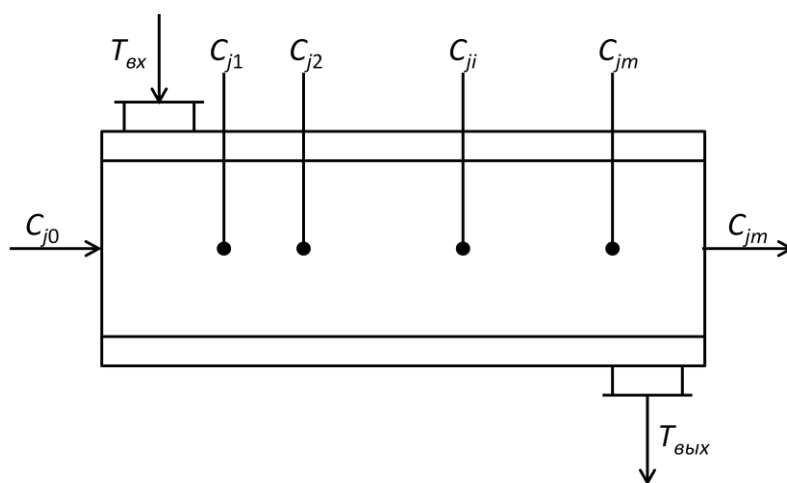


Рис. 6.4. Принципиальная схема установки для изучения кинетики интегральным методом

Скорость изменения концентрации вещества C по длине аппарата описывается уравнением:

$$\frac{dC_j}{dl} = \frac{1}{v} f(C_1(l), C_2(l), \dots, C_m(l), T(l)), \quad (6.62)$$

где v – линейная скорость потока.

При постоянной скорости потока можно ввести равномерно изменяющуюся переменную $\tau = l/v$, называемую временем контакта.

Уравнение (6.62) теперь преобразуется к виду:

$$\frac{dC_j}{d\tau} = f(C_1(\tau), C_2(\tau), \dots, C_m(\tau), T(\tau)). \quad (6.63)$$

На вход реактора идеального вытеснения непрерывно поступают вещества C_j с начальной концентрацией $C_j(\tau) = C_{j0}$; текущие концентрации $C_j(\tau)$ или $C_j(l)$ измеряются в нескольких точках l_i по длине реактора или через интервалы времени контакта $\tau_{i+1} - \tau_i$. Температура реакционной смеси поддерживается постоянной с помощью термостата. Результаты эксперимента представляются графически (рис. 6.5) или в виде таблицы.

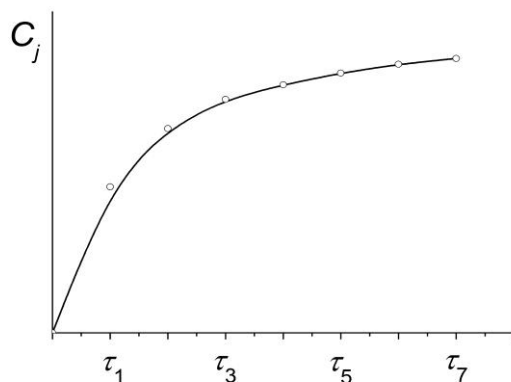


Рис. 6.5. Зависимость концентрации от времени

Если концентрацию $C_j(l_i)$ можно измерить только после реактора, то проводят ряд опытов с различными линейными скоростями v_i , что в определенных условиях эквивалентно изменению длины l_m .

Данные эксперимента обрабатываются в следующей последовательности.

1. Записывается уравнение скорости реакции в соответствии с ее предполагаемым механизмом. При постоянном объеме системы эта запись имеет вид:

$$r_A = \frac{dC_A}{d\tau} = f(kC), \quad (6.64)$$

где r_A — скорость реакции по исходному компоненту А; k — константа скорости реакции; C_A — концентрация исходного компонента А.

Принимая, что k не зависит от концентрации, запишем:

$$r_A = \frac{dC_A}{d\tau} = kf(C). \quad (6.65)$$

2. Переписываем уравнение (6.65) в виде:

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = k d\tau. \quad (6.66)$$

Теперь функция зависит только от концентрации и может быть выражена через концентрацию C_A . Поэтому уравнение (6.66) можно проинтегрировать:

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = F(C_A) = k \int_0^{\tau} d\tau = k \cdot \tau. \quad (6.67)$$

3. По экспериментально найденным значениям концентрации определяем численное значение $F(C_A)$ для различных моментов времени (рис. 6.6).

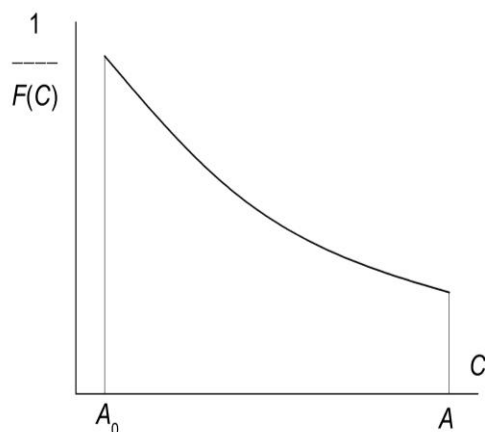


Рис. 6.6. Графическое интегрирование

4. Найденное значение интеграла $F(C_A)$ наносим на график, построенный в координатах $F(C_A) - \tau$ (рис. 6.7). Если на графике получается прямая линия, то принятый механизм согласуется с опытом. Иногда необходимо принять другой механизм и вновь произвести расчеты и построение графика.

5. При отсутствии такого соответствия в качестве исходной предпосылки должны быть рассмотрены другие механизмы реакции и начальное кинетическое уравнение.

Критерием правильности выбранного кинетического уравнения является группирование опытных точек у прямой, построенной в координатах $F(C_A) - \tau$.

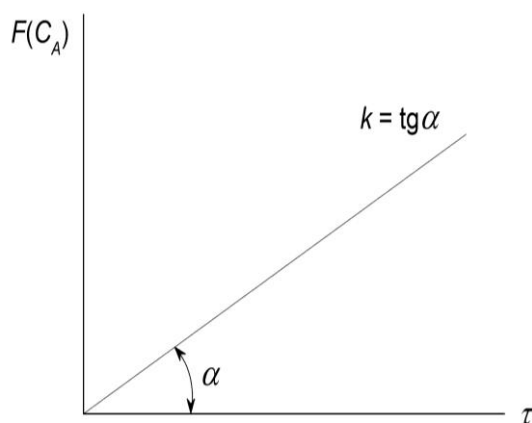


Рис. 6.7. Графическое определение кинетических констант логарифмированием уравнения кинетики

6.3.2. Дифференциальный метод анализа опытных данных

Дифференциальный метод используется для проверки соответствия уравнения кинетики химической реакции, принятого согласно гипотетическому механизму, истинному механизму путем сопоставления экспериментальных и расчетных кинетических кривых.

Принципиальная схема лабораторного реактора периодического действия идеального смешения для проведения кинетических исследований по дифференциальному методу показана на рис. 6.8.

