

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

**А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, Е.А. Кузьменко,
А.Ф. Федоров**

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

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

4-е издание

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 66.011(075.8)

ББК 35.11я73

М34

Кравцов А.В., Ушева Н.В., Кузьменко Е.А., Федоров А.Ф.

М34 Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие: учебное пособие/ А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, Е.А. Кузьменко, А.Ф. Федоров; Томский политехнический университет. – 4-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 136 с.

ISBN 0-00000-000-0

Учебное пособие содержит описание лабораторных работ, выполнение которых позволяет получить практические навыки математического моделирования химико-технологических процессов.

Учебное пособие подготовлено на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также может быть использовано студентами направления 240100 «Химическая технология».

УДК 66.011(075.8)

ББК 35.11я73

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор ТУСУРа
С.В. Смирнов

Кандидат технических наук, зав. лабораторией Института химии

нефти СО РАН
Н.В. Юдина

ISBN 0-00000-000-0

© Томский политехнический университет, 2009

© Кравцов А.В., Ушева Н.В., Кузьменко Е.А.,
Федоров А.Ф., 2009

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2013

1. МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1.1. Лабораторная работа №1

Моделирование кинетики гомогенных химических реакций

Цель работы

1. Ознакомиться с методами построения кинетических моделей гомогенных химических реакций.
2. Рассчитать изменение концентраций в ходе химической реакции.
3. Сравнить численные методы Эйлера и Рунге-Кутты при решении прямой кинетической задачи.
4. Исследовать влияние температуры на выход продуктов и степень превращения.
5. Дать рекомендации по условиям проведения реакций с целью получения максимального выхода целевых продуктов.

Этапы развития химической кинетики

Химическая кинетика как наука о скоростях химических реакций начала формироваться в 50–70 гг. XIX в.

В 1862–1867 гг. норвежские ученые Гульдберг и Вааге дали начальную формулировку закона действующих масс [1]: при протекании химической реакции $\alpha A + \beta B + \dots \xrightarrow{k}$ продукты :

$$W = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \dots, \quad (1.1)$$

где W – скорость химической реакции;
 C_i – концентрация i -го вещества, $i = A, B, \dots$;
 k – константа скорости;
 α, β – стехиометрические коэффициенты.

Химическая кинетика в полной мере была сформулирована в работах Вант-Гоффа и Аррениуса в 80-х гг. XIX в.; был разъяснен смысл порядков реакций и введено понятие энергии активации. Вант-Гофф ввел понятия моно-, би- и полимолекулярных реакций:

$$W = k \cdot C^n, \quad (1.2)$$

где n – порядок реакции.

Вант-Гофф и Аррениус, развивший его идеи, утверждали, что температура не есть причина реакции, температура – причина изменения скорости реакции:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \text{ (Аррениус в 1889 г.)}, \quad (1.3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель;
 E – энергия активации;
 R – газовая постоянная;
 T – температура.

С 1890 г. величина энергии активации стала универсальной мерой реакционной способности превращающихся веществ. Таким образом, в период 1860–1910 гг. была создана формальная кинетика. Ясность и немногочисленность основных постулатов отличают химическую кинетику периода Вант-Гоффа и Аррениуса.

В последующем исходная цельность утрачивается, появляется много «кинетик»: кинетика газофазных и жидкофазных реакций, каталитическая, ферментативная, топохимическая и т. д.

Однако для химика и до настоящего времени остаются наиболее важными две концепции:

- * Закон действующих масс как закон простой реакции.
- * Сложность механизма химической реакции.

Основные понятия химической кинетики

Кинетика гомогенных химических реакций

Скорость химической реакции есть изменение числа молей реагентов в результате химического взаимодействия в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных процессов) [2]:

$$W = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt}, \quad (1.4)$$

где W – скорость химической реакции, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$;

V – объем, м^3 ;

N – число молей;

t – время, с.

Согласно уравнению (1.4), вводя концентрацию C , получим

$$W = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{d(C \cdot V)}{dt}, \quad (1.5)$$

где C – концентрация, $\text{моль}/\text{м}^3$,

или

$$W = \pm \left(\frac{dC}{dt} + \frac{C}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \right). \quad (1.6)$$

Для реакций, идущих при постоянном объеме, второе слагаемое в уравнении (1.6) равно нулю и, следовательно,

$$W = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (1.7)$$

Одним из основных законов химической кинетики, определяющим количественные закономерности скоростей элементарных реакций, является закон действующих масс.

Согласно кинетическому закону действующих масс скорость элементарной реакции при заданной температуре пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, показывающих число вступающих во взаимодействие частиц [1, 2]:

$$W = k \cdot C_1 \cdot \nu_1 \cdot C_2 \cdot \nu_2 \dots C_n \cdot \nu_n, \quad (1.8)$$

где W – скорость химической реакции;

k – константа скорости;

C_i – концентрации исходных веществ, $i = 1, 2, \dots, n$;

ν_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в брутто-уравнении химической реакции.

Уравнение (1.8) справедливо для элементарных реакций. Для сложных реакций показатели степени в уравнении (1.8) называются порядками реакции и могут принимать не только целочисленные значения.

Константа скорости химической реакции является функцией температуры, и зависимость от температуры выражается законом Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (1.9)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$;

T – температура, К;

R – газовая постоянная, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Рассмотрим гомогенную реакцию



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

Согласно закону действующих масс (1.8) скорость этой реакции запишется следующим образом:

$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \quad (1.11)$$

Между скоростями реакции по отдельным компонентам (обозначим их W_A, W_B, W_C, W_D) и общей скоростью реакции W существует зависимость

$$W = \frac{W_A}{-a} = \frac{W_B}{-b} = \frac{W_C}{c} = \frac{W_D}{d}. \quad (1.12)$$

Отсюда вытекают следующие выражения:

$$\begin{aligned} W_A &= -a \cdot W = -a \cdot k \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \\ W_B &= -b \cdot W = -b \cdot k \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \\ W_C &= c \cdot W = c \cdot k \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \\ W_D &= d \cdot W = d \cdot k \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Чтобы применить закон действующих масс к сложной химической реакции, необходимо представить ее в виде элементарных стадий и применить этот закон к каждой стадии отдельно.

Кинетические уравнения

Кинетические уравнения связывают скорость реакции с параметрами, от которых она зависит. Наиболее важными из этих параметров являются концентрация, температура, давление, активность катализатора.

Для реакторов периодического действия, в которых концентрации реагирующих веществ в каждой точке реакционного объема в ходе реакции непрерывно изменяются во времени, скорость химической реакции есть количество молей данного вещества, реагирующее в единицу времени в единице объема:

$$W_i = \pm \frac{dN_i}{dt} \cdot \frac{1}{V} \quad (1.14)$$

или на единицу поверхности, для гетерогенных каталитических реакций

$$W_i = \pm \frac{dN_i}{dt} \cdot \frac{1}{S} = \pm \frac{dN_i}{dt} \cdot \frac{1}{\delta_0 V}, \quad (1.15)$$

где W_i – скорость химической реакции, моль/м³·с;
 N_i – текущее количество i -го компонента реакционной смеси, моль;
 V – объем реакционной смеси или слоя катализатора (объем реактора), м³;

S – поверхность катализатора, м^2 ;

δ_0 – удельная поверхность катализатора, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

t – время, с.

Для реакторов непрерывного действия полного вытеснения, в которых при установившемся режиме концентрация вещества непрерывно изменяется по длине аппарата, скорость химической реакции есть количество молей проходящего через реактор в единицу времени вещества, реагирующего в единицу объема [3, 4]:

$$W_i = \pm \frac{dn_i}{dV} = \pm \frac{dn_i}{d\tau \cdot v}, \quad (1.16)$$

где n_i – мольный расход i -го компонента реакционной смеси, моль/с;

v – скорость подачи реакционной смеси, $\text{м}^3/\text{с}$;

τ – время контакта, с.

Для реактора непрерывного действия полного смешения, при установившемся режиме,

$$W_i = \frac{n_{i0} - n_i}{V}, \quad (1.17)$$

где n_{i0} – начальное количество i -го компонента реакционной смеси, моль/с.

На практике обычно измеряют скорость изменения мольной концентрации C_i (моль/ м^3 ; моль/л).

Для реактора периодического действия

$$C_i = \frac{n_i}{V}, \quad dn_i = C_i dV + V dC_i. \quad (1.18)$$

Для реактора непрерывного действия

$$C_i = \frac{n_i}{v}, \quad dn_i = C_i dv + v dC_i, \quad (1.19)$$

где v – объемная скорость подачи реакционной смеси, $\text{м}^3/\text{с}$.

Если реакция не сопровождается изменением объема, то для реактора идеального вытеснения

$$W_i = \pm \frac{v dC_i}{dV} = \pm \frac{dC_i}{d\left(\frac{V}{v}\right)} = \pm \frac{dC_i}{d\tau} = \pm C_{i0} \frac{dx_i}{d\tau}. \quad (1.20)$$

Для реактора непрерывного перемешивания

$$W_i = \frac{C_{i0}v - C_i v}{V} = \frac{C_{i0} - C_i}{V/v} = \frac{C_{i0} - C_i}{\tau} = C_{i0} \frac{x_i}{\tau}, \quad (1.21)$$

где x_i – степень превращения, $x_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}}$;

τ – среднее время пребывания, $\tau = V/v$, с.

Методы решения кинетических уравнений

Кинетические модели – это системы обыкновенных дифференциальных уравнений, решение которых – функции концентраций реагирующих веществ от независимого аргумента времени [3–5].

Для решения дифференциальных уравнений – интегрирования – применяются:

- табличный метод (с использованием таблиц интегралов) – применяется для простейших дифференциальных уравнений;
- аналитические методы применяются для решения дифференциальных уравнений первого порядка;
- численные методы, наиболее универсальные, позволяющие решать системы дифференциальных уравнений любой сложности, являются основой компьютерных методов анализа химико-технологических процессов [6, 7].

Численные методы

Простейшим численным методом решения обыкновенных дифференциальных уравнений является метод Эйлера [5–7]. В основе этого метода лежит аппроксимация производной при малых изменениях аргумента.

Например, уравнение скорости химической реакции $A \xrightarrow{k} B$ описывается уравнением

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A, \quad (1.22)$$

где C_A – концентрация вещества, моль / л;
 t – время, с.

При малых Δt можно приближённо принять, что

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_i \cong \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{C_{A,i+1} - C_{A,i}}{\Delta t} = -k \cdot C_{A,i}, \quad (1.23)$$

величину Δt называют *шагом интегрирования*. Решая уравнение (1.23), получим общую формулу Эйлера

$$C_{i+1} = C_i + h \cdot F(C_i), \quad (1.24)$$

где $F = (C_i)$ – правая часть дифференциального уравнения (например, $F = (C_A) = -k \cdot C_A$);

$$h = \Delta t.$$

Задав начальные условия: при $t = 0$ $C = C_0$, величину шага интегрирования h , а также параметры уравнения, с помощью формулы (1.24) можно провести пошаговый расчёт и получить решение данного уравнения (рис. 1.1).

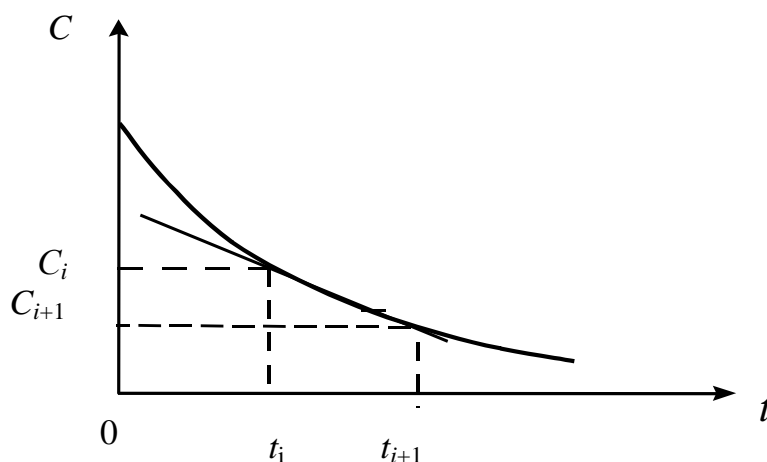


Рис. 1.1. Графическая иллюстрация метода Эйлера

Организуя циклические вычисления по уравнению (1.24), получим для кинетической модели изменение концентраций реагирующих веществ от времени.

Величина шага интегрирования выбирается, исходя из достижения минимального времени счёта и наименьшей ошибки вычислений.

Общие представления одношаговых методов решения обыкновенных дифференциальных уравнений

Пусть имеется дифференциальное уравнение

$$y' = f(x, y), \quad (1.25)$$

удовлетворяющее начальному условию

$$y(x_0) = y_0. \quad (1.26)$$

Требуется найти решение задачи (1.25), (1.26) на отрезке $[x_0, x_0+X]$. Выполним разбиение отрезка точками

$$x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n = x_0 + X.$$

Этот набор точек называют *сеткой*, а точки x_i ($i = 0, n$) – *узлами сетки*.

Одношаговые численные методы дают приближения y_n к значениям точного решения $y(x_n)$ в каждом узле сетки x_n на основе известного приближения y_{n-1} к решению в предыдущем узле x_{n-1} . В общем виде их можно представить так [6, 7]:

$$y_{n+1} = F(f; x_{n+1}, x_n; y_{n+1}, y_n) \quad (1.27)$$

Для явных одношаговых методов функция F не зависит от y_{n+1} . Обозначая

$$h = x_{n+1} - x_n,$$

явные одношаговые методы будем записывать также в виде

$$y_{n+1} = F(f; h; x_n; y_n). \quad (1.28)$$

Явные методы типа Рунге-Кутты

Идея данного метода основана на вычислении приближённого решения y_1 в узле $x_0 + h$ в виде линейной комбинации с постоянными коэффициентами [6, 7]:

$$y_1 = y_0 + p_{q1} \cdot k_1(h) + p_{q2} \cdot k_2(h) + \dots + p_{qq} \cdot k_q(h), \quad (1.29)$$

где

$$\begin{aligned}
k_1(h) &= h \cdot f(x_0, y_0), \\
k_2(h) &= h \cdot f(x_0 + \alpha_2 \cdot h, y_0 + \beta_{21} \cdot k_1(h)), \\
&\dots\dots\dots \\
k_q(h) &= h \cdot f(x_0 + \alpha_q h, y_0 + \beta_{q1} \cdot k_1(h) + \dots + \beta_{q,q-1} \cdot k_{q-1}(h)).
\end{aligned}$$

Числа $\alpha_i, \beta_{ij}, p_{qi}$ выбираются так, чтобы разложение выражения (1.29) по степеням h совпадало с разложением в ряд Тейлора:

$$y(x_1) = y_0 + hy'_0 + \frac{h^2}{2} y''_0 + \dots + \frac{h^s}{s!} y_0^{(s)} + \dots + \frac{h^{s+1}}{(s+1)!} y_0^{(s+1)\xi}, \quad (1.30)$$

где $y_0^{(k)} = y^{(k)}(x_0)$, $h = x_1 - x_0$, $x_0 < \xi < x_1$.

Это эквивалентно следующему. Если ввести вспомогательную функцию

$$\varphi_q(h) = y(x_0 + h) - y_0 - \sum_{i=1}^q p_{qi} k_i(h), \quad (1.31)$$

то ее разложение по степеням h должно начинаться с максимально возможной степени:

$$\varphi_q(h) = \frac{h^{s+1}}{(s+1)!} \varphi_q^{(s+1)}(0) + o(h^{(s+1)}). \quad (1.32)$$

Если можно определить эти постоянные так, чтобы разложение $\varphi_q(h)$ имело вид (1.32), то говорят, что формула (1.29) с выбранными коэффициентами имеет порядок точности s .

Величина

$$\rho_1 = \varphi_q(h) = y(x_0 + h) - y_1 \quad (1.33)$$

называется *погрешностью метода на шаге*, или *локальной погрешностью метода*, а первое слагаемое в выражении (1.32)

$$\frac{h^{s+1}}{(s+1)!} \varphi_q^{(s+1)}(0) \quad (1.34)$$

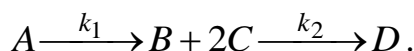
называется *главным членом локальной погрешности метода*.

Доказано, что если $q = 1, 2, 3, 4$, то всегда можно выбрать коэффициенты $\alpha_i, \beta_{ij}, p_{qi}$ так, чтобы получить метод типа Рунге-Кутты порядка точности q . При $q = 5$ невозможно построить метод типа Рунге-Кутты (1.29) пятого порядка точности, необходимо брать в комбинации (1.29) более пяти членов.

Исследование кинетики гомогенных химических реакций

Исследование кинетических закономерностей протекания химической реакции методом математического моделирования заключается в определении изменения концентраций реагирующих веществ во времени при заданной температуре.

Пусть протекают химические реакции



На основании закона действующих масс запишем уравнения скоростей химических реакций и составим кинетическую модель:

$$W_1 = k_1 \cdot C_A;$$

$$W_2 = k_2 \cdot C_B \cdot C_C^2;$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A;$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \cdot C_C^2; \quad (1.35)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = 2k_1 \cdot C_A - 2k_2 C_B C_C^2;$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B C_C^2,$$

где C_A, C_B, C_C, C_D – концентрации веществ, моль/л;

k_i – константа скорости i -й химической реакции первого порядка, c^{-1} ;
(для реакций второго порядка размерность константы $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$; для ре-
акций третьего порядка размерность константы $\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$);
 W_i – скорость i -й химической реакции, моль/л·с;
 t – время реакции, с.

Систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка (1.35) можно решить с использованием численного метода Эйлера, алгоритм которого записывается по уравнению (1.24).

Блок-схема расчета кинетики гомогенной химической реакции методом Эйлера приведена на рис. 1.2.

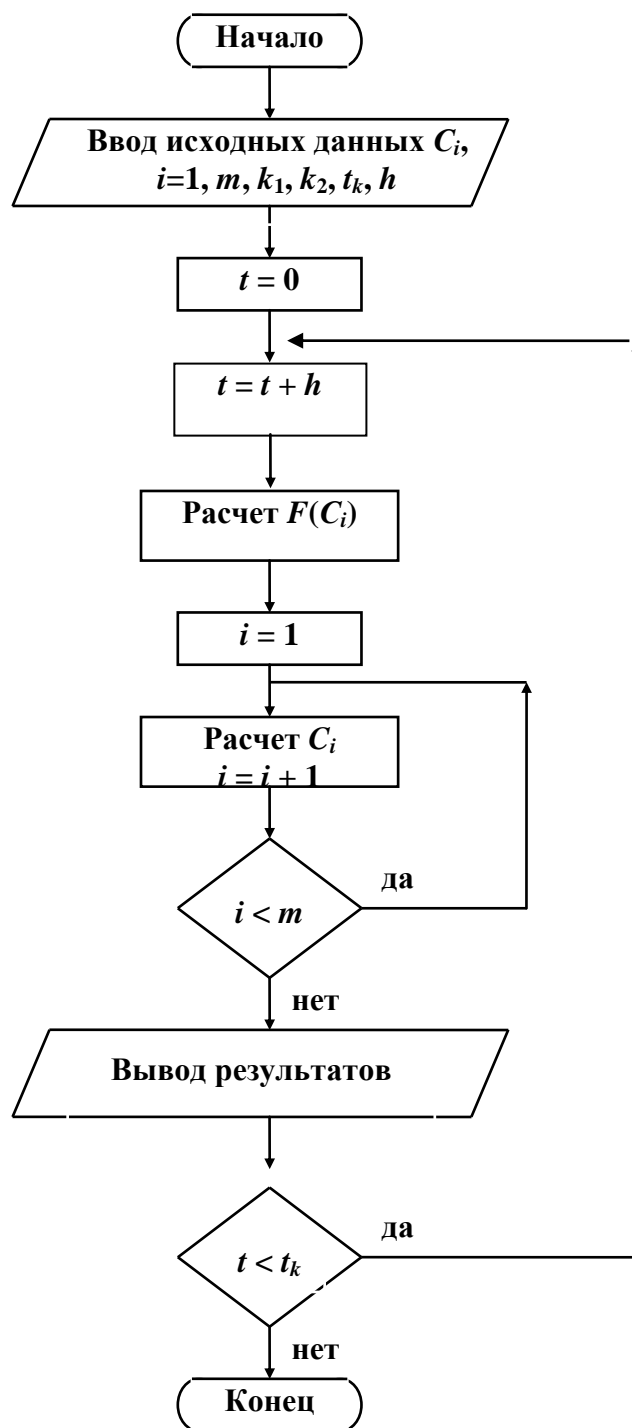


Рис. 1.2. Блок-схема расчета кинетики гомогенной химической реакции методом Эйлера

Примеры программ расчета кинетики гомогенных химических реакций приведены в Приложении А. Результаты исследования на математической модели (1.35) влияния температуры на степень превраще-

ния исходного реагента и на концентрацию веществ представлены на рис. 1.3, 1.4.

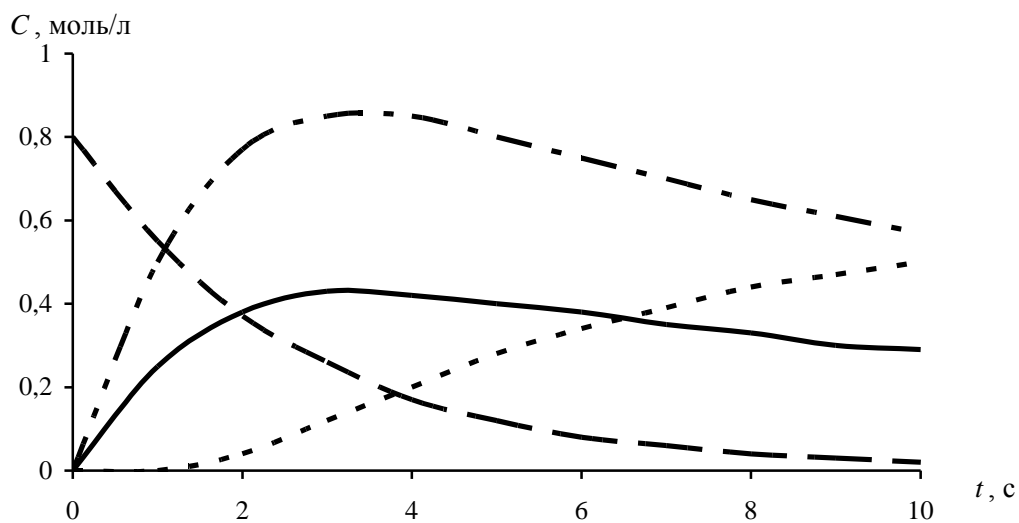


Рис. 1.3. Изменение концентрации реагирующих веществ с течением времени:
— C_a — C_b — C_c — C_d

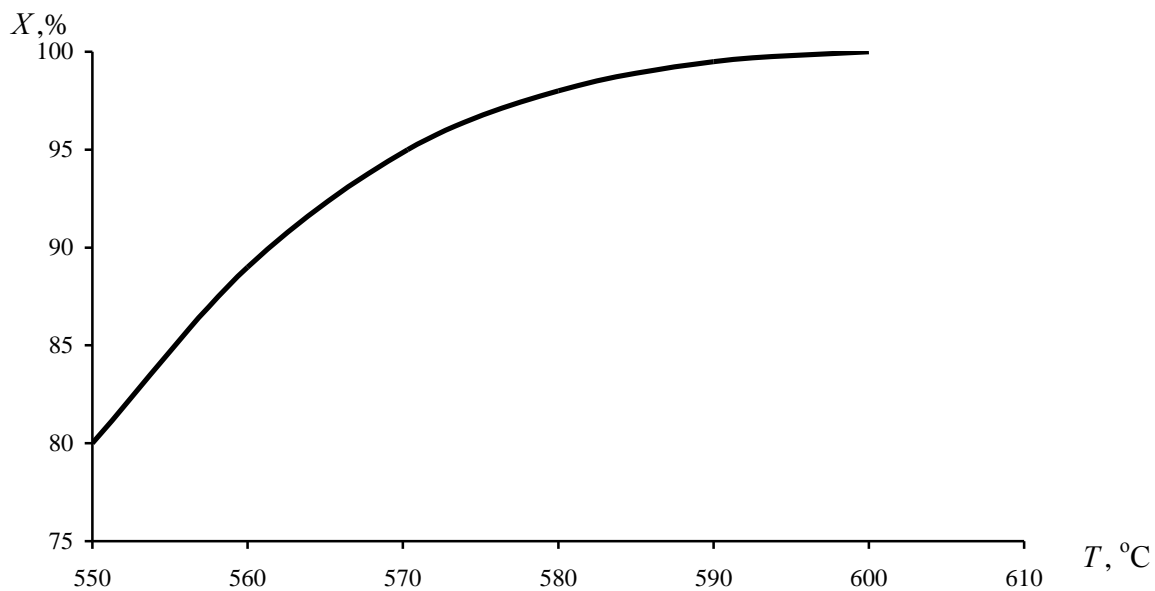


Рис. 1.4. Зависимость степени превращения исходного вещества от температуры

Полученные результаты позволяют сделать вывод об оптимальном времени проведения процесса с целью получения целевого продукта. Математическая модель (1.35) также позволяет исследовать влияние состава сырья на выход продуктов реакции.

Необходимо учитывать, что скорость химической реакции зависит от температуры, поэтому, чтобы использовать кинетическую модель (1.35) для исследования процесса при различных температурах, необходимо ввести зависимость константы скорости химической реакции от температуры по уравнению Аррениуса (1.9).

Алгоритм метода Рунге-Кутты четвертого порядка можно записать следующим образом:

$$C_{i+1} = C_i + \frac{h}{6} \cdot (a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4), \quad (1.36)$$

где a_i – коэффициенты Рунге-Кутты, которые рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned} a_1 &= h \cdot F(C_i); \\ a_2 &= h \cdot F\left(C_i + \frac{a_1}{2}\right); \\ a_3 &= h \cdot F\left(C_i + \frac{a_2}{2}\right); \\ a_4 &= h \cdot F(C_i + a_3). \end{aligned} \quad (1.37)$$

Варианты заданий

Таблица 1.1

№ задания	Уравнение химической реакции	Начальные концентрации, моль/л	Значение констант скоростей при $T = 580 \text{ K}$			Значения энергии активации E , Дж/моль		
			k_1	k_2	k_3	E_1	E_2	E_3
1	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B + C$	$CA_0 = 0,5$	0,2	0,15	–	$9,305 \cdot 10^4$	$10,1 \cdot 10^4$	–
2	$2A \xrightarrow[k_3]{k_1} B + C$ $D + E \xrightarrow{k_2} B$	$CA_0 = 0,3;$ $CE_0 = 0,2;$ $CD_0 = 0,2$	0,4	0,2	0,3	$11,514 \cdot 10^4$	$9,524 \cdot 10^4$	$7,254 \cdot 10^4$
3	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B + C$ $B + D \xrightarrow{k_3} C$	$CA_0 = 0,3;$ $CD_0 = 0,4$	0,2	0,2	0,1	$12,444 \cdot 10^4$	$14,897 \cdot 10^4$	$14,1 \cdot 10^4$
4	$A + B \xrightleftharpoons[k_3]{k_1} 2C$ $C + D \xrightarrow{k_2} E$	$CA_0 = 0,2;$ $CB_0 = 0,3;$ $CD_0 = 0,1$	0,4	0,2	0,15	$14,305 \cdot 10^4$	$12,594 \cdot 10^4$	$13,511 \cdot 10^4$
5	$2A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$	$CA_0 = 0,2$ $CB_0 = 0,1$	0,4	0,2	–	$11,514 \cdot 10^4$	$10,386 \cdot 10^4$	–
6	$A + 2C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $B \xrightarrow{k_3} 2D$	$CA_0 = 0,6;$ $CC_0 = 0,8$	0,42	0,2	0,25	$11,354 \cdot 10^4$	$9,592 \cdot 10^4$	$9,431 \cdot 10^4$
7	$A \xrightarrow{k_1} E + C$ $2C \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} D$	$CA_0 = 0,3$	0,3	0,25	0,18	$14,18 \cdot 10^4$	$13,344 \cdot 10^4$	$13,762 \cdot 10^4$

Продолжение табл. 1.1

8	$\begin{array}{l} k_1 \\ A \leftrightarrow B + C \\ k_2 \\ k_3 \\ 2A \rightarrow D \end{array}$	$CA_0=0,4$	0,5	0,2	0,1	$15,852 \cdot 10^4$	$15,016 \cdot 10^4$	$14,389 \cdot 10^4$
9	$\begin{array}{l} k_1 \\ A \leftrightarrow B \\ k_2 \end{array}$	$CA_0=0,2;$ $CB_0=0,05$	0,37	0,16	–	$12,717 \cdot 10^4$	$13,727 \cdot 10^4$	–
10	$\begin{array}{l} k_1 \rightarrow B \\ A \rightarrow C \\ k_2 \end{array}$	$CA_0=0,7;$ $CB_0=CC_0=0$	0,4	0,2	–	$10,351 \cdot 10^4$	$9,180 \cdot 10^4$	–
11	$\begin{array}{l} k_1 \rightarrow B \\ A \rightarrow C \\ k_2 \\ k_3 \end{array}$	$CA_0=0,6;$ $CB_0=CC_0=0$	0,19	0,2	0,12	$11,183 \cdot 10^4$	$12,103 \cdot 10^4$	$10,264 \cdot 10^4$
12	$\begin{array}{l} k_1 \quad k_2 \\ A \rightarrow B \leftrightarrow C \\ k_3 \end{array}$	$CA_0=0,2;$ $CB_0=0,1;$ $CC_0=0$	0,5	0,2	0,1	$10,0 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^4$
13	$\begin{array}{l} A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B \\ B \xrightarrow{k_3} C + D \end{array}$	$CA_0=0,2$ $CB_0=0,15$	0,4	0,14	0,21	$9,8 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^4$
14	$A \xrightarrow{k_1} 2B \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} C$	$CA_0=0,46$	0,38	0,24	0,11	$12,4 \cdot 10^4$	$11 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^4$
15	$\begin{array}{l} A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C \\ A \xrightarrow{k_3} 2D \end{array}$	$CA_0=0,5$	0,5	0,2	0,1	$12,0 \cdot 10^4$	$11 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^4$
16	$A + B \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} 2C \xrightleftharpoons[k_3]{k_4} D$	$CA_0=0,44;$ $CB_0=0,22$	0,52	0,34	0,15	$8,5 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^4$	$10,5 \cdot 10^4$
17	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B \xrightarrow{k_3} C$	$CA_0=0,25$	0,2	0,08	0,28	$9,2 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^4$	$11,5 \cdot 10^4$
18	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightarrow{k_3} C$	$CA_0=0,62$	0,44	0,11	0,17	$10,2 \cdot 10^4$	$10,2 \cdot 10^4$	$11,5 \cdot 10^4$

Порядок выполнения работы

1. Составить, в соответствии с заданной схемой реакций, на основании закона действующих масс кинетическую модель.
2. Разработать алгоритм расчёта составленной кинетической модели с использованием численных методов Эйлера и Рунге-Кутты.
3. Разработать программу расчета кинетики с учетом температурной зависимости констант скорости гомогенной химической реакции.
4. Обсудить результаты. Сделать выводы по работе.
5. Составить отчет.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие основные концепции формальной кинетики вам известны?
2. Что такое скорость химической реакции? Как определяется?
3. Какова температурная зависимость скорости химической реакции?
4. Какой закон лежит в основе формальной кинетики? Его формулировка.
5. Какие связи устанавливают кинетические уравнения?
6. Какие численные методы используются для решения кинетических уравнений?

1.2 Лабораторная работа №2

Моделирование кинетики гетерогенных химических реакций

Цель работы

1. Ознакомиться с методами построения кинетических моделей гетерогенных химических реакций.
2. Составить кинетическую модель гетерогенной химической реакции в соответствии с заданным механизмом.
3. Выбрать численный метод и разработать программу расчета.
4. Исследовать динамику изменения концентраций реагирующих веществ реакции и промежуточных соединений.

Кинетика гетерогенных химических реакций

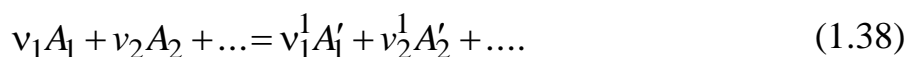
Основы гетерогенной химической кинетики заложены в работах Лэнгмюра, Темкина и др. [2, 4, 9]. В этих работах сформулировано понятие идеального адсорбированного слоя, базирующееся на аналогии с представлениями гомогенной кинетики. Эта модель использует следующие предположения:

- 1) равноценность всех участков поверхности катализатора и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности различными адсорбентами;
- 2) неизменность катализатора и независимость его свойств от состава реакционной смеси и ее воздействия на катализатор;
- 3) равновесное распределение энергии.

Формальным аналогом кинетического закона действующих масс для элементарных процессов на твердых поверхностях является **закон действующих поверхностей** (ЗДП) [2, 4].

Согласно его первоначальной формулировке скорость химической реакции пропорциональна произведению поверхностных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим соотношениям, в которых они вступают во взаимодействие (1.38).

Пусть протекает элементарная химическая реакция



При этом все вещества вступают во взаимодействие из адсорбированного состояния. Обозначим z_i – долю поверхности, занятой i -м адсорбированным веществом. Тогда, в соответствии с законом действующих поверхностей, скорость необратимой реакции (1.38) можно записать как

$$W = k \prod_{i=1}^n \theta_{z_i}^{v_i} = k \cdot \theta_{z_1}^{v_1} \cdot \theta_{z_2}^{v_2} \cdot \theta_{z_0}^{\Delta v}, \quad (1.39)$$

где W – скорость химической реакции;
 k – константа скорости;
 θ_{z_i} – доля поверхности, занятой i -й адсорбированной частицей;
 θ_{z_0} – доля свободной поверхности;
 v_i – стехиометрические коэффициенты стадий;
 Δv – изменение числа молей при протекании химической реакции.

