

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

---

**В.В. Бочкарев, А.А. Троян**

**ОПТИМИЗАЦИЯ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Практикум**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2014

УДК 66.011(076.5)

ББК 35.10я73

Б86

**Бочкарев В.В.**

Б86      Оптимизация химико-технологических процессов. Практикум / В.В. Бочкарев, А.А. Троян; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 160 с.

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

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

**УДК 66.011(076.5)**

**ББК 35.10я73**

*Рецензенты*

Доктор химических наук, профессор ТГУ

*А.Г. Филимошкин*

Кандидат химических наук

главный технолог Института химии нефти СО РАН

*А.В. Борило*

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

© Бочкарев В.В., Троян А.А., 2014

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2014

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. ОПТИМИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКСНОГО МЕТОДА И МЕТОДА КРУТОГО ВОСХОЖДЕНИЯ .....	8
1.1. Симплексный метод планирования экспериментов (оптимизации) .....	8
1.1.1. Общие сведения .....	8
1.1.2. Алгоритм реализации симплексного метода .....	11
Пример 1.1 .....	12
1.2. Организация эксперимента для поиска оптимальных условий .....	14
1.2.1. Полный факторный эксперимент .....	15
1.2.2. Метод крутого восхождения .....	21
Пример 1.2 .....	24
1.3. Описание почти стационарной области .....	26
1.3.1. Математическое описание почти стационарной области по результатам реализации центральных композиционных ортогональных планов второго порядка .....	26
Пример 1.3 .....	30
1.3.2. Математическое описание почти стационарной области по результатам набора экспериментальных данных .....	34
Пример 1.4 .....	34
Рекомендуемая литература .....	39
2. ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕАКЦИОННОГО УСТРОЙСТВА, В КОТОРОМ ПРОТЕКАЕТ СЛОЖНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ .....	40
2.1. Непрерывный реактор идеального смешения .....	41
2.1.1. Вариант задания .....	41
2.1.2. Алгоритм решения .....	42
2.1.3. Блок-схема расчета .....	43
2.1.4. Реализация решения .....	43
2.2. Непрерывный реактор идеального вытеснения .....	46
2.2.1. Вариант задания .....	46
2.2.2. Алгоритм решения .....	46
2.2.3. Блок-схема расчета .....	48
2.1.4. Реализация решения .....	49
Рекомендуемая литература .....	54

3. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	55
3.1. Расчет констант равновесия .....	55
3.2. Расчет равновесного состава сложных реакций .....	56
Пример расчета равновесного состава .....	60
Пример нахождения оптимальных условий осуществления равновесных процессов .....	67
Рекомендуемая литература .....	75
4. НАХОЖДЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКОНОМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ОПТИМИЗАЦИИ .....	76
4.1. Оптимизация концентрации гомогенного катализатора .....	78
Пример 4.1. Нахождение оптимальной концентрации гомогенного катализатора для заданной мощности производства .....	78
Пример 4.2. Нахождения оптимальной концентрации гомогенного катализатора для переменной мощности производства .....	79
4.2. Оптимальные концентрации инициатора и температура реакции .....	79
Пример 4.3 .....	80
4.3. Оптимизация степени конверсии .....	82
Пример 4.4 .....	82
Пример 4.5 .....	85
4.4. Выбор типа реактора .....	86
Пример 4.6 .....	87
Рекомендуемая литература .....	90
5. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ПРОДУКТА ASPEN HYSYS .....	91
5.1. Общие принципы работы с программой .....	92
5.1.1. Средства представления и анализа свойств нефтей и газовых конденсатов .....	93
5.1.2. Методы расчета термодинамических свойств .....	93
5.1.3. Средства моделирования отдельных процессов и аппаратов .....	94
5.1.4. Построение технологических схем из отдельных элементов .....	95
5.1.5. Расчет технологических схем .....	95
5.2. Моделирование и оптимизация процесса каталитической паровой конверсии метана .....	95
5.2.1. Создание набора единиц измерения .....	97
5.2.2. Выбор компонентов .....	98
5.2.3. Выбор термодинамического пакета свойств .....	99
5.2.4. Создание набора реакций .....	99

5.2.5. Задание сырьевых потоков .....	105
5.2.6. Задание и расчет смесителя и перегревателя .....	108
5.2.7. Задание и расчет равновесного реактора при фиксированном мольном соотношении водяного пара к метану .....	111
5.2.8. Оптимизация процесса. Нахождение мольного соотношения водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение $H_2:CO$ в конвертированном газе равно 3,5:1 .....	114
Рекомендуемая литература .....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	130
В.1. Индивидуальное задание № 1 .....	130
В.2. Индивидуальное задание № 2 .....	136
В.3. Индивидуальное задание № 3 .....	146
В.4. Индивидуальное задание № 4 .....	151

## ВВЕДЕНИЕ

Особенностью протекания большинства химических процессов является то, что наряду с целевым продуктом получаются побочные. Задача увеличения выхода целевого продукта, нахождения оптимальных условий протекания процесса всегда стояла перед химиками, а для химиков-технологов органического синтеза это является основной задачей их профессиональной деятельности.

Целью изучения дисциплины «Оптимизация химико-технологических процессов» является формирование современных представлений об основных задачах и методах оптимизации различных химико-технологических процессов (ХТП); научить студентов на всех этапах разработки, исследования, проектирования, эксплуатации химических производств проводить анализ процессов для выявления оптимальных режимов их осуществления; находить оптимальные варианты технологического оформления процессов; научить составлять математическое описание химико-технологического процесса и находить пути его решения. Программа дисциплины предполагает активное использование ЭВМ для решения задач оптимизации.

Прикладные задачи оптимизации достаточно сложны, и существующие методы оптимизации далеко не всегда приводят к верному решению, если не используются человеческие ресурсы. В инженерной практике важно понимание сути методов и алгоритмов их реализации, знание условий их применения, примеры и иллюстрации решения типовых инженерных задач оптимизации.

В учебном пособии рассмотрены наиболее часто встречающиеся на практике случаи оптимизации химико-технологических процессов. Подобранный методический материал учебного пособия по оптимизации ХТП преследует несколько целей:

- научить студента использовать набор стандартных решений при оптимизации ХТП;
- научить студента думать, анализировать задачу;
- научить студента искать рациональные решения поставленной задачи и оценивать их результаты.

Каждая глава учебного пособия содержит необходимый теоретический материал, алгоритмы решения задач, примеры решения задач оптимизации. Для ряда случаев примеры решения задач приведены в нескольких вариантах с использованием различных программных

продуктов: Pascal, Microsoft Excel, MathCad. Студент может выбрать наиболее приемлемый для него программный продукт для поиска оптимальных условий.

Разработка современных технологических процессов переработки природного углеводородного сырья и оптимальная эксплуатация действующих производств невозможны без применения моделирующих программ, имеющих высокую точность описания параметров технологических процессов и позволяющих без значительных материальных и временных затрат производить исследования этих процессов. Такие модельные исследования имеют огромное значение не только для проектирования, но для функционирования существующих производств, так как позволяют учесть влияние внешних факторов (изменение состава сырья, изменение требований к конечным и промежуточным продуктам и т. д.) на показатели действующих производств. В настоящее время инженерам-технологам доступно большое число программных средств моделирования химико-технологических процессов. Эти средства в основном разработаны фирмами США и Канады. Наиболее известные программные продукты – **Aspen Plus**, **Aspen HYSYS**, **Pro II**, **ChemCad**. В этой связи в отдельную главу вынесен материал, касающийся использования современного программного продукта Aspen HYSYS для моделирования и оптимизации химико-технологических процессов. На конкретном примере показана методология использования Aspen HYSYS для моделирования и оптимизации производственных процессов.

# 1. ОПТИМИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКСНОГО МЕТОДА И МЕТОДА КРУТОГО ВОСХОЖДЕНИЯ

В настоящее время химики-технологи, работающие в производственной сфере, исследовательских организациях, в своей профессиональной деятельности в той или иной степени сталкиваются с решением всевозможных задач оптимального проведения реальных процессов. Часто объем знаний для построения адекватных физико-химических моделей недостаточен, и приходится пользоваться эмпирическими моделями, базирующимися на обработке данных экспериментальных исследований. В последнем случае используются статистические методы корреляционного и регрессионного анализа, а для решения задачи оптимизации – теория «активного» эксперимента.

**Планирование эксперимента** (активный эксперимент) в химии – раздел материальной статистики, изучающий методы организации совокупности опытов с различными условиями для получения наиболее достоверной информации о свойствах исследуемого объекта при наличии неконтролируемых случайных возмущений.

В данной главе рассмотрены простые и в то же время достаточно эффективные методы оптимизации, используемые на практике, – симплексный метод и метод крутого восхождения (наискорейшего спуска).

## 1.1. Симплексный метод планирования экспериментов (оптимизации)

Симплексный метод широко используется для оптимизации различных исследовательских, технологических, производственных процессов. Простота и наглядность симплекс-метода в решении сложных задач предопределяет разнообразие областей применения, таких как решение задач рационального использования производственных мощностей, производственных ресурсов, оптимальное управление сложными технологическими процессами, нахождение оптимальных условий синтеза различных химических веществ и др.

### 1.1.1. Общие сведения

Симплексом называется правильный многогранник, имеющий  $k+1$  вершину, где  $k$  – число факторов, влияющих на процесс. Так, например,



если факторов два, то симплексом является правильный треугольник. Сущность симплексного метода оптимизации иллюстрирует рис. 1.1.

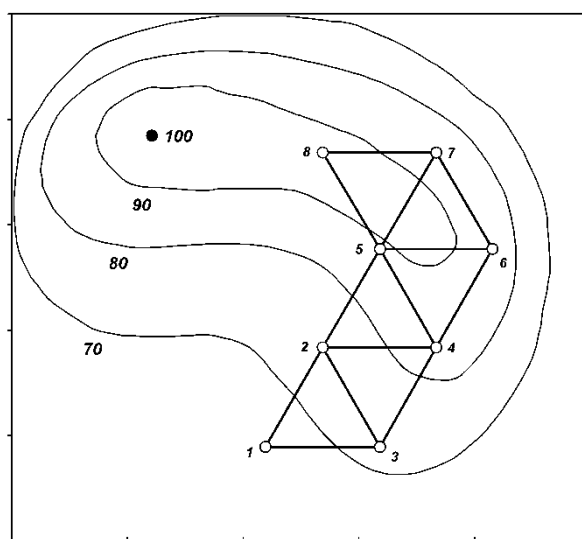


Рис. 1.1. Оптимизация по симплексному методу

Начальная серия опытов соответствует вершинам исходного симплекса (точки 1, 2 и 3). Условия этих первых опытов берутся из области значений факторов, соответствующих наиболее благоприятным из известных режимов оптимизируемого процесса. Сравнивая между собой результаты опытов в точках 1, 2 и 3, находят среди них самый «плохой» с точки зрения выбранного критерия оптимальности. Пусть, например, самым неудачным оказался опыт в точке 1. Этот опыт исключают из рассмотрения, а вместо него в состав симплекса вводят опыт в точке 4, которая симметрична точке 1 относительно противоположной стороны треугольника, соединяющей точки 2 и 3.

Далее сравнивают между собой результаты опытов в вершинах нового симплекса, отбрасывают самый неудачный из них и переносят соответствующую вершину симплекса в точку 5. Затем рассмотренная процедура повторяется в течение всего процесса оптимизации.

Если экстремум критерия оптимальности достигнут, то дальнейшее движение симплекса прекращается. Это значит, что новый шаг возвращает исследователя в предыдущую точку факторного пространства.

Следует иметь в виду, что симплексный метод, так же как и другие методы оптимизации, является *локальным* методом поиска экстремума. Если существует несколько экстремумов критерия оптимальности, то этот метод позволяет найти тот из них, который расположен ближе к точкам исходного симплекса. Поэтому, если есть подозрение о существовании нескольких экстремумов критерия оптимальности, нужно осуществить их

поиск, каждый раз начиная оптимизацию из новой области факторного пространства. Затем следует сравнить между собой найденные оптимальные условия и из всех вариантов выбрать наилучший.

При оптимизации необходимо принимать во внимание ограничения, наложенные на влияющие факторы и функции отклика.

Важно отметить, что при пользовании симплексным методом *не обязательно* дублировать опыты. Дело в том, что ошибка в отдельном опыте может только несколько замедлить оптимизацию. Если же последующие опыты выполняются безупречно, то движение к оптимуму продолжается.

Матрица опытов исходного симплекса в кодированных переменных приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

*Матрица исходного симплекса*

$$X = \begin{pmatrix} X_1 & X_2 & \dots & X_j & \dots & X_{k-1} & X_k \\ -X_1 & X_2 & \dots & X_j & \dots & X_{k-1} & X_k \\ 0 & -2X_2 & \dots & X_j & \dots & X_{k-1} & X_k \\ \dots & & & & & & \\ 0 & 0 & \dots & -jX_j & \dots & X_{k-1} & X_k \\ \dots & & & & & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & -(k-1)X_{k-1} & X_k \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -kX_k \end{pmatrix}$$

где  $X_j = \sqrt{\frac{1}{2j(j+1)}}$ ;  $i$  – номер фактора в матрице планирования; символом 0 обозначены координаты центра плана, т. е. основной уровень.

Опыты, представленные в табл. 1.1, соответствуют вершинам симплекса, сторона которого равна единице, а центр совпадает с началом координат (в кодированных переменных). Высота такого симплекса (расстояние от вершины до противоположной грани) равна:

$$h_i = \frac{j+1}{\sqrt{2j(j+1)}}. \quad (1.1)$$

Для практического использования симплексной матрицы заранее подсчитаны числовые значения ее элементов (табл. 1.2).

Таблица 1.2

## Условия начальной серии опытов

Номер опыта	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$
1	0,5	0,289	0,204	0,158
2	-0,5	0,289	0,204	0,158
3	0	-0,578	0,204	0,158
4	0	0	-0,612	0,158
5	0	0	0	-0,632

Аналогично можно рассчитать условия исходной серии опытов для большего количества факторов.

Очевидно, наибольшее количество опытов придется ставить в начале эксперимента. Затем на каждом шаге оптимизации выполняется только один опыт.

### 1.1.2. Алгоритм реализации симплексного метода

1. Исходную серию опытов планируют так, чтобы точки, соответствующие условиям этих опытов, образовали правильный симплекс в многомерном факторном пространстве. Для этого необходимо с помощью табл. 1.1 или 1.2 рассчитать матрицу исходной серии опытов в физических переменных, пользуясь формулой

$$x_j = x_{0,j} + \Delta x_j \cdot X_j. \quad (1.2)$$

В дальнейшем все операции производятся только с физическими переменными.

2. После проведения первой серии опытов выявляется точка (опыт), отвечающая условиям, при которых получаются наихудшие результаты. Эту точку заменяют новой, представляющей собой ее «зеркальное отражение» относительно противоположной грани симплекса. Вместе с оставшимися указанная точка снова образует правильный симплекс, центр которой смещен по сравнению с исходным в направлении от худшей точки к центру тяжести остальных точек.

Условия каждого нового в отраженной точке опыта могут быть найдены по формуле

$$x_{k+2,j} = 2x_{c,j} - x_{l,j}, \quad j = 1, 2, \dots, k, \quad (1.3)$$

где  $x_{k+2,j}$  –  $j$ -я координата «отраженной» точки;  $x_{l,j}$  –  $j$ -я координата наихудшей точки;  $x_{c,j}$  –  $j$ -я координата центра противоположной грани

симплекса,  $x_{c,j} = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{x_{ij}}{k}, j \neq l$ .

3. После реализации опыта в дополнительной точке опять производится сопоставление результатов, выявляется наихудшая точка, которую также заменяют ее «зеркальным» отражением, и т. д.

Эту процедуру с последовательным отбрасыванием наихудших точек повторяют до тех пор, пока не будет достигнута «почти стационарная» область.

Следует отметить, что на любом шаге оптимизации, осуществляемой симплексным методом, можно включить в программу исследований *новый фактор*, который до тех пор не принимался во внимание, но оставался на постоянном уровне.

Отметим, что добавление нового фактора в состав полного факторного эксперимента сопровождается увеличением количества опытов *вдвое*. В этом смысле симплексный метод имеет очевидное *преимущество*.

В практику научных исследований симплексный метод был введен Химсвортом в 1962 г.

### Пример 1.1

С помощью симплексного метода оптимизировать выход целевого продукта  $y$  (%), который получается при взаимодействии двух реагентов с концентрациями  $x_1$  и  $x_2$  (кмоль/м<sup>3</sup>) при температуре  $x_3$  (°C).

**Решение.** Выберем основные уровни и шаги варьирования факторов и сведем их в табл. 1.3.

Пользуясь табл. 1.2, рассчитаем условия проведения первых четырех опытов и полученные результаты сведем в табл. 1.4. Так, например, для третьего опыта

$$x_{31} = 1 + 0,1 \cdot 0 = 1; x_{32} = 1,50 + 0,2 \cdot (-0,578) = 1,38; x_{33} = 60 + 5 \cdot 0,204 = 61.$$

Таблица 1.3

*Значения уровней факторов и шагов варьирования*

Фактор	Основной уровень	Шаг варьирования
$x_2$ (кмоль/м <sup>3</sup> )	1,0	0,1
$x_2$ (кмоль/м <sup>3</sup> )	1,5	0,2
$x_3$ (°C)	60,0	5,0

Таблица 1.4

*Оптимизация симплексным методом*

Номер опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Функция отклика
1	1,05	1,56	61	72,3
2	0,95	1,56	61	70,1
3	1,00	1,38	61	65,4
4	1,00	1,50	57	68,2
5	1,00	1,70	58	73,9
6	1,00	1,72	63	76,5

Сравнивая между собой результаты первых четырех опытов, видим, что самый низкий выход целевого продукта получился в третьем опыте. Этот опыт следует исключить из дальнейшего рассмотрения.

Заменим его опытом 5. Условия проведения этого опыта рассчитаем по формуле:

$$x_{51} = \frac{2}{3} \cdot (1,05 + 0,95 + 1) - 1 = 1;$$

$$x_{52} = \frac{2}{3} \cdot (1,56 + 1,56 + 1,5) - 1,38 = 1,7;$$

$$x_{53} = \frac{2}{3} \cdot (61 + 61 + 57) - 61 = 58.$$

В новом симплексе, образованном опытами 1, 2, 4 и 5, самым неудачным является опыт 4. Его заменим опытом 6, условия которого найдем, пользуясь той же формулой.

Далее процедура оптимизации может быть продолжена аналогично.

Рассмотрим теперь вопрос о том, как включить в программу исследований еще один фактор, например скорость вращения мешалки. Пусть до этих пор она была постоянной и равной 500 об/мин. Теперь будем считать эту величину фактором  $x_4$  и примем для нее шаг варьирования  $\Delta x_4 = 100$  об/мин.

Преыдущий симплекс для трех факторов (см. табл. 1.4) состоит из опытов 1, 2, 5 и 6. Чтобы из него получить новый симплекс для четырех факторов, введем опыт 7 (табл. 1.5).

Условия проведения 7-го опыта найдем по формулам:

$$x_{71} = \frac{1}{4} \cdot (1,05 + 0,95 + 1 + 1) = 1;$$

$$x_{72} = \frac{1}{4} \cdot (1,56 + 1,56 + 1,7 + 1,72) = 1,64;$$

$$x_{73} = \frac{1}{4} \cdot (61 + 61 + 58 + 63) = 61;$$

$$x_{74} = 500 + 100 \cdot (0,632 + 0,158) = 580.$$

Таблица 1.5

*Добавление нового фактора в программу оптимизации*

Номер опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	Функция отклика
1	1,05	1,56	61	500	72,3
2	0,95	1,56	61	500	70,1
5	1,00	1,70	58	500	73,9
6	1,00	1,72	63	500	76,5
7	1,00	1,64	61	580	78,1

Далее оптимизацию можно продолжить с учетом всех четырех факторов, пользуясь рассмотренной выше процедурой.

## 1.2. Организация эксперимента для поиска оптимальных условий

Определение оптимальных условий протекания химических процессов, или задача определения оптимального состава компонентов системы, всегда решалось чисто интуитивно. При попытке дать строго обоснованные методы решения этой задачи приходится сталкиваться с большими трудностями. Чтобы найти оптимум, нужно дать описание поверхности отклика в широком интервале варьирования независимых переменных. Адекватное описание таких больших участков поверхности требует очень большого числа опытов.

Для решения этой задачи используется последовательный, пошаговый метод изучения поверхности отклика. Исследователь вначале ставит серию опытов для описания небольшого участка поверхности отклика полиномом 1-го порядка. Далее он двигается по поверхности отклика в направлении градиента линейного приближения. Если одного линейного приближения оказывается недостаточно, то ставится новая небольшая серия опытов и находится новое направление для движения по поверхности отклика. Такой процесс продолжается до тех пор, пока исследователь не попадет в окрестность экстремума. Если требуется более точно определить положение оптимума, то ставится большая серия опытов, и поверхность отклика описывается полиномом 2-го, а иногда даже 3-го порядка. При таком подходе к задаче достигается весьма высокая концентрация опытов в той части поверхности отклика, которая преимущественно интересует исследователя.

Рассматривая задачу оптимизации с позиций экспериментального изучения поверхности отклика, можно говорить об организации некоторой целенаправленной стратегии эксперимента, позволяющей выйти по поверхности отклика в область экстремума, например  $Y_{\max}(X)$  или  $Y_{\max}(x)$ .

**Полный факторный эксперимент** (ПФЭ) предоставляет возможность исследователю подбирать полиномиальные модели для описания локальных областей поверхности отклика, отражающей функциональную структуру объекта. Изменяя координаты базовой точки (основного уровня факторов), можно изучить весь рельеф поверхности отклика в области определения входных переменных объекта. Цели такого изучения могут быть различными. Так, например, может быть поставлена цель определения состояний объекта при различных значениях входных переменных. Однако в подавляющем большинстве цель исследования в той или иной мере связывается с поиском таких значений входных переменных, при которых достигается экстремальное значение выходной переменной, показателя оптимизации.

Весь класс подобных задач характеризуется тем, что экспериментатора интересует уже не модель изучаемого объекта, а сама процедура поиска области пространства входных переменных, где достигается наилучший выход с объекта.

Далеко не всегда можно построить математическую модель для стратегии поиска. Во многих случаях приходится просто ограничиваться описанием логических действий в эксперименте, чтобы лучше вести поиск. Так, например, обстоит дело с пошаговой процедурой *метода крутого восхождения*.

Логика организации эксперимента с использованием этого метода заключается в следующем. Сначала выбирается некая область в пространстве независимых переменных, где ставится эксперимент, по результатам которого делается линейное приближение этой локальной окрестности поверхности отклика. Далее осуществляется движение по поверхности отклика в направлении градиента линейного приближения. Если необходимо, делается еще одно линейное приближение, и так продолжается до тех пор, пока исследователь не попадет в область, где линейное приближение поверхности отклика оказывается непригодным. В этой области независимых переменных ставится эксперимент для описания локальной области, близкой к экстремуму; как правило, оценивается квадратичная модель поверхности отклика второго порядка.

Метод крутого восхождения, или метод Бокса–Уилсона, объединяет в себе достоинства трех методов – метода Гаусса–Зейделя, метода градиентов и метода полного (или дробного) факторного эксперимента, как средства получения линейной математической модели. Задача метода крутого восхождения заключается в том, чтобы шаговое движение осуществлять в направлении наискорейшего возрастания (или убывания) выходной переменной. В отличие от метода градиентов, направление корректируется не после каждого следующего шага, а при достижении в некоторой точке на данном направлении частного экстремума целевой функции, как это делается в методе Гаусса–Зейделя. В точке частного экстремума ставится новый факторный эксперимент, определяется математическая модель и вновь осуществляется крутое восхождение. В процессе движения к оптимуму указанным методом регулярно проводится статистический анализ промежуточных результатов поиска.

### 1.2.1. Полный факторный эксперимент

Основное требование, предъявляемое к планам факторного эксперимента, в отличие от пассивного эксперимента, – минимизация числа

опытов, при которой получают достоверные оценки вычисляемых параметров при соблюдении приемлемой точности математических моделей в заданной области факторного пространства. В этом случае задача обработки результатов факторного эксперимента заключается в определении численных значений указанных параметров.

Одним из способов повышения точности обработки результатов планового эксперимента служит замена переменных, при которой от исходных (физических, или натуральных) значений переменных, выраженных в соответствующих единицах измерений, переходят к безразмерным значениям, определяемым формулой

$$X_j = \frac{x_j - x_j^0}{\Delta x_j}, \quad j = 1, 2, \dots, k, \quad (1.4)$$

где  $k$  – число факторов;  $X_j$  – безразмерное значение переменной;  $x_j$  – значение физической переменной;  $x_j^0 = \frac{x_j^{\max} + x_j^{\min}}{2}$  – среднее значение физической переменной,  $\Delta x_j = \frac{x_j^{\max} - x_j^{\min}}{2}$  – интервал ее варьирования;  $x_j^{\max}$  и  $x_j^{\min}$  – максимальное и минимальное значения физической переменной, которые могут быть заданы в опытах. При таком преобразовании значения всех  $X_j$  или уровни факторов изменяются в одинаковых пределах: от  $-1$  до  $+1$ . Точка факторного пространства, отвечающая нулевым значениям факторов, называется центром плана.

Основные преимущества и возможности факторного эксперимента:

- очень просто производятся все вычисления;
- можно получать математическую модель процесса как в форме линейного уравнения, так и с учетом взаимодействий;
- все коэффициенты регрессионного уравнения определяются независимо друг от друга, что дает некоторую возможность рассматривать уравнение регрессии как физическую модель процесса;
- все коэффициенты уравнения регрессии определяются с одинаковой и минимальной дисперсией;
- применение дробного факторного эксперимента и насыщенного планирования позволяет уменьшать число опытов полного факторного эксперимента;
- имеется возможность исключать временной дрейф.

Область применения планирования эксперимента распространяется на процессы и явления, зависящие от так называемых управляемых факторов, т. е. факторов, которые можно изменять и поддерживать



на заданных уровнях. Основные направления использования планирования эксперимента в химической технологии:

- 1) выделение так называемых значимых факторов, существенно влияющих на изучаемый процесс;
- 2) получение математических моделей объектов исследования (аппроксимационные задачи);
- 3) поиск оптимальных условий протекания процессов, т. е. совокупности значений факторов, при которых заданный критерий оценки эффективности процесса имеет наилучшее значение (экстремальные задачи);
- 4) построение диаграмм состав–свойство;
- 5) изучение кинетики и механизма процессов.

Выделение значимых факторов осуществляется в ходе так называемого отсеивающего эксперимента. Число опытов в нем может быть больше, равно или меньше числа проверяемых факторов. Планы, отвечающие таким экспериментам, называются соответственно ненасыщенными, насыщенными или сверхнасыщенными.

Ненасыщенные планы используют, если предварительному исследованию подлежат сравнительно небольшое число факторов ( $k < 6-7$ ) и их возможные взаимодействия. Эффект взаимодействия двух или нескольких факторов проявляется при одновременном их варьировании, когда влияние каждого фактора на отклик зависит от уровней, на которых находятся другие факторы. Ненасыщенные планы обычно включают значительное число опытов и поэтому достаточно трудоемки. В качестве таких планов часто применяют планы так называемого полного факторного эксперимента (ПФЭ), в котором каждый фактор изменяется одинаковое число раз  $l$  (где  $l \geq 2$  – число выбранных уровней); при этом реализуются все возможные опыты, различающиеся значением хотя бы одного фактора. Число опытов в ПФЭ  $n = l^k$ : например, для  $k = 2$  и  $l = 2$  число  $n = 2^2 = 4$  опыта.

Условия проведения опытов могут быть представлены в графической (рис. 1.2) или табличной (см. табл. 1.6) форме. Второй и третий столбцы таблицы включают набор всевозможных комбинаций варьируемых факторов  $X_1$  и  $X_2$ , который реализуется при постановке опытов. Первый столбец таблицы для удобства последующих расчетов содержит фиктивную переменную  $X_0 = +1$ . В четвертом столбце находятся (тоже в закодированном виде) значения *парциального произведения* независимых переменных, что позволяет в дальнейшем обработать данные по уравнению

$$Y = b_0 \cdot X_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2, \quad (1.5)$$

учтя эффект парного взаимодействия параметров.

Таблица 1.6

Матрица полного двухфакторного эксперимента

№ опыта	Кодированные переменные				Отклик $Y$
	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_1 \cdot X_2$	
1	1	-1	-1	+1	$y_1$
2	1	+1	-1	-1	$y_2$
3	1	-1	+1	-1	$y_3$
4	1	+1	+1	+1	$y_4$

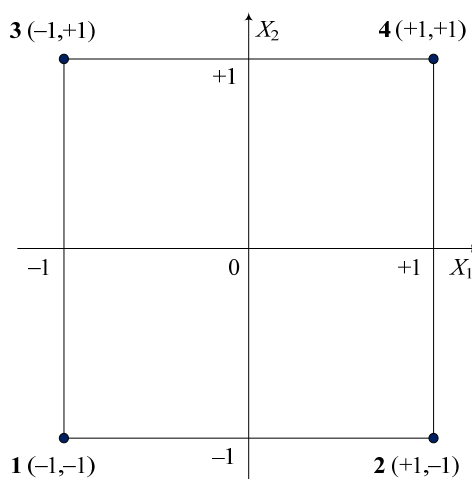


Рис. 1.2. Расположение точек в факторном пространстве в случае ПФЭ  $2^2$ .  
Цифры около точек 1, 2, 3, 4 характеризуют  
в кодированных переменных условия проведения опыта

Совокупность значений факторов  $X_1$  и  $X_2$  (второй и третий столбцы) образуют так называемую матрицу плана ПФЭ, к которой предъявляют следующие требования:

- 1) сумма элементов столбца каждого фактора равна нулю:

$$\sum_{i=1}^n X_{ij} = 0, \quad (i - \text{текущий номер опыта}); \quad (1.6)$$

- 2) сумма квадратов элементов столбца каждого фактора равна числу опытов:

$$\sum_{i=1}^n X_{ij}^2 = n; \quad (1.7)$$

- 3) сумма почленных произведений любых столбцов двух любых факторов равна нулю:

$$\sum_{u=1}^n X_{ui} \cdot X_{uj} = 0, \quad (u - \text{текущий номер опыта}); j \neq i; i, j = 0, 1, 2, \dots, k. \quad (1.8)$$

Принцип построения более сложных матриц планирования заключается в следующем: столбец  $X_0$  состоит из одних плюсов (+1), в столбце  $X_1$  минусы (-1) и плюсы чередуются, в столбце  $X_2$  – группируются по два, в столбце  $X_3$  – по четыре, в столбце  $X_4$  – по восемь и т. д.

Значения физических переменных, соответствующие матрице, выбранной для реализации опытов, рассчитывают по формуле

$$x_j = x_j^0 + \Delta x_j \cdot X_j, j = 1, 2, \dots, k. \quad (1.9)$$

При числе опытов в ПФЭ, значительно превышающем число определяемых параметров модели, применяют так называемые дробные реплики (или дробный факторный эксперимент – ДФЭ), которые представляют собой часть плана ПФЭ. ДФЭ может содержать половину, четверть и т. д. опытов от ПФЭ. Соответственно различают полуреплики, четвертьреплики и т. п. от ПФЭ. К матрице ДФЭ предъявляют те же требования, что и к матрице ПФЭ. Планы, полученные с использованием ПФЭ или его дробных реплик, в которых переменные варьируются на двух уровнях, называются линейными либо планами 1-го порядка, т. к. при их применении можно построить уравнение модели, включающее исследуемые факторы лишь в 1-й степени.

Насыщенные планы используют, если математическая модель предполагается в виде полинома (уравнения регрессии) 1-го порядка или линейного уравнения, в которое добавлены члены, учитывающие взаимодействие отдельных параметров. Общий вид линейного уравнения может быть представлен в виде

$$Y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_j, \quad (1.10)$$

где  $Y$  – отклик;  $b_0$  и  $b_j$  – коэффициенты регрессионного уравнения (параметры модели). В качестве насыщенных планов наиболее часто применяют планы ПФЭ и ДФЭ.

Алгоритм выделения значимых факторов в этом случае включает следующие этапы:

1. Определяют параметры математической модели по формуле

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij} \cdot Y_i}{n}, j = 0, 1, 2, \dots, k. \quad (1.11)$$

2. По результатам параллельных опытов вычисляют дисперсию воспроизводимости  $S_{\text{восп}}^2$  ( $S_{\text{оп}}^2$ ), характеризующую разброс значений отклика. Например, при проведении  $r$  параллельных опытов в одной точке факторного пространства:

$$S_{\text{оп}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (Y_i - \bar{Y})^2}{(r-1)}, \text{ где } \bar{Y} = \sum_{i=1}^r Y_i / r. \quad (1.12)$$

3. Определяют дисперсию каждого параметра по следующей формуле:

$$S_{b_j}^2 = S_{\text{оп}}^2 / n, j=0, 1, 2, \dots, k. \quad (1.13)$$

4. Значимость каждого фактора проверяют оценкой значимости соответствующего параметра, т. к. вклады факторов в значение отклика пропорциональны значениям параметров. Для оценки их значимости рассчитывают соответствующее значение  $t$ -критерия по формуле

$$t_{b_j} = |b_j| / S_{b_j}, j=0, 1, 2, \dots, k. \quad (1.14)$$

Полученное значение сравнивают с табличным значением критерия Стьюдента  $t(P, f)_{\text{табл}}$ , который приводится в справочной литературе. При выбранной доверительной вероятности (обычно принимают  $P=0,95$ ) и степени свободы  $f_{\text{оп}}=(r-1)$  параметр считается значимым, если  $t_{b_j} > t(P, f)_{\text{табл}}$ . В противном случае параметр незначим, и соответствующий фактор можно исключить из построенной математической модели. При этом оценки остальных коэффициентов не изменяются (в отличие от пассивного эксперимента, где в этом случае необходим пересчет всех результатов).

5. Для оценки адекватности полученной математической модели используют статистический критерий Фишера ( $F$ -критерий):

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{оп}}^2}, \quad (1.15)$$

где  $S_{\text{ад}}^2$  – дисперсия адекватности.

Дисперсия адекватности оценивается по следующему уравнению:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (Y_i - \tilde{Y}_i)^2}{n - k - 1}, \quad (1.16)$$

где  $Y_i$  – значения  $Y$ , полученные в условиях  $i$ -го опыта (по плану);  $\tilde{Y}_i$  – значения  $Y$ , рассчитанные по уравнению регрессии для условий  $i$ -го опыта;  $n - k - 1 = f_{\text{ад}}$  – степень свободы, равная разнице числа опытов и числа членов в уравнении регрессии.

Рассчитанное значение критерия Фишера  $F_{\text{расч}}$  сравнивают с табличным значением. Таблица табулированных значений критерия Фишера имеет три входа: доверительная вероятность  $P$ ; число степе-

ней свободы по  $S_{ад}^2 - f_{ад}$ ; число степеней свободы по  $S_{оп}^2 - f_{оп}$ . Если  $F_{расч} < F(P, f_1, f_2)_{табл}$ , то уравнение считается адекватным.

Адекватное условиям опытов уравнение регрессии можно использовать как уравнение модели для решения задачи оптимизации.

### 1.2.2. Метод крутого восхождения

Задача оптимизации сводится к опытному определению такого сочетания уровней  $k$  факторов (координаты точки в  $(k+1)$ -мерном факторном пространстве), при котором достигается максимальное (минимальное) значение выходного параметра  $Y$  (или нескольких параметров), т. е. функция отклика системы

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k)$$

принимает экстремальное значение.

Рассмотрим случай, когда на систему оказывают влияние только два фактора ( $X_1$  и  $X_2$  в безразмерном масштабе). Построим контурные сечения  $Y = \text{const}$  поверхности отклика при  $k = 2$ .

Поиск экстремальной точки поверхности отклика в традиционном эксперименте (на рис. 1.3 этот путь показан пунктирной линией) проводится следующим образом. В точке  $S_2$  с известным значением  $Y$  фиксируется один из факторов, например  $x_1$ , и начинается движение из этой точки вдоль оси  $x_2$ . Движение по  $x_2$  продолжается до тех пор, пока не прекращается прирост  $Y$  (т.  $S_3$ ). В точке  $S_3$  с наилучшим значением выходного параметра фиксируется фактор  $x_2$  и начинается движение в направлении оси  $x_1$ . В точке  $S_4$  со следующим наилучшим значением  $Y$  снова фиксируется  $x_1$  и начинается движение по  $x_2$  и т. д. Очевидно, что путь к экстремуму по ломаной кривой  $S_2-S_3-S_4-S_5-S_6$  не является оптимальным.

Кратчайшим, наиболее крутым путем достижения экстремума будет движение из точки  $S_1$  по градиенту перпендикулярно изолиниям  $Y = \text{const}$ . Для рассматриваемого случая градиент функции отклика равен:

$$\text{grad } f = \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \vec{i} + \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right) \vec{j}, \quad (1.17)$$

где  $\vec{i}$  и  $\vec{j}$  – орты координатных осей. Предполагается, что функция  $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  или  $f_1(X_1, X_2, \dots, X_k)$  непрерывна, дифференцируема и не имеет особых точек.

Для реализации метода крутого восхождения Бокс и Уилсон предложили шаговый метод движения по поверхности отклика. В окрестности точки  $S_1$  ставится эксперимент для локального описания поверхности отклика линейным уравнением регрессии:

$$\tilde{Y}_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2. \quad (1.18)$$

Движение из точки  $S_1$  начинается в направлении градиента линейного приближения:

$$\left( \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial X_1} \right) = b_1; \quad \left( \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial X_2} \right) = b_2. \quad (1.19)$$

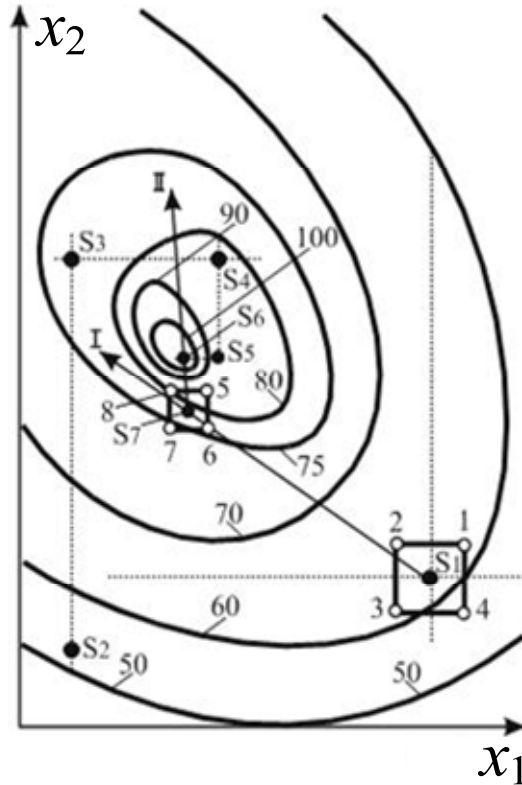


Рис. 1.3. Движение по поверхности отклика к экстремуму в традиционном эксперименте ( $S_2-S_3-S_4-S_5-S_6$ ) и в методе крутого восхождения ( $S_1-S_2-S_3-S_4-S_5-S_6-S_7$ )

Для случая, представленного на рис. 1.3, выборочные коэффициенты при линейных членах в окрестности точки  $S_1$  имеют разные знаки:  $b_1 < 0$ ,  $b_2 > 0$ , поэтому при движении к максимуму функции отклика значение  $x_1$  уменьшается, а  $x_2$  увеличивается. Движение по градиенту линейного приближения продолжается до тех пор, пока не прекращается прирост  $Y$ . В точке с наибольшим значением  $Y$  ( $S_7$ ) ставится новая серия опытов, и определяется новое направление движения по поверхности отклика. Такой шаговый процесс продолжается до достижения области, близкой к экстремуму.

При постановке опытов величина шага должна быть пропорциональна произведению коэффициента на интервал варьирования:  $b_j \Delta x_j$ . Напри-

мер, при движении из точки  $S_1$  следующий эксперимент ставится в точке со значениями  $x_1$  и  $x_2$ , отличающимися от начальных на величины  $b_1\Delta x_1$  и  $b_2\Delta x_2$  соответственно. В общем случае направление градиента будет зависеть от выбранного интервала варьирования независимых факторов. При изменении в  $n$  раз интервала варьирования некоторого  $j$ -фактора величина шага для него меняется в  $n^2$  раз, так как при этом в  $n$  раз изменяется и коэффициент регрессии  $b_j$ . Инвариантными к изменению интервала остаются только знаки составляющих градиента. При увеличении числа рассматриваемых факторов (более двух) оптимизация методом крутого восхождения по поверхности отклика проводится аналогичным способом.

### **Алгоритм реализации метода крутого восхождения**

1. Выбирается исходная точка  $(x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0k})$  полного факторного эксперимента и интервалы варьирования независимых факторов  $(\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_k)$ .

Выбор исходной точки в большей мере произволен и основывается на интуиции исследователя. Интервалы варьирования переменных должны быть заметно больше, чем ошибки измерения и фиксирования соответствующих переменных  $x_j$ .

2. Осуществляется переход к безразмерным переменным (см. уравнение 1.4):

$$X_j = \frac{x_j - x_j^0}{\Delta x_j}.$$

3. Составляется матрица планирования экспериментов (см. табл. 1.6) в кодированных переменных и натуральном масштабе, и проводятся эксперименты.

4. Проводится расчет коэффициентов регрессионного уравнения

$$\tilde{Y}_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2$$

по выражению (1.11):

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij} \cdot Y_i}{n}.$$

5. Из исходной точки делается шаг в направлении градиента, величина шага должна быть пропорциональна произведению коэффициента  $b_j$  на интервал варьирования  $\Delta x_j$ :

$$\delta x_j = k \cdot b_j \cdot \Delta x_j, \quad (1.20)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности,  $k = 0,01 \dots 0,50$ .

Координаты новой точки в направлении возрастания функции отклика (точки 1) находятся по формуле

$$x_{1j} = x_{0j} + k \cdot b_j \cdot \Delta x_j. \quad (1.21a)$$

Если проводится поиск минимума (метод наискорейшего спуска), используют формулу

$$x_{1j} = x_{0j} - k \cdot b_j \cdot \Delta x_j. \quad (1.21б)$$

6. В точке 1 ставится эксперимент и определяют значение выходной функции  $Y_1$ .

7. Проверяем условие  $Y_1 \geq Y_0$ .

Если оно выполняется, то точка 1 принимается за исходную, и повторяются пункты 5–7.

Если условие не выполняется, то возвращаются к исходной (предыдущей) точке, и повторяются пункты 3–7.

Поиск прекращается, если любой шаг из исходной точки (при допустимых значениях коэффициента  $k$ ) приводит к неудовлетворительным результатам.

### Пример 1.2

Используя метод наискорейшего спуска, найти оптимальные условия проведения процесса окисления этилена в ацетальдегид, обеспечивающие минимальный выход побочных продуктов, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывает время контакта, концентрация HCl в катализаторном растворе.

Допустимые интервалы варьирования:

- времени контакта 0,1–2,0 с;
- концентрации HCl 5–20 % масс.

Координаты исходной точки:

- время контакта 0,8 с;
- концентрация HCl 7 % масс.

#### Решение.

1. Выбираем интервалы варьирования независимых факторов (табл. 1.7):

Таблица 1.7

*Координаты исходной точки и интервалы варьирования независимых переменных*

Наименование переменной	Основной уровень	Интервал варьирования
Время контакта ( $x_1$ )	0,8	0,15
Концентрация HCl ( $x_2$ )	7	1,5

2. Составляем матрицу планирования эксперимента и проводим эксперименты (табл. 1.8).



Матрица ПФЭ в исходной точке

№ опыта	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$x_1$	$x_2$	$Y, \%$
1	1	-1	-1	0,65	5,5	14,50
2	1	1	-1	0,95	5,5	15,77
3	1	-1	1	0,65	8,5	7,33
4	1	1	1	0,95	8,5	8,18

3. Рассчитываем коэффициенты регрессионного уравнения

$$\tilde{Y}_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2$$

по формуле (1.11):

$$b_0 = \frac{1 \cdot 14,5 + 1 \cdot 15,77 + 1 \cdot 7,33 + 1 \cdot 8,18}{4} = 11,445;$$

$$b_1 = \frac{(-1) \cdot 14,5 + 1 \cdot 15,77 + (-1) \cdot 7,33 + 1 \cdot 8,18}{4} = 0,53;$$

$$b_2 = \frac{(-1) \cdot 14,5 + (-1) \cdot 15,77 + 1 \cdot 7,33 + 1 \cdot 8,18}{4} = -3,69.$$

4. В исходной точке (0,8; 7) проводим ряд экспериментов для определения дисперсии воспроизводимости:  $Y_0^1 = 11,010$ ;  $Y_0^2 = 11,088$ ;  $Y_0^3 = 11,042$ ;  $Y_0^4 = 11,099$ .

По формулам (1.12–1.14) рассчитываем дисперсию воспроизводимости, дисперсию коэффициентов регрессионного уравнения и расчетные значения критерия Стьюдента.

Среднее значение  $Y_0 = 11,060$ .

Дисперсия воспроизводимости  $S_{\text{оп}}^2 = 0,00171$ .