Быстрое выравнивание концентрации реагентов C_j ($j = 1, 2, \dots, n$) по объему достигается использованием мешалки с большим числом оборотов. Температура поддерживается постоянной с помощью термостата. В подобных реакторах проводят исследование гомогенных жидкофазных реакций. Исходные вещества C_j с концентрациями C_{j0} заливаются в реактор, текущие концентрации $C_j(\tau)$ измеряются непрерывно или дискретно в момент времени τ_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Интервал времени $\tau_{i+1} - \tau_i$ должен быть таким, чтобы разность $C_j(\tau_{i+1}) - C_j(\tau_i)$ превышала абсолютную погрешность метода измерения концентраций. Опыт заканчивается при достижении равновесия реакции или израсходовании одного из веществ. Для измерения $C_j(\tau_i)$

устанавливаются датчики непосредственно в реакторе или периодически производится отбор проб для анализа состава. Эксперименты по исследованию кинетики проводятся при нескольких значениях температуры и различных начальных концентрациях. Результаты опытов представляются в виде графиков $C_j(\tau)$ (рис. 6.9) или таблиц.

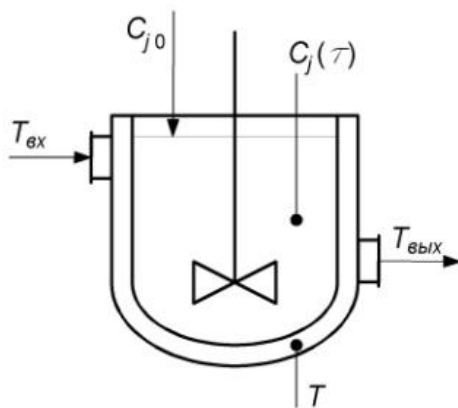


Рис. 6.8. Принципиальная схема установки для изучения кинетики дифференциальным методом

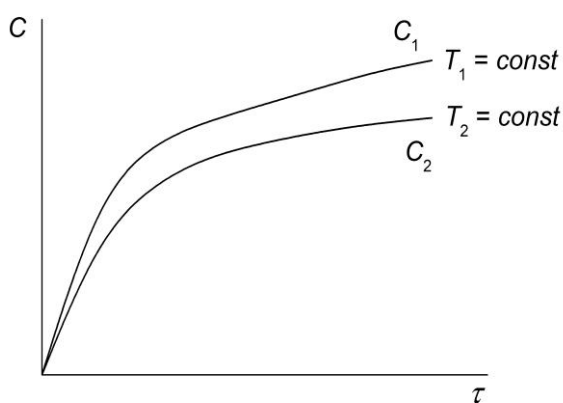


Рис. 6.9. Зависимость концентрации от времени реакции

По зависимостям $C_j(\tau)$ от τ можно вычислить приближенные значения скорости $dC_j/d\tau$, используя для этого разностную схему:

$$\frac{dC_j}{d\tau} \approx \frac{C_{j,i+1} - C_{j,i}}{\tau_{i+1} - \tau_i} \quad (6.68)$$

Данные эксперимента обрабатывают по следующей методике.

1. На основании предполагаемого механизма уравнения скорости реакции записывают в виде:

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = f(kC). \quad (6.69)$$

Или с учетом независимости константы скорости от концентрации:

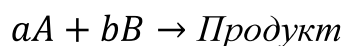
$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kf(C). \quad (6.70)$$

2. По опытным кривым, построенным в координатах $C - \tau$ (см. рис. 6.9) находят значения скорости реакции (производные $dC_j/d\tau$) при различных значениях τ .

3. Для выбранных интервалов времени значения концентраций реагентов получаемых продуктов и значения скорости реакции ($dC_j/d\tau$) сводят в таблицу. По этим данным определяют значения функции $f(C)$, их также сводят в таблицу.

4. Строят график в координатах $dC_j/d\tau - f(C)$. Если получается прямая линия, проходящая через начало координат, опытные данные согласуются с выбранным уравнением скорости реакции.

Весьма удобным приемом для оценки дифференциальным методом порядка реакции и константы скорости является логарифмирование дифференциального уравнения с последующим построением графика в координатах: скорость реакции r – концентрация C . Предположим, что протекает реакция вида:



Дифференциальное уравнение скорости реакции имеет вид:

$$-r_A = \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^a C_B^b. \quad (6.71)$$

Полагая $a + b = n$ и приняв $[C_A] = [C_B]$, можно написать:

$$-r_A = k[C_A]^n. \quad (6.72)$$

Прологарифмировав это выражение, получим:

$$-\lg r_A = \lg k + n \lg [C_A]. \quad (6.73)$$

График полученного логарифмического уравнения (рис. 6.10) строится в логарифмических координатах ($-\lg r_A - \lg[C_A]$) после предварительного определения значения r_A из графика изменения концентрации во времени дифференцированием опытной кривой $C_A = f(\tau)$. Тангенс угла наклона прямой дает значение общего порядка реакции, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, — значение константы скорости реакции.

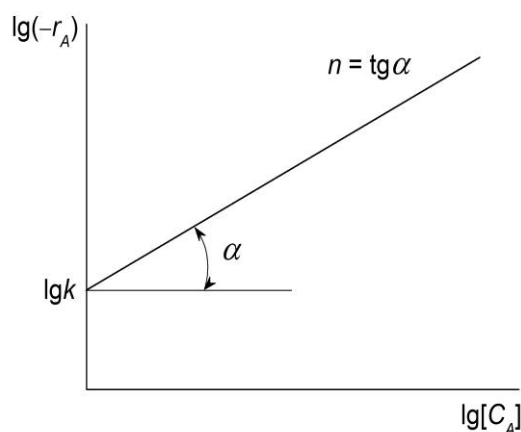


Рис. 6.10. Графическое определение кинетических параметров уравнения модели кинетики

Зная общий порядок реакции n , можно найти порядок по каждому реагенту. Однако в этом случае при постановке опытов $[C_A] = [C_B]$. Для этого исходное уравнение представляется в виде:

$$-r_A = k[C_A]^a[C_B]^b = k[C_A]^a[C_B]^{n-a} = k[C_B]^{nb} \left\{ \frac{C_A}{C_B} \right\}^a. \quad (6.74)$$

Логарифмируя последнее уравнение, получим:

$$\lg \frac{[-r_A]}{[C_B]^n} = \lg k + a \lg \frac{[C_A]}{[C_B]}. \quad (6.75)$$

Далее строится график полученного уравнения в координатах $\lg \frac{[-r_A]}{[C_B]^n} - \lg \frac{[C_A]}{[C_B]}$

и определяется значение константы k и порядка n (см. рис. 6.10).

Преимущество дифференциального метода: простота математической обработки экспериментальных данных для расчета кинетических характеристик.

Недостатки: сложность аппаратного оформления, необходимость достаточного количества исходных веществ и времени для достижения стационарного состояния.

Интегральный метод лишен этих недостатков. Однако обработка экспериментальных данных графическим или численным интегрированием требует большой точности, иначе возможны значительные погрешности.