Если не все вещества вступают во взаимодействие из адсорбированного состояния, а реагируют непосредственно из газовой фазы, то в более общем виде выражение закона действующих поверхностей записывается следующим образом:

$$W = k \cdot \prod_{i=1}^n \theta_{z_i}^{v_i} \cdot \prod_{j=1}^k P_j^{v_j}, \quad (1.40)$$

где P_j – парциальные давления (концентрации) j -веществ, реагирующих из газовой фазы;
 v_j – стехиометрические коэффициенты;
 n, m – количество веществ, адсорбированных на поверхности катализатора и реагирующих из газовой фазы.

Пример: пусть протекает адсорбция водорода на активном центре катализатора Z с образованием адсорбированного поверхностного соединения ZH_2 :



тогда на основании ЗДП скорость данной элементарной химической реакции можно записать как

$$W = k \cdot \theta_Z \cdot P_{H_2}. \quad (1.42)$$

В качестве основного фактора, определяющего кинетические зависимости, вначале рассматривался фактор вытеснения, «борьбы» компонентов реакционной смеси за места на поверхности катализатора. При этом принималось дополнительное предположение о высокой скорости адсорбционных и десорбционных стадий по сравнению с собственно химическими превращениями.

Последующие исследования показали существенную ограниченность этих предположений. Тем не менее Хиншельвудом, Швабом, Хогенем, Ватсоном и другими на их основе получены уравнения, удовлетворительно описывающие кинетический эксперимент в определенном интервале изменения параметров.

Типовая формула кинетического уравнения, соответствующего этим предположениям, имела вид

$$W = \left(k \cdot \prod_{i=1}^n C_i \right)^{v_i} / \left(1 + \sum_{i=1}^n k_{pi} \cdot C_i \right), \quad (1.43)$$

где k – константа скорости;

C_i – концентрация i -го реагента газовой среды;

k_{pi} – константа равновесия стадии адсорбции i -го компонента;

v_i – стехиометрический коэффициент.

Наиболее общее описание кинетики сложных реакций дано в теории стационарных реакций Хориути – Темкина [2].

Дзюро Хориути ввел следующие понятия: независимые промежуточные вещества, стехиометрическое число, маршрут реакции, независимые маршруты реакции.

Стехиометрические числа – это числа, выбранные таким образом, что после умножения химических уравнений каждой стадии на соответствующее стехиометрическое число и последующего сложения уравнений все промежуточные вещества сокращаются. Получаемое при этом уравнение называется *брутто-уравнением*. Каждый набор стехиометрических чисел, приводящий к исключению промежуточных веществ, называется *маршрутом реакции*.

В теории стационарных реакций вводятся понятия «пробег стадии», «пробег по маршруту» и «скорость реакции по базисному маршруту». Под числом пробегов стадии понимается разность числа актов элементарной реакции в прямом и обратном направлениях. Тогда скорость простой реакции равна числу ее пробегов за единицу времени в единичном реакционном пространстве. Один пробег по маршруту означает, что произошло столько пробегов каждой из стадий, каково ее стехиометрическое число для данного маршрута. В том случае, когда образование молекулы промежуточного вещества в одной из стадий скомпенсировано расходом этой молекулы в иной стадии, реализуется стационарный режим реакции. Если в ходе этой стадии образуется не конечный продукт, а новое промежуточное вещество, то и оно должно расходоваться в другой стадии. Полная компенсация образова-

ния и расходования промежуточных веществ и означает завершение пробега по какому-либо из маршрутов.

Таким образом, скорость стационарной реакции определяется отдельными пробегами по всевозможным маршрутам. В результате все пробеги стадий за данное время окажутся однозначно определенными через базисные маршруты. *Скоростью реакции по базисному маршруту* называется число пробегов по базисному маршруту в единицу времени в единичном реакционном пространстве при условии, что все пробеги стадий распределены по маршрутам данного базиса. Скорость реакции в целом задается скоростями по базисным маршрутам.

Условие стационарности элементарных стадий химических реакций можно записать следующим образом:

$$r_s = r_{+s} - r_{-s} = \sum v_s^{(P)} \cdot W^{(P)}, \quad (1.44)$$

где r_s, r_{+s}, r_{-s} – скорости элементарных стадий (s -й, прямой и обратной);
 $W^{(P)}$ – скорость по маршруту P ;
 $v_s^{(P)}$ – стехиометрический коэффициент s -й стадии, маршрута P .

На основании уравнения (1.44) получим уравнение, которое называется *уравнением стационарных реакций*:

$$\begin{aligned} & W^{(1)} \left(\frac{v_1^{(1)}}{r_1} + \frac{v_2^{(1)} \cdot r_{-1}}{r_1 \cdot r_2} + \dots \right) + \\ & + W^{(2)} \left(\frac{v_1^{(2)}}{r_1} + \frac{v_2^{(2)} \cdot r_{-1}}{r_1 \cdot r_2} + \dots \right) + \dots = \\ & = 1 + \frac{r_{-1} \cdot r_{-2} \cdot r_{-3} \cdot \dots}{r_1 \cdot r_2 \cdot r_3}, \end{aligned} \quad (1.45)$$

где $W^{(1)}, W^{(2)} \dots$ – скорости по маршрутам;
 $r_i, r_{-i} \dots$ – скорости элементарных стадий в прямом и обратном направлениях;
 $v_i^{(j)}$ – стехиометрический коэффициент i -й стадии по j -му маршруту.

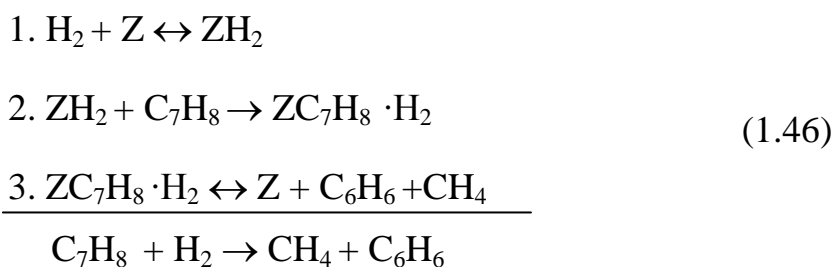
С помощью данного уравнения облегчается вывод кинетических уравнений для гетерогенных химических реакций в явном виде – для линейных механизмов и в некоторых случаях – для нелинейных.

Исследование кинетики гетерогенной химической реакции

Рассмотрим пример сложной гетерогенной химической реакции – реакции гидрокрекинга толуола.

Исходными данными являются:

- детальный механизм гетерогенной химической реакции, где Z – активные центры на поверхности катализатора; ZH_2 и т. д. – адсорбированные промежуточные соединения:



- начальные концентрации веществ и константы скоростей, которые равны

$$C_{H_2}(0) = 0,6 \text{ мольн. доли};$$

$$C_{C_7H_8}(0) = 0,4 \text{ мольн. доли};$$

$$Q_Z(0) = 1;$$

$$k_1 = 0,45 \text{ c}^{-1}; \quad k_{-1} = 0,035 \text{ c}^{-1};$$

$$k_2 = 0,33 \text{ c}^{-1};$$

$$k_3 = 0,21 \text{ c}^{-1}; \quad k_{-3} = 0,11 \text{ c}^{-1}.$$

Запишем скорости элементарных стадий механизма по закону действующих поверхностей:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot C_{H_2} \cdot Q_Z; & r_{-1} &= k_{-1} \cdot Q_{ZH_2}; \\ r_2 &= k_2 \cdot C_{C_7H_8} \cdot Q_{ZH_2}; \\ r_3 &= k_3 \cdot Q_{ZC_7H_8 \cdot H_2}; & r_{-3} &= k_{-3} \cdot C_{C_6H_6} \cdot C_{CH_4} \cdot Q_Z. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Математическая модель данного химического процесса будет представлять собой систему дифференциальных уравнений, выражаю-

щих изменение концентраций наблюдаемых веществ и промежуточных соединений во времени:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = -r_1 + r_{-1}; \\ \frac{dC_{\text{C}_7\text{H}_8}}{dt} = r_{-2}; \\ \frac{dC_{\text{CH}_4}}{dt} = r_3 - r_{-3}; \\ \frac{dC_{\text{C}_6\text{H}_6}}{dt} = r_3 - r_{-3}; \\ \frac{dQ_Z}{dt} = -r_1 + r_{-1} + r_3 - r_{-3}; \\ \frac{dQ_{\text{ZH}_2}}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2; \\ \frac{dQ_{\text{ZC}_7\text{H}_8 \cdot \text{H}_2}}{dt} = r_2 - r_3 + r_{-3}. \end{array} \right. \quad (1.48)$$

При решении системы дифференциальных уравнений (1.48) можно использовать численные методы Эйлера и Рунге-Кутты. Примеры результатов расчетов кинетики гетерогенной химической реакции приведены на рис. 1.5, 1.6. Программа расчета кинетики химических реакций приведена в Приложении Б.

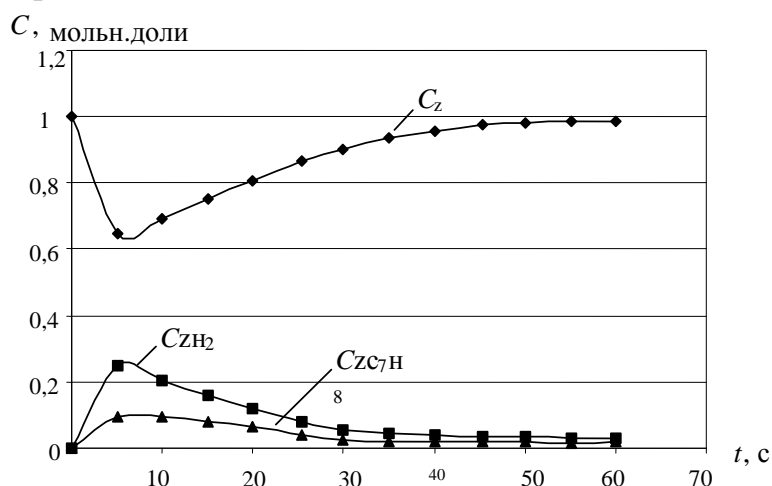


Рис. 1.5. Изменение концентраций промежуточных поверхностных соединений

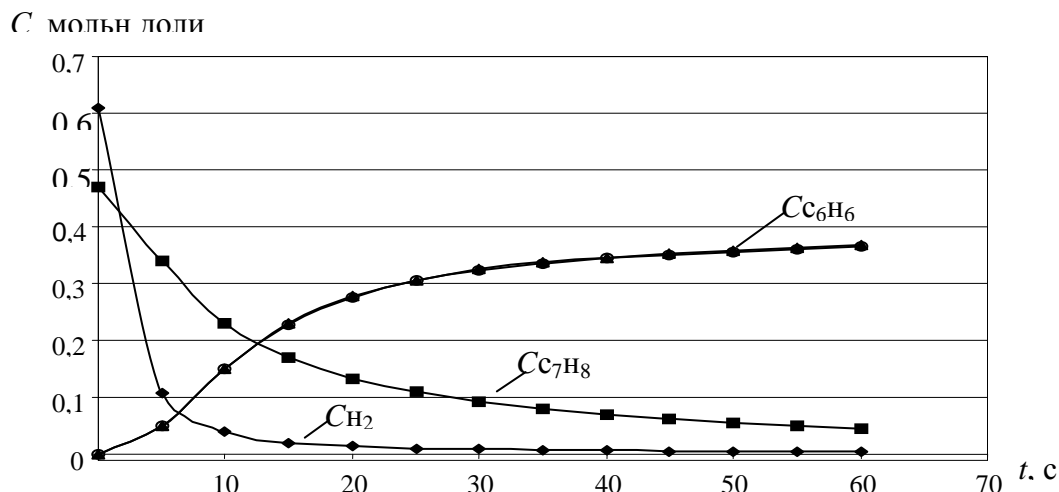


Рис. 1.6. Изменение концентраций реагирующих веществ во времени

Варианты заданий

Таблица 1.2

№ задания	Уравнение химической реакции	Начальные концентрации, мольн. доли	Значения констант скоростей
1	2	3	4
1	$C_5H_{12} + z \xrightleftharpoons{k_1} zC_5H_{12}$ $zC_5H_{12} \xrightleftharpoons{k_2} zC_2H_6 \cdot C_3H_6$ $\frac{zC_2H_6 \cdot C_3H_6 \xrightarrow{k_3} z + C_2H_6 + C_3H_6}{C_5H_{12} \longrightarrow C_2H_6 + C_3H_6}$	$C_{C_5H_{12}}(0)=0,64;$ $C_{C_2H_6}(0)=0;$ $C_{C_3H_6}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z_{C_5H_{12}}(0)=0;$ $Z_{C_2H_6} \cdot Z_{C_3H_6}(0)=0$	$k_1=0,43;$ $k_2=0,33;$ $k_3=0,21;$ $k-1=0,07;$ $k-2=0,12$
2	$C_4H_8 + z \xrightleftharpoons{k_1} zC_4H_8$ $zC_4H_8 + C_4H_8 \xrightarrow{k_2} zC_8H_{10} + 3H_2$ $\frac{zC_8H_{10} \xleftarrow{k_3} z + C_8H_{10}(\text{ксилол})}{2C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{10} + 3H_2}$	$C_{C_4H_8}(0)=0,72;$ $C_{C_8H_{10}}(0)=0;$ $C_{H_2}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z_{C_4H_8}(0)=0;$ $Z_{C_8H_{10}}(0)=0$	$k_1=0,38;$ $k_2=0,33;$ $k_3=0,29;$ $k-1=0,13;$ $k-3=0,07$
3	Реакция диспропорционирования	$C_{C_3H_8}(0)=0,73;$ $C_{C_2H_6}(0)=0;$ $C_{C_4H_{10}}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z_{C_3H_8}(0)=0;$	$k_1=0,48;$ $k_2=0,32;$ $k_3=0,30;$ $k-1=0,12;$ $k-2=0,08$
	$C_3H_8 + z \xrightleftharpoons{k_1} zC_3H_8$ $zC_3H_8 + C_3H_8 \xleftarrow{k_2} zC_4H_{10} + C_2H_6$ $\frac{zC_4H_{10} \xrightarrow{k_3} z + C_4H_{10}}{2C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + C_4H_{10}}$		

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4
4	<p>Реакция изомеризации пентана</p> $\text{н-C}_5\text{H}_{12} + z \xleftarrow{k_1} z \cdot \text{н-C}_5\text{H}_{12}$ $z\text{C}_5\text{H}_{12} \xleftarrow{k-2} z \cdot \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$ $z \cdot \text{изо-C}_5\text{H}_{12} \xrightarrow{k_3} z + \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$ $\text{н-C}_5\text{H}_{12} \longrightarrow \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$	$C_{\text{C}_5\text{H}_{12}}(0)=0,64;$ $C_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z \cdot \text{н-C}_5\text{H}_{12}(0)=0;$ $Z \cdot \text{изо-C}_5\text{H}_{12}(0)=0$	$k_1=0,32;$ $k_2=0,18;$ $k_3=0,14;$ $k-1=0,09;$ $k-2=0,08$
5	<p>Реакция диспропорционирования</p> $\text{C}_3\text{H}_8 + z \xleftarrow{k_1} z\text{C}_3\text{H}_8$ $z\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_8 \xleftarrow{k_2} z\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_6$ $z\text{C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{k_3} z + \text{C}_4\text{H}_{10}$ $2\text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	$C_{\text{C}_3\text{H}_8}(0)=0,73;$ $C_{\text{C}_2\text{H}_6}(0)=0;$ $C_{\text{C}_4\text{H}_{10}}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z\text{C}_3\text{H}_8(0)=;$ $Z\text{C}_4\text{H}_{10}(0)=0$	$k_1=0,54;$ $k_2=0,48;$ $k_3=0,38;$ $k-1=0,02;$ $k-2=0,11$
6	<p>Реакция диспропорционирования</p> $\text{C}_3\text{H}_8 + z \xleftarrow{k_1} z\text{C}_3\text{H}_8$ $z\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_8 \xleftarrow{k_2} z + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_6$ $2\text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	$C_{\text{C}_3\text{H}_8}(0)=0,73;$ $C_{\text{C}_2\text{H}_6}(0)=0;$ $C_{\text{C}_4\text{H}_{10}}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z\text{C}_3\text{H}_8(0)=0$	$k_1=0,54;$ $k_2=0,43;$ $k-1=0,0;$ $k-2=0,11$
7	$\text{N}_2 + z \xleftarrow{k_1} z\text{N}_2$ $z\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xleftarrow{k_2} z\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2$ $z\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2 \xrightarrow{k_3} z(\text{NH}_3)_2$ $z(\text{NH}_3)_2 \xrightarrow{k_4} z + 2\text{NH}_3$ $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	$C_{\text{N}_2}(0)=0,2;$ $C_{\text{H}_2}(0)=0,8;$ $C_{\text{NH}_3}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z\text{N}_2(0)=z\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2(0)=$ $=Z(\text{NH}_3)_2(0)=0$	$k_1=0,32;$ $k_2=0,29;$ $k_3=0,44;$ $k_4=0,25;$ $k-1=0,32;$ $k-2=0,29$
8	<p>Реакция олигомеризации</p> $\text{C}_3\text{H}_6 + z \xrightarrow{k_1} z\text{C}_3\text{H}_6$ $z\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \xleftarrow{k_2} z\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6$ $z\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \xleftarrow{k_3} z + \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$ $2\text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	$C_{\text{C}_3\text{H}_6}(0)=0,5;$ $C_{\text{C}_6\text{H}_6}(0)=0;$ $C_{\text{H}_2}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z\text{C}_3\text{H}_6(0)=0;$ $Z\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(0)=0$	$k_1=0,15;$ $k_2=0,10;$ $k_3=0,08;$ $k-2=0,01;$ $k-3=0,005$
9	<p>Реакция олигомеризации</p> $\text{C}_3\text{H}_6 + z \xrightarrow{k_1} z\text{C}_3\text{H}_6$ $z\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \xleftarrow{k_2} z\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6$ $z\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{k_3} z\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$ $z\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{k_4} z + \text{C}_6\text{H}_6$ $2\text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	$C_{\text{C}_3\text{H}_6}(0)=0,5;$ $Z_{\text{C}_6\text{H}_6}(0)=0;$ $C_{\text{H}_2}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z\text{C}_3\text{H}_6(0)=0;$ $Z\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(0)=0$	$k_1=0,15;$ $k_2=0,10;$ $k_3=0,08;$ $k_4=0,12$

1	2	3	4
10	Реакция олигомеризации $C_3H_6 + z \xrightarrow{k1} zC_3H_6$ $zC_3H_6 + C_4H_8 \xrightarrow{k2} zC_3H_6 \cdot C_4H_8$ $zC_3H_6 \cdot C_4H_8 \xrightarrow{k3} zC_7H_8 + 3H_2$ $zC_7H_8 \xrightarrow{k4} z + C_7H_8(\text{толуол})$ <hr/> $C_3H_6 + C_4H_8 \longrightarrow C_7H_8 + 3H_2$	$C_{C_4H_8}(0)=0,5;$ $C_{C_3H_6}(0)=0,5;$ $C_{C_7H_8}(0)=0;$ $C_{H_2}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z_{C_3H_6}(0)=0;$ $Z_{C_4H_8}(0)=0;$ $z_{C_7H_8}(0)=0$	$k1=0,2;$ $k2=0,10;$ $k3=0,08;$ $k4=0,1$
11	Реакция крекинга $C_4H_{10} + z \xleftarrow{k1} zC_4H_{10}$ $zC_4H_{10} \xleftarrow{k2} zC_2H_4 + C_2H_6$ <hr/> $zC_2H_4 \xrightarrow{k3} z + C_2H_4$ $C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	$C_{C_4H_{10}}(0)=0,9;$ $C_{C_2H_6}(0)=0;$ $C_{C_2H_4}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z_{C_4H_{10}}(0)=0;$ $Z_{C_2H_4}(0)=0$	$k1=0,17;$ $k2=0,12;$ $k3=0,095;$ $k-1=0,051;$ $k-2=0,043$
12	$CO + z \xrightarrow{k1} zCO$ $zCO + 3H_2 \xrightarrow{k2} zCO \cdot 3H_2$ $zCO \cdot 3H_2 \xrightarrow{k3} zH_2O + CH_4$ <hr/> $zH_2O \xrightarrow{k4} z + H_2O$ $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	$C_{CO}(0)=0,26;$ $C_{H_2}(0)=0,85;$ $C_{CH_4}(0)=0;$ $C_{H_2O}(0)=0;$ $Z(0)=1;$ $Z_{CO}(0)=Z_{CO \cdot 3H_2}(0)=$ $=z_{H_2O}=0$	$k1=0,23;$ $k2=0,41;$ $k3=0,44;$ $k4=0,25$

Порядок выполнения работы

1. Составить кинетическую модель гетерогенной химической реакции.
2. Выбрать метод решения системы дифференциальных уравнений.
3. Разработать программу расчета и провести расчеты на ЭВМ.
4. Обсудить результаты. Сделать выводы по работе.
5. Составить отчет.

Контрольные вопросы и задания

1. Для каких реакций применим ЗДП?
2. Что такое гетерогенная химическая реакция?
3. Сформулируйте понятие скорости гетерогенной химической реакции.
4. Что такое механизм химической реакции?
5. Чем отличается кинетическая модель гетерогенной и гомогенной химических реакций?

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ В АППАРАТАХ

2.1. Лабораторная работа №3 Исследование гидродинамики насадочного абсорбера

Цель работы

1. Ознакомиться с методикой составления математической модели гидродинамики насадочного абсорбера.
2. Практически освоить методику исследования гидродинамики насадочного абсорбера с использованием ячеечной модели.
3. Сравнить экспериментальные и расчетные кривые отклика, проверить модель на адекватность.

Типовые математические модели структуры потоков в аппаратах

Поведение потоков в реальных аппаратах настолько сложно, что в настоящее время дать строгое математическое описание их в большинстве случаев не представляется возможным. В то же время известно, что структура потоков оказывает существенное влияние на эффективность химико-технологических процессов (ХТП), поэтому ее необходимо учитывать при моделировании. При этом математические модели структуры потоков являются основой, на которой строится математическое описание химико-технологического процесса. Точное описание реальных потоков (например, с помощью уравнения Навье – Стокса) приводит к чрезвычайно трудным для решения задачам. Поэтому разработанные к настоящему времени модели структуры потоков в аппаратах являются достаточно простыми и носят полуэмпирический характер. Тем не менее они позволяют получать математические модели ХТП, достаточно точно отражающие реальный физический процесс (модели, адекватные объекту) [3–5].

Структура математической модели любого процесса химической технологии, в котором происходит перемещение жидкостей или паров, определяется прежде всего гидродинамическими параметрами и проявляется в характере распределения времени пребывания частиц потока в рассматриваемой системе.

Этот характер распределения подчиняется статистическим законам и находится по виду сигнала, проходящего через систему. В поток на входе его в аппарат каким-либо способом вводят индикатор, а на выхо-

де потока из аппарата замеряют концентрацию индикатора как функцию времени. Эта выходная кривая называется функцией отклика системы на типовое возмущение по составу потока. Основным требованием, предъявляемым к индикатору, является условие поведения частиц индикатора в аппарате подобно поведению частиц потока.

На практике часто применяют индикаторы, которые не вступают во взаимодействие с основным потоком и могут быть легко измерены.

Индикатор на входе потока в аппарат вводят в виде стандартных сигналов: импульсного, ступенчатого и циклического. В зависимости от вида возмущающего сигнала различают методы исследования структуры потоков: импульсный, ступенчатый и циклический. При ступенчатом изменении входной величины получают соответственно f – выходную кривую (кривую отклика), при нанесении импульсного возмущения получают соответственно C – выходную кривую, при изменении входной величины по законам гармонического колебания получают изменённое по амплитуде и фазе синусоидальное изменение выходной величины.

Статистическая функция распределения индикатора при нанесении импульсного возмущения (C – кривая) записывается в виде [2]

$$C = \int_0^{\infty} t \cdot C(t) dt. \quad (2.1)$$

Функция распределения времени пребывания $C(t)$ характеризует долю индикатора в выходящем потоке.

Среднее время пребывания \bar{t} определяется из соотношения

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \approx \frac{\sum t \cdot C(t)}{\sum C(t)}. \quad (2.2)$$

Функцию распределения $C(t)$ представляют в виде

$$C(t) = \frac{1}{t} \cdot \frac{C(t)}{C_0} = \frac{C(t)}{\sum C_i \cdot \Delta t}, c^{-1}, \quad (2.3)$$

где Δt – интервал отбора проб.

Безразмерное время пребывания

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}}. \quad (2.4)$$

При известном среднем времени пребывания C -кривую можно охарактеризовать уравнением

$$C = \frac{C(t)}{C_0} = \bar{t} \cdot C(t), \quad (2.5)$$

где C_0 – начальная концентрация вещества на входе.

В зависимости от вида функции распределения все многообразие математических моделей потоков, возникающих в различных аппаратах, может быть представлено в виде некоторых типовых моделей.

Модель идеального смешения. Согласно этой модели принимается равномерное распределение субстанции во всем потоке. Зависимость между концентрацией субстанции в потоке на входе и на выходе имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = \frac{v}{V} \cdot (C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}), \quad (2.6)$$

где v – объемный расход, м³/с;

V – объем аппарата, м³;

$C, C_{\text{вх}}, C_{\text{вых}}$ – концентрация вещества: текущая, входная, на выходе.

Модель идеального вытеснения. В соответствии с этой моделью принимается поршневое течение без перемешивания вдоль потока при равномерном распределении субстанций в направлении, перпендикулярном движению. Время пребывания в системе всех частиц одинаково и равно отношению объема системы к объемному расходу жидкости.

Математическое описание модели имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial l}, \quad (2.7)$$

где u – линейная скорость потока, м/с.

Диффузионные модели. Различают однопараметрическую и двухпараметрическую диффузионные модели.

Однопараметрическая модель. Ее основой является модель идеального вытеснения, осложненная обратным перемешиванием, подчиняющимся формальному закону диффузии. Параметром, характеризующим модель, служит коэффициент турбулентной диффузии, или коэффициент продольного перемешивания D_L .

При составлении однопараметрической диффузионной модели принимаются следующие допущения: изменение концентрации субстанции является непрерывной функцией пространственной координаты; концентрация субстанции в данном сечении постоянна; объемная

скорость потока и коэффициент перемешивания не изменяются по длине и сечению потока.

При таких допущениях модель описывается уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial c}{\partial l} + D_L \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial l^2}. \quad (2.8)$$

Член уравнения $D_L \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial l^2}$ учитывает турбулентную диффузию, или продольное перемешивание. Величина D_L определяется расчетным или опытным путем.

Двухпараметрическая модель. В этой модели учитывается перемешивание потока в продольном и радиальном направлениях; причем модель характеризуется коэффициентом продольного (D_L) и радиального (D_R) перемешивания. При этом принимается, что величины D_L и D_R не изменяются по длине и сечению аппарата, а скорость потока постоянна.

При условии движения потока в аппарате цилиндрической формы радиуса R с постоянной по длине и сечению скоростью уравнение двухпараметрической модели имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial l} + D_L \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} + \frac{D_R}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial c}{\partial R} \right). \quad (2.9)$$

При опытном определении коэффициентов продольного и радиального перемешивания (D_L и D_R) обычно их представляют в виде безразмерных комплексов – критериев Пекле: $Pe_D = u \cdot L/D_L$ или $Pe = u \cdot L/D_R$, где L – определяющий линейный размер системы. Тогда уравнение диффузионной модели также приводится к безразмерному виду. С этой целью вводятся безразмерная концентрация $C = c/c_0$; безразмерная длина $z = l/L$ и время $\tau = \frac{L}{u} = \frac{V}{v}$.

Учитывая, что объемная скорость принимается постоянной, для установившегося режима уравнение (2.8) приводится к виду

$$-\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1}{Pe_D} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0. \quad (2.10)$$

Если $Pe \rightarrow \infty$, диффузионная модель переходит в модель идеального вытеснения; если $Pe \rightarrow 0$ – в модель идеального перемешивания.

Ячеечная модель. Основой модели является представление об идеальном перемешивании в пределах ячеек, расположенных последо-

вательно, и в отсутствии перемешивания – между ячейками. Параметром, характеризующим модель, служит число ячеек N .

Математическое описание ячеечной модели включает N линейных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (c_{i-1} - c_i), \quad (2.11)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$ (N – номер ячейки);

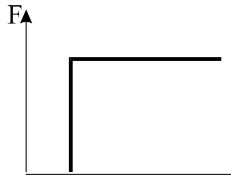
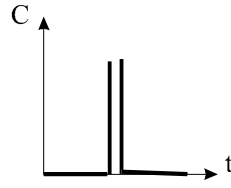
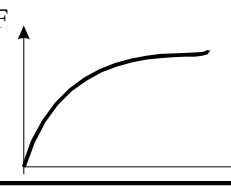
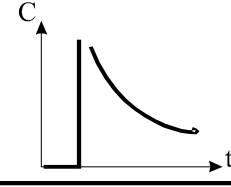
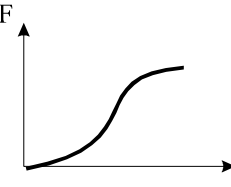
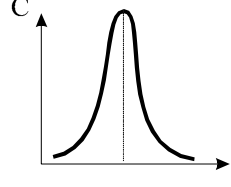
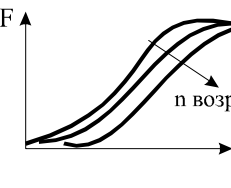
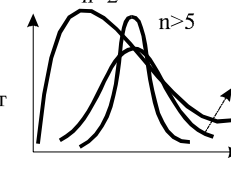
τ – время контакта.

Ячеечной моделью оценивают функции распределения в последовательно соединенных аппаратах с мешалками, осуществляющими интенсивное перемешивание.

Кривые отклика при ступенчатом или импульсном возмущении для различных типов гидродинамических моделей представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Типовые модели структуры потоков в аппарате

модель	кривые отклика	
	ступенчатое	импульсное
1. Идеальное вытеснение		
2. Идеальное перемешивание		
3. Диффузионные модели		
4. Ячеечные модели		

Математическое описание гидродинамики насадочного абсорбера

Абсорбцией называется процесс поглощения газа или пара жидким поглотителем (абсорбентом). В промышленности абсорбция с последующей десорбцией широко применяется для выделения из газовых смесей ценных компонентов (например, для извлечения из коксового газа аммиака, бензола и др.), для очистки технологических и горючих газов от вредных примесей (например, для очистки отходящих газов от сернистого ангидрида) и т. д. [11–14].

При абсорбции процесс массопередачи протекает на поверхности соприкосновения фаз. Поэтому в аппаратах для поглощения газов жидкостями (абсорберах) должна быть создана развитая поверхность соприкосновения между газом и жидкостью. Скорость массопередачи в насадочном абсорбере зависит от гидродинамического режима в аппарате.

Насадочные абсорберы представляют собой колонны, загруженные насадкой – твердыми телами различной формы – для увеличения поверхности соприкосновения между газом и жидкостью (рис. 2.1).

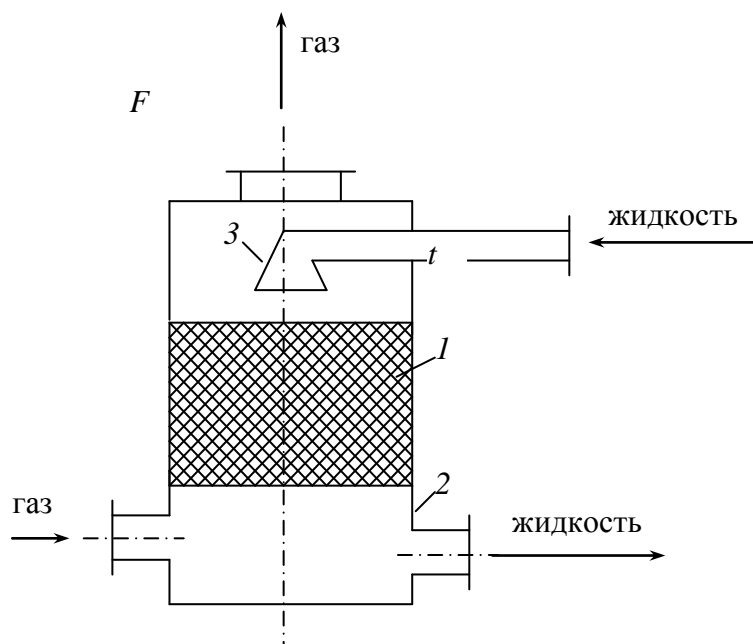


Рис. 2.1. Насадочный абсорбер:
1 – насадка; 2 – решетка; 3 – распределительный стакан

Жидкость стекает по поверхности насадки тонкой пленкой и одновременно распределяется в слое насадки в виде капель и брызг.

Насадка 1 опирается на решетку 2, в которой имеются отверстия для прохода газа и стока жидкости. Газ поступает в колонну снизу и движется вверх противотоком по отношению к жидкости.

Типовые модели идеального перемешивания, идеального вытеснения, диффузионная модель с определенной степенью точности могут применяться для воспроизведения структуры и гидродинамических свойств потоков в различных аппаратах химической технологии. Однако идеальные модели в ряде случаев неадекватны реальному процессу, а диффузионная модель отличается сложностью. По этой причине для трубчатых и колонных аппаратов удобнее представлять реальные потоки в виде ячеечной модели [5]. Построим математическую модель гидродинамики насадочного абсорбера по газовому потоку. Для этого разобьем насадку на N ячеек (рис. 2.2) и запишем систему дифференциальных уравнений (2.12).

