

**В.В. Бочкарев, А.А. Ляпков**

**ОПТИМИЗАЦИЯ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Сборник примеров и задач

Nitro PDF Trial  
www.nitropdf.com

УДК 66.023:531.6.001

Б 86

Бочкарев В.В., Ляпков А.А. Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза. Сборник примеров и задач. – Томск: изд. ТПУ, – 2001. – 96 с.

В сборнике примеров и задач изложены основные понятия по оптимизации процессов химической технологии органических веществ, рассмотрено большое количество примеров, раскрывающих представление о критериях оптимизации, эффективности процессов, удельной производительности химических реакторов. Каждая глава кроме теоретической части и разобранных примеров решения различных задач оптимизации, содержит большое количество контрольных заданий, помогающих усвоению материала. Изложение построено с учетом активного использования ЭВМ.

Сборник подготовлен на кафедре технологии основного органического синтеза Томского политехнического университета и предназначен для студентов специальностей 250100 «Химическая технология органических веществ» Института дистанционного образования.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета Томского политехнического университета.

Рецензенты:

В.Г. Бондалетов – к.х.н., зам. директора по науке ТОО "Полипак";

В.И. Берзин – к.х.н. директор АОЗТ "Пластполимер-Томск".

Темплан 2001

© Томский политехнический университет, 2001

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник примеров и задач составлен по материалам практических занятий по курсу «Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза», читаемого в Томском политехническом университете для студентов специальности «Химическая технология органических веществ». При составлении данного сборника учитывалось, что студенты химико-технологического факультета прослушали курс «Математическое моделирование химико-технологических процессов», что они знакомы с основными математическими методами оптимизации химико-технологических процессов. Основное внимание уделено рассмотрению влияния управляющих параметров, таких, как концентрация исходных веществ, давление, температура, тип реакционного аппарата на наиболее важные показатели химико-технологического процесса: степень конверсии, удельную производительность, выход, селективность.

При всем многообразии объектов оптимизации химико-технологических процессов в реакционном аппарате можно выделить наиболее важные: оптимизацию химико-технологических процессов контролируемых химической кинетикой; оптимизацию химико-технологических процессов контролируемых термодинамикой химических реакций; оптимизацию химико-технологических процессов с использованием экономических критериев. В этой связи в сборнике примеров и задач рассматриваются только вышеперечисленные вопросы.

Сборник состоит из трех глав и Приложения. Каждая из глав содержит основные теоретические положения, расчетные формулы, примеры решения задач и задания для самостоятельной работы. Содержание курса излагается в основном на примерах расчета химических реакторов с использованием простейших математических моделей (модели смешения и вытеснения, каскада реакторов смешения). Математические выкладки не выходят за рамки обычной программы курса математики для химиков-технологов.

В Приложении приведены программы, подпрограммы и процедуры, наиболее часто используемые при составлении программ оптимизации. Все они апробированы на большом количестве примеров.

Сборник примеров и задач к курсу «Оптимизация химико-технологических процессов органического синтеза» рекомендуется использовать в процессе занятий, для подготовки к контрольным работам, зачетам и экзаменам.

Авторы с признательностью примут все пожелания и замечания читателей настоящего сборника.

# 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

## 1.1. Основные понятия, определения, расчетные формулы

**Степень конверсии** - доля прореагировавшего исходного реагента относительно его начального количества:

$$X_A = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}}, \quad (1.1)$$

где  $m_{A,0}$ ;  $n_{A,0}$  - количество вещества  $A$  в начале процесса, **кг, кмоль**, соответственно;  $m_A$ ;  $n_A$  - количество вещества  $A$  в конце процесса, **кг, кмоль**, соответственно;  $F_{A,0}$ ;  $F_A$  - мольная скорость (поток) компонента  $A$  на входе и выходе из реакционного устройства, **кмоль/с**.

В процессах, протекающих без изменения реакционного объема, степень превращения равна

$$X_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}} \quad (1.2)$$

где  $C_{A,0}$  - начальная концентрация реагирующего вещества  $A$ ;  $C_A$  - конечная концентрация реагирующего вещества.

При переменном реакционном объеме степень превращения веществ определяется по формуле

$$X_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0} - \varepsilon \cdot C_A}. \quad (1.3)$$

Здесь

$$\varepsilon = \frac{V_{X=1} - V_{X=0}}{V_{X=0}} \quad \text{или} \quad \varepsilon = \frac{\rho_{X=0} - \rho_{X=1}}{\rho_{X=1}}, \quad (1.4)$$

где  $V_{X=0}$ ,  $V_{X=1}$  - реакционный объем при степени превращения  $X_A = 0$  и  $X_A = 1$  соответственно, **м<sup>3</sup>**;  $\rho_{X=0}$ ,  $\rho_{X=1}$  - плотность реагирующих веществ при  $X_A = 0$  и  $X_A = 1$  соответственно, **кг·м<sup>-3</sup>**.

**Селективность** - доля (или процент) превращенного исходного реагента, израсходованная на образование данного продукта. Селективность можно определить как отношение количества полученного продукта к его теоретическому количеству, которое могло бы образоваться из превращенного реагента при отсутствии побочных реакций и потерь:

$$\Phi_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_i}{|v_A|} \cdot n_{A,0} \cdot X_A} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i}{|v_A|} \cdot F_{A,0} \cdot X_A}, \quad (1.5)$$

где  $\Phi_i^A$  - селективность (интегральная селективность) процесса по продукту  $i$ , определенная по основному реагенту  $A$ ;  $\nu_i$ ,  $\nu_A$  - стехиометрические коэффициенты при продукте  $i$  и исходном реагенте  $A$  в уравнении реакции.

В уравнении (1.5) член  $n_i - n_{i,0} \cdot \frac{|\nu_A|}{\nu_i}$  или  $F_i - F_{i,0} \cdot \frac{|\nu_A|}{\nu_i}$  соответствует количеству исходного реагента, израсходованному на образование данного ключевого вещества. Очевидно, что сумма их для всех ключевых веществ будет равна  $F_{A,0} \cdot X_A$ , откуда вытекает соотношение

$$\sum \Phi_i^A = 1. \quad (1.6)$$

Кроме интегральной селективности процесса, пользуются также понятием дифференциальной селективности, которая представляет собой долю превращенного исходного реагента, израсходованную на образование данного продукта при бесконечно малом изменении состояния системы:

$$\varphi_i^A = \frac{dn_i}{\frac{\nu_i}{|\nu_A|} \cdot dn_A} = \frac{dF_i}{\frac{\nu_i}{|\nu_A|} \cdot dF_A}. \quad (1.7)$$

Связь между интегральной и дифференциальной селективностью процесса дается уравнением

$$\Phi_i^A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \varphi_i^A \cdot dX_A. \quad (1.8)$$

**Выход** - это далеко неоднозначное понятие. Иногда под ним понимают абсолютное количество полученного продукта (в г, кг, моль, кмоль), но чаще выход выражают в долях единицы или в процентах на взятое сырье. Кроме того, выход применяют для характеристики систем разного масштаба: только реакционного аппарата (**химический выход**), какого-либо узла производства или технологической схемы в целом, когда учитываются не только расход сырья на химические реакции, но и различные потери (**технологический выход**). Химический выход равен мольному количеству полученного продукта  $i$ , отнесенному к его теоретическому количеству:

$$X_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{\nu_i}{|\nu_A|} \cdot n_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{\nu_i}{|\nu_A|} \cdot F_{A,0}}. \quad (1.9)$$

Из уравнений (1.5) и (1.9) вытекает, что выход равен произведению селективности на степень конверсии:

$$X_i^A = \Phi_i^A \cdot X_A, \quad (1.10)$$

при этом

$$\sum X_i^A = \sum \Phi_i^A \cdot X_A = X_A. \quad (1.11)$$

**Удельная производительность реактора** - количество целевого продукта  $i$ , производимое с единицы реакционного объема в единицу времени. Для непрерывно действующих реакторов в стационарных условиях удельная производительность определяется выражением

$$G_B = F_B / V, \quad (1.12)$$

где  $G_B$  - удельная производительность непрерывного реактора по целевому продукту  $B$ ,  $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $V$  - объем реакционного пространства в реакторе,  $\text{м}^3$ .

Для гетерогеннокаталитических процессов удельную производительность реактора относят иногда к единице массы катализатора:

$$G_B = F_B / m_k \quad [\text{кмоль} \cdot (\text{кг} \cdot \text{с})^{-1}] \quad (1.13)$$

где  $m_k$  - масса катализатора, кг.

**Уравнение материального баланса.** Общее уравнение материального баланса для  $i$ -го вещества, участвующего в реакции,

$$\frac{dn_i}{d\tau} = -\Delta F_i + r_i \cdot V, \quad (1.14)$$

где  $n_i$  - масса  $i$ -го вещества в системе, кмоль;  $\Delta F_i$  - изменение мольного потока  $i$ -го вещества в результате конвективного или молекулярного переноса,  $\text{кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $r_i$  - скорость химической реакции, выраженная по  $i$ -му веществу,  $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $V$  - реакционный объем,  $\text{м}^3$ .

Количество непрореагировавшего исходного вещества  $A$  определяется по формулам:

$$n_A = n_{A,0} \cdot (1 - X_A) \quad [\text{кмоль}], \quad (1.15a)$$

$$F_A = F_{A,0} \cdot (1 - X_A) \quad [\text{кмоль} \cdot \text{с}^{-1}], \quad (1.15б)$$

$$C_A = C_{A,0} \cdot (1 - X_A) \quad [\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}]. \quad (1.15в)$$

Для простой реакции количество продукта  $B$  определяется по формулам:

$$n_B = \frac{\nu_B}{|\nu_A|} n_{A,0} \cdot X_A \quad [\text{кмоль}], \quad (1.16a)$$

$$F_B = \frac{\nu_B}{|\nu_A|} F_{A,0} \cdot X_A \quad [\text{кмоль} \cdot \text{с}^{-1}], \quad (1.16б)$$

$$C_B = \frac{\nu_B}{|\nu_A|} C_{A,0} \cdot X_A \quad [\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}]. \quad (1.16в)$$

Для сложной реакции количество продукта  $B$  определяется по формулам:

$$n_B = \frac{v_B}{|v_A|} n_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \text{ [кмоль]}, \quad (1.17a)$$

$$F_B = \frac{v_B}{|v_A|} F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \text{ [кмоль}\cdot\text{с}^{-1}\text{]}, \quad (1.17б)$$

$$C_B = \frac{v_B}{|v_A|} C_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A \text{ [кмоль}\cdot\text{м}^{-3}\text{]}. \quad (1.17в)$$

**Уравнение теплового баланса.** Общий вид уравнения теплового баланса

$$\frac{d(U \cdot n)}{d\tau} = -\Delta F \cdot I + K \cdot F_S \cdot (T_P - T_X) + p \cdot \frac{dV}{d\tau}, \quad (1.18)$$

где  $U$  - внутренняя энергия реакционной системы,  $\text{кДж}\cdot\text{кмоль}^{-1}$ ;  $I$  - энтальпия системы,  $\text{кДж}\cdot\text{кмоль}^{-1}$ ;  $K$  - коэффициент теплопередачи,  $\text{Вт}\cdot(\text{м}^2\cdot\text{К})^{-1}$ ;  $F_S$  - площадь поверхности теплопередачи,  $\text{м}^2$ ;  $T_P$  - температура реакции,  $^\circ\text{C}$ ;  $T_X$  - температура теплоносителя (хладагента),  $^\circ\text{C}$ ;  $p$  - давление в системе,  $\text{Па}$ .

**Скорость химической реакции  $r$ :**

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} \text{ [кмоль}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}\text{]}, \quad (1.19)$$

где  $V$  - объем реагирующих веществ,  $\text{м}^3$ ;  $n$  - количество вещества, участвующего в реакции,  $\text{кмоль}$ ;  $\tau$  - время реакции,  $\text{с}$ .

При  $V = \text{const}$

$$r = \frac{dC}{d\tau} \quad (1.20)$$

где  $C$  - концентрация вещества, участвующего в реакции,  $\text{кмоль}\cdot\text{м}^{-3}$ .

Если реакция протекает в гетерогенной системе, то

$$r = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{d\tau}, \quad (1.21a)$$

где  $S$  - площадь поверхности контакта взаимодействующих фаз,  $\text{м}^2$ .

Для гетерогеннокаталитических процессов

$$r = \frac{1}{m_k} \cdot \frac{dn}{d\tau}. \quad (1.21б)$$

**Кинетическое уравнение** химической реакции

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot \dots \cdot C_i^{n_i}, \quad (1.22)$$

где  $k$  - константа скорости реакции;  $n_1, n_2, \dots, n_i$  - порядки реакций по соответствующим реагирующим веществам;  $C_1, C_2, \dots, C_i$  - концентрации веществ, участвующих в реакции.

Общий порядок реакции

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (1.23)$$

Константа скорости химической реакции для реакции нулевого порядка

$$\frac{dC}{d\tau} = k. \quad (1.24)$$

В случае реакции первого порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C_0 - C_n}. \quad (1.25)$$

Когда реакция имеет второй порядок,

$$k = \frac{1}{\tau \cdot (C_{1_0} - C_{2_0})} \cdot \ln \frac{C_2 \cdot (C_{1_0} - C_n)}{C_1 \cdot (C_{2_0} - C_n)}, \quad (1.26)$$

здесь  $C_0, C_{1_0}, C_{2_0}$  - начальные концентрации реагирующих веществ,  $\text{кмоль} \cdot \text{м}^3$ ;  $C_n$  - концентрация образующегося продукта,  $\text{кмоль} \cdot \text{м}^3$ .

**Зависимость константы скорости химической реакции от температуры**

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.27)$$

где  $E$  - энергия активации химической реакции,  $\text{кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$ ;  $T$  - температура,  $\text{К}$ ;  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $\text{кДж} \cdot (\text{кмоль} \cdot \text{К})^{-1}$ .

### Характеристические уравнения основных типов химических реакторов.

#### Идеальный периодический реактор полного смешения (РПД)

Материальный баланс в дифференциальной форме

$$dn_i = V \cdot r_i \cdot dt. \quad (1.28)$$

Характеристическое уравнение РПД

$$\tau = \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{V \cdot |r_i|}. \quad (1.29)$$

Если реакционный объем остается постоянным, то  $dn_i = V \cdot dC_i$ , что дает концентрационную форму уравнения

$$\tau = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{|r_i|}. \quad (1.30)$$



Чаще всего работу аппарата характеризуют по определяющему компоненту  $A$ .

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

$$\tau = \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{|r_A|} = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (1.31)$$

Уравнение теплового баланса для РПД при  $V = const$

$$n_0 \cdot c_v \cdot \frac{dT}{d\tau} + n_{A,0} \cdot \Delta H_r \cdot \frac{dX_A}{d\tau} = K \cdot F_s \cdot (T_p - T_x), \quad (1.32)$$

где  $c_v$  - удельная теплоемкость смеси реагирующих веществ при постоянном объеме,  $\text{кДж} \cdot (\text{кмоль} \cdot \text{К})^{-1}$ ;  $\Delta H_r$  - тепловой эффект реакции,  $\text{кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$ .

Селективность процесса определяется по формуле (1.8).

### **Непрерывный реактор идеального вытеснения (РИВ)**

Уравнение материального баланса в дифференциальной форме

$$dF_i = r_i \cdot dV. \quad (1.33)$$

Характеристическое уравнение для РИВ

$$V = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{|r_i|} = F_{A,0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (1.34)$$

Если  $W_0$  представляет собой объемный поток всей реакционной массы (объем/время), приведенный к температуре и давлению в реакторе, то при постоянстве объема смеси во время реакции имеем  $F_i = W_0 \cdot C_i$  и  $dF_i = W_0 \cdot dC_i$ , что позволяет получить концентрационную форму уравнения

$$\left( \frac{V}{W_0} = \tau \right)_{W=const} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{|r_i|} = C_{A,0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (1.35)$$

Для гетерогеннокаталитических реакций характеристические уравнения имеют вид

$$m_k = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i}, \quad (1.36)$$

$$\frac{m_k}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}. \quad (1.37)$$

Уравнение теплового баланса для непрерывно действующего РИВ с внешним теплообменом при постоянных температуре и составе по поперечному сечению потока

$$C_{A,0} \cdot W_0 \cdot \Delta H_r \cdot dX_A = \rho \cdot W_0 \cdot c_p \cdot dT + \frac{K \cdot (T_p - T_x)}{R_r} \cdot S \cdot dL, \quad (1.38)$$

где  $W_0$  - объемная скорость подачи реагирующих веществ,  $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $C_{A,0}$  - начальная концентрация реагирующего вещества  $A$ ,  $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ ;  $X_A$  - степень превращения исходного вещества  $A$ ;  $c_p$  - удельная теплоемкость смеси реагирующих веществ при постоянном давлении,  $\text{кДж} \cdot (\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$ ;  $\rho$  - плотность реакционной массы,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ;  $S$  и  $R_r$  - площадь поперечного сечения,  $\text{м}^2$  и гидравлический радиус реактора,  $\text{м}$ .

Уравнение теплового баланса для непрерывнодействующего РИВ с внутренним теплообменом между исходными веществами и реакционной смесью (при подогреве исходных веществ)

$$C_{A,0} \cdot W_0 \cdot \Delta H_r \cdot dX_A = \rho \cdot W_0 \cdot c_p \cdot d(T_p - T_0), \quad (1.39)$$

где  $T_0$  - температура исходной смеси на входе в реактор,  $\text{К}$  или  $^{\circ}\text{C}$ .

Селективность процесса определяется по формуле (1.8).

### **Непрерывный реактор идеального смешения (РИС)**

Для стационарных условий работы материальный баланс для РИС

$$F_i - F_{i,0} = r_i \cdot V \quad (\text{или } r_i \cdot m_k), \quad (1.40)$$

откуда получаем

$$V = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i} \quad \text{или} \quad m_k = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i}. \quad (1.41)$$

Наиболее употребительные характеристические уравнения:

$$\frac{V}{F_{A,0}} \left( \frac{m_k}{F_{A,0}} \right) = \frac{\Delta X_A}{|r_A|}, \quad (1.42)$$

$$\left( \frac{V}{W_0} = \tau \right)_{w=\text{const}} = C_{A,0} \cdot \frac{\Delta X_A}{|r_A|}, \quad (1.43)$$

$$\left( \frac{m_k}{W_0} \right)_{w=\text{const}} = C_{A,0} \cdot \frac{\Delta X_A}{|r_A|}. \quad (1.44)$$

Уравнение теплового баланса для непрерывнодействующего РИС с внешним теплообменом

$$C_{A,0} \cdot W_0 \cdot (\Delta H_r)_{T=T_1} \cdot \Delta X_A = \rho \cdot W_0 \cdot \int_{T_0}^{T_1} c_p \cdot dT + K \cdot F_S \cdot (T_x - T_1), \quad (1.45)$$

где  $T_0$  - начальная температура реакционной смеси,  $\text{К}$  или  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T_1$  - конечная температура реакционной смеси,  $\text{К}$  или  $^{\circ}\text{C}$ .

Для непрерывнодействующего РИС, работающего в автотермическом режиме,

$$C_{A,0} \cdot W_0 \cdot (\Delta H_r)_{T=T_1} \cdot \Delta X_A = \rho \cdot W_0 \cdot c_p \cdot (T_1 - T_0) + K \cdot F_S \cdot (T_x - T_1). \quad (1.46)$$

Интегральная селективность для непрерывнодействующего РИС

$$\Phi_i^A = \varphi_i^A. \quad (1.47)$$

### Каскад реакторов идеального смешения

Для каждого реактора каскада справедливо уравнение

$$\frac{V_i}{F_{A,0}} = \frac{X_{A,i} - X_{A,i-1}}{|r_{A,i}|} \quad (1.48)$$

или

$$\tau_i = \frac{V_i}{W_0} = \left( \frac{C_{A,i} - C_{A,i-1}}{|r_{A,i}|} \right)_{W=const}, \quad (1.49)$$

где  $V_i$  и  $|r_{A,i}|$  - реакционный объем и скорость превращения в  $i$ -м реакторе каскада;  $X_{A,i-1}$ ,  $X_{A,i}$ ,  $C_{A,i-1}$ ,  $C_{A,i}$  - степени конверсии и концентрации на входе и выходе  $i$ -го реактора каскада;  $\tau_i$  - время контакта в аппарате.

Для гомогенной реакции  $A \rightarrow B$  с кинетическим уравнением  $r = k \cdot C_A$  концентрацию исходного вещества  $A$  в  $n$ -м реакторе каскада можно определить по формуле

$$C_{A,n} = \frac{C_{A,0}}{\prod_{i=1}^n (1 + k \cdot \tau_i)} \quad (1.50)$$

Если объем всех реакторов каскада одинаков,  $\tau = const$ , то имеем

$$C_{A,n} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k \cdot \tau_i)^n} \quad (1.51)$$

или

$$1 - X_{A,n} = (1 + k \cdot \tau_i)^{-n}. \quad (1.52)$$

Суммарное время контакта составит

$$n \cdot \tau_i = \frac{n \cdot V_i \cdot C_{A,0}}{F_{A,0}} = \frac{n}{k} \cdot \left[ (1 - X_{A,n})^{-1/n} - 1 \right]. \quad (1.53)$$

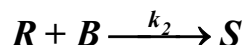
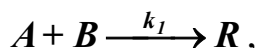
Для каскада, состоящего из  $n$  реакторов идеального смешения, интегральная селективность процесса определяется по формуле

$$\Phi_{B,n}^A = \frac{\sum_{i=1}^n \varphi_{B,i}^A \cdot \Delta X_{A,i}}{\sum_{i=1}^n \Delta X_{A,i}}, \quad (1.54)$$

где  $\Delta X_{A,i}$  - изменение степени конверсии исходного вещества  $A$  в  $i$ -м реакторе каскада.

## 1.2. Примеры

**Пример 1.** Для реакций



известно, что  $k_1 = 2,07 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} \cdot (\text{кмоль} \cdot \text{м}^3)^{-1}$ ,

$$k_2 = 3,17 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} \cdot (\text{кмоль} \cdot \text{м}^3)^{-1},$$

$$C_{A_0} = 0,04 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}, C_{B_0} = 0,30 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Вещество **B** подается в избытке. Продукты в исходной смеси отсутствуют.

Для РИС и РИВ, имеющих равные объемы  $V = 0,65 \text{ м}^3$ , рассчитать:

- 1) максимальный выход продукта **R**;
- 2) максимальную возможную концентрацию продукта **R** (определить также, с какой скоростью надо подавать исходный раствор, чтобы получить эту концентрацию);
- 3) соотношение максимального выхода для РИВ и РИС.

**Решение.** Рассмотрим реактор идеального смешения. Для нахождения выхода по продукту для данной реакции, которую можно считать последовательной, так как по условию вещество **B** берется в избытке, используем выражение

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{k_1 \cdot C_{B_0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot C_{B_0} \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot C_{B_0} \cdot \tau)}.$$

Поскольку кривая выхода продукта **R** имеет максимум, то, значит,

$$\eta_{R_{\max}} = \frac{C_{R_{\max}}}{C_{A_0}} = \frac{k_1 \cdot C_{B_0} \cdot \tau_{\max}}{(1 + k_1 \cdot C_{B_0} \cdot \tau_{\max}) \cdot (1 + k_2 \cdot C_{B_0} \cdot \tau_{\max})},$$

$$\text{где } \tau_{\max} = \frac{1}{C_{B_0} \cdot \sqrt{k_1 \cdot k_2}} = \frac{1}{0,30 \cdot \sqrt{2,07 \cdot 10^{-2} \cdot 3,17 \cdot 10^{-2}}} = 133,8 \text{ с}.$$

Подставив в уравнение для  $\eta_{R_{\max}}$  численные данные, находим  $\eta_{R_{\max}} = 0,1984$ .

Тогда  $C_{R_{\max}} = C_{A_0} \cdot \eta_{R_{\max}} = 0,047 \cdot 0,1984 = 7,947 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ . Для получения этой концентрации раствор надо подавать со скоростью

$$W_{0_{\max}} = \frac{V}{\tau_{\max}} = \frac{0,65}{133,8} = 4,857 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Рассмотрим реактор идеального вытеснения. Для нахождения выхода по продукту для данной последовательной реакции используем следующее уравнение:  $\eta_{R_{max}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot C_{B_0} \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot C_{B_0} \cdot \tau})$ .