6.3.3. Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию химических реакторов по организации материальных потоков.
2. Приведите классификацию химических реакторов по организации тепловых потоков.
3. Прямая и обратная задачи при моделировании сложных химических реакций. Какая из указанных задач решается в данной работе?
4. Декомпозиция и синтез при математическом моделировании химико-технологических процессов.
5. В каком случае используют интегральный метод анализа опытных данных для математического описания химико-технологического процесса?
6. В каком случае используют дифференциальный метод анализа опытных данных для математического описания химико-технологического процесса?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Пример расчета теплоемкости и энтальпии

Описание функции для расчета теплоемкости

$$C_p(a, b, c, c1, T) := \left(a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c1}{T^2} \right) \cdot \frac{1}{22.4}$$

Описание функции для расчета энтальпии

$$Ht(dH, a, b, c, c1, T) := \left[dH + 10^{-3} \cdot \int_{298}^T \left(a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c1}{T^2} \right) dT \right] \cdot \frac{1000}{22.4}$$

Значения стандартной энтальпии и коэффициентов температурного ряда для CO₂

$CO_2 := \begin{pmatrix} -393.51 \\ 44.14 \\ 9.04 \cdot 10^{-3} \\ 0 \\ -8.53 \cdot 10^{-5} \end{pmatrix}$	Индекс "0" - энтальпия	
	Индекс "1" - коэффициент <i>a</i>	
	Индекс "2" - коэффициент <i>b</i>	
	Индекс "3" - коэффициент <i>c</i>	
	Индекс "4" - коэффициент <i>c'</i>	+

Температура CO₂ $t := 530 \text{ } ^\circ\text{C}$

Расчет теплоемкости

$$C_pCO_2 := C_p(CO_{2,1}, CO_{2,2}, CO_{2,3}, CO_{2,4}, t + 273) = 2.236 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \text{К}}$$

Расчет энтальпии

$$HCO_2 := Ht(CO_{2,0}, CO_{2,1}, CO_{2,2}, CO_{2,3}, CO_{2,4}, t + 273) = -1.654 \times 10^4 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$$

Пример решения системы нелинейных алгебраических уравнений

Начальные приближения

$$a := 250 \quad b := 15 \quad c := 15 \quad d := 50 \quad V := 300$$

Given

1. Баланс по сухому газу

$$V = a + b + c + x \cdot V + Vn2$$

2. Баланс по H_2

$$2 \cdot V_{ch4} + V_{h2} + 100 \cdot n = 2 \cdot x \cdot V + a + (100 \cdot n - d)$$

3. Баланс по O_2

$$0.5 \cdot V_{co} + V_{co2} + 0.5 \cdot 100 \cdot n = 0.5 \cdot b + c + 0.5 \cdot (100 \cdot n - d)$$

4. Баланс по C

$$V_{ch4} + V_{co} + V_{co2} = x \cdot V + b + c$$

5. Равновесие реакции II

$$K2 = \frac{c \cdot a}{b \cdot (100 \cdot n - d)}$$

Solv := Find(a, b, c, d, V)

$$\text{Solv} = \begin{pmatrix} 280.151 \\ 67.371 \\ 22.51 \\ 103.39 \\ 373.151 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} a := \text{Solv}_0 = 280.151 \\ b := \text{Solv}_1 = 67.371 \\ c := \text{Solv}_2 = 22.51 \\ d := \text{Solv}_3 = 103.39 \\ V := \text{Solv}_4 = 373.151 \end{array}$$

Пример решения системы дифференциальных уравнений для изотермического режима

Реакция $A + 2B \rightleftharpoons C$.

$$T := 50$$

Given

$$\frac{d}{dt} CA(t) = \frac{Q}{V} \cdot (CA_0 - CA(t)) - K_1 \cdot e^{\frac{-E_1 \cdot 1000}{T - 8.31}} \cdot CA(t) \cdot CB(t)^2 + K_2 \cdot e^{\frac{-E_2 \cdot 1000}{T - 8.31}} \cdot CC(t)$$

Начальные условия

$$CA(0) = CA_0$$

$$\frac{d}{dt} CB(t) = \frac{Q}{V} \cdot (CB_0 - CB(t)) - 2K_1 \cdot e^{\frac{-E_1 \cdot 1000}{T - 8.31}} \cdot CA(t) \cdot CB(t)^2 + 2K_2 \cdot e^{\frac{-E_2 \cdot 1000}{T - 8.31}} \cdot CC(t)$$

$$CB(0) = CB_0$$

$$\frac{d}{dt} CC(t) = \frac{Q}{V} \cdot (CC_0 + CC(t)) + K_1 \cdot e^{\frac{-E_1 \cdot 1000}{T - 8.31}} \cdot CA(t) \cdot CB(t)^2 - K_2 \cdot e^{\frac{-E_2 \cdot 1000}{T - 8.31}} \cdot CC(t)$$

$$CC(0) = CC_0$$

$$\begin{pmatrix} Ar \\ Br \\ Cr \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} CA \\ CB \\ CC \end{pmatrix}, t, T \right]$$

Пример решения системы дифференциальных уравнений для адиабатического режима

Реакция $A + 2B \rightleftharpoons C$.

Given

Начальные
условия

$$\frac{d}{dt} CA(t) = \frac{Q}{V} \cdot (CA0 - CA(t)) - K1 \cdot e^{\frac{-E1 \cdot 1000}{Tp(t) \cdot 8.31}} \cdot CA(t) \cdot CB(t)^2 + K2 \cdot e^{\frac{-E2 \cdot 1000}{Tp(t) \cdot 8.31}} \cdot CC(t)$$

$$CA(0) = CA0$$

$$\frac{d}{dt} CB(t) = \frac{Q}{V} \cdot (CB0 - CB(t)) - 2K1 \cdot e^{\frac{-E1 \cdot 1000}{Tp(t) \cdot 8.31}} \cdot CA(t) \cdot CB(t)^2 + 2K2 \cdot e^{\frac{-E2 \cdot 1000}{Tp(t) \cdot 8.31}} \cdot CC(t)$$

$$CB(0) = CB0$$

$$\frac{d}{dt} CC(t) = \frac{Q}{V} \cdot (CC0 + CC(t)) + K1 \cdot e^{\frac{-E1 \cdot 1000}{Tp(t) \cdot 8.31}} \cdot CA(t) \cdot CB(t)^2 - K2 \cdot e^{\frac{-E2 \cdot 1000}{Tp(t) \cdot 8.31}} \cdot CC(t)$$

$$CC(0) = CC0$$

$$\frac{d}{dt} Tp(t) = \frac{q \cdot CA(t) \cdot \left(\frac{CA0 - CA(t)}{CA0} - XA(t) \right)}{CpA \cdot CA(t) + CpB \cdot CB(t) + CpC \cdot CC(t)}$$

$$Tp(0) = T0$$

$$\frac{d}{dt} XA(t) = \frac{CA0 - CA(t)}{CA0} - XA(t)$$

$$XA(0) = 0$$

$$\begin{pmatrix} Av \\ Bv \\ Cv \\ Tv \\ Xv \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} CA \\ CB \\ CC \\ Tp \\ XA \end{pmatrix}, t, T \right]$$