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = \frac{v \cdot N}{V} \cdot (C_0 - C_1), \\ \frac{dC_2}{dt} = \frac{v \cdot N}{V} \cdot (C_1 - C_2), \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dC_N}{dt} = \frac{v \cdot N}{V} \cdot (C_{N-1} - C_N), \end{cases} \quad (2.12)$$

где V – объем насадки, м^3 ;
 v – объемная скорость потока, $\text{м}^3/\text{ч}$;
 C_i – концентрация вещества в i -й ячейке.

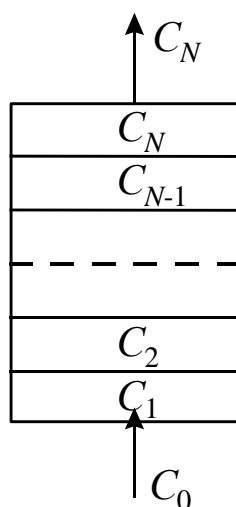


Рис. 2.2. Ячеечная схема насадки

Так как отношение V/v обычно называют временем пребывания частицы в аппарате (τ), то система (2.12) может быть представлена в виде

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_1}{dt} = \frac{N}{\tau} \cdot (C_0 - C_1), \\ \frac{dC_2}{dt} = \frac{N}{\tau} \cdot (C_1 - C_2), \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dC_N}{dt} = \frac{N}{\tau} \cdot (C_{N-1} - C_N). \end{array} \right. \quad (2.13)$$

Время пребывания τ рассчитывается, а N определяется по экспериментальной кривой отклика, снятой на исследуемом аппарате. Для этого изменяется ступенчато концентрация трассера на входе в аппарат и снимается изменение концентрации трассера на выходе из аппарата. Решая систему (2.13), добиваются адекватности модели процессу за счет изменения числа ячеек N .

Модель называется адекватной, если выполняется условие

$$\Phi = \sum_{i=1}^k (C_i^{\text{э}} - C_i^{\text{р}})^2 \leq \varepsilon, \quad (2.14)$$

где $C_i^{\text{э}}, C_i^{\text{р}}$ – экспериментальные и расчетные значения концентрации трассера на выходе из аппарата;

k – число экспериментальных точек на кривой разгона;

ε – заданная точность.

Система уравнений (2.13), с учетом начальных условий, интегрируется с помощью численного метода Эйлера.

Исходные данные:

1. Высота насадки $L = 11,5$ м.
2. Площадь поперечного сечения абсорбционной колонны $S = 1,8$ м².
3. Объемная скорость потока $V = 10\,000$ м³/ч.
4. Концентрация абсорбируемого компонента C_0 , % об.
5. Экспериментальная кривая разгона $C_e [0 \dots k]$.

Численные значения для пунктов 4 и 5 приведены в табл. 2.2. Программа расчета гидродинамики насадочного абсорбера приведена в Приложении В.

Варианты заданий

Таблица 2.2

Варианты										
Концентрация абсорбируемо- го компонента C_0 , % об.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		0,155	0,18	0,40	0,05	0,10	0,07 5	0,18	0,35	0,10
Концентрация на выходе из абсорбера, % об.										
Время, с										
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,0025	0,001	0,005	0,006	0,002	0,014	0,002	0,070	0,015	0,100
2	0,0100	0,008	0,020	0,013	0,012	0,023	0,050	0,150	0,030	0,120
3	0,0260	0,010	0,050	0,019	0,030	0,035	0,100	0,220	0,047	0,140
4	0,0490	0,027	0,100	0,025	0,040	0,047	0,120	0,240	0,059	0,160
5	0,0720	0,045	0,140	0,030	0,050	0,051	0,140	0,290	0,067	0,173
6	0,0900	0,075	0,180	0,033	0,080	0,060	0,150	0,310	0,074	0,180
7	0,1150	0,100	0,220	0,040	0,085	0,063	0,155	0,320	0,081	0,186
8	0,1300	0,120	0,260	0,043	0,087	0,068	0,159	0,330	0,090	0,190
9	0,1460	0,140	0,300	0,045	0,089	0,071	0,161	0,340	0,095	0,194
10	0,1540	0,160	0,380	0,050	0,090	0,075	0,166	0,345	0,100	0,196

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с методикой моделирования гидродинамики насадочного абсорбера.
2. Ознакомиться со структурной схемой алгоритма исследования гидродинамики насадочного абсорбера.
3. Подготовить исходные данные.
4. Разработать программу и выполнить расчеты при различных значениях числа ячеек (N).
5. Выбрать оптимальное число ячеек.
6. Обсудить результаты. Сделать выводы по работе.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие разделы:

1. Цель работы.
2. Описание методики моделирования гидродинамики насадочного абсорбера.
3. Исходные данные.
4. Программу и результаты расчета.
5. Анализ результатов расчета и выводы.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие гидродинамические модели вы знаете?
2. Какие методы применяются для определения гидродинамической структуры потоков в аппаратах?
3. Назовите основные типовые возмущения.
4. Что такое кривая отклика?
5. Назовите основные параметры ячеечной гидродинамической модели.
6. Какие данные необходимы для проверки модели на адекватность?

2.2. Лабораторная работа №4

Моделирование процесса смешения технологических потоков нефтехимического производства

Цель работы

1. Практически освоить методику составления уравнений материального и теплового балансов процесса смешения потоков.
2. Разработать программу расчета.
3. Исследовать влияние технологических параметров (состава сырья, расхода, температуры) на процесс смешения потоков.

Математическое описание процесса смешения

Важным узлом химико-технологических схем являются смесители потоков. Их устанавливают, например, на входе в аппарат, между слоями катализатора в химических реакторах и т. д.

Смешение потоков при движении по трубопроводу происходит на расстоянии не менее 10-12 его диаметров. При учете чувствительности каталитических процессов к неоднородностям по концентрациям требуется довольно тщательное перемешивание потоков, поэтому необходимы специальные смесители, обеспечивающие перемешивание потока на небольшом расстоянии в реакторе.

Например, многоканальный смеситель представляет собой пакет эжекционных трубок, каждая из которых обеспечивает полное смешение двух струй.

Турбулизация потоков в форсунках специального устройства резко улучшает смешение.

При составлении математического описания смесителя потоков (см. рис. 2.3) воспользуемся следующими допущениями:

- структура потока в аппарате соответствует режиму идеального смешения;
- режим смешения в аппарате установившийся;
- внутри аппарата отсутствуют источники и стоки вещества и теплоты;
- число смешиваемых потоков равно двум, при необходимости смешения большего числа потоков в схему можно включить несколько последовательно соединенных смесителей;
- теплоемкости потоков i -го компонента рассчитываются при температуре этого потока.



Рис. 2.3. Смеситель потоков:

G_i, T_i, C_i – расход, температура и вектор концентраций i -го технологического потока

В соответствии с допущениями общее уравнение материального баланса имеет вид

$$G = G_1 + G_2, \quad (2.15)$$

где G – расход выходного потока, кг/ч;

G_1, G_2 – расходы входных потоков, кг/ч.

Уравнение материального баланса i -го компонента

$$G \cdot c_i = G_1 \cdot c_{1i} + G_2 \cdot c_{2i}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.16)$$

где c_i – массовая доля i -го вещества в выходном потоке;
 c_{1i}, c_{2i} – массовые доли i -го вещества в первом и втором входных потоках;

N – число веществ в потоке.

Из уравнения (2.16) можно определить массовую долю i -го вещества в выходном потоке:

$$c_i = (G_1 \cdot c_{1i} + G_2 \cdot c_{2i})/G. \quad (2.17)$$

Уравнение теплового баланса имеет следующий вид:

$$\square G \cdot C_p \cdot t = G_1 \cdot C_{p1} \cdot t_1 + G_2 \cdot C_{p2} \cdot t_2, \quad (2.18)$$

где C_p – удельная теплоемкость потоков, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$;

t – температура потоков, $^{\circ}\text{C}$.

Тогда температура выходного потока определяется соотношением

$$\square t = (G_1 \cdot C_{p1} \cdot t_1 + G_2 \cdot C_{p2} \cdot t_2)/(G \cdot C_p). \quad (2.19)$$

Температурная зависимость удельной теплоемкости i -го вещества в j -м потоке может быть представлена как функция температуры:

$$C_{pij} = a_i + b_i \cdot t_j + c_i \cdot t_j^2 + d_i \cdot t_j^3, \quad (2.20)$$

где a_i, b_i, c_i, d_i – эмпирические коэффициенты (Приложение Ж, табл. 4), найденные для каждого вещества [10].

Теплоемкость j -го потока вычисляется по правилу аддитивности:

$$C_{pj} = \sum_{i=1}^N C_{pij} \cdot c_{ij}. \quad (2.21)$$

Для решения уравнения (2.19) можно воспользоваться методом простых итераций [6–8]:

$$T^{k+1} = (G_1 + C_{p1}(T_1) \cdot t_1 + G_2 + C_{p2}(T_2) \cdot t_2)/(G \cdot C_p(T^k)), \quad (2.22)$$

где k – номер итерации.

Условие окончания счета – $|T^{k+1} - T^k| < \varepsilon$.

В качестве начального приближения можно принять

$$T_0 = (T_1 + T_2)/2. \quad (2.23)$$

Таким образом, задавая параметры состояния потоков, поступающих в смеситель, можно определить выходные параметры.

Пример

На вход в смеситель подаются два потока с массовыми расходами 30 и 50 кг/ч и температурами 400 и 500 °С соответственно.

Составы потоков в % масс. приведены ниже.

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n – C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
I поток	60	30	10	–	–	–
II поток	–	–	–	40	50	10

Судя по составу входных потоков, поток на выходе из смесителя будет содержать шесть компонентов. Поэтому составы как входных потоков, так и выходного потока следует описать массивами, размерность [1–6] и расчёт состава выходного потока организовать с помощью циклической процедуры (см. рис. 2.3).

Расчёт теплоёмкости каждого из потоков также удобно проводить с помощью циклической процедуры.

Поскольку теплоёмкость выходного потока является функцией искомой температуры, то её расчёт является частью итерационной процедуры и повторяется для каждого нового приближения температуры, полученного на предыдущей итерации, а затем по этому значению теплоёмкости определяется следующее приближение температуры выходного потока.

Точность ε , определяющая условие завершения итерационного процесса, оценивается по погрешности прибора, используемого для измерения температуры. Учитывая класс точности приборов, используемых для измерения температур промышленных трубопроводов, примем $\varepsilon = 0,5$ °С.

Блок-схема алгоритма решения данной задачи представлена на рис. 2.4, программа расчёта на языке Турбо Паскаль приведена в Приложении Г.

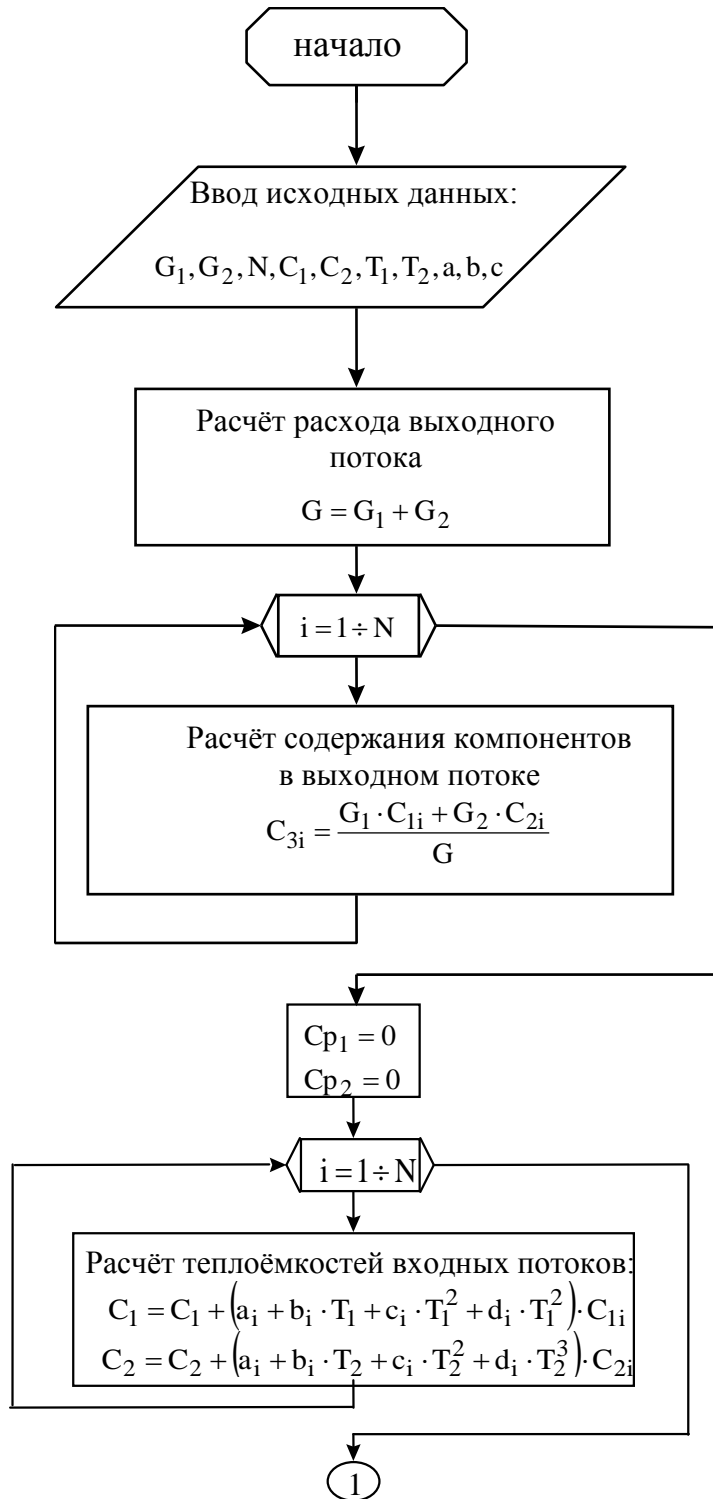


Рис. 2.4. Блок-схема программы расчета смесителя (начало)

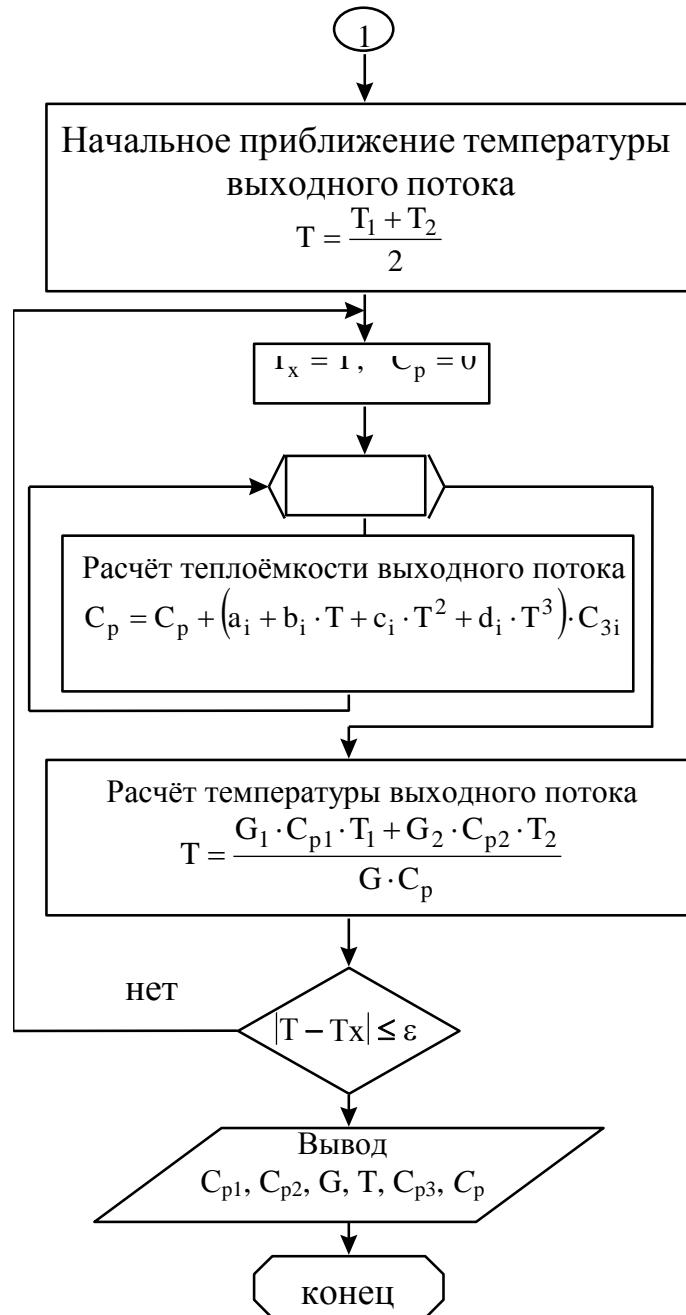


Рис. 2.4. Блок-схема программы расчёта смесителя (конец)

Варианты заданий

Таблица 2.3

Вариант	№ потока	Масс. расход, кг/ч	Температура, °С	Состав потока, % масс.				
				H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
1	1	30	410	100	–	–	–	–
	2	20	490	–	–	40	60	–
2	1	40	400	50	50	–	–	–
	2	30	450	80	–	20	–	–
3	1	420	500	30	70	–	–	–
	2	300	400	–	–	–	60	40
4	1	35	490	40	60	–	–	–
	2	55	560	–	–	45	55	–
5	1	300	450	20	80	–	–	–
	2	180	470	–	–	–	50	50
6	1	53	510	100	–	–	–	–
	2	42	570	–	35	45	20	–
7	1	1800	410	100	–	–	–	–
	2	1200	490	–	–	70	30	–
8	1	30	450	100	–	–	–	–
	2	40	480	–	40	50	10	–
9	1	20	420	40	60	–	–	–
	2	40	480	–	–	30	70	–
10	1	20	420	50	50	–	–	–
	2	35	480	–	–	40	60	–
11	1	35	500	60	20	20	–	–
	2	42	450	–	–	–	100	–
12	1	40	500	–	100	–	–	–
	2	30	550	20	30	50	–	–

Порядок выполнения работы

1. На основе составленной математической модели и выбранного численного метода разработать и отладить программу расчета на ЭВМ.
2. Подготовить исходные данные для расчета.
3. Рассчитать параметры выходного потока (расход, состав, теплоемкость, температуру).

4. Исследовать влияние входных технологических параметров на параметры выходного потока и построить полученные зависимости.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткие сведения о процессе смешения, математическая модель аппарата.
3. Описание алгоритма смесителя.
4. Результаты расчета на ЭВМ и их анализ.
5. Рекомендации и выводы по работе.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите типовые математические модели структуры потоков в аппаратах.
2. Что такое смеситель потоков? Применение смесителей потоков в химической технологии.
3. Составьте уравнения материального и теплового балансов смесителя.
4. Почему при расчете температуры выходного потока смесителя необходимо применять метод итераций? Поясните.
5. В чем заключается сущность метода итераций?
6. Каков алгоритм расчета смесителя?
7. Чем определяется заданная точность расчетов?

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

3.1. Лабораторная работа №5 Моделирование теплообменных аппаратов в стационарном режиме

Цель работы

1. Составить уравнения тепловых балансов потоков в теплообменных аппаратах.
2. Составить алгоритм расчета в соответствии с вариантом заданий.
3. Составить программу вычислений для ЭВМ.
4. Рассчитать температурные профили потоков в теплообменном аппарате.
5. Провести исследования влияния технологических параметров и анализ полученных результатов.

Моделирование и интенсификация работы теплообменной аппаратуры

Реализация тепловых процессов в промышленности требует установки крупногабаритного теплообменного оборудования с большой площадью поверхности теплопередачи. Например, в агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности (1360 т/с) АМ-70 и АМ-76 из 205 единиц основного оборудования 57 составляют различные типы теплообменных аппаратов с общей поверхностью теплообмена 150000 м². На изготовление теплообменных аппаратов ежегодно расходуется большое количество остродефицитных труб из нержавеющей стали и титана.

Химические производства характеризуются большим разнообразием условий проведения тепловых процессов, они различаются по виду теплообмена, давлению, температуре и агрессивности теплоносителей. Все это обуславливает создание и изготовление различных по конструкции и назначению типов теплообменных аппаратов [5].

Современные теплообменные аппараты должны обеспечить необходимый теплосъем на единицу площади теплообменника, высокую пропускную способность по теплоносителям при допустимых перепа-

дах давлений, высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах, надежную работу в течение длительного периода эксплуатации, стабильность тепловых и гидродинамических характеристик за счет механической или химической очистки поверхности теплообмена, удобство эксплуатации. При серийном производстве теплообменников их узлы и детали должны быть максимально унифицированы.

Наиболее широкое применение в настоящее время находят рекуперативные теплообменники, которые по своим основным конструктивным признакам делятся:

- на теплообменные аппараты, изготавливаемые из труб различной формы и диаметров (кожухотрубчатые, «труба в трубе», змеевиковые погружные, оросительные, витые, воздушного охлаждения с оребренными трубами);
- теплообменные аппараты, изготовленные из листа (пластинчатые: разборные, полуразборные, неразборные, пластинчато-ребристые; спиральные; ламельные и панельные);
- теплообменные аппараты, совмещенные с различными типами химических аппаратов и реакторов.

Теплообменники могут быть изготовлены из различных металлов, графита и фторопластов различных типов.

В зависимости от направления движения теплоносителей вдоль поверхности теплообмена различают теплообменные аппараты с прямотоком, противотоком, перекрестным током, в том числе одноходовые и многоходовые.

Все эти типы теплообменных аппаратов могут быть использованы в качестве холодильников, подогревателей, конденсаторов и испарителей.

Конструктивные особенности теплообменных аппаратов определяют область, в которой они могут быть применены для различных температур и давлений. Наиболее широко применяются трубчатые теплообменные аппараты, работающие в широком диапазоне температур (от -200 до $+475$ °С) и давлении до 0,6 МПа. Однако эти аппараты имеют низкие коэффициенты теплопередачи ($1000-1500$ Вт/м²К), высокую металлоемкость (до 37 кг/м²); для их изготовления необходимы остродефицитные из нержавеющей стали бесшовные трубы и значительные трудозатраты. Они имеют низкую степень унификации узлов и деталей – 10–12 %.

Более низкие значения коэффициентов теплопередачи и высокую металлоемкость имеют оросительные теплообменники, теплообменники «труба в трубе», аппараты воздушного охлаждения, которые, однако, могут работать при более высоких давлениях, чем кожухотрубные.

Научно-технический прогресс в химическом машиностроении в последние годы характеризуется созданием большого количества высокопроизводительного оборудования большой единичной мощности, в том числе теплообменных аппаратов для химической, нефтехимической и микробиологической промышленности.

Анализ параметров работы кожухотрубчатых теплообменников в химической и смежных областях промышленности показывает, что около 70 % теплообменников применяется для давлений до 0,1 МПа и температур до 200°C. Увеличение теплосъёма на единицу площади теплообменного оборудования кожухотрубчатого типа обычно сопровождается экстенсивным ростом поверхности теплообмена, размеров, массы и его стоимости.

Необходимость сокращения расхода энергии и материалов, а также снижение стоимости теплообменного оборудования обусловила в последние годы расширение работ, направленных на интенсификацию процесса теплообмена, снижение массы и габаритов теплообменников, увеличение их тепловой производительности или снижение затрат энергии на осуществление процессов теплопередачи при прочих равных условиях.

Основные закономерности теплообмена

Тепловые процессы в химической технологии имеют как самостоятельное значение при сушке, выпаривании, нагревании, охлаждении и т. д., так и сопровождают химические и массообменные процессы [3–5].

Теплообмен обусловлен стремлением системы к тепловому равновесию, т. е. к равенству температур в системе. В случае неоднородности поля температур возникает поток энергии. Связь между градиентом температуры и молекулярным потоком теплоты (q_T) определена законом теплопроводности Фурье:

$$q_T = -\lambda \cdot \text{grad}T, \quad (3.1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности среды, Вт/(м·К);
 q_T , Вт/м².

При движении в жидкостях и газах происходит конвективный перенос энергии веществом:

$$q_k = \rho \cdot I \cdot u, \quad (3.2)$$

где u – скорость движения среды, м/с;
 ρ – плотность вещества, кг/м³;
 I – энтальпия, Дж/кг.

Таким образом, при конвективном теплообмене плотность теплового потока q определяется суммой молекулярной и конвективной составляющих:

$$q = q_T + q_k = -\lambda \cdot \text{grad}T + \rho \cdot I \cdot u . \quad (3.3)$$

Этот процесс достаточно сложный, поэтому для удобства расчета переноса теплоты между поверхностью твердого тела и движущейся сплошной средой используют закон теплоотдачи Ньютона – Рихмана:

$$Q = \alpha \cdot (T_c - T_{\text{ж}}) \cdot F , \quad (3.4)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К);
 F – поверхность теплообмена, м²;
 T_c – температура стенки;
 $T_{\text{ж}}$ – температура среды.

Коэффициент теплоотдачи зависит от скорости движения жидкости, ее плотности и вязкости, от тепловых свойств жидкости (удельной теплоемкости, теплопроводности), от формы и определяющих размеров стенки и других факторов.

Теплоотдача определяется не только тепловыми, но и гидродинамическими условиями. Поэтому конвективный теплообмен описывается дифференциальным уравнением Фурье – Кирхгофа

$$\frac{T}{t} + u_X \frac{T}{x} + u_Y \frac{T}{y} + u_Z \frac{T}{z} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (3.5)$$

где $a = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho}$ – коэффициент температуропроводности, м²/с;
 t – время, с.

Количество тепла, передаваемое от нагретого теплоносителя к холодному теплоносителю, определяется основным уравнением теплопередачи [5, 13]

$$Q = K_T \cdot F \cdot \Delta T , \quad (3.6)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·°С);
 ΔT – средняя разность температур между теплоносителями.

При теплопередаче через стенку толщиной δ_c коэффициент теплопередачи можно рассчитать с помощью уравнения аддитивности термических сопротивлений на пути теплового потока:

$$\frac{1}{K_T} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_c}{\lambda_c} + r_{31} + r_{32} + \frac{1}{\alpha_2}, \quad (3.7)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты теплоотдачи от жидкости к стенке и от стенки к другой жидкости соответственно, Вт/(м²·К), (Дж/с· м²·К);

λ_c – теплопроводность материала стенки, Вт/(м·К);

r_{31} и r_{32} – термические сопротивления слоёв загрязнений с обеих сторон стенки, м²·К/Вт.

Это уравнение справедливо для передачи тепла через плоскую или цилиндрическую стенку при условии, что $R_H/R_B < 2$ (R_H и R_B – наружный и внутренний радиусы цилиндра соответственно).

Ориентировочные значения коэффициентов теплопередачи K_T в Вт/(м²·К), а также значения теплопроводности загрязнений стенок $1/r_3$ в Вт/(м²·К) приведены ниже.

Вид теплообмена	Коэффициент теплопередачи	
	для вынужденного движения	для свободного движения
От газа к газу.	10–40	4–12
От газа к жидкости.	10–60	6–20
От конденсирующегося пара к газу.	10–60	6–12
От жидкости к жидкости:		
– для воды;	800–1700	140–340
– для углеводорода, масел.	120–270	30–60
От конденсирующегося водяного пара к воде.	800–3500	300–1200
От конденсирующегося водяного пара к органическим жидкостям.	120–340	60–170
От конденсирующегося пара органических жидкостей к воде.	300–800	230–460
От конденсирующегося водяного пара к кипящей жидкости	–	300–2500
Теплоноситель.	$1/r_3$	
Вода:		
– загрязнённая;	1400–1860	
– среднего качества;	1860–2900	
– хорошего качества;	2900–5800	
– дистиллированная.	11600	

Воздух.	2800
Нефтепродукты, масла, пары хладагентов.	2900
Нефтепродукты сырые.	1160
Органические жидкости, рассолы, жидкие хладагенты.	5800
Водяной пар, содержащий масла.	5800
Пары органических жидкостей	11600

Модели процессов теплообмена

При построении математических моделей теплообменных аппаратов предварительно проводится структурный анализ по выявлению количества и видов однородных потоков тепловой энергии, имеющих место в аппарате. Для каждого потока записывается математическое описание в виде выражения, характеризующего изменения температуры в потоке теплоносителя во времени, обусловленное движением потока и теплопередачей [3, 5]. Предварительно формулируются допущения.

Если структура потока теплоносителя соответствует модели идеального перемешивания, то для математического описания этого потока можно использовать уравнение (3.8) с учетом теплопередачи:

$$V \cdot \rho \cdot C_p \frac{dT}{dt} = \nu \cdot \rho \cdot C_p (T_{\text{вх}} - T) + A \cdot \alpha \cdot \Delta T, \quad (3.8)$$

где V – объем потока идеального перемешивания, м^3 ;

ρ – плотность теплоносителя, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_p – удельная теплоемкость теплоносителя, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$;

ν – объемная скорость потока, $\text{м}^3/\text{с}$;

F – поверхность теплообмена, м^2 ;

α – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$;

$(T_{\text{ст}} - T)$ – разность температур стенки и теплоносителя, К ;

$T_{\text{вх}}$ – температура потока на входе, К ;

t – время, с .

Если структура потока соответствует модели идеального вытеснения, то для математического описания потока можно использовать уравнение (3.8) с учетом теплопередачи:

$$S_{\text{в}} \cdot \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\nu \cdot \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot \alpha \cdot \Delta T, \quad (3.9)$$

где $S_{\text{в}}$ – площадь поперечного сечения потока, м^2 ;

L – длина зоны идеального вытеснения, м ;

l – пространственная координата, изменяющаяся от 0 до L ;

$T=T(l, t)$ – функция распределения температуры потока теплоносителя по пространственной координате во времени.

Обычно в уравнениях (3.8) и (3.9) принимают коэффициент теплоотдачи, плотность и теплоемкость теплоносителя постоянными в исследуемом ограниченном интервале изменения температуры. Предполагается, что объемные скорости потоков остаются постоянными.

Составим математические модели некоторых типов теплообменных аппаратов.

Теплообменник типа «перемешивание-перемешивание» (рис. 3.1)

Примем, что тепло передается от первого потока теплоносителя ко второму. Режим движения потоков – идеальное перемешивание.

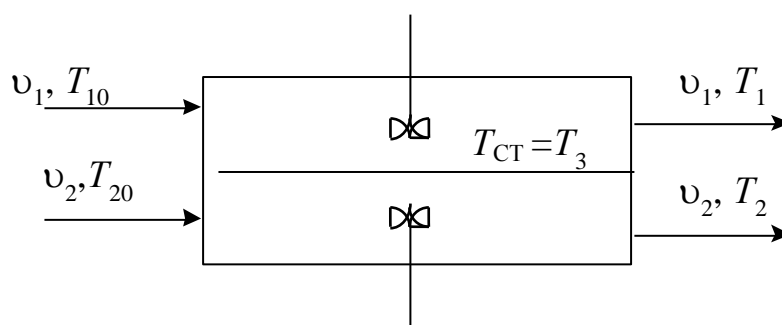


Рис. 3.1. Схематическое изображение теплообменника типа «перемешивание-перемешивание»

• Если тепловой емкостью стенки, разделяющей потоки теплоносителей, можно пренебречь, то математическая модель аппарата будет состоять из двух уравнений типа (3.8):

$$\begin{cases} V_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{dT_1}{dt} = v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \cdot (T_{10} - T_1) - F_1 \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2), \\ V_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{dT_2}{dt} = v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \cdot (T_{20} - T_2) + F_2 \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2), \end{cases} \quad (3.10)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи.

• Если тепловой емкостью стенки, разделяющей потоки теплоносителя, пренебречь нельзя, то необходимо к уравнениям (3.10) добавить уравнение изменения температуры:

$$\begin{cases} V_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{dT_1}{dt} = v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \cdot (T_{10} - T_1) - F_1 \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_3), \\ G_3 \cdot C_3 \frac{dT_3}{dt} = F_1 \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_3) - F_2 \cdot \alpha_2 \cdot (T_3 - T_2), \\ V_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{dT_2}{dt} = v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \cdot (T_{20} - T_2) + F_2 \cdot \alpha_2 \cdot (T_1 - T_2), \end{cases} \quad (3.11)$$

где G_3 – вес стенки, кг;

C_3 – удельная теплоемкость металла стенки, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$;

T_3 – температура стенки, К;

α_1, α_2 – коэффициенты теплоотдачи, $\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$.

Теплообменник типа «перемешивание – вытеснение» (рис. 3.2)

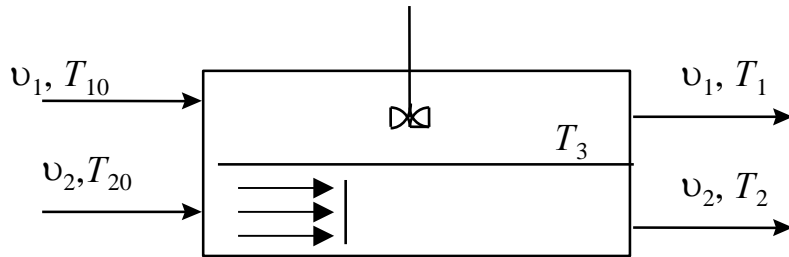


Рис. 3.2. Схематическое изображение теплообменника типа «перемешивание – вытеснение»

- Без учета тепловой емкости стенки:

$$V \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{dT_1}{dt} = v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \cdot (T_{10} - T_1) - F \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2); \quad (3.12)$$

$$S_{в2} \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = -v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2)$$

с начальным условием $T_2(l,0) = T_{20}(l)$ и граничным условием $T_2(0,t) = T_{20}(t)$.