По условию максимального выхода  $\frac{d\eta_R}{dt} = 0$  находим

$$\tau_{R_{max}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{C_{B_0} \cdot (k_2 - k_1)} = \frac{\ln \frac{3,17 \cdot 10^{-2}}{2,07 \cdot 10^{-2}}}{0,3 \cdot (3,17 \cdot 10^{-2} - 2,07 \cdot 10^{-2})} = 132,6 \text{ с.}$$

Используя  $\tau_{R_{max}}$  после подстановки численных значений в уравнение для  $\eta_{R_{max}}$ , находим  $\eta_{R_{max}} = 0,2907$ . Далее определяем максимальную концентрацию продукта  $R$  и необходимую для этого скорость подачи исходной смеси:

$$C_{R_{max}} = C_{A_0} \cdot \eta_{R_{max}} = 0,04 \cdot 0,2907 = 1,1637 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3},$$

$$W_{0_{max}} = \frac{V}{\tau_{max}} = \frac{0,65}{132,6} = 4,907 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с.}$$

Соотношение между максимальным выходом в реакторе идеального вытеснения и идеального смешения будет равно

$$\frac{\eta_{R, \text{вытеснение}}}{\eta_{R, \text{смешение}}} = \frac{0,2907}{0,1984} = 1,465.$$

**Пример 2.** Для последовательно протекающих реакций  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  имеются следующие численные значения:

$$k_1 = 0,35 \text{ с}^{-1}; k_2 = 0,13 \text{ с}^{-1}; C_{A_0} = 4 \text{ кмоль}/\text{м}^3; C_{B_0} = C_{C_0} = 0.$$

Найти максимальную концентрацию вещества  $B$ , которая получается при проведении реакции:

- 1) в реакторе периодического действия;
- 2) в непрерывно действующем реакторе идеального смешения;
- 3) в каскаде из двух реакторов идеального смешения.

**Решение.** Кинетические уравнения

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A \text{ и } r_A = -\frac{dC_B}{d\tau} = k_2 \cdot C_B - k_1 \cdot C_A.$$

Решение выражения для  $r_B$  в реакторе периодического действия найдем, учитывая, что  $C_{B_0} = 0$ :

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A_0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}).$$

Дифференцируя полученное выражение для максимума, получаем:

$$\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot C_{A_0}}{k_2 - k_1} \cdot (-k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} + k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}) = 0,$$

откуда

$$\tau_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \frac{0,35}{0,13}}{0,35 - 0,13} = 4,55$$

и, следовательно,

$$C_B = \frac{0,35 \cdot 4}{0,35 - 0,13} \cdot (e^{-0,13 \cdot 4,55} - e^{-0,35 \cdot 4,55}) = 2,33 \text{ кмоль/м}^3.$$

Для непрерывно действующего реактора идеального смешения можно записать, что:

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + k_1 \cdot \tau} \text{ и } C_B = (k_2 \cdot C_B - k_1 \cdot C_A) \cdot \tau = C_{B_0} = 0.$$

Комбинируя эти уравнения, получаем  $C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A_0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)}$ .

При дифференцировании для максимума будем иметь

$$(1 + k_1 \cdot \tau_{max}) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau_{max}) - \tau_{max} \cdot [k_1 \cdot (1 + k_2 \cdot \tau_{max}) + k_2 \cdot (1 + k_1 \cdot \tau_{max})] = 0,$$

откуда

$$\tau_{max} = \sqrt{\frac{1}{k_1 \cdot k_2}} = \sqrt{\frac{1}{0,35 \cdot 0,13}} = 4,7,$$

$$C_{B_{max}} = \frac{0,35 \cdot 4 \cdot 4,7}{(1 + 0,35 \cdot 4,7) \cdot (1 + 0,13 \cdot 4,7)} = 1,54.$$

И, наконец, для каскада из двух реакторов идеального смешения можно записать

$$C_B \cdot (1 + k_2 \cdot \tau) - \frac{k_1 \cdot C_{A_0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot \tau)^2} = \frac{k_1 \cdot C_{A_0} \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)}$$

или

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A_0} \cdot \tau \cdot [2 + (k_1 + k_2) \cdot \tau]}{[(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)]^2}.$$

Максимум найдем методом подбора следующим образом:

$\tau$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	10,0
$C_B$	0	1,003	1,500	1,725	1,815	1,820	1,782	1,505	0,892

отсюда следует, что  $C_{B_{max}} = 1,82$ .

**Пример 3.** Гетерогеннокаталитическая реакция гидрирования  $A + H_2 \rightarrow B$ , подчиняющаяся кинетическому уравнению

$$r_A = \frac{k \cdot P_A \cdot P_H}{1 + b_A \cdot P_A + b_H \cdot P_H},$$

протекает в реакторе смешения объемом  $V_P = 10 \text{ м}^3$  при давлении  $P_0 = 70$  атм и температуре  $T = 250^\circ \text{C}$ .

Суммарная скорость подачи исходных реагентов -  $10 \text{ кмоль/с}$ , коэффициенты  $b_A$  и  $b_H$  соответственно равны  $1,0$  и  $1,0 \text{ атм}^{-1}$ . Константа скорости данной реакции  $k$  равна  $0,3 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-2}$ .

Найти соотношение исходных реагентов, при котором степень конверсии вещества  $A$  будет максимальной.

**Решение.** Для того, чтобы выразить парциальные давления реагирующих веществ через степень конверсии вещества  $A$ , составим парциальный мольный баланс

$$\frac{F_A}{F_{A_0}} = 1 - X_A; \quad \frac{F_H}{F_{A_0}} = \beta - X_A \quad \left( \text{где } \beta = \frac{F_{H_0}}{F_{A_0}} \right); \quad \frac{F_B}{F_{A_0}} = X_A,$$

тогда

$$\sum \frac{F_i}{F_{A_0}} = 1 + \beta - X_A.$$

Парциальные давления реагирующих веществ составят

$$P_A = P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A}; \quad P_H = P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}; \quad P_B = P_0 \cdot \frac{X_A}{1 + \beta - X_A}.$$

Характеристическое уравнение реактора идеального смешения

$$\frac{V_P}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{r_A}, \text{ откуда}$$

$$X_A = \frac{V_P}{F_{A_0}} \cdot r_A = \frac{V_P \cdot (1 + \beta)}{F_0} \cdot \frac{k \cdot P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A} \cdot P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}}{1 + b_A \cdot P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A} + b_H \cdot P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}}.$$

Ввиду сложности аналитического решения полученного уравнения поиск  $b$ , соответствующего максимальной степени конверсии, будем проводить, используя пошаговый метод. Решение уравнения вида

$$y = \frac{V_P}{F_{A_0}} \cdot r_A = \frac{V_P \cdot (1 + \beta)}{F_0} \cdot \frac{k \cdot P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A} \cdot P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}}{1 + b_A \cdot P_0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \beta - X_A} + b_H \cdot P_0 \cdot \frac{\beta - X_A}{1 + \beta - X_A}} - X_A = 0$$

относительно  $X_A$  при заданном  $b$  проведем методом золотого сечения. Подпрограмма метода золотого сечения **GoldZero** приведена в *Приложении*. Ниже представлена программа на языке **Basic**, а также численные значения  $X_A$  при заданных  $b$ , вычисленные с использованием этой программы:

```

DECLARE SUB GoldZero (A!, B!, E!, x!, F!)
DECLARE SUB Fx (F!, x!)
CLS
  j = 0: Xmax = 0
  PRINT "Соотношение      Степень"
  PRINT "FH0/FA0          конверсии"
  FOR beta = 1.2 TO 1.5 STEP .02
    j = j + 1
    CALL GoldZero(0.001, 0.999, 0.00001, x, F)
    IF x > Xmax THEN
      Xmax = x
      Bmax = beta
    END IF
    PRINT USING "### " beta;
    PRINT USING "#####"; x
  NEXT beta
  PRINT
  PRINT USING "Максимальная степень превращения Xa = ###"; Xmax
  PRINT USING "достигнута при избытке b = ###"; Bmax
END
SUB Fx (F, x)
  SHARED beta
  Fo = 10: k = 0.3: Po = 70: Ba = 1: Bh = 1: Vr = 10
  tau = (1 + beta - x) Pa = Po * (1 - x) / tau Ph = Po * (beta - x) / tau
  F = Vr*(1+beta)/Fo*k*Pa*Ph/(1+Ba*Pa+Bh*Ph)-x
END SUB

```

Результаты расчета приведены ниже:



b	1,00	1,20	1,24	1,28	1,32	1,36	1,40	1,60
X <sub>A</sub>	0,946	0,968	0,96907	0,96924	0,96929	0,96927	0,969218	0,967

Максимальная степень конверсии  $X_A = 0,9693$  достигнута при избытке  $b = 1,32$ .

**Пример 4.** Для обратимой гетерогенно-каталитической реакции  $A \rightleftharpoons B + Z$  с кинетическим уравнением  $r = k_1 \cdot \left( P_A - \frac{1}{K_P} \cdot P_B \cdot P_Z \right)$  найти для реактора полного смешения общее решение для  $P_{A_0}$ , при котором достигается максимум удельной производительности, и проанализировать его.

**Решение.** Учитывая степень изменения объема реакционной смеси, имеем

$$G_{B, PISC} = k_1 \cdot \left[ P_{A_0} \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} - \frac{1}{K_P} P_{A_0}^2 \cdot \frac{X_A^2}{(1 + \varepsilon \cdot X_A)^2} \right];$$

$$\frac{dG_{B, PISC}}{dP_{A_0}} = k_1 \cdot \left[ \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A} - \frac{2 \cdot P_{A_0}}{K_P} \cdot \frac{X_A^2}{(1 + \varepsilon \cdot X_A)^2} \right] = 0;$$

$$P_{A_0, \text{МАКС}} = \frac{K_P \cdot (1 - X_A) \cdot (1 + \varepsilon \cdot X_A)}{2 \cdot X_A^2}.$$

Следовательно, оптимальное для удельной производительности начальное парциальное давление реагента пропорционально константе равновесия. Оно растет при повышении  $\varepsilon$  и падает с увеличением степени конверсии  $X_A$ .

**Пример 5.** Для газофазной реакции  $A + Y \rightarrow B + Z$  с кинетическим уравнением  $r = k \cdot P_A \cdot P_Y$  найти общее решение для максимума удельной производительности реактора полного смешения, в зависимости от избытка второго реагента  $\beta_Y$ , и проанализировать его. Сравнить удельную производительность при  $\beta_Y = 1$ ,  $\beta_{Y, \text{МАКС}}$  и  $\beta_Y = 5$  при  $X_A = 0,90$ .

**Решение.** Для реактора полного смешения при  $\varepsilon = 0$

$$G_{B, PISC} = k \cdot P_{A_0}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A),$$

причем  $P_{\text{общ}} = P_{A_0} + b_Y \times P_{A_0} = P_{A_0} \times (1 + b_Y)$ , откуда

$$G_{B, PISC} = \frac{k \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot (b_Y - X_A)}{1 + b_Y}.$$

Находим производную и приравниваем ее к нулю:

$$\frac{dG_{B, PИC}}{db_Y} = k \cdot P_{общ}^2 \cdot (1 - X_A) \cdot \frac{(1 + b_Y)^2 \cdot (b_Y - X_A) \cdot (2 + 2 \cdot b_Y)}{(1 + b_Y)^4} = 0,$$

$$(1 + \beta_Y)^2 = 2 \cdot (\beta_Y - X_A) \cdot (1 + \beta_Y), \text{ откуда } b_{Y, макс} = 2 \cdot X_A + 1.$$

Таким образом, максимум удельной производительности достигается при тем большем избытке второго реагента, чем выше степень конверсии  $X_A$ . Сравним удельные производительности при заданных условиях:

$$\text{при } b_Y = 1 \quad G_{B, PИC} = k \cdot P_{общ}^2 \cdot \frac{(1 - 0,9)^2}{(1 + 1)^2} = 0,0025 \cdot k \cdot P_{общ}^2;$$

$$\text{при } b_{Y, макс} = 2 \cdot 0,9 + 1 = 2,8 \quad G_{B, PИC} = k \cdot P_{общ}^2 \cdot \frac{(1 - 0,9)^2 \cdot (2,8 - 0,9)}{(2,8 + 1)^2} = 0,0013 \cdot k \cdot P_{общ}^2.$$

**Пример 6.** Для обратимой экзотермической реакции  $A \rightleftharpoons B$  найдены

$K_{P, 298} = 19,0$ ,  $\Delta H = -75000$  Дж/моль,  $k_1 = 3,0 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-48600}{R \cdot T}}$  мин<sup>-1</sup>. Найти оптимальный профиль температуры для реактора идеального вытеснения и оптимальную температуру для аппарата полного смешения при  $X_A = 0,60$ , если верхний предел температуры составляет  $65^\circ\text{C}$ .

**Решение.** Пренебрегая изменением теплового эффекта с температурой для десятиградусных интервалов от  $25$  до  $75^\circ\text{C}$ , находим константы равновесия по формуле

$$\ln \frac{K_{P, T}}{K_{P, 298}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

Для тех же температур вычисляем по заданному кинетическому уравнению константу скорости:

T, °C	25	35	45	55	65	75
K <sub>P</sub>	19	7,0	2,8	1,16	0,52	0,26
k <sub>1</sub> , мин <sup>-1</sup>	0,090	0,171	0,311	0,544	0,593	1,57

Видно, что с ростом температуры константы скорости и равновесия изменяются в противоположных направлениях. Рассчитываем далее скорость реакции для ряда степеней конверсии при каждой из ранее взятых температур (принимаяем  $C_{A0} = 1$ , так как от этого конечный результат не зависит) и сводим их в табл. 1.1.

Таблица 1.1

X <sub>A</sub>	r <sub>A</sub> , моль/(л·мин)					
	при 25 <sup>0</sup> С	при 35 <sup>0</sup> С	при 45 <sup>0</sup> С	при 55 <sup>0</sup> С	при 65 <sup>0</sup> С	при 75 <sup>0</sup> С
0,0	0,090	0,171	0,311	0,544	0,93	1,57
0,2	0,071	0,132	0,210	0,342	0,387	0,047
0,4	0,052	0,093	0,132	0,139	-0,167	-
0,6	0,033	0,054	0,058	-0,061	-	-
0,7	0,0237	0,0342	0,0174	-0,071	-	-

Строим графики зависимостей  $r_A$  от *температуры*. Для каждой степени конверсии при определенной температуре имеется максимум скорости. По точкам этих максимумов строим оптимальный профиль температур для реактора идеального вытеснения (рис.1.1). По ординате при  $X_A=0,60$  находим, что для единичного реактора полного смешения оптимальной будет температура  $42,5^0\text{C}$ .

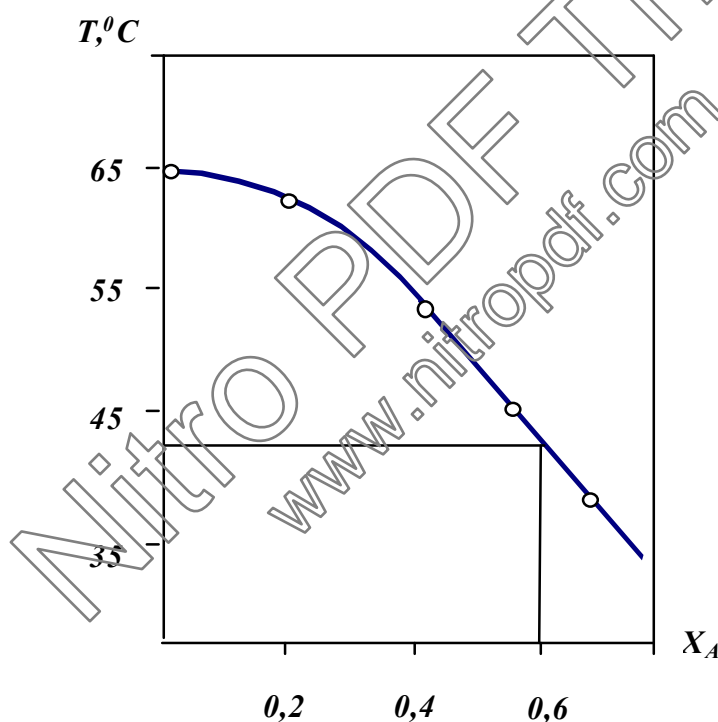
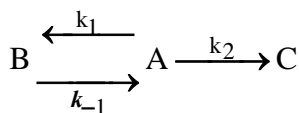


Рис. 1.1. Оптимальный профиль температур для обратимой экзотермической реакции

**Пример 7.** При изучении системы параллельных реакций



установлены первые порядки всех реакций и следующее соотношение констант скорости:  $k_1 / k_{-1} / k_2 = 10 / 1 / 1$ . Найти, при какой степени конверсии исходного продукта  $A$  достигается максимальный выход продукта  $B$  в реакторе идеального смешения.

**Решение.** Составляем уравнения балансов по веществам  $A$  и  $B$ :

$$u \cdot (C_{A_0} - C_A) - k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B - k_2 \cdot C_A = 0, \quad k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B - u \cdot C_B = 0 .$$

$$\text{Находим из первого уравнения } u = \frac{k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B + k_2 \cdot C_A}{C_{A_0} - C_A}$$

и подставляем во второе уравнение, что дает

$$\frac{C_B}{C_{A_0}} = \frac{k_{-1} \cdot X_A + k_1 \cdot (1 - X_A) + k_2 \cdot (1 - X_A)}{2 \cdot k_{-1}} - \sqrt{\frac{[k_1 \cdot X_A + (k_1 + k_2) \cdot (1 - X_A)]^2 - 4k_1 \cdot k_{-1} \cdot X_A \cdot (1 - X_A)}{2 \cdot k_{-1}}}$$

Рассчитываем по этому уравнению для разных степеней конверсии  $X_B$  и затем  $\Phi_B^A = \frac{X_B}{X_A}$ :

$X_A$	0	0,20	0,40	0,60	0,80	0,90	0,95	1,0
$X_B$	0	0,180	0,358	0,537	0,695	0,680	0,480	1,0
$\Phi_B^A$	1,0	0,9	0,898	0,895	0,868	0,765	0,505	0

Строим график зависимости  $X_B$  ( $\Phi_B^A$ ) от  $X_A$  (рис. 1.2), из которого определяем, что максимум выхода продукта  $B$  равен  $0,71$ , и он достигается при  $X_A = 0,86$ . Однако селективность в этой точке довольно низка ( $0,82$ ) и она снижается до нуля при  $X_A \rightarrow 1$ .

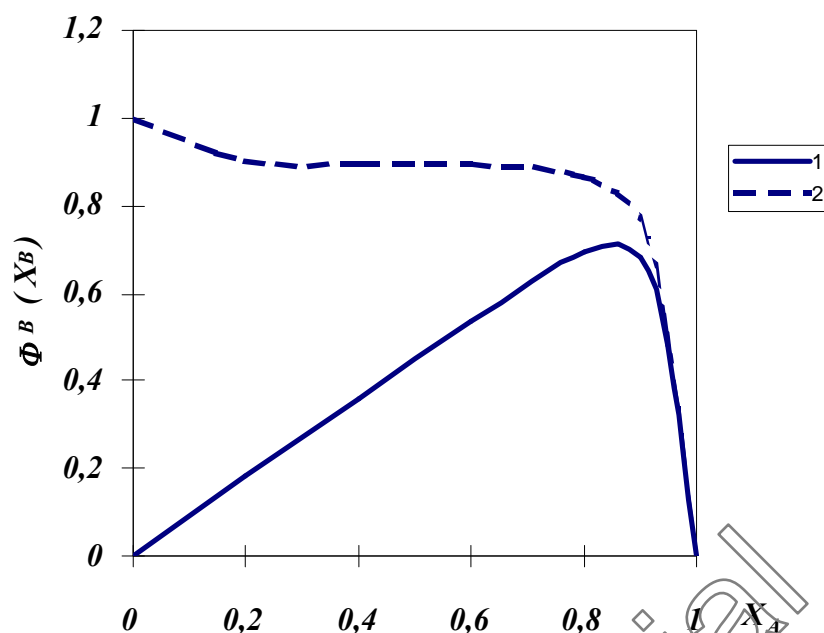


Рис. 1.2. Зависимость выхода  $X_B$  (2) и селективности  $\Phi_B$  (1) от степени конверсии для системы параллельных превращений с обратимой целевой стадией

**Пример 8.** Для параллельных реакций первого порядка



определены константа равновесия  $K_{P,298} = 19,0$ ;  $\Delta H_1 = -75000$  Дж/моль;

$$\frac{k_2}{k_1} = 5 \cdot 10^{-5} e^{\frac{5000}{R \cdot T}}.$$

Найти оптимальные температуры процесса при его проведении в единичном реакторе полного смешения для степеней конверсии  $X_A$ , равных 0,30; 0,45; 0,60, если температура может изменяться от 30 до 70°С.

**Решение.** Пренебрегая изменением энтальпии от температуры, рассчитываем через десятиградусные интервалы по известному уравнению

$$\ln \frac{K_{P,T}}{K_{P,298}} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

константы равновесия первой реакции и

отношение  $\frac{k_2}{k_1}$ :

T°С	25	35	45	55	65	75
K <sub>P</sub>	19,0	7,0	2,8	1,16	0,52	0,26
$\frac{k_2}{k_1}$	0,234	0,177	0,136	0,108	0,086	0,069

Селективность данной системы параллельных реакций в единичном реакторе полного смешения равна

$$\Phi_{B,РИС} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_A}{C_A - \frac{1}{K_P} \cdot C_B}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1 - X_A}{1 - X_A - \frac{1}{K_P} \cdot X_A \Phi_{B,РИС}}},$$

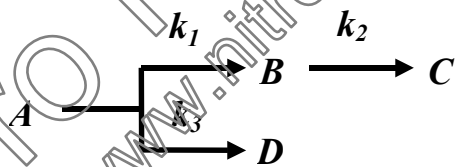
что в виде, разрешенном относительно селективности, дает

$$\Phi_{B,РИС} = \frac{-\frac{X_A}{K_P} + \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \cdot (1 - X_A) - \sqrt{\left[\frac{X_A}{K_P} + \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \cdot (1 - X_A)\right]^2 - \frac{4 \cdot X_A \cdot (1 - X_A)}{K_P}}}{\frac{2 \cdot X_A}{K_P}}.$$

По известным значениям  $K_P$  и  $\frac{k_2}{k_1}$  рассчитываем для разных температур и заданных степеней конверсии значения селективностей. Строим график зависимости  $\Phi_{B,РИС}$  от  $T(^{\circ}C)$ . Максимум кривых соответствует оптимальной температуре, которая при различных значениях  $X_A$  составляет:

при $X_A = 0,30$	$T_{opt} = 53^{\circ}C,$	$\Phi_B = 0,904;$
при $X_A = 0,45$	$T_{opt} = 39^{\circ}C,$	$\Phi_B = 0,856;$
при $X_A = 0,60$	$T_{opt} = 30^{\circ}C,$	$\Phi_B = 0,826.$

**Пример 9.** Найти оптимальный профиль температуры в реакторе идеального вытеснения для системы реакции первого порядка



если известно, что  $k_2/k_1 = 0,494 \cdot 10^{-4} \cdot e^{41900/(RT)}$ ,  $k_3/k_1 = 50,5 \cdot e^{-41900/(RT)}$ , а область допустимых температур лежит в интервале  $550 \div 650$  К. Сравнить селективность реакторов идеального вытеснения, работающих соответственно при найденном профиле температур и в оптимальном по селективности изотермическом режиме, если  $X_A = 0,60$ .

**Решение.** Разбиваем реактор вытеснения на секции с  $dX_A = 0,05$ . Для любой из них имеем уравнение селективности

$$\Phi_{B_i} = \frac{1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B}{C_A}}{1 + \frac{k_3}{k_1}} = \frac{1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_{B_{i-1}} + \Delta X_{A_i} \cdot \Phi_{B_i}}{1 - X_{A_i}}}{1 + \frac{k_3}{k_1}},$$

которое дает такое решение

$$\Phi_{B_i} = \frac{1 - X_{A_i} - \frac{k_2}{k_1} \cdot X_{B_{i-1}}}{\left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right) \cdot (1 - X_{A_i}) + \frac{k_2}{k_1} \cdot \Delta X_{A_i}}$$

Находим через десятиградусные интервалы  $\frac{k_2}{k_1}$  и  $\frac{k_3}{k_1}$ :

T, K	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640
$\frac{k_2}{k_1}$	0,471	0,400	0,342	0,293	0,253	0,220	0,192	0,168	0,147	0,130
$\frac{k_3}{k_1}$	0,053	0,062	0,073	0,085	0,099	0,114	0,131	0,149	0,170	0,192

Далее для каждой секции отыскиваем по приведенной выше формуле температуру, при которой достигается максимум селективности:

$X_A$	$T_{opt}, K$	$\Phi_{B, макс}$
0,05	522	0,93
0,35	604	0,807
0,10	558	0,904
0,40	614	0,788
0,15	567	0,882
0,45	622	0,770
0,20	575	0,862
0,50	630	0,750
0,25	585	0,843
0,55	638	0,729
0,30	595	0,824
0,60	647	0,706

Кривые профиля температур и  $\Phi_{B, макс}$ , в зависимости от степени конверсии, изображены на рис. 1.3. Значение интегральной селективности рассчитываем по площади, ограниченной кривой  $\Phi_{B, макс}$ , осями координат и ординатой  $X_A = 0,60$ , деленной на  $X_A = 0,60$ , что дает  $\Phi_{B, макс}$ .