Пример анализа опытных данных интегральным методом с использованием пакета программ Excel

В колонках А, В, С и D — исходные данные (выдаются преподавателем в электронном виде). Расчет функции $1/F(C)$. Порядок реакции (ячейка G2) задается студентом.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1													
2	Время, с	Концентрация при T _i (K)				Порядок	1,5						
3		T1 =	T2 =	T3 =		Инт 1			Инт 2			Инт 3	
4		250	260	270									
5	0,0	3,000	3,000	3,000		0,19245	0		0,19245	0		0,19245	0
6	0,1	2,922	2,619	1,699		=1/B6^\$G\$2			0,235937	0,081608		0,451554	0,418925
7	0,2	2,847	2,306	1,092		0,20817	0,030627791		0,285569	0,163224		0,876327	0,821937
8	0,3	2,774	2,046	0,760		0,216441	0,046126118		0,341697	0,244768		1,509314	1,217953
9	0,4	2,705	1,828	0,560		0,224776	0,061348103		0,404609	0,326116		2,386261	1,607511
10	0,5	2,638	1,642	0,429		0,233393	0,07669675		0,47527	0,407944		3,558886	1,996918
11	0,6	2,573	1,484	0,339		0,242293	0,092156534		0,553158	0,48919		5,066411	2,385056
12	0,7	2,511	1,347	0,275		0,251322	0,10745858		0,639659	0,570898		6,934273	2,769078
13	0,8	2,451	1,229	0,228		0,260606	0,122816421		0,73396	0,651942		9,185393	3,14789
14	0,9	2,393	1,125	0,191		0,270138	0,138208013		0,838052	0,733686		11,97981	3,539446
15	1,0	2,338	1,034	0,163		0,279726	0,153329284		0,951085	0,815092		15,19563	3,919903
16													

Расчет интеграла $F(C_A)$ методом трапеций.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1													
2	Время, с	Концентрация при T _i (K)				Порядок	1,5						
3		T1 =	T2 =	T3 =		Инт 1			Инт 2			Инт 3	
4		250	260	270									
5	0,0	3,000	3,000	3,000		0,19245	0		0,19245	0		0,19245	0
6	0,1	2,922	2,619	1,699		0,200207	0,015313634		0,235937	0,081608		0,451554	0,418925
7	0,2	2,847	2,306	1,092		0,20817	0,030627791		0,285569	0,163224		0,876327	0,821937
8	0,3	2,774	2,046	0,760		0,216441	0,046126118		0,341697	0,244768		1,509314	1,217953
9	0,4	2,705	1,828	0,560		0,224776	0,061348103		0,404609	0,326116		2,386261	1,607511
10	0,5	2,638	1,642	0,429		0,233393	=G9+0,5*(F10+F9)*(B9-B10)		0,407944			3,558886	1,996918
11	0,6	2,573	1,484	0,339		0,242293	0,092156534		0,553158	0,48919		5,066411	2,385056
12	0,7	2,511	1,347	0,275		0,251322	0,10745858		0,639659	0,570898		6,934273	2,769078
13	0,8	2,451	1,229	0,228		0,260606	0,122816421		0,73396	0,651942		9,185393	3,14789
14	0,9	2,393	1,125	0,191		0,270138	0,138208013		0,838052	0,733686		11,97981	3,539446
15	1,0	2,338	1,034	0,163		0,279726	0,153329284		0,951085	0,815092		15,19563	3,919903
16													

Расчет тангенса угла наклона прямой в координатах $F(C_A) - \tau$, т.е. константы скорости при заданной температуре.

Время, с	Концентрация при T_i (К)			Порядок	Инт 2		Инт 3		
	$T_1 =$	$T_2 =$	$T_3 =$	Инт 1					
	250	260	270						
0,0	3,000	3,000	3,000	0,19245	0	0,19245	0	0,19245	0
0,1	2,922	2,619	1,699	0,200207	0,015313634	0,235937	0,081608	0,451554	0,418925
0,2	2,847	2,306	1,092	0,20817	0,030627791	0,285569	0,163224	0,876327	0,821937
0,3	2,774	2,046	0,760	0,216441	0,046126118	0,341697	0,244768	1,509314	1,217953
0,4	2,705	1,828	0,560	0,224776	0,061348103	0,404609	0,326116	2,386261	1,607511
0,5	2,638	1,642	0,429	0,233393	0,07669675	0,47527	0,407944	3,558886	1,996918
0,6	2,573	1,484	0,339	0,242293	0,092156534	0,553158	0,48919	5,066411	2,385056
0,7	2,511	1,347	0,275	0,251322	0,10745858	0,639659	0,570898	6,934273	2,769078
0,8	2,451	1,229	0,228	0,260606	0,122816421	0,73396	0,651942	9,185393	3,14789
0,9	2,393	1,125	0,191	0,270138	0,138208013	0,838052	0,733686	11,97981	3,539446
1,0	2,338	1,034	0,163	0,279726	0,153329284	0,951085	0,815092	15,19563	3,919903
				Наклон	=НАКЛОН(G5:G15;A5:A15)	0,815024	1	3,903569	0,999935
				Отрезок	-4,6E-06	0,000167		0,032272	

Расчет коэффициента корреляции. Подбор значения порядка реакции (ячейка G2) производится таким образом, чтобы значения коэффициента корреляции были близки к 1.

Время, с	Концентрация при T_i (К)			Порядок	Инт 2		Инт 3		
	$T_1 =$	$T_2 =$	$T_3 =$	Инт 1					
	250	260	270						
0,0	3,000	3,000	3,000	0,19245	0	0,19245	0	0,19245	0
0,1	2,922	2,619	1,699	0,200207	0,015313634	0,235937	0,081608	0,451554	0,418925
0,2	2,847	2,306	1,092	0,20817	0,030627791	0,285569	0,163224	0,876327	0,821937
0,3	2,774	2,046	0,760	0,216441	0,046126118	0,341697	0,244768	1,509314	1,217953
0,4	2,705	1,828	0,560	0,224776	0,061348103	0,404609	0,326116	2,386261	1,607511
0,5	2,638	1,642	0,429	0,233393	0,07669675	0,47527	0,407944	3,558886	1,996918
0,6	2,573	1,484	0,339	0,242293	0,092156534	0,553158	0,48919	5,066411	2,385056
0,7	2,511	1,347	0,275	0,251322	0,10745858	0,639659	0,570898	6,934273	2,769078
0,8	2,451	1,229	0,228	0,260606	0,122816421	0,73396	0,651942	9,185393	3,14789
0,9	2,393	1,125	0,191	0,270138	0,138208013	0,838052	0,733686	11,97981	3,539446
1,0	2,338	1,034	0,163	0,279726	0,153329284	0,951085	0,815092	15,19563	3,919903
				Наклон	0,153478	=КОРРЕЛ(G5:G15;A5:A15)	1	3,903569	0,999935
				Отрезок	-4,6E-06	0,000167		0,032272	

Расчет обратной температуры.

