

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Східноукраїнський національний університет
Імені Володимира Даля

ТЕКСТИ ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ

з дисципліни «**Моделювання процесів і обладнання з хімічної технології та інженерії**» для здобувачів вищої освіти, що навчаються за освітнім рівнем – доктор філософії, денної форми навчання спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖЕНО
на засіданні кафедри хімічної
інженерії та екології
Протокол №6 від 10.12.2025 року.

Київ, 2025р.

УДК 66.011(075.8)

Тексти лекцій з дисципліни з дисципліни **«Моделювання процесів і обладнання з хімічної технології та інженерії»** для здобувачів вищої освіти, що навчаються за освітнім рівнем – доктор філософії, денної форми навчання спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія // укладач С. О. Кондратов. – Київ: СНУ ім. В. Даля, 2025 – 103 с.

Рецензент: д.т.н., професор І. М. Глікіна

Зміст

ЛЕКЦІЯ 1. ОСНОВИ СИСТЕМНОГО ПІДХОДУ В ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ	4
1.1 Системний підхід	4
1.3 Методи дослідження систем. Аналіз і синтез.....	8
1.4 Поняття моделі. Види моделей	9
1.4.1 Класифікація моделей	10
1.4.2 Модель «чорного ящика».....	12
1.4.3 Вимоги до моделей.....	13
1.4.4 Точність моделей	14
1.4.5 Співвідношення натурних і математичних моделей	15
1.5 Особливості моделей хіміко-технологічні системи	16
1.6 Моделювання фізико-хімічних підсистем	17
1.7 Сплайни у моделюванні табличних залежностей	24
Питання для самоперевірки	29
ЛЕКЦІЯ 2. ПЕРЕГОНКА: РОЗРАХУНКИ ТА МОДЕЛЮВАННЯ	31
2.1 Загальні відомості	31
2.2 Ідеальні розчини. Розрахунок температур кипіння сумішей рідин	32
2.3 Проста неперервна перегонка (дистиляція).....	37
2.4 Математична модель простої перегонки.....	39
2.5 Тепловий баланс перегонки.....	43
2.6 Періодична перегонка	45
2.7 Перегонка з водяною парою	52
Питання для самоперевірки	56
ЛЕКЦІЯ 3. ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ РЕКТИФІКАЦІЇ.....	57
3.1 Організація процесу ректифікації.....	57
3.2 Математична модель ректифікації.....	59
3.2.1 Постановка задач моделювання	62
3.2.2 Основні рівняння моделі.....	63
3.4 Більш складні моделі	69
3.5 Азетропна та екстрактивна ректифікація.....	70
3.6 Синтез технологічних схем розділення.....	74
Питання для самоперевірки	75
ЛЕКЦІЯ 4. МОДЕЛІ ХІМІЧНИХ РЕАКТОРІВ	77
4.1 Класифікація хімічних реакторів.....	77
4.2 Моделі реакторів й потоки. Ідеальні моделі	82
4.2.1 Ізотермічний реактор ідеального перемішування	83
4.2.2 Ізотермічний реактор ідеального витіснення.....	86
4.2.3 Порівняння ефективності ізотермічних реакторів ідеального перемішування й ідеального витіснення	89
4.4 Каскад реакторів перемішування.....	91
Висновки	99
Контрольні запитання	99

ЛЕКЦІЯ 1. ОСНОВИ СИСТЕМНОГО ПІДХОДУ В ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

1.1 Системний підхід

Об'єкти, що оточують людину, зокрема об'єкти техніки та технології характеризуються великою кількістю вхідних і вихідних змінних (*велика розмірність задачі*), складністю внутрішніх зв'язків, наявністю складних зв'язків із зовнішнім оточенням (*навколишнім середовищем*).

В природничих та технічних науках для вивчення об'єктів, використовують *індуктивний метод*, що заснований на переході від частинних суджень до загальних. З точки зору такого підходу складне явище розглядається, як проста сума його складових, без врахування їх взаємодій і взаємодій з навколишнім оточенням. У 20-му сторіччі була виявлена недостатність такого методу й був розроблений спеціальний методологічний підхід до вивчення складних систем, що отримав назву «системний підхід».

Системний підхід пропонує досліджувати структуру - *сукупність* елементів, що зв'язані між собою і *впливають один на одного* всередині об'єкту. Тобто він передбачає послідовний перехід від *загального до частинного*, коли в основі розгляду лежить мета, причому *досліджуваний об'єкт виділяється з навколишнього середовища*.

Базовим для системного підходу є поняття *системи*. Це поняття системи є первісним, фундаментальним, тому точного визначення цьому поняттю надати неможливо. Можна надати лише зміст цього поняття.

За *систему* вважають цілеспрямовану множину взаємопов'язаних елементів будь-якої природи. Будь яка система знаходиться у певному оточенні і взаємодії із зовнішнім середовищем. За *зовнішнє середовище* вважають множину елементів будь-якої природи, що роблять вплив на систему або знаходяться під її впливом.

Розподіл реальності на систему і зовнішнє середовище *не є однозначним!* До певній міри він є умовним і визначається практичними задачами, що треба вирішувати. Більш того, систем у «чистому» виді не існує: кожен окремо виділену систему можна розглядати, як частину більш великої системи, тобто вона є *підсистемою*, складовою частиною більш великої системи. Якщо ми займаємось вивченням окремого хімічного виробництва, ми *відокремлюємо його і розглядаємо, як окрему систему*. Але воно є підсистемою більш великої системи – хімічного підприємства, яке, у свою чергу, можна розглядати, як підсистему ще більш великої системи – хімічної галузі держави.

Системи мають ряд специфічних властивостей, завдяки яким їх можна відокремлювати з навколишнього світу. До їх числа відносяться:

- ☑ **Статичні властивості**, що можна розглядати, як «миттєву фотографію» системи у певний момент часу. Серед них є такі:
 - *Цілісність* — можливість виділити систему й навколишнє (зовнішнє) середовище. Цілісність вказує на те, що системи *розрізняються у всесвіті*.
 - *Відкритість*. Виражає те, що система завжди взаємодіє з її зовнішнім оточенням. Ця взаємодія, в залежності від природі системи, відбувається шляхом обміну енергією, речовиною, інформацією. Для обміну у системі наявні канали *входу* (через них в систему із зовнішнього середовища надходить енергія, речовина або інформація) і канали *виходу* (через них енергія, речовина або інформація надходять у зовнішнє середовище з системи).
 - *Внутрішня неоднорідність*. Ця властивість вказує на те, що система складається з окремих частин, які можна розрізнити, тобто система *має склад*. Складові системи називаються її *елементами*. Для спрощення аналізу систем виділяють *підсистеми* — сукупність елементів що зазвичай служать для досягнення мети вивчення системи.

- *Структура системи.* Вона виражається у тому, що окремі частини системи певним чином пов'язані і через ці зв'язки певним чином взаємодіють одна з одною. Кількість частин системи може бути *вельми великою*, а структура *вельми складною*;

☑ *Динамічні властивості*, що характеризують розвиток системи у часі. До них відносяться:

- *Функціональність* – найбільш важлива динамічна властивість систем. Вона пов'язана з тим, що кожна система обмінюється із зовнішнім середовищем і постачає до нього через канали виходу об'єкти обміну (речовину, енергію, інформацію). Метою системи є виконання певної *функції*, що пов'язана з таким постачанням і визначається її поведінкою у зовнішньому середовищі. Про функціонування системи можна слідити по виході з системи. Вона виражається у змінах, що система призводить у зовнішньому середовищі, результатах діяльності системи, продукції, що виробляється системою. Кількісний показник, як функцію від часу прийнято позначати, як $Y(t)$.

Функціональність системи як такої пов'язана з функціональністю її елементів за рахунок «внутрішнього обміну» між елементами системи та підсистемами речовиною, енергією, інформацією. Функціонування елементів системи можна кількісно характеризувати значеннями *внутрішніх змінних* $Z(t)$, що характеризують обмін за рахунок внутрішніх зв'язків.

- *Стимулюємість.* Пов'язана з взаємодією системи на вході. Вказує, що діяльність системи визначається тим, як у часі відбувається подача до системи ззовні речовини, енергії, інформації у часі. Виражається кількісно, як функція часу $X(t)$.
- *Мінливість у часі.* Загальна властивість всесвіту – мінливість у часі. Ці зміни стосуються як зовнішнього середовища так і самої системи. Мінливість у часі означає, що у системі відбуваються

зміни внутрішніх змінних системи, складу системи, структури системи.

- *Розвиток у часі*, життєвий цикл «від народження до загибелі». Розвиток системи містить такі етапи: зародження (або створення) системи, зростання функціонування, спад, деградація, загибель. Ці властивості притаманні до розвитку будь якої системи, природного або штучного походження.

☑ ***Синтетичні властивості.*** Цей термін означає інтегральні властивості системи, що узагальнюють і роблять упор на взаємодію системи з середовищем, на цілісність у самому загальному уявленні. До них відносяться:

- *емерджентність* (від англ. Emergent - такий, що з'являється раптово). Ця властивість означає, що у системі можуть з'явитися властивості, що відрізняються від властивостей її елементів, як таких. Емерджентність є особовим проявом цілісності. Система виступає як єдине ціле тому, що вона є носієм емерджентних властивостей: якщо вона не буде цілою, властивість зникне, якщо ця властивість проявляється – значить, система є цілою. Наприклад, жодна з частин літака літати не може, а літак — літає. Поняття «емерджентність» збігається з поняттям *синергізму*, спільної дії для досягнення спільної мети, зп принципом, що *ціле являє щось більшим, ніж сума його частин*. Тобто, перевищення сукупним результатом суми складових від його факторів.
- *Нероздільність на частини* - означає, що вилучання частини з цілого викликає зміни складу, структури і властивості системи, тобто, спостерігається створення нової системи. Наприклад вилучення двигуна з літака, який можна розглядати, як систему, призначення якої є літати, створює з нього іншу систему, що літати не може (але її

можна використовувати для інших цілей, наприклад відкрити всередині кафе).

- *Інгерентність* – властивість системи як цілого, що виражає здатність системи до пристосування до зовнішнього середовища. Від неї залежать ступінь і якість здійснення системою обраної функції. У природних системах інгерентність підвищується шляхом природного відбору. У штучних системах вона повинна бути особливою турботою конструктора. У ряді випадків інгерентність забезпечується за допомогою проміжних, посередницьких систем.

1.3 Методи дослідження систем. Аналіз і синтез

Пізнання системи означає переведення її із *складної і малозрозумілою* на *просту і зрозумілу*. Шлях пізнання – *побудова уявлення про систему*, що містить потрібну нам інформацію, за допомогою якої дізнатися:

- ☑ як система побудована (склад її частин і структура);
- ☑ як система взаємодіє із зовнішнім середовищем.

Для пізнання систем існують два метода: *аналітичний* і *синтетичний*.

Процедура *аналізу* (декомпозиції) полягає в послідовному виконанні наступних операцій:

- ☑ *розчленування* складного цілого на більш дрібні частини, що імовірно є більш простими (декомпозиція на частини);
- ☑ надання *зрозумілого пояснення* отриманим фрагментам;
- ☑ об'єднання *пояснення частин в пояснення цілого*;
- ☑ якщо якась частина системи залишається все ще незрозумілою, операція декомпозиції повторюється і ми знову робимо спробу пояснити нові, ще більш дрібні фрагменти.

Першим етапом аналізу є створення *переліку елементів системи*, тобто *моделі складу системи*. Найбільша проблема аналізу полягає у небезпеці розриву зв'язків при декомпозиції, що буде супроводжуватися руйнуванням

емерджентних властивостей системи. Тому правильний якісний аналіз повинен містити *розрізнення частин*, а не розбиття з вилученням.

На другому етапі будується уявлення про структуру системи, тобто характер взаємодії частин системи. Далі, на основі моделі частин і структури будується уявлення про систему в цілому, що пояснює емерджентні властивості. В результаті аналізу ми отримуємо інформацію про будову і механізм роботи системи.

Під синтезом (агрегуванням) розуміють процес створення *нової системи* шляхом визначення її раціональних або оптимальних властивостей і відповідних показників. Метою синтезу систем є

- ☑ створення *нової системи* на основі уявлень про її функціонування, що отримані шляхом аналізу
- ☑ вдосконалення *системи, що існує* на основі виявлених недоліків, а також появи нових завдань і вимог.

У загальному вигляді завдання синтезу систем полягають у визначенні структури і параметрів системи виходячи із заданих вимог до значень показників ефективності її функціонування, а також способів забезпечення цілей функціонування системи.

Аналіз і синтез не протилежні, а доповнюють один одного. Більш того, в аналізі є синтетична компонента, а в синтезі присутній аналіз в цілому (метааналіз). Завдання дослідника — визначити послідовність, в якій використовувати ці методи.

1.4 Поняття моделі. Види моделей

Основою для аналізу та синтезу систем є інформація стосовно варіантів, що розглядаються. Джерелами такої інформації можуть бути:

- ☑ літературні або інші дані стосовно аналогічних рішень (використання досвіду, що існує);
- результати, що отримані на *моделях*.

Модель (фр. *Modèle*, від лат. *Modulus* - «міра, аналог, зразок») - це *спрощене уявлення* реального пристрою та / або процесів і явищ, що протікають в ньому. Побудова та дослідження моделей (*моделювання*) полегшує вивчення властивостей і закономірностей, наявних в реальному пристрої (процесі). Моделювання є обов'язковою частиною досліджень і розробок, невід'ємною частиною нашого життя, оскільки складність будь-якого матеріального об'єкту та його оточення нескінченна внаслідок невичерпності матерії і форм її взаємодії всередині себе і з зовнішнім середовищем.

1.4.1 Класифікація моделей

Нині прийнято розрізняти натурні (фізичні) та інформаційні (віртуальні) моделі.

Натурні (фізичні) моделі представляють собою матеріальні копії реальних об'єктів, що є подібними до них за фізичною сутністю або основними рисами. Ними можуть бути реальні вироби, зразки, експериментальні або натурні моделі, коли між параметрами системи і моделі однакової фізичної природі існує однозначна відповідність. Вибір розмірів таких моделей ведеться з дотриманням *теорії подібності*.

В хімічній технології побудові промислової технологічної схеми передують відпрацювання технологічних процесів на лабораторних та дослідницьких промислових установках, які можна розглядати, як зменшені їх копії, що ідентичні до них у головних рисах. При цьому, на певних етапах вони можуть бути суттєво різними за зовнішнім виглядом, але відображати ті ж самі принципові явища. Наприклад зовнішньо колба зі скла а ні за формою, а ні за співвідношенням габаритів не нагадує промисловий апарат з сталі. Але головні риси, закономірності мікрокінетики процесів, в обох випадках є принципово однаковими. Тому, якщо мова йде про підбір оптимальних умов синтезу – їх зручніше, дешевше й безпечніше виявляти на лабораторних установках, а потім – проводити масштабний перехід.

До фізичних моделей можна віднести і *аналогові моделі*. Їх сутність полягає в тому, що замість одного фізичного явища вивчають інше, що описується подібними математичними закономірностями. Наприклад поведінка покриттів стадіонів, великих будівель і т.п. під впливом навантажень описуються такими ж самими диференціальними рівняннями, що й поведінка гумових мембран. Тоді гумову мембрану можна розглядати, як аналогову фізичну модель реальних покриттів і закономірності поведінки мембран, що легко вивчати у лабораторних умовах, переносити на покриття, з врахуванням масштабу і коефіцієнту пропорційності між явищами різної розмірності. Це знаходить використання у проектуванні покриттів великих споруд.

Інформаційна модель — модель об'єкту (явища, процесу, пристрою), що представлена у вигляді інформації, яка описує:

- ☒ істотні для даного об'єкту параметри і змінні величини,
- ☒ зв'язки між ними,
- ☒ входи і виходи об'єкта

Вона дозволяє шляхом подачі інформації про зміни вхідних величин моделювати можливі стани об'єкта. Інформаційні моделі *не мають матеріального втілення*, тому що будуються тільки на інформації.

Різновидами інформаційних моделей є:

- ☒ *вербальні моделі*, що описують характер об'єкту, взаємозв'язок його частин і т. д. *на природній мові*. Вербальним шляхом будують *змістовну модель* об'єкту (*модель предметної галузі*);
- ☒ *математичні моделі*, що описують характер об'єкту (процесу), взаємозв'язок між вхідними та вихідними змінними, механізм функціонування і т. д. *мовою математики*, за допомогою математичних конструкцій (формул, рівнянь, алгоритмів і т. д.);
- ☒ *графічні моделі* (графіки, схеми, діаграми, креслення).

З точки зору цього курсу найбільший інтерес представляють математичні моделі. Математичні моделі, як суцільно абстрактні й нематеріальні, існують у людської свідомості. Сучасним засобом їх реалізації являються комп'ютери.

Побудова математичних моделей відбувається за наступними способами:

- ☑ *аналітичним шляхом* – виводом з фізичних законів, математичних аксіом та теорем;
- ☑ *експериментально-теоретичним шляхом* – в результаті обробки результатів спостережень або експериментів отримують наближені (апроксимувальні) залежності.

Результатом моделювання можуть бути:

- ☑ *аналітичні вирази* (формули);
- ☑ *числові значення* (як правило у формі таблиці залежності);
- ☑ *графічні образи* (2-х – і 3-х вимірні графіки, діаграми, гістограми, номограми і т. д.)

1.4.2 Модель «чорного ящика»

Простішою моделлю систем різної природи є модель «чорного ящика». У простішому випадку систему розглядають, як невідомий «пристрій», що розташований всередині чорного ящика, скрізь стінки якого неможливо розглянути будову і механізм дії системи. Але система має канали входу, на які можна подавати «вхідні сигнали» - речовини, енергію, інформацію. (вектор вхідних змінних $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$). В результаті функціонування системи на виході будуть формуватися: «вихідні сигнали», які система спрямовує у зовнішнє середовище (вектор вхідних змінних $\{y_1, y_2, \dots, y_m\}$). В реальних випадках технічних систем, крім цього, на систему діють збурення з боку навколишнього середовища, що спотворюють вихідний сигнал (вектор збурювальних змінних $\{u_1, u_2, \dots, u_p\}$). Для підтримання його на потрібному рівні на систему додатково подають керувальні сигнали (вектор керувальних змінних $\{v_1, v_2, \dots, v_r\}$) (рис.1.1).

Вивчення таких систем складається з вивчення кількісної залежності вихідних сигналів $y_1, y_2, \dots, y_m$ від вхідних $x_1, x_2, \dots, x_n$, у загальному випадку — при

наявності збурювальних та керувальних сигналів. На основі таких залежностей можна будувати гіпотези та теорії відносно будови та структури системи, які спробувати перевірити незалежним шляхом, наприклад подаючи на вхід сигнали за певним законом і вивчаючи реакцію системи на це. Такий підхід є загальним для природничих та технічних наук.

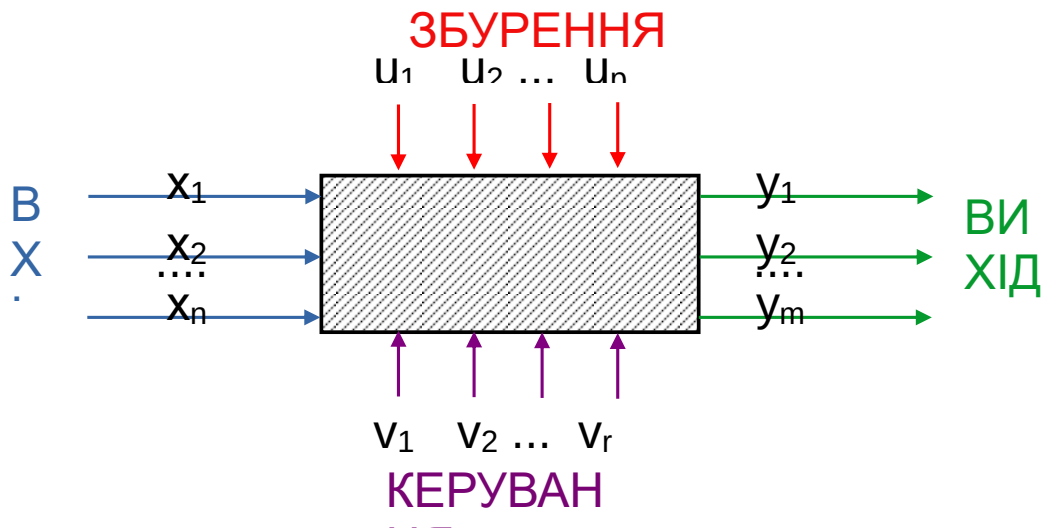


Рисунок 1.1 — Схема моделі «чорного ящика»

1.4.3 Вимоги до моделей

Модель не може бути повністю ідентичною об'єкту-оригіналу. Важливо, щоб вона відображала принципові, найбільш важливі властивості оригіналу. Наприклад, коли хімічна реакція, що лежить у основі технологічного процесу, вивчається у лабораторних умовах з метою її вдосконалення, проведення нагріву і охолодження проводяться інакше, ніж у промислових умовах. Тому моделювання, особливо математичне, завжди передбачає прийняття припущень тій чи іншій мірі важливості. При цьому повинні задовольнятися наступні вимоги до моделей:

- ☑ *адекватність*, тобто відповідність моделі вихідної реальній системі і врахування, перш за все, найбільш важливих якостей, зв'язків і характеристик. Оцінити адекватність обраної моделі, особливо,

наприклад, на початковій стадії проектування, коли вид створюваної системи ще невідомий, дуже складно. У такій ситуації часто покладаються на досвід попередніх розробок або застосовують певні методи, наприклад, метод послідовних наближень;

- ☑ *точність*, тобто ступінь збігу отриманих в процесі моделювання результатів із заздалегідь встановленими, бажаними. Тут важливим завданням є оцінка необхідної точності результатів і наявної точності вихідних даних, погодження їх як між собою, так і з точністю використовуваної моделі;
- ☑ *універсальність*, тобто застосовність моделі до аналізу ряду однотипних систем в одному або декількох режимах функціонування. Це дозволяє розширити область застосовності моделі для вирішення більшого кола завдань;
- ☑ *доцільна економічність*, тобто точність отримуваних результатів і спільність рішення завдання повинні ув'язуватися з витратами на моделювання.

Вдалий вибір моделі, як показує практика, - це результат компромісу між відпущеними ресурсами та особливостями використовуваної моделі та ін.

1.4.4 Точність моделей

Вибір моделі і забезпечення точності моделювання вважається однією з найбільш важливих завдань моделювання. Похибки моделювання можуть викликатися *об'єктивними причинами*, пов'язаними зі спрощенням реальних систем, або *суб'єктивними причинами*, обумовленими недоліком знань і навичок, особливостями характеру тієї чи іншої людини.

Якщо похибки та їх джерела відомі, їх можна $\{\diamond | \square \diamond | \backslash\} \geq$ запобігти, компенсувати або врахувати. Тому завжди обов'язкова оцінка правильності отримуваних результатів. У техніці швидку оцінку точності моделі часто проводять наступними способами:

- ☑ перевіряють *відповідність результатів фізичному сенсу* (здоровому глузду). Це зручно робити для окремого випадку моделі, коли рішення очевидно. Іноді навіть говорять, що ще перед рішенням завдання інженер вже повинен уявляти характер і порядок очікуваного результату. Точність такого подання залежить від розвиненості фізичної уяви стосовно об'єкту, досвіду роботи з подібними системами;
- ☑ перевіряють виконання окремих очевидних умов завдання, що дозволяє відсікти неприйнятні рішення;
- ☑ перевіряють дотримання тенденції зміни величин і знаків результатів (монотонність, циклічність, плавність і т. п.);
- ☑ перевіряють правильність розмірності отриманого результату (якщо робота ведеться з аналітичними залежностями).

Точність *подання результатів моделювання* повинна співвідноситись із точністю контрольно-вимірювальних приладів, що використовуються на реальному об'єкті. Відомо, що за допомогою грубих вимірів, використання контрольно-вимірювальних приладів з низькою точністю або наближених вихідних даних неможливо отримати точні результати. Тому важливо пам'ятати про наступне:

- ☑ точність результатів розрахунків і експериментальних досліджень моделі *не може перевищити* точності вихідних даних, використовуваних приладів, вимірювальних інструментів і т. п.;
- ☑ вид та характер обраної моделі повинен *узгоджуватися* з точністю вихідних даних і необхідною точністю результатів;
- ☑ бажана точність результатів повинна *відповідати потребам і реаліям практики*.

