

катализатором при температуре около 300°C с поглощением тепла. Тепло в реактор подводится дымовыми газами из печи, где сжигается водород, выделяющийся при прохождении реакции дегидрирования. Так как энергетические затраты на процесс минимальны, в качестве критерия оптимальности предлагается взять потери сравнительно дорогих органических продуктов (на рассматриваемой стадии их вклад в себестоимость капролактама составляет около 50%)

$$J_i(t) = C \int_{t_0}^{t_1} q \frac{T}{F} dt \quad (9)$$

при $i=4, 8$, где F - расход реакционной смеси, подаваемой в

реактор, кг/с; T - температура в реакторе, °C; q - коэффициент связывающий количество образовавшихся при реакции дегидрирования примесей с расходом реакционной смеси и температурой в реакторе, кг²/(°Cс²); C - стоимость органических продуктов, получаемых на стадии дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, руб/кг.

Ограничения:

$$T_{\min} \leq T \leq T_{\max}, \quad (10)$$

где T_{\min} , T_{\max} - минимальное и максимальное значение температуры в реакторе, °C.

$$F_{\min} \leq F \leq F_{\max}, \quad (11)$$

где F_{\min} , F_{\max} - минимальный и максимальный расход реакционной смеси, проходящей через реактор, кг/с.

$$W_{\min} \leq W, \quad (12)$$

где W , W_{\min} - выход циклогексанола и его минимальное значение, %.

Выход циклогексанола находится по эмпирической зависимости, определенной по результатам, приводимым в источнике [3] и данным пассивного эксперимента.

Поиск оптимальных режимов работы ХТС проводится с учетом прогнозируемых сроков нахождения системы в рассматриваемой ситуации и длительности промежутка времени, при котором работа звена может не согласоваться с режимом работы других звеньев системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балакирев В.С., Софиев А.Э. Применение средств пневмо и гидроавтоматики в химической промышленности. М.: Химия 1984, 258 с.
2. Анисимов Н. В., Бодров В. И., Покровский В. Б. Математическое моделирование и оптимизация ректификационных установок. М: Химия, 1975.
3. Производство капролактама. Под. ред. В.И. Овчинникова и В. Р. Ручинского. М: Химия, 1977.

□ Авторы статьи:

Чупин
Александр Васильевич
- канд. техн. наук, доц.
каф.электрпривода и автоматизации

Ямпольский
Андрей Александрович
- асс. каф. автоматизации производственных процессов, КемТИПП

УДК 66.012.5

Ю. Н. Тюрин

ВЫХОД ПРОДУКТА В МНОГОСТАДИЙНОЙ СИСТЕМЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Последовательные реакции встречаются в технологии органических веществ довольно часто и являются одной из главных причин образования побочных продуктов.

Рассмотрим последовательные реакции первого порядка, состоящие из N стадий (рис.1), где k_j - константа скорости расходования j -го вещества.

Уравнения выходов первых трёх промежуточных продуктов В, С и D, образующихся в интегральном реакторе при протекании последовательных реакций первого порядка, известны [1-2]:

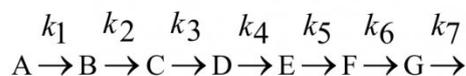


Рис. 1

$$y_B = \frac{1}{b-1} [z - z^b], \quad (1)$$

$$y_C = b \left[\frac{z}{(b-1)(c-1)} + \frac{z^b}{(b-1)(b-c)} - \frac{z^c}{(c-1)(b-c)} \right] \quad (2)$$

$$y_D = bc \left[\frac{z}{(b-1)(c-1)(d-1)} - \frac{z^b}{(b-1)(b-c)(b-d)} + \frac{z^c}{(c-1)(b-c)(c-d)} - \frac{z^d}{(d-1)(b-d)(c-d)} \right] \quad (3)$$

где y_n - выход продукта; n - индекс соответствует названию продукта по указанной схеме; $z = 1 - x_A$;

x_A – степень превращения ключевого компонента А; $b = k_2/k_1$; $c = k_3/k_1$; $d = k_4/k_1$.

Чтобы получить уравнение выхода продукта в интегральном реакторе надо решить линейное дифференциальное уравнение вида:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) \quad (4)$$

где dy/dx – дифференциальная избирательность по продукту, равная отношению скорости накопления продукта к скорости расходования ключевого компонента, доля; $P(x)$, $Q(x)$ – некоторые функции степени превращения.

Решением дифференциального уравнения (4) является следующий интеграл:

$$y = \frac{1}{M(x)} \left(\int Q(x)M(x)dx + C \right), \quad (5)$$

где $M(x) = \exp(\int P(x)dx)$; C – константа интегрирования, определяемая из условия: $y=0$ при $x=0$.

Уравнение дифференциальной избирательности по n -му промежуточному продукту в последовательных реакциях имеет вид:

$$\varphi_n = \frac{dy_n}{dx_A} = \frac{r_n - r_{n+1}}{r_1},$$

где φ_n – дифференциальная избирательность по n -ному продукту; r_n – скорость n -ой реакции.