Расчет Интегр и Диф - Microsoft Excel

Главная Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Надстройки

Буфер обмена Вставить Шрифт Выравнивание Число

КОРРЕЛ =1/C4

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1													
2	Время, с	Концентрация при T_i (К)				Порядок	1,5						
3		T1 =	T2 =	T3 =		Инт 1			Инт 2			Инт 3	
4		250	260	270									
5	0,0	3,000	3,000	3,000		0,19245	0		0,19245	0		0,19245	0
6	0,1	2,922	2,619	1,699		0,200207	0,015313634		0,235937	0,081608		0,451554	0,418925
7	0,2	2,847	2,306	1,092		0,20817	0,030627791		0,285569	0,163224		0,876327	0,821937
8	0,3	2,774	2,046	0,760		0,216441	0,046126118		0,341697	0,244768		1,509314	1,217953
9	0,4	2,705	1,828	0,560		0,224776	0,061348103		0,404609	0,326116		2,386261	1,607511
10	0,5	2,638	1,642	0,429		0,233393	0,07669675		0,47527	0,407944		3,558886	1,996918
11	0,6	2,573	1,484	0,339		0,242293	0,092156534		0,553158	0,48919		5,066411	2,385056
12	0,7	2,511	1,347	0,275		0,251322	0,10745858		0,639659	0,570898		6,934273	2,769078
13	0,8	2,451	1,229	0,228		0,260606	0,122816421		0,73396	0,651942		9,185393	3,14789
14	0,9	2,393	1,125	0,191		0,270138	0,138208013		0,838052	0,733686		11,97981	3,539446
15	1,0	2,338	1,034	0,163		0,279726	0,153329284		0,951085	0,815092		15,19563	3,919903
16													
17		1/T	ln k		Наклон	0,153478	0,99999902		0,815024	1		3,903569	0,999935
18		0,004	-1,87419		Отрезок	-4,6E-06			0,000167			0,032272	
19		=1/C4	-0,20454										
20		0,003703704	1,361891										

Расчет натурального логарифма константы скорости.

Расчет Интегр и Диф - Microsoft Excel

Главная Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Надстройки

Буфер обмена Вставить Шрифт Выравнивание Число

КОРРЕЛ =LN(I17)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1													
2	Время, с	Концентрация при T_i (К)				Порядок	1,5						
3		T1 =	T2 =	T3 =		Инт 1			Инт 2			Инт 3	
4		250	260	270									
5	0,0	3,000	3,000	3,000		0,19245	0		0,19245	0		0,19245	0
6	0,1	2,922	2,619	1,699		0,200207	0,015313634		0,235937	0,081608		0,451554	0,418925
7	0,2	2,847	2,306	1,092		0,20817	0,030627791		0,285569	0,163224		0,876327	0,821937
8	0,3	2,774	2,046	0,760		0,216441	0,046126118		0,341697	0,244768		1,509314	1,217953
9	0,4	2,705	1,828	0,560		0,224776	0,061348103		0,404609	0,326116		2,386261	1,607511
10	0,5	2,638	1,642	0,429		0,233393	0,07669675		0,47527	0,407944		3,558886	1,996918
11	0,6	2,573	1,484	0,339		0,242293	0,092156534		0,553158	0,48919		5,066411	2,385056
12	0,7	2,511	1,347	0,275		0,251322	0,10745858		0,639659	0,570898		6,934273	2,769078
13	0,8	2,451	1,229	0,228		0,260606	0,122816421		0,73396	0,651942		9,185393	3,14789
14	0,9	2,393	1,125	0,191		0,270138	0,138208013		0,838052	0,733686		11,97981	3,539446
15	1,0	2,338	1,034	0,163		0,279726	0,153329284		0,951085	0,815092		15,19563	3,919903
16													
17		1/T	ln k		Наклон	0,153478	0,99999902		0,815024	1		3,903569	0,999935
18		0,004	-1,87419		Отрезок	-4,6E-06			0,000167			0,032272	
19		0,003846154	=LN(I17)										
20		0,003703704	1,361891										

Расчет предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

КОРРЕЛ												
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1												
2	Время, с	Концентрация при T _i (К)				Порядок	1,5					
3		T1 =	T2 =	T3 =		Инт 1		Инт 2			Инт 3	
4		250	260	270								
5	0,0	3,000	3,000	3,000		0,19245	0	0,19245	0		0,19245	0
6	0,1	2,922	2,619	1,699		0,200207	0,015313634	0,235937	0,081608		0,451554	0,418925
7	0,2	2,847	2,306	1,092		0,20817	0,030627791	0,285569	0,163224		0,876327	0,821937
8	0,3	2,774	2,046	0,760		0,216441	0,046126118	0,341697	0,244768		1,509314	1,217953
9	0,4	2,705	1,828	0,560		0,224776	0,061348103	0,404609	0,326116		2,386261	1,607511
10	0,5	2,638	1,642	0,429		0,233393	0,07669675	0,47527	0,407944		3,558886	1,996918
11	0,6	2,573	1,484	0,339		0,242293	0,092156534	0,553158	0,48919		5,066411	2,385056
12	0,7	2,511	1,347	0,275		0,251322	0,10745858	0,639659	0,570898		6,934273	2,769078
13	0,8	2,451	1,229	0,228		0,260606	0,122816421	0,73396	0,651942		9,185393	3,14789
14	0,9	2,393	1,125	0,191		0,270138	0,138208013	0,838052	0,733686		11,97981	3,539446
15	1,0	2,338	1,034	0,163		0,279726	0,153329284	0,951085	0,815092		15,19563	3,919903
16												
17		1/T	ln k		Наклон	0,153478	0,99999902	0,815024	1		3,903569	0,999935
18		0,004	-1,87419		Отрезок	-4,6E-06		0,000167			0,032272	
19		0,003846154	-0,20454									
20		0,003703704	1,361891									
21												
22	k0	=EXP(ОТРЕЗОК(C18:C20;B18:B20))										
23	E	90,7524484										

Расчет энергии активации.