1.4.5 Співвідношення натурних і математичних моделей

В сучасній техніці використовуються як натурні, так і математичні моделі. Кожні з них мають свої галузі використання, на практиці вони доповнюють

одна одну. Математичні моделі більш універсальні і дешеві, дозволяють поставити «чистий» експеримент (тобто в межах точності моделі досліджувати вплив якогось окремого параметра при сталості інших), дозволяють прогнозувати розвиток явища або процесу, відшукати способи управління ними.

Пробним каменем математичної моделі є практика. В силу обмеженості і неповної відповідності оригіналу результати математичного моделювання вимагають *обов'язкового зіставлення* з даними натурного моделювання — з метою перевірки отримуваних даних і для уточнення самої моделі. Зокрема, в хімічній технології після лабораторних досліджень та математичного моделювання технологічної схеми відбувається побудова дослідно-промислової технологічної схеми, на якій перевіряються і уточнюються роботи, удосконалюється сама модель, отримуються дані, що не можна отримати у лабораторних умовах, перевіряється якість продукції, відбувається напрацювання і випробування дослідної партії продукції.

Усе це передуює наступному етапу – проектуванню повномасштабної технологічної схеми та її пуск в експлуатацію. При цьому створену технологічну схему можна розглядати, як «модель самої себе», і на стадії пуску відбувається перевірка і вдосконалення моделі, що отримана на стадії дослідно-промислових робіт.

1.5 Особливості моделей хіміко-технологічні системи

З точки зору системного аналізу хіміко-технологічні процеси відносяться до складних систем, у яких можна виділити наступні підсистеми:

- ☒ *фізико-хімічна*, що містить фізико-хімічні характеристики вхідних речовин і продуктів розчинників, каталізаторів і т. д., їх сумішей, термодинамічних і кінетичних характеристик процесів, що перебігають;
- ☒ *гідродинамічна*, що характеризує структуру потоків в апаратах,
- ☒ *теплова*, що характеризує тепловий режим процесів;
- ☒ *масообмінна*, що характеризує швидкості масообмінних процесів.

Таким чином, для створення моделі процесу у тому чи іншому апараті, слід виконати на першому етапі декомпозицію (*аналіз*): виявити усі можливі підсистеми та їх особливості, побудувати математичні моделі кожної з них, а потім — виконати *синтез моделі* процесу у обраному апараті з врахуванням взаємодій між підсистемами.

1.6 Моделювання фізико-хімічних підсистем

Математичні моделі фізико-хімічних підсистем можуть базуватися на результатах експериментальних досліджень або на наближених методах розрахунків таких властивостей.

У випадку використання експериментальних даних виникає така задача: набір даних задано у вигляді таблиць і треба навести них у вигляді певних аналітичних залежностей, які використовуються, як вхідні дані для подальшого створення моделі. Ці задачі можна розділити на 2 групи:

- ☒ Відомий фізичний закон, який описує дані;
- ☒ Фізичний закон, який описує дані, є невідомим.

Для першого випадку задача у простішому випадку ставиться так: відомо, що залежність між величинами у та наближено описується лінійним рівнянням:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x \quad (1.1)$$

Дані наведені у виді таблиці значень $y(x)$. Треба розрахувати коефіцієнти a_0 і a_1 і оцінити якість моделі.

Для розв'язання цієї задачі використовують метод найменших квадратів¹⁾ — пряму через сукупність точок проводили так, щоб сума квадратів відхилень між розрахованими та експериментальними значеннями у по усім точкам була мінімальною. Програма розрахунків закладена у багатьох табличних процесорах: Excel, Calc, таблицях Google.

Приклад 1.1. У таблиці 1.1 наведені дані для розчинності хлорату срібла AgClO_3 . Треба побудувати математичну модель, що описує цю розчинність.

1) В рамках цього вельми обмеженого за обсягом курсу, на жаль, немає можливості більш детально зупинитися на методах обчислень. З деталями можна познайомитися у літературі, що наведена наприкінці посібника

Таблиця 1.1 Залежність розчинності хлорату срібла (г/100 г води) від температури

Т-ра, °С	0	10	20	30	40	100
Розчинність, г/100 г	455	484	526	594	635	793

Розв’язання. Спочатку побудуємо точковий графік залежності (рис. 1.2)

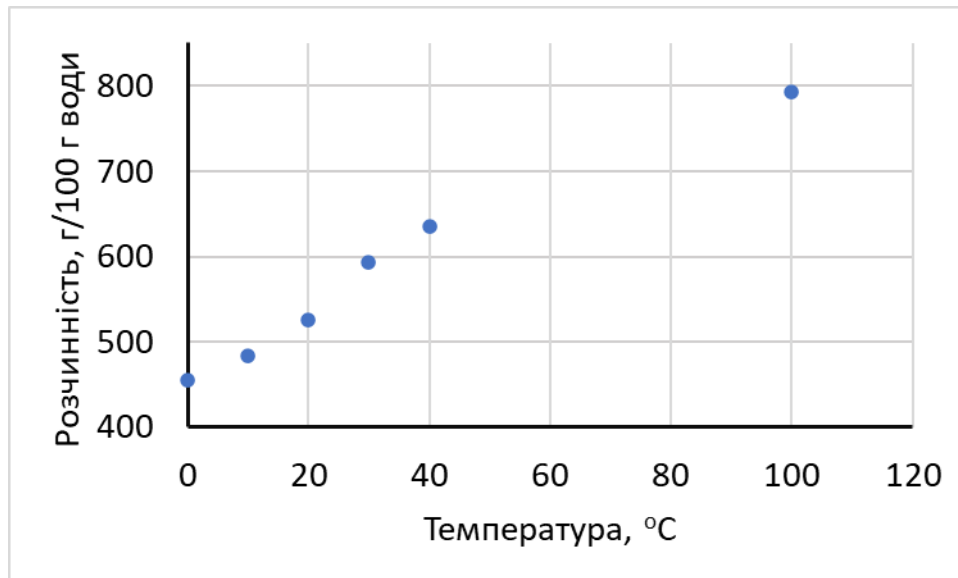


Рисунок 1.2 — Графік залежності за табл 1.1

Як впливає з рис. 1.2, точки явно групуються вздовж певної прямої, тобто, є основа для використання моделі (1.1). Для розрахунку коефіцієнтів використовуємо функцію Excel ЛИНЕЙН() (у іншій нотації LINEST()). Розрахунковий проект наведено на рис. 1.3.

Порядок проведення розрахунків:

1. Будуємо таблицю вхідних даних (комірки {C7:E13}). Позначення: x — температура, y — розчинність.
2. Будуємо таблицю результатів — заповнюємо тільки комірки {D15:D18} і {E15:F16}). Зверніть увагу, що коефіцієнти моделі розташовані за зменшенням індексу *ліворуч прямо*.
3. Виділяємо масив комірок {E16:F20}, вводимо формулу масиву: =ЛИНЕЙН(D8:D13;C8:C13;1;1). У цій формулі першим йде стовпчик

значень x , за ним — стовпчик y . Далі слідує одиниця, що відображає наявність вільного члену a_0 (якщо його немає у моделі — ставиться 0). Остання одиниця вказує на виконання статистичного аналізу (якщо його не проводять — ставлять 0). Після введення формули натискають на комбінацію клавіш <Ctrl-Shift-Enter> для отримання результатів.

- Результати, що зображені: в комірках E16 і F16 містяться значення коефіцієнтів a_1 і a_0 , в комірках E17 і F17 — середні квадратичні відхилення цих коефіцієнтів. У комірці E18 — значення коефіцієнту детермінації. В інших комірках таблиці знаходяться результати проміжних розрахунків, які ми не будемо використовувати.

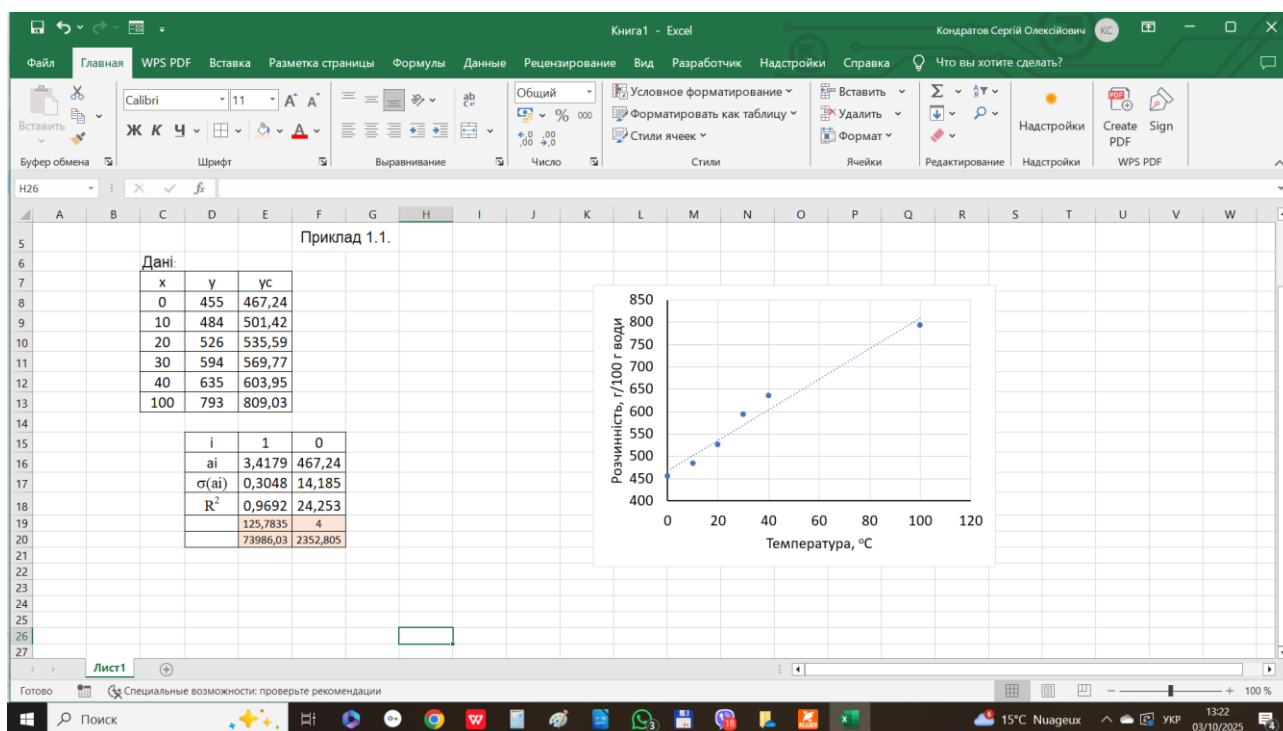


Рисунок 1.3 — Скриншот проекту «Приклад 1.1»

Значення середніх квадратичних відхилень характеризують похибку коефіцієнтів. Якщо похибка коефіцієнту становиться на рівні коефіцієнту — це свідчить, що замість цього коефіцієнту можна використовувати 0 (коефіцієнт не значущий). В цьому випадку слід перерахувати модель, як більш просту.

Величина R^2 називається *коефіцієнтом детермінації*. Воно характеризує, наскільки добре рівняння моделі описує дані. R^2 може змінюватися на відрізок $[0;1]$. Чим ближче ця величина до 1 — тим краще модель (точки лежать ближче до кривої). При $R^2 = 1$ усі точки ідеально лежать на прямій. При $R^2 = 0$ точки лежать хаотично, і пряма, що проведена, паралельна осі x і визначає середнє арифметичне значення y . У нашому випадку $R^2 = 0,96$, що вельми близько до 1, тому модель (1.1), що має рівняння $y = 467,24 + 3,4179x$ (можна вважати адекватною). Моделі, що описуються лінійними рівняннями типу (1.1), називаються *рівняннями лінійної регресії*.

На фінальному етапі будемо графік залежності і проводимо пряму, користуючись опцією «Лінія тренду», а також для порівняння розраховуємо значення y за моделлю (1.1). Для цього у клітинці E8 будемо формулу:

$$=F\$16+E\$16*C8.$$

Далі протягуємо результати до кінця таблиці даних. Як можна бачити, розрахункові значення y достатньо близькі до експериментальних.

Функцію ЛІНІЙН() можна використовувати для розрахунків збільш складних залежностей, зокрема з декількома змінними.

Приклад 1.2. Наявні експериментальні дані із залежності тиску парів води над слабкими розчинами сульфатної кислоти в діапазоні концентрацій 10-30 % мас. і температур 10-30°C .

Таблиця 1.2 — залежність тиску парів над розчинами сульфатної кислоти в залежності від концентрації та температури.

$C_{H_2SO_4}$, % (мас.)	Тиск парів, мм рт. ст. при температурі		
	10 °C	20 °C	30 °C
10	8,8	16,6	30,2
20	8,2	15,21	27,8
30	6,75	12,73	23,1

Перевірити, чи можна описати ці дані лінійною регресійною моделлю:

$$P = a_0 + a_1 \cdot C + a_2 \cdot t = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 \quad (1.2)$$

Розв’язання. Проект розрахунків наведено на рис 1.4. Порядок проведення розрахунків:

1. Готуємо форму таблицю даних (комірки B31-B40).Вносимо в них дані (комірки B32:D40)
2. Готуємо форму таблиці рішення (комірки H31:K36, дані не вносимо, тільки заголовки.
3. Виділяємо масив комірок {I32:K36}. Уводимо формулу комірки: =ЛИНЕЙН(D32:D40;B32:C40;1;1). Правила — тіж самі, що в прикладі 1.
4. Розраховуємо значення тиску по моделі (1.2) при отриманих значеннях параметрів a_0, a_1, a_2 . В комірку E32 уводимо формулу: =\$K\$32+\$J\$32*B32+\$I\$32*D32 і протягуємо до кінця таблиці.
5. В стовпчику F розраховуємо відносну різницю між розрахунковими та експериментальними даними у % за формулою:

$$d_i = \frac{|P_{ci} - y_i|}{y_i} \cdot 100\% \quad (1.3)$$

y_i, P_{ci} - експериментальне та розрахункове значення тиску парів у i -тій точці.

Формула комірки F32: =ABS(D32-E32)/D32*100

Відомо, що тиск парів вимірюють з високою точністю, похибка не більше 0,1 мм рт.ст. Як впливає з даних рис. 1.4, похибка d , в цілому значно перевищує цю похибку. Тому, не зважаючи на високе значення коефіцієнту детермінації, слід признати, що модель (1.2) є незадовільною.

Часто відомі фізичні закони, що керують явищами, але вони не є лінійними. Наприклад, залежність від температури (Т, К) тиску (Р) парів рідин та розчинів з постійною концентрацією описується рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$P = P_0 \cdot \exp \left[\frac{-L_{\text{вип}}}{R \cdot T} \right], \quad (1.4)$$

де $L_{\text{вип}}$ — теплота випаровування, Дж·моль⁻¹;

Приклад 1.2									
C(x1)	t(x2)	P(y)	Pc	d	i	a	σ	R ²	
10	10	8,8	8,06356	8,3687	2	1	0		
20	10	8,2	5,32006	35,121	0,9558	-0,217	1,8222		
30	10	6,75	1,7641	73,865	0,0774	0,0774	2,2781		
10	20	16,6	15,5191	6,5117	0,9639	1,8955	#Н/Д		
20	20	15,21	12,0204	20,97	80,216	6	#Н/Д		
30	20	12,73	7,47998	41,241	576,42	21,558	#Н/Д		
10	30	30,2	28,5184	5,5682					
20	30	27,8	24,0544	13,473					
30	30	23,1	17,392	24,71					

Рисунок 1.4 — Проект «Приклад 1.2»

$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ - універсальна газова стала;

P_0 – константа для даної системи.

Нагадуємо, що в лінійних системах усі невідомі (у даному випадку це P_0 й $L_{\text{вип}}$) повинні знаходитись у *першому ступені*.

Рівняння (1.4) можна привести до лінійного виду, якщо прологарифмувати обидві його частини:

$$\ln P = \ln P_0 + \frac{(-L_{\text{вип}})}{R} \cdot \frac{1}{T} = a_0 + a_1 \cdot x, \quad (1.5)$$

Позначення: $a_0 = \ln P_0$; $a_1 = \frac{(-L_{\text{вип}})}{R}$, $x = \frac{1}{T}$.

Рівняння (1.5) показує, що за умовою виконання рівняння Клапейрона-Клаузіуса залежність $\ln P$ від $1/T$ є лінійною. Подібного роду залежності часто зустрічаються на практиці.

Приклад 1.3. У таблиці 1.3 наведені дані з тиску парів над 50%-ним розчином сульфатної кислоти. Визначити, чи виконується при цьому рівняння Клаузіуса-Клапейрона і знайти значення параметрів цього рівняння.

Розв'язання:

Проект Excel наведено на рис. 1.5.

Таблиця 1.3 — Залежність тиску парів 50%-ного розчину сульфатної кислоти від температури

t, °C	10	20	30	40	60	80	100
P, мм рт.ст.	2,95	5,95	11,18	19,91	58,4	147,2	338

Укладаємо форму таблиць, наведених на рис. 1.5. Уводимо у таблицю даних значення з табл. 1.3. В комітках {D5:D11} розраховуємо температуру в К. Формула комірки D5: =B5+273. Протягуємо до кінця таблиці.

В комітках {E5:E11} розраховуємо значення $1/T$. Формула комірки E 5: =1/D5. Протягуємо до кінця таблиці.

В комітках {F5:F11} розраховуємо значення $\ln P$. Формула комірки F5: =LN(C5). Протягуємо до кінця таблиці.

В масив комірок {L6:M10} уводимо формулу масиву:

$$=\text{ЛИНЕЙН}(F5:F11;E5:E11;1;1).$$

Натискуємо для введення <Ctrl – Alt – Enter>, отримуємо рішення.

У комітках {G5:G11} розраховуємо значення $\ln P$ за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона. Формула комірки G5: =\$M\$6+\$L\$6*E5. Протягуємо до кінця таблиці.

У комітках {H5:H11} розраховуємо значення P . Формула комірки H4: =EXP(G5). Протягуємо до кінця таблиці.

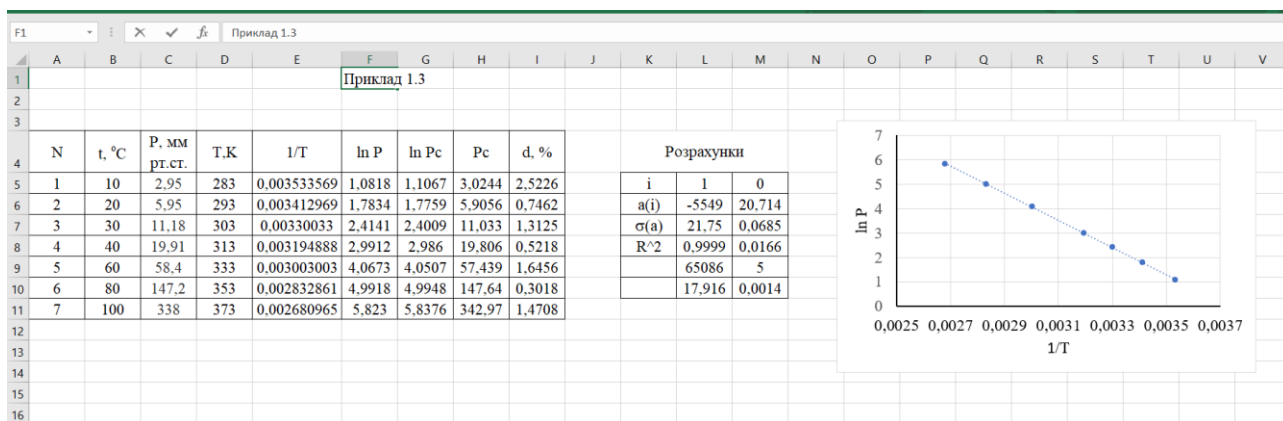


Рисунок 1.5 — Проект «Приклад 1.3»

В комірках {I5:I11} розраховуємо відносну похибку у значеннях P у %. Формула комірки I5: =ABS(H5-C5)/C5*100. Протягуємо до кінця таблиці.

Будуємо точковий графік залежності ln P от 1/T.

Інтерпретація результатів. З графіка випливає, що залежність ln P від 1/T виконується дуже добре (коефіцієнт детермінації дуже близький до 1). Похибка значень P після потенціювання також невелика, не перевищує 2,5% відн., що є прийнятним з інженерної точки зору. Тобто, для даної системи в даних межах рівняння Клаузіуса-Клапейрона виконується. Величину теплоти випаровування можна розрахувати, виходячи з параметру $a_0 = -L_{\text{вип}}/R$:

$$L_{\text{вип}} = 5549 \cdot 8,314 = 46133 \text{ Дж/моль}$$

1.7 Сплайни у моделюванні табличних залежностей

Часто буває необхідно для розрахунків використовувати табличні залежності, які не завжди вдається апроксимувати методом найменших квадратів. Якщо значення відгуку у таблицях відомі з достатньо високою точністю — для аналітичного наближення можна використовувати інтерполяцію сплайнами або бікубічними сплайнами. Інтерполяцією називається таке наближене уявлення табличних даних у вигляді функції

заданого виду, коли всі точки таблиці точно лежать на лінії або поверхні графіку цієї функції

Сенс сплайн-інтерполяції полягає в тому, що в кожному проміжку між вузловими точками таблиці значень $y(x)$ здійснюється апроксимація (наближення) у вигляді залежності

$$S(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + a_3 \cdot x^3. \quad (1.6)$$

Коефіцієнти a_0, a_1, a_2, a_3 розраховуються незалежно для кожного проміжку, виходячи зі значень y_i в сусідніх точках. Ділянки парабол називаються сплайнами.

Сплайн-інтерполяція забезпечує рівність у вузлах (x_i, y_i) таблиці не тільки самих сусідніх параболічних інтерполювальних функцій (сплайнів), а й також їхніх перших і других похідних. Завдяки цьому сплайн-інтерполяція виглядає як дуже гладка функція. Знаючи ці коефіцієнти, можна розрахувати значення сплайну в будь-якої точці. Це значення розглядають, як наближене значення відгуку у цій точці. Тому сплайни широко використовуються у комп'ютерних програмах, зокрема в Excel, для побудови графіків.

За допомогою сплайн-інтерполяції можна обробляти дані двовимірних таблиць, заданих на регулярній сітці. Це може бути зроблено за таким алгоритмом:

1 Уводяться: вхідні дані: значення $t=x$ і $t_{ot}=y$, за яких треба розрахувати значення $z(t_{ot},x)$, сітка значень y (для рядків таблиці), сітка значень x (для колонок таблиці), таблиця значень $z(y,x)$

2 Для кожного рядка розраховуються значення коефіцієнтів сплайна, на їх основі для кожного рядка за сплайном обчислюють і запам'ятають їх значення при потрібному значенні $x=t$.

3 За отриманими значеннями розраховуємо сплайн в залежності від значень сітки по рядкам і далі обчислюємо значення при $y = t_{ot}$. Це й буде шукане значення.

Розширенням поняття сплайн-інтерполяція є бікубічна інтерполяція - кубічна інтерполяція на випадок функції двох змінних, значення якої задано на двовимірній регулярній сітці. Поверхня, отримана в результаті бікубічної інтерполяції, є гладкою функцією на межах сусідніх квадратів. Завдяки цьому їх можна використовувати для інтерполяції двовимірних табличних даних. При цьому коефіцієнти сплайну зберігаються у пам'яті й використовуються для подальших розрахунків у потрібних точках.

Розрахунок сплайнів закладено у пакетах програм прикладної математики, зокрема пакету SciLab – безкоштовного пакету, розробленого і підтриманого Інститутом інформатики Франції. Пакет безкоштовно розповсюджується через інтернет (офіційний сайт <https://www.scilab.org/>).

Завдання: Завантажити і встановити на диск програму Scilab 4.2.1 за адресом:

https://drive.google.com/file/d/1cRyB4FoYo_nYib4KqZmGKuEYmQ_AxckV/view?usp=sharing

Незважаючи на те, що ця версія достатньо стара, вона є простою й дуже зручною для початкового засвоєння цієї програми. На жаль, в рамках цього обмеженого курсу немає можливості детально вивчати цей пакет, але у переліку літератури наведені посилання на відповідні посібники. Наполегливо раджу засвоїти цей пакет самостійно, що цілком доступно особам, що не володіють мовами програмування. Це значно поширить Ваші можливості, як інженерів і надасть можливість виконувати інженерні та наукові розрахунки вельми високого ступеня складності.