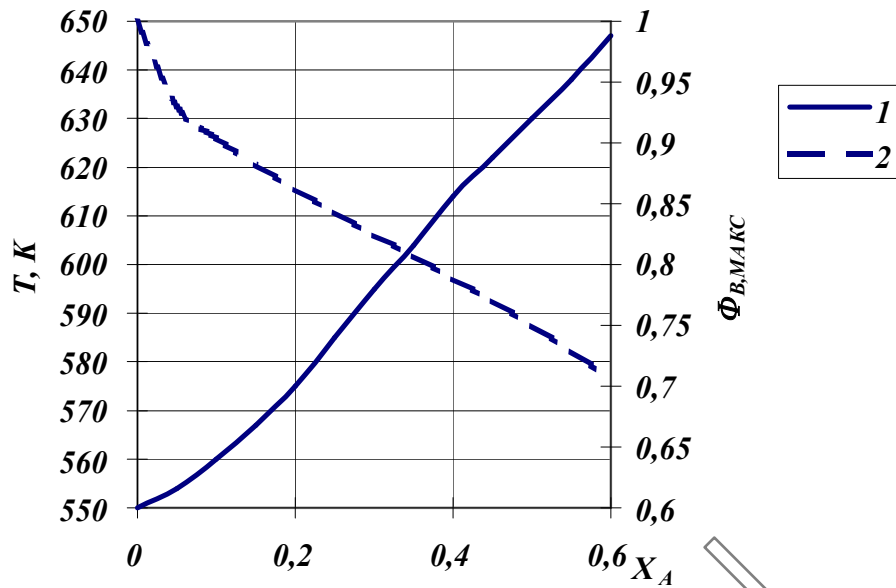


Рис. 1.3. Кривые максимальной селективности (2) и оптимальной по селективности температуры (1)

Для расчета оптимальной температуры при изотермическом режиме процесса используем дифференциальное уравнение

$$\frac{dC_B}{dC_A} = \frac{k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B}{k_1 \cdot C_A - k_3 \cdot C_A} = \frac{1 - \frac{k_2 \cdot C_B}{k_1 \cdot C_A}}{1 + \frac{k_3}{k_1}},$$

при решении которого получаем такое выражение:

$$\Phi_{B, \text{рис}} = \frac{1 - X_A - (1 - X_A)^{\frac{k_2}{k_1} / \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right)}}{\left(\frac{k_2}{k_1} - 1 - \frac{k_3}{k_1}\right) \cdot X_A}.$$

Вычисляем эту величину при нескольких температурах и, построив график (рис. 1.4), находим, что максимум селективности при изотермическом режиме ( $\Phi_{B, \text{макс}} = 0,810$ ) достигается при температуре **603 К**.



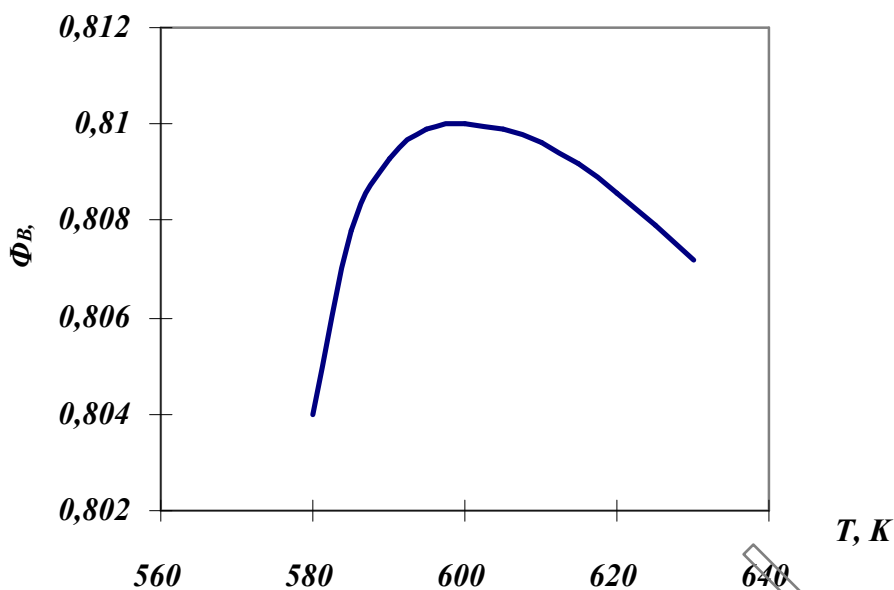
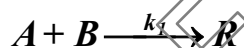


Рис. 1.4. Определение оптимальной по селективности температуры в изотермическом реакторе идеального вытеснения

**Пример 10.** Реакции



проводятся в непрерывно действующем РИС при скорости подачи исходных веществ  $W_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$  и начальной концентрации вещества  $A$ , равной  $C_{A_0} = 0,08 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Начальные концентрации продуктов равны нулю. Константы скорости реакции [в  $\text{с}^{-1}(\text{кмоль}/\text{м}^3)^{-1}$ ]:  $k_1 = 6,0 \cdot 10^{-2}$  и  $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ .

Определить объем реактора, необходимый для получения максимального выхода по продукту  $R$ , при условии избытка вещества  $B$  в исходной смеси ( $C_{B_0} = 4 \cdot C_{A_0}$ ).

**Решение.** Запишем выражения для текущих концентраций исходных веществ и продуктов реакции:

$$C_A = C_{A_0} \cdot (1 - X_A);$$

$$C_R = C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_R;$$

$$C_S = C_{A_0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R),$$

где  $\Phi_R$  - селективность по продукту  $R$ . Для нахождения  $C_B$  составим материальный баланс по продукту  $B$ :

$$C_{B_0} = C_B + C_R + 2 \cdot C_S,$$

откуда

$$C_B = C_{B_0} - C_R - 2 \cdot C_S = \beta \cdot C_{A_0} - C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_R - 2 \cdot C_{A_0} \cdot X_A \cdot (1 - \Phi_R) = \\ = C_{A_0} \cdot [\beta - X_A \cdot (2 - \Phi_R)],$$

где  $\beta = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}$ .

Скорости реакций равны

$$r_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B,$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_B \cdot C_R.$$

Выражение для дифференциальной селективности процесса по продукту **R**

$$\varphi_R = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_B \cdot C_R}{k_1 \cdot C_A \cdot C_B} = \frac{k_1 \cdot C_{A_0} \cdot (1 - X_A) - k_2 \cdot C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_R}{k_1 \cdot C_{A_0} \cdot (1 - X_A)} = \\ = 1 - \frac{k_2 \cdot X_A \cdot \Phi_R}{k_1 \cdot (1 - X_A)}.$$

Для РИС  $\varphi_R = \Phi_R$ , поэтому  $\Phi_R = 1 - \frac{k_2 \cdot X_A \cdot \Phi_R}{k_1 \cdot (1 - X_A)}$ . Решая это уравнение относительно  $\Phi_R$ , получаем  $\Phi_R = \frac{1}{1 + \frac{k_2 \cdot X_A}{k_1 \cdot (1 - X_A)}}$ .

Объем реактора

$$V_P = \frac{W_0 \cdot C_A \cdot X_A}{r_A} = \frac{W_0 \cdot X_A}{k_1 \cdot C_{A_0} \cdot (1 - X_A) [\beta - X_A \cdot (2 - \Phi_R)]}.$$

Пользуясь выведенными уравнениями  $\Phi_R = f(X_A)$ ,  $C_R = f(X_A)$ ,  $V_P = f(X_A)$ , можно найти значение  $X_A$ , при которой наблюдается максимальный выход продукта **R** и соответственно найти объем реактора.

Программа расчета на языке **BASIC**:

```
OPEN "REZALT" FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, "Реакция A + B → R, R + B → S в РИС"
PRINT #1, "      x      ΦR      CR"
DATA 0.08,0.06,0.015,0.002
READ Ca0, k1, k2, V0
Crmax = 0
i = 0
FOR x = 0 TO 1 STEP .001
```

```

i = i + 1
Fr = 1 / (1 + k2 * x / (k1 * (1 - x))) Cr = Ca0 * x * Fr
IF Crmax <= Cr THEN
    Crmax = Cr
    xmax = x
    Frmax = Fr
END IF
IF i = 50 THEN
    i = 0:
    PRINT #1, x; Fr; Cr
NEXT x
PRINT #1, "CRmax="; Crmax, "xmax="; xmax, "FRmax="; Frmax
INPUT "Введите B"; B
Cb0 = B * Ca0 Vr = xmax * V0 / (Ca0 * k1 * (1 - xmax) * (B - xmax * (2 - Frmax)))
PRINT #1, "при B ="; B, "Vp="; Vr
STOP
END

```

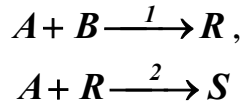
Результаты расчета:  
 Реакция  $A + B \rightarrow R$ ,  $R + B \rightarrow S$  в РИС

x	$\Phi_R$	$C_R$
4.899997E-02	0.9872826	3.870146E-03
9.900002E-02	0.9732649	7.70826E-03
0.1490001	0.9580635	1.142013E-02
0.1990002	0.9415221	1.498905E-02
0.2490003	0.9234551	1.839525E-02
0.2989997	0.9036418	2.161509E-02
0.3489991	0.8818156	2.462022E-02
0.3989984	0.8576533	2.737618E-02
0.4489978	0.8307589	2.984071E-02
0.4989971	0.8006411	3.196141E-02
0.5489965	0.7666833	3.367252E-02
0.5989959	0.7281014	3.489038E-02
0.6489952	0.6838818	3.550688E-02
0.6989946	0.6326912	3.537982E-02
0.7489939	0.5727404	3.431832E-02
0.7989933	0.50157	3.206009E-02
0.8489926	0.4157056	2.823448E-02
0.898992	0.3100726	2.230022E-02
0.9489914	0.1769557	1.343436E-02
0.9989907	4.024955E-03	3.216714E-04

$C_{Rmax} = 3.555554E-02$ ;  $x_{max} = 0.666995$ ;  $F_{rmax} = 0.6663382$ .

при  $B = 4$   $V_p = 0.26831$ .

**Пример 11.** В РИВ, работающем непрерывно, объемом  $0,9 \text{ м}^3$  протекают 2 реакции:



где  $R$  - продукт реакции;  $S$  - побочный продукт.

Константы скорости:  $k_1 = 0.0009 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ;  $k_2 = 0.0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Концентрации исходных веществ на входе в аппарат  $C_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ . В процессе реакции плотность реакционной массы не меняется.

Определить степень конверсии исходного вещества  $A$ , при которой достигается максимальный выход продукта  $R$ ; максимальный выход продукта  $R$ ; скорость подачи исходных реагентов.

**Решение.** Концентрации веществ на выходе из реактора:

$$C_A = C_{A_0} \cdot (1 - X_A); \quad C_R = C_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_R;$$
$$C_S = (C_{A_0} - C_A - C_R) / 2; \quad C_B = C_{B_0} - C_R - C_S.$$

где  $\Phi_R$  - интегральная селективность процесса по продукту  $R$ .

Для РИВ интегральную селективность процесса можно определить по формуле

$$\Phi_R^A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \varphi_R^A dX_A,$$

где  $\varphi_R^A$  - дифференциальная селективность процесса по продукту  $R$ .

Дифференциальная селективность процесса по продукту  $R$

$$\varphi_R^A = \frac{r_R}{r_A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2},$$

где  $r_R$  и  $r_A$  - скорости образования продукта  $R$  и расходования исходного вещества  $A$  соответственно.

$$\text{Скорости реакций: } r_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B; \quad r_2 = k_2 \cdot C_B \cdot C_R.$$

$$\text{Выход продукта } R \quad X_R = X_A \cdot \Phi_R.$$

$$\text{Скорость подачи исходных реагентов } W_0 = \frac{V_R}{C_{A,0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}}.$$

Получить аналитическое решение для  $\Phi_R$  и  $W_0$  затруднительно. Поэтому воспользуемся численным методом. Алгоритм вычислений следующий.

1. Примем значения подинтегральных функций  $\varphi_R^A$  и  $1/r_A$  при  $X_A = 0$ :  $\varphi_R^A(0) = 1$ ;  $1/r_A(0) = 1$ .

2. Делаем шаг по степени конверсии  $X_A$ :  $X_A(i) = X_A(i-1) + \Delta X_A$ . Значение  $\Delta X_A$  принимаем в пределах  $0,001 \div 0,01$ .

3. Вычисляем последовательно значения  $C_A, C_R, C_S, C_B, r_1, r_2, r_A, \varphi_R, 1/r_A$  по вышеприведенным формулам.

4. Вычисляем значения интегралов  $\int_0^{X_A} \varphi_R^A \cdot dX_A$  и  $\int_0^{X_A} \frac{1}{r_A} \cdot dX_A$ , используя метод трапеций.

5. Рассчитываем выход продукта  $R$   $X_R$  и объемную скорость подачи исходного сырья  $W_0$ .

6. Проверяем, достигнут ли максимум по  $X_R$ . Если "да", то запоминаем оптимальные значения  $X_R, X_A, W_0$ .

7. Проверяем условие завершения расчетов  $X_A \leq 1$ . Если "нет", то возвращаемся к п. 2.

8. Выводим на печать результаты расчетов.

Ниже приведена программа на языке Бейсик, реализующая приведенный алгоритм вычислений.

```
CLS
K1 = .0009: K2 = .0011: Ca0 = 1: Cb0 = 1: Vr = .9
dFR = 1: FR = 1: integralF = 0: integralR = 0
interval = .05: maxCR = 0
PRINT " XA  CA  CR  CS "
FOR XA = .001 TO .999 STEP .001
  CA = Ca0 * (1 - XA)
  CR = Ca0 * XA * FR
  CS = (Ca0 - CA - CR) / 2
  CB = Cb0 - CR - CS
  R1 = K1 * CA * CB: R2 = K2 * CA * CR: Ra = R1 + R2
  dFR1 = (R1 - R2) / Ra
  integralF = integralF + (dFR + dFR1) / 2 * .001
  FR = integralF / XA
  dFR = dFR1
  CR = Ca0 * XA * FR
  CS = (Ca0 - CA - CR) / 2
  CB = Cb0 - CR - CS
  R1 = K1 * CA * CB: R2 = K2 * CA * CR: Ra = R1 + R2
  integralR = integralR + .001 / Ra
  W0 = Vr / (Ca0 * integralR)
  xR = XA * FR
  IF XA < interval GOTO 1
```

```

PRINT USING " #.##"; XA;
PRINT USING " #.###"; CA;
PRINT USING " #.###"; CR;
PRINT USING " #.###"; CS
interval = interval + .05
1 :
IF xR > maxCR THEN
maxCR = xR: Xopt = XA: CAo = CA: CSo = CS
Wo = W0: CBo = CB
END IF
NEXT XA
PRINT "Максимальный выход продукта R    xR="; maxCR
PRINT "наблюдается при степени конверсии XA="; Xopt
PRINT "Объемная скорость подачи, м3/с    W0="; Wo
PRINT "Концентрации остальных продуктов CS="; CSo
PRINT"CB="; CBo
PRINT"CA="; CAo
END

```

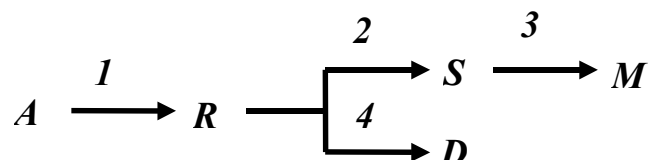
Результаты расчета:

<i>XA</i>	<i>CA</i>	<i>CR</i>	<i>CS</i>
0.05	0.949	0.048	0.002
0.10	0.900	0.089	0.006
0.15	0.850	0.126	0.012
0.20	0.800	0.159	0.021
0.25	0.750	0.188	0.031
0.30	0.699	0.214	0.044
0.35	0.649	0.236	0.057
0.40	0.599	0.256	0.073
0.45	0.549	0.273	0.089
0.50	0.499	0.287	0.107
0.55	0.449	0.299	0.126
0.60	0.399	0.309	0.146
0.65	0.349	0.317	0.167
0.70	0.299	0.323	0.189
0.75	0.249	0.328	0.212
0.80	0.199	0.330	0.235
0.85	0.149	0.331	0.260
0.90	0.099	0.331	0.285
0.95	0.049	0.329	0.311

Максимальный выход продукта  $R$   
наблюдается при степени конверсии  
Объемная скорость подачи,  $m^3/c$   
Концентрации остальных продуктов

$xR = .3313957$   
 $X_A = .8569925$   
 $W_0 = 3.795746E-04$   
 $CS = .2627984$   
 $CB = .4058059$   
 $CA = .1430075$

**Пример 12.** Определить объем непрерывного реактора идеального смешения, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



получить максимальную относительную концентрацию продукта  $S$  при скорости подачи  $W_0 = 0.0041 m^3/c$ . Найти при этом степень превращения исходного вещества  $A$  и суммарную относительную концентрацию остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют. Принять константы скорости реакций:

$$k_1 = 0.001 c^{-1}; k_2 = 0.0014 c^{-1}; k_3 = 0.002 c^{-1}; k_4 = 0.0016 c^{-1}.$$

**Решение.** Относительные концентрации исходного вещества  $A$  и продуктов реакции на выходе из реактора:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - X_A; \quad \frac{C_R}{C_{A_0}} = X_A \cdot \Phi_R; \quad \frac{C_S}{C_{A_0}} = X_A \cdot \Phi_S,$$

где  $X_A$  - степень конверсии исходного вещества  $A$ ;  $\Phi_R$  и  $\Phi_S$  - интегральные селективности процесса по продуктам  $R$  и  $S$  соответственно.

Для РИС интегральная селективность равна дифференциальной. Принимая это во внимание, получаем

$$\Phi_R = \frac{r_1 - r_2 - r_4}{r_1} = \frac{k_1 \cdot (1 - X_A) - \Phi_R \cdot X_A \cdot (k_2 + k_4)}{k_1 \cdot (1 - X_A)},$$

$$\Phi_S = \frac{r_2 - r_3}{r_1} = \frac{X_A \cdot (k_2 \cdot \Phi_R - k_3 \cdot \Phi_S)}{k_1 \cdot (1 - X_A)}.$$

Решение этой системы уравнений относительно неизвестных  $\Phi_R$  и  $\Phi_S$  аналитически довольно затруднительно, поэтому используем для этого численный метод.

Подпрограмма *Urawnenie* решения уравнений вида  $x = F(x)$  приведена в *Приложении*.

Ниже приведена программа на языке *BASIC* решения данного примера:

*DECLARE FUNCTION F! (x!, NF)*

```

DECLARE SUB urawnenie (x!, x1!, NF)
CLS
K1 = .001: K2 = .0014
K3 = .002: K4 = .0016: REM [все константы 1/с]
W0 = .0041: REM [куб. м/с]
FR = 1: FS = 0
interval = .05: maxCS = 0
PRINT " XA  CA  CR  CS  Сумма CM и CD"
  FOR XA = .001 TO .8 STEP .001
    CALL urawnenie(FR, FFR, 1)
    CALL urawnenie(FS, FFS, 2)
    V = W0 * XA / (K1 * (1 - XA))
    FS = FFS
    FR = FFR
    CA = 1 - XA
    CS = XA * FFS
    CR = XA * FFR
    SummaCMD = XA * (1 - FFR - FFS)
    IF XA < interval GOTO 1
    PRINT USING " ###"; XA;
    PRINT USING " ####"; CA;
    PRINT USING " ####"; CR;
    PRINT USING " ####"; CS;
    PRINT USING " ####"; SummaCMD
    interval = interval + .05
1:
  IF CS > maxCS THEN
    maxCS = CS: Xopt = XA: CAo = CA: CRo = CR
    Vo = V: SummaMD = SummaCMD
  END IF
NEXT XA
PRINT "Максимальная отн. концентрация продукта S CS="; maxCS
PRINT "наблюдается при степени конверсии XA="; Xopt
PRINT "Объем реактора при этих условиях V="; Vo
PRINT "Концентрации остальных продуктов CR="; CRo
PRINT "
Сумма M u D ="; SummaMD
PRINT "
CA="; CAo
STOP
END

```

```

FUNCTION F (x, NF)

```



```

SHARED K1, K2, K3, K4, XA, FFR
SELECT CASE NF
CASE 1
  F = (K1 * (1 - XA) - XA * x * (K2 + K4)) / (K1 * (1 - XA))
CASE 2
  F = XA * (K2 * FFR - K3 * x) / (K1 * (1 - XA))
END SELECT
END FUNCTION

```

Результаты расчета:

<i>XA</i>	<i>CA</i>	<i>CR</i>	<i>CS</i>	Сумма <i>CM</i> и <i>CD</i>
0.05	0.949	0.044	0.003	0.004
0.10	0.900	0.075	0.010	0.015
0.15	0.850	0.098	0.018	0.034
0.20	0.800	0.114	0.027	0.059
0.25	0.750	0.125	0.035	0.090
0.30	0.699	0.131	0.043	0.127
0.35	0.649	0.134	0.049	0.168
0.40	0.599	0.133	0.053	0.214
0.45	0.549	0.130	0.057	0.264
0.50	0.499	0.125	0.058	0.318
0.55	0.449	0.118	0.059	0.375
0.60	0.399	0.109	0.057	0.435
0.65	0.349	0.099	0.054	0.498
0.70	0.299	0.087	0.050	0.563
0.75	0.249	0.075	0.045	0.631

Максимальная относительная концентрация продукта *S*  $CS=5.864469E-02$   
 наблюдается при степени конверсии  $XA= .5319967$ .  
 Объем реактора при этих условиях  $V= 4.660622$ .  
 Концентрации остальных продуктов  $CR= .1206284$ ;  
 Сумма  $CM$  и  $CD= .3527237$ ;  
 $CA= .4680033$ .

### 1.3. Задания

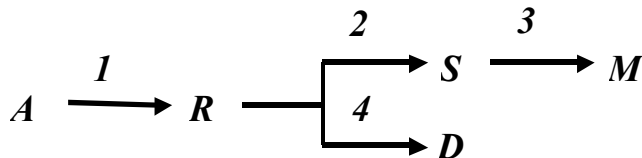
1. Жидкофазная реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S$  протекает в реакторе идеального смешения без изменения плотности реакционной массы.

Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,01 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,024 \text{ c}^{-1}$ . В начальный момент времени концентрации *R* и *S* равны нулю. Определить максимальную относительную концентрацию продукта *R*; степень конверсии исходного

вещества  $A$  и относительную концентрацию продукта  $S$  при максимальном выходе продукта  $R$ .

**Ответ:** 0,154; 0,392; 0,238.

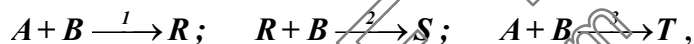
2. Определить объем непрерывного РИС, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



получить максимальную относительную концентрацию продукта  $R$  при скорости подачи  $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$ . Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0014 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_3 = 0,002 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_4 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$ . Найти при этом степень превращения  $X_A$  и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

**Ответ:**  $C_R = 0,134$ ;  $X_A = 0,366$ ;  $V = 2,37 \text{ м}^3$ ;  
 $C_S = 0,0502$ ;  $C_A = 0,634$ ;  $C_M + C_D = 0,182$ .

3. В реакторе идеального смешения протекают 3 реакции:

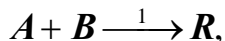


уравнения скоростей которых имеют следующие выражения:  $r_R = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$ ;  $r_S = k_2 C_R C_B$ ;  $r_T = k_3 C_A C_B$ . Известны константы скорости этих реакций, которые равны соответственно [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]  $k_1 = 0,021$ ;  $k_2 = 0,018$ ;  $k_3 = 0,005$ . Процесс проводится при начальных концентрациях исходных веществ  $A$  и  $B$ , равных  $C_{A,0} = 2,0 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $C_{B,0} = 2,3 \text{ кмоль/м}^3$ . В исходной смеси продукты реакции отсутствуют. Плотность реакционной смеси не изменяется.

Определить максимальную производительность реактора по продукту  $R$ , если скорость подачи вещества равна  $W_0 = 0,005 \text{ м}^3/\text{с}$  и концентрации веществ  $A$ ,  $B$  и  $R$  на выходе из реактора при максимальной производительности реактора по продукту  $R$ .