КОРРЕЛ												
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1												
2	Время, с	Концентрация при T _i (К)				Порядок	1,5					
3		T1 =	T2 =	T3 =		Инт 1		Инт 2			Инт 3	
4		250	260	270								
5	0,0	3,000	3,000	3,000		0,19245	0	0,19245	0		0,19245	0
6	0,1	2,922	2,619	1,699		0,200207	0,015313634	0,235937	0,081608		0,451554	0,418925
7	0,2	2,847	2,306	1,092		0,20817	0,030627791	0,285569	0,163224		0,876327	0,821937
8	0,3	2,774	2,046	0,760		0,216441	0,046126118	0,341697	0,244768		1,509314	1,217953
9	0,4	2,705	1,828	0,560		0,224776	0,061348103	0,404609	0,326116		2,386261	1,607511
10	0,5	2,638	1,642	0,429		0,233393	0,07669675	0,47527	0,407944		3,558886	1,996918
11	0,6	2,573	1,484	0,339		0,242293	0,092156534	0,553158	0,48919		5,066411	2,385056
12	0,7	2,511	1,347	0,275		0,251322	0,10745858	0,639659	0,570898		6,934273	2,769078
13	0,8	2,451	1,229	0,228		0,260606	0,122816421	0,73396	0,651942		9,185393	3,14789
14	0,9	2,393	1,125	0,191		0,270138	0,138208013	0,838052	0,733686		11,97981	3,539446
15	1,0	2,338	1,034	0,163		0,279726	0,153329284	0,951085	0,815092		15,19563	3,919903
16												
17		1/T	ln k		Наклон	0,153478	0,99999902	0,815024	1		3,903569	0,999935
18		0,004	-1,87419		Отрезок	-4,6E-06		0,000167			0,032272	
19		0,003846154	-0,20454									
20		0,003703704	1,361891									
21												
22	k0	1,432E+18										
23	E	=-8,31*НАКЛОН(C18:C20;B18:B20)/1000										
24												

Пример анализа опытных данных дифференциальным методом с использованием пакета программ Excel

В колонках А, В, С и D — исходные данные (выдаются преподавателем в электронном виде). Расчет скорости реакции.

		КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРИ T _i (К)			СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ (r)		ПРИРОДНЫЙ ЛОГАРИФМ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ (ln r)		ПРИРОДНЫЙ ЛОГАРИФМ КОНЦЕНТРАЦИИ (ln C)		ПРИРОДНЫЙ ЛОГАРИФМ ВРЕМЕНИ (ln t)	
ВРЕМЯ, С (t)	КОНЦЕНТРАЦИЯ (C)	T ₁	T ₂	T ₃	r	ln r	ln C	r	ln r	ln C	ln t	
0	1,500	310	320	330	0,405465	-4,60517019	0,405465	0,05	-2,995732	0,405465	0,000000	
0,1	1,499				0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
0,2	1,497				0,01	-4,60517019	0,403463	0,499221	0,04	-3,218876	0,398776	0,499625
0,3	1,496				0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
0,4	1,494				0,01	-4,60517019	0,401457	0,011357	0,05	-2,995732	0,392718	0,039298
0,5	1,493				0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
0,6	1,491				0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
0,7	1,490				0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
0,8	1,488				0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
0,9	1,487				0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
1	1,485				0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
1,1	1,484				0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
1,2	1,482				0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
1,3	1,481				0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
1,4	1,479				0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
1,5	1,478				0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
1,6	1,476				0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	
1,7	1,475				0,01	-4,60517019	0,388658		0,05	-2,995732	0,349952	
1,8	1,474				0,02	-3,91202301	0,38798		0,05	-2,995732	0,346423	
1,9	1,472				0,01	-4,60517019	0,386622		0,04	-3,218876	0,34288	

Расчет натурального логарифма скорости реакции.

		КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРИ T _i (К)			СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ (r)		ПРИРОДНЫЙ ЛОГАРИФМ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ (ln r)		ПРИРОДНЫЙ ЛОГАРИФМ КОНЦЕНТРАЦИИ (ln C)		ПРИРОДНЫЙ ЛОГАРИФМ ВРЕМЕНИ (ln t)	
ВРЕМЯ, С (t)	КОНЦЕНТРАЦИЯ (C)	T ₁	T ₂	T ₃	r	ln r	ln C	r	ln r	ln C	ln t	
0	1,500	310	320	330	0,01	-4,60517019	0,405465	0,05	-2,995732	0,405465	0,000000	
0,1	1,499				0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
0,2	1,497				0,01	-4,60517019	0,403463	0,499221	0,04	-3,218876	0,398776	0,499625
0,3	1,496				0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
0,4	1,494				0,01	-4,60517019	0,401457	0,011357	0,05	-2,995732	0,392718	0,039298
0,5	1,493				0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
0,6	1,491				0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
0,7	1,490				0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
0,8	1,488				0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
0,9	1,487				0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
1	1,485				0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
1,1	1,484				0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
1,2	1,482				0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
1,3	1,481				0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
1,4	1,479				0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
1,5	1,478				0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
1,6	1,476				0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	
1,7	1,475				0,01	-4,60517019	0,388658		0,05	-2,995732	0,349952	

Расчет натурального логарифма концентрации.

КОРРЕЛ													
=LN(B37)													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
31													
32	Время, с	Концентрация при T _i (К)											
33		T1 =	T2 =	T3 =		Ск 1				Ск 2			Ск
34		310	320	330		r	ln r	ln C		r	ln r	ln C	r
35	0	1,500	1,500	1,500		0,01	-4,60517019	0,405465		0,05	-2,995732	0,405465	
36	0,1	1,499	1,495	1,485		0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
37	0,2	1,497	1,490	1,471		0,01	-4,60517019	=LN(B37)	0,499221	0,04	-3,218876	0,398776	0,499625
38	0,3	1,496	1,486	1,456		0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
39	0,4	1,494	1,481	1,441		0,01	-4,60517019	0,401457	0,011357	0,05	-2,995732	0,392718	0,039298
40	0,5	1,493	1,476	1,427		0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
41	0,6	1,491	1,471	1,413		0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
42	0,7	1,490	1,466	1,398		0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
43	0,8	1,488	1,462	1,384		0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
44	0,9	1,487	1,457	1,370		0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
45	1	1,485	1,452	1,356		0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
46	1,1	1,484	1,447	1,342		0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
47	1,2	1,482	1,442	1,328		0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
48	1,3	1,481	1,438	1,314		0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
49	1,4	1,479	1,433	1,300		0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
50	1,5	1,478	1,428	1,286		0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
51	1,6	1,476	1,424	1,273		0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	
52	1,7	1,475	1,419	1,259		0,01	-4,60517019	0,388658		0,05	-2,995732	0,349952	
53	1,8	1,474	1,414	1,246		0,02	-3,91202301	0,38798		0,05	-2,995732	0,346423	

Расчет порядка реакции.

КОРРЕЛ													
=НАКЛОН(G35:G134;H35:H134)													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
31													
32	Время, с	Концентрация при T _i (К)											
33		T1 =	T2 =	T3 =		Ск 1				Ск 2			Ск
34		310	320	330		r	ln r	ln C		r	ln r	ln C	r
35	0	1,500	1,500	1,500		0,01	-4,60517019	0,405465		0,05	-2,995732	0,405465	
36	0,1	1,499	1,495	1,485		0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
37	0,2	1,497	1,490	1,471		0,01	-4,60517019	0,403463	=НАКЛОН(G35:G134;H35:H134)	0,398776	0,499625		
38	0,3	1,496	1,486	1,456		0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
39	0,4	1,494	1,481	1,441		0,01	-4,60517019	0,401457	0,011357	0,05	-2,995732	0,392718	0,039298
40	0,5	1,493	1,476	1,427		0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
41	0,6	1,491	1,471	1,413		0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
42	0,7	1,490	1,466	1,398		0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
43	0,8	1,488	1,462	1,384		0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
44	0,9	1,487	1,457	1,370		0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
45	1	1,485	1,452	1,356		0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
46	1,1	1,484	1,447	1,342		0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
47	1,2	1,482	1,442	1,328		0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
48	1,3	1,481	1,438	1,314		0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
49	1,4	1,479	1,433	1,300		0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
50	1,5	1,478	1,428	1,286		0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
51	1,6	1,476	1,424	1,273		0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	
52	1,7	1,475	1,419	1,259		0,01	-4,60517019	0,388658		0,05	-2,995732	0,349952	
53	1,8	1,474	1,414	1,246		0,02	-3,91202301	0,38798		0,05	-2,995732	0,346423	
54	1,9	1,472	1,409	1,232		0,01	-4,60517019	0,386622		0,04	-3,218876	0,34288	
55	2	1,471	1,405	1,219		0,02	-3,91202301	0,385942		0,05	-2,995732	0,340037	

Расчет константы скорости.