- С учётом теплоёмкости стенки:

$$V \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{dT_1}{dt} = v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \cdot (T_{10} - T_1) + F \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_3);$$

$$G_3 \cdot C_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = F_1 \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_3) - F_2 \cdot \alpha_2 \cdot (T_3 - T_2); \quad (3.13)$$

$$S_{в2} \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = -v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot \alpha_2 \cdot (T_3 - T_2)$$

с начальным условием $T_2(x,0) = T_{20}(x)$ и граничным условием $T_2(0,\tau) = T_{20}(\tau)$.

Теплообменник типа «вытеснение-вытеснение» (рис. 3.3)

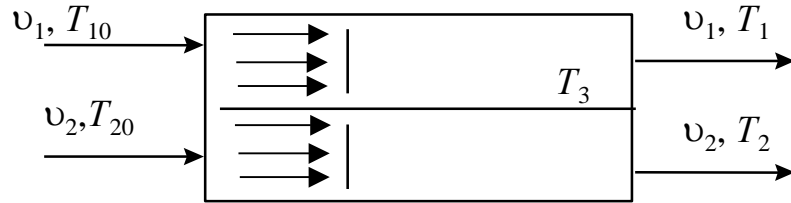


Рис. 3.3. Схематическое изображение теплообменника типа «вытеснение-вытеснение»

- Без учета тепловой емкости стенки:

$$S_{в1} \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial l} - \frac{F}{L} \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2); \quad (3.14)$$

$$S_{в2} \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = -v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2)$$

с начальными условиями $T_1(l,0) = T_{10}(l)$ и $T_2(l,0) = T_{20}(l)$

и граничными условиями:

для прямотока $T_1(0,t) = T_{10}(t), T_2(0,t) = T_{20}(t);$

для противотока $T_1(0,t) = T_{10}(t), T_2(L,t) = T_{20}(t).$

- С учётом теплоёмкости стенки:

$$S_{в1} \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial l} - \frac{F_1}{L} \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_3);$$

$$G_3 \cdot C_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = F_1 \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_3) - F_2 \cdot \alpha_2 \cdot (T_3 - T_2); \quad (3.15)$$

$$S_{в2} \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = -v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F_2}{L} \cdot \alpha_2 \cdot (T_3 - T_2)$$

с начальными условиями и граничными условиями, заданными для системы (3.14). Если необходимо учесть влияние теплоемкости внешней стенки, то добавляем еще одно уравнение, соответствующее теплооб-

мену одной среды с внешней стенкой, и система общих уравнений (3.15) примет вид:

$$S_{в1} \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial l} - \frac{F_1}{L} \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_3);$$

$$G_3 \cdot C_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = F_1 \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_3) - F_2 \cdot \alpha_2 \cdot (T_3 - T_2);$$

$$S_{в2} \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = -v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F_2}{L} \cdot \alpha_2 \cdot (T_3 - T_2);$$

$$G_4 \cdot C_4 \frac{\partial T_4}{\partial t} = F_4 \cdot \alpha_4 \cdot (T_1 - T_4),$$

где G_4, C_4 – вес и удельная теплоёмкость металла внешней стенки, изолированной от окружающей среды;

F_4 – поверхность теплообмена между потоком теплоносителя с температурой T_1 и внешней стенкой;

α_4 – коэффициент теплоотдачи.

В условиях стационарного режима, когда

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\partial T_3}{\partial t} = \frac{\partial T_4}{\partial t} = 0,$$

получаем $T_1 = T_4$, т. е. температура наружной стенки равна температуре среды, обменивающейся теплом со стенкой. Наличие толстых стенок сказывается на характере переходных процессов в аппаратах, но не на характере стационарного режима их работы.

Моделирование теплообменных процессов

Пример

В теплообменнике типа «труба в трубе» охлаждается жидкость. Хладагент и охлаждающаяся жидкость движутся прямотоком (рис. 3.4).

Определить температуру теплоносителей на выходе из аппарата. Построить температурные профили по длине аппарата.

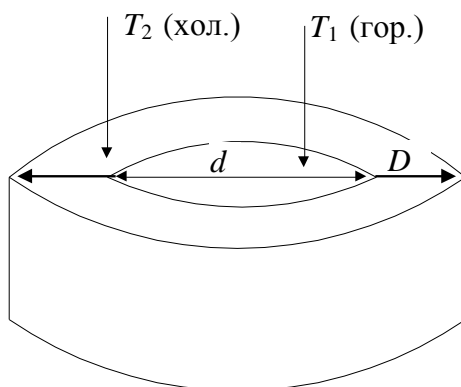


Рис. 3.4. Теплообменник типа «труба в трубе»

	Горячий теплоноситель	Холодный теплоноситель
Температура, °С	200	35
Объёмная скорость, м ³ /с	2,3·10 ⁻⁴	5,1·10 ⁻⁴
Плотность, кг/м ³	900	1000
Теплоёмкость, Дж/кг·°С	3,35·10 ³	4,19·10 ³
Диаметр трубы, м	0,01	0,03

В теплообменнике реализуется режим «вытеснение-вытеснение». Поэтому математическое описание будет иметь вид:

$$S_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial l} + \frac{F_1}{L} \cdot K \cdot (T_1 - T_2);$$

$$S_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = -v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F_2}{L} \cdot K \cdot (T_1 - T_2).$$

В стационарном режиме работы теплообменника уравнения теплового баланса примут следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dl} = -\frac{K \cdot \pi \cdot d}{v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1}} \cdot (T_1 - T_2); \\ \frac{dT_2}{dl} = \frac{K \cdot \pi \cdot d}{v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2}} \cdot (T_1 - T_2), \end{cases} \quad (3.16)$$

где d – диаметр трубы, м.

Для удобства вычисления введём обозначения:

$$b_1 = \frac{K \cdot \pi \cdot d}{v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1}};$$

$$b_2 = \frac{K \cdot \pi \cdot d}{v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2}}.$$

Систему полученных дифференциальных уравнений (3.16) решаем с помощью численного метода Эйлера:

$$\begin{cases} T_1^i = T_1^{i-1} + b_1 \cdot (T_1^{i-1} - T_2^{i-1}); \\ T_2^i = T_2^{i-1} + b_2 \cdot (T_1^{i-1} - T_2^{i-1}), \end{cases}$$

где i – номер шага по длине теплообменника;

h – шаг интегрирования по длине теплообменного аппарата.

Блок-схема алгоритма расчёта теплообменника приведена на рис. 3.5.

Программа расчета теплообменника представлена в Приложении Д.

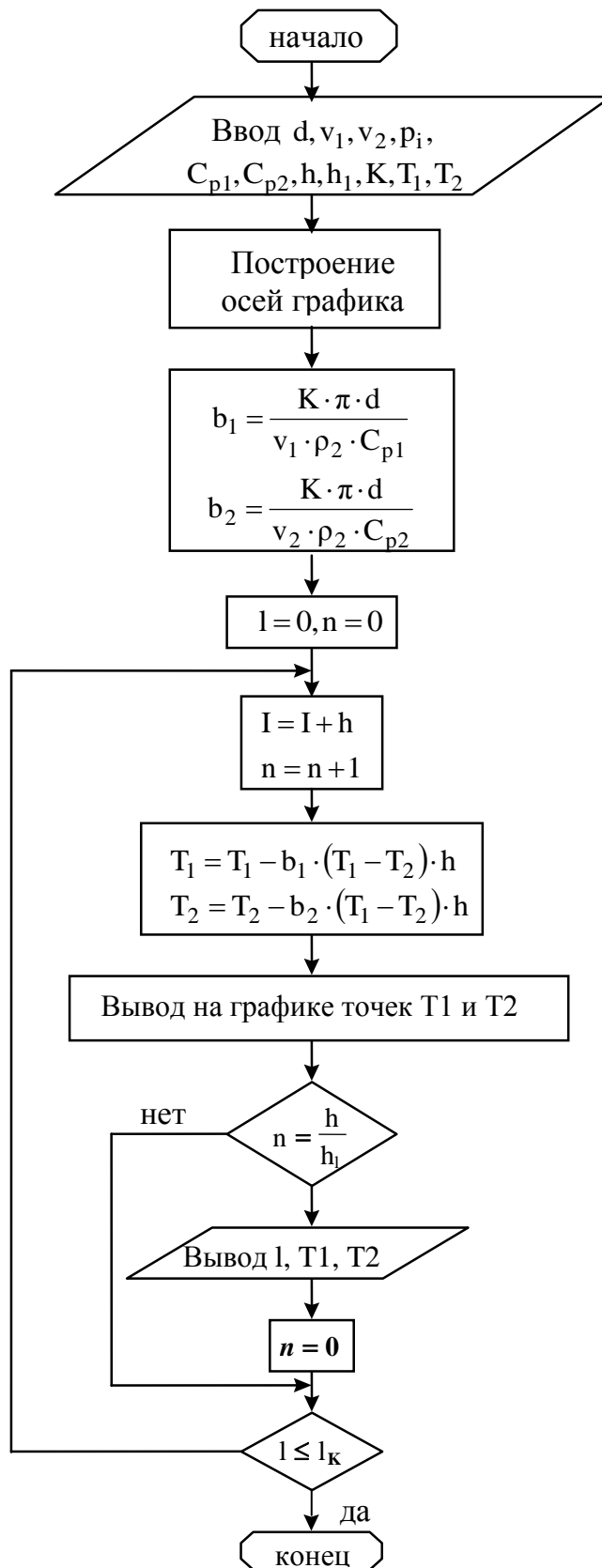


Рис. 3.5. Блок-схема программы расчёта теплообменника

Варианты заданий

Таблица 3.1

Вариант	Теплоноситель	Начальная температура, °С	Объёмная скорость, м ³ /с	Плотность, кг/м ³	Теплоёмкость, Дж/кг·°С
1	Горячий Холодный	180	$2,3 \cdot 10^{-4}$	900	$3,35 \cdot 10^3$
		25	$5,1 \cdot 10^{-4}$	1000	$4,19 \cdot 10^3$
2	Горячий Холодный	190	$1,3 \cdot 10^{-4}$	890	$3,15 \cdot 10^3$
		35	$4,1 \cdot 10^{-4}$	990	$4,1 \cdot 10^3$
3	Горячий Холодный	210	$2,5 \cdot 10^{-4}$	920	$3,45 \cdot 10^3$
		15	$5,1 \cdot 10^{-4}$	1000	$4,19 \cdot 10^3$
4	Горячий Холодный	280	$2,0 \cdot 10^{-4}$	910	$3,4 \cdot 10^3$
		25	$5,1 \cdot 10^{-4}$	1100	$4,4 \cdot 10^3$
5	Горячий Холодный	250	$3,3 \cdot 10^{-4}$	900	$3,55 \cdot 10^3$
		45	$4,51 \cdot 10^{-4}$	980	$4,1 \cdot 10^3$
6	Горячий Холодный	185	$2,83 \cdot 10^{-4}$	880	$3,2 \cdot 10^3$
		10	$5,51 \cdot 10^{-4}$	1010	$4,25 \cdot 10^3$
7	Горячий Холодный	160	$2,53 \cdot 10^{-4}$	900	$3,35 \cdot 10^3$
		25	$5,21 \cdot 10^{-4}$	1000	$4,19 \cdot 10^3$
8	Горячий Холодный	200	$2,3 \cdot 10^{-4}$	900	$3,35 \cdot 10^3$
		20	$5,1 \cdot 10^{-4}$	1100	$4,55 \cdot 10^3$
9	Горячий Холодный	170	$2,8 \cdot 10^{-4}$	900	$3,35 \cdot 10^3$
		15	$5,2 \cdot 10^{-4}$	990	$4,8 \cdot 10^3$
10	Горячий Холодный	220	$2,4 \cdot 10^{-4}$	900	$3,53 \cdot 10^3$
		35	$5,5 \cdot 10^{-4}$	990	$4,0 \cdot 10^3$
11	Горячий Холодный	190	$2,3 \cdot 10^{-4}$	890	$3,0 \cdot 10^3$
		40	$5,1 \cdot 10^{-4}$	1030	$4,24 \cdot 10^3$
12	Горячий Холодный	235	$2,1 \cdot 10^{-4}$	850	$2,95 \cdot 10^3$
		10	$5,44 \cdot 10^{-4}$	1000	$4,19 \cdot 10^3$

Пример результатов расчетов

Таблица 3.2

Результаты расчета процесса теплообмена

Длина, м	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$
0,0	180,00	15,00
0,2	161,56	25,99
0,4	146,41	35,02
0,6	133,96	42,44
0,8	123,74	48,53
1,0	115,33	53,54
1,2	108,43	57,65
1,4	102,75	61,04
1,6	98,09	63,81
1,8	94,26	66,10
2,0	91,11	67,97
2,2	88,53	69,51
2,4	86,40	70,78
2,6	84,66	71,82
2,8	83,22	72,68
3,0	82,05	73,38

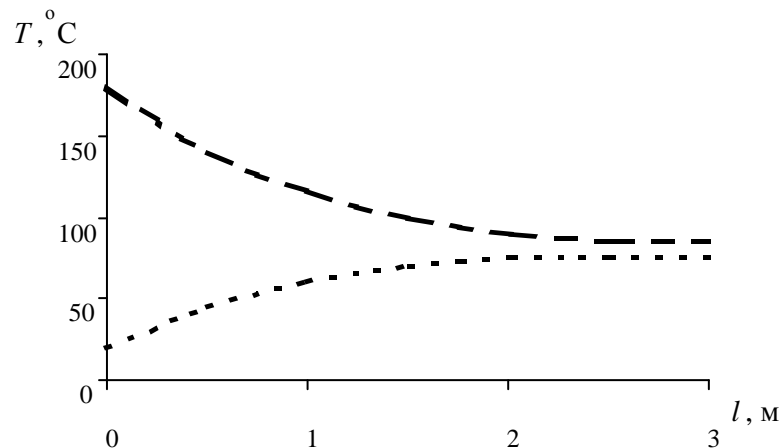


Рис. 3.6. Изменение температуры по длине теплообменного аппарата

- - - - T1, C - - - T2, C

Исследования по длине теплообменника проводятся с целью определения длины, необходимой для завершения процесса теплообмена. Длину теплообменника увеличивают до тех пор, пока процесс теплообмена практически не завершится, т. е. пока разность температур горячего теплоносителя и хладагента не достигнет 1,5–2 °С.

Исследования по изменению температуры проводятся с целью изучения влияния температуры хладагента на расход хладагента. После изменения температуры хладагента изменяют расход хладагента до тех пор, пока конечные температуры горячего теплоносителя и хладагента не достигнут требуемых значений.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с методикой построения математической модели теплообменника.
2. Ознакомиться с методикой расчета статистических и динамических характеристик теплообменника.
3. Построить математическую модель теплообменного аппарата типа «труба в трубе».
4. Выбрать численный метод и разработать программу расчета.
5. Исследовать влияние температуры и расхода теплоносителя и хладагента, выбрать оптимальную длину теплообменного аппарата.
6. Провести анализ результатов расчета.

Содержание отчета

Отчет по работе должен содержать:

1. Цель работы.
2. Методику построения математической модели теплообменника.
3. Методику расчета статистических и динамических характеристик теплообменника, структурную схему и описание программы.
4. Графики изменения температуры по длине теплообменника.
5. Обсуждение результатов. Выводы.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте основные законы, описывающие процессы теплообмена.
2. Каким образом можно определить гидродинамическую структуру потоков в теплообменном аппарате?
3. Назовите математические модели теплообменных аппаратов.
4. Какие составляющие учитываются при разработке уравнений теплового баланса теплообменного аппарата?
5. Назовите управляющие параметры процесса теплообмена.
6. Каким образом можно выбрать оптимальные размеры теплообменного аппарата?

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

4.1. Лабораторная работа №6 Исследование процесса разделения многокомпонентной смеси в газовом сепараторе

Цель работы

1. Ознакомиться с методикой расчета процесса однократного испарения.
2. Практически освоить методику исследования на ЭВМ процесса разделения углеводородной смеси в газовом сепараторе.
3. Изучить влияние температуры, давления, состава сырья на процесс разделения газожидкостной смеси в каскаде сепараторов и выбрать эффективный режим работы с использованием информационно-моделирующей системы (ИМС).

Разделение газожидкостных потоков в химико-технологических процессах

В химической технологии широко распространены процессы разделения двухфазных газожидкостных систем, в частности, сепарация на составляющие фазы – газ и жидкость [11, 13, 14].

Сепараторы являются обязательным элементом любой технологической схемы промышленной подготовки нефти и газа на нефтяных и газоконденсатных месторождениях, а также составной частью оборудования в процессах переработки нефти, газа и газового конденсата.

На рис. 4.1 представлена схема классификации сепараторов по основным функциональным и конструктивным признакам.

Газовые сепараторы предназначены для отделения природного газа от конденсата, воды и твердых частиц. В газовых сепараторах разделяют газожидкостную смесь с относительно небольшим содержанием жидкости.

Сепараторы, как правило, состоят из нескольких секций, каждая из которых выполняет определенные функции.

Секция ввода газожидкостных смесей обеспечивает максимальное отделение крупнодисперсной фазы, особенно при высоком начальном содержании жидкой фазы, а также равномерный ввод газожидкостной

смеси в аппарат, а том числе в секцию окончательной очистки газа от капель жидкости.

Секция коагуляции мелких капель жидкости располагается в зоне осаждения перед секцией окончательной очистки, и предназначена для укрупнения мелких капель жидкости, отделения укрупненных капель и выравнивания подачи газа в секцию окончательной очистки.

Секция окончательной очистки газа обеспечивает заданную эффективность сепарации в проектном диапазоне его нагрузок как по газу, так и по жидкости.

Несмотря на большое разнообразие конструкций сепараторов, их можно условно разделить на два класса в соответствии с физическими принципами разделения газожидкостных смесей: гравитационные и инерционные [13].

В гравитационных сепараторах, представляющих собой большие горизонтальные или вертикальные емкости, разделение фаз происходит за счет силы тяжести. Поскольку размеры капель, попадающих в сепаратор из подводящего трубопровода, малы, то для их эффективного удаления из потока только за счет силы тяжести требуется длительное время и, как следствие этого, сепараторы имеют большие размеры.

В инерционных сепараторах разделение фаз происходит за счет сил инерции при обтекании газожидкостной смесью различных препятствий (сеток, струн и т. п.) и при закручивании потока в центробежных патрубках (циклонах).

В современных конструкциях газовых сепараторов используются оба принципа. Сепаратор состоит из двух секций: осадительной и концевой. В осадительной секции происходит осаждение капель за счет силы тяжести. Концевая секция оборудуется различными насадками: центробежными патрубками, сетчатыми и струнными насадками и т. д. В этих насадках улавливание капель происходит за счет силы инерции. Степень разделения газожидкостной смеси в сепараторах зависит от расхода газа, термобарических условий, а также от среднего радиуса капель, вносимых в сепаратор с потоком газа из подводящего трубопровода, который, в свою очередь, зависит от параметров трубопровода, а также от наличия установки предварительной конденсации перед сепаратором.

Объем газосепаратора определяется условием пребывания в нем жидкости:

$$V = \tau \cdot v_0, \quad (4.1)$$

где V – объем газосепаратора, м³;

τ – время пребывания жидкости, с;

v_0 – объемный расход, м³/с.

По объему газосепаратора подбирают тип и марку сепаратора по каталогу.

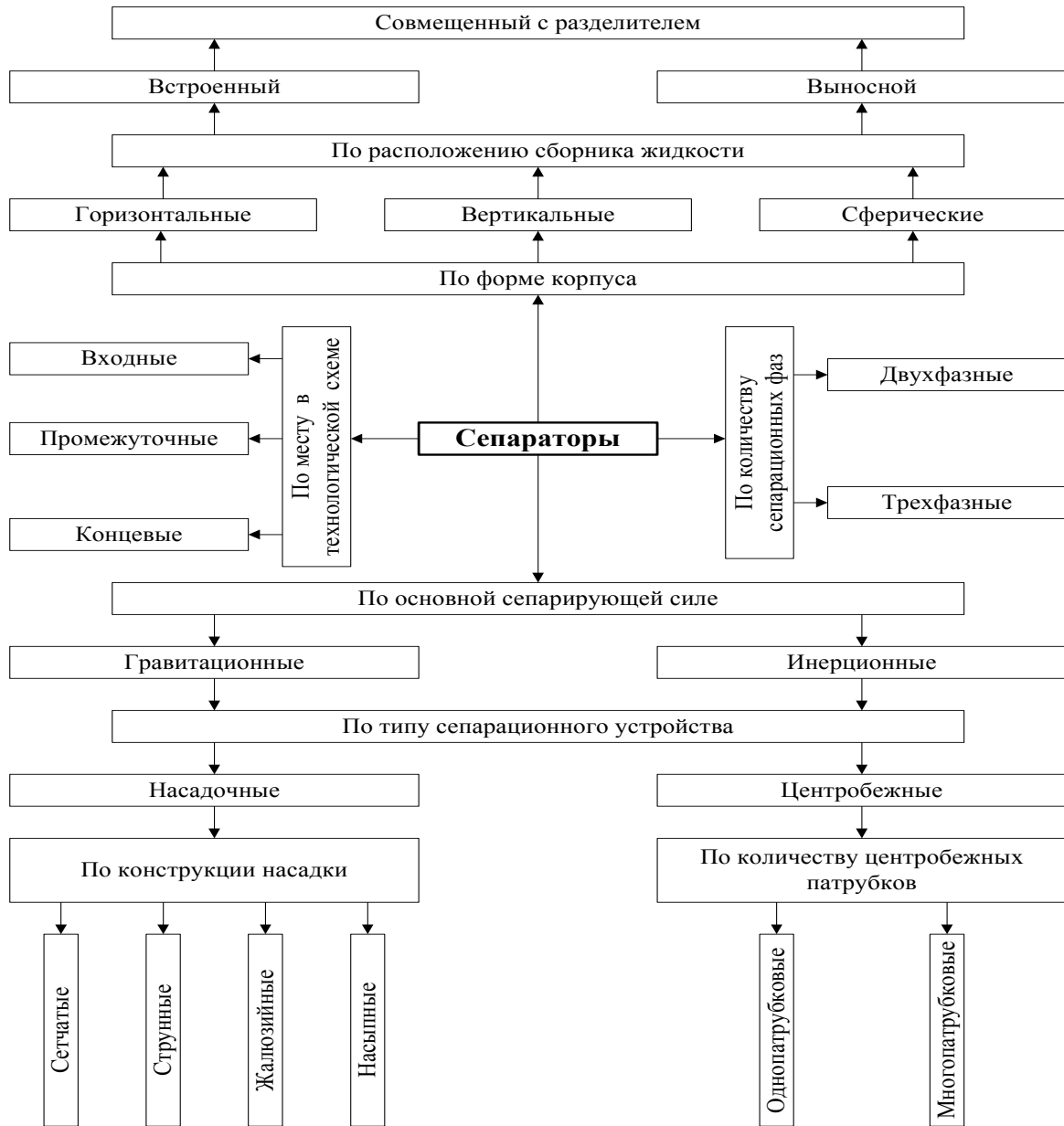


Рис. 4.1. Классификация сепараторов по основным функциональным и конструктивным признакам

Расчет однократного испарения многокомпонентной углеводородной смеси

Сепарация нефти по своей физической сущности является сочетанием физических и массообменных процессов, протекающих между газовой и жидкой фазами, содержащими большое количество компонентов, т. е. является сложным многокомпонентным процессом. Однако при построении математических моделей, обладающих высокой прогнозирующей способностью и точностью, необходимо учитывать физико-химические закономерности их протекания. В то же время модель должна иметь приемлемую для расчетов размерность и возможность решения известными численными методами.

Чтобы удовлетворить требованиям, будем рассматривать, что в процессе сепарации:

- достигается состояние равновесия;
- происходит однократное испарение компонентов смеси.

Исходя из этого, модель сепарации должна включать расчет констант фазового равновесия и расчет доли отгона на основании уравнений материальных балансов по газовой и жидкой фазам.

Уравнение материального баланса процесса однократного испарения для многокомпонентной системы в целом можно представить как [4]

$$F = G + L, \quad (4.2)$$

где F – количество исходного сырья, кг/ч;

G – количество паровой фазы, кг/ч;

L – количество жидкой фазы, кг/ч.

Для i -го компонента системы материальный баланс запишется следующим образом:

$$F \cdot u_i = G \cdot y_i + L \cdot x_i, \quad (4.3)$$

где u_i , x_i , y_i – мольные доли i -го компонента в исходном сырье и полученных жидкой и паровой фазах соответственно.

В условиях равновесия

$$y_i = K_i \cdot x_i, \quad (4.4)$$

где K_i – константа фазового равновесия i -го компонента, $K_i = \frac{P_i}{P}$, где

P_i – давление насыщенного пара i -го компонента;

P – общее давление в аппарате;

Основное уравнение для расчета частичного однократного испарения многокомпонентной системы:

$$x_i = \frac{u_i}{1 + e \cdot (K_i - 1)}, \quad (4.5)$$

где $e = \frac{G}{F}$ – молярная доля пара (доля отгона) в конце процесса однократного испарения.

Контролем правильности решения является выполнение условий

$$\sum x_i = \sum y_i = 1. \quad (4.6)$$

Определить давление насыщенных паров компонентов можно по различным расчетным формулам, например: Антуана, Ашворта.

В частности, формула Ашворта имеет следующий вид [11]:

$$P_i = 10^5 \cdot \exp[6,172 \cdot (1 - F(T)/F(T_i))], \quad (4.7)$$

где P_i – давление насыщенных паров, Па;

T – температура однократного испарения;

T_i – температура кипения углеводорода, или средняя температура кипения углеводородной фракции.

Функцию $F(T)$ находят из уравнения

$$F(T) = \frac{1250}{\sqrt{(T + 273)^2 + 108000} - 307,6} - 1. \quad (4.8)$$

По этому же уравнению, подставляя T_i вместо T , рассчитывают и функцию $F(T_i)$.

Уравнение Антуана [10]

$$\ln P_i = A_i - \frac{B_i}{T - C_i},$$

где A_i, B_i, C_i – коэффициенты уравнения Антуана (табл. 3, Приложение Ж);

T – температура процесса, К;

P_i – давление i -го компонента в системе (мм. рт. ст.).

Исходные данные для расчета процесса разделения многокомпонентной углеводородной смеси

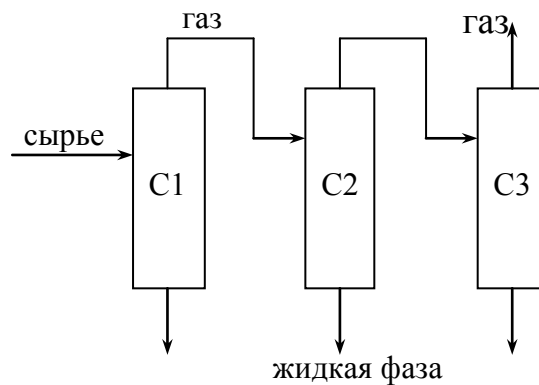


Рис. 4.2. Принципиальная схема сепарационного блока:
С – сепараторы

Таблица 4.1

*Варианты технологических параметров
процесса низкотемпературной сепарации*

Номер варианта	Технологические параметры по сепараторам		
	1 сепаратор	2 сепаратор	3 сепаратор
1	$P_1=13,8$ Мпа; $T_1=21,8$ °С	$P_1=9,7$ Мпа; $T_1=-8,6$ °С	$P_1=5,4$ Мпа; $T_1=-34,8$ °С
2	$P_1=10,1$ Мпа; $T_1=30,8$ °С	$P_1=9,4$ Мпа; $T_1=0,9$ °С	$P_1=5,1$ Мпа; $T_1=-35,1$ °С
3	$P_1=13,9$ Мпа; $T_1=16,5$ °С	$P_1=9,8$ Мпа; $T_1=-3,2$ °С	$P_1=5,4$ Мпа; $T_1=-34,5$ °С

Для проведения расчета сепарационного блока процесса разделения многокомпонентной углеводородной смеси необходимы следующие данные:

1. Расход сырья, кг/год.
2. Температура в сепараторах, °С.
3. Давление, Па.
4. Состав сырья, мольные доли.

Пример исходных данных для расчета приведен в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Исходные данные для расчета процесса сепарации

Компонент	Состав, мольн. доли	Молек. масса	Плотность газа, кг/м ³	Плотность жидкости, кг/м ³	Температура кип., °С	Температура крит., К	Давл. крит., атм.
CO ₂	0,00538	4,01110	1,9650	859,0	-78,2	304,2	72,83
Азот	0,02648	28,0160	1,2510	570,0	-195,8	126,2	33,5
CH ₄	0,8486	16,0430	0,7162	300,0	161,58	190,6	45,4
C ₂ H ₆	0,0424	30,0700	1,3420	460,0	-88,70	305,4	48,2
C ₃ H ₈	0,02628	44,0970	1,969	501,0	-42,06	369,8	41,9
i-C ₄	0,00759	58,1240	2,5948	557,0	-11,73	408,1	36,0
C-4	0,00548	58,1240	2,5948	580,0	-0,5	425,2	37,5
i-C ₅	0,00	72,1510	3,2200	610,0	27,9	460,4	33,4
C-5	0,0083	72,1510	3,2200	616,0	36,1	469,6	33,3
OST	0,02692	108,0	3,8800	721,3	100,7	537,2	28,0
H ₂ O	0,00358	18,0	0,804	1000,0	100,0	647,3	217,6
Met	0,00085	32,0	2,678	791,0	64,65	512,6	79,9

Примечание. 1 687 649 – расход сырой эмульсии, т/год.

Пример результатов расчетов приведен в табл. 4.3 и 4.4.

Таблица 4.3

Результаты расчета процесса сепарации

Вещество	Номер сепаратора					
	1		2		3	
	$P_1 = 13\,900\,000,0$ Па, $T_1 = 16,5$ °С		$P_2 = 9\,800\,000,0$ Па, $T_2 = -3,2$ °С		$P_3 = 5\,450\,000,0$ Па, $T_3 = -34,5$ °С	
	Ж	Г	Ж	Г	Ж	Г
	В мольных процентах					
CO ₂	0,454	0,545	0,466	0,547	0,474	0,549
Азот	0,685	2,824	0,517	2,883	0,356	2,922
CH ₄	49,226	88,043	39,862	89,269	26,971	90,237
C ₂ H ₆	7,262	3,967	8,053	3,863	9,004	3,783
C ₃ H ₈	6,413	2,287	9,244	2,110	16,299	1,889
i-C ₄	2,232	0,450	3,720	0,367	8,042	0,247
C-4	1,965	0,420	3,510	0,342	8,132	0,221
i-C ₅	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Окончание таблицы 4.3

С-5	4,311	0,517	7,693	0,334	14,071	0,121
OST	22,882	0,875	24,920	0,264	15,430	0,028
H2O	3,942	0,036	1,266	0,004	0,271	0,000
Метанол	0,627	0,036	0,750	0,018	0,950	0,004
	В килограммах в час					
CO2	156,7	2092,8	44,1	2037,2	27,0	2005,3
Азот	150,5	6897,4	31,1	6828,5	12,9	6798,8
CH4	6192,6	123145,8	1375,9	121095,8	558,8	120237,8
C2H6	1712,3	10400,3	521,0	9822,4	349,7	9448,5
C3H8	2217,6	8792,0	877,0	7866,9	928,2	6919,3
i-C4	1017,5	2279,1	465,2	1801,4	603,7	1193,4
С-4	895,7	2130,4	438,9	1679,8	610,4	1065,2
i-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
С-5	2439,1	3250,2	1194,2	2038,2	1311,2	722,1
OST	19378,3	6803,3	5790,3	1929,8	2152,1	190,5
H2O	556,4	55,8	49,0	6,5	6,3	0,2
Метанол	157,3	189,6	51,6	91,7	39,2	17,9
SUMM	34874,0	166036,6	10838,4	155198,2	6599,4	148598,8

Примечание. На входе в сепаратор суммарный расход = 200 910,6 кг/час.

Ж – жидкая фаза, Г – газовая фаза.

Таблица 4.4

Результаты расчета процесса сепарации

Потоки	Плотность, кг/м ³		Расход, кг/ч	
	газ	нефть	газ	нефть
вход	0,0	365,08	–	20 0910,60
1 сепаратор	0,792	543,30	166 036,62	34 873,98
Влагосодержание WLS = 0,266250 г/м ³ , содержание C3+ = 110,948723 г/м ³ , содержание C5+ = 47,964898 г/м ³ , содержание C3+ = 4,55 мольн. %, содержание C5+ = 1,39 мольн. %				

Окончание табл. 4.3

2 сепаратор	0,763	563,10	155 198,25	10 838,37
Влажесодержание WLS = 0,031900 г/м ³ , содержание C3+ = 75,344284 г/м ³ , содержание C5+ = 19,519740 г/м ³ , содержание C3+ = 3,42 мольн. %, содержание C5+ = 0,60 мольн. %				
3 сепаратор	0,744	557,67	148598,85	6599,40
Влажесодержание WLS = 0,000886 г/м ³ , содержание C3+ = 50,534368 г/м ³ , содержание C5+ = 4,570228 г/м ³ , содержание C3+ = 2,51 мольн. %, содержание C5+ = 0,15 мольн. %				

Расчеты могут быть выполнены с использованием информационно-моделирующей системы (ИМС) установок комплексной подготовки нефти и газа (УПН и УКПГ).