**Ответ:** 0,00241 кмоль/с; 0,908 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,807 кмоль/м<sup>3</sup>; 0,481 кмоль/м<sup>3</sup>.

4. В РИС объемом  $0,9 \text{ м}^3$ , работающем непрерывно, протекают 2 реакции:



где  $R$  - продукт реакции;  $S$  - побочный продукт. Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,0009 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ;  $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Концентрации исходных веществ на входе в реактор:  $C_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ .

Определить степень конверсии исходного вещества  $A$ , при которой достигается максимальный выход продукта  $R$ ; максимальный выход продукта  $R$ ; скорость подачи исходных реагентов.

**Ответ:**  $0,724; 0,226; 0,000247 \text{ м}^3/\text{с}$ .

5. Жидкофазная реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} M$  протекает в непрерывном РИВ объемом  $V = 1,8 \text{ м}^3$  без изменения плотности реакционной массы.

Константы скорости:  $k_1 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0024 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_3 = 0,0008 \text{ с}^{-1}$ .

Определить степень конверсии исходного вещества  $A$ , при которой наблюдается максимальная относительная концентрация продукта  $R$  на выходе из реактора; скорость подачи вещества  $A$  в реактор при этих условиях.

**Ответ:**  $C_R = 0,296$ ;  $X_A = 0,560$ ;  $W_0 = 0,00356 \text{ м}^3/\text{с}$ .

6. В реакторе идеального вытеснения, объемом  $V = 1,8 \text{ м}^3$  проходит реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} M$ .

Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,0016$ ;  $k_2 = 0,0024$ ;  $k_3 = 0,0008$ .

На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта  $S$ ; степень превращения исходного вещества  $A$  и скорость подачи вещества  $A$  в реактор при этих условиях.

**Ответ:**  $0,445$ ;  $0,890$ ;  $0,00131 \text{ м}^3/\text{с}$ .

7. В реакторе идеального смешения объемом  $V = 1,8 \text{ м}^3$  проходит реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} M$ .

Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,0016$ ;  $k_2 = 0,0024$ ;  $k_3 = 0,0008$ .

На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта  $R$ ; степень превращения исходного вещества  $A$  и скорость подачи вещества  $A$  в реактор при этих условиях.

**Ответ:**  $0,202$ ;  $0,449$ ;  $0,00353 \text{ м}^3/\text{с}$ .

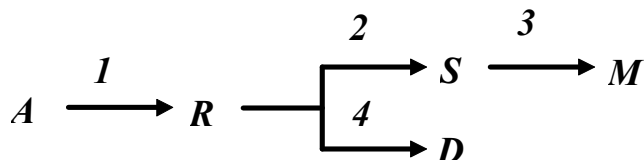
8. В реакторе идеального смешения объемом  $V = 1,8 \text{ м}^3$  проходит реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} M$ .

Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,0016$ ;  $k_2 = 0,0024$ ;  $k_3 = 0,0008$ . На входе в реактор концентрации веществ  $R$ ,  $S$  и  $M$  равны нулю. Изменения плотности реакционной массы не происходит.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта  $S$ ; степень превращения исходного вещества  $A$  и скорость подачи вещества  $A$  в реактор при этих условиях.

**Ответ:**  $0,251; 0,695; 0,00126 \text{ м}^3/\text{с}$ .

9. Определить объем непрерывного РИВ, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции

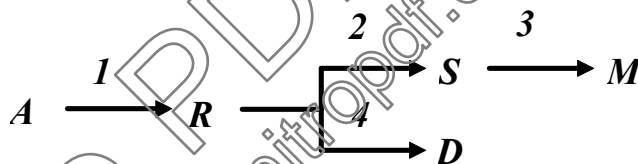


получить максимальную относительную концентрацию продукта  $R$  при скорости подачи  $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,001$ ;  $k_2 = 0,0014$ ;  $k_3 = 0,002$ ;  $k_4 = 0,0016$ . Найти при этом степень превращения  $X_A$  и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

**Ответ:**  $C_R = 0,192$ ;  $X_A = 0,422$ ;  $V = 2,25 \text{ м}^3$ ;  $C_S = 0,072$ ;  $C_A = 0,578$ ;  $C_M + C_D = 0,158$ .

10. Определить объем непрерывного РИВ, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



получить максимальную относительную концентрацию продукта  $S$  при скорости подачи  $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,001$ ;  $k_2 = 0,0014$ ;  $k_3 = 0,002$ ;  $k_4 = 0,0016$ . Найти при этом степень превращения  $X_A$  и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

**Ответ:**  $C_S = 0,104$ ;  $X_A = 0,666$ ;  $V = 4,5 \text{ м}^3$ ;  $C_R = 0,148$ ;  $C_A = 0,334$ ;  $C_M + C_D = 0,414$ .

11. Жидкофазная реакция  $A \rightarrow R \rightarrow S$ , в которой продуктом является вещество  $R$ , протекает в реакторе идеального вытеснения без изменения плотности реакционной массы. Константы скорости реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,024$ . В начальный момент времени концентрации  $R$  и  $S$  равны нулю.

Определить максимальную относительную концентрацию продукта  $R$ ; степень конверсии исходного вещества  $A$  и относительную концентрацию продукта  $S$  при максимальном выходе продукта  $R$ .

**Ответ:**  $0,223; 0,465; 0,242$ .

12. Реакция  $A \rightarrow R \rightarrow S$  проводится в реакторе идеального смешения с рециклом (рис. 1.5). Константы скорости реакции ( $c^{-1}$ )  $k_1=0,0037$ ;  $k_2=0,0024$ . Объем реактора  $V = 1,0 \text{ м}^3$ . Исходная концентрация вещества  $A$   $C_{A,00}=1,0 \text{ кмоль/м}^3$ . Производительность системы по исходному веществу  $F_{A,00}=0,00125 \text{ кмоль/с}$ . В исходной смеси продукты отсутствуют. На узле разделения полностью отделяются продукты от непрореагировавшего вещества  $A$ .

Реакционный узел работает таким образом, что достигается максимальная концентрация продукта  $R$  в реакционной смеси.

Определить отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи; производительность системы по продукту; концентрацию вещества  $A$  на входе в реактор, на выходе из реактора, в рециркуляте.

Ответ:  $1,383$ ;  $0,000692 \text{ кмоль/с}$ ;  
 $0,757 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $0,338 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $0,400 \text{ кмоль/м}^3$ .

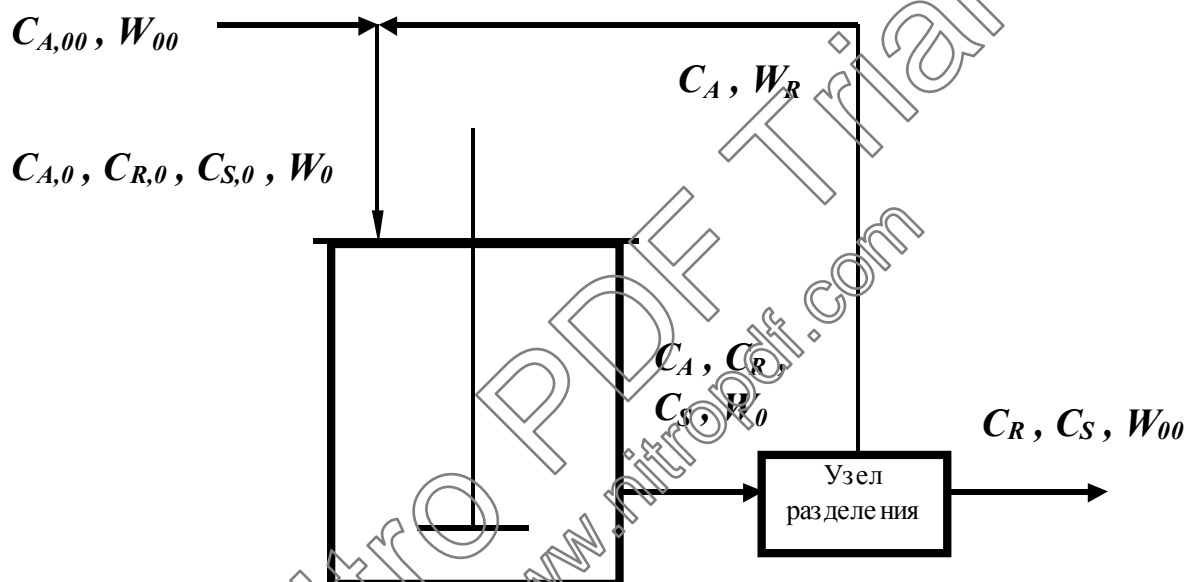
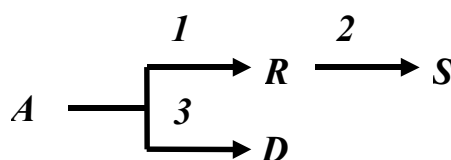


Рис. 1.5. Проточный реактор идеального смешения с рециклом

13. В непрерывнодействующем реакторе идеального вытеснения проходит реакция



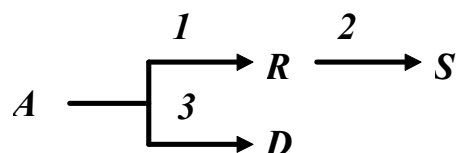
где  $R$  - продукт реакции.

Константы скорости реакций ( $c^{-1}$ ):  $k_1 = 0,00021$ ;  $k_2 = 0,00035$ ;  $k_3=0,00018$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Определить относительную максимальную концентрацию продукта  $R$ ; степень превращения исходного вещества  $A$ ; относительные концентрации остальных продуктов.

**Ответ:**  $0,209$ ;  $0,651$ ;  $C_S = 0,142$ ;  $C_D = 0,300$ .

14. В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проходит реакция



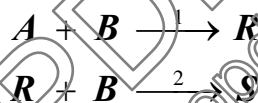
где  $R$  - продукт реакции.

Константы скорости реакций ( $c^{-1}$ ):  $k_1 = 0.00021$ ;  $k_2 = 0.00035$ ;  $k_3 = 0.00018$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакций равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

Определить относительную максимальную концентрацию продукта  $R$ ; степень превращения исходного вещества  $A$ ; относительные концентрации остальных продуктов.

**Ответ:**  $0,142$ ;  $0,514$ ;  $C_S = 0,135$ ;  $C_D = 0,237$ .

15. Реакции



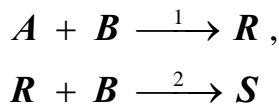
протекают в реакторе идеального вытеснения.

Константы скорости [ $л^3/(кмоль \cdot с)$ ]:  $k_1 = 0,0352$ ;  $k_2 = 0,0812$ . Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A,0} = 0,037$  кмоль/ $л^3$ ;  $C_{B,0} = 0,081$  кмоль/ $л^3$ .

Определить максимальный выход продукта  $R$ ; концентрации остальных веществ при его максимальном выходе.

**Ответ:**  $0,228$ ;  $C_A = 0,01954$ ;  $C_B = 0,05452$ ;  $C_R = 0,00845$ ;  $C_S = 0,00902$ .

16. Реакции



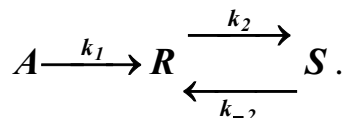
протекают в реакторе идеального смешения.

Константы скорости [ $л^3/(кмоль \cdot с)$ ]:  $k_1 = 0,0352$ ;  $k_2 = 0,0812$ . Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A,0} = 0,037$  кмоль/ $л^3$ ;  $C_{B,0} = 0,081$  кмоль/ $л^3$ .

Определить максимальный выход продукта  $R$ ; концентрации остальных веществ при максимальном выходе продукта  $R$ .

**Ответ:**  $0,158$ ;  $C_A = 0,02231$ ;  $C_B = 0,05745$ ;  $C_R = 0,00583$ ;  $C_S = 0,00886$ .

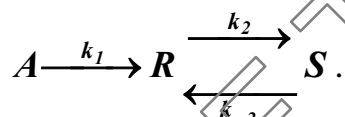
17. В реакторе идеального вытеснения объемом  $1,1 \text{ м}^3$  протекает реакция



Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0,0036$ ;  $k_3 = 0,0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется. Найти максимальный выход по продукту  $R$  и скорость подачи исходного вещества  $A$ .

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

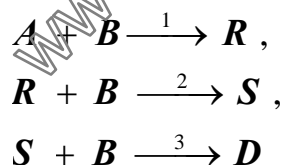
18. В реакторе идеального смешения объемом  $1,1 \text{ м}^3$  протекает реакция



Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0,0036$ ;  $k_3 = 0,0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется. Найти максимальный выход по продукту  $R$  и скорость подачи исходного вещества  $A$ .

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

19. Реакции

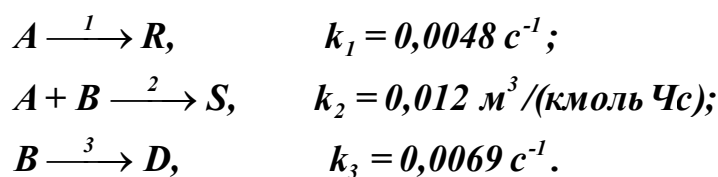


протекают в непрерывнодействующем РИВ.

Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ]:  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{A_0} = C_{B_0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется. Найти максимальный выход по продукту  $R$  и степень конверсии исходного вещества  $A$ .

**Ответ:**  $0,250$ ;  $0,500$ .

20. В РИС проводится процесс

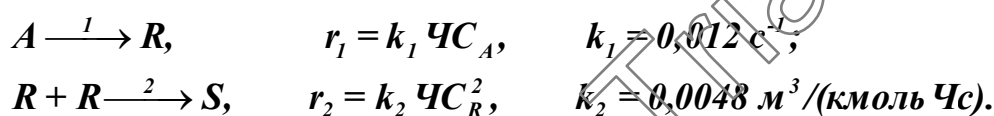


Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A_0} = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B_0} = 1,0 \text{ кмоль/м}^3$ . В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Определить максимальный выход по продукту  $S$ ; степень превращения исходного вещества  $A$ .

**Ответ: 0,285; 0,610.**

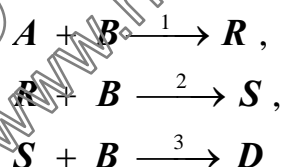
21. В реакторе идеального вытеснения объемом  $4 \text{ м}^3$  проводятся реакции



Начальная концентрация вещества  $A$   $C_{A_0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ . В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют. Определить максимальный выход продукта  $R$ , степень конверсии и скорость подачи исходного вещества в реактор, при которой достигается максимальный выход продукта  $R$ .

**Ответ: 0,624; 0,813; 0,0286 м<sup>3</sup>/с.**

22. Реакции

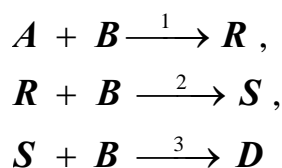


протекают в непрерывнодействующем РИВ.

Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ]:  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{B_0} = 2 \text{ Ч} C_{A_0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется. Найти максимальный выход по продукту  $S$  и степень конверсии исходного вещества  $A$ .

**Ответ: 0,148; 0,666.**

23. Реакции



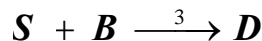
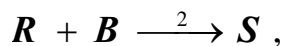
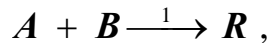


протекают в непрерывнодействующем РИС.

Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ]:  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{A_0} = C_{B_0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется. Найти максимальный выход по продукту  $R$  и степень конверсии исходного вещества  $A$ .

**Ответ: 0,172; 0,414.**

#### 24. Реакции



протекают в непрерывнодействующем РИС.

Константы скорости [ $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ]:  $k_1 = 0,01$ ;  $k_2 = 0,02$ ;  $k_3 = 0,03$ . На входе в реактор  $C_{B_0} = 2 C_{A_0}$ , а концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется. Найти максимальный выход по продукту  $S$  и степень конверсии исходного вещества  $A$ .

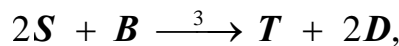
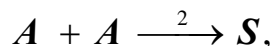
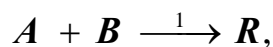
**Ответ: 0,084; 0,532.**

25. Для РИС, в котором протекает реакция:  $A \xrightarrow{k_1} R \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} S$ , найти

максимальный выход по продукту  $R$  и объем реактора при скорости подачи исходного реагента  $A$   $W_0 = 0,0045 \text{ м}^3/\text{с}$ . Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1=0,0082$ ;  $k_2=0,0036$ ;  $k_{-2}=0,0014$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется.

**Ответ: 0,404; 1,28 м<sup>3</sup>.**

26. В реакторе идеального смешения проходят реакции:

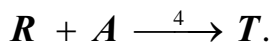
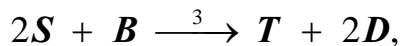
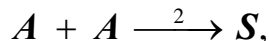
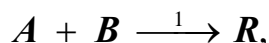


Начальные концентрации веществ:  $C_{A,0} = 2,0 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B,0} = 1,7 \text{ кмоль/м}^3$ ; объемная скорость подачи исходных веществ  $W_0 = 0,01 \text{ м}^3/\text{с}$ . Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов на входе в реактор равны нулю.

Константы скорости реакций [ $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ]:  $k_1=0,021$ ,  $k_2=0,018$ ;  $k_3=0,01$ ;  $k_4=0,005$ .

Определить объем реактора, необходимый для того, чтобы обеспечить максимальную производительность реактора [кмоль/с] по веществу  $R$ .

27. В реакторе идеального смешения проходят реакции:

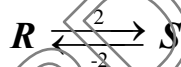
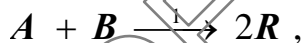


Начальные концентрации веществ:  $C_{A,0} = 2,0$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{B,0} = 1,7$  кмоль/м<sup>3</sup>; объемная скорость подачи исходных веществ  $W_0 = 0,01$  м<sup>3</sup>/с. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов на входе в реактор равны нулю.

Константы скорости реакций [(м<sup>3</sup>/(кмоль·с))]:  $k_1=0,021$ ;  $k_2=0,018$ ;  $k_3=0,01$ ;  $k_4=0,005$ .

Определить объем реактора, необходимый для того чтобы обеспечить максимальную производительность реактора [кмоль/с] по веществу  $S$ .

28. Реакции



проводится в реакторе идеального вытеснения с рециклом (рис. 1.6)

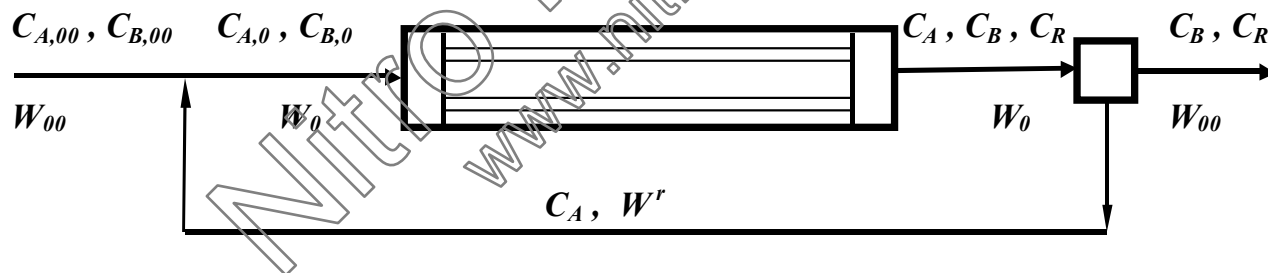


Рис. 1.6. Реактор идеального вытеснения с рециклом

Константы скорости реакций:  $k_1=0,002$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с);  $k_2=0,0032$  с<sup>-1</sup>;  $k_{-2}=0,0008$  с<sup>-1</sup>. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентрации продуктов в исходной смеси равны нулю. Объем реактора  $V_P=1,6$  м<sup>3</sup>. Начальные концентрации исходных веществ:  $C_{A,00}=1,05$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{B,00}=2,40$  кмоль/м<sup>3</sup>. Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи  $W^r/W_0$  равно 0,2.

Определить объемную скорость подачи исходной смеси, при которой достигается максимальный выход по продукту  $R$ .

## 2. РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 2.1. Основные понятия, определения, расчетные формулы

*Уравнения, связывающие константу равновесия с составом равновесной смеси*

*Идеальная газовая смесь*

$$K_p = \prod p_{ip}^{v_i}, \quad K_P = K_P(T); \quad (2.1)$$

$$K_c = \prod c_{ip}^{v_i}, \quad K_C = K_C(T); \quad (2.2)$$

$$K_N = \prod N_{ip}^{v_i}, \quad K_N = K_N(T), \quad (2.3)$$

где  $K_P$ ,  $K_C$ ,  $K_N$  - константы равновесия, выраженные через парциальные давления, мольно-объемные концентрации, мольные доли соответственно;  $v_i$  - стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед  $i$ -ым компонентом.

Константы равновесия, выраженные через парциальные давления компонентов газовой смеси, связаны с константами  $K_C$ ,  $K_N$  соотношениями

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\sum v_i} = K_N \cdot \left( \frac{P}{\sum N} \right)^{\sum v_i}, \quad (2.4)$$

где  $\sum N$  - сумма числа молей компонентов в равновесной газовой смеси;  $\sum v_i$  - сумма стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции, взятых с соответствующими знаками (для продуктов - "+", для исходных веществ - "-").

*Реальная газовая смесь*

$$K_f = \prod f_{ip}^{v_i}, \quad K_F = K_F(T), \quad (2.5)$$

где  $f_i$  - летучесть  $i$ -го компонента в равновесной смеси.

*Идеальный раствор*

$$K_{N^{жс}} = \prod N_{ip}^{жс v_i}, \quad K_N^{жс} = K_N^{жс}(T), \quad (2.6)$$

где  $N_i^{жс} = \frac{c_i^{жс}}{\sum c_i^{жс}}$ ;

$$K_{c^{жс}} = K_{N^{жс}} \cdot (\sum c_i^{жс})^{-\sum v_i}, \quad K_C^{жс} = K_C^{жс}(T). \quad (2.7)$$

*Реальный раствор*

$$K_a = \prod a_{ip}^{v_i}, \quad K_a = K_a(T), \quad (2.8)$$

где  $a_i$  - активность  $i$ -го компонента в равновесной смеси.

## Уравнение изотермы для химической реакции

### Идеальная газовая смесь

$$\Delta G = RT \left( \ln \prod p_i^{v_i} - \ln K_p \right); \quad T, p - \text{const}; \quad (2.9)$$

$$\Delta F = RT \left( \ln \prod c_i^{v_i} - \ln K_c \right); \quad T, V - \text{const}; \quad (2.10)$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  - изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), изохорно-изотермического потенциала (энергии Гельмгольца) соответственно в результате реакции,  $\text{кДж/кмоль}$ .

### Реальная газовая смесь

$$\Delta G = RT \left( \ln \prod f_i^{v_i} - \ln K_f \right). \quad (2.11)$$

**Стандартное состояние** - состояние вещества в виде идеального газа, жидкости, твердого вещества при любой температуре и давлении  $p^0 = 101325 \text{ Па}$  (1 атм.).