КОРРЕЛ													
=EXP(ОТРЕЗОК(G35:G134;H35:H134))													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
31													
32	Время, с	Концентрация при T _i (K)											
33		T1 =	T2 =	T3 =		Ск 1				Ск 2			Ск
34		310	320	330		r	ln r	ln C		r	ln r	ln C	r
35	0	1,500	1,500	1,500		0,01	-4,60517019	0,405465		0,05	-2,995732	0,405465	
36	0,1	1,499	1,495	1,485		0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
37	0,2	1,497	1,490	1,471		0,01	-4,60517019	0,403463	0,499221	0,04	-3,218876	0,398776	0,499625
38	0,3	1,496	1,486	1,456		0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
39	0,4	1,494	1,481	1,441		0,01	-4,60517019	0,401457	=EXP(ОТРЕЗОК(G35:G134;H35:H134))			0,039298	
40	0,5	1,493	1,476	1,427		0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
41	0,6	1,491	1,471	1,413		0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
42	0,7	1,490	1,466	1,398		0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
43	0,8	1,488	1,462	1,384		0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
44	0,9	1,487	1,457	1,370		0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
45	1	1,485	1,452	1,356		0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
46	1,1	1,484	1,447	1,342		0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
47	1,2	1,482	1,442	1,328		0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
48	1,3	1,481	1,438	1,314		0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
49	1,4	1,479	1,433	1,300		0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
50	1,5	1,478	1,428	1,286		0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
51	1,6	1,476	1,424	1,273		0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	
52	1,7	1,475	1,419	1,259		0,01	-4,60517019	0,388658		0,05	-2,995732	0,349952	
53	1,8	1,474	1,414	1,246		0,02	-3,91202301	0,38798		0,05	-2,995732	0,346423	
54	1,9	1,472	1,409	1,232		0,01	-4,60517019	0,386622		0,04	-3,218876	0,34288	
55	2	1,471	1,405	1,219		0,02	-3,91202301	0,385942		0,05	-2,995732	0,340037	

Расчет обратной температуры.

КОРРЕЛ													
=1/C34													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
27				1/T	ln k								
28				0,003226	-4,4779								
29				=1/C34	-3,23657	k0	9,455E+14						
30				0,00303	-2,11764	E	100,5998						
31													
32	Время, с	Концентрация при T _i (K)											
33		T1 =	T2 =	T3 =		Ск 1				Ск 2			Ск
34		310	320	330		r	ln r	ln C		r	ln r	ln C	r
35	0	1,500	1,500	1,500		0,01	-4,60517019	0,405465		0,05	-2,995732	0,405465	
36	0,1	1,499	1,495	1,485		0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
37	0,2	1,497	1,490	1,471		0,01	-4,60517019	0,403463	0,499221	0,04	-3,218876	0,398776	0,499625
38	0,3	1,496	1,486	1,456		0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
39	0,4	1,494	1,481	1,441		0,01	-4,60517019	0,401457	0,011357	0,05	-2,995732	0,392718	0,039298
40	0,5	1,493	1,476	1,427		0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
41	0,6	1,491	1,471	1,413		0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
42	0,7	1,490	1,466	1,398		0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
43	0,8	1,488	1,462	1,384		0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
44	0,9	1,487	1,457	1,370		0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
45	1	1,485	1,452	1,356		0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
46	1,1	1,484	1,447	1,342		0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
47	1,2	1,482	1,442	1,328		0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
48	1,3	1,481	1,438	1,314		0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
49	1,4	1,479	1,433	1,300		0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
50	1,5	1,478	1,428	1,286		0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
51	1,6	1,476	1,424	1,273		0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	

Расчет натурального логарифма константы скорости.

КОРРЕЛ													
=LN(I39)													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
27				1/T	ln k								
28				0,003226	=LN(I39)								
29				0,003125	-3,23657	k0		9,455E+14					
30				0,00303	-2,11764	E		100,5998					
31													
32	Время, с	Концентрация при Ti (K)											
33		T1 =	T2 =	T3 =		Ск 1				Ск 2			C
34		310	320	330		r	ln r	ln C		r	ln r	ln C	r
35	0	1,500	1,500	1,500		0,01	-4,60517019	0,405465		0,05	-2,995732	0,405465	
36	0,1	1,499	1,495	1,485		0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
37	0,2	1,497	1,490	1,471		0,01	-4,60517019	0,403463	0,499221	0,04	-3,218876	0,398776	0,499625
38	0,3	1,496	1,486	1,456		0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
39	0,4	1,494	1,481	1,441		0,01	-4,60517019	0,401457	0,011357	0,05	-2,995732	0,392718	0,039298
40	0,5	1,493	1,476	1,427		0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
41	0,6	1,491	1,471	1,413		0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
42	0,7	1,490	1,466	1,398		0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
43	0,8	1,488	1,462	1,384		0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
44	0,9	1,487	1,457	1,370		0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
45	1	1,485	1,452	1,356		0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
46	1,1	1,484	1,447	1,342		0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
47	1,2	1,482	1,442	1,328		0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
48	1,3	1,481	1,438	1,314		0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
49	1,4	1,479	1,433	1,300		0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
50	1,5	1,478	1,428	1,286		0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
51	1,6	1,476	1,424	1,273		0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	

Расчет предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

КОРРЕЛ													
=EXP(ОТРЕЗОК(E28:E30;D28:D30))													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
27				1/T	ln k								
28				0,003226	-4,4779								
29				0,003125	-3,23657	k0		=EXP(ОТРЕЗОК(E28:E30;D28:D30))					
30				0,00303	-2,11764	E		100,5998					
31													
32	Время, с	Концентрация при Ti (K)											
33		T1 =	T2 =	T3 =		Ск 1				Ск 2			C
34		310	320	330		r	ln r	ln C		r	ln r	ln C	r
35	0	1,500	1,500	1,500		0,01	-4,60517019	0,405465		0,05	-2,995732	0,405465	
36	0,1	1,499	1,495	1,485		0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
37	0,2	1,497	1,490	1,471		0,01	-4,60517019	0,403463	0,499221	0,04	-3,218876	0,398776	0,499625
38	0,3	1,496	1,486	1,456		0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
39	0,4	1,494	1,481	1,441		0,01	-4,60517019	0,401457	0,011357	0,05	-2,995732	0,392718	0,039298
40	0,5	1,493	1,476	1,427		0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
41	0,6	1,491	1,471	1,413		0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
42	0,7	1,490	1,466	1,398		0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
43	0,8	1,488	1,462	1,384		0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
44	0,9	1,487	1,457	1,370		0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
45	1	1,485	1,452	1,356		0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
46	1,1	1,484	1,447	1,342		0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
47	1,2	1,482	1,442	1,328		0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
48	1,3	1,481	1,438	1,314		0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
49	1,4	1,479	1,433	1,300		0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
50	1,5	1,478	1,428	1,286		0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
51	1,6	1,476	1,424	1,273		0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	

Расчет энергии активации.