В цьому курсі будуть використані деякі готові програми на Scilab, з готовими лістингами, куди треба занести лише свої дані, згідно вказівок.

Приклад 1.4. Для проектування і розрахунків промислових процесів нітрування необхідно знати, як змінюється у процесі реакції теплоємність нітросуміші, що необхідно для регулювання температури — критичного

параметру процесу. Нітросуміш — це суміш нітратної кислоти, сульфатної кислоти і води. У процесі нітрування нітратна кислота витрачається, а кількість води - збільшується, тобто, в процесі реакції змінюється склад і концентрація компонентів.

У табл. 1.4 наведена залежність питомої теплоємності нітросуміші від масової частці суми сульфатної та нітратної кислоти (y) та масової частки нітратної кислоти (x) в системі $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Треба розрахувати питому теплоємність для суміші, що містить 53 % сульфатної кислоти та 17 % нітратної кислоти у сумі кислот.

Таблиця 1.4 — Питома теплоємність ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) нітросуміші в залежності від складу.

Масова частка суми кислот, % (y)	Масова частка HNO_3 у сумі кислот, % (x)						
	0	20	40	50	60	80	100
0	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
10	3,91	3,85	3,91	3,96	3,91	3,85	3,82
20	3,59	3,53	3,59	3,66	3,59	3,53	3,44
30	3,25	3,19	3,25	3,33	3,25	3,19	3,04
40	2,82	2,9	2,93	2,8	2,91	2,93	2,8
50	2,46	2,59	2,69	2,73	2,75	2,75	2,75
60	2,16	2,33	2,48	2,52	2,58	2,62	2,65
70	1,94	2,08	2,27	2,32	2,37	2,48	2,57
80	1,83	1,91	2,04	2,1	2,13	2,29	2,44
85	1,77	1,85	1,92	1,97	2,01	2,16	2,33
90	1,6	1,75	1,8	1,85	1,9	2,02	2,16
95	1,44	1,62	1,69	1,73	1,78	1,9	1,99
100	1,37	1,5	1,59	1,62	1,67	1,82	1,92

Нижче наведено програмний код для розрахунків значень сплайнів, що можна використати для рішення цієї задачі

```
// *****Обробка таблиці методом сплайнів (для теплоємності нітросуміші)
//** Концентрації для шуканого значення
t=17// Концентрація нітратної кислоти в шуканій суміші
Tot1=53// сумарна концентрація кислот в шуканій суміші
// Таблиця даних
A=[4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2;
3.91 3.85 3.91 3.96 3.91 3.85 3.82;
3.59 3.53 3.59 3.66 3.59 3.53 3.44;
3.25 3.19 3.25 3.33 3.25 3.19 3.04;
2.82 2.9 2.93 2.8 2.91 2.93 2.8;
2.46 2.59 2.69 2.73 2.75 2.75 2.75;
2.16 2.33 2.48 2.52 2.58 2.62 2.65;
1.94 2.08 2.27 2.32 2.37 2.48 2.57;
1.83 1.91 2.04 2.1 2.13 2.29 2.44;
1.77 1.85 1.92 1.97 2.01 2.16 2.33;
1.6 1.75 1.8 1.85 1.9 2.02 2.16;
1.44 1.62 1.69 1.73 1.78 1.9 1.99;
1.37 1.5 1.59 1.62 1.67 1.82 1.92];
// Сумарна концентрація кислот (стовпець ографлення, y)
Total = [0 10 20 30 40 50 60 70 80 85 90 95
100];
// Концентрація нітратної кислоти (рядок ографлення, x)
HNO3=[0 20 40 50 60 80 100];
nr= size(A,'r') // підрахунок кількості рядків
//Розрахунок сплайну для заданої концентрації нітратної кислоти
for i=1:nr
```

```

D(i,:)=splin(HNO3,A(i,:));
Z(i)=interp(t,HNO3,A(i,:),D(i,:));
end
//Розрахунок сплайну от сумарної концентрації кислот
DD=splin(Total,Z');
ZX=interp(Tot1,Totals,Z',DD) // Шукане значення теплоємності
//*****КІНЕЦЬ ПРОГРАМИ*****

```

Кольором виділені значення, які слід уводити до програми.

Після пуску програми, отримаємо шукане значення $ZX = 2.4899169$.

Детально як виконувати розрахунки розглянемо на практичному занятті.

Питання для самоперевірки

1 У чому полягає сутність системного аналізу? Для чого він використовується? Як можна уявити систему?

2 Які властивості систем Ви знаєте?

3 Якими методами досліджують системи? У чому їх сутність?

4 У чому є зміст поняття моделі? Які види моделей Ви знаєте?

5 Які підсистеми можна виділити у хіміко-технологічних системах?

6 Чому, на Ваш погляд, моделювання хіміко-технологічних систем повинно починатися з моделей її фізико-хімічних властивостей?

7 Який метод використовується для отримання залежностей фізико-хімічних характеристик від значень факторів з експериментальних даних? У чому його сутність?

8 Як в середовищі Excel можна розрахувати лінійну залежність від однієї змінної?

9 На прикладі розрахунків параметрів рівняння тиску парів поясніть, як можна їх розрахувати за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона.

10 У чому полягає зміст поняття «сплайн»? Для чого можна використовувати сплайни?

11 Як за допомогою сплайнів отримати апроксимацію даних двовимірних регулярних таблиць?

ЛЕКЦІЯ 2. ПЕРЕГОНКА: РОЗРАХУНКИ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

2.1 Загальні відомості

Перегонка (дистиляція) та ректифікація — найважливіші процеси хімічної та, особливо, нафтохімічної технології. Вони вимагають значних енерговитрат, тому теперішнім часом надається великої уваги вдосконаленню цих процесів, у першу чергу, за рахунок широкого використання методів комп'ютерного моделювання.

Процес перегонки та ректифікації полягає у кип'ятінні рідкої маси, з конденсацією парової фази у *дистилят*. При цьому при перегонці конденсат повністю виводиться з системи після охолодження. На відміну від цього, в ректифікації пари пропускаються через вертикальну колону, що забезпечена елементами, що розділяють (насадкою або так званими тарілками). При цьому частина парів, після конденсації, у вигляді рідини повертається у колону. Завдяки цього відбувається зрошення рідиною, що стикає униз (вона називається флегмою) елементів, що розділяють, на яких встановлюється рівновага пар-рідина. Завдяки цьому відбувається збагачення парів більш легко летючими компонентами, а флегми — більш високо киплячими компонентами.

Особливий процес — перегонка двох рідин, що не змішуються, зокрема органічних речовин з водяною парою. У цьому процесі пари, після конденсації, також утворюють суміш двох рідин, що розшаровується, і шар органіки відділяють від шару води.

Процеси перегонки і ректифікації можна організовувати різними способами: як періодичний або неперервний процес, при нормальному, підвищеному або пониженому тиску, при достатньо високих або навпаки, вельми низьких температурах (наприклад, для розділення рідкого повітря на компоненти). Усе визначається природою та властивостями рідин, що піддають цим процесам.

2.2 Ідеальні розчини. Розрахунок температур кипіння сумішей рідин

Для розведених розчинів рідин виконується закон Рауля: парціальний тиск P насиченої пари компонента розчину прямо пропорційний його мольній частці в розчині (x), причому коефіцієнт пропорційності P_0 дорівнює тиску насиченої пари над чистим компонентом:

$$P = P_0 \cdot x \quad (2.1)$$

Якщо співвідношення (2.1) виконується для усіх компонентів розчину в усьому діапазоні значень їх мольних часток, то такий розчин називається *ідеальним*. Ідеальні розчини характерні для розчинів неполярних рідин, таких, як бензен, толуен, гексан, октан і т.д., або, навпаки, для розчинів полярних рідин у полярних середовищах. Для систем «полярне-неполярне» або мало «полярне-неполярне» та подібних закон Рауля виконується у вузькому діапазоні значень x . У цьому випадку вводяться коефіцієнти активності компонентів γ , як множники, що дозволяють використовувати закон Рауля у виді:

$$P_i = \gamma \cdot P_{0,i} \cdot x. \quad (2.2)$$

На жаль, детальна теорія и розрахунки коефіцієнтів активності виходять за рамки нашого обмеженого курсу, тому будуть розглянуті тільки ідеальні системи, тобто будемо вважати, що $\gamma = 1$ для усіх компонентів.

Для n -компонентних ідеальних систем залежність сумарного тиску від складу описується рівнянням:

$$P = \sum_{i=1}^n P_{0,i} \cdot x_i. \quad (2.3)$$

При цьому, за визначенням мольних часток,

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (2.4)$$

Залежність тиску парів i -го чистого компоненту описують рівнянням Антуана:

$$P_{0,i} = \exp \left(A_i + \frac{B_i}{t+C_i} \right) \quad (2.5)$$

Процедура розрахунків рівняння Антуана описана у збірнику практичних завдань (Практична робота 1). Також значення цих коефіцієнтів затабульовані у деяких довідниках і представлені в Інтернеті.

Знаючи залежність тиску кожного компоненту від температури, можна розрахувати температуру кипіння суміші при заданому тиску $P_{\text{зад}}$:

$$P_{\text{зад}} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} \cdot x_i = P_{\text{зад}} - \sum_{i=1}^n \exp\left(A_i + \frac{B_i}{t+C_i}\right) \cdot x_i = 0 \quad (2.6)$$

Розв'язуючи нелінійне рівняння (2.6) відносно температури t , можна розрахувати температуру кипіння, що відповідає тиску (2.6). Знаючи цю температуру, можна розрахувати парціальний тиск у паровій фазі кожного з компонентів за рівнянням (2.5), і далі — мольні частки компонентів у паровій фазі:

$$x_i = \frac{P_i}{P_{\text{зад}}}. \quad (2.7)$$

Нелінійні рівняння розв'язують методом послідовних наближень: задають деяку початкову температуру і почім уточнюють, поступово наближаючись до розв'язку. Цю задачу зручно розв'язувати в середовищі SciLab, де наявна функція `solve()` для розв'язання нелінійних рівнянь та систем нелінійних рівнянь.

Приклад 2.1. Розрахувати температуру кипіння суміші бензену (30 % мас), толуену (30 % мас) і н-гексану (40 % мас) при $P=760$ мм рт. ст. и склад парової фази. Значення констант рівняння Антуана (для натуральних логарифмів) наведені у табл. 2.1

Таблиця 2.1 — Константи рівняння Антуана для приклада 2.1

Компонент	Мол. маса	A	B	C
Бензен	78	15,8236	-2746,277	218,726
Толуен	92	16,0875	-3139,411	221,468
н-гексан	84	15,8015	-2676,738	223,262

Рішення.

1 Розрахуємо мольні частки компонентів в розрахунку на 100 г суміші.

Кількість молів компонентів складає:

$$\text{-бензен: } \frac{100 \cdot 30\%}{78} = 0,3846 \text{ моль}$$

$$\text{-толуен: } 100 \cdot 30 \frac{\%}{92} = 0,3261 \text{ моль}$$

$$\text{-н-гексан: } 100 \cdot 10 \frac{\%}{84} = 0,4762 \text{ моль.}$$

$$\text{Сумарна кількість молів: } 0,3846 + 0,3262 + 0,4762 = 1,187$$

$$\text{Мольні частки: бензену: } 0,3846/1,187 = 0,3241;$$

$$\text{толуену: } 0,3261/1,187 = 0,2747;$$

$$\text{н-гексану: } 0,4762/1,187 = 0,4012$$

Програмний код наведено нижче:

*******Розрахунок температур кипіння*******

clear

// ****Підпрограма-функція для лівої частини*****

function F = fi(t)

F=0

for i=1:n

F=F+x(i)*exp(A(i,1)+A(i,2)/(t+A(i,3)))

end

F=F-P

endfunction

```

//*****ВХІДНІ ДАНІ*****

//****Мол. маси****
Mol=[78 92 84]
// ****Мольні частки*****
x=[0.3241 0.2747 0.4012]
n=size(x,2);
//****Коефіцієнти рівняння Антуана*****
A= [15.8236 -2746.277 218.726
16.0875 -3139.411 221.468
15.8015 -2676.738 223.262];
//*****Заданий тиск, мм рт. ст. *****
P=760;

// *****ПОЧАТОК ОБЧИСЛЕНЬ*****
//****Початкова температура
t0=100;
t=fsolve(t0,fi);
//***Парціальні тиски у паровій фазі****
for i=1:n
    PP(i)=x(i)*exp(A(i,1)+A(i,2)/(t+A(i,3)));
end
for i=1:n
    y(i)=PP(i)/sum(PP);
end
//****Маси у паровій фазі****
for i=1:n
    mas(i)=y(i)*Mol(i);

```

```

end
// *****Масові частки у паровій фазі***
for i=1:n
    z(i)=mas(i)*100/sum(mas);
end

// *****ДРУК РЕЗУЛЬТАТІВ*****
disp('molar fractions in vapour phase')
y'
disp('mass fractions, %')
z'
// *****КІНЕЦЬ ПРОГРАМИ*****

```

Для установки програми слід встановити на комп'ютері програму Scilab, скопіювати текст програми в буферну пам'ять і вивантажити у вікно редактору програми (Editor)

Для розрахунків у програму необхідно увести згідно наведеному шаблону:

- ☒ молярні маси компонентів: (змінна Mol);
- ☒ мольні частки компонентів у рідкої фазі (змінна x);
- ☒ атмосферний тиск при випаровуванні (змінна P).

Після цього пустити програму на розрахунки (кнопка Execute – Load in Scilab у верхній частині редактору). У головному вікні з'явиться результат (рис. 2.1)

З рис. 2.1, склад парової фази суттєво відрізняється від складу рідкої фази: парова фаза збагачується легко летючим компонентом (н-гексаном). Масова частка більш високо киплячих компонентів (бензена і толуєна) при цьому зменшується.

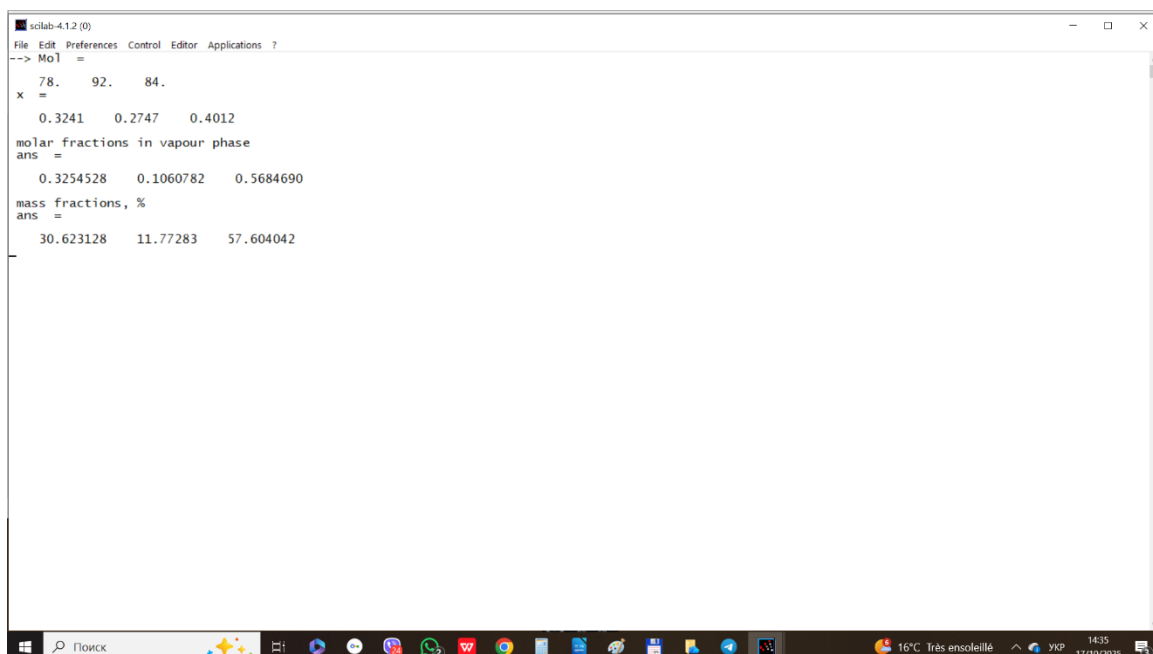


Рисунок 2.1 — Протокол роботи програми розрахунку складу парової фази

2.3 Проста неперервна перегонка (дистиляція)

Принципова технологічна схема неперервної дистиляції наведена на рис. 2.2. В перегонний куб поміщається рідина, що переганяється, нагрівається до температури кипіння. У куб передається рідина, що переганяється, з швидкістю F кг-моль/с, попередньо підігріта до температури кипіння у теплообміннику 2.

Рідина в кубі підігрівається для забезпечення інтенсивного кипіння за допомогою змішувального обігріву. У верхній частині куба відбувається відбір дистиляту зі швидкістю D кмоль/с. Він конденсується у теплообміннику 3 і виводиться з системи. Кубова рідина виводиться з нижньої частини куба зі швидкістю W кмоль/с ¹.

¹ В теорії перегонки та ректифікації використовують уніфіковані позначення витрат: живлення F (від англ. Food - живлення, дистиляту — D , кубової рідини — W (від англ. Wet – куб). Слово "куб" у цьому контексті походить від форми перших перегінних апаратів, які часто були кубічними або циліндричними судинами, що використовувалися для перегонки спирту та інших речовин. Усі витрати вимірюють в кг-моль/с. Склад речовин вимірюється у мольних частках або у мольних відсотках.

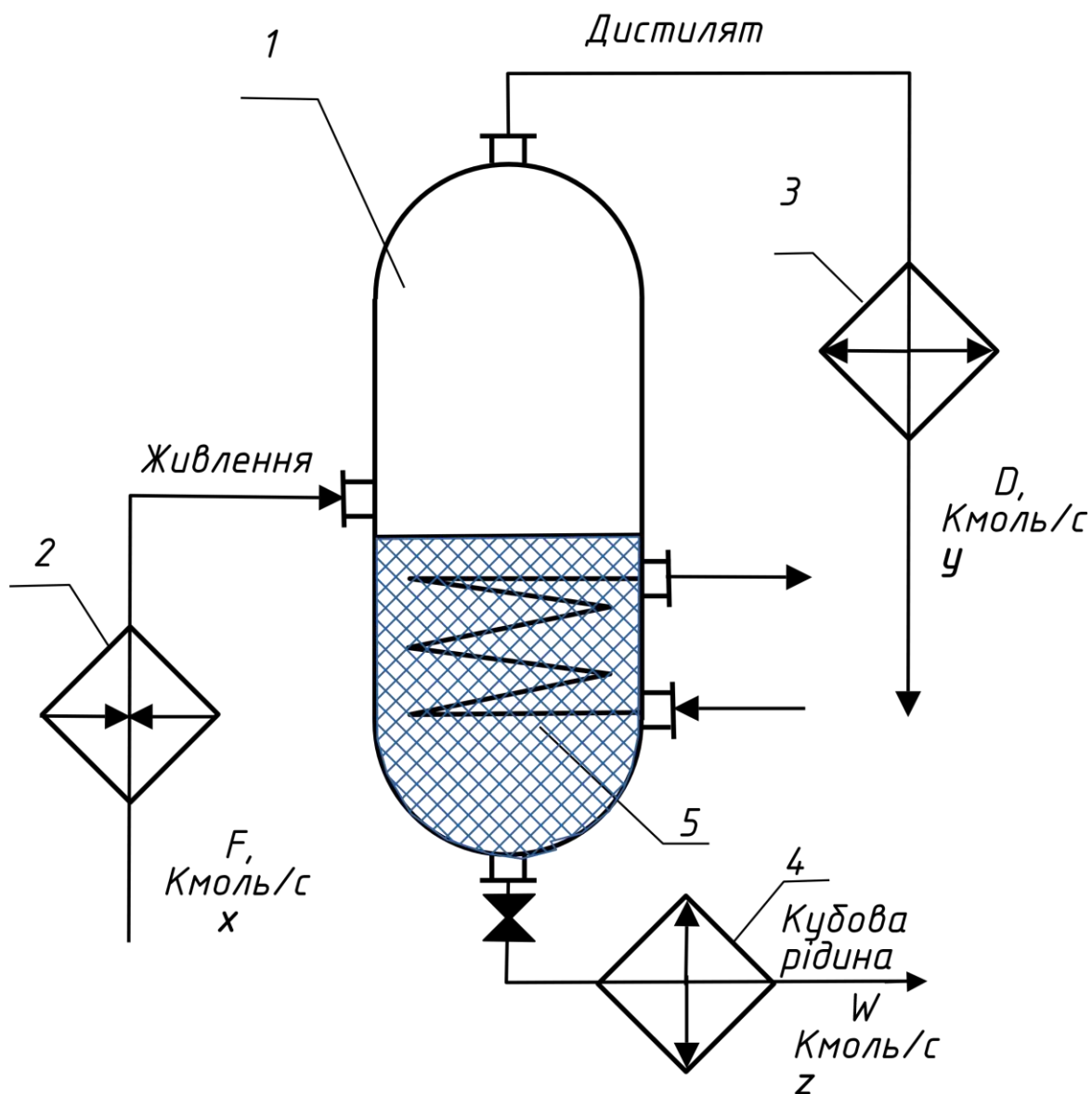


Рисунок 2.2 — Принципова схема установки дистиляції.

1 — перегонний куб, 2,3,4 — теплообмінники, 5 — зміювик;

$x = [x_1, x_2, \dots, x_n]$, $y = [y_1, y_2, \dots, y_n]$, $z = [z_1, z_2, \dots, z_n]$ — мольні частки компонентів у живленні, дистиляті та кубовій рідині

Якщо кубову рідину не виводити з перегонного кубу — у ньому буде накопичуватися високо киплячий компонент. Тоді його час від часу потрібно буда виводити, й процес по суті перестає бути неперервним, а становиться напів періодичним з неперервною підживленням і періодичним виведенням кубової рідини. Такий процес використовують для кінцевого очищення кубових рідин

дистиляції від смол або для відгону легко киплячого розчинника від нелетючих продуктів реакції.

2.4 Математична модель простої перегонки

До основи моделі покладена модель процесу ідеального перемішування: завдяки інтенсивному кипінню маси, вона інтенсивно перемішується, тому склад рідини в будь-якої точці апарату є однаковим і дорівнювати складу кубової рідини. Крім того, завдяки тому, що в куб наявні вхід та два виходи, при певних умовах встановлюється *стаціонарний* режим роботи, що є постійним в часі. Це виражається у постійному рівні рідини в кубі, її постійному складі, постійної температури кипіння.

Перевагою стаціонарних неперервних процесів є те, що їх математичні моделі описуються системами алгебраїчних рівнянь.

При перегонці, а також інших масообмінних процесів, відбувається перерозподіл компонентів живлення між кубовою рідиною і дистилятом. Тобто, усі маси мають однаковий компонентний склад та їх кількість n , але різний вміст компонентів.

При цьому витрата живлення F та його склад $[x_1, x_2, \dots, x_n]$ є відомими, й необхідно розраховувати склад кубової рідини і дистиляту, температуру кипіння маси при заданому тиску, а також величини D та W . Загальна кількість невідомих кількостей компонентів: $2 \cdot n$.