Для первых трёх промежуточных продуктов в последовательных реакциях первого порядка дифференциальные избирательности составят:

$$\varphi_B = \frac{dy_B}{dx_A} = \frac{k_1c_A - k_2c_B}{k_1c_A} = 1 - \frac{by_B}{1-x_A};$$

$$\varphi_C = \frac{dy_C}{dx_A} = \frac{k_2c_B - k_3c_C}{k_1c_A} = \frac{by_B - cy_C}{1-x_A};$$

$$\varphi_D = \frac{dy_D}{dx_A} = \frac{k_3c_C - k_4c_D}{k_1c_A} = \frac{cy_C - dy_D}{1-x_A},$$

где c_n – текущая концентрация n -ого продукта.

Нетрудно видеть, что с ростом количества стадий химического процесса функция $P(x)$ остаётся практически постоянной

$$P(x) = k_{iA} / (1 - x_A),$$

где $k_{iA} = b, c, \dots, g$, а функция $Q(x)$ заметно усложняется $(1, by_B / (1 - x_A), \dots, fy_F / (1 - x_A))$.

Так, для отыскания выхода продукта E надо оценить указанный интеграл, в котором функции от x_A составляют:

$$M(x) = (1 - x_A)^{-e},$$

$$Q(x) = bcd \left[\frac{1}{(b-1)(c-1)(d-1)} - \frac{(1-x_A)^{b-1}}{(b-1)(b-c)(b-d)} + \frac{(1-x_A)^{c-1}}{(c-1)(b-c)(c-d)} - \frac{(1-x_A)^{d-1}}{(d-1)(b-d)(c-d)} \right].$$

Следовательно, с ростом числа последовательных реакций расчёт на основе (5) существенно усложняется. Кроме того, для данного метода расчёта необходимо знать выход предыдущего

продукта как функцию степени превращения ($y_n = f(x_A)$), чтобы получить уравнение выхода последующего продукта.

Анализ (1–3) позволил установить некоторые закономерности, влияющие на форму уравнения выхода продукта, и установить общую запись уравнений выходов промежуточных продуктов в последовательных реакциях первого порядка.

Если ввести обозначения:

$$m_n = k_n / k_1, \quad n=1, \dots, N \quad (6)$$

(в предыдущих обозначениях $m_1=1$, $m_2=b$, $m_3=c, \dots$), то уравнения примут вид:

$$y_{n, \text{пром}} = \prod_{j=1}^{n-1} m_j \cdot \sum_{j=1}^n \frac{z^{m_j}}{\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n (m_i - m_j)}, \quad n=2 \div N, \quad (7)$$

где n – номер стадии химического процесса. Достаточно взять значения $n=2, 3, 4$ и убедиться в выполнении (1–3), где $y_2=y_B$, $y_3=y_C$, $y_4=y_D$.

Естественно, формулу (7) можно использовать и при больших значениях n . Например, при $n=7$ можно представить (7) в более громоздкой форме:

$$y_7 = y_G = bcdef \times$$

$$\times \left[\frac{z}{(b-1)(c-1)(d-1)(e-1)(f-1)(g-1)} + \frac{z^b}{(1-b)(c-b)(d-b)(e-b)(f-b)(g-b)} + \frac{z^c}{(1-c)(b-c)(d-c)(e-c)(f-c)(g-c)} + \frac{z^d}{(1-d)(b-d)(c-d)(e-d)(f-d)(g-d)} + \frac{z^e}{(1-e)(b-e)(c-e)(d-e)(f-e)(g-e)} + \frac{z^f}{(1-f)(b-f)(c-f)(d-f)(e-f)(g-f)} + \frac{z^g}{(1-g)(b-g)(c-g)(d-g)(e-g)(f-g)} \right].$$

Чтобы получить уравнения выходов конечных продуктов, которые не расходуются в другие продукты, достаточно в (7) приравнять 0 константу скорости реакции расходования данного продукта.

Так, если в (7) принять $m_n=0$, то

$$y_{n, \text{кон}} = \prod_{j=1}^{n-1} m_j \cdot \left[\sum_{j=1}^{n-1} \frac{z^{m_j}}{\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n (m_i - m_j)} + \frac{1}{\prod_{i=1}^{n-1} m_i} \right] =$$

$$= 1 - \prod_{j=1}^{n-1} m_j \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \frac{z^{m_j}}{m_j \prod_{i=1}^{n-1} (m_i - m_j)}, \quad n=2 \div N. \quad (8)$$