Дисперсия коэффициентов регрессионного уравнения составляет 0,000427.

Расчетные значения критериев Стьюдента для коэффициентов регрессионного уравнения  $b_0, b_1, b_2$ : 553,6; 25,64; 178,5.

Табличное значение критерия Стьюдента  $t(0,95,3)_{\text{табл}} = 3,18$  (Дерффель, Клаус. Статистика в аналитической химии: пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268 с.).

Так как  $t_{bj \text{ расч}} > t(P, f)_{\text{табл}}$ , все коэффициенты регрессионного уравнения значимы.

5. Из исходной точки делается шаг в направлении градиента.

Координаты новой точки:

$$x_{11} = 0,8 - 0,2 \cdot 0,53 \cdot 0,15 = 0,7841; \quad x_{12} = 7,0 - 0,2 \cdot (-3,69) \cdot 1,5 = 8,107.$$

6. В точке 1 ставится эксперимент, и определяют значение выходной функции  $Y_1, Y_1 = 8,48$ .

7. Проверяем условие  $Y_1 \geq Y_0$ . Условие выполняется, точку 1 принимаем за исходную и повторяем п. 5–7.

Далее следуем вышеприведенному алгоритму поиска оптимальных условий. Результаты представлены на рис. 1.4.

Оптимальные условия проведения процесса, найденные данным методом, следующие: время контакта – 1,245 с; концентрация HCl в катализаторном растворе – 15,04 % мас.

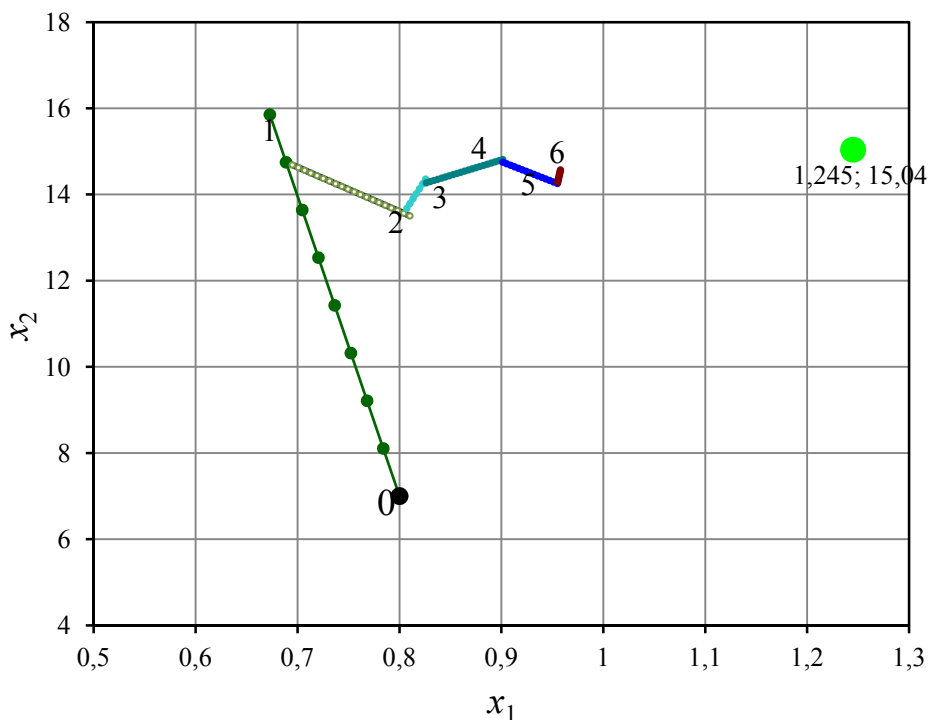


Рис. 1.4. Результаты поиска оптимальных условий проведения процесса методом наискорейшего спуска:  
0 – исходная точка; 1–6 – этапы (направления) продвижения

### 1.3. Описание почти стационарной области

#### 1.3.1. Математическое описание почти стационарной области по результатам реализации центральных композиционных ортогональных планов второго порядка

Движение по методу крутого восхождения (или симплексному методу) заканчивается, когда исследователь попадает в почти стационарную область, которая не может быть описана при помощи линейного приближения, так как поверхность отклика вблизи области оптимума имеет значительную кривизну.

Область оптимума описывается полиномами более высоких порядков, например уравнениями второго порядка:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i, j=1}^k b_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot X_i^2. \quad (1.22)$$

Нужно провести эксперимент таким образом, чтобы каждый фактор варьировался хотя бы на трех уровнях. Реализация планов типа  $3^k$  требует выполнения очень большого числа опытов, если  $k \geq 3$ .

Бокс и Уилсон в 1951 г. показали, что, дополнив двухуровневый план ПФЭ определенными точками факторного пространства (так называемыми звёздными точками), можно получать планы 2-го порядка с меньшим числом опытов, чем планы типа  $3^k$ .

Общее число опытов  $N$  при таком планировании

$$n = 2^k + 2k + N_0, \quad (1.23)$$

где  $2^k$  – число опытов в ПФЭ;  $2k$  – число звездных точек,  $N_0$  – число нулевых точек, т. е. точек в центре плана.

Таким образом, планы ПФЭ используются в качестве ядра, на котором достраивается конструкция плана второго порядка.

Попав в область экстремума, реализуют ПФЭ, проверяют гипотезу линейной аппроксимации. Убедившись в ее несостоятельности (линейная модель неадекватна), делают следующий шаг: достраивают план факторного эксперимента до плана 2-го порядка, реализуют его и проверяют гипотезу об адекватности уравнения 2-го порядка.

Планы, построенные таким образом, называются центральными и композиционными. Их построение соответствует шаговой процедуре. При построении плана 2-го порядка область эксперимента расширяется. На рис. 1.5 приведена схема расположения точек факторного пространства в центральных композиционных планах второго порядка.

В инженерной практике широко применяют центральные композиционные ортогональные (ЦКОП) и ротатабельные (ЦКРП) планы второго порядка.

Выбор плеча звёздных точек  $\alpha$  и числа нулевых точек  $N_0$  зависит от критерия оптимальности плана эксперимента (табл. 1.9).

Плечо  $\alpha$  можно выбирать таким образом, чтобы план оставался ортогональным, либо так, чтобы план соответствовал критерию ротатабельности.

Для получения ортогональных планов второго порядка необходимо преобразовать столбцы квадратичных переменных и столбец  $X_0$ :

$$X_i'^2 = X_j^2 - \varphi. \quad (1.24)$$

Величина  $\varphi$  зависит от числа факторов  $k$  и плеча  $\alpha$ . При  $N_0 = 1$

$$\varphi = \frac{2^k + 2\alpha^2}{2^k + 2k + 1}, \quad (1.25)$$

или

$$\varphi = \frac{2^k + 2\alpha^2}{n}. \quad (1.26)$$

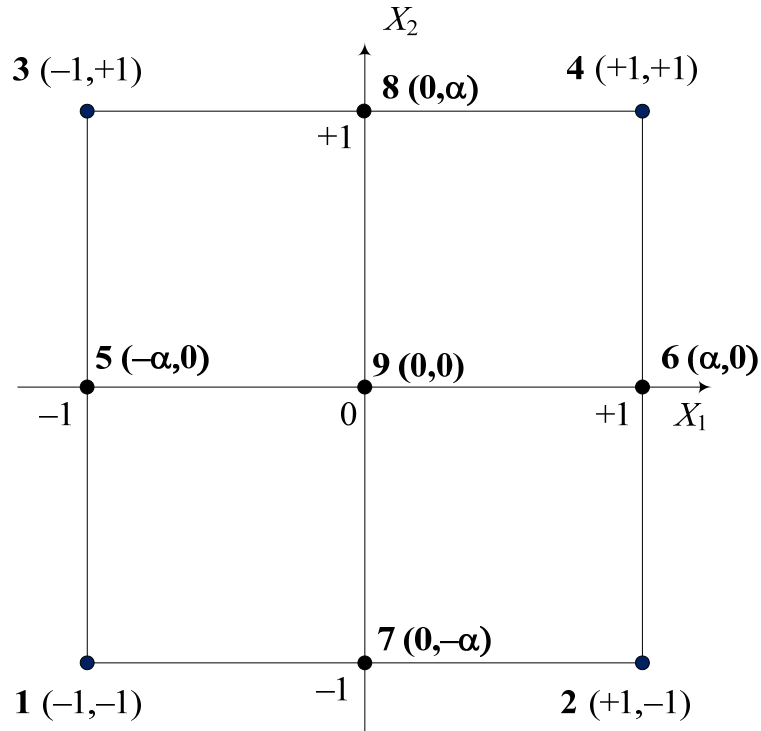


Рис. 1.5. Расположение точек в факторном пространстве в случае центрального композиционного плана второго порядка. Цифры около точек 1–9 характеризуют в кодированных переменных условия проведения опыта: 1–4 – опыты ядра плана, т. е. плана ПФЭ  $2^2$ ; 5–8 – звездные точки плана 2-го порядка; 9 – опыты в центре плана

Формула для определения значений  $\alpha$ :

$$\alpha = \sqrt{\frac{n\varphi - 2^k}{2}}. \quad (1.27)$$

Таблица 1.9

Показатели центральных композиционных ортогональных планов

Ядро плана $2^k$	Общее число опытов $N$	$\varphi$	$\alpha$
$2^2$	9	0,6667	1,0000
$2^3$	15	0,7303	1,2153
$2^4$	25	0,8000	1,4142
$2^5$	43	0,8627	1,5960
$2^6$	77	0,9117	1,7606
$2^7$	143	0,9461	1,9095

Обеспечив ортогональность плана, получаем возможность определять коэффициенты регрессионного уравнения независимо друг от друга по следующим формулам:

$$b_j = \frac{\sum_{u=1}^n X_{uj} \cdot Y_u}{\sum_{u=1}^n X_{uj}^2}. \quad (1.28)$$

Здесь  $j$  обозначает порядковый номер столбца в матрице планирования;  $X_{uj}$  – элементы соответствующего столбца.

Поскольку проведено преобразование квадратичной переменной, то уравнение регрессии отличается от привычной формы записи, а именно:

$$Y = b_0' + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k b_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot (X_i^2 - \varphi). \quad (1.29)$$

Чтобы перейти к обычной форме записи, находят величину:

$$b_0 = b_0' - \varphi \sum_{i=1}^k b_{ii}. \quad (1.30)$$

Формулы для расчетов коэффициентов регрессии и их дисперсий после реализации ЦКОП:

$$b_0' = \frac{\sum_{u=1}^n X_{u0} Y_u}{n}; \quad (1.31)$$

$$b_j = \frac{\sum_{u=1}^n X_{uj} Y_u}{\sum_{u=1}^n X_{uj}^2}; \quad (1.32)$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^n X_{ui} X_{uj} Y_u}{\sum_{u=1}^n X_{ui} X_{uj}^2}; \quad (1.33)$$

$$b_{ii} = \frac{\sum_{u=1}^n (X_{ui}^2 - \varphi) Y_u}{\sum_{u=1}^n (X_{ui}^2 - \varphi)^2}; \quad (1.34)$$

$$S_{b_0}^2 = S_{b_0'}^2 + \sum_{i=1}^k \varphi^2 S_{b_{ii}}^2; \quad (1.35)$$

$$S_{b_0'}^2 = \frac{S_y^2}{n}; \quad (1.36)$$

$$S_{b_j}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{i=1}^n X_{ij}^2}; \quad (1.37)$$

$$S_{b_{ij}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{u=1}^n (X_{ui} X_{uj})^2}; \quad (1.38)$$

$$S_{b_{ii}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{u=1}^n (X_{ui}^2 - \varphi)^2}, \quad (1.39)$$

$S_y^2$  – дисперсия воспроизводимости. При равномерном дублировании опытов  $S_y^2 = S_0^2$ .

Оценку значимости коэффициентов проводят по  $t$ -критерию Стьюдента. Адекватность уравнения экспериментальных данных проверяют по критерию Фишера.

Таблица 1.10

Значения  $\sum X_{ij}^2$  для ЦКОП

Столбец в матрице планирования	Значения $\sum X_{ij}^2$ при ядре плана					
	$2^2$	$2^3$	$2^4$	$2^5$	$2^6$	$2^7$
$X_0$	9	15	25	43	77	143
$X_i$	6	10,9544	20	37,0944	70,1994	135,2924
$X_{ij}$	4	8	16	32	64	128
$X_i^2 - \varphi$	2	4,364	8	16,767	19,217	26,589

### Пример 1.3

Выход продукта в процентах от исходного сырья зависит от трех факторов: конечной температуры процесса ( $x_1$ ), скорости нагрева ( $x_2$ ), продолжительности изотермической выдержки ( $x_3$ ). Исследовать и описать математически указанную зависимость.

**Решение.** Была реализована первая серия опытов по плану ПФЭ  $2^3$ . План-матрица ПФЭ и его результаты приведены в табл. 1.11.

По результатам опытов были вычислены значения коэффициентов регрессии, проверена их статистическая значимость и получена адекватная линейная модель:

$$Y = 10,5 - 1,1 X_1 - 1,85 X_2 + 2,95 X_3.$$

Таблица 1.11

## План-матрица ПФЭ и его результаты

Уровни факторов и интервалы варьирования		$x_1$	$x_2$	$x_3$	
Нулевой уровень ( $X_i=0$ )		400	6	3	
Интервал варьирования ( $\Delta x_i$ )		15	0,5	1	
Нижний уровень ( $X_i=-1$ )		385	5,5	2	
Верхний уровень ( $X_i=+1$ )		415	6,5	4	
	План	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y$
Опыты:	1	-	-	-	10,5
	2	+	-	-	8,3
	3	-	+	-	6,8
	4	+	+	-	4,6
	5	-	-	+	16,4
	6	+	-	+	14,2
	7	-	+	+	12,7
	8	+	+	+	10,5

Адекватность линейной модели указала на то, что эксперимент был поставлен не в области экстремума целевой функции. Линейная модель была использована для экспериментального поиска оптимальных значений факторов (способ поиска описан далее). Установлено, что наилучший выход продукта (22 %) может быть получен при конечной температуре 340 °С, скорости нагрева сырья 3 °С/мин и изотермической выдержке 15 ч.

Приняв эти условия за нулевой уровень факторов, составили план ПФЭ в этой области факторного пространства. План-матрица и результаты эксперимента представлены в табл. 1.12.

Получена линейная модель:  $Y = 26 + X_1 - 2 X_2 + 2 X_3$ .

Проверяем её адекватность. Дисперсия воспроизводимости известна:  $S_y^2 = 0,39$ . Число её степеней свободы  $f = 4$ .

Рассчитываем дисперсию адекватности и критерий Фишера  $F$  (вспомогательные данные для расчета приведены в табл. 1.12).

$$S_{ад}^2 = \frac{4 \cdot 2^2}{4} = 4;$$

$$F_{расч} = \frac{4}{0,39} = 10,2564.$$

$$F(0,95;4;4)_{табл} = 6,3883.$$

Поскольку  $F_{расч} > F_{табл}$ , заключаем, что линейная модель не адекватна экспериментальным данным.

Опыты, приведенные в табл. 1.12, используем в качестве ядра для построения центрального композиционного ортогонального плана второго порядка (табл. 1.13).

Таблица 1.12

План-матрица и результаты ПФЭ 2<sup>3</sup>

Уровни факторов и интервалы варьирования		$x_1$	$x_2$	$x_3$			
$X_i=0$		340	3	15			
$\Delta x_i$		10	0,5	1			
$X_i=-1$		330	2,5	14			
$X_i=+1$		350	3,5	16			
	План	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_u$	$\tilde{Y}_u$	$ \tilde{Y}_u - Y $
Опыты:	1	-	-	-	25	25	0
	2	+	-	-	29	27	2
	3	-	+	-	21	21	0
	4	+	+	-	21	23	2
	5	-	-	+	27	29	2
	6	+	-	+	31	31	0
	7	-	+	+	27	25	2
	8	+	+	+	27	27	0

Таблица 1.13

## Данные для определения условий опытов в звездных точках

	$x_1$	$x_2$	$x_3$
Нулевой уровень фактора	340	3,0	15,0
Плечо звездных точек:	$-\alpha$	328	2,4
	$+\alpha$	352	3,6

План-матрица ЦКОП и результаты опытов приведены в табл. 1.14.

Выполняем расчет коэффициентов регрессии:

$$b'_0 = \frac{\sum Y_u}{15} = 24,87;$$

$$b_1 = \frac{\sum X_{u1} Y_u}{10,952} = 1,063 \approx 1;$$

$$b_2 = \frac{\sum X_{u2} Y_u}{10,952} = -2,016 \approx -2;$$

$$b_3 = \frac{\sum X_{u3} Y_u}{10,952} = 2,016 \approx 2;$$

$$b_{12} = \frac{\sum X_{u1} X_{u2} Y_u}{8} = -1;$$

$$b'_{11} = \frac{\sum (X_{u1}^2 - \varphi) Y_u}{4,3611} = -0,865;$$

$$b_{13} = \frac{\sum X_{u1} X_{u3} Y_u}{8} = 0;$$

$$b'_{22} = \frac{\sum (X_{u2}^2 - \varphi) Y_u}{4,361} = 1,841;$$

$$b_{23} = \frac{\sum X_{u2} X_{u3} Y_u}{8} = 1;$$

$$b'_{33} = \frac{\sum (X_{u3}^2 - \varphi) Y_u}{4,361} = 3,194.$$



Таблица 1.14

*План-матрица ЦКОП и результаты опытов  
(вторая серия опытов)*

Опыт	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1^2 - 0,73$	$X_2^2 - 0,73$	$X_3^2 - 0,73$	$Y$
1	+	-	-	-	+	+	+	0,27	0,27	0,27	25
2	+	+	-	-	-	-	+	0,27	0,27	0,27	29
3	+	-	+	-	-	+	-	0,27	0,27	0,27	21
4	+	+	+	-	+	-	-	0,27	0,27	0,27	21
5	+	-	-	+	+	-	-	0,27	0,27	0,27	27
6	+	+	-	+	-	+	-	0,27	0,27	0,27	31
7	+	-	+	+	-	-	+	0,27	0,27	0,27	27
8	+	+	+	+	+	+	+	0,27	0,27	0,27	27
9	+	-1,215	0	0	0	0	0	0,746	-0,73	-0,73	19
10	+	+1,215	0	0	0	0	0	0,746	-0,73	-0,73	22
11	+	0	-1,215	0	0	0	0	-0,73	0,746	-0,73	27
12	+	0	+1,215	0	0	0	0	-0,73	0,746	-0,73	22
13	+	0	0	-1,215	0	0	0	-0,73	-0,73	0,746	24
14	+	0	0	+1,215	0	0	0	-0,73	-0,73	0,746	29
15	+	0	0	0	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	22

Результаты расчётов для проверки значимости коэффициентов регрессии:

$$t_{b_0} = 154,28; \quad t_{b_1} = 5,30; \quad t_{b_2} = 10,60; \quad t_{b_3} = 10,60;$$

$$t_{b_{12}} = 4,53; \quad t_{b_{13}} = 0,00; \quad t_{b_{23}} = 4,53;$$

$$t_{b_{11}} = 2,89; \quad t_{b_{22}} = 6,16; \quad t_{b_{33}} = 10,69.$$

Так как табличное значение  $t(0,95;4)_{\text{табл}} = 2,7764$ , то незначимым признаём только коэффициент  $b_{13}$ .

После проверки значимости коэффициентов регрессии получено уравнение

$$Y = 24,87 + X_1 - 2X_2 + 2X_3 - X_1X_2 + X_2X_3 - 0,865(X_1^2 - 0,73) + 1,841(X_2^2 - 0,73) + 3,194(X_3^2 - 0,73).$$

Для перехода к обычной форме записи определяем  $b_0$ :

$$b_0 = 24,87 - 0,73(-0,865 + 1,841 + 3,194) = 21,824.$$

Теперь можем записать:

$$Y = 21,824 + X_1 - 2X_2 + 2X_3 - X_1X_2 + X_2X_3 - 0,865X_1^2 + 1,841X_2^2 + 3,194X_3^2.$$

Для проверки адекватности уравнения регрессии используем вспомогательные данные табл. 1.15.

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{0,258}{6} = 0,043; \quad f_{\text{ад}} = 15 - 9 = 6;$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{0,043}{0,39} \approx 0,1; \quad F_{\text{табл}}(0,95;6;4) = 6,16.$$

*Вспомогательная таблица  
для проверки адекватности уравнения регрессии*

№ опыта	$Y$	$\tilde{Y}$	$ Y - \tilde{Y} $	$ Y - \tilde{Y} ^2$
1	25	24,926	0,074	0,005
2	29	28,926	0,074	0,005
3	21	20,926	0,074	0,005
4	21	20,926	0,074	0,005
5	27	26,926	0,074	0,005
6	31	30,926	0,074	0,005
7	27	26,926	0,074	0,005
8	27	26,926	0,074	0,005
9	19	19,282	0,282	0,080
10	22	21,712	0,288	0,083
11	27	26,913	0,087	0,008
12	22	22,053	0,053	0,003
13	24	24,120	0,120	0,014
14	29	28,980	0,020	0,000
15	22	21,826	0,174	0,030

$$\sum |Y - \tilde{Y}|^2 = 0,258$$

Поскольку  $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ , гипотеза об адекватности регрессионной модели второго порядка экспериментальным данным принимается.

### 1.3.2. Математическое описание почти стационарной области по результатам набора экспериментальных данных

Если имеется набор экспериментальных данных по работе какого-либо объекта, то можно получить математическое описание работы объекта, проведя статистическую обработку полученных результатов. Современные программные продукты, например Statistica или Excel, позволяют это сделать. Покажем это на примере.

#### Пример 1.4

Получить математическую модель процесса окисления этилена в ацетальдегид по данным примера 1.2. Используя полученную математическую модель, определить оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие минимальный выход побочных продуктов.

**Решение.** Математическую модель процесса окисления этилена в ацетальдегид будем искать в виде полинома второго порядка:

$$\tilde{Y} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2,$$

где  $\tilde{Y}$  – выход побочных продуктов;  $x_1$  – время контакта, с;  $x_2$  – концентрация HCl, % масс. Результаты отдельных опытов представлены в табл. 1.16.

Таблица 1.16

Результатов исследования процесса окисления этилена  
в ацетальдегид

№ п/п	$x_1$	$x_2$	$x_1 \cdot x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$Y$	$\hat{Y}$	$\Delta$
1	0,800	7,00	5,60	0,6400	49	11,06	11,03	0,03
2	0,650	5,50	3,58	0,4225	30,25	14,50	14,43	0,07
3	0,950	5,50	5,23	0,9025	30,25	15,77	15,61	0,16
4	0,650	8,50	5,53	0,4225	72,25	7,33	7,51	-0,18
5	0,950	8,50	8,08	0,9025	72,25	8,18	8,19	-0,01
6	0,784	8,11	6,36	0,6148	65,72	8,48	8,55	-0,07
7	0,768	9,21	7,08	0,5901	84,90	6,32	6,48	-0,16
8	0,752	10,32	7,76	0,5660	106,50	4,49	4,84	-0,35
9	0,736	11,43	8,42	0,5423	130,60	3,51	3,63	-0,12
10	0,721	12,54	9,03	0,5191	157,10	2,93	2,83	0,10
11	0,705	13,64	9,61	0,4965	186,10	2,60	2,46	0,14
12	0,689	14,75	10,16	0,4743	217,50	2,54	2,51	0,03
13	0,539	13,25	7,14	0,2902	175,50	2,88	2,70	0,18
14	0,839	13,25	11,11	0,7034	175,50	2,45	2,49	-0,04
15	0,539	16,25	8,75	0,2902	264,00	3,27	3,59	-0,32
16	0,839	16,25	13,63	0,7034	264,00	2,89	2,88	0,01
17	0,695	14,69	10,20	0,4827	215,70	2,53	2,49	0,04
18	0,701	14,62	10,25	0,4912	213,90	2,51	2,47	0,04
19	0,707	14,56	10,29	0,4997	212,10	2,50	2,45	0,05
20	0,713	14,50	10,34	0,5084	210,30	2,49	2,43	0,06
21	0,719	14,44	10,38	0,5171	208,40	2,48	2,42	0,06
22	0,725	14,38	10,42	0,5258	206,70	2,48	2,41	0,07
23	0,731	14,31	10,47	0,5347	204,90	2,47	2,39	0,08
24	0,737	14,25	10,51	0,5436	203,10	2,46	2,39	0,07
25	0,743	14,19	10,55	0,5526	201,30	2,45	2,38	0,07
26	0,749	14,13	10,59	0,5617	199,60	2,45	2,37	0,08
27	0,756	14,06	10,63	0,5708	197,80	2,44	2,37	0,07
28	0,762	14,00	10,66	0,5800	196,10	2,43	2,37	0,06
29	0,768	13,94	10,70	0,5893	194,30	2,42	2,37	0,05
30	0,774	13,88	10,74	0,5987	192,60	2,42	2,37	0,05
31	0,780	13,82	10,77	0,6081	190,90	2,41	2,37	0,04
32	0,786	13,75	10,81	0,6176	189,10	2,40	2,38	0,02
33	0,792	13,69	10,84	0,6272	187,40	2,40	2,38	0,02
34	0,798	13,63	10,88	0,6369	185,70	2,39	2,39	-0,00
35	0,804	13,57	10,91	0,6466	184,00	2,363	2,40	-0,04
36	0,654	12,07	7,89	0,4279	145,60	3,23	3,12	0,11
37	0,954	12,07	11,51	0,9104	145,60	3,17	3,21	-0,04
38	0,654	15,07	9,86	0,4279	227,00	2,62	2,65	-0,03
39	0,954	15,07	14,38	0,9104	227,00	2,27	2,24	0,03

Продолжение табл. 1.16

№ п/п	$x_1$	$x_2$	$x_1 \cdot x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$Y$	$\tilde{Y}$	$\Delta$
40	0,807	13,68	11,04	0,6516	187,1	2,35	2,38	-0,03
41	0,810	13,79	11,18	0,6565	190,2	2,32	2,35	-0,03
42	0,813	13,91	11,31	0,6615	193,4	2,31	2,34	-0,03
43	0,816	14,02	11,45	0,6665	196,5	2,29	2,32	-0,03
44	0,820	14,13	11,58	0,6716	199,7	2,28	2,31	-0,03
45	0,823	14,25	11,72	0,6766	202,9	2,27	2,30	-0,03
46	0,673	12,75	8,57	0,4524	162,5	2,91	2,75	0,16
47	0,973	12,75	12,40	0,9459	162,5	2,72	2,74	-0,02
48	0,673	15,75	10,59	0,4524	247,9	2,79	2,92	-0,13
49	0,973	15,75	15,31	0,9459	247,9	2,48	2,41	0,07
50	0,826	14,27	11,79	0,6828	203,7	2,27	2,30	-0,03
51	0,830	14,30	11,87	0,6890	204,5	2,27	2,29	-0,02
52	0,834	14,33	11,95	0,6953	205,3	2,27	2,29	-0,02
53	0,838	14,35	12,02	0,7015	206,0	2,26	2,29	-0,03
54	0,841	14,38	12,10	0,7078	206,8	2,26	2,28	-0,02
55	0,845	14,41	12,18	0,7142	207,6	2,26	2,28	-0,02
56	0,849	14,43	12,25	0,7205	208,4	2,26	2,28	-0,02
57	0,853	14,46	12,33	0,7269	209,1	2,26	2,28	-0,02
58	0,856	14,49	12,41	0,7333	209,9	2,25	2,27	-0,02
59	0,860	14,52	12,48	0,7397	210,7	2,25	2,27	-0,02
60	0,864	14,54	12,56	0,7462	211,5	2,25	2,27	-0,02
61	0,868	14,57	12,64	0,7527	212,3	2,25	2,27	-0,02
62	0,871	14,60	12,72	0,7592	213,1	2,25	2,27	-0,02
63	0,875	14,62	12,80	0,7658	213,9	2,25	2,26	-0,01
64	0,879	14,65	12,88	0,7723	214,6	2,25	2,26	-0,01
65	0,883	14,68	12,95	0,7789	215,4	2,25	2,26	-0,01
66	0,886	14,70	13,03	0,7856	216,2	2,25	2,26	-0,01
67	0,890	14,73	13,11	0,7922	217,0	2,25	2,26	-0,01
68	0,894	14,76	13,19	0,7989	217,8	2,25	2,26	-0,01
69	0,898	14,79	13,27	0,8056	218,6	2,25	2,26	-0,01
70	0,748	13,29	9,93	0,5589	176,5	2,61	2,51	0,10
71	1,048	13,29	13,92	1,0974	176,5	2,49	2,48	0,01
72	0,748	16,29	12,17	0,5589	265,2	2,98	3,09	-0,11
73	1,048	16,29	17,06	1,0974	265,2	2,59	2,56	0,03
74	0,901	14,75	13,30	0,8125	217,6	2,25	2,25	-0,00
75	0,905	14,72	13,32	0,8194	216,5	2,24	2,24	-0,00
76	0,909	14,68	13,34	0,8264	215,5	2,24	2,24	0,00
77	0,913	14,64	13,37	0,8333	214,5	2,23	2,23	-0,00
78	0,917	14,61	13,39	0,8403	213,4	2,23	2,23	0,00
79	0,921	14,57	13,42	0,8474	212,4	2,22	2,22	-0,00
80	0,924	14,54	13,44	0,8544	211,4	2,22	2,22	-0,00

№ п/п	$x_1$	$x_2$	$x_1 \cdot x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$Y$	$\tilde{Y}$	$\Delta$
81	0,928	14,50	13,46	0,8615	210,4	2,22	2,22	0,00
82	0,932	14,47	13,48	0,8686	209,3	2,21	2,22	-0,01
83	0,936	14,43	13,51	0,8758	208,3	2,21	2,21	-0,00
84	0,940	14,40	13,53	0,8829	207,3	2,21	2,21	-0,00
85	0,943	14,36	13,55	0,8901	206,3	2,21	2,21	-0,00
86	0,947	14,33	13,57	0,8974	205,3	2,21	2,21	-0,00
87	0,951	14,29	13,59	0,9046	204,3	2,21	2,21	-0,00
88	0,955	14,26	13,61	0,9119	203,3	2,21	2,21	-0,00
Оптимальные условия	1,245	15,04	18,73	1,5501	226,2	1,84	2,11	-0,27

Решение задачи в рамках *Excel* проводится в следующей последовательности:

1. В главном меню выбираем «Сервис» → «Анализ данных...», появляется подменю (рис. 1.6).

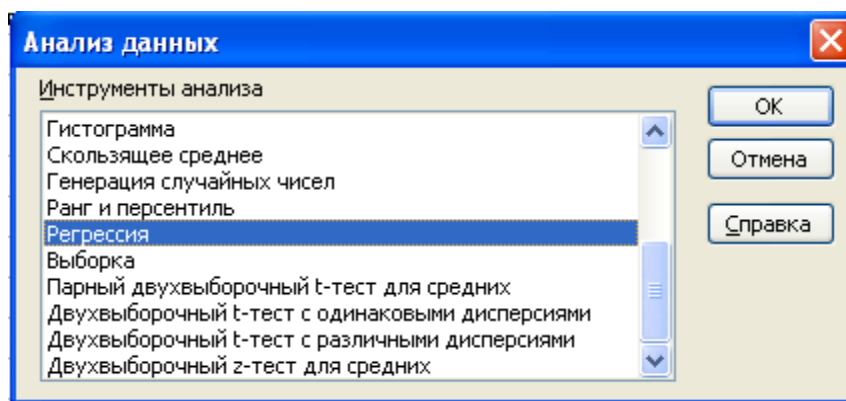


Рис. 1.6. Окно подменю «Анализ данных...»

2. Выбираем пункт «Регрессия».
3. В появившемся окне (см. рис. 1.7) вводим: входной интервал значений  $Y$ ; входной интервал значений  $x_1, x_2, x_1 \cdot x_2, x_1^2, x_2^2$ . Выбираем параметры вывода «Новый рабочий лист». Нажимаем клавишу «Ок».
4. Результаты работы программы выводятся на отдельный лист (см. рис. 1.8).

Оценка значимости коэффициентов регрессионного уравнения производится по критерию Стьюдента. Табличное значение критерия при степени свободы  $f = 88 - 5 - 1 = 82$  и доверительной вероятности 0,95 равен  $t(0,95; 82)_{\text{табл}} = 1,99$ . Все расчетные значения критерия Стьюдента  $t_{b, \text{расч}}$  (см. 4-й столбец последней таблицы на рис. 1.8) больше  $t_{\text{табл}}$ , поэтому все коэффициенты регрессионного уравнения значимы.

Регрессионное уравнение имеет вид

$$\tilde{Y} = 31,2 \cdot + 4,5 \cdot x_1 - 4,24 \cdot x_2 - 0,55 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,5 \cdot x_1^2 + 0,164 \cdot x_2^2.$$

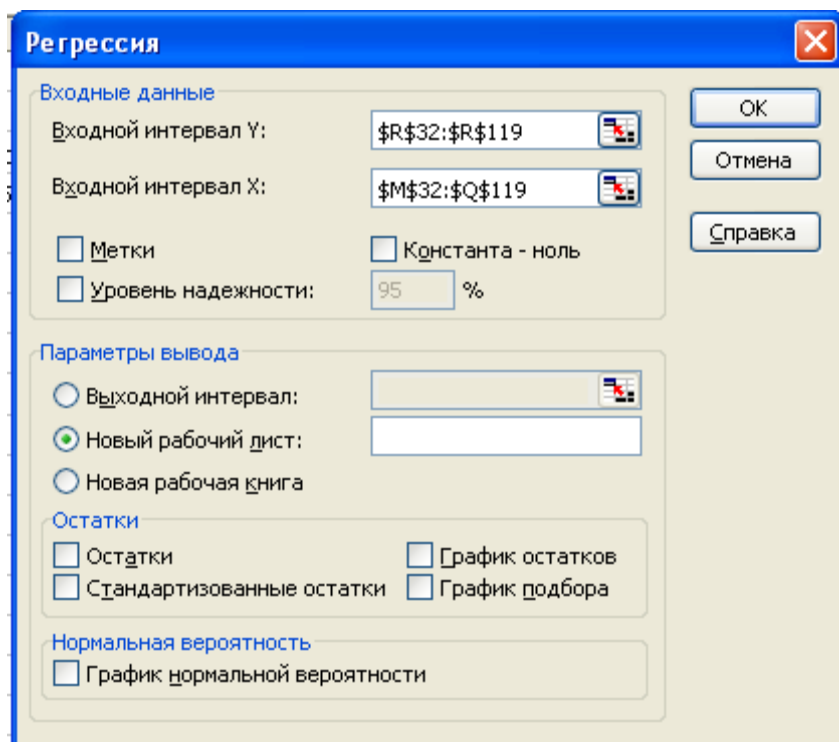


Рис. 1.7. Окно подменю «Регрессия»

Microsoft Excel - Simplex-12										
Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Данные Азрел Окно Справка Nitro PDF										
Arial Сообщение Ж К Ц [Иконки] % 000 € 100%										
M12										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Вывод ИТОГОВ									
2										
3	<i>Регрессионная статистика</i>									
4	Множественный R	0,999419246								
5	R-квадрат	0,998838829								
6	Нормированный R-квадрат	0,998768026								
7	Стандартная ошибка	0,082472953								
8	Наблюдения	88								
9										
10	<i>Дисперсионный анализ</i>									
11		<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Значимость F</i>				
12	Регрессия	5	479,7736522	95,95471045	14107,2774	9,4424E-119				
13	Остаток	82	0,557746616	0,006801788						
14	Итого	87	480,3312989							
15										
16		<i>Коэффициенты</i>	<i>Стандартная ошибка</i>	<i>t-статистика</i>	<i>P-Значение</i>	<i>Нижние 95%</i>	<i>Верхние 95%</i>	<i>Нижние 95,0%</i>	<i>Верхние 95,0%</i>	
17	Y-пересечение	31,19228354	0,556667362	56,03397228	3,8324E-67	30,08489485	32,29967224	30,08489485	32,29967	
18	Переменная X 1	4,521339848	1,128762475	4,005572428	0,00013534	2,275871751	6,766807945	2,275871751	6,766808	
19	Переменная X 2	-4,241459741	0,043630154	-97,21395287	1,8379E-86	-4,328254011	-4,154665467	-4,328254014	-4,15467	
20	Переменная X 3	-0,554606762	0,034015607	-16,30447923	1,8643E-27	-0,62227464	-0,486938884	-0,62227464	-0,48694	
21	Переменная X 4	1,534143969	0,635741266	2,41315776	0,01804424	0,269452095	2,798835844	0,269452095	2,798836	
22	Переменная X 5	0,163958264	0,001489654	110,0646549	7,5207E-91	0,160994868	0,166921661	0,160994868	0,166922	
23										

Рис. 1.8. Лист результатов регрессионного анализа экспериментальных данных

Для проверки адекватности уравнения регрессии используем данные табл. 1 (Регрессионная статистика), приведенной на рис.1.8. Стандартная ошибка – 0,082472953. Дисперсия воспроизводимости  $S_{ад}^2 = 0,082472953^2 = 0,0068$ . Табличное значение критерия Фишера при доверительной вероятности 0,95,  $f_1 = 88 - 5 - 1 = 82$  и  $f_2 = 3$  (см. пример 1.2)  $F_{табл}(0,95;82;3) = 8,56$ . Расчетное

значение критерия Фишера  $F_{\text{расч}} = \frac{0,0068}{0,00171} = 3,98$ . Поскольку  $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ ,

уравнение регрессии адекватно описывает процесс.

Для нахождения оптимальных условий определим частные производные от полученного уравнения регрессии и приравняем их к нулю:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_1} = b_1 + b_{12} \cdot x_2 + 2b_{11} \cdot x_1 = 0 \\ \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_2} = b_2 + b_{12} \cdot x_1 + 2b_{22} \cdot x_2 = 0 \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} 2b_{11} \cdot x_1 + b_{12} \cdot x_2 = -b_1 \\ b_{12} \cdot x_1 + 2b_{22} \cdot x_2 = -b_2 \end{cases}$$

Подставим в последнюю систему уравнений численные значения коэффициентов регрессионного уравнения. Решив эту систему уравнений, получим:  $x_1$  (время контакта) – 1,245 с;  $x_2$  (концентрация HCl в катализаторном растворе) – 15,04 % мас.

Расчетное значение выхода побочных продуктов в процессе окисления этилена в ацетальдегид – 2,11 %; экспериментальное среднее значение выхода побочных продуктов – 1,84 % (см. рис. 1.4).

### Рекомендуемая литература

1. Банди Б. Методы оптимизации: Вводный курс. – М.: Радио и связь, 1988. – 127 с.
2. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. – М.: Химия, 1978. – 376 с.
3. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
4. Пинчук С.И. Организация эксперимента при моделировании и оптимизации технических систем: учеб. пособие. – Днепропетровск: ООО Независимая издательская организация «Дива», 2008. – 248 с.
5. Холоднов В.А. Системный анализ и принятие решений. Компьютерное моделирование и оптимизация объектов химической технологии в Mathcad и Excel: учеб. пособие / В.А. Холоднов, В.П. Решетиловский, М.Ю. Лебедева, Е.С. Боровинская. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2007. – 425 с.

## 2. ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕАКЦИОННОГО УСТРОЙСТВА, В КОТОРОМ ПРОТЕКАЕТ СЛОЖНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Оптимизация находит широкое применение в химической технологии. При постановке задачи оптимизации необходимо:

- наличие объекта оптимизации. В качестве объекта оптимизации может фигурировать объект (технологический процесс) или его математическая модель;
- наличие ресурсов оптимизации, под которыми понимают возможность изменения значений некоторых параметров объекта оптимизации. Для этого объект должен обладать определенными степенями свободы – управляющими воздействиями (их также иногда называют оптимизирующими, варьируемыми, поисковыми переменными);
- наличие цели оптимизации – критерия оптимизации. Критерий оптимизации обязательно должен иметь количественную оценку, поскольку только в этом случае можно сравнивать эффекты от тех или иных значений управляющих воздействий;
- учитывать ограничения на интервалы варьирования управляющих воздействий.

На основании выбранного критерия оптимизации составляется целевая функция, представляющая собой зависимость критерия от параметров, влияющих на его значение. Вид критерия оптимизации или целевой функции определяется конкретной задачей оптимизации. Критерий оптимизации должен:

- иметь ясный физический смысл;
- отражать наиболее существенные стороны процесса;
- оцениваться количественной мерой.

Задача оптимизации сводится к нахождению экстремума целевой функции (критерия оптимизации).



Наиболее общей постановкой задачи оптимизации является выражение критерия оптимизации в виде экономической оценки (производительность, себестоимость продукции, прибыль, рентабельность). Однако в частных задачах оптимизации, когда объект является частью технологического процесса, не всегда удается выделять прямой экономический показатель, который бы полностью характеризовал эффективность работы рассматриваемого объекта. В таких случаях критерием оптимизации может служить технологическая характеристика, косвенно оценивающая экономичность работы агрегата (время контакта, выход продукта, степень превращения, температура).

Итак, для решения задачи оптимизации необходимо:

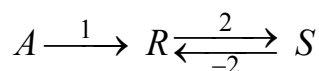
- составить математическую модель объекта оптимизации;
- выбрать критерий оптимизации и составить целевую функцию;
- установить возможные ограничения, которые должны накладываться на переменные;
- выбрать метод оптимизации, который позволит найти экстремальные значения искомых величин.

Ниже приведены примеры нахождения оптимальных условий работы реакционных устройств (непрерывные реакторы идеального смешения и вытеснения), в которых протекает сложная химическая реакция. Рассмотрены варианты решения одной и той же задачи при помощи различных компьютерных технологий: Pascal, Excel, MathCad.

## 2.1. Непрерывный реактор идеального смешения

### 2.1.1. Вариант задания

В реакторе идеального смешения объемом  $1,1 \text{ м}^3$  протекает реакция



Константы скорости  $k_1=0,0082$ ;  $k_2=0,0036$ ;  $k_3=0,0014 \text{ (с}^{-1}\text{)}$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

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

### 2.1.2. Алгоритм решения

Алгоритм решения задания следующий:

1. Задаются степенью конверсии исходного реагента  $A$ .
2. При заданной степени конверсии находят селективность процесса по продукту  $R$ .
3. Рассчитывают выход продукта  $R$ .
4. При заданной степени конверсии рассчитывают скорость подачи реагента  $A$ .

Имея набор значений степени конверсии, выхода и скорости подачи реагента  $A$ , находят оптимальные условия процесса, соответствующие максимальному выходу продукта  $R$ .

1. Текущие концентрации реагентов:

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

$$C_R = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R;$$

$$C_S = C_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R).$$

2. Селективность по продукту  $R$  в реакторе идеального смешения определяется выражением

$$\begin{aligned} \Phi_R &= \Phi_{R, \text{РИС}} = \frac{r_R}{|r_A|} = \frac{r_1 - r_2 + r_{-2}}{r_1} = \\ &= \frac{k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - k_2 C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{РИС}} + k_{-2} C_{A,0} X_A (1 - \Phi_{R, \text{РИС}})}{k_1 C_{A,0} (1 - X_A)} \end{aligned}$$

или

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

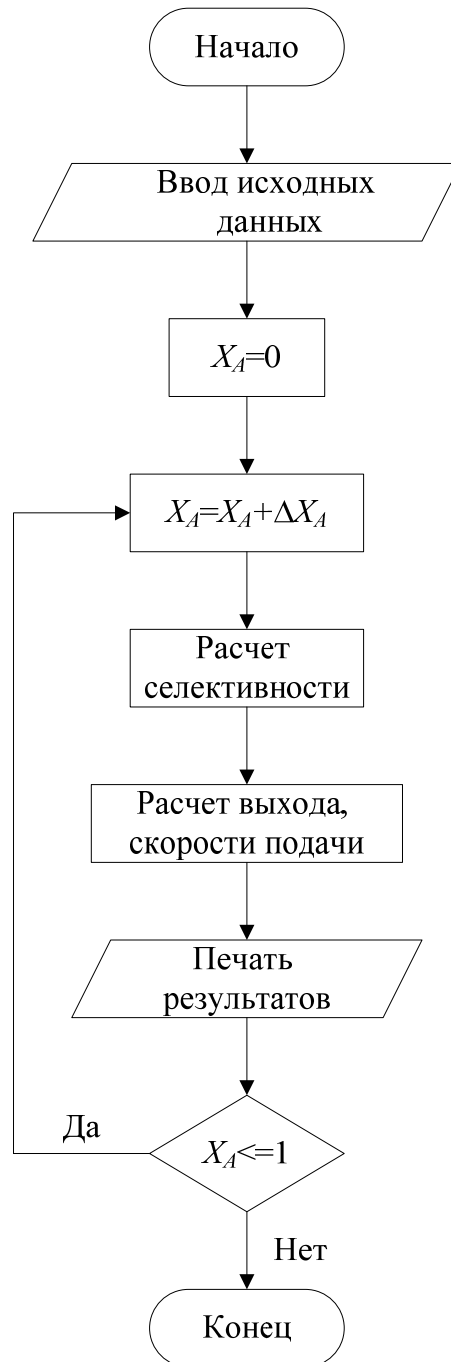
3. Выход по продукту  $R$  рассчитывается по формуле  $X_R = X_A \cdot \Phi_R$ .