Прийнято для зручності розрахунки робити на $F = 100$ кмоль/год (або 1 кмоль/год) і потім перераховувати на справжню витрату живлення

Відразу можна записати закони збереження матерії для потоків:

$$D + W = F = 100; \quad D + W - 100 = 0 \quad (2.8)$$

Можна записати збереження кількості молів кожного компоненту в системі:

[illegible]

При цьому, за визначенням мольних часток, для змінних y_i маємо:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1, \quad (2.10)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i = 1. \quad (2.11)$$

Це дозволяє скоротити кількість невідомих на 2, використовуючи вираження:

$$y_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} y_1; \quad z_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} z_1 \quad (2.12)$$

Наступна частина рівнянь — розрахунок мольних часток компонентів у парової фази. Вважаємо пар за ідеальний газ (це добре виконується при тисках до 1 МПа). Рідка фаза в апараті, що випаровується ідентична за складом з кубовою рідиною. Тому для i -го компоненту:

$$y_i = \frac{p_i}{p_0} = \frac{p_{0,i} \cdot z_i}{p_0} = \frac{\exp\left(A_i + \frac{B_i}{t+C_i}\right) \cdot z_i}{p_0} \quad (2.13)$$

При цьому при температурі кипіння сума парціальних тисків P_i повинна дорівнювати тиску, при якому проводиться перегонка:

$$P_1 + P_2 + \dots + P_n = \sum_{i=1}^n \exp\left(A_i + \frac{B_i}{t + C_i}\right) \cdot z_i = P_{dist}. \quad (2.14)$$

Таким чином, отримаємо систему нелінійних рівнянь, що містить:

☒ n-1 рівнянь матеріального балансу:

$$\begin{cases} D \cdot y_1 + W \cdot z_1 - 100 \cdot x_1 = 0 \\ D \cdot y_2 + W \cdot z_2 - 100 \cdot x_2 = 0 \\ \dots\dots\dots \\ D \cdot y_{n-1} + W \cdot z_{n-1} - 100 \cdot x_{n-1} = 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

☒ допоміжні n рівнянь для розрахунків парціальних тисків компонентів (включаючи n -й компонент):

$$P_i = z_i \cdot \exp\left(A_i + \frac{B_i}{C_i + t}\right); i = 1, 2, \dots, n-1. \quad (2.16)$$

$$P_n = \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} z_i\right) \cdot \exp\left(A_n + \frac{B_n}{C_n + t}\right); \quad (2.17)$$

☑ допоміжне рівняння для розрахунку сумарного тиску у системі:

$$P_s = \sum_{i=1}^n P_i, \quad (2.18)$$

☑ n-1 рівняння для розрахунку мольних часток $y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$:

$$y_i - \frac{P_i}{P_s} = 0; \quad (2.19)$$

☑ рівняння рівності сумарного тиску тиску перегонки:

$$P_s - P_{dist} = 0. \quad (2.20)$$

Всього рівнянь: $n - 1 + n - 1 + 1 = 2n - 1$

Кількість невідомих: $n-1 (y_1 \div y_{n-1}) + n-1 (z_1 \div z_{n-1}) + 1 (t) = 2n - 1$.

Число невідомих дорівнює кількості рівнянь, тому система може мати розв'язок. При цьому величини W і D задаються, оскільки це — величини, що регулюють систему.

Після знаходження рішення, можна розрахувати значення y_n і z_n , а також розрахувати масовий склад дистилляту і кубової рідини. Перерахунок від мольного складу до масового можна провести за формулою:

$$m_i = \frac{M_i \cdot y_i}{\sum_{j=1}^n M_j \cdot y_j} \cdot 100\%, \quad (2.21)$$

m_i — масова частка і-го компоненту у %,

M_i та y_i — молярна маса та мольна частка цього компоненту.

У виразі (2.21) знаменник є молярною масою суміші. Тому можна розрахувати масове відношення D/F , що характеризує співвідношення витрат живлення й кубової рідини для забезпечення заданого складу дистилляту і кубової рідини.

Розрахунки з даного алгоритму реалізовані у проекті Excel для дистиляції трьохкомпонентної системи (файл Перегонка.xlsx). Скриншот проекту наведено на рис. 2.2.

Перегонка.xlsx - Excel

Калькулятор

Файл Главная WPS PDF Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Разработчик Настройки Справка ? Что вы хотите сделать?

Н2

Вхідні дані:

Параметри Антуана						Моль ч. вхід
Склад	Мол. М	A	B	C		
бензен	78	15,8236	-2746,28	218,726	0,3241	
Толуен	92	16,0875	-3139,41	221,468	0,2747	
Гексан	84	15,8015	-2676,74	223,262	0,4012	
		P_0	D	W		
		760	50	50		

Розрахунок непервної дистиляції

Рішення:

Дистилат					Кубова рідина	$^{\circ}\text{C}$
y1	y2	z1	z2	t		
0,262494	0,16369	0,2403	0,3857	82,99687		

Система рівнянь

N	F	F ²
1	-1,23E-06	1,50925E-12
2	-3,79E-07	1,43467E-13
3	3,289E-06	1,08144E-11
4	-4,11E-06	1,68878E-11
5	-8,98E-06	8,06836E-11
Сума		1,10039E-10

Результати

N комп	Дистилат	Куб. рід.	$t_{\text{теп}}, ^{\circ}\text{C}$
1	0,26249	0,2403	
2	0,16369	0,3857	82,997
3	0,57381	0,374	

Тиски, мм

P_1	P_2	P_3	P_5
199,4912	124,409	436,09	759,99

Масовий склад

Дистилат		куб		Живлення	
кг	%	кг	%	кг	%
бензен	20,4745	24,4517	18,7438	21,8858	25,2798
Толуен	15,0598	17,9852	35,485	41,4332	25,2724
Гексан	48,2002	57,5631	31,4151	36,6811	33,7008
Сума	83,7346		85,6438		84,253

Витрати на 100 моль живлення

F	8425,3
W	4282,2
W/F, %	50,825

Лист1

Правка Специальные возможности: проверьте рекомендации

16°C. Pluie fine 17:56 21/10/2025

У стовпчик F містять формули розрахунків лівих частин рівнянь системи.

Якщо наявна система рівнянь виду:

42

її розв'язання еквівалентне знаходженню мінімуму суми квадратів:

$$R = \sum_{i=1}^n f_i^2(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.23)$$

Дійсне, мінімальне значення $R = 0$ можливе тоді і тільки тоді, коли кожен зі складових суми (2.23) дорівнює нулю.

Внаслідок цього, для розв'язання системи нелінійних рівнянь можна використовувати надбудову «Поиск решения». При цьому цільова буде у комірі P10, а величини, що змінюються, містяться у масиві [H5:L5].

На жаль, в даному проекті можна розрахувати тільки систему з 3 рідин, для систем більшої розмірності слід створювати нові проекти. Цих недоліків можна позбавитись і створити універсальну програму, користуючись вбудованою мовою програмування Visual Basic for Application або системою SciLab або іншими мовами програмування.

2.5 Тепловий баланс перегонки

Перегонка вимагає значних витрат теплової енергії. Ця енергія витрачається на

- ☒ нагрів вхідного потоку до температури кипіння (Q_1 , Кдж/год);
- ☒ випаровування дистиляту (Q_2 , Кдж/год)
- ☒ компенсацію тепловтрат (Q_3 , Кдж/год)

Як правило, для нагріву використовують водяну пару різного тиску.

На охолодження дистиляту (Q_4 , Кдж/год) і кубової рідини (Q_5 , Кдж/год) треба використовувати холодоагент — воду.

Величину Q_1 в Кдж/год можна розрахувати за формулою:

$$Q_1 = c_x \cdot F_x \cdot (t_{\text{кип}}(F) - t_0), \quad (2.24)$$

c_x — питома або молярна теплоємність живлення, КДж/(кг·К) або КДж/(кмоль·К),

F_x - годинна масова або молярна витрата живлення, кг/год або кмоль/год;

$t_{\text{кип}}(F_x)$, t_0 - температури кипіння живлення і температура живлення на вході у теплообмінник, °С.

Питому (молярну) теплоємність з достатньою точністю можна розрахувати за формулами:

$$c_x = \sum_{i=1}^n x_i \cdot c_i, \quad (2.25)$$

x_i – масова (мольна) частка i -го компоненту у суміші,

c_i — питома теплоємність, Кдж/кг·К (молярна теплоємність, Кдж/(кмоль·К))

Температуру кипіння можна розрахувати методом, що наведений у 2.1

Молярну теплоту випаровування дистиляту в КДж/моль можна наближено розрахувати за формулою:

$$L_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n L_i \cdot x_i \quad (2.26)$$

Годинну теплоту випаровування у Кдж/год можна позрахувати за формулою:

$$Q_2 = L_{\text{сум}} \cdot D_{\text{год}}, \quad (2.27)$$

$D_{\text{год}}$ – годинне утворення дистиляту, кмоль/год.

Тепловтрати розраховують за нормативами, до 5 % від суми $Q_1 + Q_2$.

Загальна годинна витрата тепла на процес:

$$Q_{\text{витр}} = 1,05 \cdot (Q_1 + Q_2) \quad (2.27)$$

Тепло, що треба знімати при конденсації та охолодженні дистиляту складається з теплоти конденсації, що за модулем збігається з теплотою випаровування конденсату Q_3' , і теплотою Q_3'' , що треба видалити для охолодження від температури кипіння до кінцевого значення ($t_{\text{кін}}$ 30-40°C):

$$Q_3 = Q_3' + Q_3'' = D_{\text{год}} \cdot L_{\text{сум}} + c_D \cdot D_{\text{год}} \cdot (t_{\text{кип}} - t_{\text{кін}}) \quad (2.28)$$

Тепло, що треба знімати при охолодженні кубової рідини від температури кипіння до кінцевого значення:

$$Q_4 = W_{\text{год}} \cdot c_W \cdot (t_{\text{кип}} - t_{\text{кін}}). \quad (2.29)$$

У (2.28) і (2.29) $D_{\text{год}}$ і $W_{\text{год}}$ - молярні часові витрати дистиляту і кубової рідини, кмоль/год; c_D, c_W - молярні теплоємності дистиляту і кубової рідини, Кдж/(кмоль·К). Безумовно. У цих формулах можна користуватися і питомими

величинами, віднесеними до 1 кг. Але, на нашу думку, молярні величини тут є більш зручними.

2.6 Періодична перегонка

В технології продуктів тонкого органічного синтезу частіше за все реалізується періодичний режим перегонки. При такому способі в реактор завантажується маса для перегонки, нагрівається до температури кипіння, після чого відбувається відбір дистиляту. При цьому контролюється рівень в апараті і склад відгону. По досягненні граничного нижнього рівня перегонку закінчують, апарат охолоджують і вивантажують кубову рідину, після чого процес повторюють. Достатньо часто перегонку ведуть до певних показників дистиляту або кубу, після чого підживлюють апарат новою порцією живлення і продовжують перегонку. Принципова схема наведена на рис. 2.3.

Особливостями періодичного процесу дистиляції є його нестационарний характер. Оскільки неперервного живлення апарату і виведення кубової рідини не відбувається, склад парів, склад кубової рідини і пов'язані з нею температура кипіння і склад дистиляту неперервно змінюються в ході процесу. Тому



Рисунок 2.3 — Принципова схема процесу періодичної дистиляції

поведінка системи повинна описуватись не алгебраїчними, а диференціальними рівняннями.

Позначимо:

n – кількість компонентів в кубовій рідині та дистиляті,

M_F – кількість молів кубової рідини (живлення) перед початком перегонки,

m – поточна кількість молів кубової рідини у певний момент часу τ .

x_i, y_i – поточна мольна частина i -го компоненту відповідно в кубовій рідині й дистиляті у той же самий момент часу.

Внаслідок цього кількість молів i -го компоненту в кубовій рідині момент часу τ складе $m \cdot x_i$.

Нехай у наступний нескінчене малий проміжок часу $\Delta\tau$ в парову фазу перейде мала кількість кубової рідини Δm . Кількість кубової рідини стане $m - \Delta m$. Мольна частка i -го компоненту в кубовій рідині зменшиться на величину Δx_i і складе $x_i - \Delta x_i$. Кількість молів i -го компоненту у кубовій рідині складе $(m - \Delta m) \cdot (x_i - \Delta x_i)$. Нарощення (додане або від'ємне) кількості молів i -го компоненту складе:

$$m \cdot x_i - (m - \Delta m) \cdot (x_i - \Delta x_i) = \Delta m \cdot x_i + m \cdot \Delta x_i \quad (2.30)$$

У виразі (2.30) нехтували нескінчене малою другого порядку $\Delta m \cdot \Delta x_i$.

Це нарощення забезпечує збільшення кількості молів парової фази на величину Δm . Оскільки ця величина мала, склад парової фази не зміниться. Тому кількість i -го компоненту в паровій фазі складе $\Delta m \cdot y_i$ моль. Звідси:

$$\Delta m \cdot x_i + m \cdot \Delta x_i = \Delta m \cdot y_i. \quad (2.31)$$

Перенесемо член $\Delta m \cdot x_i$ праворуч і розділимо обидві частини на m :

$$\Delta x_i = \frac{(y_i - x_i) \cdot \Delta m}{m} \quad (2.32)$$

Розділимо обидві частини (2.32) на Δm та перейдемо до границі $\Delta m \rightarrow 0$, отримаємо диференціальне рівняння:

$$\lim_{\Delta m \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta x_i}{\Delta m} \right] = \frac{dx_i}{dm} = \frac{y_i - x_i}{m}, (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.33)$$

Такі ж самі рівняння можна записати для усіх n летючих компонентів системи.

В (2.33) величини y_i є функціями від складу кубової рідини. Зокрема, для ідеальних розчинів ця залежність визначається через використання рівняння Антуана або Клаузіуса-Клапейрона з розрахунком температури кипіння. На відміну від неперервної перегонки, де температура кипіння постійна і розраховується один раз, для періодичної перегонки необхідно проводити такі розрахунки на кожному кроці.

Систему (2.33) не можна розв'язати аналітично, для розв'язання використовують чисельні методи. При цьому розв'язують чисельно задачу Коші: знаходження рішення, виходячи з початкових умов: складу кубової рідини $x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$ у початковий момент, коли в апарат завантажено M_0 кмоль живлення. Інтегрування системи проводять до того моменту, коли в системі залишиться задана кількість молів $M_{\text{кін}} < M_0$. При цьому M_0 не може дорівнювати нулю, оскільки при цьому знаменник системи (2.33) обертається в 0, що приводить к нескінченному рішенню (сингулярна точка системи).

Приклад 2.3. Розрахувати зміну складу при перегонці суміші 1,2-діхлорбензену (30 % мольн.), 1,2-ксилену (30% мольн.) і н-гептану (40% мольн.) при тиску 760 мм. Початкова кількість: 1 кмоль, кінцева: 0,05 кмоль, крок 10 кмоль. Побудувати залежність температури кипіння від кількості молів кубової рідини. Коефіцієнти рівняння Антуана для **lg P** (мм рт.ст.) наведені нижче:

Компонент	А	В	С
1,2 -дихлорбензен	7,0703	1649,55	213,32
1,2-ксилол	6,99891	1474,679	213,686

н-гептан	6,89385	1264,37	216,636
----------	---------	---------	---------

В файлі Довідник.xlsx наведені коефіцієнтів Антуана для десятичних логарифмів тиску парів 700 органічних речовин в мм рт. ст.

Нижче наведено програму розрахунків в системі SciLab.

```
clear
//*****Коефіцієнти рівняння Антуана у десятичних логарифмах
A = [7.0703 1649.55    213.32
6.99891    1474.679    213.686
6.89385    1264.37    216.636];
// Рядки: 1 = 1,2-дихлорбензен, 2 - 1,2-ксилен, 3-н-гептан
n=3;// число компонентів
//Тиск, мм
P0=760;
//Початкові мольні частки
x0=[0.3 0.3 0.4];
m0=1;//початкова кількість молів
mf = 10;//кінцева кількість молів
nh =9;//кількість кроків
// *****П/п розрахунку парц. тисків
function [p]=pres(t)
    for i=1:n
        p(i)=10^(A(i,1) - A(i,2)/(t+A(i,3)))* x(i)
    end
endfunction
// *****ПП розрахунків температури кипіння
function [ty]=psi(t)
    [p]=pres(t)
    ty=sum(p)-P0
```

```

endfunction
//ППП розрахунків мольних часток
function [ts,y]= molfrac(x)
    t0=100
    ts= fsolve(t0, psi)
    [p]=pres(ts)
    for i=1:n
        y(i)=p(i)/sum(p)
    end
endfunction
function z= dfur(m,x)
    [t,y]=molfrac(x)
    for i=1:n
        z(i)=(y(i)-x(i))/m
    end
endfunction
m=.05;
x=ode(x0,m0,m,dfur);
[t,y]=molfrac(x);
//Друк результатів
B=[m t x y]
//*****Кінець програми*****

```

На рис. 2.4 наведено скриншот результатів розрахунків. Результати наведені «у стовпчик». Це дозволяє безпосереднє переносити результати при копіюванні безпосереднє в рядок в Excel для подальшої обробки.

Розрахунки проводимо окремо для кожної точки. З них формуємо таблицю Excel для усіх точок. Заміняємо в даних таблиці позначку «точка» на «кома», для зручності транспонуємо таблицю уводимо позначення усіх стовпців.

За даними таблиці будемо графіці залежності x і y від m для кожного компонента (рис. 2.5)

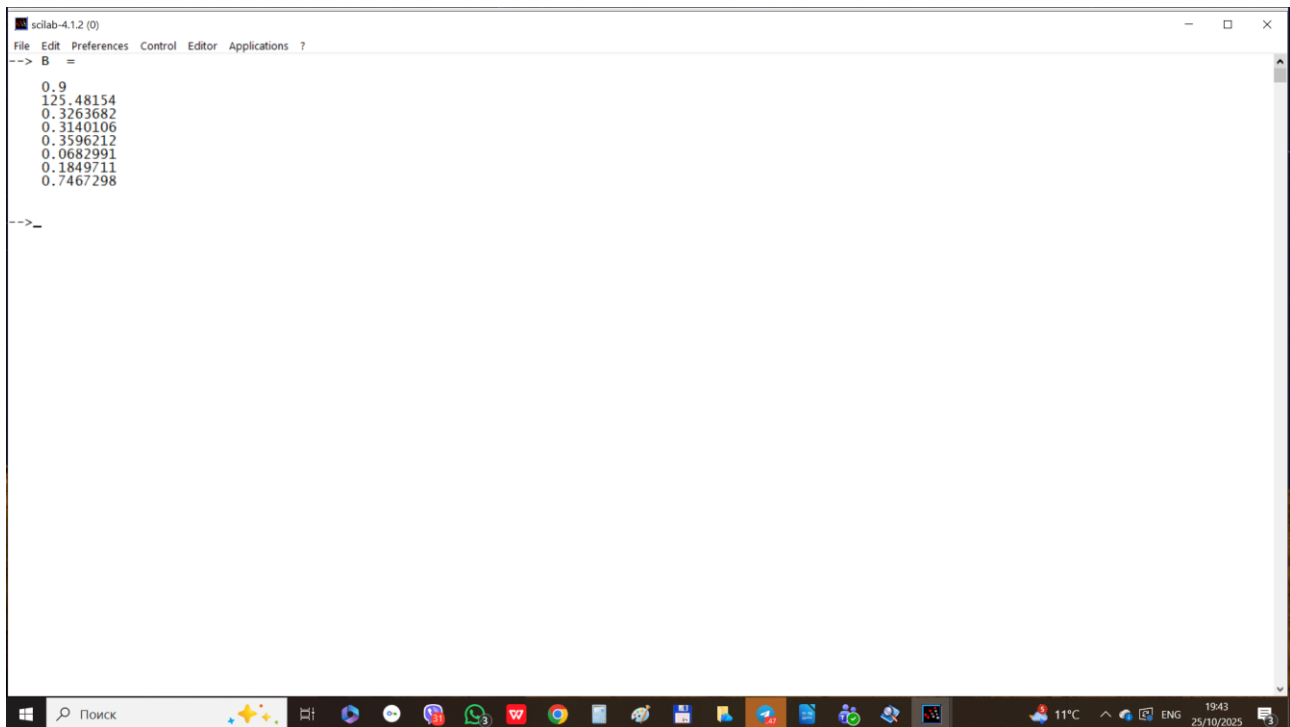


Рисунок 2.4 — Протокол роботи програми

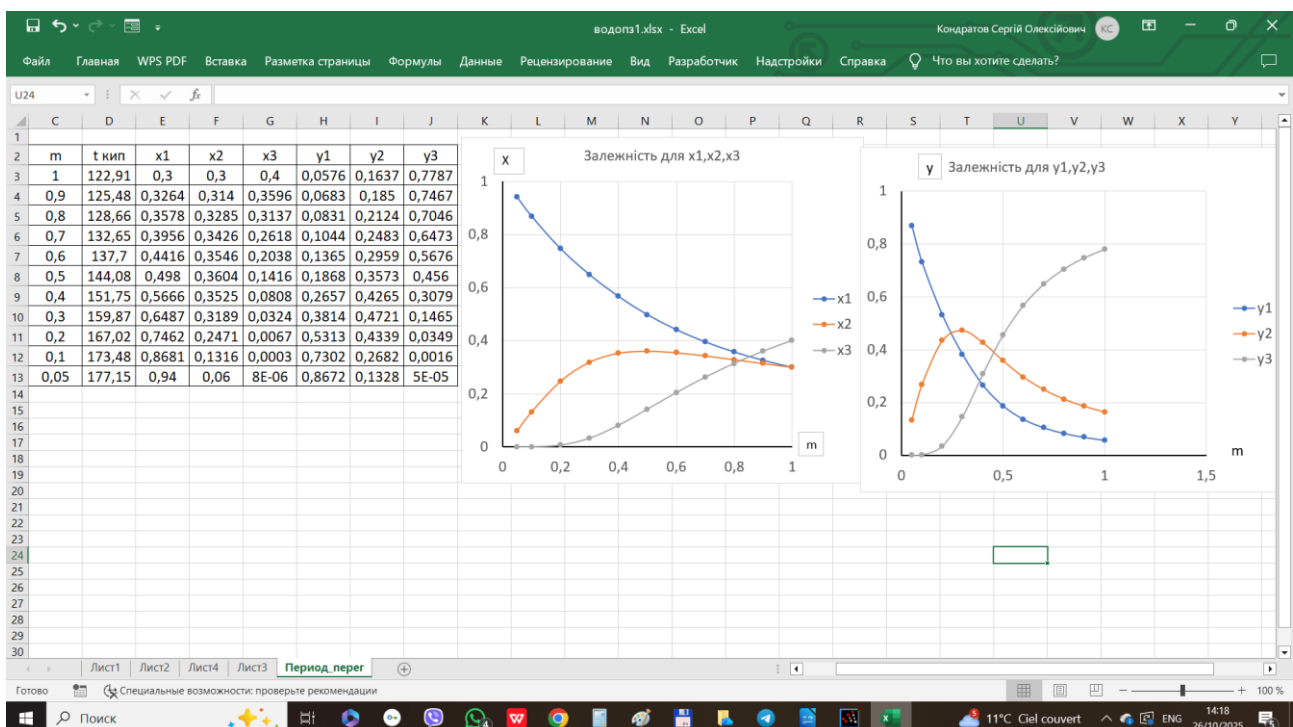


Рисунок 2.5 — Таблиця результатів і графіки залежності для прикладу 2.3

2.7 Перегонка з водяною парою

У хімічній промисловості та суміжних галузях часто використовують перегонку з водяною парою, зокрема для відгону розчинників, що не змішуються з водою, а також для відгону продуктів, що можуть руйнуватися при високій температурі.

Для органічних речовин, що не змішуються з водою, сумарний тиск парів дорівнює сумі тисків парів води і рідини. Якщо відгін відбувається при атмосферному тиску при нагріванні суміші органічної речовини й води, то для рідин, що не змішуються, тиск парів дорівнює сумі тиску парів чистих рідин

$$P_{\text{орг}} + P_{\text{вода}} = 760 \text{ мм рт. ст.} \quad (2.34)$$

Залежність тиску насичених водяних парів в мм рт. ст. в діапазоні температур 0-200°C добре описується рівнянням Антуана:

$$\lg P = 7,9611 - \frac{1668,3368}{t+228,386} \quad (2.35)$$

Тому в системі встановлюється температура перегонки, що нижче за температуру кипіння кожної з рідин і утворюється нероздільно кипляча суміш (азеотроп).

Спираючись на рівняння (2.35), можна оцінити температуру кипіння азеотропу та його склад.