Уравнение изотермы (2.9) для случая, когда в исходной смеси присутствуют реагирующие вещества с парциальными давлениями, равными стандартному  $p^0$ , имеет вид

$$\Delta G^0 = RT \left( \ln \prod (p^0)^{v_i} - \ln K_p \right) = -RT \ln \prod \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{v_i} = -RT \ln \frac{K_p}{(p^0)^{\sum v_i}}, \quad (2.12)$$

здесь  $p_i$  - равновесное парциальное давление  $i$ -го вещества;  
 $\prod (p_i / p^0)^{v_i} = K_p^0$  - стандартная константа образования,

$$K_p = K_p^0 \cdot (p^0)^{\sum v_i}. \quad (2.13)$$

### Расчет констант равновесия

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_p^0, \quad (2.14)$$

где  $\Delta G_T^0$  - стандартная энергия Гиббса реакции

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0. \quad (2.15)$$

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

$$\Delta G_{об}^0 = \Delta H_{об}^0 - T \cdot \Delta S_{об}^0 \quad (2.16)$$

или логарифмов стандартных констант равновесия образования соединений:

$$\ln K_{p,об}^0 = -\Delta G_{об}^0 / RT. \quad (2.17)$$

По величинам  $\Delta G_{об}^o$  или  $\ln K_{p,об}^o$  компонентов реагирующей смеси легко найти  $\Delta G^o$  или  $K_p^o$  для реакции

$$\Delta G^o = \sum v_i \cdot \Delta G_{об,i}^o, \quad (2.18)$$

$$\lg K_p^o = \sum v_i \cdot \lg K_{p,об,i}^o. \quad (2.19)$$

**Зависимость констант равновесия от температуры:**

$$\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ (уравнение изобары),} \quad (2.20)$$

$$\left( \frac{d \ln K_p^o}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2}. \quad (2.20a)$$

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

$$\ln \frac{K_{p,T_2}^o}{K_{p,T_1}^o} = \frac{\Delta H_T^o}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad T_1 \leq T \leq T_2; \quad (2.21)$$

$$\ln \frac{K_{p,T_2}^o}{K_{p,T_1}^o} = \frac{\Delta H_{298}^o}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad T_1 \leq 298 \text{ K} \leq T_2. \quad (2.21a)$$

При подстановке в уравнение (2.21a)  $T_1 = 298 \text{ K}$ , с учетом уравнения изотермы, получим выражение

$$\ln K_p = \frac{1}{298 \cdot R} \cdot (\Delta H_{298}^o - \Delta G_{298}^o) - \frac{\Delta H_{298}^o}{RT} \quad (2.22)$$

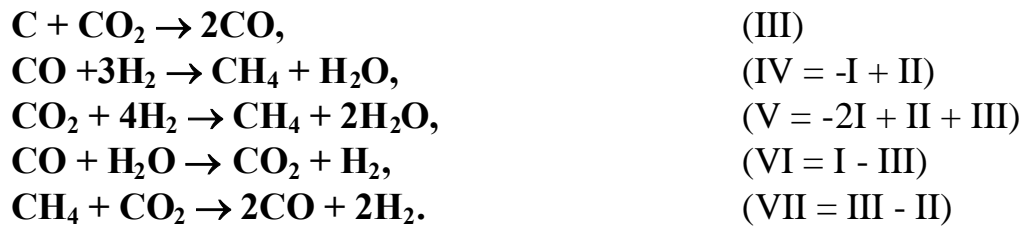
## 2.2. Примеры

**Пример 1.** В реакторе кипящего слоя проводят газификацию каменного угля смесью  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{CO}_2$  при температуре  $850^\circ\text{C}$  и давлении  $0.101325 \text{ МПа}$  ( $1 \text{ атм}$ ). Найти соотношение  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси, при котором отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в покидающем реактор газе равно  $1,1:1$ .

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

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





Из этих семи реакций только три независимы; выше показано, какие комбинации реакций I-III позволяют получить реакции IV-VII. Поэтому при термодинамическом анализе достаточно рассмотреть равновесие только реакций I-III. Для расчета равновесного состава можно использовать метод, описанный в [10].

Примем, что в исходной газовой смеси содержится  $1$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha$  кмоль  $\text{CH}_4$ ,  $\beta$  кмоль  $\text{CO}_2$ . Обозначим степень конверсии по реакции I через  $X_1$ ; степень конверсии по реакции II -  $X_2$ ; степень конверсии по реакции III -  $X_3$ .

Составим таблицу материального баланса (табл 2.1).

Таблица 2.1

Наименование компонента	Исходная смесь, кмоль	Равновесная смесь, кмоль
CO	—	$x_1 + 2X_3$
H <sub>2</sub>	—	$x_1 - 2X_2$
CH <sub>4</sub>	$\alpha$	$\alpha + X_2$
CO <sub>2</sub>	$\beta$	$\beta - X_3$
H <sub>2</sub> O	$1$	$1 - X_1$
$\Sigma$	$1 + \alpha + \beta$	$1 + \alpha + \beta + X_1 + X_3 - X_2$

Константы равновесия реакций

$$K_{p,1} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_{p,2} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}, \quad K_{p,3} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}},$$

где  $p_{\text{CO}} = p_0 \cdot \frac{x_1 + 2x_3}{1 + \alpha + \beta + x_1 - x_2 + x_3}$ ;

$$p_{\text{H}_2} = p_0 \cdot \frac{x_1 - 2x_2}{1 + \alpha + \beta + x_1 - x_2 + x_3};$$

$$p_{\text{CH}_4} = p_0 \cdot \frac{\alpha + x_2}{1 + \alpha + \beta + x_1 - x_2 + x_3};$$

$$p_{\text{CO}_2} = p_0 \cdot \frac{\beta - x_3}{1 + \alpha + \beta + x_1 - x_2 + x_3};$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_0 \cdot \frac{1 - x_1}{1 + \alpha + \beta + x_1 - x_2 + x_3};$$

$p_0$  - давление в аппарате, ата.

Расчет констант равновесия можно проводить по приближенным уравнениям, справедливым для интервала температур **800 - 1200 K**:

$$\begin{aligned} \lg K_{p,1}^0 &= 7.54 - 7120 / T, \\ \lg K_{p,2}^0 &= -5.60 + 4600 / T, \\ \lg K_{p,3}^0 &= 9.28 - 9000 / T. \end{aligned}$$

Решение системы трех нелинейных уравнений можно провести каким-либо из описанных в литературе способами [10]. Наиболее часто для этой цели используют метод Ньютона-Рафсона. Ниже приведена программа решения данного примера.

Алгоритм работы программы:

Вводятся исходные данные – температура, давление, требуемое мольное соотношение **H<sub>2</sub>/CO** на выходе из реактора.

Проводится расчет констант равновесия.

При определенном соотношении **CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O** в исходной смеси проводится решение системы нелинейных уравнений (процедура **noLineUraw**).

Рассчитывается мольное соотношение **H<sub>2</sub>/CO**.

Определение мольного соотношения **CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O** в исходной смеси проводится методом “золотого сечения” (процедура **GoldMin**) путем минимизации функции  $(X_{H_2/CO, \text{треб.}} - X_{H_2/CO, \text{расч.}})^2$ .

```

program OptRatio;
Uses Crt;
type massiv=array[1..20] of real;
   massiv2=array[1..20,1..2] of real;
   matrix=array[1..20,1..20] of real;
var  n : integer;
     f,x : massiv;
     intX : massiv2;
     KP1,KP2,KP3,p,beta,alfamax,e,RatioOpt,Ratio : real;
     xco,xh2,xch4,xco2,xh2o,sx,T,t0,alfa,Fgold : real;
{*****}
procedure systemUraw;
begin
  xco:=x[1]+2*x[3]; xh2:=x[1]-2*x[2]; xch4:=x[2]+alfa;
  xco2:=beta-x[3]; xh2o:=1-x[1]; sx:=1+beta+alfa+x[1]-x[2]+x[3];
  ff1:=xco*xh2*p-KP1*(xh2o*sx);
  ff2:=xch4*sx-KP2*(xh2*xh2*p);
  ff3:=xco*xco*p-KP3*(xco2*sx);
end;
{*****}

```

```

{$I C:\pascal\Procedur\noLineUr.pas}
{*****}
Procedure GoldMin (A, B, E:real; var xGold,FGold:real);
{"Метод золотого сечения"
Процедура GoldMin производит поиск интервала [A,B],
в котором лежит решение уравнения F(x)=0}
var interval,t1,t2,x0,x1,x2,x3,F0,F1,F2,F3 : real;
{*****}
Procedure Fx (var FGold:real; var xGold:real);
begin
  alfa:=xGold;
  noLineUraw(n,e,intX,f,x);
  Ratio:=xh2/xco;
  writeln(alfa:5:3,xco:7:3,xh2:7:3,xch4:7:3,xco2:7:3,xh2o:7:3,Ratio:7:3);
  FGold:=sqr(Ratio-RatioOpt);
End;
{*****}
begin
  t1:=0.3819660113; t2:=1 - t1;
  x0:=A; x1:=A + t1*(B - A); x2:=A + t2*(B - A); x3:=B;
  Fx(F1, x1); Fx(F2, x2);
  interval:=x3 - x1;
  While interval>E do begin
    If F2 < F1 then
      begin
        interval:=x3 - x1; x0:=x1; x1:=x2; x2:=x0 +
t2*interval;
        F1:=F2; Fx(F2,x2);
      end {end then}
    else
      begin
        interval:=x2-x0; x3:=x2; x2:=x1; x1:=x0+t1*interval;
        F2:=F1; Fx(F1,x1);
      end; {end if}
    end; {end while}
  xGold:=x1; FGold:=F1;
END;
{*****}
begin
  ClrScr;
  n:=3;
  e:=0.00001;

```



```

intx[1,1]:=-1;intx[1,2]:=1;
intx[2,1]:=-1;intx[2,2]:=1;
intx[3,1]:=-1;intx[3,2]:=1;
x[1]:=0.95; x[2]:=0.3; x[3]:=0.01;
write('Введите температуру реакции, град. C'); readln(t0);
write('Введите давление в реакторе, атм. ');
readln(p);
write('Введите необходимое соотношение H2/CO в равновесной
смеси');
readln(RatioOpt);
beta:=0.1;
T:=t0+273;
Kp1:=exp(ln(10)*(7.54-7120/T));
Kp2:=exp(ln(10)*(-5.6+4600/T));
Kp3:=exp(ln(10)*(9.28-9000/T));
ClrScr;
writeln('alfa xco xh2 xch4 xco2 xh2o h2/co');
GoldMin(0,1.0,0.001,alfamax,FGold);
writeln(' Необходимое соотношение H2/CO =',RatioOpt:4:2);
write(' в равновесной смеси достигается при соотношении
CH4/H2O ='); writeln(alfamax:6:3);
readln;
end.

```

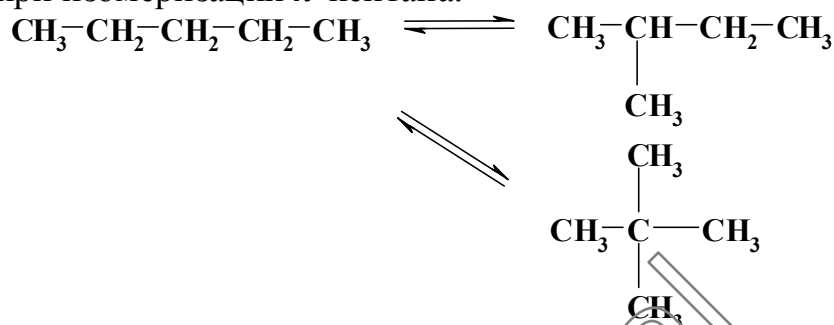
Результаты расчета:

<i>alfa</i>	<i>xco</i>	<i>xh2</i>	<i>xch4</i>	<i>xco2</i>	<i>xh2o</i>	<i>h2/co</i>
0.382	1.113	1.663	0.030	0.023	0.041	1.494
0.618	1.115	2.108	0.042	0.020	0.045	1.890
0.236	1.111	1.388	0.023	0.026	0.038	1.249
0.146	1.109	1.218	0.019	0.028	0.035	1.098
0.090	1.108	1.113	0.017	0.029	0.034	1.004
0.180	1.110	1.283	0.021	0.027	0.036	1.156
0.125	1.109	1.178	0.018	0.028	0.035	1.062
0.159	1.110	1.243	0.020	0.027	0.036	1.120
0.138	1.109	1.202	0.019	0.028	0.035	1.084
0.151	1.109	1.227	0.019	0.028	0.036	1.106
0.143	1.109	1.212	0.019	0.028	0.035	1.093
0.148	1.109	1.221	0.019	0.028	0.035	1.101
0.149	1.109	1.224	0.019	0.028	0.035	1.103
0.147	1.109	1.220	0.019	0.028	0.035	1.100
0.147	1.109	1.219	0.019	0.028	0.035	1.099
0.147	1.109	1.221	0.019	0.028	0.035	1.100
0.148	1.109	1.221	0.019	0.028	0.035	1.101

Необходимое соотношение  $H_2/CO = 1.10$  в равновесной смеси достигается при соотношении  $CH_4/H_2O = 0.147$ .

### 2.3. Задания

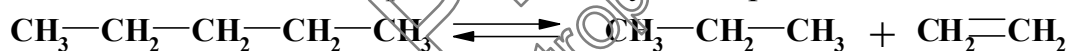
1. Используя метод "золотого сечения", найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации *n*-пентана.



Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале  $400 \div 700 \text{ K}$ .

2. Найти оптимальную температуру, при которой достигается максимальный равновесный выход 2-метилбутана при изомеризации *n*-пентана (см. схему реакций к заданию 1). Реакция проводится в газовой фазе с использованием алюмосиликатного катализатора в температурном интервале  $400 \div 700 \text{ K}$ .

Учесть, что возможно протекание следующей реакции:



3. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов - *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена).

В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутенав: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции -  $500 \div 1100 \text{ K}$ .

4. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов - 2-метилбутена-1 и 3-метилбутена-1, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилбутена-2.

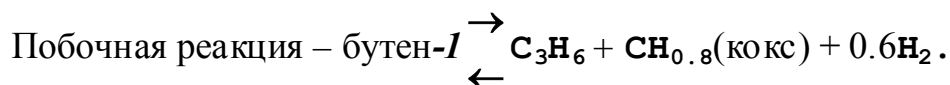
Температурный интервал реакции -  $400 \div 800 \text{ K}$ ; давление - 1 атм.

Побочная реакция 3-метилбутен-1  $\rightarrow$  изопрен +  $H_2$ .

5. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу суммы двух целевых продуктов - *цис*-бутена-2 и

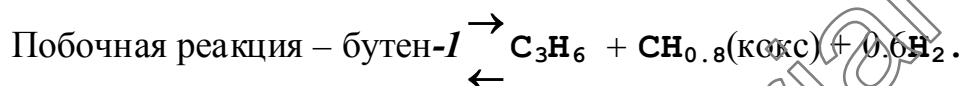
*транс*-бутена-2, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена).

В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутенав: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции -  $400 \div 700 \text{ K}$ .



6. Определить температуру, соответствующую максимальному равновесному выходу *н*-бутенов, при гетерогеннокаталитической изомеризации 2-метилпропена (изобутена).

В равновесной смеси находятся 4 изомерных бутенав: бутен-1, *цис*-бутен-2, *транс*-бутен-2, 2-метилпропен. Температурный интервал реакции -  $400 \div 700 \text{ K}$ .



7. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному равновесному выходу оксида углерода при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при  $800^\circ\text{C}$  и давлении  $20 \text{ атм}$ . При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



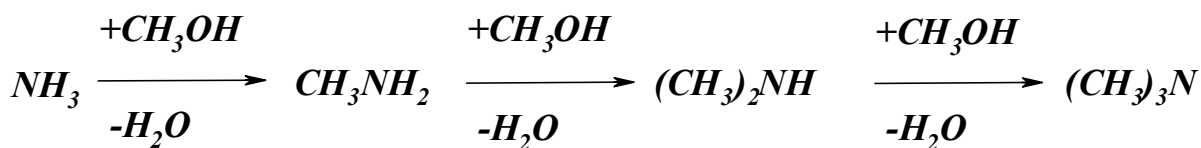
8. Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, соответствующее максимальному равновесному выходу водорода при каталитической конверсии метана. Реакция проводится при  $800^\circ\text{C}$  и давлении  $20 \text{ атм}$ . При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



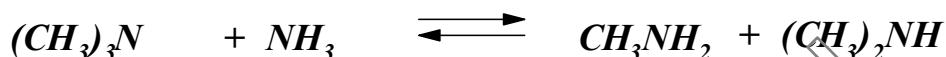
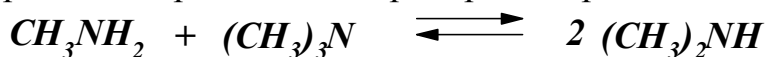
9. Процесс каталитической водяной конверсии метана проводится при  $800^\circ\text{C}$  и давлении  $20 \text{ атм}$ . Определить мольное соотношение водяного пара к метану в исходной смеси, при котором отношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в конвертированном газе, после конденсации паров воды, равно  $3:1$ . При расчете равновесного состава контактного газа принять, что в системе протекают только две реакции:



10. При аммонолизе метанола

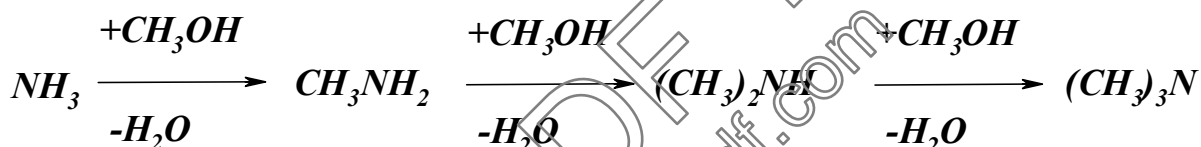


в случае необратимости записанных реакций, равновесие устанавливается за счет протекания реакций диспропорционирования

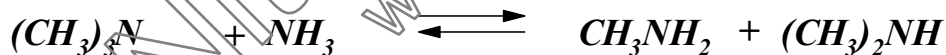


Реакцию проводят при **50 ата и 623 К**. Найти мольное соотношение метанола к аммиаку при котором достигается максимальный выход метиламина в равновесной смеси на выходе из реактора.

11. При аммонолизе метанола

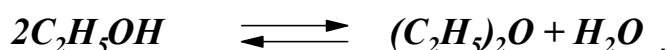
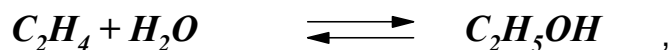


в случае необратимости записанных реакций, равновесие устанавливается за счет протекания реакций диспропорционирования:



Реакцию проводят при **50 ата и 623 К**. Найти мольное соотношение метанола к аммиаку при котором достигается максимальный выход диметиламина в равновесной смеси на выходе из реактора.

12. При парофазной гидратации этилена протекают две независимые реакции



Реакцию проводят при **80 ата и 573 К**. Найти мольное соотношение водяного пара к этилену при котором достигается максимальный выход этанола в равновесной смеси на выходе из реактора.

### 3. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ

#### 3.1. Основные понятия, определения, расчетные формулы

**Себестоимость** – один из важнейших экономических показателей производства. Она складывается из четырех видов затрат, доля которых в промышленности органического синтеза следующая (в %):

Сырье, основные и вспомогательные материалы	$40 \div 70$
Энергетические ресурсы	$10 \div 40$
Амортизационные отчисления	$5 \div 15$
Заработная плата и другие денежные расходы	$10 \div 15$

Как видно, главная статья себестоимости - это **материальные затраты**, основной причиной которых являются селективность, зависящая от работы реакционного узла. Меньшую роль играют потери сырья на стадии подготовки и потери сырья и продуктов реакции на стадии их разделения. Существенное влияние на снижение материальных затрат имеет рециркуляция непревращенных реагентов, промежуточных и побочных веществ, а также утилизация побочных продуктов.

**Энергетические затраты** представляют собой вторую по значимости статью в себестоимости продукции. Она складывается главным образом из расхода тепловой и электрической энергии (работы насосов и компрессоров, нагревания и охлаждения потоков, испарения жидких веществ, ректификации и др.). В отличие от материальных энергетические затраты имеют место в основном на стадиях подготовки сырья и разделения продуктов. Важным элементом их экономии является рациональная система утилизации энергии.

**Амортизационные отчисления**, включаемые в себестоимость, служат источником для воспроизводства сооружений и оборудования (ремонта, частичной или полной замены деталей и узлов). Норма этих отчислений составляет для зданий и оборудования соответственно около **3%** и **10 ÷ 20%** в год от данного вида основных фондов. Норма амортизационных отчислений и их абсолютная величина существенно зависят от сложности конструкций, давления, стоимости материалов аппаратуры и их коррозионной стойкости и т.д.

**Заработная плата** и другие денежные расходы зависят от степени механизации и автоматизации производства, применения автоматизированных систем управления и т.д.

Перечисленные затраты складываются из расходов на всех стадиях процесса, причем каждый его узел вносит свой вклад в величину этих расходов.

Поскольку все стадии и узлы производства связаны в единую технологическую схему, принятие решения по одному из них немедленно сказывается на других. Поэтому при комплексной оптимизации приходится

учитывать эти взаимозависимости, решая сложную задачу со множеством переменных. Можно, однако, ограничиться приближенной (и в ряде случаев вполне реальной) задачей оптимизации отдельных стадий, и прежде всего реакционного узла. При этом принимаются во внимание только переменные расходы по реакционному узлу и смежным стадиям, на которые непосредственно влияет варьирование условий процесса в реакторе. Затраты же по другим стадиям производства принимаются условно постоянными:

$$C_{B_{зав}} = \sum C_{B_{пост}} + \sum C_{B_{пер}}, \quad (3.1)$$

где  $C_{B_{зав}}$  - себестоимость единицы продукции  $B$ ;  $C_{B_{пост}}$  - сумма условно постоянных затрат (освещения, цеховых, заводских расходов и т.д.);  $C_{B_{пер}}$  - сумма условно переменных затрат.

Минимум себестоимости достигается при снижении суммы переменных затрат. Задача оптимизации обычно сводится к нахождению минимума функции

$$F_B \cdot \sum C_{B_{пер}} = \sum M_{пер} + \sum \mathcal{E}_{пер} + \sum A_{пер} + \sum Z_{пер}, \quad (3.2)$$

где  $F_B$  - мощность производства по целевому продукту  $B$ ,

$F_B = \frac{V_B}{V_A} \cdot F_{A_0} \cdot X_A \cdot \Phi_B$ ;  $M$ ,  $\mathcal{E}$ ,  $A$ ,  $Z$  - переменные затраты на исходные материалы, энергию, амортизацию оборудования и заработную плату в единицу времени соответственно.

Переменные затраты на исходные материалы, без учета потерь, равны

$$\sum C_{B_{пер}} = \sum F_{i_0} \cdot X_i \cdot C_i + \sum F_{поб} \cdot C_{поб}, \quad (3.3)$$

где  $F_{i_0}$ ,  $X_i$ ,  $C_i$  - величины потоков исходных и вспомогательных материалов, поступающих на реакционный узел, степень их конверсии и оптовая цена (при отсутствии рецикла или регенерации  $X_i$  принимается за единицу);  $F_{поб}$ ,  $C_{поб}$  - величина потока и оптовая цена побочных продуктов, получаемых в реакторе и утилизируемых.

**Прибыль** как критерий оптимизации наиболее часто используется при оптимизации работы действующего производства, выпускающего несколько продуктов:

$$\Pi = \sum F_i \cdot (C_i - C_{i_{зав}}) = \sum F_i \cdot C_i - C_{зав}, \quad (3.4)$$

где  $F_i$  - мощность производства по  $i$ -му продукту;  $C_i$ ,  $C_{i_{зав}}$  - цена и заводская себестоимость  $i$ -го продукта соответственно;  $C_{зав}$  - суммарные эксплуатационные затраты.

При оценке разных методов производства или способов организации отдельных его стадий возможным экономическим критерием оптимальности является минимум приведенных затрат

$$Z_{np} = C_{B_{зав}} + E \cdot K_{yд}, \quad (3.5)$$

где  $E$  - отраслевой нормативный коэффициент капитальных вложений, равный обратной величине срока их окупаемости (для химической и нефтехимической промышленности  $E = 0,15-0,20$ );  $K_{yд}$  - удельные капитальные вложения на единицу продукции.

В качестве обобщающего показателя экономической эффективности химического предприятия можно использовать так называемый приведенный доход

$$D_{np} = \sum F_i \cdot (C_i - C_{зав} - E \cdot K_{yд}) = \sum F_i C_i - C_{зав} - E \cdot K, \quad (3.6)$$

где  $K$  - производственные фонды.

### 3.1. Примеры

**Пример 1.** Необратимая реакция



протекает в каскаде из двух реакторов идеального смешения. Исходные данные:  $k = 6,57 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ;  $C_{A_0} = 0,085 \text{ кмоль/м}^3$ . Производственные затраты на обслуживание двух реакторов идеального смешения, соединенных последовательно, составляют  $0,58 \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ . Цена вещества  $A$  равна  $3500 \text{ руб/кмоль}$ . Определить время пребывания в каскаде при минимальной себестоимости продукта  $R$ , если известно, что объем второго реактора в  $1,68$  раз больше первого.

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

$$S_R = S_{обс} + S_A,$$

$$S_A = \frac{W_0 \cdot C_{A_0} \cdot C_A}{F_R} = \frac{W_0 \cdot C_{A_0} \cdot C_A}{W_0 \cdot C_{A_0} \cdot X_A} = \frac{C_A}{X_A} \quad (\text{руб/кмоль});$$

$$S_{обс} = \frac{V_P \cdot C_A}{F_R} = \frac{V_P \cdot C_A}{W_0 \cdot C_{A_0} \cdot X_A} = \frac{\tau \cdot C_A}{C_{A_0} \cdot X_A} \quad (\text{руб/кмоль});$$

$$S_R = \frac{C_A}{X_A} + \frac{\tau \cdot C_A}{C_{A_0} \cdot X_A} \quad (\text{руб/кмоль}),$$

где  $W_0$  - объемный расход реакционной массы,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $C_{A_0}$  - начальная концентрация вещества  $A$ ,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;  $F_R$  - мольный расход вещества  $R$ ,  $\text{кмоль}/\text{с}$ ;  $V_P$  - реакционный объем двух реакторов,  $\text{м}^3$ ;  $\Pi_A$  - цена вещества  $A$ ,  $\text{руб}/\text{кмоль}$ ;  $\Pi_{\text{обс}}$  - затраты на обслуживание реакторов,  $\text{руб}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-3}$ ;  $\tau$  - суммарное время пребывания в двух реакторах,  $\text{с}$ ;  $X_A$  - суммарная степень конверсии вещества  $A$  в двух реакторах.