Таблица
Зависимость выходов продуктов от степени превращения ключевого компонента
($b = 3,5, c = 2,8, d = 1,8, e = 1,5, f = 0,95, g = 0,7$)

x_A	y_B	y_C	y_D	y_E	y_F	y_G	$\sum y_n$
0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,0943	0,0052	0,0005	0	0	0	0,1
0,2	0,1765	0,0191	0,0039	0,0004	0,0001	0	0,2
0,3	0,2453	0,0395	0,0129	0,0021	0,0002	0	0,3
0,4	0,2988	0,0637	0,0295	0,0069	0,0011	0,0001	0,4
0,5	0,3349	0,0885	0,0548	0,0174	0,0039	0,0005	0,5
0,6	0,3502	0,1105	0,0887	0,0373	0,0113	0,0020	0,6
0,7	0,3403	0,1247	0,1279	0,0707	0,0291	0,0073	0,7
0,72	0,3346	0,1261	0,1358	0,0793	0,0348	0,0094	0,72
0,74	0,3277	0,1268	0,1434	0,0886	0,0414	0,0121	0,74
0,76	0,3192	0,1269	0,1506	0,0986	0,0492	0,0155	0,76
0,78	0,3091	0,1261	0,1574	0,1091	0,0583	0,0200	0,78
0,80	0,2973	0,1245	0,1633	0,1202	0,0690	0,0257	0,80
0,85	0,2592	0,1156	0,1727	0,1493	0,1039	0,0493	0,85
0,87	0,2399	0,1097	0,1733	0,1607	0,1218	0,0646	0,87
0,89	0,2179	0,1022	0,1710	0,1709	0,1424	0,0856	0,89
0,91	0,1926	0,0927	0,1650	0,1789	0,1658	0,1150	0,91
0,92	0,1785	0,0871	0,1602	0,1815	0,1784	0,1343	0,92
0,93	0,1634	0,0808	0,1538	0,1828	0,1914	0,1578	0,93
0,94	0,1471	0,0738	0,1456	0,1821	0,2046	0,1868	0,94
0,95	0,1294	0,0659	0,1351	0,1788	0,2174	0,2234	0,95
0,965	0,0997	0,0520	0,1138	0,1661	0,2333	0,3001	0,965
0,971	0,0865	0,0455	0,1028	0,1572	0,2369	0,3421	0,971
0,974	0,0795	0,0421	0,0966	0,1515	0,2375	0,3668	0,974
0,977	0,0723	0,0385	0,0899	0,1448	0,2371	0,3944	0,977
0,980	0,0647	0,0347	0,0825	0,1370	0,2353	0,4258	0,980
0,986	0,0487	0,0264	0,0655	0,1165	0,2249	0,5040	0,986
0,992	0,0306	0,0170	0,0443	0,0864	0,1971	0,6166	0,992
0,998	0,0093	0,0053	0,0150	0,0348	0,1132	0,8204	0,998
1,000	0	0	0	0	0	1,000	1,000

Так из (8) при отдельных значениях n получаем:

$$y_2 = y_{B, \text{кон}} = 1 - z = x_A ;$$

$$y_3 = y_{C, \text{кон}} = 1 - \frac{bz}{b-1} - \frac{z^b}{1-b} ; \dots$$

$$y_{G, \text{кон}} = 1 - \frac{bcdefz}{(b-1)(c-1)(d-1)(e-1)(f-1)} - \frac{cdefz^b}{(1-b)(c-b)(d-b)(e-b)(f-b)}$$

$$\frac{bdefz^c}{(1-c)(b-c)(d-c)(e-c)(f-c)}$$

$$\frac{bcdfz^d}{(1-d)(b-d)(c-d)(e-d)(f-d)}$$

$$\frac{bcdz^e}{(1-e)(b-e)(c-e)(d-e)(f-e)}$$

$$\frac{bcdefz^f}{(1-f)(b-f)(c-f)(d-f)(e-f)}$$

Полученные уравнения выходов промежуточных и конечных продуктов не противоречат уравнению:

$$y_{n, \text{кон}} = y_{n, \text{пром}} + y_{n+1, \text{кон}}$$

которое вытекает из известного факта, что сумма выходов всех продуктов равна степени превращения ключевого компонента [1]. Действительно, если принять продукт G в нашей схеме за конечный, то:

$$y_{G, \text{кон}} + y_{F, \text{пром}} = y_{F, \text{кон}} + y_{F, \text{кон}}$$

$$y_{E, \text{пром}} = y_{E, \text{кон}}$$

$$y_{E, \text{кон}} + y_{D, \text{пром}} = y_{D, \text{кон}} + y_{D, \text{кон}}$$

$$y_{C, \text{пром}} = y_{C, \text{кон}}$$

$$y_{C, \text{кон}} + y_{B, \text{пром}} = y_{B, \text{кон}} = x_A$$

Более надёжный способ проверки полученных уравнений выходов – это анализ зависимостей выходов всех продуктов от степени превращения. Если при любой степени превращения получим, что сумма выходов равна степени превращения, то уравнения верны.

В таблице приведены результаты расчёта выходов всех продуктов в зависимости от степени превращения при произвольном наборе коэффициентов b, \dots, g .

Из таблицы видно, что выходы промежуточных продуктов при изменении степени превращения от 0 до 1 проходят через максимумы, а выход конечного продукта растёт, достигая 1 при $x_A = 1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манакон, В.Ф. Швец. – М.: Химия, 1975. 478 с.
2. Ерёмин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. – М.: МГУ, 1971. 384 с.

□ Автор статьи:

Тюрин
Юрий Николаевич
– канд. хим. наук, доц. каф.
технологии основного
органического синтеза