Приклад 2.4. Розрахувати температури кипіння, склад азеотропу і мінімальну кількість води для перегонки 1 кг 1,2 -дихлорбензену і н-гептану при атмосферному тиску

Для 1,2-дихлорбензену та гептану параметри рівняння Антуана - з прикладу 2.3:

Компонент	A	B	C
-----------	---	---	---

1,2 -дихлорбензен	7,0703	1649,55	213,32
н-гептан	6,89385	1264,37	216,636

Проект реалізуємо у Excel (рис. 2.6)

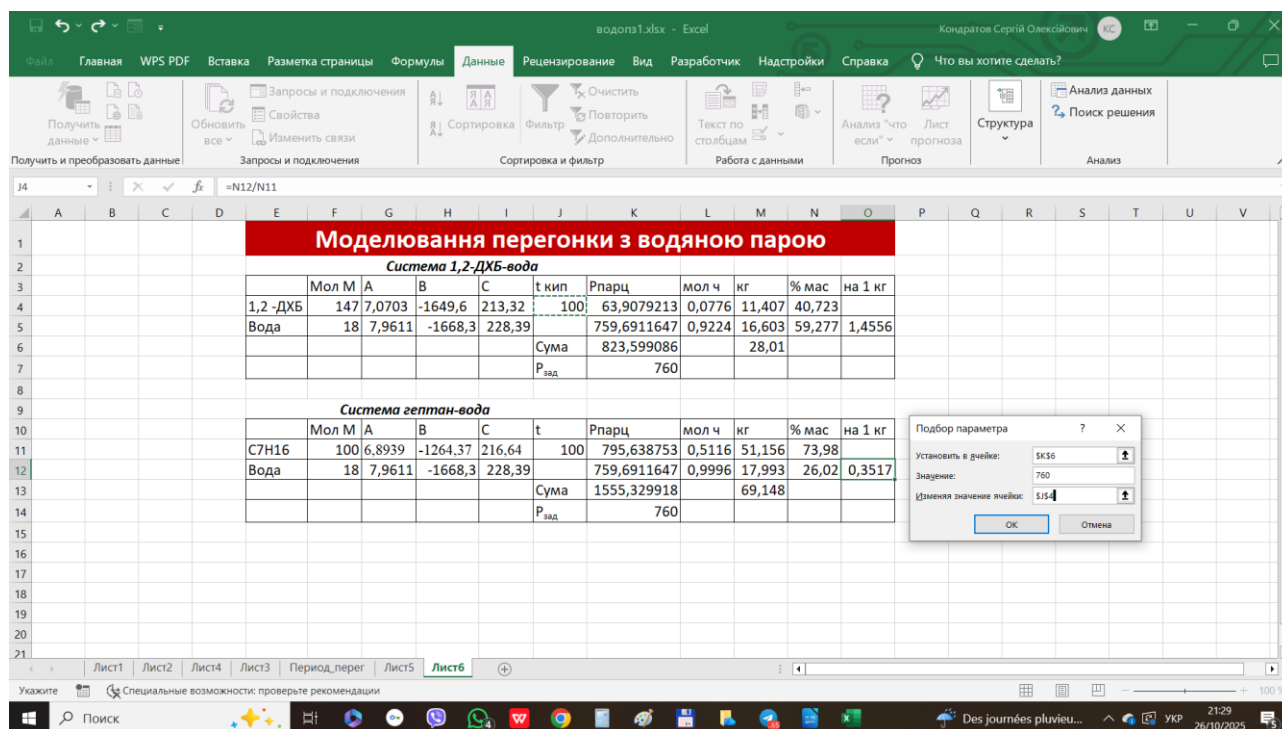


Рисунок 2.6 — Створення проекту «Перегонка з водяною парою»

На робочому аркуші будуємо окремо 2 таблиці: для 1,2-дихлорбензену (ДХБ) та н-гептану. Заносимо в неї назви компонентів, молярні маси (кг/кмоль), коефіцієнти рівняння Антуана (коефіцієнт В беремо зі знаком «мінус»). У стовпчик «t кип» заносимо початкове наближення температури кипіння (100°C).

У стовпчику $P_{\text{парц}}$ розраховуємо парціальні тиски компонентів. Формула комірки K4: $=10^{(G4+H4/(I4+\$J\$4))}$, K5: $=10^{(G5+H5/(I5+\$J\$4))}$; K11: $=10^{(G11+H11/(I11+J11))}$; K12: $=10^{(G12+H12/(I12+J11))}$, K6: $=\text{СУММ}(K4:K5)$; K13: $=\text{СУММ}(K11:K12)$;

У стовпчику «Мол.ч.» розраховуємо мольні частки компонентів у дистилаті. Формули комірок: L4: $=K4/K6$; L5: $=K5/K6$; L11: $=K11/K13$; L12: $=K12/K13$.

У стовпчику «кг» розраховуємо кількість кг компонентів в 1 кмоль дистиляту. Формули комірок: M4: =F4*L4; M5: =F5*L5; M6: =СУММ(M4:M5); M11: =F11*L11; M12: =F11*L11; M13: =СУММ(M11:M12).

У стовпчику «% мас» розраховуємо масові частки компонентів у дистиляті. Формули комірок: N4: =M4/\$M\$6*100; N5: =M5/\$M\$6*100; N11: =M11/\$M\$13*100; N12^ =M12/\$M\$13*100.

У стовпчику «на 1кг» розраховуємо витрату води на перегонку 1 кг органічної рідини. Формули комірок: O4: =N5/N4; O12: =N12/N11.

Після заповнення викликаємо для кожній таблиці програму «Підбір параметру» у вкладці «Анализ что-если» на вкладці «Данные». Комірка цільового значення — сумарний тиск, значення — 760 (уводиться вручну), комірка, що змінюється — температура кипіння.

Фінальні результати наведені на рис. 2.7. Як впливає з рис. 2.7, температура кипіння маси, дійсне, нижче за температури кипіння компонент. Мінімальні витрати води складають для високо киплячого розчинника 1,4 кг/кг, а для низько киплячого всього 0,15 кг/кг.

Excel - водоп1.xlsx - Excel

Кондратов Сергій Олександрович

Файл Главная WPS PDF Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Разработчик Настройки Справка Что вы хотите сделать?

Получить данные Обновить все Запросы и подключения Свойства Изменить связи Запросы и подключения Сортировка и фильтр Сортировка Фильтр Дополнительно Очистить Повторить Текст по столбцам Работа с данными Анализ "что если" Лист прогноза Прогноз Структура Поиск решения Анализ

О12 X ✓ fx =N12/N11

Моделювання перегонки з водяною парою										
Система 1,2-ДХБ-вода										
	Мол М	A	B	C	t кип	Pпарц	мол ч	кг	% мас	на 1 кг
1,2-ДХБ	147	7,0703	-1649,6	213,32	97,774	58,59848682	0,0771	11,334	40,557	
Вода	18	7,9611	-1668,3	228,39		701,4015256	0,9229	16,612	59,443	1,4657
					Сума	760,0000124		27,946		
					P _{зад}	760				
Система гептан-вода										
	Мол М	A	B	C	t	Pпарц	мол ч	кг	% мас	на 1 кг
C7H16	100	6,8939	-1264,37	216,64	79,155	416,2112737	0,5476	54,765	87,057	
Вода	18	7,9611	-1668,3	228,39		343,7887266	0,4524	8,1424	12,943	0,1487
					Сума	760,0000003		62,907		
					P _{зад}	760				

Лист1 Лист2 Лист4 Лист3 Период_перег Лист5 Лист6

Готово Специальные возможности: проверьте рекомендации

Поиск Résultats du match 21:35 26/10/2025

Таблиця 2.7 — Результати прорахунків прикладу 2.4

Відмітимо, що такі витрати виникають за умовою встановлення рівноваги у процесі перегонки, що на практиці не спостерігається. Для врахування неповноти експериментально підбирають значення коефіцієнт ненасиченості, на який множать парціальний тиск органіки у рівнянні (2.34)

Крім перегонки з насиченою водяною парою в промисловості реалізують перегонку з перегрітою водяною парою. Речовину, що переганяють, нагрівають до заданої температури перегонки. Водяна пара у пароперегрівачі нагрівають до той же самої температури (вище за температуру кипіння води) при тиску 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) і пропускають через шар речовини. Пари конденсують у прямому холодильнику і відділяють шар води від шару органіки. В даному процесі перегрітий пар виступає, як інертний газ, який за рахунок своєї енергії викликає інтенсивне випаровування. У процесі такої перегонки масу треба постійно підігрівати для компенсації зниження температури за рахунок випаровування.

Питання для самоперевірки

- 1 В чому полягає сутність процесів дистиляції (простої перегонки)? Чим він відрізняється від ректифікації?
- 2 Як можна організовувати процеси перегонки на практиці?
- 3 Які розчини називаються ідеальними? Яким рівнянням вони описуються?
- 4 Для чого можна використовувати рівняння Антуана? Які параметри воно містить?
- 5 Як можна розрахувати мольну частку компоненту в паровій фазі?
- 6 Перелічити елементи промислових установок неперервної дистиляції? Що таке стаціонарний режим неперервної дистиляції?
- 7 Які припущення покладені до основи математичної моделі неперервної дистиляції?
- 8 З яких рівнянь складається модель неперервної дистиляції?
- 9 З яких процесів складається тепловий баланс неперервної дистиляції?
- 10 У чому полягають особливості процесу періодичної дистиляції? Чим він відрізняється від неперервного процесу?
- 11 Якими рівняннями описується модель періодичної ректифікації?
- 12 У чому полягає сутність та особливості перегонки речовин з водяною парою? Якою моделлю вона описується?

ЛЕКЦІЯ 3. ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ РЕКТИФІКАЦІЇ

3.1 Організація процесу ректифікації

Проста перегонка дозволяє, як правило, грубе розділення суміші рідин на компоненти. Більш тонке розділення, що дозволяє розділяти суміші на індивідуальні компоненти можна провести шляхом ректифікації.

Українська Вікіпедія дає нате визначення поняття «ректифікація»: Ректифікація (англ. *rectification*, *fractionation*; нім. *Rektifikation*) — розділення рідких сумішей, що містять два або кілька компонентів різної питомої ваги, багаторазовим випаровуванням суміші й конденсацією пари ¹⁾.

Рушійна сила ректифікації — різниця між фактичними і рівноважними концентраціями компонентів у паровій фазі, що відповідають складу рідкої фази. Для ректифікації, як правило, використовують колонні апарати (рис. 3.1), що дозволяє реалізувати багаторазовий контакт між потоками рідкої і газоподібної фаз.

Ректифікацію, як і просту перегонку, можна проводити у неперервному, або у періодичному варіантах. Неперервна ректифікація — один з базових процесів у нафтохімії, у технології важкого органічного синтезу, у харчовій промисловості. Періодична ректифікація використовується у малотоннажної хімії, фармацевтичній промисловості, промисловості хімічних реактивів.

Головний принцип ректифікації - ступінчасте розділення на системі дискретних пристроїв — тарілках або шарах насадки — керамічних виробів (кілець Рашіга, сідел Берля та ін), якими заповнюють частини колони.

Принципова схема установки ректифікації наведена на рис. 3.2 Вона являє собою сукупність таких апаратів:

- ☒ ректифікаційної колони, 1,

1) Відмітимо, що термін «ректифікація» використовується не тільки в хімічній технології, але й в астрології, де під ним розуміється виявлення точної дати народження, а також — в математиці.



Рисунок 3.1 — Зовнішній вид колон ректифікації

- ☑ дефлегматора (теплообмінника-холодильника 3 і ємності 4);
- ☑ куба (кип'ятильника) (нижня частина колони 1)

Суміш (суміші), що розділяється, у кількості F кмоль/год подається на одну або кілька живильних тарілок в середній частині колони. Живлення перед подачею в колонну нагрівають до температури кипіння у теплообміннику 2 (рис. 3.2).

З верху колони відбирається дистилат у кількості D кмоль/год, а з куба - кубовий продукт (кубова рідина) в кількості W кмоль/год. З тарілок, а також із дефлегматора і куба колони може відбиратися бічний погон у газоподібному або рідкому стані. Суміш, що перебуває на тарілці, може підігріватися або охолоджуватися. Кубова рідина підігрівается до температури кипіння шляхом циркуляції через теплообмінник 5.

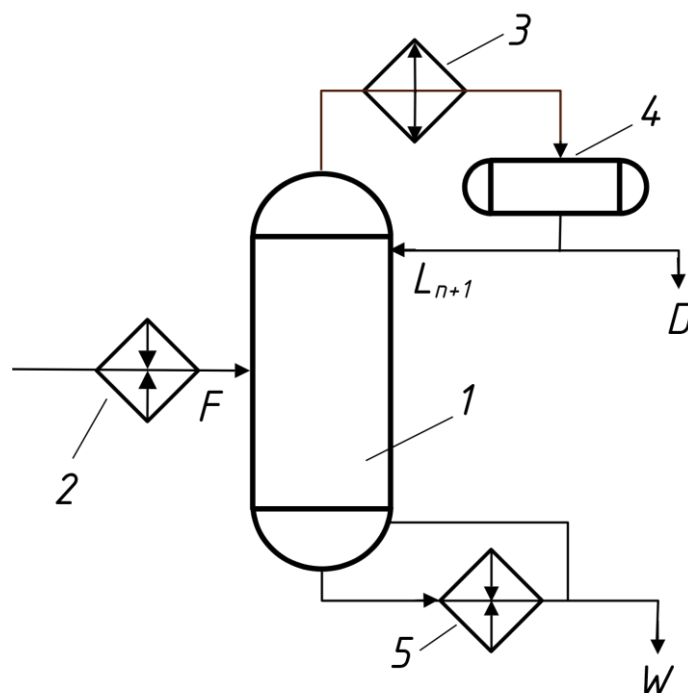


Рисунок 3.2 — Принципова схема процесу ректифікації. 1- колона, 2 — теплообмінник живлення, 3 — теплообмінник дефлегматору, 4-збірник дистилляту і флегми, 5 — теплообмінник кубової рідини.

Ректифікація — один з найбільш енергоємних процесів хімічної технології: за тонке розділення сумішей доводиться сплачувати високими витратами енергії, перш за все — теплової.

3.2 Математична модель ректифікації

З фізичної сутності *модельна ректифікація* розглядається, як процес розділення на *ідеальних* дискретних елементах (ступенях розділення), що називаються *теоретичними тарілками (ТТ)*). Ідеальність має на увазі те, що на кожній ступені *повністю* встановлюється рівновага пар-рідина, і розподіл відбувається у відповідності до законів термодинаміки. На кожній ступені рідина кипить і спрямовує пари на наступну за висотою ступень. Одночасно рідина з більш високої ступені стікає униз на попередню ступень (рис. 3.3). Таке уявлення є загальним для усіх типів колон, де рідина на поверхні контактного елемента утворює шар, який може стікати униз або випаровуватись.

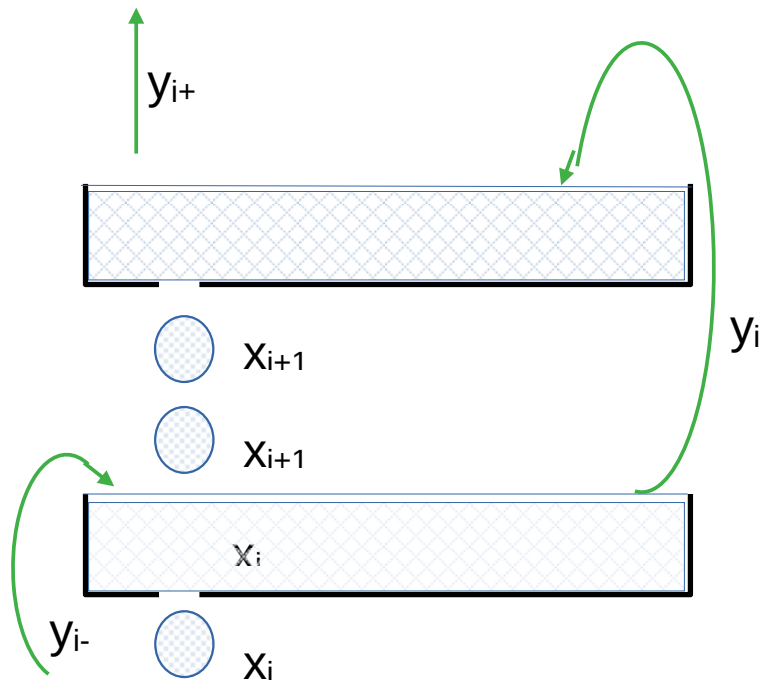


Рисунок 3.3 — Схема взаємодії i -тої та $i+1$ -ї ступенів розділення. Синій колір — рідка фаза, зелений — парова фаза, x_i — склад рідкої фази на i -тої ступені, y_i — склад парової фази на i -тої ступені,

При створенні моделі ректифікації додатково приймаються такі припущення:

- ☑ Для рідкої фази приймається модель *ідеального перемішування*: склад рідкої фази у межах однієї ступені розділення є однаковим.
- ☑ У паровій фазі приймається модель *ідеального витіснення* в зоні масообміну між сусідніми ступенями і модель *ідеального перемішування* в просторі в середині ступенів розділення.
- ☑ Рідина на поверхні ступені розподілу перебуває за температури кипіння.
- ☑ Розподіл тиску по колоні лінійний.
- ☑ Винесення рідини відсутнє.

Принципова схема матеріальних потоків процесу ректифікації наведена на рис. 3.4.

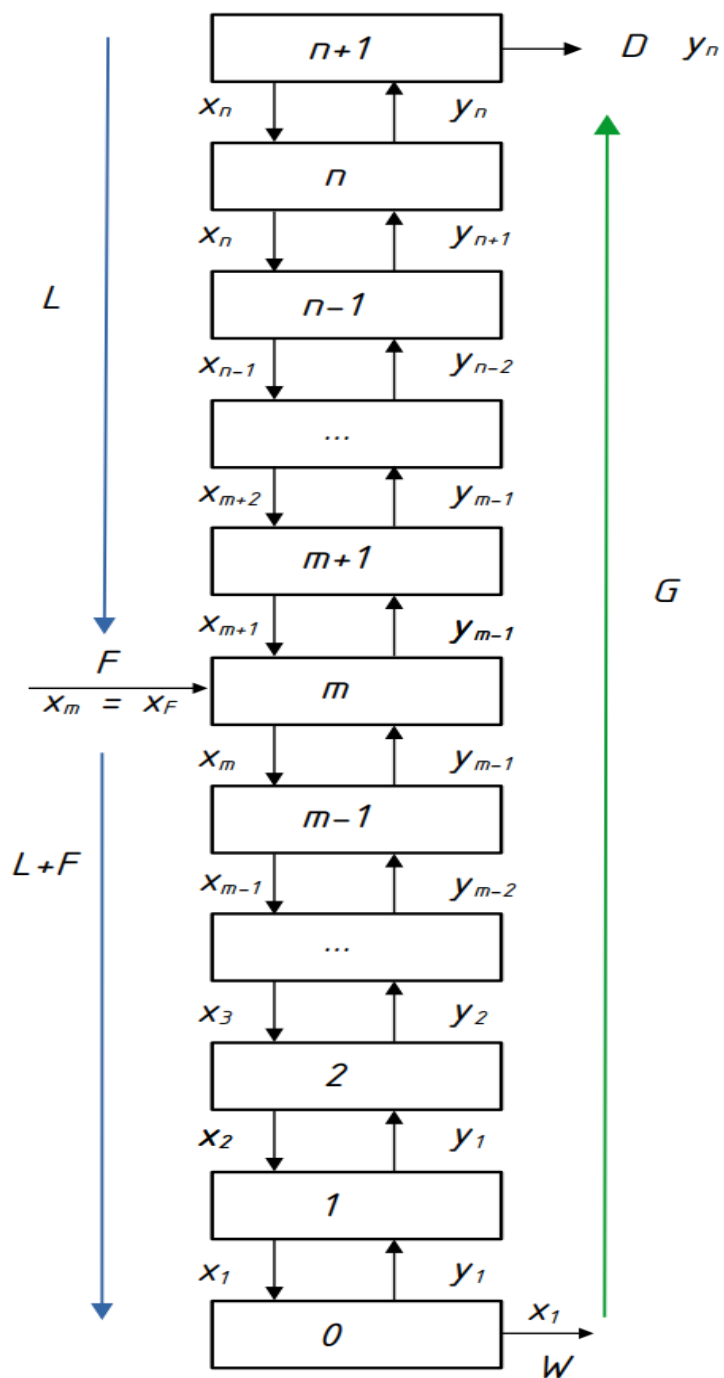


Рисунок 3.4 — Схема моделі ректифікації. Синя стрілка — потік рідини, зелена — потік парової фази

На рис. 3.4 x_i та y_i — вектори складів компонентів на i -му ступені розділення: якщо усі суміші містять r компонентів, $x_i = [x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,r}]$, $y_i = [y_{i,1}, y_{i,2}, \dots, y_{i,r}]$ мольних часток. При цьому на кожній ступені сума мольних часток компонентів у паровій та рідких фазах дорівнює 1.

Вважають, що мольний потік пару G , кмоль/ч, а також потоки рідини від дефлегматору до ступені живлення (L) і від ступені живлення до куба ($L+F$) є постійними по висоті на відповідних ділянках колони.

Найбільшу проблему викликає розрахунок рівноважних складів у паровій фазі. Відносно просто ця задача вирішується для ідеальних розчинів, зокрема для неполярних вуглеводнів, які виробляються нафтохімічною промисловістю і складають левову частку речовин, що піддаються ректифікації. Це робиться методом, що описаний в лекції 2 для дистиляції: на основі рівнянь Антуана для компонентів будується і розв'язується рівняння для температури кипіння, а на її основі розраховуються мольні частки в паровій фазі. Таким чином, невідомими в моделі є мольні склади рідкої фази на кожній ступені розділення.

3.2.1 Постановка задач моделювання

Розрізняють 2 типи задач моделювання: проектну та повірочну. У проектній задачі підбирають умови розділення: кількість ступенів розділення, на яку ступінь подавати живлення, тепловий баланс кожній ступені. На їх основі розраховують технологічні характеристики: діаметр, висоту колони та ін.

В повірочній задачі розраховують, чи можна задану колону використовувати для розділення суміші заданого складу.

При проектуванні ректифікаційної установки найбільш важливим є розрахунок колони. Будь-яка ректифікаційна колона може бути розрахована в результаті вирішення системи рівнянь гідродинаміки, тепло- і масопередачі, матеріального балансу і фазової рівноваги. Внаслідок складності і нелінійності такої системи знайшли застосування наближені методи розрахунку ректифікаційних колон. Серед них найбільше застосування має *метод*

теоретичних тарілок, який можна використовувати для розрахунків колон для розділення як бінарних, так і багатокомпонентних сумішей. Основною перевагою цього методу є його простота у зв'язку з використанням припущення про постійність деяких фізичних властивостей системи і потоків в межах невеликої зміни концентрації компонентів, зокрема, для одного ступеня контакту або для шару насадки невеликої висоти.

Базовою задачею при розрахунку колон ректифікації багатокомпонентних систем є розрахунок необхідної кількості ступенів розділення і місто уведення в колону живлення. Доцільно використовувати такий підхід: задати певну кількість ступенів розділення, номер ступені уведення, флегмового числа й розрахувати склад дистиляту і кубу. Далі слід «погратися» з параметрами моделі, поки не буде отриманий склад дистиляту або кубової рідини, що є близьким до заданого.

При такий постановці задачі невідомими є лише мольні частки кожного з компонентів у рідкій фазі, оскільки температура кипіння і кількісний склад газової фази буде визначатися кількісним складом рідкої фази.

3.2.2 Основні рівняння моделі

Нагадаємо, що нумерація ступенів розподілу – знизу вгору. Куб вважається нульовим ступенем, дефлегматор – ступенем з номером $N + 1$. В схемі моделі (рис. 3.4) можна виділити такі ділянки, що відрізняються структурою потоків:

- 1) куб колони (ступінь номер 0);
- 2) ступінь розділення 1
- 3) ступені розділення від 2 до $m-1$ (m - ступінь уведення живлення);
- 4) ступінь живлення (m);
- 5) ступені з номерами від $m+1$ до N ;
- 6) ступінь з номером $N+1$ (дефлегматор)

Нехай колона, яку моделюють, має N ступенів, а склад рідини і пару - n компонентів. Крім того, необхідно при заданій величині живлення F

розрахували величини W , D , L і G . загальна кількість невідомих: $N \cdot n + 4$. Вважаючи, що кількість компонентів може досягати 10, а ступенів розділення — декількох десятків, при моделюванні доведеться укладати і розв'язувати системи рівнянь достатньо високої розмірності.

Система рівнянь для куба. Схема потоків рідини і пари в кубі колони наведена на рис. 3.5.

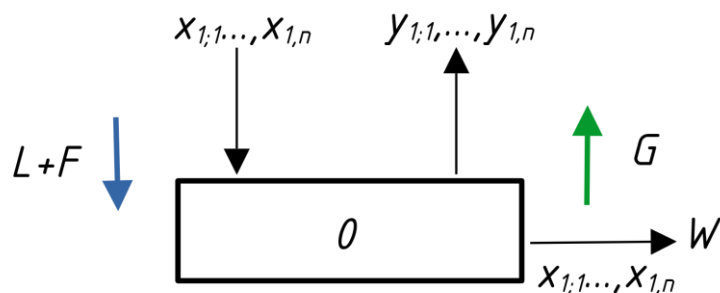


Рисунок 3.5 — Схема потоків в кубі колони

В кубу не відбувається процесів розділення. В нього стікає рідина з першого ступеня і відбувається частинне випаровування

Для куба справедливі n рівнянь матеріального балансу:

$$(L + F) \cdot x_{1,i} = G \cdot y_{1,i} + W \cdot x_{1,i}; \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.1)$$

У стандартному виді це рівняння має вид:

$$(L + F) \cdot x_{1,i} - G \cdot y_{1,i} - W \cdot x_{1,i} = 0; \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.2)$$

Для розрахунків мольних часток $y_{\{1,2\}}$ для ідеальних систем використовують процедуру, що описана у лекції 2:

- ☑ На основі мольних часток компонентів у рідкій фазі розраховують за рівнянням Рауля и Антуана парціальний тиск кожного компонента:

$$P_i = P_{0,i} \cdot x_i = x_i \cdot 10^{A_i - \frac{B_i}{C_i + t_i}}. \quad (3.3)$$

A_i, B_i, C_i - параметри рівняння Антуана для i -го компоненту.

Знаходимо суму парціальних тисків і підбираємо температуру, $t_{\text{кип}}$, при якій сумарний тиск дорівнює тиску $P_{\text{атм}}$:

$$\sum_{i=1}^n x_i \cdot 10^{\frac{A_i - B_i}{C_i + t_{\text{кип}}}} - P_{\text{атм}} = 0 \quad (3.4)$$

Подібні розрахунки виконуються для усіх ступенів розділення.

Додаткове рівняння — сумарний закон збереження

$$L + F - G - W = 0 \quad (3.5)$$

Рівняння ступеню № 1. Схема потоків на ступені № 1 наведена на рис. 3.6.

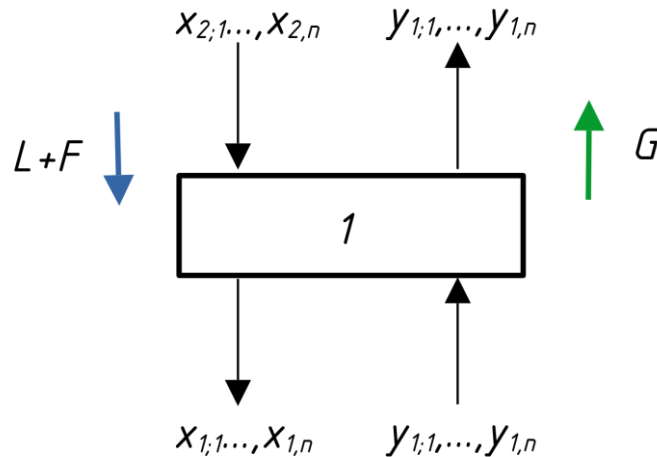


Рисунок 3.6 - Схема потоків на ступені № 1

Рівняння матеріального балансу:

$$(L + F) \cdot x_{2,i} + G \cdot y_{1,i} - (L + F) \cdot x_{1,i} - G \cdot y_{1,i} = 0. \quad (3.6)$$

Після скорочення отримаємо:

$$x_{2,i} - x_{1,i} = 0, (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.7)$$

Рівняння ступеню $1 < i < m$. Схема потоків наведена на рис 3.7. Рівняння матеріального балансу мають вид:

$$(L + F) \cdot x_{i+1,j} + G \cdot y_{i-1,j} - (L + F) \cdot x_{i,j} - G \cdot y_{i,j} = 0 \quad (3.8)$$

$$(i = 2, 3, \dots, m - 1; j = 1, 2, \dots, n)$$

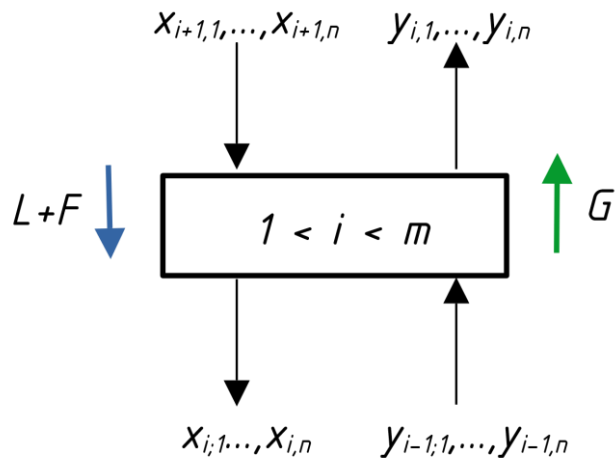


Рисунок 3.7 — Схема потоків ступеню $1 < i < m$

Рівняння для ступеню живлення ($i=m$). Схема потоків на ступені живлення наведені на рис. 3.8.

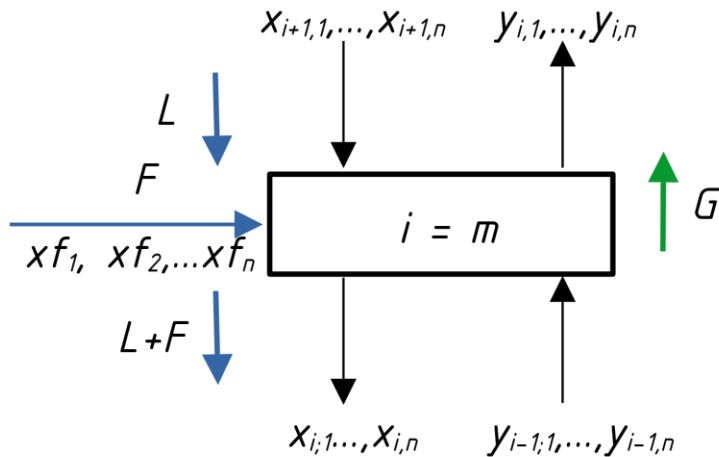


Рисунок 3.8 — Схема потоків ступеню $i = m$

На цій ступені розділення на вході наявні такі молярні потоки: рідини L , парової фази G , живлення F . На виході наявні молярні потоки: рідини, що стікає $L + F$ і парової фази G . Система рівнянь матеріального балансу:

$$L \cdot x_{(i+1,j)} + F \cdot x_{fj} + G \cdot y_{i-1,j} - (L + F) \cdot x_{i,j} - G \cdot y_{i,j} = 0 \quad (3.9)$$

$$(i = m, j = 1, 2, \dots, n)$$

Рівняння для ступеню з номерами $m < i < N$. Схема матеріальних потоків наведена на рис. 3.10

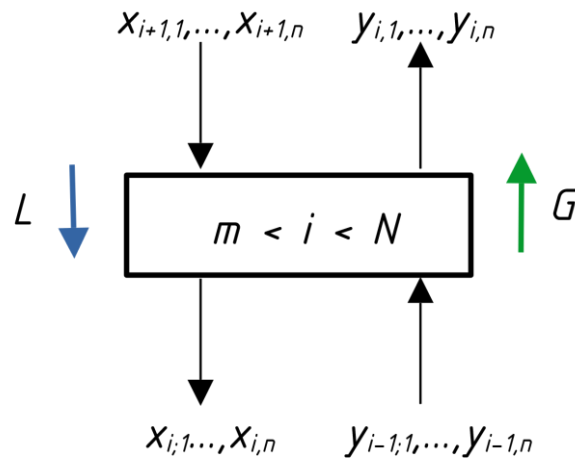


Рисунок 3.10 — Схема потоків ступенів з номерами $m < i < n$

Система рівнянь матеріального балансу:

$$L \cdot x_{i+1,j} + G \cdot y_{i-1,j} - L \cdot x_{i,j} - G \cdot y_{i,j} = 0, \quad (3.11)$$

$$(i = m + 1, m + 2, \dots, N - 1; j = 1, 2, \dots, n)$$

Рівняння для ступеня з номером N . Схема матеріальних потоків наведена на рис. 3.11.

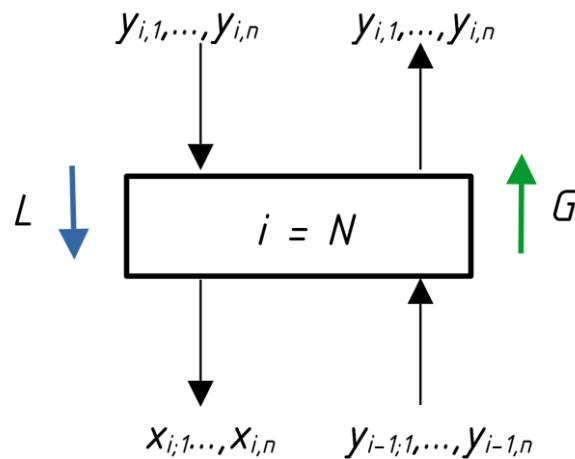


Рисунок 3.11 — Схема потоків на ступені з номером N

Оскільки рідина подається на ступінь з номером N з дефлегматору, де відбувається конденсація парової фази в рідину, її склад збігається зі складом парової фази. Система рівнянь балансу:

$$L \cdot y_{N,j} + G \cdot y_{N-1,j} - L \cdot x_{N,j} - G \cdot y_{N,j} = 0, \quad (3.12)$$

Рівняння для дефлегматору. Схема матеріальних потоків дефлегматору ($i=N+1$) наведена на рис. 3.12

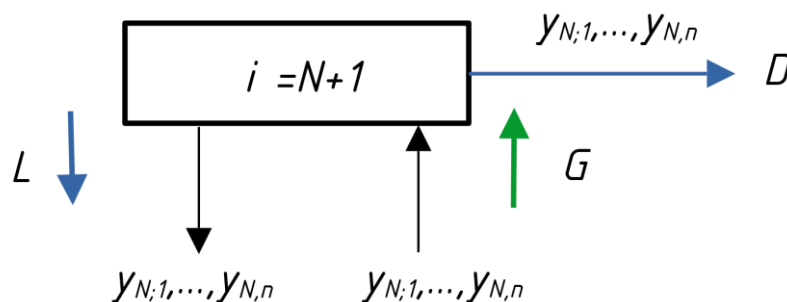


Рисунок 3.12 - Схема матеріальних потоків дефлегматору

У дефлегматорі наявні однакові за складом потоки рідини і пару. При цьому виконується співвідношення між мольними потоками:

$$L + D - G = 0. \quad (3.13)$$

Можна увести ще одну змінну, що зв'язує L і D , що носить назву флегмове число (флегмою називається рідина, що стікає у колону після конденсації у дефлегматорі):

$$R = \frac{D}{L} \quad (3.14)$$

Уведення флегмового числа дозволяє замкнути систему рівнянь колони (кількість рівнянь дорівнює кількості невідомих). Крім того, флегмове число є змінною, що керує процесом: змінюючи цю величину, можна змінювати склад продуктів.

Таким чином, керувати процесом ректифікації на моделі можна за допомогою таких факторів:

- ☑ кількість ступенів розподілу,
- ☑ номер ступені, куди подається живлення,
- ☑ флегмове число.

3.4 Більш складні моделі

У математичному моделювання є правило: починати завжди з самої простої моделі. Розглянута модель є найбільш простою, вона не враховує певні особливості, які можуть бути в реальних процесах. Тому, на наступних кроках відбувається вдосконалення моделі за рахунок її ускладнення.

Зокрема, ця модель не враховує опір колони, який є завжди. Внаслідок опору елементів колони тиск по колоні становиться неоднорідним: внизу колони тиск перегонки буде найбільш високим. Відповідно, зміниться температура кипіння й склад суміші.

Для різних типів елементів експериментально визначені гідравлічні опори у вигляді поправок до тиску ΔP на кожній ступені розділення. На теперішній час існують емпіричні формули, що дозволяють розраховувати поправки в залежності від типу колони та її характеристик.

Ще одна проблема — це врахування неповноти досягнення рівноваги. Ця проблема найбільш актуальна для тарільчатих колон. Неповнота враховується за допомогою коефіцієнту корисної дії Мерфрі (ккд Мерфрі), що визначається для парової фази:

$$E = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}}, \quad (3.15)$$

де y_n і y_{n-1} — експериментальні значення мольних часток компонентів в паровій фазі на n -ої та $n + 1$ -ої тарілках

y_n^* - теоретичне (розрахункове) значення мольної частки.

Якщо вважати, що для даного типу колон ккд Мерфрі не залежить від номеру тарілки, то можна послідовно розраховувати, починаючи з першої тарілки:

$$y_n = E \cdot y_n^* + (1 - E) \cdot y_n. \quad (3.16)$$

Для насадкових колон використовують інший підхід: уводять поняття «висота, що еквівалентна теоретичній тарілки» (БЕТТ). БЕТТ залежить від типу насадки, її розміров, діаметра колони. Для виробничих колон БЕТТ складає від 0,7 до 1,2. Ці значення можна використовувати, як орієнтовними при розрахунках колон.

Складною задачею є моделювання неідеальних систем: к наведеним проблемам додається необхідність розрахунків коефіцієнтів активності (фугітивності). Базовий підхід ґрунтується на використанні ліній рівноваги для бінарних систем. Наприклад, для розрахунку коефіцієнту активності для системи з 3 розчинників А, В и С вивчають лінії рівноваги для систем А-В, А-С и В-С й на цій основі, користуючись існуючими теоріями, розраховують коефіцієнти активності потрібних систем, а також, систем, що складаються з більшої кількості компонент. Відмітимо, що систематичне дослідження рівноваг в багатокомпонентних системах стикається з «прокляттям розмірності» - необхідності проведення гігантської кількості експериментів. Разом з тим, існуючи теорії, зокрема теорія Вільсона, дають непогана відповідність наявним експериментальним дани, що робить їх цінним матеріалом при розрахунках процесів ректифікації.

3.5 Азетропна та екстрактивна ректифікація

Діаграма у-х. Важливий етап в аналізі процесів ректифікації - побудова діаграми рівноваги рідина-пара для бінарних систем у-х діаграм (х — мольна частка більш летючого компонента в рідкій фазі, у — мольна частка того ж компонента в паровій фазі). Діаграма показує, як склад пари залежить від складу рідини в рівновазі. Кожна точка відповідає рівноважному стану. На

діаграму також наноситься пряма (робоча) лінія $y = x$ — лінія, де склад пари дорівнює складу рідини. На рис. 3.13 наведено y - x діаграму системи етанол-вода.

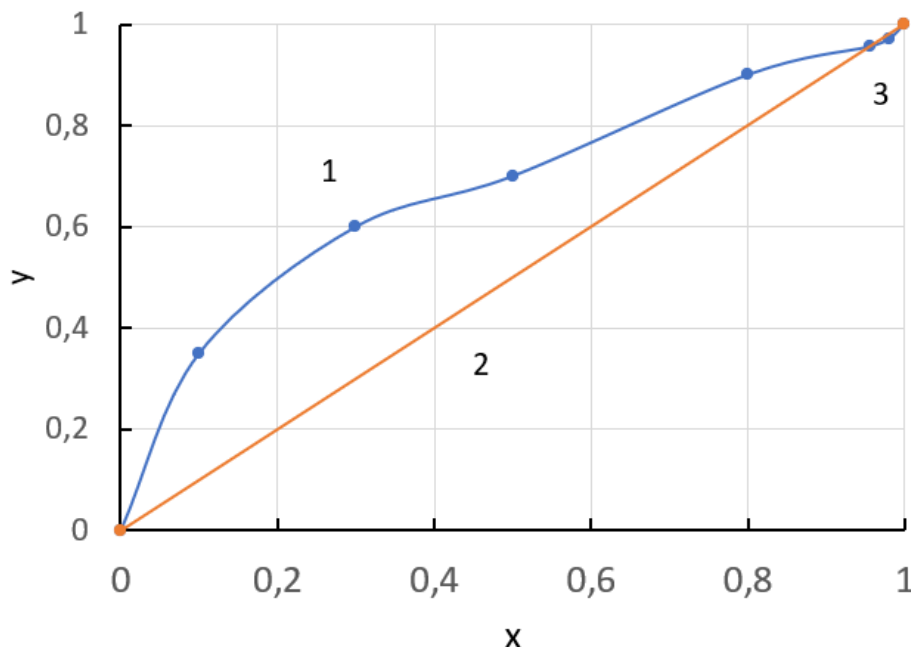


Рисунок 3.13 — y - x Діаграма системи етанол-вода. 1 — рівноважна лінія, 2 — робоча лінія $y=x$, 3 — точка утворення азеотропу (0,956;0,956)

Аналіз кривої y - x :

- ☒ Якщо крива вище діагоналі → більш летючий компонент концентрується в парі.
- ☒ Якщо є точка перетину кривої з діагоналлю — в цій точці утворюється *азеотроп* — нероздільно кипляча рідина, яку неможливо розділити ректифікацією.

Для розділення до вихідної суміші додають розчинник – так званий агент, що розділяє. Він утворює з одним із компонентів азеотропну суміш, яка при ректифікації виділяється у вигляді дистиляту, а кубова рідина являє собою високо киплячий компонент з мінімальним вмістом цього агента. Однак його виділення з азеотропної суміші (дистиляту) ускладнене. Один з методів, що

дозволяє здійснити рецикл розчинника, полягає в застосуванні таких роздільних агентів, які мають обмежену взаємну розчинність в компонентах, що відбираються у вигляді дистиляту. При цьому завдяки його розшаруванню в розділовій посудині шар, збагачений легко летючим компонентом, надходить в середню частину регенераційної колони, звідки в результаті ректифікації у вигляді кубового продукту відбирається легко летючий компонент вихідної суміші, а у вигляді дистиляту - азеотроп, що направляється в розділову посудину (рис. 3.14)

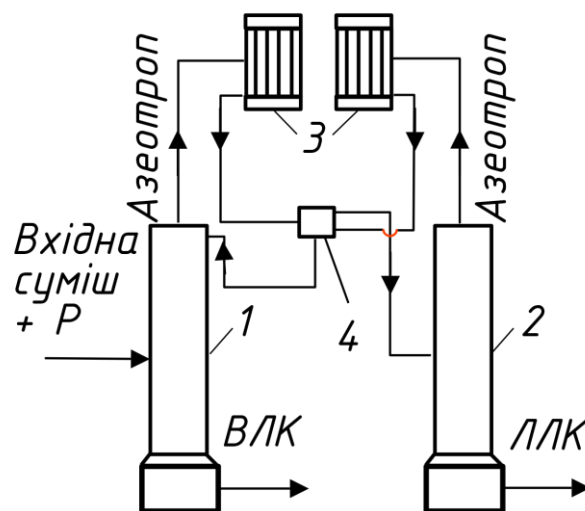


Рисунок 3.14 - Установка для азеотропної ректифікації: 1 - ректифікаційна колона; 2 - регенераційна колона; 3 - дефлегматор; 4 - роздільна посудина; Р - роздільний агент; ВЛК — важко летючий компонент; ЛЛК — легко летючий компонент

Приклад: розділення етанолу і води. Етанол і вода утворюють азеотроп при концентрації ~95,6% етанолу і температурі кипіння ~78,2°C. Це означає, що при звичайній ректифікації неможливо отримати чистий етанол (>95,6%) з водного розчину.

Рішення — азеотропна ректифікація: Додається третій компонент — бензол, циклогексан або толуен. Доданок утворює новий азеотроп з одним із компонентів (найчастіше з водою), змінюючи рівновагу фаз.

Організація процесу:

1. Суміш етанолу і води нагрівається в колоні.
2. Додається бензол, який утворює потрійний азеотроп з водою і етанолом.
3. Цей азеотроп легший, він виходить у верх колони.
4. Після конденсації він розділяється: вода видаляється, а бензен повертається в колону.
5. В результаті в кубі колони залишається практично безводний етанол.

Метод використовується у промисловості у виробництві абсолютного (100 %-ного) спирту для фармацевтики, палива (біоетанол), лабораторних потреб.

Екстрактивну ректифікацію зазвичай використовують для розділення сумішей компонентів, що мають близьку температуру кипіння і характеризуються низькою відносною летючістю. Розділення таких сумішей доводиться проводити в колонах з дуже великою кількістю теоретичних тарілок і високою витратою пари через необхідність підтримувати велике флегмове число. Однак якщо до вихідної суміші додати практично нелеткий роздільний компонент, здатний підвищити основних компонентів, розділення можна здійснити в двох ректифікаційних колонах. На одну з верхніх тарілок першої колони подається роздільний агент, який розчинний у потоці флегми і підвищує а суміші, в результаті чого у вигляді дистиляту виділяється легко летючий компонент, а у вигляді залишку — суміш важко летючого і роздільного агента. Ця суміш направляється в середину другої колони, де, в свою чергу, розділяється на важко летючий компонент (дистилят) і залишок (роздільний агент), який повертається в першу колону.

Приклад: Розділення суміші толуен/октан. Толуен і октан мають близькі температури кипіння і схожу летючість, що ускладнює їх розділення звичайною

ректифікацією. Рішення — екстрактивна ректифікація: Вводиться селективний розчинник (наприклад, диметилформамід — DMF), який змінює відносну летючість компонентів, не утворюючи азеотроп.

Проведення процесу:

- ☑ Суміш толуолу та октану подається в колону. У верхню частину колони вводиться DMF.
- ☑ DMF взаємодіє з толуеном, знижуючи його летючість.
- ☑ Октан виходить у верх колони як більш летючий компонент.
- ☑ Толуен залишається внизу разом з DMF.
- ☑ В окремій колоні DMF відділяється від толуолу і повертається в процес.

Промислове застосування: розділення ароматичних і аліфатичних вуглеводнів, очищення розчинників, нафтохімія.

3.6 Синтез технологічних схем розділення.

Для розділення n -компонентної суміші потрібно $n - 1$ колон, проте кількість можливих варіантів технологічних схем з розрахунком кількості продуктів і способів їх отримання збільшується експоненціально. На рис. 3.15 показано, що для розділення суміші компонентів ABCD, розташованих у порядку зростання температур кипіння, можливі 5 варіантів схем поділу; для суміші з 10 компонентів кількість можливих схем становить 4862.

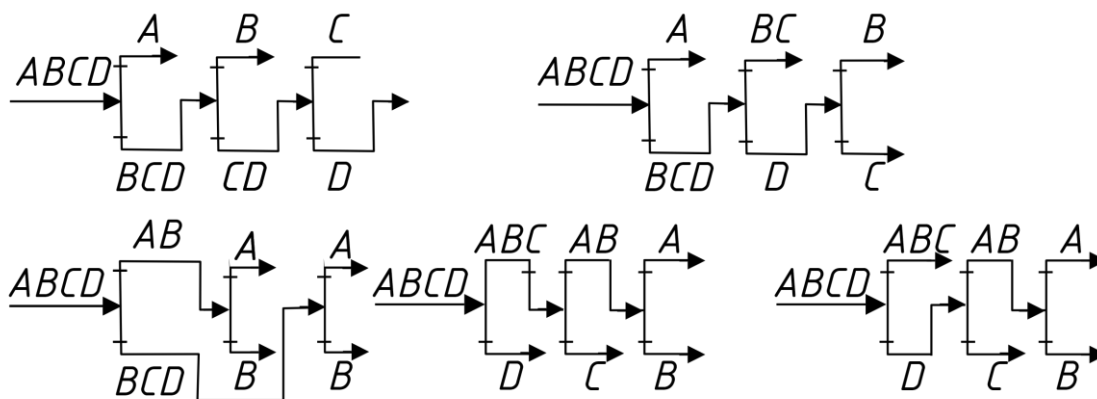


Рисунок 3.15 — Схеми розділення для 4 компонентів

Синтез оптимальних схем розділення - складна проблема теорії ректифікації. Постановка задачі включає перелік продуктів розділення і вимоги до них за складом цільових компонентів і домішок. При синтезі найбільш оптимальної схеми розділення спочатку потрібно провести аналіз фізико-хімічних властивостей компонентів вихідної суміші, умов фазової рівноваги в багатокомпонентній системі, теплового балансу схеми, що дозволяє виявити потенційні джерела і стоки енергії, а потім приступити до створення варіантів схеми розділення.

На основі аналізу фазових рівноваг з'ясовується принципова можливість розділення і виявляються обмеження, обумовлені, наприклад, утворенням азеотропів і наявністю компонентів, що киплять при низькій температурі. У цьому випадку виникає необхідність застосування азеотропної або екстрактивної ректифікації. Експлуатаційні витрати, пов'язані з витратою енергії, можуть досягати при ректифікації 70% загальної вартості розділення, тому при проектуванні треба вирішувати завдання раціонального поєднання флегмового числа, від якого залежить витрата енергії, і числа ТТ, тобто висоти колони, що визначає капітальні витрати. Оптимальна схема розділення повинна відповідати мінімуму витрат. При виборі схеми, що складається з ряду колон, зниження енергетичних витрат можливе за рахунок рекуперації теплових потоків завдяки різниці температур кипіння продуктів розділення (наприклад, висококиплячі компоненти можна використовувати для підігріву низькокиплячих).

Питання для самоперевірки

1 У чому полягає сутність процесів ректифікації? Чим вони відрізняються від процесів дистиляції?

2 Що є рушійною силою процесу ректифікації?

3 Що є головним принципом ректифікації? Як він може бути організований технічно?

4 Як називаються окремі потоки й окремі частини установки ректифікації?

5 Як взаємодіють між собою сусідні ступені розділення при ректифікації?

6 Які припущення додатково приймаються при створенні моделі ректифікації?

7 Нарисувати схему матеріальних потоків ректифікації. Стрілками вказати їх спрямування, вказати вхід і виходи системи

8 В чому полягає сутність та переваги тарільчастої моделі ректифікації? Як будуються рівняння моделі неперервної ректифікації?

9 Що є базовою задачею при розрахунку колон ректифікації багатокомпонентних систем? Як вона може бути розв'язана?

10 Які типи ділянок використовуються у моделі ректифікації?

11 Як будуються рівняння моделі ректифікації для окремих ділянок?

12 У чому полягає зміст ккд Мерфрі? Для чого він використовується?

13 Що таке ВЕТТ? Як воно розшифровується і чому дорівнює для насадкових колон?

14 В чому сутність поняття азеотропії?

15 Як проводиться на практиці ректифікації азеотропних розчинів?

16 В чому полягає сутність екстрактивної ректифікації?

ЛЕКЦІЯ 4. МОДЕЛІ ХІМІЧНИХ РЕАКТОРІВ

4.1 Класифікація хімічних реакторів

У промисловості хімічні процеси проводять у спеціальних пристроях, що називаються *хімічними реакторами*. Хімічні реактори, що використовуються у промисловості, відрізняються певним різноманіттям, але у всіх реакторах мають місце певні фізичні процеси:

- ☒ гідродинамічні,
- ☒ теплові,
- ☒ дифузійні,

за допомогою яких створюються оптимальні умови для проведення хімічного перетворення речовини (хімічної реакції). Для здійснення цих фізичних процесів реактор має у своєму пристрої конструктивні елементи, широко застосовувані в апаратах для проведення властиво фізичних процесів:

- ☒ мішалки,
- ☒ контактні пристрої,
- ☒ теплообмінники й т.д.

Тому всі хімічні реактори можна розглядати як *комплексні апарати*, що складаються з відомих конструктивних елементів, більшість із яких окремо використається для проведення технологічних операцій, що не супроводжуються хімічним перетворенням речовин, які переробляють.

Критеріями, по яких класифікують реакційну апаратуру є:

організація процесу,

- ☒ гідродинамічний і тепловий режими процесу,
- ☒ фізичні властивості речовин, що взаємодіють,
- ☒ тип апаратурного оформлення

За принципами *організації процесу* хімічна реакційна апаратура може бути розділена на три групи:

- ☒ неперервної дії;

- ☑ періодичної дії;
- ☑ напів неперервної (напів періодичної) дії.

В реакторах *неперервної* дії увід у зону процесу вхідних речовин й відвід продуктів відбувається *одночасно*.

В реакторах *періодичної* дії увід вхідних речовин й вивід продуктів *розділені у часі*. Як правило, періодичні процеси містять такі фази:

- а) завантаження реагентів,
- б) нагрів до температури реакції,
- в) витримка при температурі реакції,
- г) охолодження,
- д) вивантаження продуктів.

В реакторах *напівперіодичної дії* можливо два типи організації:

а) одну з вхідних речовин завантажують відразу, другу додають протягом часу *неперервне*. Як правило, таку організацію процесу використовують в разі швидких й сильно екзотермічних реакцій, щоб не допустити виходу процесу з під контроль й виникнення вибуху;

б) протягом процесу один з продуктів *неперервне* видаляють з зони реакції. Таку організацію використовують, наприклад, для рівноважних процесів, що супроводжуються створенням легко летючих речовин: води, спирту, аміаку та ін., щоб зсунути рівновагу у бік кінцевих продуктів.

За *гідродинамічним режимом* розрізняють наступні типи реакторів:

- а) ідеального (повного) витиснення;
- б) ідеального (повного) змішання;
- в) проміжного типу (із проміжним гідродинамічним режимом).

За тепловим режимом роботи реактори ділять на наступні типи:

а) *ізотермічний реактор*. В ньому протягом його роботи після виходу на режим підтримується постійна температура за рахунок зовнішнього підводу або відводу тепла;

б) *адіабатичний реактор*. В ньому хімічна реакція перебігає за рахунок тепла хімічної реакції, без підводу тепла ззовні;

в) реактор із *програмованим тепловим режимом*.

За конструктивними особливостями - класифікація реакторів поєднує всі реакційні апаратури в наступні групи:

- ☒ ємнісного типу;
- ☒ типу колони;
- ☒ типу теплообмінника;
- ☒ типу печі.

Реактори ємнісного типу являють собою сосуди з мішалками. В залежності від того, як розташовано мішалку, апарати називають вертикального або горизонтального типу. Ємнісні апарати горизонтального типу зображено на рис.4.1,4.2. Товстостінні ємнісні апарати, що призначені для роботи під високим тиском, називаються *автоклавами*.

Апарати колонного типу (рис. 15.3) широко використовуються у багато тонажному синтезі, зокрема у нафтохімії, у виробництві аміаку, сульфатної кислоти і т. д. У багатьох випадках всередині колони містять каталізatori. Апарати колонного типу мають співвідношення внутрішнього діаметру до висоти більше за 1:4.



Рисунок 4.1 – Апарат ємнісного типу перед монтажем

Апарати теплообмінного типу дуже часто представляють собою *трубчатку* – секціонований теплообмінник «труба в трубі» (рис.4.4). По типу гідродинаміки цей апарат відноситься до реакторів ідеального перемішування.

За фазовим стані станом реактори характеризуються класифікуються наступним чином:

- ☒ реактори для проведення гомогенних процесів
- ☒ реактори для проведення гетерогенних процесів



Рисунок 4.2 – Апарат ємнісного типу періодичної дії

До найважливіших з факторів, що визначають конструкцію реактора, можна віднести наступні:

- ☒ агрегатний стан вихідних речовин і продуктів реакції,
- ☒ їхні хімічні властивості,
- ☒ температури й тиск, при яких протікає процес,
- ☒ тепловий ефект процесу й швидкість теплообміну;
- ☒ інтенсивність перемішування реагентів,
- ☒ безперервність або періодичність процесу;



Рисунок 4.3 – Реактори колонного типу (ліворуч) на нафтохімічному заводі. Праворуч показані ректифікаційні колони.



Рисунок 4.4 – Реактор трубчатого типа перед нанесенням ізоляції

- ☑ зручність монтажу й ремонту апарата,
- ☑ простоту його виготовлення; доступність конструкційних матеріалів і т.д.

З усіх перерахованих факторів робить найбільший вплив на принцип дії реактора і його конструктивного оформлення вносить *агрегатний стан речовини*. Залежно від цього фактору визначається вибір деяких основних і

допоміжних вузлів апарата, таких, як, наприклад, живильник, пристрій для перемішування, поверхня теплообміну й т.д.

4.2 Моделі реакторів й потоки. Ідеальні моделі

Розглянемо деякі принципи укладання моделей реакторів неперервної дії. До основи моделі слід покласти:

- а) рівняння моделі потоку,
- б) рівняння моделі кінетики реакції.

При укладанні рівняння моделі потоку, наприклад потоку ідеального перемішування, розраховували прихід й витрату речовини-трасеру з потоком за малий проміжок часу. Різниця між приходом й витратою складала накопичення речовини у об'ємі потоку, що дозволяє перейти до приросту концентрації трасеру й скласти диференціальне рівняння потоку.

При наявності в системі хімічної реакції слід врахувати *додатковий канал приходу або витрати* речовини за *рахунок хімічних перетворень*. При цьому кількість речовини в об'ємі потоку змінюється за проміжок часу dt на величину:

$$\Delta M_{\text{хім}} = w(C_{\text{вх}}) \cdot V \cdot dt, \quad (4.1)$$

$\Delta M_{\text{хім}}$ - приріст кількості речовини в об'ємі V реактору за рахунок хімічної реакції,

$w(C_{\text{вх}})$ - швидкість реакції в залежності від концентрації/

Загальне рівняння для зміни концентрації речовини у потоці, в якому перебігає хімічна реакція:

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = f_{\text{пот}}(C) + w_i(C), \quad (4.2)$$

$f_{\text{пот}}(C)$ – права частина диференціального рівняння потоку,

$w_i(C)$ – рівняння швидкості для зміни концентрації i -го компоненту реакційної суміші.

При цьому, для швидкості зміни концентрації *вхідної речовини* $w_i(C) < 0$;

для швидкості зміни концентрації *продуктів* $w_i(C) > 0$

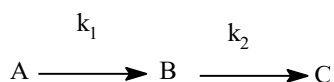
Рівняння (4.2) описує перехідний режим в хімічних реакторах неперервної дії. На практиці більшу частину часу ці реактори діють в стаціонарному режимі, коли концентрації речовин на виході становляться постійними. Для стаціонарного режиму роботи рівняння (4.2) приймає вид:

$$f_{\text{пот}}(C) + w_i(C) = 0. \quad (4.3)$$

Виходячи з рівняння, можна одержати алгебраїчні рівняння для усіх учасників хімічної реакції.

4.2.1 Ізотермічний реактор ідеального перемішування

Приклад 4.1. Одержати рівняння для стаціонарного режиму ізотермічного реактору ідеального перемішування для системи послідовних реакцій першого порядку:



Розрахувати ступень перетворення (конверсії) й вихід продуктів в процесі у стаціонарному режимі. Виявити, як на неї впливає початкова концентрація вхідного реагенту й час перебування. Константи швидкості: $k_1 = 1 \text{ год}^{-1}$, $k_2 = 1,5 \text{ год}^{-1}$.

Розв'язання:

а) рівняння швидкості витрати вхідної речовини А:

$$w_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A. \quad (4.4)$$

Рівняння потоку ідеального перемішування

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_A^0 - C_A}{\tau} \quad (4.5)$$

Звідси рівняння для концентрації речовини А на виході з реактору ідеального перемішування у стаціонарному режимі має вид:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_A^0 - C_A}{\tau} - k_1 \cdot C_A = 0 \quad (4.6)$$

З рівняння (15.5):

$$C_A = \frac{C_A^0}{1+k_1 \cdot \tau}. \quad (4.7)$$

б) кінетичне рівняння речовини В:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B. \quad (4.8)$$

Початкова концентрація В на вході в реактор дорівнює нулю: $C_B^0 = 0$. Рівняння для концентрації речовини В на виході з реактору ідеального перемішування у стаціонарному режимі має вид:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{C_B^0 - C_B}{\tau} + k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C = -\frac{C_B}{\tau} + \frac{k_1 \cdot C_A^0}{1+k_1 \cdot \tau} - k_2 \cdot C_B = 0. \quad (4.9)$$

З (4.9) одержуємо:

$$C_B = \frac{k_1 \cdot \tau \cdot C_A^0}{(1+k_1 \cdot \tau) \cdot (1+k_2 \cdot \tau)}, \quad (4.10)$$

в) кінетичне рівняння речовини С:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B. \quad (4.11)$$

Початкова концентрація С на вході в реактор дорівнює нулю: $C_C^0 = 0$. Рівняння для концентрації речовини С на виході з реактору ідеального перемішування у стаціонарному режимі має вид:

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{C_C^0 - C_C}{\tau} + k_2 \cdot C = -\frac{C_C}{\tau} + \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot \tau \cdot C_A^0}{(1+k_1 \cdot \tau) \cdot (1+k_2 \cdot \tau)} = 0. \quad (4.12)$$

З (4.12) одержуємо:

$$C_C = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \tau^2 \cdot C_A^0}{(1+k_1 \cdot \tau) \cdot (1+k_2 \cdot \tau)}; \quad (4.13)$$

г) для розрахунків степені конверсії на виході по речовини А розрахуємо концентрацію речовини С, що увійшла в реакцію, й поділимо на початкову концентрацію А:

$$\eta_A = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{1}{1+k_1 \cdot \tau}\right) \cdot 100\% = \frac{k_1 \cdot \tau}{1+k_1 \cdot \tau} \cdot 100\%. \quad (4.14)$$

д) згідно схеми реакції, з 1 моля А створюється 1 моль В й 1 моль С. Вихід по речовинам В й С, відповідно, буде дорівнювати відношенню концентрацій цих речовин, що утворилися в процесі реакції, на початкову концентрацію А:

$$\eta_B = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0} \cdot 100\% = \frac{k_1 \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)} \cdot 100\%; \quad (15.15)$$

$$\eta_C = \frac{C_C - C_C^0}{C_A^0} \cdot 100\% = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \tau^2}{(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)} \cdot 100\%. \quad (15.16)$$

З рівнянь (4.14) – (4.16) випливає, що ступінь перетворення й вихід для послідовних реакцій першого порядку не залежить від початкової концентрації. Відмітимо, що це є властивістю *тільки процесів першого порядку*. У разі процесів 2 або інших порядків, що відмінні від 1, ступінь перетворення *залежить від початкової концентрації*;

е) на скриншоті (рис. 4.5) показані результати розрахунків η_A , η_B , η_C й графіки залежності степеню перетворення від часу перебування. Характерним є те, що:

- ☑ для *вхідної речовини А* спостерігається монотонне збільшення степеню конверсії зі збільшенням часу перебування;
- ☑ для *кінцевого продукту С* спостерігається монотонне збільшення з характерним S-образним видом кривої на початковій ділянці,
- ☑ для *проміжної речовини В* спостерігається спочатку збільшення, а потім – зменшення виходу в залежності від часу перебування (рис. 4.5).

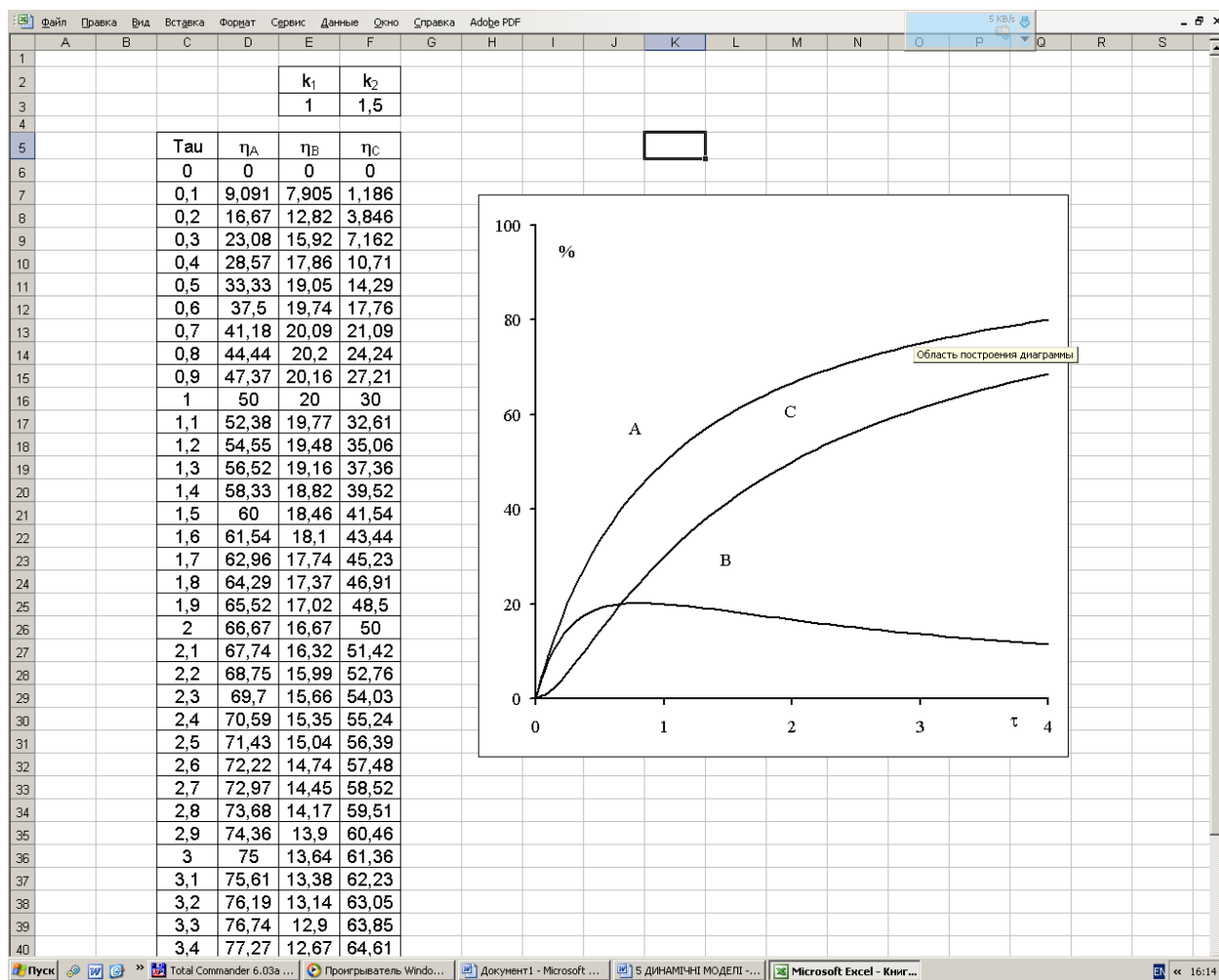


Рисунок 4.5 – Залежність ступеня перетворення від часу перебування для прикладу 4.1

4.2.2 Ізотермічний реактор ідеального витіснення

Рівняння потоку ідеального витіснення має вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C}{\partial \ell}. \quad (4.17)$$

У відповідності до загального правила, рівняння реактору ідеального перемішування має вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C}{\partial \ell} + w(C). \quad (4.18)$$

У стаціонарному стані $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ й диференціальне рівняння у часткових похідних перетворюється у звичайне диференціальне рівняння:

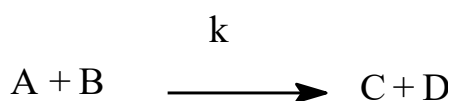
$$-u \cdot \frac{dC}{d\ell} + w(C) = 0. \quad (4.19)$$

Враховуючи, що $\frac{d\ell}{u} = d\tau$, де $d\tau$ - диференціал часу перебування, рівняння (4.19) має вид:

$$\frac{dC}{d\tau} = w(c). \quad (4.20)$$

Таким чином, у стаціонарному стані рівняння реактору ідеального витіснення збігається з кінетичним рівнянням (або системою рівнянь) кінетики реакцій, з заміною перемінної часу на час перебування.

Приклад 4.2. В реакторі ідеального перемішування в ізотермічних умовах перебігає реакція другого порядку:



Концентрації реагентів на вході в реактор: $C_A^0 = 1$ кмоль·м⁻³, $C_B^0 = 1,5$ кмоль·м⁻³. Константа швидкості реакції складає: 2,5 м³·кмоль⁻¹·год⁻¹. Побудувати розподіл ступеню перетворення речовини А у стаціонарному режимі в залежності від часу перебування в діапазоні від 0 до 20 год.

Розв'язання:

Запишемо систему диференціальних рівнянь для вхідних речовин для реактору у стаціонарному режимі:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k \cdot C_A \cdot C_B, C_A(0) = 1; \\ \frac{dC_B}{d\tau} = -k \cdot C_A \cdot C_B, C_B(0) = 1,5. \end{cases} \quad (4.21)$$

Ступень перетворення рахуємо по речовині А, у якої концентрація є найменшою, за формулою:

$$SP = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A(0)}}\right) \cdot 100\% \quad (4.22)$$

Розрахунки проводимо за програмою Scilab, що наведена нижче.

```
//Розрахунок ступеня перетворення в реакторі ід. витіснення
clear
```

```

function y=f1(tau,x)**Система диф. рівнянь
    y(1)=-k*x(1)*x(2)
    y(2)=-k*x(1)*x(2)
endfunction

/*******Main program*****
/*****Початкові умови
x0=[1 1.5]';
t0=0;
k=2.5;
/*****Розрахунки**
for i=1:21
    tau(i)=0.1*(i-1);
    x=ode(x0,t0,tau(i),f1);//Рішення системи ЗДР
    SP(i)=(1-x(1)/x0(1))*100;//Ступень перетворення
end
plot(tau,SP) //графік
disp('tau      SP,%')
[tau SP]

```

Протокол роботи програми — таблиця результатів и графік залежності ступеня перетворення від часу наведені на рис. 4.6

Користуючись даними, що отримані, можна розрахувати необхідний час перетворення для заданого ступеня перетворення.

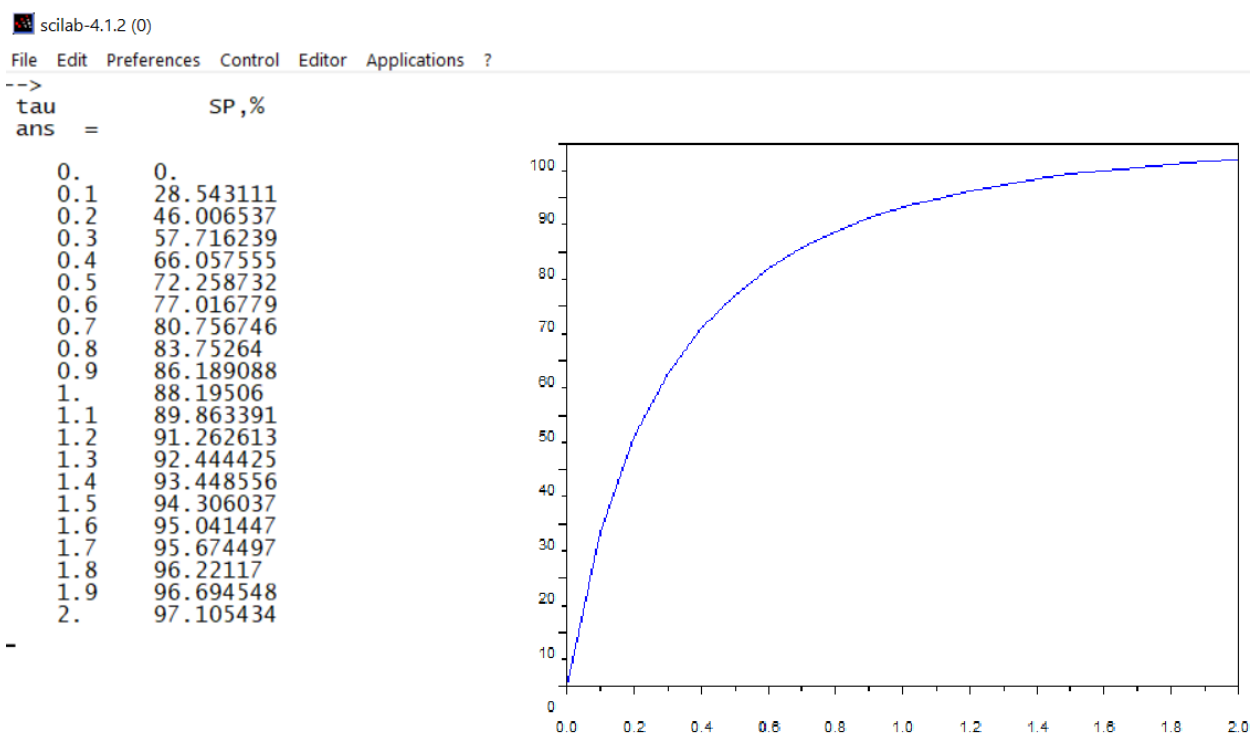


Рисунок 4.6 — Протокол розрахунків прикладу 4.2

4.2.3 Порівняння ефективності ізотермічних реакторів ідеального перемішування й ідеального витіснення

Визначимо, який з реакторів: ідеального перемішування або ідеального витіснення, є більш ефективним у стаціонарному режимі. За критерій ефективності можна обрати *концентрацію вхідної речовини на виході з реактору*: чим вона менше, тим більш ефективним є реактор. Для спрощення прийнемо що хімічний процес, який перебігає в хімічному реакторі, є реакцією першого порядку з константою швидкості, що складає $k \text{ с}^{-1}$.

Будемо вважати, що C_A^0 - концентрація на вході в реактор початкової речовини А і τ - час перебування реакційної маси в обох реакторах є *однаковими*.

Для реактору ідеального перемішування (РІП), у відповідності до прикладу 4.1, в реакції першого порядку, концентрація *вхідної речовини А* на виході складає:

$$C_{A,PII} = \frac{C_A^0}{1+k \cdot \tau}; \quad (4.23)$$

В реакторі ідеального витіснення для реакції першого порядку, у стаціонарному режимі буде виконуватися рівняння:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k \cdot C_A; \quad C_A(0) = C_A^0. \quad (4.24)$$

Після розв'язання (4.24):

$$C_{A,PIB} = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot \tau}. \quad (4.25)$$

Розрахуємо відношення концентрацій вхідної речовини на виході з обох реакторів:

$$\beta = \frac{C_{A,PII}}{C_{A,PIB}} = \frac{e^{-k \cdot \tau}}{1+k \cdot \tau} \quad (4.26)$$

Розкладемо експоненту у (4.26) у ряд Тейлора й згрупуємо члени:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{(1+k \cdot \tau) + \left[\frac{(k \cdot \tau)^2}{2!} + \dots + \frac{(k \cdot \tau)^n}{n!} + \dots \right]}{1+k \cdot \tau} = \\ &= 1 + \frac{\frac{(k \cdot \tau)^2}{2!} + \dots + \frac{(k \cdot \tau)^n}{n!} + \dots}{1+k \cdot \tau} > 1 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Оскільки $\beta > 1$, то концентрація початкової речовини A , що не прореагувала, на виході з реактору ідеального перемішування буде більше, ніж для реактору ідеального витіснення. Тобто в реакторі ідеального витіснення хімічний процес перебігає за тій самий час більш повно, і реактор ідеального витіснення є більш ефективним, ніж реактор ідеального перемішування. Це висловлювання є вірним не тільки для реакцій першого порядку, але й для будь яких хімічних реакцій тощо.

Відмітимо, що крім ефективності, як такої, в технології існує ще ряд факторів, які визначають вибір апаратів для проведення процесів. Це й легкість в обслуговування, й компактність, й інші фактори. Більшість з них діє на

користь реакторів типу ідеального перемішування, тому в комплексі в багатьох випадках у промисловості використовують реактори перемішування.

4.4 Каскад реакторів перемішування

Для підвищення ефективності реакторів ідеального перемішування неперервної дії їх часто сполучають послідовно у *каскад*, так, щоб вихідний склад для попереднього апарату був початковим для поточного (рис. 4.7)

Як правило, в каскаді використовують реактори однакового об'єму, тому час перебування в каскаді з n реакторів в n разів більше, ніж у одиничному апараті.

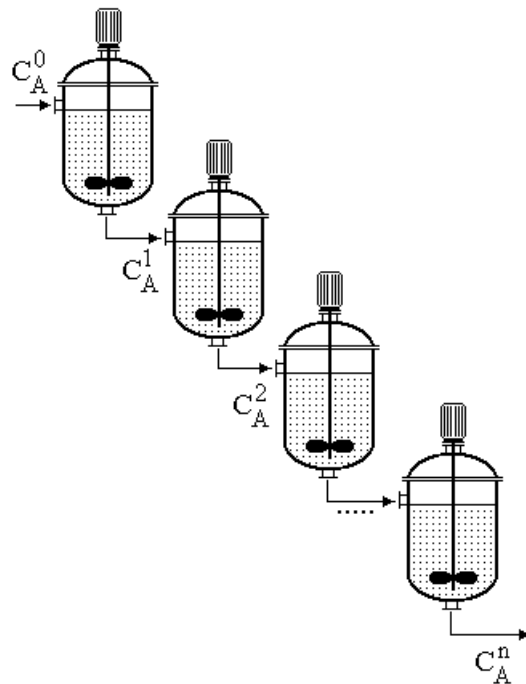


Рисунок 15.7 – Каскад реакторів

Оскільки у кожному з реакторів каскаду буде реалізовуватись потік ідеального перемішування, то в цілому у каскаді реалізується *комірчастий потік*, який, є *проміжним* між потоком ідеального перемішування та

ідеального витіснення. Тому модель ізотермічного каскаду реакторів - це система диференціальних рівнянь потоку ідеального перемішування для кожного з реакторів:

[illegible]

В стаціонарному стані, основному для роботи каскаду, похідні дорівнюють нулю, й система диференціальних рівнянь переходить до системи алгебраїчних рівнянь виду:

$$C_{i-1} - C_i - \tau_i \cdot w(C_i) = 0 \ (i = 1, 2, \dots, n). \quad (4.29)$$

Розв'язуючи систему виду (4.29), можна знайти відповідь на такі питання:

- ☒ Якою буде ступень конверсії й вихід продуктів з кожного реактору каскаду?
- ☒ Скільки реакторів треба використати в каскаді, щоб отримати задану ступень конверсії або вихід продуктів?

Розглянемо, як розв'язувати типові задачі.

Приклад 4.3. Необхідно спроектувати каскад реакторів для проведення в ізотермічних умовах реакції $A \rightarrow B$. Значення порядку реакції n , константи швидкості k , початкової концентрації вхідної речовини C_A^0 , швидкість вхідного потоку v й робочий об'єм реактору V наведені у таблиці 15.1. Треба розрахувати кількість реакторів каскаду, щоб забезпечити на виході ступінь конверсії A не менше 93 %. Розрахувати, якою буде ступінь перетворення в одиничному реакторі, робочій об'єм якого збігається з об'ємом каскаду.

Таблиця 4.1 – Вхідні дані для прикладу 15.3

п	$k, \text{м}^2 \text{кмоль}^{-1,5} \text{год}^{-1}$	$C_A^0, \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$	$v, \text{м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$	$V, \text{м}^3$
1,5	0,5	1,8	2,1	5

Розв'язання:

Запишемо систему рівнянь (4.29) для заданого випадку:

$$C_{i-1} - C_i - \tau_i \cdot k \cdot C_i^n = 0. \quad (4.30)$$

Хід розв'язання полягає у послідовному укладанні рівняння (4.30) для поточного реактору, розв'язання цього рівняння, розрахунку ступеня конверсії й прийняття на основі його значення рішення про закінчення розрахунків. Такий підхід називається *ітераційним методом розрахунку каскаду реакторів*.

Результати розв'язання наведені на скриншоті проекту (рис. 15.8). В процесі розв'язання:

а) будуємо таблицю вхідних даних,

б) будуємо перший рядок таблиці розв'язків. Для першого реактору:

- в комірку C11 заносимо вхідну концентрацію C_A^0 ;

- в комірку D11 уводимо наближене значення для C_1 . Рекомендується обирати його, як приблизно половину від , тобто 0,9 – 1;

- в комірці E11 розраховуємо значення лівої частини рівняння (15.29).

Формула комірки: =C11-D11-\$C\$7*D11^\$B\$7*\$F\$7/\$E\$7;

- користуючись надбудовою «Підбір параметру», розв'язуємо рівняння (15.29) для першого реактору, одержуємо значення C_1 ;

- в комірці F11 розраховуємо ступень перетворення, формула комірки: =(\$C\$11-D11)/\$C\$11*100;

в) за результатами розрахунків ступеню перетворення на виході з першого реактора аналогічно будуємо у рядку 2 таблиці розв'язання для другого реактора, і т.д.

Як впливає з результатів розрахунків, ступень перетворення більше за 93 % досягається на виході з 6-го реактору каскаду. Таким чином, каскад повинен містити 6 реакторів. Загальний об'єм системи складає 30 м³.

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I
2				Розрахунок каскаду реакторів					
3									
4		порядок реакції n	константа швидкості (у год-1)	C_A^0 кмоль·м-3	v , м3×год-1	V , м3			
5									
6		1,5	0,5	1,8	2,1	5			
7									
8									
9									
10		Реактор	C_{i-1}	C_i	$f(C_i)$	η_i , %			
11		1	1,800	0,856	-1,22638E-05	52,4			
12		2	0,856	0,471	1,03221E-05	73,8			
13		3	0,471	0,288	1,72787E-05	84,0			
14		4	0,288	0,189	1,36872E-05	89,5			
15		5	0,189	0,132	-3,31669E-05	92,7			
16		6	0,132	0,097	3,52488E-05	94,6			
17									
18									
19		Єдиничний реактор							
20									
21		V	τ	C_0	C_1	F	η , %		
22		30	14,28571429	1,800	0,223	2,9648E-05	87,62		
23									
24									
25									
26									
27									
28									
29									
30									
31									
32									
33									
34									
35									
36									
37									
38									
39									
40									

Рисунок 4.8 – Скриншот проекту до прикладу 4.3

Аналогічно описаному, виконуємо розрахунок ступеню перетворення в одиничному реакторі. Як впливає з результатів розрахунків, ступень перетворення в одиничному реакторі суттєво менше, ніж у каскаді, тобто, *каскад реакторів завжди ефективніше у порівнянні з одиничним реактором того ж самого сумарного об'єму.*

Приклад 4.4. В каскаді з n реакторів проводять в ізотермічних умовах реакцію першого порядку. Встановити, яким повинно бути співвідношення між об'ємами реакторів каскаду при тому ж самому сумарному об'ємі каскаду, щоб отримати на виході у стаціонарному стані максимальну конверсію.

Розв'язання:

а) нехай усі реактори мають різний об'єм і відповідно, різний час перебування. При цьому сумарний об'єм й сумарний час перебування є постійними;

б) виходячи з системи рівнянь (4.29), запишемо для реакції першого порядку для першого й наступних реакторів каскаду:

- реактор 1:

$$C_0 - C_1 - k \cdot \tau_1 \cdot C_1 = 0; \quad C_1 = \frac{C_0}{1+k \cdot \tau_1}, \quad (4.30)$$

- реактор 2:

$$C_1 - C_2 - k \cdot \tau_2 \cdot C_2 = 0; \quad C_2 = \frac{C_1}{1+k \cdot \tau_2} = \frac{C_0}{(1+k \cdot \tau_1) \cdot (1+k \cdot \tau_2)}; \quad (4.31)$$

.....

- реактор n:

$$C_{n-1} - C_n - k \cdot \tau_n \cdot C_n = 0; \quad C_n = \frac{C_{n-1}}{1+k \cdot \tau_n} = \frac{C_0}{\prod_{i=1}^n (1+k \cdot \tau_i)}; \quad (4.32)$$

Максимальний ступень перетворення спостерігається, коли на виході з n-го реактора концентрація C_n вхідної речовини *мінімальна*. Оскільки ця концентрація є функцією от часу перебування у 1,2,...n-му реакторах каскаду, необхідною умовою мінімуму є *рівність нулю повного диференціалу від C_n* :

$$dC_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial C_i}{\partial \tau_i} \cdot d\tau_i = 0. \quad (4.33)$$

При цьому, з (4.32):

$$\frac{\partial C_n}{\partial \tau_i} = - \frac{k \cdot C_0}{P \cdot (1+k \cdot \tau_i)}, \quad (4.34)$$

де $P = \prod_{j=1}^n (1 + k \cdot \tau_j)$

Підставимо (4.34) у (4.33):

$$dC_n = - \frac{k \cdot C_0}{P} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{d\tau_i}{1+k \cdot \tau_i} = 0. \quad (4.35)$$

Оскільки за умовою:

$$\sum_{i=1}^n \tau_i = \text{const}, \quad (4.36)$$

то:

$$\sum_{i=1}^n d\tau_i = 0. \quad (4.37)$$

Звідси:

$$d\tau_n = -\sum_{i=1}^{n-1} d\tau_i. \quad (4.38)$$

Підставимо (15.38) у (15.35):

$$dc_n = -\frac{k \cdot c_0}{p} \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{1}{1+k \cdot \tau_i} - \frac{1}{1+k \cdot \tau_n} \right) \cdot d\tau \right] = 0. \quad (4.40)$$

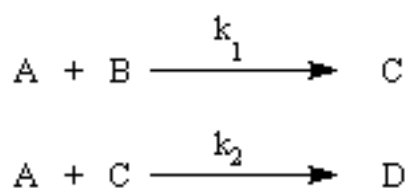
Оскільки величини $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{n-1}$ є незалежними, рівність (4.39) може виконуватися тільки за умовою:

$$\frac{1}{1+k \cdot \tau_i} - \frac{1}{1+k \cdot \tau_n} = 0, \quad (4.40)$$

Звідки випливає, що $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n$, або $V_1 = V_2 = \dots = V_n$. Тобто при однакових кількості реакторів та їх сумарному об'ємі максимальна ефективність каскаду реакторів досягається при однаковому об'ємі усіх реакторів.

На закінчення відмітимо, що модель каскаду реакторів може бути використана не тільки у випадку, коли наявні фізично відокремлені зони або секції, але й у випадку *апаратів колонного типу*, де фізичних зон, як таких, немає. Це пов'язано з тим, що в апаратах колонного типу наявне зворотне перемішування, яке добре описується комірчастою моделлю. Це дає можливість на основі незалежних гідродинамічних досліджень структури потоків моделювати хімічні перетворення в реакторі колонного типу.

Приклад 4.5. В реакторі колонного типу перебігають хімічні реакції:



Висота реактору: 9 м. Експерименти з трасером показують, що С-крива добре описується комірчастою моделлю з кількістю комірок $n = 6$. Вхідні концентрації реагентів: $C_A^0 = 1,8$ кмоль·м⁻³, $C_B^0 = 1,3$ кмоль·м⁻³, час перебування потоку в системі: 3 год. Константи швидкості: $k_1 = 1,1$ м³·кмоль⁻¹·год⁻¹, $k_2 = 1,8$ м³·кмоль⁻¹·год⁻¹. Побудувати розподіл концентрацій речовин по висоті реактору.

Розв'язання:

а) складемо кінетичні рівняння для швидкостей процесів зміни концентрацій усіх учасників реакції, користуючись правилами, що були викладені у розділі 11:

$$w_A = -k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C; \quad (4.41)$$

$$w_B = -k_1 C_A C_B \quad (4.42)$$

$$w_C = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C \quad (4.43)$$

$$w_D = k_2 C_A C_C \quad (4.44)$$

б) складемо рівняння для кожного з продуктів для окремих зон (комірок) колони, користуючись системою рівнянь (4.29) у стаціонарному стані:

$$\frac{C_A^{i-1} - C_A^i}{\tau} - k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_A \cdot C_C = 0; \quad (15.45)$$

$$\frac{C_B^{i-1} - C_B^i}{\tau} - k_1 \cdot C_A \cdot C_B = 0; \quad (15.46)$$

$$\frac{C_C^{i-1} - C_C^i}{\tau} + k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_A \cdot C_C = 0; \quad (15.47)$$

$$\frac{C_D^{i-1} - C_D^i}{\tau} + k_1 \cdot C_A \cdot C_B = 0; \quad (15.48)$$

в) складемо проект (рис. 4.9), у якому для кожного ступеня розв'язуємо систему рівнянь (4.45) – (4.48). При цьому $C_C^0 = C_B^0 = 0$.

Принципи побудови проекту є такими:

а) будуємо таблицю кінетичних параметрів: констант швидкості і часу перебування в одиничній зоні. Оскільки всього комірок – 6, а загальний час перебування потоку в колонні – 3 години, то час перебування в однієї зоні: 0,5 год. Для зручності доцільно присвоїти імена коміркам зі змінними, відповідно, k_1 , k_2 , τ ;

б) будуємо таблицю для розрахунків концентрації на виході з зони 1:

- задаємо початкові концентрації реагентів на вході в реактор й початкові наближення для концентрацій на виході (наприклад 1),
- будуємо рівняння системи. Формули комірок:

Рівняння	Комірка	Формула комірки
(15.45)	C5	$=(C3-G3)/\tau-k_1 \cdot G3 \cdot H3-k_2 \cdot G3 \cdot I3$
(15.46)	C6	$=(D3-H3)/\tau-k_1 \cdot G3 \cdot H3$
(15.47)	C7	$=(E3-I3)/\tau+k_1 \cdot G3 \cdot H3-k_2 \cdot G3 \cdot I3$
(15.48)	C8	$=(F3-J3)/\tau+k_2 \cdot G3 \cdot I3$

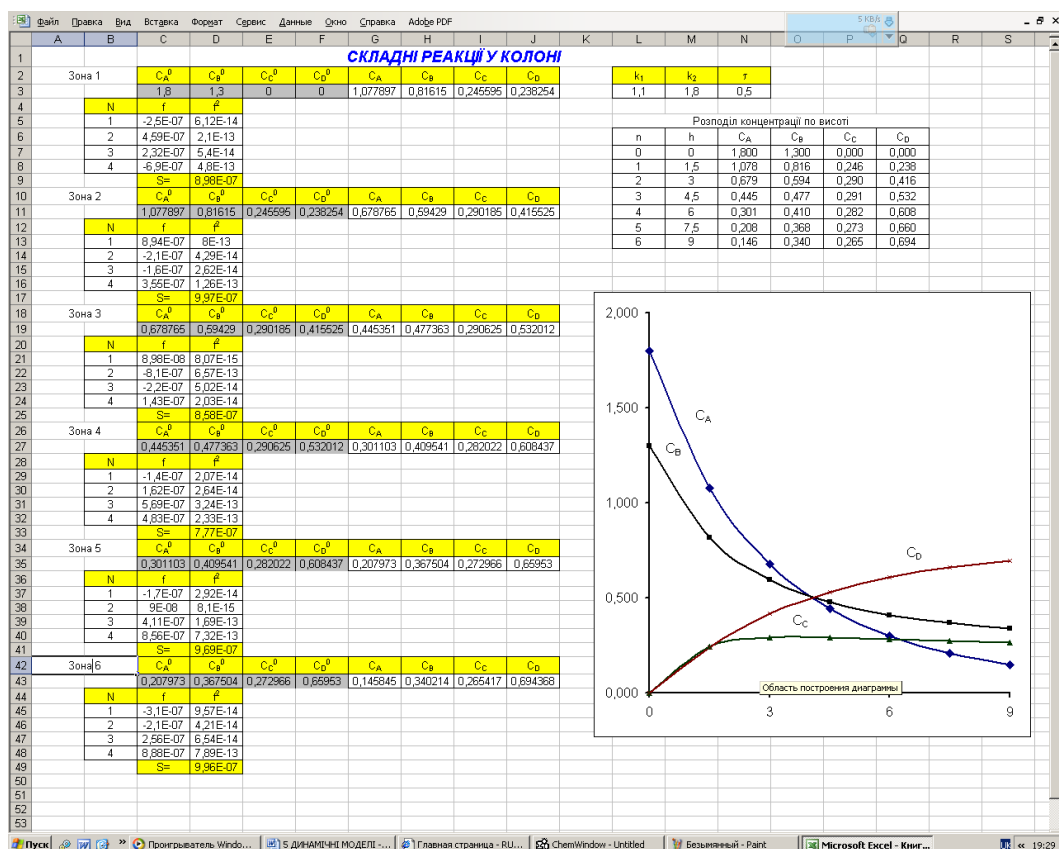


Рисунок 4.9 – Скріншот проекту для прикладу 4.5

в) далі:

- ☒ будуємо суму квадратів значень лівих частин рівнянь,
- ☒ знаходимо їх суму,
- ☒ за допомогою надбудови «Поиск решения» знаходимо розв’язок системи рівнянь

г) аналогічно будуємо розв’язки для наступних зон. За початкові значення беремо результати розрахунків у попередній зоні.

д) за одержаними результатами будують таблицю результатів і графік. При цьому, оскільки колона довжиною 9 метрів містить 9 зон ідеального перемішування, то довжина однієї зони складає 1.5 м.

Виходячи з цього, будують графік залежності концентрацій від довжини, враховуючи неперервний характер зміни концентрацій за умовами задачі (рис. 4.15)

Висновки

1. Моделі хімічних реакторів будують на основі гідродинамічних моделей, що в них реалізовані, шляхом додання до них рівнянь швидкості

2. В перехідному режимі моделі реакторів описуються системами диференціальних рівнянь (звичайних або в часткових похідних), а в стаціонарних – системами алгебраїчних або звичайних диференціальних рівнянь.

3. В ряду реакторів з ідеальними потоками ізотермічний реактор ідеального витіснення завжди ефективніше реактору ідеального перемішування.

4. Для підвищення ефективності реактори ідеального перемішування сполучають у каскад, де реалізується комірчастий потік. Таку модель можна використовувати і для опису реакторів колонного типу.

Контрольні запитання

1 Які фізичні процеси можуть перебігати у хімічних реакціях? Які пристрої вони мають для перебігу таких процесів?

2 Перелічити критерії, по яких класифікують хімічні реактори?

3 Як можна класифікувати хімічні реактори за принципами організації процесу? У чому полягає суть кожної категорії класифікації?

4 Що означає поняття «реактор напівнеперервної дії»?

5 Які типи реакторів розрізняють за гідродинамічним режимом?

6 Які типи реакторів розрізняють за тепловим режимом? Надати стислу характеристику кожному типу.

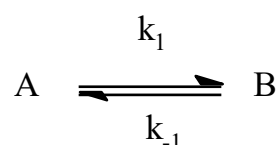
7 Які типи реакторів розрізняють за конструктивними особливостями?

Надати стисло характеристику кожному типу.

8 У чому полягає загальний підхід до створення моделі реактору? Яку інформацію необхідно мати для моделювання?

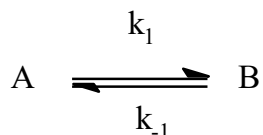
9 Записати загальне рівняння для хімічного реактору неперервної дії. Який режим роботи неперервного реактора частіше за все використовується на практиці?

10 Скласти рівняння стаціонарного режиму ізотермічного реактору ідеального перемішування для зворотної реакції першого порядку:



11 Записати загальне рівняння реактору ідеального витіснення і його вираз для стаціонарного режиму.

12 Скласти рівняння стаціонарного режиму ізотермічного реактору ідеального витіснення для зворотної реакції першого порядку:



13 За яким критерієм можна з'ясувати, який з реакторів (ідеального перемішування або витіснення) є більш ефективним?

14 Який з реакторів (ідеального витіснення або перемішування) є найбільш ефективним?

15 Зміст поняття «каскад реакторів». Який тип потоку реалізується у каскаді?

16 Нарисувати схематично схему каскаду реакторів.

17 Принцип моделювання каскаду реакторів у стаціонарному стані. Відповіді на які питання можна знайти шляхом моделювання каскаду?

ЛІТЕРАТУРА

Основна:

Кондратов С.О., Сітак І.В., Матейко Т.М. Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології: навчальний посібник для студентів спеціальностей 161 Хімічні технології та інженерія та 226 Фармація / С. О. Кондратов, І. В. Сітак, Т. М. Матейко – Х. : Видавництво «Лідер», 2019. – 544 с

Брановицька С.В. Обчислювальна математика та програмування. Обчислювальна математика в хімії і хімічної технології: Підручник / С.В. Брановицька, Р.Б.Медведєв, Ю.А.Фіалков [Текст]. – Київ: Політехніка, 2004. - 220 с.

Бондар А.Г. Математичне моделювання в хімічній технології [Текст] / А. Г. Бондар. – К.: Вища школа, 1973, 280 с.

Додаткова

Scilab: Розв'язування інженерних і математичних задач / Є.Р.Алексєєв, .В.Чеснокова, Є.А.Рудченко. [Текст] М.: ALTLinux; БІНОМ. Лабораторія знань, 2008. — 260с. (Електронний документ) URL: <https://drive.google.com/file/d/1JuBx2LKsgID8MvZ3t66Z6xXPieQlDL2m/view?usp=sharing>

Чисельні методи та їх реалізація у середовищі Scilab» для студентів вищих навч. Закладів. Навчальний посібник/ Уклад. Усов А.В., Шпинковський О.А., Шпинковська М.І.. – Одеса: ОНПУ. 2018. – 194 с. URL https://drive.google.com/file/d/1PSjCy-kZYmXt8ldvsmH10FBAGF8bbNAe/view?usp=drive_link

Antoine Coefficients for almost 700 Components (Електронний документ). URL :

<https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=56d2c2cb7eddd3cbbf8b4596&assetKey=AS%3A334041053188097%401456653001218>

Rice, Richard G., D. Do Duong. Applied mathematics and modeling for chemical engineers . – New York –Chichester – Brisbane – Toronto Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 2023 – 732 p.

Tyler G. Hicks, P.E. Handbook of chemical engineering calculations. – N.-Y.: McGraw Hills, 2012 – 948 p.