Суммарное время пребывания  $\tau$  в двух реакторах равно сумме времен пребывания в каждом реакторе:  $\tau = \tau_1 + \tau_2$ ;

где 
$$\tau_1 = C_{A_0} \cdot \frac{X_1}{k \cdot C_{A_0} \cdot (1 - X_1)} = \frac{X_1}{k \cdot (1 - X_1)} = \frac{V_{P1}}{W_0};$$

$$\tau_2 = \frac{X_A - X_1}{k \cdot (1 - X_A)} = \frac{1,68 \cdot V_{P2}}{W_0}.$$

Разделив  $\tau_2$  на  $\tau_1$ , получим

$$1,68 = \frac{(1 - X_1) \cdot (1 - X_A)}{X_1 \cdot (1 - X_A)}, \text{ или } X_1^2 - (2,68 - 0,68 \cdot X_A) \cdot X_1 + X_A = 0.$$

Из корней полученного квадратного уравнения имеет смысл следующий:

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

Сделав необходимые подстановки в исходное уравнение для себестоимости, получим выражение  $S_R = f(X_A)$ .

Для определения минимальной себестоимости воспользуемся методом "золотого сечения". После этого не составит большого труда определить время пребывания в каскаде при найденной минимальной себестоимости продукта  $R$ .

```

DECLARE SUB Goldminimum (A!, B!, E!, x!, F!)
DECLARE SUB Func (x!, F!)
DATA .00001,0,1,.00065,.085,.58,3500
READ delta, A, B, k, CA, So, SA
CLS
CALL Goldminimum(A, B, delta, x, F)
PRINT USING "Минимальная себестоимость S=#####.## руб/кмоль"; F;
PRINT USING "достигнута при Xa=#.###"; x
  Xp1 = 1.34 - .34 * x - SQR((1.34 - .34 * x) ^ 2 - x)
  tau = 2.68 * Xp1 / (k * (1 - Xp1))
PRINT "При этом степень превращения в первом реакторе";
PRINT USING " Xp1 = #.###"; Xp1
PRINT USING "Полное время пребывания в каскаде t = ### сек"; tau

```



END

SUB Func (x, F)

SHARED k, SA, So, CA

$$x1 = 1.34 - .34 * x - \text{SQR}((1.34 - .34 * x)^2 - x)$$

$$\text{tau} = 2.68 * x1 / (k * (1 - x1))$$

$$F = SA / x + \text{tau} * So / (CA * x)$$

END SUB

Результаты расчета, полученные с использованием этой программы, приведены ниже:

Минимальная себестоимость  $S = 24105,05$  руб. достигнута при  $X_A = 0,420$ .

При этом степень превращения в первом реакторе  $X_{p1} = 0,191$ .

Полное время пребывания в каскаде  $t = 972$  сек.

**Пример 2.** Реакция  $A \rightarrow B$  с кинетическим уравнением  $r = 20 \cdot C_K \cdot C_A$  моль/(л·ч) проводится в аппарате полного смешения. Найти оптимальную концентрацию гомогенного катализатора, если  $X_A = 0,95$ ,  $C_K = 4$  руб/кмоль, а отчисления на амортизацию выражаются уравнением  $(a / 8000) \cdot (C_{об,0} + V \cdot C_{об,V})$ , руб/ч, где  $a = 0,15$  и  $C_{об,V} = 400$  руб/м<sup>3</sup>.

Затраты на катализатор составляют

$$F_K \cdot C_K = F_{A,0} \cdot (C_K / C_{A,0}) \cdot C_K, \text{ руб/ч.}$$

Объем реактора находим по кинетическому уравнению для аппарата полного смешения

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

Следовательно, минимизации подлежит сумма

$$\sum C_{B,неp} = \frac{1}{F_B} \cdot \left[ F_{A,0} \cdot \frac{C_K}{C_{A,0}} \cdot C_K + \frac{a}{8000} \cdot \left( C_{об,0} + \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot C_{об,V}}{k \cdot C_K \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} \right) \right].$$

При заданном  $F_B$  и  $X_A$  для нахождения минимума берем производную и приравняем ее нулю:

$$\frac{\sum C_{B,неp}}{dC_K} = \frac{C_K}{C_{A,0} \cdot X_A} - \frac{a \cdot C_{об,V}}{8000 \cdot k \cdot C_K \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} = 0.$$

Итак, оптимальная концентрация катализатора будет равна

$$C_{K,опт} = \sqrt{\frac{a \cdot C_{об,V} \cdot X_A}{8000 \cdot k \cdot C_K \cdot (1 - X_A)}} = \sqrt{\frac{0,15 \cdot 400 \cdot 0,95}{8000 \cdot 20 \cdot 4 \cdot (1 - 0,95)}} = 0,042 \text{ моль/л}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \sum C_{B,неp} &= \frac{1}{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B} \cdot \left[ F_{A,0} \cdot \frac{C_K}{C_{A,0}} \cdot \Pi_K + \frac{a}{8000} \cdot (\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}) \right] = \\ &= \frac{1}{\Phi_B} \cdot \left[ \frac{C_K \cdot \Pi_K}{C_{A,0} \cdot X_A} + \frac{a}{8000} \cdot \frac{\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}}{F_{A,0} \cdot X_A} \right]. \end{aligned}$$

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

$$\sum C_{B,неp} = \frac{1}{\Phi_B} \cdot \left[ \frac{C_K \cdot \Pi_K}{C_{A,0} \cdot X_A} + \frac{a}{8000} \cdot \frac{\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}}{V \cdot k \cdot C_K \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} \right].$$

При постоянных  $\Phi_B$ ,  $C_{A,0}$  и  $X_A$  находим производную и приравниваем ее нулю:

$$\frac{\sum C_{B,неp}}{dC_K} = \frac{\Pi_K}{C_{A,0} \cdot X_A} - \frac{a}{8000} \cdot \frac{\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}}{V \cdot k \cdot C_K^2 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} = 0.$$

В результате получаем такое решение:

$$C_{K,опт} = \sqrt{\frac{a \cdot (\Pi_{об,0} + V \cdot \Pi_{об,V}) \cdot X_A}{8000 \cdot k \cdot \Pi_K \cdot (1 - X_A) \cdot V}} = \sqrt{\frac{0,15 \cdot (1500 + 4 \cdot 400) \cdot 0,95}{8000 \cdot 20 \cdot 4 \cdot (1 - 0,95) \cdot 4}} = 0,059.$$

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

### 3.3. Задания

1. Реакция  $A + B \rightarrow R + S$ , где  $R$  - продукт реакции. Константа скорости  $k = 0,0078 \text{ м}^3/(\text{с}\cdot\text{кмоль})$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A_0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A_0} = 0,0000254 \text{ кмоль/с}$ ; производительность реакционного узла по целевому продукту  $R$   $F_R = 0,0000129 \text{ кмоль/с}$ . Цена вещества  $A$  -  $14 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $B$  -  $68 \text{ руб/кмоль}$ . Производственные затраты на обслуживание проточного РИС -  $0,0038 \text{ руб}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ ; проточного РИВ -  $0,0182 \text{ руб}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ .

Для обоих реакторов рассчитать объемы и определить оптимальный состав исходной смеси с тем, чтобы полные затраты на производство продукта были минимальными. Определить себестоимость и полные затраты на производство продукта.

**Ответ:** РИС -  $287,45 \text{ руб/кмоль}$ ;  $0,00371 \text{ руб/с}$ ;  $0,328 \text{ м}^3$ ;  $1,22$ .

РИВ -  $415,75 \text{ руб/кмоль}$ ;  $0,00536 \text{ руб/с}$ ;  $0,122 \text{ м}^3$ ;  $1,61$ .

2. Жидкофазная реакция  $A \rightarrow R$ . Уравнение скорости -  $r_A = k \cdot C_A^{1,5}$ . Константа скорости реакции  $k = 0,049 \text{ с}^{-1} \cdot (\text{кмоль}\cdot\text{м}^3)^{-0,5}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A_0} = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$ . Цена вещества  $A$  -  $5,6 \text{ руб/кмоль}$ . Производственные затраты на обслуживание реактора составляют  $0,00185 \text{ руб}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ . Затраты на выделение продукта равны  $1,1 \text{ руб}/(\text{кмоль}$  непрореагировавшего вещества  $A$ ). При отделении продукта теряется  $10\%$ . Непрореагировавшее вещество  $A$  в дальнейшем не используется.

Определить минимальную себестоимость продукта при проведении процесса в непрерывнодействующих РИС и РИВ. Определить при этом степень превращения.

**Ответ:** РИС -  $24,27 \text{ руб/кмоль}$ ;  $0,49$ . РИВ -  $18,19 \text{ руб/кмоль}$ ;  $0,67$ .

3. Реакция  $A \xrightleftharpoons{\leftarrow} R$ . Константа скорости прямой реакции  $k_1 = 0,00175 \text{ с}^{-1}$ ;

константа равновесия  $K_p = 4,8$ ; Начальные концентрации веществ:  $C_{A_0} = 0,45 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{R_0} = 0$ . Цена вещества  $A$  -  $5,6 \text{ руб/кмоль}$ .

Объем реактора смешения  $V_p = 1,4 \text{ м}^3$ , производственные затраты на его обслуживание -  $0,0062 \text{ руб}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ .

Объем реактора вытеснения  $V_p = 1,4 \text{ м}^3$ , производственные затраты на его обслуживание -  $0,008 \text{ руб}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ .

После реактора проводится разделение продукта и непрореагировавшего вещества  $A$ , причем  $10\%$  непрореагировавшего вещества  $A$  теряются, а продукт выделяется полностью. Выделенное вещество  $A$  можно снова использовать в производстве. Производственные затраты на разделение составляют  $1,2 \text{ руб/кмоль}$  непрореагировавшего  $A$ ). Оптовая цена продукта  $R - 28,4 \text{ руб/кмоль}$ .

1. Определить максимальный доход при использовании РИВ и РИС. Найти себестоимость продукта.

2. Определить скорость подачи для РИС и РИВ, необходимую для того, чтобы себестоимость продукта была минимальной. Рассчитать эту себестоимость.

**Ответ:** 1. РИС -  $0,00481 \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $22,22 \text{ руб/кмоль}$ . РИВ -  $0,00542 \text{ руб/с}$ ;  $22,18 \text{ руб/кмоль}$ . 2. РИС -  $0,00570 \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $22,02 \text{ руб/кмоль}$ . РИВ -  $0,00507 \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $22,06 \text{ руб/кмоль}$ .

4. Реакция  $A \rightarrow R + S$ , где  $R$  - продукт реакции. Константа скорости реакции  $k = 0,00065 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A_0} = 0,085 \text{ кмоль/м}^3$ . Реакцию предполагается проводить в четырех реакторах идеального смешения, равных по объему. Производственные затраты на обслуживание одного реактора составляют  $0,00052 \text{ руб/(с}\cdot\text{м}^3)$ , двух реакторов -  $0,00042 \text{ руб/(с}\cdot\text{м}^3)$ , трех реакторов -  $0,00037 \text{ руб/(с}\cdot\text{м}^3)$ , четырех реакторов -  $0,00035 \text{ руб/(с}\cdot\text{м}^3)$ . Цена вещества  $A$  за  $1 \text{ кмоль} - 3,5 \text{ руб/кмоль}$ .

Определить оптимальные скорости подачи, необходимые для получения минимальной себестоимости продукта в случае одного, двух, трех и четырех реакторов. Для каждого из указанных случаев определить себестоимость продукта и степень превращения  $X_A$ .

**Ответ:** 1 -  $24,39 \text{ руб/кмоль}$ ,  $939 \text{ с}$ ,  $0,379$ ; 2 -  $19,53 \text{ руб/кмоль}$ ,  $1138 \text{ с}$ ,  $0,467$ ; 3 -  $17,44 \text{ руб/кмоль}$ ,  $1247 \text{ с}$ ,  $0,512$ ; 4 -  $16,53 \text{ руб/кмоль}$ ,  $1302 \text{ с}$ ,  $0,536$ .

5. Целевой продукт  $B$  получают при последовательных реакциях первого порядка:  $A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} C$ , в изотермических условиях – в реакторе идеального вытеснения объемом  $2,5 \text{ м}^3$ . Из экспериментальных данных известно, что  $k_1 = 0,1 \text{ ч}^{-1}$  и  $k_2/k_1 = 0,5$ . Оптовая цена реагента равна  $300 \text{ руб/кмоль}$ , энергетические затраты на выделение и рециркуляцию непревращенного вещества  $A$  составляют  $10 \text{ руб/кмоль}$ , амортизационные отчисления по реакционному узлу, стадии отделения непревращенного вещества  $A$  и его рециркуляцию описываются уравнением  $0,2 \cdot C_{об}/8000 \text{ [руб/ч]}$ , где  $C_{об} = 200000 \text{ руб}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A_0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$ .

Найти оптимальную степень конверсии в условиях рециркуляции непревращенного реагента  $A$ , если побочный продукт утилизируется и его товарная цена составляет **20 руб/кмоль**.

6. В результате необратимой реакции второго порядка  $A + B \rightarrow R + S$ , протекающей в водной среде, образуется продукт  $R$ .

Константа скорости реакции  $k = 0.002 \text{ м}^3/(\text{с}\cdot\text{кмоль})$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реакционный узел равна  $C_{A_0} = 0,16 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A_0} = 0,000028 \text{ кмоль/с}$ . Производительность по продукту  $R$   $F_R = 0,000012 \text{ кмоль/с}$ . Цена вещества  $A$  - **15 руб/кмоль**, цена вещества  $B$  - **125 руб/кмоль**.

Продукт экстрагируют из реакционной среды, а непрореагировавшую часть веществ  $A$  и  $B$  в дальнейшем не используют, так как их рециркуляция невозможна.

Производственные затраты на обслуживание РИС равны **0,004 руб/(с·м<sup>3</sup>)**, а на обслуживание РИВ равны **0,015 руб/(с·м<sup>3</sup>)**.

Для обоих реакторов определить соотношение исходных реагентов и необходимый объем реактора, при которых достигаются минимальные производственные затраты, на проведение процесса в изотермических условиях, без учета затрат на дополнительный подогрев и экстрагирование продукта.

**Ответ:** РИС - **1,11; 0,602 м<sup>3</sup>; 0,00671 руб/с**; РИВ - **1,40; 0,265 м<sup>3</sup>; 0,00929 руб/с**.

7. Реакцию  $A + Y \rightarrow B$  проводят в жидкой фазе в реакторе полного смешения в присутствии инициатора. Реагент  $A$  является растворителем, а  $Y$  - газом, барботирующим через жидкость, вследствие чего их концентрации постоянны,  $C_{A_0} = 10 \text{ кмоль/м}^3$ . Реакция имеет псевдонулевые порядки по реагентам, и ее скорость описывается уравнением  $r_A = 100 \cdot C_{II}^{0,5}$ ; уравнение скорости распада инициатора  $r_{II} = 2,0 \cdot C_{II}$  [кмоль/(м<sup>3</sup>·ч)]. Степень конверсии инициатора - **0,95**. Стоимость инициатора **200 руб/кмоль**. Амортизационные отчисления по реакционному узлу описываются уравнением  $(0,15 / 8000) \cdot (1500 + 400 \cdot V_p)$  [руб/ч], где  $V_p$  - объем реакционной зоны, м<sup>3</sup>.

Найти оптимальную с точки зрения себестоимости начальную концентрацию инициатора для проведения реакции  $A + Y \rightarrow B$ .

8. Необратимую реакцию  $A \rightarrow R + S$  (где  $R$  - продукт реакции) предполагается проводить в каскаде из двух реакторов. Константа скорости - **0,00065 1/с**; начальная концентрация вещества  $A$  на входе в реакционный узел **0,095 кмоль/м<sup>3</sup>**.

**Имеется:** 1) реактор идеального смешения рабочим объемом  $0,5 \text{ м}^3$ ; 2) реактор идеального смешения рабочим объемом  $0,8 \text{ м}^3$ ; 3) реактор идеального вытеснения объемом  $1 \text{ м}^3$ . Производственные затраты на обслуживание соответственно  $0,0038$ ,  $0,0031$ ,  $0,0074 \text{ руб}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ . Цена вещества  $A$  -  $50 \text{ руб}/\text{кмоль}$ .

Составить систему двух последовательно соединенных реакторов так, чтобы себестоимость продукта  $R$  была наименьшей. Определить эту себестоимость.

**9.** Жидкофазная реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S$ , в которой продуктом является вещество  $R$ , протекает в реакторе идеального вытеснения без изменения плотности реакционной массы.

Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A_0} = 0,12 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A_0} = 0,0254 \text{ кмоль}/\text{с}$ .

Цена вещества  $A$  -  $14 \text{ руб}/\text{кмоль}$ ; вещества  $R$  -  $68 \text{ руб}/\text{кмоль}$ ; вещества  $S$  -  $10 \text{ руб}/\text{кмоль}$ . Производственные затраты на обслуживание реактора -  $0,0052 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб}/\text{с}$ . При разделении теряется  $10\%$  вещества  $A$ ,  $5\%$  вещества  $R$  и  $2\%$  вещества  $S$ . Вещество  $A$  можно использовать повторно.

Определить объем реактора и степень конверсии исходного вещества  $A$ , при которых достигается максимальная прибыль.

**Ответ:**  $9,646 \text{ м}^3$ ;  $0,366$ ;  $0,1576 \text{ руб}/\text{с}$ .

**10.** Жидкофазная реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S$ , в которой продуктом является вещество  $R$ , протекает в непрерывном реакторе идеального смешения без изменения плотности реакционной массы.

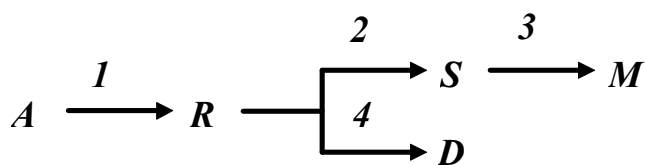
Константы скорости реакций:  $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,024 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A_0} = 0,12 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A_0} = 0,0254 \text{ кмоль}/\text{с}$ .

Цена вещества  $A$  -  $14 \text{ руб}/\text{кмоль}$ ; вещества  $R$  -  $68 \text{ руб}/\text{кмоль}$ ; вещества  $S$  -  $10 \text{ руб}/\text{кмоль}$ . Производственные затраты на обслуживание реактора -  $0,0052 \text{ руб}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб}/\text{с}$ . При разделении теряется  $10\%$  вещества  $A$ ,  $5\%$  вещества  $R$  и  $2\%$  вещества  $S$ . Вещество  $A$  можно использовать повторно.

Определить объем реактора и степень конверсии исходного вещества  $A$ , при которых достигается максимальная прибыль.

**Ответ:**  $7,4 \text{ м}^3$ ;  $0,259$ ;  $0,0780 \text{ руб}/\text{с}$ .

11. Определить объем непрерывного РИС, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции

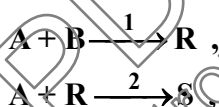


получить максимальную прибыль. Найти при этом степень превращения  $X_A$ .

Константы скорости:  $k_1 = 0,001 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0014 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_3 = 0,002 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_4 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A_0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; объемная скорость подачи  $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$ . Цена вещества  $A$  -  $3,4 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $R$  -  $68 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $S$  -  $10 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $M$  -  $2 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $D$  -  $8 \text{ руб/кмоль}$ . Производственные затраты на обслуживание реактора -  $0,0052 \text{ руб/(с·м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S + F_M + F_D) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется  $10\%$  вещества  $A$ ,  $5\%$  вещества  $R$  и по  $2\%$  веществ  $S, M, D$ . Вещество  $A$  можно использовать повторно.

**Ответ:**  $1,66 \text{ м}^3$ ;  $0,288$ ;  $0,0272 \text{ руб/с}$ .

12. В РИВ объемом  $0,9 \text{ м}^3$ , работающем непрерывно, протекают 2 реакции:



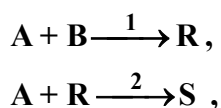
где  $R$  - продукт реакции;  $S$  - побочный продукт. Константы скорости:  $k_1 = 0,0009 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ;  $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Концентрации исходных веществ на входе в реактор  $C_{A_0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B_0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ .

Цена вещества  $A$  -  $25 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $B$  -  $10 \text{ руб/кмоль}$ . Производственные затраты на обслуживание реактора -  $0,0052 \text{ руб/с·м}^3$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется  $5\%$  вещества  $A$ ,  $10\%$  вещества  $B$ ,  $2\%$  вещества  $R$  и  $2\%$  веществ  $S$ . Вещества  $A$  и  $B$  можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходных реагентов, необходимую для получения минимальной себестоимости продукта  $R$ .

**Ответ:**  $0,00357 \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $66,61 \text{ руб/кмоль}$ .

13. В непрерывном РИС объемом  $0,9 \text{ м}^3$  протекают 2 реакции:



где  $R$  - продукт реакции;  $S$  - побочный продукт. Константы скорости:  $k_1 = 0,009 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ ;  $k_2 = 0,0011 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ . Концентрации исходных веществ на входе в реактор  $C_{A_0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{B_0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ .

Цена вещества  $A$  - 25 руб/кмоль; вещества  $B$  - 10 руб/кмоль; вещества  $R$  - 120 руб/кмоль; вещества  $S$  - 8 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора -  $0,0052 \cdot V_r + 0,0012 \text{ руб/с}$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 0,01 \cdot F_B + 1,6 \cdot (F_R + F_S) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется 5% вещества  $A$ , 10% вещества  $B$ , 2% вещества  $R$  и 2% веществ  $S$ . Вещества  $A$  и  $B$  можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходных реагентов и степень конверсии исходного реагента  $A$ , необходимую для получения максимальной прибыли.

**Ответ:**  $0,0525 \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $0,140$ ;  $0,5068 \text{ руб/с}$ .

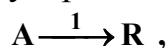
14. Жидкофазная реакция  $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S \xrightarrow{3} M$  протекает в непрерывном РИВ объемом  $1,8 \text{ м}^3$  без изменения плотности реакционной массы.

Константы скорости:  $k_1 = 0,0016 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0024 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_3 = 0,0008 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A_0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ .

Цена вещества  $A$  - 25 руб/кмоль. Производственные затраты на обслуживание реактора -  $0,0052 \text{ руб}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ . Затраты на разделение реакционной смеси  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S + F_M) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется по 3% каждого продукта, находящегося в реакционной массе. Вещество  $A$  можно использовать повторно.

Определить скорость подачи исходного вещества  $A$ , необходимую для получения минимальной себестоимости продукта  $R$ .

15. Жидкофазную параллельную реакцию

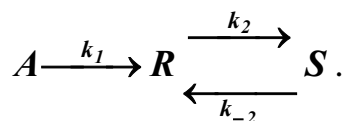


предполагается проводить в каскаде реакторов идеального смешения, равных по объему. В наличии имеются 3 типа реакторов рабочим объемом  $0,5$ ;  $0,8$  и  $1,3 \text{ м}^3$ . Производственные затраты на обслуживание каскада реакторов: первого типа -  $0,0038 \text{ руб}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ ; второго -  $0,0033 \text{ руб}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ ; третьего -  $0,0029 \text{ руб}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ . Константа скорости  $k_1 = 0,00063 \text{ с}^{-1}$ ; соотношение констант скоростей  $k_1/k_2 = 0,25$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A_0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; скорость подачи  $F_{A_0} = 0,0000254 \text{ кмоль/с}$ . Цена вещества  $A$  - 14 руб/кмоль. Непрореагировавшее вещество  $A$  можно отделить от продуктов и вернуть снова в производство. При отделении теряется 2% вещества  $A$ .

Определить тип и число реакторов в каскаде, чтобы обеспечить минимальные удельные затраты на производство продукта  $R$  [руб/(кмоль·с)]. Определить производительность системы по продукту.



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



Константы скорости ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_1 = 0,0082$ ;  $k_2 = 0,0036$ ;  $k_3 = 0,0014$ . Концентрация исходного вещества  $A$  на входе в реактор  $C_{A_0} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$ ; объемная скорость подачи  $W_0 = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с}$ . На входе в реактор концентрации продуктов реакции равны нулю. Плотность реакционной смеси не меняется. Цена вещества  $A$  -  $3,4 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $R$  -  $68 \text{ руб/кмоль}$ ; вещества  $S$  -  $10 \text{ руб/кмоль}$ . Производственные затраты на обслуживание реактора -  $0,0052 \text{ руб/(\text{с} \cdot \text{м}^3)}$ . Затраты на разделение реакционной смеси определяются выражением  $Z_{\text{разд}} = 0,8 \cdot F_A + 1,6 \cdot (F_R + F_S + F_M + F_D) + 0,000003 \text{ руб/с}$ . При разделении теряется  $10\%$  вещества  $A$ ,  $5\%$  вещества  $R$  и  $2\%$  вещества  $S$ . Вещество  $A$  можно использовать повторно.