Блок-схемы алгоритма расчета процесса сепарации представлены на рис. 4.3, 4.4.

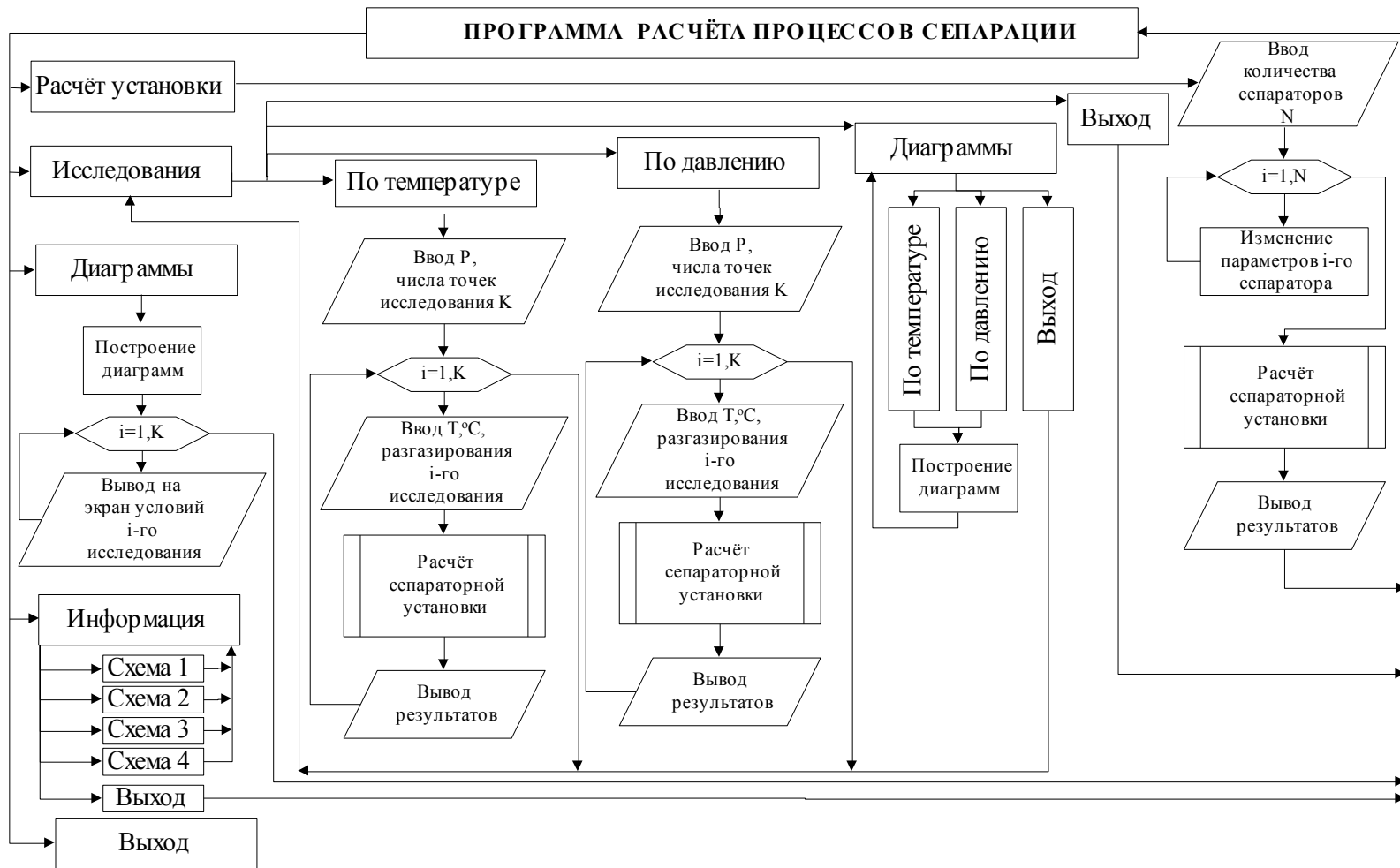


Рис. 4.4. Блок-схема информационно моделирующей системы (ИМС)

Варианты заданий

Таблица 4.5

Исследование влияния технологических параметров на процесс низкотемпературной сепарации

Номер варианта	Задание
1	Исследовать влияние температуры в первом сепараторе: $T_1=16\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_2=12\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_3=19\text{ }^{\circ}\text{C}$
2	Исследовать влияние давления в первом сепараторе: $P_1=13,9\text{ Мпа}$; $P_2=11,2\text{ Мпа}$; $P_3=9,8\text{ Мпа}$
3	Исследовать влияние температуры во втором сепараторе: $T_1=-3\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_2=-6\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_3=-9\text{ }^{\circ}\text{C}$
4	Исследовать влияние давления во втором сепараторе: $T_2=-5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_1=8\text{ Мпа}$; $P_2=9\text{ Мпа}$; $P_3=10\text{ Мпа}$
5	Исследовать влияние давления во втором сепараторе: $P_1=8\text{ Мпа}$; $P_2=7\text{ Мпа}$; $P_3=10\text{ Мпа}$
6	Исследовать влияние количества сепараторов: 1, 2, 3. Условия проведения процесса: $P_1=14\text{ Мпа}$; $T_1=16\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_2=11\text{ Мпа}$; $T_2=-3\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_3=9\text{ Мпа}$; $T_3=-35\text{ }^{\circ}\text{C}$
7	Исследовать влияние температуры в третьем сепараторе: $T_1=-34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_2=-30,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_3=-37,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
8	Исследовать влияние температуры в третьем сепараторе: $P=5\text{ Мпа}$; $T_1=-30,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_2=-34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_3=-37,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
9	Исследовать влияние давления в третьем сепараторе: $T_3=-32,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_1=5\text{ Мпа}$; $P_2=7\text{ Мпа}$; $P_3=10\text{ Мпа}$
10	Исследовать влияние давления во втором сепараторе: $P_1=8\text{ Мпа}$; $P_2=9\text{ Мпа}$; $P_3=10\text{ Мпа}$
11	Исследовать влияние температуры во втором сепараторе: $T_1=-3,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_2=-10\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_3=-15\text{ }^{\circ}\text{C}$
12	Исследовать влияние давления во втором сепараторе: $P_1=9,8\text{ Мпа}$; $P_2=8,8\text{ Мпа}$; $P_3=7\text{ Мпа}$
13	Исследовать влияние температуры в первом сепараторе: $T_1=10\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_2=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_3=30\text{ }^{\circ}\text{C}$
14	Исследовать влияние давления в первом сепараторе: $P_1=13,9\text{ Мпа}$; $P_2=11,0\text{ Мпа}$; $P_3=9,0\text{ Мпа}$

Таблица 4.6

*Состав исходной смеси и технологические параметры
процесса низкотемпературной сепарации*

Номер варианта	Компоненты	Состав, мольн. доли	Молек. масса, мольн. доли	Плотность жидкости, кг/м ³	Технолог. параметры	
					давление, Мпа	темпера- тура, °С
1	CO2	0,0074	120,0	721,3	P1=8,7 P2=8,5 P3=4,8	T1=24,0 T2=0,0 T3=-28,0
	Азот	0,0257				
CH4	0,8701					
C2H6	0,0344					
C3H8	0,0253					
i-C4	0,0065					
C-4	0,0076					
i-C5	0,0031					
C-5	0,0027					
OST	0,0172					
	H2O	0,0				
	Метанол	0,0				
2	CO2	0,0088	100,0	721,3	P1=9,0 P2=8,7 P3=5,2	T1=23,0 T2=3,0 T3=-32,0
	Азот	0,0289				
CH4	0,8544					
C2H6	0,0366					
C3H8	0,0286					
i-C4	0,0087					
C-4	0,0112					
i-C5	0,0023					
C-5	0,0019					
OST	0,0186					
	H2O	0,0				
	Метанол	0,0				
3	CO2	0,0054	121,5	721,3	P1=13,8 P2=9,7 P3=5,4	T1=21,8 T2=-8,6 T3=-34,8
	Азот	0,0265				
CH4	0,8495					
C2H6	0,0422					
C3H8	0,0263					
i-C4	0,0060					
C-4	0,0055					
i-C5	–					
C-5	0,0083					
OST	0,0297					
	H2O	0,0032				
	Метанол	0,0003				

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с методикой расчета процесса однократного испарения.
2. Ознакомиться с информационно-моделирующей системой (ИМС) расчета процесса разделения многокомпонентной смеси в газовых сепараторах.
3. Подготовить исходные данные для расчета.
4. Выполнить расчет на ЭВМ. Исследовать влияние технологических параметров на процесс сепарации.
5. Результаты расчета представить в виде таблиц и графиков, выбрать эффективный режим разделения.
6. Составить отчет.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Описание методики расчета процесса разделения в газовом сепараторе.
3. Исходные данные.
4. Результаты расчета.
5. Анализ результатов расчетов. Выводы.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите основные типы сепараторов.
2. Что такое газовый конденсат? Какие компоненты входят в состав газовой фазы?
3. Под действием каких сил происходит разделение газовой и жидкой фазы?
4. Что такое константа фазового равновесия? От каких параметров она зависит?
5. Сравните различные методы расчета констант фазового равновесия.
6. Как рассчитывается доля отгона в процессе сепарации?
7. Какие численные методы применяются при расчете процесса сепарации?

4.2 Лабораторная работа №7

Математическое моделирование процесса ректификации

Цель работы

1. Ознакомиться с методикой математического моделирования процесса разделения многокомпонентной смеси в ректификационной колонне.
2. Выполнить расчет материального и теплового балансов, составов паровой и жидкой фаз процесса ректификации с помощью ЭВМ.
3. Исследовать влияние технологических параметров на процесс ректификации.

Описание объекта моделирования

Ректификационная установка представляет собой совокупность следующих аппаратов: ректификационной колонны, дефлегматора (теплообменника-холодильника и емкости) и куба (кипятильника) (рис. 4.5). Разделяемая смесь (смеси) в количестве F_i (жидкость) состава x_{Fij} подается на одну или несколько питающих тарелок. С верха колонны отбирается дистиллят в количестве D состава x_{Dj} , а из куба – кубовый продукт W состава x_{wj} . С тарелок, а также из дефлегматора и куба колонны может отбираться боковой погон в газообразном или жидком состоянии. Смесь, находящаяся на тарелке, может подогреваться или охлаждаться [11–14].

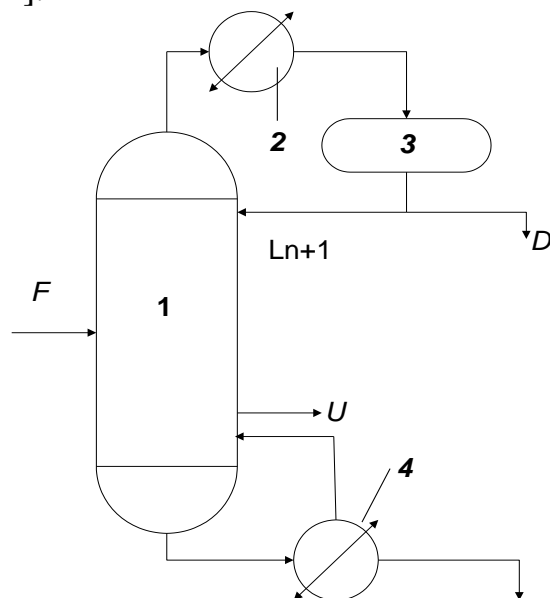


Рис. 4.5. Схема ректификационной установки:
1 – ректификационная колонна; 2 – теплообменник; 3 – емкость; 4 – кипятильник

Вид математической модели определяется в основном принятыми при ее разработке допущениями. Данная модель построена при следующих допущениях:

1. Для жидкой фазы принимается модель идеального перемешивания.
2. В паровой фазе принимается модель идеального вытеснения в зоне массообмена и модель идеального перемешивания в межтарельчатом пространстве.
3. Жидкость на тарелках находится при температуре кипения.
4. Распределение давления по колонне линейно.
5. Унос жидкости отсутствует.

Основные уравнения модели

Модель содержит следующие уравнения.

Для тарелки i : (число тарелок равно N , нумерация тарелок – снизу вверх, куб считается нулевой тарелкой, дефлегматор – $N + 1$).

Схема потоков на тарелке i приведена на рис. 4.6.

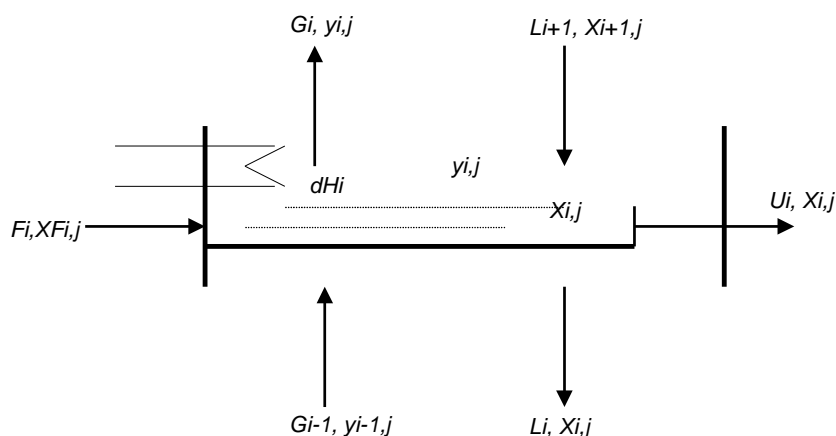


Рис. 4.6. Схема потоков на тарелке i

Уравнение общего материального баланса i -й тарелки –

$$G_{i-1} - L_i - G_i + L_{i+1} + F_i - U_i = 0, \quad (4.9)$$

где G_{i-1} – поток пара, поступающего на тарелку i ;
 L_i – поток жидкости, покидающей тарелку i ;
 G_i – поток пара, покидающего тарелку i ;
 L_{i+1} – поток жидкости, поступающей на тарелку i ;
 F_i – поток питания жидкостью, поступающего на тарелку i ;

U_i – отбор жидкости с тарелки i .

Уравнение покомпонентного материального баланса –

$$G_{i-1} \cdot y_{i-1,j} - L_i \cdot x_{ij} - G_i \cdot y_{ij} + L_{i+1} \cdot x_{i+1,j} + F_i \cdot x_{f_{ij}} - U_i \cdot x_{ij} = 0, \quad (4.10)$$

где x, y – концентрации компонентов в жидкости и паре соответственно, мольные доли;

j – номер компонента.

Уравнение теплового баланса –

$$G_{i-1} \cdot H_{y_{i-1},t_{i-1}} - L_i \cdot h_{x_i,t_i} - G_i \cdot H_{y_i,t_i} + L_{i+1} \cdot h_{x_{i+1},t_{i+1}} + F_i \cdot h_{x_f,t_i} - U_i \cdot h_{x_i,t_i} + dH_i = 0, \quad (4.11)$$

где $H_{y,T}$ – энтальпия пара над тарелкой;

$h_{x,T}$ – энтальпия жидкости на тарелке;

dH_i – тепло, подаваемое или отводимое с тарелки.

Энтальпия смеси принимается как аддитивная функция энтальпий чистых компонентов:

$$h_{x_i,t_i} = \sum_{j=1}^m h_{x_j} \cdot x_{ij}, \quad (4.12)$$

$$H_{y_i,t_i} = \sum_{j=1}^m H_{y_j} \cdot y_{ij},$$

где h_{xj} – энтальпия компонента j в жидкости;

H_{yj} – энтальпия компонента j в паре.

Энтальпии компонентов в паре вычисляются по формуле

$$H_y = r + a \cdot (T - 298) + \frac{b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{c}{3} \cdot (T^3 - 298^3), \quad (4.13)$$

где r – мольная теплота парообразования при стандартной температуре;

T – температура, К;

a, b и c – константы.

Энтальпии компонентов в жидкости вычисляются по формуле

$$h_x = C_l \cdot (T - 298). \quad (4.14)$$

Уравнение для расчета состава пара, покидающего тарелку i , –

$$y_{ij} = y_{i-1,j} + (y_{ij}^* - y_{i-1,j}) \cdot \eta_i, \quad (4.15)$$

где y_{ij}^* – концентрация пара, равновесного жидкости, на тарелке i ;

$y_{i-1,j}$ – концентрация пара над тарелкой $i - 1$;

η_i – КПД тарелки i .

Для куба

Схема потоков в кубе колонны приведена на рис. 4.7.

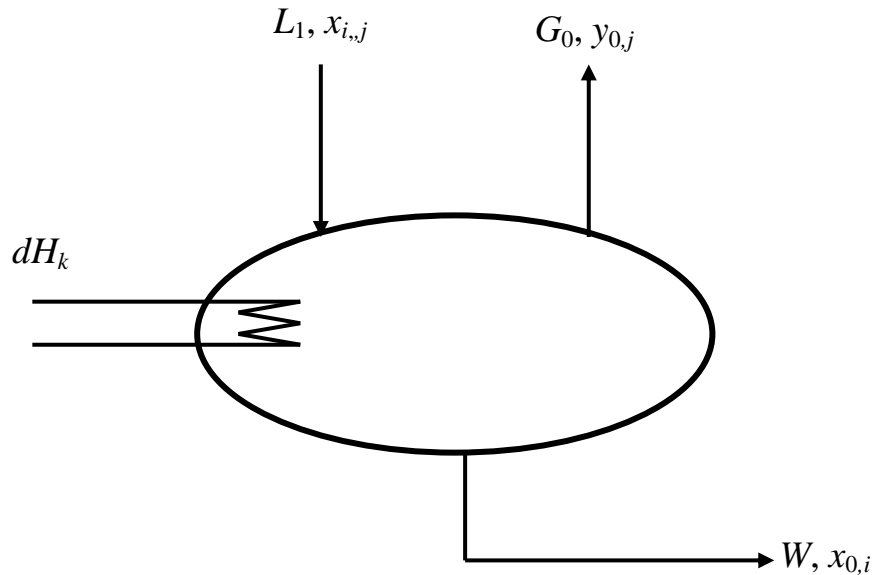


Рис. 4.7. Схема потоков в кубе колонны

Уравнение общего материального баланса куба –

$$L_1 - G_0 - W = 0. \quad (4.16)$$

Уравнение покомпонентного материального баланса –

$$L_1 \cdot x_{1,j} - G_0 \cdot y_{0,j} - W \cdot x_{0,j} = 0. \quad (4.17)$$

Уравнение теплового баланса –

$$L_1 \cdot h_{x_1, t_1} - G_0 \cdot H_{y_0, t_0} - W \cdot h_{x_0, t_0} + dH_k = 0, \quad (4.18)$$

где dH_k – количество тепла, подаваемого в куб колонны, Дж/с.

Концентрацию компонентов в паре принимают равной равновесной при температуре куба

$$y_{0,j} = y_{0,j}^*$$

Для дефлегматора

Схема потоков в кубе колонны приведена на рис. 4.8.

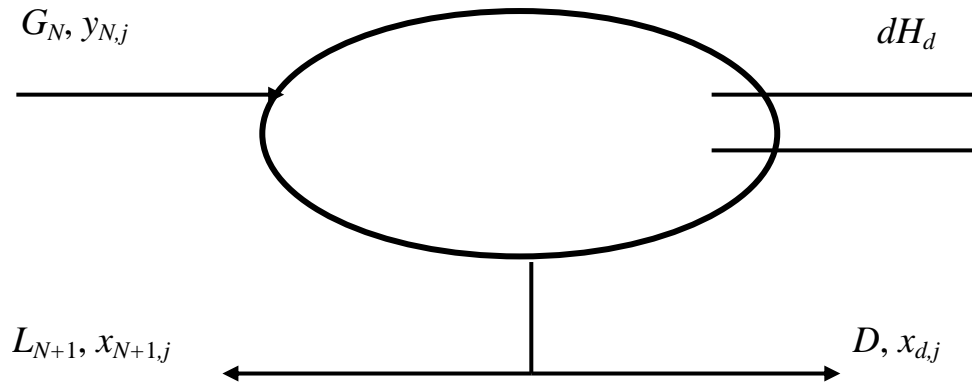


Рис. 4.8. Схема потоков в дефлегматоре колонны

Уравнение общего материального баланса дефлегматора –

$$G_n = L_{n+1} + D. \quad (4.19)$$

Уравнение покомпонентного материального баланса дефлегматора –

$$G_n \cdot y_{n,j} = L_{n+1} \cdot x_{n+1,j} + D \cdot x_{n+1,j}. \quad (4.20)$$

Уравнение теплового баланса дефлегматора –

$$dH_d = G_n \cdot H_{y_n, T_n} - (L_{n+1} + D) \cdot h_{x_{n+1}, T_{n+1}}, \quad (4.21)$$

где dH_d – количество тепла, отводимого из дефлегматора.

Концентрацию компонентов в паре на тарелке $N + 1$ принимаем равной концентрации компонентов в жидкости в дефлегматоре.

Уравнение общего материального баланса колонны –

$$\sum_i F_i - W - D - \sum_i W_i - \sum_i U_i = 0. \quad (4.22)$$

Приведенная модель может быть использована для анализа процесса ректификации при различных режимах эксплуатации, а также для расчета статических характеристик колонны.

Порядок расчетов

Решение приведенных выше уравнений математической модели ректификационной колонны проводят в следующей последовательности:

1. Задаются данные, необходимые для расчета колонны:
 - количество тарелок (N);
 - характеристики потоков питания: массовый расход (F_{mi}), температура (T_{Fi}), состав (x_{Fi});
 - массовый расход дистиллята (D), кубового продукта (W), потоков отбора жидкости (U_i) и флегмы (L_{N+1}); для начального пересчета массовых расходов в мольные задаются ориентировочные значения средних молярных масс жидкости и пара в дефлегматоре, кубе и на тарелках отгона;
 - температуры потока жидкости, поступающей из дефлегматора (T_d) и потока греющего пара из куба (T_k);
 - давление в колонне (P).
2. Начальные приближения:
 - начальный профиль температур – линейный;
 - начальное приближение L_i и G_i рассчитывается из общего материального баланса и предположения, что ректификация эквимольна.
3. Расчётная (итерационная) часть:
 - расчёт профиля концентраций (x_i, y_i) из покомпонентного материального баланса;
 - расчёт температур на тарелках (T_i) и K_i из предположения, что жидкость на тарелке находится при температуре кипения:

$$T_i = T + \frac{T_d - T}{n + 1} \cdot i. \quad (4.23)$$

Константа фазового равновесия находится по уравнению Антуана [10, 11, 13]

$$K_j = \frac{P_j}{P}; \quad (4.24)$$

$$\ln P_j = A_j - \frac{B_j}{T + C_j}, \quad (4.25)$$

где A_j, B_j, C_j – коэффициенты уравнения Антуана (табл. 3, Приложение Ж);

T – температура процесса, К;

P_j – давление j -го компонента в системе (мм. рт. ст.);

P – общее давление в системе (мм. рт. ст).

– расчет расходов жидкости и пара G_i и L_i из теплового и общего материального балансов.

Пересчет концентраций, температур и расходов продолжается до тех пор, пока не будет найдено решение с требуемой степенью точности.

Варианты заданий и исходные данные для расчета процесса ректификации

Таблица 4.7

Исходные технологические данные для расчета ректификационной колонны

25	Количество тарелок
0	расход газообразного дистиллята, кг/ч
6200	расход жидкого дистиллята, кг/ч
16000	расход флегмы, кг/ч
0	расход пара из куба, кг/ч
20800	расход жидкого кубового продукта, кг/ч
1,47	давление в колонне, МПа
22,0	температура в дефлегматоре, °С (первое приближение)
190	температура в кубе, °С (первое приближение)
50	средняя молярная масса пара в дефлегматоре, г/моль (первое приближение)
95	средняя молярная масса пара в кубе, г/моль (первое приближение)
50	средняя молярная масса жидкости в дефлегматоре, г/моль (первое приближение)
95	средняя молярная масса жидкости в кубе, г/моль (первое приближение)
Питание жидкостью	
1	количество питающих тарелок
20	номера питающих тарелок
27000	расходы питания, кг/ч
110	температуры входных потоков, °С
Составы входных потоков, мольные проценты	
0,25	CH ₄
0,61	C ₂ H ₆
4,21	C ₃ H ₈
3,73	и-C ₄
7,86	н-C ₄
6,52	и-C ₅
7,63	н-C ₅
69,19	C ₆ ⁺

Таблица 4.8

Состав потока питания ректификационной колонны K_2

Наименование компонента	Содержание, мольн. %			
	I	II	III	IV
CH ₄	0,25	0,1	0,67	12,02
C ₂ H ₆	0,61	0,36	3,84	5,45
C ₃ H ₈	4,21	2,93	20,92	18,82
i-C ₄ H ₁₀	3,73	3,22	8,89	7,67
n-C ₄ H ₁₀	7,86	6,76	13,16	11,23
i-C ₅ H ₁₂	6,52	6,22	8,07	7,00
n-C ₅ H ₁₂	7,63	7,16	9,10	7,49
C ₆₊	69,19	73,25	35,35	30,32
ИТОГО:	100,00	100,00	100,00	100,00
C ₁ -C ₄	16,66	13,27	47,48	55,19

Таблица 4.9

Технологические данные для исследования процесса ректификации

Вариант задания	Технологический параметр	Значения параметра			
		1	2	3	4
I	Расход жидкого дистиллята, кг/ч	6000	6100	6200	6300
	Расход жидкого кубового продукта, кг/ч	21000	20900	20800	20700
II	Расход флегмы, кг/ч	14000	15000	16000	17000
III	Номер питающей тарелки	16	18	20	22
IV	Температура питания, °C	100	110	120	130
V	Температура в кубе, °C	170	180	190	200

Таблица 4.10

Пример результатов расчетов

Материальный баланс			
Поток	G, кг/ч	N, моль/ч	M, г/моль
Питание жидкостью			
Тарелка №20	27000	306207	88,18
Приход (всего):	27000	306207	—
Отбор жидкости			
Дефлегматор	6200	98188	63,14
Куб	20800	208019	99,98
Отбор (всего):	27000	306207	—
Разбаланс:	0	0	—
Нагрузка на дефлегматор: 2,817 МВт			
Нагрузка на куб: 3,676 МВт			
Давление в колонне: 1,45 МПа			

Таблица 4.11

Характеристики потоков

Тарелка	T, °C	Концентрация компонентов в жидкой фазе (X), % масс.							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	и-C ₄	н-C ₄	и-C ₅	н-C ₅	C ₆ ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
26	80,89	0,20	0,90	9,15	10,69	22,53	23,12	27,06	6,34
25	117,73	0,01	0,13	3,29	6,88	16,90	28,00	32,77	12,03
24	133,13	0,00	0,03	1,27	4,09	11,34	29,00	33,94	20,33
23	144,08	0,00	0,02	0,66	2,46	7,32	26,74	31,29	31,51
22	154,19	0,00	0,02	0,46	1,59	4,79	22,20	25,97	44,98
21	164,69	0,00	0,01	0,39	1,15	3,33	16,79	19,65	58,69
20	172,42	0,00	0,03	0,58	1,28	3,26	10,22	11,96	72,68
19	183,44	0,00	0,00	0,19	0,71	2,02	9,58	11,21	76,29
18	191,27	0,00	0,00	0,06	0,37	1,18	8,52	9,97	79,89
17	197,58	0,00	0,00	0,02	0,19	0,66	7,27	8,51	83,35
16	202,95	0,00	0,00	0,01	0,09	0,36	5,99	7,01	86,54
15	207,67	0,00	0,00	0,00	0,04	0,19	4,79	5,61	89,36
14	211,73	0,00	0,00	0,00	0,02	0,10	3,74	4,37	91,77
13	215,14	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	2,85	3,34	93,76
12	217,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	2,14	2,50	95,33
11	220,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	1,58	1,85	96,56
10	221,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	1,16	1,35	97,49
9	223,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	0,98	98,18
8	224,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,70	98,69
7	224,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,50	99,07
6	225,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,36	99,34
5	225,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,25	99,53
4	226,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,18	99,67
3	226,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,12	99,77
2	226,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,08	99,85
1	226,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	99,90
0	226,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	99,95

Тарелка	T, °C	Концентрация компонента в паровой фазе (Y), % масс.							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	и-C ₄	н-C ₄	и-C ₅	н-C ₅	C ₆ ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
26	80,89	8,04	8,55	27,56	14,05	22,66	8,65	10,12	0,37
25	117,73	0,20	0,90	9,15	10,69	22,53	23,12	27,06	6,34
24	133,13	0,06	0,34	4,88	7,92	18,43	26,67	31,21	10,48
23	144,08	0,06	0,27	3,43	5,90	14,41	27,39	32,05	16,49
22	154,19	0,06	0,27	3,03	4,76	11,58	25,73	30,11	24,47
21	164,69	0,06	0,27	2,95	4,20	9,87	22,46	26,29	33,91
20	172,42	0,06	0,27	2,92	3,91	8,88	18,62	21,79	43,55
19	183,44	0,00	0,05	1,04	2,30	5,86	18,37	21,49	50,89
18	191,27	0,00	0,01	0,34	1,26	3,59	17,02	19,92	57,85
17	197,58	0,00	0,00	0,11	0,65	2,09	15,05	17,61	64,49
16	202,95	0,00	0,00	0,03	0,33	1,17	12,78	14,96	70,73
15	207,67	0,00	0,00	0,01	0,16	0,63	10,50	12,29	76,42
14	211,73	0,00	0,00	0,00	0,07	0,33	8,37	9,80	81,43

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
13	215,14	0,00	0,00	0,00	0,03	0,17	6,51	7,61	85,68
12	217,96	0,00	0,00	0,00	0,02	0,08	4,95	5,79	89,16
11	220,15	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	3,70	4,33	91,92
10	221,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	2,73	3,19	94,05
9	223,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	1,99	2,33	95,67
8	224,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,44	1,68	96,88
7	224,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,03	1,20	97,77
6	225,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73	0,85	98,42
5	225,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,60	98,89
4	226,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,42	99,22
3	226,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,29	99,47
2	226,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,19	99,64
1	226,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,13	99,77
0	226,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,08	99,85

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с математической моделью и методикой расчета процесса ректификации.
2. Подготовить исходные данные для расчета процесса ректификации.
3. Выполнить расчет на ЭВМ.
4. Результаты расчета представить в виде таблиц и графиков, выбрать эффективный режим разделения для получения стабильного конденсата.
5. Составить отчет.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Описание методики расчета процесса ректификации.
3. Исходные данные.
4. Результаты расчета.
5. Анализ результатов расчетов. Выводы.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое ректификация?
2. Назовите основные элементы ректификационной колонны.
3. Назовите основные допущения при составлении математической модели процесса ректификации.
4. Какова сущность метода потарелочного расчета ректификационной колонны?
5. Составить тепловой баланс i -й тарелки.
6. Составить материальный баланс i -й тарелки.
7. Методы расчета фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных смесей.

5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

5.1. Лабораторная работа №8

Моделирование гомогенных химических реакторов

Цель работы

1. Составить математическую модель химического реактора.
2. Разработать алгоритм решения системы дифференциальных уравнений и программу расчёта основных параметров процесса.
3. Рассчитать изменения концентраций реагирующих веществ на выходе из реактора и профиль температур.
4. Исследовать влияние времени контакта на выход продуктов реакций.
5. Сравнить протекание химических реакций в реакторах идеального вытеснения и идеального перемешивания.

Классификация реакторов

Одним из основных элементов любой химико-технологической системы (ХТС) является химический реактор. *Химическим реактором* называется аппарат, в котором осуществляются химические процессы, сочетающие химические реакции с массо- и теплопереносом, с целью получения определённого вещества. *Типичные реакторы* – это контактные аппараты, реакторы с механическим, пневматическим и струйным перемешиванием, промышленные печи и т. д. От правильности выбора реактора и его совершенства зависит эффективность всего технологического процесса.

В химической технологии применяют всевозможные типы реакторов, имеющие существенные различия [4, 9]. Тем не менее реакторы можно классифицировать по некоторым признакам:

1. В зависимости от фазового состояния реагирующих веществ реакторы могут быть гомогенными или гетерогенными.
2. По характеру операций загрузки и выгрузки различают реакторы периодического, непрерывного и полупериодического действия.
3. По режиму движения реакционной среды или по структуре потоков вещества:
 - реакторы идеального перемешивания;
 - реакторы идеального вытеснения;
 - реакторы с продольным перемешиванием;
 - реакторы с продольным и радиальным перемешиванием;

– реакторы с комбинированной структурой потока.

4. По тепловому режиму реакторы разделяются на изотермические, адиабатические и политропические. Изотермические реакторы имеют одну постоянную температуру во всех точках реакционного пространства. Адиабатический реактор не имеет теплообмена с окружающей средой. Это достигается хорошей тепловой изоляцией. В политропическом реакторе происходит теплообмен с окружающей средой.

5. По конструктивным признакам: ёмкостные, трубчатые, комбинированные.

Приведённая классификация свидетельствует о том, что реальные химические реакторы характеризуются большим числом свойств, поэтому при построении математической модели химического реактора необходимо выделить и учесть наиболее важные свойства, так как учесть одновременно все свойства невозможно.

Математическая модель реактора идеального перемешивания

Математическое описание реактора идеального смешения (рис. 5.1) характеризует изменение концентраций в реакционной среде во времени, которое обусловлено движением потока (гидродинамический фактор) и химическим превращением (кинетический фактор). Поэтому модель реактора идеального перемешивания можно построить на основании типовой модели идеального перемешивания с учётом скорости химической реакции [3,4].