Расчет Интегр и Диф - Microsoft Excel

Главная Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Надстройки

Вставить Буфер обмена Шрифт Выравнивание Число Условное форматирование

КОРРЕЛ $=-8,331*\text{НАКЛОН}(E28:E30;D28:D30)/1000$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
27				1/T	ln k								
28				0,003226	-4,4779								
29				0,003125	-3,23657		k0	9,455E+14					
30				0,00303	-2,11764		E	$=-8,331*\text{НАКЛОН}(E28:E30;D28:D30)/1000$					
31													
32	Время, с	Концентрация при Ti (К)											
33		T1 =	T2 =	T3 =		Ск 1				Ск 2			C
34		310	320	330		r	ln r	ln C		r	ln r	ln C	r
35	0	1,500	1,500	1,500		0,01	-4,60517019	0,405465		0,05	-2,995732	0,405465	
36	0,1	1,499	1,495	1,485		0,02	-3,91202301	0,404798	n =	0,05	-2,995732	0,402126	n =
37	0,2	1,497	1,490	1,471		0,01	-4,60517019	0,403463	0,499221	0,04	-3,218876	0,398776	0,499625
38	0,3	1,496	1,486	1,456		0,02	-3,91202301	0,402795	k1 =	0,05	-2,995732	0,396088	k2 =
39	0,4	1,494	1,481	1,441		0,01	-4,60517019	0,401457	0,011357	0,05	-2,995732	0,392718	0,039298
40	0,5	1,493	1,476	1,427		0,02	-3,91202301	0,400788		0,05	-2,995732	0,389336	
41	0,6	1,491	1,471	1,413		0,01	-4,60517019	0,399447		0,05	-2,995732	0,385942	
42	0,7	1,490	1,466	1,398		0,02	-3,91202301	0,398776		0,04	-3,218876	0,382538	
43	0,8	1,488	1,462	1,384		0,01	-4,60517019	0,397433		0,05	-2,995732	0,379805	
44	0,9	1,487	1,457	1,370		0,02	-3,91202301	0,396761		0,05	-2,995732	0,37638	
45	1	1,485	1,452	1,356		0,01	-4,60517019	0,395415		0,05	-2,995732	0,372942	
46	1,1	1,484	1,447	1,342		0,02	-3,91202301	0,394741		0,05	-2,995732	0,369492	
47	1,2	1,482	1,442	1,328		0,01	-4,60517019	0,393393		0,04	-3,218876	0,366031	
48	1,3	1,481	1,438	1,314		0,02	-3,91202301	0,392718		0,05	-2,995732	0,363253	
49	1,4	1,479	1,433	1,300		0,01	-4,60517019	0,391366		0,05	-2,995732	0,35977	
50	1,5	1,478	1,428	1,286		0,02	-3,91202301	0,39069		0,04	-3,218876	0,356275	
51	1,6	1,476	1,424	1,273		0,01	-4,60517019	0,389336		0,05	-2,995732	0,35347	

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Арис, Р.** Анализ процессов в химических реакторах / *Р. Арис.* – Л.: Химия, 1989. – 327 с.
2. **Ахназарова, С.Л.** Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / *С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров.* – М.: Высшая школа, 1985. – 205 с.
3. **Безденежных, А.А.** Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант / *А.А. Безденежных.* – Л.: Химия, 1973. – 256 с.
4. **Бесков, В.С.** Моделирование каталитических процессов и реакторов / *В.С. Бесков, К.В. Флор.* – М.: Химия, 1991. – 252 с.
5. **Бочкарев, В.В.** Оптимизация процессов химической технологии органических веществ: учебное пособие / *В.В. Бочкарев, А.А. Ляпков.* – Томск: ИПФ ТПУ, 1995. – 96 с.
6. **Ветохин, В.Н.** Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии / *В.Н. Ветохин, А.И. Бояринов, В.В. Кафаров.* – М.: Наука, 1972. – 387 с.
7. **Гартман, Т.М.** Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов / *Т.М. Гартман, Д.В. Клушин.* – М.: ИКЦ Академкнига, 2006. – 416 с.
8. **Гумеров, Ас.М.** Математическое моделирование химико-технологических процессов / *Ас.М. Гумеров, Н.Н. Валеев, Аз.М. Гумеров, В.М. Емельянов.* – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2006. – 216 с.
9. **Гумеров, Ас.М.** Математическое моделирование химико-технологических процессов / *Ас.М. Гумеров, А.Н. Валеев.* – М.: КолосС, 2008. – 160 с.
10. **Кафаров, В.В.** Методы кибернетики в химии и химической технологии / *В.В. Кафаров.* – М.: Химия, 1971. – 378 с.
11. **Кафаров, В.В.** Методы кибернетики в химии и химической технологии / *В.В. Кафаров.* – М.: Химия, 1985. – 468 с.

12. **Кафаров, В.В.** Анализ и синтез химико-технологических систем / *В.В. Кафаров, В.П. Мешалкин.* – М.: Химия, 1991. – 312 с.
13. **Кравцов, А.В.** Компьютерный анализ технологических процессов / *А.В. Кравцов, А.А. Новиков, П.И. Коваль.* – Новосибирск: Наука, 1998. – 212 с.
14. Математическое моделирование химико-технологических процессов / *А.В. Кравцов [и др.];* Томский политехнический ун-т. – Томск, 2013. – 128 с.
15. **Ливеншпиль, О.** Инженерное оформление инженерных процессов / *О. Ливеншпиль.* – М.: Химия, 1969. – 622 с.
16. **Островский, Г.М.** Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика / *Г.М. Островский, Т.А. Бережинский.* – М.: Химия, 1984. – 239 с.
17. **Рид, Р.** Свойства жидкостей и газов / *Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд.* – Л.: Химия, 1982. – 428 с.
18. Математическое моделирование химико-технологических процессов / *Н.В. Ушева. [и др.];* Томский политехнический ун-т. – Томск, 2014. – 135 с.
19. **Холоднов, В.А.** Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: практическое руководство / *В.А. Холоднов.* – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. – 480 с.

Учебное издание

Прокофьев Валерий Юрьевич

Кунин Алексей Владимирович

Гордина Наталья Евгеньевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В
ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 25.09.2019. Формат 60 × 84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 7,44. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
редакционно-издательского центра ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7