Определить объем реактора, необходимый для достижения максимальной прибыли. Найти при этом степень превращения  $X_A$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н., Мананов М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1984. - 376 с.
2. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. - М.: Химия, 1985. - 448 с.
3. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. - М.: Химия, 1975. - 576 с.
4. Гордеев Л.С., Кафаров В.В., Бояринов А.И. Оптимизация процессов химической технологии. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1972. - 257 с.
5. Островский Г.М., Волин Ю.М. Методы оптимизации сложных химико-технологических систем. - М.: Химия, 1970. - 325 с.
6. Бобров Д.А., Кафаров В.В., Петров В.Л. Оптимизация химико-технологических систем. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979. - 50 с.
7. Арис Р. Оптимальное проектирование химических реакторов. - М.: ИЛ, 1963. - 238 с.
8. Бочкарев В.В., Ляпков А.А. Оптимизация процессов химической технологии органических веществ. - Томск: Изд. ТПУ, 1995. - 96 с.

9. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. - Л.: Химия, 1977. - 264 с.

10. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. - М.: Химия, 1985. - 464 с.

11. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс: Пер. С англ. - М.: Радио и связь, 1988. - 128 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Приложение 1

**Программа нахождения минимума функции нескольких переменных  $z=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  методом Хука-Дживса [11]**

*CLS*

*10 PRINT "Метод Хука-Дживса"*

*REM функция вычисляется в виде  $z=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  в строке 2000*

*30 PRINT "Введите число переменных ": INPUT n*

*40 DIM x(n), b(n), y(n), p(n)*

*50 PRINT "Введите начальную точку  $x_1, x_2, \dots, x_n$ "*

*60 FOR i = 1 TO n: INPUT x(i): NEXT i*

*70 PRINT "Введите длину шага ": INPUT h*

*80 k = h: fe = 0*

*90 FOR i = 1 TO n*

*100 y(i) = x(i): p(i) = x(i): b(i) = x(i): NEXT i*

```

110 GOSUB 2000: fi = z
120 PRINT "Начальное значение функции"; z
130 FOR i = 1 TO n: PRINT x(i); " "; : NEXT i: PRINT ""
140 ps = 0: bs = 1
    REM исследование вокруг базисной точки
180 j = 1: fb = fi
200 x(j) = y(j) + k
210 GOSUB 2000
220 IF z < fi THEN GOTO 280
230 x(j) = y(j) - k
240 GOSUB 2000
250 IF z < fi THEN GOTO 280
260 x(j) = y(j)
270 GOTO 290
280 y(j) = x(j)
290 GOSUB 2000
300 fi = z
310 PRINT "Исследующий поиск"; z
320 FOR i = 1 TO n: PRINT x(i); " "; : NEXT i: PRINT ""
330 IF j = n THEN GOTO 360
340 j = j + 1
350 GOTO 200
360 IF fi < fb - 1E-08 THEN GOTO 540
    REM после оператора 360, если функция уменьшилась,
    REM произвести поиск по абразу
380 IF ps = 1 AND bs = 0 THEN GOTO 420
    REM но если исследование производилось вокруг точки шаблона
    REM и уменьшение функции не было достигнуто,
    REM то изменить базисную точку в операторе 420
    REM в противном случае уменьшить длину шага в операторе 490
410 GOTO 490
420 FOR i = 1 TO n: p(i) = b(i): y(i) = b(i): x(i) = b(i): NEXT i
430 GOSUB 2000: bs = 1: ps = 0
440 fi = z: fb = z
450 PRINT "Замена базисной точки"; z
460 FOR i = 1 TO n: PRINT x(i); " "; : NEXT i: PRINT ""
480 j = 1: GOTO 200
490 k = k / 10
500 PRINT "Уменьшить длину шага"
510 IF k < 1E-08 THEN GOTO 700
    REM если поиск не закончен, то произвести новое
    REM исследование вокруг новой базисной точки
530 j = 1: GOTO 200

```

```

    REM поиск по образцу
540 FOR i = 1 TO n: p(i) = 2 * y(i) - b(i)
550 b(i) = y(i): x(i) = p(i): y(i) = x(i)
560 NEXT i
570 GOSUB 2000: fb = fi: ps = 1: bs = 0: fi = z
580 PRINT "Поиск по образцу"; z
590 FOR i = 1 TO n: PRINT x(i); " "; : NEXT i: PRINT ""
    REM после этого произвести исследование вокруг
    REM последней точки образца
610 j = 1: GOTO 200
700 PRINT "Минимум найден"
710 FOR i = 1 TO n: PRINT "x"; i; "="; p(i): NEXT i: PRINT ""
750 PRINT "Минимум функции равен"; fb
760 PRINT "Количество вычислений функций равно"; fe
790 END
2000 z = (x(1) - 2) ^ 2 + (x(2) - 5) ^ 2 + (x(3) + 2) ^ 4
2010 fe = fe + 1
    REM счетчик количества вычислений функции
2030 RETURN

```

## Приложение 2

**Программа нахождения минимума функции нескольких переменных  $z=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  градиентным методом Давидона-Флетчера-Пауэла [11]**

```

CLS
DEFDBL A-H, K-Z
100 PRINT "Минимизация методом Давидона-Флетчера-Пауэла"
120 REM Одномерный поиск производится кубической интерполяцией
150 REM Функция F(X1,X2,...,XN) Вычисляется в строке 5000
155 REM Значения первых производных G(1),G(2),... G(N)
    REM Вычисляются в строке 6000
200 PRINT "Введите число переменных": INPUT N
220 DIM X(N), P(N), Q(N), R(N)
    DIM D(N)
    DIM GL(N)
    DIM U(N), V(N), Y(N), M(N)
240 DIM H(N, N)

```

```

300 REM первоначально задать H единичной матрицей
320 CC = 0: FOR I = 1 TO N: FOR J = 1 TO N: H(I, J) = 0: NEXT J
    H(I, I) = 1: NEXT I: TT = 0
330 PRINT "Введите начальную точку"
340 FOR I = 1 TO N: PRINT "X"; I; : INPUT X(I): NEXT I: PRINT ""
360 REM Промежуточный вывод
380 PRINT " текущие значения"
400 FOR I = 1 TO N: P(I) = X(I): Y(I) = X(I): PRINT "X"; I, X(I)
    NEXT I
410 GOSUB 5000
420 PRINT "итерация"; CC; "значение"; Z
430 FP = Z: GOSUB 6000: G1 = G0
440 REM градиент запомнить в U и выбрать начальное направление D
450 FOR I = 1 TO N
460 U(I) = GL(I): D(I) = 0
470 FOR J = 1 TO N
480 D(I) = D(I) - H(I, J) * GL(J)
490 NEXT J
500 NEXT I
600 GP = 0
610 FOR I = 1 TO N: GP = GP + GL(I) * D(I): NEXT I
620 IF GP < 0 THEN GOTO 680
625 REM найти начальный шаг u, если необходимо
627 REM изменить направление спуска на противоположное
630 QX = ABS(2 * FP / GP): IF QX < 1 THEN QX = 1
640 FOR I = 1 TO N
650 X(I) = P(I) - QX * D(I): P(I) = X(I): NEXT I
660 GOSUB 5000: FP = Z: PRINT "РЕСТАБИЛЬНОСТЬ?"
670 GOSUB 6000: G1 = G0: GOTO 600
680 QX = ABS(2 * FP / GP): IF QX > 1 THEN QX = 1
690 HH = QX
700 REM НАЙТИ СЛЕДУЮЩУЮ ТОЧКУ Q
710 BB = HH
720 FOR I = 1 TO N
730 Q(I) = P(I) + BB * D(I): X(I) = Q(I)
740 NEXT I
750 GOSUB 5000: FQ = Z
760 GOSUB 6000: G2 = G0
770 GQ = 0
780 FOR I = 1 TO N
790 GQ = GQ + GL(I) * D(I)
800 NEXT I
810 IF GQ > 0 OR FQ > FP THEN GOTO 830

```

```

815 REM выполнить кубическую интерполяцию
817 REM или удвоить шаг, чтобы "накрыть" минимум
820 HH = 2 * HH: GOTO 700
830 ZZ = 3 * (FP - FQ) / HH: ZZ = ZZ + GP + GQ
840 WW = ZZ * ZZ - GP * GQ: IF WW < 0 THEN WW = 0
850 W = SQR(WW)
860 DD = HH * (1 - (GQ + W - ZZ) / (GQ - GP + 2 * W))
870 FOR I = 1 TO N: X(I) = P(I) + DD * D(I): NEXT I
880 GOSUB 5000: FR = Z
890 GOSUB 6000: G3 = G0
895 REM найти градиент в новой точке
900 GR = 0
910 FOR I = 1 TO N: GR = GR + GL(I) * D(I): NEXT I
920 IF Z <= FP AND Z <= FQ THEN GOTO 1100
930 IF GP > 0 THEN GOTO 990
960 HH = HH - DD
970 FOR I = 1 TO N: P(I) = X(I): NEXT I
980 FP = Z: GP = GR: G1 = G0: GOTO 830
990 HH = DD
1000 FOR I = 1 TO N: Q(I) = X(I): NEXT I
1050 REM ОБНОВИТЬ МАТРИЦУ H
1100 KK = 0: WK = 0: DK = 0
1110 FOR I = 1 TO N
1120 U(I) = GL(I) - U(I): V(I) = X(I) - Y(I)
1130 NEXT I
1140 FOR I = 1 TO N: M(I) = 0
1150 FOR J = 1 TO N
1160 M(I) = M(I) + H(I, J) * U(J)
1170 NEXT J
1180 KK = KK + M(I) * U(I): WK = WK + V(I) * U(I)
1190 DK = DK + V(I) * V(I)
1200 NEXT I
1205 IF KK = 0 OR WK = 0 THEN GOTO 1260
1210 FOR I = 1 TO N
1220 FOR J = 1 TO N
1230 H(I, J) = H(I, J) - M(I) * M(J) / KK + V(I) * V(J) / WK
1240 NEXT J
1250 NEXT I
1260 CC = CC + 1
1265 REM ПРОВЕРКА КРИТЕРИЯ ЗАВЕРШЕНИЯ
1270 IF SQR(DK) < .00005 OR G3 < .00001 THEN GOTO 1300
1275 REM Начать новую итерацию поиска
1280 GOTO 400

```

```

1300 PRINT "Минимум найден"
1310 PRINT "Количество итераций="; CC; "значение минимума="; Z
1320 FOR I = 1 TO N
1330 PRINT "X"; I, X(I)
1340 NEXT I
1350 END
5000 Z = 0
5010 Z = 3 * (X(1) - 1) ^ 2 + 2 * (X(2) - 2) ^ 2 + (X(3) - 3) ^ 2
5100 TT = TT + 1
5200 RETURN
6000 G0 = 0
6100 GL(1) = 6 * (X(1) - 1)
6200 GL(2) = 4 * (X(2) - 2)
    GL(3) = 2 * (X(3) - 3)
7000 FOR I = 1 TO N: G0 = G0 + GL(I) * GL(I): NEXT I
7010 G0 = SQR(G0)
7500 RETURN

```

### Приложение 3

**Программа нахождения минимума функции нескольких переменных  $z=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  симплексным методом Нелдера-Мида [11]**

```

CLS
20 PRINT "Симплексный метод Нелдера-Мида"
40 PRINT "Нахождение минимума функции F(x1,x2,...xn)"
60 PRINT "Функция Z=F(x1,x2,...xn) вычисляется в строке 5000"
80 PRINT "В данном методе используется деформированный симплекс"

    tev = 0
100 PRINT "Введите число переменных"
120 INPUT n
140 PRINT "    Начальное приближение"
150 PRINT "Введите координаты начальной точки"
160 DIM s(n + 1, n)
180 FOR j = 1 TO n
    PRINT "x"; j; : INPUT s(1, j)
220 NEXT j

```

```

240 PRINT "Введите длину шага"
260 INPUT k

270 REM построение первого симплекса вокруг начальной точки
280 FOR i = 2 TO n + 1
    FOR j = 1 TO n
        IF j = i - 1 THEN s(i, j) = s(1, j) + k: GOTO 360
        s(i, j) = s(1, j)
360    NEXT j
380 NEXT i
400 REM PRINT "введите alfa,beta,gamma"
420 REM INPUT al, be, ga
    al = 1: be = .5: ga = 2
440 DIM X(n), xh(n), xg(n), xl(n), x0(n)
460 DIM xr(n), xc(n), xe(n), f(n + 1)
470 REM "вычислить значение функции"
480 FOR i = 1 TO n + 1
    FOR j = 1 TO n
        X(j) = s(i, j)
    NEXT j
560 GOSUB 5000
580 f(i) = z
600 NEXT i
610 REM "найти наибольшее и наименьшее значение"
615 REM "функции и соответствующие им значения "
620 fh = -1E+20: fl = 1E+20
640 FOR i = 1 TO n + 1
660 IF f(i) > fh THEN fh = f(i): h = i
680 IF f(i) < fl THEN fl = f(i): l = i
700 NEXT i
710 REM "найти второе наибольшее значение i "
715 REM "соответствующую ему точку "
720 fg = -1E+20
740 FOR i = 1 TO n + 1
760 IF i = h THEN GOTO 800
780 IF f(i) > fg THEN fg = f(i): g = i
800 NEXT i
820 FOR j = 1 TO n
840 x0(j) = 0
860 FOR i = 1 TO n + 1
880 IF i = h THEN GOTO 910
900 x0(j) = x0(j) + s(i, j)
910 NEXT i

```



```

920 REM "определить точки x0, xh, xg, xl "
940 x0(j) = x0(j) / n
960 xh(j) = s(h, j)
980 xg(j) = s(g, j)
1000 xl(j) = s(l, j)
1020 NEXT j

1040 FOR j = 1 TO n
1060 X(j) = x0(j)
1080 NEXT j
1100 GOSUB 5000
1120 f0 = z: REM PRINT "вычислите центр тяжести в строке 1120"

1130 REM далее выполняйте отражение
1140 FOR j = 1 TO n
1160 xr(j) = x0(j) + a1 * (x0(j) - xh(j))
1180 X(j) = xr(j)
1200 NEXT j
1220 GOSUB 5000: fr = z
    PRINT "отражение в строке 1220 "; z
1230 REM если fr < fl, то производится растяжение
1240 IF fr < fl THEN GOTO 1300
1250 REM если fr > fl и fr > fg, то проверить fr и fl
1255 REM в противном случае заменить xh на xr
1260 IF fr > fg THEN GOTO 1600
1280 GOTO 1520
1290 REM далее выполняется растяжение
1300 FOR j = 1 TO n
1320 xe(j) = ga * xr(j) + (1 - ga) * x0(j)
1340 X(j) = xe(j)
1360 NEXT j
1380 GOSUB 5000: fe = z
1400 IF fe < fl THEN GOTO 1440
1420 GOTO 1520
1440 FOR j = 1 TO n
1460 s(h, j) = xe(j)
1480 NEXT j: f(h) = fe
    PRINT "растяжение в строке 1480 "; z
1490 REM проверить сходимость в строке 2060
1500 GOTO 2060
1520 FOR j = 1 TO n
1540 s(h, j) = xr(j)
1560 NEXT j: f(h) = fr

```

```

PRINT "отражение в строке 1560 "; f(h)
1580 GOTO 2060
1600 IF fr > fh THEN GOTO 1700
1620 FOR j = 1 TO n
1640  xh(j) = xr(j)
1660 NEXT j
1680 f(h) = fr
1690 REM далее следует сжатие
1700 FOR j = 1 TO n
1720  xc(j) = be * xh(j) + (1 - be) * x0(j)
1740  X(j) = xc(j)
1760 NEXT j
1780 GOSUB 5000: fc = z
1800 IF fc > fh THEN GOTO 1920
1820 FOR j = 1 TO n
1840  s(h, j) = xc(j)
1860 NEXT j
1880 f(h) = fc
PRINT "сжатие в строке 1880 "; z
1900 GOTO 2060
1910 REM далее следует редукция симплекса
1920 FOR i = 1 TO n + 1
1940  FOR j = 1 TO n
1960    s(i, j) = (s(i, j) + xl(j)) / 2
1980    X(j) = s(i, j)
2000  NEXT j
2020  GOSUB 5000: f(i) = z
2040 NEXT i: REM PRINT "выполните редукцию в строке 2040 "
2050 REM далее следует проверка сходимости
2060 s1 = 0: s2 = 0
2080 FOR i = 1 TO n + 1
2100  s1 = s1 + f(i)
    s2 = s2 + f(i) * f(i)
2120 NEXT i
2160 sig = s2 - s1 * s1 / (n + 1): sig = sig / (n + 1)
2180 IF sig < 1E-10 THEN GOTO 2220
2200 GOTO 620
2220 PRINT "минимум найден в точке "
2240 FOR j = 1 TO n
2260  PRINT "x"; j; " = "; xl(j)
2280 NEXT j: PRINT ""
2300 PRINT "значение минимума функции="; f(l)
2340 PRINT "количество вычислений функции="; tev

```

```

2360 END
5000
    z = 100 * (X(2) - X(1) ^ 2) ^ 2 + (1 - X(1)) ^ 2
5020 tev = tev + 1
5040 RETURN

```

#### Приложение 4

**Программа нахождения минимума функции нескольких переменных  $z=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  модифицированным симплексным методом при наличии явных и неявных ограничений. Комплексный метод Бокса [11]**

```

CLS
DEFDBL C-D, F, S, X-Z
20 PRINT "Комплексный метод": PRINT
    REM Метод используется для нахождения минимума
    REM функции  $z=F(x_1, x_2, \dots, x_n)$  ( $n$  - число независимых переменных)
    REM при наличии как явных (пределы изменения переменных  $x_i$ ),
    REM так и неявных ограничений, заданных в виде функций
    REM  $G_1=f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq 0$ , где  $m$  - количество неявных
    REM  $G_2=f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq 0$  ограничений
    REM .....
    REM .....
    REM  $G_m=f_m(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq 0$ 
    REM
    REM Явные ограничения переменных  $x_i$  записываются в операторе DATA
    REM (строка 9000) в следующем виде:
    REM DATA x1l, x1u, ..., xnl, xnu
    REM где: x1l - нижняя граница изменения переменной  $x_1$ 
    REM      x1u - верхняя граница изменения переменной  $x_1$ 

```

*REM Неявные ограничения записываются в строках 7000 - 7100*

*40 REM функция  $z=F(x_1, x_2, \dots, x_n)$  вычисляется в подпрограмме  
REM (строки 5000 - 5100)*

*60 REM Вычисление значений  $G_1, G_2, \dots, G_m$  и проверка*

*65 REM ограничений производится в подпрограмме  
REM (строки 6000 - 8000)*

*80 PRINT "Введите количество неявных ограничений": INPUT M*

*100 PRINT "Введите количество переменных": INPUT N*

*120 DIM x(N), Y(N), l(N), u(N), xc(N), x0(N), xr(N), xh(N)*

*160 K = 2 \* N: PP = 0*

*180 DIM c(K, N), F(K), g(M), Ic(M), Ec(2 \* N)*

*200 PRINT "Введите начальные значения"*

*220 FOR J = 1 TO N*

*PRINT "x("; J; ")": INPUT x(J)*

*c(1, J) = x(J): xc(J) = x(J)*

*NEXT J*

*240 REM Прочитать значения нижних и верхних границ*

*REM l(J) - нижние границы переменных x(J)*

*REM u(J) - верхние границы переменных x(J)*

*260 FOR J = 1 TO N: READ l(J), u(J): NEXT J*

*nr = 0*

*280 REM Включить генератор случайных чисел*

*RANDOMIZE [1948]*

*290 x = 1*

*REM Построение начального комплекса*

*500 i = 1*

*520 GOSUB 5000: F(1) = z*

*600 i = i + 1*

*620 FOR J = 1 TO N: c(i, J) = l(J) + RND(x) \* (u(J) - l(J))*

*x(J) = c(i, J): NEXT J*

*640 IM = 1: GOSUB 6000*

*660 IF Ic = 1 GOTO 720*

*670 REM Обновить значение "центра тяжести"*

*680 FOR J = 1 TO N: xc(J) = ((i - 1) \* xc(J) + c(i, J)) / i: NEXT J*

*700 GOTO 760*

720 FOR J = 1 TO N:  $c(i, J) = (c(i, J) + xc(J)) / 2$ :  $x(J) = c(i, J)$ : NEXT J  
740 GOTO 640  
760 GOSUB 5000:  $F(i) = z$

780 IF  $i < K$  GOTO 600

790 REM Упорядочить значения функции и точки ,

795 REM в которой она вычислена

800 FOR J = 1 TO K - 1

820 FOR  $i = J + 1$  TO K

840 IF  $F(J) <= F(i)$  GOTO 900

860  $F = F(J)$ :  $F(J) = F(i)$ :  $F(i) = F$

880 FOR  $l = 1$  TO N:  $Y(l) = c(J, l)$

$c(J, l) = c(i, l)$ :  $c(i, l) = Y(l)$ : NEXT  $l$

900 NEXT  $i$ : NEXT J

910 REM Запомнить наименьшее значение Функции

920  $FM = F(1)$

1000 PRINT "Первая точка"

1020 PRINT "Минимальное значение=":  $F(1)$

1040 PRINT "Минимальная точка"

1060 FOR  $l = 1$  TO N: PRINT "x";  $l$ ,  $c(1, l)$ : NEXT  $l$

1080 PRINT

1100 REM Задать коэффициент отражения

1120  $A = 1.3$

1190 REM Определить "центр тяжести" наилучших ( $k-1$ ) точек

1195 REM и запомнить наилучшую точку

1200 FOR  $l = 1$  TO N:  $xh(l) = c(K, l)$

$x0(l) = (K * xc(l) - xh(l)) / (K - 1)$ : NEXT  $l$

1390 REM Получить отраженную точку

1400 FOR  $l = 1$  TO N:  $xr(l) = (1 + A) * x0(l) - A * xh(l)$

$x(l) = xr(l)$ : NEXT  $l$

1490 REM Проверить, допустима ли новая точка

1500  $IM = 0$

1520 GOSUB 6000

1540 IF  $Ec = 0$  AND  $Ic = 0$  GOTO 2000

1550 REM Если точка является допустимой, то перейти к строке 2000

1555 REM и вычислить значение Функции

1600 IF  $Ec = 0$  GOTO 1800

```

1610 REM Если явные ограничения нарушены, то
1615 REM поместить точку внутри границ
1620 FOR J = 1 TO N
1640 IF Ec(J) = 1 THEN
    xr(J) = l(J) + .00001
    x(J) = xr(J)
    END IF
1160 IF Ec(J + N) = 1 THEN
    xr(J) = u(J) - .00001
    x(J) = xr(J)
    END IF
1680 NEXT J
1800 IF Ic = 0 GOTO 2000
1810 REM Если неявные ограничения нарушены, то
1815 REM переместить на половину расстояния к "центру тяжести"
1820 FOR l = 1 TO N: xr(l) = (xr(l) + x0(l)) / 2: x(l) = xr(l): NEXT l
1840 GOTO 1490

2000 GOSUB 5000: Fr = z
2010 REM Если новое значение - наилучшее,
2015 REM то переместиться на половину расстояния к точке x0
2018 REM и вычислить новое значение Функции
2020 IF Fr < F(K) GOTO 2400
2040 nr = nr + 1
    IF nr >= 10 THEN
        nr = 0: GOTO 2400
    END IF
    FOR l = 1 TO N: xr(l) = (xr(l) + x0(l)) / 2: x(l) = xr(l): NEXT l
2060 GOTO 1490

2400 REM Обновить xc и заменить наилучшую точку новой точкой
2410 F(K) = Fr
2420 FOR l = 1 TO N
2440 xc(l) = K * xc(l) - c(K, l) + xr(l)
2460 xc(l) = xc(l) / K: c(K, l) = xr(l)
2480 NEXT l

2490 REM Упорядочить значения Функции и точки,
2495 REM в которых она вычислена
2500 FOR J = 1 TO K - 1
2520 FOR i = J + 1 TO K
2540 IF F(J) <= F(i) GOTO 2600

