

УДК 66012.5

Ю.Н. Тюрин

## ВЫХОД ПРОДУКТА В СИСТЕМЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Анализ уравнений выходов продуктов в системе параллельных и последовательных реакций первого порядка [1] позволил установить следующее:

- в зависимости от схемы протекания химического процесса продукт образуется по одному и более маршрутам;
- маршрутом является совокупность  $n$  последовательных реакций, в результате которых образуется данный продукт ( $n \geq 1$ );
- выход продукта в системе является суммой выходов в каждом маршруте, поэтому уравнение выхода состоит из  $m$  блоков или слагаемых, равных числу маршрутов, по которым образуется данный продукт;
- выходом продукта в каждом маршруте в формульном варианте является произведение коэффициента на алгебраическую сумму, заключённую в скобки;
- коэффициентом перед скобкой может быть отдельная константа ( $k_{iA}$ ), если продукт частично или полностью образуется непосредственно из ключевого компонента A, или произведение констант тех реакций, из которых состоит данный

маршрут ( $\prod_{i=1}^n k_{iA}$ );

- слагаемыми алгебраической суммы являются отношения, в числителях которых стоит  $z$  в степени  $k_{jA}$ , а в знаменателях – произведение разностей констант ( $k_{jA} - k_{iA}$ );

- индекс  $j$  соответствует обозначению веществ, участвующих в реакциях, составляющих маршрут.

- слагаемые алгебраической суммы располагают с чередованием знака (+, - и т.д.);

- число сомножителей в коэффициенте перед скобкой и в знаменателях слагаемых равно  $n$ , а число слагаемых на единицу больше.

Итак, чтобы записать уравнение выхода какого-либо продукта в системе параллельных и последовательных реакций первого порядка, необходимо знать количество маршрутов ( $m$ ), по которым образуется данный продукт, конкретные реакции, составляющие маршруты, и основные закономерности в формировании уравнения выхода.

Ранее была установлена общая запись уравнений выходов промежуточных продуктов последовательных реакций первого порядка [2]:

$$y_{n,пром} = (-1)^n \prod_{i=1}^n k_{iA} \left[ \sum_{j=1}^{n+1} \frac{z^{k_{jA}}}{\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{n+1} (k_{jA} - k_{iA})} \right].$$

Из этого уравнения следует, что при  $i = 1$  константы скорости первой стадии должны равняться единице ( $k_{iA} = k_{1A} = k_1 / k_1 = 1$ ).

Для системы параллельных и последовательных реакций константа первой стадии меньше единицы ( $k_{1A} = k_1 / k_1 = k_1 / \sum k_{1m} < 1$ ) и выражает начальную избирательность по маршруту, поэтому суммирование выходов продукта в маршрутах, представляющих совокупность  $n$  последовательных реакций, не верно. С другой стороны, при определении разности констант скоростей  $k_{jA} - k_{iA}$  константа первой стадии должна равняться единице ( $k_{iA} = 1$  при  $i = 1$ ). Это противоречие можно разрешить, введя новый индекс для  $k_{iA}$  в разности констант скоростей  $k_{jA} - k_{iA}$ .

Тогда выход промежуточного продукта в маршруте системы параллельных и последовательных реакций можно определить по следующему уравнению:

$$y_{n,пром} = (-1)^n \prod_{i=1}^n k_{iA} \left[ \sum_{j=1}^{n+1} \frac{z^{k_{jA}}}{\prod_{\substack{p=1 \\ p \neq j}}^{n+1} (k_{jA} - k_{pA})} \right].$$

Это позволило установить общую запись уравнений выходов промежуточных продуктов в системе параллельных и последовательных реакций первого порядка, протекающих в интегральном реакторе:

$$y_{n,пром} = \sum_{k=1}^m y_{n,k} = \\ = \sum_{k=1}^m \left\{ (-1)^{n_m} \prod_{i=1}^{n_m} k_{iA} \left[ \sum_{j=1}^{n_m+1} \frac{z^{k_{jA}}}{\prod_{\substack{p=1 \\ p \neq j}}^{n_m+1} (k_{jA} - k_{pA})} \right] \right\},$$

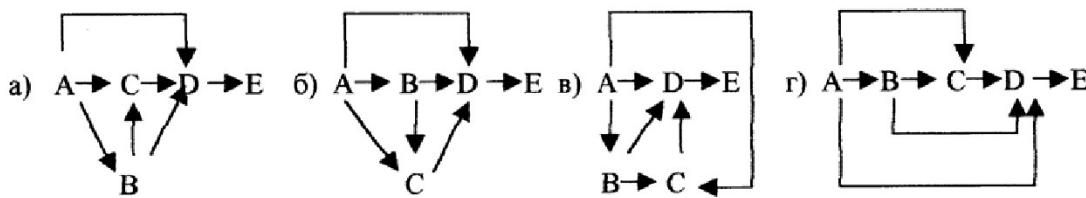


Рис. 1 Схема протекания химического процесса

где  $y_{n,k}$  – выход данного продукта в маршруте;  $m$  – количество маршрутов, по которым образуется данный продукт;  $i, p$  – номер стадии химического процесса в данном маршруте;  $n_m$  – количество стадий при получении продукта в данном маршруте;  $j$  – номер вещества (A, B, C,...) по схеме;  $k_{iA} = k_i / k_A$ ;  $k_i$  – константа скорости  $i$ -й стадии;  $k_{pA} = k_{iA}$  ( $k_{pA} = 1$  при  $p = 1$ );  $k_j$  – константа скорости расходования  $j$ -го вещества;  $k_{jA} = k_j / k_A$  ( $k_{jA} = 1$  при  $j = 1$ );  $k_A = \sum k_{1m}$  – общая константа скорости расходования ключевого компонента A по всем направлениям;  $z = 1 - x_A$ ;  $x_A$  – степень превращения реагента A.

Когда установлена общая запись уравнений выходов промежуточных продуктов в системе параллельных и последовательных реакций первого порядка, нет необходимости следовать рекомендации [1], согласно которой схема протекания химического процесса представляется таким образом, чтобы целевой продукт в этой схеме получался бы по самой длинной цепочке.

Действительно, для рассмотренного примера, когда из реагента A образуются продукты B, C, D и E по следующим реакциям: A → B; A → C; A → D; B → C; B → D; D → E, (рис. 1), для всех вариантов схемы продукт D образуется по четырём одинаковым маршрутам: A → D → E; A → C → D → E; A → B → D → E; A → B → C → D → E, а выход продукта D как сумма выходов его в маршрутах должен быть постоянен независимо от варианта схемы.

Чтобы получить уравнения выходов конечных продуктов  $y_{n,kon}$ , которые не расходуются в другие продукты, надо приравнять к нулю константу ско-

рости расходования данного продукта [2]. Следовательно, можно воспользоваться общей записью уравнений выходов промежуточных продуктов в системе параллельных и последовательных реакций при условии, что  $k_{jA} = 0$  при  $j = n_m + 1$ .

В схеме (рис.2) продукт D является конечным продуктом, а его выход можно определить по уравнению, вытекающему из общей записи выходов для конечных продуктов в системе параллельных и последовательных реакций:

$$y_{D,kon} = k_{3A}x_A + k_{1A} + \frac{k_{1A}z^{k_{2A}}}{(k_{2A}-1)} - \frac{k_{1A}k_{2A}z}{(k_{2A}-1)},$$

где

$$k_A = k_1 + k_3, k_{1A} = k_1 / (k_1 + k_3),$$

$$k_{2A} = k_2 / (k_1 + k_3), k_{3A} = k_3 / (k_1 + k_3).$$

Принимая, как это сделано в [3],

$$a = k_2 / k_1, b = k_3 / k_1, e = k_2 / (k_1 + k_3),$$

выразим константы

$$k_{1A}: k_{1A} = 1/(b+1), k_{2A} = e, k_{3A} = a/(b+1).$$

Подставив полученные константы в предыдущее уравнение, получим уравнение выхода конечного продукта, аналогичное таковому, приведённому в цитированном учебном пособии:

$$y_D = \frac{(a-b)x_A + z^e - 1}{(a-b-1)}.$$

$$\begin{array}{c} k_1 \quad k_2 \\ A \rightarrow \quad C \rightarrow D \\ | \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ k_3 \end{array}$$

Рис. 2 Система, состоящая из трёх реакций первого порядка

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин Ю.Н.. Выход продукта в сложных химических процессах // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та, 2001.– № 5. С 39–43.
2. Тюрин Ю.Н.. Выход продукта в многостадийных последовательных реакций первого порядка // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та, 2005.– № 3. С 84–86.
3. Хайлор В.С. Введение в технологию основного органического синтеза / В.С. Хайлор, Б.Б. Брандт. Н.Н. – Л.: Химия, 1969. – 560 с.

Автор статьи:

Тюрин

Юрий Николаевич

– канд. хим. наук, доц. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ.

E-mail: may63@rambler.ru