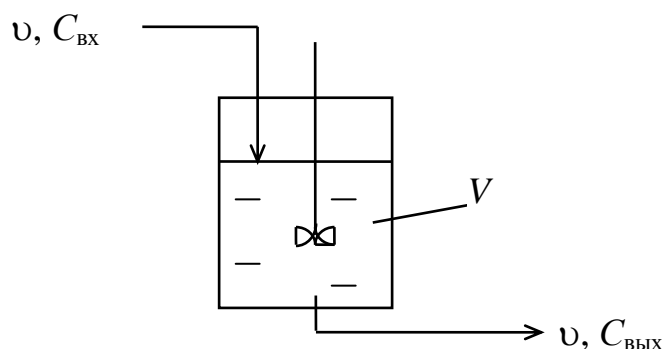


Рис. 5.1. Схема реактора идеального перемешивания

Модель идеального перемешивания представляет идеализированный поток и является теоретической моделью. Согласно этой модели принимается, что поступающий в аппарат поток мгновенно распределяется по всему объёму вследствие полного (идеального) перемешивания

частиц среды. При этом концентрация распределённого вещества во всех точках аппарата и в потоке на выходе из него одинакова:

$$C_{\text{ВХ}} \rightarrow C = C_{\text{ВЫХ}}.$$

Дифференциальное уравнение модели идеального перемешивания будет иметь вид

$$\frac{dc}{dt} = \frac{v}{V} \cdot (C_{\text{ВХ}} - C), \quad (5.1)$$

где $\tau = \frac{V}{v}$ – время контакта, характеризующее среднее время пребывания частиц в реакторе, с;

V – объём реактора, м³;

v – объёмный расход вещества, м³/ч.

Уравнение (5.1) описывает изменение концентраций вещества в зоне идеального перемешивания за счет движения потока.

Тогда, с учётом кинетического фактора, динамическая модель изотермического реактора идеального перемешивания непрерывного действия будет иметь вид

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{ВХ}} - C_{\text{ВЫХ}}) \pm w_i. \quad (5.2)$$

Такое уравнение записывается по каждому из компонентов, участвующих в реакции. Тогда

C_i – концентрация i -го вещества, кмоль/м³;

w_i – скорость реакций по i -му веществу, кмоль/м³.

Система приведённых уравнений является математической моделью реактора идеального перемешивания с учётом изменения концентрации во времени (динамическая модель).

Например, для реакции $A \xrightarrow{k} B$ уравнение (5.2) можно записать:

$$C_{\text{ВХ}} = C_{A0}; \quad C_{\text{ВЫХ}} = C_A; \quad w_A = -k \cdot C_A;$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \cdot (C_{A0} - C_A) - w_A. \quad (5.3)$$

В установившемся (стационарном) режиме работы реактора $\frac{dC_i}{dt} = 0$, тогда уравнение (5.3) можно записать:

$$\frac{1}{\tau} \cdot (C_{A0} - C_A) = w_A;$$

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{W_A}; \quad (5.4)$$

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}.$$

Используя выражения (5.3), (5.4), можно найти основные параметры, характеризующие работу аппарата:

1) τ – время пребывания исходного вещества в реакторе, от величины которого зависит объём аппарата (чем меньше τ , тем меньше V);

2) изменение концентрации реагирующих веществ как функция $f(\tau)$, а, следовательно, рассчитать степень превращения и селективность процесса.

Аналогично уравнению материального баланса реактора идеального перемешивания (5.2) записывается уравнение теплового баланса. Так, для адиабатического реактора получим

$$C_p^{cm} \frac{dT}{dt} = \frac{C_p^{cm}}{\tau} \cdot (T_{вх} - T) + \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) \cdot W_j, \quad (5.5)$$

где W_j – скорость j -й химической реакции, 1/с;

$-\Delta H_j$ – тепловой эффект j -й химической реакции, Дж/моль;

C_p^{cm} – теплоёмкость реакционной смеси, Дж/моль·К;

$T_{вх}$ – температура на входе в реактор, К;

T – текущее значение температуры, К.

Теплоёмкость i -го вещества как функция температуры описывается следующим уравнением:

$$C_{p_i} = (a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3) \cdot 4,1887. \quad (5.6)$$

Теплоёмкость смеси вычисляется по правилу аддитивности:

$$C_p^{cm} = \sum_{i=1}^N C_{p_i} \cdot C_i, \quad (5.7)$$

где C_i – концентрация i -го вещества смеси, мольн. доли.

При этом зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$k_i = k_{i,0} \cdot e^{E_i/RT}, \quad (5.8)$$

где k_i – константа скорости i -й химической реакции (для реакции первого порядка, с^{-1});

$k_{i,0}$ – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ;

E_i – энергия активации i -й реакции, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль·К.

Для того чтобы исследовать динамический режим работы реактора идеального перемешивания, т. е. проследить изменение концентрации реагирующих веществ и температуры во времени на выходе из реактора, необходимо решить систему дифференциальных уравнений материального баланса по каждому из компонентов и уравнение теплового баланса.

Математическая модель реактора идеального вытеснения

Математические модели химических реакторов строятся на основе блочного принципа с использованием типовых гидродинамических моделей, учитывающих движение потоков вещества.

В соответствии с моделью идеального вытеснения принимается поршневое течение без перемешивания вдоль потока при равномерном распределении концентрации вещества в направлении, перпендикулярном движению (рис. 5.2).

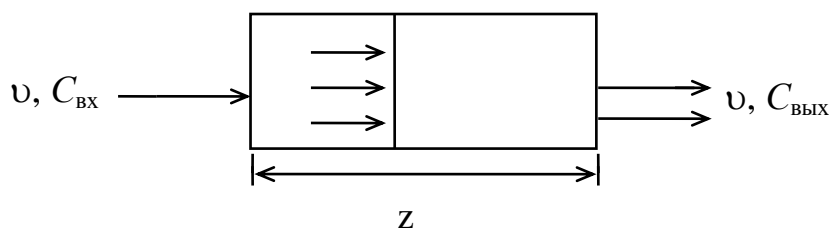


Рис. 5.2. Схема потока идеального вытеснения

Дифференциальное уравнение модели идеального вытеснения имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l}, \quad (5.9)$$

где C – концентрация вещества, моль/л;

t – время, с;

u – линейная скорость потока, м/с;

l – координата (длина аппарата), м.

Математическая модель идеального вытеснения представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных, так как кон-

центрация изменяется во времени и пространстве. Такая модель называется *моделью с распределёнными параметрами*.

Модели идеального вытеснения в первом приближении соответствуют процессы, происходящие в трубчатых аппаратах, для которых отношение длины трубы к диаметру превышает 20 либо диффузионный критерий Пекле принимает значение ≈ 100 .

Если вместо линейной скорости потока u в уравнение (5.9) подставить значение $u = v/S$, то получим

$$S \frac{dC_i}{dt} = -v \frac{dC_i}{dl}, \quad (5.10)$$

где S – сечение зоны идеального вытеснения, м^2 ;
 v – объёмная скорость (расход) вещества, $\text{м}^3/\text{с}$.

Если в математической модели идеального вытеснения учесть источник изменения концентрации за счёт химической реакции W_i , то материальный баланс реактора идеального вытеснения можно записать в виде –

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_i, \quad (5.11)$$

где C_i – концентрация соответствующего i -го вещества;
 W_i – скорость реакции по i -му веществу.

Уравнение теплового баланса адиабатического реактора идеального вытеснения

$$\rho^{\text{см}} \cdot C_p^{\text{см}} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -U \cdot \rho^{\text{см}} \cdot C_p^{\text{см}} \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + \sum_{j=1}^N \left(\pm \Delta H_j \right) \cdot W_j. \quad (5.12)$$

Следовательно, математическое описание реактора идеального вытеснения характеризует изменение концентрации и температуры в реакционной среде во времени и пространстве, обусловленное движением потока (гидродинамический фактор) и химическим превращением (кинетический фактор).

Уравнение (5.11) записывается по каждому из компонентов, участвующих в реакции. Например, для реакции $A \xrightarrow{k} B$, протекающей в изотермическом реакторе идеального вытеснения, математическая модель (динамический режим) будет иметь вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C_A}{\partial l} - k \cdot C_A; \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C_B}{\partial l} + k \cdot C_A.$$

В установившемся (стационарном) режиме работы реактора

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} = 0, \quad (5.14)$$

тогда

$$u \frac{dC_A}{dl} = -k \cdot C_A; \quad (5.15)$$

$$u \frac{dC_e}{dl} = k \cdot C_A.$$

Так как $\frac{l}{u} = \tau$, то уравнения (5.15) примут вид

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k \cdot C_A; \quad (5.16)$$

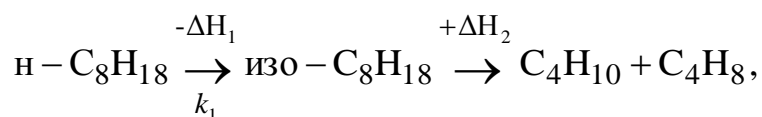
$$\frac{dC_B}{d\tau} = k \cdot C_A,$$

где τ – время пребывания реагентов в зоне реактора (время контакта), с.

Для того чтобы исследовать изменение концентрации реагирующих веществ и температуры в химическом реакторе, необходимо решить систему дифференциальных уравнений (5.11, 5.12).

Исследование химического процесса, протекающего в гомогенном реакторе идеального смешения

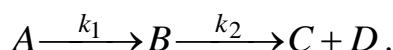
Пусть в реакторе идеального смешения протекает химическая реакция *n*-октана в *i*-октан и в продукты крекинга:



где $-\Delta H_1 = -7,03$ Дж/моль при (700 К) – экзотермическая реакция;

$+\Delta H_2 = +85,89$ Дж/моль – эндотермическая реакция

или



Математическая модель процесса, представленного реакциями (5.1), с учетом уравнения (5.2), может быть записана в виде следующей системы уравнений материального и теплового балансов:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_A}{dt} &= \frac{1}{\tau} \cdot (C_{A_0} - C_A) - k_1 \cdot C_A; \\
\frac{dC_B}{dt} &= \frac{1}{\tau} (C_{B_0} - C_B) + k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B; \\
\frac{dC_C}{dt} &= \frac{1}{\tau} (C_{C_0} - C_C) + k_2 \cdot C_B, \quad Q_j = -\Delta H_j; \\
\frac{dC_D}{dt} &= \frac{1}{\tau} (C_{D_0} - C_D) + K_2 \cdot C_B; \\
\frac{dT}{dt} &= \frac{1}{\tau} (T_0 - T) + \frac{(Q_1 \cdot k_1 \cdot C_A + Q_2 \cdot k_2 \cdot C_B) \cdot R' \cdot T / p}{C_p}
\end{aligned} \tag{5.17}$$

с начальными условиями: при $t = 0$ $C_A(0) = C_{A,0}$, $C_B(0) = C_C(0) = C_D(0) = 0$, где P – давление в реакторе, Мпа;

R' – универсальная газовая постоянная, $R' = 0,00845 \frac{\text{м}^3 \cdot \text{МПа}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$.

Так как тепловой эффект реакции (Q_i) равен величине энтальпии i -й реакции (ΔH_i) с обратным знаком:

$$Q_i = -\Delta H_i,$$

тогда $Q_1 = 7,03$ Дж/моль, $Q_2 = -85,89$ Дж/моль.

Для решения системы дифференциальных уравнений (5.17) был использован метод Эйлера.

Пример расчёта программ реакторов идеального перемешивания и идеального вытеснения приведён в Приложении Е. Программы использованы для расчёта текущих значений концентраций на выходе из реакторов, а также для исследования влияния времени контакта на выход продуктов реакций.

Данные для расчета тепловых эффектов реакций приведены в табл. 1, Приложение Ж. Расчет тепловых эффектов проводится на основании закона Гесса.

Результаты исследования динамического режима работы реактора идеального перемешивания приведены на рис. 5.3–5.4.

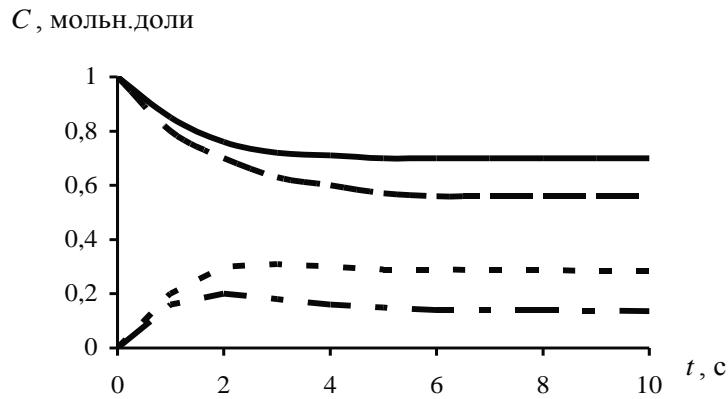


Рис. 5.3. Зависимость концентраций реагирующих веществ от времени:

— н-С8Н18, время контакта 6с. - - - и-С8Н18, время контакта 6с
 — н-С8Н18, время контакта 3с. - - - и-С8Н18, время контакта 3с

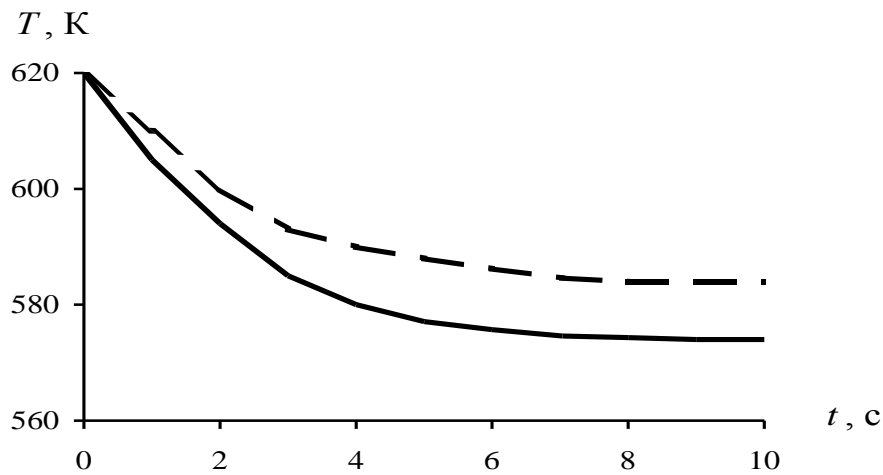


Рис. 5.4. Зависимость изменения температуры от времени:

— время контакта 3с — время контакта 6с

На основании полученных результатов можно судить об изменении концентрации веществ и температуры в реакторе идеального смешения, рассчитать степень превращения компонентов.

Результаты расчётов необходимо представить в графическом виде.

Исследование химического процесса, протекающего в реакторе идеального вытеснения в стационарном режиме

Исследование закономерностей протекания химической реакции в реакторе идеального вытеснения методом математического моделирования заключается в определении концентраций реагирующих веществ на выходе из реактора и температуры потока в зависимости от времени контакта.

Пусть в реакторе идеального вытеснения (РИВ) протекает химическая реакция



Так как в реакторе вытеснения состав реагентов и температура потока изменяются по длине (или времени контакта) аппарата, процесс в нём описывается системой дифференциальных уравнений (5.11, 5.12).

Тогда математическая модель химического процесса может быть записана в виде следующей системы уравнений материального и теплового балансов (режим работы реактора – стационарный):

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -k_1 \cdot C_A; \\ \frac{dC_B}{d\tau} &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B; \\ \frac{dC_C}{d\tau} &= k_2 \cdot C_B; \\ \frac{dC_D}{d\tau} &= k_2 \cdot C_B; \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{(Q_1 \cdot k_1 \cdot C_A - Q_2 \cdot k_2 \cdot C_B) \cdot R' \cdot T / p}{C_p}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

где k_1, k_2 – константы скоростей реакций;

C_A, C_B, C_C, C_D – концентрации компонентов, кмоль/м³.

Значения тепловых эффектов реакций и теплоёмкость смеси рассчитываем с использованием справочных данных [8].

Систему дифференциальных уравнений (5.19) решим с использованием метода Эйлера.

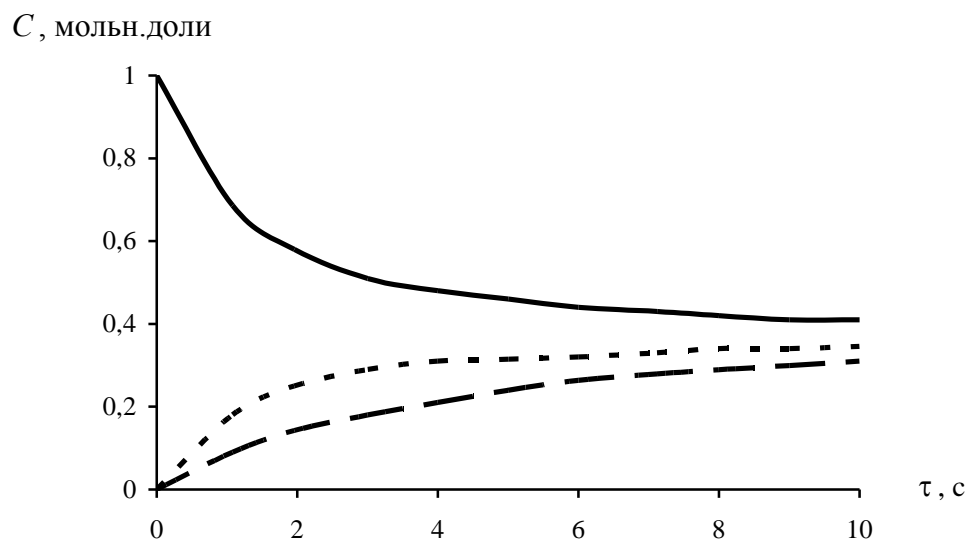


Рис. 5.5. Изменение концентрации компонентов в реакторе идеального вытеснения от времени контакта:

--- и-C8H18 — n-C8H18 - · - C4H10, C4H8

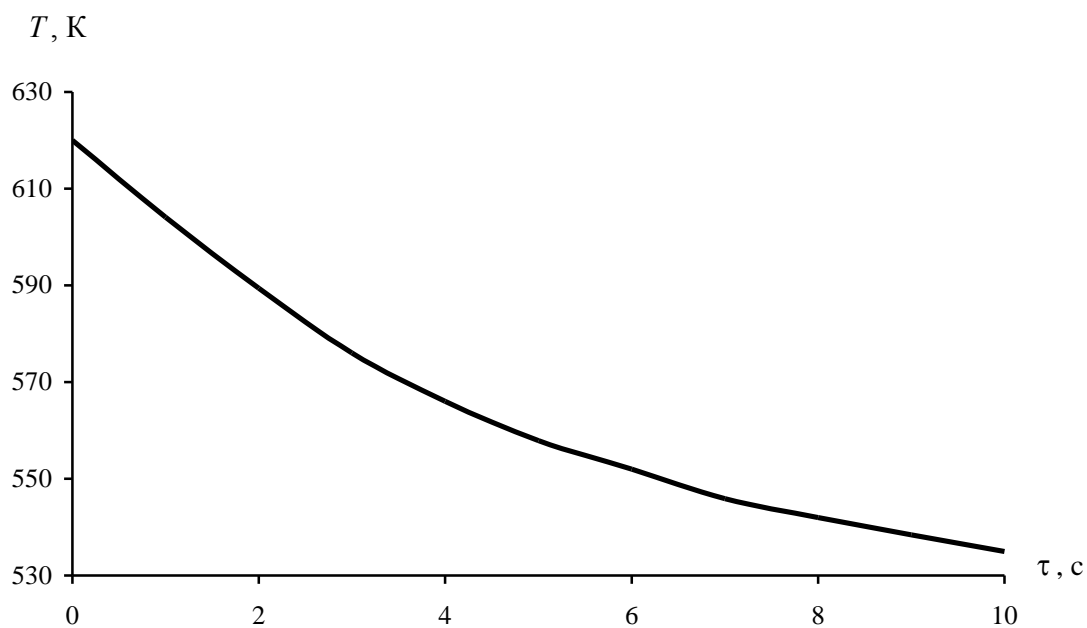


Рис. 5.6. Зависимость изменения температуры в реакторе идеального вытеснения от времени контакта

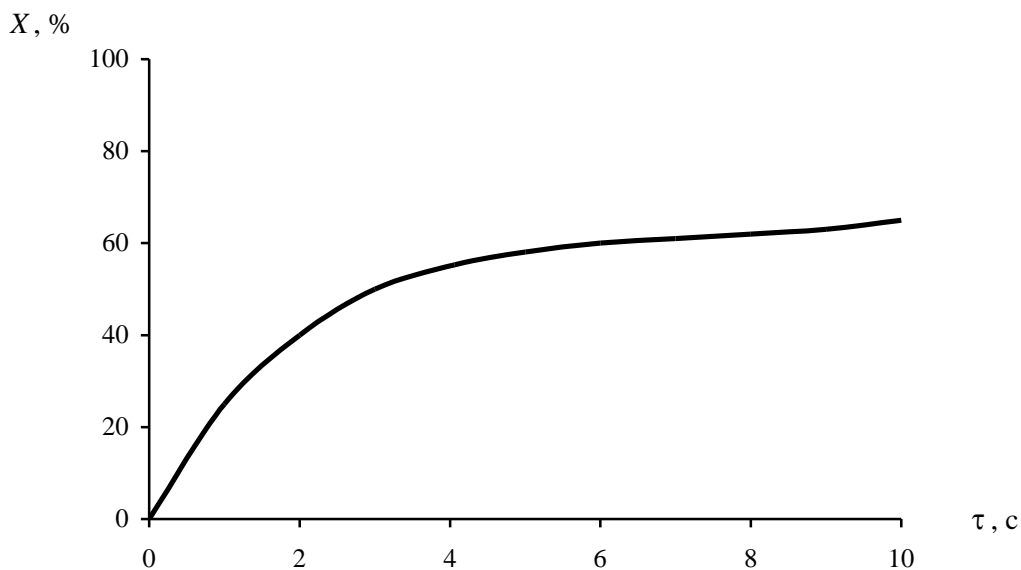


Рис. 5.7. Зависимость степени превращения от времени контакта

Варианты заданий

Таблица 5.1

№ п/п	Тип реакции	Исходная концентрация, кмоль/м ³	Константы скорости	Энергии активации, кДж/моль	Температура, К
1	$\text{C}_8\text{H}_{18} \xrightarrow{k_1} i\text{-C}_8\text{H}_{18} \xrightarrow{k_2} \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 0,0388$	$k_1=0,12;$ $k_2=0,80$	$E_1=94,2;$ $E_2=81,2$	610
2	$\text{H-C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{k_1} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{k_2} \text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_{\text{H-C}_7\text{H}_{16}} = 0,0343$	$k_1=0,18;$ $k_2=0,29$	$E_1=95,11;$ $E_2=122,76$	690
3	$2\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{k_1} \text{C}_4\text{H}_8$ $i\text{-C}_4\text{H}_8 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} \text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,0296$	$k_1=0,38;$ $k_2=0,14;$ $k_3=0,11$	$E_1=59,48;$ $E_2=162,57;$ $E_3=157,12$	800
4	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,0175;$ $\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0,0117$	$k_1=0,54;$ $k_2=0,12$	$E_1=96,14;$ $E_2=83,60$	810

Продолжение табл. 5.1

5	$\begin{array}{c} C_5H_{10} + H_2 \xrightarrow{k_1} C_5H_{12} \\ \qquad \qquad \qquad \downarrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad i-C_5H_{12} \end{array}$	$C_{C_5H_{10}}=0,0166;$ $C_{H_2}=0,0166$	$k_1=0,5;$ $k_2=0,2$	$E_1=101,21;$ $E_2=115,05$	710
6	$\begin{array}{c} C_6H_{14} \xrightarrow{k_1} \text{2-метилпентан} \\ \qquad \qquad \qquad \downarrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{2,3-диметилбутан} \end{array}$	$C_{C_6H_{14}}=0,0338$	$k_1=0,4;$ $k_2=0,2$	$E_1=75,13;$ $E_2=94,18$	700
7	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \qquad \text{2-метилпентан} \\ \qquad \qquad \qquad \nearrow k_1 \\ C_6H_{14} \\ \qquad \qquad \qquad \searrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{2,3-диметилбутан} \end{array}$	$C_{C_6H_{14}}=0,0394$	$k_1=0,2;$ $k_2=0,4$	$E_1=95,31;$ $E_2=76,17$	600
8	$\begin{array}{c} C_6H_{14} \xrightarrow{k_1} \text{2-метилпентан} \\ \qquad \qquad \qquad \updownarrow k_2 \quad \downarrow k_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{2,3-диметилбутан} \end{array}$	$C_{C_6H_{14}}=0,0328$	$k_1=0,3;$ $k_2=0,2;$ $k_3=0,1$	$E_1=79,64;$ $E_2=83,23;$ $E_3=107,11$	720
9	$\begin{array}{c} C_6H_{14} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{2-метилпентан} \\ \qquad \qquad \qquad \searrow k_3 \quad \downarrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{2,3-диметилбутан} \end{array}$	$C_{C_6H_{14}}=0,0358$	$k_1=0,25;$ $k_2=0,10;$ $k_3=0,25$	$E_1=87,23;$ $E_2=104,75;$ $E_3=78,61$	660
10	$\begin{array}{c} C_8H_{18} \xrightarrow{k_1} i-C_8H_{18} \xrightarrow{k_2} \\ \qquad \qquad \qquad \downarrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad C_4H_{10} + C_4H_8 \end{array}$	$C_{C_8H_{18}} = 0,036$	$k_1=0,12;$ $k_2=0,80$	$E_1=94,2;$ $E_2=81,2$	620
11	$\begin{array}{c} n-C_7H_{16} \xrightarrow{k_1} C_3H_6 + C_4H_{10} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad i-C_4H_{10} \end{array}$	$C_{C_7H_{16}}=0,028$	$k_1=0,18;$ $k_2=0,29$	$E_1=95,11;$ $E_2=122,76$	650
12	$\begin{array}{c} 2C_2H_4 \xrightarrow{k_1} C_4H_8 \\ \qquad \qquad \qquad \downarrow k_2 \quad \updownarrow k_3 \\ \qquad \qquad \qquad i-C_4H_8 \end{array}$	$C_{C_2H_4} = 0,0316$	$k_1=0,38;$ $k_2=0,14;$ $k_3=0,11$	$E_1=59,48;$ $E_2=162,57;$ $E_3=157,12$	760
13	$C_2H_6 + C_4H_{10} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2C_3H_8$	$C_{C_2H_6}=0,016;$ $C_{C_4H_{10}}=0,016$	$k_1=0,54;$ $k_2=0,12$	$E_1=96,14;$ $E_2=83,60$	790

Окончание табл. 5.1

14	$\begin{array}{c} C_5H_{10} + H_2 \xrightarrow{k_1} C_5H_{12} \\ \qquad \qquad \qquad \downarrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad i-C_5H_{12} \end{array}$	$C_{C_5H_{10}}=0,017;$ $C_{H_2}=0,014$	$k_1=0,5;$ $k_2=0,2$	$E_1=101,21;$ $E_2=115,05$	710
15	$\begin{array}{c} C_6H_{14} \xrightarrow{k_1} \text{2-метилпентан} \\ \qquad \qquad \qquad \downarrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{2,3-диметилбутан} \end{array}$	$C_{C_6H_{14}}=0,0286$	$k_1=0,4;$ $k_2=0,2$	$E_1=75,13;$ $E_2=94,18$	680
16	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \qquad \text{2-метилпентан} \\ \swarrow k_1 \\ C_6H_{14} \\ \searrow k_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{2,3-диметилбутан} \end{array}$	$C_{C_6H_{14}}=0,0283$	$k_1=0,2;$ $k_2=0,4$	$E_1=95,31;$ $E_2=76,17$	580

Коэффициенты a_i , b_i , c_i , d_i для расчета теплоемкостей компонентов и термодинамические функции индивидуальных углеводородов приведены в табл. 4, Приложение Ж.

Порядок выполнения работы

1. В соответствии с заданием составить математическое описание химического реактора.
2. Разработать алгоритм и программу расчёта.
3. Провести расчёты изменения концентраций веществ, температуры, степени превращения от времени и времени контакта.
4. Полученные результаты оформить в виде таблиц и графиков.
5. Составить отчёт о проделанной работе.

Содержание отчета

1. Представить математическую модель реактора со всеми параметрами, алгоритм и описание программы.
2. Обосновать выбор численного метода решения математической модели.
3. Представить таблицы и графики, обсуждение результатов, сделать выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие основные типы химических реакторов вы знаете?
2. Поясните причины многообразия классификаций химических реакторов.

3. Какие математические модели химических реакторов вы можете назвать?
4. Какие составляющие входят в математическую модель гомогенного химического реактора?
5. В чем отличие уравнений теплового баланса адиабатического и политропического реакторов?
6. Дайте определение времени контакта и напишите расчетную формулу.
7. Что такое стационарный и динамический режимы работы химического реактора?
8. Какие параметры влияют на продолжительность выхода реактора на стационарный режим?
9. Какие численные методы можно применить, если математическая модель химического реактора представляет собой систему дифференциальных уравнений первого порядка?
10. Приведите примеры гомогенных химических промышленных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985. – 589 с.
2. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. И. Кинетические модели каталитических реакций. – Новосибирск: Наука, 1983. – 254 с.
3. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1988. – 489 с.
4. Кравцов А. В., Новиков А. А., Коваль П. И. Методы анализа химико-технологических процессов. – Томск: изд-во ТПУ, 1994. – 76 с.
5. Кафаров В. В., Глебов М. В. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высш. шк., 1991. – 400 с.
6. Мойзес О. Е., Коваль П. И., Баженов Д. А., Кузьменко Е. А. Информатика: учеб. пособие. В 2-х ч. – Томск, 1999. – 150 с.
7. Турчак Л. И. Основы численных методов. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
8. Офицеров Д. В., Старых В. А. Программирование в интегрированной среде Турбо-Паскаль. – Минск: Беларусь, 1992. – 240 с.
9. Бесков В. С., Флор К. В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. – М.: Химия, 1991. – 252 с.
10. Руд Р., Праустниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / под ред. Б. И. Соколова. – Л.: Химия, 1982. – 591 с.
11. Танатаров М. А. и др. Технологические расчеты установок переработки нефти. – М.: Химия, 1987. – 350 с.
12. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. – М.: Химия, 1985. – 458 с.
13. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник / под ред. Е. Н. Судакова. – М.: Химия, 1979. – 568 с.
14. Кафаров В. В. Разделение многокомпонентных систем в химической технологии. Методы расчета. – М.: Московский химико-технологический институт, 1987. – 84 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Программы расчета кинетики гомогенных химических реакций

Обозначения, принятые в программах:

- $Ca0, Cb0, Cc0, Cd0$ – начальные значения концентраций, моль/л, (кмоль/м³);
 c – массив текущих значений концентраций, моль/л, (кмоль/м³);
 f – массив правых частей уравнений математической модели;
 $k1, k2(k[i], i=1,2)$ – константы скорости химических реакций;
($k1[i], i=1,2$ – значения констант скоростей химических реакций при температуре $T1$);
 $E[i], i=1,2$ – значения энергий активации химических реакций, Дж/моль;
 $k0[i], i=1,2$ – значения предэкспоненциальных множителей констант скорости химических реакций;
 tk (ttk) – конечное время (время протекания реакций), с;
 t (tt) – текущее время, с;
 h – шаг по времени, с;
 R – универсальная газовая постоянная;
 Tn – начальное значение температуры, К;
 Tk – конечное значение температуры, К;
 T – текущее значение температуры, К;
 hT – шаг изменения температуры, К;
 $T1$ – температура, для которой приведены значения констант, К;
 i, j – переменные цикла;
 n – число шагов, через которое производится запись результатов в файл;
 jn – счётчик шагов;
 cm – максимально возможное значение концентрации, моль/л;
 dx – шаг сетки графика по оси X, сек;
 dy – шаг сетки графика по оси Y, моль/л;
 dnx – количество пикселей, соответствующее шагу сетки графика по оси X;
 dny – количество пикселей, соответствующее шагу сетки графика по оси Y;
 $x1, x2, y1, y2$ – координаты рамки графика;
 gd, gm – параметры графического режима экрана;
 ntx – количество линий сетки графика по оси X;
 nty – количество линий сетки графика по оси Y;
 px, py – координаты точки, соответствующей текущему значению концентрации;
 s – имя строковой переменной;
 $F1, d1, r1$ – имена файловых переменных.