```

```

2560 F = F(J): F(J) = F(i): F(i) = F
2580 FOR l = 1 TO N
    Y(l) = c(J, l): c(J, l) = c(i, l): c(i, l) = Y(l)
    NEXT l
2600 NEXT i: NEXT J

2610 REM Если наименьшее значение Функции уменьшено,
2615 REM выставить признак печати
2620 IF F(1) < FM THEN PP = 1
2630 REM Если уменьшение Функции не обнаружено,
2633 REM то проверка критерия завершения поиска минимума не
    производится
    REM IF PP = 0 GOTO 1190
2990 REM Найти отклонение значений Функции
3000 S1 = 0: S2 = 0
3020 FOR i = 1 TO K: S1 = S1 + F(i): S2 = S2 + F(i) * F(i): NEXT i
3040 SD = S2 - S1 * S1 / K: SD = SD / K
3090 REM Найти максимальное расстояние между
3095 REM точками комплекса
3100 DM = 0
3120 FOR i = 1 TO K - 1: FOR J = i + 1 TO K
3140 D = 0
3160 FOR l = 1 TO N: D = D + (c(i, l) - c(J, l)) ^ 2: NEXT l
3180 D = SQR(D)
3200 IF D > DM THEN DM = D
3220 NEXT J: NEXT i
3400 IF PP = 0 GOTO 3790
3500 PRINT "Новая точка в строке 3500"
3520 PRINT "Минимальное значение =": F(1)
3540 PRINT "Точка минимума"
3560 FOR l = 1 TO N: PRINT "x": l, c(1, l): NEXT l
3580 PRINT ""
3600 FM = F(1): PP = 0
3790 REM Проверка сходимости
3800 IF SD > .0000001 AND DM > .0001 GOTO 1190
4000 PRINT "Минимум найден"
4020 PRINT "точка минимума"
4040 FOR l = 1 TO N: PRINT "x": l, c(1, l): NEXT l
4060 PRINT "Минимум Функции=": F(1)
4080 PRINT "Количество вычислений Функции=": FE
4100 END
5000 z = -x(1) * x(2) * x(3) + 3300
5050 FE = FE + 1

```

```

5100 RETURN
6000 FOR II = 1 TO 2 * N: Ec(II) = 0: NEXT II: Ec = 0
6020 FOR II = 1 TO M: Ic(II) = 0: NEXT II: Ic = 0
6050 IF IM = 1 GOTO 7000
6100 FOR II = 1 TO N
6120 IF x(II) < l(II) THEN
    Ec(II) = 1
    Ec = 1
    END IF
6140 IF x(II) > u(II) THEN
    Ec(N + II) = 1
    Ec = 1
    END IF
6160 NEXT II
    IF M = 0 GOTO 8000
7000 g(1) = x(1) + 2 * x(2) + 2 * x(3) - 72
7110 FOR ig = 1 TO M
    IF g(ig) > 0 THEN
    Ic(ig) = 1
    Ic = 1
    END IF
    NEXT ig
8000 RETURN
9000 DATA 0,20,0,11,0,42

```

Nitro PDF Trial  
www.nitropdf.com



Метод "золотого сечения" [11]

1. Подпрограмма нахождения минимума функции (**Qbasic**)

```

SUB Goldminimum (A, B, E, x, F)
REM Подпрограмма производит поиск интервала {X1, X2},
REM в котором лежит точка минимума функции F(x)
REM методом "золотого сечения"
REM F(x) определяется в подпрограмме Func
REM A, B - интервал возможного варьирования переменной x
REM A - нижний предел; B - верхний предел
REM E - относительная погрешность вычислений
REM (относительно интервала A - B)  $(X2-X1) \leq E*(B-A)$ 

t1 = .3819660113#: t2 = 1 - t1
x0 = A: x1 = A + t1 * (B - A): x2 = A + t2 * (B - A): x3 = B
CALL Func(x1, F1)
CALL Func(x2, F2)
DO
IF F2 > F1 THEN
i = x2 - x0: x3 = x2: x2 = x1: x1 = x0 + t1 * i: F2 = F1
CALL Func(x1, F1)

```

```

ELSE
  i = x3 - x1: x0 = x1: x1 = x2: x2 = x0 + t2 * i: F1 = F2
  CALL Func(x2, F2)
END IF
LOOP WHILE i > E * (B - A)
  x = x1: F = F1
END SUB

```

```

SUB Func (x, F)
SHARED k, SA, So, CA
  x1 = 1.34 - .34 * x - SQR((1.34 - .34 * x) ^ 2 - x)
  tau = 2.68 * x1 / (k * (1 - x1))
  F = SA / x + tau * So / (CA * x)
END SUB

```

## 2. Программа нахождения минимума функции (Turbo Pascal)

```

Program Gold;
var A,B,E,x,F:real;
{*****}

Procedure GoldMin (A, B, E:real; var x,F:real);
{
  "Метод золотого сечения"
  Процедура GoldMin производит поиск интервала [X1,X2],
  в котором лежит точка минимума функции F(x)
}
{F(x) определяется в процедуре Fx
A,B - интервал возможного варьирования переменной x
A - нижний предел; B - верхний предел
E - относительная погрешность вычислений
(относительно интервала A-B) (X2-X1) <= E*(B-A)
}

var i,t1,t2,x0,x1,x2,x3,F0,F1,F2,F3 :real;
{*****}
Procedure Fx (var F:real; var x:real);
begin
  F:=(x-2)*(x-2)+1;
End;
{*****}
begin
  t1:=0.3819660113; t2:=1 - t1;
  x0:=A; x1:=A + t1*(B - A); x2:=A + t2*(B - A); x3:=B;
  Fx(F1, x1); Fx(F2, x2);
  i:=x3 - x1;
  While (i>E*(B-A)) do begin

```

```

If F2 < F1 then begin
  i:=x3 - x1; x0:=x1; x1:=x2; x2:=x0 + t2*i; F1:=F2;
  Fx(F2,x2); end {end then}
else begin
  i:=x2 - x0; x3:=x2; x2:=x1; x1:=x0 + t1 * i; F2:=F1;
  Fx(F1,x1);
end; {end if}
end; {end while}
x:=x1; F:=F1;
END;
{*****}
begin
  A:=0; B:=6.28; E:=0.00001;
  GoldMin(A,B,E,x,F);
  Writeln(x,F);
end.

```

### 3. Подпрограмма нахождения максимума функции (**Qbasic**)

```

SUB Goldmaximum (A, B, E, x, F)
REM Подпрограмма производит поиск интервала {X1,X2},
REM в котором лежит точка максимума функции F(x)
REM методом "золотого сечения"
REM F(x) определяется в подпрограмме Func
REM A,B - интервал возможного варьирования переменной x
REM A - нижний предел; B - верхний предел
REM E - относительная погрешность вычислений
REM (относительно интервала A - B) (X2-X1) <= E*(B-A)

```

```

  t1 = .3819660113#: t2 = 1 - t1
  x0 = A: x1 = A + t1 * (B - A): x2 = A + t2 * (B - A): x3 = B
  CALL Func(x1, F1)
  CALL Func(x2, F2)
DO
  IF F2 < F1 THEN
    i = x2 - x0: x3 = x2: x2 = x1: x1 = x0 + t1 * i: F2 = F1
    CALL Func(x1, F1)
  ELSE
    i = x3 - x1: x0 = x1: x1 = x2: x2 = x0 + t2 * i: F1 = F2
    CALL Func(x2, F2)
  END IF

```

```

LOOP WHILE  $i > E * (B - A)$ 
   $x = x1: F = F1$ 
END SUB

```

```

SUB Func (x, F)
   $K1 = EXP(-.6304 + 958.1 * (1 / x))$ 
   $K2 = EXP(-4.884 + 2274 * (1 / x))$ 
   $F = K1 / (1 + K1 + K2)$ 
REM PRINT x, F
END SUB

```

#### 4. Подпрограмма нахождения решения уравнения $F(x)=0$ (Qbasic)

```

SUB GoldZero (A, B, E, x, F)
REM      "Метод золотого сечения"
REM Подпрограмма производит поиск интервала {X1,X2},
REM в котором лежит решение уравнения  $F(x)=0$ 
REM  $F(x)$  определяется в подпрограмме Fx
REM A,B - интервал возможного варьирования переменной x
REM A - нижний предел; B - верхний предел
REM E - относительная погрешность вычислений
REM (относительно интервала A - B)  $(X2-X1) \leq E*(B-A)$ 

   $t1 = .3819660113\#; t2 = 1 - t1$ 
   $x0 = A: x1 = A + t1 * (B - A): x2 = A + t2 * (B - A): x3 = B$ 
  CALL Fx(F0, x0)
  CALL Fx(F1, x1)
  CALL Fx(F2, x2)
  CALL Fx(F3, x3)
new:  IF ((F0 < 0) AND (F3 < 0)) OR ((F0 > 0) AND (F3 > 0)) THEN
  PRINT "на интервале"; x0; " - "; x3
  PRINT "уравнение  $F(x) = 0$  имеет несколько решений"
  EXIT SUB
  END IF
  IF F0 < 0 GOTO negative
positive: IF F2 > 0 GOTO pos1
pos2:   $i = x2 - x0: x3 = x2: x2 = x1: x1 = x0 + t1 * i$ 
   $F3 = F2: F2 = F1: CALL Fx(F1, x1)$ 
  GOTO quit
pos1:   $i = x3 - x1: x0 = x1: x1 = x2: x2 = x0 + t2 * i$ 
   $F0 = F1: F1 = F2: CALL Fx(F2, x2)$ 
  GOTO quit
negative: IF F2 < 0 GOTO pos1
  GOTO pos2

```

```

quit: IF i > (E * (B - A)) GOTO new
F = F1: x = x1
END SUB

```

## Приложение 6

### Решение нелинейных уравнений

#### 1. Подпрограмма нахождения решения уравнения $x = F(x)$ (*Qbasic*)

*SUB urawnpnie (x!, x1!, NF)*

*REM Подпрограмма решения уравнения  $x = F(x)$  составлена*

*REM Бочкаревым В.В., ТГУ, кафедра ТООС*

*REM Вид функции  $f(x)$  задается *FUNCTION F(x,NF)**

*REM  $x$  - начальное приближение;  $x1$  - решение*

*REM  $NF$  - номер функции в *FUNCTION F(x,NF)**

*REM Абсолютная погрешность вычислений - 0.00001*

*xm1 = x: Fm1 = F(xm1, NF)*

*x0 = Fm1: F0 = F(x0, NF)*

*IF x0 = F0 THEN*

*x1 = x0: GOTO m2*

*END IF*

*kcicle = 0: Sign = 1*

*m1: a = (Fm1 - xm1) / (F0 - x0)*

*IF a = 1 THEN*

*kcicle = kcicle + 1: Sign = -Sign*

```

a = 1 + Sign * RND
IF kcycle > 20 THEN
  PRINT "Уравнение  $x = F(x)$  не имеет решения"
  GOTO m2
END IF
END IF
x1 = (a * x0 - xm1) / (a - 1)
F1 = F(x1, NF)
IF (ABS(x1 - F1) > .00001) THEN
  IF (ABS(x0 - F0) < ABS(xm1 - Fm1)) THEN
    xm1 = x0: Fm1 = F0: x0 = x1: F0 = F1: GOTO m1
  ELSE
    x0 = x1: F0 = F1: GOTO m1
  END IF
END IF
END IF
m2:
END SUB

FUNCTION F! (x, NF)
SELECT CASE NF
CASE 1
  F = x ^ 2 + x - 9
CASE 2
  F = SIN(x) + x - .5
END SELECT
END FUNCTION

```

## 2. Процедура нахождения решение уравнения $x = F(x)$ (Turbo Pascal)

```

PROCEDURE Уравнение(var x1:real; x:real;NF:integer);
{      Решение уравнения  $x=f(x)$       }
{Процедура составлена Бочкаревым В.В., ТПУ, кафедра ТООС}
{ Вид функции  $f(x)$  задается функцией  $F(x,NF)$       }
{ x - начальное приближение; x1 - решение
  NF - номер функции в FUNCTION F(x,NF)
  Абсолютная погрешность вычислений - 0.00001      }

var
  xm1,x0,Fm1,F0,F1,a:real;
  kcycle, Sign :integer;

BEGIN
  xm1:=x;
  Fm1:=F(xm1,NF);

```

```

x0:=Fm1;
F0:=F(x0,NF);
if x0=F0 then
begin
  x1:=x0;
  exit;
end;

kcicle:=0; Sign:=1;
repeat
a:=(Fm1-xm1)/(F0-x0);
if a=1 then
begin
  kcicle:=kcicle+1; Sign:=-Sign;
  a:=1+Sign*Random;
  if kcicle>20 then
begin
  writeln('Уравнение  $x = F(x)$  не имеет решения'); exit;
end;
end;
x1:=(a*x0-xm1)/(a-1);
F1:=F(x1,NF);
if (ABS(x0-F0)<ABS(xm1-Fm1)) then
begin
  xm1:=x0;
  Fm1:=F0;
  x0:=x1;
  F0:=F1;
end
else
begin
  x0:=x1;
  F0:=F1;
end;
until(ABS(x1-F1)<0.00001)
END; { Конец процедуры Уравнение }

```

```

FUNCTION F(x:real; NF:integer):real;
{ NF - номер функции }
begin
  Randomize;
  case NF of

1:begin

```

```

if x<=0 then x:=Random*0.01;
if x>=1 then x:=1-Random*0.01;
CB:=b*CA0*Xa*x;
CC:=c*CA0*Xa*(1-x);
r2:=k2*(exp(nB*ln(CB)));
r4:=k4*(exp(nC*ln(CC)));
if (r1-r2/b)<>0 then
  F:=1/(1+r3/(r1-r2/b)-r4/c/(r1-r2/b))
else F:=Fs;
end;

2:begin
if x<=0 then x:=Random*0.01;
if x>=1 then x:=1-Random*0.01;
XCp:=1/c*exp(1/c*ln(Kp2/Kp1))*exp(b/c*ln(b*x));
F:=1-XCp-1/Kp1*exp(b*ln(b*x));
end;
end; {end case}
end; {end function F}

```

## Приложение 7

### Решение системы нелинейных уравнений модифицированным методом Ньютона-Рафсона

#### 1. Подпрограмма решения системы нелинейных уравнений (*Qbasic*)

*SUB Rafson (N, X) AS DOUBLE, F() AS DOUBLE, intX() AS DOUBLE, E)*

*REM* Решение системы нелинейных уравнений

*REM* модифицированным методом Ньютона-Рафсона

*REM* Система уравнений вводится в подпрограмме *SystemUrawnienie* в виде

*REM*  $F(1) = f(x1, x2, \dots, xn) = 0$

*REM*  $F(2) = f(x1, x2, \dots, xn) = 0$

*REM* ....

*REM*  $F(N) = f(x1, x2, \dots, xn) = 0$

*REM* Подпрограмма *Rafson* использует при своей работе

*REM* подпрограмму *Rmatr*

*REM* *N* - число уравнений

*REM* *X(N)* - массив значений *X(i)* (решение системы уравнений)

*REM* *F(N)* - массив значений *F(i)* (значения функций-уравнений для набора *X(i)*)

*REM* *intX(N,2)* - интервалы варьирования для каждой переменной *X(i)*

*REM* *E* - относительная погрешность



*REM M - максимальное число итераций*

*DIM dX(N) AS DOUBLE, B(N) AS DOUBLE*

*DIM A(N, N) AS DOUBLE*

*M = 500: S = 0*

*begin:*

*REM Формирование матрицы частных производных*

*CALL SystemUrawnenie(N, F(), X())*

*FOR i = 1 TO N*

*B(i) = -F(i)*

*NEXT i*

*FOR j = 1 TO N*

*X = X(j): h = E \* ABS(X)*

*X(j) = X + h*

*CALL SystemUrawnenie(N, F(), X())*

*FOR i = 1 TO N*

*A(i, j) = (F(i) + B(i)) / h*

*NEXT i*

*X(j) = X*

*NEXT j*

*REM Подсчет количества итераций*

*S = S + 1*

*IF S = M + 1 THEN PRINT "Сделано максимальное число итераций"; S:*

*GOTO finis*

*REM Обращение матрицы*

*CALL Rmatr(N, A(), det)*

*IF det = 0 THEN GOTO finis*

*REM Определение приращений dX(i) и новых значений X(i)*

*FOR i = 1 TO N*

*dX(i) = 0*

*FOR j = 1 TO N*

*dX(i) = dX(i) + A(i, j) \* B(j)*

*NEXT j*

*X(i) = X(i) + dX(i)*

*NEXT i*

*REM Проверка условий сходимости*

*R = 0*

*FOR i = 1 TO N*

```

    IF ABS(dX(i) / X(i)) > E THEN R = R + 1
NEXT i
IF R = 0 GOTO finis

REM Проверка граничных условий
RANDOMIZE TIMER
FOR i = 1 TO N
    IF X(i) < intX(i, 1) THEN X(i) = intX(i, 1) + 10 * RND(1) * E
    IF X(i) > intX(i, 2) THEN X(i) = intX(i, 2) - 10 * RND(1) * E
NEXT i
REM FOR i = 1 TO N
REM PRINT X(i);
REM NEXT i
REM PRINT
GOTO begin
finis:
END SUB

```

```

SUB Rmatr (N, A) AS DOUBLE, delta)
REM подпрограмма обращения квадратной матрицы A(I,J)
REM методом Жордана
REM составитель - Бочкарев В.В., кафедра ТООС, ТПУ
DIM X(N) AS DOUBLE, S(N + 1) AS DOUBLE
    delta = 1
    K1 = 1

```

```

L1: GOSUB L3
    IF K1 = N GOTO L9
    K1 = K1 + 1
    GOTO L1

L2: PRINT "РАНГ МАТРИЦЫ = 0": delta = 0
    GOTO L9

```

```

L3: IF A(K1, K1) <> 0 GOTO L5
    REM Определение ненулевого элемента
    FOR i = K1 TO N
        index = i: IF A(i, K1) <> 0 THEN K2 = i: GOTO L4
    NEXT i
    IF index = N GOTO L2

```

```

L4: REM Перестановка строк
    FOR i = 1 TO N

```

```

S(N + 1) = A(K1, i)
A(K1, i) = A(K2, i)
A(K2, i) = S(N + 1)
NEXT i

```

```

L5: S(N + 1) = A(K1, K1)

```

```

FOR i = 1 TO N

```

```

S(i) = A(i, K1)

```

```

X(i) = A(K1, i)

```

```

NEXT i

```

```

FOR i = 1 TO N: FOR j = 1 TO N

```

```

IF i = K1 GOTO L6

```

```

GOTO L7

```

```

L6: IF j = K1 THEN A(i, j) = 1 / S(N + 1): GOTO L8

```

```

A(i, j) = -A(i, j) / S(N + 1): GOTO L8

```

```

L7: IF j = K1 THEN A(i, j) = A(i, j) / S(N + 1): GOTO L8

```

```

A(i, j) = A(i, j) - S(i) * X(j) / S(N + 1)

```

```

L8: NEXT j

```

```

NEXT i

```

```

RETURN

```

```

L9: END SUB

```

```

SUB SystemUrawnenie (N, F() AS DOUBLE, X() AS DOUBLE)

```

```

SHARED T, P

```

```

K1 = EXP(1.185 - 1071 / T)

```

```

K2 = EXP(1.373 - 1457 / T)

```

```

K3 = EXP(1.278 - 1955 / T)

```

```

K4 = EXP(7.219 - 3787 / T)

```

```

F(1) = X(3) - K1 * X(1)

```

```

F(2) = X(3) - K2 * X(2)

```

```

F(3) = X(3) - K3 * (1 - X(1) - X(2) - X(3) - X(4))

```

```

F(4) = X(4) * (P * .6 * X(4) / (1 + .6 * X(4))) ^ .6 - K4 * X(3)

```

```

END SUB

```

## 2. Процедура решения системы нелинейных уравнений (*Turbo Pascal*)

*procedure noLineUraw(n: integer; e: real; intX: massiv2; var f,x: massiv);*

```

{ ***** }

```

{ Решение системы нелинейных уравнений  
 модифицированным методом Ньютона-Рафсона  
 Система уравнений вводится в процедуре SystemUraw в виде

$$F[1] = f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

$$F[2] = f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

....

$$F[N] = f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Процедура поLineUraw использует при своей работе  
 процедуру обращения матрицы Rmatr

N - число уравнений

X[1..N] - массив значений X(i) (решение системы уравнений)

F[1..N] - массив значений F(i) (значения функций-уравнений для набора X(i))

intX[1..N, 1..2] - матрица интервалов варьирования для каждой переменной  
 X(i)

E - относительная погрешность

M - максимальное число итераций

{ \*\*\*\*\* }

label nachalo, fin;

var b,dX : massiv;

a : matrix;

i,j,iteration,m : integer;

x1,h,r : real;

{ \*\*\*\*\* }

procedure rmatr(n:integer; var a:matrix);

{ Процедура обращения квадратной матрицы A[i,j] методом Жордана }

{ Составитель - Бочкарев В.В. }

var x :array [1..20] of real;

s :array [1..21] of real;

K1 :integer;

{ \*\*\*\*\* }

procedure revers;

label L4,L5,L8;

var i,j,index,K2: integer;

begin

if a[K1,K1] <> 0 then goto L5;

```

(* определение ненулевого элемента *);
for i:=K1 to n do
  begin
    index:=i; if a[i,K1]<>0 then begin K2:=i; goto L4; end { end if }
  end; (* end for *);
if index=n then begin
  writeln('ранг матрицы = 0');
  Halt;
end;
L4: (*перестановка строк*);
for i:=1 to n do begin
  s[n+1]:=a[K1,i];
  a[K1,i]:=a[K2,i];
  a[K2,i]:=s[n+1];
end;(* end for *);
L5:s[n+1]:=a[K1,K1];
for i:=1 to n do begin;
  s[i]:=a[i,K1];
  x[i]:=a[K1,i];
end;{ end for }
for i:=1 to n do
  for j:=1 to n do
    begin
      if i=K1 then
        if j=K1 then
          begin a[i,j]:=1/s[n+1]; goto L8; end
        else
          begin a[i,j]:=-a[i,j]/s[n+1]; goto L8;
          end
        else
          if j=K1 then
            begin a[i,j]:=a[i,j]/s[n+1]; goto L8; end
          else
            a[i,j]:=a[i,j]-s[i]*x[j]/s[n+1];
          end
        end
      end
    end
  end
L8:
  end; { end for i,j }
end;(* end revers *)

```

```

{ ***** }

```

```

begin
  K1:=1;
  while K1<=n do begin

```

```

    revers;
    K1:=K1+1;
    end { end while }
end; { end matr }
{ ***** }
begin
    iteration:=0; m:= 500;
nachalo:
    systemUraw;
    for i:=1 to n do b[i]:= -f[i];
    for j:=1 to n do
        begin
            x1:=x[j]; h:=e*abs(x1);
            x[j]:=x1+h;
            systemUraw;
            for i:=1 to n do a[i,j]:=(f[i]+b[i])/h;
            x[j]:=x1;
        end; { end for j }
(* подсчет количества итерации *)
    iteration:= iteration+1;
    if iteration = m+1 then begin
        writeln('Сделано максимальное число итераций', iteration-1); goto fin; end;
    (* обращение матрицы *)
    matr(n,a);
(* определение приращений dx[i] и новых значений x[i] *)
    for i:=1 to n do
        begin
            dx[i]:=0;
            for j:=1 to n do
                dx[i]:=dx[i]+a[i,j]*b[j];
            x[i]:=x[i]+dx[i];
        end;
    (*проверка условия сходимости*);
    r:=0;
    for i:=1 to n do
        if abs(dx[i]/x[i])>e then r:=r+1;
    if r=0 then begin
    (* решение системы уравнений *);
    { for i:=1 to n do writeln ('x[i]=' ,x[i]:5:3); }
    { writeln ('число итерации = ',iteration); }
    goto fin;
    end;

```

```

(*проверка граничных условия*);
for i:=1 to n do
begin
if x[i]<intx[i,1] then x[i]:=intx[i,1]+e;
if x[i]>intx[i,2] then x[i]:=intx[i,2]-e;
end;
goto nachalo;
fin:
end;

```

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА .....</b>	<b>4</b>
1.1. Основные понятия, определения, расчетные формулы .....	4
1.2. Примеры .....	12
1.3. Задания .....	33
<b>2. РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ .....</b>	<b>43</b>
2.1. Основные понятия, определения, расчетные формулы .....	43
2.2. Примеры .....	45
2.3. Задания .....	50
<b>3. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ.....</b>	<b>53</b>
3.1. Основные понятия, определения, расчетные формулы .....	53
3.1. Примеры .....	55
3.3. Задания .....	59

ЛИТЕРАТУРА .....	65
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	66

Nitro PDF Trial  
www.nitropdf.com

**Валерий Владимирович Бочкарев  
Алексей Алексеевич Ляпков**

**ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**