Скорость подачи исходного вещества  $A$  можно найти из характеристического уравнения

$$\frac{V}{W_0} = C_{A,0} \frac{X_A}{|r_A|},$$

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

### 2.1.3. Блок-схема расчета



### 2.1.4. Реализация решения

#### *Программа Pascal*

(\*В реакторе идеального смешения объемом 1,1 м3 протекает реакция  
A ----> R <====> S  
Константы скорости (с -1) k1 = 0,0082; k2 = 0.0036; k3 = 0.0014.  
На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю.  
Плотность реакционной смеси не меняется.

Найти максимальный выход по продукту R и скорость подачи исходного вещества A.  
 Ответ: 0,404; 0,0039 м<sup>3</sup>/с. \*)

```

Const k1=0.0082; k2=0.0036; k3=0.0014;
      V=1.1;
Var CA,CR,CRmax,CS,XA,XAmax,SelectivityR,SelectivityRmax,interval:real;
begin
  XA:=0.0;
  CRmax:=0; interval:=0.05;
  writeln ('степень конверсии          выход');
  writeln ('      XA          продукта R');
  while XA<0.99 do begin
    XA:=XA+0.001;
    SelectivityR:=(k1*(1-XA)+k3*XA)/(k1*(1-XA)+k2*XA+k3*XA);
    CR:=SelectivityR*XA;
    if CR>CRmax then begin
      CRmax:=CR;
      XAmax:=XA; SelectivityRmax:=SelectivityR;
    end;
    {печатать текущих результатов расчета}
    if XA >= interval then begin
      writeln (XA:10:3,CR:25:3);
      interval := interval + 0.05;
    end;
  end;
  writeln ('максимальный выход продукта R = ',CRmax:5:3);
  writeln ('наблюдается при степени превращения XA = ',XAmax:5:3);
  (* Расчет относительных концентраций *)
  CA:=(1-XAmax); CS:=XAmax*(1-SelectivityRmax);
  writeln ('относительная концентрация вещества A при этом ',CA:7:3);
  writeln ('относительная концентрация продукта S при этом ',CS:7:3);
end.

```

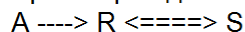
### Результаты расчета

степень конверсии XA	выход продукта R
0.050	0.049
0.100	0.095
0.150	0.140
0.200	0.181
0.250	0.220
0.300	0.255
0.350	0.288
0.400	0.317
0.450	0.342
0.500	0.364
0.550	0.381
0.600	0.394
0.650	0.401
0.700	0.404
0.750	0.401
0.800	0.391
0.850	0.375
0.900	0.352
0.950	0.320

максимальный выход продукта R = 0.404  
 наблюдается при степени превращения XA = 0.698  
 относительная концентрация вещества A при этом 0.302  
 относительная концентрация продукта S при этом 0.294

## Программа Mathcad

18. В реакторе идеального смешения объемом 1,1 м<sup>3</sup> протекает реакция



Константы скорости (с<sup>-1</sup>)  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0,0036$ ;  $k_3 = 0,0014$ .

На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю.

Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,404; 0,0039 м<sup>3</sup>/с.

$$k_1 := 0.0082 \quad k_2 := 0.0036 \quad k_3 := 0.0014 \quad i := 0..10$$

$$X_A := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1.0 \end{pmatrix}$$

$$\text{SelectiveR} := \frac{k_1 \cdot (1 - X_A) + k_3 \cdot X_A}{k_1 \cdot (1 - X_A) + k_2 \cdot X_A + k_3 \cdot X_A}$$

$$\text{YieldR}_i := X_{A_i} \cdot \text{SelectiveR}_i$$

$$\text{YieldS}_i := X_{A_i} \cdot (1 - \text{SelectiveR}_i)$$

	0
0	1
1	0.954
2	0.905
3	0.851
4	0.792
5	0.727
6	0.656
7	0.577
8	0.489
9	0.391
10	0.28

	0
0	0
1	0.095
2	0.181
3	0.255
4	0.317
5	0.364
6	0.394
7	0.404
8	0.391
9	0.352
10	0.28

	0
0	0
1	4.569·10 <sup>-3</sup>
2	0.019
3	0.045
4	0.083
5	0.136
6	0.206
7	0.296
8	0.409
9	0.548
10	0.72

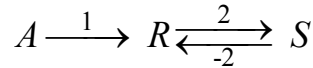
## Программа Excel

См. Приложение Б.

## 2.2. Непрерывный реактор идеального вытеснения

### 2.2.1. Вариант задания

17. В реакторе идеального вытеснения объемом  $1,1 \text{ м}^3$  протекает реакция



Константы скорости  $k_1=0,0082$ ;  $k_2=0,0036$ ;  $k_3=0,0014 \text{ (с}^{-1}\text{)}$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ:  $0,547$ ;  $0,00554 \text{ м}^3/\text{с}$ .

### 2.2.2. Алгоритм решения

Связь между интегральной и дифференциальной селективностью процесса в РИВ дается уравнением

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

При постоянстве объема смеси во время реакции имеем для РИВ следующее характеристическое уравнение:

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

Выражения для  $\phi_{R, \text{РИВ}}^A$  и  $\frac{1}{|r_A|}$  могут быть довольно сложными, и по-

этому получить аналитическое решение вышеприведенных интегралов не всегда возможно. В этих случаях используют численные методы расчета интеграла (например, метод трапеций).

Алгоритм решения задания следующий:

1. Задаются степенью конверсии исходного реагента  $A$ .
2. Рассчитывают текущие концентрации реагентов и скорости отдельных стадий.
3. Рассчитывают дифференциальную селективность процесса по продукту  $R$ , значение обратной скорости  $r_A$  при заданной степени конверсии.

4. Численным методом (методом трапеций) рассчитывают значение интеграла по селективности и интеграла обратной скорости.
5. Рассчитывают выход продукта  $R$ .
6. При заданной степени конверсии рассчитывают скорость подачи реагента  $A$ .

Имея набор значений степени конверсии, выхода и скорости подачи реагента  $A$ , находят оптимальные условия процесса, соответствующие максимальному выходу продукта  $R$ .

1. Текущие относительные концентрации реагентов:

$$C_A = (1 - X_A);$$

$$C_R = X_A \cdot \Phi_R;$$

$$C_S = X_A \cdot (1 - \Phi_R).$$

Скорости отдельных стадий:

$$r_1 = k_1 \cdot C_A; \quad r_2 = k_2 \cdot C_R; \quad r_{-2} = k_{-2} \cdot C_S.$$

2. Селективность по продукту  $R$  в реакторе идеального вытеснения определяется выражением

$$\Phi_R = \frac{r_R}{|r_A|} = \frac{r_1 - r_2 + r_{-2}}{r_1}.$$

Значение обратной скорости процесса определяют по выражению

$$ReverseRate = 1/r_A = 1/r_1.$$

3. Численным методом (методом трапеций) рассчитывают значение интеграла по селективности и интеграла обратной скорости:

$$integralSelectivity := \frac{\Phi_{R,i-1} + \Phi_{R,i}}{2} \cdot dX_A;$$

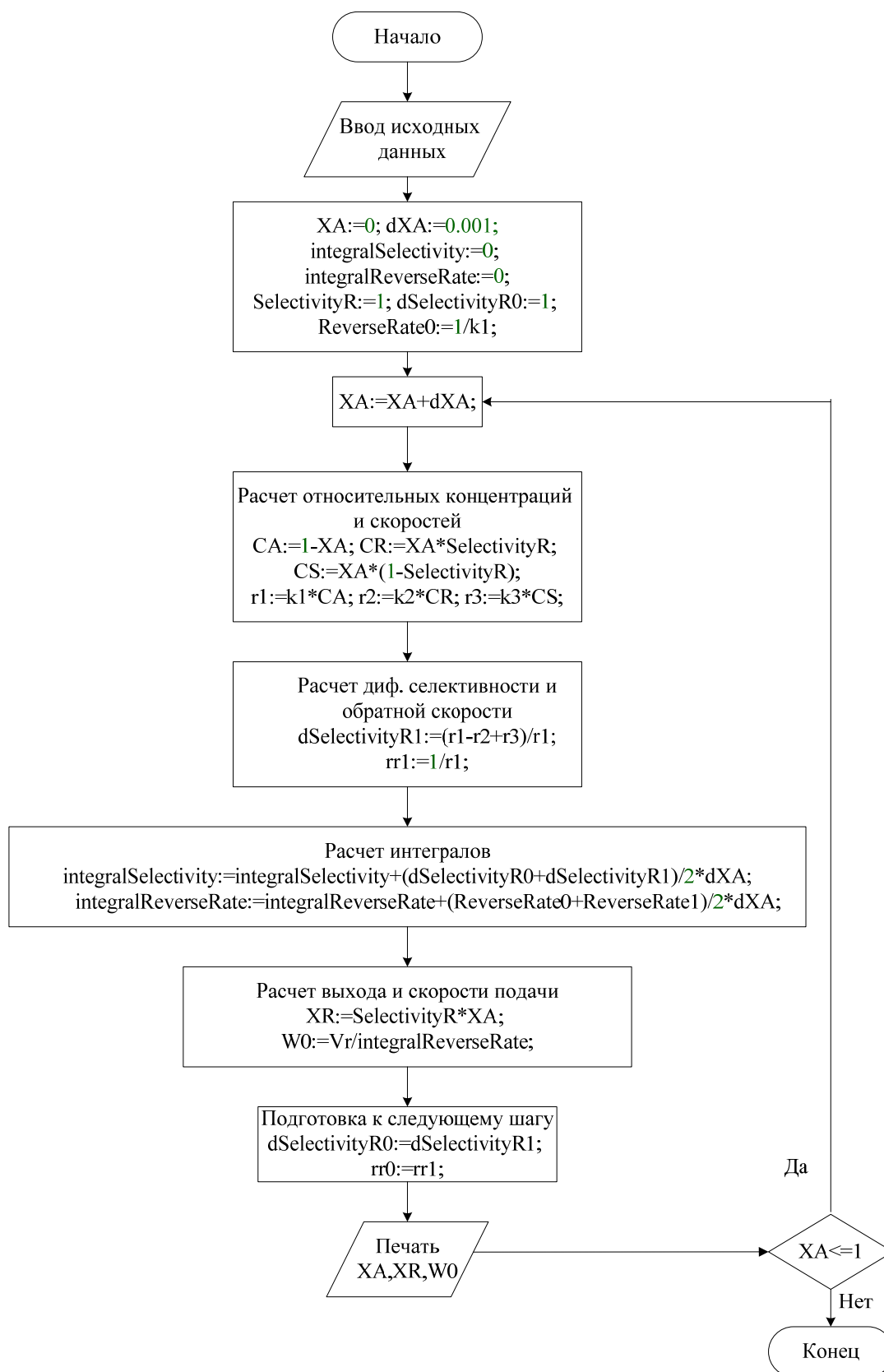
$$integralReverseRate := \frac{ReverseRate_{A,i-1} + ReverseRate_{A,i}}{2} \cdot dX_A.$$

4. Выход по продукту  $R$  рассчитывается по формуле  $X_R = X_A \cdot \Phi_R$ .

Скорость подачи исходного вещества  $A$  можно найти из характеристического уравнения

$$\frac{V}{W_0} = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}, \quad W_0 = \frac{V}{C_{A,0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}}.$$

### 2.2.3. Блок-схема расчета





## 2.1.4. Реализация решения

### Программа Pascal

```
program opt17;
(* 17. В реакторе идеального смешения объемом 1,1 м3 протекает реакция
  A ----> R <====> S
Константы скорости (с-1) k1 = 0,0082; k2 = 0,0036; k3 = 0,0014.
На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю.
Плотность реакционной смеси не меняется.
Найти максимальный выход по продукту R и
скорость подачи исходного вещества A.
Ответ: 0,547; 0,00554 м3/с. *)

const k1=0.0082; k2=0.0036; k3=0.0014;
      Vr=1.1;
var  XA, XAopt, dXA, XR, XRmax, integralReverseRate, integralSelectivity,
     ReverseRate0, ReverseRate1, Xwrite,
     SelectivityR, dSelectivityR0, dSelectivityR1, W0, W0opt : real;
     CA, CR, CS, r1, r2, r3 : real;
begin
  XA:=0; dXA:=0.001;
  integralSelectivity:=0; integralReverseRate:=0;
  SelectivityR:=1; dSelectivityR0:=1;
  ReverseRate0:=1/k1;
  XRmax:=0;
  Xwrite:=0;
  writeln (' степень      выход      скорость подачи');
  writeln (' конверсии XA продукта R      реагента,      м3/с');
  while XA<=0.99 do begin
    XA:=XA+dXA; Xwrite:=Xwrite+dXA;
    CA:=1-XA; CR:=XA*SelectivityR; CS:=XA*(1-SelectivityR);
    r1:=k1*CA; r2:=k2*CR; r3:=k3*CS;
    dSelectivityR1:=(r1-r2+r3)/r1;
    ReverseRate1:=1/r1;
    integralSelectivity:=integralSelectivity+(dSelectivityR0+dSelectivity
R1)/2*dXA;
    integralReverseRate:=integralReverseRate+(ReverseRate0+ReverseRate1)/
2*dXA;
    SelectivityR:=integralSelectivity/XA;
    XR:=SelectivityR*XA; W0:=Vr/integralReverseRate;
    dSelectivityR0:=dSelectivityR1; ReverseRate0:=ReverseRate1;
    if XRmax < XR then begin
      XRmax:=XR; XAopt:=XA; W0opt:=W0; end;
    if Xwrite >= 0.1 then begin
      writeln (XA:10:3, XR:10:3, W0:12:5);
      Xwrite:=Xwrite-0.1;
    end;
  end;
  writeln ('Максимальный выход продукта R,      XR =', XRmax:5:3);
  writeln ('Оптимальная степень конверсии вещества A,      XA
=', XAopt:5:3);
  writeln ('Скорость подачи,      W0 =', W0opt:8:5);
end.
```

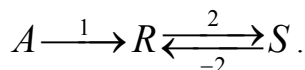
## Результаты расчета

степень конверсии XA	выход продукта R	скорость подачи реагента, м <sup>3</sup> /с
0.100	0.098	0.08561
0.200	0.190	0.04042
0.300	0.277	0.02529
0.400	0.356	0.01766
0.500	0.427	0.01301
0.600	0.485	0.00984
0.700	0.528	0.00749
0.800	0.546	0.00560
0.900	0.520	0.00392

Максимальный выход продукта R, XR = 0.546  
 Оптимальная степень конверсии вещества A, XA = 0.804  
 Скорость подачи, W0 = 0.00553

## Программа Mathcad (вариант 1)

17. В реакторе идеального вытеснения объемом 1,1 м<sup>3</sup> протекает реакция



Константы скорости (с<sup>-1</sup>)  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0,0036$ ;  $k_3 = 0,0014$ .

На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю.

Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,547; 0,00554 м<sup>3</sup>/с.

$$k1 := 0.0082 \quad k2 := 0.0036 \quad k3 := 0.0014 \quad V := 1.1$$

Define a function that determines a vector of derivative values at any solution point (t,C):

$$D(t,C) := \begin{pmatrix} -k1 \cdot C_0 \\ k1 \cdot C_0 - k2 \cdot C_1 + k3 \cdot C_2 \\ k2 \cdot C_1 - k3 \cdot C_2 \end{pmatrix}$$

t0 := 0 Initial value of independent variable

$$C0 := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Vector of initial function values}$$

$$\text{num} := 1 \times 10^3 \quad \text{Number of solution values on [t0, t1]}$$

Solution matrix:

$$\text{Result} := \text{Rkadapt}(C0, t0, 1000, \text{num}, D)$$

**Note:** The function **rkfixed** or **Bulstoer** or **Radau** could also be used here.

t := Result<sup>(0)</sup> Independent variable values

CA := Result<sup>(1)</sup> First solution function values

CR := Result<sup>(2)</sup> Second solution function values

CS := Result<sup>(3)</sup> Third solution function values

	0	1	2	3
0	0	1	0	0
1	1	0.991834	$8.151776 \cdot 10^{-3}$	$1.469522 \cdot 10^{-5}$
2	2	0.983734	0.016208	$5.852306 \cdot 10^{-5}$
3	3	0.9757	0.024169	$1.310997 \cdot 10^{-4}$
4	4	0.967732	0.032036	$2.320452 \cdot 10^{-4}$
5	5	0.959829	0.03981	$3.609835 \cdot 10^{-4}$
6	6	0.951991	0.047492	$5.175422 \cdot 10^{-4}$
7	7	0.944216	0.055082	$7.013527 \cdot 10^{-4}$
8	8	0.936505	0.062583	$9.120502 \cdot 10^{-4}$
9	9	0.928857	0.069993	$1.149274 \cdot 10^{-3}$
10	10	0.921272	0.077315	$1.412665 \cdot 10^{-3}$
11	11	0.913748	0.08455	$1.701872 \cdot 10^{-3}$
12	12	0.906286	0.091697	$2.016542 \cdot 10^{-3}$
13	13	0.898885	0.098759	$2.35633 \cdot 10^{-3}$
14	14	0.891544	0.105735	$2.720892 \cdot 10^{-3}$
15	15	0.884264	0.112626	...

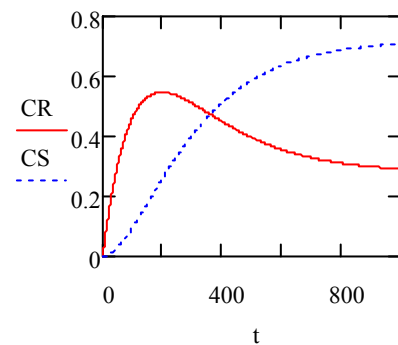
max(CR) = 0.5465

**Оптимальное время контакта - 199 с**  
**Концентрация реагента А, кмоль/м3 - 0.19558**  
**Концентрация продукта S, кмоль/м3 - 0.25788**

XA := 1 - 0.195577 = 0.8044

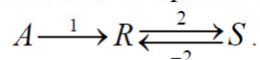
XR := max(CR) = 0.5465

$$W0 := \frac{-V \cdot (k1)}{\ln(1 - XA)} = 5.5276 \times 10^{-3}$$



## Программа Mathcad (вариант 2)

17. В реакторе идеального вытеснения объемом 1,1 м<sup>3</sup> протекает реакция



Константы скорости (с<sup>-1</sup>)  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0,0036$ ;  $k_3 = 0,0014$ .

На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю.

Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,547; 0,00554 м<sup>3</sup>/с.

$k_1 := 0.0082$        $k_2 := 0.0036$        $k_3 := 0.0014$        $V := 1.1$

```
Result(xa) :=
x ← 0
i ← 0
SelectivityR ← 1
dSelectivityR0 ← 1
SelectivityS ← 0
dSelectivityS0 ← 0
ReverseRate0 ← 1/k1
integralR ← 0
integralS ← 0
integral ← 0
while x ≤ xa
    x ← x + 0.001
    i ← i + 1
    CA ← 1 - x
    CR ← SelectivityR·x
    CS ← SelectivityS·x
    r1 ← k1·CA
    r2 ← k2·CR
    r3 ← k3·CS
    dSelectivityR1 ← (r1 - r2 + r3)/r1
    dSelectivityS1 ← (r2 - r3)/r1
    integralR ← integralR + (dSelectivityR0 + dSelectivityR1)·0.001/2
    integralS ← integralS + (dSelectivityS0 + dSelectivityS1)·0.001/2
    SelectivityR ← integralR/x
    SelectivityS ← integralS/x
```

```

ReverseRate1 ← 1 / r1
integral ← integral + (ReverseRate0 + ReverseRate1) · 0.001 / 2
W0 ← V / integral
dSelectivityR0 ← dSelectivityR1
dSelectivityS0 ← dSelectivityS1
ReverseRate0 ← ReverseRate1
Resi,0 ← x
Resi,1 ← SelectivityR
Resi,2 ← SelectivityS
Resi,3 ← SelectivityR · x
Resi,4 ← SelectivityS · x
Resi,5 ← W0
Res

```

	0	1	2	3	4
0	0	0	0	0	0
1	1 · 10 <sup>-3</sup>	0.99978	2.19732 · 10 <sup>-4</sup>	9.9978 · 10 <sup>-4</sup>	2.19732 · 10 <sup>-7</sup>
2	2 · 10 <sup>-3</sup>	0.99956	4.39617 · 10 <sup>-4</sup>	1.99912 · 10 <sup>-3</sup>	8.79234 · 10 <sup>-7</sup>
3	3 · 10 <sup>-3</sup>	0.99934	6.59706 · 10 <sup>-4</sup>	2.99802 · 10 <sup>-3</sup>	1.97912 · 10 <sup>-6</sup>
4	4 · 10 <sup>-3</sup>	0.99912	8.8 · 10 <sup>-4</sup>	3.99648 · 10 <sup>-3</sup>	3.52 · 10 <sup>-6</sup>
5	5 · 10 <sup>-3</sup>	0.9989	1.1005 · 10 <sup>-3</sup>	4.9945 · 10 <sup>-3</sup>	5.5025 · 10 <sup>-6</sup>
6	6 · 10 <sup>-3</sup>	0.99868	1.3212 · 10 <sup>-3</sup>	5.99207 · 10 <sup>-3</sup>	7.92722 · 10 <sup>-6</sup>
Result(0.99) = 7	7 · 10 <sup>-3</sup>	0.99846	1.54211 · 10 <sup>-3</sup>	6.98921 · 10 <sup>-3</sup>	1.07948 · 10 <sup>-5</sup>
8	8 · 10 <sup>-3</sup>	0.99824	1.76323 · 10 <sup>-3</sup>	7.98589 · 10 <sup>-3</sup>	1.41058 · 10 <sup>-5</sup>
9	9 · 10 <sup>-3</sup>	0.99802	1.98455 · 10 <sup>-3</sup>	8.98214 · 10 <sup>-3</sup>	1.7861 · 10 <sup>-5</sup>
10	0.01	0.99779	2.20608 · 10 <sup>-3</sup>	9.97794 · 10 <sup>-3</sup>	2.20608 · 10 <sup>-5</sup>
11	0.011	0.99757	2.42782 · 10 <sup>-3</sup>	0.01097	2.6706 · 10 <sup>-5</sup>
12	0.012	0.99735	2.64977 · 10 <sup>-3</sup>	0.01197	3.17972 · 10 <sup>-5</sup>
13	0.013	0.99713	2.87192 · 10 <sup>-3</sup>	0.01296	3.73349 · 10 <sup>-5</sup>
14	0.014	0.99691	3.09428 · 10 <sup>-3</sup>	0.01396	4.33199 · 10 <sup>-5</sup>
15	0.015	0.99668	3.31685 · 10 <sup>-3</sup>	0.01495	...

$$XA := \text{Result}(0.99)^{\langle 0 \rangle}$$

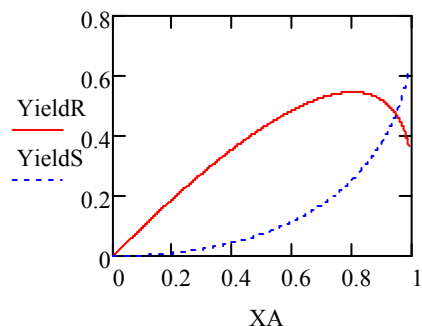
$$\text{YieldR} := \text{Result}(0.99)^{\langle 3 \rangle}$$

$$\max(\text{YieldR}) = 0.546$$

$$\text{YieldS} := \text{Result}(0.99)^{\langle 4 \rangle}$$

$$\text{ConversionA} := 0.80$$

$$W0 := \frac{-V \cdot (k1)}{\ln(1 - \text{ConversionA})} = 5.535 \times 10^{-3}$$



### Рекомендуемая литература

1. Бочкарев В.В. Оптимизация технологических процессов органического синтеза: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 185 с.
2. Бочкарев В.В., Ляпков А.А. Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза: сборник примеров и задач. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 96 с.
3. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
4. Сборник задач по теории химических процессов и реакторов органического синтеза: учеб. пособие / И.А. Козловский, Р.А. Козловский, М.Г. Макаров, Д.В. Староверов, В.Ф. Швец. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 132 с.

# 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## 3.1. Расчет констант равновесия

Для упрощения расчетов во многих термодинамических таблицах приводят величины стандартных энергий Гиббса образования соединений:

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = \Delta H_{f,T}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{f,T}^{\circ}, \quad (3.1)$$

или логарифмов стандартных констант равновесия образования соединений:

$$\lg K_{p,f}^{\circ} = -\frac{\Delta G_f^{\circ}}{2,303 \cdot RT}. \quad (3.2)$$

Входящая в уравнение (3.1) величина  $\Delta S_{f,T}^{\circ}$  – стандартная энтропия образования соединения из элементов при температуре  $T$  – вычисляется по уравнению

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

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

$$\Delta G_r^{\circ} = \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^{\circ}, \quad (3.3)$$

и далее

$$\ln K_p^{\circ} = -\frac{\Delta G_r^{\circ}}{RT}, \quad (3.4)$$

или

$$\lg K_p^{\circ} = \sum_i v_i \cdot \lg K_{p,f,i}^{\circ}. \quad (3.5)$$

Стехиометрические коэффициенты в уравнениях (3.3) и (3.5) берутся со знаком «+» для продуктов реакции и со знаком «-» для исходных реагентов.

Зависимость констант равновесия от температуры:

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \text{ (уравнение изобары)}. \quad (3.6)$$

Допуская, что  $\Delta C_p = 0$ , т. е.  $\Delta H_{r,T}$  в небольшом интервале температур остается величиной постоянной и равной  $\Delta H_{r,T}$  или  $\Delta H_{r,298}$ , для расчета константы равновесия можно применять уравнения:

$$\ln \frac{K_{p,T_2}^{\circ}}{K_{p,T_1}^{\circ}} = \frac{\Delta H_{r,T}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad T_1 \leq T \leq T_2; \quad (3.7)$$

$$\ln \frac{K_{p,T_2}^{\circ}}{K_{p,T_1}^{\circ}} = \frac{\Delta H_{r,298}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad T_1 \leq 298 \text{ К} \leq T_2. \quad (3.7a)$$

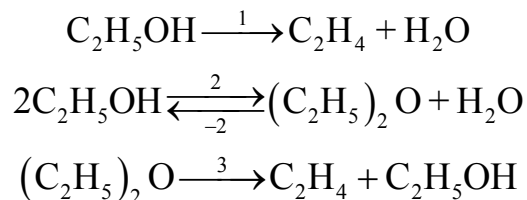
При подстановке в уравнение (3.7a)  $T_1 = 298 \text{ К}$ , с учетом уравнения изотермы, получим выражение

$$\ln K_p^{\circ} = \frac{1}{298 \cdot R} \cdot (\Delta H_{r,298}^{\circ} - \Delta G_{r,298}^{\circ}) - \frac{\Delta H_{r,298}^{\circ}}{RT}. \quad (3.8)$$

### 3.2. Расчет равновесного состава сложных реакций

В подавляющем большинстве реальных процессов органического синтеза одновременно протекают несколько реакций (сложная реакция). Такие процессы характеризуются несколькими стехиометрическими уравнениями и, соответственно, несколькими константами равновесия.

При анализе известной системы сложных реакций прежде всего необходимо определить число *стехиометрически независимых превращений*, уравнения которых нельзя получить комбинацией уравнений других реакций (сложением, вычитанием, умножением стехиометрических коэффициентов на постоянные множители). В большинстве случаев это легко сделать последовательным исключением стехиометрически зависимых реакций. Так, при обратимом превращении уравнение обратной реакции легко получить, умножив на минус единицу уравнение прямой реакции. Следовательно, в этом случае имеется только одно независимое превращение. В системе сложных реакций дегидратации этанола



исключив реакцию  $-2$  (как обратную второй) и реакцию  $3$  (уравнение которой можно получить вычитанием уравнения  $2$  из уравнения  $1$ ), находим, что система имеет лишь две независимые реакции.

В более сложных случаях для определения числа ( $R$ ) стехиометрически независимых превращений используют методы матричной алгебры



ры. Составляют *стехиометрическую матрицу*, строки и столбцы которой соответствуют определенным веществам и реакциям. Для предыдущей системы стехиометрическая матрица будет иметь вид, представленный в табл. 3.1. Ранг стехиометрической матрицы равен числу независимых реакций.

Одновременно с числом независимых реакций определяют равное ему число так называемых *ключевых веществ*, по которым можно полностью охарактеризовать материальный баланс системы. В простой реакции ключевое вещество только одно. В сложных системах выбор независимых реакций и ключевых веществ взаимосвязан и определяется тем, чтобы в каждой независимой реакции участвовало хотя бы одно ключевое вещество и в то же время выбранные ключевые вещества участвовали бы только в одной или в некотором минимуме независимых реакций. Так, для дегидратации этанола выгодно выбрать в качестве независимых реакции 1 и 2, а в качестве ключевых веществ – этилен и диэтиловый эфир. Выбор ключевых веществ зависит также от простоты и точности их аналитического определения.

Таблица 3.1

*Стехиометрическая матрица сложной реакции*

Вещество	Реакция			
	1	2	–2	3
$C_2H_5OH$	–1	–2	2	1
$C_2H_4$	1	0	0	1
$H_2O$	0	1	–1	–1
$(C_2H_5)_2O$	1	1	–1	0

Расчет равновесных концентраций (равновесного состава), удовлетворяющего всем константам равновесия простых реакций, можно проводить несколькими способами. В настоящем пособии рассмотрен только традиционный подход к решению задачи нахождения равновесного состава сложной реакции. С другими способами расчета равновесного состава сложного равновесия можно познакомиться, например, в книге Жорова Ю.М. «Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа».

Если в системе протекает сложная реакция, состоящая из  $k$  простых и характеризующаяся таким же числом констант равновесия  $K_N$  ( $K_p$ ), а число реагирующих веществ  $n$ , то по  $k$  уравнениям закона действующих масс и  $n-k$  дополнительных уравнений связи между концентрация-

ми (количествами) компонентов (см. систему уравнений 3.9) можно определить  $n$  неизвестных равновесных концентраций.

$$\left. \begin{array}{l} K_{N_1} = \prod_i N_i^{v_i} \\ K_{N_2} = \prod_i N_i^{v_i} \\ \dots \\ K_{N_k} = \prod_i N_i^{v_i} \\ \text{уравнение связи}_{k+1} \\ \dots \\ \text{уравнение связи}_n \end{array} \right\} i=1, 2, \dots, n. \quad (3.9)$$

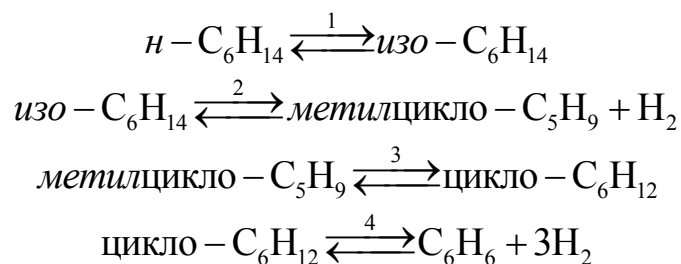
В случае сложного равновесия теплоты и константы равновесия каждой простой стадии (простой реакции) определяют так же, как если бы в системе протекала только эта реакция. Термодинамический расчет констант равновесия и запись уравнений закона действующих масс не вызывает затруднений.

Значительное разнообразие существует в формулировании дополнительных уравнений связи. Наиболее часто используют уравнения стехиометрической зависимости концентраций (количеств) реагирующих компонентов от степени конверсии ключевых веществ и уравнения постоянства числа атомов каждого элемента, входящего в реагирующие вещества. Например, если в молекуле вещества  $A_i$  содержится  $a_{il}$  атомов  $l$  химического элемента и число моль  $A_i$  изменяется от  $n_{i0}$  (исходная смесь) до  $n_i$  (равновесная смесь), то

$$\sum_i a_{il} n_i = \sum_i a_{il} n_{i0}, \text{ или } \sum_i a_{il} (n_i - n_{i0}) = 0. \quad (3.10)$$

Обычно этих условий достаточно, чтобы получить замкнутую систему уравнений.

Например было установлено, что в сложной реакции риформинга  $n$ -гексана протекают четыре независимых реакции:



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

$$K_{N_1} = \frac{N_{\text{изоГ}}}{N_{\text{нГ}}} = \frac{n_{\text{изоГ}}}{n_{\text{нГ}}}, \quad K_{N_2} = \frac{N_{\text{МеЦП}} \cdot N_{\text{H}_2}}{N_{\text{изоГ}}} = \frac{n_{\text{МеЦП}} \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{изоГ}} \cdot \sum_i n_i},$$

$$K_{N_3} = \frac{N_{\text{ЦГ}}}{N_{\text{МеЦП}}} = \frac{n_{\text{ЦГ}}}{n_{\text{МеЦП}}}, \quad K_{N_4} = \frac{N_{\text{Б}} \cdot N_{\text{H}_2}^3}{N_{\text{ЦГ}}} = \frac{n_{\text{Б}} \cdot n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{ЦГ}} \cdot \left( \sum_i n_i \right)^3},$$

где  $\sum_i n_i = n_{\text{нГ}} + n_{\text{изоГ}} + n_{\text{МеЦП}} + n_{\text{ЦГ}} + n_{\text{Б}} + n_{\text{H}_2}$ ; нГ, изоГ, МеЦП, ЦГ, Б, H<sub>2</sub> – н-гексан, изо-гексан, метилциклопентан, циклогексан, бензол, водород соответственно.

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

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

$$14 \left[ (n_{\text{нГ}} - n_{\text{нГ},0}) + (n_{\text{изоГ}} - n_{\text{изоГ},0}) \right] + 12 \left[ (n_{\text{ЦГ}} - n_{\text{ЦГ},0}) + (n_{\text{МеЦП}} - n_{\text{МеЦП},0}) \right] +$$

$$+ 6(n_{\text{Б}} - n_{\text{Б},0}) + 2(n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2,0}) = 0.$$

Система равнений с шестью неизвестными является замкнутой ( $K_{N_i}$  и  $n_{i,0}$  известны) и имеет единственное решение, обладающие физическим смыслом.

После получения замкнутой системы уравнений возникает задача нахождения решения (степеней превращения, химических переменных, масс компонентов). Нужно отметить, что для однопипных изотермических сложных реакций (изомеризация, алкилирование, диспропорционирование и др.) обычно удается получить аналитические решения. Но если число простых реакций велико и они относятся к разным типам (например, дегидрирование и изомеризация), а также для адиабатических реакций приходится прибегать к поисковым методам, что требует применения ЭВМ.

Поисковые методы и, соответственно, методы нахождения равновесных составов по системам уравнений типа (3.9) можно разделить на две основные группы:

- 1) прямой поиск, когда при помощи некоторой итерационной процедуры ищут непосредственно решение системы 3.9;
- 2) непрямой поиск, когда используют хорошо разработанные и достаточно универсальные методы нахождения экстремума функции

многих переменных  $\Phi$ ; при этом нужно сформулировать такую функцию составов  $\Phi(N_1, \dots, N_n)$ , чтобы равновесный состав  $N_1, \dots, N_n$  определял экстремум этой функции.

Из прямых методов достаточно часто применяют метод Ньютона – Рафсона. Метод Ньютона – Рафсона хорошо сходится во многих случаях, легко программируется. Он часто входит в стандартное математическое обеспечение современных ЭВМ.

Непрямые методы основаны на переходе от решения системы алгебраических уравнений к объединяющей их функции многих переменных. Так, если ввести следующие функции:

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

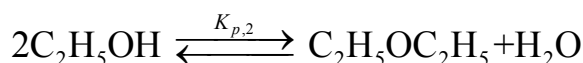
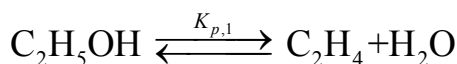
то минимумам этих функций будет отвечать решение системы алгебраических уравнений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = 0, \dots, \frac{\partial \Phi}{\partial x_n} = 0.$$

Метод поиска экстремума функции многих переменных хорошо разработан, и их применение оказывается более простым, чем применение прямого метода поиска.

### Пример расчета равновесного состава

Найти равновесный состав контактного газа для процесса дегидратации этанола при 150 °С и давлении 1 ат



если известно значение констант равновесия при 150 °С:  $K_{p,1} = 10,28$  ат;  $K_{p,2} = 20,04$ .

Наиболее простой общепринятый способ расчета равновесия сложных реакций состоит в следующем:

- 1) составляется таблица материального баланса сложной равновесной реакции (включаются все компоненты, присутствующие в системе);
- 2) составляется система уравнений для расчета (нахождения) неизвестных переменных;
- 3) подходящим методом решается система уравнений;
- 4) рассчитывается равновесный состав.

Обозначим за  $x_1$  – количество этилена, а за  $x_2$  – количество диэтилового эфира в равновесной смеси соответственно;  $p_0$  – общее давление в системе (реакторе).

Таблица 3.2  
Материальный баланс сложной равновесной реакции

Компонент	В исходной смеси	В состоянии равновесия	Мольная доля	Парциальное давление, ат
$C_2H_5OH$	1	$1-x_1-2x_2$	$(1-x_1-2x_2)/(1+x_1)$	$p_0 (1-x_1-2x_2)/(1+x_1)$
$C_2H_4$	0	$x_1$	$x_1/(1+x_1)$	$p_0 x_1/(1+x_1)$
$C_2H_5OC_2H_5$	0	$x_2$	$x_2/(1+x_1)$	$p_0 x_2/(1+x_1)$
$H_2O$	0	$x_1+x_2$	$(x_1+x_2)/(1+x_1)$	$p_0 (x_1+x_2)/(1+x_1)$
Сумма	1	$1+x_1$	1	$p_0/(1+x_1)$

Система уравнений для расчета (нахождения) неизвестных переменных:

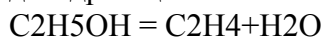
$$K_{p,1} = \frac{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2O}}{P_{C_2H_5OH}} = \frac{p_0 \cdot x_1 \cdot p_0 \cdot (x_1 + x_2) \cdot (1 + x_1)}{(1 + x_1)^2 \cdot p_0 \cdot (1 - x_1 - 2x_2)} = \frac{p_0 \cdot x_1 \cdot (x_1 + x_2)}{(1 + x_1) \cdot (1 - x_1 - 2x_2)};$$

$$K_{p,2} = \frac{P_{(C_2H_5)_2O} \cdot P_{H_2O}}{P_{C_2H_5OH}^2} = \frac{p_0 \cdot x_2 \cdot p_0 \cdot (x_1 + x_2) \cdot (1 + x_1)^2}{(1 + x_1)^2 \cdot p_0^2 \cdot (1 - x_1 - 2x_2)^2} = \frac{x_2 \cdot (x_1 + x_2)}{(1 - x_1 - 2x_2)^2}.$$

Решение системы двух нелинейных уравнений можно провести каким-либо из описанных в литературе способами. Наиболее часто для этой цели используют метод Ньютона – Рафсона. Ниже приведены программы решения данного примера.

### Программа Mathcad

Найти равновесный состав контактного газа для процесса дегидратации этанола при 150 град. С и давлении 1 ат



если известно:

значение констант равновесия при 150 град. С: 10,28 ат; 20,04.

$$P_0 := 1$$

$$K_{p1} := 10.28 \quad K_{p2} := 20.04$$

Enter guess values for the n unknowns:

$$x1 := 0.85 \quad x2 := 0.05$$

Enter the n equations:

Given

$$\frac{(x1 + x2) \cdot x1 \cdot P0}{(1 + x1) \cdot (1 - x1 - 2 \cdot x2)} = Kp1$$

$$\frac{(x1 + x2) \cdot x2}{(1 - x1 - 2 \cdot x2) \cdot (1 - x1 - 2 \cdot x2)} = Kp2$$

vec := Minerr(x1, x2)

Solution:  $\text{vec} = \begin{pmatrix} 0.88151 \\ 0.03829 \end{pmatrix}$

$$x1 := \text{vec}_0 \quad x1 = 0.88151$$

$$x2 := \text{vec}_1 \quad x2 = 0.03829$$

$$\text{NC2H5OH} := \frac{1 - x1 - 2 \cdot x2}{1 + x1} \quad \text{NC2H5OH} = 0.02228$$

$$\text{NC2H4} := \frac{x1}{1 + x1} \quad \text{NC2H4} = 0.46851$$

$$\text{NDEE} := \frac{x2}{1 + x1} \quad \text{NDEE} = 0.02035$$

$$\text{NH2O} := \frac{x1 + x2}{1 + x1} \quad \text{NH2O} = 0.48886$$

### *Программа Pascal*

```
program dehydration1;  
{Найти равновесный состав контактного газа для процесса дегидратации  
этанола  
при 150 оС и давлении 1 ат  
C2H5OH <==> C2H4 + H2O,  
2C2H5OH <==> C2H5OC2H5 + H2O,  
если известно значение констант равновесия при 150 оС:  
Kp1=10,28 ат; Kp2=20,04.}
```

```
Const n=2;  
Type vector= array[1..n] of real;  
TabNby2=array[1..n,1..2] of real;  
matrix= array[1..n,1..n] of real;  
var  
f,x : vector;  
intX : TabNby2;
```

```

    algebrerr      : boolean;
    Kp1,Kp2,p,e    : real;

{ ***** }
{ ***** }

procedure systemUraw(x:vector; var f:vector);
begin
    f[1]:=(x[1]+x[2])*x[1]*p-Kp1*(1+x[1])*(1-x[1]-2*x[2]);
    f[2]:=(x[1]+x[2])*x[2]-Kp2*(1-x[1]-2*x[2])*(1-x[1]-2*x[2]);
end;
{ ***** }
{ ***** }

procedure matinv(a:matrix; var ainvmatrix; n:integer; err:boolean);
var i,j,k:integer;
    e:matrix;
    max:real;
begin
    algebrerr:=false;
    { creating single matrix }
    for i:=1 to n do
        for j:=1 to n do
            e[i,j]:=0.0;
        for i:=1 to n do
            e[i,i]:=1.0;
        { Conversion matrix to triangle }
        for i:=1 to n do
{1} begin
            max:=abs(a[i,i]);k:=i;
            for j:=succ(i) to n do
                if abs(a[j,i])>max then
{2}     begin
                    max:=abs(a[j,i]);k:=j
{2}     end;
            if max<1E-10 then begin algebrerr:=true;exit end;
            if k<>i then
{2}     begin
                for j:=i to n do
{3}     begin
                    max:=a[k,j];
                    a[k,j]:=a[i,j];
                    a[i,j]:=max;
{3}     end;
                for j:=1 to n do
{3}     begin
                    max:=e[k,j];
                    e[k,j]:=e[i,j];
                    e[i,j]:=max;
{3}     end;
            end;
{2}     for j:=succ(i) to n do
                a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
                for k:=1 to n do
                    e[i,k]:=e[i,k]/a[i,i];
                for j:=succ(i) to n do
{2}     begin
                    for k:=succ(i) to n do

```

```

        a[j,k]:=a[j,k]-a[i,k]*a[j,i];
        for k:=1 to n do
            e[j,k]:=e[j,k]-e[i,k]*a[j,i];
{2}    end;
{1} end;
    { ainv calculation}
    for k:=1 to n do
{1} begin
    ainv[n,k]:=e[n,k];
    for i:=pred(n) downto 1 do
{2}    begin
        max:=e[i,k];
        for j:=succ(i) to n do
            max:=max-a[i,j]*ainv[j,k];
        ainv[i,k]:=max;
{2}    end;
{1}    end;
    end; {end procedure matinv}
{ ***** }
{ ***** }
procedure noLineUraw(n: integer; e: real; intX: TabNby2; var f,x: vector);
{ ***** }
{
    Решение системы нелинейных уравнений
    модифицированным методом Ньютона-Рафсона
Система уравнений вводится в процедуре SystemUraw в виде
        F[1] = f(x1,x2,...xn)=0
        F[2] = f(x1,x2,...xn)=0
                ....
        F[N] = f(x1,x2,...xn)=0
Процедура noLineUraw использует при своей работе
процедуру обращения матрицы matinv
N - число уравнений
E - относительная погрешность
X[1..N] - массив значений X(i) (решение системы уравнений)
F[1..N] - массив значений F(i) (значения функций-уравнений для набора
X(i))
intX[1..N,1..2] - матрица интервалов варьирования для каждой переменной
X(i)
{ ***** }
label nachalo, fin;
var
    b,dX,Xopt,Xold    : vector;
    a,ainv             : matrix;
    i,j,iteration,m    : integer;
    xps,h,r,eps,sb    : real;
    SummaSqr,MinSqrF  : real;
    xmin,ssF          : real;
{ ***** }
{ ***** Начало процедуры BoundaryConditions ***** }
PROCEDURE BoundaryConditions;
var    I              : integer;
BEGIN
    (*проверка граничных условий*)
    Randomize;
    for i:=1 to n do begin
        if (x[i]<intx[i,1]) then x[i]:=intx[i,1]+(3+Random(10))*e;
        if (x[i]>intx[i,2]) then x[i]:=intx[i,2]-(3+Random(10))*e;

```



```

end;
end;
{ ***** Конец процедуры BoundaryConditions ***** }
procedure MinSqrFunc;
var i: integer;
begin
SummaSqr:=0;
for i:=1 to n do SummaSqr:=SummaSqr+f[i]*f[i];
if SummaSqr<MinSqrF then
begin
MinSqrF:=SummaSqr;
for i:=1 to n do Xopt[i]:=x[i];
end;
{ writeln(SummaSqr,MinSqrF); }
end;
{ ***** }
{ ***** }
Procedure FuncGoldMin(var FGold, xGold:real; NF:integer);
var i: integer;
begin
case NF of
1: begin
for i:=1 to n do x[i]:=Xold[i]+dx[i]*xGold;
BoundaryConditions;
systemUraw(x,f); MinSqrFunc;
FGold:=SummaSqr;
end;
end; {end case}
end;
{ ***** }
{ ***** }
Procedure MinimumGold (A, B, E:real; var xGold,FGold:real; NF:integer);
{
«Метод золотого сечения»
Процедура GoldMin производит поиск интервала [X1,X2],
в котором лежит точка минимума функции F(x)
}
{F(x) определяется в процедуре FuncGoldMin
A,B - интервал возможного варьирования переменной x
A - нижний предел; B - верхний предел
E - относительная погрешность вычислений
(относительно интервала A - B) (X2-X1)<=E*(B-A)
}
{ ***** }

var interval,t1,t2,xGold0,xGold1,xGold2,xGold3,F1,F2 :real;
begin
{ writeln('MinimumGold begin'); }
t1:=0.3819660113; t2:=1 - t1;
xGold0:=A; xGold1:=A + t1*(B - A);
xGold2:=A + t2*(B - A); xGold3:=B;
FuncGoldMin(F1, xGold1, NF);
FuncGoldMin(F2, xGold2, NF);
interval:=xGold3 - xGold1;
While (interval>E*(B-A)) do begin
If F2 < F1 then begin
interval:=xGold3 - xGold1; xGold0:=xGold1;
xGold1:=xGold2; xGold2:=xGold0 + t2*interval; F1:=F2;
FuncGoldMin(F2, xGold2, NF);
end {end then}
else begin

```

```

        interval:=xGold2 - xGold0; xGold3:=xGold2;
        xGold2:=xGold1; xGold1:=xGold0 + t1 * interval; F2:=F1;
        FuncGoldMin(F1, xGold1, NF);
    end; {end if}
end; {end while}
xGold:=xGold1; FGold:=F1;
{ writeln('MinimumGold end');}
END;
{ ***** }
{ ***** }
begin
    iteration:=0; m:= 50; MinSqrF:=1.0E+37; eps:=e*20;
nachalo:
    systemUraw(x,f); MinSqrFunc;
    if (iteration>3) and (SummaSqr>sb) then
        begin
            MinimumGold(0.1, 1.618, 0.1, xmin, ssF, 1);
        end;
    for i:=1 to n do b[i]:= -f[i]; sb:=SummaSqr;
    for j:=1 to n do
        begin
            xps:=x[j]; h:=eps*abs(xps);
            x[j]:=xps+h;
            systemUraw(x,f);
            for i:=1 to n do a[i,j]:=(f[i]+b[i])/h;
            x[j]:=xps;
        end; { end for j }
    (* подсчет количества итерации *)
    iteration:= iteration+1;
    case iteration of
        7,13,17,23,
        27,31,37,47 : begin
            for i:=1 to n do x[i]:=Xopt[i];
            eps:=eps*0.6180339887; goto nachalo; end;
    end;
    if iteration = m+1 then begin
        writeln('Сделано максимальное число итераций ', iteration-1);
        goto fin; end;
    (* обращение матрицы *)
    matinv(a,ainv,n,algebrerr); for i:=1 to n do for j:=1 to n do
a[i,j]:=ainv[i,j];
    (* определение приращений dx[i] и новых значений x[i] *)
    for i:=1 to n do
        begin
            dx[i]:=0;
            for j:=1 to n do
                dx[i]:=dx[i]+a[i,j]*b[j];
            Xold[i]:=x[i];
            x[i]:=x[i]+dx[i];
        end;
    (*проверка условия сходимости*);
    r:=0;
    for i:=1 to n do
        if abs(dx[i]/x[i])>e then r:=r+1;
    if r=0 then exit;
    BoundaryConditions;
    goto nachalo;
fin: for i:=1 to n do x[i]:=Xopt[i];

```

```

end;
{ ***** }
{ ***** }

begin
  Kp1:=10.28; Kp2:=20.04; p:=1;
  e:=0.000001;

  intx[1,1]:=0.0;intx[1,2]:=1.0;
  intx[2,1]:=0.0;intx[2,2]:=1.0;

  x[1]:=0.88;
  x[2]:=0.005;

  noLineUraw(n,e,intX,f,x);
  writeln('Мольная доля этанола в равн. смеси', (1-x[1]-
2*x[2])/(1+x[1]):10:5);
  writeln('Мольная доля этилена в равн. смеси', x[1]/(1+x[1]):10:5);
  writeln('Мольная доля ДЭЭ в равн. смеси ', x[2]/(1+x[1]):10:5);
  writeln('Мольная доля воды в равн. смеси ', (x[1]+x[2])/(1+x[1]):10:5);
end.

```

### Пример нахождения оптимальных условий осуществления равновесных процессов

В реакторе кипящего слоя проводят газификацию каменного угля смесью  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{CO}_2$  при температуре  $850^\circ\text{C}$  и давлении  $0,101325\text{ МПа}$  (1 ата). Найти соотношение  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси, при котором отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в покидающем реактор газе равно 1,1:1.

Отношение  $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси равно 0,1:1. Считать, что процесс конверсии в реакторе протекает до состояния равновесия.

**Решение.** При конверсии угля смесью газов возможно протекание следующих реакций:



Из этих семи реакций только три независимы. Выше показано, какие комбинации реакций I–III позволяют получить реакции IV–VII. Поэтому при термодинамическом анализе достаточно рассмотреть равновесие только реакций I–III.

Примем, что в исходной газовой смеси содержится 1 кмоль  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha$  кмоль  $\text{CH}_4$ ,  $\beta$  кмоль  $\text{CO}_2$ . Обозначим степень конверсии по реакции I через  $X_1$ ; степень конверсии по реакции II –  $X_2$ ; степень конверсии по реакции III –  $X_3$ . Составим таблицу материального баланса (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Таблица материального баланса газификации каменного угля

Наименование компонента*	Исходная смесь, кмоль	Равновесная смесь, кмоль
CO	–	$X_1 + 2 X_3$
H <sub>2</sub>	–	$X_1 - 2 X_2$
CH <sub>4</sub>	$\alpha$	$\alpha + X_2$
CO <sub>2</sub>	$\beta$	$\beta - X_3$
H <sub>2</sub> O	1	$1 - X_1$
Сумма	$1 + \alpha + \beta$	$1 + \alpha + \beta + X_1 + X_3 - X_2$

\* В таблицу включены только газообразные компоненты.

Система уравнения, составленная из выражений для констант равновесия реакций:

$$K_{p,1} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (3.11)$$

$$K_{p,2} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}; \quad (3.12)$$

$$K_{p,3} = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}_2}}; \quad (3.13)$$

где  $p_{\text{CO}} = p_0 \cdot \frac{X_1 + 2X_3}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}$ ;  $p_{\text{H}_2} = p_0 \cdot \frac{X_1 - 2X_2}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}$ ;

$$p_{\text{CH}_4} = p_0 \cdot \frac{\alpha + X_2}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}$$
;  $p_{\text{CO}_2} = p_0 \cdot \frac{\beta - X_3}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}$ ;
$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_0 \cdot \frac{1 - X_1}{1 + \alpha + \beta + X_1 - X_2 + X_3}$$
;  $p_0$  – давление в аппарате, ата,

является достаточной для определения равновесных степеней конверсии  $X_1, X_2, X_3$ .

Расчет констант равновесия можно проводить по приближенным уравнениям, справедливым для интервала температур 800–1200 К:

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

Решение системы трех нелинейных уравнений (3.11–3.13) можно провести каким-либо из описанных в литературе способами. Наиболее часто для этой цели используют метод Ньютона – Рафсона. Ниже приведена программа решения данного примера.

Алгоритм работы программы:

- вводятся исходные данные – температура, давление, требуемое мольное соотношение H<sub>2</sub>/CO на выходе из реактора;

- проводится расчет констант равновесия;
- при определенном соотношении  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси проводится решение системы нелинейных уравнений (процедура noLineUraw – приведена в Приложении А);
- рассчитывается мольное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ ;
- определяется мольное соотношение  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси методом «золотого сечения» (процедура GoldMin) путем минимизации функции [мольное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  (треб.) – мольное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  (расч.)]<sup>2</sup>.

```

program OptRatio;
const n=3;
Type vector= array[1..n] of real;
      TabNby2=array[1..n,1..2] of real;
      matrix= array[1..n,1..n] of real;
var
  f,x          : vector;
  intX         : TabNby2;
  algebrerr    : boolean;
  KP1,KP2,KP3,p,beta,alfamax,e,RatioOpt,Ratio : real;
  xco,xh2,xch4,xco2,xh2o,sx,T,t0,alfa,Fgold : real;
{ ***** }
{ ***** }
procedure systemUraw(x:vector; var f:vector);
begin
  xco:=x[1]+2*x[3];
  xh2:=x[1]-2*x[2];
  xch4:=x[2]+alfa;
  xco2:=beta-x[3];
  xh2o:=1-x[1];
  sx:=1+beta+alfa+x[1]-x[2]+x[3];
  f[1]:=xco*xh2*p-KP1*(xh2o*sx);
  f[2]:=xch4*sx-KP2*(xh2*xh2*p);
  f[3]:=xco*xco*p-KP3*(xco2*sx);
end;
{ ***** }
procedure matinv(a:matrix; var ainvmatrix; n:integer; err:boolean);
var i,j,k:integer;
    e:matrix;
    max:real;
begin
  algebrerr:=false;
  { creating single matrix }
  for i:=1 to n do
    for j:=1 to n do
      e[i,j]:=0.0;
    for i:=1 to n do
      e[i,i]:=1.0;
    { Conversion matrix to triangle }
    for i:=1 to n do
{1} begin
      max:=abs(a[i,i]);k:=i;
      for j:=succ(i) to n do
        if abs(a[j,i])>max then
{2}   begin

```

```

        max:=abs(a[j,i]);k:=j
{2}   end;
      if max<1E-10 then begin algebrerr:=true;exit end;
      if k<>i then
{2}   begin
        for j:=i to n do
{3}   begin
          max:=a[k,j];
          a[k,j]:=a[i,j];
          a[i,j]:=max;
{3}   end;
        for j:=1 to n do
{3}   begin
          max:=e[k,j];
          e[k,j]:=e[i,j];
          e[i,j]:=max;
{3}   end;
{2}   end;
      for j:=succ(i) to n do
        a[i,j]:=a[i,j]/a[i,i];
        for k:=1 to n do
          e[i,k]:=e[i,k]/a[i,i];
        for j:=succ(i) to n do
{2}   begin
          for k:=succ(i) to n do
            a[j,k]:=a[j,k]-a[i,k]*a[j,i];
          for k:=1 to n do
            e[j,k]:=e[j,k]-e[i,k]*a[j,i];
{2}   end;
{1} end;
      { ainv calculation}
      for k:=1 to n do
{1} begin
        ainv[n,k]:=e[n,k];
        for i:=pred(n) downto 1 do
{2}   begin
          max:=e[i,k];
          for j:=succ(i) to n do
            max:=max-a[i,j]*ainv[j,k];
          ainv[i,k]:=max;
{2}   end;
{1}   end;
      end; {end procedure matinv}
{ ***** }
procedure noLineUraw(n: integer; e: real; intX: TabNby2; var f,x: vec-
tor);
{
      Решение системы нелинейных уравнений
      модифицированным методом Ньютона-Рафсона
      Система уравнений вводится в процедуре SystemUraw в виде
          F[1] = f(x1,x2,...xn)=0
          F[2] = f(x1,x2,...xn)=0
          .....
          F[N] = f(x1,x2,...xn)=0
      Процедура noLineUraw использует при своей работе
      процедуру обращения матрицы matinv
      N - число уравнений
      E - относительная погрешность
      X[1..N] - массив значений X(i) (решение системы уравнений)

```

```

F[1..N] - массив значений F(i) (значения функций-уравнений для набора
X(i))
intX[1..N,1..2] - матрица интервалов варьирования для каждой переменной
X(i)
label nachalo, fin;
var
    b,dX,Xopt,Xold : vector;
    a,ainv          : matrix;
    i,j,iteration,m : integer;
    xps,h,r,eps,sb  : real;
    SummaSqr,MinSqrF : real;
    xmin,ssF        : real;
{ ***** Начало процедуры BoundaryConditions ***** }
PROCEDURE BoundaryConditions;
var I : integer;
BEGIN
(*проверка граничных условий*)
    Randomize;
    for i:=1 to n do begin
        if (x[i]<intx[i,1]) then x[i]:=intx[i,1]+(3+Random(10))*e;
        if (x[i]>intx[i,2]) then x[i]:=intx[i,2]-(3+Random(10))*e;
    end;
end;
{ ***** Конец процедуры BoundaryConditions ***** }
procedure MinSqrFunc;
var i: integer;
begin
    SummaSqr:=0;
    for i:=1 to n do SummaSqr:=SummaSqr+f[i]*f[i];
    if SummaSqr<MinSqrF then
        begin
            MinSqrF:=SummaSqr;
            for i:=1 to n do Xopt[i]:=x[i];
        end;
    { writeln(SummaSqr,MinSqrF); }
end;
{ ***** }
Procedure FuncGoldMin(var FGold, xGold:real; NF:integer);
var i: integer;
begin
    case NF of
        1: begin
            for i:=1 to n do x[i]:=Xold[i]+dx[i]*xGold;
            BoundaryConditions;
            systemUraw(x,f); MinSqrFunc;
            FGold:=SummaSqr;
        end;
    end; {end case}
end;
{ ***** }
Procedure MinimumGold (A, B, E:real; var xGold,FGold:real; NF:integer);
{
    «Метод золотого сечения»
    Процедура GoldMin производит поиск интервала [X1,X2],
    в котором лежит точка минимума функции F(x)
}
{F(x) определяется в процедуре FuncGoldMin
A,B - интервал возможного варьирования переменной x
A - нижний предел; B - верхний предел
E - относительная погрешность вычислений
}

```

```

(относительно интервала A - B) (X2-X1) <= E*(B-A)
{ ***** }
var interval,t1,t2,xGold0,xGold1,xGold2,xGold3,F1,F2      :real;
begin
  { writeln('MinimumGold begin'); }
  t1:=0.3819660113; t2:=1 - t1;
  xGold0:=A; xGold1:=A + t1*(B - A);
  xGold2:=A + t2*(B - A); xGold3:=B;
  FuncGoldMin(F1, xGold1, NF);
  FuncGoldMin(F2, xGold2, NF);
  interval:=xGold3 - xGold1;
  While (interval>E*(B-A)) do begin
    If F2 < F1 then begin
      interval:=xGold3 - xGold1; xGold0:=xGold1;
      xGold1:=xGold2; xGold2:=xGold0 + t2*interval; F1:=F2;
      FuncGoldMin(F2, xGold2, NF);
      end {end then}
    else begin
      interval:=xGold2 - xGold0; xGold3:=xGold2;
      xGold2:=xGold1; xGold1:=xGold0 + t1 * interval; F2:=F1;
      FuncGoldMin(F1, xGold1, NF);
    end; {end if}
  end; {end while}
  xGold:=xGold1; FGold:=F1;
  { writeln('MinimumGold end'); }
END;
{ ***** }
begin
  iteration:=0; m:= 50; MinSqrF:=1.0E+37; eps:=e*20;
nachalo:
  systemUraw(x,f); MinSqrFunc;
  if (iteration>3) and (SummaSqr>sb) then
    begin
      MinimumGold(0.1, 1.618, 0.1, xmin, ssF, 1);
    end;
  for i:=1 to n do b[i]:= -f[i]; sb:=SummaSqr;
  for j:=1 to n do
    begin
      xps:=x[j]; h:=eps*abs(xps);
      x[j]:=xps+h;
      systemUraw(x,f);
      for i:=1 to n do a[i,j]:=(f[i]+b[i])/h;
      x[j]:=xps;
    end; { end for j }
  (* подсчет количества итерации *)
  iteration:= iteration+1;
  case iteration of
    7,13,17,23,
    27,31,37,47      : begin
      for i:=1 to n do x[i]:=Xopt[i];
      eps:=eps*0.6180339887; goto nachalo; end;
  end;
  if iteration = m+1 then begin
    writeln('Сделано максимальное число итераций ', iteration-1);
    goto fin; end;
  (* обращение матрицы *)
  matinv(a,ainv,n,algebrerr); for i:=1 to n do for j:=1 to n do
a[i,j]:=ainv[i,j];

```



```

(* определение приращений dx[i] и новых значений x[i] *)
for i:=1 to n do
  begin
    dx[i]:=0;
    for j:=1 to n do
      dx[i]:=dx[i]+a[i,j]*b[j];
    Xold[i]:=x[i];
    x[i]:=x[i]+dx[i];
  end;
  (*проверка условия сходимости*);
  r:=0;
  for i:=1 to n do
    if abs(dx[i]/x[i])>e then r:=r+1;
  if r=0 then exit;
  BoundaryConditions;
  goto nachalo;
fin: for i:=1 to n do x[i]:=Xopt[i];
end;
{ ***** }
Procedure GoldMin (A, B, E:real; var xGold,FGold:real);
«Метод золотого сечения»
Процедура GoldMin производит поиск интервала [A,B],
в котором лежит решение уравнения F(x)=0
var interval,t1,t2,x0,x1,x2,x3,F1,F2 : real;
{ ***** }
Procedure Fx (var FGold:real; var xGold:real);
begin
  alfa:=xGold;
  noLineUraw(n,e,intX,f,x);
  Ratio:=xh2/xco;
  writeln(alfa:5:3,xco:7:3,xh2:7:3,xch4:7:3,xco2:7:3,xh2o:7:3,Ratio:7:3);
  FGold:=sqr(Ratio-RatioOpt);
end;
{ ***** }
begin
  t1:=0.3819660113; t2:=1 - t1;
  x0:=A; x1:=A + t1*(B - A);
  x2:=A + t2*(B - A); x3:=B;
  Fx(F1, x1); Fx(F2, x2);
  interval:=x3 - x1;
  While interval>E do begin
    If F2 < F1 then
      begin
        interval:=x3-x1; x0:=x1;
        x1:=x2; x2:=x0+t2*interval;
        F1:=F2; Fx(F2,x2);
      end {end then}
    else
      begin
        interval:=x2-x0; x3:=x2;
        x2:=x1; x1:=x0+t1*interval;
        F2:=F1; Fx(F1,x1);
      end; {end if}
    end; {end while}
  xGold:=x1; FGold:=F1;
END;
{ ***** }
{ ***** }

```

```

begin
e:=0.00001;
intx[1,1]:=-1;intx[1,2]:=1;
intx[2,1]:=-1;intx[2,2]:=1;
intx[3,1]:=-1;intx[3,2]:=1;
x[1]:=0.95; x[2]:=0.3; x[3]:=0.01;
t0:=850;      {температура реакции, град. С}
p:=1;        {давление в реакторе, атм.}
RatioOpt:=1.1; {необходимое соотношение H2/CO в равновесной смеси}
beta:=0.1;   {соотношение CO2/H2O в исходной смеси}
T:=t0+273;
Kp1:=exp(ln(10)*(7.54-7120/T));
Kp2:=exp(ln(10)*(-5.6+4600/T));
Kp3:=exp(ln(10)*(9.28-9000/T));
writeln(' alfa   xco   xh2   xch4   xco2   xh2o   h2/co');
GoldMin(0,1,e,alfamax,FGold);
writeln('Необходимое соотношение H2/CO =',RatioOpt:4:2);
writeln('в равновесной смеси достигается при соотношении CH4/H2O
=' ,alfamax:6:3);
end.

```

Таблица 5.4

*Результаты расчета*

Мольное отношение CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O в исходной смеси	Равновесный выход продуктов реакции, моль/моль H <sub>2</sub> O					Мольное отношение H <sub>2</sub> :CO в равновесной смеси
	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H=O	
alfa	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H=O	H <sub>2</sub> /CO
0,382	1,113	1,663	0,030	0,023	0,041	1,495
0,618	1,115	2,108	0,042	0,020	0,045	1,890
0,236	1,111	1,388	0,023	0,026	0,038	1,250
0,146	1,109	1,218	0,019	0,028	0,035	1,098
0,090	1,108	1,113	0,017	0,029	0,034	1,004
0,180	1,110	1,283	0,021	0,027	0,036	1,156
0,125	1,109	1,178	0,018	0,028	0,035	1,062
0,159	1,109	1,243	0,020	0,027	0,036	1,120
0,138	1,109	1,202	0,019	0,028	0,035	1,084
0,151	1,109	1,227	0,020	0,028	0,036	1,106
0,143	1,109	1,212	0,019	0,028	0,035	1,093
0,148	1,109	1,221	0,019	0,028	0,035	1,101
0,149	1,109	1,224	0,019	0,028	0,035	1,103
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,219	0,019	0,028	0,035	1,099
0,147	1,109	1,221	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100

Окончание табл. 5.4

Мольное отношение $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси	Равновесный выход продуктов реакции, моль/моль $\text{H}_2\text{O}$					Мольное отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в равновесной смеси
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100
0,147	1,109	1,220	0,019	0,028	0,035	1,100

Необходимое соотношение  $\text{H}_2/\text{CO} = 1.10$  в равновесной смеси достигается при соотношении  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 0.147$

### Рекомендуемая литература

1. Бочкарев В.В. Оптимизация технологических процессов органического синтеза: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 185 с.
2. Бочкарев В.В., Ляпков А.А. Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза: сборник примеров и задач. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 96 с.
3. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.
4. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 896 с.
5. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.

## **4. НАХОЖДЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКОНОМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ОПТИМИЗАЦИИ**

Важнейшими характеристиками работы промышленного химического реактора являются удельная производительность (количество целевого продукта, образующегося в единицу времени в единице объема реактора) и селективность (доля превращенного сырья, использованного на образование целевого продукта). Для достижения наилучших экономических результатов необходимо добиваться возможно более высоких значений этих показателей. Они зависят от условий работы химического реактора (параметров процесса), к которым относятся температура, давление, начальные концентрации реагентов, степень их превращения (степень конверсии). Существенное значение имеет также тип реактора.

Характер влияния параметров процесса на его результат зависит от особенностей каждой реакции. При этом варьирование параметров процесса нередко приводит к изменению удельной производительности и селективности в противоположных направлениях, а также может приводить к дополнительным затратам на этой или других стадиях технологического процесса, например на стадии разделения реакционной массы или подготовки сырья. Так, снижение степени конверсии или применение избытка второго реагента часто благоприятствуют росту селективности и удельной производительности, но сопровождаются повышенным расходом энергии на выделение и рециркуляцию непревращенных веществ. Применение катализатора увеличивает производительность, но связано с дополнительными материальными затратами. Выбор оптимального типа реактора или организации в нем теплообмена нередко сопровождается увеличением затрат на сооружение и эксплуатацию реакционного узла. Повышение давления газофазных процессов, способствуя росту производительности, а часто и селективности, в то же время вызывает дополнительный расход энергии на компримирование. Изменение температуры, благоприятное для какого-либо из показателей процесса, может обусловить применение более дорогостоящих теплоносителей или конструкционных материалов и т. д. По этим причинам подбор параметров процесса по таким критериям, как максимум удельной производительности и селективности, не может дать удовлетворительных результатов. Единственно надежными

критериями для оптимизации параметров процесса являются экономические факторы. Ими могут быть минимум заводской себестоимости целевого продукта или максимум дохода, полученного от его реализации.

Подбор оптимальных параметров осуществляют с использованием математической модели процесса, в которой заводская себестоимость или доход выражаются в виде функции оптимизируемых параметров. Эта функция может быть построена эмпирически на основании анализа результатов работы промышленной или опытной установки в различных режимах с варьированием параметров. Другой, более надежный и менее затратный путь построения математической модели основан на использовании известных законов природы, лежащих в основе химических и физических процессов, протекающих в реакторе и других аппаратах различных технологических стадий. К ним относятся уравнения химической кинетики и термодинамики, описывающие скорости образования основных и побочных продуктов реакции и состав реакционной массы как функцию температуры, давления, начальных концентраций реагентов и степени их конверсии, уравнения гидродинамических, тепловых и массообменных процессов, сопровождающих реакцию или протекающих в отдельных аппаратах. Эти уравнения используют затем для построения функции себестоимости или дохода, связывающей эти экономические критерии с параметрами процесса. При разработке таких моделей руководствуются общими принципами математического моделирования. Модель должна хорошо описывать реальный процесс и в то же время быть достаточно простой, обеспечивая точность расчетов, не превышающую точность исходных данных.

С помощью математической модели процесса и экономических критериев можно осуществить оптимизацию реакционного узла. Вначале по кинетической модели выбирают несколько наиболее выгодных вариантов организации реакционного узла и область возможного варьирования параметров процесса. Затем для каждого варианта и каждой области варьирования параметров математическую модель исследуют на ЭВМ, получая набор решений, для которых рассчитывают один из принятых для оптимизации экономических критериев.

При оптимизации реакционного узла могут стоять разные задачи. Для проектирования нового производства задается только его мощность по целевому продукту  $F_R$ , и предстоит выбрать оптимальный вариант реализации и все параметры процесса. Более ограниченной является оптимизация уже действующего производства, когда его мощность может меняться, но уже известны условия процесса, например вид и размер оборудования, вид и условия теплообмена, пределы изменения параметров.

Рассмотрим на конкретных примерах несколько реальных решений проблемы оптимизации химико-технологических процессов с использованием простейших моделей.

#### 4.1. Оптимизация концентрации гомогенного катализатора

Изменение концентрации катализатора не влияет на селективность и другие показатели, кроме материальных затрат на катализатор (включая стадию его удаления из реакционной смеси), затрат на капитальные вложения или амортизацию. Поэтому при оптимизации достаточно противопоставить эти статьи расходов.

##### Пример 4.1. Нахождение оптимальной концентрации гомогенного катализатора для заданной мощности производства

Реакция  $A \longrightarrow R$  с кинетическим уравнением  $r \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{Ч}} \right] = 20 \cdot C_k \cdot C_A$

проводится в аппарате полного смешения. Найти оптимальную концентрацию гомогенного катализатора, если  $X_A = 0,95$ ,  $\Pi_k = 4$  руб/кмоль, а отчисления на амортизацию выражаются уравнением

$$Z_{\text{ам}} = (a / 8000)(\Pi_{\text{об},0} + V \cdot \Pi_{\text{об},V}) \text{ [руб / ч]},$$

где  $a = 0,15$  и  $\Pi_{\text{об},V} = 400$  руб/м<sup>3</sup>.

Затраты на катализатор составляют

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

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

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

Следовательно, минимизации подлежит сумма

$$\sum C_{R,\text{пер}} = \frac{1}{F_R} \left[ F_{A,0} \cdot \frac{C_k}{C_{A,0}} \cdot \Pi_k + \frac{a}{8000} \left( \Pi_{\text{об},0} + \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Pi_{\text{об},V}}{k \cdot C_k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} \right) \right] \text{ [руб / кмоль]}.$$

При заданном  $F_R$  и  $X_A$  для нахождения минимума берем производную и приравниваем ее нулю:

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

Итак, оптимальная концентрация катализатора будет равна:

$$C_{k,\text{опт}} = \sqrt{\frac{a \cdot \Pi_{\text{об},V} \cdot X_A}{8000 \cdot k \cdot (1 - X_A) \cdot \Pi_k}} = \sqrt{\frac{0,15 \cdot 400 \cdot 0,95}{8000 \cdot 20 \cdot 0,05 \cdot 4}} = 0,042 \text{ кмоль/м}^3.$$

Из уравнения, выведенного в общем виде, очевидно, что оптимальная концентрация катализатора тем больше, чем выше степень конверсии и цена обслуживания реактора, пропорциональная его объему, а также чем ниже константа скорости и цена катализатора.

При заданной мощности производства оптимизация по критерию максимального дохода даст такие же результаты. Однако для действующей установки с известным объемом реактора, но возможностью варьирования его мощности ( $F_R$ ) результаты получатся иными. Это объясняется тем, что постоянные во времени амортизационные отчисления станут переменными в расчете на единицу продукции.

#### Пример 4.2. Нахождения оптимальной концентрации гомогенного катализатора для переменной мощности производства

Найти для предыдущего примера по критерию себестоимости оптимальную концентрацию катализатора, если все условия остаются прежними, но  $F_R$  и  $F_{A,0}$  могут изменяться, а  $\Pi_{об,0} = 1500$  руб. и  $V = 4$  м<sup>3</sup>.

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

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

При известном объеме реактора  $F_{A,0} \cdot X_A = V \cdot k \cdot C_k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)$ , что дает

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

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

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

В результате получаем такое решение:

$$C_{k,опт} = \sqrt{\frac{a \cdot (\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}) \cdot X_A}{8000 \cdot k \cdot (1 - X_A) \cdot \Pi_k}} = \sqrt{\frac{0,15 \cdot (1500 + 4 \cdot 400) \cdot 0,95}{8000 \cdot 20 \cdot 0,05 \cdot 4}} = 0,059 \text{ кмоль/м}^3.$$

Следовательно, становится более выгодным повышение концентрации катализатора, т. е. некоторая интенсификация производства, что еще сильнее проявляется при использовании критерия максимального дохода.

#### 4.2. Оптимальные концентрации инициатора и температура реакции

При радикально-цепных процессах с квадратичным обрывом цепи и химическим иницированием имеется оптимум концентрации инициатора и температуры реакции. Это объясняется тем, что скорость распада инициатора описывается уравнением  $dC_i/dt = -k_0 \cdot C_i$ , а общая скорость реакции имеет по нему порядок 0,5, например:

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

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

Делением этих выражений друг на друга получаем дифференциальное уравнение:

$$dC_{\text{и}}/dC_A = (k_0/k_{\text{эф}}) \cdot C_{\text{и}}^{0,5} \cdot C_A^{-n_A} \cdot C_Y^{-n_Y}.$$

Оно показывает, что удельный расход инициатора растет с повышением его концентрации и отношения  $k_0/k_{\text{эф}} = \sqrt{k_0 \cdot k_t}/k$ . Обычно энергия активации обрыва цепи равна нулю, для  $k$  она невелика и составляет около 20 кДж/моль, а для стадии распада инициатора достигает 100–120 кДж/моль. Следовательно, для комплекса констант  $k_0/k_{\text{эф}} = \sqrt{k_0 \cdot k_t}/k$  энергия активации  $\Delta E = 0,5E_0 - E$  – величина положительная, а значит, удельный расход инициатора растет с повышением температуры. С другой стороны, снижение концентрации инициатора и температуры ведет к падению интенсивности процесса и росту затрат на капитальные вложения и амортизацию реакционного узла. Противопоставление этих расходов неизбежно приводит к некоторому оптимуму в условиях проведения процесса.

### Пример 4.3

Реакцию  $A+Y \longrightarrow R$  проводят в жидкой фазе в реакторе полного смешения в присутствии инициатора. Реагент  $A$  является растворителем, а  $Y$  – газом, барботирующим через жидкость, вследствие чего их концентрации постоянны. Реакция имеет псевдонулевые порядки по реагентам, и ее скорость описывается уравнением  $r = k_{\text{эф}} \cdot C_{\text{и}}^{0,5}$ . При 350 К константы скорости распада инициатора равны  $k_0 = 2,00 \text{ ч}^{-1}$  и  $k_{\text{эф}} = 10,0 \text{ л}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а энергии активации  $E_0 = 110 \text{ кДж/моль}$  и  $E_{\text{эф}} = 75 \text{ кДж/моль}$ . Определить оптимальные концентрации инициатора и температуру реакции, если оптовая цена инициатора  $\Pi_{\text{и}} = 200 \text{ руб/кмоль}$ , амортизационные отчисления по реакционному узлу описываются уравнением

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

где  $\Pi_{\text{об},V} = 3000 \text{ руб/м}^3$ , степень конверсии инициатора  $X_{\text{и}} = 0,90$  и степень конверсии реагента  $X_A = 0,25$  при  $C_{A,0} = 10 \text{ моль/л}$ .

**Решение.** Из дифференциального уравнения для удельного расхода инициатора получим для реактора полного смешения и заданной кинетики процесса:



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

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

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

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

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

Из часового экономического баланса находим уравнение для суммы переменных затрат:

$$\begin{aligned} \sum C_{R,пер} &= \frac{1}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} \left[ F_{A,0} \cdot \Pi_{и} \cdot + \frac{0,15}{8000} (\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}) \right] = \\ &= \frac{C_{и,0} \cdot \Pi_{и}}{C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{0,15 \cdot \Pi_{об,0}}{8000 \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} + \frac{0,15 \cdot V \cdot \Pi_{об,V}}{8000 \cdot F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R} \end{aligned}$$

При заданной мощности по целевому продукту и селективности второе слагаемое уравнения постоянно, и минимизации подлежит сумма двух других. Объем реактора находим по известному выражению

$$V = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{|r_A|} = \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{k_{эф} \cdot [C_{и,0} \cdot (1 - X_{и})]^{0,5}},$$

что окончательно дает:

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

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

$T, K$	330	335	340	345	350	355
$\sum C_{R,пер}$	2,67	2,58	2,66	2,95	3,48	4,32

Оказывается, что минимум себестоимости достигается при температуре реакции 335 К и начальной концентрации инициатора 0,0105 моль/л.

В действительности задача оптимизации температуры реакции и концентрации инициатора является более сложной. Так, чтобы снизить

расход обычно дорогостоящего инициатора в периодических условиях, в реакторах идеального вытеснения или в каскаде реакторов, выгодно поддерживать постепенно повышающийся профиль температуры. Удельный расход инициатора при значительных его концентрациях снижается за счет уменьшения температуры, производительность реактора на завершающих этапах увеличивается за счет постепенного повышения температуры. Кроме того, можно варьировать и степень конверсии основного реагента, которая также влияет на удельный расход инициатора.

### 4.3. Оптимизация степени конверсии

Эта задача часто является одной из важнейших, поскольку степень конверсии сильно влияет и на удельную производительность реакторов, и на селективность. При оптимизации степени конверсии необходимо рассматривать вместе расходы по реакционному узлу и по смежным стадиям отделения непревращенного реагента и системы его рециркуляции (рис. 4.1). Последние две включают энергетические затраты (работа колонн разделения, компрессоров или насосов, теплообменников), а также возможные непроизводительные потери сырья, зависящие от величины рециркулирующих потоков. При прочих равных условиях можно принять, что упомянутые энергетические затраты пропорциональны величине рециркулирующего потока. Кроме того, в сложных реакциях побочный продукт может иметь определенную ценность, и его следует включать в уравнение экономического баланса.

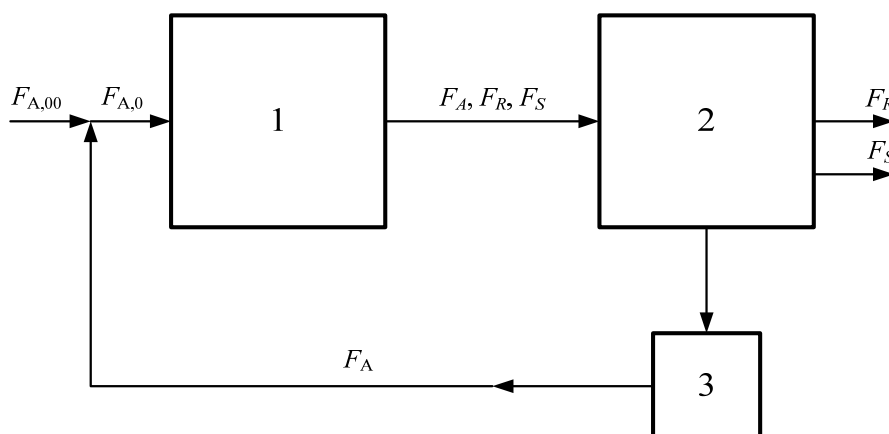


Рис. 4.1. Схема потоков при рециркуляции непревращенного реагента:  
 1 – реакционный узел; 2 – блок отделения непревращенного реагента;  
 3 – блок рециркуляции

#### Пример 4.4

Целевой продукт  $R$  получают при последовательных реакциях первого порядка  $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$  в изотермических условиях в реакторе идеального вы-

теснения объемом  $2,5 \text{ м}^3$ . Из экспериментальных данных известно, что  $k_1 = 0,10 \text{ ч}^{-1}$  и  $k_2/k_1 = 0,5$ . Оптовая цена реагента равна  $\Pi_A = 20 \text{ руб/кмоль}$ , энергетические затраты на выделение и рециркуляцию непревращенного вещества  $A$  составляют  $3 \text{ руб/кмоль}$ , амортизационные отчисления по реакционному узлу, стадии отделения непревращенного вещества  $A$  и его рециркуляции описываются уравнением

$$\sum A_{\text{пер}} = \frac{0,20 \cdot \Pi_{\text{об}}}{8000} \text{ [руб / ч]}, \text{ где } \Pi_{\text{об}} = 50\,000 \text{ руб и } C_{A,0} = 2 \text{ моль/л.}$$

Найти оптимальную степень конверсии в условиях рециркуляции непревращенного реагента  $A$ , если: 1) побочный продукт является бесполезным отходом; 2) побочный продукт утилизируется и его товарная цена составляет  $7 \text{ руб/кмоль}$ .

**Решение.** Из рис. 4.1 находим, что без учета потерь  $F_A = F_{A,0} \cdot (1 - X_A)$ , откуда  $F_{A,0} = F_A + F_{A,00} = F_{A,00} + F_{A,0} \cdot (1 - X_A)$ ,  $F_{A,00} = F_{A,0} \cdot X_A$ ,  $F_R = F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R = F_{A,00} \cdot \Phi_R$ ,  $F_S = F_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R) = F_{A,00} \cdot (1 - \Phi_R)$ .

В соответствии с кинетикой процесса получим для реактора идеального вытеснения

$$\frac{V}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} = \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,0}} \cdot \ln \frac{1}{1 - X_A}, \text{ или } F_{A,0} = \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot V}{-\ln(1 - X_A)},$$

и (см. уравнение 4.25)

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

Часовой экономический баланс по переменным затратам в общем виде будет равен

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

откуда сумма переменных слагаемых себестоимости составит:

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

Подставляя выражение  $F_{A,0} = k_1 \cdot C_{A,0} \cdot V / [-\ln(1 - X_A)]$ , получаем уравнение, связанное со всеми параметрами процесса. По нему при разной степени конверсии  $X_A$  находим каждое из слагаемых.

$X_A$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7
$\Phi_R$	0,974	0,944	0,911	0,873	0,852	0,828	0,775	0,708
$\frac{\Pi_A}{\Phi_R}$	20,54	21,18	21,95	22,91	23,48	24,14	25,81	28,26
$\frac{(1 - \Phi_R)}{\Phi_R} \cdot \Pi_S$	0,19	0,41	0,68	1,02	1,22	1,45	2,03	2,89

$F_{A,0}$	4,746	2,241	1,402	0,979	0,836	0,721	0,546	0,415
$\frac{1,25}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}$	2,71	2,95	3,26	3,66	3,90	4,18	4,93	6,08
$\frac{1 - X_A}{X_A \cdot \Phi_R} \cdot \mathcal{E}_{\text{рец}}$	27,73	12,71	7,68	5,15	4,31	3,62	2,58	1,82
без утилизации	50,98	36,84	32,90	31,72	31,69	31,95	33,32	36,15
с утилизацией	50,79	36,43	32,21	30,70	30,47	30,50	31,29	33,26

Графическое изображение полученных данных представлено на рис. 4.2.

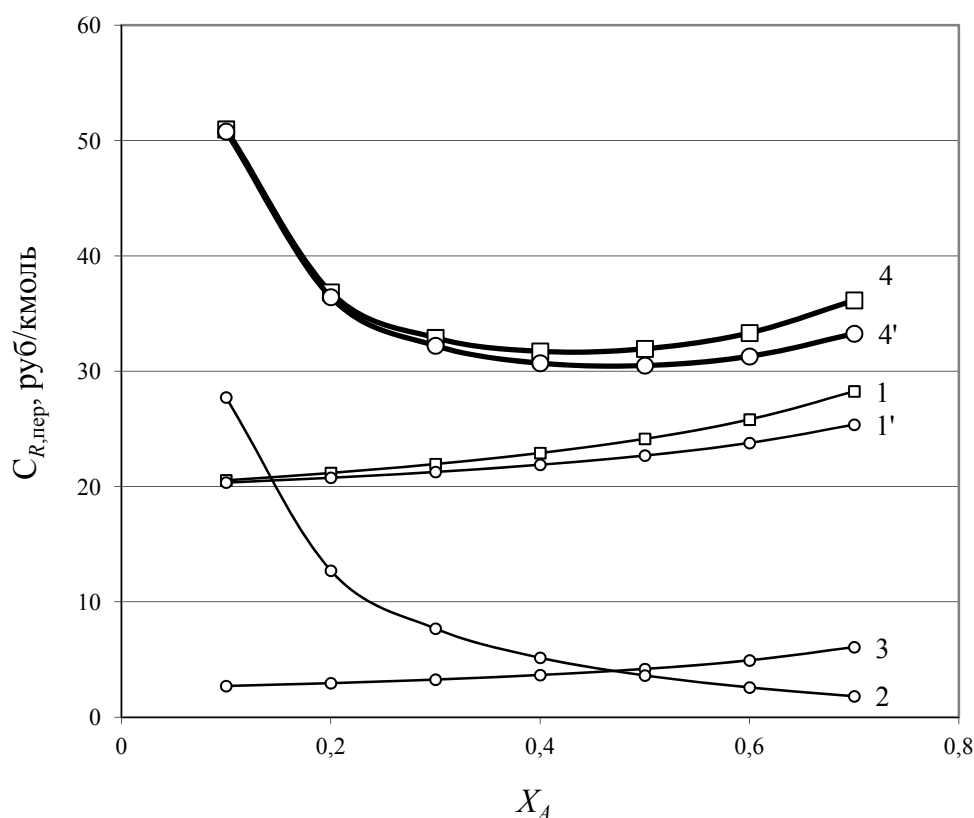


Рис. 4.2. Зависимость переменных слагаемых себестоимости от степени конверсии:

- 1 – материальные затраты без утилизации побочного продукта;
- 1' – то же с утилизацией последнего;
- 2 – энергетические расходы, связанные с отделением и рециркуляцией непревращенных реагентов;
- 3 – амортизационные отчисления;
- 4 – сумма переменных затрат в себестоимости продукта без утилизации побочных продуктов;
- 4' – то же, с утилизацией последних

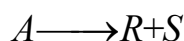
Материальные затраты (1) растут с повышением степени конверсии в связи со снижением селективности, уменьшаясь при утилизации побочных веществ (1'). Амортизационные отчисления также растут с повышением степе-

ни конверсии, но в результате уменьшения удельной производительности установки. Энергетические же затраты увеличиваются при снижении степени конверсии из-за роста рециркулирующего потока. Таким образом, сумма переменных слагаемых себестоимости имеет минимум при определенных степенях конверсии (в рассмотренном примере при  $X_A=0,45$  без утилизации побочного продукта и при  $X_A=0,50$  с утилизацией). Оптимальная степень конверсии увеличивается, если рецикл непревращенного реагента отсутствует (в этом случае слагаемое себестоимости  $\frac{C_A}{\Phi_R}$  превращается в  $\frac{C_A}{(X_A \cdot \Phi_R)}$  и минимум себестоимости находится вблизи степени конверсии, соответствующей максимальному выходу целевого продукта  $X_R=X_A \cdot \Phi_R$ , в данном примере при  $X_A=0,70$ ).

В приведенных в этом разделе примерах оптимизировался только один параметр при постоянстве остальных. В действительности необходимо отыскивать глобальный минимум себестоимости, или удельных приведенных затрат, либо максимум прибыли, являющийся функцией множества параметров процесса. Такая многопараметрическая задача оптимизации выходит за рамки данного курса.

### Пример 4.5

Необратимая реакция



протекает в каскаде из двух реакторов идеального смешения. Исходные данные:  $k=6,57 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ;  $C_{A,0}=0,085 \text{ кмоль/м}^3$ . Производственные затраты на обслуживание двух реакторов идеального смешения, соединенных последовательно, составляют  $0,07 \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ . Цена вещества  $A$  равна  $3500 \text{ руб/кмоль}$ . Определить время пребывания в каскаде при минимальной себестоимости продукта  $R$ , если известно, что объем второго реактора в  $1,68$  раз больше первого.

**Решение.** Себестоимость продукта  $R$  складывается из затрат на обслуживание реакторов каскада и стоимости израсходованного вещества  $A$ , отнесенных к  $1 \text{ кмоль}$  вещества  $R$ :

$$S_R = S_A + S_{\text{обс}} ;$$

$$S_A = \frac{W_0 \cdot C_{A,0} \cdot C_A}{F_R} = \frac{W_0 \cdot C_{A,0} \cdot C_A}{W_0 \cdot C_{A,0} \cdot X_A} = \frac{C_A}{X_A} \text{ [руб/кмоль]};$$

$$S_{\text{обс}} = \frac{V_p \cdot \Pi_{\text{обс}}}{F_R} = \frac{V_p \cdot \Pi_{\text{обс}}}{W_0 \cdot C_{A,0} \cdot X_A} = \frac{\tau \cdot \Pi_{\text{обс}}}{C_{A,0} \cdot X_A} \text{ [руб/кмоль]};$$

$$S_R = \frac{C_A}{X_A} + \frac{\tau \cdot \Pi_{\text{обс}}}{C_{A,0} \cdot X_A} \text{ [руб/кмоль]},$$

где  $W_0$  – объемный расход реакционной массы,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $C_{A,0}$  – начальная концентрация вещества  $A$ ,  $\text{кмоль/м}^3$ ;  $F_R$  – мольный расход вещества  $R$ ,  $\text{кмоль/с}$ ;  $V_p$  – реакционный объем двух реакторов,  $\text{м}^3$ ;  $\Pi_A$  – цена вещества  $A$ ,

руб/кмоль;  $\Pi_{\text{обс}}$  – затраты на обслуживание реакторов, руб·с<sup>-1</sup>·м<sup>-3</sup>;  $\tau$  – суммарное время пребывания в двух реакторах, с;  $X_A$  – суммарная степень конверсии вещества  $A$  в двух реакторах.

Суммарное время пребывания  $\tau$  в двух реакторах равно сумме времени пребывания в каждом реакторе  $\tau = \tau_1 + \tau_2$ ,

где

$$\tau_1 = C_{A,0} \cdot \frac{X_1}{k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_1)} = \frac{X_1}{k \cdot (1 - X_1)} = \frac{V_{\text{pl}}}{W_0},$$

$$\tau_2 = \frac{X_A - X_1}{k \cdot (1 - X_A)} = \frac{1,68 \cdot V_{\text{pl}}}{W_0}.$$

Разделив  $\tau_2$  на  $\tau_1$ , получим  $1,68 = \frac{(1 - X_1) \cdot (X_A - X_1)}{X_1 \cdot (1 - X_A)}$ , или

$$X_1^2 - (2,68 - 0,68 \cdot X_A) \cdot X_1 + X_A = 0.$$

Из корней полученного квадратного уравнения имеет смысл следующий:

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

Задавая конечной степенью конверсии реагента  $A$ , последовательно рассчитываем  $X_1$ ,  $\tau = 2,68 \cdot X_1 / [k \cdot (1 - X_1)]$  и  $S_R$ . Результаты сведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

*Зависимость себестоимости продукта  $R$  от степени конверсии исходного реагента*

$X_A$	$X_1$	$\tau$ , с	$S_R$ , руб/кмоль
0,2	0,081	361	18 984,6
0,3	0,128	597	13 306,8
0,4	0,179	892	10 587,2
0,5	0,238	1273	9096,7
0,6	0,305	1790	8290,8
0,705	0,389	2599	8000,8
0,8	0,484	3832	8319,6
0,9	0,623	6733	10 049,5

Минимальная себестоимость продукта  $R$   $S_R = 8000,8$  руб/кмоль достигнута при  $X_A = 0,705$ . При этом степень превращения в первом реакторе  $X_1 = 0,389$ . Полное время пребывания в каскаде  $\tau = 8000,8$  с.

#### 4.4. Выбор типа реактора

Эта задача является одной из важнейших при проектировании новых производств. При разработке технологической схемы химического производства ключевым вопросом являются выбор типа и конфигурация реактора. Предложено много вариантов классификации реакторов. Основной сле-

дует считать классификацию по фазовому состоянию, в соответствии с которой реакторы могут быть подразделены на следующие группы:

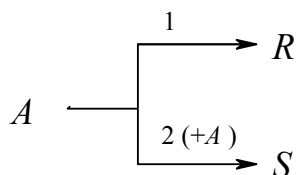
- для проведения гомогенных газовых реакций;
- для проведения гомогенных реакций в жидкой фазе;
- для проведения реакций в газовой фазе над твердым катализатором;
- для проведения реакций в газовой фазе над жидкими катализаторами;
- для проведения реакций между газами и жидкостями над твердыми катализаторами;
- для проведения реакций между газами и жидкостями над жидкими катализаторами и т. д.

Для математического описания и общности расчета реакторов их классифицируют следующим образом:

- реакторы периодического действия полного смешения;
- реакторы непрерывного действия полного смешения;
- реакторы непрерывного действия полного вытеснения.

Тип реактора существенным образом влияет на селективность и выход целевого продукта и в то же время на удельную производительность.

Для примера рассмотрим более подробно систему необратимых параллельных реакций

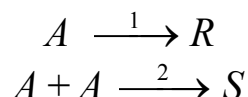


где  $r_1 = k_1 \cdot C_A$  и  $r_2 = k_2 \cdot C_A^2$ , а  $R$  – целевой продукт.

Для целевого синтеза вещества  $R$  кроме высокой степени конверсии выгодно применение реактора идеального смешения. Однако РИС значительно уступает РИВ по удельной производительности. Поэтому при одинаковых удельных затратах на обслуживание реакторов РИВ может оказаться более предпочтительным для выбора, чем РИС, несмотря на меньший выход целевого продукта.

#### Пример 4.6

Жидкофазную параллельную реакцию



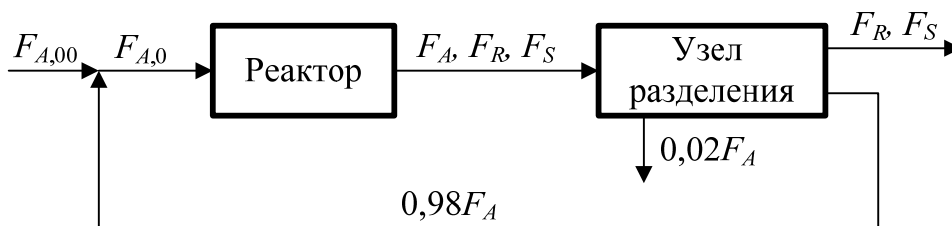
можно проводить в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения объемом  $0,8 \text{ м}^3$ . Производственные затраты на обслуживание обоих типов реакторов одинаковы и составляют  $0,0038 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ . Константы скорости:  $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,002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

входе в реактор –  $1,2 \text{ кмоль/м}^3$ . Цена вещества  $A$  –  $14 \text{ руб/кмоль}$ . Непрореагировавшее вещество  $A$  можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется  $2\%$  вещества  $A$ .

Определить: тип реактора, который обеспечил бы производство продукта  $R$  по минимальной себестоимости; минимальную себестоимость продукта  $R$ ; оптимальные условия проведения процесса: степень конверсии и мольную скорость подачи исходного вещества  $A$ , производительность реакционного узла по продукту  $R$ .

**Решение.** Себестоимость продукта  $R$  складывается из затрат на обслуживание реактора ( $S_{\text{обс}}$ ) и стоимости израсходованного вещества  $A$  ( $S_A$ ), отнесенных к  $1 \text{ кмоль}$  вещества  $R$   $S_R = S_A + S_{\text{обс}}$ .

Блок-схема производства выглядит следующим образом:



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

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

где  $F_R$  – мольный расход вещества  $R$ , кмоль/с;  $V_p$  – реакционный объем реактора,  $\text{м}^3$ ;  $C_A$  – цена вещества  $A$ , руб/кмоль;  $C_{\text{обс}}$  – затраты на обслуживание реактора,  $\text{руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ .

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

селективность для РИС

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

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

$$\begin{aligned} \Phi_{R, \text{РИВ}} &= \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)}{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) + 2 \cdot k_2 \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A)^2} dX_A = \\ &= \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{1}{1 + \frac{2 \cdot k_2 \cdot C_{A,0}}{k_1} \cdot (1 - X_A)} dX_A, \end{aligned}$$



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

$F_{A,0}$  для РИС

$$F_{A,0, \text{РИС}} = \frac{V_p \cdot |r_A|}{X_A} = \frac{V_p \cdot [k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) + 2 \cdot k_2 \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A)^2]}{X_A}$$

и для РИВ

$$F_{A,0, \text{РИВ}} = \frac{V_p}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}} = \frac{V_p}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) + 2 \cdot k_2 \cdot C_{A,0}^2 \cdot (1 - X_A)^2}}.$$

Далее находим  $F_{R, \text{РИС}} = F_{A,0, \text{РИС}} \cdot X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИС}}$ ,  $F_{R, \text{РИВ}} = F_{A,0, \text{РИВ}} \cdot X_A \cdot \Phi_{R, \text{РИВ}}$  и для обоих реакторов рассчитываем  $S_A$ ,  $S_{\text{общ}}$  и  $S$ . Результаты представлены в табл. 4.2.

Ответ: минимальная себестоимость продукта  $R$  23,78 руб/кмоль достигается при проведении процесса в РИВ, при этом мольная скорость подачи реагента  $A$  в реактор  $F_{A,0}$  составляет 0,001566 кмоль/с, степень конверсии – 0,556, производительность по  $R$  – 0,000649 кмоль/с.

Таблица 4.2

*Зависимость себестоимости продукта  $R$  от степени конверсии исходного реагента и от тира реактора*

$X_A$	Селективность		Мольная скорость подачи реагента $A$ , кмоль/с		Производительность по $R$ , кмоль/с		Себестоимость $R$ , руб/кмоль	
	в РИС	в РИВ	в РИС	в РИВ	в РИС	в РИВ	РИС	РИВ
0,1	0,698	0,687	0,012372	0,013261	0,000864	0,000911	27,18	27,39
0,2	0,723	0,699	0,005315	0,006151	0,000768	0,000859	24,88	25,18
0,3	0,749	0,711	0,002993	0,003775	0,000672	0,000805	24,10	24,39
0,4	0,776	0,724	0,001855	0,002582	0,000576	0,000747	23,85	23,99
<b>0,409</b>	<b>0,779</b>	<b>0,725</b>	<b>0,001781</b>	<b>0,002502</b>	<b>0,000567</b>	<b>0,000742</b>	<b>23,85</b>	<b>23,97</b>
0,5	0,806	0,737	0,001190	0,001860	0,00048	0,000686	24,04	23,81
<b>0,556</b>	<b>0,824</b>	<b>0,745</b>	<b>0,000930</b>	<b>0,001566</b>	<b>0,000426</b>	<b>0,000649</b>	<b>24,39</b>	<b>23,78</b>
0,6	0,839	0,751	0,000763	0,001372	0,000384	0,000618	24,83	23,80
0,7	0,874	0,766	0,000471	0,001014	0,000288	0,000544	26,71	24,01
0,8	0,912	0,782	0,000263	0,000733	0,000192	0,000459	31,25	24,61
0,9	0,954	0,799	0,000112	0,000490	0,000096	0,000353	46,37	26,18
0,95	0,977	0,808	0,000052	0,000365	0,000048	0,000280	77,68	28,19

Как видно из результатов расчета, селективность в РИС всегда выше, чем в РИВ. При малых степенях конверсии реагента  $A$  удельные производительности РИС и РИВ не сильно отличаются друг от друга. Поэтому основ-

ной вклад в себестоимость  $R$  при низких степенях конверсии дают затраты на сырье  $S_A$ , значение которых определяется селективностью процесса. При увеличении степени конверсии реагента  $A$  удельная производительность РИС падает быстрее, чем РИВ; затраты на обслуживание РИС возрастают в большей степени, чем аналогичные затраты для РИВ, и при высоких  $X_A$  они становятся преобладающими.

Отметим, что оптимальные условия процесса не сохраняются постоянными – при каждом усовершенствовании производства, при пересмотре оптовых цен на химикаты, энергию и оборудование или при повышении заработной платы они изменяются. Следует добавить также, что научно обоснованная оптимизация по экономическим критериям возможна лишь в случае, когда оптовые или отпускные цены не произвольны, а правильно отражают затраты общественно полезного труда.

Рассмотренные примеры моделирования и оптимизации химико-технологических процессов, несмотря на свою простоту, достаточно близки к реальности и иллюстрируют основные принципы этого метода повышения эффективности химического производства. Эти принципы сохраняются при моделировании и оптимизации значительно более сложных процессов, которые требуют только усложнения моделей и последующих расчетов по ним. В частности, совмещение реакции с переходом реагентов или продуктов в другую фазу и подводом или отводом значительного тепла реакции требует использования в модели уравнений диффузии, массо- и теплопередачи. Эти же уравнения используются для построения моделей аппаратов технологических стадий подготовки сырья и разделения продуктов реакции путем перегонки, ректификации, кристаллизации, экстракции и других процессов.

### Рекомендуемая литература

1. Бочкарев В.В. Оптимизация технологических процессов органического синтеза: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 185 с.
2. Бочкарев В.В., Ляпков А.А. Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза: сборник примеров и задач. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 96 с.
3. Сборник задач по теории химических процессов и реакторов органического синтеза: учеб. пособие / И.А. Козловский, Р.А. Козловский, М.Г. Макаров, Д.В. Староверов, В.Ф. Швец. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 132 с.
4. Швец В.Ф. Математическое моделирование и оптимизация в химической технологии // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 149–154.

## 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ПРОДУКТА ASPEN HYSYS

В основу универсальной системы моделирования HYSYS заложены общие принципы расчетов материально-тепловых балансов технологических схем. Как правило, любое производство состоит из стадий (элементов), на каждой из которых производится определенное воздействие на материальные потоки и превращение энергии. Последовательность стадий обычно описывается с помощью технологической схемы, каждый элемент которой соответствует определенному технологическому процессу (или группе совместно протекающих процессов). Соединения между элементами технологической схемы соответствуют материальным и энергетическим потокам, протекающим в системе. В целом моделирование технологической схемы основано на применении общих принципов термодинамики и кинетики к отдельным элементам схемы и к системе в целом.

HYSYS включает набор следующих основных подсистем, обеспечивающих решение задачи моделирования химико-технологических процессов:

- набор термодинамических данных по чистым компонентам (база данных) и средства, позволяющие выбирать определенные компоненты для описания качественного состава рабочих смесей;
- средства представления свойств природных углеводородных смесей, главным образом – нефтей и газоконденсатов, в виде, приемлемом для описания качественного состава рабочих смесей, по данным лабораторного анализа;
- различные методы расчета термодинамических свойств, таких как коэффициента фазового равновесия, энтальпии, энтропии, плотности, растворимости газов и твердых веществ в жидкостях и фугитивности паров;
- набор моделей для расчета отдельных элементов технологических схем – процессов;
- средства для формирования технологических схем из отдельных элементов;

- средства для расчета технологических схем, состоящих из большого числа элементов, определенным образом соединенных между собой.

Библиотека программы HYSYS содержит данные по более чем 2500 чистым веществам, что дает возможность использовать программу практически для любых технологических расчетов процессов добычи и переработки углеводородного сырья, нефтехимии и химии. На практике при решении задач, характерных для газовой и нефтяной промышленности, используются не более 100 компонентов.

### **5.1. Общие принципы работы с программой**

При первом же знакомстве с программой HYSYS становится очевидным наличие огромного количества «степеней свободы»: имеется очень много способов для решения одной и той же задачи. В то же время действия пользователя являются весьма логичными и исходят из характера решаемой задачи.

Отметим четыре ключевых аспекта, лежащих в основе программы HYSYS:

1. Работа программы является событийно управляемой, что объединяет две важнейшие концепции: интерактивность и постоянный доступ к информации. Интерактивность означает, что информация обрабатывается программой по мере ее ввода с автоматическим выполнением вычислений. В то же время для задания информации нет необходимости обращаться к строго определенному месту в программе. Информация может быть введена или получена тогда, когда это нужно, и из того места, где в данный момент находится пользователь.
2. В программе HYSYS объединены понятия модульных операций с непоследовательным алгоритмом решения. Информация не только обрабатывается в тот момент, когда она оказывается введенной и результаты всех вычислений тут же передаются по схеме, как в направлении технологических потоков, так и в обратном направлении. Операции могут рассчитываться в любом направлении. При необходимости входные переменные операции вычисляются из известных выходных переменных. Результаты вычислений можно видеть сразу. Каждый элемент вычислений можно изучить с любой степенью детализации.
3. Важнейшим атрибутом программы является многосхемная архитектура. В пределах одного расчета можно организовать произвольное количество схем. Это не только позволяет использовать в каждой подсхеме свой пакет свойств, но и расширяет возможно-

сти интерактивного расчета. Большая схема может быть легко разбита на отдельные составляющие и в каждой момент времени пользователь работает с нужным участком технологической схемы.

4. Перечисленные аспекты объединяются объектно-ориентированным построением программы HYSYS. Отделение элементов интерфейса от программного модуля, реализующего инженерные расчеты, означает, что одна и та же информация может быть многократно показана в различных местах. Благодаря постоянной связи между экранами и технологической информацией всякое изменение этой информации мгновенно отражается на всех экранах, где она присутствует. Точно так же, для того, чтобы поменять значение переменной, нет необходимости отыскивать для этого какой-то специальный экран – это можно сделать в любом экране, где выводится эта переменная.

### **5.1.1. Средства представления и анализа свойств нефтей и газовых конденсатов**

Эти средства необходимы, чтобы на основе данных лабораторных исследований свойств нефтей, газоконденсатов и нефтепродуктов получить необходимые данные для адекватного представления этих смесей в моделирующей системе. Потoki углеводородов могут быть определены (заданы) с помощью лабораторных данных разгонки. Обычно эти данные состоят из собственно данных разгонки (ИТК, ASTM D86, ASTM D1160 или ASTM D2887), данных по плотности (средняя плотность и, возможно, кривая плотности) и, может быть, данных по молекулярной массе, содержанию легких компонентов, а также данных по специальным товарным свойствам, таким как температура застывания и содержание серы. Эта информация используется для генерации набора дискретных псевдокомпонентов, которые потом применяются для представления состава каждого потока, характеризуемого кривой разгонки.

### **5.1.2. Методы расчета термодинамических свойств**

Моделирующая система HYSYS включает различные методы расчета термодинамических свойств, таких как константа фазового равновесия, энтальпия, энтропия, плотность, растворимость газов и твердых веществ в жидкостях и фугитивность паров. Имеются почти все опубликованные в литературе методы, а также специально разработанные методы, лицензированные у третьих фирм. Представленные в программе методы включают в себя:

- уравнения состояния, такие как метод Пенга-Робинсона для расчета коэффициентов фазового равновесия, энтальпий, энтропий и плотностей;

- обобщенные корреляции, такие как метод расчета коэффициентов фазового равновесия Чао – Сидера и метод расчета плотности жидкости API, методы коэффициентов активности жидкости, такие как метод NRTL (Non-Random Two-Liquid – неслучайное двухжидкостное) для расчета коэффициента фазового равновесия;
- специальные методы расчета свойств специфических систем компонентов, таких как спирты, амины, гликоли и системы кислой воды.

Наиболее часто для моделирования процессов добычи, транспортировки и переработки природного газа и нефти используется уравнение состояния Пенга–Робинсона или его расширенная модификация, реализованная в программе HYSYS.

### **5.1.3. Средства моделирования отдельных процессов и аппаратов**

Как правило, от состава средств моделирования отдельных процессов зависят функциональные возможности всей моделирующей системы. В основном все моделирующие системы включают средства для моделирования следующего набора процессов:

- ректификационных колонн произвольной конфигурации, включая колонны с расслаивающимися на тарелках жидкостями и с химическими реакциями на тарелках; нефтяных колонн, гидравлики ректификационных колонн с ситчатыми, клапанными и колпачковыми тарелками и насадочных колонн;
- теплообменных аппаратов различных типов: нагревателей, холодильников, ребойлеров с паровым пространством, конденсаторов, воздушных холодильников;
- трубопроводов различных конфигураций (от горизонтальных до вертикальных), с использованием совершенных методов расчета гидравлических сопротивлений двухфазных потоков;
- реакторов: идеального вытеснения и идеального смешения, равновесных, стехиометрических, причем реакции могут протекать в трубе, в произвольной емкости, на тарелке ректификационной колонны.

С помощью большого набора встроенных утилит возможен расчет:

- условий гидратообразования и его ингибирования, образования твердой углекислоты;
- точки росы по воде и углеводородам;
- товарных свойств нефтепродуктов;
- размеров емкостей и трубопроводов;
- нестационарного процесса сброса давления из емкости или системы емкостей в аварийном режиме.

#### **5.1.4. Построение технологических схем из отдельных элементов**

Система HYSYS имеет графический интерфейс, позволяющий формировать схемы непосредственно на экране компьютера, выбирая элементы из списка и соединяя их в определенном порядке. Этот интерфейс называется окном PFD (Process Flowsheet Diagram, технологическая схема).

#### **5.1.5. Расчет технологических схем**

Любая задача моделирования эквивалентна большой системе нелинейных одновременно решаемых уравнений. Эта система включает расчет всех необходимых термодинамических свойств для всех потоков, расходов и составов с применением выбранных моделей расчета свойств и процессов. В принципе, возможно решение всех этих уравнений одновременно, но в моделирующих системах обычно используется другой подход: каждый элемент схемы решается с применением наиболее эффективных алгоритмов, разработанных для каждого случая.

При расчете системы взаимосвязанных аппаратов в HYSYS последовательность расчета элементов определяется автоматически (или может быть задана пользователем). При наличии рециклов создается итерационная схема, в которой рецикловые потоки разрываются и создается последовательность сходящихся оценочных значений. Эти значения получаются замещением величин, рассчитанных при предыдущем просчете схемы (метод простого замещения) или путем применения специальных методов ускорения расчета рециклов – Вегштейна (Wegstein) и Бройдена (Broyden).

### **5.2. Моделирование и оптимизация процесса каталитической паровой конверсии метана**

**Синтез-газ** – смесь монооксида углерода и водорода. В промышленности получают паровой конверсией метана, парциальным окислением метана, газификацией угля. В зависимости от применяемого сырья и вида конверсии (водяным паром или нестехиометрическим количеством кислорода) соотношение компонентов в газовой смеси изменяется в широких пределах.

Основные области использования синтез-газа: получение монооксида углерода (для синтеза органических веществ), водорода (для производства аммиака), производство метанола, оксосинтез, синтез Фишера – Тропша.

**Пример.** Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при 860 °С и давлении 16 ата. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение  $H_2:CO$

в конвертированном газе равно 3,5:1. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



**Решение.** Решение этой задачи при помощи программного комплекса Aspen HYSYS осуществляется в несколько этапов:

- 1) создание набора единиц измерения;
- 2) выбор компонентов;
- 3) выбор термодинамического пакета свойств;
- 4) создание набора реакций;
- 5) задание сырьевых потоков;
- 6) задание и расчет смесителя и перегревателя;
- 7) задание и расчет равновесного реактора при фиксированном мольном соотношении водяного пара к метану;
- 8) нахождение мольного соотношения водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в конвертированном газе равно 3,5:1 (оптимизация процесса).

В настоящем примере рассматривается схема получения синтез-газа паровой конверсией метана (рис. 5.1).

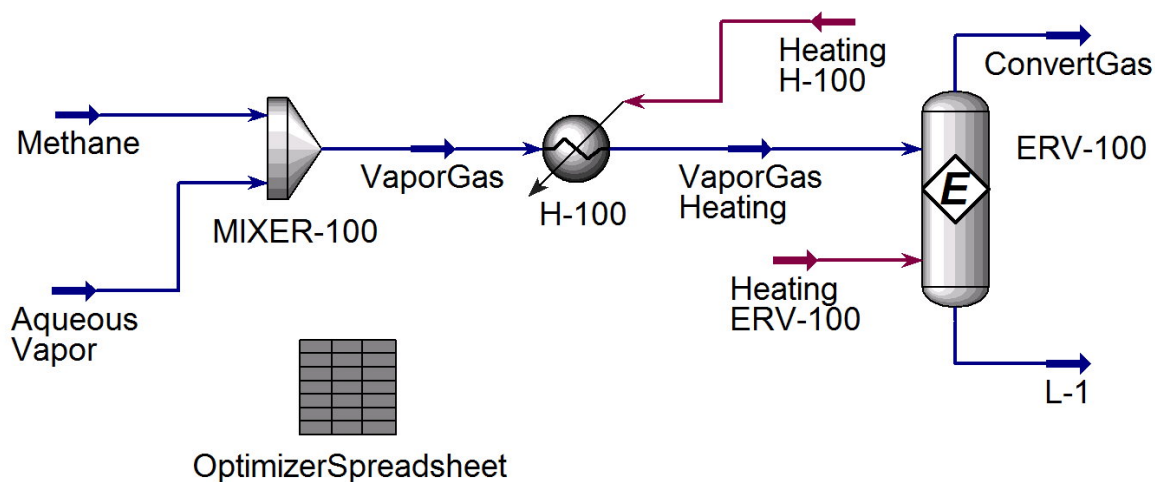


Рис. 5.1. Технологическая схема конверсии метана водяным паром

Метан (20 °С; 16,5 ата) смешивается с перегретым водяным паром (350 °С; 16,5 ата) в смесителе Mixer-100, и парогазовая смесь поступает в подогреватель H-100, где нагревается до температуры 540 °С. Подогретая парогазовая смесь далее поступает в реактор ERV-100, где на никелевом катализаторе при температуре 860 °С происходит конверсия метана до синтез-газа. Время контакта (в промышленных реакторах) выбирается достаточно большим, чтобы в реакционной системе установилось динамическое равновесие между исходными реагентами и продуктами реакции.



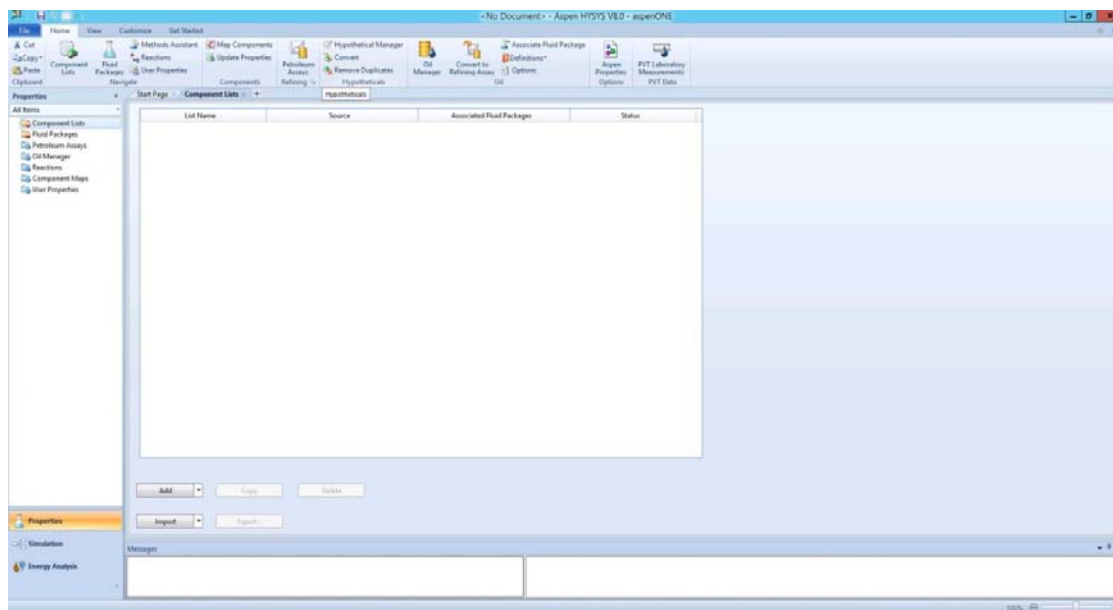


Рис. 5.2. Окно «Новая задача (случай)»

Чтобы начать новую задачу, выберите из меню «**File** > **New** > **Case**». На экране появится стартовый лист новой задачи (рис. 5.2).

### 5.2.1. Создание набора единиц измерения

Из меню «**File**», выберите «**Options**». Это откроет окно «**Simulation Options**».

В первой колонке выбираем «**Units Of Measure**» (рис. 5.3).

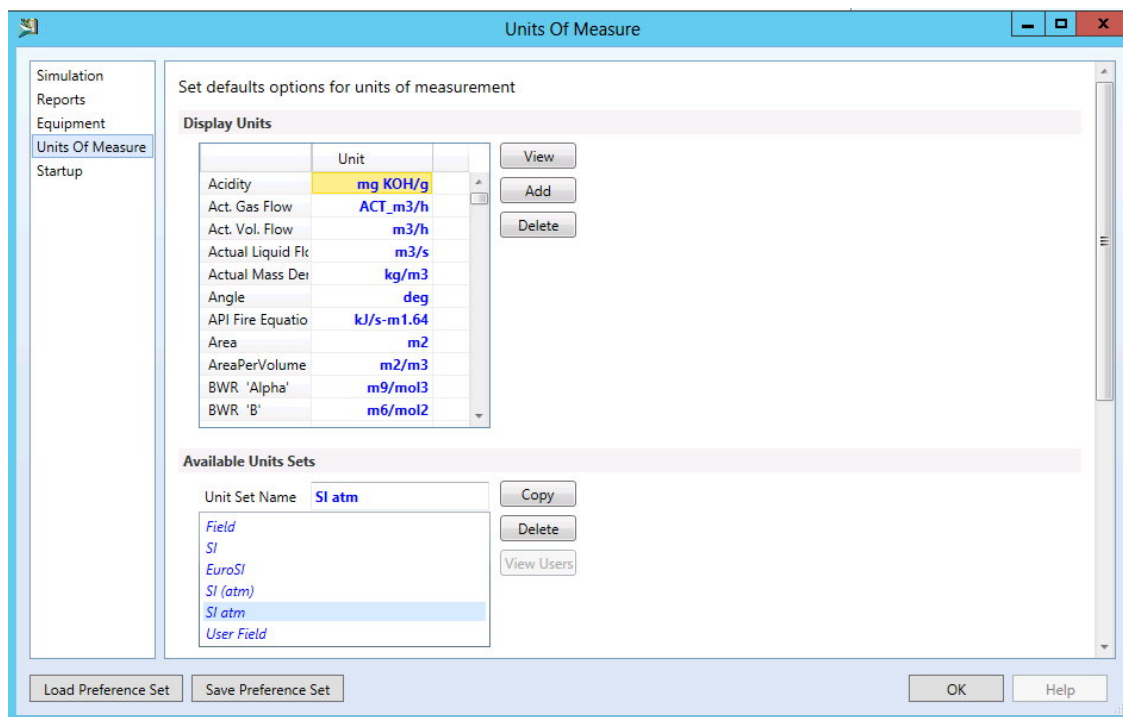


Рис. 5.3. Окно «Единицы измерений»

Из списка доступных наборов, выберите набор единиц, который Вы желаете использовать для моделирования. Выбираем «SI atm». Нажимаем «ОК». Система единиц измерений – SI, единица измерения давления – атм, единица измерения температуры – °C.

### 5.2.2. Выбор компонентов

В стартовом листе (см. рис. 5.2) выбираем «Component Lists», нажимаем кнопку «Add».

Существует несколько способов выбора компонентов. Один из них – использование возможности поиска по шаблону. В поле «Search for» (рис. 5.4) вводите имя или формулу компонента, пока нужный компонент не окажется первым в списке. Дважды щелкните по компоненту курсором мыши или нажмите кнопку «Add». Компонент окажется в списке выбранных компонентов. Имейте в виду, что каждый компонент имеет условное имя (тривиальное название), полное имя (номенклатурное название) и формулу. Поиск можно проводить по любому имени или формуле.

В появившемся окне (рис. 5.4) выбираем компоненты реакционной системы: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>.

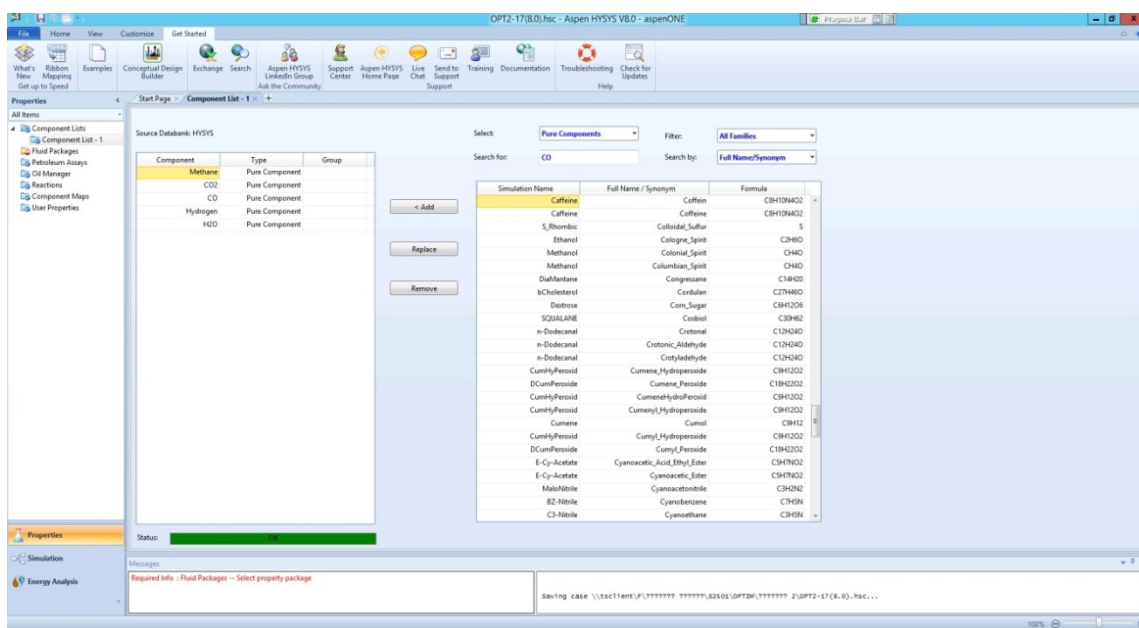


Рис. 5.4. Окно выбора компонентов «Component Lists»

Ошибочно добавленный компонент можно убрать из этого списка, выделив его, а затем нажав на кнопку «Remove» или нажав клавишу <Delete> на клавиатуре.

Набор выбранных компонентов сохраняется под именем «Component List-1».

### 5.2.3. Выбор термодинамического пакета свойств

В стартовом листе выбираем «**Fluid Packages**».

В появившемся окне (рис. 5.5) выбираем термодинамический пакет **Peng-Robinson**. Выбранный пакет свойств сохраняется в задаче под именем «Basis-1». По умолчанию вновь созданный пакет свойств поставлен в соответствие главной задаче.

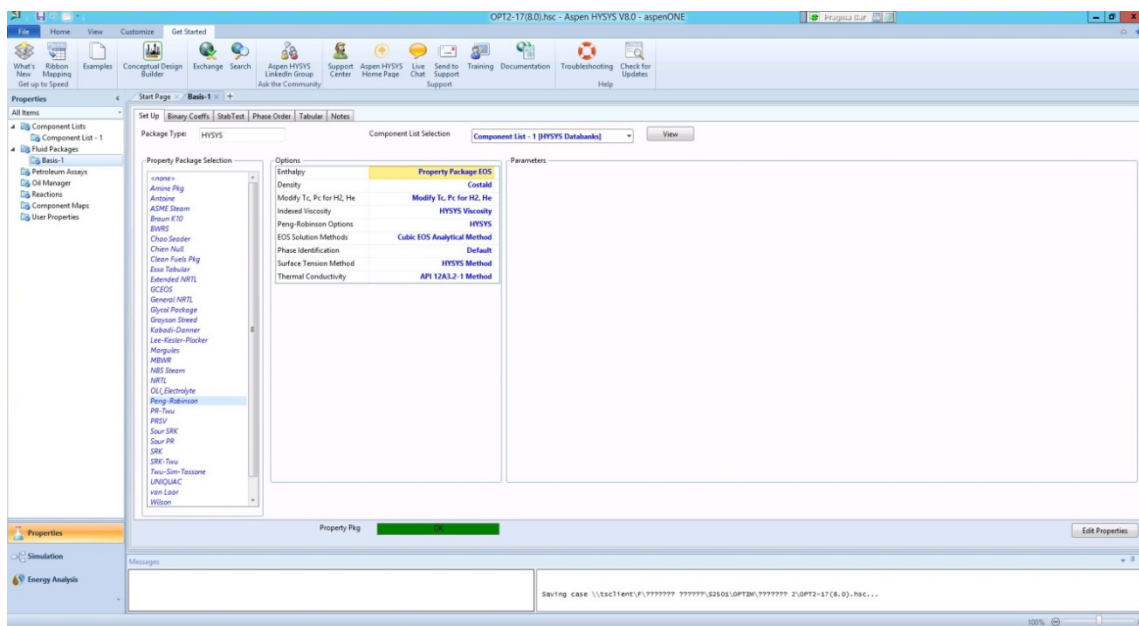


Рис. 5.5. Окно выбора пакета свойств

HYSYS позволяет экспортировать созданный пакет свойств и сохранить его в файле с расширением **.frk**. В дальнейшем этот пакет свойств может использоваться в других задачах.

### 5.2.4. Создание набора реакций

В стартовом листе выбираем «**Reactions**» (см. рис. 5.6).

При помощи кнопок «**Add**», «**Delete Set**», «**Copy Set**», «**Add to FP**», «**Detach from FP**», «**Import Set**», «**Export Set**» можно добавить, удалить, скопировать набор реакций, добавить набор реакций к задаче, отключить набор, импортировать и экспортировать набор.

Нажимаем кнопку «**Add**».

В появившемся окне (см. рис. 7.7) выбираем «**Equilibrium**» и нажимаем кнопку «**Add Reaction**». Закрываем дочернее окно «**Reactions**».

В окне менеджера реакций появляется добавленная равновесная реакция «**Rxn-1**».

Дважды щелкаем левой кнопкой мыши на «**Rxn-1**». Появляется новое дочернее окно «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**», лист «**Stoichiometry**».

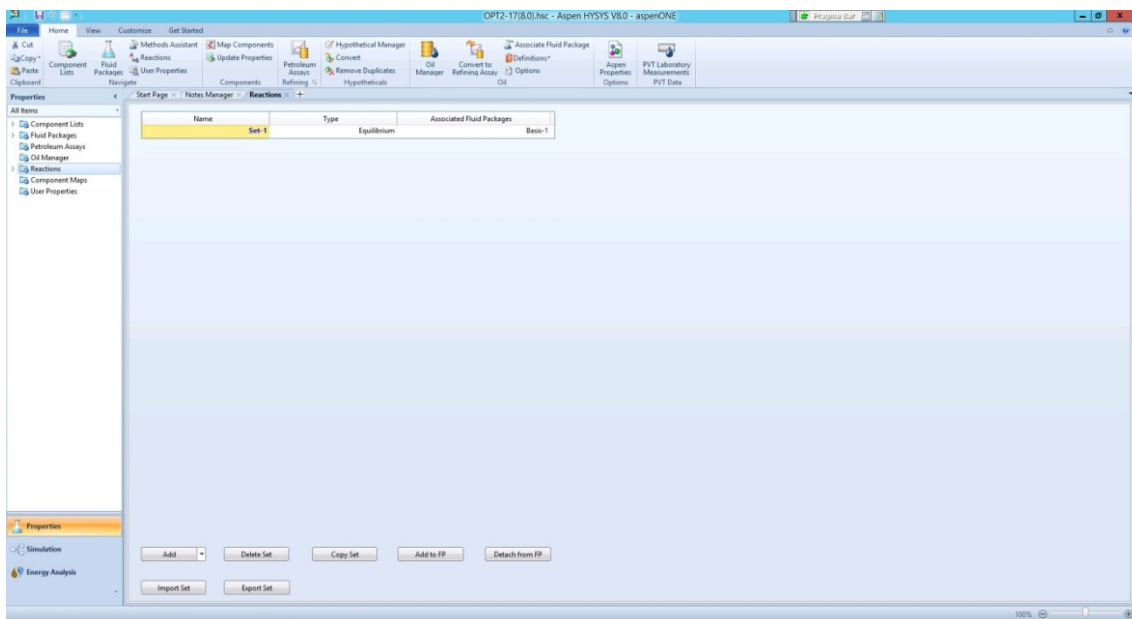


Рис. 5.6. Окно менеджера реакций

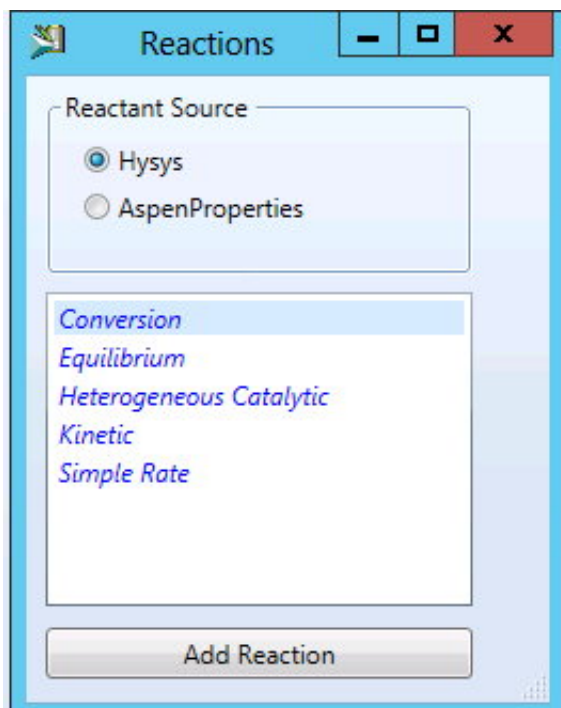
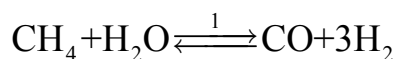


Рис. 5.7. Окно выбора типа реакций «Reactions»

Нажимаем на «**\*\*Add Comp\*\***» и выбираем компоненты для первой реакции: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>.



В колонке «**Stoich Coeff**» вводим стехиометрические коэффициенты для каждого компонента: со знаком «-» – для исходных реагентов; со знаком «+» – для продуктов реакции (рис. 5.8).

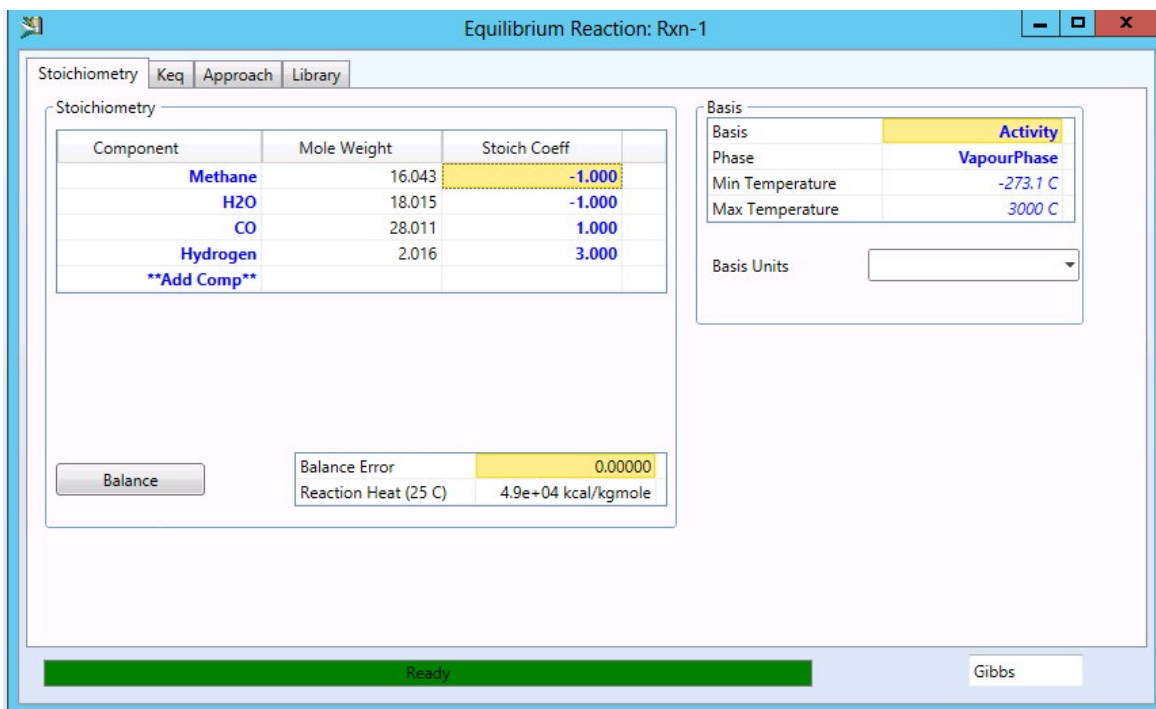


Рис. 5.8. Дочернее окно «Equilibrium Reaction: Rxn-1», лист «Stoichiometry»

В дочернем окне «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**» нажимаем на лист «**Keq**» (рис. 5.9).

На этом листе можно выбрать различные способы расчета константы равновесия  $K_p$  для реакции **Rxn-1**.

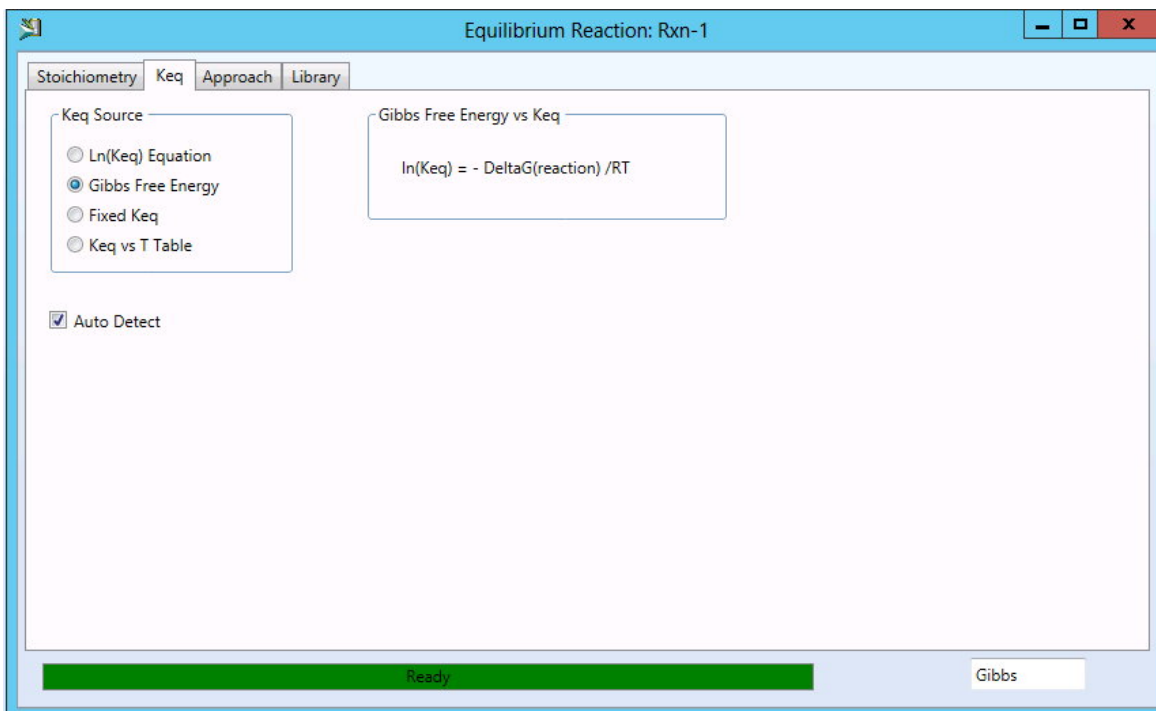


Рис. 5.9. Дочернее окно «Equilibrium Reaction: Rxn-1», лист «Keq»

При выборе «**Ln(Keq) Equation**» константа равновесия определяется по эмпирическому уравнению

$$\text{Ln}(Keq) = a + b ,$$

где  $a = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T$ ;  $b = E \cdot T^2 + F \cdot T^3 + G \cdot T^4 + H \cdot T^5$ ;  $A, B, C, D, E, F, G, H$  – константы эмпирического уравнения;  $T$  – температура, К.

При выборе «**Gibbs Free Energy**» константа равновесия определяется по уравнению

$$\text{Ln}(Keq) = -\frac{\Delta G(\text{reaction})}{RT} ,$$

где  $\Delta G(\text{reaction})$  – значение свободной энергии Гиббса реакции, определяемой по внутренней базе данных HYSYS;  $T$  – температура, К.

При выборе «**Fixed Keq**» константа равновесия имеет фиксированное значение и не зависит от температуры.

При выборе «**Keq vs. T Table**» константа равновесия определяется по табличным данным пользователя.

Выбираем «**Gibbs Free Energy**».

В дочернем окне «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**» нажимаем на лист «**Approach**» (рис. 5.10).

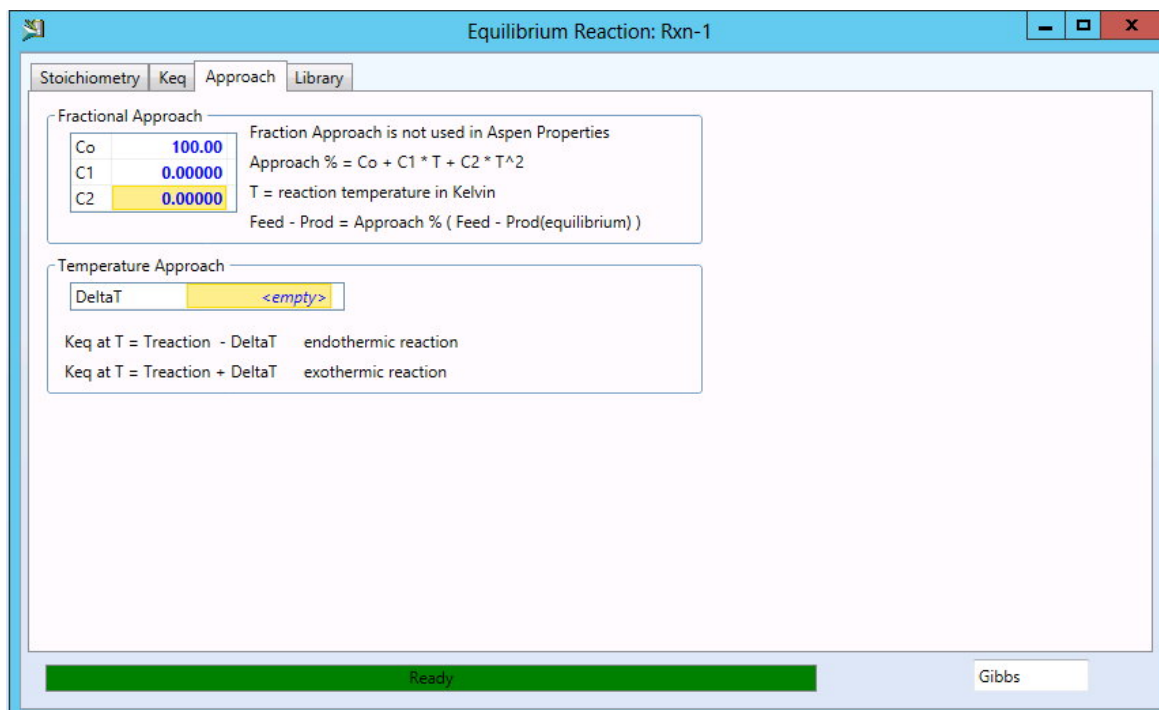


Рис. 5.10. Дочернее окно «Equilibrium Reaction: Rxn-1», лист «Approach»

При определенных условиях процесса реакция может не достигать фактического равновесия. Степень приближения к состоянию равновесия можно задать на этом листе.

$$\text{Степень приближения, \%} = C_0 + C_1 \cdot T + C_2 \cdot T^2,$$

где  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  – константы;  $T$  – температура, К.

Выбираем 100 %:  $C_0 = 100$ ;  $C_1 = 0$ ;  $C_2 = 0$ .

В дочернем окне «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**» нажимаем на лист «**Library**» (рис. 5.11).

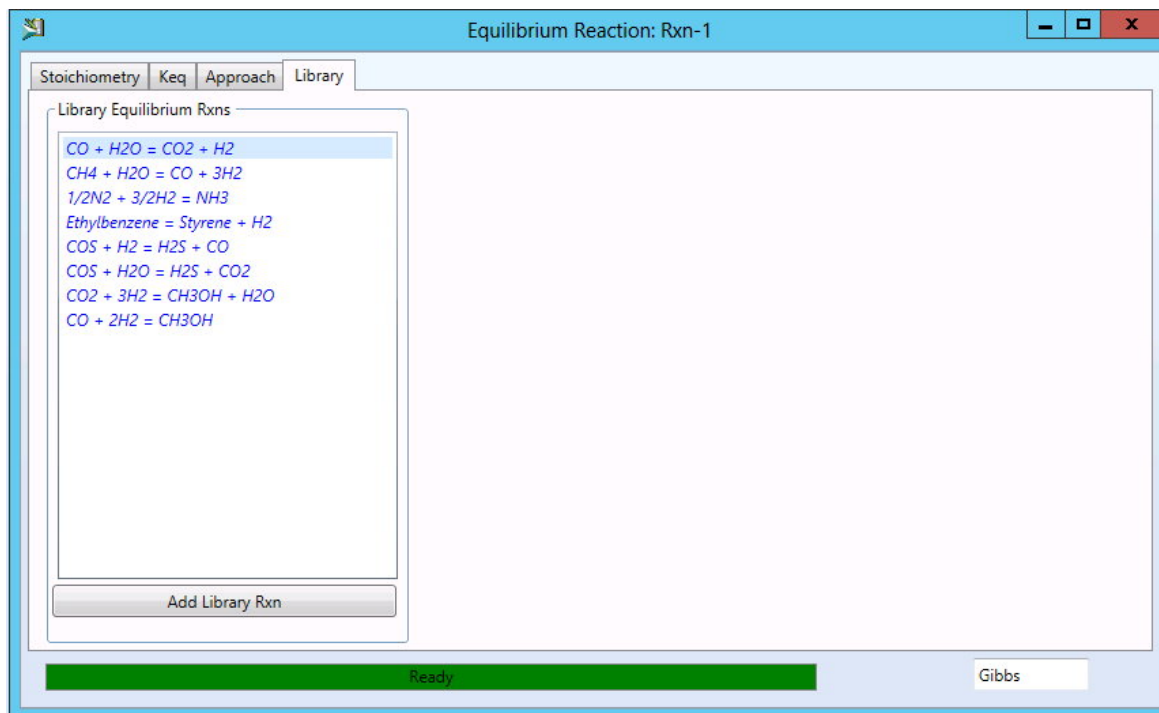


Рис. 5.11. Дочернее окно «*Equilibrium Reaction: Rxn-1*», лист «*Library*»

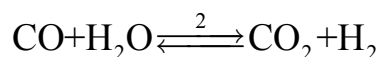
На этом листе представлены реакции, имеющиеся в библиотеке HYSYS.

Можно в самом начале, после входа в менеджер реакций (см. рис. 5.6), нажав кнопку «**Add Library Rxn**», добавить все библиотечные реакции к создаваемому набору реакций.

Закрываем дочернее окно «**Equilibrium Reaction: Rxn-1**».

В окне менеджера реакций нажимаем кнопку «**Add Reaction**».

Повторяем все вышерассмотренные пункты для второй реакции **Rxn-2**



После введения всех данных по реакциям нажимаем кнопку «**Add to FP**» в верхнем правом углу менеджера реакций. В появившемся дочернем окне «**Add Set-1**» нажимаем кнопку «**Add Set to Fluid Package**».

Набор реакций «Set-1» добавлен к нашей задаче.

Вид менеджера реакций после всех вышеописанных процедур представлен на рис. 5.12.

Теперь Вы можете начать задавать потоки и операции в расчетной среде HYSYS. Чтобы выйти из стартового листа и войти в расчетную среду, нажмите «**Simulation**» в левом нижнем углу стартового листа.

Появившийся рабочий лист («**Flowsheet Main**») имеет вид, представленный на рис. 5.13.

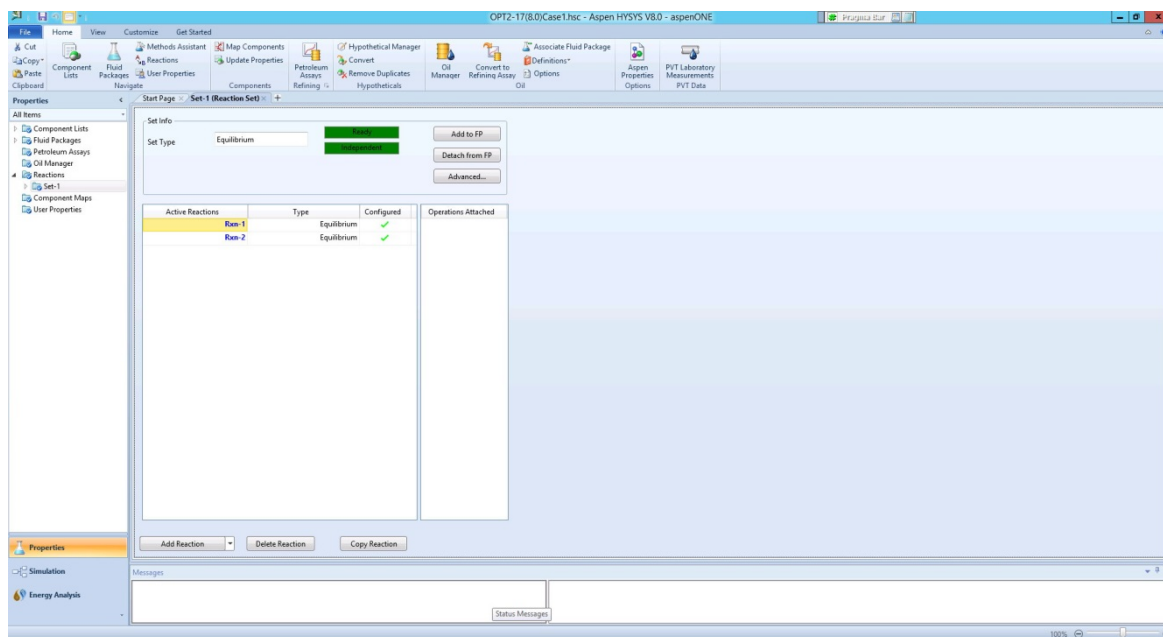


Рис. 5.12. Окно менеджера реакций после добавления набора «Set-1» к задаче

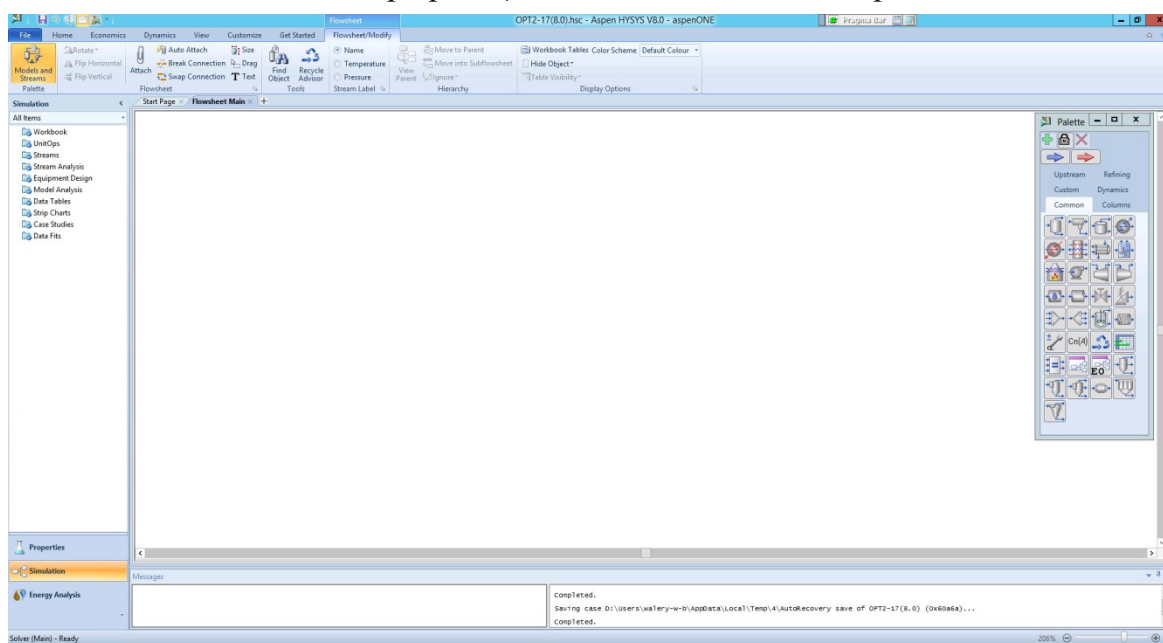


Рис. 5.13. Окно «Flowsheet Main»



Прежде чем начать добавление потоков, советуем сохранить задачу. Для этого выберите «**Save**» из меню «**File**» и сохраните задачу под оригинальным именем.

Окно («**Flowsheet Main**») является графическим отображением топологии технологической схемы. Система HYSYS имеет графический интерфейс, позволяющий формировать схемы непосредственно на экране компьютера, выбирая элементы из списка (или из вспомогательного окна «**Palette**») и соединяя их в определенном порядке. Этот интерфейс называется окном PFD (Process Flow Diagram – технологическая схема процесса). На PFD можно показывать потоки, операции и их взаимосвязь. Вы можете помещать на PFD различные информационные таблицы и подписи. По умолчанию в окне графического экрана имеется только одна страница PFD. Если нужно, Вы можете добавить дополнительные страницы PFD для дополнительной детализации и пояснения наиболее важных участков технологической схемы.

### 5.2.5. Задание сырьевых потоков

Добавление материальных потоков в схему установки.

В HYSYS имеется два типа потоков: материальный (**Material Stream** – синяя стрелка) и энергетический (**Energy Stream** – красная стрелка). Материальный поток имеет состав и такие параметры как температуру, давление и расход. Энергетический поток имеет только один параметр – теплосодержание.

Перетащите синюю стрелку из вспомогательного окна «**Palette**» на рабочий стол **PFD** или дважды щелкните курсором мыши по значку материального потока.

Если Вы использовали первый способ, то на рабочем столе **PFD** появляется синяя стрелка – материальный поток **1**. Дважды щелкните курсором мыши по значку материального потока – появится специализированное окно «**Material Stream 1**» (см. рис. 5.14).

Если Вы использовали второй способ, то сразу появится специализированное окно «**Material Stream 1**», а на рабочем столе **PFD** синяя стрелка – материальный поток **1**.

На вкладке «**Conditions**» в строке «**Stream Name**» введите имя потока – «**Methane**».

Перейдите на вкладку «**Composition**» и введите состав потока в мольных долях. Если состав задается в других единицах, нажмите кнопку «**Edit**» и выберите нужные единицы. В строке «**Methane**»/«**Mole Fractions**» введите 1 и нажмите клавишу «**Enter**». Появится дополнительное окно «**Input Composition for Stream: Material Stream: Methane**» (см. рис. 5.15). Нажимаем кнопку «**Normalize**». Состав потока «**Methane**» нормализуется (см. рис. 5.16). Нажимаем кнопку «**OK**».

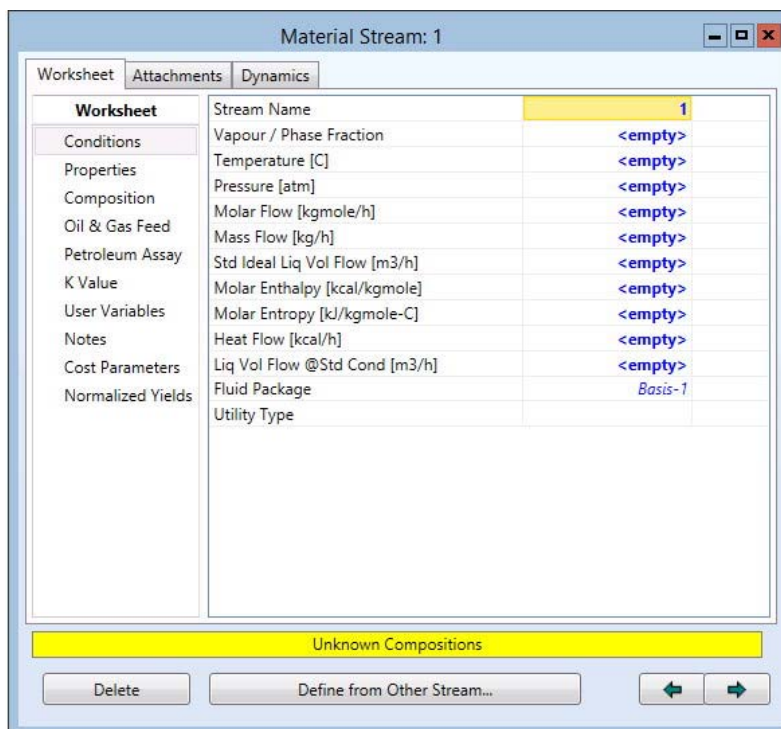


Рис. 5.14. Специализированное окно «Material Stream 1»

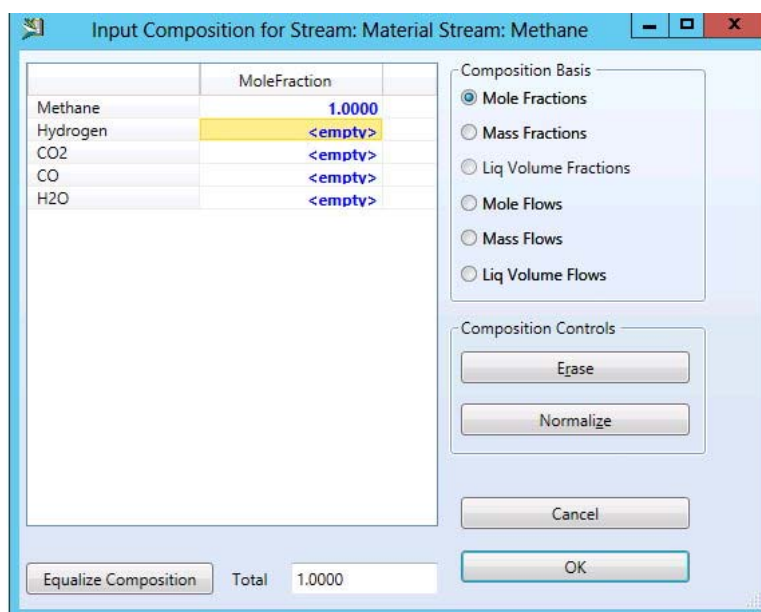


Рис. 5.15. Специализированное окно «Input Composition for Stream»

Перейдите на вкладку «**Conditions**». Следующий шаг – задание температуры, давления и мольного расхода потока, в нашем случае это 20 °С, 16,5 атм и 1 кмоль/час соответственно.

HYSYS допускает ввод величин в любых удобных для Вас единицах измерения, автоматически преобразуя их в единицы, принятые по умолчанию. Если нужно задать параметр в единицах, отличных

от принятых по умолчанию, введите числовое значение и нажмите пробел. Из списка выберите нужные единицы.

После введения всех исходных данных, специализированное окно «**Material Stream: Methane**» будет выглядеть следующим образом (рис. 5.17).

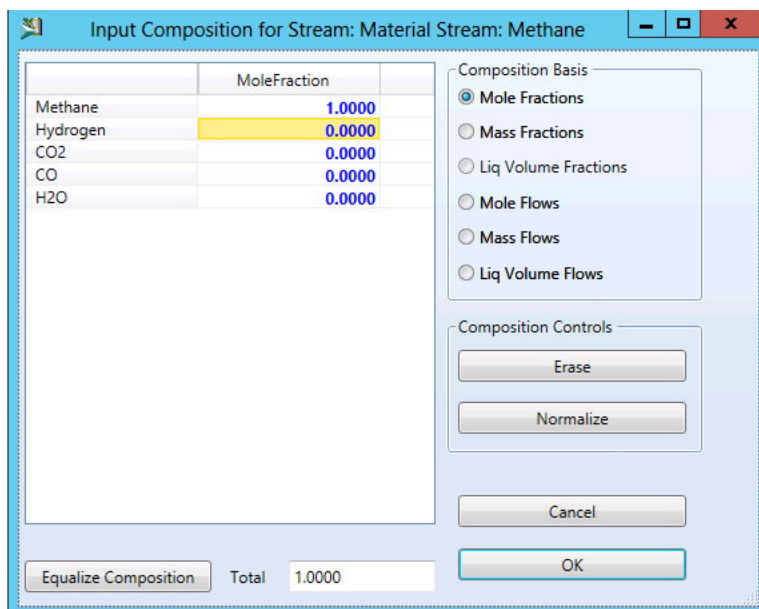


Рис. 5.16. Специализированное окно «Input Composition for Stream» после нормализации

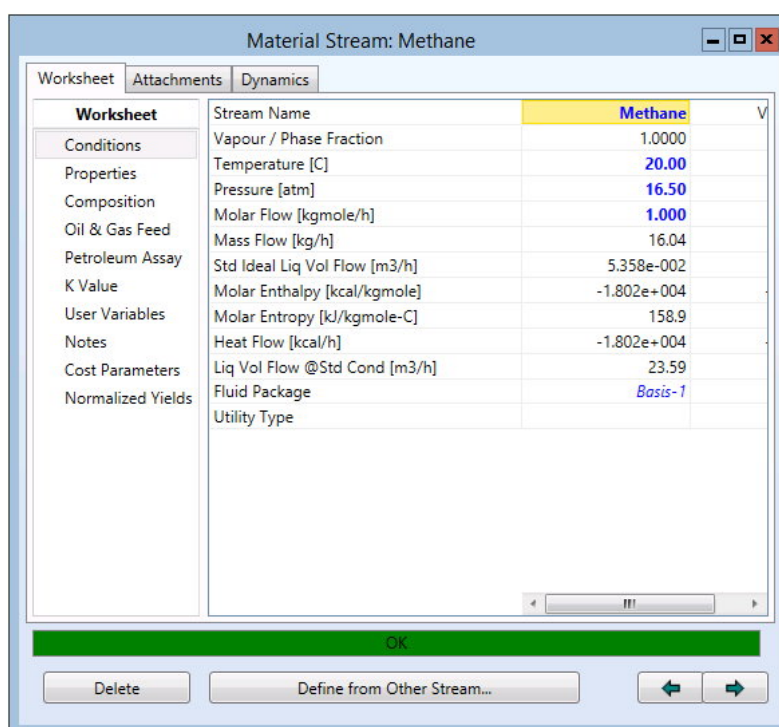


Рис. 5.17. Специализированное окно «Material Stream: Methane»

Аналогичным образом создаем поток 2 – поток водяного пара «**Aqueous Vapor**». Исходные данные по потоку водяного пара: температура, давление и мольный расход потока – 350 °С, 16,5 атм и 0,8988 кмоль/час соответственно. Специализированное окно «**Material Stream: Aqueous Vapor**» будет выглядеть следующим образом (рис. 5.18).

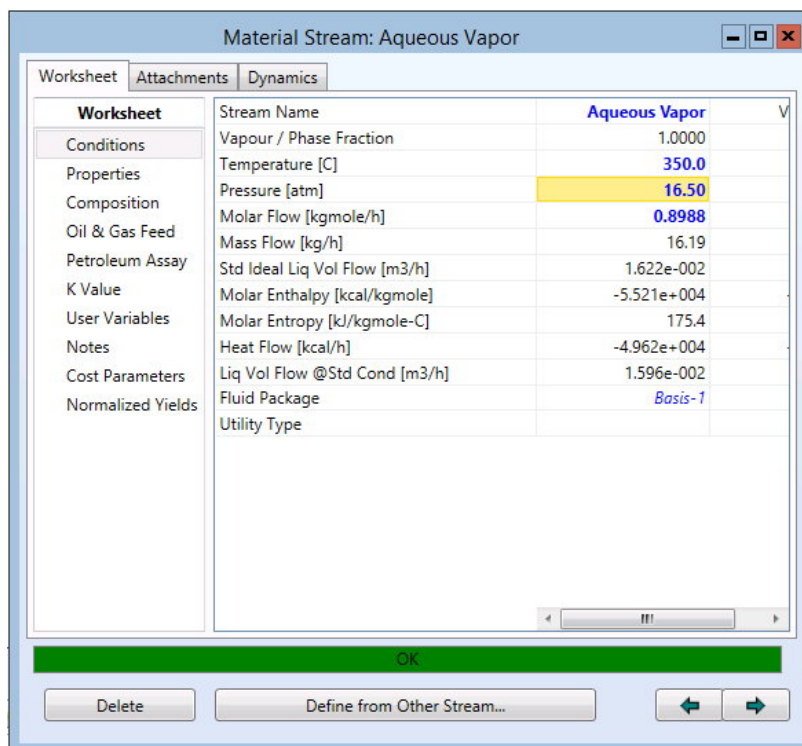


Рис. 5.18. Специализированное окно «Material Stream: Aqueous Vapor»

### 5.2.6. Задание и расчет смесителя и перегревателя

Метан и водяной пар смешиваются, и парогазовая смесь направляется в теплообменник для подогрева до температуры 540 °С.

Чтобы добавить на рабочий стол PFD операцию смешения, на панели «**Palette**» выберите «**Common**» и дважды щелкните курсором мыши по значку операции «**Mixer**». На рабочем столе добавляется значок операции смешения и появляется окно «**Mixer**» (рис. 5.19).

#### Операция Смеситель «Mixer»

Наименование операции (*Name*): MIXER-100.

Вход (*Inlets*): вход 1 – **Inlets/«Stream»/поток «Methane»**; вход 2 – **Inlets/«Stream»/поток «Aqueous Vapor»**.

Выход (*Outlet*): поток «**VaporGas**».

Окно операции смешения после этого будет выглядеть следующим образом (рис. 5.20).

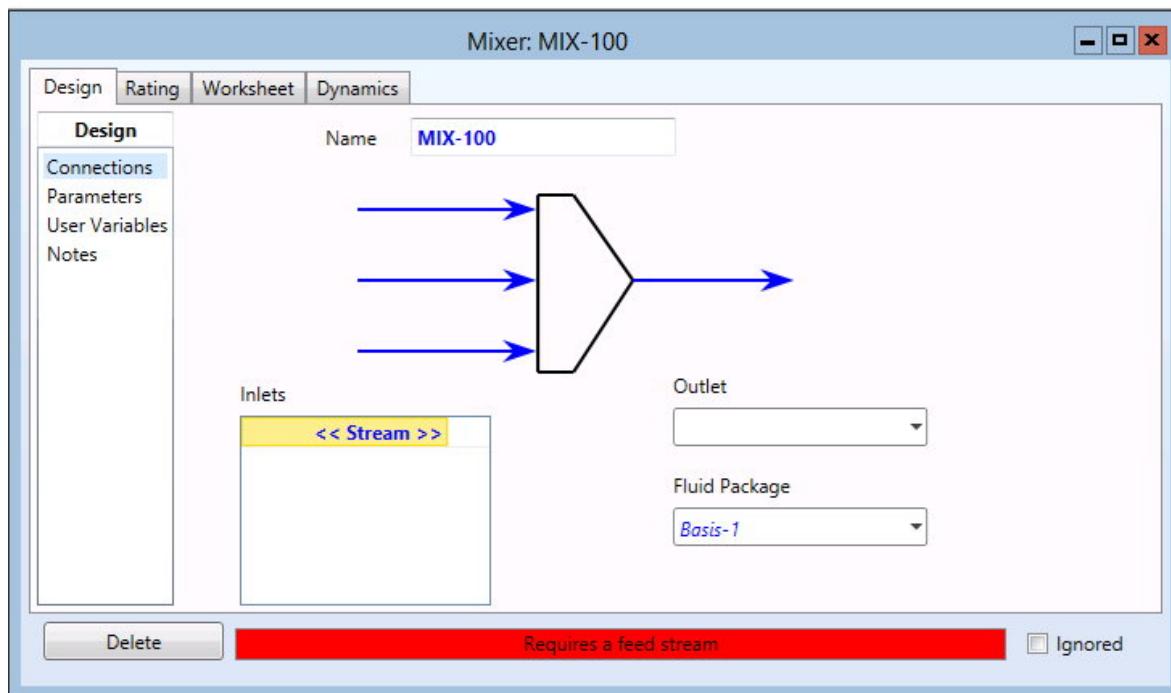


Рис. 5.19. Окно операции смешения «Mixer»

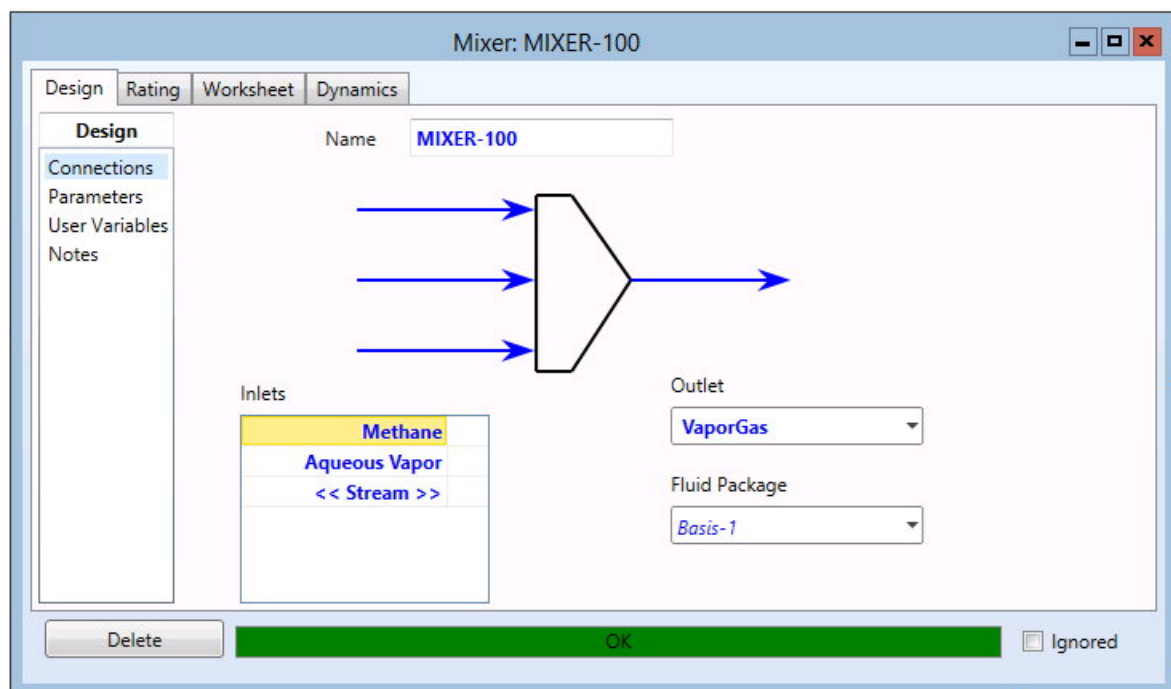


Рис. 5.20. Окно операции смешения «Mixer» после задания потоков на входе и выходе

Чтобы добавить на рабочий стол PFD операцию подогревателя, на панели «**Palette**» дважды щелкните курсором мыши по значку операции «**Heater**». На рабочем столе добавляется значок операции подогревателя и появляется окно «**Heater**» (рис. 5.21).

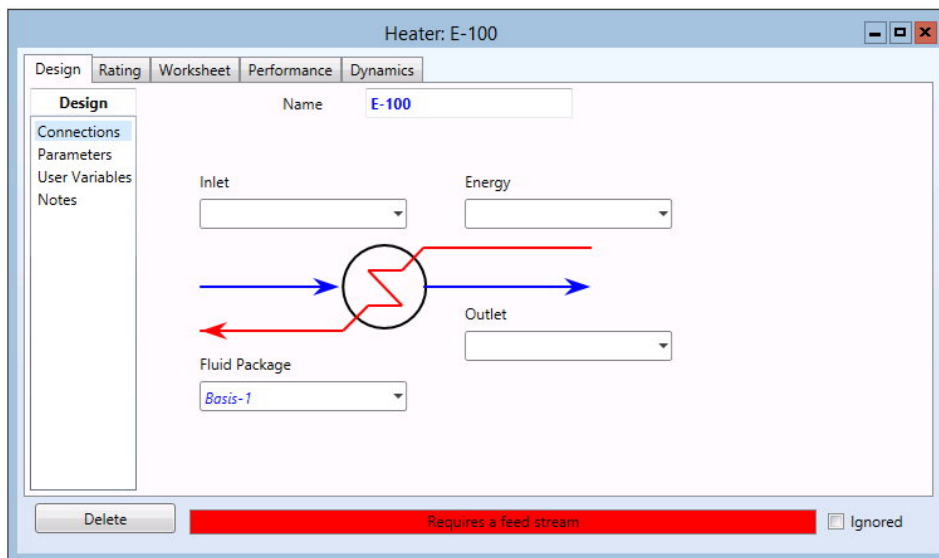


Рис. 5.21. Окно операции подогревателя «Heater»

### Операция Подогреватель «Heater» (рис. 5.22)

Name	VaporGas	VaporGas Heatin	Heating H-100
Vapour	0.9978	1.0000	<empty>
Temperature [C]	168.5	540.0	<empty>
Pressure [atm]	16.50	16.40	<empty>
Molar Flow [kgmole/h]	1.899	1.899	<empty>
Mass Flow [kg/h]	32.23	32.23	<empty>
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	6.981e-002	6.981e-002	<empty>
Molar Enthalpy [kcal/kgmole]	-3.562e+004	-3.148e+004	<empty>
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	175.0	203.2	<empty>
Heat Flow [kcal/h]	-6.764e+004	-5.978e+004	7859

Рис. 5.22. Окно операции подогревателя «Heater», страница «Worksheet»

#### Лист «Design»/«Connections»

Наименование операции (*Name*): H-100.

Вход (*Inlet*): ПОТОК «VaporGas».

Выход (*Outlet*): ПОТОК «VaporGas Heating».

Энергетический поток (*Energy*): Heating H-100.

#### Лист «Worksheet»/«Conditions»

Колонка: «VaporGas Heating».

Температура: 540 °C.

Давление: 16,4 атм.

### 5.2.7. Задание и расчет равновесного реактора при фиксированном мольном соотношении водяного пара к метану

**Равновесный реактор HYSYS** представляет собой объект, моделирующий равновесные реакции. Выходящие потоки из равновесного реактора находятся в состоянии химического и физического равновесия и определяются только внешними условиями на выходе из реактора (температура, давление). Равновесный реактор HYSYS может моделировать неограниченное число параллельных и последовательных равновесных реакций.

При паровой конверсии метана в системе протекают две независимые равновесные реакции:



Мольное отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в конвертированном газе зависит от мольного соотношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$  в исходной парогазовой смеси, температуры и давления на выходе из реактора. Чтобы найти мольное соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в исходной парогазовой смеси, при котором отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в конвертированном газе равно 3,5:1, необходимо провести ряд расчетов равновесного состава при различном начальном мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ .

Чтобы добавить на рабочий стол **PFД** операцию равновесного реактора, на панели «**Palette**»/«**Columns**» дважды щелкните курсором мыши по значку операции «**Equilibrium Reactor**». На рабочем столе добавляется значок операции равновесного реактора и появляется окно «**Equilibrium Reactor**».

**Лист «Design»/«Connections»**

*Наименование операции (Name):* ERV-100.

*Вход (Inlets):* поток «**VaporGas Heating**».

*Выход (Vapour Outlet):* поток «**ConvertGas**».

*Выход (Liquid Outlet):* поток «**L-1**».

*Энергетический поток (Energy):* **Heating ERV-100**.

**Лист «Design»/«Params»**

*Перепад давления (Delta P):* 0.4 atm.

**Лист «Reactions»/«Detail»** (см. рис. 5.23)

*Набор реакций (Reaction Set):* Set-1.

**Лист «Worksheet»/«Conditions»** (см. рис. 5.24)

*Колонка:* «**ConvertGas**».

*Температура:* 860 °C.

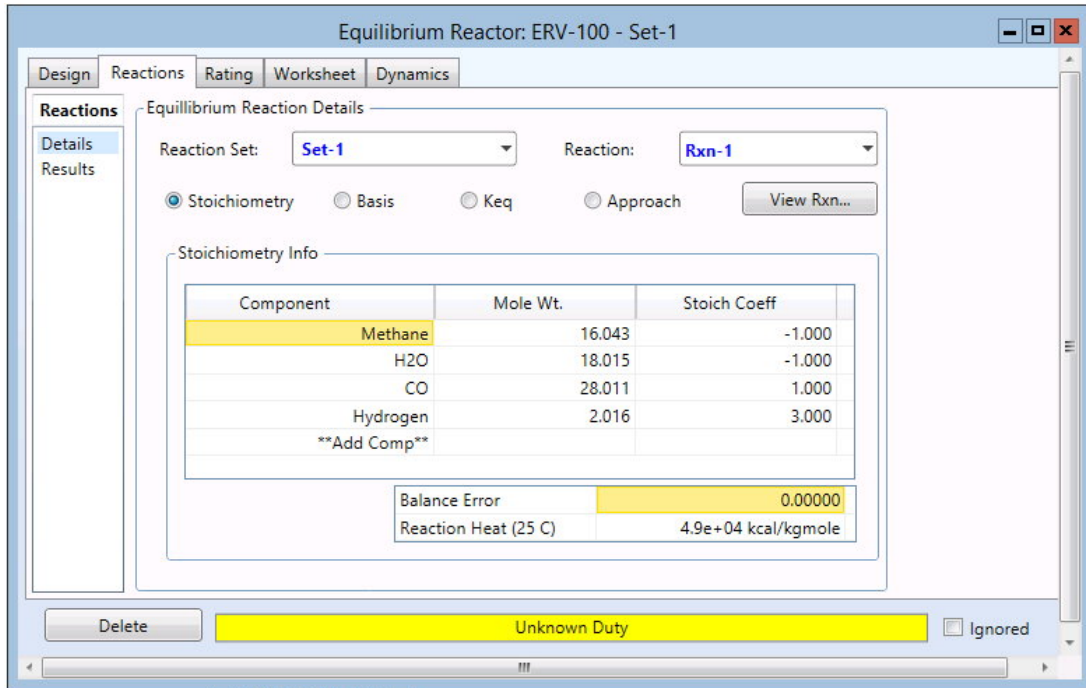


Рис. 5.23. Окно операции «Equilibrium Reactor», страница «Reactions»

Equilibrium Reactor: ERV-100 - Set-1

Design Reactions Rating Worksheet Dynamics

Worksheet

Name	VaporGas Heating	L-1	ConvertGas	Heating ERV
Vapour	1.0000	0.0000	1.0000	<en
Temperature [C]	540.0	860.0	860.0	<en
Pressure [atm]	16.40	16.00	16.00	<en
Molar Flow [kgmole/h]	1.899	0.0000	2.992	<en
Mass Flow [kg/h]	32.23	0.0000	32.24	<en
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	6.981e-002	0.0000	9.915e-002	<en
Molar Enthalpy [kcal/kgmole]	-3.148e+004	-7509	-7509	<en
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	203.2	176.6	176.6	<en
Heat Flow [kcal/h]	-5.978e+004	-0.0000	-2.247e+004	3.731e

Delete OK Ignored

Рис. 5.24. Окно операции «Equilibrium Reactor», страница «Worksheet»

Результаты расчета можно просмотреть непосредственно в окне «Equilibrium Reactor» (данные только по равновесному реактору), а можно в рабочей тетради (**Workbook**), открыв ее щелчком левой кнопки мыши на навигационной панели (первая колонка листа «Flowsheet Main») или на панели «Home»/«Workbook» (рис. 5.25–5.27).



Workbook - Case (Main)

Name	Methane	Aqueous Vapor	VaporGas	VaporGas Heat
Vapour Fraction	1,0000	1,0000	0,9978	1,0000
Temperature [C]	20,00	350,0	168,5	540,0
Pressure [atm]	16,50	16,50	16,50	16,40
Molar Flow [kgmole/h]	1,000	0,8988	1,899	1,899
Mass Flow [kg/h]	16,04	16,19	32,23	32,23
Liquid Volume Flow [m3/h]	5,358e-002	1,622e-002	6,981e-002	6,981e-002
Heat Flow [kcal/h]	-1,802e+004	-4,962e+004	-6,764e+004	-5,978e+004

Name	ConvertGas	L-1	** New **
Vapour Fraction	1,0000	0,0000	
Temperature [C]	860,0	860,0	
Pressure [atm]	16,00	16,00	
Molar Flow [kgmole/h]	2,992	0,0000	
Mass Flow [kg/h]	32,24	0,0000	
Liquid Volume Flow [m3/h]	9,915e-002	0,0000	
Heat Flow [kcal/h]	-2,247e+004	0,0000	

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

FeederBlock: Methane  
MIXER-100

Fluid Pkg: All

Include Sub-Flowsheets  
 Show Name Only  
Number of Hidden Objects: 0

Horizontal Matrix

Рис. 5.25. Рабочая тетрадь «Workbook», страница «Material Streams»

Workbook - Case (Main)

Name	Methane	Aqueous Vapor	VaporGas	VaporGas Heat
Comp Mole Frac (Methane)	1,0000	0,0000	0,5266	0,5266
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (CO2)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (CO)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (H2O)	0,0000	1,0000	0,4734	0,4734

Name	ConvertGas	L-1	** New **
Comp Mole Frac (Methane)	0,1515	0,1515	
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,5713	0,5713	
Comp Mole Frac (CO2)	0,0232	0,0232	
Comp Mole Frac (CO)	0,1595	0,1595	
Comp Mole Frac (H2O)	0,0945	0,0945	

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

FeederBlock: Methane  
MIXER-100

Fluid Pkg: All

Include Sub-Flowsheets  
 Show Name Only  
Number of Hidden Objects: 0

Horizontal Matrix

Рис. 5.26. Рабочая тетрадь «Workbook», страница «Compositions»

Workbook - Case (Main)

Name	Heating H-100	Heating ERV-10	** New **
Heat Flow [kcal/h]	7859	3,731e+004	

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

H-100

Fluid Pkg: All

Include Sub-Flowsheets  
 Show Name Only  
Number of Hidden Objects: 0

Horizontal Matrix

Рис. 5.27. Рабочая тетрадь «Workbook», страница «Energy Streams»

### 5.2.8. Оптимизация процесса.

#### Нахождение мольного соотношения водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение $H_2:CO$ в конвертированном газе равно 3,5:1

Система Aspen HYSYS имеет встроенную программу оптимизации по многим переменным. После того как схема построена и рассчитана, с помощью оптимизатора можно найти оптимальные условия, которые минимизируют или максимизируют некоторую целевую функцию. Объектно-ориентированная структура программы делает оптимизатор исключительно мощным средством, поскольку он обеспечивает доступ к очень широкому диапазону технологических переменных.

Оптимизатор используется только в **стационарном режиме**, он неприемлем в **динамическом режиме**

Оптимизатор имеет свою собственную электронную таблицу, которая позволяет задавать целевую функцию, а также любые функции, используемые в качестве ограничений. Вы можете, например, построить целевую функцию, которая максимизирует доход или минимизирует расход внешних теплоносителей и хладагентов, или минимизирует величину производства  $K \cdot F$  схемы теплообмена. При описании оптимизатора мы используем следующую терминологию:

Термин	Описание
<b>Варьируемые переменные</b>	Переменные, величины которых изменяются программой для того, чтобы минимизировать или максимизировать целевую функцию. Пользователь задает верхнюю и нижнюю границы для всех варьируемых переменных, и эти границы используются для локализации области поиска оптимума, а также с целью нормализации
<b>Целевая функция</b>	Функция, значение которой должно быть минимизировано или максимизировано. Описание целевой функции пользователем производится с помощью весьма гибких средств. Основным объектом здесь является электронная таблица оптимизатора, которая позволяет импортировать значения технологических переменных и задавать целевую функцию. Электронная таблица оптимизатора использует все возможности электронной таблицы главной схемы

Термин	Описание
<b>Функции-ограничения</b>	В электронной таблице оптимизатора можно задать функции-ограничения типа неравенств и типа равенств. Например, можно потребовать, чтобы произведение некоторых двух переменных удовлетворяло неравенству ( $A \cdot B < K$ ). При работе с ограничениями типа равенств могут использоваться методы Бокса, смешанный метод и метод последовательного квадратичного программирования (SQP). Если заданы ограничения типа неравенств, может использоваться метод SQP. Для задачи без ограничений могут использоваться методы Флетчера – Ривса и квазиньютоновские

Пользователь задает не только целевую функцию, но и настроечные параметры алгоритма оптимизации, такие как максимальное число итераций, допуски, а также специфические параметры, используемые тем или иным оптимизационным алгоритмом.

В нашем примере нахождение мольного соотношения  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси можно проводить путем минимизации целевой функции [мольное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  (треб.) – мольное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  (расч.)]<sup>2</sup>.

### Открытие оптимизатора

Для вызова **Оптимизатора** выберите **«Home»/«Analysis»/«Optimizer»**.

При первом обращении к операции **Оптимизатор** появляется следующее окно (рис. 5.28).

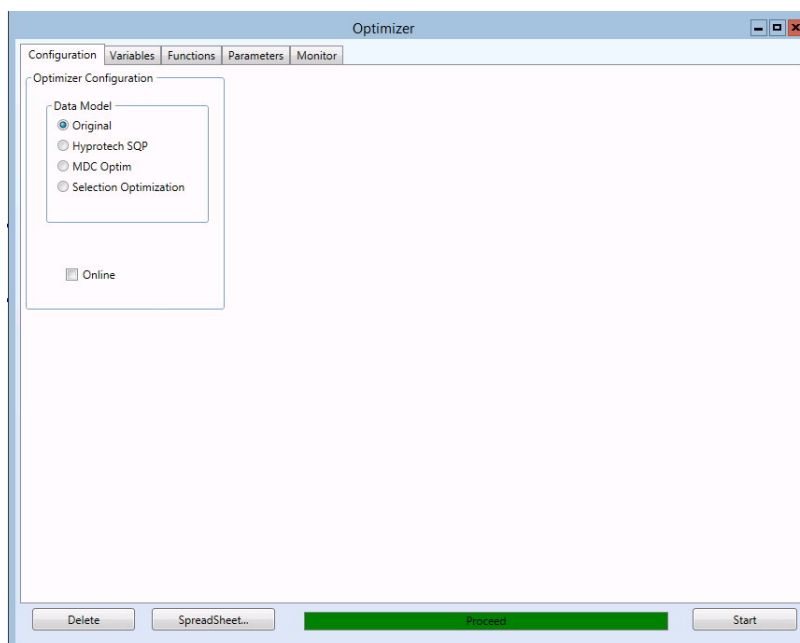


Рис. 5.28. Оптимизатор «Optimizer», закладка «Configuration»

В окне операции доступны три кнопки:

Кнопка	Описание
<b>Delete</b> (Удалить)	Удаляет всю текущую информацию из операции и ее электронной таблицы
<b>Spreadsheet</b> (Электронная таблица)	Выводит на экран электронную таблицу оптимизатора отдельно от операции
<b>Start</b> (Старт)	Запускает оптимизатор

### Закладка Конфигурация «*Configuration*»

На закладке расположены селективные кнопки, с помощью которых можно выбрать модель работы **Оптимизатора**:

- **Original** – вариант работы версии HYSYS – вариант работы «По умолчанию».
- **Hyprotech SQR** – вариант работы по алгоритму Hyprotech SQR.
- **MDC Optim** – вариант работы по алгоритму MDC Optim.
- **DataRecon** – согласование данных – вариант работы HYSYS.
- **Selection Optimization** – вариант работы HYSYS.

Отметьте селективную кнопку «**Original**».

### Закладка Переменные «*Variables*»

Нажмите кнопку «**Add**», появится дочернее окно навигатора переменных «**Edit Variable For Optimizer**» (рис. 5.29).

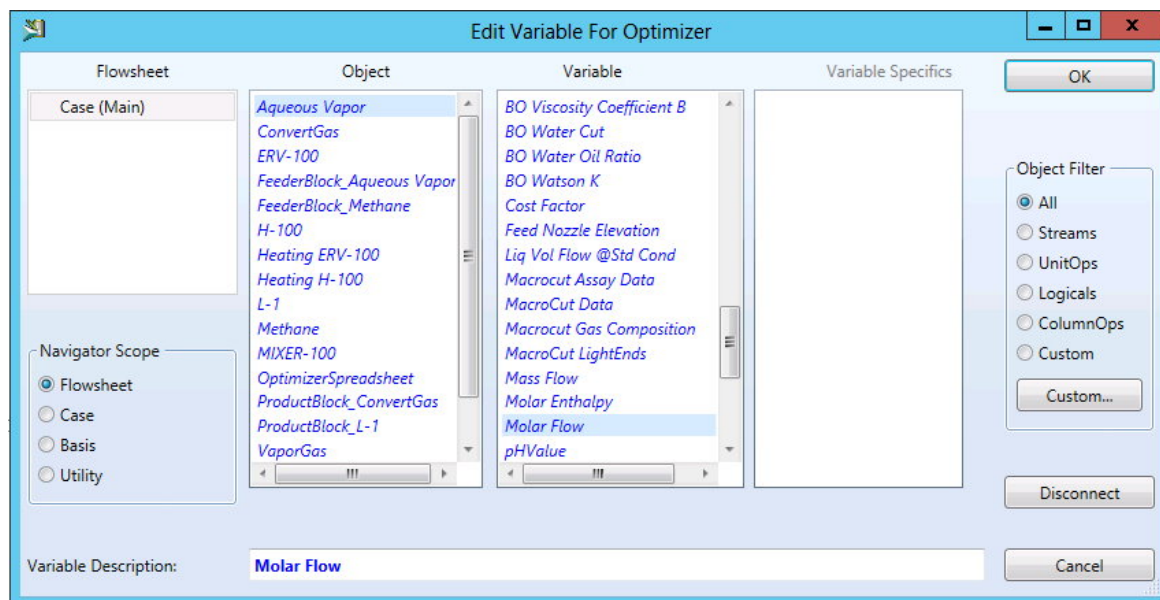


Рис. 5.29. Дочернее окно «*Edit Variable For Optimizer*»

Выбираем: «**Object**» – «**Aqueous Vapor**»; «**Variable**» – «**Molar Flow**», нажимаем кнопку «**OK**».

Вид закладки «**Variables**» после определения независимой переменной (мольный расход водяного пара) представлен на рис. 5.30.

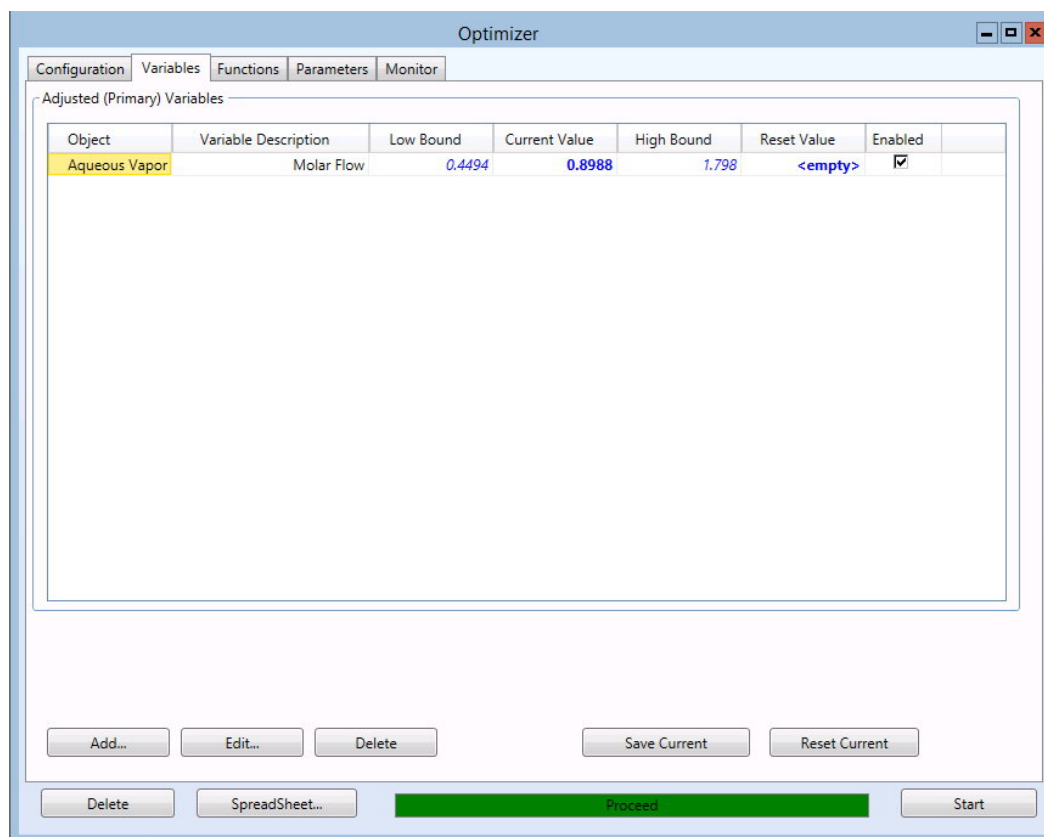


Рис. 5.30. Оптимизатор «Optimizer», закладка «Variables»

Возможный интервал варьирования независимой переменной: нижняя граница – 0,4494 кмоль/ч; верхняя граница – 1,798 кмоль/ч (можно изменить по усмотрению пользователя).

### **Импорт данных по выходному потоку «ConvertGas»**

1. На листе jптимизатора нажмите кнопку «**SpreadSheet...**» (‘электронная таблица jптимизатора).
2. Выберите вкладку «**Connections**», нажмите кнопку «**Add Import...**» – появляется дочернее окно уавигатора переменных.
3. Импортируйте значение мольного расхода оксида углерода CO в потоке «**ConvertGas**».
4. Повторите пункты 2–3 для значений мольного расхода CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> в потоке «**ConvertGas**» и мольного расхода потока водяного пара «**Aqueous Vapor**» (рис. 5.31).
5. Выберите вкладку «**Spreadsheet**». В ячейке A7 введите формулу « $= (3.5 - A4/A1)^2$ » – оптимизируемая функция; в ячейке A8 «0» – нижняя граница интервала варьирования (ограничение) мольного

расхода CO и H<sub>2</sub> потока «ConvertGas»; в ячейке A9 «1» – верхняя граница интервала варьирования (ограничение) мольного расхода CO «ConvertGas»; в ячейке A10 «4» – верхняя граница интервала варьирования (ограничение) мольного расхода H<sub>2</sub> потока «ConvertGas» (рис. 5.32).

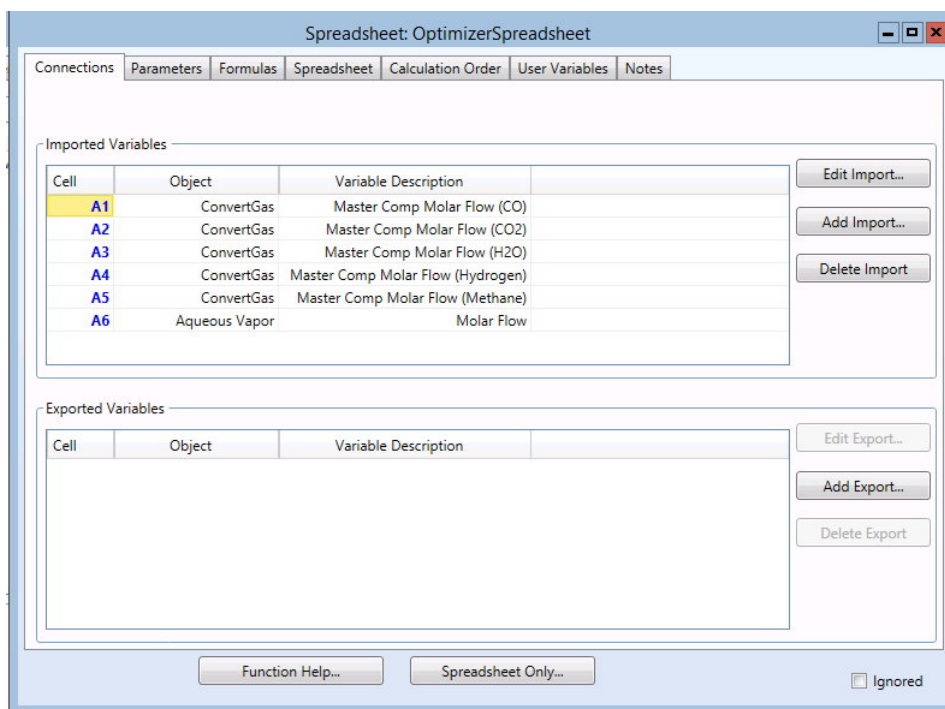


Рис. 5.31. Электронная таблица Оптимизатора, закладка «Connections»

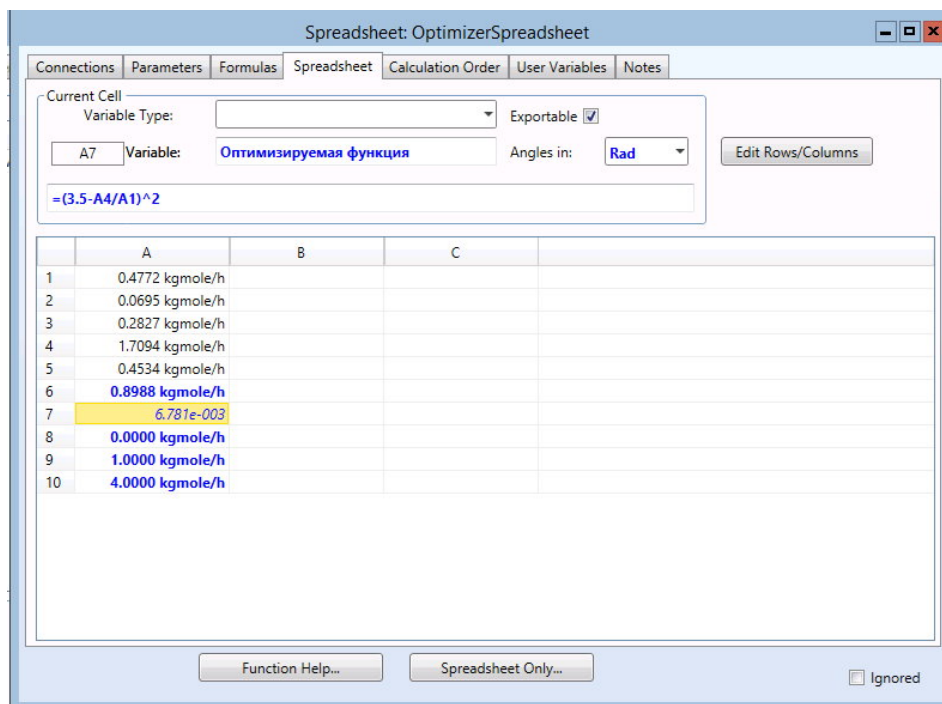


Рис. 5.32. Электронная таблица Оптимизатора, закладка «Spreadsheet»

### **Определение оптимизируемой функции.** **Закладка функции «Functions»**

Вы должны определить оптимизируемую функцию и функции ограничения. Оптимизируемая функция – выражение, которое подлежит минимизации. В нашем случае целевая функция = [мольное соотношение H<sub>2</sub>/CO (треб.) – мольное соотношение H<sub>2</sub>/CO (расч.)]<sup>2</sup> = (3.5 – A4/A1) ^ 2 .

1. Выберите вкладку «**Functions**» в окне оптимизатора.
2. Щелкните раскрывающийся список «**Cell**» и выберите A7. Значение ячейки показано в поле «**Current Value**».
3. Отметьте кнопку выбора «**Minimize**».

### **Добавление функций ограничения**

В поле «**Constraint functions**» вводятся ограничения на интервалы варьирования отдельных переменных. Эти ограничения могут быть заданы в явной и неявной форме. Для нашего случая используем ограничения в явной форме – зададим нижние и верхние границы интервалов варьирования переменных.

1. Нажмите кнопку «**Add**» четыре раза, чтобы добавить четыре ограничения.
2. В раскрывающемся списке «**LHS Cell**», выберите ячейку A1, A4 и A1, A4 для каждого из соответствующих ограничений.
3. В раскрывающемся списке «**RHS Cell**», выберите ячейки A8, A8, A9, A10 соответственно для каждого из ограничений (см. рис. 5.33).

### **Закладка параметры «Parameters»**

Выберите вкладку «**Parameters**» в окне оптимизатора. Для нашего примера используйте смешанный метод «**Mixed**», остальные параметры – значения по умолчанию.

### **Закладка монитор «Monitor»**

Выберите вкладку «**Monitor**» в окне оптимизатора. Нажмите кнопку «**Start**». На вкладке «**Monitor**» можно наблюдать за работой оптимизатора (см. рис. 5.34).

Оптимальное мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором мольное отношение H<sub>2</sub>:CO в конвертированном газе равно 3,5:1, составляет 0,7165. Результаты работы при этих условиях можно посмотреть в рабочей тетради (см. рис. 5.35 и 5.36). Состав выходящего потока «**ConvertGas**», мол. доли: CH<sub>4</sub> – 0,1933; H<sub>2</sub> – 0,5572; CO<sub>2</sub> – 0,0178; CO – 0,1619; H<sub>2</sub>O – 0,0697.

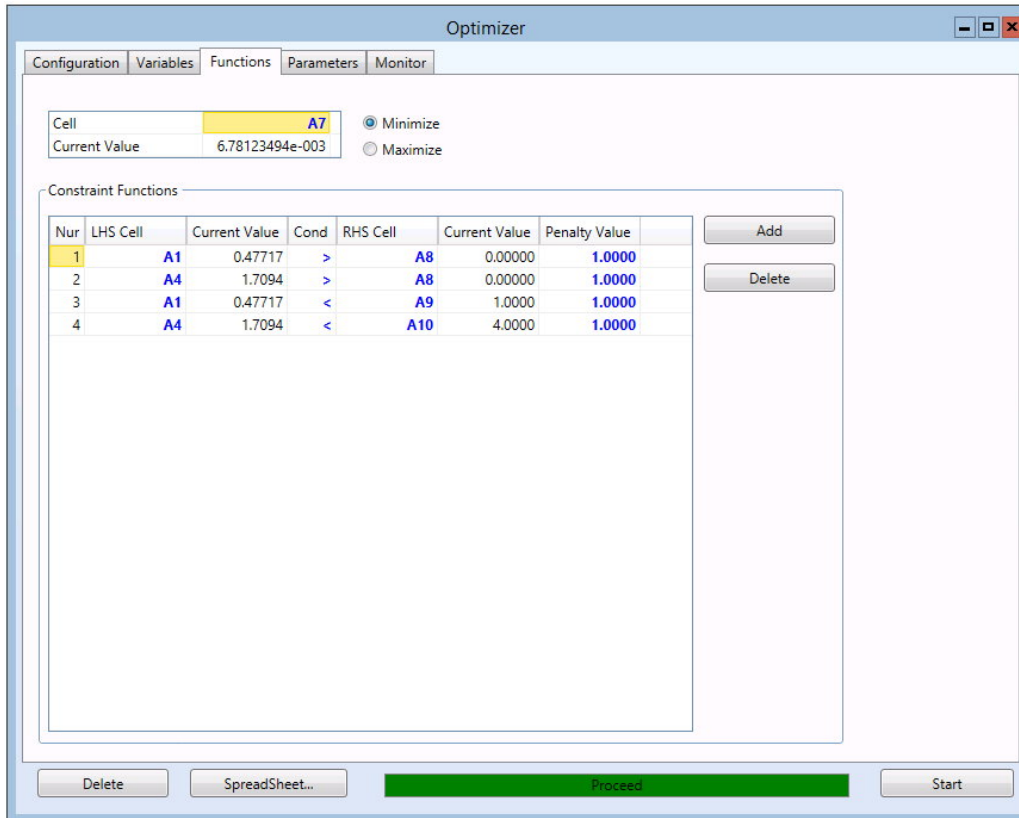


Рис. 5.33. Оптимизатор «Optimizer», закладка «Functions»

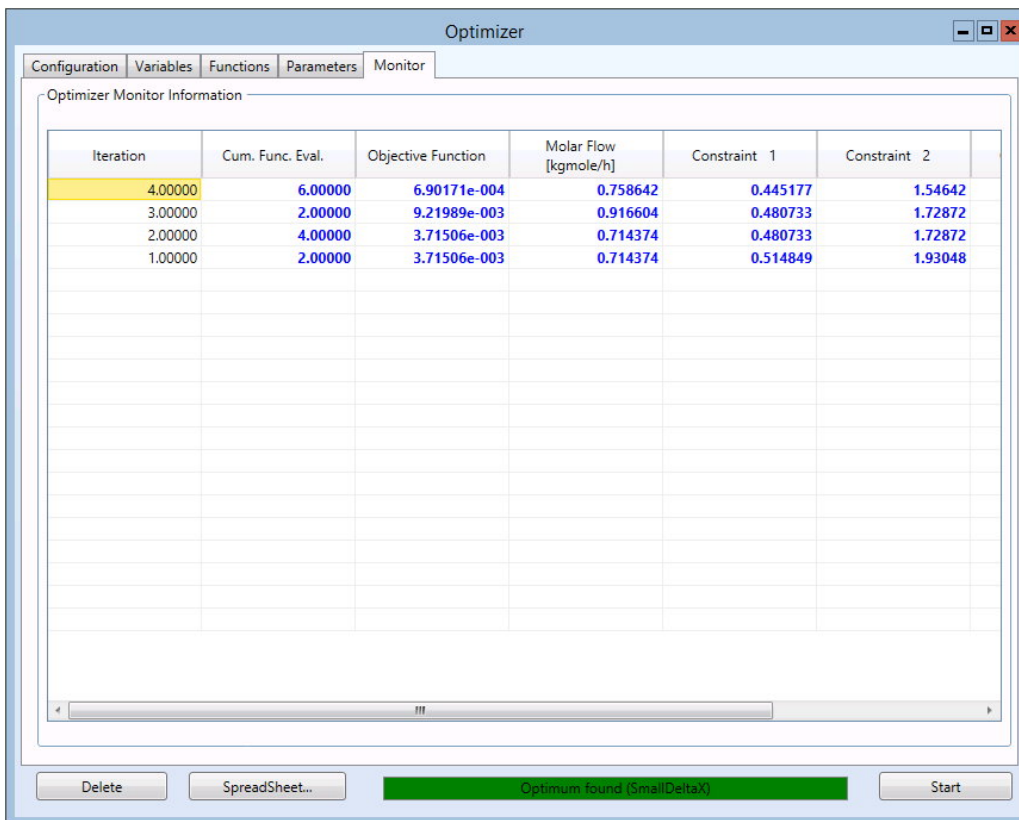


Рис. 5.34. Оптимизатор «Optimizer», закладка «Monitor»



Workbook - Case (Main)

Name	Methane	Aqueous Vapor	VaporGas	VaporGas Heat
Vapour Fraction	1,0000	1,0000	0,9852	1,0000
Temperature [C]	20,00	350,0	162,6	540,0
Pressure [atm]	16,50	16,50	16,50	16,40
Molar Flow [kgmole/h]	1,000	0,7165	1,716	1,716
Mass Flow [kg/h]	16,04	12,91	28,95	28,95
Liquid Volume Flow [m3/h]	5,358e-002	1,293e-002	6,652e-002	6,652e-002
Heat Flow [kcal/h]	-1,802e+004	-3,956e+004	-5,757e+004	-5,004e+004
Name	ConvertGas	L-1	** New **	
Vapour Fraction	1,0000	0,0000		
Temperature [C]	860,0	860,0		
Pressure [atm]	16,00	16,00		
Molar Flow [kgmole/h]	2,680	0,0000		

Material Streams Compositions Energy Streams Unit Ops

FeederBlock: Methane MIXER-100

Fluid Pkg: All

Include Sub-Flowsheets  
 Show Name Only  
Number of Hidden Objects: 0

Horizontal Matrix

Рис. 5.35. Рабочая тетрадь, страница «Material Streams»

Workbook - Case (Main)

Name	Methane	Aqueous Vapor	VaporGas	VaporGas Heat
Comp Mole Frac (Methane)	1,0000	0,0000	0,5826	0,5826
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (CO2)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (CO)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Comp Mole Frac (H2O)	0,0000	1,0000	0,4174	0,4174
Name	ConvertGas	L-1	** New **	
Comp Mole Frac (Methane)	0,1933	0,1933		
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,5572	0,5572		
Comp Mole Frac (CO2)	0,0178	0,0178		
Comp Mole Frac (CO)	0,1619	0,1619		
Comp Mole Frac (H2O)	0,0697	0,0697		

Material Streams **Compositions** Energy Streams Unit Ops

FeederBlock: Methane MIXER-100

Fluid Pkg: All

Include Sub-Flowsheets  
 Show Name Only  
Number of Hidden Objects: 0

Horizontal Matrix

Рис. 5.36. Рабочая тетрадь, страница «Compositions»

### Рекомендуемая литература

1. Будник В.А. Методическое пособие по программе подготовки студентов технологических дисциплин. Работа в среде «HYSYS». – Салават: 2010. – 80 с. – Режим доступа: [http://tpv-ugntu.narod.ru/HYSYS\\_1.pdf](http://tpv-ugntu.narod.ru/HYSYS_1.pdf).
2. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
3. HYSYS. Версия 2004.2. Модульные операции. – AspenTech., 2004. – 738 с.
4. Aspen HYSYS. Unit Operations Guide. V. 7.2 – AspenTech., 2010. – 1722 p.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1

*Матрица исходного симплекса для восьми факторов*

Номер опыта	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
1	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,109	0,094	0,083
3	-0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,109	0,094	0,083
4	0	-0,577	0,204	0,158	0,129	0,109	0,094	0,083
5	0	0	-0,612	0,158	0,129	0,109	0,094	0,083
6	0	0	0	-0,632	0,129	0,109	0,094	0,083
7	0	0	0	0	-0,645	0,109	0,094	0,083
8	0	0	0	0	0	-0,655	0,094	0,083
9	0	0	0	0	0	0	-0,661	0,083
10	0	0	0	0	0	0	0	-0,667

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Отчет по индивидуальному домашнему заданию № 2 по курсу «Оптимизация химико-технологических процессов».

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

---

Институт природных ресурсов  
Направление Химическая технология  
Кафедра: Технологии органического синтеза и полимерных материалов

**Отчет по индивидуальному домашнему заданию № 2**  
по курсу «Оптимизация химико-технологических процессов»

Вариант 8

Исполнитель студент гр.4ДМ13 \_\_\_\_\_ Иванова Н.К.

Преподаватель \_\_\_\_\_ Бочкарев В.В.

Томск 2011

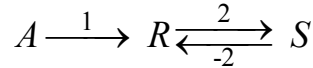
## Содержание

1. Вариант задания.....	3
2. Теоретическая часть.....	4
3. Алгоритм решения.....	6
4. Блок-схема расчета.....	7
5. Реализация решения.....	8
Список литературы.....	9

## *Непрерывный реактор идеального смешения*

### *1. Вариант задания*

18. В реакторе идеального смешения объемом  $1,1 \text{ м}^3$  протекает реакция



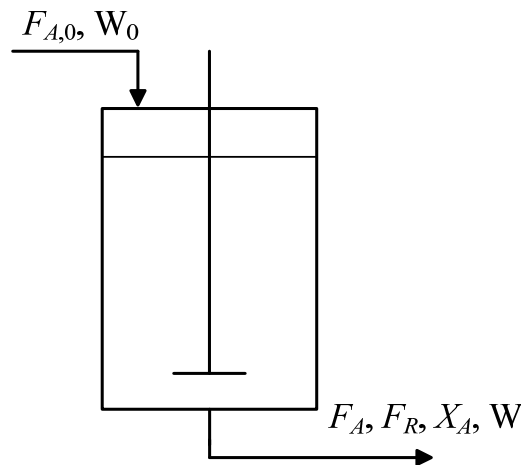
Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ )  $k_1=0,0082$ ;  $k_2=0,0036$ ;  $k_3=0,0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

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

### *2. Теоретическая часть*

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



*Рис. Схема непрерывного реактора идеального смешения*

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

Для стационарных условий работы материальный баланс для РИС

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

откуда получаем

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

Наиболее употребительные характеристические уравнения:

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

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

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

Время пребывания реагента в реакторе:

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

Для реакции первого порядка имеем:

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

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

### 3. Алгоритм решения

Алгоритм решения задания следующий:

1. Задаем степень конверсии исходного реагента  $A$ .
2. При заданной степени конверсии находим селективность процесса по продукту  $R$ .
3. Рассчитываем выход продукта  $R$ .
4. При заданной степени конверсии рассчитываем скорость подачи реагента  $A$ .

Имея набор значений степени конверсии, выхода и скорости подачи реагента  $A$ , находим оптимальные условия процесса, соответствующие максимальному выходу продукта  $R$ .

1. Текущие концентрации реагентов:

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

$$C_R = C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_R;$$

$$C_S = C_{A,0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R).$$

2. Селективность по продукту  $R$  в реакторе идеального смешения определяется выражением

$$\Phi_R = \Phi_{R, \text{PIS}} = \frac{r_R}{|r_A|} = \frac{r_1 - r_2 + r_{-2}}{r_1} =$$

$$= \frac{k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - k_2 C_{A,0} X_A \Phi_{R, \text{PIS}} + k_{-2} C_{A,0} X_A (1 - \Phi_{R, \text{PIS}})}{k_1 C_{A,0} (1 - X_A)}$$

или

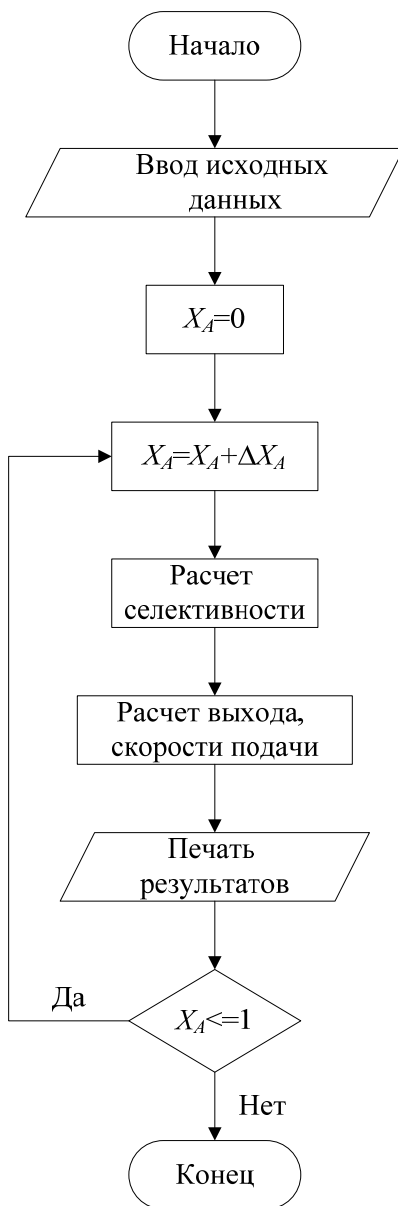
$$\Phi_R = \frac{k_1(1 - X_A) + k_{-2}X_A}{k_1(1 - X_A) + k_2X_A + k_{-2}X_A}.$$

3. Выход по продукту  $R$  рассчитывается по формуле  $X_R = X_A \cdot \Phi_R$ .

Скорость подачи исходного вещества  $A$  можно найти из характеристического уравнения

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

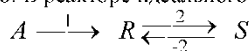
#### 4. Блок-схема расчета



## 5. Реализация решения

Реализация решения осуществляется с использованием программы Excel.

18. В реакторе идеального смешения объемом  $1,1 \text{ м}^3$  протекает реакция



Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ )  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0,0036$ ;  $k_3 = 0,0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

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

Селективность по продукту  $R$ :

$$\Phi_R = \frac{k_1(1 - X_A) + k_{-2}X_A}{k_1(1 - X_A) + k_2X_A + k_{-2}X_A}$$

Скорость подачи исходного вещества  $A$ :

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

Исходные данные:

k1	0,0082
k2	0,0036
k3	0,0014
V	1,1

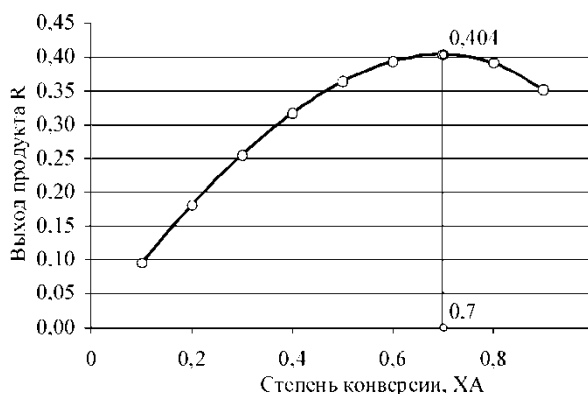
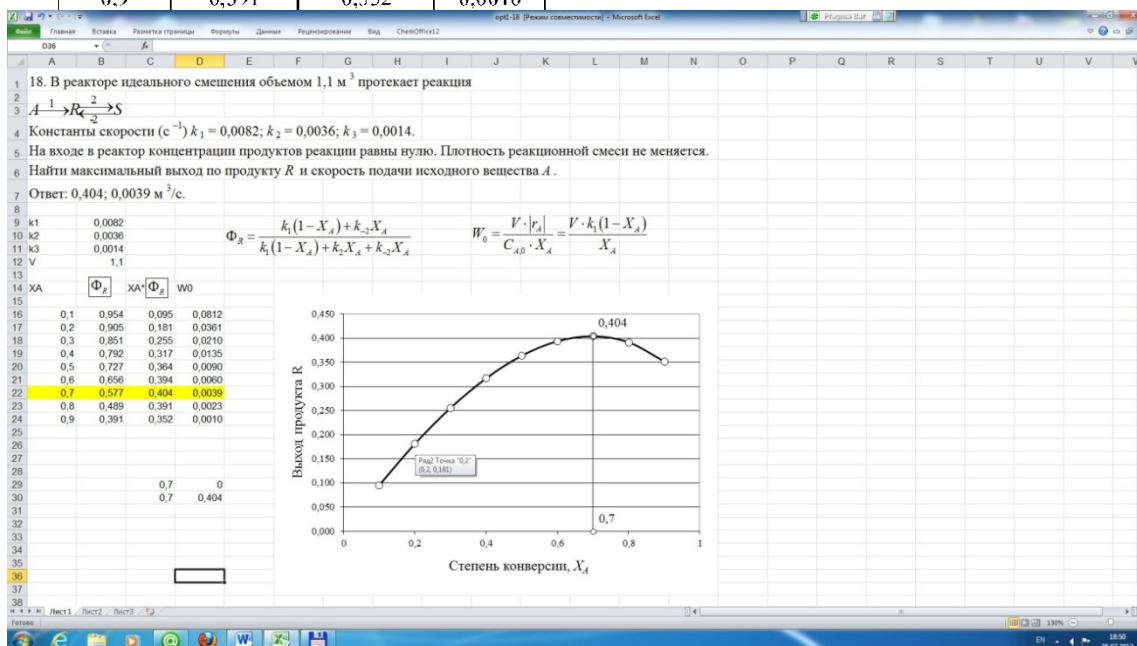


Рисунок. Зависимость выхода продукта  $R$  от степени конверсии вещества  $A$

Таблица  
Результаты расчета выхода по продукту  $R$  и скорости подачи исходного вещества  $A$

X <sub>A</sub>	Φ <sub>R</sub>	X <sub>A</sub> ·Φ <sub>R</sub>	W <sub>0</sub>
0,1	0,954	0,095	0,0812
0,2	0,905	0,181	0,0361
0,3	0,851	0,255	0,0210
0,4	0,792	0,317	0,0135
0,5	0,727	0,364	0,0090
0,6	0,656	0,394	0,0060
0,7	0,577	0,404	0,0039
0,8	0,489	0,391	0,0023
0,9	0,391	0,352	0,0010





**Вывод:** Максимальный выход продукта  $R = 0,404$  достигается:  
при степени конверсии исходного вещества  $A = 0,7$ ;  
скорости подачи  $- 0,0039 \text{ м}^3/\text{с}$ .

### *Список литературы*

1. Бочкарев В.В. Оптимизация технологических процессов органического синтеза: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 185 с.
2. Бочкарев В.В., Ляпков А.А. Оптимизация технологических процессов органического синтеза: список примеров и задач. – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – 104 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### В.1. Индивидуальное задание № 1

1. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения реакции гидролиза эпихлоргидрина, обеспечивающие максимальный выход глицерина, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают температура, концентрация щелочи.

Допустимые интервалы варьирования:

- температуры 60–100 °С;
- концентрации щелочи 10–200 г/л.

Координаты исходной точки:

- температура 65 °С;
- концентрация щелочи 180 г/л.

Провести только поиск максимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_1».

2. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения реакции гидролиза эпихлоргидрина, обеспечивающие максимальный выход глицерина, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают температура, концентрация щелочи.

Допустимые интервалы варьирования:

- температуры 60–100 °С;
- концентрации щелочи 10–200 г/л.

Координаты исходной точки:

- температура 95 °С;
- концентрация щелочи 70 г/л.

Провести только поиск максимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_2».

3. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения реакции гидролиза эпихлоргидрина, обеспечивающие максимальный выход глицерина, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают температура, концентрация щелочи.

Допустимые интервалы варьирования:

- температуры 60–100 °С;
- концентрации щелочи 10–200 г/л.

Координаты исходной точки:

- температура 95 °С;
- концентрация щелочи 100 г/л.

Провести только поиск максимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_3».

4. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения реакции гидролиза эпихлоргидрина, обеспечивающие максимальный выход глицерина, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают температура, концентрация щелочи.

Допустимые интервалы варьирования:

- температуры 60–100 °С;
- концентрации щелочи 10–200 г/л.

Координаты исходной точки:

- температура 95 °С;
- концентрация щелочи 180 г/л.

Провести только поиск максимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_4».

5. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса дегидрирования этилбензола, обеспечивающие максимальный выход стирола, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают температура процесса, степень разбавления исходного сырья водяным паром.

Допустимые интервалы варьирования:

- температуры 550–700 °С;
- массовое отношение пар/этилбензол 1–5.

Координаты исходной точки:

- температура 560 °С;
- массовое отношение пар:этилбензол 4,5.

Провести только поиск максимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_5».

6. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса дегидрирования этилбензола, обеспечивающие максимальный выход стирола, если известно,

что наибольшее влияние на реакцию оказывают температура процесса, степень разбавления исходного сырья водяным паром.

Допустимые интервалы варьирования:

- температуры 550–700 °С;
- массовое отношение пар/этилбензол 1–5.

Координаты исходной точки:

- температура 560 °С;
- массовое отношение пар:этилбензол 3,0.

Провести только поиск максимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_6».

7. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса дегидрирования этилбензола, обеспечивающие максимальный выход стирола, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают температура процесса, степень разбавления исходного сырья водяным паром.

Допустимые интервалы варьирования:

- температуры 550–700 °С;
- массовое отношение пар/этилбензол 1–5.

Координаты исходной точки:

- температура 560 °С;
- массовое отношение пар:этилбензол 1,5.

Провести только поиск максимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_7».

8. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса дегидрирования этилбензола, обеспечивающие максимальный выход стирола, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают температура процесса, степень разбавления исходного сырья водяным паром.

Допустимые интервалы варьирования:

- температуры 550–700 °С;
- массовое отношение пар/этилбензол 1–5.

Координаты исходной точки:

- температура 690 °С;
- массовое отношение пар:этилбензол 1,5.

Провести только поиск максимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_8».

9. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса окисления этилена

в ацетальдегид, обеспечивающие минимальный выход побочных продуктов, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают время контакта, концентрация HCl в катализаторном растворе.

Допустимые интервалы варьирования:

- времени контакта 0,1–2,0 с;
- концентрации HCl 5–20 % масс.

Координаты исходной точки:

- время контакта 1,8 с;
- концентрация HCl 7 % масс.

Провести только поиск минимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_9».

10. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса окисления этилена в ацетальдегид, обеспечивающие минимальный выход побочных продуктов, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают время контакта, концентрация HCl в катализаторном растворе.

Допустимые интервалы варьирования:

- времени контакта 0,1–2,0 с;
- концентрации HCl 5–20 % масс.

Координаты исходной точки:

- время контакта 1,3 с;
- концентрация HCl 7 % масс.

Провести только поиск минимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_10».

11. Используя симплексный метод для планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса окисления этилена в ацетальдегид, обеспечивающие минимальный выход побочных продуктов, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают время контакта, концентрация HCl в катализаторном растворе.

Допустимые интервалы варьирования:

- времени контакта 0,1–2,0 с;
- концентрации HCl 5–20 % масс.

Координаты исходной точки:

- время контакта 0,8 с;
- концентрация HCl 7 % масс.

Провести только поиск минимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_11».

12. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса окисления этилена в ацетальдегид, обеспечивающие минимальный выход побочных продуктов, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают время контакта, концентрация HCl в катализаторном растворе.

Допустимые интервалы варьирования:

- времени контакта 0,1–2,0 с;
- концентрации HCl 5–20 % масс.

Координаты исходной точки:

- время контакта 0,6 с;
- концентрация HCl 7 % масс.

Провести только поиск минимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_12».

13. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса гидратации этилена в этанол, обеспечивающие минимальный расход этилена, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают давление и мольное отношение этилена к водяному пару.

Допустимые интервалы варьирования:

- давления 50–100 атм;
- мольного соотношения этилен/пар 0,5–2,0.

Координаты исходной точки:

- давление 55 атм;
- мольное соотношение этилен/пар 0,6.

Провести только поиск минимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_13».

14. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса гидратации этилена в этанол, обеспечивающие минимальный расход этилена, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают давление и мольное отношение этилена к водяному пару.

Допустимые интервалы варьирования:

- давления 50–100 атм;
- мольного соотношения этилен/пар 0,5–2,0.

Координаты исходной точки:

- давление 65 атм;
- мольное соотношение этилен/пар 0,6.

Провести только поиск минимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_14».

15. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса гидратации этилена в этанол, обеспечивающие минимальный расход этилена, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают давление и мольное отношение этилена к водяному пару.

Допустимые интервалы варьирования:

- давления 50–100 атм;
- мольного соотношения этилен/пар 0,5–2,0.

Координаты исходной точки:

- давление 85 атм;
- мольное соотношение этилен/пар 1,9.

Провести только поиск минимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_15».

16. Используя симплексный метод планирования экспериментов, найти оптимальные условия проведения процесса гидратации этилена в этанол, обеспечивающие минимальный расход этилена, если известно, что наибольшее влияние на реакцию оказывают давление и мольное отношение этилена к водяному пару.

Допустимые интервалы варьирования:

- давления 50–100 атм;
- мольного соотношения этилен/пар 0,5–2,0.

Координаты исходной точки:

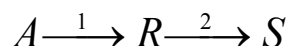
- давление 95 атм;
- мольное соотношение этилен/пар 1,9.

Провести только поиск минимума.

Примечание: использовать для генерации экспериментальных данных программу «Task\_16».

## В.2. Индивидуальное задание № 2

### 1. Жидкофазная реакция

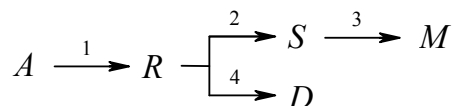


протекает в реакторе идеального смешения без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$ . В начальный момент времени концентрации  $R$  и  $S$  равны нулю.

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

Ответ: 0,154; 0,392; 0,238.

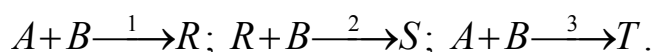
2. Определить объем непрерывного РИС, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



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

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

3. В реакторе идеального смешения протекают три реакции:



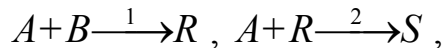
Скорости реакций описываются следующими уравнениями:  $r_R = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_R \cdot C_B$ ;  $r_S = k_2 \cdot C_R \cdot C_B$ ;  $r_T = k_3 \cdot C_A \cdot C_B$ . Известны константы скорости этих реакций, которые равны соответственно  $[\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})]$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

Определить максимальную производительность реактора по продукту  $R$ , если скорость подачи веществ равна  $W_0 = 0,005 \text{ м}^3/\text{с}$  и концентрации веществ  $A$ ,  $B$  и  $R$  на выходе из реактора при максимальной производительности реактора по продукту  $R$ .

Ответ: 0,00241 кмоль/с; 0,908 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,807 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,481 кмоль/м<sup>3</sup>.



4. В РИС объемом  $0,9 \text{ м}^3$ , работающем непрерывно, протекают две реакции:

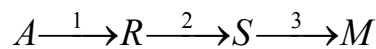


где  $R$  – продукт реакции;  $S$  – побочный продукт. Константы скорости реакций  $k_1=0,0009 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ;  $k_2=0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ . Концентрации исходных веществ на входе в реактор:  $C_{A,0}=1 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B,0}=1 \text{ кмоль/м}^3$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

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

Ответ:  $0,724$ ;  $0,226$ ;  $0,000247 \text{ м}^3/\text{с}$ .

5. Жидкофазная реакция

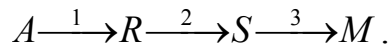


протекает в непрерывном РИВ объемом  $V=1,8 \text{ м}^3$  без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости  $k_1=0,0016 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2=0,0024 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_3=0,0008 \text{ с}^{-1}$ .

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

Ответ:  $C_R=0,296$ ;  $X_A=0,560$ ;  $W_0=0,00356 \text{ м}^3/\text{с}$ .

6. В реакторе идеального вытеснения, объемом  $V=1,8 \text{ м}^3$  проходит реакция

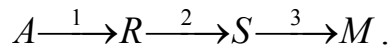


Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1=0,0016$ ;  $k_2=0,0024$ ;  $k_3=0,0008$ . На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

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

Ответ:  $0,445$ ;  $0,890$ ;  $0,00131 \text{ м}^3/\text{с}$ .

7. В реакторе идеального смешения объемом  $V=1,8 \text{ м}^3$  проходит реакция

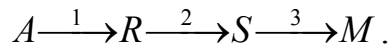


Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1=0,0016$ ;  $k_2=0,0024$ ;  $k_3=0,0008$ . На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

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

Ответ:  $0,202$ ;  $0,449$ ;  $0,00353 \text{ м}^3/\text{с}$ .

8. В реакторе идеального смешения объемом  $V=1,8 \text{ м}^3$  проходит реакция

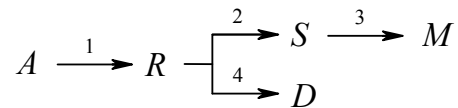


Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1=0,0016$ ;  $k_2=0,0024$ ;  $k_3=0,0008$ . На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

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

Ответ:  $0,251$ ;  $0,695$ ;  $0,00126 \text{ м}^3/\text{с}$ .

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

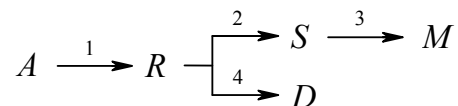


получить максимальную относительную концентрацию продукта  $R$  при скорости подачи  $W_0=0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$ .

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

Ответ:  $C_R=0,192$ ;  $X_A=0,422$ ;  $V=2,25 \text{ м}^3$ ;  $C_S=0,072$ ;  $C_A=0,578$ ;  $C_M+C_D=0,158$ .

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

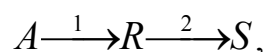


получить максимальную относительную концентрацию продукта  $S$  при скорости подачи  $W_0=0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$ .

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

Ответ:  $C_S=0,104$ ;  $X_A=0,666$ ;  $V=4,5 \text{ м}^3$ ;  $C_R=0,148$ ;  $C_A=0,334$ ;  $C_M+C_D=0,414$ .

11. Жидкофазная реакция



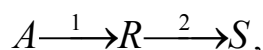
в которой продуктом является вещество  $R$ , протекает в реакторе идеального вытеснения без изменения плотности реакционной массы. Кон-

станты скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,024$ . В начальный момент времени концентрации  $R$  и  $S$  равны нулю.

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

Ответ: 0,223; 0,465; 0,242.

### 12. Реакция



проводится в реакторе идеального смешения с рециклом (рис. В.2.1). Константы скорости реакции ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,0037$ ;  $k_2 = 0,0024$ . Объем реактора  $1,0 \text{ м}^3$ . Исходная концентрация вещества  $A$   $C_{A,0 \text{ вх}} = 1,0 \text{ кмоль/м}^3$ . Производительность системы по исходному веществу  $F_{A,0 \text{ вх}} = 0,00125 \text{ кмоль/с}$ . В исходной смеси продукты отсутствуют. На узле разделения полностью отделяются продукты от непрореагировавшего вещества  $A$ . Реакционный узел работает таким образом, что достигается максимальная концентрация продукта  $R$  в реакционной смеси.

Определить отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи; производительность системы по продукту; концентрацию вещества  $A$  на входе в реактор, на выходе из реактора, в рециркуляте.

Ответ: 1,383; 0,000692 кмоль/с; 0,757 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,338 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,582 кмоль/м<sup>3</sup>.

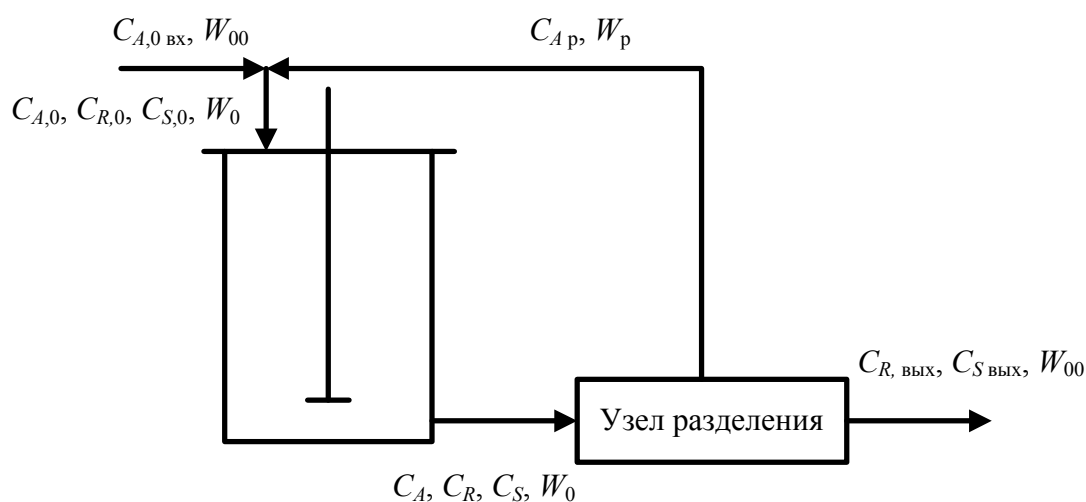
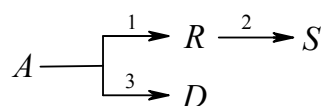


Рис. В.2.1. Проточный реактор идеального смешения с рециклом

13. В непрерывно действующем реакторе идеального вытеснения проходит реакция

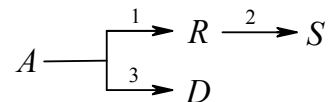


где  $R$  – продукт реакции. Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,00021$ ;  $k_2 = 0,00035$ ;  $k_3 = 0,00018$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,209; 0,651;  $C_S = 0,142$ ;  $C_D = 0,300$ .

14. В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проходит реакция

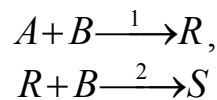


где  $R$  – продукт реакции. Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,00021$ ;  $k_2 = 0,00035$ ;  $k_3 = 0,00018$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,142; 0,514;  $C_S = 0,135$ ;  $C_D = 0,237$ .

15. Реакции

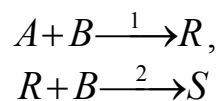


протекают в реакторе идеального вытеснения. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]:  $k_1 = 0,0352$ ;  $k_2 = 0,0812$ . Начальные концентрации исходных веществ  $C_{A,0} = 0,037$  кмоль/ $\text{м}^3$ ;  $C_{B,0} = 0,081$  кмоль/ $\text{м}^3$ .

Определить максимальный выход продукта  $R$ ; концентрации остальных веществ при его максимальном выходе.

Ответ: 0,228;  $C_A = 0,01954$ ;  $C_B = 0,05452$ ;  $C_R = 0,00845$ ;  $C_S = 0,00902$ .

16. Реакции

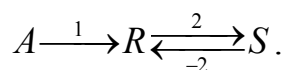


протекают в реакторе идеального смешения. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]:  $k_1 = 0,0352$ ;  $k_2 = 0,0812$ . Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A,0} = 0,037$  кмоль/ $\text{м}^3$ ;  $C_{B,0} = 0,081$  кмоль/ $\text{м}^3$ .

Определить максимальный выход продукта  $R$ ; концентрации остальных веществ при максимальном выходе продукта  $R$ .

Ответ: 0,158;  $C_A = 0,02231$ ;  $C_B = 0,05745$ ;  $C_R = 0,00583$ ;  $C_S = 0,00886$ .

17. В реакторе идеального вытеснения объемом 1,1  $\text{м}^3$  протекает реакция

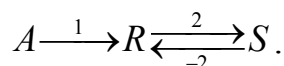


Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1=0,0082$ ;  $k_2=0,0036$ ;  $k_3=0,0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,547; 0,00554  $\text{м}^3/\text{с}$ .

18. В реакторе идеального смешения объемом 1,1  $\text{м}^3$  протекает реакция

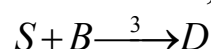
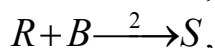
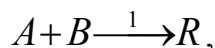


Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1=0,0082$ ;  $k_2=0,0036$ ;  $k_3=0,0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

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

19. Реакции

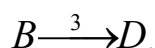
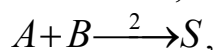
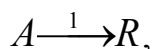


протекают в непрерывнодействующем РИВ. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ]:  $k_1=0,01$ ;  $k_2=0,02$ ;  $k_3=0,03$ . На входе в реактор  $C_{A,0}=C_{B,0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,250; 0,500.

20. В РИС проводится процесс

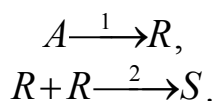


Константы скорости  $k_1=0,0048 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2=0,012 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ;  $k_3=0,0069 \text{ с}^{-1}$ . Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A,0}=0,8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ;  $C_{B,0}=1,0 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . В начальный момент времени продукты реакции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

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

Ответ: 0,285; 0,610.

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

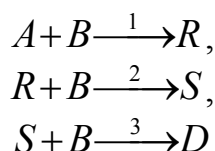


Константы скорости:  $k_1 = 0,012 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0048 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ . Начальная концентрация вещества  $A$   $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ . В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

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

Ответ: 0,525; 0,735; 0,036  $\text{м}^3/\text{с}$ .

22. Реакции

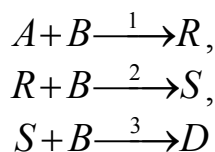


протекают в непрерывнодействующем РИВ. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ]:  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{B,0} = 2C_{A,0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,148; 0,666.

23. Реакции

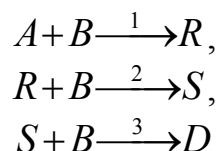


протекают в непрерывнодействующем РИС. Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ]:  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{B,0} = 2C_{A,0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,172; 0,414.

24. Реакции

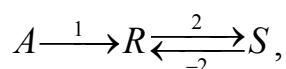


протекают в непрерывнодействующем РИС. Константы скорости  $[m^3/(кмоль \cdot c)]$ :  $k_1=0,01$ ;  $k_2=0,02$ ;  $k_3=0,03$ . На входе в реактор  $C_{B,0} = 2C_{A,0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

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

Ответ: 0,084; 0,532.

25. Для РИС, в котором протекает реакция

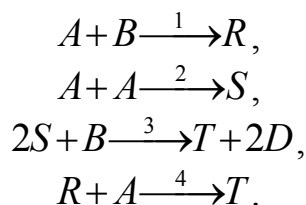


найти максимальный выход по продукту  $R$  и объем реактора при скорости подачи исходного реагента  $A$   $W_0=0,0045$  м<sup>3</sup>/с.

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

Ответ: 0,404; 1,28 м<sup>3</sup>.

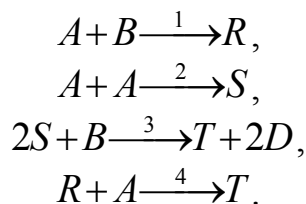
26. В реакторе идеального смешения проходят реакции:



Начальные концентрации веществ  $C_{A,0}=2,0$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{B,0}=1,7$  кмоль/м<sup>3</sup>; объемная скорость подачи исходных веществ  $W_0=0,01$  м<sup>3</sup>/с. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов на входе в реактор равны нулю. Константы скорости реакций  $[m^3/(кмоль \cdot c)]$ :  $k_1=0,021$ ;  $k_2=0,018$ ;  $k_3=0,01$ ;  $k_4=0,005$ .

Определить объем реактора, необходимый для того, чтобы обеспечить максимальную производительность реактора [кмоль/с] по веществу  $R$ .

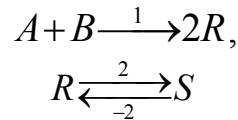
27. В реакторе идеального смешения проходят реакции:



Начальные концентрации веществ:  $C_{A,0}=2,0$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{B,0}=1,7$  кмоль/м<sup>3</sup>; объемная скорость подачи исходных веществ  $W_0=0,01$  м<sup>3</sup>/с. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов на входе в реактор равны нулю. Константы скорости реакций [(м<sup>3</sup>/(кмоль·с))]:  $k_1=0,021$ ;  $k_2=0,018$ ;  $k_3=0,01$ ;  $k_4=0,005$ .

Определить объем реактора, необходимый для того, чтобы обеспечить максимальную производительность реактора [кмоль/с] по веществу  $S$ .

### 28. Реакции



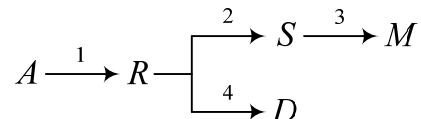
проводятся в реакторе идеального вытеснения.

Константы скорости реакций:  $k_1=0,002$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с);  $k_2=0,0032$  с<sup>-1</sup>;  $k_{-2}=0,0008$  с<sup>-1</sup>. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов в исходной смеси равны нулю. Объем реактора  $V_p=1,6$  м<sup>3</sup>. Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A,0}=1,05$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{B,0}=2,40$  кмоль/м<sup>3</sup>.

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

Ответ:  $0,00569$  м<sup>3</sup>/с;  $0,00495$  кмоль/с.

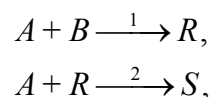
29. Определить объем непрерывного РИС, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



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

Ответ:  $C_S=0,0586$ ;  $X_A=0,532$ ;  $V=4,66$  м<sup>3</sup>;  $C_R=0,121$ ;  $C_A=0,468$ ;  $C_M + C_D=0,358$ .

30. В реакторе идеального вытеснения объемом  $0,9$  м<sup>3</sup>, работающем непрерывно, протекают две реакции:





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

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

Ответ: 0,857; 0,331; 0,000380 м<sup>3</sup>/с.

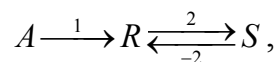
31. Реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} M$  протекает в каскаде из трех реакторов идеального смешения одинакового объема,  $V=1,8 \text{ м}^3$ .

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

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

Ответ: 0,347; 0,815; 0,0038 м<sup>3</sup>/с.

32. Для РИВ, в котором протекает реакция



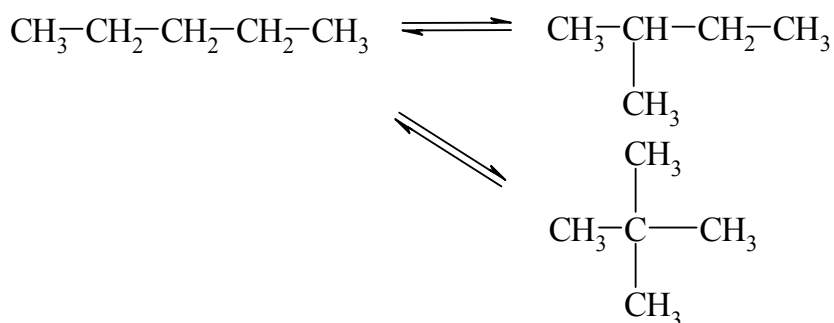
найти максимальный выход по продукту  $R$  и объем реактора при скорости подачи исходного реагента  $A$   $W_0=0,0045 \text{ м}^3/\text{с}$ .

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

Ответ: 0,546; 0,894 м<sup>3</sup>;  $X_A=0,804$ .

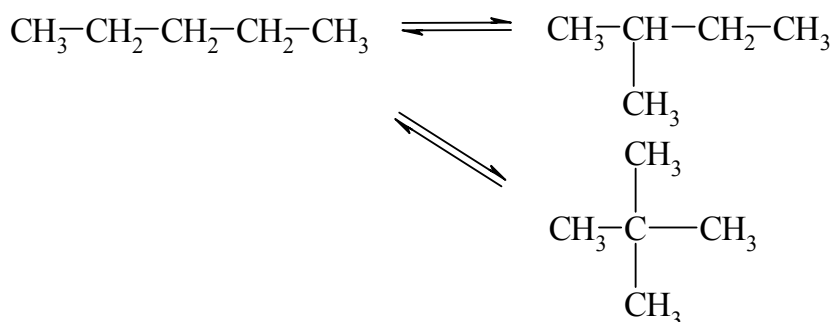
### В.3. Индивидуальное задание № 3

1. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации *n*-пентана.

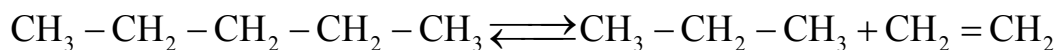


Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале 400...700 К при давлении 1 ата.

2. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации *n*-пентана.



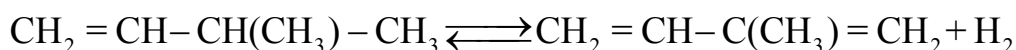
Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале 400...700 К при давлении 5 ата. Учсть, что возможно протекание следующей реакции:



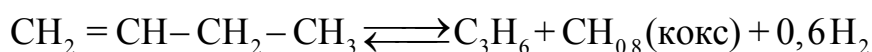
3. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена). В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутена: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2,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

4. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – 2-метилбутена-1 и 3-метилбутена-1 – при гетерогеннокаталитической изомеризации

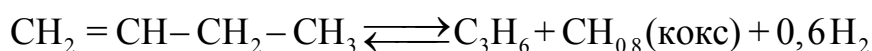
2-метилбутена-2. Температурный интервал реакции – 400...800 К; давление – 1 атм. Побочная реакция



5. Определить температуру, соответствующую максимальному равно-весному выходу суммы двух целевых продуктов – *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2 – при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена). В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутена: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции – 400...700 К, давление – 10 ата. Побочная реакция



6. Определить температуру, соответствующую максимальному равно-весному выходу *n*-бутенов, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена). В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутена: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции – 400...700 К, давление – 10 ата. Побочная реакция



7. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному мольному содержанию оксида углерода в «сухом» синтез-газе при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 800 °С и давлении 20 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



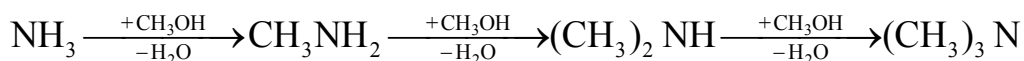
8. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному мольному содержанию водорода в равновесной смеси при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 800 °С и давлении 20 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что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



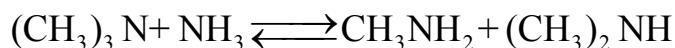
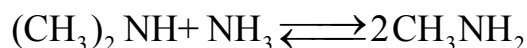
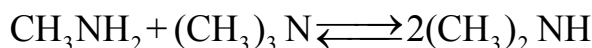
9. Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при 800 °С и давлении 20 ата. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в конвертированном газе равно 3,5:1. При расчете равновесного состава контактного газа принять,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



10. При аммонолизе метанола



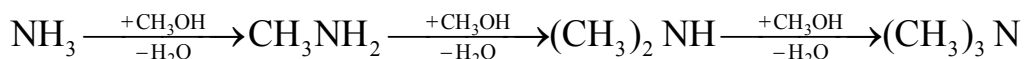
в случае необратимости записанных реакций, равновесие устанавливается за счет протекания реакций диспропорционирования:



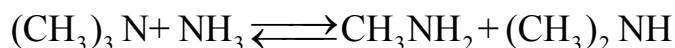
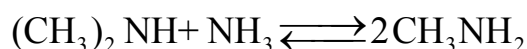
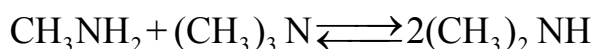
Реакцию проводят при 50 ата и 623 К.

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

11. При аммонолизе метанола



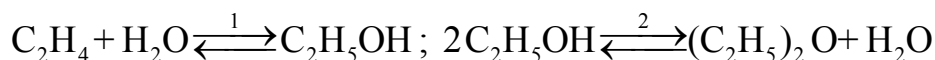
в случае необратимости записанных реакций равновесие устанавливается за счет протекания реакций диспропорционирования:



Реакцию проводят при 50 ата и 623 К.

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

12. При парофазной гидратации этилена протекают две независимые реакции



Реакцию проводят при 80 ата и 573 К.

Найти мольное соотношение водяного пара к этилену, при котором достигается максимальное содержание этанола в равновесной смеси на выходе из реактора.

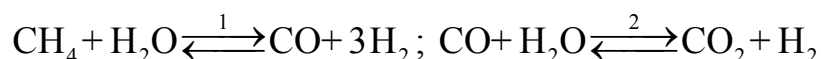
13. При синтезе метанола протекают две независимые реакции:



Реакцию проводят при 80 ата и температуре 483...543 К. Состав синтез-газа, % об.: CO – 14,474; CO<sub>2</sub> – 7,514; H<sub>2</sub> – 73,561; N<sub>2</sub> – 0,290; CH<sub>4</sub> – 3,694; H<sub>2</sub>O – 0,467.

Найти температуру, при которой достигается максимальное содержание метанола в жидком продукте (в метаноле-сырце).

14. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному мольному содержанию оксида углерода в «сухом» синтез-газе при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 860 °С и давлении 25 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают две независимые реакции:



15. Определить предельные температуры жидкофазного и газофазного процесса получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из метанола и изобутена, при которых равновесный выход МТБЭ не ниже 0,9. Мольное соотношение метанол/изобутен принять равным 1,02; фракция C<sub>4</sub> содержит 30 % изобутена; давление для газофазного процесса – 1,6 ата; давление для жидкофазного – 20 ата.

16. Определить предельную температуру газофазного процесса получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из метанола и *трет*-бутилового спирта, при которой равновесный выход МТБЭ не ниже 0,5. Мольное соотношение метанол/*трет*-бутиловый спирт принять равным 1,02; давление для газофазного процесса – 1,2 ата; исходная спиртовая шихта на 80 % разбавлена азотом.

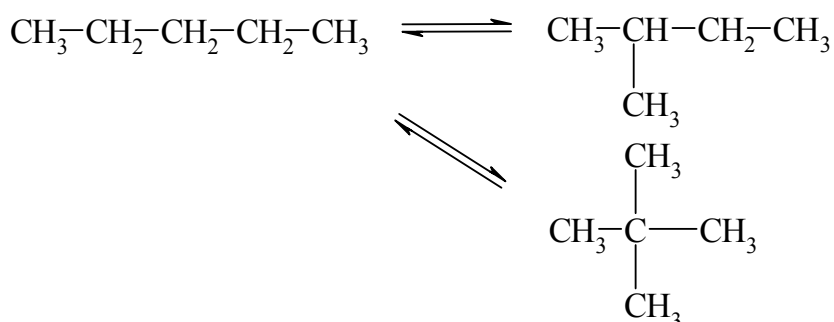
17. Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при 860 °С и давлении 16 ата. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение H<sub>2</sub>:CO в конвертированном газе равно 3,5:1. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что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



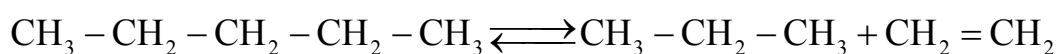
18. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному мольному содержанию оксида углерода в «сухом» синтез-газе при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при 860 °С и давлении 16 ата. При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



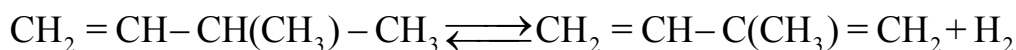
19. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации *n*-пентана.



Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале 400...700 К при давлении 10 ата. Учсть, что возможно протекание следующей реакции:



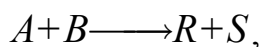
20. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов – 2-метилбутена-1 и 3-метилбутена-1 – при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилбутена-2. Температурный интервал реакции – 400...800 К; давление – 10 атм. Побочная реакция



21. Определить температуру жидкофазного процесса получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из метанола и *трет*-бутилового спирта при которой достигается максимальный равновесный выход МТБЭ. Мольное соотношение метанол/*трет*-бутиловый спирт принять равным 1,02; давление – 10 ата; температурный интервал 20...100 °С.

#### В.4. Индивидуальное задание № 4

##### 1. Реакция



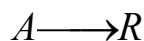
где  $R$  – продукт реакции. Константа скорости  $k=0,0078 \text{ м}^3/(\text{с}\cdot\text{кмоль})$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0}=0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A,0}=0,0000254 \text{ кмоль/с}$ ; производительность реакционного узла по целевому продукту  $R$   $F_R=0,0000129 \text{ кмоль/с}$ . Цена вещества  $A$  – 14 руб/кмоль; вещества  $B$  – 68 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание проточного РИС – 0,0038 руб/(с·м<sup>3</sup>); проточного РИВ – 0,0182 руб/(с·м<sup>3</sup>).

Для обоих реакторов рассчитать объемы и определить оптимальный состав исходной смеси с тем, чтобы полные затраты на производство продукта были минимальными. Определить себестоимость и полные затраты на производство продукта.

Ответ: РИС – 287,45 руб/кмоль; 0,00371 руб/с; 0,328 м<sup>3</sup>; 1,22.

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

##### 2. Жидкофазная реакция

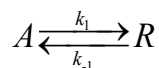


Уравнение скорости  $r_A = k \cdot C_A^{1,5}$ . Константа скорости реакции  $k=0,049 \text{ с}^{-1} \cdot (\text{кмоль}\cdot\text{м}^3)^{-0,5}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0}=0,05 \text{ кмоль/м}^3$ . Цена вещества  $A$  – 5,6 руб/кмоль. Производственные затраты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

Определить минимальную себестоимость продукта при проведении процесса в непрерывно действующих РИС и РИВ. Определить при этом степень превращения.

Ответ: РИС – 24,27 руб/кмоль; 0,49. РИВ – 18,19 руб/кмоль; 0,67.

##### 3. Реакция



Константа скорости прямой реакции  $k_1=0,00175 \text{ с}^{-1}$ ; константа равновесия  $K_c=4,8$ . Начальные концентрации веществ:  $C_{A,0}=0,45 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{R,0}=0$ . Цена вещества  $A$  – 5,6 руб/кмоль. Объем реактора смешения  $V_p=1,4 \text{ м}^3$ , производственные затраты на его обслуживание – 0,0062 руб/(м<sup>3</sup>·с). Объем реактора вытеснения  $V_p=1,4 \text{ м}^3$ , производственные затраты на его обслуживание – 0,008 руб/(м<sup>3</sup>·с).

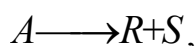
После реактора проводится разделение продукта и непрореагировавшего вещества  $A$ , причем 10 % непрореагировавшего вещества  $A$  теряются, а продукт выделяется полностью. Выделенное вещество  $A$  можно снова использовать в производстве. Производственные затраты на разделение составляют 1,2 руб/(кмоль непрореагировавшего  $A$ ). Оптовая цена продукта  $R$  – 28,4 руб/кмоль.

1. Определить максимальный доход при использовании РИВ и РИС. Найти себестоимость продукта.

2. Определить скорость подачи для РИС и РИВ, необходимую для того, чтобы себестоимость продукта была минимальной. Рассчитать эту себестоимость.

Ответ: 1. РИС – 0,00481 руб/с; 22,22 руб/кмоль. РИВ – 0,00542 руб/с; 22,18 руб/кмоль. 2. РИС – 0,00570 м<sup>3</sup>/с; 22,02 руб/кмоль. РИВ – 0,00507 м<sup>3</sup>/с; 22,06 руб/кмоль.

4. Реакция

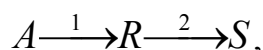


где  $R$  – продукт реакции. Константа скорости реакции  $k=0,00065 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A,0}=0,085 \text{ кмоль/м}^3$ . Реакцию предполагается проводить в четырех реакторах идеального смешения, равных по объему. Производственные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

Определить оптимальное время контакта, необходимое для получения минимальной себестоимости продукта в случае одного, двух, трех и четырех реакторов. Для каждого из указанных случаев определить себестоимость продукта и степень превращения  $X_A$ .

Ответ: 1 – 939 с, 24,39 руб/кмоль, 0,379; 2 – 1138 с, 19,53 руб/кмоль, 0,467; 3 – 1247 с, 17,44 руб/кмоль, 0,512; 4 – 1302 с, 16,53 руб/кмоль, 0,536.

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



в изотермических условиях – в реакторе идеального вытеснения объемом 2,5 м<sup>3</sup>. Из экспериментальных данных известно, что  $k_1=0,1 \text{ ч}^{-1}$  и  $k_2/k_1=0,5$ . Оптовая цена реагента равна 300 руб/кмоль, энергетические затраты на выделение и рециркуляцию непревращенного вещества  $A$  составляют 10 руб/кмоль, амортизационные отчисления по реакционному узлу, стадии отделения непревращенного вещества  $A$  и его рециркуляцию описываются

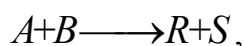


уравнением  $0,2 \cdot \Pi_{об} / 8000$  [руб/ч], где  $\Pi_{об} = 200\,000$  руб. Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A,0} = 2$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Найти оптимальную степень конверсии, необходимую для получения минимальной себестоимости продукта в условиях рециркуляции непревращенного реагента  $A$ .

Ответ: 367,54 руб/кмоль; 0,274.

6. В результате необратимой реакции второго порядка



протекающей в водной среде, образуется продукт  $R$ . Константа скорости реакции  $k = 0,002$  м<sup>3</sup>/(с·кмоль). Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A,0} = 0,16$  кмоль/м<sup>3</sup>; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,000028$  кмоль/с. Производительность по продукту  $R$   $F_R = 0,000012$  кмоль/с. Цена вещества  $A$  – 15 руб/кмоль, цена вещества  $B$  – 125 руб/кмоль.

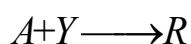
Продукт экстрагируют из реакционной среды, а непрореагировавшую часть веществ  $A$  и  $B$  в дальнейшем не используют.

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

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

Ответ: РИС – 1,11; 0,602 м<sup>3</sup>; 0,00671 руб/с; РИВ – 1,40; 0,265 м<sup>3</sup>; 0,00930 руб/с.

7. Реакцию

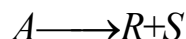


проводят в жидкой фазе в реакторе полного смешения в присутствии инициатора. Реагент  $A$  является растворителем, а  $Y$  – газом, барботирующим через жидкость, вследствие чего их концентрации постоянны,  $C_{A,0} = 10$  кмоль/м<sup>3</sup>. Реакция имеет псевдонулевые порядки по реагентам, и ее скорость описывается уравнением  $r_A = 100 \cdot C_I^{0,5}$ ; уравнение скорости распада инициатора  $r_I = 2,0 \cdot C_I$  [кмоль/(м<sup>3</sup>·ч)]. Степень конверсии инициатора – 0,95. Скорость подачи исходного реагента  $A$  в реактор – 0,5 м<sup>3</sup>/ч. Стоимость инициатора 200 руб/кмоль. Амортизационные отчисления по реакционному узлу описываются уравнением  $(0,15/8000) \cdot (1500 + 400 \cdot V_p)$  [руб/ч], где  $V_p$  – объем реакционной зоны, м<sup>3</sup>.

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

Ответ:  $0,000637 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $0,04754 \text{ руб/кмоль}$ .

8. Необратимую реакцию



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

Имеется:

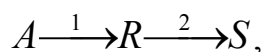
- 1) реактор идеального смешения рабочим объемом  $0,5 \text{ м}^3$  (Реактор 1);
- 2) реактор идеального смешения рабочим объемом  $0,8 \text{ м}^3$  (Реактор 2);
- 3) реактор идеального вытеснения объемом  $1 \text{ м}^3$  (Реактор 3).

Производственные затраты на обслуживание реакторов –  $0,0038, 0,0031, 0,0074 \text{ руб}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ , соответственно. Цена вещества  $A$  –  $50 \text{ руб/кмоль}$ .

Составить систему двух последовательно соединенных реакторов так, чтобы себестоимость продукта  $R$  была наименьшей. Определить эту себестоимость.

Ответ: Реактор 1 + Реактор 2 –  $189,09 \text{ руб/кмоль}$  при общей степени конверсии –  $0,559$ ; Реактор 1 + Реактор 3 –  $242,60 \text{ руб/кмоль}$  при общей степени конверсии –  $0,554$ ; Реактор 2 + Реактор 3 –  $229,33 \text{ руб/кмоль}$  при общей степени конверсии –  $0,557$ .

9. Жидкофазная реакция



в которой продуктом является вещество  $R$ , протекает в реакторе идеального вытеснения без изменения плотности реакционной массы.

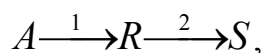
Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,0254 \text{ кмоль/с}$ .

Цена вещества  $A$  –  $14 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $R$  –  $68 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $S$  –  $10 \text{ руб/кмоль}$ . Производственные затраты на обслуживание реактора –  $0,0052 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется 10 % вещества  $A$ , 5 % вещества  $R$  и 2 % вещества  $S$ . Вещество  $A$  можно использовать повторно.

Определить объем реактора и степень конверсии исходного вещества  $A$ , при которых достигается максимальная прибыль.

Ответ:  $9,646 \text{ м}^3$ ;  $0,366$ ;  $0,1576 \text{ руб/с}$ .

10. Жидкофазная реакция



в которой продуктом является вещество  $R$ , протекает в непрерывном реакторе идеального смешения без изменения плотности реакционной массы.

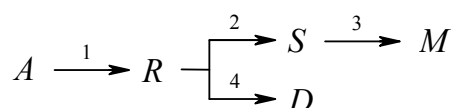
Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,0254 \text{ кмоль/с}$ .

Цена вещества  $A$  – 14 руб/кмоль; вещества  $R$  – 68 руб/кмоль; вещества  $S$  – 10 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора –  $0,0052 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется 10 % вещества  $A$ , 5 % вещества  $R$  и 2 % вещества  $S$ . Вещество  $A$  можно использовать повторно.

Определить объем реактора и степень конверсии исходного вещества  $A$ , при которых достигается максимальная прибыль.

Ответ:  $7,4 \text{ м}^3$ ;  $0,259$ ;  $0,0780 \text{ руб/с}$ .

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



получить максимальную прибыль. Найти при этом степень превращения  $X_A$ .

Константы скорости:  $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0014 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_3 = 0,002 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_4 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ ; объемная скорость подачи  $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$ . Цена вещества  $A$  – 3,4 руб/кмоль; вещества  $R$  – 68 руб/кмоль; вещества  $S$  – 10 руб/кмоль; вещества  $M$  – 2 руб/кмоль; вещества  $D$  – 8 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора –  $0,0052 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S + F_M + F_D) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется 10 % вещества  $A$ , 5 % вещества  $R$  и по 2 % веществ  $S$ ,  $M$ ,  $D$ . Вещество  $A$  можно использовать повторно.

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

12. В РИВ объемом  $0,9 \text{ м}^3$ , работающем непрерывно, протекают две реакции:



где  $R$  – продукт реакции;  $S$  – побочный продукт. Константы скорости:  $k_1 = 0,0009 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ;  $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Концентрации исходных веществ на входе в реактор  $C_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ .

Цена вещества  $A$  – 25 руб/кмоль; вещества  $B$  – 10 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора – 0,0052 руб/с·м<sup>3</sup>. Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003$  руб/с. При разделении теряется 5 % вещества  $A$ , 10 % вещества  $B$ , 2 % вещества  $R$  и 2 % веществ  $S$ . Вещества  $A$  и  $B$  можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходных реагентов, необходимую для получения минимальной себестоимости продукта  $R$ .

Ответ: 0,00357 м<sup>3</sup>/с; 66,54 руб/кмоль.

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



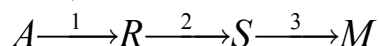
где  $R$  – продукт реакции;  $S$  – побочный продукт. Константы скорости:  $k_1 = 0,009$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с);  $k_2 = 0,0011$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с). Концентрации исходных веществ на входе в реактор  $C_{A,0} = 1,2$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{B,0} = 1,2$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Цена вещества  $A$  – 25 руб/кмоль; вещества  $B$  – 10 руб/кмоль; вещества  $R$  – 120 руб/кмоль; вещества  $S$  – 8 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора определяются выражением  $Z_{\text{обсл.}} = 0,0052 \cdot V_p + 0,0012$  руб/с; затраты на разделение реакционной смеси –  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003$  руб/с. При разделении теряется 5 % вещества  $A$ , 10 % вещества  $B$ , 2 % вещества  $R$  и 2 % веществ  $S$ . Вещества  $A$  и  $B$  можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходных реагентов и степень конверсии исходного реагента  $A$ , необходимую для получения максимальной прибыли.

Ответ: 0,0525 м<sup>3</sup>/с; 0,140; 0,5068 руб/с.

14. Жидкофазная реакция



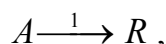
протекает в непрерывном РИВ объемом 1,8 м<sup>3</sup> без изменения плотности реакционной массы.

Константы скорости:  $k_1 = 0,0016$  с<sup>-1</sup>;  $k_2 = 0,0024$  с<sup>-1</sup>;  $k_3 = 0,0008$  с<sup>-1</sup>. Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 1,2$  кмоль/м<sup>3</sup>. Цена вещества  $A$  – 25 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора – 0,0052 руб/(с·м<sup>3</sup>). Затраты на разделение реакционной смеси составляют  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S + F_M) + 0,000003$  руб/с. При разделении теряется по 3 % каждого продукта, находящегося в реакционной массе. Вещество  $A$  можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходного вещества  $A$  и степень конверсии исходного реагента  $A$ , необходимую для получения минимальной себестоимости продукта  $R$ .

Ответ: 0,0124 м<sup>3</sup>/с; 0,207; 43,72 руб/кмоль.

15. Жидкофазную реакцию



предполагается проводить в каскаде реакторов идеального смешения, равных по объему. В наличии имеются три типа реакторов рабочим объемом 0,5; 0,8 и 1,3 м<sup>3</sup>. Производственные затраты на обслуживание каскада реакторов: первого типа – 0,0038 руб/(с·м<sup>3</sup>); второго – 0,0033 руб/(с·м<sup>3</sup>); третьего – 0,0029 руб/(с·м<sup>3</sup>). Константа скорости  $k_1 = 0,00063 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,000254 \text{ кмоль/с}$ . Цена вещества  $A$  – 14 руб/кмоль. Непрореагировавшее вещество  $A$  можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется 2 % вещества  $A$ . Затраты на разделение составляют 5 руб/кмоль непрореагировавшего реагента  $A$ .

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

Ответ: 3-й тип, 1-й реактор, себестоимость 80,85 руб/кмоль, производительность 0,0000709 кмоль/с, степень конверсии 0,279.

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



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

Цена вещества  $A$  – 25 руб/кмоль; вещества  $B$  – 10 руб/кмоль; вещества  $R$  – 120 руб/кмоль; вещества  $S$  – 8 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора определяются выражением  $Z_{\text{обсл.}} = 0,0052 \cdot V_p + 0,0012 \text{ руб/с}$ ; затраты на разделение реакционной смеси  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . Затраты на организацию подачи и рециркуляции исходных веществ  $Z_{\text{рец}} = 3,5 \cdot W_0 + 1,2 \cdot (F_A + F_B) \text{ руб/с}$ . При разделении теряется 5 % вещества  $A$ , 10 % вещества  $B$ , 2 % вещества  $R$  и 2 % веществ  $S$ . Вещества  $A$  и  $B$  можно использовать повторно.

Определить степень конверсии исходного реагента  $A$ ; максимальную прибыль; скорость подачи исходных реагентов, необходимую для получения максимальной прибыли.

Ответ: 0,244; 0,305 руб/с; 0,0239 м<sup>3</sup>/с.

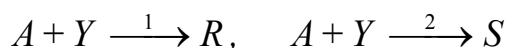
17. Реакция  $A+B \longrightarrow R+S$ , где  $R$  – продукт реакции, протекает в непрерывном реакторе идеального смешения. Константа скорости

$k = 0,0078 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ; концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A,0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A,0} = 0,0000254 \text{ кмоль/с}$ ; производительность реакционного узла по целевому продукту  $R$   $F_R = 0,0000129 \text{ кмоль/с}$ . Цена вещества  $A$  – 14 руб/кмоль; вещества  $B$  – 68 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание проточного РИС –  $0,0038 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ . Затраты на организацию подачи и рециркуляции исходных веществ –  $3,5 \cdot F_{A,0} + 1,2 \cdot (F_A + F_B) \text{ руб/с}$ .

Рассчитать необходимый реакционный объем и определить оптимальный состав исходной смеси при которых полные затраты на производство продукта были бы минимальными. Определить минимальные полные затраты на производство продукта.

Ответ: 0,003834 руб/с; 0,328 м<sup>3</sup>; 1,22.

18. Жидкофазную параллельную реакцию:



проводят в реакторе идеального смешения.

Константы скорости при 298 К, м<sup>3</sup>/(кмоль·с):  $k_1 = 0,63$ ;  $k_2 = 0,13$ . Энергии активации, Дж/моль:  $E_1 = 60\,000$ ;  $E_2 = 100\,000$ . Концентрация исходных веществ на входе в реактор, кмоль/м<sup>3</sup>:  $C_{A,0} = 0,12$ ;  $C_{Y,0} = 0,15$ . Мольная скорость подачи реагента  $A$   $F_{A,0} = 0,00254 \text{ кмоль/с}$ . Степень конверсии реагента  $A$  – 0,95. Производственные затраты на обслуживание проточного РИС –  $0,0038 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ .

Цена вещества  $A$  – 14 руб/кмоль; вещества  $Y$  – 10 руб/кмоль; вещества  $R$  – 54 руб/кмоль; вещества  $S$  – 7 руб/кмоль. Непрореагировавшие вещества  $A$  и  $Y$  можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется по 2 % веществ  $A$  и  $Y$ ; по 1 % веществ  $R$  и  $S$ .

Определить температуру процесса, при которой достигается максимальная прибыль производства. Определить производительность установки по продукту.

Ответ: 314 К; 0,02167 руб/с; 0,00164 кмоль/с.

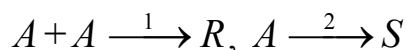
19. Жидкофазная автокаталитическая реакция  $A \longrightarrow R$ , описываемая уравнением  $r_A = (k + k_{\text{авт}} \cdot C_R) \cdot C_A$ , проводится в реакторе идеального смешения.

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

Определить объем реактора, обеспечивающий минимальную себестоимость продукта.

Ответ: 864,45 руб/кмоль  $R$ ; 0,7309 м<sup>3</sup>; степень конверсии вещества  $A$  – 0,145.

20. Жидкофазную параллельную реакцию



предполагается проводить в реакторах идеального смешения. В наличии имеются три типа реакторов рабочим объемом 0,5; 0,8 и 1,3 м<sup>3</sup>.

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

Цена вещества  $A$  – 14 руб/кмоль. Непрореагировавшее вещество  $A$  можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется 2 % вещества  $A$ .

Определить: тип реактора, который обеспечил бы производство продукта  $R$  по минимальной себестоимости; минимальную себестоимость продукта  $R$  в каждом типе реактора; оптимальные условия проведения процесса: степень конверсии и мольную скорость подачи исходного вещества  $A$ , производительность реакционного узла по продукту  $R$ .

Ответ:

- 1 – 0,198; 41,39 руб/кмоль; 0,0074252 кмоль/с; 0,0005835 кмоль/с;
- 2 – 0,203; 40,96 руб/кмоль; 0,0114584 кмоль/с; 0,0009220 кмоль/с;
- 3 – 0,208; 40,61 руб/кмоль; 0,0179685 кмоль/с; 0,0014795 кмоль/с.

Учебное издание

БОЧКАРЕВ Валерий Владимирович  
ТРОЯН Анна Алексеевна

# ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## Практикум

Учебное пособие


Корректурa *С.Н. Карпoтин*  
Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*  
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 07.05.2014. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,31. Уч.-изд. л. 8,42.  
Заказ 388-14. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета  
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)