Расчет кинетики химических реакций методом Эйлера

```
Program kin;
  type arr=array[1..4] of real;
  const Ca0=0.8;Cb0=0.0;Cc0=0.0;Cd0=0;
  k1=0.38;k2=0.27;
  tk=10.0;h=1.0;
  var
  c,f:arr;
  t:real;
  i:integer;
  F1:text;
Procedure pr(c:arr;var f:arr);
  begin
  f[1]:=-k1*c[1];
  f[2]:=k1*c[1]-k2*c[2]*c[3]*c[3];
  f[3]:=2*(k1*c[1]-k2*c[2]*c[3]*c[3]);
  f[4]:=k2*c[2]*c[3]*c[3];
  end;
begin assign(F1,'rkin.pas');
  rewrite(F1);
  t:=0.0;
  c[1]:=Ca0;c[2]:=Cb0;c[3]:=Cc0;c[4]:=Cd0;
  writeln(F1,'Таблица 1 – Расчет кинетики гомогенной химической');
  writeln(F1,'      реакции ');
  writeln(F1,'Время,с  Ca  Cb  Cc  Cd');
  writeln(F1,t:5:0,c[1]:6:2,c[2]:6:2,c[3]:6:2,c[4]:6:2);
  while t<tk do
begin
  t:=t+h;
  pr(c,f);
  for i:=1 to 4 do
  c[i]:=c[i]+h*f[i];
writeln(F1,t:5:0,c[1]:6:2,c[2]:6:2,c[3]:6:2,c[4]:6:2);
end;
close(f1);
end.
```

Расчет температурной зависимости скоростей химических реакций с использованием метода Эйлера

```
Program kinel;
  type mas=array[1..2] of real;
  arr=array[1..4] of real;
  const Ca0=0.8;Cb0=0.0;Cc0=0.0;Cd0=0;
  k1:mas=(0.38,0.27);T1=580.0;
  E:mas=(75000.0,56000.0);
  R=8.314; Tn=550.0;Tk=600.0;
  hT=10.0;ttk=10.0;h=0.05;
  var
  c,f:arr;
  k,k0:mas;T,tt:real;i,j,n,jn:integer;
  F1:text;
Procedure pr(c:arr;k:mas;var f:arr);
  begin
  f[1]:=-k[1]*c[1];
  f[2]:=k[1]*c[1]-k[2]*c[2]*c[3]*c[3];
  f[3]:=2*(k[1]*c[1]-k[2]*c[2]*c[3]*c[3]);
  f[4]:=k[2]*c[2]*c[3]*c[3];
  end;
begin assign(F1,'rel.pas');
  rewrite(F1);n:=Trunc(Round(ttk/h/10));
  for i:=1 to 2 do
  k0[i]:=k1[i]*exp(E[i]/R/T1);
  T:=Tn;jn:=1;
  repeat tt:=0.0;j:=0;
  c[1]:=Ca0;c[2]:=Cb0;c[3]:=Cc0;c[4]:=Cd0;
  for i:=1 to 2 do
  k[i]:=k0[i]*exp(-E[i]/R/T);
  writeln(F1,'Таблица ',jn,' – Расчет кинетики гомогенной химической');
  writeln(F1,' реакции при температуре T=',T:4:0,' C');
  writeln(F1,'Константы k1=',k[1]:4:2);
  writeln(F1,' k2=',k[2]:4:2);
  writeln(F1,'Время,с Ca Cb Cc Cd');
  writeln(F1,tt:5:0,c[1]:6:2,c[2]:6:2,c[3]:6:2,c[4]:6:2);
  while tt<=ttk do
  begin
  tt:=tt+h;j:=j+1;
  pr(c,k,f);
  for i:=1 to 4 do
  c[i]:=c[i]+h*f[i];
```



```

    if j=n then
    begin
    writeln(F1,tt:5:0,c[1]:6:2,c[2]:6:2,c[3]:6:2,c[4]:6:2);
    j:=0;
    end;
    end;
    writeln(F1,'Степень превращения Ха=',((Ca0-c[1])/Ca0):6:2);
    writeln(F1);
    T:=T+hT;jn:=jn+1;
    until T>Tk;
    close(f1);
    end.

```

Расчет кинетики химических реакций методом Рунге-Кутта

```

Program kinrk;
type arr=array[1..4] of real;
const k1=0.38; k2=0.27; h=0.05; Ca0=0.8; Cb0=0.0;Cc0=0.0;Cd0=0;
tk=10.0; n=20;
var
f,c:arr;
t: real;
i,j: integer;
r1: text;
procedure pr(c:arr; var f:arr);
begin
f[1]:=-k1*c[1];
f[2]:=k1*c[1]-k2*c[2]*c[3]*c[3];
f[3]:=2*(k1*c[1]-k2*c[2]*c[3]*c[3]);
f[4]:=k2*c[2]*c[3]*c[3];
end;
procedure rk(var c:arr);
var c1, f, a1, a2, a3, a4: arr;
    i: integer;
Begin
pr(c,f);
for i:=1 to 4 do
begin
a1[i]:=h*f[i];
c1[i]:=c[i]+a1[i]/2;

```

```

end;
pr(c1,f);
for i:=1 to 4 do
begin
a2[i]:=h*f[i];
c1[i]:=c[i]+a2[i]/2;
end;
pr(c1,f);
for i:=1 to 4 do
begin
a3[i]:=h*f[i];
c1[i]:=c[i]+a3[i];
end;
pr(c1,f);
for i:=1 to 4 do
begin
a4[i]:=h*f[i];
c[i]:=c[i]+(a1[i]+2*a2[i]+2*a3[i]+a4[i])/6;
end;
End;
Begin
assign (r1,'rrk.pas');
rewrite (r1);
c[1]:=Ca0;c[2]:=Cb0;c[3]:=Cc0;c[4]:=Cd0;
writeln (r1,'Значения концентраций');
writeln (r1,'Время  са  св  сс  cd');
writeln (r1, t:5:1, ' ', c[1]:5:2, ' ', c[2]:5:2, ' ', c[3]:5:2, ' ',c[4]:5:2);
repeat
t:=t+h;
rk(c);
j:=j+1;
if j=n then
begin
writeln (r1, t:5:1, ' ', c[1]:5:2, ' ', c[2]:5:2, ' ', c[3]:5:2, ' ',c[4]:5:2);
j:=0;
end;
until t>tk;
close (r1);
End.

```

**Программа расчета кинетики
гетерогенных химических реакций**

Обозначения, принятые в программе:

Ca0,Cb0,Cc0,Cd0,Cz0,Czh0,Czc0 – начальные значения концентраций;
 C – массив текущих значений концентраций;
 f – массив правых частей уравнений математической модели;
 k1,k2,k3,k4,k5 – константы скорости химических реакций;
 w [i],i=1,5 – скорости стадий гетерогенной химической реакции;
 tk – конечное время (время протекания реакций), с;
 t – текущее время, с;
 h – шаг по времени, с;
 ха – степень превращения водорода;
 i,j – переменные цикла;
 n – счётчик шагов;
 r – имя файловой переменной.

Program get;

Type

Mas1 = array [1..7] of real;

Mas2 = array [1..5] of real;

Var

f,c: mas1; w: mas2;

n, i, j: integer;

r: text;

V, t, ха: real;

Const

K1=0.47; k2=0.33; k3=0.21; k4=0.035; k5=0.11; h=0.5;

tk=60; Ca0=0.61; Cb0=0.47; Cco=0.0; Cd0=0.0; Cz0=1.0;

Czh0=0.0; Czc0=0.0;

Procedure PR (k1,k4,k2, k3, k5: real; w: mas2; var f: mas1;C: mas1);

Begin

W[1]:= k1*C[1]*C[5];

W[2]:= k2*C[2]*C[6];

W[3]:= k3*C[7];

W[4]:= k4*C[6];

W[5]:= k5*C[3]*C[4]*C[5];

f[1]:= -w[1]+w[4];

```

f[2]:= -w[2];
f[3]:= w[3]-w[5];
f[4]:= w[3]-w[5];
f[5]:= -w[1]+w[4]+w[3]-w[5];
f[6]:= w[1]-w[4]-w[2];
f[7]:= w[2]-w[3]+w[5];
BEGIN
  assign (r, 'rget.pas');
  rewrite( r);
writeln ( r );
writeln ( r, ' Таблица 1 – Концентрации реагирующих веществ');
writeln ( r, ' Время CH2 CC7H8 CCH4 CC6H6 CZ CZH2 CZC7H8 * H2' );
C[1]:= Ca0; C[2]:=Cb0; C[3]:=Cc0; C[4]:=Cd0; C[5]:=Cz0; C[6]:=Czh0;
C[7]:=Czc0; t:=0.0; n:=0;
Writeln (r, t:5:2, C[1]:6:3, C[2]:6:3, C[3]:6:3, C[4]:6:3, C[5]:6:3, C[6]:6:3,
  C[7]:6:3);
Repeat
  t:=t+h;
  n:=n+1;
  pr (k1, k4, k2, k3, k5, w, f, C);
  for i:=1 to 7 do
    C[ i ]:=C[ i ]+h * f [ i ];
  If n=10 then begin
Writeln (r, t:5:2, C[1]:6:3, C[2]:6:3, C[3]:6:3, C[4]:6:3, C[5]:6:3, C[6]:6:3,
  C[7]:6:3);
n:=0; end;
until t > tk;
xa:= (Ca -C[ 1 ]) / Ca0;
writeln (r, 'Степень превращения водорода XH2:= ', xa:5:3);
close ( r );
End.

```

**Программа расчета гидродинамики
насадочного абсорбера**

Обозначения, принятые в программе:

- H_a – высота абсорбера, м;
 S – площадь поперечного сечения абсорбера, m^2 ;
 V – объёмный расход исходной газовой смеси, $m^3/ч$;
 C_0 – концентрация извлекаемого компонента в исходной газовой смеси, моль/л;
 N – число ячеек в модели;
 τ – время пребывания, с;
 C – массив концентраций внутри ячеек;
 C_e – массив экспериментальных значений концентраций на кривой отклика, моль/л;
 C_r – массив расчетных значений концентраций на кривой отклика, моль/л;
 t_k – время переходного процесса, с;
 t – текущее время, с;
 h – шаг интегрирования;
 F – массив сумм квадратов отклонений расчетных значений концентраций на кривой отклика от экспериментальных;
 F_{min} – минимальное значение суммы квадратов отклонений расчетных значений концентраций на кривой отклика от экспериментальных;
 N_0 – оптимальное число ячеек.

```

Program absor;
Type mas=array[1..10] of real;
const Ha=11.5;S=1.8;V=10000.0;C0=0.18;h=1;
Ce:mas=(0.002,0.05,0.1,0.12,0.14,0.15,0.155,0.159,0.161,0.166);
var Cr,F:mas;
C:array[0..10]of real;
tau,Fmin:real;
i,N,N0,t:integer;
f1:text;
begin
assign(f1,'rabsor.pas');
rewrite(f1);
    
```

```

tau:=Ha*S/V*3600;
Writeln(f1,'Расчет гидродинамики абсорбера');
for N:=1 to 10 do
begin
C[0]:=C0;
for i:=1 to N do
C[i]:=0;
F[N]:=0;
for t:=1 to 10 do
begin
for i:=1 to n do
C[i]:=C[i]+h*N/tau*(C[i-1]-C[i]);
Cr[t]:=C[N];
F[N]:=F[N]+sqr(Ce[t]-Cr[t]);
end;
end;
Fmin:=F[1];
N0:=1;
For i:=2 to 10 do
if F[i]<Fmin then
begin
Fmin:=F[i];
N0:=i;
end;
C[0]:=C0;
for i:=1 to N0 do
C[i]:=0;
writeln(f1,'Оптимальное число ячеек N=',N0, '.. Fmin=', Fmin:11);
Writeln(f1,'Время,с Сэкс Срасч');
for t:=1 to 10 do
begin
for i:=1 to n0 do
C[i]:=C[i]+h*N0/tau*(C[i-1]-C[i]);
Cr[t]:=C[N0];
writeln(f1,t:4,Ce[t]:9:3,Cr[t]:9:3);
end;
close(f1);
end.

```

Программа расчета смесителя

Обозначения, принятые в программе:

N – число компонентов в потоке;
 $C1[1..N]$ – содержание компонентов в 1-м входном потоке, масс. доли;
 $C2[1..N]$ – содержание компонентов во 2-м входном потоке, масс. доли;
 $C3[1..N]$ – содержание компонентов в выходном потоке, масс. доли;
 $G1, G2$ – расходы входных потоков, кг/ч;
 G – расход выходного потока, кг/ч;
 $CP1, CP2$ – удельные теплоемкости входных потоков;
 CP – удельная теплоемкость выходного потока;
 $a[1..N], b[1..N], c[1..N], d[1..N]$ – коэффициенты для расчета значений теплоемкости компонентов потока в зависимости от температуры;
 $T1, T2$ – температуры входных потоков;
 T – значение температуры выходного потока;
 Tx – значение температуры выходного потока на предыдущей итерации;
 E – заданная точность вычисления температуры выходного потока.

```

Program smesit;
var
  g,cp,cp1,cp2,e,g1,g2,t1,t2,t,tx:real;
  i,k:integer;
  c1,c2,c3,c4,a,b,c,d:array[1..4] of real;
  f1,f2:text;
begin
  assign (f1,'smesit.dta');
  assign(f2,'smesit.rez');
  reset(f1);rewrite(f2);
  for i:=1 to 4 do read(f1,a[i]);
  for i:=1 to 4 do read(f1,b[i]);
  for i:=1 to 4 do read(f1,c[i]);
  for i:=1 to 4 do read(f1,c1[i]);
  for i:=1 to 4 do read(f1,c2[i]);
  read(f1,e,g1,g2,t1,t2);
  g:=g1+g2;
  for i:=1 to 4 do c3[i]:=(g1*c1[i]+g2*c2[i])/g;
  cp1:=0; cp2:=0;
  for i:=1 to 4 do begin
    
```

```

cp1:=cp1+(a[i]+b[i]*t1+c[i]*t1*t1+d[i]*t1*t1*t1)*c1[i];
cp2:=cp2+(a[i]+b[i]*t2+c[i]*t2*t2+d[i]*t2*t2*t2)*c2[i];
end;
t:=(t1+t2)/2;
repeat
tx:=t;cp:=0;
for k:=1 to 4 do
cp:=cp+(a[k]+b[k]*t+c[k]*t*t+ d[k]*t*t*t)*c3[k];
t:=(g1*cp1*t1+g2*cp2*t2)/g/cp;
until abs(tx-t)<e;
writeln(f2,t:8:3,cp:8:3,cp1:8:3,cp2:8:3,g:8:3);
writeln(f2,c3[1]:8:3,c3[2]:8:3,c3[3]:8:3,c3[4]:8:3);
close(f2);
end.

```

Приложение Д

Программа расчёта теплообменника

Обозначения, принятые в программе:

d – диаметр внутренней трубы теплообменника;
 π – $\pi = 3.14$;
 v_1, v_2 – объёмные скорости теплоносителя и хладагента;
 ρ_1, ρ_2 – плотности теплоносителя и хладагента;
 C_{p1}, C_{p2} – теплоёмкости теплоносителя и хладагента;
 h – шаг по длине теплообменника для вывода результатов;
 h_1 – шаг по длине теплообменника для расчёта температур и вывода соответствующих точек на графике;
 K – коэффициент теплопередачи;
 L – текущая длина теплообменника;
 l_t – координата текущей длины теплообменника на графике;
 t_1, t_2 – температуры теплоносителя и хладагента;
 tt_1, tt_2 – текущие координаты температур теплоносителя и хладагента;
 n – число вычислений между выводом результатов в раздел;
 gd, gm – параметры графического режима;
 f_1 – файловая переменная, соответствующая разделу с результатом.


```

Program Тепло;
Const d=0.03; v1=2.3e-4; v2=5.1e-4; pi=3.14; ro1=900.0; ro2=1000.0;
      cp1=3.35e3; cp2=4.19e3; h=0.2; hl=0.01; k=4900.0;
Var n:integer;
      t1,t2,lk,l,b1,b2:real;
      f1:text;
Begin
  assign(f1,'rteplo.pas');
  rewrite(f1);
      t1:=200.0; t2:=35.0; lk:=3.0;
  b1:=k*pi*d/(ro1*cp1*v1);
  b2:=k*pi*d/(ro2*cp2*v2);
  l:=0.0;
  writeln(f1,'Расчёт процесса теплообмена ');
  writeln(f1,' Длина,   T1,      T2,');
  writeln(f1,' м      град.С   град.С');
  writeln(f1,l:5:1,t1:10:2,t2:10:2);
  n:=0;
  while l<=lk do
  begin l:=l+hl;
        n:=n+1;
        t1:=t1-b1*(t1-t2)*hl;
        t2:=t2+b2*(t1-t2)*hl;
        if n=round(h/hl) then
        begin
          writeln(f1,l:5:1,t1:10:2,t2:10:2);
          n:=0;
        end; end;
  Close(f1);
end.

```

Программы расчета гомогенных химических реакторов

Обозначения, принятые в программах:

- n – число компонентов;
- m – число реакций;
- l – число значений времени контакта;
- R=8.314 – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К);
- R1=0.00845 – универсальная газовая постоянная, м³*МПа/(кмоль*К);
- PP – давление в реакторе, МПа;
- c – концентрация компонентов;
- a, b, p, d – коэффициенты температурной зависимости для расчёта теплоёмкости;
- f – правые части уравнений математической модели;
- k – константы скорости химической реакции;
- k0 – предэкспоненциальные множители;
- E – энергии активации;
- Q – тепловые эффекты реакции;
- tau – массив значений времени контакта;
- t – текущее время;
- tk – конечное время;
- h – шаг по времени;
- tem – текущее значение температуры;
- xa – степень превращения;
- ca0,cb0,cc0,cd0 – начальные значения концентраций компонентов;
- tem0 – начальная температура;
- i,j – переменные циклов;
- jn – счётчик шагов;
- nn – количество шагов, через которое производится запись результатов;
- cp – теплоёмкость реакционной смеси;
- ss,s – вспомогательные величины, необходимые для расчётов;
- f1,f2 – файловые переменные.

Программа расчёта реактора идеального вытеснения

```
Program RIV;
Const n=4;
      m=2;
      R=8.314;
      R1=0.00845;
      PP=0.103;
Type mas1=array[1..n] of real;
      mas2=array[1..n+1] of real;
      mas3=array[1..m] of real;
Var c,a,b,p,d:mas1;
      f:mas2;
      k,k0,E,Q:mas3;
      t,tk,h,tem,xa,ca0,cb0,cc0,cd0,tem0:real;
      i,j,jn,nn:integer;
      f1,f2:text;
Procedure pr(c:mas1;k,Q:mas3;tem:real;var f:mas2);
      var cp,s:real;      cc:mas1;
      begin
      s:=0;                {пересчёт концентраций в мольные доли}
      for i:=1 to n do
      s:=s+c[i];
      for i:=1 to n do
      cc[i]:=c[i]/s;
      cp:=0;
      for i:=1 to n do
cp:=cp+(a[i]+b[i]*tem+p[i]*tem*tem+d[i]*tem*tem*tem)*4.1887*cc[i];
      f[1]:=-k[1]*c[1];
      f[2]:=k[1]*c[1]-k[2]*c[2];
      f[3]:=k[2]*c[2];
      f[4]:=k[2]*c[2];
      f[5]:=(Q[1]*k[1]*c[1]+Q[2]*k[2]*c[2])*R1*tem/PP/cp;
      end;
begin
      assign(f1,'driv.pas'); reset(f1);
      assign(f2,'rriv.pas'); rewrite(f2);
      readln(f1,ca0,cb0,cc0,cd0);
      for i:=1 to m do read(f1,k[i]); readln(f1);
      for i:=1 to m do read(f1,E[i]); readln(f1);
```

```

for i:=1 to m do read(f1,Q[i]); readln(f1);
readln(f1,h,tk,tem0);
for i:=1 to n do readln(f1,a[i],b[i],p[i],d[i]);
for i:=1 to m do
k0[i]:=k[i]/exp(-E[i]/(R*tem0));
nn:=Trunc(Int(tk/h/10));
writeln(f2,'          Результаты расчёта');
writeln(f2);
t:=0; jn:=0; c[1]:=ca0; c[2]:=cb0; c[3]:=cc0; c[4]:=cd0; tem:=tem0;
writeln(f2,'Таблица 1 – Расчёт РИВ в стационарном режиме');
writeln(f2,'Время, с  n-C8H18  i-C8H18  C4H10  C4H8  T,K  Ха');
writeln(f2,t:5:0,c[1]:10:3,c[2]:9:3,c[3]:9:3,c[4]:9:3,tem:10:3);
repeat
t:=t+h; jn:=jn+1;
for i:=1 to m do
k[i]:=k0[i]*exp(-E[i]/(R*tem));
pr(c,k,Q,tem,f);
for i:=1 to n do
c[i]:=c[i]+h*f[i];
tem:=tem+h*f[n+1];
if jn=nn then begin  ха:=(ca0-c[1])/ca0;
writeln(f2,t:5:0,c[1]:10:3,c[2]:9:3,c[3]:9:3,c[4]:9:3,tem:10:3,ха:7:3);
jn:=0; end;
until t>=tk;
close(f1); close(f2);
end.

```

Файл с исходными данными

```

0.0388 0.0 0.0 0.0 {начальные значения концентраций компонентов}
0.12 0.8           {константы скорости химической реакции}
94200 81200        {энергии активации}
7030 -86820        {тепловые эффекты реакции}
0.01 10.0 620 {шаг по времени, конечное время, начальная температура}
-1.456 1.842e-1 -1.002e-4 2.115e-8
-2.201 1.877e-1 -1.051e-4 2.316e-8
2.266 7.913e-2 -2.647e-5 -0.674e-9
-0.715 8.436e-2 -4.754e-5 1.066e-8
{a} {b} {p} {d}
{a, b, p, d – коэффициенты температурной зависимости для расче-
та теплоемкости}

```

Программа расчёта реактора идеального смешения

```
Program RIS;
Const n=4; m=2;
  l=6;
  R=8.314;
  R1=0.00845;
  PP=0.103;
Type mas1=array[1..n] of real;
  mas2=array[1..n+1] of real;
  mas3=array[1..m] of real;
  mas4=array[1..1] of real;
Var c,a,b,p,d:mas1;
  f:mas2;
  k,k0,E,Q:mas3;
  tau:mas4;
  t,tk,h,tem,xa,ca0,cb0,cc0,cd0,tem0:real;
  i, j, jn, nn: integer;
  f1,f2:text; {файловые переменные}
{процедура для расчёта правых частей уравнений математической
модели РИС}
Procedure pr(c:mas1;k,Q:mas3;tau:mas4;tem:real;var f:mas2);
  var cp,s:real; {теплоёмкость реакционной смеси}
  cc:mas1;
  begin
  {пересчёт концентраций в мольные доли}
  s:=0;
  for i:=1 to n do
  s:=s+c[i];
  for i:=1 to n do
  cc[i]:=c[i]/s;
  cp:=0;
  for i:=1 to n do
cp:=cp+(a[i]+b[i]*tem+p[i]*tem*tem+d[i]*tem*tem*tem)*4.1887*cc[i];
  f[1]:=(ca0-c[1])/tau[j]-k[1]*c[1];
  f[2]:=(cb0-c[2])/tau[j]+k[1]*c[1]-k[2]*c[2];
  f[3]:=(cc0-c[3])/tau[j]+k[2]*c[2];
  f[4]:=(cd0-c[4])/tau[j]+k[2]*c[2];
  f[5]:=(tem0-tem)/tau[j]+(Q[1]*k[1]*c[1]+Q[2]*k[2]*c[2])*R1*tem/PP/cp;
  end;
```

```

begin
    assign(f1,'dris.pas'); reset(f1);
    assign(f2,'rris.pas'); rewrite(f2);
    readln(f1,ca0,cb0,cc0,cd0);
    for i:=1 to m do read(f1,k[i]); readln(f1);
    for i:=1 to m do read(f1,E[i]); readln(f1);
    for i:=1 to m do read(f1,Q[i]); readln(f1);
    readln(f1,h,tk,tem0);
    for i:=1 to l do read(f1,tau[i]); readln(f1);
    for i:=1 to n do readln(f1,a[i],b[i],p[i],d[i]);
    for i:=1 to m do
        k0[i]:=k[i]/exp(-E[i]/(R*tem0));
    nn:=Trunc(Int(tk/h/10));
    writeln(f2,'          Результаты расчёта');
    writeln(f2);
    for j:=1 to l do
        begin
            t:=0; jn:=0; c[1]:=ca0; c[2]:=cb0; c[3]:=cc0; c[4]:=cd0; tem:=tem0;
            writeln(f2,'Таблица-',j,' Расчёт РИС для времени контакта ',
            tau[j]:4:1,' сек');
            writeln(f2,'Время, с n-C8H18 i-C8H18 C4H10 C4H8 T,K');
            writeln(f2,t:5:0,c[1]:11:3,c[2]:10:3,c[3]:10:3,c[4]:10:3,tem:12:3);
            repeat
                t:=t+h; jn:=jn+1;
                for i:=1 to m do
                    k[i]:=k0[i]*exp(-E[i]/(R*tem));
                pr(c,k,Q,tau,tem,f);
                for i:=1 to n do
                    c[i]:=c[i]+h*f[i];
                tem:=tem+h*f[n+1];
                if jn=nn then begin
                    writeln(f2,t:5:0,c[1]:11:3,c[2]:10:3,c[3]:10:3,c[4]:10:3,tem:12:3);
                    jn:=0; end;
            until t>=tk;
            xa:=(ca0-c[1])/ca0;
            writeln(f2,'Степень превращения в РИС   xa=',xa:5:3);
            writeln(f2);
        end;
    close(f1); close(f2);
end.

```

Файл с исходными данными

0.0388 0.0 0.0 0.0 {начальные значения концентраций компонентов}
 0.12 0.8 {константы скорости химической реакции}
 94200 81200 энергии активации}
 7030 -86820 тепловые эффекты реакции}
 0.01 10.0 620 {шаг по времени, конечное время, начальная температура}
 1 2 3 4 5 6 {массив значений времени контакта}
 -1.456 1.842e-1 -1.002e-4 2.115e-8
 -2.201 1.877e-1 -1.051e-4 2.316e-8
 2.266 7.913e-2 -2.647e-5 -0.674e-9
 -0.715 8.436e-2 -4.754e-5 1.066e-8
 {a} {b} {p} {d}
 {a, b, p, d – коэффициенты температурной зависимости для расчета теплоемкости}

Приложение Ж

Таблица 1

Термодинамические функции индивидуальных углеводородов

Углеводороды	Молекулярная формула	ΔH , кДж/моль		C_p , Дж/моль/К	
		600 К	800 К	600 К	800 К
Метан	CH ₄	-83,26	-87,11	52,51	63,51
Этан	C ₂ H ₆	-97,45	-102,68	89,33	108,07
Пропан	C ₃ H ₈	-119,91	-125,98	129,20	155,14
Бутан	C ₄ H ₁₀	-145,31	-152,34	168,62	201,79
Изобутан	C ₄ H ₁₀	-153,43	-160,25	169,95	202,88
Пентан	C ₅ H ₁₂	-168,87	-176,90	207,69	248,11
Изопентан	C ₅ H ₁₂	-176,86	-184,64	208,74	249,83
Гексан	C ₆ H ₁₄	-192,88	-201,92	246,81	294,39
2-метилпентан	C ₆ H ₁₄	-199,30	-207,86	249,37	296,23
2,3-диметилбутан	C ₆ H ₁₄	-203,59	-212,38	247,69	295,81
Гептан	C ₇ H ₁₆	-216,73	-226,77	285,89	340,70
Октан	C ₈ H ₁₈	-240,62	-251,71	324,97	387,02
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	-148,82	-155,60	225,22	279,32
Бензол	C ₆ H ₆	69,91	64,89	157,90	188,53
Этилен	C ₂ H ₄	44,35	40,88	71,55	84,52
Пропен	C ₃ H ₆	8,28	3,22	107,53	128,37
Бутен-1	C ₄ H ₈	-15,52	-21,51	117,03	174,89
Пентен-1	C ₅ H ₁₀	-39,41	-46,36	186,44	221,54
Пентадиен 1,2	C ₅ H ₈	133,05	128,20	170,71	199,58
Изобутен	C ₄ H ₈	-31,71	-37,66	147,70	175,14
Изооктан	C ₈ H ₁₈	-244,81	-255,89	638,60	741,03

Таблица 2

База данных по свойствам веществ

№	Формула	Наименование	Молекулярная масса	Нормальная температура плавления, К	Нормальная температура кипения, К	Критическая температура, К	Критическое давление, атм	Критический объем, см ³ /моль	Критический коэффициент сжимаемости	Фактор ацентричности Питцера	Плотность жидкости при темп. T*, г/см ³	T*, К	Дипольный момент, дебай
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	HCL	Водорода хлорид	36,461	159,0	188,1	324,6	82,0	81,0	0,249	0,120	1,193	188,1	1,1
2	H ₂	Водород	2,016	14,0	20,4	33,2	12,8	65,0	0,305	-0,22	0,071	20,0	0,0
3	H ₂ O	Вода	18,015	273,2	373,2	647,3	217,6	56,0	0,229	0,344	0,998	293,0	1,8
4	H ₂ S	Водорода сульфид	34,080	187,6	212,8	373,2	88,2	98,5	0,284	0,100	0,993	213,6	0,9
5	NH ₃	Аммиак	17,031	195,4	239,7	405,6	111,3	72,5	0,242	0,250	0,639	273,2	1,5
6	NO ₂	Азота диоксид	46,006	261,9	294,3	431,4	100,0	170,0	0,480	0,860	1,447	292,9	0,4
7	N ₂	Азот	28,013	63,3	77,4	126,2	33,5	89,5	0,290	0,040	0,804	78,1	0,0
8	O ₂	Кислород	31,999	54,4	90,2	154,6	49,8	73,4	0,288	0,021	1,149	90,0	0,0
9	SO ₂	Серы диоксид	64,063	197,7	263,0	430,8	77,8	122,0	0,268	0,251	1,455	263,0	1,6
10	CO	Углерода монооксид	28,010	68,1	81,7	132,9	34,5	93,1	0,295	0,049	0,803	81,0	0,1
11	CO ₂	Углерода диоксид	44,010	216,6	194,7	304,2	72,8	94,0	0,274	0,225	0,777	293,0	0,0
12	CH ₄	Метан	16,043	90,7	111,7	190,6	45,4	99,0	0,288	0,008	0,425	111,7	0,0

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
13	CH ₄ O	Метанол	32,042	175,5	337,8	512,6	79,9	118,0	0,224	0,559	0,791	293,0	1,7
14	CH ₅ N	Метиламин	31,058	179,7	266,8	430,0	73,6	140,0	0,292	0,275	0,703	259,6	1,3
15	C ₂ H ₂	Ацетилен	26,038	192,4	189,2	308,3	60,6	113,0	0,271	0,184	0,615	189,0	0,0
16	C ₂ H ₄	Этилен	28,054	104,0	169,4	282,4	49,7	129,0	0,276	0,065	0,577	163,0	0,0
17	C ₂ H ₄ CL ₂	1,1- Дихлорэтан	98,960	176,2	330,4	523,0	50,0	240,0	0,280	0,248	1,168	296,0	2,0
18	C ₂ H ₆	Этан	30,070	89,9	184,5	305,4	48,2	148,0	0,285	0,098	0,548	183,0	0,0
19	C ₂ H ₆ O	Этанол	46,069	159,1	351,5	516,2	63,0	167,0	0,248	0,635	0,789	293,0	1,7
20	C ₃ H ₆	Пропилен	42,081	87,9	225,4	365,0	45,6	181,0	0,275	0,148	0,612	223,0	0,4
21	C ₃ H ₄	Пропадиен	40,065	136,9	238,7	393,0	54,0	162,0	0,271	0,313	0,658	238,0	0,2
22	C ₃ H ₈	Пропан	44,097	85,5	231,1	369,8	41,9	203,0	0,281	0,152	0,582	231,0	0,0
23	C ₄ H ₆	1-Бутин	54,092	147,4	281,2	463,7	46,5	220,0	0,270	0,050	0,650	289,0	0,8
24	C ₄ H ₆	2-Бутин	54,092	240,9	300,2	488,6	50,2	221,0	0,277	0,124	0,691	293,0	0,8
25	C ₄ H ₆	1,2-Бутадиен	54,092	137,0	284,0	443,7	44,4	219,0	0,267	0,255	0,652	293,0	0,4
26	C ₄ H ₆	1,3-Бутадиен	54,092	164,3	268,7	425,0	42,7	221,0	0,270	0,195	0,621	293,0	0,0
27	C ₄ H ₈	1-Бутен	56,108	87,8	266,9	419,6	39,7	240,0	0,277	0,187	0,595	293,0	0,3
28	C ₄ H ₈	Цис-2-Бутен	56,108	134,3	276,9	435,6	41,5	234,0	0,272	0,202	0,621	293,0	0,3
29	C ₄ H ₈	Транс-2-Бутен	56,108	167,6	274,0	428,6	40,5	238,0	0,274	0,214	0,604	293,0	0,0
30	C ₄ H ₈	Циклобутан	56,108	182,4	285,7	459,9	49,2	210,0	0,274	0,209	0,694	293,0	–
31	C ₄ H ₈	Изобутилен	56,108	132,8	266,3	417,9	39,5	239,0	0,275	0,190	0,594	293,0	0,5
32	C ₄ H ₁₀	н-Бутан	58,124	134,8	272,7	425,2	37,5	255,0	0,274	0,193	0,579	293,0	0,0
33	C ₄ H ₁₀	Изобутан	58,124	113,6	261,3	408,1	36,0	263,0	0,283	0,176	0,557	293,0	0,1
34	C ₅ H ₈	Циклопентен	68,119	138,1	317,4	506,0	–	–	–	–	0,772	293,0	0,9
35	C ₅ H ₈	1-Пентин	68,119	167,5	313,3	493,4	40,0	278,0	0,275	0,164	0,690	293,0	0,9

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
36	C ₅ H ₁₀	1-Пентен	70,135	107,9	303,1	464,7	40,0	300,0	0,310	0,245	0,640	293,0	0,4
37	C ₅ H ₁₀	Цис-2-Пентен	70,135	121,8	310,1	476,0	36,0	300,0	0,280	0,240	0,656	293,0	–
38	C ₅ H ₁₀	2-Метил-1-Бутен	70,135	135,6	304,3	465,0	34,0	294,0	0,262	0,232	0,650	293,0	0,5
39	C ₅ H ₁₂	н-Пентан	72,151	143,4	309,2	469,6	33,3	304,0	0,262	0,251	0,626	293,0	0,0
40	C ₅ H ₁₂	2-Метилбутан	72,151	113,3	301,0	460,4	33,4	306,0	0,271	0,227	0,620	293,0	0,1
41	C ₅ H ₁₂	2,2-Диметил-пропан	72,151	256,6	282,6	433,8	31,6	303,0	0,269	0,197	0,591	293,0	0,0
42	C ₆ H ₆	Бензол	78,114	278,7	353,3	562,1	48,3	259,0	0,271	0,212	0,885	289,0	0,0
43	C ₆ H ₆ O	Фенол	94,113	314,0	455,0	694,2	60,5	229,0	0,240	0,440	1,059	313,0	1,6
44	C ₆ H ₇ N	Анилин	93,129	267,0	457,5	699,0	52,4	270,0	0,247	0,382	1,022	293,0	1,6
45	C ₆ H ₁₀	1,5-Гексадиен	82,146	132,0	332,6	507,0	34,0	328,0	0,260	0,160	0,692	293,0	–
46	C ₆ H ₁₀	Циклогексен	82,146	169,7	356,1	560,4	42,9	292,0	0,270	0,210	0,816	289,0	0,6
47	C ₆ H ₁₂	Циклогексан	84,162	279,7	353,9	553,4	40,2	308,0	0,273	0,213	0,779	293,0	0,3
48	C ₆ H ₁₂	Метилциклопентан	84,162	130,7	345,0	532,7	37,4	319,0	0,273	0,239	0,754	289,0	0,0
49	C ₆ H ₁₂	1-Гексен	84,162	133,3	336,6	504,0	31,3	350,0	0,260	0,285	0,673	293,0	0,4
50	C ₆ H ₁₂	Цис-2-Гексен	84,162	132,0	342,0	518,0	32,4	351,0	0,270	0,256	0,687	293,0	–
51	C ₆ H ₁₂	Транс-2-Гексен	84,162	140,0	341,0	516,0	32,3	351,0	0,270	0,242	0,678	293,0	–
52	C ₆ H ₁₂	2-Метил-2-Пентен	84,162	138,1	340,5	518,0	32,4	351,0	0,270	0,229	0,691	289,0	–
53	C ₆ H ₁₂	3-Метил-Транс-2-Пентен	84,162	134,7	343,6	521,0	32,5	350,0	0,270	0,207	0,698	293,0	–

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
54	C ₆ H ₁₂	4-Метил-Транс-2-Пентен	84,162	132,0	331,7	493,0	30,0	360,0	0,270	0,290	0,669	293,0	–
55	C ₆ H ₁₄	н-Гексан	86,178	177,8	341,9	507,4	29,3	370,0	0,260	0,296	0,659	293,0	0,0
56	C ₆ H ₁₄	2- Метилпентан	86,178	119,5	333,4	497,5	29,7	367,0	0,267	0,279	0,653	293,0	–
57	C ₆ H ₁₄	3- Метилпентан	86,178	155,0	336,4	504,4	30,8	367,0	0,273	0,275	0,664	293,0	–
58	C ₆ H ₁₄	2,2- Диметилбу-тан	86,178	173,3	322,9	488,7	30,4	359,0	0,272	0,231	0,649	293,0	–
59	C ₆ H ₁₄	2,3- Диметилбу-тан	86,178	144,6	331,2	499,9	30,9	358,0	0,270	0,247	0,662	293,0	–
60	C ₇ H ₈	Толуол	92,141	178,0	383,8	591,7	40,6	316,0	0,264	0,257	0,867	293,0	0,4
61	C ₇ H ₈ O	Метилфенол	108,140	257,8	478,6	677,0	46,0	334,0	0,280	0,710	1,041	298,0	1,7
62	C ₇ H ₁₄	Циклогептан	98,189	265,0	391,9	589,0	36,7	390,0	0,300	0,336	0,810	293,0	–
63	C ₇ H ₁₄	1-Гептан	98,189	154,3	366,8	537,2	28,0	440,0	0,280	0,358	0,697	293,0	0,3
64	C ₇ H ₁₆	2- Метилгексан	100,205	154,9	363,2	530,3	27,0	421,0	0,261	0,330	0,679	293,0	0,0
65	C ₇ H ₁₆	3-Метилгексан	100,205	100,0	365,0	535,2	27,8	404,0	0,256	0,324	0,687	293,0	–
66	C ₇ H ₁₆	н-Гептан	100,205	182,6	371,6	540,2	27,0	432,0	0,263	0,351	0,684	293,0	0,0
67	C ₇ H ₁₆	2,2- Диметилпентан	100,205	149,4	352,4	520,4	27,4	416,0	0,267	0,289	0,674	293,0	0,0
68	C ₇ H ₁₆	3-Этилпентан	100,205	154,6	366,6	540,6	28,5	416,0	0,267	0,310	0,698	293,0	0,0
69	C ₇ H ₁₆	2,2,3- Триметил-бутан	100,205	248,3	354,0	531,1	29,2	398,0	0,267	0,251	0,690	293,0	0,0
70	C ₈ H ₈	Стирол	104,152	242,5	418,3	647,0	39,4	–	–	0,257	0,906	293,0	0,1
71	C ₈ H ₁₀	о-Ксилол	106,168	248,0	417,6	630,2	36,8	369,0	0,263	0,314	0,880	293,0	0,5
72	C ₈ H ₁₀	м-Ксилол	106,168	225,3	412,3	617,0	35,0	376,0	0,260	0,331	0,864	293,0	0,3

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
73	C ₈ H ₁₀	п-Ксилол	106,168	286,4	411,5	616,2	34,7	379,0	0,260	0,324	0,861	293,0	0,1
74	C ₈ H ₁₀	Этилбензол	106,168	178,2	409,3	617,1	35,6	374,0	0,263	0,301	0,867	293,0	0,4
75	C ₈ H ₁₆	Этилциклогексан	112,216	161,8	404,9	609,0	29,9	450,0	0,270	0,243	0,788	293,0	0,0
76	C ₈ H ₁₆	н-Пропилциклопентан	112,216	155,8	404,1	603,0	29,6	425,0	0,250	0,335	0,781	289,0	–
77	C ₈ H ₁₆	1-Октен	112,216	171,4	394,4	566,6	25,9	464,0	0,260	0,386	0,715	293,0	0,3
78	C ₈ H ₁₈	н-Октан	114,232	216,4	398,8	568,8	24,5	492,0	0,259	0,394	0,703	293,0	0,0
79	C ₈ H ₁₈	2,2- Диметилгексан	114,232	152,0	382,0	549,8	25,0	478,0	0,264	0,338	0,695	293,0	–
80	C ₈ H ₁₈	3-Этилгексан	114,232	–	391,7	565,4	25,7	455,0	0,252	0,361	0,718	289,0	–
81	C ₈ H ₁₈	2,2,3-Триметил пентан	114,232	160,9	383,0	563,4	26,9	436,0	0,254	0,297	0,716	293,0	–
82	C ₈ H ₁₈	3-Метил-3-Этилпентан	114,232	182,3	391,4	576,5	27,7	455,0	0,267	0,304	0,727	293,0	–
83	C ₉ H ₁₂	н-Пропилбензол	120,195	173,7	432,4	638,3	31,6	440,0	0,265	0,344	0,862	293,0	0,4
84	C ₉ H ₁₂	Изопропилбензол	120,195	177,1	425,6	631,0	31,7	428,0	0,260	0,335	0,862	293,0	0,4
85	C ₉ H ₁₂	1-Метил-2-этилбензол	120,195	192,3	438,3	651,0	30,0	460,0	0,260	0,294	0,881	293,0	–
86	C ₉ H ₁₈	н-Пропилциклогексан	126,243	178,7	429,9	639,0	27,7	–	–	0,258	0,793	293,0	–
87	C ₉ H ₁₈	Изопропилциклогексан	126,243	183,4	427,7	640,0	28,0	–	–	0,237	0,802	293,0	0,0
88	C ₉ H ₂₀	н-Нонан	128,259	219,7	424,0	594,6	22,8	548,0	0,260	0,444	0,718	293,0	–
89	C ₉ H ₂₀	2,2,3- Триметилгексан	128,259	–	406,8	588,0	24,6	–	–	0,332	–	–	–
90	C ₉ H ₂₀	3,3-Диэтил-пентан	128,259	–	419,3	610,0	26,4	–	–	0,338	0,752	293,0	0,0

Таблица 3

База данных по свойствам веществ

№	Формула	Наименование	Коэффициенты уравнения Антуана для давления паров, P [мм.рт.ст.], T [K]			Пределы применимости уравнения Антуана по температуре, K		Теплота парообразования при нормальной температуре кипения, кал/моль
			A	B	C	Верхний предел	Нижний предел	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	HCL	Водорода хлорид	16,5040	1714,25	-14,45	200	137	3860,0
2	H ₂	Водород	13,6333	164,90	3,19	25	14	216,0
3	H ₂ O	Вода	18,3036	3816,44	-46,13	441	284	9717,0
4	H ₂ S	Водорода сульфид	16,1040	1768,69	-26,06	230	190	4460,0
5	NH ₃	Аммиак	16,9481	2132,50	-32,98	261	179	5580,0
6	NO ₂	Азота диоксид	20,5324	4141,29	3,65	320	230	4555,0
7	N ₂	Азот	14,9542	588,72	-6,60	90	54	1333,0
8	O ₂	Кислород	15,4075	734,55	-6,45	100	63	1630,0
9	SO ₂	Серы диоксид	16,7680	2302,35	-35,97	280	195	5955,0
10	CO	Углерода монооксид	14,3686	530,22	-13,15	108	63	1444,0
11	CO ₂	Углерода диоксид	22,5898	3103,39	-0,16	204	154	4100,0
12	CH ₄	Метан	15,2243	897,84	-7,16	120	93	1955,0
13	CH ₄ O	Метанол	18,5875	3626,55	-34,29	364	257	8426,0
14	CH ₅ N	Метиламин	17,2622	2484,83	-32,92	311	212	6210,0
15	C ₂ H ₂	Ацетилен	16,3481	1637,14	-19,77	202	194	4050,0
16	C ₂ H ₄	Этилен	15,5368	1347,01	-18,15	182	120	3237,0
17	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,1-Дихлорэтан	16,0842	2697,29	-45,03	352	242	6860,0
18	C ₂ H ₆	Этан	15,6637	1511,42	-17,16	199	130	3515,0

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
19	C ₂ H ₆ O	Этанол	18,9119	3803,98	-41,68	369	270	9260,0
20	C ₃ H ₄	Пропадиен	13,1563	1054,72	-77,08	257	174	4450,0
21	C ₃ H ₆	Пропилен	15,7027	1807,53	-26,15	240	160	4400,0
22	C ₃ H ₈	Пропан	15,7260	1872,46	-25,16	249	164	4487,0
23	C ₄ H ₆	1-Бутин	16,0605	2271,42	-40,30	300	200	5970,0
24	C ₄ H ₆	2-Бутин	16,2871	2536,78	-37,34	320	240	6370,0
25	C ₄ H ₆	1,2-Бутадиен	16,1039	2397,26	-30,88	305	245	5800,0
26	C ₄ H ₆	1,3-Бутадиен	15,7727	2142,66	-34,30	290	215	5370,0
27	C ₄ H ₈	1-Бутен	15,7564	2132,42	-33,15	295	190	5238,0
28	C ₄ H ₈	Цис-2-Бутен	15,8171	2210,71	-36,15	305	200	5580,0
29	C ₄ H ₈	Транс-2-Бутен	15,8171	2212,32	-33,15	300	200	5439,0
30	C ₄ H ₈	Циклобутан	15,9254	2359,09	-31,78	290	200	5780,0
31	C ₄ H ₈	Изобутилен	15,7528	2125,75	-33,15	290	190	5286,0
32	C ₅ H ₈	Циклопентен	15,9356	2583,07	-39,70	378	244	6450,0
33	C ₅ H ₈	1-Пентин	16,0429	2515,62	-45,97	335	230	–
35	C ₅ H ₁₀	1-Пентен	15,7646	2405,96	-39,63	325	220	6022,0
36	C ₅ H ₁₀	Цис-2-Пентен	15,8251	2459,05	-42,56	330	220	6240,0
37	C ₅ H ₁₀	2-Метил-1-Бутен	15,8260	2426,42	-40,36	325	220	6094,0
38	C ₅ H ₁₂	н-Пентан	15,8333	2477,07	-39,94	330	220	6160,0
39	C ₅ H ₁₂	2-Метилбутан	15,6338	2348,67	-40,05	322	216	5900,0
40	C ₅ H ₁₂	2,2-Диметилпропан	15,2069	2034,15	-45,37	305	260	5438,0
41	C ₆ H ₆	Бензол	15,9008	2788,51	-52,36	377	280	7352,0
42	C ₆ H ₆ O	Фенол	16,4279	3490,89	-98,59	481	345	10900,0
43	C ₆ H ₇ N	Анилин	16,6748	3857,52	-73,15	500	340	10000,0
44	C ₆ H ₁₀	1,5-Гексадиен	16,1351	2728,54	-45,45	350	282	6561,0
45	C ₆ H ₁₀	Циклогексен	15,8243	2813,53	-49,98	360	300	7280,0

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	C ₆ H ₁₂	Циклогексан	15,7527	2766,63	-50,50	380	280	7160,0
47	C ₆ H ₁₂	Метилциклопентан	15,8023	2731,00	-47,11	375	250	6950,0
48	C ₆ H ₁₂	1-Гексен	15,8089	2654,81	-47,30	360	240	6760,0
49	C ₆ H ₁₂	Цис-2-Гексен	16,2057	2897,97	-39,30	370	245	6960,0
50	C ₆ H ₁₂	Транс-2-Гексен	15,8727	2701,72	-48,62	365	245	6910,0
51	C ₆ H ₁₂	2-Метил-2-Пентен	15,9423	2725,89	-47,64	370	245	6930,0
52	C ₆ H ₁₂	3-Метил-Транс -2-Пентен	15,9484	2750,50	-48,33	366	250	7000,0
53	C ₆ H ₁₂	4-Метил-Транс-2-Пентен	15,8425	2631,57	-46,00	354	240	6680,0
54	C ₆ H ₁₄	н-Гексан	15,8366	2697,55	-48,78	370	245	6896,0
55	C ₆ H ₁₄	2-Метилпентан	15,7476	2614,38	-46,58	370	240	6640,0
56	C ₆ H ₁₄	3-Метилпентан	15,7701	2653,43	-46,02	365	240	6710,0
57	C ₆ H ₁₄	2,2-Диметилбутан	15,5536	2489,50	-43,81	350	230	6287,0
58	C ₆ H ₁₄	2,3-Диметилбутан	15,6802	2595,44	-44,25	354	235	6520,0
59	C ₇ H ₈	Толуол	16,0137	3096,52	-53,67	410	280	7930,0
60	C ₇ H ₈ O	Метилфенол	17,4582	4384,81	-73,15	603	385	12070,0
61	C ₇ H ₁₄	Циклогептан	15,7818	3066,05	-56,80	435	330	7900,0
62	C ₇ H ₁₄	1-Гептан	15,8894	2895,51	-53,97	400	265	7430,0
63	C ₇ H ₁₆	н-Гептан	15,8737	2911,32	-56,51	400	270	7576,0
64	C ₇ H ₁₆	2-Метилгексан	15,8261	2845,06	-53,60	390	264	7330,0
65	C ₇ H ₁₆	3-Метилгексан	15,8133	2855,66	-53,93	390	265	7360,0
66	C ₇ H ₁₆	2,2-Диметилпентан	15,6917	2740,15	-49,85	378	254	6970,0
67	C ₇ H ₁₆	3-Этилпентан	15,8317	2882,44	-53,26	392	266	7399,0
68	C ₇ H ₁₆	2,2,3-Триметилбутан	15,6398	2764,40	-47,10	379	254	6919,0
69	C ₈ H ₈	Стирол	16,0193	3328,57	-63,72	460	305	8800,0
70	C ₈ H ₁₀	о-Ксилол	16,1156	3395,57	-59,46	445	305	8800,0

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
71	C ₈ H ₁₀	м-Ксилол	16,1390	3366,99	-58,04	440	300	8690,0
72	C ₈ H ₁₀	п-Ксилол	16,0963	3346,65	-57,84	440	300	8600,0
73	C ₈ H ₁₀	Этилбензол	16,0195	3279,47	-59,95	450	300	8500,0
74	C ₈ H ₁₆	Этилциклогексан	15,8125	3183,25	-58,15	433	293	8200,0
75	C ₈ H ₁₆	н-Пропилциклопентан	15,8969	3187,67	-59,99	431	294	8152,0
76	C ₈ H ₁₆	1-Октен	15,9630	3116,52	-60,39	420	288	8070,0
77	C ₈ H ₁₈	н-Октан	15,9426	3120,29	-63,63	425	292	8225,0
78	C ₈ H ₁₈	2,2-Диметилгексан	15,7431	2932,56	-58,08	405	276	7710,0
79	C ₈ H ₁₈	3-Этилгексан	15,8671	3057,57	-60,55	418	286	8033,0
80	C ₈ H ₁₈	2,2,3-Триметилпентан	15,7162	2981,56	-54,73	409	277	7650,0
81	C ₈ H ₁₈	3-Метил-3-Этилпентан	15,8126	3102,06	-53,47	418	283	7838,0
82	C ₉ H ₁₂	н-Пропилбензол	16,0062	3433,84	-66,01	461	316	9140,0
83	C ₉ H ₁₂	Изопропилбензол	15,9722	3363,60	-63,37	454	311	8970,0
84	C ₉ H ₁₂	1-Метил-2-Этилбензол	16,1253	3535,33	-65,85	467	321	9290,0
85	C ₉ H ₁₈	н-Пропилциклогексан	15,8567	3363,62	-65,21	459	313	8620,0
86	C ₉ H ₁₈	Изопропилциклогексан	15,8260	3346,12	-63,71	440	330	–
87	C ₉ H ₂₀	н-Нонан	15,9671	3291,45	-71,33	452	312	8823,0
88	C ₁₀ H ₈	Нафталин	16,1426	3992,01	-71,29	525	360	10340,0
89	C ₁₀ H ₁₄	н-Бутилбензол	16,0793	3633,40	-71,77	486	335	9380,0
90	C ₁₀ H ₁₄	Изобутилбензол	15,9524	3512,47	-69,03	476	326	9040,0

Таблица 4

Константы для расчета теплоемкости и вязкости для уравнений

$$\mu = A \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{B} \right) \cdot 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}; \quad C_p = (A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3) \cdot 4,1887 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

№	Формула	Наименование	Константа А в уравнении идеального газовой теплоемкости	Константа В в уравнении идеального газовой теплоемкости C_p [кал/моль·К] T [К]	Константа С в уравнении идеального-газовой теплоемкости C_p [кал/моль·К] T [К]	Константа D в уравнении идеального-газовой теплоемкости C_p [кал/моль·К] T [К]	Константа А в уравнении вязкости жидкости, вязкость [сПуаз], T [К]	Константа В в уравнении вязкости жидкости, вязкость [сПуаз], T [К]	Стандартная теплота образования при 298 К, ккал/моль	Стандартная энергия образования Гиббса при 298К для идеального газа при 1 атм, ккал/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	HCl	Водорода хлорид	7,235	-0,172E-2	2,976E-6	-0,931E-9	372,78	277,74	-22,06	-22,77
2	H ₂	Водород	6,483	2,215E-3	-3,298E-6	1,826E-9	13,82	5,39	0,00	0,00
3	H ₂ O	Вода	7,701	4,595E-4	2,521E-6	-0,859E-9	658,25	283,16	-57,80	-54,64
4	H ₂ S	Водорода сульфид	7,629	3,431E-4	5,809E-6	-2,810E-9	342,79	165,54	-4,82	-7,90
5	NH ₃	Аммиак	6,524	5,692E-3	4,078E-6	-2,830E-9	349,04	169,63	-10,92	-3,86
6	NO ₂	Азота диоксид	5,788	1,155E-2	-4,970E-6	0,070E-9	406,20	230,21	8,09	12,42
7	N ₂	Азот	7,440	-0,324E-2	6,400E-6	-2,790E-9	90,30	46,14	0,00	0,00
8	O ₂	Кислород	6,713	-0,879E-6	4,170E-6	-2,544E-9	85,68	51,50	0,00	0,00
9	SO ₂	Серы диоксид	5,697	1,600E-2	-1,185E-5	3,172E-9	397,85	208,42	-70,95	-71,74

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10	CO	Углерода монооксид	7,373	-0,307E-2	6,662E-6	-3,037E-9	94,06	48,90	-26,42	-32,81
11	CO ₂	Углерода диоксид	4,728	1,754E-2	-1,338E-5	4,097E-9	578,08	185,24	-94,05	-94,26
12	CH ₄	Метан	4,598	1,245E-2	2,860E-6	-2,703E-9	114,14	57,60	-17,89	-12,15
13	CH ₄ O	Метанол	5,052	1,694E-2	6,179E-6	-6,811E-9	555,30	260,64	-48,08	-38,84
14	CH ₅ N	Метиламин	2,741	3,409E-2	-2,274E-5	1,135E-9	311,80	176,30	-5,50	7,71
15	C ₂ H ₂	Ацетилен	6,406	1,810E-2	-1,196E-5	3,373E-9	—	—	54,19	50,00
16	C ₂ H ₄	Этилен	0,909	3,740E-2	-1,994E-5	4,192E-9	168,98	93,94	12,50	16,28
17	C ₂ H ₄ CL ₂	1,1-Дихлорэтан	2,979	6,439E-2	-4,896E-5	1,505E-8	412,27	239,10	-31,05	-17,47
18	C ₂ H ₆	Этан	1,292	4,254E-2	-1,657E-5	2,081E-9	156,60	95,57	-20,24	-7,87
19	C ₂ H ₆ O	Этанол	2,153	5,113E-2	-2,004E-5	0,328E-9	686,64	300,88	-56,12	-40,22
20	C ₃ H ₄	Пропадиен	2,366	4,723E-2	-2,822E-5	6,645E-9	—	—	45,92	48,37
21	C ₃ H ₆	Пропилен	0,886	5,602E-2	-2,771E-5	5,266E-9	273,84	131,63	4,88	14,99
22	C ₃ H ₈	Пропан	-1,009	7,315E-2	-3,789E-5	7,678E-9	222,67	133,41	-24,82	-5,61
23	C ₄ H ₆	1-Бутин	2,997	6,553E-2	-3,690E-5	8,240E-9	—	—	39,48	48,30
24	C ₄ H ₆	2-Бутин	3,804	5,688E-2	-2,555E-5	4,188E-9	—	—	34,97	44,32
25	C ₄ H ₆	1,2-Бутадиен	2,675	6,505E-2	-3,507E-5	7,378E-9	—	—	38,77	47,43
26	C ₄ H ₆	1,3-Бутадиен	-0,403	8,165E-2	-5,589E-5	1,513E-8	300,59	163,12	26,33	36,01
27	C ₄ H ₈	1-Бутен	-0,715	8,436E-2	-4,754E-5	1,066E-8	256,30	151,86	-0,03	17,04
28	C ₄ H ₈	Цис-2-Бутен	0,105	7,054E-2	-2,431E-5	-0,147E-9	268,94	155,34	-1,67	15,74
29	C ₄ H ₈	Транс-2-Бутен	4,375	6,123E-2	-1,675E-5	-2,147E-9	259,01	153,30	-2,67	15,05
30	C ₄ H ₈	Циклобутан	-12,003	1,200E-1	-8,498E-5	2,501E-8	—	—	6,37	26,30
31	C ₄ H ₈	Изобутилен	3,834	6,698E-2	-2,607E-5	2,173E-9	—	—	-4,04	13,88
32	C ₄ H ₁₀	н-Бутан	2,266	7,913E-2	-2,647E-5	-0,674E-9	265,84	160,20	-30,15	-4,10
33	C ₄ H ₁₀	Изобутан	-0,332	9,189E-2	-4,409E-5	6,915E-9	302,51	170,20	-32,15	-4,99

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
34	C ₅ H ₈	Циклопентен	-9,915	1,106E-1	-6,160E-5	1,298E-8	–	218,66	7,87	26,48
35	C ₅ H ₈	1-Пентин	4,315	8,386E-2	-4,570E-5	9,787E-9		–	34,50	50,25
36	C ₅ H ₁₀	1-Пентен	-0,032	1,034E-1	-5,534E-5	1,118E-8	305,25	174,70	-5,00	18,91
37	C ₅ H ₁₀	Цис-2-Пентен	-3,414	1,099E-1	-6,068E-5	1,303E-8	305,31	175,72	-6,71	17,17
38	C ₅ H ₁₀	2-Метил-1-Бутен	2,525	9,547E-2	-4,648E-5	7,915E-9	369,27	193,39	-8,68	15,68
39	C ₅ H ₁₂	н-Пентан	-0,866	1,164E-1	-6,163E-5	1,267E-8	313,66	182,48	-35,00	-2,00
40	C ₅ H ₁₂	2-Метилбутан	-2,275	1,210E-1	-6,519E-5	1,367E-8	367,32	191,58	-36,92	-3,54
41	C ₅ H ₁₂	2,2-Диметил-пропан	-3,963	1,326E-1	-7,897E-5	1,823E-8	355,54	196,35	-39,67	-3,64
42	C ₆ H ₆	Бензол	-8,101	1,133E-1	-7,206E-5	1,703E-8	545,64	265,34	19,82	30,99
43	C ₆ H ₆ O	Фенол	-8,561	1,429E-1	-1,153E-4	3,647E-8	1405,50	370,07	-23,03	-7,86
44	C ₆ H ₇ N	Анилин	-9,677	1,525E-1	-1,226E-4	3,901E-8	1074,60	357,21	20,76	39,84
45	C ₆ H ₁₀	1,5-Гексадиен	–	–	–	–	–	–	20,00	–
46	C ₆ H ₁₀	Циклогексен	-16,397	1,732E-1	-1,293E-4	3,927E-8	506,92	264,54	-1,28	25,54
47	C ₆ H ₁₂	Циклогексан	-13,027	1,460E-1	-6,027E-5	3,156E-9	653,62	290,84	-29,43	7,59
48	C ₆ H ₁₂	Метилциклопентан	-11,968	1,524E-1	-8,699E-5	1,914E-8	440,52	243,24	-25,50	8,55
49	C ₆ H ₁₂	1-Гексен	-0,417	1,268E-1	-6,933E-5	1,446E-8	357,43	197,74	-9,96	20,90
50	C ₆ H ₁₂	Цис-2-Гексен	-2,343	1,268E-1	-6,490E-5	1,153E-8	344,33	197,95	-12,51	18,22
51	C ₆ H ₁₂	Транс-2-Гексен	-7,864	1,655E-1	-1,342E-4	4,788E-8	344,33	197,95	-12,88	18,27
52	C ₆ H ₁₂	2-Метил-2-Пентен	-3,523	1,354E-1	-7,979E-5	1,902E-8	–	–	-14,28	17,02

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
53	C ₆ H ₁₂	3-Метил-Транс-2-Пентен	-3,523	1,354E-1	-7,979E-5	1,902E-8	–	–	-14,02	17,04
54	C ₆ H ₁₂	4-Метил-Транс-2-Пентен	3,016	1,231E-1	-7,182E-5	1,750E-8	–	–	-12,99	19,03
55	C ₆ H ₁₄	н-Гексан	-1,054	1,390E-1	-7,449E-5	1,551E-8	362,79	207,09	-39,96	-0,06
56	C ₆ H ₁₄	2-Метилпентан	-2,524	1,477E-1	-8,533E-5	1,931E-8	384,13	208,27	-41,66	-1,20
57	C ₆ H ₁₄	3-Метилпентан	-0,570	1,359E-1	-6,854E-5	1,202E-8	372,11	207,55	-41,02	-0,51
58	C ₆ H ₁₄	2,2-Диметилбутан	-3,973	1,503E-1	-8,314E-5	1,636E-8	438,44	226,67	-44,35	-2,30
59	C ₆ H ₁₄	2,3-Диметилбутан	-3,489	1,469E-1	-8,063E-5	1,629E-8	444,19	228,86	-42,49	-0,98
60	C ₇ H ₈	Толуол	-5,817	1,224E-1	-6,605E-5	1,173E-8	467,33	255,24	11,95	29,16
61	C ₇ H ₈ O	Метилфенол	-1,767	1,309E-1	-8,019E-5	1,856E-8	1088,00	367,21	-22,47	–
62	C ₇ H ₁₄	Циклогептан	-18,197	1,879E-1	-1,004E-4	1,806E-8	–	–	-28,52	15,06
63	C ₇ H ₁₄	1-Гептан	-0,789	1,504E-1	-8,388E-5	1,817E-8	368,69	214,32	-14,89	22,90
64	C ₇ H ₁₆	н-Гептан	-1,229	1,615E-1	-8,720E-5	1,829E-8	436,70	232,53	-44,88	1,91
65	C ₇ H ₁₆	2-Метилгексан	-9,408	2,064E-1	-1,502E-4	4,386E-8	417,46	225,13	-46,59	0,77
66	C ₇ H ₁₆	3-Метилгексан	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8	–	–	-45,96	1,10
67	C ₇ H ₁₆	2,2-Диметилпентан	-11,966	2,139E-1	-1,519E-4	4,146E-8	417,37	226,19	-49,27	0,02
68	C ₇ H ₁₆	3-Этилпентан	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8	–	–	-45,33	2,63
69	C ₇ H ₁₆	2,2,3-Триметил-бутан	-5,480	1,796E-1	-1,056E-4	2,400E-8	–	–	-48,95	1,02
70	C ₈ H ₈	Стирол	-6,747	1,471E-1	-9,609E-5	2,373E-8	528,64	276,71	35,22	51,10
71	C ₈ H ₁₀	о-Ксилол	-3,786	1,424E-1	-8,224E-5	1,798E-8	513,54	277,98	4,54	29,18
72	C ₈ H ₁₀	м-Ксилол	-6,966	1,504E-1	-8,950E-5	2,025E-8	453,42	257,18	4,12	28,41
73	C ₈ H ₁₀	п-Ксилол	-5,993	1,443E-1	-8,058E-5	1,629E-8	475,16	261,40	4,29	28,95
74	C ₈ H ₁₀	Этилбензол	-10,294	1,689E-1	-1,149E-4	3,107E-8	472,82	264,22	7,12	31,21

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
75	C ₈ H ₁₆	Этилциклогексан	-15,260	2,124E-1	-1,220E-4	2,634E-8	506,43	280,76	-41,05	9,38
76	C ₈ H ₁₆	н-Пропилциклопентан	-13,369	2,018E-1	-1,176E-4	2,669E-8	454,23	264,22	-35,39	12,57
77	C ₈ H ₁₆	1-Октен	-0,979	1,729E-1	-9,641E-5	2,072E-8	418,82	237,63	-19,82	24,91
78	C ₈ H ₁₈	н-Октан	-1,456	1,842E-1	-1,002E-4	2,115E-8	473,70	251,71	-49,82	3,92
79	C ₈ H ₁₈	2,2-Диметилгексан	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	–	–	-53,71	2,56
80	C ₈ H ₁₈	3-Этилгексан	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	–	238,33	-50,40	3,95
81	C ₈ H ₁₈	3-Метил-3-Этилпентан	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	–	–	-51,38	4,76
82	C ₉ H ₁₂	н-Пропилбензол	-7,473	1,788E-1	-1,099E-4	2,582E-8	527,45	282,65	1,87	32,80
83	C ₉ H ₁₂	Изопропилбензол	-9,402	1,873E-1	-1,215E-4	3,084E-8	517,17	276,22	0,94	32,74
84	C ₉ H ₁₂	1-Метил-2-Этилбензол	-3,928	1,671E-1	-9,841E-5	2,228E-8	–	–	0,29	31,33
85	C ₉ H ₁₈	н-Пропилциклогексан	-14,932	2,362E-1	-1,384E-4	3,084E-8	549,08	293,93	-46,20	11,31

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	3
1.1. Лабораторная работа №1 Моделирование кинетики гомогенных химических реакций.....	3
1.2 Лабораторная работа №2 Моделирование кинетики гетерогенных химических реакций.....	20
2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ В АППАРАТАХ.....	29
2.1. Лабораторная работа №3 Исследование гидродинамики насадочного абсорбера.....	29
2.2. Лабораторная работа №4 Моделирование процесса смешения технологических потоков нефтехимического производства.....	388
3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	466
3.1. Лабораторная работа №5 Моделирование теплообменных аппаратов в стационарном режиме	466
4. МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	622
4.1. Лабораторная работа №6 Исследование процесса разделения многокомпонентной смеси в газовом сепараторе.....	622
4.2 Лабораторная работа №7 Математическое моделирование процесса ректификации	766
5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ	866
5.1. Лабораторная работа №8 Моделирование гомогенных химических реакторов	866
ЛИТЕРАТУРА	1011

ПРИЛОЖЕНИЯ	1022
Приложение А	
Программы расчета кинетики гомогенных химических реакций	1022
Приложение Б	
Программа расчета кинетики гетерогенных химических реакций	10707
Приложение В	
Программа расчета гидродинамики насадочного абсорбера.....	10909
Приложение Г	
Программа расчета смесителя	1111
Приложение Д	
Программа расчёта теплообменника.....	1122
Приложение Е	
Программы расчета гомогенных химических реакторов.....	1144
Приложение Ж	1199

Учебное издание

КРАВЦОВ Анатолий Васильевич
УШЕВА Наталья Викторовна
КУЗЬМЕНКО Елена Анатольевна
ФЕДОРОВ Анатолий Федорович

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие


Научный редактор *доктор технических наук,*
профессор В.М.Погребенков
Редактор *И.О. Фамилия*
Компьютерная верстка *И.О. Фамилия*
Дизайн обложки *И.О. Фамилия*

Подписано к печати 05.11.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 7,91. Уч.-изд.л. 7,16.
Заказ . Тираж 7 экз..



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ . 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел/факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru