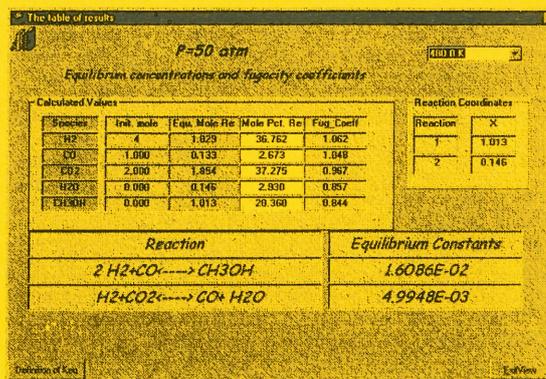


Ермакова А.

Методы прикладной термодинамики,  
применяемые при математическом  
моделировании химических  
процессов и реакторов.



Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова

А. Ермакова

**МЕТОДЫ ПРИКЛАДНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ,  
ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ  
МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И  
РЕАКТОРОВ.**

Новосибирск  
2002г.

УДК 66.011

Ермакова А.

**Методы прикладной термодинамики,  
применяемые при математическом моделировании химических процессов  
и реакторов.**

В пособии рассматривается круг проблем, связанных с решением избранных задач прикладной термодинамики. Рассматриваются методы построения математических моделей для решения задач химического и фазового равновесия, деления многокомпонентной смеси на равновесные фазы, построения фазовых диаграмм, расчета критического состояния смеси. Приводятся численные методы и алгоритмы решения уравнений математических моделей. Анализируются примеры применения термодинамических методов при решении кинетических задач, при расчете реактора и технологической схемы процесса. Термодинамические модели строятся с учетом неидеальности рабочей смеси, с использованием широко известного кубического уравнения состояния Редлиха-Квонга-Соаве. Материал пособия сопровождается учебными программами для ЭВМ, с помощью которых выполняются упражнения и домашние задания.

Для студентов, аспирантов и исследователей в области математического моделирования химических процессов и реакторов.

209.стр., 39.илл., 113.библиогр.

© Ермакова А., 2002

© Институт катализа СО РАН, 2002

## Введение

Настоящая книга является второй частью запланированной серии учебных пособий по тематике: *Математическое моделирование химических процессов и реакторов*. В первой части рассматривались методические и прикладные задачи, применяемые при построении макрокинетических моделей сложных реакций. В настоящей книге основное внимание уделено решению задач прикладной термодинамики, имеющих непосредственное отношение к математическому моделированию химических процессов и реакторов. Главным образом это задачи, связанные с изучением состояния равновесия, химического и фазового, как предельного состояния сложного химического процесса в реакторе. Термодинамические расчеты сопровождают создание химического процесса на всех его этапах, начиная от исследования кинетики и кончая анализом технологической схемы процесса в целом. Модели, основанные на химическом и фазовом равновесии (так называемые *равновесные модели*), используются в целях теоретической оптимизации реактора, для оценки предельных возможностей данной технологии, для сравнительной оценки различных вариантов технологических решений. В особенности это касается многофазных процессов, для которых на различных этапах исследования, разработки и оптимизации необходимы знания количества и состава равновесных фаз, взаимной растворимости компонентов, тепловых эффектов фазовых превращений в зависимости от условий в реакторе. Указанную информацию мы получаем на базе современных термодинамических моделей, учитывающих отклонения свойств смеси от свойств идеального газа или жидкости.

Термодинамические расчеты обычно дополняют кинетические исследования сложных реакций, математическую обработку кинетических экспериментов, указывая на предельно возможные степени превращения и избирательности при исследуемых условиях. Учитывая все сложности экспериментального исследования кинетики некоторых важных для промышленности реакций нередко случаи, когда расчеты равновесных состояний выступают в качестве основного инструмента для математического

моделирования процесса. В качестве примера можно назвать окисление концентрированного  $\text{H}_2\text{S}$ -газа, содержащего примеси углеводородов,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ . В таких системах возможно протекание десятков очень быстрых реакций, скорости которых невозможно измерить обычными экспериментальными методами и представить их в привычном для математического моделирования виде кинетических уравнений. Но, поскольку мы знаем, что реакции протекают быстро, и за реальное время пребывания газовой смеси в высокотемпературном реакторе может быть достигнуто термодинамическое равновесие, то при расчете реактора равновесная модель вполне заменяет кинетическую.

Особенно важная роль отводится термодинамическим моделям при исследовании процессов, осуществляемых при повышенных давлениях, либо в условиях сверхкритического или окологкритического состояния реакционной смеси. Благодаря уникальным свойствам "сверхкритической среды" (низкая вязкость, неограниченная взаимная растворимость компонентов, высокие значения коэффициентов диффузии и др.), в последнее время в мировой литературе наблюдается чрезвычайно большой интерес к сверхкритическим процессам. Для математического моделирования указанных процессов необходимо иметь подходящий инструмент, позволяющий рассчитать термодинамические свойства смеси, характеристику фаз, выделить области существования сверхкритического и окологкритических состояний, критические параметры смеси.

Для описания свойств реальных систем в последние десятилетия активно применяются кубические уравнения состояния - усовершенствованные формы классического уравнения Ван-дер-Ваальса. С помощью этих уравнений описывают химическое и фазовое равновесие в многокомпонентных реакционных смесях в широком интервале изменения температуры и давления, они применяются также для расчета коэффициентов активности и фугитивности при математической обработке экспериментальных данных по кинетике.

Несмотря на существование громадной научной литературы по термодинамике, в настоящее время в сущности нет учебных пособий, которые были бы направлены непосредственно на систематизированное изложение практических задач прикладной термодинамики, на методы решения этих задач.

В особенности это касается неидеальных систем, к которым относится большинство важных химико-технологических процессов, протекающих в области повышенных давлений, а также химические процессы, сопровождающиеся фазовыми превращениями.

Это обстоятельство стимулировало автора сконцентрировать основное внимание на конкретных задачах прикладной термодинамики, на формулировку и обоснование базовых математических моделей, на вычислительных методах, используемых при решении указанных задач. Математические модели базируются на методах классической термодинамики, и в них отражены современные достижения в области описания неидеальных смесей.

Автор не претендует на то, чтобы в пределах данной книги охватить все задачи, решаемые методами прикладной термодинамики. Это было бы просто невозможно, поскольку такие задачи возникают в самых различных областях науки и техники. В связи с этим рассматривается в основном избранный круг задач, непосредственно связанных с математическим моделированием химических реакторов, а именно:

1. Расчет химического равновесия в многокомпонентных реагирующих системах. Определение равновесного состава в зависимости от внешних условий, расчет констант равновесия. Влияние неидеальности реакционной среды на равновесный состав реагирующей смеси.
2. Расчет фазового равновесия в многокомпонентных системах, компоненты которых отличаются широким спектром индивидуальных физических и термодинамических свойств. Исследование термодинамических свойств равновесных фаз, анализ устойчивости равновесия.
3. Расчет фазовых диаграмм: выделение областей параметров (температуры, давления, состава смеси), при которых возможны различные фазовые состояния многокомпонентной смеси. Определение граничных значений  $P$ - $V$ - $T$ , определяющих области сосуществования устойчивых, метастабильных и неустойчивых фаз.
4. Изучение околоскритических, критических и сверхкритических состояний многокомпонентной смеси. Определение термодинамических свойств смеси в критической области, расчет критических параметров ( $P_C$ ,  $V_C$ ,  $T_C$ ) смеси.

5. Исследование совместного химического и фазового равновесия. Изучение влияния фазовых превращений на сдвиг химического равновесия.
6. Применение термодинамических методов в кинетических исследованиях, при расчете реактора и технологической схемы.

Обычно, термодинамические модели, сформулированное на языке математических уравнений, представляют собой некоторую сложную для решения систему нелинейных алгебраических уравнений с параметрами. Методы решения задач прикладной термодинамики прошли длительный путь развития от графических и формально-математических способов представления данных до использования современных вычислительных технологий, развитие которых тесно связано с широким внедрением в практику современных ЭВМ. При изложении материала внимание будет уделено не только физической и математической постановке задач прикладной термодинамики, но и современным вычислительным методам их решения. Автор считает, что молодой специалист химико-технологического профиля, избравший своей специальностью математическое моделирование химических процессов и реакторов, должен владеть этими методами, или, по крайней мере, иметь представление о них. Эти знания я считаю необходимыми даже в тех случаях, когда специалист в своей практической работе полностью обеспечен готовыми программными продуктами для ЭВМ.

Курс рассчитан на студентов 4-5 курсов и аспирантов, будущих специалистов по химической технологии и математического моделирования химических реакторов. У читателей предполагаются математические знания в пределах курса университетов химико-технического профиля, знания в области линейной алгебры и матричных операций. Обычно на первом-втором курсах университета студенты проходят обучение по информатике, таким образом, они имеют представление также о различных численных методах, применяемых для решения широкого класса задач.

При изложении материала предполагается также, что читатель знаком с основными понятиями и фундаментальными законами химической термодинамики. Настоящая книга в этом отношении не претендует на то, чтобы заменить существующие в этой области теоретические курсы, излагаемые в ряде прекрасных монографий и учебников. В Главе 1 приводятся только

конспективно те основные сведения из области теоретических основ, которые необходимы для лучшего восприятия материала учебника. В конце Главы 1 приводится избранный список рекомендуемых для дополнительного чтения монографий. Среди них особенно рекомендуется прекрасно оформленный учебник Sandler S.I. "Chemical and Engineering Thermodynamics", который на сегодняшний день не имеет аналога на русском языке.

Теоретический курс лекций, составленный по материалам настоящей книги, сопровождается практическими занятиями. Для практического освоения теории предлагается серия учебных компьютерных программ. Они инсталлированы на персональных ЭВМ компьютерного класса Учебного Центра Института катализа СО РАН. Каждая из программ рассчитана на определенную тематику курса и решает типовые задачи, рассматриваемые в отдельных главах. Целью названного программного обеспечения является оказание практической помощи в освоении достаточно сложного материала учебника. Интерфейс программ отвечает современным стандартам прикладных программ. Программы работают в среде WINDOWS-98/NT, WINDOWS-2000/NT, при желании они могут быть адаптированы к WINDOWS-95.

# Глава 1.

## Введение в проблему, основные понятия и определения

История науки показывает, что отдельные отрасли знания рождались из потребностей повседневной жизни. Обобщение результатов большого числа экспериментальных наблюдений, полученных в ходе практической деятельности, позволили постулировать законы. Термодинамика по существу также является эмпирической наукой, поскольку все ее основные постулаты основываются на эмпирических наблюдениях. В результате их обобщения появились формулировки закона сохранения массы, энергии, количества движения, были выведены общие принципы равновесия, критерии устойчивости равновесия, и многие другие. В настоящее время они составляют основу нулевого, первого, второго, третьего закона термодинамики. Прочитайте по этому поводу первую главу книги Sandler S.I., она доставит Вам большое удовольствие.

Термодинамика как наука занимается изучением **состояний** и **свойств** физических систем, а также изучением изменений этих состояний и свойств, обусловленных протекающими в системах **процессами**.

Классическая термодинамика изучает макроскопические явления, рассматривая вещество любой системы как некоторый континуум, отдельные частицы (молекулы, атомы, электроны) не являются предметом ее изучения. Состояние рассматриваемых объектов в термодинамике определяется непосредственно измеряемыми величинами, характерными для данного объекта. В то же время конкретная природа вещества и квантование энергии учитываются в статистической термодинамике, предсказывающей макроскопическое поведение системы на основе анализа микроскопических процессов.

Химическая термодинамика - как один из разделов физической химии, занимается изучением состояний и свойств химических систем, устанавливает связь между физическими и химическими свойствами веществ, предсказывает

возможность, направление реакции, позволяет сформулировать критерии равновесия.

### **Система, состояние системы**

Конкретный материальный объект термодинамического исследования называют **термодинамической системой** или просто **системой**, выделенной из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями раздела. **Простой системой** называется любая макроскопическая система, внутреннее состояние которой пренебрежимо мало изменяется под действием поверхностного натяжения (капиллярности), внешних силовых полей, например, гравитационных.

Все что окружает систему, т.е. существует за ее границами, называется **окружением**. Система, которая не взаимодействует с внешним миром, т.е. не может обмениваться с окружением ни веществом, ни энергией, называется **изолированной**.

**Закрытая** система может обмениваться с окружением энергией, но не веществом. **Открытая** система может обмениваться с окружением и веществом и энергией.

Система называется **гомогенной**, если она однородна во всех точках. Например, смесь газов, раствор жидких компонентов, являются гомогенными однофазными системами. Система является **гетерогенной**, если она состоит из нескольких фаз. **Фаза** - это совокупность однородных материальных частей системы, отделенных от других частей поверхностями раздела фаз.

Каждая система характеризуется рядом присущих ей термодинамических свойств, называемых **переменными состояния**: массой, объемом, давлением, температурой, плотностью и др. Свойства системы подразделяют на две существенно различные категории.

**Экстенсивным** называется такое свойство, значение которого для всей системы равно сумме ее значений по всем элементам системы. Примерами служат масса, объем и энергия. Другая категория свойств - это свойства, выравнивающиеся при составлении сложной системы суммированием нескольких систем: их называют **интенсивными**. Значение интенсивного

свойств не стремится к нулю для системы с бесконечно малыми размерами. Таким образом, интенсивная характеристика имеет конечное значение в точке. Примерами служат давление, температура, плотность, концентрация.

Между двумя обсуждаемыми категориями свойств существует "мостик", так как отнесение экстенсивного свойства к единице объема или массы превращает это свойство в интенсивное (молярный объем, плотность, химический потенциал и т.д.).

Существуют также понятия естественных и неестественных процессов. **Естественные** процессы протекают самопроизвольно, приближают систему к равновесию. **Неестественные** процессы могут протекать только при внешних воздействиях, или же быть результатом флуктуаций.

### Характеристические уравнения состояния

Совокупность свойств определяет состояние системы. Знание состояния системы предполагает знание ее свойств. Характеристики состояния или свойства обычно классифицируют как первичные, смешанные и производные. Первичными называют давление,  $P$ , объем  $V$ , внутреннюю энергию  $U$ , термодинамическую температуру  $T$ , и энтропию  $S$ . Эти характеристики являются основными строительными блоками для построения более сложной термодинамической структуры.

Для однозначной характеристики состояния системы нет необходимости указывать все ее свойства. Дело в том, что свойства системы не являются независимыми. Между ними существуют определенные функциональные связи. Уравнения, связывающие эти основные свойства, называют характеристическими термодинамическими функциями, или **функциями состояния**. К ним относятся, например,

$$\text{Внутренняя энергия:} \quad U = U(S, V, n_1, n_2, \dots) \quad (1.1)$$

$$\text{Энтальпия:} \quad H = H(S, P, n_1, n_2, \dots) \quad (1.2)$$

$$\text{Свободная энергия Гелмгольца:} \quad F = F(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad (1.3)$$

$$\text{Свободная энергия Гиббса:} \quad G = G(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (1.4)$$

Общим для  $F$ ,  $G$ ,  $H$  является то, что они связаны с энергией  $U$  и имеют такую же размерность:

$$F = U - TS \quad (1.5)$$

$$H = U + PV \quad (1.6)$$

$$G = F + PV = U - TS + PV = H - TS \quad (1.7)$$

(В иностранной литературе энергию Гелмгольца обычно называют "свободной энергией", а энергию Гиббса "свободной энтальпией").

Термодинамика утверждает, что изменения свойств системы происходящие при переходе от одного состояния в другое не зависят от пути, по которому происходит такой переход. С математической точки зрения это утверждение эквивалентно положению, что бесконечно малое изменение свойства системы является **полным дифференциалом**.

### **Открытые системы, химический потенциал.**

Ранее законы термодинамики применялись лишь к закрытым системам, начала термодинамики постулировались именно для закрытых систем. В современной термодинамике стремятся общий термодинамический эффект процесса выразить как совокупность эффектов, вызываемых изменением количества каждого из компонентов в каждой из фаз. Для этого потребовалось введение таких новых понятий, как химический потенциал и парциальные молярные величины.

Изменение энергии при химическом процессе или фазовых переходах можно характеризовать числами молей компонентов, как независимыми переменными. Они позволяют положить в основу термодинамического изучения вещества, участвующие в реакции. Это создает возможность расчленить общий термодинамический эффект химического процесса на отдельные термодинамические эффекты, вызываемые изменением количества каждого компонента.

Числа молей компонентов являются **независимыми переменными открытой системы**, т.е. такой системы, которая обменивается веществом с другими системами.

Рассмотрим многокомпонентную систему, содержащую переменные числа молей  $n_1, n_2, \dots, n_N$ . Допустим, что изменение числа молей может совершаться и за счет химических реакций и вследствие обмена между фазами. Например, в многофазной системе каждая из фаз по отношению к другой фазе является открытой системой, благодаря возможности фазовых переходов компонентов. В то же время, система в целом по отношению к внешней среде рассматривается как закрытая, поскольку сумма молей каждого компонента (если нет химической реакции) при фазовых переходах остается постоянной. Если же фазовые переходы сопровождаются химическими реакциями, то число молей может изменяться по стехиометрии реакций, но неизменным будет количество грамм-атомов химических элементов разного сорта.

Специфическим случаем для термодинамического исследования являются проточные аппараты, через которые протекает стационарный поток вещества. В сущности к таким системам относятся практически все химические реакторы, тепло и массообменные аппараты (конденсаторы, испарители, абсорберы, ректификационные колонны). Такие объекты также изучаются с позиции термодинамики, несмотря на то, что все ее основные законы постулированы для закрытых систем. Например, на тарелки ректификационной колонны непрерывным потоком поступают неравновесный пар и жидкость, а уходящие потоки рассматриваются как равновесные. Это возможно при допущении, что скорость установления состояния фазового равновесия значительно выше чем скорость притока фаз на тарелку.

Можно показать, что при переменных  $S, V, n_1, n_2, \dots, n_N$  для открытой системы справедливо соотношение

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (1.8)$$

называемое фундаментальным уравнением Гиббса. Для доказательства рассматривается уравнение (1.1), полный дифференциал которого равен:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (1.9)$$

Производные по энтропии и объему берутся здесь при постоянных числах молей  $n_i$ , т.е. для системы неизменного состава. Поэтому значения этих

производных должны совпадать с соответствующими известными производными для закрытой системы, т.е.

$$(\partial U / \partial S)_{V, n_i} = (\partial U / \partial S)_{V_i} = T \quad (1.10)$$

$$(\partial U / \partial V)_{S, n_i} = (\partial U / \partial V)_S = -P \quad (1.11)$$

Аналогичным образом, рассматривая функции (1.5)-(1.7) можем получить также следующие варианты фундаментального уравнения Гиббса

$$dH = VdP + TdS + \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial n_i} dn_i \quad (1.12)$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^N \frac{\partial F}{\partial n_i} dn_i \quad (1.13)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i \quad (1.14)$$

где

$$V = \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial H}{\partial P}, \quad -S = \frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (1.15)$$

Определение химического потенциала вещества многокомпонентной открытой системы следует из уравнений (1.9), (1.12)-(1.14)

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (1.16)$$

Каждая термодинамическая система может быть полностью охарактеризована одним из приведенных выше термодинамических потенциалов, зависящих от переменных состояния. Если в качестве независимых переменных выбраны  $T$ ,  $P$  и состав смеси  $n_i$ , то в качестве фундаментального соотношения обычно выбирают энергию Гиббса.

*Выбор именно энергии Гиббса удобен тем, что в химии и химической технологии  $T$  и  $P$  являются традиционными варьируемыми переменными, легко измеряемыми в эксперименте. Все другие термодинамические величины могут быть выражены через энергию Гиббса.*

Тогда

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.17)$$

Следует отметить, что химический потенциал является в то же время парциальной мольной энергией Гиббса компонента. Для однокомпонентной однофазной системы химический потенциал равен мольной энергии Гиббса:

$$\mu = G / n \quad (1.18)$$

**Парциальной мольной величиной** называется приращение соответствующей экстенсивной величины, когда это приращение пересчитано на моль компонента, введенного в смесь компонентов в бесконечно малом количестве. На языке математики - парциальная мольная величина - это частная производная от экстенсивной величины по числу молей одного из компонентов. Она в общем случае не совпадает с мольным значением этой величины для чистого компонента.

Свободная энергия Гиббса является экстенсивным свойством, пропорциональным количеству вещества в системе. Следовательно, уравнение (1.4) является однородной функцией первой степени от  $n_i$ :

$$G(T, P, \lambda n_i) = \lambda G(T, P, n_i) \quad (1.19)$$

где  $\lambda$  - произвольное положительное число. В соответствии с теоремой Эйлера об однородных функциях, (при фиксированных  $T$  и  $P$ ) мы имеем:

$$G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i = \sum_i \mu_i n_i \quad (1.20)$$

Химический потенциал является интенсивным свойством, зависящим от температуры, давления и в общем случае от концентраций всех компонентов смеси:  $\mu_i = \mu_i(T, P, y)$  ( $y$  - вектор концентраций, выраженных в мольных долях). В частном случае для смеси идеальных газов или жидкостей химический потенциал  $i$ -го компонента смеси зависит только от концентрации этого компонента, и выражается в форме:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, P) + RT \ln y_i \quad (1.21)$$

$$\mu_i^\ominus(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln P \quad (1.22)$$

где  $u_i$  - мольная доля компонента, а  $\mu_i^0(T)$  - стандартный химический потенциал чистого газа, вычисляемый при рабочей температуре  $T$  и при  $P=1$  атм.

Аналогично выражают химический потенциал компонента идеального раствора, заменой  $\mu_i^0(T)$  на стандартный химический потенциал чистой жидкости.

## Реальные системы

На практике давно известно, что концепция об идеальности газовых и жидких смесей имеет ограниченные пределы применимости.

Для описания свойств реальных систем Льюисом были введены функции **фугитивность** (летучесть) и **активность**. Эти понятия были введены формально, с целью стандартизировать измерение разных величин, характеризующих отступление реальных веществ от идеальное газовое состояние. Другими словами, фугитивность и активность принято трактовать как эффективное давление и эффективную концентрацию. Под "эффективностью" в данном случае надо понимать просто замену реальных величин давления и концентрации на воображаемые, гипотетические величины "f" (фугитивность) и "a" (активность), причем так, чтобы химический потенциал реальных веществ выражался через эти величины в точно такой же простой форме, в какой химический потенциал идеальных газов и идеальных растворов выражается через давление и концентрацию. Применение функций f и a позволяет удобно сравнивать реальные системы с идеальными, они оказались очень полезными при выполнении различного рода прикладных расчетов в области химических и фазовых равновесий.

У жидкостей и твердых тел летучесть возрастает слабо при увеличении давления. Для газов, напротив, изменение f с ростом P велико. В зависимости от природы и состояния газа фугитивность газа может превышать его давление (например, в 2-3 раза), что характерно для давлений, превышающих критическое давление. Но фугитивность газа может оказаться и меньше давления. Для большинства газов при комнатной температуре и при  $P=1$  атм фугитивность мало отличается от давления.

*Итак, фугитивность и активность вещества зависит от его природы, от температуры и давления, а также от того, взято ли рассматриваемое вещество в чистой фазе или же в виде смеси.*

Введение фугитивности и активности позволяет записывать уравнения для химических потенциалов и других термодинамических функций реальных систем в такой же форме, что и для идеальных. Например, химический потенциал чистого компонента реального газа определяется соотношением

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln(f / f^0) \quad (1.23)$$

где  $\mu^0(T)$  - химический потенциал газа при единичном давлении.

Для компонента смеси реальных газов:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(f_i / f^0) \quad (1.24)$$

Величины  $f$ ,  $f_i$  отражают всю совокупность эффектов межмолекулярного взаимодействия в реальном газе или газовой смеси. Как отмечалось выше, фугитивность чистого компонента  $f$  является функцией температуры и давления, а фугитивность компонента смеси  $f_i$  зависит от температуры, давления и состава смеси. Как и давление, фугитивность является интенсивной величиной, измеряется в единицах давления.

Через  $f^0$  в уравнениях (1.23), (1.24) обозначена т.н. стандартная фугитивность чистого реального газа. За стандартное состояние чистого реального газа при каждой температуре принимают гипотетическое состояние идеального газа, фугитивность которого равна единице ( $f^0 = 1$ ), а энтальпия равна энтальпии реального газа при той же температуре и при давлении, равном единице. (Гипотеза строится на мысленном эксперименте: изотермическом расширении реального газа до бесконечно малого  $P$  по изотерме реального газа, с последующим сжатием газа до  $P=1$  по изотерме идеального газа. Тогда его состояние будет отвечать состоянию  $f^0 = P = 1$ ).

При достаточно низких давлениях, когда все газы можно рассматривать как идеальные, фугитивность становится равной давлению

$$\lim_{P \rightarrow 0} f / P = 1 \quad (1.25)$$

Учитывая, что  $f^0 = 1$ , и  $\ln f^0 = 0$ , часто для записи химического потенциала используют выражение

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln(f) \quad (1.26)$$

Очевидно, что это упрощает запись, (мы также будем пользоваться такой формой записи), однако, при этом не следует забывать о том, что под знаком логарифма в формулах, подобных формуле (1.26) каждый раз подразумевается нормированная величина  $f/f^0$ .

Понятие фугитивности применимо к *любому агрегатному состоянию вещества*. В частности, химический потенциал жидкого раствора можно представить в форме (1.24), и если стандартные состояния для жидкости и газа выбираются одинаковыми как состояние идеального газа при бесконечном разведении ( $P \rightarrow 0$ ), то условия равенства химических потенциалов компонентов в равновесных фазах сводится к условию равенства фугитивностей:

$$f_{Gi} = f_{Li} \quad (1.27)$$

*Это соотношение является ключевым в прикладных расчетах двух и многофазного равновесия, при условии, что известно уравнение состояния, которое описывает жидкую и газовую фазу.*

Отношение летучести к отвечающему ей давлению называется коэффициентом фугитивности. Для чистого компонента он равен:

$$\Phi = f/P, \quad (1.28a)$$

а для компонента смеси:

$$\Phi_i = f_i/p_i = f_i/P y_i \quad (1.28b)$$

## Уравнения состояния

Уравнения состояния представляют собой алгебраические соотношения, которые дают явную аналитическую зависимость между температурой, давлением, молярным объемом, и химическим составом смеси:

$$P = P(V, T, n_1, n_2, \dots) \quad (1.29)$$

$$V = V(P, T, n_1, n_2, \dots) \quad (1.30)$$

Любое уравнение состояния должно удовлетворить требованию:

$$\left( \frac{dP}{dV} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} \leq 0 \quad (1.31)$$

определяющему т.н. механическую устойчивость смеси.

Первая аналитическая формулировка обобщенного уравнения состояния, приложимая как к газам так и жидкому состоянию веществ, принадлежит Ван-дер-Ваалсу (1873), давшему одновременно и физическое толкование отклонений от идеального газообразного состояния с точки зрения кинетической теории газов. Уравнение имеет следующий вид:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1.32a)$$

или, в эквивалентной форме:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.32b)$$

где  $v$  - молярный объем,  $a$ ,  $b$  - константы. За это уравнение Ван-дер-Ваальс в 1910 году был награжден Нобелевской премией.

Если учесть, что в критической точке выполняются условия

$$dP/dV = 0 \quad \text{и} \quad d^2P/dV^2 = 0 \quad (1.33)$$

то константы  $a$  и  $b$  можно оценить через критические параметры вещества.

Учитывая однако, те допущения, которые вводятся при обосновании уравнений с позиции кинетической теории, уравнение Ван-дер-Ваальса, как и многие другие уравнения состояния, могут претендовать только на хорошее эмпирическое выражение фактов.

В настоящее время существует несколько десятков уравнений состояния. Они описывают  $P$ - $V$ - $T$  свойства вещества во всем интервале существования флюидных фаз, в том числе и в критической точке. В следующей Главе мы вернемся к их рассмотрению, и покажем, каким образом вычисляется фугитивность с использованием современных уравнений состояния.

### **Условия химического и фазового равновесия.**

Основной принцип равновесия был сформулирован Гиббсом более 100 лет назад. Принцип формулируется так: (цитируем из монографии Морачевского, стр. 5):

*" система находится в состоянии равновесия, если ее энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями постоянства энергии, объема и масс всех компонентов, остается постоянной или уменьшается".*

Это положение записывается следующим образом:

$$(\delta S)_{U, V, n_1, n_2, \dots, n_N} \leq 0 \quad (1.47)$$

где символ  $\delta$  отвечает любым возможным изменениям энтропии первого порядка малости.

Другая, эквивалентная формулировка Гиббса для выражения принципа равновесия:

*" система находится в состоянии равновесия, если ее энергия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями постоянства энтропии, объема и масс всех компонентов остается постоянной или возрастает":*

$$(\delta U)_{S, V, n_1, n_2, \dots, n_N} \geq 0 \quad (1.48)$$

Неравенства (1.47) и (1.48) представляют собой общие выражения, с помощью которых выводятся в развернутом виде условия равновесия для систем любого типа, как гомогенных, так и гетерогенных. По своему содержанию сформулированный Гиббсом принцип равновесия можно рассматривать как одну из формулировок второго начала термодинамики в применении к равновесным системам.

Критерии равновесия (1.47) и (1.48) подсказывают, что в состоянии равновесия энтропия имеет условный максимум, а внутренняя энергия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса - условный минимум. Если система находится в равновесии, то  $\delta U = 0$  и  $\delta S = 0$ . Любое отклонение от состояния приводит к увеличению  $\delta U$ , и соответственно к уменьшению  $\delta S$ .

Существуют разные подходы к детализации условий (1.47) и (1.48), при которых гетерогенная, химически реагирующая система находится в состоянии равновесия. Рекомендуется пролистать монографии, предлагаемые в списке литературы, приведенной в конце книги.

Не останавливаясь детально на достаточно громоздких выводах и рассуждениях, приводящих к конечному результату, ограничимся только его констатацией. Следствиями уравнений (1.47) и (1.48) являются следующие частные условия равновесия N-компонентной, r-фазной системы:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(r)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(r)}$$



6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ. М.: Мир, 1973.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие изд. 3-е пер. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
8. Denbigh K., The principles of chemical equilibrium, With applications in chemistry and chemical engineering, Cambridge Univer. Press, 3<sup>rd</sup> ed., 1971.

## Глава 2

### Уравнения состояния реального флюида. Расчет фугитивности

#### Молярная свободная энергия Гиббса и фугитивность чистого компонента

Вспомним уравнение (1.14) Главы 1, определяющее связь между изменением свободной энергии Гиббса с изменением температуры, давления и чисел молей компонентов. В случае чистого компонента уравнение запишется в форме:

$$dG = -SdT + VdP, \quad (2.1)$$

где

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (2.2)$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (2.3)$$

Величины  $G$ ,  $S$ ,  $V$  отнесены к одному молю чистого вещества, и имеют размерность соответственно [дж/моль], [дж/моль/К], и [л/моль].

Для того, чтобы ответить на вопрос: как изменится молярная свободная энергия Гиббса при изменении давления от  $P_1$  до  $P_2$  в изотермических условиях ( $dT = 0$ ), вычислим интеграл (2.1) при фиксированном значении  $T$  в пределах  $P_1 - P_2$ :

$$G(T, P_2) - G(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (2.4)$$

Если наш флюид представляет собой идеальный газ, то  $V = V^{id} = RT/P$ , следовательно, из (2.4) имеем:

$$G^{id}(T, P_2) - G^{id}(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP \quad (2.5)$$

Вычитая (2.5) из (2.4) получим:

$$[G(T, P_2) - G^{id}(T, P_2)] - [G(T, P_1) - G^{id}(T, P_1)] = \int_{P_1}^{P_2} \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.6)$$

Далее,

$P_1$  устремим к нулю,

предполагаем, что при  $P \rightarrow 0$  все флюиды представляют собой идеальный газ,

опуская индексы при  $P$  получим:

$$G(T, P) - G^{id}(T, P) = \int_0^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.7)$$

Определим новую функцию, называемую фугитивностью,  $f$ :

$$f = P \exp \left[ \frac{G(T, P) - G^{id}(T, P)}{RT} \right] = P \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (2.8)$$

и коэффициент фугитивности:

$$\Phi = \frac{f(T, P)}{P} = \exp \left[ \frac{G(T, P) - G^{id}(T, P)}{RT} \right] = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (2.9)$$

Для вычисления этих функций необходимо иметь уравнения состояния реального флюида (газа или жидкости), дающие связь между  $P$ ,  $V$ , и  $T$ . Как мы видели в предыдущей Главе, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, так и большинство других современных уравнений состояния выражены в явном виде относительно давления. Для того чтобы заменить переменные интегрирования в уравнениях (2.8) и (2.9), применяется простой прием. Продифференцируем уравнение состояния  $P(V)$  по  $V$ :

$$\frac{dP(V)}{dV} = F(V) \quad (2.10)$$

$$dP = F(V)dV \quad (2.11)$$

и заменим в уравнении (2.8) переменные и пределы интегрирования. После вычисления определенного интеграла в пределах  $[V \rightarrow \infty, V]$  получаем искомое выражение для фугитивности.

## Современные уравнения состояния реальных газов

Современные уравнения состояния создавались с усовершенствованием уравнения Ван-дер-Ваальса. Например, Редлих и Квонг в 1949 году предложили уравнение:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (2.12)$$

Значения констант  $a$  и  $b$  определяются из условий термодинамической устойчивости в критической точке, при  $T = T_c$ :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.13a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.13b)$$

Из (2.13a,b) с использованием (2.12) получаем

$$a = \Omega_a R^2 T_c^{2.5} / P_c \quad b = \Omega_b R T_c / P_c,$$

где  $\Omega_a, \Omega_b$  - просто числа,

$$\Omega_a = 0.42748, \quad \Omega_b = 0.08664$$

Таким образом, уравнение (2.12) полностью определено, оно дает явную зависимость давления от температуры, и молярного объема. Индивидуальность компонента отражено через его критические параметры.

Уравнение (2.12) позднее (1972) было усовершенствовано Соаве [1], заменой термина  $a/T^{1/2}$  на другую функцию  $a(T)$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2.14)$$

где

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c}\right)\right]^2 \quad (2.15)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

Через  $\omega$  обозначен так называемый фактор ацентричности. Эта величина характеризует не сферичность молекулы чистого вещества. Для одноатомных газов значение  $\omega$  близко к нулю. Для углеводородов с высокой молекулярной

массой значение  $\omega$  возрастает и резко увеличивается с полярностью. Значения  $\omega$  для большого числа веществ дается в справочниках по термодинамике, например в книге Рида Шервуда и Праусница [2].

Пенг и Робинсон [3] в 1976 году опубликовали новую версию уравнения состояния

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.16)$$

где

$$\begin{aligned} a(T) &= 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T) \\ b &= 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \\ \alpha(T) &= \left[ 1 + m \left( 1 + \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ m &= 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Каждое из обсуждаемых уравнений состояния может быть приведено к полиному третьей степени относительно  $Z=PV/RT$ :

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (2.18)$$

Отсюда и происхождение их общего названия: “кубические уравнения состояния”.

Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$ , и  $\gamma$  равны соответственно:

Для уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\alpha = -1 - B, \quad \beta = A, \quad \gamma = -AB$$

Для уравнения Редлиха-Квонга (РК) и Редлиха-Квонга-Соаве (РКС)

$$\alpha = -1, \quad \beta = A - B - B^2, \quad \gamma = -AB$$

Для уравнения Пенга-Робинсона (ПР)

$$\alpha = -1 + B, \quad \beta = A - 3B^2 - 2B, \quad \gamma = -AB + B^2 + B^3$$

При этом  $B = \frac{bP}{RT}$ ,

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{для уравнений Ван-дер-Ваалса, РКС, и ПР}$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}} \quad \text{для уравнения РК}$$

Решение уравнения (2.18) относительно  $Z$  позволяет определить молярный объем вещества при заданных температуре и давлении. В области  $T, P$ , где вещество существует в виде пара и жидкости, уравнение (2.18) имеет три вещественных корня. Старший корень характеризует молярный объем пара, младший – молярный объем жидкости, а средний не имеет физического смысла.

В литературе известны несколько десятков других разновидностей кубических уравнений состояния, однако, на практике наиболее часто используются уравнения Редлиха-Квонга в модификации Соаве (2.14) и уравнение Пенга-Робинсона (2.16). Они считаются наиболее удачными разновидностями кубических уравнений состояния.

Дальнейшие рассуждения о свойствах уравнений состояния ограничим уравнением РКС (2.14). Автор со своими коллегами имеют большой практический опыт работы именно с этим уравнением. Оно показало свою эффективность при решении многочисленных задач в области прикладной термодинамики.

### Многокомпонентные смеси

При применении уравнений состояния к смесям различной сложности для выражения коэффициентов используют определенные комбинаторные правила, называемые “правилам смещения”. Например, уравнение РКС для смеси имеет тот же вид, что и (2.14), но коэффициенты  $a$ , и  $b$ , а также молярный объем  $V$  заменяются соответственно на  $a_m$ ,  $b_m$ ,  $V_m$ . Коэффициенты смеси  $a_m$  и  $b_m$  определяются с использованием коэффициентов для чистых веществ, по общепринятым правилам смещения:

$$a_m = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N a_{ij} y_i y_j \quad b_m = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N b_{ij} y_i y_j \quad (2.19)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad b_{ij} = (1 - c_{ij}) (b_{ii} + b_{jj}) / 2 \quad (2.20)$$

Константы  $a_{ii}$  и  $b_{ii}$  - с двойными индексами определены уравнениями (2.17)- с подстановкой в них параметров соответствующего  $i$ -го чистого компонента. Константы  $k_{ij} = k_{ji}$  и  $c_{ij} = c_{ji}$  являются эмпирическими поправочными

коэффициентами, определяемыми из экспериментальных данных о равновесии в бинарных системах, состоящих из веществ  $A_i, A_j$ .

Явный вид функции фугитивности каждого  $i$ -го компонента смеси получаем после вычисления соответствующего интеграла (2.8) с учетом преобразования (2.11). Но вместо молярного объема чистого компонента  $V$  под интегралом используется парциальный молярный объем  $i$ -го компонента смеси, определяемый как  $\bar{V}_i = (\partial V_m / \partial n_i)_{n_{j,j \neq i}} = (\partial P / \partial n_i) / (\partial P / \partial V)$

Опуская сложные выкладки, применяемые при вычислении интеграла, приводим окончательную форму уравнения для фугитивности  $i$ -го компонента смеси полученную с использованием уравнения состояния РКС:

$$\ln f_i(\mathbf{y}) = \ln[y_i RT / (V_m - b_m)] + \beta_i / (V_m - b_m) + \frac{\zeta_i \beta_i}{RT b_m^2} \left[ \ln \left( \frac{V_m + b_m}{V_m} \right) - \frac{b_m}{(V_m + b_m)} \right] - \frac{\zeta_i}{RT b_m} \ln \left( \frac{V_m + b_m}{V_m} \right), \quad (2.21)$$

где

$$\zeta_i = 2 \sum_j y_j a_{ij}, \quad \beta = 2 \sum_j y_j b_{ij} - b_m \quad (2.22)$$

Здесь нижний индекс "m" при коэффициентах означает, что речь идет о фугитивности  $i$ -го компонента в смеси заданного состава. Концентрации  $y_i$  выражены в мольных долях.

Молярный объем смеси  $V_m$  при заданных  $T$  и  $P$  является решением кубического полинома, получаемого непосредственно из (2.16):

$$Z_m^3 - Z_m^2 - Z_m(B^2 + B - A) - AB = 0 \quad (2.23)$$

где

$$Z_m = PV_m / RT, \quad A = a_m P / (RT)^2, \quad B = b_m P / RT \quad (2.24)$$

Уравнение (2.21) используется как для расчета фугитивности компонента в газе, так и для расчета фугитивности компонента в жидкой фазе. Если расчет ведется для жидкой фазы, то из трех действительных корней полинома (2.23) выбирается младший, определяющий молярный объем жидкого раствора. А если расчет проводится для газовой фазы, то соответственно следует выбрать

старший корень уравнения (2.23). Особые случаи, когда полином (2.23) имеет только один вещественный корень, будет обсуждаться в последующих главах при рассмотрении специфичных случаев фазового равновесия.

Несмотря на то, что приведенные уравнения громоздки, они легко программируются для машинных расчетов. Следует один раз пользователю их запрограммировать, и тем самым создать соответствующий стандартный модуль, который затем применяется при решении многих задач.

### Расчет термодинамических свойств реальных газов

Энтальпия, энергия, энтропия, теплоемкость, фугитивность являются важными термодинамическими свойствами многокомпонентных смесей. При анализе технологических процессов и проектировании оборудования изменение таких свойств часто могут быть связаны с параметрами процесса, например, с увеличением температуры жидкости или газа в теплообменнике. Поэтому важно уметь рассчитывать изменения этих свойств как функции температуры, давления и других независимых переменных состояния.

Свободная энергия Гиббса многокомпонентной смеси при постоянных  $T$ ,  $P$  и мольного состава смеси определяется следующим образом:

$$G_m = \sum_{i=1}^N n_i \left( \frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j, j \neq i} \quad (2.25)$$

где  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента смеси,  $N$  – общее число компонентов. В данном случае  $G_m$  – это экстенсивная величина, размерность  $G_m$  равна [дж] или [кал].

Вспомним также, что согласно определению, производные под знаком суммы в уравнении (2.25) представляют собой парциальные мольные энергии Гиббса, называемые химическим потенциалом  $i$ -го компонента смеси:

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j, j \neq i} = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.26)$$

Здесь  $\mu_i^0$  означает стандартный химический потенциал чистого  $i$ -го компонента, который совпадает с энергией Гиббса одного моля чистого компонента, вычисленной при температуре процесса  $T$ , и при опорном давлении  $P^0$ . При этом обычно принимают  $P^0 = 1$ . Тогда,  $\mu_i^0 = \bar{G}_i(T, P = 1)$  дж/моль, и эта величина

обычно дается в термодимических справочниках (например, [4]) при разных температурах. Фугитивность  $f_i$  - как мы видели в этой главе - вычисляется по выбранному уравнению состояния как функция температуры, давления и мольного состава смеси:  $f_i = f_i(T, P, \mathbf{y})$ . Жирным выделением здесь и далее будем обозначать вектор, составленный из соответствующих переменных, в данном случае - мольных долей компонентов.

Следовательно

$$G_m(T, P, \mathbf{n}) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum_{i=1}^N n_i (\mu_i^0(T, 1) + RT \ln f_i(T, P, \mathbf{y})) \quad (2.27)$$

Таким образом, мы имеем возможность по формуле (2.27) рассчитать суммарную энергию Гиббса смеси при любом интересующем нас давлении, температуре и составе. Для этой цели нам потребуются табличные данные для определения  $\mu_i^0$  и формулы (2.21)-(2.24) для расчета фугитивности. В свою очередь, для того чтобы воспользоваться указанными формулами, нам необходимы в своей базе данных иметь критические параметры ( $T_c, P_c$ ) чистых компонентов смеси, а также коэффициент  $\omega$ , называемый фактором ацентричности. Указанные величины также находятся в справочниках.

Зная  $G_m(T, P, \mathbf{n})$ , можем определить необходимые для технологических расчетов производные величины от этой функции. Например, известно, что частная производная от  $G_m(T, P, \mathbf{n})$  по температуре дает энтропию смеси:

$$S_m(T, P, \mathbf{n}) = - \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{n}} = \sum_{i=1}^N n_i \bar{S}_i^0(T, 1) - R \sum_{i=1}^N n_i \ln f_i(T, P, \mathbf{y}) - RT \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial T}(T, P, \mathbf{y}) \quad \text{дж/К} \quad (2.28)$$

Аргументы  $(T, 1)$  здесь и далее означают  $(T, P = 1)$ .

В формуле (2.28) через  $\bar{S}_i^0$  [дж/моль/К] обозначена молярная энтропия (энтропия одного моля) чистого  $i$ -го компонента при температуре  $T$  и давлении

$P^0 = 1$ . Эта величина при разных температурах также дается в термодинамических справочниках.

Другой важной производной величиной является энтальпия или теплосодержание смеси.

Из известного соотношения:

$$G_m(T, P, \mathbf{n}) = H_m(T, P, \mathbf{n}) - TS_m(T, P, \mathbf{n}) \quad (2.29)$$

получаем:

$$H_m(T, P, \mathbf{n}) = \sum_{i=1}^N n_i H_i^0(T, 1) - RT^2 \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial \ln f_i(T, P, \mathbf{y})}{\partial T} \quad (2.30)$$

где

$H_i^0$  [дж/моль] молярная энтальпия чистого  $i$ -го компонента при температуре  $T$  и давлении  $P^0 = 1$ . Эта величина при разных температурах также дается в термодинамических справочниках. Размерность  $H_m$  равна [дж] или [кал].

При желании все величины, представленные формулами (2.27), (2.28), и (2.30) можно привести к одному моллю рабочей смеси. Для этого необходимо поделить их на сумму молей  $S_{\text{mix}}$ . Тогда под знаками сумм вместо  $n_i$  получим соответствующие множители  $y_i = n_i / S_{\text{mix}}$ , т.е. мольные доли компонентов смеси.

Уравнения (2.27), (2.28) и (2.30) удобны также для вычисления отклонений термодинамических функций реального газа рассматриваемого при рабочих параметрах процесса  $T, P$ , от соответствующих величин, рассчитываемых при  $T$ , и давлений равном единице. Этим самым мы получаем оценку влияния давления на соответствующие термодинамические величины, а также влияние неидеальности газовой смеси.

**Теплоемкость смеси при постоянном давлении- согласно определению также является производной величиной, вычисляемой по соотношению:**

$$C_{Pm}(T, P, \mathbf{n})/T = - \frac{\partial^2 G_m}{\partial T^2} \quad (2.31)$$

Опуская промежуточные выкладки, приводим уравнение в окончательной форме:

$$C_{pm}(T, P, y) = \sum_{i=1}^N y_i \bar{C}_{pi}^0(T, 1) - RT \left[ 2 \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} - T \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial T^2} \right] \quad (2.32)$$

Размерность  $C_{pm}$  - [дж/моль/К] или [кал/моль/К]. Величины  $\bar{C}_{pi}^0$  в уравнении (2.32) означают идеально-газовые теплоемкости для каждого  $i$ -го чистого компонента смеси. Они вычисляются при  $P=1$ , и зависят от температуры. Значения  $\bar{C}_{pi}^0$  приводятся в термодинамических справочниках.

### Вычисление производных фугитивности по температуре

Учитывая что

$$\ln f_i = \ln y_i + \ln \Phi_i(T, P, y) + \ln P \quad (2.33)$$

производные фугитивности по температуре определяются производными коэффициента фугитивности:

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial \Phi_i} \frac{\partial \Phi_i}{\partial T} = \frac{1}{\Phi_i} \frac{\partial \Phi_i}{\partial T} \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right) = -\frac{1}{\Phi_i^2} \frac{\partial \Phi_i}{\partial T} + \frac{1}{\Phi_i} \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial T^2} \quad (2.35)$$

Производные коэффициента фугитивности по температуре находим численным дифференцированием. Поскольку эту процедуру в прикладных расчетах приходится выполнять многократно, целесообразно создать свои стандартные модули, которые можно использовать потом в разных программах.

### Как работать с табличными термодинамическими данными?

Для выполнения расчетов на ЭВМ необходимо иметь базу термодинамических данных в удобном для расчета виде. Полные справочники, например книга И. Барина [5], дают значения термодинамических величин чистых веществ  $\bar{C}_{pi}^0, \bar{S}_i^0, H_i^0, G_i^0$ , отнесенных к одному молю при атмосферном давлении. Данные табулируются при разных температурах (от 273К до 2000К) шагом в  $100^0$ . Такого типа табличные данные удобно аппроксимировать полиномами от  $T$  высокой степени. Аппроксимирующий полином обычно воспроизводит очень точные значения табличных данных. Построение аппроксимирующих

полиномов составляет отдельную задачу при подготовке базы данных. Мы для этой цели обычно использовали технику построения ортогональных полиномов Форсайта [5].

В то же время, нет необходимости в полиномиальной аппроксимации всех перечисленных термодинамических свойств. Достаточно получить аппроксимацию для температурной зависимости теплоемкости, например, в виде

$$\bar{C}_{pi}^0 = A_i + B_i/T + C_i T^2 + D_i T^3 + \dots \quad (2.36)$$

Значения энтальпии и энтропии получаем вычислением интегралов:

$$H_i^0(T) = H_i^0(T_0) + \int_{T_0}^T \bar{C}_{pi}^0(T) dT \quad (2.37)$$

$$S_i^0(T) = S_i^0(T_0) + \int_{T_0}^T (\bar{C}_{pi}^0(T)/T) dT \quad (2.38)$$

В этих формулах через  $T_0$  обозначена опорная температура, обычно принимаемая равной 273К или 298К. Соответствующие значения  $H_i^0(T_0)$  и  $S_i^0(T_0)$  также заносятся в базу данных. После этого стандартное значение свободной энергии Гиббса индивидуального компонента определяем по соотношению

$$G_i^0 = H_i^0 - T S_i^0 \quad (2.39)$$

Другие справочники, например книга Рида, Шервуда и Праусница [2] столь подробные табличные данные как книга И. Барина, не приводят. Часто даются только коэффициенты уравнения, описывающего зависимость теплоемкости от температуры:

$$\bar{C}_{pi}^0 = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (2.40)$$

Это уравнение является менее точным, чем приведенное выше полином высокого порядка (2.36), однако для выполнения инженерных расчетов вполне подходит.

### Примеры

Рассмотрим смесь бензола и водорода, содержащую 0.80 мольных долей бензола и 0.20 водорода. Под давлением 50 атм рассчитаем термодинамические свойства смеси в области температур 400-1200К. Результаты расчета представлены на рисунке 2.1.

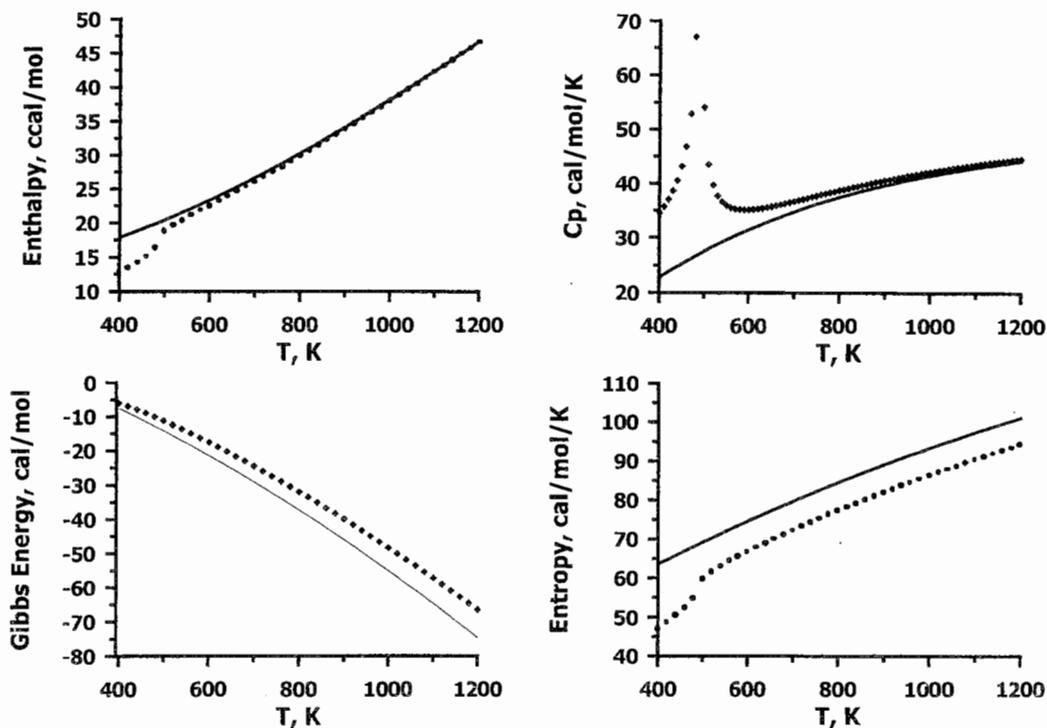


Рис.2.1.

Термодинамические свойства бинарной смеси бензол-водород в зависимости от температуры.  $P=50$  атм

Сплошными линиями изображены свойства смеси, рассчитанные в идеальном газе, т.е. при  $P=1$  атм, а пунктирными линиями свойства, рассчитанные при  $P=50$  атм. Здесь мы наблюдаем любопытную картину, требующую пояснения. В области высоких температур  $T \geq 700$  К кривые монотонны, мы видим отклонения свойств реального газа от идеального. При этом энтальпия, рассчитанная с учетом неидеальности, и идеальном газе, практически не отличаются друг от друга на всем интервале исследуемых температур. Кривые теплоемкости сближаются с ростом температуры, а кривые энергии Гиббса и энтропии для двух различных случаев идут практически параллельно.

Характерной особенностью этой смеси является наличие точки разрыва на кривой теплоемкости реальной смеси. Разрыв возникает при температуре  $\approx 475$  К. Интересным является также поведение коэффициентов фугитивности компонентов в исследуемой области температур. Графики зависимости  $\Phi_{C_6H_6}$  и

$\Phi_{H_2}$ , рассчитанные как  $\Phi_i = f_i / y_i / P$ , где  $f_i$  определяется по формуле (2.21), представлены на рис. 2.2.

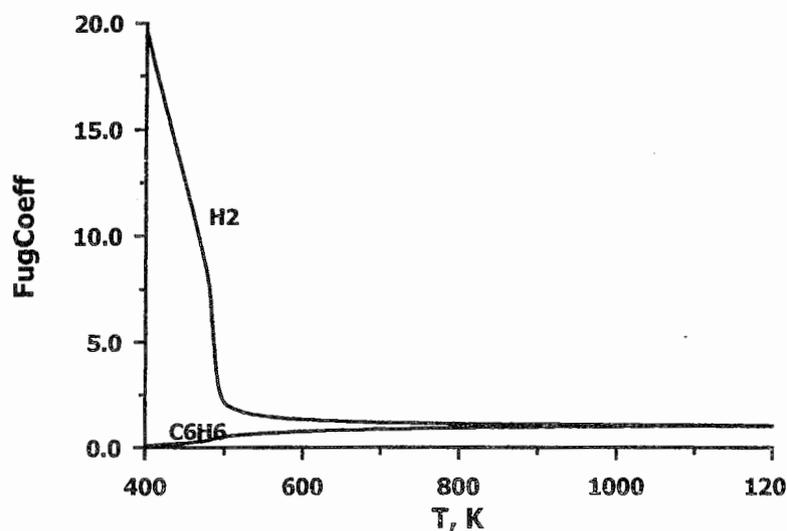


Рис.2.2.

Коэффициенты фугитивности смеси бензол-водород в зависимости от температуры.  $P=50$  атм

Коэффициент фугитивности водорода в области низких температур намного больше единицы, и резко падает с ростом температуры. Точка перелома на этой кривой совпадает с точкой разрыва функции теплоемкости. Для бензола в области низких температур коэффициент фугитивности меньше единицы. Оба коэффициента с ростом температуры устремляются к единице.

Причиной наличия точки разрыва является тот факт, что эта температура 475K очень близка к критической температуре исследуемой бинарной смеси. Критическая температура бензола равна  $T_{C,C_6H_6} = 562.1K$ , а критическое давление  $P_{C,C_6H_6} = 48.3$  атм. Соответственно для водорода  $T_{C,H_2} = 33.2K$  и  $P_{C,H_2} = 12.8$  атм. Приближенная оценка критической температуры смеси газов производится по соотношению:

$$T_{C_{mix}} \approx \sum_{i=1}^N T_{C,i} y_i \quad (2.41)$$

где  $T_{C,i}$  - критическая температура  $i$ -го компонента смеси, а  $y_i$  - его мольная доля. В нашем случае  $T_{C_{mix}} = 0.8 \times 562.1 + 0.2 \times 33.2 = 456.32 K$ . Мы видим, что

это значение очень близко к 475К. Критическое давление смеси может оказаться также достаточно близким к критическому давлению чистого бензола, хотя приближенную оценку этого параметра по аналогии с формулой (2.41) получить невозможно. Следует еще раз подчеркнуть, что формула (2.41) дает только приближенную оценку критической температуры смеси. К более детальному обсуждению критических явлений, к расчету истинных критических параметров смеси, мы еще вернемся в последующих Главах книги. Этот пример дает предварительное представление о возможных ситуациях, которые мы можем обнаружить только в том случае, если расчет проводится с учетом не идеальности газовой смеси. Практически все смеси при повышенных давлениях ведут себя аналогичным образом, если на исследуемом интервале температур мы проходим через критическую точку смеси. Следует обратить также внимание на то, что при температурах, лежащих ниже критической температуры смеси, можно ожидать фазовые превращения, т.е. появления новой, жидкой фазы. Проблемы фазовых переходов будут обсуждаться также в последующих главах книги.

### Упражнения с программой Properties



В этой главе мы узнали, как работать с современными уравнениями состояния реальных газов, как рассчитать свойства многокомпонентной смеси с использованием этих уравнений.

Прилагаемая к учебнику программа **Properties** дает возможность всесторонне исследовать и наглядно представить перечисленные выше термодинамические свойства смесей различного состава в зависимости от температуры и давления. На практических занятиях предлагается провести упражнения с этой программой и дать оценку полученным результатам. Есть возможность исследовать альтернативные приведенному примеру варианты, когда влияние неидеальности свойств смеси пренебрежимо мало.

### Литература

1. *Soave G. Equilibrium constants from a modified RK equation of state.// Chem. Eng. Sci., 1972. V.27. №6. P.1197.*

2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3-е изд. Пер. доп. Л.: "Химия" 1982. 592 с.
3. Peng D.Y., Robinson D. B. A new two-constants Equation of State. // Chem. Eng. Sci., 1972. V.27. № 6.p.1197.
4. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Part I-II. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany) 1989.
5. Valko P., Vajda S. Advanced scientific computing in BASIC with application in chemistry, biology and pharmacology. Amsterdam Elsevier, 1989.

## Глава 3.

### Химическое равновесие. I

Расчет химического равновесия является составной частью математического моделирования процессов и реакторов. Термодинамические расчеты сопровождают создание химического процесса на всех его этапах, начиная от исследования кинетики и кончая анализом технологической схемы процесса в целом. Модели, основанные на химическом равновесии (так называемые *равновесные модели*), используются в целях теоретической оптимизации реактора, для оценки предельных возможностей данной технологии, для сравнительной оценки различных вариантов технологических решений. Термодинамические расчеты обычно дополняют кинетические исследования сложных реакций, математическую обработку кинетических экспериментов, указывая на предельно возможные степени превращения и избирательности при исследуемых условиях. Учитывая все сложности экспериментального исследования кинетики некоторых важных для промышленности реакций нередки случаи, когда расчеты равновесных состояний выступают в качестве основного инструмента для математического моделирования процесса.

Общий принцип (или критерий) равновесия был сформулирован Гиббсом более 100 лет назад и опубликован в его знаменитой работе "О равновесии в гетерогенных системах". Согласно Гиббсу *"система находится в состоянии равновесия если ее энергия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями постоянства энтропии, объема и масс всех компонентов остается постоянной или возрастает"*:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \geq 0 \quad (3.1)$$

или, при постоянных T и P:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \geq 0 \quad (3.2)$$

В уравнении (3.2) условия термического и механического равновесия заранее заданы закреплением T и P. Знак равенства в уравнениях (3.1) и (3.2) отвечает

состоянию равновесия, т.е.  $G$  имеет экстремум, а знак ">" указывает на то, что экстремум является точкой минимума.

Таким образом, если для описания многокомпонентной реагирующей смеси заданного состава в закрытой системе выбрана функция  $G$ , то задача расчета химического равновесия в этой системе может быть сформулирована как нахождение таких значений мольных чисел, при которых функция  $G$  при фиксированных  $T$  и  $P$  принимает минимальное значение.

Вариации мольных чисел однако, не являются произвольными. Они должны удовлетворить требованию, что общая масса каждого химического элемента в системе является неизменной, независимо от того, каким образом эти элементы распределены по молекулярным компонентам. Возможны и другие ограничения, которые будут обсуждаться при рассмотрении фазового равновесия. Ниже приводим наиболее общую формулировку математической модели, используемой для расчета равновесия реагирующей смеси.

### Математическая модель химического равновесия

В рамках этой модели задача расчета химического равновесия представляется как задача минимизации свободной энергии Гиббса. Для смеси компонентов с мольными числами  $n_i$  суммарная энергия Гиббса в состоянии равновесия должна принимать минимальное значение,

$$G_m = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \rightarrow \min \quad (3.3)$$

с ограничениями на выполнение баланса химических элементов в системе:

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} (n_j^0 - n_j) = 0, \quad i=1,2,\dots,Na, \quad (3.4)$$

Здесь  $G_m$  - свободная энергия, экстенсивное свойство смеси, [дж],  $n_i$  - число молей  $i$ -го компонента смеси. Химические потенциалы компонентов  $\mu_i$  определены формулой (2.26) Главы 2. Тогда, при заданных температуре, давлении и начальных мольных числах  $n_j^0$ , ( $j=1,2,\dots,N$ ), вводимых в систему, после достижения равновесия мы имеем равновесные значения мольных чисел  $n_j^{eq}$ , при которых функция (3.3) минимальна. В то же время  $n_j^{eq}$  удовлетворяют уравнениям (3.4). Через  $a_{ij}$  в формуле (3.4) обозначены элементы атомной

матрицы, выражающие число  $\gamma$ -атомов  $i$ -го химического элемента в  $j$ -ом молекулярном соединении.

Условный минимум  $G_m$  с ограничениями (3.4) соответствует безусловному минимуму функции Лагранжа с новыми переменными  $\lambda$ , называемыми неопределенными множителями Лагранжа:

$$L(\mathbf{n}, \lambda) \equiv G(\mathbf{n}) + (\mathbf{A}\mathbf{n} - \mathbf{b}^0)^T \lambda \rightarrow \min \quad (3.5a)$$

$$\mathbf{A}\mathbf{n} - \mathbf{b}^0 = \mathbf{0} \quad (3.5b)$$

В формулах (3.5 а,б) мы перешли к матричным обозначениям, поскольку они более компактны для записи. Через  $\mathbf{A}$  обозначена атомная матрица размерностью  $N_A \times N$ , составленная из чисел  $a_{ij}$ , где  $N_A$  - число химических элементов разного сорта в системе, а  $N$  - число молекулярных соединений. Через  $\lambda$  обозначен вектор-столбец, элементами которого являются множители Лагранжа  $\lambda_i$ ,  $i=1,2,\dots,N_A$ , через  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{n}^0$  обозначены соответствующие  $N$ -мерные векторы-столбцы, составленные из мольных чисел  $n_j$  и  $n_j^0$ ,  $j=1,2,\dots,N$ .

Через  $\mathbf{b}^0$  обозначен  $N_A$ -мерный вектор  $\mathbf{b}^0 = \mathbf{A} \times \mathbf{n}^0$  с элементами  $b_i^0 = \sum_{j=1}^{N_s} a_{ij} n_j^0$ , представляющими собой суммы  $\gamma$ -атомов  $i$ -го сорта в системе.

Поскольку для функции  $L(\mathbf{n}, \lambda)$  минимум безусловный, то все частные производные от  $L$  по переменным  $\mathbf{n}$  и  $\lambda$  должны быть равными нулю:

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{n}}(\mathbf{n}, \lambda) = \frac{\partial G}{\partial \mathbf{n}}(\mathbf{n}) + \mathbf{A}^T \lambda = \mathbf{0} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda}(\mathbf{n}, \lambda) = \mathbf{A}\mathbf{n} - \mathbf{b} = \mathbf{0} \quad (3.7)$$

Уравнения (3.6) и (3.7) представляют собой замкнутую систему из  $N_A + N$  нелинейных алгебраических уравнений, которые должны быть решены относительно  $N_A + N$  неизвестных величин:  $N$  мольных чисел в равновесии и  $N_A$

коэффициентов Лагранжа. Выпишем эти уравнения в развернутой форме:

$$\partial L / \partial n_1 = c_1^0 + \ln n_1 + \ln \Phi_1(\mathbf{y}) - \ln S + \sum_{j=1}^{N_a} a_{j1} \lambda_j = 0$$

$$\partial L / \partial n_2 = c_2^0 + \ln n_2 + \ln \Phi_2(\mathbf{y}) + \sum_{j=1}^{N_a} a_{j2} \lambda_j = 0$$

.....

$$\partial L / \partial n_N = c_N^0 + \ln n_N + \ln \Phi_N(\mathbf{y}) - \ln S + \sum_{j=1}^{N_a} a_{jN} \lambda_j = 0$$

$$\partial L / \partial \lambda_1 = \sum_{j=1}^N a_{1j} (n_j^0 - n_j) = 0$$

$$\partial L / \partial \lambda_2 = \sum_{j=1}^N a_{2j} (n_j^0 - n_j) = 0$$

.....

$$\partial L / \partial \lambda_{N_a} = \sum_{j=1}^N a_{N_a j} (n_j^0 - n_j) = 0 \quad (3.8)$$

В уравнениях (3.8) приняты обозначения:  $c_i^0 = \mu_i^0 / RT + \ln P$ ,  $S = \sum_{i=1}^N n_i$ .

Элементы вектора  $\mathbf{y}$  по определению равны:  $y_i = n_i / S$ . Коэффициенты фугитивности выражаются как  $\Phi_i(\mathbf{y}) = f_i(\mathbf{y}) / P / y_i$ .

Формулировка задачи расчета равновесия в данной постановке является наиболее общей. Она не требует задания стехиометрических уравнений химических реакций. На самом деле, для термодинамики безразлично, каким путем мы приходим к конечному равновесному составу, химические превращения выражены через перераспределение атомов между вновь образующимися молекулярными соединениями. Поэтому, для решения задачи достаточно определить общий список компонентов (исходных и ожидаемых в состоянии равновесия) и задать начальные, (неравновесные) значения мольных чисел всех компонентов.

Уравнения (3.8) выписаны для одной гомогенной фазы, газа или жидкости, безразлично. Однако, численные значения стандартных химических потенциалов  $\mu_i^0$  выбираются в зависимости от того, в какой фазе находится данное вещество при стандартном состоянии. Значения  $\mu_i^0$  для чрезвычайно большого числа химических соединений табулированы в термодимических справочниках [1]. Ниже представлен численный алгоритм решения задачи.

### Алгоритм решения задачи (3.8)

Решение системы нелинейных уравнений (3.8) может быть получена методом Ньютона [2]. Это итеративный метод градиентного типа, основанный на линеаризации нелинейных уравнений в окрестности каждого  $k$ -го приближения с последующим решением системы линейных алгебраических уравнений на каждой итерации относительно приращения искомых неизвестных.

Рассмотрим детально последующие шаги алгоритма. В отличие от традиционных методов решения, в нашей постановке в уравнениях (3.8) учитывается неидеальность реакционной смеси.

Вводим обозначения:

$$\mathbf{F} = [F_1, F_2, \dots, F_N]^T \quad (3.9)$$

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \partial F_1 / \partial n_1 & \partial F_1 / \partial n_2 & \dots & \partial F_1 / \partial n_N \\ \partial F_2 / \partial n_1 & \partial F_2 / \partial n_2 & \dots & \partial F_2 / \partial n_N \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \partial F_N / \partial n_1 & \partial F_N / \partial n_2 & \dots & \partial F_N / \partial n_N \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

где элементы вектора  $\mathbf{F}$  и матрицы  $\mathbf{H}$  определены следующим образом:

$$F_i = \frac{\partial(G/RT)}{\partial n_i} = c_i^0 + \ln n_i + \ln \Phi_i(\mathbf{y}) - \ln S, \quad i=1,2,\dots,N. \quad (3.11)$$

$$h_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \ln f_i(\mathbf{y})}{\partial n_j}, \quad i=1,2,\dots,N, j=1,2,\dots,N_S. \quad (3.12)$$

Далее, линеаризуем  $\mathbf{F}$  в окрестности  $\mathbf{n}^k$ ,  $k=0,1,2,\dots$ , - номер итерации. В результате получим:

$$\mathbf{F}^{k+1} = \mathbf{F}^k + \mathbf{H}^k(\mathbf{n}^{k+1} - \mathbf{n}^k) \quad (3.13)$$

где верхние индексы "k" при  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{H}$  означают, что они вычислены при известных значениях  $\mathbf{n}^k$ ,  $k=0,1,2,\dots$ , полученных на k-ой итерации. При  $k=0$  опорной точкой для линеаризации является заданное значение вектора исходных составов  $\mathbf{n}^0$ . С учетом (3.13) уравнения (3.6)-(3.7) могут быть представлены на каждой итерации в виде системы линейных алгебраических уравнений (верхние индексы "k" для упрощения записи далее опускаем):

$$\mathbf{F} + \mathbf{H} \times \Delta \mathbf{n} + \mathbf{A}^T \lambda = \mathbf{0} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{A} \times \Delta \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad (3.15)$$

Далее, выражаем из (3.14)  $\Delta \mathbf{n} \equiv \mathbf{n}^{k+1} - \mathbf{n}^k$  - предполагая, что матрица  $\mathbf{H}$  не вырождена, следовательно обратная матрица  $\mathbf{H}^{-1}$  существует

$$\Delta \mathbf{n} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{F} + \mathbf{A}^T \lambda), \quad (3.16)$$

и подставим (3.16) в (3.15):

$$-\mathbf{A} \times [\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{F} + \mathbf{A}^T \lambda)] = \mathbf{0} \quad (3.17)$$

Уравнение (3.17) разрешается в явном виде относительно вектора неизвестных  $\lambda$ :

$$\lambda = -(\mathbf{A} \times \mathbf{H}^{-1} \times \mathbf{A}^T)^{-1} \times \mathbf{A} \times \mathbf{H}^{-1} \times \mathbf{F} \quad (3.18)$$

Теперь, если подставить (3.18) в (3.16), то мы получим аналитическое выражение для определения  $\Delta \mathbf{n}$ :

$$\Delta \mathbf{n} = -\mathbf{H}^{-1} \times \left[ \mathbf{F} - \mathbf{A}^T \times (\mathbf{A} \times \mathbf{H}^{-1} \times \mathbf{A}^T)^{-1} \times \mathbf{A} \times \mathbf{H}^{-1} \times \mathbf{F} \right] \quad (3.19)$$

Приращение мольных чисел на k+1-ой итерации составит:

$$\mathbf{n}^{k+1} = \mathbf{n}^k + \omega^k \times \Delta \mathbf{n} \quad (3.20)$$

Регулировка длины шага с помощью скалярного параметра  $\omega^k \leq 1$  в уравнении (3.20) является необходимым элементом надежной работы алгоритма. Подходящий выбор этого параметра на итерациях гарантирует, что молярные числа  $n_i^{k+1}$  не станут нефизическими, отрицательными. Выход  $n_i^{k+1}$  из физической области вообще бы означал крах алгоритма из-за логарифмических функций. Алгоритм выбора значений  $\omega^k$  на каждой итерации предлагается обсудить на практических занятиях.

**Замечание к выбору начальных приближений для итераций.** Выше мы отметили, что в принципе заданный вектор  $\mathbf{n}^0$  может быть использован в качестве начальных приближений. Однако, необходимо учесть, что некоторые элементы этого вектора могут быть равными нулю, что недопустимо. В таких случаях в качестве начальных приближений задается возмущенный вектор  $\tilde{\mathbf{n}}^0 = \mathbf{n}^0 + \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  - малое положительное число. Введением возмущений мы нарушаем баланс атомов в системе. Однако возмущения вычитаются из текущего значения  $\mathbf{n}^k$  на  $k$ -ой итерации, когда выполняется условие  $\mathbf{n}^k > 0$ .

### Адиабатическое равновесие

В рассмотренной выше задаче было оговорено, что температура и давление в системе задаются как постоянные. Другими словами при записи уравнений (3.5)-(3.6) мы дополнительно предполагали выполнение двух тривиальных равенств:

$$T = T^0 \quad (3.21a)$$

$$P = P^0 \quad (3.21b)$$

где  $T^0$  и  $P^0$  - константы. В то же время, вместо (3.21a) можно задать условие равенства энтальпии исходной и равновесной смеси.

$$H_m(T, P, n_i^{eq}) = H_m^0(T^0, P, n_i^0), \quad (3.22)$$

где  $n_i^{eq}$  - равновесные значения молярных чисел.

Равенство (3.22) получено из следующих соображений:

1. Предполагается разогрев/охлаждение смеси исходного состава  $n_i^0$  от начальной температуры  $T^0$  до конечной (неизвестной) температуры  $T_{ad}$ , при этом все возможные химические превращения заморожены. Требуемое количество тепла на этот процесс:

$$Q_H = \sum_{i=1}^N n_i^0 H_i(T_{ad}) - \sum_{i=1}^N n_i^0 H_i(T^0) \quad (3.23)$$

2. Разогретый/охлажденный газ подвергается равновесным химическим превращениям при температуре  $T_{ad}$ . При этом выделяется/поглощается тепло:

$$Q_R = -\Delta H_R = \sum_{i=1}^N n_i^0 H_i(T_{ad}) - \sum_{i=1}^N n_i^{eq} H_i(T_{ad}) \quad (3.24)$$

3. Тепловой эффект реакции в случае адиабатического процесса целиком тратится на разогрев/охлаждение реакционной смеси:

$$Q_H = Q_R, \quad (3.25)$$

и после подстановки (3.23) и (3.24) в (3.25) получаем условие (3.22).

При рассмотрении адиабатического равновесия температура  $T = T_{ad}$ , удовлетворяющая равенству (3.22), является новой неизвестной переменной задачи, которую будем искать в ходе решения, совместно с неизвестными  $n_i(T_{ad})$ . Очевидно, что конечная температура процесса  $T_{ad}$  зависит от выбранной начальной температуры  $T^0$ .

Алгоритм решения адиабатической задачи - в дополнение к алгоритму решения изотермической задачи - содержит в себя некоторые новые элементы, использующие технику метода *гомотопии* [3]. В качестве параметра гомотопии используется температура. Проще говоря, рассматривается ряд изотермических задач на некотором выбранном интервале температур  $T_L \leq T \leq T_R$ , и каждый раз вычисляется функция

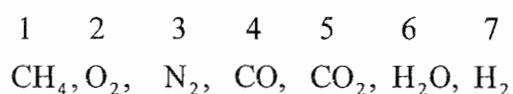
$$\phi = H_m(T, P, n_i^{eq}) - H_m^0(T^0, P, n_i^0) \quad (3.26)$$

Функция  $\phi$  является знакопеременной, и обращается в ноль при  $T = T_{ad}$ . Суть метода гомотопии состоит в определенной оптимальной стратегии выбора последовательных шагов по  $T$  на заданном интервале, с локализацией точки  $\phi = 0$ .

Описанные выше алгоритмы расчета изотермического и адиабатического равновесия реализованы в учебной программе **Thermos**.

### Пример 1

Рассмотрим реакцию смесь, исходными компонентами которой являются метан кислород и азот. После установления химического равновесия, в системе ожидаются продукты реакции: оксид и диоксид углерода, вода и водород. Этим самым мы определили рабочий список из N компонентов (N=7):



Задаем мольные числа компонентов исходной смеси, составляющие элементы вектора  $\mathbf{n}^0$ :

$$\mathbf{n}^0 = [1, 1, 4, 0, 0, 0, 0]^T$$

Для выполнения расчетов нам потребуется атомная матрица ( в программе она составляется автоматически с помощью маленького “переводчика”, который анализирует химические формулы веществ):

**Атомная матрица**

	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$
<b>C</b>	1	0	0	1	1	0	0
<b>O</b>	0	2	0	1	2	1	0
<b>H</b>	4	0	0	0	0	2	2
<b>N</b>	0	0	2	0	0	0	0

Атомная матрица должна быть невырожденной матрицей, т.е. ее ранг должен быть равным числу химических элементов. В данном случае, легко проверить, что ранг A равен 4.

Далее, пересчитаем количество отдельных химических элементов в системе, т.е. определим вектор  $\mathbf{b}^0$  с элементами  $b_i^0 = \sum_{j=1}^N a_{ij} n_j^0$

**Углерод, г.атом:**

$$b_0^1 = 1 \times 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1$$

**Кислород г.атом:**

$$b_2^0 = 0 + 2 \times 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 2$$

**Водород г.атом:**

$$b_3^0 = 4 \times 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 4$$

**Азот г.атом:**

$$b_1^0 = 0 + 0 + 2 \times 4 + 0 + 0 + 0 + 0 = 8$$

Для расчета нам необходимы термодинамические данные выбранных веществ: стандартные значения энтальпии, энтропии для чистых компонентов при  $T=298$  К,  $P=1$  атм, коэффициенты полинома, описывающего зависимость теплоемкости компонентов от температуры. Кроме того, нам необходимы критические параметры  $T_c$ ,  $P_c$  компонентов, и значения фактора ацентричности  $\omega$ . Все указанные величины находятся в базе данных, к которой обращается программа. В таблице 3.1 приводим результаты расчета при  $T=500$  и  $1000$  К.

Прежде всего, по данным таблицы 3.1 предлагаем проверить выполнение баланса химических элементов. Например, при  $T=1000$  К,

**Углерод, г.атом**

$$\text{Вход: } 1.0000 \qquad \text{Выход: } 0.0030 + 0.6113 + 0.3857 = 1.0000$$

**Кислород, г.атом**

$$\text{Вход: } 2.0000 \qquad \text{Выход: } 0.6113 + 2 \times 0.3857 + 0.6173 = 2.0000$$

**Водород, г.атом**

$$\text{Вход: } 4.0000 \qquad \text{Выход: } 2 \times 0.0224 + 4 \times 0.0030 + 2 \times 0.6173 = 4.0000$$

Из данных таблицы видно, что азот, как инертный газ, не участвует в химических превращениях. Однако, если бы мы включили в список компонентов продукты окисления азота, например, NO, NO<sub>2</sub>, мы могли бы оценить вероятность образования этих веществ в исследуемых условиях. В связи с этим, правильное составление списка компонентов является ответственной частью решения задачи. В данном случае однако, оксиды азота действительно не образуются.

Строгое соблюдение атомарного баланса в расчетах характеризует точность вычислительного алгоритма.

Таблица 3.1

Компонент	Начальный состав, моль	Равновесный состав	
		T=500 К	T=1000 К
CH <sub>4</sub>	1.0000	0.4944	0.0030
O <sub>2</sub>	1.0000	0.0000	0.0000
N <sub>2</sub>	4.0000	4.0000	4.0000
CO	0.0000	0.0001	0.6113
CO <sub>2</sub>	0.0000	0.5055	0.3857
H <sub>2</sub> O	0.0000	0.9889	0.6173
H <sub>2</sub>	0.0000	0.0224	1.3767

На рис. 3.1 приводится зависимость равновесного состава смеси от температуры. По данным таблицы 3.1 а также по кривым рис. 3.1 сразу можем сделать заключение о вероятных химических реакциях в системе. Например, совершенно очевидно, что при низких температурах протекает преимущественно реакция полного окисления метана:



1 моль кислорода и 0.5 молей метана расходованы именно на эту реакцию.

В области высоких температур избыток метана вступает во взаимодействие с образовавшейся водой по реакции:



В результате, в равновесной смеси при  $T=1000$  К обнаруживаем значительное количество водорода и оксида углерода. При дальнейшем повышении температуры количество диоксида углерода и водорода проходят через максимум. В этой области становится существенной вклад реакции:



Однако, список возможных стехиометрических реакций, отвечающих за равновесный состав далеко не ограничивается реакциями (3.27)-(3.29). Главное преимущество рассматриваемого метода исследования химического равновесия заключается в том, что от нас и не требовалось постулирования всех возможных детерминированных химических реакций.

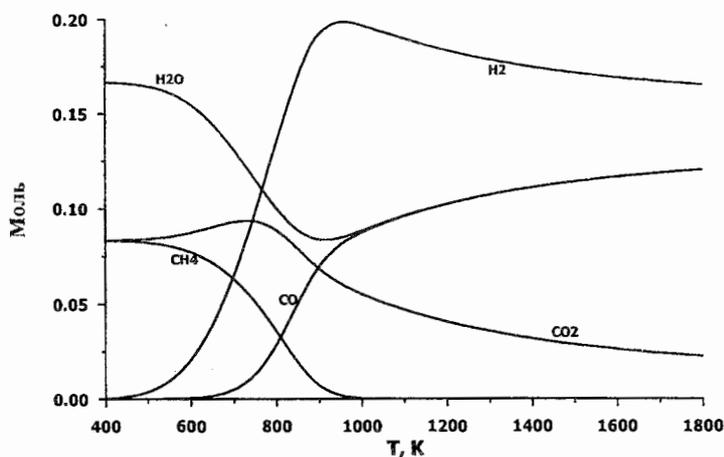


Рис. 3.1

Равновесный состав реакционной смеси в зависимости от температуры.

На рисунке 3.2 приводим график зависимости теплового эффекта химических превращений в зависимости от температуры. Из рисунка видно, что тепловой эффект существенно снижается с ростом температуры. Причина заключается в

том, что в то время, как реакция (3.27) является сильно экзотермической, а реакции (3.28) и (3.29) идут с поглощением тепла.

В заключении этого примера, на рис. 3.3 приводим график функции  $\varphi(T)$ , с помощью которой определяем равновесную температуру адиабатического процесса. Точка на рисунке соответствует пересечению кривой с нулевым значением оси ординат. Температура адиабатического разогрева равна 1592.5 К.

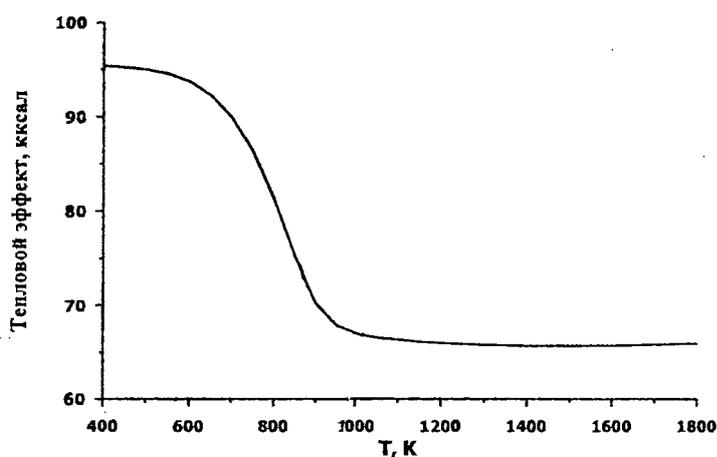


Рис. 3.2

Тепловой эффект реакции в зависимости от температуры.

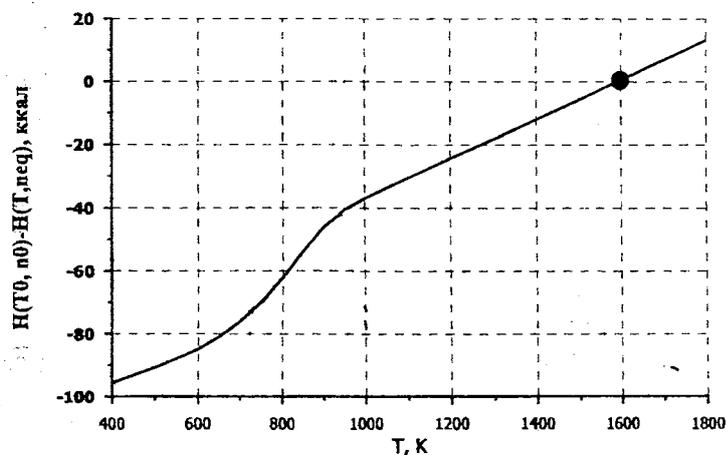


Рис. 3.3

График функции  $\varphi(T)$ , уравнение (3.26).

## Пример 2

На этом примере дается иллюстрация влияния неидеальности реакционной смеси на равновесный выход продуктов реакции. Программа **Thermos** выполняет расчеты в двух вариантах: в идеально-газовом приближении, и с учетом отклонения свойств смеси от идеально-газового приближения. В предыдущем примере, когда расчет проводился при атмосферном давлении, влияние неидеальности было незначительным. В то же время, для реакций, проводимых при повышенных давлениях, эти отклонения могут оказаться весьма существенными, сильно влияющими на равновесный состав смеси.

Рассматривается простая реакционная смесь, характерная для реакция синтеза аммиака:



В таблице 3.2 приводятся результаты расчета равновесной степени превращения аммиака при разных давлениях. Расчет выполнен как для идеального случая так и для реального, и дается сравнение с экспериментальными данными [4].

Таблица 3.2  
Равновесная степень превращения (%), реакция (3.30).  
T=617.15 К

P, атм	Расчет по идеально-газовому Приближению	Расчет с Учетом неидеальности	Эксперимент [4]
100	55.85	58.04	56.71
200	67.14	71.32	70.28
300	72.67	78.36	77.47
400	76.11	82.91	82.15
500	78.51	86.08	85.51
600	80.31	88.38	88.06
700	81.72	90.09	90.04
800	82.86	91.38	91.63

Следует обратить внимание на то, что результаты, полученные с учетом неидеальности реакционной смеси, хорошо согласуются с экспериментальными данными. В то же время, результаты расчетов, в которых

используется идеально-газовое приближение, существенно отличаются от экспериментальных данных.

### **Равновесная модель для расчета реактора**

Этот пример иллюстрирует ситуацию, когда расчет химического реактора производится целиком на основании данных о равновесии. Речь пойдет о высокотемпературном селективном окислении "кислого газа", получаемого как отходящий газ коксохимических производств [5,6]. В состав этого газа входит сероводород (40-70%), цианистый водород (3-30%), и другие примеси. Путем частичного окисления  $H_2S$  до  $SO_2$  и  $S_2$  получают газ, с соотношением  $H_2S:SO_2 \approx 2$ . Этот газ после дополнительных стадий охлаждения и конденсации серы используют в жидкофазном Клаус-процессе, где  $SO_2$  и  $H_2S$  полностью реагируют с образованием серы.

Реакция окисления проводится в высокотемпературной газовой камере, называемой *термической ступенью* в общей технологической схеме процесса. В реакционной смеси происходят сложные химические превращения. Скорости этих реакций в литературе не описаны в виде привычных для моделирования кинетических уравнений. Процесс идет с большим тепловыделением. Соотношение кислорода к сероводороду и другим окисляемым компонентам определяет температурный режим в реакторе и состав конечного продукта окисления. Когда речь идет о селективном окислении, желательно поддерживать такое оптимальное соотношение кислорода и горючего газа, при котором в конечном продукте образовалось бы стехиометрическое для реакции Клауса отношение  $H_2S/SO_2 \approx 2$ . Стехиометрия окислительных процессов достаточно сложна, поэтому априори невозможно установить оптимальное количество подаваемого кислорода. Эта задача может быть решена только путем проведения численного эксперимента для исходного сырья заданного состава с использованием **равновесной модели**. Задача решается с использованием модели адиабатического равновесия.

В расчете использованы исходные данные, характерные для коксохимических производств. Ниже приводится один из вариантов состава кислого газа (мольные %).

H <sub>2</sub> S	70.2
CO <sub>2</sub>	18.5
H <sub>2</sub> O	8.0
HCN	3.1
NH <sub>3</sub>	0.2

Далее, будем исследовать влияние отношения  $q = n_{O_2} / (n_{H_2S} + n_{HCN} + n_{NH_3})$  на равновесный состав смеси и на равновесную температуру в адиабатическом процессе. Результаты анализа представлены в таблице 3.3.

Данные таблицы показывают высокую чувствительность состава продуктов и температуры адиабатического разогрева к количеству подаваемого кислорода. При  $q=0.45$   $y_{H_2S} / y_{SO_2} = 2.68$ , а при  $q=0.50$  -  $y_{H_2S} / y_{SO_2} = 1.51$ . Оптимальное значение  $q$  лежит между 0.45 и 0.50. Выход газовой серы на термической ступени определяет технологические режимы последующих стадий, например, нагрузку на конденсаторы серы. Образовавшийся на термической ступени COS подвергается гидролизу на стадии жидкофазного Клаус-процесса.

**Таблица 3.3**  
Исходный и равновесный состав смеси (% мол)  
в зависимости от параметра  $q$

Компонент.	Q=0.45		q=0.50		Q=0.55	
	Вход	Выход	Вход	Выход	Вход	Выход
H <sub>2</sub> S	27.27	6.02	25.53	4.58	24.00	3.54
SO <sub>2</sub>	0.00	2.25	0.00	3.04	0.00	3.85
S <sub>2</sub>	0.00	9.41	0.00	8.93	0.00	8.33
COS	0.00	0.14	0.00	0.11	0.00	0.09
CO <sub>2</sub>	7.18	7.09	6.73	6.56	6.32	6.09
CO	0.00	1.15	0.00	1.20	0.00	1.25
HCN	1.20	0.00	1.13	0.00	1.06	0.00
NH <sub>3</sub>	0.08	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00
H <sub>2</sub>	0.00	1.90	0.00	1.93	0.00	1.94
H <sub>2</sub> O	3.11	23.14	2.91	22.67	2.74	22.05
O <sub>2</sub>	12.84	0.00	13.36	0.00	13.82	0.00
N <sub>2</sub>	48.32	48.90	50.27	50.98	51.99	52.86
T, K	<b>303.0</b>	<b>1331.7</b>	<b>303.0</b>	<b>1374.9</b>	<b>303.0</b>	<b>1415.3</b>

### Упражнения с программой Thermos



Учебная программа **Thermos** позволит вам решать множество аналогичных задач на химическое равновесие. Она может оказать вам услугу не только для учебных целей, но и при решении практических задач.

## Литература

1. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Part I-II. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany) 1989.
2. *Valko P., Vajda S.* Advanced scientific computing in BASIC with application in chemistry, biology and pharmacology. Amsterdam Elsevier, 1989.
3. *Фадеев С.И., Покровская С.А., Березин А.Ю., Гайнова И.А.* Пакет программ STEP для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, 1998.
4. *Bertucco A., Barolo M., Soave G.* Estimation of Chemical Equilibria in High-Pressure Gaseous System by a Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V.34. №9. P.3159
5. *Ермакова А., Пай З.П.* Математическое моделирование процесса СОЖ-КОКС. I. Технология подготовки кислого газа перед абсорбером. // *Кокс и химия.* 1993. №8. с. 25-31.
6. *Фадеев С.И., Ермакова А., Иванов Е.А., Гудков А.В.* Расчет термодинамического равновесия газофазных процессов методом продолжения решения по параметру. // *Теор. Основы Хим. Технологии.* 1997. т 31. №3, с. 62-69.

## Глава 4

### Химическое равновесие II.

#### Детерминированные химические реакции

Законы сохранения в системе, составляющие уравнения ограничений при минимизации энергии Гиббса могут быть представлены детерминированными стехиометрическими реакциями общей формулой

$$\mathbf{Z} \times \mathbf{V} = 0 \quad (4.1)$$

В уравнении (4.1)  $\mathbf{Z}$  означает матрицу стехиометрических коэффициентов размерностью  $(N_R \times N)$ , где  $N_R$  число реакций,  $N$  – число компонентов, а через  $\mathbf{V} = [V_1, V_2, \dots, V_N]^T$  обозначен вектор молекулярных компонентов, участвующих в реакциях. Элементы  $z_{ij}$  матрицы  $\mathbf{Z}$  отрицательны для исходных веществ, и положительны для продуктов реакции.

Задание стехиометрических реакций несколько расходится с духом термодинамики, поскольку, тем самым определен путь, через который исходные реагенты превращаются в продукты. В то же время, этот подход в большей степени переключается с задачами химической кинетики и расчета реактора, поскольку при решении указанных задач мы всегда имеем дело с определенным набором стехиометрических реакций.

Уравнения баланса (4.1) химических элементов в системе теперь могут быть заменены следующими законами сохранения:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0 + \mathbf{Z}^T \mathbf{X} \quad (4.2)$$

где через  $\mathbf{n}^0$  и  $\mathbf{n}$  обозначены соответственно  $N$ -мерные векторы исходных и текущих мольных чисел компонентов. Мы ввели новые переменные:

$\mathbf{X} = [X_1, X_2, \dots, X_{N_R}]^T$  называемые "координатами реакций". Каждой  $j$ -ой реакции присваивается соответствующее значение  $X_j$ .

Введением координат реакций задача расчета равновесия сводится к поиску минимума энергии Гиббса как функции  $\mathbf{X}$ . Вспомним, что  $G_m = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$ . Тогда, выражая  $n_i$  через  $X_j$  с помощью балансовых соотношений (4.2) получим уравнение:

$$G_m = \sum_{i=1}^N \mu_i \left( n_i^0 + \sum_{j=1}^{N_R} z_{ji} X_j \right) \quad (4.3)$$

Условия равновесия в терминах переменных  $\mathbf{X}$  записываются в виде:

$$\frac{\partial G_m}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial G_m}{\partial \mathbf{n}} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{Z}\boldsymbol{\mu} = \mathbf{0} \quad (4.4)$$

где  $\boldsymbol{\mu}$  -  $N$  мерный вектор, составленный из  $\mu_i$  элементов химических потенциалов. Химические потенциалы определяются с помощью выражения (2.26) Главы 2 через стандартные их значения и через функций фугитивности.

Очевидно, что при записи балансовых соотношений в форме (4.2) баланс атомов в системе сохраняется автоматически при всех значениях  $\mathbf{X}$ :

$$\mathbf{A}(\mathbf{n} - \mathbf{n}^0) = \mathbf{A}(\mathbf{n}^0 + \mathbf{Z}^T \mathbf{X} - \mathbf{n}^0) = \mathbf{0} \quad (4.5)$$

так как  $\mathbf{AZ}^T = \mathbf{0}$ .

Обсуждаемый метод решения задачи на равновесие обычно называют "стехиометрическим" методом, или методом, основанным на законе действующих масс.

Уравнения (4.4) составляют систему из  $N_R$  нелинейных уравнений относительно  $N_R$  неизвестных значений  $X_j$ . Очевидно, что сокращение числа неизвестных (вместо  $N+N_A$  неизвестных, фигурирующих в уравнениях (3.8) Главы 3, стало возможным благодаря заданию стехиометрической матрицы, каждая строка которой отражает баланс атомов в реакции.

Запишем уравнения (4.4) в развернутой форме:

$$F_1(\mathbf{X}) = \sum_{j=1}^N z_{1,j} (c_j^0 + \ln \Phi_j(\mathbf{y}) + \ln n_j - \ln S) = 0,$$

$$F_2(\mathbf{X}) = \sum_{j=1}^N z_{2,j} (c_j^0 + \ln \Phi_j(\mathbf{y}) + \ln n_j - \ln S) = 0,$$

.....

$$F_{N_R}(\mathbf{X}) = \sum_{j=1}^N z_{N_R,j} (c_j^0 + \ln \Phi_j(\mathbf{y}) + \ln n_j - \ln S) = 0$$

$$c_j^0 = \frac{\mu_j^0}{RT} + \ln P$$

$$n_1 = n_1^0 + \sum_{i=1}^{N_R} z_{i,1} X_i$$

$$n_2 = n_2^0 + \sum_{i=1}^{N_R} z_{i,2} X_i$$

.....

$$n_N = n_N^0 + \sum_{i=1}^{N_R} z_{i,N} X_i \quad (4.6)$$

В уравнениях (4.6) использованы обозначения:

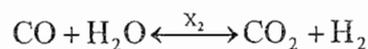
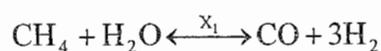
$$\Phi_j(\mathbf{y}) = f_j(\mathbf{y}) / P / y_j \quad y_j = n_j / S, \quad (4.7)$$

$$S = \sum_{j=1}^N n_j = \sum_{j=1}^N n_j^0 + \sum_{i=1}^{N_R} \sigma_i X_i, \quad (4.8)$$

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^N z_{i,j}, \quad i=1,2,\dots,N_R. \quad (4.9)$$

При условии, что строки матрицы  $\mathbf{Z}$  являются линейно независимыми, (т.е. в системе учитываются только стехиометрически независимые реакции), условие (4.4) дает  $N_R$  уравнений связи на  $N_R$  неизвестных значений координат реакций  $\mathbf{X}^{eq}$ , удовлетворяющих условиям равновесия. Равновесный состав смеси однозначно определяется подстановкой  $\mathbf{X}^{eq}$  в уравнения (4.2).

Рассмотрим простой пример. Пусть в системе  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  заданы реакции:



Начальные значения мольных чисел  $n_i^0$  для всех компонентов заданы.

Очевидно, что мольные числа компонентов при любых значениях  $X_1$  и  $X_2$

должны подчиняться уравнения баланса:

$$n_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4}^0 - X_1$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - X_1 - X_2$$

$$\begin{aligned}
 n_{\text{CO}} &= n_{\text{CO}}^0 + X_1 - X_2 \\
 n_{\text{CO}_2} &= n_{\text{CO}_2}^0 + X_2 \\
 n_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2}^0 + 3X_1 + X_2
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

Суммированием правых и левых частей (4.10) получим:

$$\sum n_i = \sum n_i^0 + 2X_1 \quad \text{или} \quad \gamma = 1 + \frac{2X_1}{S^0}
 \tag{4.11}$$

где  $\gamma = S/S^0$ ,  $S = \sum_i n_i$ ,  $S^0 = \sum_i n_i^0$ .

Отсюда видно, что с помощью формулы (4.11) мы можем всегда определить относительное изменение числа молей в конечном продукте, в зависимости от степени завершенности реакции.

### Константы химического равновесия

Как следует из уравнения (4.4), в равновесном состоянии для каждой реакции должны быть выполнены равенства

$$\sum_{i=1}^N z_{ji} \mu_i \equiv \sum_{i=1}^N z_{ji} (\mu_i^0 + RT \ln(P y_i) + RT \ln \Phi_i) = 0, \quad j=1, 2, \dots, N_R
 \tag{4.12}$$

Первое слагаемое под знаком суммы в уравнении (4.12) дает т.н. "термодинамическую" константу равновесия  $i$ -ой реакции (с отрицательным знаком) выраженную по закону действующих масс:

$$-RT \ln K_{T,j} \equiv \sum_{i=1}^N z_{ji} \mu_i^0
 \tag{4.13}$$

При этом  $K_{T,j}$  зависит только от температуры и природы химических соединений.

Второе слагаемое уравнения (4.12) определяет константу равновесия, выраженную через мольные доли компонентов и общее давление

$$RT \ln K_{Pj} = RT \ln K_{Tj} + RT \sigma_j \ln P
 \tag{4.14}$$

где

$$RT \ln K_{Tj} = RT \sum_{i=1}^{N_s} z_{ji} \ln y_i
 \tag{4.15}$$

Третье слагаемое в уравнении (4.12) дает поправку на неидеальность

$$RT \ln K_{\phi,i} \equiv RT \sum_{j=1}^{N_s} z_{ij} \ln \Phi_j(\mathbf{y}) \quad (4.16)$$

Согласно приведенным выше соотношениям, реально наблюдаемая константа равновесия неидеальной смеси, - если выразить ее через парциальные давления компонентов, будет определяться как

$$\ln K_{p_i} \equiv \sum_{j=1}^{N_s} z_{ij} \ln p_i = \ln K_{T_i} - \ln K_{\phi_i} \quad (4.17)$$

Соотношение между различными формами выражения константы равновесия запишется в виде

$$\frac{K_v K_{\phi} P^{\sigma}}{K_T} = \frac{K_p K_{\phi}}{K_T} = 1 \quad (4.18)$$

С учетом приведенных выше рассуждений скорость каждой  $j$ -ой обратимой реакции в системе запишется в виде:

$$R_j = R_j^+ \left( 1 - \frac{\check{K}_p \check{K}_{\phi}}{K_T} \right) \quad (4.19)$$

где  $R_j^+$  - скорость реакции в прямом направлении,  $\check{K}_p$ ,  $\check{K}_{\phi}$  - значения функций 4.14 и 4.16 при любых, неравновесных значениях  $\mathbf{y}$ . После достижения равновесия  $\check{K}_p = K_p$  и  $\check{K}_{\phi} = K_{\phi}$ . В выражении (4.19) с помощью поправки  $K_{\phi}$  учитывается сдвиг равновесия реакции при отклонении свойств смеси от идеально-газового состояния. Очевидно, что для смесей, обладающих свойством идеального газа, значения  $K_{\phi}$  будут приближаться к единице.

#### Численный алгоритм решения задачи (4.4)

Задача нахождения значения вектора  $\mathbf{X}^{eq}$ , минимизирующего функцию (4.3), сводится к решению системы нелинейных уравнений (4.4). Представим ее в матричной форме:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{Z} \left( \mathbf{c}^0(T) + \ln \mathbf{n}(\mathbf{X}) + \ln \Phi(\mathbf{y}) + \ln P - \ln S(\mathbf{X}) \right) = \mathbf{0} \quad (4.20)$$

Для определения явного вида вектор-функции  $\mathbf{n}(\mathbf{X})$  и скалярной величины  $S(\mathbf{X})$  используются соотношения (4.2) и (4.8). Вектор  $\Phi(\mathbf{y})$ , составленный из коэффициентов фугитивности компонентов  $\Phi_i(\mathbf{y})$ , вычисляется с использованием выбранного уравнения состояния.

В принципе для решения системы нелинейных уравнений (4.20) здесь также можно использовать один из известных итерационных методов, например, метод Ньютона, как наиболее эффективный. Специфика этой задачи определяется выбором начального приближения для  $\mathbf{X}$ . Очевидно, что логарифмические функции в (4.20) не допускают отрицательных и нулевых значений мольных чисел  $n_i$  на итерациях. Значения чисел, составляющих элементы вектора  $\mathbf{X}$ , могут быть как положительными так и отрицательными, в зависимости от способа записи реакции ("слева направо", или наоборот), задающего элементы стехиометрической матрицы  $\mathbf{Z}$ , и в зависимости от того, в какую сторону реакция сдвигается при заданных  $T$  и  $P$ . Кроме того, числовые значения вектора  $\mathbf{X}$  зависят от заданных начальных значений мольных чисел  $\mathbf{n}^0$ . В принципе начальные приближения  $\mathbf{X}^{(0)}$  можно было бы задать равными нулю, при которых  $\mathbf{n}^{(0)} = \mathbf{n}^0$ , однако необходимо учесть, что некоторые компоненты исходной смеси  $\mathbf{n}^0$  по условиям задачи обычно задаются равными нулю. Следовательно, нулевые начальные приближения для вектора  $\mathbf{X}$  в общем случае недопустимы.

Для решения изложенной выше алгоритмической проблемы эффективным методом является метод возмущений, как простая разновидность метода продолжения решения по параметру [1].

Рассмотрим "возмущенную" систему, получаемую из (4.20) за счет возмущения компонент вектора  $\mathbf{n}^0$ :

$$\tilde{\mathbf{n}}^0 = \mathbf{n}^0 + (1-t)\boldsymbol{\varepsilon}, \quad \tilde{\mathbf{n}} = \tilde{\mathbf{n}}^0 + \mathbf{Z}^T \mathbf{X}, \quad 0 \leq t \leq 1 \quad (4.21)$$

где  $\boldsymbol{\varepsilon}$  вектор возмущений с компонентами  $\varepsilon_j \geq 0$ ,  $j=1,2,\dots,N_S$ ,  $t$  формальный параметр. Тогда

$$\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{Z}(\mu^0(T) + \ln \tilde{\mathbf{n}}(\mathbf{X}, t) + \ln \Phi(y, t) + \ln P - \ln S(\mathbf{X}, t)) = \mathbf{0} \quad (4.22)$$

Очевидно, искомое "невозмущенное" решение (4.20) принадлежит однопараметрическому семейству решений возмущенной системы (4.22) при  $t=1$ . Таким образом, численное решение системы (4.22) полученное при  $t=0$ , требуется продолжить по  $t$  до значения  $t=1$ . Для каждого из  $t$ , определяемого в процессе продолжения по параметру, строится решение  $\mathbf{X}(t)$  системы (4.22) методом Ньютона с матрицей Якоби  $\mathbf{F}_X$  (размерностью  $N_R \times N_R$ ):

$$\mathbf{F}_X = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{n}} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{Z} \times \mathbf{H} \times \mathbf{Z}^T - \frac{1}{S} \sigma \sigma^T, \quad (4.23)$$

при условии, что  $\mathbf{F}_X$  является невырожденной матрицей. Через  $\sigma$  обозначен вектор с элементами  $\sigma_j, j=1,2,\dots,N_R$ , определяемыми формулой (4.9)

После того, как решение  $\mathbf{X}(t)$  найдено, вычисляются компоненты вектора производных  $d\mathbf{X}/dt$  из следующей системы линейных алгебраических уравнений:

$$\mathbf{F}_X \frac{d\mathbf{X}}{dt} = -\mathbf{F}_t \quad (4.24)$$

где  $\mathbf{F}_t$  - вектор производных по  $t$  вектор-функции (4.22):

$$\mathbf{F}_t = -\mathbf{Z} \times \mathbf{H} \times \varepsilon + \frac{1}{S} \sigma \sum_{j=1}^{N_S} \varepsilon_j. \quad (4.25)$$

Далее вектор  $d\mathbf{X}/dt$  используется для задания начального приближения решения системы (4.22) на очередном шаге по  $t$  [1].

Через  $\mathbf{H}$  в формулах (4.23), (4.25) обозначена симметричная матрица размерностью  $(N \times N)$ , составленная из производных

$$\left[ \partial^2 (G / RT) / \partial n_i \partial n_j \right] = \frac{1}{S} \left[ \partial \ln f_i / \partial y_j \right] \quad (4.26)$$

Частные производные  $\partial \ln f_i / \partial y_j$  вычисляются в аналитической форме на базе явного вида уравнения состояния, либо численным дифференцированием.

Матрица  $\mathbf{H}$  для термодинамически устойчивых гомогенных смесей должна быть положительно определена. И, поскольку, если ранг матрицы  $\mathbf{Z}$  по условиям задачи равен числу реакций  $N_R$ , то  $\mathbf{F}_X$  является невырожденной матрицей. Условие положительной определенности матрицы  $\mathbf{H}$  может нарушаться только в том случае, если при выбранных значениях температуры и давления рассматриваемая смесь не может существовать в виде гомогенного флюида (спинодальная неустойчивость). (Более подробно понятия термодинамической устойчивости, спинодальной неустойчивости будут обсуждаться в последующих разделах, при рассмотрении фазовых переходов). Таким образом, модель (4.20) также как и (4.22) верна при условии, что при данных  $T$  и  $P$  термодинамическая устойчивость смеси не нарушается, т.е. фазовый переход невозможен. Контроль за положительную определенность

матрицы  $\mathbf{H}$  на итерациях осуществляется путем вычисления минимального собственного числа матрицы  $\mathbf{H}$ , которое должно удовлетворять условию  $\lambda_{\min} > 0$ . Ввиду симметричности матрицы  $\mathbf{H}$  для этой цели используется сравнительно простая процедура метода Якоби [2].

### **Сопоставление двух моделей расчета химического равновесия.**

Совершенно очевидно, что приведенный здесь стехиометрический метод и рассмотренный в Главе 3 общий метод расчета равновесия при одних и тех же исходных данных дают одинаковые результаты. При использовании общего метода необходимо решать систему из  $N+N_A$  нелинейных уравнений, а при использовании стехиометрического метода число уравнений составляет  $N_R$ . Поскольку  $N_R < N+N_A$ , с этой точки зрения стехиометрический метод является более экономичным в плане вычислений чем общий метод. Но это преимущество может быть использовано только для сравнительно простых систем, для которых задание стехиометрических реакций не составляет особых трудностей, и эти реакции очевидны. В то же время, для смесей сложного состава постулирование детерминированных стехиометрических реакций может оказаться не столь очевидным. Как мы видели на примере, приводимом в Главе 3, иногда стехиометрию легче построить *post factum*, по результатам анализа равновесного состава, полученного по общему методу.

На практике широко используется оба метода, выбор между ними производится в зависимости от цели исследования.

Стехиометрический метод очень удобен и незаменим, когда мы исследуем одну единственную реакцию, с целью вычисления констант равновесия. Стехиометрический метод реализован в учебных программах **Calc\_Keq** и **X\_Equ**.

## **Примеры**

### **Синтез метанола**

Рассматриваются реакции, участвующие в синтезе метанола, при 513 и 573К, в области  $P=60-300$  атм.:

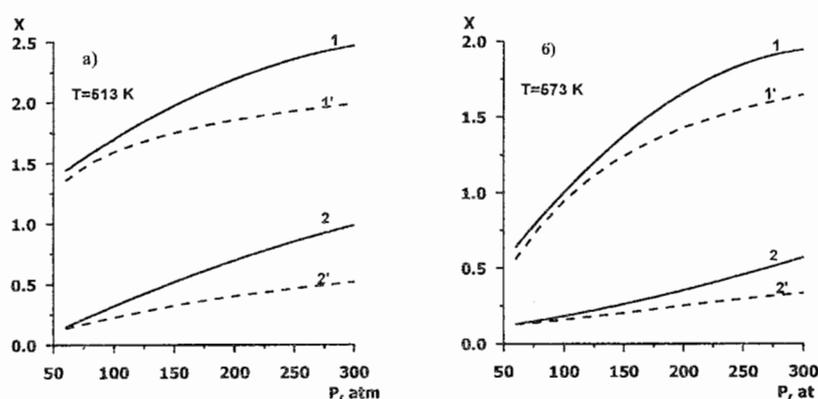




В исходной смеси присутствует избыток водорода в соотношении  $\text{H}_2:\text{CO}=5$ , а также  $\text{CO}_2$  в количестве 8-10%. Расчет проводим для начального состава:

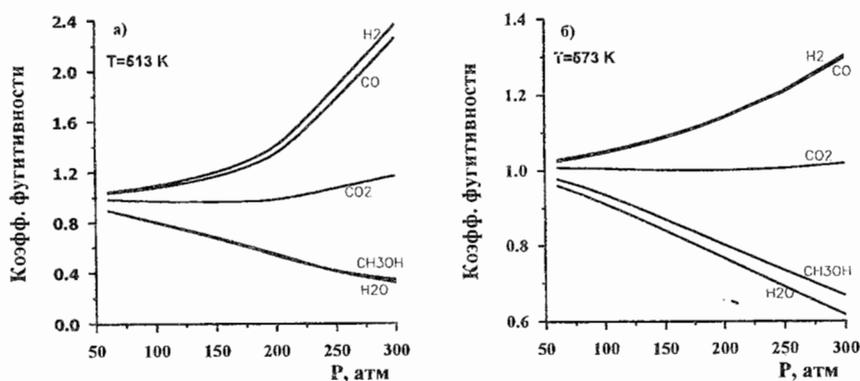
$$n_{\text{CO}}^0 = 1.5, n_{\text{H}_2}^0 = 7.5, n_{\text{CO}_2}^0 = 1.0, n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0, n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 0.$$

На рис. 4.1а,б приводятся зависимости равновесных значений координат реакций (4.27)-(4.28) от давления при двух температурах, рассчитанных в идеально-газовом приближении (пунктирные линии) и с учетом неидеальности (сплошные линии).



**Рис. 4.1.**

Зависимости от давления равновесных значений координат реакций, участвующих в синтезе метанола при  $T=513$  (а) и  $573$  К (б). Сплошные линии – 1,2 – расчет с учетом неидеальности, пунктирные линии 1', 2' – идеально-газовое приближение. 1, 1' – реакция (4.27), 2, 2' – реакция (4.28)



**Рис. 4.2.**

Изменение коэффициентов фугитивности индивидуальных компонентов в зависимости от давления при  $T=513$  (а) и  $573$  К (б).

В рассматриваемой системе отмечается сильное влияние неидеальности реакционной смеси на равновесное состояние. На рис. 4.2а,б приведены значения коэффициентов фугитивности индивидуальных компонентов реакционной смеси, рассчитанные при равновесном составе смеси. Резкое изменение  $\Phi_i$  с ростом давления при  $T=513\text{K}$  в области 200 атм. свидетельствует о том, что указанные параметры близки к критическим параметрам смеси.

Состав равновесной смеси при 200 атм и  $T=513\text{K}$  и указанном выше исходном составе приводится в таблице 4.1. Из данных таблицы видно существенное влияние неидеальности на равновесный состав реакционной смеси. Очевидно, в технологических расчетах процесса нельзя пренебречь поправками на неидеальность.

**Таблица 4.1** Синтез метанола. Равновесный состав смеси с учетом неидеальности и в идеально-газовом приближении.  
 $T=513\text{K}$ ,  $P=200$  атм

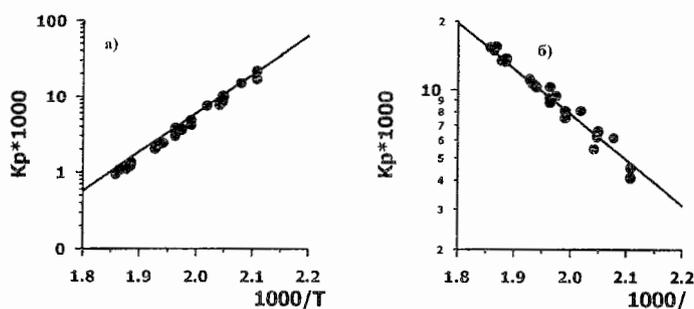
Компонент	Равновесный выход, (моль) с учетом неидеальности	Равновесный состав, (% мол.) с учетом неидеальности	Равновесный выход, (моль) в идеально-газовом приближении	Равновесный состав, (% мол.) в идеально-газовом приближении
CO	0.0180	0.32	0.0480	0.76
CO <sub>2</sub>	0.2945	5.24	0.5984	9.51
H <sub>2</sub>	2.4194	43.01	3.3912	53.89
H <sub>2</sub> O	0.7055	12.54	0.4016	6.38
CH <sub>3</sub> OH	2.1875	38.89	1.8536	29.46
Сумма	5.6249	100.00	6.2928	100.00

В литературе [3] приводятся экспериментальные данные по равновесию реакций (4.27)-(4.28). Эксперименты проводили при  $T=473\text{-}543\text{K}$ ,  $P=10\text{-}80$  атм. Экспериментальные значения констант равновесия рассчитаны по формулам:

$$\tilde{K}_{P1} = \frac{\tilde{Y}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\tilde{Y}_{\text{CO}}\tilde{Y}_{\text{H}_2}^2} \frac{1}{P^2} \quad \tilde{K}_{P2} = \frac{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}\tilde{Y}_{\text{CO}}}{\tilde{Y}_{\text{CO}_2}\tilde{Y}_{\text{H}_2}} \quad (4.29)$$

где  $\tilde{Y}_i$  - экспериментально измеренные мольные доли компонентов смеси в условиях равновесия. Мы можем получить расчетные значения указанных констант с использованием соотношения (4.17).

Сравнение опытных и расчетных данных приводим на рис. 4.3(а,б). Сплошные линии изображают расчетные значения  $K_{p_i}$  в зависимости от  $1000/T$ , точки - экспериментальные значения  $\tilde{K}_{p_i}$ . Графики рисунка свидетельствуют о хорошем совпадении опытных и расчетных данных.



**Рис. 4.3.**

Сравнение опытных и расчетных значений констант равновесия для реакций: а – (4.27), б – (4.28); линии – расчет, точки – эксперимент. [3.]

### "Жесткие" задачи для стехиометрического метода.

Второй пример имеет целью продемонстрировать некоторые особенности алгоритма стехиометрического метода. Рассматривается модельная система при  $T=700\text{K}$ ,  $P=10\text{атм}$ :



Эта задача относится к "жестким" для алгоритма, жесткость predetermined сильной необратимостью реакций (4.31) и (4.32), когда концентрации некоторых компонентов в равновесии могут быть близкими к нулю. В таблице 4.2 приводятся значения констант равновесия  $K_T$ . Элементы вектора возмущений  $\epsilon_i$  выбраны равными  $0.05S^0$ .

Жесткость задачи налагает определенные условия на выбор шага по параметру  $t$ , и это связано с возрастанием числа итераций. Тем не менее, для аналогичных жестких задач достаточно использовать 15-20 шагов на интервале

$0 \leq t \leq 1$ , так что они решаются надежно с помощью предлагаемого алгоритма. В качестве иллюстрации результатов в таблице 4.3 приводятся равновесные значения координат реакций  $X_j^{eq}$  для рассматриваемого примера. Там же приведены остаточные значения функций  $F_j(\mathbf{X}^{eq})$ , характеризующие точность сходимости итерационного процесса.

**Таблица 4.2** Значения  $K_T$  при  $T=700$  К

№ реакции	(4.30)	(4.31)	(4.32)	(4.33)
$K_T$	0.5217	478.18	265.49	9.2238

**Таблица 4.3.** Значения  $X_j^{eq}$  в системе реакций (4.30)-(4.33)

№ реакции	(4.30)	(4.31)	(4.32)	(4.33)
$X_j^{eq}$	1.1556	1.9999	1.9950	-0.9999
$F_j(\mathbf{X}^{eq})$	$-3.264 \times 10^{-9}$	$2.116 \times 10^{-9}$	$2.016 \times 10^{-10}$	$1.647 \times 10^{-10}$

Из данных таблицы 4.3 видно, что реакция (4.33) при заданных начальных мольных числах сдвинута справа налево, значение  $X_4^{eq} < 0$ . В таблице 4.4 приводятся начальные и равновесные значения мольных чисел, равновесные мольные доли компонентов и их коэффициенты фугитивности. “Исчезающими” компонентами в равновесии являются CO,  $H_2$ , COS. Коэффициенты фугитивности при данных условиях несущественно отличаются от единицы, следовательно, свойства смеси в исследуемых условиях близки к идеальному газу.

Таблица 4.4

Начальные и равновесные концентрации в системе реакций (4.30)-(4.33)

Комп.	$n^0$ гмоль	$n^{eq}$ гмоль	$y^{eq}$ моль/моль	$\Phi(y^{eq})$ (-)
CO	1.0000	$9 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	1.0199
CO <sub>2</sub>	0.0000	0.9951	0.1784	1.0083
H <sub>2</sub>	1.0000	0.0001	$2 \times 10^{-5}$	1.0194
H <sub>2</sub> O	0.0000	1.3161	0.2360	0.9885
SO <sub>2</sub>	2.0000	0.8444	0.1514	0.9958
COS	0.0000	0.0049	0.0009	0.9966
H <sub>2</sub> S	2.0000	1.6838	0.3019	0.9999
S <sub>2</sub>	0.0000	0.7335	0.1314	0.9138
Сумма	6.0000	5.5779	1.0000	

### Упражнения с программами X\_Equ и Calc\_Keq



Учебные программы **X\_Equ** и **Calc\_Keq** предназначены для исследования равновесия выбранной пользователем стехиометрической реакции. Вычисляются равновесные значения координаты реакции, константы равновесия  $K_T$ ,  $K_P$ ,  $K_Y$ ,  $K_\Phi$ , равновесный состав смеси при стехиометрическом составе исходной смеси, тепловой эффект реакции, в зависимости от температуры при заданном, фиксированном значении давления. Расчет производится в двух вариантах: в идеально-газовом приближении и с учетом поправки на неидеальность.

### Литература

1. *Ермакова А., Фадеев С.И., Аникеев В.И.* Расчет химического равновесия в многокомпонентной смеси с учетом ее неидеальности. // Журн. Физ. Химии. 2001. Т.75. №8. С. 1394-1402.
2. *Shoup T.E.* A Practical Guide to Computer Methods for Engineers. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1979.
3. *G.H. Graaf, P.J.J.M. Sijtsema, E.J. Stamhuis, G.E.H. Joosten.* Chemical Equilibria in Methanol Synthesis. Chem. Eng. Sci. 1986. V.41. №11. P. 2883-2890.

## Глава 5

### Фазовое равновесие

В рассмотренных в Главах 3, 4 задачах на химическое равновесие мы исключили возможность образования новой фазы в ходе химических превращений. В то же время, на практике часто встречаются ситуации, когда химические реакции сопровождаются фазовыми превращениями. Многие химические реакции, например, гидрирование бензола в жидкой фазе, протекают в присутствии двух флюидных фаз: газа и жидкости. Новые фазы могут образоваться также в ходе химических превращений путем конденсации или испарения продуктов реакции. Наиболее яркими примерами такого типа реакций являются жидкофазный синтез метанола и высших спиртов, синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Реакционной средой служит смесь инертного растворителя и жидких продуктов реакции, реагенты первоначально находятся в газовой фазе. Легкие продукты реакции переходят преимущественно в газовую фазу, а более тяжелые остаются преимущественно в жидкой фазе.

Совместное исследование фазового и химического равновесия представляет собой одну и наиболее трудных задач прикладной термодинамики. Тем не менее, в современной практике такие задачи успешно решаются.

Для облегчения понимания сути этой задачи, ее целесообразно обсудить по частям. Сначала мы будем анализировать частные случаи, когда фазовые превращения не сопровождаются химическими реакциями. Надо сразу оговорить, что для математического моделирования многофазных процессов этот случай, названный частным, имеет чрезвычайно важное самостоятельное значение. Процессы абсорбционного/десорбционного разделения газовых смесей, процессы выделения целевых продуктов путем фракционной конденсации, ректификации, экстракции основаны на законах фазовых превращений. В дальнейшем изложении материала рассмотрим более детально эти проблемы.

Следует заранее оговорить, что в газовой фазе могут одновременно присутствовать так называемые “надкритические” и “подкритические” компоненты. **Надкритическими** или просто газами называем те компоненты, критическая температура которых ниже рабочей температуры процесса. Эти компоненты не конденсируются, их фазовые переходы совершаются путем

абсорбции/десорбции. Растворимость газов в жидкой фазе как правило, является весьма ограниченной.

Критическая температура **подкритического** компонента выше рабочей температуры процесса. При рабочей температуре их называем паром. Фазовые переходы подкритических компонентов совершаются путем конденсации/испарения. Газо-жидкостным равновесием многокомпонентной смеси, содержащей как надкритические так и подкритические компоненты, будем называть установившееся равновесное состояние между двумя флюидными фазами. Одна из фаз это конденсированная плотная фаза - жидкость, другая фаза – легкая фаза – смесь паров и газов. Очень важно при этом, что в обеих фазах в том или ином количестве присутствуют все компоненты смеси.

### Современные подходы к расчету газо-жидкостного равновесия

Ключевым моментом для решения задачи на двухфазное равновесие является задание термодинамической модели фаз, т.е. раскрытие в явном виде зависимостей фугитивности компонентов жидкой фазы  $f_i^{(L)}(T, P, \mathbf{x})$  и газовой фазы  $f_i^{(G)}(T, P, \mathbf{y})$ . Из исторически сложившихся подходов к решению этой проблемы можно выделить два основных, имеющих обширную литературу как в виде монографий так и в виде журнальных статей [1-5].

**Первый подход** основан на том, что газовая и жидкая фазы описываются принципиально различными термодинамическими моделями. В сущности, для описания равновесия используют обобщенные законы Генри-Рауля. Когда все компоненты смеси являются подкритическими, принято говорить о равновесии между жидкостью и паром. Для описания этого равновесия используются соотношение, называемое обобщенным законом Рауля:

$$P y_i \Phi_i = P_i^0 \Phi_i^0 x_i \gamma_i \exp \int_{P_i^0}^P v_i(P) dP / RT \quad (5.1)$$

Здесь  $\Phi_i$  и  $\Phi_i^0$  представляют собой коэффициенты газофазной фугитивности  $i$ -го компонента в смеси компонентов и чистого  $i$ -го компонента соответственно. Эти величины могут быть вычислены с использованием какого либо уравнения состояния. Через  $P_i^0$  обозначено давление насыщенного пара над чистым

жидким компонентом,  $\gamma_i$  - коэффициент активности,  $\bar{v}_i$  - парциальный молярный объем  $i$ -го компонента жидкой фазы. Через  $x_i$  и  $y_i$  обозначены молярные доли компонента в жидкой и паровой фазе соответственно.

Экспоненциальный множитель в формуле (5.1) учитывает влияние давления на жидкую фазу. В области низких давлений, когда  $\bar{v}_i$  практически не зависит от давления, поправка мало отличается от единицы. В области высоких давлений формула (5.1) в большинстве случаев практически неприменима, поскольку неизвестен явный вид функции  $\bar{v}_i(P)$ . Для расчета молярного объема чистых веществ широко используют различные полуэмпирические корреляции, в которых используются критические параметры индивидуальных веществ.

Уравнение (5.1) должно быть справедливым во всей области составов жидкой фазы, следовательно, коэффициенты активности  $\gamma_i$  нормированы так, что

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ при } x_i \rightarrow 1 \quad (5.2)$$

В таком случае принято говорить о *симметричной нормировке* коэффициента активности.

Если в области низких давлений пар можно считать идеальным, то  $\Phi_i$ , так и  $\Phi_i^0$  равны единице. В этом случае уравнение (5.1) для описания фазового равновесия между жидкостью и паром приводит к классической формулировке закона Рауля.

$$p y_i = p_i^0 x_i \gamma_i \quad (5.3)$$

Для вычисления  $\gamma_i$  в литературе существует большое разнообразие моделей жидкой фазы. Наиболее распространенными из них являются модель Маргулеса, Вильсона, модели, известные под названиями NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, и другие. В монографии Морачевского А.Г. [1] приводятся детальные сведения о перечисленных моделях. Очевидно, если жидкую фазу также можно считать идеальной жидкостью, то в формуле (5.3) значения  $\gamma_i$  принимаются равными единице.

Рассмотрим теперь случай, когда в газовой фазе присутствуют надкритические компоненты. Для описания равновесия газ-жидкость формально сохраняется вид уравнения (5.1):

$$P y_i \Phi_i = p_i^{0*} \Phi_i^{0*} x_i \gamma_i^* \exp \int_{p_i^{0*}}^P \bar{v}_i^*(P) dP / RT \quad (5.4)$$

но физический смысл величин в правой части приобретает иное содержание. Знаком (\*) в формуле (5.4) подчеркиваем, что речь идет о надкритических компонентах. Очевидно, что понятия давления насыщенного пара для надкритических компонентов не имеет смысла, поскольку этот компонент при данном  $T$  не существует в виде жидкости. Тем не менее, для нахождения  $p_i^{0*}$  часто пользуются экстраполяцией уравнения зависимости  $p_i^0 - T$  для области  $T > T_{ci}$ . Такое приближение в некоторых случаях оправдано, когда  $T$  ненамного превышает критическую температуру  $T_{ci}$ , но влечет за собой большие ошибки при  $T \gg T_{ci}$ . Величина  $\bar{v}_i^*$  - называемая парциальным молярным объемом растворенного в жидкости газа, в большинстве случаев рассматривается как эмпирическая поправка, оцениваемая из эксперимента.

Уравнение (5.4) очевидно, не может быть справедливым для всей области составов  $x_i$ , ввиду малой растворимости газов в жидкостях. Поэтому, при определении  $\gamma_i^*$  используют т.н. *несимметричную нормировку* коэффициента активности:

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad x_i^* \rightarrow 0 \quad (5.5)$$

В конечном итоге, уравнение равновесия (5.4) для надкритического компонента (газа) и жидкости приводится к эмпирическому виду

$$P y_i \Phi_i = K_{He}(T, P) x_i \quad (5.6)$$

где  $K_{He}(T, P)$  носит название константы Генри. Численные значения  $K_{He}(T, P)$  находятся достаточно сложным путем из экспериментальных данных. В области низких давлений влиянием  $P$  на  $K_{He}$  обычно пренебрегают. Однако, в области давлений, порядка нескольких десятков атм, такое упрощение приводит к весьма неточным результатам. Растворимость малорастворимого газа в жидкости при высоких давлениях впервые была количественно рассмотрена в работах И.Р. Кричевского [6]. Было обнаружено, что в этой области зависимость  $K_{He}$  от  $P$  имеет экстремальный характер, растворимость газов в жидкостях в зависимости от давления проходит через максимум.

Экспериментальные значения  $K_{He}(T,P)$  публикуются в литературе уже более 100 лет, однако, большая их часть - данные низкого качества. По настоящему полного и критического собрания имеющихся данных в литературе не существует.

В многокомпонентной системе в общем случае может быть несколько надкритических и подкритических компонентов. Нетрудно заметить, что при этом возникает неопределенность. Непонятно, к какому растворителю "г" следует отнести величины  $K_{He}(T,P)$ . Поступают по разному: иногда в качестве компонента "г" выбирают любой из присутствующих в смеси конденсирующихся компонентов, в других случаях под компонентом "г" понимают смешанный растворитель с таким же соотношением концентраций конденсирующихся компонентов, что и в рассматриваемом растворе.

В конечном итоге, рассматриваемый метод расчета двухфазного равновесия - при наличии в смеси надкритических и подкритических компонентов, - является громоздким из-за того, что при расчете коэффициентов активности подкритических компонентов необходимо учитывать симметричную нормировку (5.2), а для надкритических – несимметричную нормировку (5.5). Кроме того, отсутствие в литературе систематического справочного материала по константам Генри, снижает точность расчетов. Закон Рауля и Генри работают с удовлетворительной точностью только в области низких давлений. Следовательно, этот метод не позволяет исследовать фазовое равновесие в области повышенных давлений в том числе и вблизи критических параметров смеси.

**Второй подход** к описанию равновесий в системах, содержащих надкритические и подкритические компоненты, основан на использовании *единого уравнения состояния* для описания свойств всех флюидных фаз:

$$P = P(V, T, n_1, n_2, \dots) \quad (5.7)$$

или

$$V = V(P, T, n_1, n_2, \dots) \quad (5.8)$$

где  $V$  общий объем,  $n_i$  - число молей компонента  $i$ . Как мы видели в Главе 2, фугитивности компонентов выводят при этом с помощью строгих

термодинамических соотношений. Например, для любого компонента газовой фазы справедливо:

$$\ln f_{iG} = \ln P y_i + \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (5.9)$$

или

$$\ln f_{iG} = \ln P y_i + \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i - v_{id}) dP \quad (5.10)$$

Здесь  $Z = PV/RT$  - коэффициент сжимаемости смеси;  $v = V / \sum_{i=1}^{N_S} n_i$  - ее молярный объем;  $\bar{v}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$  - парциальный молярный объем  $i$ -го компонента;  $v_{id}$  - молярный объем идеального газа при  $T$  и  $P$  смеси.

Уравнения (5.7) и (5.8) равноценны, как равноценны и уравнения (5.9), (5.10). Но поскольку в качестве независимой переменной давление предпочтительнее объема, то обычно пользуются уравнениями (5.7) и (5.9).

Соотношения для фугитивностей компонентов жидкой фазы аналогичны приведенным и получаются из (5.9), (5.10) заменой  $y_i$  на  $x_i$ . Заметим, что пределы интегрирования для  $f_{iG}$  и  $f_{iL}$  совпадают и, в соответствии с нормировкой фугитивности -

$$\text{при } P \rightarrow 0: \quad f_{iG} \rightarrow P y_i \quad f_{iL} \rightarrow P x_i \quad (5.11)$$

интегрирование для обеих фаз ведется от (или до) состояния идеального разреженного газа.

Расчет газо-жидкостного равновесия по этому методу состоит в нахождении таких наборов  $(T, P, x)$ ,  $(T, P, y)$ , которые в рамках выбранной физической модели приводит к выполнению условий фазового равновесия

$$f_{iL}(x, T, P) = f_{iG}(y, T, P) \quad (5.12)$$

Явный вид этих функций, полученный с использованием уравнения состояния Редлиха-Квонга-Соаве, уже демонстрировалась выше в Главе 2.

Описанный метод представления фугитивностей имеет ряд достоинств. Он строг, так как не содержит никаких упрощающих допущений. Точность его ограничена только точностью используемого уравнения состояния. Метод учитывает влияние давления на свойства обеих фаз, что делает его пригодным

для описания равновесий при высоких давлениях и для описания критических свойств смесей. Метод не требует применения различных моделей для описания равновесия для подкритических и надкритических компонентов, этим самым, не возникают те проблемы, которые характерны для предыдущего метода, в том числе и необходимость использования *симметричной* и *несимметричной* нормировки коэффициентов активности. Именно этот подход находит успешное применение при решении важных для практики задач. Современные кубические уравнения состояния обладают необходимой гибкостью, в особенности в тех случаях, когда в смеси присутствуют надкритические компоненты.

### Деление исходной смеси на две равновесные фазы

Для химико-технологических процессов типичны задачи расчета газожидкостного равновесия, когда при заданном брутто-составе исходной смеси, температуре и давлении необходимо определить, на какие газ и жидкость и в каком их количественном соотношении распадается смесь заданного состава.

Возникают и другие задачи, например, расчет давления и состава пара по составу и температуре жидкости, расчет температуры кипения жидкости и состава равновесного пара по составу жидкости при заданном давлении.

Рассмотрим задачу деления неравновесной смеси заданного состава на две равновесные фазы при постоянных значениях температуры и давления. Такая задача в химической технологии возникает, например, при необходимости выделения целевых фракций из продуктов реакции путем фракционной конденсации или испарения. Гипотетическое состояние (газ, жидкость) исходной смеси пока что можно не оговаривать.

Пусть  $L^{(0)}$  представляет собой общее число молей однофазной неравновесной смеси с мольными числами  $n_i^{(0)}$ , и мольными долями  $z_i$ ,  $i=1,2,\dots,N$ . Предполагается деление этой смеси на две другие фазы, мольные числа которых обозначим через  $n_i^{(1)}$  и  $n_i^{(2)}$  соответственно, ( $i=1,2,\dots,N$ ). Выход фаз ( $W_x, W_y$ ), фазовые концентрации ( $x, y$ ), и балансовые связи между переменными определяются из следующих соотношений:

$$L^{(1)} = \sum_{i=1}^N n_i^{(1)}, \quad L^{(2)} = \sum_{i=1}^N n_i^{(2)}, \quad L^{(0)} = L^{(1)} + L^{(2)} \quad (5.13)$$

$$x_i = \frac{n_i^{(1)}}{L^{(1)}}, \quad y_i = \frac{n_i^{(2)}}{L^{(2)}}, \quad z_i = \frac{n_i^{(0)}}{L^{(0)}} \quad (5.14)$$

$$W_x = L^{(1)} / L^{(0)}, \quad W_y = L^{(2)} / L^{(0)}, \quad W_x + W_y = 1 \quad (5.15)$$

### Материальный баланс

При фазовых переходах суммарное число молей не изменяется:

$$n_i^0 = n_i^{(1)} + n_i^{(2)} \quad (5.16)$$

или, нормировкой на  $L^{(0)}$  получим:

$$W_x x_i + W_y y_i = z_i, \quad i=1,2,\dots,N \quad (5.17)$$

Определим понятие константы фазового равновесия (или константы распределения), выбирая в качестве опорной одну из фаз, например, фазу с индексом 2:

$$K_i \equiv x_i / y_i \quad (5.6)$$

С учетом (5.18) из уравнений (5.17) получим

$$y_i = z_i / (1 + W_x (K_i - 1)), \quad (5.19)$$

$$x_i = K_i z_i / (1 + W_x (K_i - 1)) \quad (5.20)$$

Очевидно, что  $x_i$  и  $y_i$  должны подчиняться соотношениям

$$\sum_{i=1}^{N_s} x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^{N_s} y_i = 1. \quad (5.21)$$

Из (5.21) с учетом (5.19) и (5.20) получаем уравнение, позволяющее определить долю фаз, если известны значения  $K_i$ :

$$\Phi \equiv \sum_{i=1}^N (x_i - y_i) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + W_x (K_i - 1)} = 0 \quad (5.22)$$

### Условие равновесия фаз

Условия фазового равновесия выражаются в виде равенств фугитивностей компонентов в обеих фазах:

$$f_i^{(1)}(T, P, x) - f_i^{(2)}(T, P, y) = 0 \quad i=1,2,\dots,N. \quad (5.23)$$

Легко показать, что уравнения (5.23) выражают условия минимума расширенного функционала Лагранжа, записанного для двух фаз:

$$L \equiv G^{(1)}(\mathbf{n}^{(1)}) + G^{(2)}(\mathbf{n}^{(2)}) + [\mathbf{n}^0 - (\mathbf{n}^{(1)} + \mathbf{n}^{(2)})]^T \times \boldsymbol{\lambda} \rightarrow \min \quad (5.24)$$

где

$$G^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_S} n_i^{(1)} \mu_i^{(1)}, \quad G^{(2)} = \sum_{i=1}^{N_S} n_i^{(2)} \mu_i^{(2)}, \quad (5.25)$$

$\mathbf{n}^{(1)}$ ,  $\mathbf{n}^{(2)}$ ,  $\mathbf{n}^{(0)}$  - векторы, составленные из мольных чисел  $n_i^{(1)}$ ,  $n_i^{(2)}$ ,  $n_i^{(0)}$ ,  $i=1,2,\dots,N$  соответственно. Через  $\boldsymbol{\lambda}$  обозначен  $N$  - мерный вектор неопределенных множителей Лагранжа. Таким образом, в сущности, мы имеем полную аналогию постановки задачи с той, которую мы обсуждали в Главе 3 при исследовании химического равновесия. Следует отметить, что в случае фазового равновесия число локальных минимумов функционала (5.25) равно числу равновесных фаз. В качестве самостоятельного упражнения предлагается показать, что уравнения (5.23) получаются непосредственно из условий  $\partial L / \partial \mathbf{n}^{(1)} = 0$ ,  $\partial L / \partial \mathbf{n}^{(2)} = 0$ , и  $\partial L / \partial \boldsymbol{\lambda} = 0$ , и при этом числа  $\lambda_i$  исключаются из задачи.

Система (5.23) с учетом (5.19)-(5.20) и (5.22) является замкнутой для определения долей фаз  $W_x$ ,  $W_y$  и фазовых концентраций  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  в состоянии равновесия. Следовательно, можно найти все искомые термодинамические параметры этой задачи.

Уравнение равновесия (5.23) перепишем в виде:

$$\ln K_i + \ln \Phi_{iG}(\mathbf{x}) - \ln \Phi_{iG}(\mathbf{y}) = 0, \quad i=1,2,\dots,N \quad (5.26)$$

где

$$\Phi_{iL}(\mathbf{x}) = f_{iL}(\mathbf{x}) / P / x_i, \quad \Phi_{iG}(\mathbf{y}) = f_{iG}(\mathbf{y}) / P / y_i \quad (5.27)$$

Напомним, что явный вид функции фугитивности задано уравнением (2.21) Главы 2. В результате решения системы (5.26) совместно с уравнением (5.19), при фиксированных  $T$  и  $P$  мы получим долю равновесных фаз  $W_x$  и  $W_y$ , и их концентрации:  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ . Мы определим также молярные объемы и плотности фаз, как функции состава, температуры и давления.

## Алгоритм решения задачи

Алгоритм представляет собой итерационную процедуру, выполняющую следующую последовательность операций:

1. Задаются начальные приближения для констант фазового равновесия  $K_i$ .
2. При заданных  $K_i$  решается уравнение (5.22) относительно  $W_x$ . В результате решения получаем первое приближение для  $W_x$ , с помощью которого по формулам (5.19) и (5.20) определяются текущие значения фазовых концентраций  $x_i, y_i$ .
3. Далее, с использованием этих величин по уравнениям (5.26) находим новые приближения для  $K_i$ :  $K_i = \Phi_{iL}(\mathbf{x}) / \Phi_{iG}(\mathbf{y})$
4. С этими значениями  $K_i$  возвращаемся к п.2, и продолжаем итерации до тех пор, пока не выполнятся уравнения (5.26) с заданной точностью.

Особенности численного решения задачи определены тем, что каждый раз при вычислении функций  $\Phi_{iL}(\mathbf{x})$  и  $\Phi_{iG}(\mathbf{y})$  необходимо найти корни полинома, получаемого непосредственно из уравнения состояния:

$$Z^3 - Z^2 - Z(B^2 - B + A) - AB = 0 \quad (5.28)$$

$$Z = PV_m / RT, \quad A = a_m P / (RT)^2, \quad B = b_m P / RT,$$

через которые определяются молярные объемы фаз. В зависимости от  $T, P$  и текущего состава фаз уравнение (5.28) имеет либо три вещественных корня, либо один вещественный и два комплексно-сопряженных корня. Рассмотрим случай трех вещественных корней. Максимальный  $v_m^{\max}$  и минимальный  $v_m^{\min}$  значения этих корней определяют два крайних возможных значения молярного объема каждой из фаз, средний корень не имеет физического смысла. Следовательно, каждую фазу в зависимости от  $T$  и  $P$  и их состава можно представить в двух гипотетических состояниях, как например, "менее плотный флюид" если выбран  $v_m^{\max}$ , и "более плотный флюид", если выбран  $v_m^{\min}$ . По физическому смыслу единственным критерием выбора между корнями является значение свободной энергии Гиббса, вычисленные для двух возможных гипотетических состояний фазы. При данном составе, температуре и давлении выбирается тот корень, который дает меньшее значение энергии Гиббса. Такой подход решает проблему однозначного выбора корней.

### Условия существования решения

Пока что мы предполагали, что при выбранных значениях  $T$  и  $P$  исходная смесь состава  $z$  может быть поделена на две равновесные фазы, т.е. выходы фаз  $W_x$ ,  $W_y$  в равновесии лежат на интервале  $0 \leq W_x \leq 1$ ,  $W_y = 1 - W_x$ . Поскольку функция  $\phi$  является непрерывно убывающей функцией аргумента  $W_x$  ( $\partial\phi/\partial W_x < 0$ ), для того, чтобы решение лежало внутри интервала  $(0 \div 1)$  для равновесных значений  $K_i$  необходимо выполнение двух неравенств:

$$S_1 \equiv \sum_{i=1}^{N_S} z_i K_i > 1, \quad S_2 \equiv \sum_{i=1}^{N_S} z_i / K_i > 1 \quad (5.29)$$

[В качестве самостоятельного упражнения предлагается вывести условия (5.29) с использованием уравнения (5.22).]

Однако, может оказаться, что при заданных условиях фаза  $z$  является устойчивой гомогенной, неделимой фазой. В таком случае при выполнении итераций по описанному выше алгоритму решение на  $W_x$  будет прижиматься к одному из крайних значений.

При  $W_x \rightarrow 0$ :

$$y_i \rightarrow z_i, \quad x_i \rightarrow K_i z_i,$$

$$S_1 \rightarrow 1 + \varepsilon \quad S_2 \gg 1 \quad \text{и} \quad \phi \rightarrow \sum_i^{N_S} z_i (K_i - 1) \approx \varepsilon$$

При  $W_x \rightarrow 1$ :

$$x_i \rightarrow z_i, \quad y_i \rightarrow z_i / K_i,$$

$$S_1 \gg 1, \quad S_2 \rightarrow 1 + \varepsilon \quad \text{и} \quad \phi \rightarrow 1 - \sum_i^{N_S} z_i / K_i \approx -\varepsilon$$

где  $\varepsilon$  - малое положительное число. Поскольку  $\varepsilon$  может оказаться большим чем требуемая точность выполнения уравнения  $\phi = 0$ , мы можем не получить сходимости итерационного процесса за заданное максимальное число итераций.

Таким образом, "неудача" алгоритма прогнозирует, что выбранные значения  $T$  и  $P$  лежат **вне допустимой области, в которой может существовать двухфазность**. В связи с этим возникает новая задача: определение координат  $(T, P)$  граничных линий (фазовых границ), отделяющих области, внутри которой смесь состава  $z$  может быть поделена на равновесные фазы от других областей, в которых фазовые переходы невозможны. Расчет

фазовых границ является самостоятельной задачей прикладной термодинамики, математические модели, на основе которых выполняются такие расчеты, будут рассматриваться детально в последующих Главах. Обычно, исследование фазовых переходов предполагает, что границы области двух или многофазности уже известны, следовательно, на практике расчет фазовых границ обычно выполняется в первую очередь.

### Выбор начальных приближений

Описанный выше итерационный процесс требует задания начальных приближений  $K_i^0$  для констант равновесия. Этот этап является достаточно ответственным для выполнения итераций, поскольку для успешного старта процесса условия (5.29) должны выполняться также для начальных приближений. Обычно для смесей, содержащих надкритические и подкритические компоненты, хорошая оценка  $K_i^0$  получается по формуле:

$$K_i^0 = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[ 5.42(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (5.30)$$

где  $P_{ci}$  - критическое давление,  $T_{ci}$  - критическая температура,  $\omega_i$  - фактор ацентричности  $i$ -го компонента смеси,  $P$  – общее давление.

Формула (5.30) часто используется в приближенных расчетах для грубой оценки давления насыщенного пара чистого компонента  $p_i^0$ , если  $T < T_{ci}$ , либо для экстраполяции  $p_i^0$  в надкритическую область, если  $T > T_{ci}$ .

### Условия устойчивости равновесия

При постоянстве температуры и давления энергия Гиббса является выпуклой функцией состава смеси. Выпуклой называется функция, экстремум которой является точкой минимума. Из формулировки (5.24) задачи на минимизацию расширенного функционала Лагранжа следует, что число локальных минимумов поверхности энергии Гиббса в пространстве составов равно числу равновесных фаз. При решении системы уравнений (5.24), получаемой приравнением нулю первых производных энергии Гиббса по переменным состояниям, в сущности мы использовали условие, согласно которому в состоянии равновесия энергия Гиббса имеет экстремум.

Эти условия являются необходимыми, но недостаточными. Получив решение задачи, следует проанализировать *тип экстремума*. Учитывая сложную конфигурацию поверхности свободной энергии, не исключена ситуация, когда одна из стационарных точек итерации окажется точкой максимума. Это означало бы неустойчивое равновесие, не имеющее физического смысла. В математической формулировке диагностика типа экстремума сводится к вычислению и анализу вторых производных минимизируемого функционала. Для многокомпонентной смеси при наличии двух равновесных фаз критерии устойчивости в развернутом виде выражаются в виде матриц:

$$\mathbf{H}(\mathbf{x}) \equiv \left[ \frac{\partial^2(G/RT)}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{T,P} = \left[ \frac{\partial \ln f_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right]_{T,P} \quad (5.31)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{y}) \equiv \left[ \frac{\partial^2(G/RT)}{\partial y_i \partial y_j} \right]_{T,P} = \left[ \frac{\partial \ln f_i(\mathbf{y})}{\partial y_j} \right]_{T,P} \quad (5.32)$$

$$i=1,2,\dots,N; \quad j=1,2,\dots,N.$$

Для устойчивых равновесных фаз матрицы  $\mathbf{H}(\mathbf{x})$  и  $\mathbf{H}(\mathbf{y})$  должны быть положительно определены.

Если для расчета фугитивностей использовано выражение, выведенное из какого либо кубического уравнения состояния, то указанные матрицы являются симметричными. Следовательно, все собственные значения  $\mathbf{H}(\mathbf{x})$  и  $\mathbf{H}(\mathbf{y})$  вещественные числа. В таком случае, для выполнения требования положительной определенности матрицы необходимо и достаточно, чтобы значения минимального собственного числа было больше нуля. Следовательно, условие химической устойчивости равновесных фаз состава  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  в практических расчетах удобно выражать критериями:

$$\lambda_{\min}(\mathbf{x}) > 0 \quad \lambda_{\min}(\mathbf{y}) > 0 \quad (5.33)$$

Учитывая симметричность  $\mathbf{H}(\mathbf{x})$  и  $\mathbf{H}(\mathbf{y})$ , их собственные значения вычисляются по сравнительно простой стандартной процедуре Якоби [7].

В термодинамике условия (5.31), (5.32) обычно называют *критериями химической или диффузионной устойчивости фазы*.

Следует отметить, что условия (5.31)-(5.32) являются локальными, поскольку они могут выполняться не только для глобального минимума поверхности энергии Гиббса, но и для возможных локальных минимумов. Локальный минимум обычно имеет место в случае, когда фаза находится в т.н. *метастабильном* или относительном равновесии. К такому метастабильному состоянию можно отнести полученное в результате расчета состояние двухфазного равновесия, в то время, как данная смесь на самом деле может быть разделена на три равновесные фазы. Тогда анализ устойчивости фаз может показать устойчивость по критериям (5.31)-(5.32). В этом случае, по критериям (5.31)-(5.32) не столь очевидна возможность деления на большее число фаз. В то же время, существует метод диагностики, позволяющий отделить на плоскости  $T, P$  области, в которых равновесие является абсолютно устойчивым от областей, где возможно получить метастабильные равновесные состояния. Решение этой задачи тесно перекликается с решением задачи о фазовых границах, и будет детально рассматриваться в последующих Главах. А теперь посмотрим, каким образом формируется математическая модель трехфазного равновесия, хотя эта модель принципиально ничем не отличается от предыдущей модели.

### **Деление исходной смеси на три равновесные фазы**

В практике химической технологии, например, при фракционной конденсации исходной смеси состава  $z$ , число сосуществующих равновесных фаз, которые могут образоваться при охлаждении смеси, обычно не превышает трех: это одна газовая фаза и две несмешивающиеся жидкости. Здесь мы не обсуждаем возможность образования твердой фазы, поскольку решение такой задачи не может быть получено применением единого уравнения состояния для всех равновесных фаз. Хотя - как будет показано в последующих Главах - границы области  $T, P$  возможного образования твердой фазы мы можем прогнозировать.

Уравнения, выписанные в предыдущем разделе для двух фаз, легко обобщаются на случай образования трех фаз.

Вводим обозначения:

Количество фаз (моли):

$$L^{(1)} = \sum_i n_i^{(1)}, \quad L^{(2)} = \sum_i n_i^{(2)}, \quad L^{(3)} = \sum_i n_i^{(3)} \quad (5.34)$$

$$L^{(0)} = L^{(1)} + L^{(2)} + L^{(3)} \quad (5.35)$$

Доля фаз:

$$W^{(1)} = L^{(1)} / L^{(0)} \quad W^{(2)} = L^{(2)} / L^{(0)} \quad W^{(3)} = L^{(3)} / L^{(0)} \quad (5.36)$$

$$W^{(1)} + W^{(2)} + W^{(3)} = 1 \quad (5.37)$$

Концентрации компонентов в фазах:

$$y_i^{(1)} = n_i^{(1)} / L^{(1)} \quad y_i^{(2)} = n_i^{(2)} / L^{(2)} \quad y_i^{(3)} = n_i^{(3)} / L^{(3)} \quad (5.38)$$

Верхние индексы в приведенных выше формулах обозначают номер фазы. На этом этапе нет необходимости закрепить какой-либо индекс к типу отдельных фаз, например "газ" или "жидкость\_1", "жидкость\_2". Характеристику фаз с индексами "1" "2" и "3" мы получим в конце расчета, в виде значений молярного объема (плотности), и по этим характеристикам можно судить об идентичности фазы.

В качестве опорной выбираем одну из фаз, например, фазу с индексом "3", хотя выбор опорной фазы является произвольным. Далее, определим константы равновесия

$$K_{i1} = \frac{y_i^{(1)}}{y_i^{(3)}} \quad K_{i2} = \frac{y_i^{(2)}}{y_i^{(3)}} \quad (5.39)$$

Очевидно, что  $K_{i3} = y_i^{(3)} / y_i^{(3)} = 1$ .

*Материальный баланс*, учитывающий неизменность общего числа молей при фазовых переходах:

$$n_i^{(0)} = n_i^{(1)} + n_i^{(2)} + n_i^{(3)} \quad (5.40)$$

или

$$z_i = W^{(1)} y_i^{(1)} + W^{(2)} y_i^{(2)} + W^{(3)} y_i^{(3)} \quad (5.41)$$

Из (5.41) с учетом (5.39) концентрации выражаем через известные значения  $z_i$  и констант равновесия:

$$y_i^{(3)} = \frac{z_i}{W^{(1)} K_{i1} + W^{(2)} K_{i2} + W^{(3)}} \quad (5.42)$$

$$y_i^{(1)} = \frac{K_{i1} z_i}{W^{(1)} K_{i1} + W^{(2)} K_{i2} + W^{(3)}} \quad (5.43)$$

$$y_i^{(2)} = \frac{K_{i2} z_i}{W^{(1)} K_{i1} + W^{(2)} K_{i2} + W^{(3)}} \quad (5.44)$$

Условие равновесия фаз предполагает равенство фугитивностей  $i$ -го компонента во всех фазах  $f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = f_i^{(3)}$ , или:

$$\ln K_{i1} + \ln \Phi_{i1}(\mathbf{y}^{(1)}) - \ln \Phi_{i3}(\mathbf{y}^{(3)}) = 0 \quad (5.45)$$

$$\ln K_{i2} + \ln \Phi_{i2}(\mathbf{y}^{(1)}) - \ln \Phi_{i3}(\mathbf{y}^{(3)}) = 0 \quad (5.46)$$

Система (5.45)-(5.46) дает  $2N_S$  уравнений связи для определения  $2N_S$  неизвестных  $K_{i1}$  и  $K_{i2}$ ,  $i=1,2,\dots,N_S$ . Дополнительные связи для определения фазовых долей  $W^{(1)}$  и  $W^{(2)}$  получаем из условий:

$$\sum_i y_i^{(1)} = 1, \quad \sum_i y_i^{(2)} = 1, \quad \sum_i y_i^{(3)} = 1 \quad (5.47)$$

Отсюда, с учетом (5.37) и (5.42)-(5.44) получим уравнения для определения фазовых долей:

$$\Phi_1 \equiv \sum_i (y_i^{(1)} - y_i^{(3)}) = \sum_i \frac{z_i (K_{i1} - 1)}{1 + W^{(1)} (K_{i1} - 1) + W^{(2)} (K_{i2} - 1)} = 0 \quad (5.48)$$

$$\Phi_2 \equiv \sum_i (y_i^{(2)} - y_i^{(3)}) = \sum_i \frac{z_i (K_{i2} - 1)}{1 + W^{(1)} (K_{i1} - 1) + W^{(2)} (K_{i2} - 1)} = 0 \quad (5.49)$$

Уравнения (5.45), (5.46) и (5.48), (5.49) теперь образуют замкнутую систему для определения искомых неизвестных. Задача полностью определена.

Алгоритм решения этой задачи принципиально ничем не отличается от описанного выше алгоритма, используемого для решения задачи на двухфазное равновесие. Определенные трудности могут возникать только при выборе начальных приближений соответственно для  $K_{i1}$  и  $K_{i2}$ .

## Примеры расчета

В качестве модельной выбрана смесь, содержащая высококипящие органические соединения, легкие надкритические компоненты, аммиак и воду. Перечень индивидуальных компонентов и их основные физические характеристики представлены в таблице 5.1.

В состав исходной смеси вводим достаточно большое количество аммиака, и разделим на две равновесные фазы при  $T=425$  К,  $P=80$  атм. Состав исходной смеси и характеристика равновесных фаз представлены в таблице 5.2.

В предпоследней строке таблицы 5.2 приводятся плотности фаз, а в последней - значение критерия термодинамической устойчивости  $\lambda_{\min}$ .

Изменение энергии Гиббса при совершении фазового перехода определяется как:

$$\Delta G / RT = \sum_{j=1}^{N_p} W_j \sum_{i=1}^{N_s} y_i^{(j)} \ln f_i^{(j)} - \sum_{i=1}^{N_s} z_i \ln f_i^{(0)} \quad (5.50)$$

Индекс  $j$  относится к фазе, индекс  $i$  к компоненту, индекс "0" к исходной смеси,  $N_p$  - число фаз. Учитывая, что в равновесии фугитивности каждого  $i$  го компонента во всех фазах равны, (обозначим их через  $f_i^*$ ,  $i=1,2,\dots,N_s$ ), формула (5.50) упрощается

$$\Delta G / RT = \sum_{i=1}^{N_s} z_i (\ln f_i^* - \ln f_i^{(0)}) \quad (5.51)$$

Очевидно, что фазовый переход возможен только тогда, когда  $\Delta G / RT < 0$ .

Таблица 5.1. Компоненты модельной смеси

Название	Формула	$T_{пл}$ , К	$T_{кип}$ , К	$T_c$ , К	$P_c$ , атм
Азот	$N_2$	63.3	77.4	125.2	33.5
Диоксид углерода	$CO_2$	194.7	215.6	304.2	72.8
Аммиак	$NH_3$	195.4	239.7	405.6	111.3
Вода	$H_2O$	273.2	373.2	647.3	217.6
Толуол	$C_7H_8$	178.0	383.8	520.0	40.6
4-метилпиридин	$C_6H_7N$	267.0	457.5	699.0	52.4
Бензальдегид	$C_7H_6O$	215.0	452.0	695.0	45.0
1-метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	242.7	517.8	772.0	35.2

Данные таблицы 5.2 показывают, что исходная смесь при заданных  $T$  и  $P$  является термодинамически неустойчивой ( $\lambda_{\min} < 0$ ) плотной фазой (жидкостью). При делении на фазы образуется новая плотная фаза (жидкость) и легкая фаза (газ). При этом произошла концентрация органики в плотной фазе а более летучих компонентов в газовой фазе. Образовавшиеся фазы термодинамически устойчивы по критерию локальной устойчивости  $\lambda_{\min} > 0$ . При включении третьей фазы в расчет доля этой фазы на итерациях сходится к нулю, следовательно, двухфазное состояние является глобально устойчивым состоянием.

Таблица 5.2  
Характеристика исходной смеси №1 и равновесных фаз  
T=425 К, P=80 атм

Комп.	Исх. Смесь	Фаза 1	Фаза 2
N <sub>2</sub>	0.0300	0.0046	0.0455
CO <sub>2</sub>	0.0500	0.0239	0.0659
NH <sub>3</sub>	0.7300	0.5963	0.8114
H <sub>2</sub> O	0.0200	0.0327	0.0123
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	0.0500	0.1240	0.0049
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.1000	0.1680	0.0586
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.0100	0.0246	0.0011
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0.0100	0.0258	0.0040
W	1.0000	0.3785	0.6215
ρ, г/л	633.99	541.29	75.78
λ <sub>min</sub>	-0.3686	0.6433	0.4160

Далее, составим модельную смесь №2 из модельной смеси №1, поменяем местами концентрации воды и аммиака. Полученную таким образом смесь при T=425К и P=80 атм делим на две и три равновесные фазы. Результаты представлены в таблице 5.3.

Таблица 3.  
Характеристика исходной смеси №2 и равновесных фаз  
T=425 К, P=80 атм

Комп.	Исх. смесь	Две фазы		Три фазы:		
		Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
N <sub>2</sub>	0.0300	0.0045	0.3989	0.0254	0.0002	0.4377
CO <sub>2</sub>	0.0500	0.0334	0.2910	0.9690	0.0037	0.3314
NH <sub>3</sub>	0.0200	0.0188	0.0379	0.0389	0.0076	0.0542
H <sub>2</sub> O	0.7300	0.7724	0.1166	0.3300	0.9864	0.0899
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	0.0500	0.0533	0.0016	0.1506	0.0019	0.0027
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.1000	0.0963	0.1530	0.2965	0.0002	0.0833
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.0100	0.0106	0.0006	0.0307	0.0001	0.0006
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0.0100	0.0107	0.0004	0.0309	0.0000	0.0002
W	1.0000	0.9354	0.0646	0.3230	0.6275	0.0495
ρ, г/л	679.77	690.14	109.04	695.71	982.69	93.32
λ <sub>min</sub>	-0.5085	-0.5438	0.4451	0.4080	0.7979	0.6261
ΔG / RT		-0.02886		-0.1718		

Характерным результатом расчета двухфазного равновесия при данных условиях является неустойчивость плотной фазы 1 ( $\lambda_{\min} < 0$ ), в которой сконцентрировано основное количество воды. Следовательно, стационарной точкой итерационного процесса оказался один из максимумов поверхности энергии Гиббса. Интересно отметить при этом незначительное изменение энергии, что также свидетельствует о "незавершенности" процесса. Такой результат, очевидно является неприемлемым, поскольку он однозначно говорит о необходимости деления смеси на три фазы. Подключением в модель третьей фазы позволило получить три локально устойчивых фазы - две жидких и одну газовую. Интересно отметить, что в случае трехфазного равновесия резко уменьшилось значение  $\Delta G / RT$ .

Далее, используем исходную смесь, состав которой приведен в таблице 5.3, и снизим температуру до 325К. Результаты деления смеси на две и три равновесные фазы представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4.  
Характеристика исходной смеси №2 и равновесных фаз  
T=325 К, P=80 атм

Комп.	Исх. смесь	Две фазы		Три фазы:		
		Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
N <sub>2</sub>	0.0300	0.1052	0.0000	0.0401	0.0000	0.7343
CO <sub>2</sub>	0.0500	0.1728	0.0011	0.1667	0.0011	0.2306
NH <sub>3</sub>	0.0200	0.0548	0.0061	0.0576	0.0064	0.0213
H <sub>2</sub> O	0.7300	0.0705	0.9927	0.0791	0.9925	0.0025
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	0.0500	0.1754	0.0000	0.1934	0.0000	0.0001
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.1000	0.3510	0.0000	0.3858	0.0000	0.0112
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.0100	0.0351	0.0000	0.0387	0.0000	0.0000
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0.0100	0.0351	0.0000	0.0387	0.0000	0.0000
W	1.0000	0.2849	0.7151	0.2584	0.7148	0.0267
$\rho$ , г/л	789.22	810.33	951.85	825.28	951.78	100.37
$\lambda_{\min}$	-1.5254	0.4205	0.9469	0.5456	0.9460	0.7853
$\Delta G / RT$		-0.61817		-0.62813		

Данные этой таблицы примечательны тем, что при температуре 325K смесь поделилась первоначально на две локально устойчивые жидкие фазы. Одна из фаз состоит практически из чистой воды с незначительными примесями других компонентов. В другой фазе сконцентрированы в основном органические примеси. В принципе можно было бы этот результат принять к сведению. В то же время, там где мы имеем две жидкие фазы, обязана присутствовать и газовая фаза. Высокое содержание азота и диоксида углерода в органической фазе приводит также к подозрению о метастабильности этой фазы. Действительно, включением трех фаз в модель была получена газовая фаза, состоящая преимущественно из азота и диоксида углерода, с выходом 2.67 %. Энергия Гиббса при переходе от двухфазной системы к трехфазной уменьшилась незначительно, следовательно, расположение локального минимума достигнутого при расчете двухфазного равновесия и глобального минимума трехфазного равновесия в данном случае очень близки друг к другу.

## **Заключение**

Вышеизложенные примеры иллюстрируют некоторые важные особенности фазовых переходов, существование устойчивых, метастабильных и неустойчивых состояний равновесия. Исходные смеси, в зависимости от химического состава, в зависимости от соотношения в них подкритических и надкритических компонентов, а также в зависимости от присутствия жидких веществ с ограниченной взаимной растворимостью, показывают большое многообразие особенностей при фазовых переходах.

В этой главе был затронут также вопрос о необходимости знания фазовых границ ( $T, P, V$ ), с помощью которых можно однозначно определить области, в которых смесь заданного состава является абсолютно устойчивой, неделимой гомогенной смесью, области, в которых данная смесь обладает относительной (метастабильной) устойчивостью, и наконец, области абсолютной неустойчивости смеси. Для многих химико-технологических задач важное значение имеет также расчет критических параметров смеси.

В следующих Главах будем исследовать вопросы построения фазовых диаграмм. Предлагаются формулировки математических моделей, приводятся сведения о численных алгоритмах решения уравнений моделей. В пределах данного курса предлагаемый материал будет представлен несколько

конспективно, и для факультативного изучения. Выполнение расчетов по определению фазовых границ, границ устойчивости и критических параметров смеси можно считать "высшим пилотажем" специалиста в области математического моделирования, в полной мере они осваиваются уже в ходе практической деятельности. В то же время, суть моделей, подходы к решению поставленных задач полезно познать для общего образования. Приобретенные основы помогут молодому специалисту при необходимости освоить и "высший пилотаж".

### Упражнения с программой Phase Eq



Phase\_Eq.Ink

Дополнительные примеры можно исследовать с помощью прилагаемой к Учебнику учебной программы Phase Eq.

### Литература

1. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
2. *Anderson T.F., Prausnitz J.M.* Computational methods for high pressure phase equilibria and other fluid phase properties calculation using a partition function. 2. Mixtures. // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1980. V19. № 1. P. 9-14.
3. *Long X. Nghiem, Yau-Kun Li* Computation of Multiphase Equilibrium Phenomena with an Equation of State. // *Fluid Phase Equilibria*, 1984. V. 17. P77-95.
4. Prausnitz J.M., Eckert C.A., Orye R.V., O'Connell J.P. Computer Calculations for Multicomponent Vapour-Liquid Equilibria. Department of Chemical Engineering University of California at Berkeley. 1971.
5. *Ермакова А., Аникеев В.И., Гудков А.В.* Термодинамический анализ фазовых состояний продуктов синтеза по реакции Фишера-Тропша. // *Журнал прикладной химии*. 1998. т.71. № 12. с.
6. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Госхимиздат, 1952.
7. *Shoup T.E.* A Practical Guide to Computer Methods for Engineers. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1979.

## Глава 6

### Химическое и фазовое равновесие.

Обсуждаемая в настоящей Главе проблема касается гетерогенных систем, состоящих из двух или более фаз, при протекании химической реакции в одной из них. Реакции сопровождаются фазовыми превращениями, сопровождаемыми переходом компонентов из одной фазы в другую. Если реакции обратимы, то в системе может установиться одновременно химическое и фазовое равновесие. Знание состава и количества равновесных фаз, распределение компонентов между фазами, является первостепенно важным для расчета химического реактора, организации последующих стадий технологического процесса, таких как разделение, рециклы, утилизация непрореагировавших веществ и др.

Таким образом, расчет одновременного фазового и химического равновесия является необходимым этапом математического моделирования двухфазных реакторов.

#### Общая постановка задачи

Для вывода критериев совместного химического и фазового равновесия используем следующие обозначения

$n_i^k$  - число молей  $i$ -го компонента в  $k$ -ой фазе,

$\mu_i^k$  - химический потенциал  $i$ -го компонента в  $k$ -ой фазе,

$n_i^0$  - начальное число молей  $i$ -го компонента в системе,

$X_j$  - координата  $j$ -ой независимой реакции, протекающей в системе,

$N_R$  - число независимых химических реакций,

$N_p$  - число фаз,

$N$  - число компонентов.

Суммарное количество молей каждого компонента в системе определяется с помощью балансовых соотношений:

$$n_i = \sum_{k=1}^{N_p} n_i^k = n_i^0 - \sum_{j=1}^{N_R} z_{ji} X_j \quad (6.1)$$

Далее, определим суммарную энергию Гиббса  $G$ :

$$G = \sum_{k=1}^{N_p} \sum_{i=1}^N n_i^k \mu_i^k \quad (6.2)$$

В состоянии равновесия при постоянных температуре и давлении  $G$  достигает минимальное значение из всех возможных значений, совместимых со стехиометрией реакций. Определение всех мольных чисел  $n_i^k$  во всех фазах в равновесии является задачей минимизации  $G$  с ограничениями, заданными уравнениями (6.1). Общепринятым способом решения этой задачи является применение метода Лагранжа с множителями Лагранжа  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$ . Составим расширенный функционал:

$$L = \sum_{k=1}^{N_p} \sum_{i=1}^N n_i^k \mu_i^k + \sum_{i=1}^N \lambda_i \left\{ \sum_{k=1}^{N_p} n_i^k - n_i^0 - \sum_{j=1}^{N_R} z_{ji} X_j \right\} \rightarrow \min \quad (6.3)$$

Мы должны найти все значения  $X_1, X_2, \dots, X_{N_R}$ ,  $n_i^k$ ,  $i=1,2,\dots,N$ ,  $k=1,2,\dots,N_p$  в точке минимума  $L$ .

Приравнивая нулю частные производные  $L$  по всем мольным числам получим:

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial L}{\partial n_1^1} = \mu_1^1 + \lambda_1 = 0 & \frac{\partial L}{\partial n_1^2} = \mu_1^2 + \lambda_1 = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial n_2^1} = \mu_2^1 + \lambda_2 = 0 & \frac{\partial L}{\partial n_2^2} = \mu_2^2 + \lambda_2 = 0 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \frac{\partial L}{\partial n_N^1} = \mu_N^1 + \lambda_N = 0 & \frac{\partial L}{\partial n_N^2} = \mu_N^2 + \lambda_N = 0 \end{array}$$

и.т.д. для всех фаз.

Из этой серии равенств мы имеем одну важную информацию:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{N_p} = -\lambda_i \quad i=1,2, \dots, N \quad (6.4)$$

Уравнения (6.4) говорят о том, что в условиях равновесия в многофазной системе с множеством химических реакций должны выполняться условия фазового равновесия для каждого компонента.

Другую серию уравнений, или критерии равновесия мы получаем приравниванием нулю производных  $L$  по переменным  $X_j$ :

$$\frac{\partial L}{\partial X_j} = \sum_{i=1}^N \lambda_i z_{ji} = 0 \quad (6.5)$$

Учитывая равенство (6.4) получим:

$$\frac{\partial L}{\partial X_j} = \sum_{i=1}^N z_{ji} \mu_i^k = 0 \text{ для всех фаз, } k=1,2, \dots, N_p. \quad (6.6)$$

Здесь  $z_{ji}$  - элементы стехиометрической матрицы,  $j=1,2,\dots,N_R$ ,  $i=1,2,\dots,N$ .

Система (6.6) говорит о том, что в случае равновесия в многофазной системе с множеством химических реакций условия химического равновесия должны быть выполнены в каждой из фаз. Действительно, поскольку в фазовом равновесии химический потенциал каждого компонента является той же самой величиной в каждой фазе, то уравнение (6.6) выполняется для каждой из фаз.

И, наконец, вычислим производные  $L$  по всем  $\lambda_i$ . Этим самым мы получаем систему уравнений материального баланса, определяемую формулой (6.1).

#### ***Итоги приведенных выше рассуждений***

1. В случае совместного химического и фазового равновесия условия фазового равновесия должны быть выполнены для всех компонентов в каждой из фаз.
2. Вследствие этого в каждой фазе при этом должны быть выполнены условия химического равновесия. Это конечно не означает, что мольные доли компонентов должны быть равными в каждой из фаз.

Решение представленной выше задачи в самом общем виде представляет собой одну из наиболее сложных задач прикладной термодинамики. Анализ современной литературы [1-4] показывает, что эта проблема в большей степени занимает математиков, чем химиков-технологов. В литературе можно найти "глобальные" постановки задачи для произвольного числа и характера фаз, (жидкие, твердые, газообразные), присутствующих в реагирующей системе. Методы и алгоритмы усложняются определением числа и характера фаз, которые действительно участвуют в конкретном процессе. В то же время, практически отсутствуют примеры решения и анализа простых, в большей степени привязанных к практике задач.

В настоящей Главе предлагается новый, упрощенный подход [5] к построению модели совместного химического и фазового равновесия, а также эффективный численный метод решения задачи.

## Упрощенная (феноменологическая) модель фазового и химического равновесия

Автор придерживается такого мнения, что модели фазового и химического равновесия имеют право быть частными, соответствующими конкретной цели расчета. В таком случае они станут более "user friends" - дружественными для пользователя.

Частный характер рассматриваемой задачи заключается в том, что ограничиваемся двумя флюидными фазами. Обратимые химические реакции протекают только в одной из фаз, в принципе любая из двух фаз может быть выбран реакционной фазой. К описанию фазового и химического равновесия в таких системах используем простую феноменологическую модель, *согласно которой фазовое равновесие рассматривается как специальный, частный случай химического равновесия*. Физический фазовый переход (перенос вещества из одной фазы в другую) представим как такую "обратимую химическую реакцию", в которой "вступающие в реакцию" и "образующиеся" компоненты - это одни и те же молекулярные соединения. Например, уравнение "реакций" конденсации паров метанола и растворения в жидкости газообразного СО запишутся следующим образом:



Несмотря на то, что в этих фиктивных реакциях на правой и левой стороне равенств (6.7) и (6.8) находятся одни и те же молекулярные соединения, для дальнейшей формализации задачи в списке компонентов примем их разными, обозначив соответственно, как  $V_{iL}$  и  $V_{iG}$ ,  $i=1,2,\dots,N$ , где  $N$  - число компонентов. С учетом этого предположения  $V_{iL}$  и  $V_{iG}$  расположим в  $2 \times N$ -мерном векторе-столбце:

$$\mathbf{V} = [V_{1L}, V_{2L}, \dots, V_{NL}, V_{1G}, V_{2G}, \dots, V_{NG}]^T \quad (6.9)$$

Далее, предположим, что настоящие химические реакции протекают в одной из фаз, например, в жидкой фазе. Число возможных стехиометрически независимых истинных реакций между  $N$  компонентами системы (напомним, что в газожидкостных системах все компоненты присутствуют в обеих фазах), обозначим через  $N_R$ . Тогда уравнение каждой  $j$ -ой реакции запишется в виде:

$$\sum_{i=1}^N Z_{ji}^R B_{iL} = 0, \quad j=1,2,\dots,N_R, \quad (6.10)$$

или в общей форме

$$\mathbf{Z}^R \mathbf{B}_L = \mathbf{0} \quad (6.11)$$

где  $\mathbf{B}_L$  - вектор, содержащий первые  $N$  элементов вектора  $\mathbf{B}$ . Через  $\mathbf{Z}^R$  обозначена матрица стехиометрических коэффициентов химических реакций с элементами  $Z_{ji}^R$ ,  $j=1,2,\dots,N_R$ ,  $i=1,2,\dots,N$ . Таким образом, размерность матрицы  $\mathbf{Z}_{ji}^R$  равна  $N_R \times N$ , а верхний индекс "R" указывает на то, что речь идет об истинных реакциях.

Аналогичный формализм применяется для фиктивных реакций, обусловленных фазовыми переходами. Общее уравнение этих реакций запишется в виде:

$$\mathbf{Z}^M \mathbf{B} = \mathbf{0} \quad (6.12)$$

Здесь  $\mathbf{Z}^M$  обозначает матрицу стехиометрических коэффициентов фиктивных реакций, размерность матрицы равна  $N \times 2N$ . Матрица имеет простой вид, поскольку фиктивные реакции типа (6.7) и (6.8) протекают с единичными стехиометрическими коэффициентами:

$$\mathbf{Z}^M = \begin{bmatrix} -\mathbf{I} & \mathbf{I} \end{bmatrix} \quad (6.13)$$

где  $\mathbf{I}$  - единичная матрица размером  $N \times N$ .

С учетом введенных обозначений общая формула всех реакций (истинных и фиктивных) примет компактный вид:

$$\mathbf{Z} \times \mathbf{B} = \mathbf{0} \quad (6.14)$$

$\mathbf{Z}$  означает составную матрицу размерностью  $(N_R + N) \times 2N$ :

$$\mathbf{Z} = \begin{bmatrix} \mathbf{Z}^R & \mathbf{0} \\ -\mathbf{I} & \mathbf{I} \end{bmatrix}, \quad (6.15)$$

где  $\mathbf{0}$  - нулевая матрица размером  $N_R \times N$ . Если предположить, что реакционной фазой является не жидкая, а газовая фаза, то в формуле (6.15) матрицы  $\mathbf{Z}^R$  и  $\mathbf{0}$  следует поменять местами.

Ранг матрицы  $\mathbf{Z}$  всегда равен  $(N_R + N)$ , поскольку в число истинных реакций включены только стехиометрически независимые реакции, а число

независимых фазовых переходов (фиктивных реакций) совпадает с числом компонентов  $N$ .

Далее, определим  $N$ -мерные векторы мольных чисел компонентов в жидкой и газовой фазе:

$$\mathbf{n}_L = [n_{1L}, n_{2L}, \dots, n_{NL}]^T, \quad \mathbf{n}_G = [n_{1G}, n_{2G}, \dots, n_{NG}]^T \quad (6.16)$$

и составной вектор

$$\mathbf{n} = [\mathbf{n}_L, \mathbf{n}_G]^T \quad (6.17)$$

Важным моментом данной постановки является то, что введением новых переменных  $X_j$ , ( $j=1, 2, \dots, N+N_R$ ), называемых координатами реакций, задача в плане численного алгоритма нахождения равновесных составов полностью сведена к задаче, рассмотренной детально в Главе 4.

Покомпонентный материальный баланс в системе запишется в виде:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^{N+N_R} Z_{ji} X_j \quad (6.18)$$

или в векторной форме

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0 + \mathbf{Z}^T \mathbf{X} \quad (6.19)$$

где через  $\mathbf{X}$  обозначен  $N+N_R$  мерный вектор-столбец с компонентами  $X_j$ .

Верхним индексом "0" в формулах (6.18)-(6.19) обозначены заданные мольные числа компонентов в исходном неравновесном состоянии.

В состоянии фазового и химического равновесия суммарная энергия Гиббса, записанная для двух фаз, должна быть минимальной:

$$G(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^N n_{iL} \mu_{iL} + \sum_{i=1}^N n_{iG} \mu_{iG} \rightarrow \min \quad (6.20)$$

где  $n_{iL}$  и  $n_{iG}$  выражаются с помощью формулы (6.18) с учетом (6.16) и (6.17) как функции искомых координат реакций  $\mathbf{X}$ .

Для общего случая неидеальных систем химический потенциал  $i$ -го компонента смеси выражается следующим образом:

$$\mu_{iG} = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{f_{iG}(T, P, \mathbf{y})}{P^0}, \quad \mu_{iL} = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{f_{iL}(T, P, \mathbf{x})}{P^0} \quad (6.21)$$

$$i=1, 2, \dots, N,$$

где  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{x}$  -  $N$  мерные векторы-столбцы мольных долей компонентов в газе и жидкости соответственно.  $\mu_{iL}$  и  $\mu_{iG}$  означают химические потенциалы  $i$ -го компонента в жидкой и газовой фазе,  $\mu_i^0$  - стандартный химический потенциал чистого  $i$ -го компонента при температуре системы и стандартном давлении  $P^0=1$  атм. Функции фугитивности  $f_{iL}(T, P, \mathbf{x})$  и  $f_{iG}(T, P, \mathbf{y})$  вычисляются с использованием известных уравнения состояния, например, Редлиха-Квонга-Соаве (РКС), по методике, детально описанной в Главе 2.

Условия минимума  $G(\mathbf{X})$  получаем из соотношений:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) \equiv \frac{\partial G}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial G}{\partial \mathbf{n}} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{Z}\boldsymbol{\mu} = \mathbf{0}, \quad (6.22)$$

где

$$\mathbf{X} = [X_1, X_2, \dots, X_{N_R+N}]^T \quad (6.23)$$

$$\boldsymbol{\mu} = [\mu_{1L}, \mu_{2L}, \dots, \mu_{NL}, \mu_{1G}, \mu_{2G}, \dots, \mu_{NG}]^T \quad (6.24)$$

Условия (6.22) дают  $N_R + N$  связей в виде нелинейных алгебраических уравнений на соответствующие  $N_R + N$  неизвестных значений компонент вектора  $\mathbf{X}$ . Совместное решение системы алгебраических уравнений (6.22) - с учетом уравнений (6.19) позволяет найти искомые значения координат реакций в равновесии. Подстановка найденного решения  $\mathbf{X}^{eq}$  в уравнение (6.19) однозначно определяет мольные числа  $\mathbf{n}_L^{eq}$  и  $\mathbf{n}_G^{eq}$ , удовлетворяющие одновременному химическому и фазовому равновесию при заданных значениях  $\mathbf{n}_L^0$  и  $\mathbf{n}_G^0$ , следовательно, задача является замкнутой.

Если решение  $\mathbf{n}_L^{eq}$  и  $\mathbf{n}_G^{eq}$  найдено, то оно определяет координаты двух локальных минимумов на поверхности энергии Гиббса в пространстве переменных  $\mathbf{n}$ . Указанные точки минимума лежат на общей касательной плоскости, наклон которой определен равновесными значениями химических потенциалов каждого  $i$ -го компонента, равных между собой в обеих фазах:  $\mu_{iL} = \mu_{iG}$ .

### Метод решения задачи

Как отмечалось выше, численный алгоритм решения задачи (6.22) полностью совпадает с алгоритмом, детально описанным в Главе 4. Метод

требует вычисления матрицы производных  $\mathbf{F}_X \equiv \partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{X}$ , выражаемой формулой:

$$\mathbf{F}_X = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{n}} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{Z} \times \mathbf{H} \times \mathbf{Z}^T - \frac{1}{S} \sigma \sigma^T, \quad (6.25)$$

где  $\sigma$  -  $N_R + N$  - мерный вектор-столбец с элементами  $\sigma_i = \sum_{j=1}^N Z_{i,j}$ ,  $i=1,2,\dots,N_R+N$ ,

$S = \sum_{j=1}^{N_s} n_j = S^0 + \langle \sigma, \mathbf{X} \rangle$ , знак  $\langle, \rangle$  означает скалярное произведение векторов,  $S^0$

- сумма молей исходной смеси.

Матрица  $\mathbf{H}$  в формуле (6.25) представляет собой составную матрицу:

$$\mathbf{H} \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{H}_L & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_G \end{bmatrix} \quad (6.26)$$

где  $\mathbf{H}_L$  и  $\mathbf{H}_G$  - матрицы размером  $N \times N$ ,  $\mathbf{0}$  - нулевая матрица размером  $N \times N$ .

Элементы  $\mathbf{H}_L$  составляют производные  $\partial \ln f_{iL}(\mathbf{x}) / \partial n_{jL}$ , а элементы  $\mathbf{H}_G$  равны

$\partial \ln f_{iG}(\mathbf{y}) / \partial n_{jG}$ ,  $i=1,2,\dots,N$ ,  $j=1,2,\dots,N$ . Производные могут быть вычислены в

аналитической форме с использованием явного вида функций  $f_{iL}$  и  $f_{iG}$ .

Матрицы  $\mathbf{H}_L$  и  $\mathbf{H}_G$  симметричны, и их положительная определенность является необходимым и достаточным условием существования и единственности решения.

### Пример расчета фазового и химического равновесия

Ниже приводится пример, иллюстрирующий детали построения модели фазового и химического равновесия, и результаты решения уравнений модели.

Рассмотрим реакцию синтеза метанола в жидкой фазе из CO и H<sub>2</sub> [6]. Реакция проводится в области температур 500-570K, под давлением 20-60 атм. Исходные компоненты CO и H<sub>2</sub> поступают в реактор в виде газов, растворяются в жидком растворителе, в котором суспендирован мелкозернистый катализатор, и вступают в химическую реакцию. Продукты реакции и непрореагировавшие газы на выходе из реактора распределены по обеим фазам. Обычно в реакционную смесь добавляют также CO<sub>2</sub>, таким образом, в системе можно рассматривать две независимые химические реакции ( $N_R=2$ ):

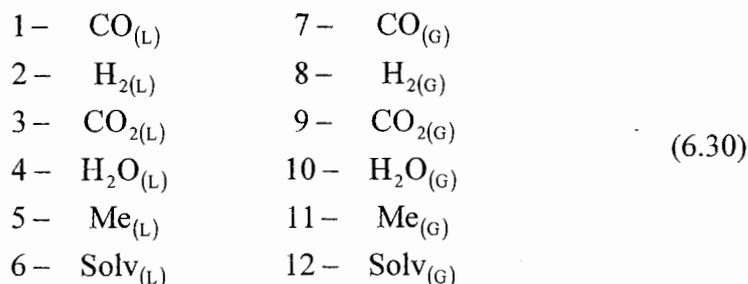




Число компонентов  $N$  в системе - с учетом инертного растворителя - равно 6. Фазовые переходы всех компонентов - участников реакций (6.27) (6.28) и инертного растворителя - представим в виде фиктивных реакций типа



Далее, для формирования вектора компонентов  $\mathbf{V}$  присвоим компонентам индексы:



где Solv - инертный растворитель, Me - метанол. Очевидно, что порядок представления компонентов в списке является произвольным.

В соответствии с выбранной нумерацией компонентов составим стехиометрическую матрицу  $\mathbf{Z}$ , представленную в таблице 6.1.

**Таблица 6.1.**  
Стехиометрическая матрица  $\mathbf{Z}$

$\text{CO}_{(L)}$	$\text{H}_{2(L)}$	$\text{CO}_{2(L)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(L)}$	$\text{Me}_{(L)}$	$\text{Solv}_{(L)}$	$\text{CO}_{(G)}$	$\text{H}_{2(G)}$	$\text{CO}_{2(G)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(G)}$	$\text{Me}_{(G)}$	$\text{Solv}_{(G)}$
-1	-2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
-1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
0	-1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
0	0	-1	0	0	0	0	0	1	0	0	0
0	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	0	0
0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	0
0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	1

Исходя из условий, согласно которым исходное сырье находится в состоянии газа, а растворитель в виде жидкости, определим начальные мольные числа, в предположении о стехиометрическом соотношении  $\text{CO}:\text{H}_2$ .  $\text{CO}_2$  обычно добавляют в количестве 5-10% [6]:

Жидкая фаза	Газовая фаза		
$n_{1L}^0 = 0$	$n_{1G}^0 = 1$	CO	
$n_{2L}^0 = 0$	$n_{2G}^0 = 2$	H <sub>2</sub>	
$n_{3L}^0 = 0$	$n_{3G}^0 = 0.2$	CO <sub>2</sub>	
$n_{4L}^0 = 0$	$n_{4G}^0 = 0$	H <sub>2</sub> O	
$n_{5L}^0 = 0$	$n_{5G}^0 = 0$	Me	
$n_{6L}^0 = 1$	$n_{6G}^0 = 0$	Solv	(6.31)

Количество растворителя в данном примере выбрано произвольно.

Далее, каждой  $j$ -ой строке матрицы  $Z$  присвоим соответствующие координаты реакций  $X_j$ , и составим уравнения баланса:

Жидкая фаза:	Газовая фаза:	
$n_{1L} = n_{1L}^0 - X_1 + X_2 - X_3$	$n_{1G} = n_{1G}^0 + X_3$	
$n_{2L} = n_{2L}^0 - 2X_1 - X_2 - X_4$	$n_{2G} = n_{2G}^0 + X_4$	
$n_{3L} = n_{3L}^0 - X_2 - X_5$	$n_{3G} = n_{3G}^0 + X_5$	
$n_{4L} = n_{4L}^0 + X_2 - X_6$	$n_{4G} = n_{4G}^0 + X_6$	
$n_{5L} = n_{5L}^0 + X_1 - X_7$	$n_{5G} = n_{5G}^0 + X_7$	
$n_{6L} = n_{6L}^0 - X_8$	$n_{6G} = n_{6G}^0 + X_8$	
-----		
$S_L = \sum_{i=1}^N n_{iL}^0 - 2X_1 - \sum_3^8 X_i$	$S_G = \sum_{i=1}^N n_{iG}^0 + \sum_3^8 X_i$	(6.32)

Сумма молей равна  $S = S_L + S_G = S^0 - 2X_1$ , где  $S^0 = S_L^0 + S_G^0$ . Реакция (6.27) идет с уменьшением числа молей, и очевидно, что суммарное уменьшение числа молей в системе зависит также от степени завершенности этой реакции, т.е. от координаты  $X_1$ .

### Уравнения модели

Они громоздки, однако для более ясного представления структуры уравнений выпишем их в развернутом виде

$$F_1 = -\ln K_{T1} + \ln \frac{n_{5L}^0 + X_1 - X_7}{(n_{1L}^0 - X_1 + X_2 - X_3)(n_{2L}^0 - 2X_1 - X_2 + X_4)^2} +$$

$$+ \ln \frac{\Phi_{5L}}{\Phi_{1L} \Phi_{2L}^2} - 2 \ln P - 2 \ln S_L = 0 \quad (6.33)$$

$$F_2 = -\ln K_{T2} + \ln \frac{(n_{4L}^0 + X_2 - X_6)(n_1^0 - X_1 + X_2 - X_3)}{(n_{3L}^0 - X_2 - X_5)(n_{2L}^0 - 2X_1 - X_2 - X_4)} + \ln \frac{\Phi_{4L} \Phi_{1L}}{\Phi_{3L} \Phi_{2L}} = 0 \quad (6.34)$$

$$F_3 = \ln \frac{n_{1G}^0 + X_3}{n_{1L}^0 - X_1 + X_2 - X_3} + \ln \frac{\Phi_{1G}}{\Phi_{1L}} + \ln \frac{S_L}{S_G} = 0 \quad (6.35)$$

$$F_4 = \ln \frac{n_{2G}^0 + X_4}{n_{2L}^0 - 2X_1 - X_2 - X_4} + \ln \frac{\Phi_{2G}}{\Phi_{2L}} + \ln \frac{S_L}{S_G} = 0 \quad (6.36)$$

$$F_5 = \ln \frac{n_{3G}^0 + X_5}{n_{3L}^0 - X_2 - X_5} + \ln \frac{\Phi_{3G}}{\Phi_{3L}} + \ln \frac{S_L}{S_G} = 0 \quad (6.37)$$

$$F_6 = \ln \frac{n_{4G}^0 + X_6}{n_{4L}^0 + X_2 - X_6} + \ln \frac{\Phi_{4G}}{\Phi_{4L}} + \ln \frac{S_L}{S_G} = 0 \quad (6.38)$$

$$F_7 = \ln \frac{n_{5G}^0 + X_7}{n_{5L}^0 + X_1 - X_7} + \ln \frac{\Phi_{5G}}{\Phi_{5L}} + \ln \frac{S_G}{S_L} = 0 \quad (6.39)$$

$$F_8 = \ln \frac{n_{6G}^0 + X_8}{n_{6L}^0 - X_8} + \ln \frac{\Phi_{6G}}{\Phi_{6L}} + \ln \frac{S_L}{S_G} = 0 \quad (6.40)$$

где

$$\Phi_{iG} = \Phi_{iG}(\mathbf{y}, T, P) = f_{iG}(\mathbf{y}, T, P) / P / y_i, \text{ и}$$

$$\Phi_{iL} = \Phi_{iL}(\mathbf{x}, T, P) = f_{iL}(\mathbf{x}, T, P) / P / x_i,$$

$$i=1,2,\dots,N.$$

В формулах (6.27) и (6.28)  $\ln K_{Tj}$   $j=1,2$  определены как  $\sum_{i=1}^N Z_{ji}^R \mu_i^0$ . Эти формулы

выражают условия фазового и химического равновесия, вытекающие из первых двух уравнений системы (6.16), при  $N_R=2$ . Уравнения (6.35)-(6.40) выражают условия фазового равновесия:

$$\ln f_{iL}(\mathbf{x}) - \ln f_{iG}(\mathbf{y}) = 0, \text{ или} \quad (6.41)$$

$$\ln \Phi_{iL}(\mathbf{x}) + \ln(n_{iL}/S_L) - \ln \Phi_{iG}(\mathbf{y}) - \ln(n_{iG}/S_G) = 0 \quad (6.36)$$

при  $i=1,2,\dots,N$ ,  $N=6$ . Элементы векторов мольных долей  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  выражены как  $x_i = n_{iL}/S_L$ ,  $y_i = n_{iG}/S_G$ ,  $n_{iL}$ ,  $n_{iG}$ ,  $S_L$  и  $S_G$  определены формулами (6.26) как функции переменных  $X_j$ ,  $j=1,2,\dots,N_R+N$ .

Система уравнений (6.27)-(6.34) относительно неизвестных значений  $X_j$ , решается методом возмущений, детально описанным в Главе 4.

## Результаты расчета

Детальное обсуждение особенностей химического и фазового равновесия приводится на примере, полученном при  $T=523\text{K}$ ,  $P=50$  атм., и указанном выше начальном составе неравновесной смеси. В качестве инертного растворителя используется высококипящий углеводород  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  с нормальной температурой кипения  $556.8\text{K}$ . В указанных условиях все компоненты реакционной смеси - кроме растворителя и воды - являются надкритическими.

В таблице 6.2 приводятся значения  $X_j^{\text{eq}}$  в состоянии химического и фазового равновесия, полученные решением системы уравнений (6.27)-(6.34).

**Таблица 6.2**  
Координаты реакций в равновесии  
 $T=523\text{ K}$ ,  $P=50$  атм.

$X_1^{\text{eq}}$	$X_2^{\text{eq}}$	$X_3^{\text{eq}}$	$X_4^{\text{eq}}$	$X_5^{\text{eq}}$	$X_6^{\text{eq}}$	$X_7^{\text{eq}}$	$X_8^{\text{eq}}$
0.6625	0.0067	-0.7070	-1.4233	-0.0535	0.0037	0.3513	0.0481

Отрицательные значения  $X_3^{\text{eq}}$ ,  $X_4^{\text{eq}}$ ,  $X_5^{\text{eq}}$  говорят о том, что фазовые переходы (фиктивные реакции типа (6.29)) для  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  идут не слева направо, а справа налево, поскольку, согласно начальным данным, эти компоненты первоначально находятся в газовой фазе. Очевидно, что форма записи реакций ( $V_{jL} \Leftrightarrow V_{jG}$  или  $V_{jG} \Leftrightarrow V_{jL}$ ) не имеет никакого значения с точки зрения конечного равновесного состава. Это относится также и к истинным химическим реакциям.

Распределение компонентов по равновесным фазам приводится в таблице 6.3.

Мольные доли фаз в равновесной смеси определялись соотношениям:

$$W_G = S_G / (S_G + S_L), \quad W_L = 1 - W_G$$

Коэффициент суммарного изменения числа молей составляет:

$$\gamma = (S_L + S_G) / S^0 = (1.4563 + 1.4192) / 4.2 = 0.6847$$

В качестве сравнения эта же задача была решена в предположении, что реакция проводится в гомогенной, газовой фазе при отсутствии инертного компонента. Результаты представлены в таблице 6.4.

### Сдвиг равновесия в жидкофазном процессе

Сравнение данных таблиц 6.3 и 6.4 показывает, что выход метанола по реакции (6.27) соответственно и равновесная конверсия СО в жидкофазном процессе существенно выше, чем в газофазном. Для пояснения этого эффекта следует обратиться к уравнению (6.33). При равновесных значениях переменных оно сводится к выражению

$$K_T = K_f = K_X K_\phi P^{-2} \quad (6.37)$$

где

$$K_f = \frac{f_{Me}(\mathbf{x})}{f_{CO}(\mathbf{x})f_{H_2}^2(\mathbf{x})} \quad K_X = \frac{x_{Me}}{x_{CO}x_{H_2}^2} \quad K_\phi = \frac{\Phi_{Me}(\mathbf{x})}{\Phi_{CO}(\mathbf{x})\Phi_{H_2}^2(\mathbf{x})} \quad (6.38)$$

Величина  $K_T$  зависит только от температуры, и определяется через стандартные химические потенциалы чистых компонентов, которые даются в термодинамических справочниках. Значения  $\ln K_T$  для реакций (6.27) и (6.28), рассчитанные по термодинамическим данным, при  $T=523$  К и  $P=1$  атм. равны соответственно

$$\ln K_{T1} = -6.1469 \quad \ln K_{T2} = -4.4795$$

Значения  $K_X$  и  $K_\phi$  зависят от равновесного мольного состава смеси. Из уравнения (6.43) следует, что при прочих равных условиях, т.е. при постоянных  $T$  и  $P$  произведение  $K_X K_\phi$  должно быть постоянной величиной, в данном примере равной  $K_T P^2$ . Следовательно, уменьшение  $K_\phi$  приводит к увеличению  $K_X$ , т.е. к сдвигу равновесия в сторону увеличения выхода метанола, и наоборот. Другими словами, равновесные составы как для газофазного, так и для жидкофазного процесса при одних и тех же  $T$  и  $P$  в сущности, удовлетворяют уравнениям:

газофазный процесс:

$$K_Z(\mathbf{z})K_\phi(\mathbf{z}) = \text{Const}(T, P) \quad (6.45)$$

жидкофазный процесс:

$$K_x(\mathbf{x})K_\varphi(\mathbf{x}) = \text{Const}(T, P) \quad (6.46)$$

где через  $\mathbf{z}$  обозначен вектор мольных долей компонентов в газофазном процессе.

Значения  $\Phi_i(\mathbf{x})$  для жидкофазного процесса существенно отличаются от соответствующих значений этих функций (обозначим их как  $\Phi_i(\mathbf{z})$ ), получаемых в газофазном процессе. Существенное значение здесь играет отличие в молярных объемах жидкости и газа, входящих в уравнение для определения  $\Phi_i(\mathbf{x})$  и  $\Phi_i(\mathbf{z})$ . Кроме этого, указанные функции являются нелинейными функциями от состава смеси.

В данном примере комплекс  $K_\varphi(\mathbf{z})$  в газофазном процессе всегда намного больше, чем  $K_\varphi(\mathbf{x})$  в жидкофазном. Благодаря этому эффекту, если реакция протекает в жидком растворителе, можно ожидать сдвиг равновесия в сторону увеличения выхода метанола.

В качестве иллюстрации к приведенным выше рассуждениям в таблице 6.5 приводим значения функций  $\Phi_i^*(\mathbf{x})$  и  $\Phi_i^*(\mathbf{z})$  в равновесии, а в таблице 6.6 - значения соответствующих констант  $K_x^*$ ,  $K_z^*$  и  $K_\varphi^*$ .

**Таблица 6.3**

Равновесный состав смеси в жидкофазном синтезе метанола  
T=523 K, P=50 атм.

Компонент	Жидкая фаза, Моль	Жидкая фаза, Мольн. д.	Газовая фаза, Моль	Газовая фаза, Мольн. д.
CO	0.0512	0.0352	0.2930	0.2065
H <sub>2</sub>	0.0918	0.0630	0.5767	0.4063
CO <sub>2</sub>	0.0470	0.0322	0.1465	0.1032
H <sub>2</sub> O	0.0030	0.0021	0.0037	0.0026
CH <sub>3</sub> OH	0.3113	0.2138	0.3513	0.2475
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.9520	0.6537	0.0480	0.0339
Сумма	1.4563	1.0000	1.4192	1.0000
Доля фаз		0.5064		0.4936

**Таблица 6.4**  
Равновесный состав смеси в газофазном синтезе метанола  
T=523 К, P=50 атм.

Компонент	Моль	Мольн. д.
CO	0.4517	0.2157
H <sub>2</sub>	0.8890	0.4246
CO <sub>2</sub>	0.1952	0.0932
H <sub>2</sub> O	0.0048	0.0023
CH <sub>3</sub> OH	0.5531	0.2642
Сумма	2.0938	1.0000

**Таблица 6.5**  
Коэффициенты фугитивности компонентов  
в жидкофазном и газофазном процессе синтеза метанола  
T=523 К, P=50 атм.

Компонент	Газофазный процесс	Жидкофазный процесс	
	$\Phi_i^*(z)$	$\Phi_i^*(x)$	$\Phi_i^*(y)$
CO	1.0314	6.1712	1.0520
CO <sub>2</sub>	0.9849	3.1494	0.9817
H <sub>2</sub>	1.0381	6.8484	1.0623
H <sub>2</sub> O	0.9257	1.1167	0.8811
CH <sub>3</sub> OH	0.9119	1.0128	0.8748
Растворитель	-----	0.0331	0.6390

**Таблица 6.6**

<i>Значения констант равновесия</i>		
при T=523K значение $K_T$ для реакции (21) равно 0.002140		
<i>В двухфазном газожидкостном процессе:</i>		
$K_\phi^{eq}(x) = 0.003499$	$K_x^{eq}(x) = 1529.30$	$K_\phi^{eq}(x) \times K_x^{eq}(x) = 5.3510$
<i>В гомогенном, газофазном процессе:</i>		
$K_\phi^{eq}(z) = 0.8204$	$K_z^{eq}(z) = 6.5213$	$K_\phi^{eq}(z) \times K_z^{eq}(z) = 5.3510$
$5.3510 = 0.002140 \times 50^2$		

Знак "\*" означает значения функций в состоянии равновесия

Влияние давления и температуры на равновесие, очевидно, подчиняется известному принципу Ле-Шателье. С ростом давления равновесие реакции (6.27) сдвигается в сторону увеличения выхода метанола, а равновесие реакции (6.28) не зависит от давления. Однако следует отметить, что кроме явной зависимости функции (6.33) от давления, давление влияет также и в неявной форме, через зависимость коэффициентов фугитивности от давления.

Аналогичным образом проявляется влияние температуры. С одной стороны, температура влияет на значения  $K_T$ . С увеличением температуры константа  $K_T$  для реакции (6.27) уменьшается, а для реакции (6.28) возрастает. Следовательно, с ростом температуры выход метанола падает. Функции  $K_\phi$  зависят от температуры в неявной форме.

### **Заключение**

С учетом того, что расчет совместного фазового и химического равновесия многокомпонентных смесей представляет несомненный практический интерес, предложенный здесь подход может оказаться полезным при расчете и моделировании газо-жидкостных процессов. Учет неидеальности реакционной смеси позволяет корректно рассчитать количество и состав равновесных фаз в химически активных системах при высоких давлениях, в том числе и вблизи критической точки смеси.

### **Литература**

1. *F.J. Zeleznik, S. Gordon.* Calculation of complex chemical equilibria.//Ind. Eng. Chem. 1967. V.60. № 6. P. 25-57.
2. *C.M. McDonald, Ch. Floudas.* Global optimization for the phase stability problem.//A.I.Ch.E. Journal. 1995. V.41. №7. P.1798-1814.
3. *C.M. McDonald, Ch. Floudas.* Glopeq: A new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem. // Comp.&Chem. Eng. 1997. V. 21. №1. P. 1-23.
4. *S. Ung, M. F. Doherty.* Vapour-Liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. // Chem. Eng. Sci. 1995. V. 50. № 1. P. 23-48.

5. *A. Ermakova, V.I. Anikeev* Chemical and Phase Equilibrium Taking into Account Reaction Mixture Nonideality.// Russian Journal of Physical Chemistry. V.75. Suppl. 1, 2001, pp.S32-S37.
6. *A. Cybulsky*. Liquid-Phase Methanol Synthesis: Catalysts, Mechanism, Kinetics, Chemical Equilibria, Vapour-Liquid Equilibria, and Modelling. – A Review // Calal. Rev. – Sci. Eng. 1994. V. 36. № 4. P. 557-615.

## Глава 7

### Фазовые диаграммы.

В Главе 5 был затронут вопрос о существовании фазовых границ (Т,Р, V), с помощью которых можно однозначно определить области, в которых смесь заданного состава

1. является абсолютно устойчивой, неделимой гомогенной смесью,
2. обладает относительной (метастабильной) устойчивостью,
3. является абсолютной неустойчивой.

Для многих химико-технологических задач важное значение имеет также расчет критических параметров смеси.

В этой Главе рассматриваются вопросы построения фазовых границ. Предлагаются формулировки математических моделей, приводятся сведения о численных алгоритмах решения уравнений моделей. В пределах данного курса предлагаемый материал будет представлен несколько конспективно. Выполнение расчетов по определению фазовых границ, границ устойчивости и критических параметров смеси можно считать "высшим пилотажем" специалиста в области математического моделирования, в полной мере они осваиваются уже в ходе практической деятельности. В то же время, суть моделей, подходы к решению поставленных задач полезно познать для общего образования. Приобретенные основы помогут молодому специалисту при необходимости освоить и "высший пилотаж".

#### Фазовые диаграммы на плоскости Т, Р.

Для смеси сложного состава фазовые диаграммы на плоскости Т,Р представляют собой линии, отделяющие друг от друга области возможного сосуществования различных фаз от других областей, где фазовые переходы невозможны. На фазовых диаграммах обычно выделяют границы, отделяющие двухфазную область от однофазной. Эти линии носят название **бинодаль**.

На фазовые диаграммы наносятся также границы, отделяющие друг от друга области, в которых смесь является абсолютно неустойчивой, от других

областей, в которых смесь относительно устойчива (метастабильна). Эти линии носят название **спинодали**.

Линии трехфазных границ также являются составными частями фазовых диаграмм. Контуры линий бинодали, спинодали и других фазовых границ обычно соединяются в **критической точке** смеси, в которой сосуществующие фазы становятся полностью тождественными, различия всех термодинамических свойств исчезают. Критические параметры  $T_c, P_c, V_c$  смеси сложного состава определяются ее химическим составом, и соответствующими критическими параметрами индивидуальных веществ.

Фазовые диаграммы могут быть изображены не только на плоскости  $T, P$ , но и в других удобных координатах. Например, если нам известны значения  $T, P$ , то через эти величины всегда однозначно определяется молярный объем смеси  $V_m$ . Следовательно, для наглядного изображения фазовых границ можно использовать также плоскость  $P, V_m$  либо плоскость  $T, V_m$ .

Таким образом, когда мы будем говорить о фазовых границах, то под этим термином будем подразумевать набор особых точек, характеризующих взаимно зависимыми переменными состояния  $(P, V_m, T)$ .

В зависимости от химического состава смеси фазовые диаграммы отличаются большим разнообразием. Расчет фазовых границ, двух- и трехфазных, расчет координат критической точки смеси является необходимым этапом математического моделирования возможных фазовых состояний сложных, многокомпонентных смесей в химическом реакторе. В настоящей и в следующей Главах рассматриваются задачи построения и анализа математических моделей:

- линии бинодали
- линии спинодали
- критической точки смеси

Приводится описание численных методов решения математических моделей. Особенности фазовых диаграмм сложных многокомпонентных смесей иллюстрируются примерами.

## Математическая модель линии бинодали

Пусть  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  выражают  $N$ - мерные векторы мольных долей компонентов в двух равновесных фазах, образованных из исходной смеси состава  $\mathbf{z}$ , (в дальнейшем фазы  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  и  $\mathbf{z}$ ), где  $N$  - число компонентов смеси. Как мы видели в Главе 5, равновесные составы  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  и соответствующие доли фаз  $W_x$  и  $W_y$  определяются температурой, давлением и составом исходной смеси.

Предельным случаем двухфазного равновесия является состояние, при котором одна из фаз, например, фаза  $\mathbf{x}$ , образуется в бесконечно малом количестве ( $W_x \rightarrow 0, W_y \rightarrow 1$ ), но при этом она уже носит признаки новой фазы. В то же время фаза  $\mathbf{y}$  будет отличаться по составу и термодинамическим свойствам от фазы  $\mathbf{z}$  на бесконечно малую величину.

Совокупность параметров состояний  $(T_{b1}, P_{b1}), (T_{b2}, P_{b2}), \dots$ , при которых осуществимы указанные выше предельные равновесные фазовые переходы, образуют граничные линии (*бинодали*) на плоскости  $T, P$ , отделяющие области существования двухфазного состояния от других областей, где смесь не делится на фазы.

Пользуясь обозначениями, принятыми в Главе 5 при изучении двухфазного равновесия, запишем изменение свободной энергии Гиббса при совершении фазового перехода:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G^{(1)} + G^{(2)} - G^{(0)} = \\ &= \sum_{i=1}^N n_i^{(1)} \mu_i(\mathbf{x}) + \sum_{i=1}^N (n_i^{(0)} - n_i^{(1)}) \mu_i(\mathbf{y}) - \sum_{i=1}^N n_i^{(0)} \mu_i(\mathbf{z}) \end{aligned} \quad (7.1)$$

Верхние индексы (1), (2) (0) относятся к фазе 1, 2, и к исходной смеси соответственно.

Далее, рассмотрим *предельный случай*  $L^{(1)} \rightarrow 0$ , когда одна из фаз образуется в бесконечно малом количестве. Пусть  $n_i^{(1)} = \varepsilon_i$ ,  $\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \varepsilon$ ,  $x_i = \varepsilon_i / \varepsilon$ , где  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon$  бесконечно малые положительные числа. Из уравнений (5.19) и (5.20) Главы 5 получим

$$\lim_{L^{(0)} \rightarrow \varepsilon} (y_i) = z_i + \sigma_{iy}(\varepsilon) \quad \lim_{L^{(0)} \rightarrow \varepsilon} (x_i) = K_i z_i + \sigma_{ix}(\varepsilon) \quad (7.2)$$

следовательно

$$\lim_{L^{(0)} \rightarrow \varepsilon} (\Delta G) = \varepsilon \sum_{i=1}^N x_i \{ \mu_i(\mathbf{x}) - \mu_i(\mathbf{z}) \} \quad (7.3)$$

где  $\sigma_{iy}$ ,  $\sigma_{ix}$  - ошибка порядка  $\varepsilon$ . Очевидно, при  $\varepsilon=0$  задача не имеет смысла, поскольку фаза  $\mathbf{x}$  при этом не определена. Следовательно, на линии бинодали должно происходить скачкообразное изменение свойств системы.

Определим функцию  $F(\mathbf{x}, T, P) \equiv \Delta G / \varepsilon RT$  при фиксированном составе  $\mathbf{z}$ , выражающую изменение энергии фазового перехода, отнесенной к одному молью новой фазы:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}, T, P) &\equiv \sum_{i=1}^N x_i [\mu_i(\mathbf{x}) - \mu_i(\mathbf{z})] = \\ &= \sum_{i=1}^N x_i [\ln x_i + \ln \Phi_i(\mathbf{x}) - \ln z_i - \ln \Phi_i(\mathbf{z})] \end{aligned} \quad (7.4)$$

Поясним смысл этого уравнения. Первый член  $\sum_{i=1}^N x_i \mu_i(\mathbf{x})$  - описывает поверхность молярной свободной энергии Гиббса в пространстве  $\mathbf{x}$ , а второй член  $\sum_{i=1}^N x_i \mu_i(\mathbf{z})$  - это уравнение плоскости, касательной к этой поверхности в точке  $\mathbf{z}$ . Таким образом, функция  $F(\mathbf{x}, T, P)$  выражает расстояние от поверхности энергии до касательной плоскости при любых произвольно выбранных  $\mathbf{x}$ .

Наклон касательной плоскости определен химическими потенциалами компонентов фазы  $\mathbf{z}$ . Поскольку на линии бинодали мы предполагаем равновесие между исходной фазой  $\mathbf{z}$  и вновь образовавшейся фазой  $\mathbf{x}$ , выражаемое равенством химических потенциалов компонентов в обеих фазах, то состав  $\mathbf{x} = \mathbf{x}^*$ , равновесный к составу  $\mathbf{z}$ , должен принадлежать также этой плоскости. Таким образом, очевидно, что функция  $F(\mathbf{x}, T, P)$  должна обращаться в ноль при  $\mathbf{x} = \mathbf{x}^*$  и при  $\mathbf{x} = \mathbf{z}$  (тривиальное решение), а по условию минимума свободной энергии Гиббса в состоянии равновесия фаз, точки  $\mathbf{x}^*$  и  $\mathbf{z}$  должны быть координатами двух локальных минимумов  $F(\mathbf{x}, T, P)$ . Из рассмотренных

выше условий устойчивости такого предельного случая равновесия следует что  $F(\mathbf{x}, T, P) > 0$  при всех значениях  $\mathbf{x} \neq \mathbf{x}^*$ ,  $\mathbf{x} \neq \mathbf{z}$ . Кроме того, для равновесных фаз должны выполняться условия устойчивости, которые были определены в Главе 5:

$$\lambda_{\min}(\mathbf{x}) > 0, \quad \lambda_{\min}(\mathbf{z}) > 0 \quad (7.5)$$

Геометрическая интерпретация вышесказанного дается на рисунках 7.1а,б. Графики построены для простого примера бинарной смеси  $N_2$ - $NH_3$ , состав которой равен:  $N_2$  - 25% ( $z_1$ ),  $NH_3$  - 75% ( $z_2$ ). На оси абсцисс отложена концентрация азота. Точки 1 соответствуют составу исходной смеси  $\mathbf{z}$ , а точки 2 - равновесному составу  $\mathbf{x}^*$ .

Конфигурации кривых, приведенных на этих рисунках, возможны лишь при вполне определенной паре значений  $(T_{bj}, P_{bj})$ , образующих  $j$ -ю точку на линии бинодали. Для данного примера температура и давление равны соответственно: рис. 7.1а:  $T_{b1} = 360\text{K}$ ,  $P_{b1} = 541$  атм; рис. 7.1б:  $T_{b2} = 383\text{K}$ ,  $P_{b2} = 148.9$  атм. Действительно, на каждом из рисунков мы видим существование двух устойчивых локальных минимумов функции (7.4) с координатами  $\mathbf{z}$  и  $\mathbf{x}^*$  соответственно, в которых выполняется равенство

$$F(\mathbf{x}^*, T_{bj}, P_{bj}) = 0. \quad (7.6)$$

При всех остальных значениях  $\mathbf{x}$  значения функции больше нуля.

*Следовательно, линия бинодали на плоскости  $T, P$  представляет собой геометрическое место координат  $(T_b, P_b)$  устойчивых равновесных состояний, соответствующих рассмотренному выше предельному переходу.*

В качестве альтернативы на рисунках 7.2 а,б представлены графики функции (7.4), построенные для  $T=338\text{K}$ ,  $P=3000$  атм и для  $T=360\text{K}$ ,  $P=10$  атм. Следует обратить внимание на то, что при этих условиях функция  $F(\mathbf{x}, T, P)$  обращается в ноль только один раз, при  $\mathbf{x} = \mathbf{z}$ . На рисунке 7.2а  $T=338\text{K}$ ,  $P=3000$  атм эта точка является точкой максимума функции. Следовательно, исходная смесь при выбранных значениях  $T$  и  $P$  является термодинамически неустойчивой по критерию (7.5). Координаты точек 2 и 3 не являются решениями уравнения

$F(\mathbf{x}, T, P) = 0$ , следовательно, данная пара  $T, P$  не принадлежит линии бинодали а принадлежит области двухфазности. Координаты точек 2, 3 прогнозируют составы новых фаз, которые должны образоваться делением исходной смеси  $\mathbf{z}$ . Функция  $F(\mathbf{x}, T, P)$  - за исключением точки 1 - всюду меньше нуля, что и должно быть, поскольку фазовый переход возможен только при условии, что он сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса.

График функции  $F(\mathbf{x}, T, P)$ , приведенный на рисунке 7.2b, построен для  $T=360\text{K}$ ,  $P=10$  атм. Из рисунка видно, что при данных условиях имеется только одна точка минимума, координаты которого совпадают с составом исходной смеси. Следовательно, при данных  $T$  и  $P$  фазовый переход невозможен. Функция  $F(\mathbf{x}, T, P)$  - за исключением точки минимума - всюду больше нуля, что также показывает невозможность фазового перехода.

В свете вышеизложенного задачу расчета двухфазных границ при заданном составе исходной смеси  $\mathbf{z}$  формулируем как задачу нахождения вектора  $\mathbf{x}^* \neq \mathbf{z}$ , минимизирующего функцию  $F(\mathbf{x}, T, P)$ . Условия минимума запишутся в виде:

$$h_i \equiv \partial F / \partial x_i = \ln x_i + \ln \Phi_i(\mathbf{x}) - \ln z_i - \ln \Phi_i(\mathbf{z}) = 0, \quad (7.7)$$

При решении задачи (7.7) должно быть учтено ограничение  $\sum_i x_i = 1$ , или:

$$Sx \equiv \sum_{i=1}^{N_s} x_i - 1 = 0 \quad (7.8)$$

Температура и давление при этом выступают в качестве параметров задачи. Заданный состав  $\mathbf{z}$  а также полученное решение  $\mathbf{x}^*$  должны удовлетворять критериям устойчивости (7.5).

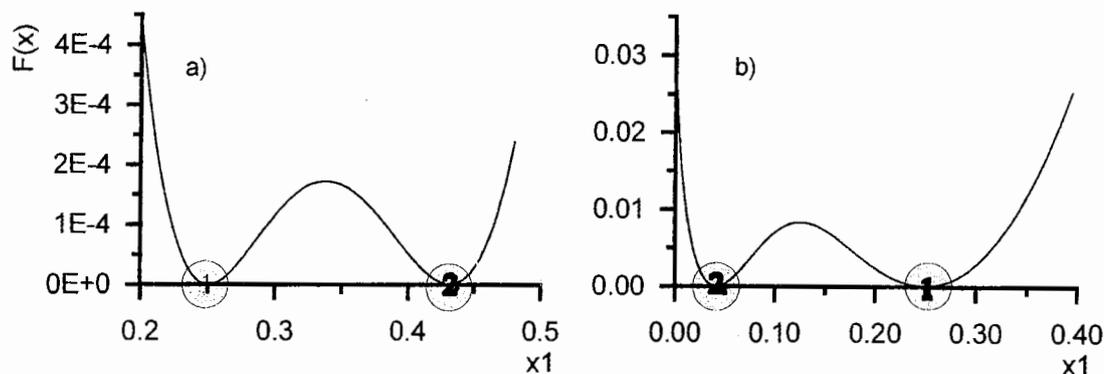
Следует еще добавить, что согласно правилу фаз Гиббса фазовые границы при заданном  $\mathbf{z}$  являются моновариантными и из параметров  $T$  и  $P$  в уравнении (7.4) только один является независимым. Следовательно, линия бинодали на плоскости  $T, P$  может быть определена как совокупность устойчивых равновесных состояний

$$x_1^*(T_{b1}(P_{b1})), x_2^*(T_{b2}(P_{b2})), \dots, \quad (7.9)$$

или

$$x_1^*(P_{b1}(T_{b1})), x_2^*(P_{b2}(T_{b2})), \dots, \quad (7.10)$$

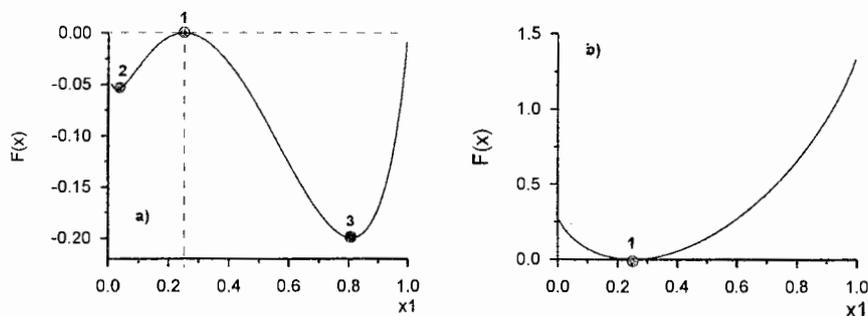
удовлетворяющих системе уравнений (7.7) при выполнении условий (7.8).



**Рис 7.1 а,б**

Графики функции  $F(x)$  для бинарной смеси  $N_2-NH_3$ .

- "1" - заданный состав  $z_1=0.25$ ,  $z_2=0.75$ . "2" - искомый равновесный состав:  
 а)  $T=360$  К,  $P=541$  атм,  $x_1=0.4335$ ,  $x_2=0.5665$ ,  $\rho_x = 401.6$  г/л,  $\rho_z = 427.6$  г/л.  
 б)  $T=383$  К,  $P=148.9$  атм,  $x_1=0.0415$ ,  $x_2=0.9585$ ,  $\rho_x = 314.8$  г/л,  $\rho_z = 142.9$  г/л.



**Рис 7.2 а,б**

График функции  $F(x)$  для бинарной смеси  $N_2-NH_3$ .

а)  $T=338$  К,  $P=3000$  атм.

Точки: "1" - заданный состав  $z_1=0.25$ ,  $z_2=0.75$ . "2", "3" - предвестники равновесных составов двух новых фаз.

б)  $T=360$  К,  $P=10$  атм.

Единственная точка минимума совпадает с исходным составом смеси.

Эффективным алгоритмом решения поставленной задачи является метод гомотопии или метод продолжения решения по параметру [1-5]. В качестве "параметра продолжения" (continuation parameter) используется давление и температура. Рассмотрим несколько подробнее детали этого метода.

## Построение численного алгоритма методом гомотопии

Метод гомотопии или метод продолжения решения по параметру - как и следует из названия метода - позволяет двигаться вдоль воображаемой пространственной кривой бинодали, изменяя значения  $T$  и  $P$  по некоторой оптимальной стратегии. Итерационный алгоритм метода стартует от известной опорной точки  $T_{bl}^0$ ,  $P_{bl}^0$ , лежащей на линии бинодали. Из этой точки "предсказывается" следующая пара значений  $T$  и  $P$ , лежащих не на бинодали а в ее непосредственной близости. Предсказанные таким образом  $T$  и  $P$  корректируются методом Ньютона, в результате получаем очередные значения  $T_{bl}^0$  и  $P_{bl}^0$ , которые являются решением системы (7.7)-(7.8). Далее, эта точка выбирается в качестве опорной для предсказания очередной пары значений  $T$  и  $P$ , и так далее, пока не будет пройдена вся кривая бинодали.

Очевидно, что при некоторых значениях  $T$  и  $P$ , лежащих близко но не принадлежащих линии бинодали, решения, одновременно удовлетворяющего системе (7.7) и ограничению (7.8) не существует. Поэтому, по ходу итераций каждый раз решается частная задача: находится решение подсистемы (7.7) при фиксированных  $T$  и  $P$  без ограничения (7.8). Ниже рассматривается такая задача.

## Особенности решения задачи при произвольных $T$ и $P$ .

Определим новый вектор переменных  $\mathbf{u}$  с элементами  $u_i$  так, что  $x_i = u_i / Su$ , где  $Su = \sum_{i=1}^{N_s} u_i$ . Запишем функцию (7.4) в терминах новых переменных:

$$F(\mathbf{u}, T, P) = \sum_{i=1}^{N_s} u_i (\ln u_i + \ln \Phi_i(\mathbf{x}) - \ln z_i - \ln \Phi_i(\mathbf{z})) \quad (7.11)$$

Условия минимума  $F(\mathbf{u}, T, P)$ :

$$d_i(\mathbf{u}, T, P) \equiv \partial F / \partial u_i = \ln u_i + \ln \Phi_i(\mathbf{x}) - \ln z_i - \ln \Phi_i(\mathbf{z}) = 0 \quad (7.12)$$

Обозначим через  $\tilde{\mathbf{u}}$  вектор решения системы (7.12) при котором  $d_i(\tilde{\mathbf{u}}) = 0$ , и через  $\tilde{\mathbf{x}} = \tilde{\mathbf{u}} / Su$  ( $\sum \tilde{x}_i = 1$ )- нормированное решение. Решения  $\tilde{\mathbf{u}}$  могут существовать при произвольно выбранных значениях  $T$  и  $P$ , не принадлежащих

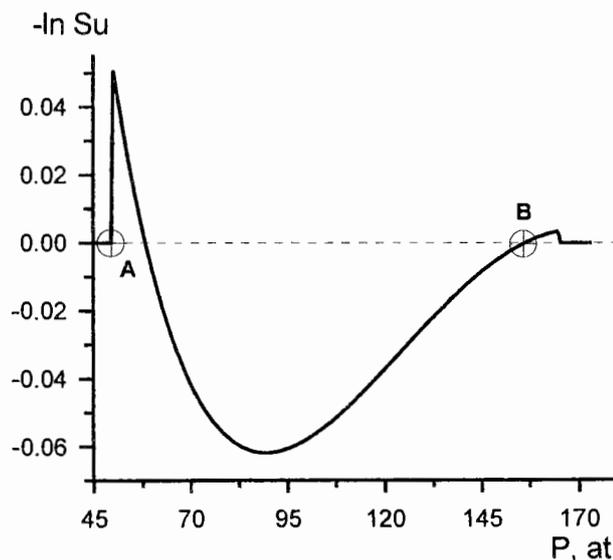
линии бинодали. Если теперь подставим  $\tilde{\mathbf{x}}(\tilde{\mathbf{u}})$  в оригинальное уравнение модели (7.4) то получим остаточное значение функции

$$F(\tilde{\mathbf{x}}(\tilde{\mathbf{u}}), T, P) = -\ln Su(\tilde{\mathbf{u}}) \quad (7.13)$$

Поскольку мы не учитываем ограничение  $\sum \tilde{u}_i = 1$ , значения  $Su(\tilde{\mathbf{u}})$  не обязаны быть равными единице. Следовательно, при произвольных  $T$  и  $P$  функция  $F(\tilde{\mathbf{x}}(\tilde{\mathbf{u}}), T, P)$  может быть как меньше, так и больше нуля. Если  $F(\tilde{\mathbf{x}}(\tilde{\mathbf{u}}), T, P) < 0$ , то  $Su(\tilde{\mathbf{u}}) > 1$ , и мы находимся в области двухфазности. Наоборот, при  $F(\tilde{\mathbf{x}}(\tilde{\mathbf{u}}), T, P) > 0$   $Su(\tilde{\mathbf{u}}) < 1$  и смесь не делится на фазы. При  $F(\tilde{\mathbf{x}}(\tilde{\mathbf{u}}), T, P) = 0$   $Su(\tilde{\mathbf{u}}) = 1$ ,  $\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{x}^*$  и мы имеем точку пересечения изобары или изотермы с линией бинодали.

Проиллюстрируем вышесказанное на примерах.

Рассматривается модельная смесь №1, состав которой приведен в Главе 5. На рисунке 7.3 представлена траектория решения  $-\ln Su(\tilde{\mathbf{u}})$  в зависимости от давления на изотерме  $T=513$  К.

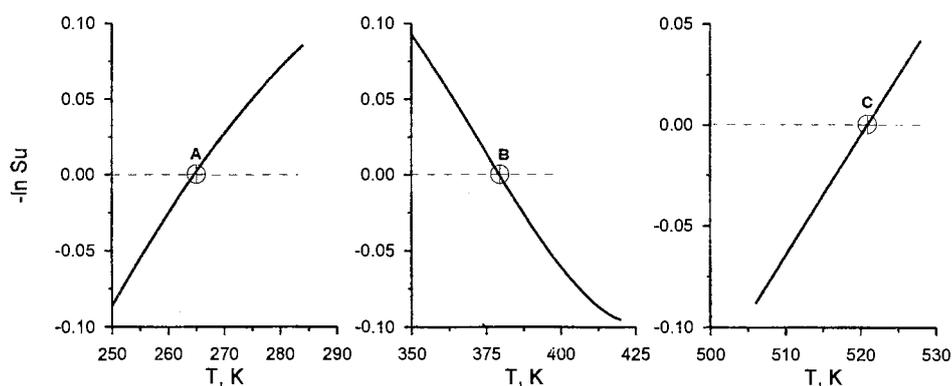


**Рис. 7.3**  
Траектория функции (7.13) при  $T=513$  К

Из рисунка видно, что выбранная изотерма  $T=523$  К пересекает линию бинодали дважды. В точках пересечения **A** и **B** выполняются условия  $-\ln Su(\tilde{\mathbf{u}}) = 0$ ,  $Su(\tilde{\mathbf{u}}) = 1$ ,  $\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{x}^*$ , следовательно, координаты этих точек дают две

граничные значения:  $P=58.25$  и  $156.25$  атм на линии бинодали. При значениях  $P$ , лежащих между **A** и **B**, функция (7.13) отрицательна, и это есть характеристика области двухфазности. За пределами **A** и **B** на расстоянии  $\pm \Delta P$  слева и справа функция положительна, затем она скачкообразно обращается в ноль. Следовательно, в этих областях смесь состава  $\mathbf{z}$  не делится на фазы, а нулевое значение функции за пределами области **A** –  $\Delta P$  и **B** +  $\Delta P$  означает, что система (7.11) не имеет других решений кроме тривиального  $\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{z}$  (ситуация, которая демонстрируется на рисунке 7.2b).

На рисунке 7.4 представлена траектория решения  $-\ln Su(\tilde{\mathbf{u}})$  в зависимости от температуры на изобаре  $P=100$  атм. Из рисунка видно, что данная изобара трижды пересекает линию бинодали. Точки **A**, **B**, **C** пересечения кривых с осью абсцисс являются решениями исходной системы уравнений (7.7)-(7.8). В этих точках  $-\ln Su(\tilde{\mathbf{u}}) = 0$ ,  $Su(\tilde{\mathbf{u}}) = 1$ ,  $\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{x}^*$ . В области низких температур  $T < 264.1$  К значения функции  $-\ln Su(\tilde{\mathbf{u}}) < 0$ , смесь делится на две фазы. В этой области, при дальнейшем понижении температуры можно ожидать появление твердой фазы. Далее, в области  $264.1 \leq T \leq 379.4$  К смесь снова становится устойчивой, гомогенной неделимой фазой, а в области температур  $374.9 < T \leq 521.9$  смесь делится на две фазы.



**Рис. 7.4**

Траектория функции (7.13) на изобаре  $P=100$  атм

### Алгоритм метода гомотопии

Приведенный ниже алгоритм основан на известном методе "интегрирования по длине дуги" (arc len continuation) [1,3]. Метод использует двухшаговый алгоритм "предиктор-корректор" с использованием линейного предиктора шага по Эйлера и его корректировку по методу Ньютона.

Рассматривается функция (7.13) и будем искать последовательность значений температуры и давления, при которых решение  $\tilde{\mathbf{u}}$  удовлетворяет условию  $\sum_i \tilde{u}_i = 1$ .

Решение строится следующим образом: задается стартовая точка  $T_0^k, P_0^k$  ( $k=0$ ,  $k$  - номер очередного шага итераций по предиктору) вблизи кривой бинодали "s", проверяется условие  $|F(T_0^k, P_0^k)| \leq \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  - заданная точность, и если оно не выполнено, то приближенные стартовые значения  $T_0^k, P_0^k$  уточняются несколькими итерациями по методу Ньютона. В результате получаем стартовую точку  $T_b^0, P_b^0$  на кривой "s". Далее задается параметр направления  $\sigma^k$ , равным либо +1, либо -1, в зависимости от того, в каком направлении желательно осуществить дальнейшее продвижение итераций.

Следующая точка вблизи траектории "s" определяется из линейного приближения

$$T_0^{k+1} = T_b^k + \hbar^k \frac{dT}{ds}(s_k), \quad P_0^{k+1} = P_b^k + \hbar^k \frac{dP}{ds}(s_k) \quad (7.14)$$

где  $\hbar^k$  - параметр, регулирующий длину допустимого шага.

Производные  $dT/ds$  и  $dP/ds$  являются компонентами вектора  $\sigma^k \bar{\mathbf{w}}$ , касательного к кривой "s" в точке  $T_b^k, P_b^k$ . Длина этого вектора нормирована к единице, а направление задано параметром  $\sigma^k$ . Из решения системы уравнений:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial T}(s_k) & \frac{\partial F}{\partial P}(s_k) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (7.15)$$

находится вектор  $\mathbf{w}$ , который нормируется:

$$\bar{w}_1 = \frac{w_1}{\|\mathbf{w}\|_2}, \quad \bar{w}_2 = \frac{w_2}{\|\mathbf{w}\|_2} \quad (7.16)$$

Таким образом

$$\frac{dT}{ds}(s_k) = \sigma^k \bar{w}_1^k, \quad \frac{dP}{ds}(s_k) = \sigma^k \bar{w}_2^k \quad (7.17)$$

Если абсолютная величина производной  $|dF/dT|$  в системе (7.15) меньше допустимой величины  $\varepsilon_{\text{sing}} \approx 10^{-3} - 10^{-2}$ , то вместо (7.15) решается аналогичная система уравнений, получаемая заменой нижней строки матрицы на вектор  $[1, 0]$ .

Нижним индексом "0" при T и P в формулах (7.14) подчеркиваем, что эти значения лежат не на бинодали, а в ее близкой окрестности, и на каждом k+1-ом шаге предиктора служат начальными приближениями для процедуры Ньютона.

Корректировка по методу Ньютона проводится следующим образом: Пусть i - это номер итерации метода Ньютона, на k+1 -ом шаге предиктора. Последовательные шаги корректировки определяются из решения системы уравнений:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial T}(T_i^{k+1}, P_i^{k+1}) & \frac{\partial F}{\partial P}(T_i^{k+1}, P_i^{k+1}) \\ \frac{dT}{ds}(s_k) & \frac{dP}{ds}(s_k) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta T_i^{k+1} \\ \Delta P_i^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -F(T_i^{k+1}, P_i^{k+1}) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7.18)$$

$$T_{i+1}^{k+1} = T_i^{k+1} + \Delta T_i^{k+1}, \quad P_{i+1}^{k+1} = P_i^{k+1} + \Delta P_i^{k+1} \quad (7.19)$$

Процесс корректировки продолжается до тех пор, пока не выполнено условие  $|F_1| \leq \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  - заданная точность. Полученные при этом значения  $T_b^{k+1}, P_b^{k+1}$  определяют новую точку на линии бинодали.

Для того, чтобы на стадии предиктора не допустить чрезмерное удаление от кривой s, либо во избежание лишних вычислений из за слишком коротких шагов предиктора, в алгоритме предусматривается автоматическая регулировка длины шага, соответствующим выбором параметра  $h^k$ . На итерациях по предиктору ( $k > 0$ ) контролируется также знак параметра  $\sigma^k$  [...].

Вычисление функции F (уравнение (7.13)) на итерациях каждый раз требует решения системы уравнений (7.12). Для этой цели может быть использован метод Ньютона либо метод последовательных приближений. Первый из них более эффективен в плане вычислений, а последний оказался

более надежным в области параметров, достаточно близких к критическим параметрам смеси, когда матрица  $\left[ \partial d_i / \partial u_j \right]$  становится плохо обусловленной. В результате, несколько большее число итераций метода последовательных приближений в "критической" области является оправданным.

### Пример

В качестве примера на рис 7.5 представлены контуры линии бинодали на плоскости Р,Т для модельной смеси №1 Главы 6. Напомним состав этой смеси (мольные %):

Азот	N <sub>2</sub>	3.00
Диоксид углерода	CO <sub>2</sub>	5.00
Аммиак	NH <sub>3</sub>	73.00
Вода	H <sub>2</sub> O	2.00
4-Метилпиридин	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	5.00
Бензальдегид	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	1.00
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	10.00
1-Метилнафталин	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	1.00

Эта смесь моделирует по своим свойствам рабочие смеси многих процессов органического синтеза. Аммиак выступает в качестве растворителя для высококипящих органических соединений, легких газов и воды. В областях, лежащих вне контура, обозначенных I, смесь представляет собой гомогенную, неделимую фазу. А в области II внутри контура смесь делится на две равновесные фазы. Буквой С обозначена критическая точка смеси. Ветка кривой, лежащая слева от С, называется линией насыщенной жидкости, а справа – линией насыщенного газа, или кривой точки росы.

Внутри сплошного контура линии бинодали смесь указанного выше состава делится на две фазы, а вне контура смесь является гомогенной, неделимой фазой.

Интересно отметить, что некоторые изобары, например изобара 100 атм (горизонтальная пунктирная линия) пересекает линию бинодали в трех точках. (Эти три точки пересечения соответствуют точкам А, В и С на рисунке 7.4, на которой изображена траектория функции (7.13)). Ниже T=264 К мы находимся в двухфазной области. T=264 К лежит на на границе Т,Р, на линии

бинодали. Нагревая смесь на этой изобаре до  $T > 264$  К, мы сначала попадаем в однофазную область **I**, где смесь не делится на фазы. Однако, при дальнейшем повышении температуры при  $T = 379$  К мы вновь попадаем в область, где смесь делится на две фазы. И наконец, при температуре 522 К мы снова попадаем в однофазную область. Напомним, что по всему контуру линии бинодали состав смеси равен составу исходной смеси, которую мы назвали фазой **z**. Из этой фазы на линии бинодали образуется новая равновесная фаза в бесконечно малом количестве. Обозначим их соответственно фазой  $x_1$  ( $T = 264$ ),  $x_2$  ( $T = 379$ ) и  $x_3$  ( $T = 522$ ). Новые фазы так и фаза **z**, в указанных характерных точках обладают разными свойствами, т.е. меняют свою идентичность.

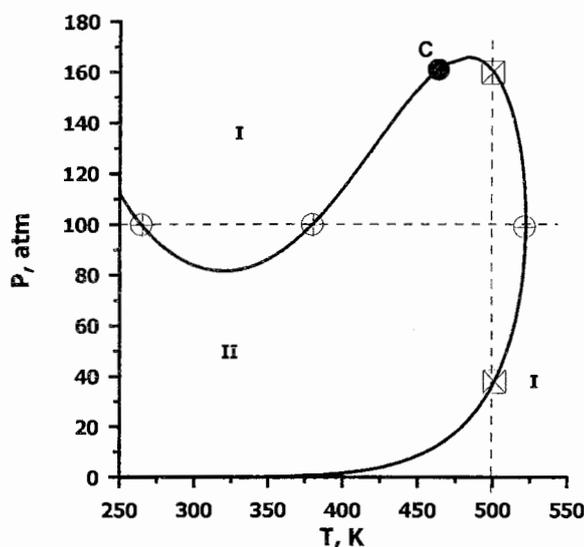


Рис. 7.5

Контур линии бинодали на плоскости  $P, T$  для модельной смеси

Пунктирная кривая - линия температуры кипения чистого аммиака.

**A** - гомогенная область, **B** - двухфазная область. **C** критическая точка смеси,

В таблице 7.1 приводятся данные по составу фаз и их плотность, позволяющая сделать заключение о характере фаз.

Из данных таблицы видно, что при  $T = 264$  К и 379 К фаза **z** представляет собой более тяжелую, жидкую фазу, находящуюся под давлением сжатого газа при температуре кипения, а фазы  $x_1$  и  $x_2$  можно характеризовать как сжатый газ, образовавшийся в бесконечно малом количестве над жидкой фазой в результате испарения/десорбции. В этих двух легких фазах сконцентрированы

легкие компоненты исходной смеси. Картина принципиально другая при температуре 522 К. Теперь исходная смесь по своей плотности квалифицируется как газ или легкая фаза, а образовавшаяся фаза  $x_3$  представляет собой бесконечно малое количество конденсата, выпадающего из насыщенной газовой фазы. В этой фазе сконцентрированы высококипящие компоненты исходной смеси.

**Таблица 7.1**  
Составы фаз  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  (% мол.) находящейся  
в равновесии с фазой  $z$ .  $P=100$  атм

Компонент	Фаза $x_1$ $T_1^* = 264.1\text{K}$	Фаза $x_2$ $T_2^* = 379.4\text{K}$	фаза $x_3$ $T_3^* = 521.9\text{K}$
$N_2$	92.15	28.45	0.45
$CO_2$	2.74	9.62	1.66
$NH_3$	5.05	59.79	38.72
$H_2O$	0.00	0.35	2.46
$C_6H_7N$	0.00	0.06	26.79
$C_7H_8$	0.06	1.71	13.28
$C_7H_6O$	0.00	0.01	5.23
$C_{11}H_{10}$	0.00	0.00	11.41
$\rho_x$ , г/л	135.1	100.6	544.3
$\rho_z$ , г/л	681.5	507.0	95.8

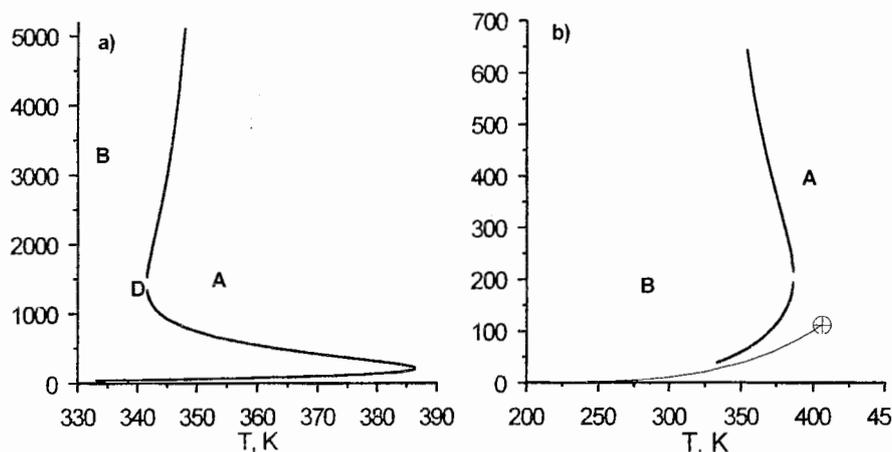
Следует обратить внимание также на то, что некоторые изотермы, например, изотерма 500 К, (вертикальная пунктирная линия на рис. 7.5) также имеет более чем одну точку пересечения с контуром линии бинодали. Повышая давление, сначала попадаем в область двухфазности. Количество конденсированной фазы с ростом давления сначала возрастает, проходит через максимум, затем уменьшается и полностью исчезает во второй точки пересечения.

Поведение такого типа, когда при постоянной температуре либо при постоянном давлении возможно неоднократное пересечение фазовой границы, носит название *ретроградного явления*. Они характерны для многих других смесей, содержащих компоненты с широким спектром индивидуальных свойств.

Приведенные примеры далеко не исчерпывают возможные фазовые состояния смесей сложного состава. Они бывают иногда весьма экзотичными, заранее непредсказуемыми.

### Рассмотрим например, бинарную смесь $N_2-NH_3$

Состав смеси равен:  $N_2$  – 25%,  $NH_3$  – 75 %. На рисунке 7.6(a,b) в разных масштабах представлена фазовая диаграмма на плоскости P,T. Пунктирной линией на рис. 7.6 b изображена фазовая диаграмма (зависимость температуры кипения от давления) для чистого аммиака. Эта кривая заканчивается в критической точке компонента  $NH_3$  ( $T_c = 406$  К,  $P_c = 111$  атм.), которую иногда называют абсолютной температурой кипения.



**Рис. 7.6 a,b**

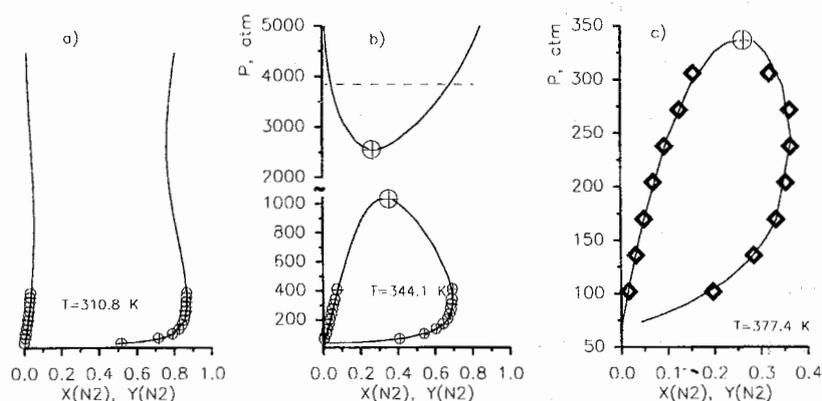
Контуры линии бинодали на плоскости P,T для модельной смеси состава (мол. доли):  $N_2$  - 0.25,  $NH_3$  - 0.75. Пунктирная кривая - кривая равновесия чистого аммиака.

**A** - гомогенная область, **B** - двухфазная область

В области, обозначенной буквой **A**, смесь является гомогенной неделимой фазой, а в области **B** смесь делится на две фазы. Сплошной линией на рисунках изображена линия бинодали, отделяющая друг от друга указанные области. Из рисунка 7.6b видно, что нижняя ветка кривой бинодали в области сравнительно невысоких давлений и температур проходит очень близко к кривой равновесия чистого  $NH_3$ . При  $T \approx 385$  К кривая разворачивается в сторону высоких давлений и более низких температур, а при  $T \approx 340$  К,  $P \approx 1200$  атм вновь

наблюдается поворот в сторону повышения температуры и давления. Такой необычный ход кривой подтверждается экспериментальными данными, приведенными в работах Кричевского [6]. Точка **D** является критической точкой смеси, в которой заканчивается двухфазное равновесие типа "газ-жидкость". В то же время двухфазность продолжает существовать далее, на левой стороне от ветки, уходящей вверх от точки **D**, при температурах и давлениях, превышающих критические параметры смеси. Этот тип равновесия называют равновесием типа "газ-газ". Ван-дер-Ваальс впервые указал на возможность существования такого типа равновесия, а всестороннее экспериментальное исследование этого явления проводилось в работах Кричевского и его учеников [6].

На рисунке 7.6 a,b,c приводятся фазовые диаграммы бинарных смесей азот-аммиак, на плоскости "давление-состав" при трех температурах. Точки на рисунке соответствуют экспериментальным данным Кричевского [6], сплошные линии - расчет по описанной выше модели при разных исходных составах смеси. Крупными светлыми знаками на рисунках 7.6b и 7.6c обозначены критические точки смеси. Следует отметить, что термодинамическая модель, построенная с использованием уравнения состояния РКС, хорошо воспроизводит экспериментальные данные.



**Рис. 7.7 a,b,c**  
Фазовые диаграммы "давление-состав" для бинарной смеси N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>.

Левые ветки кривых соответствуют равновесному составу жидкой фазы, или правильнее сказать, более плотного флюида, а правые - составу менее плотного флюида. Из рисунка 7.7а следует, что в области низких температур две ветки фазового равновесия проходят почти параллельно. На обеих ветках диаграммы наблюдаются слабо выраженные экстремумы по давлению: на правой ветке экстремум соответствует максимуму растворимости аммиака в сжатом азоте в области  $P \approx 1400$  атм, а на левой - максимум растворимости азота в жидком аммиаке при  $P \approx 1000$  атм.

Фазовая диаграмма для рассматриваемой смеси принципиально меняется при повышении температуры. Как видно из нижней части рисунка 7.7b правые и левые ветки кривых сближаются, и смыкаются в критической точке.

При дальнейшем повышении давления выше критического гомогенное состояние смеси сохраняется лишь до давления 2500-2600 атм. При более высоких давлениях гомогенный сверхкритический флюид снова распадается на две фазы, т.е. имеет место равновесие типа "газ-газ". Кривые равновесия "газ-газ" изображены на верхней части рисунка 7.7b. Правые и левые ветки смыкаются в критической точке при  $P \approx 2500$  атм. Внутри области, расположенной между левой и правой ветками кривых, имеет место двухфазность. Составы равновесных фаз определяются пересечением горизонтальной линии с соответствующими кривыми равновесия.

При температуре 374К (рис. 7.7c) равновесие "газ-газ" наступает при давлениях, превышающих 5000 атм. В этой области сверхвысоких давлений уже не удастся смоделировать равновесие "газ-газ" с помощью уравнений состояния.

На этом заканчиваем иллюстрацию возможных фазовых состояний. Каждая новая смесь имеет свои особенности, которые могут быть познаны только в результате проведения предлагаемых в этой Главе расчетов. Расчеты не являются простыми, однако они просто необходимы для технологических целей, когда нам необходимо прогнозировать возможные фазовые состояния смеси либо в химическом реакторе, либо на стадиях ее разделения.

## Литература

1. *Choi S.H., Harney D.A., Book N.L.* A robust path tracking algorithm for homotopy continuation. // *Comp. & Chem. Engng.* 1996. V20. № 6. P. 647-655.
2. *Sun A.C., Seider W.D.* Homotopy – continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs energy // *Fluid Phase Equilibria* 1995. V103. P.213-249.
3. *Allgower E., Georg K.* Simplicial and continuation methods for approximating fixed points and solutions to system of equations // *Siam Review* 1980. V22. №1. P 28-85.
4. *Фадеев С.И., Покровская С.А., Березин А.Ю., Гайнова И.А.* Пакет программ STEP для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, 1998.
5. *Ермакова А., Аникеев В.И.* Особенности моделирования и расчета фазовых диаграмм. // *ТОХТ* 1999. Т. 33. №1. С. 1-8.
6. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Изд. 3-е пер.доп. М-Л.: Госхимиздат. 1952.

## Глава 8

### Критическое состояние многокомпонентной смеси

Изучение критических явлений представляло крупную научную проблему физики XIX века, тесно связанную первоначально с важной технической задачей сжижения газов. В монографии Кричевского И.Р. [1] приводится замечательный исторический очерк ранних работ, выполненных в этой области.

Эффективность использования сверхкритического состояния многокомпонентной среды для проведения химических реакций, массообменных процессов и процессов разделения была обнаружена давно. В последние десять лет число работ, направленных на исследование химических реакций, проводимых в сверхкритической среде, непрерывно возрастает. Объектами исследования являются реакции окисления органических соединений, реакция гидролиза и гидрогенолиза биомассы растительного происхождения в сверхкритической воде [2], реакции гидрирования непредельных органических соединений в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  [3], различного типа реакции синтеза органических соединений [4], синтез углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  по реакции Фишера-Тропша в сверхкритическом пропане и гексане [5,6], и многие другие. Судя по тем преимуществам, которые получают благодаря уникальным свойствам сверхкритической реакционной среды, (низкая вязкость среды, увеличение скорости реакций и массообменных процессов на несколько порядков, неограниченная взаимная растворимость реагентов), сверхкритические технологии по видимому можно назвать технологиями XXI -го столетия.

В связи с этим особенно важная роль при расчете процессов, осуществляемых в условиях сверхкритического или околокритического состояния реакционной смеси, отводится выбору сверхкритического растворителя, расчету фазовых состояний многокомпонентной смеси в околокритических условиях, определение рабочей области температуры и давления, в которой реакционную среду можно считать сверхкритической. В конечном итоге необходимо определить критические параметры раствора

сложного состава, и закономерности изменения этих параметров с изменением состава смеси.

В околокритической области еще не исчезает двухфазность. Однако, состояние двухфазности является лабильным, чрезвычайно чувствительным к изменениям состава смеси, температуры и давления в процессе протекания химических реакций. Плотности флюидных фаз в этой области сопоставимы и находятся между плотностью газа и жидкости.

В настоящей Главе основное внимание уделено расчету границ термодинамической устойчивости и критических параметров смеси сложного состава. Эта задача представляет особый интерес, поскольку, несмотря на то, что теория термодинамической устойчивости и критического состояния многокомпонентной смеси существует не менее ста лет, численное моделирование критических явлений стало развиваться сравнительно недавно. Число работ, имеющих практическую направленность с целью построения математических моделей и создания эффективных алгоритмов расчета критических параметров смеси, сравнительно невелико. Имеющиеся методы и алгоритмы пока что не стали обычным инструментом специалиста по математическому моделированию химических реакторов.

В то же время, учитывая упомянутый выше чрезвычайно большой интерес в мире к сверхкритическим технологиям, математическое моделирование критических фазовых состояний сложных смесей раньше или позже должен стать рутинной практической работой специалиста в области математического моделирования.

### **Математические модели критического состояния многокомпонентной смеси**

Понятия термодинамической устойчивости и критического состояния многокомпонентной смеси берут свое начало в классических трудах Гиббса и Столетова. Основываясь на результатах экспериментальных исследований **критическим называют состояние, в котором заканчивается двухфазное равновесие и исчезает различие между сосуществующими фазами.** В критической точке любого равновесия действительно наступает "кризис".

Критическая точка лежит на границе двух областей давлений, температур и составов: двухфазное равновесие возможно лишь в одной из этих областей.

Состояние смеси, которое принято называть критическим, описывается двумя особыми уравнениями термодинамики, называемыми уравнениями "критической фазы". Детальный вывод и интерпретация указанных уравнений с использованием оригинальных работ Гиббса приводится в монографии Кричевского [1].

В работе Пенга и Робинсона [7] впервые была сформулирована развернутая математическая модель критической фазы, построенная с использованием одноименного уравнения состояния. Если привести только конечные результаты из рассуждений авторов этой работы, то можно сказать следующее: смесь заданного мольного состава  $\mathbf{z}$  переходит в критическое состояние при определенных значениях  $T = T_c$   $P = P_c$ , при которых выполняются условия:

$$F_1(T, P) = \text{Det}(\mathbf{M}_1) = 0 \quad (8.1)$$

$$F_2(T, P) = \text{Det}(\mathbf{M}_2) = 0 \quad (8.2)$$

Элементы матрицы  $\mathbf{M}_1$  представляют собой вторые производные свободной энергии Гиббса:

$$\mathbf{M}_1 = \left\{ \frac{\partial^2 G}{\partial z_i \partial z_j} \right\} = \left\{ \frac{\partial \mu_i(\mathbf{z})}{\partial z_j} \right\}, \quad i=1,2,\dots,N, j=1,2,\dots,N. \quad (8.3)$$

Матрица  $\mathbf{M}_2$  получается из  $\mathbf{M}_1$  заменой любой из ее строк на вектор-строку

$$\left[ \partial F_1 / \partial z_1, \partial F_1 / \partial z_2, \dots, \partial F_1 / \partial z_N \right] \quad (8.4)$$

Температура и давление являются параметрами задачи (8.1)-(8.2).

Совокупность значений температуры и давления, при которых выполняется только равенство (8.1), образует на плоскости  $T, P$  линию **спинодали** или линию предела устойчивости [8,9]. Спинодаль отделяет друг от друга области возможного существования метастабильных равновесий от области, где метастабильные состояния невозможны и смесь становится абсолютно неустойчивой. Одновременное выполнение равенств (8.1) и (8.2) определяет координаты  $(T_c, P_c)$  критической точки смеси.

Уравнения (8.1), (8.2) с учетом термодинамической модели, основанной на кубических уравнениях состояния, представляют собой сложные нелинейные функции состава, температуры и давления. В работе [7] по исследованию критической точки используют непосредственно уравнения (8.1), (8.2), а в работах [9,10] приводят и анализируют эквивалентные им выражения. Алгоритм решения задачи строится в зависимости от формы выражения модели и базируется как правило, на использовании метода Ньютона, с помощью которого при заданном составе смеси находят температуру и давление, удовлетворяющих уравнениям (8.1), (8.2). Для сходимости метода необходимы начальные приближения  $T$  и  $P$ , достаточно близкие к критической точке смеси. Использование уравнений (8.1)-(8.2) требует многократного вычисления детерминантов двух матриц на каждой итерации.

Методы расчета критической точки, основанные на непосредственном использовании уравнений (8.1), (8.2), являются "строгими", получаемые результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [7], но чрезвычайно громоздкими в плане вычислений.

Сравнительно недавно автором [11] была предложена более простая для численной реализации форма двух уравнений критической фазы, которая при этом сохраняет основные свойства строгой модели (8.1)-(8.2). Суть этой модели состоит в следующем:

Рассматривается гомогенная смесь заданного состава  $\mathbf{z}_0$ , состоящая из  $N_S$  компонентов. Пусть  $\mu_i(\mathbf{z}_0)$  означает химический потенциал  $i$ -го компонента смеси, вычисленный при некоторых фиксированных значениях  $T$  и  $P$ . Зависимость  $\mu_i$  от состава смеси аппроксимируется в виде разложения в ряд Тейлора в окрестности  $\mathbf{z}_0$ :

$$\mu_i(\mathbf{z}) = \mu_i(\mathbf{z}_0) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mu_i}{\partial z_j} \Delta z_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial z_k \partial z_j} \Delta z_j \Delta z_k + o(\Delta z^3) \quad (8.5)$$

$$i=1,2,\dots,N.$$

Производные в правой части (8.5) вычислены при  $\mathbf{z} = \mathbf{z}_0$ , а через  $\Delta z_j$ ,  $\Delta z_k$  обозначены элементы вектора

$$\Delta \mathbf{z} = [z_1 - z_{10}, z_2 - z_{20}, \dots, z_N - z_{N0}] \quad (8.6)$$

Суммированием уравнений (8.5) по индексу  $i$  с весами  $\Delta z_i$  получим

$$S \equiv \sum_{i=1}^N \Delta \mu_i \Delta z_i = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mu_i}{\partial z_j} \Delta z_j \Delta z_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_k^N \sum_j^N \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial z_k \partial z_j} \Delta z_i \Delta z_k \Delta z_j + 0(\Delta z^4) \quad (8.7)$$

где  $\Delta \mu_i = \mu_i(\mathbf{z}) - \mu_i(\mathbf{z}_0)$ .

Вспомним, что  $\mu_i = \partial G / \partial z_i$ , следовательно,  $\partial \mu_i / \partial z_j$  в первом слагаемом в правой части уравнения (8.7) - выражают вторые производные энергии Гиббса по  $z_j$ :  $\partial^2 G / \partial z_i \partial z_j$ . Во втором слагаемом фигурируют третьи производные  $\partial^3 G / \partial z_i \partial z_j \partial z_k$ . Температура и давление являются параметрами уравнения (8.7).

Гомогенная смесь состава  $\mathbf{z}_0$  при заданных температуре и давлении является термодинамически устойчивой, если при любых произвольных вариациях состава в окрестности  $\mathbf{z}_0$  функция  $S$  положительна. Химический потенциал компонентов во всей области устойчивых фаз возрастает при увеличении мольной доли компонента, а на границах устойчивости проходит через экстремум. Пределом устойчивости смеси являются те значения  $T$  и  $P$ , при которых первое слагаемое в правой части уравнения (8.7) обращается в ноль. Множество значений  $(T_{sp,1}, P_{sp,1}), (T_{sp,2}, P_{sp,2}), \dots$ , удовлетворяющих условию

$$S_1 \equiv \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mu_i(\mathbf{z}_0)}{\partial z_j} \Delta z_i \Delta z_j = 0, \quad (8.8)$$

образуют линию *спинодали* на плоскости  $T$  и  $P$ .

Критическая точка смеси с координатами  $T_c, P_c$  является устойчивой точкой, лежащей на кривой спинодали, находящейся на пределе своей устойчивости. В этой точке, при одновременном выполнении условия (8.8), должно быть также выполнено условие:

$$S_2 \equiv \sum_i^N \sum_k^N \sum_j^N \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial z_k \partial z_j} \Delta z_i \Delta z_k \Delta z_j = 0 \quad (8.9)$$

Уравнения (8.8) и (8.9) являются математическим описанием "критической фазы" многокомпонентной смеси. Температура и давление входят в эти уравнения в качестве параметров модели. При заданном мольном составе смеси необходимо найти соответствующие значения параметров, удовлетворяющих указанным уравнениям.

## Расчет линии спинодали

Рассмотрим сначала расчет линии спинодали, т.е. построение последовательных решений уравнения (8.8) относительно  $(T_{sp,1}, P_{sp,1})$ ,  $(T_{sp,2}, P_{sp,2})$ , ..., при заданном составе смеси  $\mathbf{z}_0$ .

Функцию (8.8) представим в матричной форме

$$S_1 \equiv \Delta \mathbf{z}^T \mathbf{H} \Delta \mathbf{z} \quad (8.10)$$

где  $\mathbf{H}$  симметричная матрица,:

$$h_{ij} = \frac{\partial \ln f_i(\mathbf{z})}{\partial z_j}, \quad i=1,2,\dots,N; \quad j=1,2,\dots,N \quad (8.11)$$

элементы которой вычисляются в аналитической форме при  $\mathbf{z} = \mathbf{z}_0$ .

Используя известные приемы линейной алгебры, разложением матрицы  $\mathbf{H}$  в главных осях представим ее в диагональной форме:

$$\mathbf{U}^T \mathbf{H} \mathbf{U} = \mathbf{L}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{U} \mathbf{L} \mathbf{U}^T \quad (8.12)$$

где  $\mathbf{L}$  - диагональная матрица, составленная из собственных чисел  $\lambda_i$ , а  $\mathbf{U}$  - матрица, из ортонормированных собственных векторов  $\mathbf{u}_i$  матрицы  $\mathbf{H}$ . В силу ортогональности  $\mathbf{u}_i$  для них выполняются условия:

$$\mathbf{u}_i^T \mathbf{u}_j = 0 \text{ при } i \neq j; \quad \mathbf{u}_i^T \mathbf{u}_j = 1 \text{ при } i=j \quad (8.13)$$

Далее определим главные компоненты  $\Delta \psi_i$  как новую систему переменных:

$$\Delta \psi_i = \mathbf{u}_i^T \Delta \mathbf{z} = \sum_{j=1}^N u_{ij} \Delta z_j, \quad i=1,2,\dots,N, \quad (8.14)$$

и представим функцию (8.10) в новой системе координат:

$$S_1(\mathbf{z}_0, T, P) = \sum_{i=1}^N \lambda_i \Delta \psi_i^2 = 0 \quad (8.15)$$

Пусть  $\lambda_m$  означает наименьшее собственное число, а собственный вектор, соответствующий  $\lambda_m$ , обозначим через  $\mathbf{u}_m$ . Главный компонент  $\Delta \Psi_m$  имеет вид

$$\Delta \Psi_m = u_{m,1} \Delta z_1 + u_{m,2} \Delta z_2 + \dots + u_{m,N} \Delta z_N \quad (8.16)$$

Если вариации  $\Delta z_i$  выбраны таким образом, что  $\Delta z_i = \xi u_{m,i}$ , где  $\xi$  произвольный скалярный множитель, (например,  $\xi = 1$ ), то в силу условий

(8.13)  $\Delta\psi_m = 1$ ,  $\Delta\psi_j = 0$ ,  $j=1,2,\dots,N$ ,  $j \neq m$ , и уравнение (8.15) преобразуется к виду

$$S_1(\mathbf{z}_0, T, P) \equiv \lambda_m(T, P) = 0 \quad (8.17)$$

Очевидно, что  $S_1$  обращается в ноль при  $\lambda_m \rightarrow 0$ , следовательно, задача сводится к нахождению таких значений  $T, P$ , при которых  $\lambda_m(T, P) = 0$ . Поскольку число степеней свободы на линии спинодали при фиксированном составе смеси равно единице, искомые значения  $T$  и  $P$  образуют функционально зависимые пары параметров.

Второе уравнение критической фазы с учетом приведенных выше рассуждений можно представить в виде

$$S_2(\mathbf{z}_0, T, P) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{\partial \lambda_m}{\partial z_i} \Delta z_i = \sum_{i=1}^N \frac{\partial \lambda_m}{\partial z_i} u_{m,i} = 0 \quad (8.18)$$

Уравнения (8.17) и (8.18) эквивалентны уравнениям (8.8) и (8.9), и одновременное выполнение равенств (8.17) и (8.18) определяет координаты  $T_c, P_c$  критической точки смеси.

Решение уравнения (8.17) проводится методом гомотопии, с помощью описанного в Главе 7 алгоритма, заменой функции  $F$  в уравнениях (7.15)-(7.18) на функцию  $S_1$ . Таким образом, алгоритм метода гомотопии может составлять стандартный блок в программном обеспечении, выполняющем расчеты линии бинодали и спинодали. Элементы матрицы  $\mathbf{H}$  при выполнении расчетов обычно нормируются соответствующей заменой переменных, матрицы  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{U}$  находятся по стандартной процедуре метода Якоби, а производные  $\partial \lambda_m / \partial z_i$  в уравнении (8.18) определяются численным дифференцированием.

### Локализация критической точки

В ходе итераций при расчете  $S_1$  функция  $S_2$  вычисляется только в точках, где выполняется уравнение (8.17). Функция  $S_2$  является знакопеременной, и двигаясь по кривой спинодали фиксируются значения  $T_{sp,L}, P_{sp,L}, T_{sp,R}, P_{sp,R}$ , между которыми происходит перемена ее знака. Поскольку указанные границы находятся в узких пределах допустимых шагов  $\Delta P, \Delta T$ ,

значения  $T_c, P_c$  находятся с большой точностью интерполяцией между  $T_{sp,L}, T_{sp,R}$  и  $P_{sp,L}, P_{sp,R}$ .

### Примеры расчета критической точки.

Координаты критической точки смеси являются важной и необходимой характеристикой для технологического процесса в реакторе, проводимом в околкритических и сверхкритических условиях. Следовательно, принципиально важным является оценка точности результатов расчета по модели (8.17)-(8.18), сравнение с известными литературными данными [7,9,10], а также сравнение с экспериментальными данными.

На рисунке 8.1 представлены графики "кубической формы", рассчитанные соответственно по модели (8.1)-(8.2), (кривая 2), и по уравнениям (4.36)-(4.37) (кривая 1). При этом использовалась модельная смесь состава (мольные доли):  $CH_4$  - 0.4590,  $C_2H_6$  - 0.1315,  $C_3H_8$  - 0.0830,  $n-C_5H_{12}$  - 0.1340,  $n-C_7H_{16}$  - 0.1925. Из рисунка видно, что кривые, полученные по разным моделям, отличаются друг от друга. Однако, координаты пересечения кривых с осью абсцисс, определяющие критическую точку смеси, полностью совпадают. В данном примере расчетные значения критической точки равны:  $T_c=436.93K$ ,  $P_c=119.39$  атм.

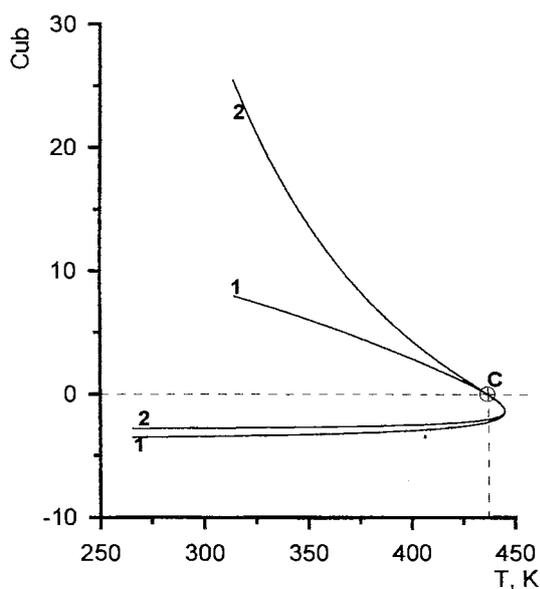


Рис. 8.1

Графики "кубической формы", рассчитанные по разным моделям.  
Кривая 1 - расчет по уравнениям (4.36), (4.37), кривая 2 - расчет по уравнениям (4.20)-(4.21).  
"С" критическая точка смеси.

Следующий пример построен для модельной смеси  $\text{CH}_4$  - 0.9430,  $\text{C}_2\text{H}_6$  - 0.0270,  $\text{C}_3\text{H}_8$  - 0.0074,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  - 0.0049,  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  - 0.0010,  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  - 0.0027,  $\text{N}_2$  - 0.0140, используемой для сравнительного анализа в ряде работ [7,9,10]. Экспериментальные значения критических параметров этой смеси приводятся в работе [7]. В таблице 8.1 представлены расчетные координаты критической точки, полученные разными авторами, а также экспериментальные значения этих параметров.

Хейдемманн с соавторами [9] и Михельсен [10] в своих расчетах пользуются разными моделями критической фазы, детали которых приведены в цитируемых публикациях. P-V-T свойства смеси они описывают уравнением РКС без учета поправочных коэффициентов  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$ . Поэтому, с целью сопоставления результатов здесь не были использованы эти поправки. Пенг и Робинсон [7] получили свои результаты с использованием одноименного уравнения состояния (П-Р), и не сообщают о том, были ли ими использованы поправки  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$ .

**Таблица 8.1**

Расчетные координаты критической точки метановой смеси.

Параметр	Уравнения (8.17)-(8.18)	Михельсен [10]	Пенг-Робинсон [7]	Хейдемманн [9]	Эксперимент. [7]
$T_c, \text{K}$	202.77	203.13	202.44	202.20	201.09
$P_c, \text{атм}$	59.20	58.11	59.04	58.89	55.78

Из данных таблицы видно, что расчеты по разным моделям хорошо согласуются между собой. Известно, что уравнение состояния РКС без поправок обычно дает несколько завышенное значение критического давления по сравнению с экспериментом, что и наблюдается в данном случае.

Следующий пример призван также для сравнения результатов расчета с экспериментальными данными, а также с расчетными данными, полученными в работе [7], по "строгой" модели (8.1)-(8.2), с использованием уравнения состояния П-Р. Рассматриваются бинарные смеси  $n$ -бутана и диоксида углерода. В этих расчетах были использованы поправки  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$ , найденные по методике, описанной в Приложении. Результаты расчета приведены в Таблице 8.2.

**Таблица 8.2**  
Координаты критической точки бинарных смесей CO<sub>2</sub>-н-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

Содержание C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , (мольные доли)	Расчет по модели (8.17)-(8.18)		Расчеты Пенга и Робинсона [7]		Эксперимент [7]	
	T <sub>C</sub> , К	P <sub>C</sub> , атм	T <sub>C</sub> , К	P <sub>C</sub> , атм	T <sub>C</sub> , К	P <sub>C</sub> , атм
0.1694	328.77	76.85	326.8	77.43	325.90	76.28
0.3334	352.65	82.78	356.30	81.50	351.7	81.70
0.4984	380.70	76.58	381.70	74.28	377.20	75.36
0.6740	401.21	62.98	401.50	61.31	398.8	62.81
0.8273	411.27	53.31	414.30	49.73	412.3	51.09

Данные таблицы 8.2 также показывают, что результаты, получаемые по разным моделям, расходятся между собой не более чем в пределах предполагаемой ошибки экспериментальных данных. В то же время, как отмечалось выше, наша модель существенно эффективнее в отношении вычислительной процедуры.

На рисунках 8.2(а,б) приводятся расчетные кривые зависимости критической температуры (рис. 8.2а) и критического давления (рис. 8.2б) для смесей, составленных смешиванием двух фракций: фракции **A** и фракции **B** [7], состав которых приводится в таблице 8.3.

**Таблица 8.4**

Компонент	Фракция А	Фракция В
Метан	0.156	0.762
Этан	0.111	0.152
Пропан	0.108	0.058
н-Бутан	0.246	0.022
н-Гептан	0.379	0.006

На осях абсцисс отложена мольная доля фракции **A** в исследуемой смеси, а на осях ординат - расчетные значения критических параметров, полученные по уравнениям (8.17) и (8.18), и в работе [7], по "строгой" модели (8.1)-(8.2).

Кривые рисунков показывают хорошее согласование результатов. Интересно отметить монотонное изменение критической температуры с изменением доли фракции **A**, в то время, как критическое давление проходит через максимум и

максимальное значение давления превышает критическое давление любого из чистых компонентов.

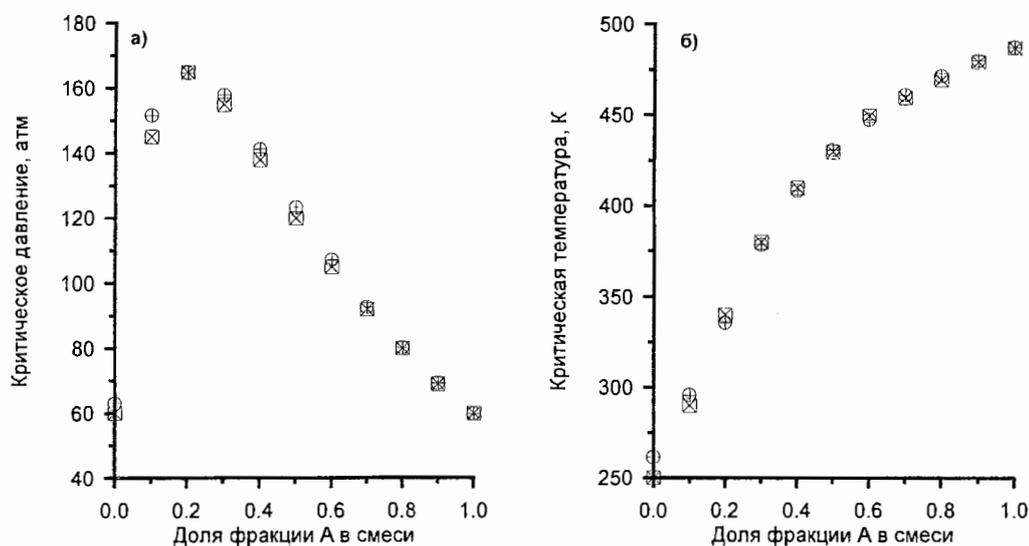


Рис. 8.2 а,б.

Зависимость критического давления и критической температуры от доли фракции А в смеси.

### Пример полной фазовой диаграммы многокомпонентной смеси

В заключительной части этой главы приводим пример полного фазового портрета многокомпонентной смеси, на которой отображены все характерные границы. Пример построен для известной уже модельной смеси состава (мольные доли):

$N_2$	0.03
$CO_2$	0.05
$NH_3$	0.73
$H_2O$	0.02
$C_7H_8$	0.1
$C_6H_7N$	0.05
$C_7H_6O$	0.01
$C_{11}H_{10}$	0.01.

Особенности фазовых состояний этой смеси уже отчасти демонстрировались в **Главах 5, 7.**

Фазовый портрет для данной смеси представлен на рис. 8.3 в координатах P-V. Эти координаты позволяют наглядно демонстрировать относительное расположение характерных фазовых границ.

Контуры I соответствуют линии бинодали. Под этим контуром смесь делится на две фазы, а вне контура - смесь является устойчивой в гомогенном состоянии. На правой ветке I смесь представляет собой газ, при делении которого на изобарах образуется более плотная фаза, с меньшим значением молярного объема. На левой ветке I исходная смесь представляет собой жидкость под давлением. Новая фаза, которая образуется при делении смеси, представляет собой газ. Линии II соответствуют контурам спинодали. Вне этого контура, в областях между линиями II и IV, I и II, возможны метастабильные состояния равновесия. В области, ограниченной линиями I и II, возможна задержка конденсации, т.е. смесь способна сохранить гомогенное состояние в виде пересыщенного высококипящими компонентами газа. В области между линиями II и IV смесь также может сохранить гомогенное состояние в виде пересыщенного газом раствора.

В области, ограниченной линиями II, смесь является абсолютно неустойчивой, и не может существовать в гомогенном состоянии. Эту область обычно называют областью *спинодальной* или *диффузионной неустойчивости*. Контур III внутри этой области является геометрическим местом точек, в которых выполняется условие  $\partial P / \partial V = 0$ , следовательно эта линия представляет собой границу механической устойчивости смеси. Под этой линией условия механической устойчивости не выполняются. Интересно отметить, что если двигаться по изотермам, спинодальная неустойчивость наступает раньше механической неустойчивости. Это является свойством смесей сложного состава, в то время, как для однокомпонентной смеси линии спинодали и границы механической устойчивости совпадают.

Линия IV на левой стороне графика, является также линией спинодали, примыкающей при высоких давлениях к линии бинодали. При более низких значениях молярного объема, т.е. в области, лежащей слева от линии IV, можно ожидать появление твердой фазы. Следовательно, линия IV в сущности является границей новой области, в которой жидкая фаза находится в равновесии с твердой фазой. Почти вертикальная линия IV свидетельствует о

том, что в этой области давление практически не влияет на молярный объем, следовательно на плотность жидкости. Моделирование фазовых состояний в области образования твердых веществ невозможно с помощью единого уравнения состояния. Для этой цели требуется специальная модель для описания P-V-T свойств твердой фазы. В то же время, возможная граница появления твердой фазы хорошо прогнозируется линией **IV**.

Точка на вершине графика соответствует критической точке смеси. Параметры критической точки равны:  $T_c = 471.98$  К,  $P_c = 164.08$  атм,  $V_c = 0.112$  л/моль. Из графика видно, что линии **I** и **II** сливаются в критической точке смеси.

Пунктирными линиями на графике изображены различные изотермы. Интересно отметить, что на высокотемпературных изотермах, в том числе и на критической изотерме механическая устойчивость смеси не нарушается. Как отмечалось выше, такое свойство характерно для многокомпонентных смесей. И, как отмечалось уже ранее, изотермы, лежащие справа от критической точки, (например  $T=500$ К) дважды пересекают одну и ту же линию бинодали, т.е. изотермическое сжатие смеси приводит сначала к появлению конденсата затем к его исчезновению.

Аналогичного вида фазовые портреты характерны для многих смесей сложного состава, например, для рабочих смесей процесса синтеза углеводородов по реакции Фишера-Тропша, содержащих индивидуальные вещества с широким спектром физических свойств. Таким образом, приведенный пример является хорошей иллюстрацией типичных фазовых состояний многокомпонентных смесей.

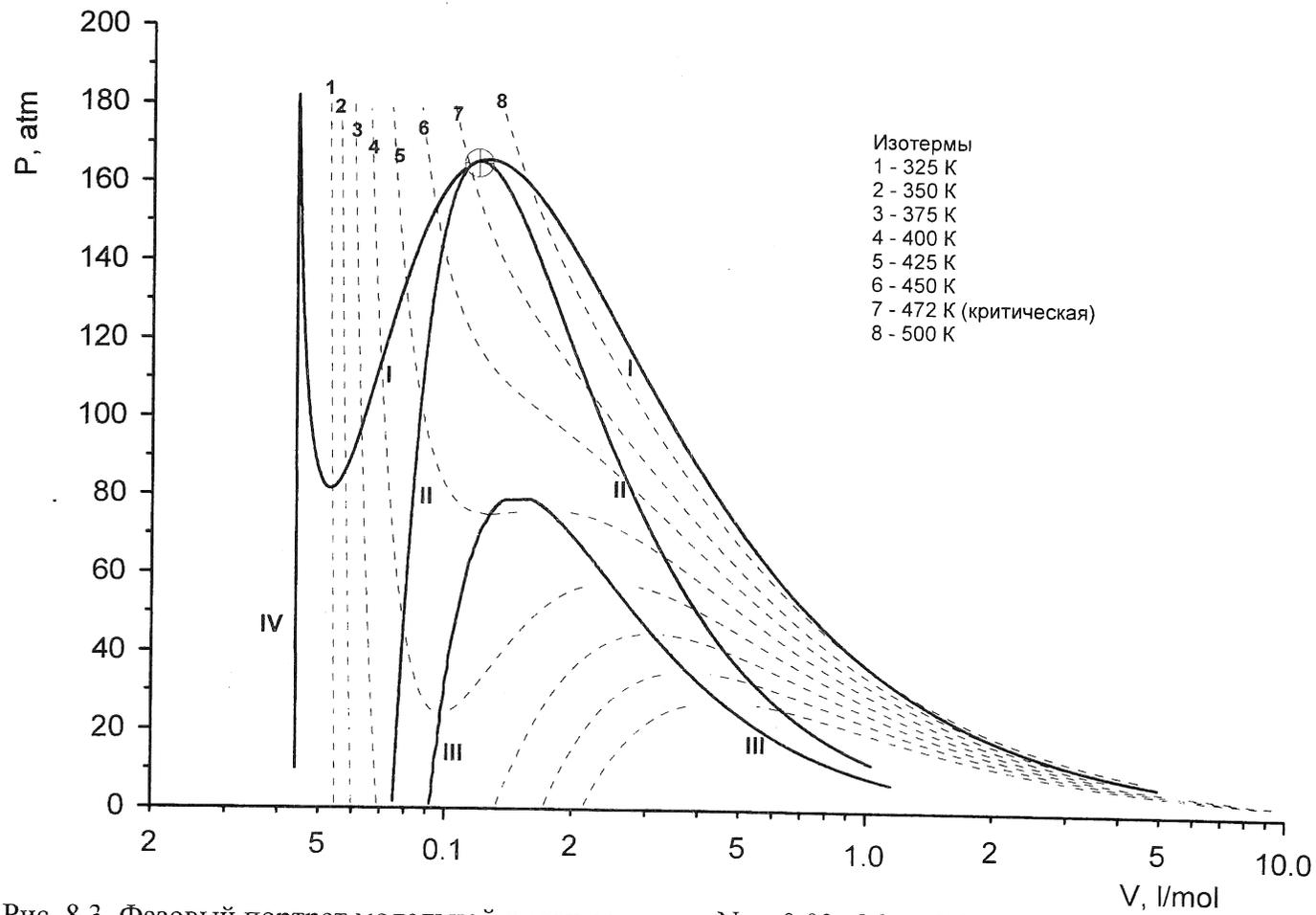


Рис. 8.3. Фазовый портрет модельной смеси состава:  $N_2 - 0.03$ ,  $CO_2 - 0.05$ ,  $NH_3 - 0.73$ ,  $H_2O - 0.02$ ,  $C_7H_8 - 0.1$ ,  $C_6H_7N - 0.05$ ,  $C_7H_6O - 0.01$ ,  $C_{11}H_{10} - 0.01$

## Литература

1. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия при высоких давлениях. Изд. 2-е, пер. доп. М-Л.: Госхимиздат, 1952.
2. *P. A. Webley, J.W. Tester, H.R. Holgate* Oxidation Kinetics and Ammonia-Methanol Mixtures in Supercritical Water in the Temperature Range 530-700 °C at 246 bar. // *Ind.Eng.Chem.Res.* 1991. v. 30. №5. p. 1745-1754.
3. *Bertucco A., Canni P., Devetta L.* Catalytic hydrogenation in supercritical CO<sub>2</sub>: Kinetic measurements in a gradientless internal-recycle reactor. // *Ind/ Eng. Chem. Res.* 1997. V.36. №7. P.2626.
4. *Savage E.P., Gopalan S., Mizan T.I., Martino Ch. J., Brock E. E.* Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals // *A.I.Ch.E.J.* 1995. V.41. №7. P.1723-1778.
5. *L.Fan, K.Yokota, Y.Hanakata, K.Fujimoto.* Supercritical Phase Fischer-Tropsch Synthesis: Catalyst Pore-Size Effect. // *AIChE Journal.* 1992.V.38. №.10. p. 1639-1648.
6. *X.Lang, A.Akgerman, D.B.Bukur.* Steady State Fischer-Tropsch Synthesis in Supercritical Propane. // *Ind.Eng.Chem.Res.* 1995. v.34. №1.p.72-77.
7. *Peng D. Y., Robinson D.B.* A rigorous method for predicting the critical properties of multicomponent system from an equation of state.// *A.I.Ch. E. Journal* 1977. V.23. № 2. P. 137-144.
8. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989, 344 с.
9. *Heidemann R.A., Khalil A.M.* The calculation of critical points.// *A.I.Ch. E. Journal* 1980. V.26. № 5. P. 769-779.
10. *Michelsen M.L.* The isothermal flash problem. Part II. Phase split calculation. // *Fluid Phase Equilibria* 1982. V.9. P. 21-40.
11. *Ермакова А., Анিকেев В.И.* Метод расчета линии спинодали и критической точки смеси. // *ТОХТ*, 2000. Т.4. №1. С. 57-64.

## Глава 9

### Применение термодинамических методов в кинетических исследованиях (на примере реакции Фишера-Тропша)

При создании химических процессов, протекающих в области средних и высоких давлений, не идеальность реакционной среды необходимо учитывать уже на стадии кинетических исследований, в процессе конструирования кинетических уравнений. Такой подход в последнее время уже применяется на практике. Одним из примеров является кинетика реакции синтеза метанола из СО и Н<sub>2</sub> в области давлений .....-.....атм. [1]. В уравнениях скорости реакций в качестве интенсивных переменных состояния вместо парциальных давлений используют парциальные фугитивности компонентов. Они рассчитываются с использованием известных уравнений состояния, в частности, с помощью уравнения РКС. В результате такого подхода не идеальность реакционной смеси отражается уже в кинетических закономерностях реакции.

Другим примером, рассматриваемым более детально в данной Главе, является синтез углеводородов по реакции Фишера-Тропша (ФТ). Реакция проводится в реакторах с неподвижным или движущимся слоем катализатора (газо-фазный процесс), либо в сларри-реакторе (жидкофазный процесс), при температурах 525-575 К, давлении 14-20 атм, исходных отношениях Н<sub>2</sub>/СО, изменяющихся от 0.67 до 6.0 [2-9]. Газо-фазный процесс, направленный преимущественно на получение олефинов С<sub>4</sub>-С<sub>20</sub>, представляет значительный интерес для промышленности.

Одновременно с усовершенствованием существующей технологии в последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию реакции ФТ в "сверхкритических" условиях (СКУ). Под СКУ понимают условия, когда процесс проводится в среде инертного растворителя, который при температуре и давлении реакции находится вблизи своего критического состояния. В качестве такого растворителя в процессе синтеза ФТ применяют пропан или н-гексан [2,5,6,7]. В известных нам работах, посвященных этой проблеме, отмечается, что благодаря высокой растворимости тяжелых углеводородов в сверхкритической среде существенно ускоряются диффузионные процессы внутри зерна катализатора, тем самым подавляются вторичные процессы гидрирования, изомеризации и дальнейшего

уплотнения продуктов. В результате наблюдается увеличение скорости реакции, рост селективности процесса по отношению к  $\alpha$ -олефинам, повышается длительность срока эксплуатации катализатора.

Перед тем как перевести химическую реакцию в СКУ, необходимо решить ряд вопросов. Среди них можно назвать такие как обоснованный выбор природы растворителя и его концентрации, при которых можно обеспечить совмещение сверхкритических условий реакционной среды с рабочими условиями процесса, исследование кинетики реакции в СКУ.

Возникновение критического состояния реакционной смеси, если двигаться со стороны ее газо-фазного состояния, сопровождается непрерывным изменением ее термодинамических свойств. Эти непрерывные изменения описываются известными термодинамическими функциями, выражающими отклонения P-V-T свойств смеси от идеально-газового состояния. В наибольшей степени не идеальность свойств реакционной среды проявляется вблизи ее критической точки, что в свою очередь влияет на скорость химических реакций, константы равновесия обратимых реакций. Критическое состояние смеси обычно рассматривается как высшая степень ее не идеальности.

С учетом вышеизложенного возникают следующие задачи, требующие первоочередного решения для моделирования технологического процесса:

1. Построение детализированной, физически обоснованной кинетической модели, с учетом отклонения свойств среды от идеально-газового состояния.
2. Выбор растворителя, в присутствии которого реакционная смесь может быть рассмотрена как околоскритическая или сверхкритическая.
3. Численное моделирование процесса, целью которого является оценка влияния сверхкритических условий на скорость и избирательность реакции.

Рассмотрим кратко, каким образом эти задачи решаются с использованием термодинамических и кинетических методов исследования.

### **Кинетическая модель реакции ФТ**

В основу кинетической модели положены экспериментальные данные [8,9], полученные в лабораторном проточном реакторе с неподвижным слоем

мелкозернистого (0.15-0.4 мм) катализатора. В качестве катализатора использовали коммерческий катализатор на основе оксидов железа, (состав в массовых %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 60.3,  $\text{SiO}_2$  - 11.1,  $\text{CuO}$  - 3.1,  $\text{K}_2\text{O}$  - 2.0,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0.1). Условия экспериментов изменялись в следующих пределах:

Температура	523-623 К
Давление	6.0-90.0 атм
$F_{\text{H}_2}^0 / F_{\text{CO}}^0$	2.0-6.0

Здесь  $F_{\text{H}_2}^0$  и  $F_{\text{CO}}^0$  - мольные потоки водорода и оксида углерода на входе в реактор. В вышеуказанных условиях проведения реакции конверсия  $\text{CO}$  изменялась в пределах 10-99%. В каждом опыте анализировали содержание в продуктах реакции 34 индивидуальных компонентов:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n=2-15$ ).

В основу кинетической модели были положены результаты работ [8,9], в которых на базе карбидного механизма анализируются возможные наборы элементарных реакций, протекающих на поверхности катализатора. Авторы [9], с использованием вышеописанного экспериментального материала, проводили дискриминацию различных механизмов и установили наиболее вероятный механизм. В предложенной кинетической модели учитывается отклонение свойств смеси от идеально-газового состояния [10]. Эти отклонения могут быть не столь существенными в области низких давлений (например, до 20-ти атм), но они возрастают с ростом давления. Учет влияния не идеальности реакционной смеси позволяет получить наиболее общую кинетическую модель, способную корректно описать скорости реакций в широкой области изменения давления, в том числе и окрестности критической точки реакционной смеси. Ниже приводятся детали построения кинетической модели и результаты статистической обработки экспериментальных данных.

### **Математическое описание кинетических экспериментов**

Математическое описание изотермического проточного реактора, используемого для кинетических экспериментов, может быть представлено системой дифференциальных уравнений [10]:

$$d(Fy_i) = q_i[(y_1\Phi_1), (y_2\Phi_2), \dots, \mathbf{K}, P]dW, \quad i=1,2,\dots,N \quad (9.1)$$

где  $F$  - суммарный мольный поток, моль/сек;  $y_i$  - мольная доля  $i$ -го компонента;  $W$  - масса катализатора, гр.;  $q_i$  - химический источник  $i$ -го компонента, моль/(гр<sub>кат.</sub>сек);  $P$  - общее давление в системе, атм;  $\mathbf{K}$  - вектор кинетических параметров модели;  $N$  - число компонентов.

Через  $\Phi_i = \Phi_i(\mathbf{y}, T, P)$  в уравнении (9.1) обозначены коэффициенты фугитивности  $i$ -го компонента как функции мольного состава смеси (вектор  $\mathbf{y}$ ), температуры и давления, определяемые по выражению:

$$\Phi_i = f_i / Py_i, \quad (9.2)$$

где  $f_i$  - фугитивности, вычисляемые с помощью уравнения состояния реальной газовой смеси. Для расчета  $f_i$  было использовано уравнение состояния РКС.

Химический источник  $i$ -го компонента в уравнении (9.1) выражается в виде:

$$q_i = \sum_{j=1}^{N_R} z_{ji} R_j, \quad i=1,2,\dots,N_C, \quad (9.3)$$

где  $z_{ji}$  - элементы стехиометрической матрицы размерностью  $N_R \times N$ ;  $R_j$  - скорость  $j$ -ой реакции, моль/(гр<sub>кат.</sub>сек);  $N_R$  - число химических реакций. Далее, принимая обозначения  $\tau = W / F^0$ ,  $\gamma = F / F^0$ , система уравнений (1) преобразуется к виду:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \left[ q_i - y_i \frac{d\gamma}{d\tau} \right], \quad \frac{d\gamma}{d\tau} = \sum_{i=1}^{N_C} q_i \quad (9.4)$$

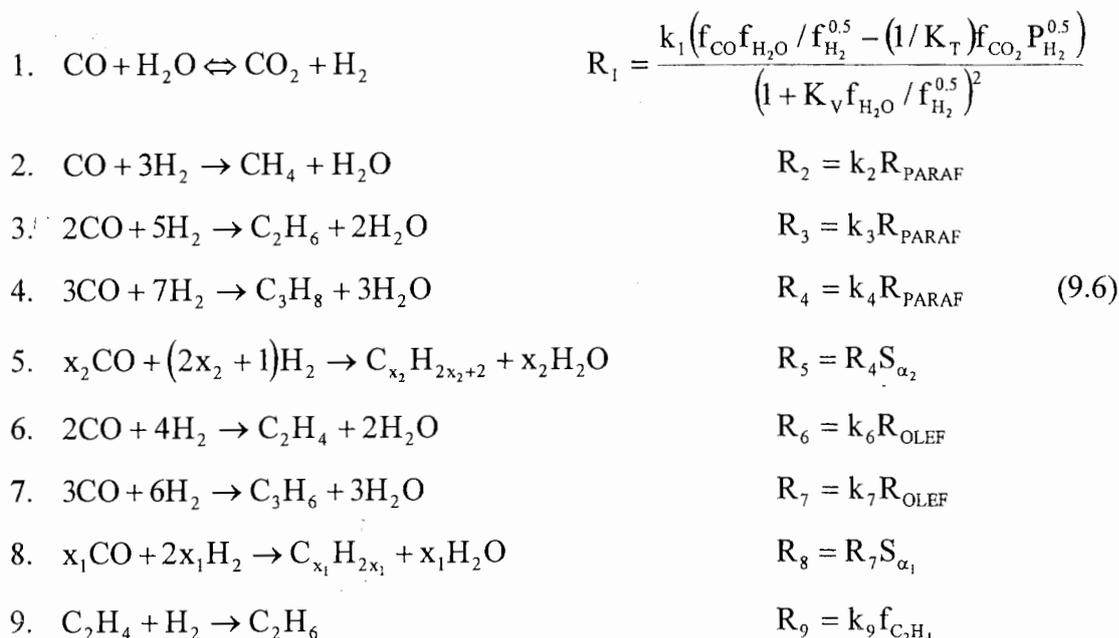
$$\tau = 0: y_i = y_i^0, \quad (i=1,2,\dots,N_C), \quad \gamma = 1, \quad (9.5)$$

где  $F^0$  - суммарный мольный поток на входе в реактор (моль/сек),  $y_i^0$  - заданный исходный состав реакционной смеси.

### **Химические реакции, используемые в основе модели**

В процессе синтеза ФТ непредельные и предельные углеводороды обычно рассматривают как первичные продукты превращения синтез газа [8,9]. Следовательно, в основе кинетической модели используется приведенная ниже серия параллельных реакций образования олефинов и парафинов. Кроме того, в реакционной системе

рассматривается паровая конверсия CO, а также реакция гидрирования этилена в этан, как вторичная реакция. Ниже приводятся также и выражения для скоростей реакций.



Здесь:

$$S_{\alpha_1} = \sum_{j=4}^Q \alpha_1^{j-n^0}, \quad S_{\alpha_2} = \sum_{j=4}^Q \alpha_2^{j-n^0} \quad (9.7)$$

$$x_1 = \sum_{j=4}^Q j \alpha_1^{j-n^0} / S_{\alpha_1}, \quad x_2 = \sum_{j=4}^Q j \alpha_2^{j-n^0} / S_{\alpha_2} \quad (9.8)$$

Q - наибольшее число атомов углерода в молекуле, обнаруживаемое в данном эксперименте.

Через  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в уравнениях (9.7), (9.8) обозначены коэффициенты распределения Шульца-Флори [3]. Анализ экспериментальных данных показал, что предельные и непредельные углеводороды образуют два различных ряда с коэффициентом  $\alpha_1$  для непредельных и  $\alpha_2$  для предельных, соответственно. Отметим, что введение в кинетическую модель двух коэффициентов распределения не противоречит предложенному в работе [9] детальному механизму реакции. Первыми элементами обоих рядов являются компоненты C<sub>3</sub>, следовательно, в формулах (9.7) и (9.8)  $n^0=3$ .

Функции  $R_{\text{PARAF}}$  и  $R_{\text{OLEF}}$  имеют следующий вид:

$$R_{\text{PARAF}} = \frac{f_{\text{H}_2} \frac{k_{\text{HCl}} f_{\text{CO}}}{k_{\text{HCl}} f_{\text{CO}} + k_{\text{HC5}} f_{\text{H}_2}}}{1 + \frac{k_{\text{HCl}} f_{\text{CO}}}{k_{\text{HCl}} f_{\text{CO}} + k_{\text{HC5}} f_{\text{H}_2}}} \quad (9.9)$$

$$R_{\text{OLEF}} = \frac{\frac{k_{\text{HCl}} f_{\text{CO}}}{k_{\text{HCl}} f_{\text{CO}} + k_{\text{HC5}} f_{\text{H}_2}}}{1 + \frac{k_{\text{HCl}} f_{\text{CO}}}{k_{\text{HCl}} f_{\text{CO}} + k_{\text{HC5}} f_{\text{H}_2}}} \quad (9.10)$$

Выражения для скорости первой реакции в (9.6), а также функций (9.9) и (9.10) выведены в работе [9] с использованием представлений о детальном механизме реакций. Эти уравнения оказались достаточно гибкими для описания влияния общего давления, а также для описания влияния парциальных давлений (фугитивностей) CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O на соответствующие скорости в широких пределах изменения указанных переменных.

Температурная зависимость константы равновесия  $K_T$  в уравнении для  $R_1$  описывается уравнением:

$$\ln K_T = \frac{5078.0045}{T} - 5.8972 + (13.9587 \times 10^{-4})T - (27.5928 \times 10^{-8})T^2 \quad (9.11)$$

Реакции 5 и 8 в (9.6) записаны для соответствующих "усредненных" или групповых компонентов. Выражения для скоростей этих реакций получены суммированием соответствующего ряда

$$R_{C_1} = R_{C_3} \alpha, \quad R_{C_5} = R_{C_3} \alpha^2, \dots, R_{C_N} = R_{C_3} \alpha^{Q-n^0} \quad (9.12)$$

При  $Q \geq 10$  значения  $S_{\alpha_1}$  и  $S_{\alpha_2}$  устремляются к соответствующему пределу

$$S_{\alpha_1} \approx \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}, \quad S_{\alpha_2} \approx \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} \quad (9.13)$$

Коэффициенты распределения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  являются функциями текущих значений фугитивности CO и H<sub>2</sub>:

$$\alpha_1 = \frac{k_{\alpha_1} f_{\text{CO}}}{K_{\alpha_1,1} f_{\text{CO}} + K_{\alpha_1,2} f_{\text{H}_2} + K_{\alpha_1,3}}, \quad \alpha_2 = \frac{k_{\alpha_2} f_{\text{CO}}}{K_{\alpha_2,1} f_{\text{CO}} + K_{\alpha_2,2} f_{\text{H}_2} + K_{\alpha_2,3}} \quad (9.14)$$

Вид функций (9.14) и начальные приближения параметров этих уравнений были найдены методом нелинейного регрессионного анализа Гаусса-Марквардта с

использованием соответствующих средне интегральных экспериментальных значений  $\bar{\alpha}_1$  и  $\bar{\alpha}_2$ , получаемых из распределений углеводородов на выходе из реактора.

Реакция 9 (9.6) была включена в систему, поскольку экспериментальные данные показывают явно выраженный максимум на кривых " $y_{C_2H_4} - \tau$ ". В принципе, вторичные реакции гидрирования не исключены и для высших олефинов [11], однако, они проявляются слабо в эксперименте и не поддаются идентификации. За наличие вторичных реакций говорит также и упомянутый выше экспериментальный факт, что распределение Шульца-Флори начинается с  $n^0=3$ .

### Идентификация модели

Идентификация кинетической модели проводилась явным интегральным методом [12] на базе математического описания (9.4), (9.5). При статистической обработке данных использовалось 90 опытов, проведенных в вышеуказанной области изменения условий эксперимента. Специфика решения задачи идентификации заключается в том, что на каждом шаге итерационного процесса необходимо вычисление фугитивностей компонентов. Тем не менее, использованный для этой цели алгоритм Гаусса-Марквардта прекрасно справляется с этой задачей.

Константа  $K_v$  в выражении для  $R_1$ , а также константы  $k_{HC1}$ ,  $k_{HC5}$ ,  $k_{HC6}$  и их температурные зависимости в уравнениях (9.9), (9.10) задавались по данным работы [9], остальные константы модели находились путем решения обратной задачи. Сначала были найдены изотермические оценки констант, которые затем укладывались в аррениусовскую зависимость:

$$k_i(T) = k_i(573) \exp \left[ \frac{-E_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{573} \right) \right] \quad (9.15)$$

Численные значения констант при 573К, доверительные интервалы при 95%-ной доверительной вероятности, и значения энергии активации представлены в таблице 9.1. Там же приводятся значения констант  $K_v$ ,  $k_{HC1}$ ,  $k_{HC5}$ ,  $k_{HC6}$  и их энергии активации. Результаты показали, что константы в числителях уравнений (9.14) линейно зависят от температуры. В области  $T=523-623$  температурная зависимость указанных констант описывается уравнениями

$$k_{\alpha_1} = 3.5607 - 0.00403 \times T, \quad k_{\alpha_2} = 1.91148 - 0.00146 \times T \quad (9.16)$$

На графиках рис. 9.1(а-г) даны иллюстрации согласования опытных и расчетных данных при  $T=623\text{K}$ . Суммарный статистический анализ показывает, что среднеквадратичная относительная ошибка согласования модели и эксперимента составляет 5-8% для  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и 15-20% для углеводородов  $\text{C}_2^+$ . Следовательно, можно сделать заключение, что предложенная модель обеспечивает адекватное описание экспериментальных данных, и не противоречит механизму реакции, положенному в основу модели.

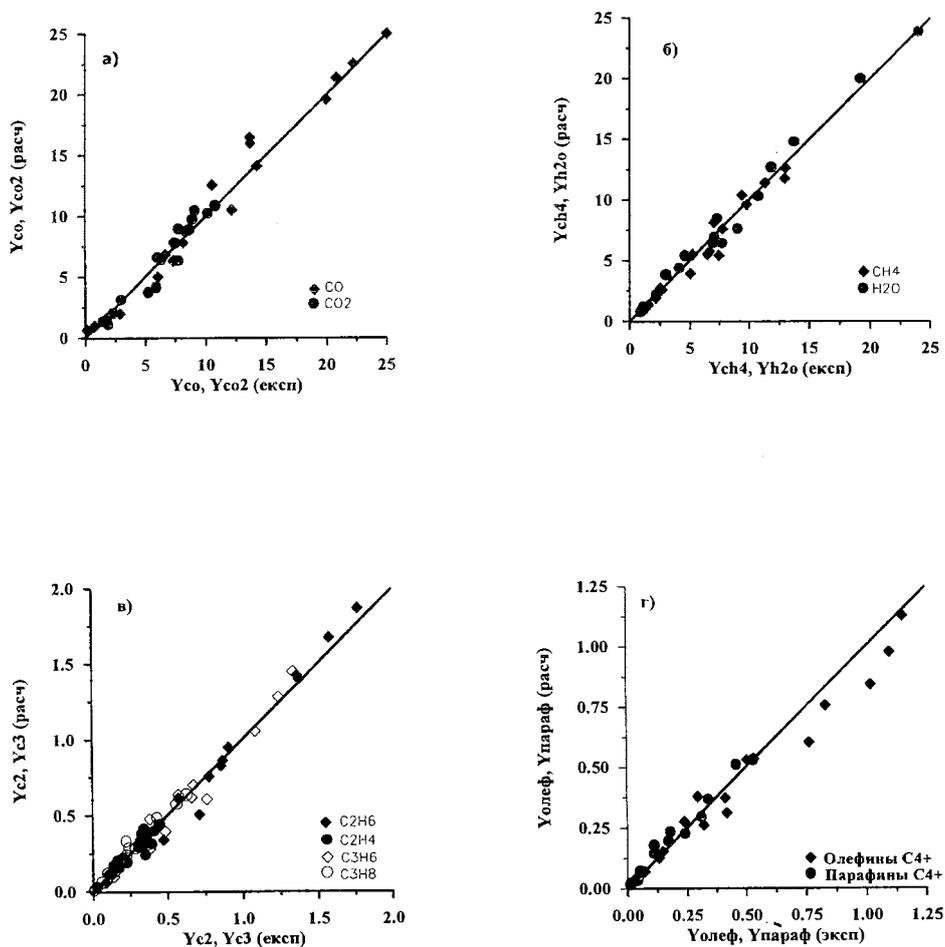


Рис. 9.1 а,б,в,г

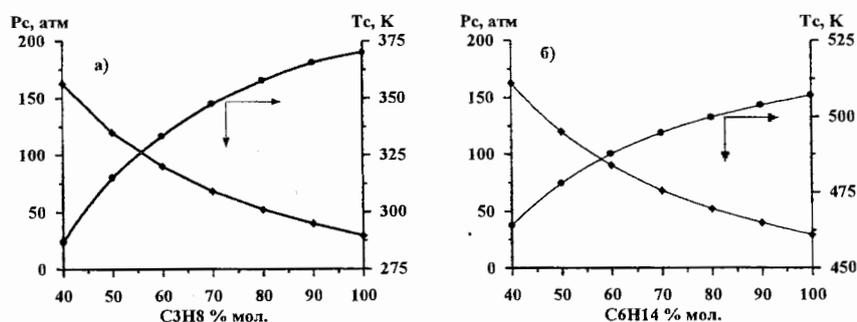
Сравнение опытных и расчетных данных по кинетической модели концентраций (мольные %) компонентов реакционной смеси.  $T=623\text{ K}$ ,  $P=6-21\text{ атм}$ .

## Выбор сверхкритического растворителя

Критерием выбора сверхкритического растворителя является близость критических параметров реакционной смеси в его присутствии к условиям (температура, давление) осуществления реакции. В известных нам работах по экспериментальному исследованию реакции ФТ в сверхкритических условиях в качестве растворителя используют пропан [2,7], либо н-гексан [4-6]. В связи с этим, проблему выбора растворителя будем исследовать на этих же примерах.

Рассмотрим модельную смесь состоящую из углеводородов  $C_2-C_{10}$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  (фракция "А" в таблице 9.2) как одну из кандидатов реакционной смеси в реакторе синтеза ФТ. К этой смеси в разных долях добавляется соответствующий растворитель, и для полученной таким образом новой смеси рассчитываются критические температура и давление. Расчет критической точки проводился по методу, описанному в Главе 8.

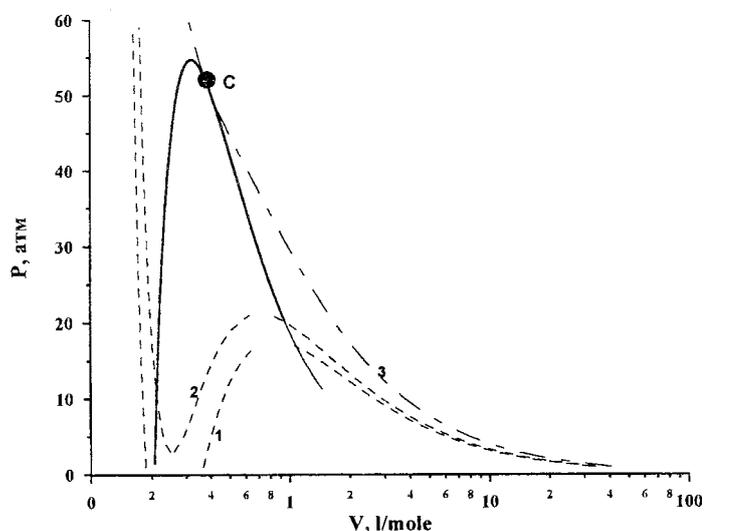
На рисунках 9.2(а,б) по результатам расчета представлены зависимости критических параметров смеси  $T_{Cm}$ ,  $P_{Cm}$  от доли пропана (рис. 9.2а) и от доли н-гексана в смеси (рис. 9.2б). Из рисунков видно, что критические температуры пропановых смесей не перекрывают область рабочих температур процесса ФТ. В то же время, параметры смеси, например, в присутствии 80% н-гексана ( $T_{Cm} = 499.7K$ ,  $P_{Cm} = 52.1$  атм) лежат в области рабочих параметров процесса.



**Рис. 9.2 а,б**

Зависимость критических параметров модельной смеси от количества добавляемого "сверхкритического" растворителя. а) – смеси фракции "А" с пропаном, б) – смеси фракции "А" с н-гексаном.

Рассмотрим фазовую диаграмму (рис.9.3) выбранной модельной смеси (таблица 9.2) с добавлением 80-ти % н-гексана. Пунктирными линиями 1,2,3 на рис.9.3 обозначены соответственно изотермы 400, 420К и критическая изотерма, "С" обозначает критическую точку смеси. Координаты критической точки равны:  $T_{Cm} = 499.7\text{K}$ ,  $P_{Cm} = 52.1\text{ атм}$ . Сплошной линией обозначена линия спинодали, ограничивающая область, внутри которой имеет место спиноподальная неустойчивость смеси. Из положения критической изотермы видно, что реальной областью проведения "сверхкритического" процесса является область параметров  $P$ ,  $V(T,P)$ , расположенная в окрестности критической точки справа от критической изотермы вне области неустойчивости, т.е при  $T_r \equiv T/T_{Cm} \geq 1$ ,  $P_r \equiv P/P_{Cm} \geq 1$ , где  $P_{Cm}$  и  $T_{Cm}$  означают соответственно критическое давление и критическую температуру смеси.



**Рис. 9.3**

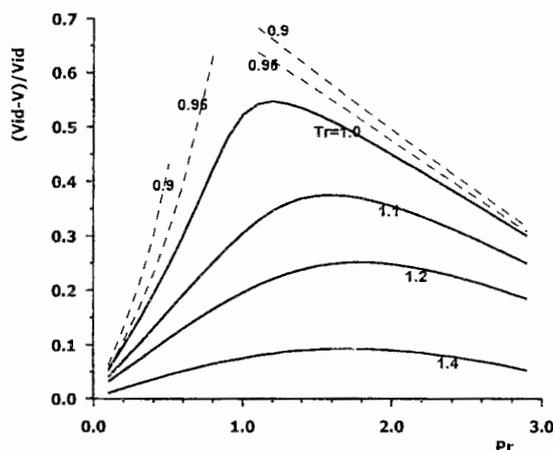
Фазовая диаграмма модельной смеси (фракции "А") в присутствии 80-и % н-гексана. Сплошная линия – линия спинодали. Пунктирные линии – изотермы: 1 – 400К; 2 – 420К; 3- Критическая изотерма. "С" – Критическая точка смеси с координатами:  $T_{Cm} = 499.7\text{K}$ ,  $P_{Cm} = 52.1\text{ атм}$ ,  $V_{Cm} = 0.379\text{ л/моль}$ .

Рассмотрим далее характерные изменения термодинамических свойств смеси в указанной области. На рис. 9.4. представлены графики, показывающие отклонения

свойств смеси от ее свойств в идеально-газовом состоянии. Величина  $\delta$  определяется как относительное отклонение реального молярного объема смеси  $V_m$  от молярного объема  $V_{id} = RT/P$ , вычисленного для идеально-газового состояния:

$$\delta = (V_{id} - V) / V_{id}, \quad (9.18)$$

Этот критерий является наиболее общей характеристикой степени отклонения свойств смеси от свойств идеального газа. Значения  $V$  вычисляется с использованием уравнение состояния РКС.



**Рис. 9.4**

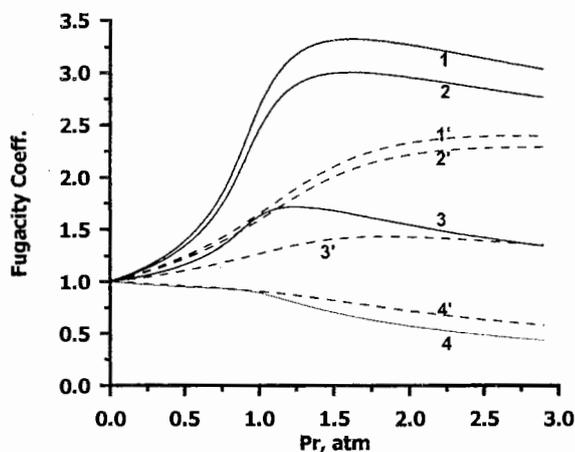
Функция отклонения суммарных свойств модельной смеси (фракция “А” в присутствии 80-и % н-гексана) от идеально-газового состояния в зависимости от приведенного давления ( $P_r$ ) при различных значениях приведенной температуры ( $T_r$ ).

Из графиков рис.9.4 следует, что функция  $\delta$  в зависимости от  $P_r$  проходит через максимум при  $P_r=1.0-1.2$ . Высота максимума уменьшается с ростом  $T_r$ , т.е. по мере удаления от критической температуры.

К интересным результатам, непосредственно не относящимися к синтезу ФТ в рассматриваемых условиях, следует отнести исследование состояния системы в области  $T_r < 1$ . Кривые при  $T_r < 1$  на рис. 9.4, обозначенные пунктирными линиями, лежат внутри области спиnodальной неустойчивости смеси, отмеченной на рис.9.3. В этой области смесь заданного состава не существует в виде гомогенного флюида, она

делится на две новые фазы с соответствующими составами и другими термодинамическими характеристиками. Рассматриваемая область интересна для многих жидкофазных реакций [13,14], в том числе и для жидкофазного процесса ФТ [15], которые могут быть приведены к сверхкритическому состоянию через двухфазное состояние.

На рис.9.5(а,б) представлены зависимости коэффициентов фугитивности компонентов смеси от  $P_r$  при  $T_r=1$  (499.7К) и 1.15 (573К), соответственно. Как видно из приведенной выше кинетической модели, коэффициенты фугитивности представляют собой те реальные факторы, которые влияют на скорость и избирательность реакции в СКУ, а также на сдвиг равновесия в обратимой реакции паровой конверсии СО. Из рисунков 9.5(а,б) видно резкое возрастание коэффициентов фугитивности в окрестности критических параметров смеси, устремление их значений к единице при  $P_r \ll 1$  для всех  $T$ , уменьшение их значений с ростом  $T_r$ .



**Рис. 9.5**

Зависимость коэффициентов фугитивности индивидуальных компонентов модельной смеси (фракция "А" в присутствии 80-и % н-гексана) от приведенного давления. Сплошные линии –  $T_r=1.0$ , пунктирные линии –  $T_r=1.12$ . Кривые: 1,1' –  $H_2$ ; 2,2' –  $CO$ ; 3,3' –  $CO_2$ ; 4,4' –  $H_2O$ .

Итак, вышеизложенные результаты позволяют предположить, что замена в кинетической модели парциальных давлений на фугитивности дают возможность корректно описать кинетику процесса ФТ не только в "обычных" условиях (без

растворителя), но и в "сверхкритическом" растворителе. Выбор растворителя и его концентрации должен осуществляться по результатам термодинамических расчетов координат критической точки смеси. Применительно к рассматриваемой реакционной смеси, содержание 80-ти % н-гексана можно считать оптимальным для проведения реакции ФТ в СКУ.

Ниже приводим подтверждение правомерности наших предположений путем сравнения расчетных данных по полученной модели с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

### Особенности реакции ФТ в сверхкритическом растворителе

В настоящем разделе обсуждаются результаты численного эксперимента, проводимого с использованием модели изотермического реактора идеального вытеснения (9.4), с правыми частями, заданными уравнениями скоростей 9.1-9.9. Групповые компоненты  $C_{x_1}H_{2x_1}$  и  $C_{x_2}H_{2x_2+2}$  при этом разделены по уравнению (9.12) на индивидуальные компоненты. Расчеты проводились при температуре реакции равной 523 К ( $T_r=1.05$ ), давлении 55 атм ( $P_r=1.06$ ). Отношение  $H_2/CO$  в исходной смеси принималось равным 0.67, 1.0, и 2.0. В исходную реакционную смесь добавлялось 80% н-гексана. Результаты численных экспериментов, проводимых в присутствии растворителя (СКУ), сравниваются с результатами, полученными при тех же условиях, но без добавления н-гексана. Интегрирование системы (9.4) проводилось методом RQWD [16] с автоматическим выбором шага, на интервале  $\tau = 0 \div \tau_{end}$ , где  $\tau_{end}$  время контакта, за которое достигается 98%-ная степень превращения CO. Время контакта  $\tau$  определено как

$$\tau = W / (F_{CO}^0 + F_{H_2}^0 + F_{C_6H_{14}}^0) \quad (9.19)$$

Результаты сравнительного анализа представлены в таблице 9.3. Из данных таблицы видно, что с уменьшением отношения  $H_2/CO$  в реакционной смеси выход углеводородов (% от суммарной массы поступающих на реакцию  $CO+H_2$ ) увеличивается практически одинаково как в базовом, так и в СКУ вариантах. В то же время, в СКУ существенно возрастает доля олефинов в общей массе углеводородов. Распределение олефинов по фракциям показывает, что в СКУ выход фракций  $C_2-C_4$  и  $C_5-C_{11}$  в составе олефинов возрастает, а выход  $C_{12}^+$  изменяется незначительно. В итоге

наблюдается некоторое облегчение олефиновой фракции за счет роста доли фракции  $C_2-C_4$  в продуктах реакции.

Наблюдаемое, примерно, в два раза уменьшение времени контакта в СКУ свидетельствует о том, что разбавление смеси (уменьшение  $y_{CO}$ ,  $y_{H_2}$ ) в этих условиях компенсируется увеличением коэффициентов фугитивности в произведениях  $(y_{CO} \Phi_{CO})$ ,  $(y_{H_2} \Phi_{H_2})$ , определяющих скорости основных реакций. Очевидно, что на интервале  $\tau = 0 \div \tau_{\text{end}}$  координаты критической точки реакционной смеси, как функции текущего состава, испытывают дрейф, однако, как показали расчеты, при этом условия реакции не выходят за допустимые пределы  $T_r \geq 1.0 \div 1.1$ ,  $P_r \geq 1.0 \div 1.5$ , в которых - согласно рис. 9.4, 9.5 - влияние не идеальности реакционной смеси на скорость реакции является наиболее существенным.

К сожалению, возможность полноценного сравнения расчетных данных с экспериментальными оказалась несколько ограниченной вследствие малочисленности последних и отсутствия в литературе данных по кинетике реакции в СКУ. Так, в работах [4-6] исследуется сверхкритический процесс ФТ в присутствии н-гексана в области температур и давлений, при которых  $T_r=1.02-1.04$ ,  $P_r=0.8$ , т.е. в условиях, когда реакционная смесь находится вблизи своего критического состояния. Главный акцент в цитируемых работах ставится на изучение влияния СКУ на процессы, протекающие внутри пор катализатора. Из экспериментальных данных цитируемых работ следует вывод о том, что в сверхкритической среде наблюдается существенный рост выхода олефинов в продуктах по сравнению с базовыми условиями процесса. Содержание олефинов  $C_5-C_{11}$  в продуктах при  $T=523$  К,  $P=45$  атм и  $H_2/CO=1.0$  в сверхкритических условиях среднем составляет 40-60%, а в обычных условиях - 20-40 %. Эти оценки хорошо согласуются с нашими расчетами.

Далее, в работах [2,7] сверхкритический процесс ФТ исследовали на коммерческом железосодержащем катализаторе, в присутствии 80-ти % пропана в качестве растворителя, при  $T=523$ К,  $P=70$  атм,  $H_2/CO=2 \div 0.67$ . В этих условиях приведенные температура и давление составляют соответственно:  $T_r=1.4 \div 1.5$ .  $P_r \leq 0.9$ , т.е. условия реакции достаточно удалены от критической точки смеси. Авторы дают сравнение с базовым вариантом, исследованном при тех же температурах и отношениях  $H_2/CO$ , но при  $P=14.8$  атм. В этой работе преимущества сверхкритической

среды не были реализованы в полной мере. Авторы хоть и отмечают увеличение селективности процесса по отношению к выходу олефинов, однако, полученные ими результаты отражают скорее влияние только общего давления.

В заключении хотелось бы отметить, что кинетическая модель, построенная с учетом не идеальности реакционной смеси - в сочетании с термодинамическими расчетами свойств реакционной смеси дает реальную картину поведения процесса в реакторе.

**Таблица 9.1**  
Значения кинетических параметров при T=573K

Параметр	Размерность	Значение	E Кдж/моль
$k_1$	ммоль/(гр.с.атм <sup>1.5</sup> )	$0.364 \pm 0.023$	22.97
$k_2$	ммоль/(гр.с.атм)	$(1.212 \pm 0.399)10^{-3}$	68.23
$k_3$	ммоль/(гр.с.атм)	$(3.594 \pm 0.161)10^{-5}$	123.16
$k_4$	ммоль/(гр.с.атм)	$(3.004 \pm 0.076)10^{-5}$	72.71
$k_6$	Ммоль/(гр.с)	$(5.220 \pm 0.171)10^{-4}$	83.15
$k_7$	Ммоль/(гр.с)	$(7.562 \pm 1.006)10^{-4}$	80.52
$k_9$	ммоль/(гр.с.атм)	$(2.025 \pm 2.477) 10^{-3}$	80.46
$K_{\alpha_1,1}$	(---)	$1.453 \pm 0.109$	----
$K_{\alpha_1,2}$	(---)	$0.092 \pm 0.022$	----
$K_{\alpha_1,3}$	(---)	$1.210 \pm 0.211$	----
$K_{\alpha_2,1}$	(---)	$1.148 \pm 0.134$	----
$K_{\alpha_2,2}$	(---)	0.000	----
$K_{\alpha_2,3}$	(---)	$1.859 \pm 0.052$	----
$K_v^*$	Атм <sup>-0.5</sup>	3.6	----
$k_{HCl}^*$	ммоль/(гр.с.атм)	0.01220	----
$k_{HCS}^*$	ммоль/(гр.с.атм)	0.00105	94.5 *
$k_{HCS}^*$	Ммоль/(гр.с.)	0.00236	132.3 *

\* - По данным работы [9]

**Таблица 9.2.**  
**Модельная смесь. Фракция "А".**

Компонент	% мольные	Компонент	% мольные
CO	32.12859	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.14890E-01
H <sub>2</sub>	36.85776	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	8.79927E-02
CO <sub>2</sub>	17.26544	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	8.49076E-02
H <sub>2</sub> O	2.01158	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	5.34715E-02
CH <sub>4</sub>	8.79275	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	6.27883E-02
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.30108E-01	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	3.25023E-02
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.96675E-01	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	4.64596E-02
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.92758E-01	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1.97615E-02
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.10756E-01	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	3.43979E-02
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2.38477E-01	Олеф C <sub>10</sub> <sup>+</sup>	1.20182E-02
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.55558E-01	Параф. C <sub>10</sub> <sup>+</sup>	2.54826E-02
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1.44839E-01		

Таблица 9.3.

Процесс Фишера-Тропша в обычных условиях (без растворителя) и в присутствии 80-и % н-гексана в качестве сверхкритического растворителя.

$T=523\text{K}$ ,  $P= 55 \text{ атм}$ ,  $X_{\text{CO}} = 98\%$

Показатели процесса	Без растворителя			В присутствии сверхкритического растворителя		
$\text{H}_2:\text{CO}$ на входе в реактор	2.0	1.0	0.67	2.0	1.0	0.67
Выход углеводородов $\text{C}_2^+$ % массовые	13.07	16.36	18.70	12.02	16.43	19.26
Содержание олефинов $\text{C}_2^+$ в углеводородной фракции, % массовые	25.72	40.99	57.34	59.86	71.85	80.75
в т.ч. $\text{C}_2\text{-C}_4$	8.50	7.69	7.58	26.55	20.03	17.26
$\text{C}_5\text{-C}_{11}$	13.56	22.87	31.59	28.58	39.43	45.20
$\text{C}_{12}^+$	3.66	9.43	18.17	4.73	12.39	18.29
Содержание парафинов $\text{C}_2^+$ в углеводородной фракции, % массовые	74.28	59.01	42.66	40.14	28.15	19.25
в т.ч. $\text{C}_2\text{-C}_4$	15.70	9.03	5.55	17.33	8.73	5.01
$\text{C}_5\text{-C}_{11}$	40.47	31.72	22.39	19.30	14.93	9.33
$\text{C}_{12}^+$	18.11	18.26	14.72	3.51	4.49	3.91
Время контакта, сек.гр <sub>кат</sub> /ммоль	18.8	26.4	33.2	11.2	14.4	16.2

## Литература

1. *Andrzej Cybulski* Liquid-Phase Methanol Synthesis: Catalysts, Mechanism, Kinetics, Chemical Equilibria, Vapour-Liquid Equilibria, and Modelling – A Review // *Catal. Rew. – Sci. Eng.* 1994. V.36.№ 4. P.557-615/
2. *D.B.Bukur, X.Lang, A.Akgerman, Z.Feng.* Effect of Process Conditions on the Olefin Selectivity during Conventional and Supercritical Fischer-Tropsch Synthesis.// *Ind.Eng.Chem.Res.* 1997. v. 36. №7. p. 2580-2587.
3. *Dry M.E.* The Fischer-Tropsch synthesis. // In *Catalysis-Science and Technology*; Anderson J.R., Boudard M., Eds.: Springer-Verlag: New-York, 1981; V. 1 pp. 160-255.
4. *K.Yokota, K.Fujimoto.* Supercritical-Phase Fischer-Tropsch Synthesis Reaction. 2. The Effective Diffusion of Reactant and Products in the Supercritical-Phase. // *Ind.Eng.Chem.Res.* 1991. v. 30. №1.p. 95-100.
5. *K.Yokota, K.Fujimoto.* Supercritical-Phase Fischer-Tropsch Synthesis Reaction. 3. Extraction capability of supercritical fluids.// *Fuel.* 1993. v.70. p.989-994.
6. *L.Fan, K.Yokota, Y.Hanakata, K.Fujimoto.* Supercritical Phase Fischer-Tropsch Synthesis: Catalyst Pore-Size Effect.// *AIChE Journal.* 1992.V.38. №9. p. 1639-1648.
7. *X.Lang, A.Akgerman, D.B.Bukur.* Steady State Fischer-Tropsch Synthesis in Supercritical Propane. // *Ind.Eng.Chem.Res.* 1995. v.34. №1 p.72-77.
8. *E.S.Lox, G.Froment.* Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 1. Experimental Procedure and Results. // *Ind.Eng.Chem.Res.* 1993. V. 32. №1. p. 61-70.
9. *E.S.Lox, G.Froment.* Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modeling.// *Ind.Eng.Chem.Res.* 1993. v. 32. №1. p. 71-82.
10. *Ермакова А., Аникев В.И., Фромент Дж. Ф.* Проведение процесса Фишера-Тропша в сверхкритических условиях (влияние неидеальности реакционной смеси на скорость реакции). // *ТОХТ.* 2000. Т.34. №2. С.203-211.
11. *R.J. Madon, W.F. Taylor.* Fischer-Tropsch Synthesis on a Precipitated Iron Catalyst. // *Journal of Catalysis.* 1981. v.69. No 1. pp. 32-43.
12. *Yermakova A., Vajda S., Valko P.* Direct Integral Method via Spline-Approximation for Estimating Rate Constants.// *Applied Catalysis.* 1982.v.2. №3. p.139-154.
13. *P. Sircivas, M. Mukhopadhyay* Influence of the Thermodynamic State on Cyclohexane Oxidation in Carbon Dioxide Medium // *Ind.Eng.Chem.Res.* 1997. v. 36. №6.p. 2066-2074.

14. *P. A. Webley, J.W. Tester, H.R. Holgate* Oxidation Kinetics and Ammonia-Methanol Mixtures in Supercritical Water in the Temperature Range 530-700 °C at 246 bar.// *Ind.Eng.Chem.Res.* 1991. v. 30. №5. p. 1745-1754.
15. *Ермакова А, Аникеев В.И., Гудков А.В.* Макрокинетическая модель реакции Фишера-Тропша на кобальт содержащем катализаторе, суспендированном в жидких углеводородах. // *Журнал прикладной химии.* 1997. т.70. №9. С. 1500-1507.
16. *Kaps P., Rentrop P.* Application of a Variable Order Semi-Implicit Runge-Kutta Method to Chemical Models. // *Comp. and Chem. Eng.* 1984. v.8. №6. p. 393-396.

## Глава 10

### **Применение термодинамических методов к расчету двухфазного реактора идеального перемешивания.**

**(На примере реакции жидкофазного гидрирования бензола)**

Идея термодинамического подхода к моделированию химических реакторов является простой и естественной. Из классической термодинамики известно, что самопроизвольное протекание любого процесса, от какого либо начального состояния до достижения конечного, стационарного состояния, происходит в направлении, соответствующем убыванию некоторой диссипативной функции, например, свободной энергии Гиббса [1]. Стационарное состояние является асимптотически устойчивым, если оно совпадает с точкой минимума упомянутой функции, при одновременном выполнении свойственных системе балансовых ограничений.

Применительно к проточному реактору с двухфазным газожидкостным потоком, стационарный состав участвующих в реакции фаз при заданных кинетических законах формируется как результат химических превращений, а также как результат стремления двух фаз к достижению термодинамического равновесия. Степень достижения равновесия может быть различной, в принципе интерес представляет как частичное, так и полное равновесие. Последний случай вполне реален в реакторах с хорошим контактом фаз, когда нет особых препятствий для установления фазового равновесия. Такие режимы представляют большой интерес для анализа процесса в целом. Результаты, получаемые путем теоретического анализа математической модели равновесного процесса, характеризуют предельно возможные состояния данной технологии. В последнее время достаточно широко практикуется использование термодинамического подхода к анализу работы существующих технологий, и для сравнительной оценки альтернативных вариантов новых технологий [2,3].

Для гетерогенных систем, в которых протекают химические реакции, условия равновесия между фазами остаются теми же, которые характеризуют

фазовое равновесие без химической реакции [4]. Отличия в описании таких систем связаны с уравнениями балансовых ограничений, отражающих законы сохранения. Если в системе не протекает химическая реакция, то законы сохранения предусматривают постоянство суммарного числа молей каждого компонента, распределенного по равновесным фазам. При протекании химической реакции суммарное число молей каждого компонента будет изменяться по законам химической кинетики и стехиометрии, в зависимости от степени завершенности реакции. Очевидно, что установление фазового равновесия влияет на состав реакционной среды, следовательно, и на скорость химической реакции, протекающей в жидкой фазе. Фазовым равновесием определяется также количество и состав потоков на выходе из реактора. Так, например, с потоком газа в газо-жидкостных системах происходит унос части жидких продуктов реакции и остатков не прореагировавших жидких компонент, в результате в потоке жидкости будут присутствовать менее летучие жидкие компоненты и растворенные газы. Знание количества и состава потоков на выходе из реактора дает возможность предложить способы организации последующих стадий технологии, связанных с процессами разделения, организацией рециклов, и др. Унос паров жидкости потоком газа в некоторых случаях может оказаться столь существенным, что стационарного режима двухфазного проточного реактора в реальной области параметров процесса может и не существовать.

Принятие концепции полного равновесия фаз на выходе из реактора важно также и в кинетических исследованиях газо-жидкостных реакций, поскольку при экспериментальном исследовании кинетики требуется условие отсутствия влияния на наблюдаемую скорость каких-либо тормозящих факторов, связанных с затруднениями обмена фаз компонентами реакционной среды. Современные кинетические установки обычно обеспечивают такие условия [5]. Следовательно, программные блоки статистической обработки кинетических данных должны включать в себя блок расчета фазового равновесия.

Таким образом, математическое моделирование многофазных реакторов, как и математическая обработка кинетических экспериментов должны быть дополнены методами, основанными на совместном решении проблем

химической кинетики и газо-жидкостного равновесия. В то же время, в существующей практике математического моделирования газо-жидкостных реакторов достаточно часто встречаются сильно упрощенные подходы.

В данной главе дается иллюстрация методики построения и анализа математической модели проточного по жидкости и газу реактора идеального смешения в условиях полного равновесия фаз на выходе из реактора.

Объектом исследования выбрана реакция гидрирования бензола, которая в настоящее время является одной из наиболее хорошо изученных реакций со сложными нелинейными кинетическими зависимостями. Известные из литературы кинетические уравнения [6-9] построены на основании детальной экспериментальной информации о механизме элементарных реакций, протекающих на поверхности катализатора. Следовательно, достаточно сложный вид уравнения скорости реакции можно считать вполне обоснованным.

### Математическая модель

Рассмотрим в самом общем виде  $N_r$  стехиометрических реакций, протекающих в жидкой фазе, в изобарическом, изотермическом режиме в проточном реакторе с непрерывной подачей жидких и газообразных реагентов, и непрерывным отводом продуктов реакции. Скорости реакций заданы кинетическими уравнениями  $R_1, R_2, \dots, R_{N_r}$  в виде явных функций от концентраций реагентов в жидкой фазе.

Изменение суммарного потока компонентов на выходе из реактора происходит за счет химических реакций. Этот поток делится на две равновесные фазы - на газовую и жидкую соответственно.

В свете поставленной задачи проблема нахождения стационарных режимов реактора в целом может быть сформулирована как задача минимизации функции свободной энергии Гиббса:

$$G = w \sum_{i=1}^{N_s} y_i \mu_i(\mathbf{y}) + (1-w) \sum_{i=1}^{N_s} x_i \mu_i(\mathbf{x}) \rightarrow \min \quad (10.1)$$

с учетом ограничений, сформулированных в виде материального баланса реактора:

$$\mathbf{z}^0 - \gamma \mathbf{z} + \mathbf{q}(\mathbf{x})\mathbf{Q} = \mathbf{0} \quad (10.2)$$

Здесь  $G$  свободная энергия Гиббса, отнесенная к одному молю потока реакционной смеси на выходе из реактора,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$  -  $N_s$  мерные -векторы мольных долей компонентов:  $x_i = n_{iL}/S_L$ ,  $y_i = n_{iG}/S_G$ ,  $z_i = (n_{iL} + n_{iG})/S$ ,  $S = S_L + S_G$ ,  $w$  - мольная доля газа в суммарном потоке на выходе из реактора:  $w = S_G/S$ ,  $S_L = \sum n_{iL}$ ,  $S_G = \sum n_{iG}$ . Через  $n_{iL}, n_{iG}$  обозначены соответствующие размерные мольные потоки (моль/сек) жидких и газофазных компонентов на выходе из реактора.

Через  $\mathbf{z}^0$  обозначен заданный вектор входных (нормированных на  $S^0$ ) потоков,  $\gamma = S/S^0$  - коэффициент, учитывающий изменение числа молей в результате реакции,  $q_i$  -  $i$ -ый элемент нормированного вектора плотности источников:  $\mathbf{q}(\mathbf{x}) = \mathbf{Z}^T \mathbf{R}(\mathbf{x}) \tau_N$ ,  $\mathbf{Z}$  -  $(N_r \times N_s)$  - мерная матрица стехиометрических коэффициентов,  $\mathbf{R}$  - вектор скоростей химических реакций, (моль/(сек.g<sub>cat</sub>)). Нормировочный коэффициент  $\tau_N$  имеет размерность времени контакта (сек.g<sub>cat</sub>/моль), определяемого как отношение загрузки катализатора к суммарному входному мольному потоку реагентов  $S^0$ ,  $Q = \tau/\tau_N$  - безразмерное время контакта.

В частном случае, при рассмотрении реакции гидрирования бензола



условие минимума функционала (10.1) приводит к системе нелинейных алгебраических уравнений:

$$F_i \equiv z_i^0 - \gamma[(1-w)x_i + wy_i] + q_i(\mathbf{x})\mathbf{Q} = 0, \quad i=1,2,N_s \quad N_s=3 \quad (10.4a)$$

$$F_i \equiv \eta_{iL}(\mathbf{x}) - \eta_{iG}(\mathbf{y}) = 0 \quad i=N_s+1, N_s+2, 2N_s \quad (10.4b)$$

$$F_{2N_s+1} \equiv \frac{1}{\gamma} \sum_{j=1}^{N_s} \frac{(z_j^0 + q_j \mathbf{Q})(K_j - 1)}{1 + w(K_j - 1)} = 0 \quad (10.4b)$$

Через  $K_i = y_i/x_i$  в уравнении (10.4b) обозначены константы распределения компонентов по фазам, а безразмерные плотности источников в уравнении

(10.4a) равны соответственно:  $q_1 = -R\tau_N$ ,  $q_2 = -3R\tau_N$ ,  $q_3 = R\tau_N$ . Функция  $\gamma = 1 - \sum_{i=1}^{N_s} q_i Q$  определена с использованием суммарного стехиометрического баланса в системе. Уравнение (10.4в) получено с использованием условий

$$\sum_{i=1}^{N_s} x_i = 1; \quad \sum_{i=1}^{N_s} y_i = 1, \quad (10.5)$$

Химические потенциалы  $\eta_i(\mathbf{x}), \eta_i(\mathbf{y})$  компонентов соответственно в жидкой и газовой фазе выражаются через фугитивности:

$$\eta_{iL} = RT \ln f_i(\mathbf{x}), \quad \eta_{iG} = RT \ln f_i(\mathbf{y}) \quad (10.6)$$

Эмпирические поправочные коэффициенты  $k_{i,j}$  и  $c_{i,j}$ , учитывающие бинарные взаимодействия молекул, определены с использованием экспериментальных данных по равновесию в бинарных системах "C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>", "H<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>", "H<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>". Благодаря этим поправкам модель РКС адекватно описывает P-V-T свойств исследуемой смеси. В качестве иллюстрации на рис. 10.1а,б приведены характерные равновесные данные бинарных смесей "бензол-циклогексан". Известно, что свойства бинарных смесей бензола и циклогексана достаточно сильно отклоняются от свойств идеального раствора. Кривые равновесия указанной бинарной пары отличаются наличием азеотропной точки с минимумом температуры кипения. При P=1 атм азеотропная смесь содержит 50.2 % бензола, температура кипения смеси равна 350.6 К [4,12]. На рис. 10.1а иллюстрируем зависимость состава пара от состава жидкости, а на рис.10.1б зависимость температуры кипения от доли бензола в смеси. Сплошные линии получены расчетом по уравнению РКС с использованием в модели оптимальных значений коэффициентов бинарного взаимодействия между бензолом и циклогексаном, точки соответствуют экспериментальным данным [12,13]. Из рисунка видно, что модель РКС с большой точностью описывает экспериментальные данные.

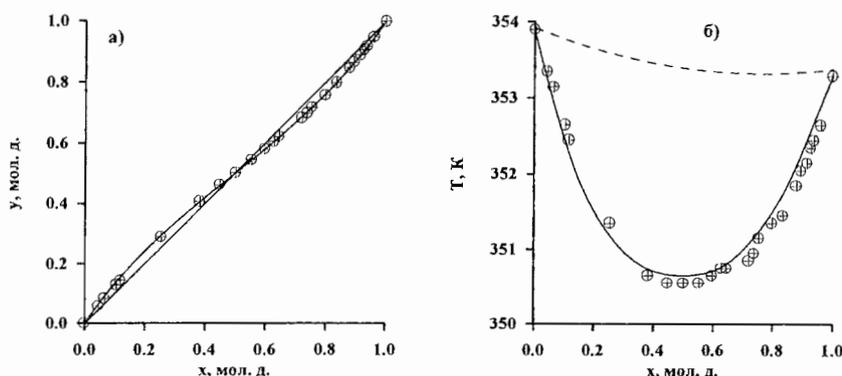


Рис. 10.1

Зависимость концентрации бензола в паровой фазе (а) и температуры кипения смеси (б) от концентрации бензола в жидкой фазе. Сплошная линия – результаты расчета по модели РКС при  $k_{13} = 0.2854$ ,  $c_{13} = 0.3059$ ; пунктирная линия – при  $k_{13} = 0$ ,  $c_{13} = 0$ ; точки – экспериментальные данные [12].

### Кинетика реакции гидрирования бензола

Скорость реакции гидрирования в жидкой фазе в области температур 95-125<sup>0</sup>С и давлений 20-40 атм по данным работы [9] выражается кинетическим уравнением

$$r = \frac{k_1 K_A K_H c_A c_H}{\left[ 3K_A c_A + (K_H c_H)^{1/2} + 1 \right]^3} \quad \text{моль/сек/г.} \quad (10.7)$$

$$k_1 = 0.0013 \exp \left[ \frac{-53900}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad \text{моль/сек/г} \quad T_0 = 373 \text{ К} \quad (10.7)$$

$$K_A = 1.83 \text{ л/моль}, \quad K_B = 7074.5 \text{ л/моль} \quad (10.9)$$

Концентрации  $c_A$  (бензол),  $c_H$  (водород), выраженные в кинетическом уравнении (10.9) в единицах моль/л, переводятся к соответствующим мольным долям  $x_1$ ,  $x_2$  с помощью соотношений:

$$x_1 = c_A V_m \quad x_2 = c_H V_m \quad (10.10)$$

Система уравнений (10.4а)-(10.4в) полностью определяет задачу. Нахождение равновесных фазовых концентраций  $x, y$ , суммы потоков на выходе  $\gamma$ , доли газа ( $w$ ) и жидкости ( $1-w$ ) в выходящем из реактора потоке являются искомым решением задачи. Фиксированными параметрами задачи являются  $T=368\text{К}$ ,  $P=20 \text{ атм}$ .

### Условия существования решения

Условием существования стационарного решения системы (10.4) является возможность деления выходного потока на равновесные фазы, т.е. равновесное значение  $w$  должно удовлетворять условию:

$$0 < w < 1 \quad (10.11)$$

В противном случае мы не можем иметь стационарного режима работы двухфазного реактора. При  $w \approx 1$  поток на выходе из реактора представляет собой ненасыщенный парогаз, который, насыщаясь, будет непрерывно выносить жидкую фазу из объема реактора. В другом крайнем случае, при  $w \approx 0$  выходящий поток устойчив в виде жидкого конденсата, и в системе не может быть поддержано заданное постоянное давление, так как фактическое значение  $P$  будет определяться давлением насыщенных паров над раствором.

Функция (10.4в) является непрерывно убывающей функцией от аргумента  $w$ . Отсюда следуют два необходимых условия существования значения  $w$  на интервале  $[0,1]$ :

$$1. \sum_{i=1}^{N_g} (z_i^0 + q_i Q) K_i > (2 - \gamma) \quad (10.12)$$

$$2. \sum_{i=1}^{N_g} (z_i^0 + q_i Q) / K_i > (2 - \gamma) \quad (10.13)$$

Эти условия определяют выбор входного состава  $z_i^0$ , в данном случае соотношение мольных долей водорода к бензолу во входящем потоке. Выполнимость условий (10.12)-(10.13) зависит также от химической природы реагирующей смеси, следовательно от ее термодинамических свойств, определяющих значения  $K_i$ .

### Численное исследование задачи методом гомотопии

Численное решение системы уравнений (10.4) получено стандартным методом продолжения решения по параметру (методом гомотопии) [14-16].

Определим вектор  $\mathbf{n} = [x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3, w]^T$  и вектор-функцию  $\mathbf{F} = [F_1, F_2, \dots, F_N]^T$ , где  $N=2N_g+1$ , и систему (10.4) представим в виде:

$$\mathbf{F}(\mathbf{n}, Q) = \mathbf{0} \quad (10.14)$$

Суть метода гомотопии сводится к параметрическому представлению решения уравнения (10.14):  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(s)$ ,  $Q = Q(s)$ , где  $s$  - длина дуги гладкой пространственной кривой, построенной от стартовой точки ( $s=0$ ) до текущей. Дифференцируя тождество

$$\mathbf{F}(\mathbf{n}(s), Q(s)) \equiv \mathbf{0} \quad (10.15)$$

и учитывая определение понятия элемента  $ds$  длины дуги, получим систему из  $N$  линейных алгебраических уравнений и одно дополнительное уравнение относительно производных по  $s$  компонент вектора  $\mathbf{n}$  и  $Q$ :

$$\mathbf{F}_n(\mathbf{n}, Q) \frac{d\mathbf{n}}{ds} + \mathbf{F}_Q(\mathbf{n}, Q) \frac{dQ}{ds} = \mathbf{0} \quad (10.16)$$

$$\left\| \frac{d\mathbf{n}}{ds} \right\|^2 + \left| \frac{dQ}{ds} \right|^2 = 1 \quad (10.17)$$

где  $\mathbf{F}_n$  -  $N \times N$  мерная матрица  $[\partial F_i / \partial n_j]$  матрица, а  $\mathbf{F}_Q$  -  $N$ -мерный вектор  $[\partial F_i / \partial Q]$ . При условии, что  $\det(\mathbf{F}_n(\mathbf{n}, Q)) \neq 0$ , из уравнения (10.16) выражается вектор производных

$$\frac{d\mathbf{n}}{ds} = -\mathbf{F}_n^{-1} \mathbf{F}_Q \frac{dQ}{ds} = \frac{d\mathbf{n}}{dQ} \frac{dQ}{ds} \quad (10.18)$$

где  $d\mathbf{n}/dQ$  является решением системы уравнений, получаемой дифференцированием (10.15) по  $\mathbf{n}$  и  $Q$ :

$$\mathbf{F}_n \frac{d\mathbf{n}}{dQ} + \mathbf{F}_Q = \mathbf{0}. \quad (10.19)$$

Таким образом, проблема продолжения решения в самом общем виде рассматривается как интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\mathbf{n}}{ds} = \pm \frac{d\mathbf{n}/dQ}{\sqrt{1 + \|d\mathbf{n}/dQ\|^2}}; \quad \frac{dQ}{ds} = \pm \frac{1}{\sqrt{1 + \|d\mathbf{n}/dQ\|^2}} \quad (10.20)$$

с использованием известного "стартового" решения в качестве начальных условий.

Численное интегрирование системы (10.20) осуществлялось итерационным методом "предиктор-корректор" [14]. Последовательные шаги предиктора в ходе итераций определяются из решения системы линейных алгебраических уравнений

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{u}}(s^k) \\ (\mathbf{e}_{N+1})^T \end{bmatrix} \times \mathbf{v}^k = \mathbf{e}_{N+1}, \quad (10.21)$$

$$\frac{d\mathbf{u}}{ds}(s^k) = \sigma^k \frac{\mathbf{v}^k}{\|\mathbf{v}^k\|_2} \quad (10.22)$$

$$\tilde{\mathbf{u}}^{k+1} = \mathbf{u}^k + \frac{d\mathbf{u}}{ds}(s^k) \delta s^k \quad (10.23)$$

В уравнениях (30)-(32) через  $\mathbf{u}$  обозначен составной вектор  $\mathbf{u} = [\mathbf{n}, Q]$ ,  $\mathbf{e}_{N+1}$  - единичный вектор,  $N+1$ -ый элемент которого равен единице,  $\delta s^k > 0$  - параметр, регулирующий размер допустимого шага, а  $\sigma^k = \pm 1$  задает направление движения. Каждый  $k+1$ -ый шаг предиктора использует известное решение предыдущего шага  $\mathbf{F}^k(\mathbf{n}^k, Q^k) = \mathbf{0}$ , а предсказанное предиктором приближенное решение  $\tilde{\mathbf{F}}^{k+1}(\tilde{\mathbf{n}}^{k+1}, \tilde{Q}^{k+1}) \neq 0$  уточняется методом Ньютона.

Шаги итераций по методу Ньютона:

$$\mathbf{u}_{i+1}^{k+1} = \mathbf{u}_i^{k+1} + \Delta \mathbf{u}_i^{k+1} \quad (10.24)$$

определяются из решения системы уравнений

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{u}}(\mathbf{u}_i^{k+1}) \\ \frac{d\mathbf{u}^T}{ds}(s^k) \end{bmatrix} \times \Delta \mathbf{u}_i^{k+1} = \begin{bmatrix} -\mathbf{F}(\mathbf{u}_i^{k+1}) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (10.25)$$

Если начальное приближение  $\tilde{\mathbf{u}}^{k+1}$  лежит достаточно близко к кривой  $\mathbf{F}(\mathbf{u}) = \mathbf{0}$ , то сходимость метода Ньютона к истинному решению  $\mathbf{u}^{k+1}$  гарантирована, и она достигается обычно за 5-6 итераций.

Следует отметить, что нижняя строка матрицы в левой части уравнения (10.21) при  $k > 0$  может быть заменена любым единичным вектором  $\mathbf{e}_j$ , ( $j=1,2,\dots,N+1$ ) [14,16]. Этим самым  $j$ -я переменная задачи будет играть роль "ведущего" параметра продолжения. Необходимость такой репараметризации возникала при прохождении через особых точек типа "поворот" на траектории решения, когда указанная матрица становилась плохо обусловленной.

### Стартовое решение.

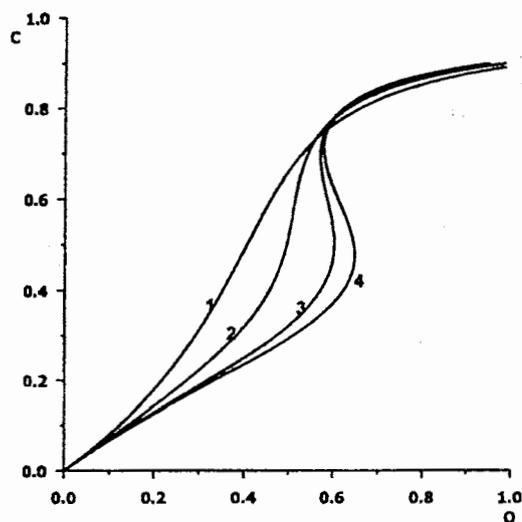
Использование метода гомотопии требует точного значения стартового решения, ( $k=0$ ). В данном случае это будет решением задачи (4) при  $Q=0$ , т.е. при отсутствии химической реакции в системе. Тогда контактирующие потоки без химического превращения приходят в состояние фазового равновесия. Алгоритм решения этой задачи является достаточно простым, при условии подходящего выбора начальных приближений. Проблема выбора начальных приближений обсуждалась в Главе 5.

Исследованием стартового решения определяется корректность выбора значений  $z_i^0$ , при которых возможно выполнение условий (10.12), (10.13), при  $Q=0$  и  $\gamma = 1$ . В данном примере выбор  $z_i^0$  сводится к установлению допустимых пределов для коэффициента избытка подаваемого водорода  $\chi$ , принимаемого за единицу при стехиометрическом соотношении  $z_2^0 / z_1^0 = 3$ . Расчет показал, что при  $\chi = 1$   $w^0 = 0.818$ , а при допустимом верхнем пределе  $\chi = 3$   $w^0 = 0.983$ .

### Результаты численного анализа

Решение полной системы (10.4) строилось описанным выше методом в зависимости от параметра  $Q$ , при вариации значений  $\chi$ . Исследовалось также влияние на решение коэффициентов бинарного взаимодействия бензол-циклогексан  $k_{13}$ ,  $c_{13}$ .

На рис. 10.2 представлены кривые зависимости степени превращения бензола от параметра  $Q$  при  $\chi = 1$ , при различных значениях  $k_{13}$ ,  $c_{13}$ .



**Рис. 10. 2**

Зависимость степени превращения  $C$  бензола от параметра  $Q$  при  $\chi=1$ ;  $k_{13} = 0$  (1), 0.2 (2), 0.2854 (3), 0.35 (4);  $c_{13} = 0$  (1), 0.2 (2), 0.3059 (3), 0.35 (4).

Степени превращения определяются по выражениям:

$$C_{C_6H_6} = \frac{z_1^0 - \gamma[(1-w)x_1 + wy_1]}{z_1^0} \quad C_{H_2} = C_{C_6H_6} \frac{3z_1^0}{z_2^0} \quad (10.26)$$

Кривые 1-4 рис.10.2 отличаются друг от друга значениями  $k_{ij}$ , и  $c_{ij}$ . Кривая 1 построена при нулевом значении указанных коэффициентов, а кривая 3 - при оптимальных значениях:  $k_{1,3} = k_{3,1} = 0.2854$ ,  $c_{1,3} = c_{3,1} = 0.3059$ . Кривые 2 и 4 соответствуют произвольно выбранным вариациям указанных коэффициентов в окрестности их оптимальных значений.

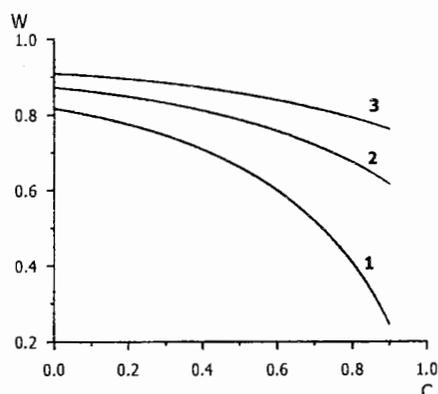
Из рисунка видно, что на начальном участке кривых степень превращения возрастает с ростом  $Q$  практически линейно. Далее, при некотором "критическом" значении  $Q = Q_1^*$  на кривых 3, 4 наблюдается поворот в сторону меньших значений параметра, и при  $Q = Q_2^*$  кривые вновь разворачиваются. Таким образом, при  $k_{1,3} \neq 0$  и  $c_{1,3} \neq 0$  на интервале  $[Q_1^*, Q_2^*]$  при одном и том же значении  $Q$  может существовать три стационарные решения. Границы интервала  $[Q_1^*, Q_2^*]$  зависят от значений коэффициентов  $k_{1,3}$ ,  $c_{1,3}$ , и при

$k_{1,3} \leq 0.2$   $c_{1,3} \leq 0.2$  область множественности решений не существует, наблюдается лишь перегиб на кривых.

Влияние избытка водорода, подаваемого сверх стехиометрии, иллюстрируется графиками рис 10.3.

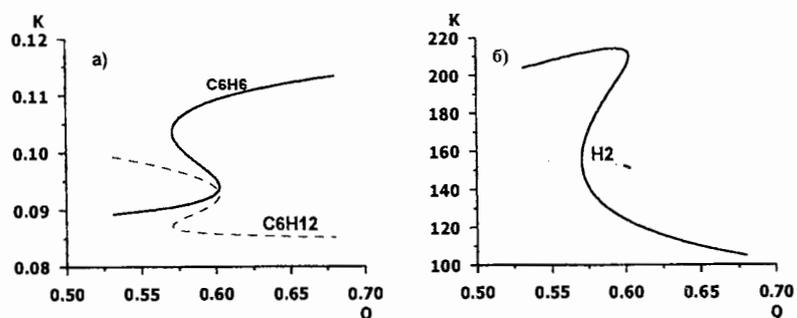
Расчет показал, что с ростом коэффициента избытка водорода состав равновесных фаз меняется незначительно. Избыток водорода влияет главным образом на поток газовой фазы после реактора, как это видно из рис. 10.3а. Очевидно, с ростом избытка водорода увеличивается количество жидких компонент, уносимых газовой фазой.

На рис. 10.4(a,b) иллюстрируется равновесное распределение компонентов по фазам в виде зависимостей констант фазового равновесия от параметра  $Q$ . Общей закономерностью является существенное изменение указанных констант с изменением  $Q$ , т.е по мере протекания химической реакции.



**Рис. 10.3**

Зависимость мольной доли газа  $w$  в суммарном потоке на выходе из реактора от степени превращения  $C$  при  $\chi = 1.0$  (1), 1.333 (2), 1.667 (3).

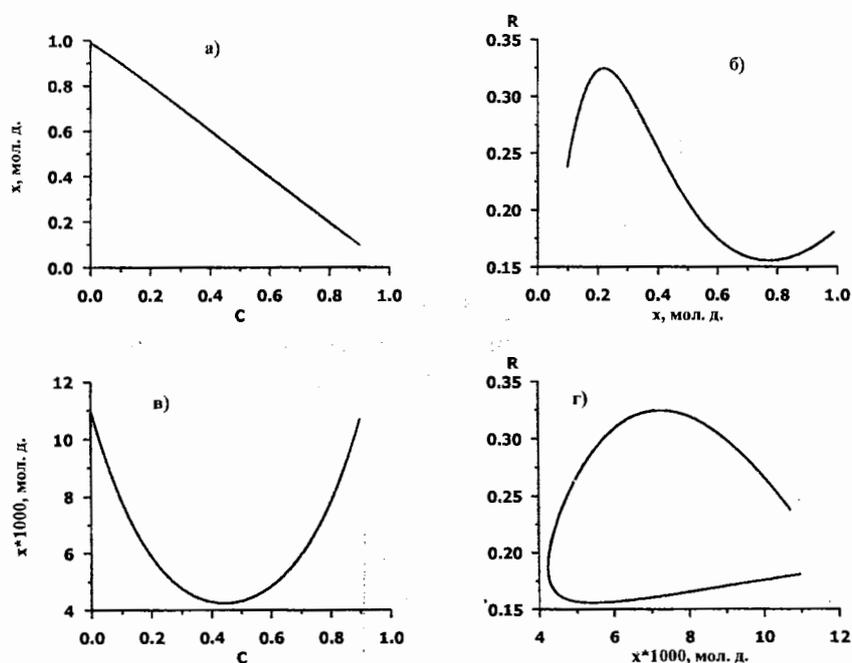


**Рис. 10.4**

Зависимость константы  $K$  фазового равновесия: (а) – бензола (сплошная линия), циклогексана (пунктирная линия); б – водорода – от времени контакта  $Q$ .

На рисунке 10.5 а показана зависимость концентрации бензола ( $x$ ) в жидкой фазе от степени превращения, а на рис. 10.5 б - зависимость скорости реакции от  $x$ . Аналогичные зависимости для водорода представлены на рис. 10.5(в,г).

В то время, как с ростом степени превращения равновесная концентрация бензола в жидкости непрерывно падает, скорость реакции с изменением концентрации бензола проходит через два экстремума. Согласно рис. 10.5 в растворимость водорода в реакционной смеси проходит через минимум в области  $C=45\%$ . При одном и том же значении  $x$  (рис. 10.5в) возможны два значения скорости реакции. Нелинейный характер зависимости скорости реакции от состава реакционной среды, с одной стороны, а также достаточно сложная зависимость растворимости водорода в жидкости, с другой стороны, определяют возможность существования множественных стационарных состояний.



**Рис. 10.5**

Зависимость равновесной концентрации  $x$  бензола (а) и водорода (б) в жидкой фазе от степени превращения  $C$  бензола; зависимость скорости реакции  $R$  от равновесной концентрации  $x$  бензола (б) и водорода (г).

### Анализ устойчивости решения.

Проблема анализа устойчивости стационарных решений и изменения их качественных характеристик является составной частью анализа модели в целом. Существует достаточно много определений понятия устойчивости [1], обычно каждое из них выражает желаемое свойство исследуемого решения. В данной задаче - поскольку стационарное решение  $\mathbf{x}^*, \mathbf{y}^*$  является точкой минимума энергии Гиббса, первым естественным требованием к устойчивости решения является термодинамическая устойчивость образующихся равновесных фаз. Векторы  $\mathbf{x}^*$  и  $\mathbf{y}^*$  в фазовом пространстве переменных определяют координаты двух локальных минимумов функции свободной энергии Гиббса, лежащих на общей касательной плоскости, наклон которой определен равенством химических потенциалов компонентов:  $\eta(\mathbf{x}^*) = \eta(\mathbf{y}^*)$ , где  $\eta(\mathbf{x}^*) \equiv (\partial G / \partial \mathbf{x})_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^*}$ ,  $\eta(\mathbf{y}^*) \equiv (\partial G / \partial \mathbf{y})_{\mathbf{y}=\mathbf{y}^*}$ . Отсюда следует, что для устойчивых фаз любые отклонения от стационарных значений  $\mathbf{x}^*$  и  $\mathbf{y}^*$  должны привести к увеличению свободной энергии Гиббса, т.е. должны быть выполнены условия:

$$\Delta G_x = G(\mathbf{x}) - G(\mathbf{x}^*) > 0, \quad \Delta G_y = G(\mathbf{y}) - G(\mathbf{y}^*) > 0 \quad (10.27)$$

В терминах математической модели необходимым условием выполнения неравенств (10.27) является положительная определенность двух матриц  $\mathbf{H}_x, \mathbf{H}_y$ , составленных из вторых производных G по переменным  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$ :

$$\mathbf{H}_x \equiv \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \right] = \left[ \frac{\partial \ln f_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right] \quad (10.28a)$$

$$\mathbf{H}_y \equiv \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial y_i \partial y_j} \right] = \left[ \frac{\partial \ln f_i(\mathbf{y})}{\partial y_j} \right], \quad i=1,2,\dots,N_s, j=1,2,\dots,N_s. \quad (10.28б)$$

Ввиду симметричности указанных матриц их собственные числа являются вещественными, следовательно, критерием устойчивости фаз могут служить неравенства:

$$\lambda_L^m > 0, \quad \lambda_G^m > 0 \quad (10.29)$$

где через  $\lambda_L^m$  и  $\lambda_G^m$  обозначены минимальные значения собственных чисел  $\mathbf{H}_x, \mathbf{H}_y$  соответственно. На рисунках 10.6(а,б) показана зависимость нормированных к единице значений  $\lambda_L^m$  и  $\lambda_G^m$  от конверсии. Область  $C=0.5-0.72$

соответствует интервалу  $[Q_1^*, Q_2^*]$ , внутри которой наблюдается три стационарных решения задачи (10.4).

Интересно отметить, что с ростом конверсии каждая из фаз проходит через минимум своей термодинамической устойчивости, оставаясь при этом устойчивой фазой. Минимум устойчивости для жидкой фазы совпадает со степенью превращения, наблюдаемого при втором критическом значении параметра:  $Q_2^*$ , а минимум устойчивости газовой фазы совпадает с координатой  $Q_1^*$ .

В случае устойчивых фаз брутто-состав

$$z_i = x_i [1 + w(K_i - 1)] = (1/\gamma)(z_i^0 - q_i(\mathbf{x})Q) \quad (10.30)$$

получаемый в результате химических превращений, однозначно определяет составы равновесных фаз, другими словами, при каждом брутто-составе решение задачи на равновесие является единственным. Множественность решений в критической области  $[Q_1^*, Q_2^*]$  предопределен тем, что ввиду нелинейности кинетического уравнения при одном и том же значении параметра  $Q$  возможно три значения вектора  $\mathbf{z}$ .

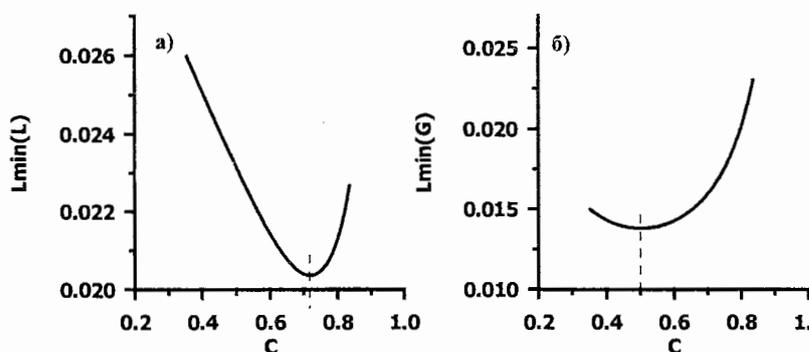


Рис. 10.6

Изменение критерия устойчивости  $\lambda^m$  (уравнение (10.29)) жидкой (а) и газовой (б) фазы в зависимости от степени превращения бензола.

## Устойчивость системы в целом

Приведенные выше условия термодинамической устойчивости фаз являются необходимыми, но могут оказаться частными, не отражающими устойчивость стационарных решений задачи (10.4) в целом.

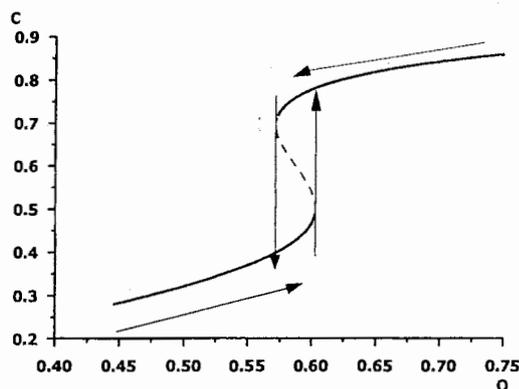
Строгое количественное исследование устойчивости по первому приближению [1,16], основанное на анализе спектра собственных значений матрицы  $F_n$ , либо другие методы анализа [16] являются чрезвычайно громоздкими для систем большой размерности.

С учетом указанных выше сложностей использования классических методов анализа устойчивости, в качестве разумной стратегии для дальнейшего исследования свойств стационарных решений предпочтение было отдано численному анализу, выполненному "методом установления". Метод основан на численном интегрировании динамической задачи

$$\frac{dn}{dt} = F(n, Q) \quad (10.30)$$

при различных фиксированных значениях параметра  $Q$ . Уравнение (10.30) не является точным математическим описанием нестационарного периода работы реактора, следовательно, время  $t$  играет роль формального параметра. Интегрирование (10.30) выполнялось стандартным методом, известным в литературе под названием ROW4A [18]. В качестве начальных условий при каждом фиксированном значении  $Q$  использовалось точное решение задачи (10.4), полученное при некотором, близко лежащем значении параметра.

Результаты показали, что если стартовать таким образом от малых  $Q$ , двигаясь в сторону его увеличения, то метод установления при  $t \rightarrow \infty$  сходится к стационарным решениям, отвечающим нижней ветке на кривой зависимости степени превращения от параметра  $Q$  (см. рис. 10.7), проходящей до критической точки  $Q = Q_1^*$ . При небольшом увеличении  $Q$  до  $Q_1^* + \Delta$  решение "перескакивает" на верхнюю ветку, как показывает стрелка на рис. 10.7.



**Рис 10.7**

К решению нестационарной задачи (10.30)

Если же методом установления стартовать от значения  $Q$ , соответствующего высокой степени превращения, и двигаться в обратном направлении в сторону уменьшения  $Q$ , то при значении  $Q = Q_2^*$  происходит аналогичный "срыв" решения с верхней ветки на нижнюю, см. рис. 10.7. Отсюда следует, что ветка стационарных решений, отмеченная пунктиром на графике рис. 10.7, лежащая между двумя критическими значениями параметра  $Q$  является неустойчивой, а решения вне этой области, устойчивы. Неустойчивые решения на интервале  $[Q_1^*, Q_2^*]$  недоступны для метода установления. С точки зрения практики ведения процесса - если допустить случайные колебания параметра  $Q$  в пределах 0.570-0.605 отвечающего за расход потока, - такие срывы "вверх-вниз" могли бы привести к колебательному режиму работы реактора, с амплитудой примерно в 0.3 единиц степени превращения.

Следует отметить, что знак детерминанта матрицы  $F_n$  во всей области  $Q$  отрицателен, и не меняет своего знака в критических точках  $Q_1^*, Q_2^*$ . Детерминант  $F_n$  проходит через минимальное по модулю, достаточно близкое к нулю значение в середине интервала неустойчивых решений  $[Q_1^*, Q_2^*]$ . Однако, постоянство знака детерминанта при переходе через критические точки еще не является доказательством устойчивости в целом, поскольку это может быть признаком того, что некоторые из собственных чисел матрицы  $F_n$  на интервале  $[Q_1^*, Q_2^*]$  выходят на мнимую ось комплексной плоскости [16].

Причиной множественности стационарных состояний и наличие области неустойчивых решений в данном случае является с одной стороны нелинейная зависимость скорости реакции от концентрации реагентов в жидкой фазе, с другой стороны, отклонение свойств образующихся фаз от свойств идеального состояния, влияющее на растворение водорода в жидкой реакционной смеси. Как было показано выше, свойства бинарных смесей бензола и циклогексана достаточно сильно отклоняются от свойств идеального парагаза. "Азеотропные" свойства бинарной пары бензол-циклогексан сохраняются и в трехфазной системе "бензол-циклогексан-водород". Они выражаются в том, что коэффициент относительной летучести бензола и циклогексана, определяемый как

$$\alpha = \frac{K_1}{K_3} = \frac{y_1 x_3}{x_1 y_3}, \quad (10.31)$$

проходит через единицу, и значение  $\alpha = 1$  совпадает с первым критическим значением параметра  $Q$ . Об этом свидетельствует график рис. 4а. Критическая точка при  $Q_1^* = 0.6$  соответствует степени превращения 0.45, и в этой точке - согласно рис. 10.5в, наблюдается минимум растворимости водорода в реакционной смеси. Значения коэффициента  $\alpha$  остаются близким к единице во всей области неустойчивости. Единичное значение  $\alpha$  при  $K_1 \neq 1$  и  $K_3 \neq 1$  означает равенство концентраций бензола и циклогексана в газовой фазе:  $y_1 = y_3$ , а также в жидкой фазе:  $x_1 = x_3$ . При такой ситуации поверхность энергии Гиббса частично вырождается по координатам  $y_1, y_3, x_1, x_3$ , что и привело к отмеченному минимуму термодинамической устойчивости фаз, и к неустойчивости решения в критической области параметра  $Q$ . Полного вырождения поверхности не происходит лишь благодаря присутствию водорода в смеси.

Дальнейшее развитие термодинамического подхода к расчету двухфазного реактора предполагает исследование реакторного блока в целом, включающего в себя стадию выделения жидких продуктов из потока газа, стадию разделения жидких продуктов, и рециркуляцию непрореагировавших исходных веществ. Такая задача будет рассмотрена в следующей Главе. При этом очевидно, что возникнет проблема исследования не только стационарных

состояний, но и нестационарного режима формирования состава реакционной смеси в реакторе.

## Заключение

Как мы видим из приведенного выше анализа, простой изотермический случай математической модели предсказывает множественность стационарных режимов работы двухфазного проточного реактора идеального перемешивания. Причина множественности заключается, с одной стороны, в нелинейной форме кинетической модели. Кинетическое уравнение (10.7) допускает два значения скорости реакции при одном и том же значении концентрации водорода. С другой стороны, причиной множественности стационарных решений является сильное отклонение свойств смеси от идеального газа/жидкости. Растворимость водорода в смеси бензола и циклогексана сильно зависит от состава смеси, при этом она не является монотонной функцией состава. Не идеальность свойств смеси обусловлена также наличием азеотропной точки на кривой равновесия бензол-циклогексан.

## Литература

1. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. "Наука", Сибирское отделение, Новосибирск, 1983.
2. Shinnar R. Thermodynamic analysis in Chemical Process and Reactor Design. // Chem. Eng. Sci. Special issue ISCRE 10. Chemical Reaction Engineering / 1988. v.43. № 8. p.2303-2318.
3. Sophos A., Rotstein E., Stephanopoulos G. Thermodynamic Bounds and the Selection of Technologies in the Petrochemical Industry. // Chem. Eng. Sci. 1980. v.35. №5. p. 1049-1065.
4. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Под ред. Морачевского А.Г. Л.: "Химия" 1989.
5. Bertucco A., Canu P., Devetta L., Zwahlen G. Catalytic Hydrogenation in Supercritical CO<sub>2</sub>: Kinetic Measurements in a Gradientless Internal-Recycle Reactor. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. v.36. № 7. p. 2626-2633.
6. Темкин М.И., Мурзин Д.Ю. Механизм жидкофазного гидрирования бензольного кольца. // Кинетика и катализ. 1989. т.30. №3. с. 637-643.
7. Van Meerten R.Z.C., de Graaf T.F.M., Coenen J.W.E. Gas Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst III. Low-Field Magnetization Measurements on a Hydrogen, Benzene, Cyclohexene and Cyclohexane Adsorption, and Benzene Hydrogenation. // Journal of Catalysis. 1977. v.46. №1. p. 1-12.

8. *Van Meerten R.Z.C., Coenen J.W.E.* Gas Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst IV. Rate equations and Curve Fitting. // *Journal of Catalysis*. 1977. v.46. №1. p. 13-24.
9. *Toppien S., Rantakyla T.K., Salmi T., Aittamaa J.* Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and Some Monodistributed Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst.// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. v. 35. №6. p. 1824-1833.
10. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. 3-е изд. пер.доп. Л: "Химия". 1982.
11. *Аникеев В.И., Ермакова А.* Коэффициенты бинарного взаимодействия в уравнении состояния РКС для смесей с надкритическими компонентами. // *Теор. основы хим. технол.* 1998. Т. 32. №5. С. 508-514.
12. *Sangster P., Talley K., Bale C.W., Pelton A.D.* Coupled Optimization and Evaluation of Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the Benzene-Cyclohexane System. // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1988. v. 66. № 6. p.881-896.
13. *Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах.* Составители В.Б. Коган и В.М. Фридман. Под ред. В.В. Кафарова. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. Ленинград, 1957.
14. *Choi S.H., Harney D.A., Book N.L.* A robust path tracking algorithm for homotopy continuation. // *Comp. & Chem. Engng.* 1996. V.20. № 6-7. P. 647-655.
15. *Allgower E., Georg K.* Simplicial and continuation methods for approximating fixed points and solutions to systems of equations // *SIAM Review*. 1980. V. 22. № 1. P.28-85.
16. *Фадеев С.И., Покровская С.А., Березин А.Ю., Гайнова И.А.* Пакет программ СТЕР для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, 1998.
17. *Ермакова А., Аникеев В.И.* Особенности моделирования и расчета фазовых диаграмм. // *Теор. основы хим. технол.* 1999. Т. 33. №1. С. 62-69.
18. *Kaps P., Rentrop P.* Application of a variable order semi-implicit Runge-Kutta method to chemical models.// *Comp. and Chem. Engineering*. 1984. V. 80. №6. P. 393-396.

## Глава 11

### Применение термодинамических методов при оптимизации химико-технологических схем

(на примере реакции Фишера-Тропша в сларри-реакторе).

#### Процесс Фишера-Тропша в сларри-реакторе

Сларри-реактор представляет собой трехфазный каталитический реактор, в котором химический процесс осуществляется в жидком растворителе, в присутствии мелкодисперсного катализатора, суспендированного в жидкости. Реагенты поступают в виде газа, растворяются в жидкости, и вступают в химические реакции на поверхности катализатора. Продукты реакции могут находиться как в газовой, так и в жидкой фазе. В качестве растворителя может служить смесь из высококипящих продуктов реакции, либо инертная в условиях реакции жидкость.

Синтезы на основе CO и H<sub>2</sub> по реакции Фишера-Тропша (ФТ) рассматриваются в мировой литературе как важнейшие источники получения жидких топлив, высших спиртов и высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Данный процесс является прекрасным иллюстративным примером, сочетающим многокомпонентность, широкий спектр свойств индивидуальных компонентов реакционной смеси, сложные химические реакции, сопровождающиеся фазовыми превращениями в условиях реакции. В связи с этим, используя этот процесс в качестве примера, мы можем обсуждать некоторые общие проблемы моделирования самого реактора в условиях фазовых превращений. Каталитический процесс в реакторе предопределяет выбор основных технологических стадий, непосредственно взаимодействующих с реактором. Тем самым, при выборе оптимальных параметров процесса расчету подлежит весь реакторный узел, как фрагмент общей технологической схемы.

В связи с рассмотрением процесса ФТ хотелось бы дать краткую характеристику литературы в данной области. В недавно опубликованной обзорной статье Saxena [1] приведен подробный анализ работ, посвященных математическому моделированию трехфазных реакторов газ-жидкость-твердый катализатор, в том числе и сларри реакторов, применяемых для синтеза ФТ. Список цитируемых источников содержит 258 наименований, опубликованных в период 1950-1993 гг. Круг

обозреваемых в указанной работе проблем очень широк, он охватывает вопросы гидродинамики трехфазного псевдооживленного слоя, тепло и массообмена на границах раздела фаз. Даны исчерпывающие сведения о методах расчета коэффициентов модели. Анализируются различные концепции построения математических моделей процесса ФТ в сларри реакторе, сопоставляются результаты различных авторов.

Общий итог известных исследований можно сформулировать в следующем:

- Фазы суспензии и газа находятся в состоянии полного перемешивания, катализатор распределен в жидкости равномерно, градиенты концентраций и температуры по реактору отсутствуют.
- Сопротивлением массопереносу на границе раздела фаз жидкость-твердые частицы можно пренебречь.
- Массообмен на границе газ-жидкость ввиду развитой поверхности раздела фаз не влияет на скорость химической реакции. Устойчивый средний размер пузырей в расплавленном горячем парафине оценивается равным 0.05-0.07 см.

В то же время, существует ряд проблем, не отраженных должным образом в известных моделях процесса ФТ в сларри реакторе, а именно:

- Многокомпонентность реакционной смеси,
- Сложная кинетика реакции,
- Фазовые переходы в многокомпонентных смесях.

Остановимся на них коротко, и тем самым подойдем к формулировке подхода к моделированию реактора.

Известно, что список компонентов, участвующих в процессе синтеза ФТ, насчитывает не менее 50-100 индивидуальных химических соединений. При этом в реакторе синтеза и в блоках дальнейшей переработки они находятся в разных термодинамических состояниях. Например,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$  являются надкритическими, углеводороды  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$  находятся в состоянии, в большей или меньшей степени близкой к критическому, и только для более тяжелых фракций можно сказать, что их устойчивой фазой является жидкая фаза. В общем случае все компоненты реакционной смеси присутствуют в обеих фазах.

Несмотря на это, в большинстве известных математических моделей [2-4] в составе газовой фазы рассматривают только легкие газы  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и пары воды. Жидкие углеводороды при этом представлены в виде усредненного "продукта",

покомпонентный состав которого определен распределением Андерсона-Шульца-Флори (АШФ) [5]. Кинетические модели реакции описывают лишь суммарную скорость превращения CO и H<sub>2</sub> и скорость реакции сдвига водяного газа.

Очевидно, указанные представления о модели неадекватны реальному процессу. В модели должны быть учтены как многокомпонентность, так и сложная кинетика, а расчет фазовых превращений должен быть выполнен на основе строгих термодинамических моделей. В современных промышленных сларри-реакторах [6] химические реакции сопровождаются процессами дистилляционного разделения фаз, причем для более четкого первичного деления тяжелых и легких фракций обычно используют возврат конденсата, получаемого охлаждением выходящего из реактора парогаса. Очевидно, что для расчета такого типа реактора, а также для принятия оптимальных решений относительно технологии последующего разделения продуктов в математическую модель реактора должна быть включена расширенная кинетическая модель, которая совместно с моделью равновесных фазовых переходов позволяет решить поставленную задачу.

### **Кинетическая модель реакции ФТ**

В настоящее время в различных научных группах интенсивно развиваются работы по созданию детализированных кинетических моделей реакции ФТ в присутствии различных катализаторов [7-10]. Это стало возможным благодаря расширению возможностей экспериментального исследования кинетики, усовершенствованию алгоритмов и вычислительных методов, необходимых для математической обработки экспериментальных данных.

В данной Главе опишем кратко кинетическую модель, построенную на основе экспериментальных данных работы [10].

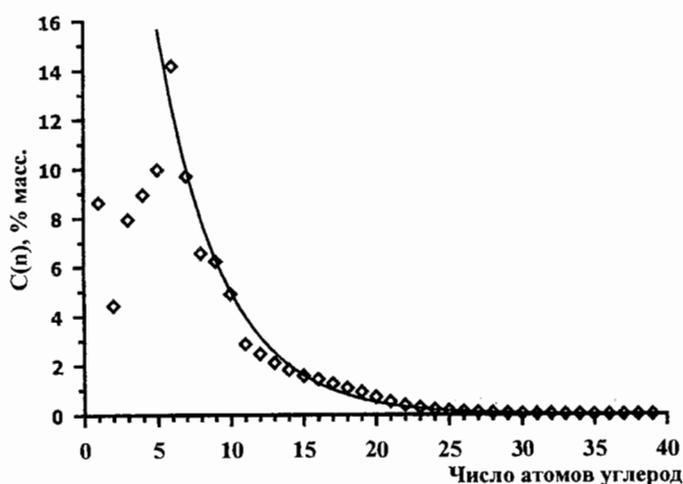
Эксперимент был проведен в лабораторном сларри реакторе, на мелкодисперсном промотированном цирконием кобальт содержащем катализаторе, нанесенном на оксид алюминия. Подробная характеристика катализатора, способ приготовления и активации, а также детальные экспериментальные данные приведены в цитируемой работе [10].

Экспериментальные данные позволяют судить о скорости образования 120-и индивидуальных углеводородов (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, линейные и разветвленные предельные, α -

олефины). В кинетической модели линейные и разветвленные предельные углеводороды были просуммированы.

Важным показателем экспериментальных данных является распределение компонентов по числу углеродных атомов в молекуле, возможность использования АШФ - распределения. Типичная кривая распределения выхода углеводородов  $C_1$ - $C_{40}$  (% масс.) по числу углеродных атомов в молекуле представлена на рисунке 11.1.

Из рисунка видно, что максимум выхода углеводородов достигается при  $n=6$  ( $n$  - число атомов углерода в молекуле), далее, с ростом  $n$  выход углеводородов экспоненциально убывает. Таким образом, распределение АШФ с коэффициентом  $\alpha$ , характеризующим вероятность роста углеводородной цепи [5], в данном случае справедливо только в области  $n \geq 6$ . Коэффициент  $\alpha$  является одним из параметров кинетической модели, и определяется известными статистическими методами обработки экспериментальных данных [11].



**Рис. 11.1**  
Зависимость выхода углеводородов (алканов+алкенов)  
от числа атомов углерода в молекуле.

### Определение $\alpha$ как функции состава реакционной смеси

Из рисунка 11.1 видно, что первым элементом последовательности, аппроксимируемой распределением АШФ, является сумма скоростей образования  $n$ -

гексана и н-гексена. Обозначим эту скорость как  $R_{n^0}$ , где  $n^0 = 6$ . Здесь и далее размерность скорости выражена в гмоль/(кг<sub>кат.</sub>·ч.) Скорость образования каждого последующего углеводорода с числом атомов углерода  $n^0 + i$  определяется следующим образом:

$$R_{n^0+i} = R_{n^0} \alpha^i \quad i=1,2,\dots,Q \quad (11.1)$$

где  $Q = N - n^0$ ;  $N$  - наибольшее число атомов углерода в молекуле, обнаруживаемое в данном эксперименте ( $N=40$ ). Суммируя ряд (11.1) по всем элементам, включая элемент  $R_{n^0}$ , получим:

$$S_R = \sum_{i=0}^Q R_{n^0} \alpha^i = R_{n^0} (1 + S_\alpha) \quad (11.2)$$

$$S_\alpha = \sum_{i=1}^Q \alpha^i = \frac{\alpha(1 - \alpha^Q)}{1 - \alpha} \quad (11.3)$$

Нормировкой скоростей (11.1) на сумму  $S_R$  находим безразмерные скорости  $r_{n^0+i}$ :

$$r_{n^0+i} \equiv \frac{R_{n^0+i}}{S_R} = \frac{R_{n^0} \alpha^i}{S_R} = \alpha^i \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha^{Q+1}} \quad i=0,1,2,\dots,Q \quad (11.4)$$

Формула (11.4) лежит в основе определения значений  $\alpha$  методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных [...].

За исключением работ [7,8] обычно  $\alpha$  считается постоянной величиной, не зависящей от состава реакционной смеси. В используемых нами экспериментах обнаруживается явная зависимость  $\alpha$  от концентрации CO и H<sub>2</sub> в реакционной смеси. С ростом концентрации оксида углерода  $\alpha$  возрастает, и уменьшается с ростом концентрации водорода.

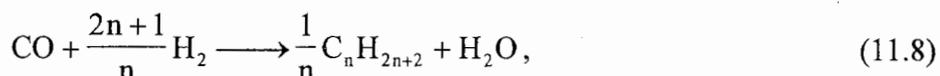
Зависимость  $\alpha$  от указанных величин была представлена в виде эмпирического уравнения вида:

$$\alpha = A \frac{y_{CO}}{y_{CO} + y_{H_2}} + B \quad (11.5)$$

Значения констант  $A$  и  $B$  равны соответственно  $0.2332 \pm 0.0740$  и  $0.6330 \pm 0.0420$

### Химические реакции, используемые в основе кинетической модели

В кинетической модели процесса ФТ используются следующие стехиометрические уравнения реакций образования индивидуальных углеводородов - метана, олефинов, парафинов:



где  $n = 2 \div 40$  - число углеродных атомов в молекуле.

В реакционной смеси присутствует также диоксид углерода, образующийся в результате реакции:



Совокупность реакций (11.6)-(11.9) составляет основу описания скоростей образования индивидуальных компонентов для  $n \leq 6$ .

Для описания скоростей отдельных реакций  $R_j$  анализировались различные варианты кинетических функций. Статистический анализ показал, что наиболее достоверными являются выражения, линейные относительно констант:

$$R_j = K_j y_{\text{CO}}^q y_{\text{H}_2}^p \quad (11.10)$$

Для компонентов  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  скорости реакции образования непредельных углеводородов наилучшим образом описываются уравнениями вида:

$$R_j = K_j y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2 \quad (11.11)$$

В то же время, для описания скоростей образования предельных углеводородов лучшими оказались уравнения:

$$R_j = K_j y_{\text{H}_2}^2 \quad (11.12)$$

Во фракции  $\text{C}_2$  непредельные углеводороды практически отсутствуют, а в составе фракции  $\text{C}_6$  они присутствуют в малом количестве. Приемлемую аппроксимацию данных в последнем случае мы получили в виде уравнения (11.12) для суммы предельных и непредельных.

Скорость реакции образования метана и реакции сдвига водяного газа предлагается описывать по закону действия масс с учетом их обратимости.

$$R_{\text{CH}_4} = K_{\text{CH}_4} y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3 \left( 1 - \frac{1}{K_{\text{T,CH}_4}} \times \frac{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{P} \right) \quad (11.13)$$

$$R_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}} \left( 1 - \frac{1}{K_{\text{T,CO}_2}} \times \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (11.14)$$

где  $K_{\text{T,CH}_4}, K_{\text{T,CO}_2}$  - термодинамические константы равновесия, определяемые формулой (4.13) Главы 4. При  $T=533\text{K}$  они равны соответственно:

$$\ln K_{\text{T,CH}_4} = 20.450, \quad \ln K_{\text{T,CO}_2} = 4.309.$$

Реакция (11.13) в данных условиях является практически необратимой.

Скорости в уравнениях (11.11)-(11.14) выражены как функции мольных долей  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  в газовой фазе. Это не имеет значения когда фазы находятся в равновесии, поскольку  $y_i$  и  $x_i$  связаны между собой соотношениями  $y_i = K_i x_i$ .

Скорости образования предельных углеводородов с числом атомов углерода больше шести выражаются уравнением

$$R_{n^0+i} = R_{n^0} \alpha^i \quad i=1,2,\dots,Q \quad (11.15)$$

где  $n^0 = 6$ ,  $Q = N - n^0$ ;  $N$  - наибольшее число атомов углерода в молекуле, обнаруживаемое в данном эксперименте ( $N=40$ ) с учетом зависимости коэффициента  $\alpha$  от состава реакционной смеси по уравнению (11.5).

Суммарная статистика, характеризующая описание экспериментальных данных с помощью приведенной выше кинетической модели:

- Число степеней свободы: 228
- Значение t-критерия (95%-д.в): 1.966
- Среднеквадратичное абсолютное отклонение опытных и расчетных значений мольных потоков (гмоль/час): 0.05211
- Среднеквадратичное относительное отклонение опытных и расчетных значений мольных потоков (%): 17.29
- Среднеквадратичный разбаланс потоков (гмоль/час): 0.00002885

Значения констант скоростей реакций, полученные в результате решения задачи идентификации, представлены в таблице 11.1.

На графиках рис 11.2 а,б,в,г дана выборочная иллюстрация согласования экспериментальных и расчетных данных.

По суммарной статистике, дающей в среднем относительную ошибку 17%, модель следует считать приемлемой для использования при математическом моделировании реактора.

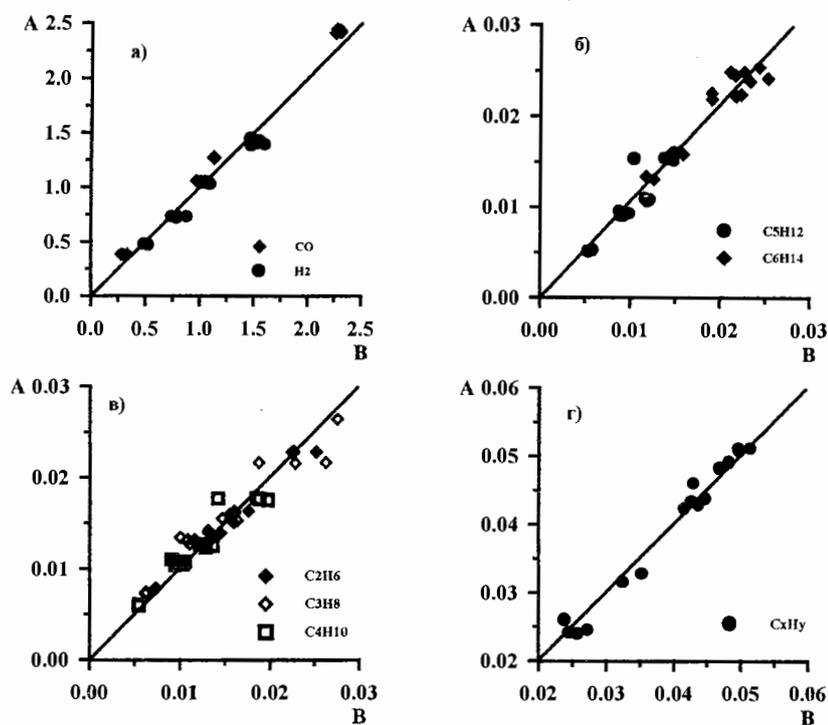


Рис. 11.2

Сравнение опытных (В) и расчетных (А) (моль·ч<sup>-1</sup>) значений мольных потоков CO и H<sub>2</sub> (а); C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (б); C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (в); и C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (г) на выходе из реактора.

### Математическая модель реакторного блока

Принципиальная схема реакторного блока - как фрагмента общей технологической схемы - представлена на рис. 11.3.

Поток синтез газа (FL0\_G) с заданным соотношением CO/H<sub>2</sub> поступает в реактор синтеза (блок В<sub>1</sub>). Сюда же поступает возвратный поток конденсата (FL0\_L), получаемый в сепараторе (блок В<sub>3</sub>), после отделения фазы воды от фазы

углеводородов. Рабочими параметрами реактора являются температура  $T_1$  и давление  $P_1$

Из реактора выходит поток продуктов в жидкой фазе (FL1\_L) и в парогазовой фазе (FL1\_G). Парогаз после реактора поступает на охлаждение в холодильник (блок B2). Здесь, при температуре холодильника  $T_2$  и давлении  $P_2$  происходит конденсация высококипящей части продуктов синтеза. Уходящий парогаз (FL2\_G) содержит остатки не прореагировавших CO и H<sub>2</sub>, а также легкие продукты синтеза, и направляется на дальнейшую переработку. Жидкий конденсат (FL2\_L) поступает в сепаратор (блок B3), где при температуре сепаратора  $T_3$  и давлении  $P_3$  происходит разделение потока на две жидкие фазы - на фазу воды (FL3\_L2) и на углеводородную фазу (FL3\_L1). При этом может образоваться новая паро-газовая фаза (FL3\_G) как отдув остатков растворенного в жидкости CO, H<sub>2</sub> и других легких газов. Углеводородная фракция (FL3\_L1) делится на две части: поток FL0\_L, возвращается в реактор, а поток FL4\_L поступает на дальнейшую переработку. Отношение потока рефлюкса FL0\_L к потоку FL3\_L1 задается коэффициентом  $\beta$ . Этот параметр, как и  $T_2$ ,  $P_2$ ,  $T_3$ ,  $P_3$  являются управляющими параметрами процесса. Все потоки имеют размерность кмоль/час.

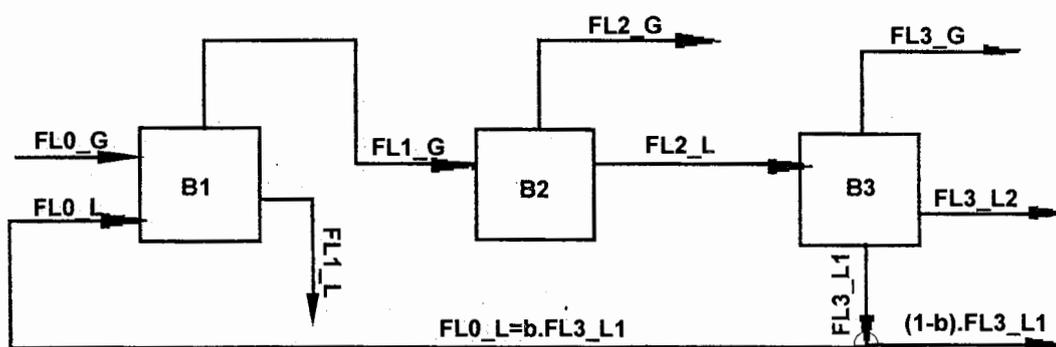


Рис. 11.3  
Блок-схема реакторного узла

## Основные предпосылки модели.

Назначением рефлюкса является обеспечение стационарной работы реактора. В условиях реакции, при температурах 530-550 К, поступающий в реактор сухой синтез газ непрерывно насыщается парами углеводородов, которые уходят из реактора вместе с газообразными продуктами реакции. В результате, при большом испарении может произойти непрерывное уменьшение объема жидкости в реакторе, и в таком случае нельзя обеспечить стационарный процесс. Поток рефлюкса компенсирует унос жидкой фазы из реактора и обеспечивает стационарный проток жидкой фазы по реактору. Этот проток в предельном случае может быть равным нулю, но не допускается его "отрицательное" значение.

В реакторе предполагается полное перемешивание фаз, изотермический и изобарический режим. Изменение *суммарного* мольного потока компонентов в реакторе происходит благодаря химическим реакциям, а распределение компонентов по фазам и выход каждой из фаз определяется как результат равновесных фазовых переходов.

В список компонентов включено 35 индивидуальных веществ ( $N_k=35$ ): CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, олефины C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>, н-парафины C<sub>2</sub> – C<sub>28</sub>.

Математическое описание приведенной выше технологической схемы - с учетом вышеизложенных предпосылок - сформулировано ниже.

### а) Реактор

Заданы входные потоки:  $n_{i,G}^{(0)}$  и  $n_{i,L}^{(0)}$  ( $n_{iL}^{(0)} = \beta n_{iL}^{(3)}$ ).

$$n_i^{(0)} = n_{i,L}^{(0)} + n_{i,G}^{(0)}; \quad (11.16)$$

$$n_{1G}^{(0)} = n_{CO}^{(0)}; \quad n_{2G}^{(0)} = n_{H_2}^{(0)}; \quad n_{iG}^{(0)} = 0; \quad i=3,4,\dots,N \quad (11.17)$$

$$FLO\_G = n_{CO}^0 + n_{H_2}^0, \quad FLO\_L = \sum_{i=1}^{N_k} n_{iL}^0 \quad (11.18)$$

Расчет реактора сводится к решению следующей системы алгебраических уравнений относительно неизвестных  $n_i^{(1)}$ ,  $n_{iL}^{(1)}$ ,  $n_{iG}^{(1)}$ :

$$n_i^0 - n_i^{(1)} + q_i(y^{(1)}, T_1, P_1) = 0 \quad (11.19)$$

$$q_i = g_{cat} \sum_{j=1}^{N_r} Z_{ji} R_j(y^{(1)}, T_1, P_1) \quad (11.20)$$

$$\mu_{iG}(T_1, P_1, \mathbf{y}^{(1)}) - \mu_{iL}(T_1, P_1, \mathbf{x}^{(1)}) = 0, \quad (11.21)$$

с учетом балансовых соотношений и других очевидных ограничений

$$n_i^{(1)} = n_{iL}^{(1)} + n_{iG}^{(1)} \quad (11.22)$$

$$FL1\_L = \sum_{i=1}^N n_{iL}^{(1)}, \quad FL1\_G = \sum_{i=1}^N n_{iG}^{(1)} \quad (11.23)$$

$$x_i^{(1)} = \frac{n_{iL}^{(1)}}{FL1\_L}, \quad y_i^{(1)} = \frac{n_{iG}^{(1)}}{FL1\_G} \quad (11.24)$$

$$\sum_{i=1,2,\dots,N} x_i^{(1)} = 1, \quad \sum_{i=1,2,\dots,N} y_i^{(1)} = 1 \quad (11.25)$$

### **б) Холодильник**

Решение задачи деления входящего в холодильник потока FL1\_G на выходящие равновесные потоки FL2\_G (парогаз) и FL2\_L (жидкость) производится с использованием модели, описанной в Главе 5, при  $T_2$  и  $P_2$  соответственно. Входящий в эту модель брутто состав задан как  $z_i = y_i^{(1)}$ ,  $i=1,2,\dots,N_k$ . В результате решения получаем фазовые концентрации  $x_i^{(2)}$  и  $y_i^{(2)}$ , а также фазовые доли  $W_L^{(2)}$  и  $W_G^{(2)}$ , ( $W_L^{(2)} + W_G^{(2)} = 1$ ), определяющие мольные потоки компонентов в двух фазах после холодильника

$$n_{iG}^{(2)} = W_G^{(2)} n_{iG}^{(1)}, \quad n_{iL}^{(2)} = (1 - W_G^{(2)}) n_{iG}^{(1)} \quad (11.26)$$

$$FL2\_G = \sum_{i=1,2,\dots,N} n_{iG}^{(2)}, \quad FL2\_L = \sum_{i=1,2,\dots,N} n_{iL}^{(2)} \quad (11.27)$$

### **в) Сепаратор**

В сепаратор поступает поток FL2\_L. В зависимости от условий протекания процесса в реакторе в составе этого потока может находиться достаточно большое количество воды. В сепараторе при температуре  $T_3$  и давлении  $P_3$  происходит расслоение потока FL2\_L на две жидкие фазы: на водную и углеводородную фазу, с одновременным образованием отдува в виде парагаза. Таким образом, входящий поток здесь делится на три равновесные фазы. Деление на три фазы производится по модели, описанной в Главе 5, совместным решением системы уравнений равновесия и уравнений материального баланса:

$$\mu_{iL_1}^{(3)}(T_3, P_3, \mathbf{x}_{L_1}^{(3)}) - \mu_{iG_1}^{(3)}(T_3, P_3, \mathbf{y}^{(3)}) = 0 \quad (11.28)$$

$$\mu_{iL_2}^{(3)}(T_3, P_3, \mathbf{x}_{L_2}^{(3)}) - \mu_{iG_1}^{(3)}(T_3, P_3, \mathbf{y}^{(3)}) = 0 \quad (11.29)$$

$$z_i \equiv x_{iL}^{(2)} = W_G^{(3)} y_i^{(3)} + W_{L_1}^{(3)} x_{iL_1}^{(3)} + W_G^{(3)} x_{iL_2}^{(3)} \quad (11.30)$$

$$FL3\_G = W_G^{(3)} FL2\_L, \quad m_{iG}^{(3)} = FL3\_G \times y_i^{(3)} \quad (11.31)$$

$$FL3\_L_1 = W_{L_1}^{(3)} FL2\_L, \quad m_{iL_1}^{(3)} = FL3\_L_1 \times x_{iL_1}^{(3)} \quad (11.32)$$

$$FL3\_L_2 = W_{L_2}^{(3)} FL2\_L, \quad m_{iL_2}^{(3)} = FL3\_L_2 \times x_{iL_2}^{(3)} \quad (11.33)$$

$$W_G^{(3)} + W_{L_1}^{(3)} + W_G^{(3)} = 1 \quad (11.34)$$

$$\sum y_i^{(3)} = 1 \quad \sum x_{iL_1}^{(3)} = 1 \quad \sum x_{iL_2}^{(3)} = 1 \quad (11.35)$$

#### **d) Рефлюкс**

Углеводородная фаза  $FL3\_L_1$  делится на две части: часть потока  $FL0\_L = \beta \times FL3\_L_1$  возвращается в реактор, а другая часть  $(1-\beta) \times FL3\_L_1$  является полупродуктом для дальнейшей переработки. Коэффициент  $\beta$  является управляющим параметром процесса.

#### **Алгоритм расчета схемы.**

Поскольку схема рис. 11.3 содержит замкнутый цикл по потоку жидкости, стационарное решение по всей схеме достигается итерационным способом, методом последовательных приближений. В качестве начального приближения задается приближенное значение потока  $FL0\_L$ , в его состав включаются тяжелые углеводороды. Далее, последовательно решаются описанные выше задачи для реактора, холодильника, сепаратора. Получив первое приближение потока  $FL3\_L$ , при заданном параметре  $\beta$ , определяется очередное приближение  $FL0\_L$ , и итерации продолжаются до установления стационарных значений всех потоков технологической схемы.

Сходимость итераций по всей схеме к стационарному состоянию всех потоков определяется существованием решения задачи в реакторе при заданных температуре и давлении реакции, зависящим главным образом от выбранного значения параметра  $\beta$ .

Пусть  $n_i^{(1)}$  означает очередное приближение суммарного мольного потока  $i$ -го компонента на выходе из реактора. Мольные доли ("брутто-состав") определяются как

$z_i = n_i^{(1)} / \sum n_i^{(1)}$ . Далее, при заданном брутто-составе решается задача деления смеси на равновесные фазы, найти значения равновесных концентраций и выход фаз.

Рассмотрим условия существования такого решения. Функция  $\varphi$  (уравнение (5.22) Главы 5), определяющая долю одной из фаз, является непрерывно убывающей функцией от  $W_x$ , и условием существования решения на интервале  $0 \leq W_x \leq 1$  является одновременное выполнение двух неравенств:

$$\sum_{i=1}^{N_k} z_i K_i \geq 1 \quad (11.36)$$

$$\sum_{i=1}^{N_k} z_i / K_i \geq 1 \quad (11.37)$$

Поток FL1\_L равен

$$FL1\_L = W_x \sum_{i=1}^{N_k} n_i^{(1)} \quad (11.38)$$

При невыполнении условия (11.36) мы получаем нефизичное решение  $W_x < 0$ , т.е. "отрицательный" поток FL1\_L. Это означает, что смесь состава  $z_i$  при заданных  $T_1$  и  $P_1$  в реакторе и при выбранном значении  $\beta$  является ненасыщенным парогазом, который не конденсируется при данных условиях. Для его равновесного насыщения необходим переход компонентов из жидкости в газ. Другими словами, при таких условиях реактор работает в режиме испарения жидкой фазы, что приводит к непрерывному уменьшению количества жидкости в реакторе.

Другим, теоретически возможным крайним случаем отсутствия решения является случай, когда не выполняется неравенство (11.37). Это означает нефизичное решение  $W_x > 1$ , или возможность полной конденсации смеси состава  $z_i$  в реакторе. В присутствии надкритических компонентов в составе смеси - (остатки не прореагировавших CO, H<sub>2</sub>, образовавшиеся CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и др.) этот случай при решении данной задачи не реализуется. В то же время, получить нефизичное решение по признаку  $W_x < 1$  вполне возможно. Такая ситуация наблюдается обычно при отсутствии потока FL0\_L, либо при недостаточном количестве этого потока. Как отмечалось выше, состав и количество потока FL0\_L регулируется управляющими параметрами процесса  $\beta$ ,  $T_2$ ,  $P_2$ ,  $T_3$ ,  $P_3$ . Стационарный режим по всей схеме обычно устанавливается за 5-10 итераций.

## Результаты расчета

Приведенные результаты расчета являются выборочными примерами, призванными иллюстрировать влияние рефлюкса на первичное разделение продуктов реакции, необходимость рефлюкса для обеспечения стационарного режима работы реактора. Температура в реакторе равна 533К, давление - 20 атм. В приводимых примерах варьировали коэффициент  $\beta$  и температуру холодильника. Температура сепаратора принята равной температуре в холодильнике, а давление по всей системе равно 20 атм. Объемная скорость, отношение  $\text{CO}/\text{H}_2=1$  в исходном газе также поддерживались постоянными.

На рисунках 11.4(а,б) приведены спектры распределения углеводородов в потоках FL1\_L (жидкие углеводороды после реактора), FL3\_L1 (жидкие углеводороды после сепаратора) и FL2\_G (углеводороды в паро-газе после дефлегматора), при  $\beta=1$  (рис. 6.4а) и  $\beta=0.5$  (рис. 11.4б) соответственно. Давление в системе равно 20 атм, температура холодильника - 373 К.

При  $\beta=1$  мы имеем два выходящих потока полупродуктов: поток жидкости после реактора FL1\_L, и поток парогаса FL2\_G. При  $1 > \beta > 0$  к числу продуктовых потоков добавляется еще поток  $(1-\beta)\text{FL3\_L1}$ .

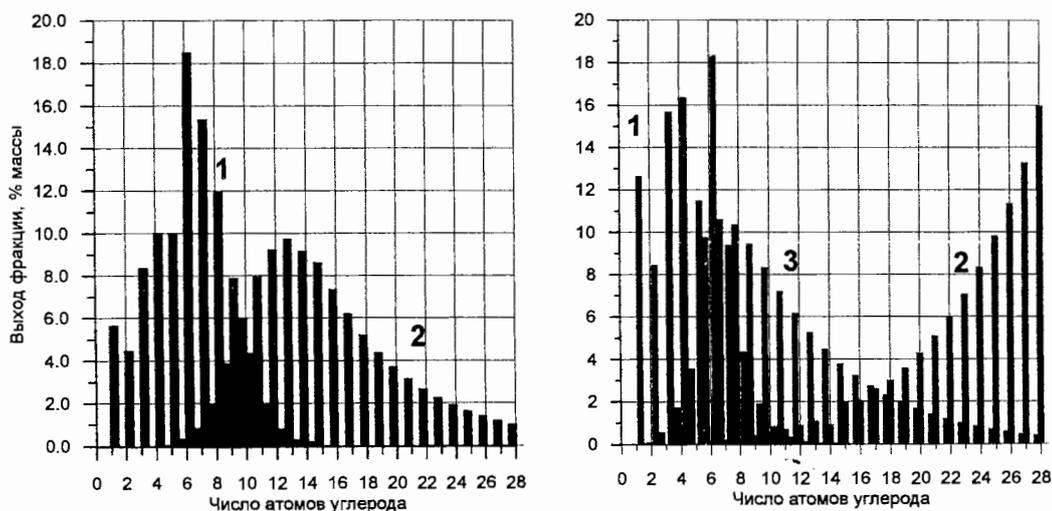


Рис. 11.4 а,б

Распределение углеводородов в продуктовых потоках реакторного блока. Температура холодильника - 373К. а)  $\beta=1$ , б)  $\beta=0.5$ .

1 - паро-газ после дефлегматора, 2- жидкость после реактора, 3 - жидкость после сепаратора.

Из приведенных выше рисунков видно, что при  $\beta=1$  мы имеем четкое разделение спектров на легкую и среднюю фракции. При  $\beta=0.5$  из цикла отбирается три фракции полупродуктов, достаточно четко разделенных на легкие, средние и тяжелые фракции углеводородов.

На рис. 11.5(а,б) приводятся аналогичные распределения при  $\beta=0,5$  при температурах дефлегматора 423 К (11.5а) и 473 К (11.5б).

Из графиков видно, что при заданном значении параметра  $\beta$  составом и количеством фракций можно управлять температурой холодильника. С ростом температуры холодильника разделение становится более четким.

Таким образом, в заключении важно подчеркнуть, что в процессе синтеза ФТ наличие рефлюкса является необходимым условием стационарной работы сларри реактора. Отметим, что "обратный холодильник" обычно присутствует на известных лабораторных установках по исследованию кинетики реакции ФТ [14,15]. С возвратом части жидкого сырья работали также все известные ранние прототипы жидкофазного реактора ФТ [16,17], и по аналогичному принципу организован промышленный сларри реактор (SSPD, Sasol Slurry Phase Distillate Reactor) на заводе Южноафриканской корпорации САСОЛ-II [6]

В технологических расчетах к приведенной выше системе моделей добавляются соответствующие уравнения для баланса энтальпий. Энтальпии рассчитываются при установившихся значениях потоков и концентраций, и в результате определяются величины тепловых потоков, обеспечивающих изотермические режимы в каждом аппарате.

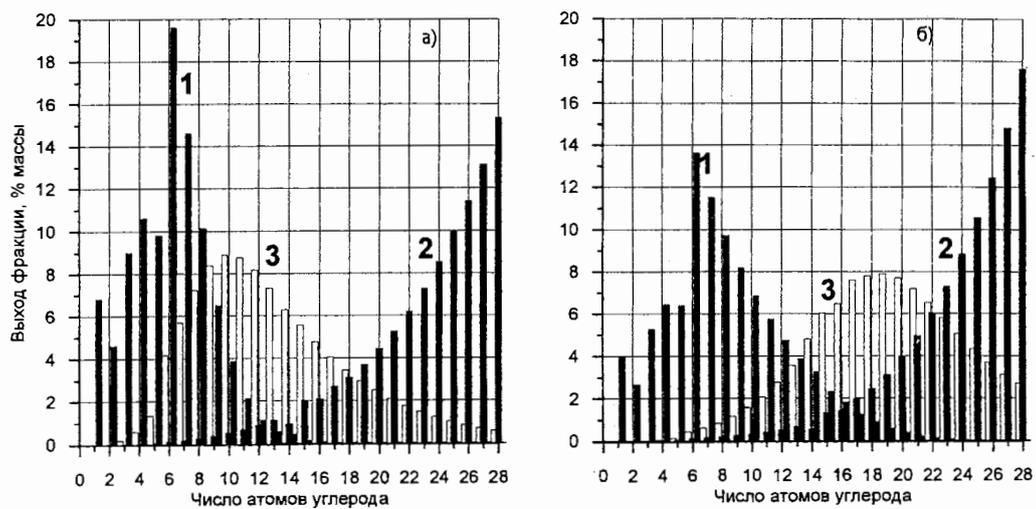


Рис. 11.5 а,б

Распределение углеводородов в продуктовых потоках реакторного блока.  $\beta=0.5$ . Температура холодильника - а) 423 К, б) 473 К.

1 - Парогаз после дефлегматора, 2- жидкость после реактора, 3 - жидкость после сепаратора.

## Литература

1. *Saxena S.C.* Bubble column reactors and Fischer-Tropsch synthesis. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1995. v 37. №2. P. 227-309.
2. *Deckwer W.-D., Serpemen Y., Ralek M., Schmidt B.* Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase on Mn/Fe catalysts. // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1982. V 21. №2. P. 222-231.
3. *Deckwer W.-D., Serpemen Y., Ralek M., Schmidt B.* Modeling the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase. // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1982. V 21. №2. P. 231-241.
4. *Deckwer W.D., Serpemen Y., Ralek M., Schmidt B.* On the relevance of mass transfer limitations in the Fischer-Tropsch slurry process. // *Chem. Eng. Sci.* 1981. V 36. № 4. P. 765-773.
5. *Anderson R.B.* Fischer-Tropsch synthesis. Academic Press, Inc. 1984.
6. *Jager B., Espinoza R.* Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis // *Catalysis Today.* 1995. V.23. №1. P.17-28.
7. *Lox E.S., Froment G.F.* Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 1. Experimental Procedure and Results. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V 32. №1. P 61-70.
8. *Lox E.S., Froment G.F.* Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Model. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. №1. P. 71-82.
9. *Ермакова А., Аникеев В.И., Гудков А.В.* Макрокинетическая модель реакции Фишера-Тропша на кобальтсодержащем катализаторе, суспендированном в жидких углеводородах // *Журнал прикладной химии.* 1997. Т. 70. №9. С. 1500-1507.
10. Report DOE/PC/70030-T7/DE87 06115. Novel Fischer-Tropsch Slurry Catalysts and Process Concepts for Selective Transportation Fuel Production. Contract N DE-AC22-84PC70030.
11. *Valko P., Vajda S.* Advanced scientific computing in BASIC with applications in chemistry, biology and pharmacology. Amsterdam: Elsevier, 1989.
12. *Madon R.J., Taylor W.F.* Fischer-Tropsch Synthesis on a Precipitated Iron Catalyst // *Journal of Catalysis.* 1981. V. 69. №1. P. 32-43.

13. *Reilly P.M., Patino-Leal H.* A Bayesian Study of the Error-in-Variables Model. // *Technometrics*. 1981. V. 23. №3. P. 221-231.
14. *Bukur D.B., Patel S.A., Xiaosu Lang.* Fixed Bed and Slurry Reactor Studies of Fischer-Tropsch Synthesis on Precipitated Iron Catalyst. // *Applied Catalysis*. 1990. V 61. P. 329-349.
15. *Ledakowicz S., Nettelhoff H., Kokuun R., Deckwer W.D.* Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis in the Slurry Phase on a Potassium-Promoted Iron Catalyst. // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1985. V. 24. P. 1043-1049.
16. *Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р.* Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. Москва, ИЛ, 1954, 516 с. (The Fischer-Tropsch and related syntheses. Storch H., Golambic N., Anderson R. New York - London, 1951.)
17. *Ян Ю.Б., Нефедов Б.К.* Синтезы на основе оксидов углерода. Москва, Химия, 1987, 264 с.



## Приложение

### Коэффициенты бинарного взаимодействия в уравнении состояния Редлиха-Квонга-Соаве.

Расчет фазового равновесия многокомпонентных смесей, содержащих химические соединения с широким спектром термодинамических свойств, в том числе и надкритические компоненты, является неотъемлемой частью математического моделирования химико-технологических процессов. Среди них особое место занимают процессы, протекающие в области высоких давлений и температур. В таких условиях фазовое равновесие в системе не описывается законами идеального газа и идеального раствора, предполагающими взаимную энергетическую независимость компонентов смеси.

В практике расчета фазовых равновесий широкую известность получили двухпараметрические кубические уравнения состояния, например, Редлиха-Квонга-Соаве, Пенга-Робинсона, Патела-Тейя, и другие [1-3]. Перечисленные уравнения в большинстве случаев хорошо применимы для описания P-V-T свойств как газовой, так и жидкой фаз. В связи с этим, несомненным преимуществом является возможность моделирования фазовых переходов с использованием единого уравнения состояния как для газов, так и для конденсированных фаз.

Одна из известных и наиболее часто используемых для расчетов модификаций уравнения состояния Редлиха-Квонга-Соаве (РКС) для многокомпонентной смеси была описана в Главе 2.

Выбор того или иного уравнения состояния для расчета фазового равновесия в исследуемой системе осуществляется в определенной степени произвольно. Однако если модель выбрана, то для удобства выполнения расчетов желательно, чтобы она была достаточно универсальной, применимой как для описания свойств газовой, так и жидкой фазы, в широком диапазоне изменения рабочих условий и природы исследуемых смесей. Обычно для этой цели требуется некоторая "настройка" модели с помощью эмпирических коэффициентов [4].

Таковыми коэффициентами в уравнении состояния РКС являются константы  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$ , в формулах (2.20) Главы 2, выражающие бинарное взаимодействие между  $i$  и  $j$  компонентами смеси ( $i=1,2,\dots,N, i \neq j$ ). Коэффициенты  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$  могут позволить увеличить точность уравнения состояния в тех случаях, когда это необходимо. Например, в области малых и средних давлений для смесей неполярных или слабо полярных компонентов, как показала практика расчетов, значения  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$  можно принять равными нулю [1]. В более сложных случаях, когда необходимо описать растворимость надкритических компонентов в жидких растворителях сложного состава, либо при расчете растворимости жидких веществ в сжатых газовых смесях при высоких давлениях и температурах, либо для смесей, содержащих сильно полярные компоненты, приравнивание нулю  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$  уменьшает точность модели.

В химической технологии часто приходится моделировать равновесные смеси в области параметров, близких к критическим. В этой области известные уравнения состояния без дополнительной корректировки дают погрешность при расчете критических точек [1], поэтому, коэффициенты  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$  приобретают существенную роль для повышения точности модели.

Коэффициенты  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$  определяются на базе экспериментальных данных о равновесии в двухфазных системах, один из компонентов которых в исследованной области температур находится в надкритическом состоянии.

### **Расчет $k_{ij}$ и $c_{ij}$ с использованием экспериментальных данных.**

В качестве источника экспериментальных данных паро-жидкостного равновесия выбрано справочное издание [2], содержащее систематизированные данные для многочисленных бинарных пар в широком диапазоне изменения температуры и давления, включая и область критических условий.

Расчет констант проводился при сравнении с экспериментальными данными фазового равновесия на основании минимизации функционала вида:

$$S = \sum_{k=1}^K \left[ \sum_{i=1}^2 \left( \frac{\tilde{x}_{ik} - \bar{x}_{ik}}{\sigma_{xi}} \right)^2 + \sum_{i=1}^2 \left( \frac{\tilde{y}_{ik} - \bar{y}_{ik}}{\sigma_{yi}} \right)^2 \right] \quad (\text{П.1})$$

с ограничениями, заданными в виде равенств фугитивностей компонентов в паро-газовой и жидкой фазах:

$$F_{ik} \equiv f_{ik}^L(\bar{x}_{k1}, \bar{x}_{2k}, T, P, k_{12}, c_{12}) - f_{ik}^G(\bar{y}_{1k}, \bar{y}_{2k}, T, P, k_{12}, c_{12}) = 0, \quad i=1,2 \quad (\text{П.2})$$

В качестве ограничений учитывались также очевидные условия:

$$\sum_{i=1}^2 x_{ik} = 1, \quad \sum_{i=1}^2 y_{ik} = 1 \quad (\text{П.3})$$

В уравнении (П.3) индекс  $k$  означает номер экспериментальной точки, индекс  $i$  - номер компонента,  $i=1,2$ . Через  $\tilde{x}_{ik}$ ,  $\tilde{y}_{ik}$  обозначены экспериментальные значения мольных долей компонентов соответственно в жидкой и газовой фазах, а через  $\bar{x}_{ik}$ ,  $\bar{y}_{ik}$  - их *откорректированные значения*, минимизирующие функционал (П.1) с учетом ограничений (П.2), (П.3). Значения  $\sigma_{xi}, \sigma_{yi}$  обычно оцениваются равными  $0.05x_i$ ,  $0.05y_i$  соответственно. Через  $f_{ik}^L$  и  $f_{ik}^G$  обозначены фугитивности  $i$ -го компонента в жидкой и газовой фазах в  $k$ -ом эксперименте.

Явное выражение функций фугитивности выписаны на базе уравнения состояния РКС (см. уравнение (2.21) Главы 2).

Задача состоит в нахождении таких оценок  $k_{12}$ ,  $c_{12}$ , ( $k_{12}=k_{21}$ ,  $c_{12}=c_{21}$ ),  $\bar{x}_i, \bar{y}_i$  ( $i=1,2$ ), которые минимизируют функционал (П.1) и удовлетворяют условиям (П.2), (П.3). Детали эффективного численного алгоритма решения аналогичной задачи минимизации с ограничениями, заданными в виде сложных нелинейных функций от искомым параметров, описаны в работе [9].

Исследовались бинарные пары, первым компонентом которых ( $i=1$ ) является вещество, находящееся в условиях эксперимента в надкритическом состоянии. Вторым компонентом ( $i=2$ ) смеси выбиралось вещество в жидком состоянии. Полученные в каждом эксперименте константы  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$  укладывались в полиномиальные зависимости от приведенной температуры  $T_{r2}=T/T_{c2}$  и приведенного давления  $P_{r2}=P/P_{c2}$ , где  $T_{c2}$  и  $P_{c2}$  - критические температура и давление жидкого компонента. Полиномиальная зависимость, обеспечивающая хорошую аппроксимацию констант для всех исследуемых пар, имеет следующий вид:

$$k_{12} = k_{21} = \sum_{q=0}^1 \sum_{p=0}^2 A_{pq} T_{r2}^p P_{r2}^q \quad (\text{II.4})$$

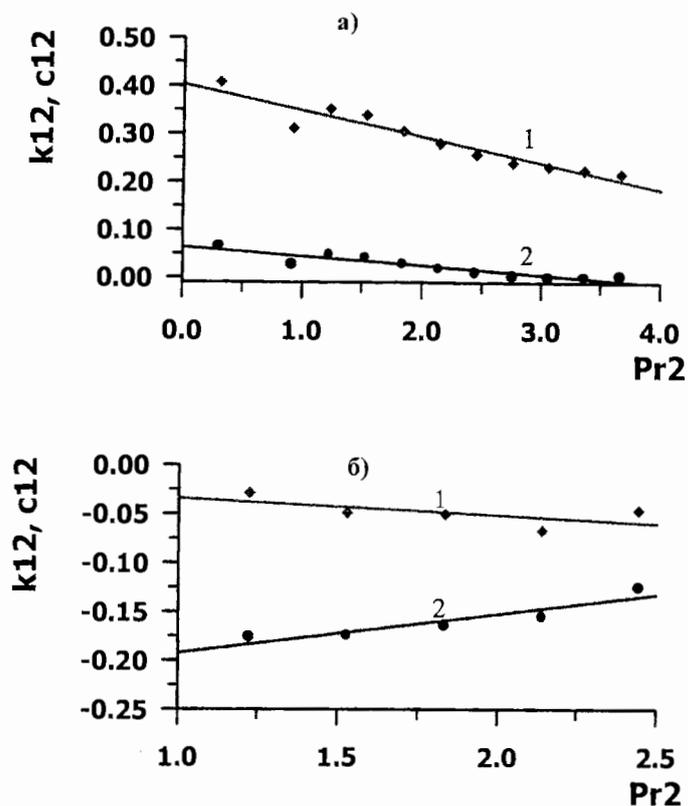
$$c_{12} = c_{21} = \sum_{q=0}^1 \sum_{p=0}^2 B_{pq} T_{r2}^p P_{r2}^q \quad (\text{II.5})$$

Уравнения (II.4), (II.5) построены для значений  $T_{r2}$ , изменяющихся в экспериментах в пределах  $\approx 0.3-0.97$ .

## Результаты

Выбранные для расчета бинарные пары и коэффициенты уравнений (II.4), (II.5) приведены в таблицах II.1, II.2, там же указаны пределы  $P_{r2}$  в которых они справедливы.

Расчеты показали, что при постоянной температуре константы  $k_{12}$  и  $c_{12}$  с достаточной точностью можно аппроксимировать в виде линейной зависимости от давления, и такое поведение в принципе является общим для всех исследуемых бинарных пар. В качестве примера на рисунках II.1(a,b) приводятся графики, иллюстрирующие зависимость  $k_{12}$  и  $c_{12}$  от приведенного давления для бинарной пары  $N_2-NH_3$  при  $T_{r2}=0.28$  (310.8 К) и  $T_{r2}=0.79$  (387.4 К), соответственно. Здесь, при изменении  $P_{r2}$  в пределах 0.5-4.0 абсолютные величины давления изменяются в интервале 56-450 атм.



**Рис. П1 а, б.**  
Зависимость  $k_{12}$  (1),  $c_{12}$  (2) от  $Pr_2$  в системе  $N_2-NH_3$  при  $T=3108$  К (а),  
и 377.4 К (б).

Введенные в уравнение состояния коэффициенты  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$ , как уже отмечалось выше, существенно увеличивают точность расчета фазового равновесия. В качестве примера на рисунках П.2(а,б) приводятся фазовые диаграммы "давление-состав", рассчитанные для системы  $N_2-NH_3$  (П.2а) при 387.4 К и для системы  $N_2-C_6H_6$  (П.2б) при 373 К, соответственно. Особенности и детали используемого алгоритма расчета фазовых диаграмм обсуждаются в Главе 7. Следует отметить, что искомые равновесные концентрации фаз при фиксированной температуре являются точками пересечения изобары с линиями насыщенного пара

и насыщенной жидкости. Обе эти линии сходятся в критической точке смеси, отвечающей данной температуре.

Для сравнения, расчет фазовых диаграмм проводился с учетом найденных значений коэффициентов  $k_{12}$  и  $c_{12}$  (сплошные линии); так и при их нулевых значениях (пунктирные линии). Точками на графиках обозначены экспериментальные данные. Из графиков видно очевидное расхождение опытных и расчетных данных при нулевых значениях  $k_{12}$  и  $c_{12}$ , при этом ошибки возрастают по мере увеличения давления. Отметим, что до давления приблизительно 160 атм линия насыщенного пара практически нечувствительна к поправкам, в то же время линия насыщенной жидкости чрезвычайно к ним чувствительна.

Для анализируемой выше бинарной системы не имеются экспериментальные данные о координатах критических точек. Однако, из поведения кривых рис. П.2а,в явно следует, что поправки будут существенно влиять на положение критической точки.

На рис. П.3 приводятся аналогичные данные для системы  $H_2-C_3H_8$  при  $T_{12}=0.39$  (310.8 К). Эта система интересна еще тем, что для нее есть полные экспериментальные данные о границах, образованных линиями пара и жидкости, с обозначением положений критической точки. Сплошными линиями (см. рис. П.3) обозначены расчетные кривые с учетом коэффициентов  $k_{12}$  и  $c_{12}$ , пунктирными линиями - то же при  $k_{12}=0$  и  $c_{12}=0$ . Точки на графике соответствуют экспериментальным данным. Из рисунка следует, что как и в предыдущем примере, линия пара до некоторого давления, достаточно удаленного от критического, практически нечувствительна к поправкам, в то время как линия жидкости рассчитанная без поправок, сильно отличается от экспериментальных данных. Существенное отклонение расчетных и экспериментальных данных на линии пара появляется вблизи критического давления. В таблице П.3 приводятся координаты критической точки (давление и состав), полученные расчетным путем и в эксперименте.

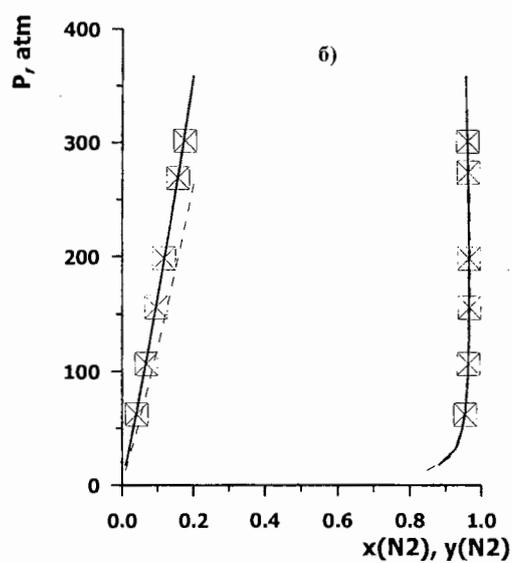
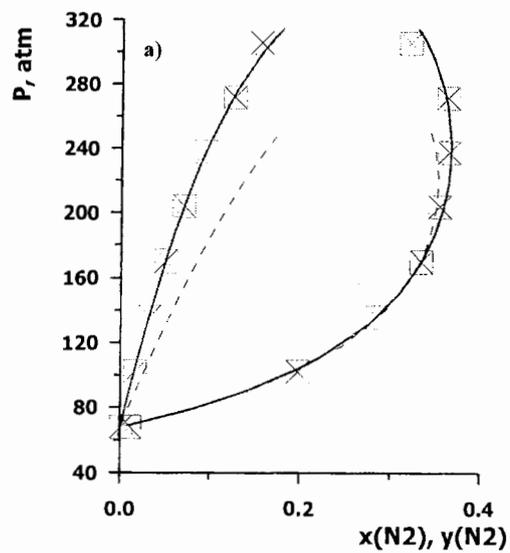


Рис. П2.

Диаграммы P-x систем:  $N_2-NH_3$  при 377.4 К (а) и  $N_2-C_6H_6$  при 373 К, рассчитанные по модели РКС при  $k_{12} \neq 0$ ,  $c_{12} \neq 0$  (сплошные линии) и при  $k_{12}=0$ ,  $c_{12}=0$  (пунктирные линии); точки – экспериментальные данные [8].

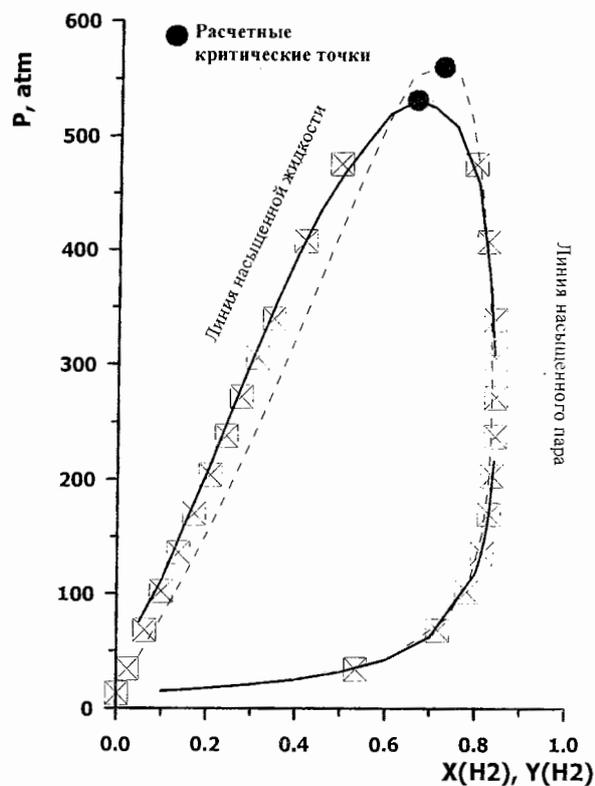


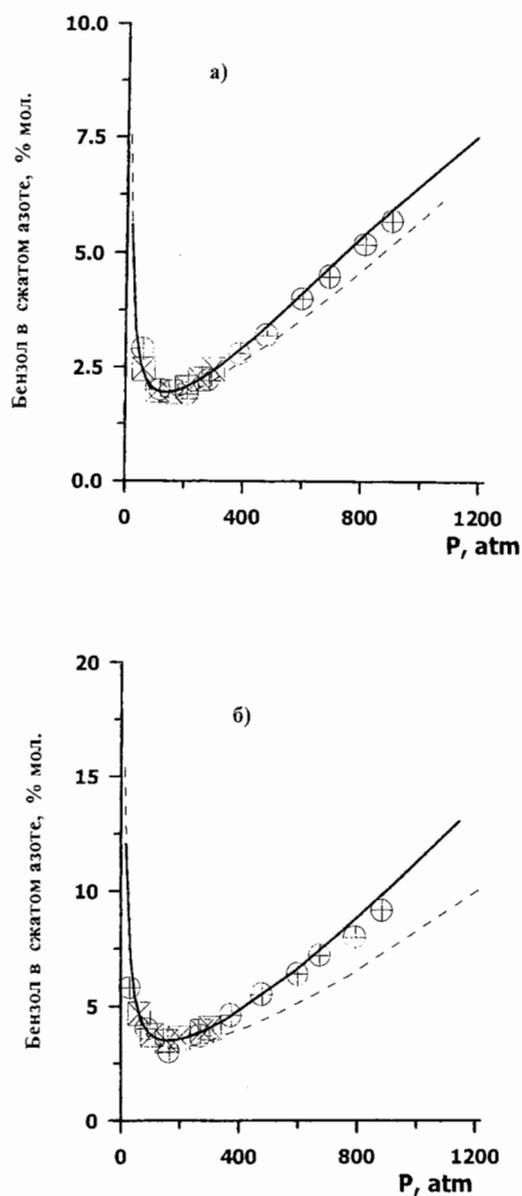
Рис. П.3.

Диаграмма P-x системы  $H_2-C_3H_8$  при 310.8 К. Сплошные линии – расчет по модели РКС при  $k_{12} \neq 0$ ,  $c_{12} \neq 0$ , пунктирные линии - расчет при  $k_{12}=0$ ,  $c_{12}=0$ ; точки – экспериментальные данные [8]

Таблица П.3.

Координаты критической точки для системы  $H_2-C_3H_8$  при  $T=310.8$  К.

Параметр	Эксперимент	Расчет С учетом Поправок	Расчет без учета поправок
P атм.	536	532	560
$x_{H_2} = y_{H_2}$	0.666	0.666	0.720

**Рис. П4**

Зависимость растворимости бензола в сжатом азоте от давления при  $T=348$  К (а) и 373 К (б). Сплошные линии – расчет по модели РКС при  $k_{12} \neq 0$ ,  $c_{12} \neq 0$ , пунктирные линии - расчет при  $k_{12}=0$ ,  $c_{12}=0$ ; точки – экспериментальные данные [8], [11].

В подтверждении выше сказанного из таблицы следует, что координаты экспериментально установленной критической точки в расчете воспроизводятся с учетом коэффициентов  $k_{12}$  и  $c_{12}$  с большой точностью, в то время, как без их учета ошибка в определении критической точки существенна.

В продолжении расчета фазовых состояний рассмотрим вариант использования модели РКС для исследования растворимости жидких компонентов в сжатых газах. С этой проблемой в химической технологии приходится сталкиваться достаточно часто при осуществлении химических реакций в области высоких и сверхвысоких давлений. Аномальное поведение некоторых газовых растворов, например, бензола в сжатом азоте, наличие точки минимума на кривой зависимости растворимости от давления уже давно обратили на себя внимание исследователей [10]. Возможность использования кубических уравнений состояния для расчета таких систем является не очевидной без предварительного анализа и сравнения с экспериментальными данными. Такие расчеты и сравнения проводились нами для бинарной пары  $N_2-C_6H_6$ .

На рисунках П4а,б дано сопоставление расчетных и экспериментальных данных, полученных при 348 К и 373 К, соответственно. Расчет проводился по модели РКС с учетом и без учета  $k_{12}$  и  $c_{12}$ . Необходимо подчеркнуть, что поправки находились путем решения обратной задачи по экспериментальным данным [7], а сравнение проводилось как по этим данным, так и по "независимым" данным из монографии Кричевского И.Р. [10]. Последние далеко выходят за пределы тех давлений, в которых определены значения  $k_{12}$  и  $c_{12}$ . Тем не менее, как видно из рисунков П.4(а,б), модель, экстраполированная на область высоких давлений, с очень большой точностью описывает экспериментальные данные Кричевского. Однако, правомерность экстраполяции не следует обобщить, она должна быть проверена в каждом конкретном случае экспериментально.

В качестве последнего примера рассмотрим расчет равновесия в трехкомпонентной смеси метан - н-бутан - н-декан. Здесь интересно оценить, каким образом влияют коэффициенты  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$ , полученные независимо для

отдельных бинарных пар, на точность расчета более сложной смеси. Экспериментальные данные для указанной выше тройной смеси [7] получены при  $T=410.8$  К,  $P=204$  атм. Сравнение расчетных и опытных данных проводилось путем минимизации функционала:

$$S = \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\tilde{x}_i - \bar{x}_i}{\sigma_{x_i}} \right)^2 + \left( \frac{\tilde{y}_i - \bar{y}_i}{\sigma_{y_i}} \right)^2 + \left( \frac{\tilde{T} - \bar{T}}{\sigma_T} \right)^2 + \left( \frac{\tilde{P} - \bar{P}}{\sigma_P} \right)^2 \quad (\text{П.6})$$

В качестве ограничений использовались уравнения

$$F_i \equiv f_i^L(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \bar{T}, \bar{P}, k_{kj}, c_{kj}) - f_i^G(\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3, \bar{T}, \bar{P}, k_{kj}, c_{kj}) = 0 \quad (\text{П.7}),$$

$$\sum_{i=1}^3 \bar{x}_i = 1, \quad \sum_{i=1}^3 \bar{y}_i = 1 \quad (\text{П.8})$$

$$i=1,2,3, k=1,2,3, j=1,2,3, j \neq k$$

В отличие от предыдущей задачи (П.1)-(П.3), здесь искомыми параметрами являлись откорректированные значения фазовых концентраций, температура и давление. Константы  $k_{ij}$  и  $c_{ij}$  ( $i=1,2,3, j=1,2,3, i \neq j$ ) рассчитывались как и прежде по формулам (П.4), (П.5). Полученные результаты приведены в таблице П.4.

В последней строке таблицы П.4 приводится среднеквадратичное относительное отклонение между экспериментальными значениями переменных и их оценками, минимизирующими функционал (П.6).

Из данных таблицы видно, что коэффициенты, найденные для бинарных пар, с использованием выше приведенных правил смешения, увеличивают точность расчета фазового равновесия для более сложной смеси. Это подтверждается сравнением суммарной статистики полученных результатов, характеризуемой величиной среднеквадратичной относительной ошибки, также как и сравнением величин смещения, рассчитанных как разность между экспериментальными значениями параметров и их оценками по модели.

Таблица П.4.  
Фазовое равновесие в трехфазной смеси метан н-бутан н-декан.  
Сравнение расчета с экспериментом

Параметр	Эксперимент [7]	Оценка по модели РКС при $k_{ij}=0$ и $c_{ij}=0$ .	Смещение при $K_{ij}=0$ и $c_{ij}=0$ .	Оценка по модели РКС с учетом $k_{ij}$ и $c_{ij}$	Смещение с учетом $k_{ij}$ и $c_{ij}$ .
P атм.	187.1	185.2.0	1.9	188.1	-1.0
t C	137.8	144.4	-6.6	141.1	-3.3
$x_1$	0.544	0.586	-0.042	0.538	0.006
$x_2$	0.092	0.093	-0.001	0.098	-0.006
$x_3$	0.364	0.321	0.043	0.364	0.000
$y_1$	0.917	0.929	-0.012	0.923	-0.006
$y_2$	0.053	0.047	-0.006	0.051	0.002
$y_3$	0.030	0.023	0.007	0.026	0.004
Отн. ошибка, %.	-	10.59		5.50	

## Заключение

Полученные зависимости коэффициентов бинарного взаимодействия компонентов смеси как функции температуры и давления позволяют расширить область применимости уравнения состояния РКС для рассматриваемых смесей вплоть до критических температур и давления. С учетом найденных коэффициентов термодинамическая модель, базирующаяся на уравнение состояния РКС, одинаково пригодна для описания P-V-T свойств газовой и жидкой фазы.

## Литература

1. Soave G. Equilibrium constants from a modified R.K. equation of state.// Chem. Engng Sci.. 1972. V. 27. No. 6. P. 1197.
2. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constants equation of state.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. No. 1. P. 59.

3. *Patel N., Teja A.C.* A new cubic equation of state for the fluids and fluid mixtures. // Chem. Engng Sci. 1982. V. 37. No .... P. 463.
4. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Под ред. Морачевского А.Г. Л.: Химия. 1982.
5. *Anderson T.F., Prausnitz J.M.* Computational methods for high-pressure phase equilibria and other fluid-phase properties using a partition function. 2. Mixtures // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1980. V.19. No. 1. P.9.
6. *Ермакова А., Аникеев В.И., Гудков А.В.* Термодинамический анализ фазовых состояний продуктов синтеза по реакции Фишера-Тропша. // Журнал прикл. химии, 1998. т.71. № 12. с.1.
7. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. т.1, II. М-Л.: Наука, 1966.
8. *Soave G.* Improvement of the Van der Waals equation of state // Chem. Engng. Sci. 1984. V. 39. No. 2. P. 357.
9. *Ермакова А., Гудков А.В., Аникеев В.И.* Идентификация кинетических моделей // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. No. 2. С. 309-318.
10. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.: Госхимиздат, 1952.

Таблица П.1  
Коэффициенты уравнения (П.4)

Бинарная пара	$A_{00}$	$A_{01}$	$A_{02}$	$A_{10}$	$A_{11}$	$A_{12}$	Интервал $P_{r2}$
$H_2-C_3H_8$	-2.932	6.448	-3.266	-0.5055	1.456	-1.044	1-14
$H_2-C_6H_6$	-0.9124	3.457	-2.935	-0.03036	0.1022	-0.09266	5-60
$H_2-NH_3$	1.057	0.5694	-1.750	-1.685	3.750	-2.077	0.5-4
$N_2-NH_3$	-7.794	21.61	-14.24	1.880	-4.790	2.957	0.5-4
$N_2-C_6H_6$	0.4329	-0.7749	0.0	0.0	0.0	0.0	1-6
$N_2-C_{10}H_{22}$	-3.075	6.727	-1.516	0.3184	-0.8094	0.3796	2.5-16
$CO-C_3H_8$	-0.2061	0.4183	0.0	0.1104	-0.2078	0.0	2-4.5
$CH_4-C_3H_8$	0.09241	-2.150	4.484	-0.1205	1.676	-3.068	0.5-2.5
$CH_4-C_{10}H_{22}$	-1.522	4.841	-3.554	0.1429	-0.4334	0.3055	0.2-1.6
$C_4H_{10}-C_{10}H_{22}$	-0.1427	0.5172	-0.3941	-1.819	4.565	-2.845	0.5-4

Таблица П.2  
Коэффициенты уравнения (П.5)

. Бинарная пара	$B_{00}$	$B_{01}$	$B_{02}$	$B_{10}$	$B_{11}$	$B_{12}$	Интервал $P_{r2}$
$H_2-C_3H_8$	-0.8063	2.069	-1.462	-0.1681	0.4666	-0.3162	1-14
$H_2-C_6H_6$	-0.1014	0.3966	-0.4669	-0.01238	-0.03398	0.02428	5-60
$H_2-NH_3$	-0.05320	1.262	-1.550	-0.5495	1.2170	-0.6313	0.5-4
$N_2-NH_3$	-5.936	15.76	-10.35	2.002	-5.108	3.224	0.5-4
$N_2-C_6H_6$	0.07557	-0.2257	0.0	0.0	0.0	0.0	1-6
$N_2-C_{10}H_{22}$	-1.520	4.527	-3.128	0.1202	-0.3619	0.2484	2.5-16
$CO-C_3H_8$	0.1190	-0.1008	0.0	0.04752	-0.1182	0.0	2-4.5
$CH_4-C_3H_8$	-0.1586	-0.7920	2.540	-0.0037	0.7994	-1.776	0.5-2.5
$CH_4-C_{10}H_{22}$	-1.082	3.480	-2.626	0.0703	-0.2128	0.1375	0.2-16
$C_4H_{10}-C_{10}H_{22}$	-0.7484	2.150	-1.502	-2.647	6.859	-4.399	0.5-4

## Заглядывая в будущее



Прочитав эту книгу, все ли Вы узнали о термодинамических методах, применяемых при математическом моделировании химических реакторов, и химико-технологических схем? Боюсь, что нет. Возможно, Вы узнали достаточно, чтобы решать хоть часть проблем, Вы научились решать отдельные задачи, но ведь в жизни встречаются масса других, гораздо более изощренных, о которых не было сказано ни слова.

Стимулом для дальнейшей работы как для автора данной книги так и для читателя должна служить строка из стихотворения Ариса Р, крупного ученого, создавшего фундаменты математического моделирования:

*"Do all that you know and try all that you don't".*

В пределах данной книги автор не претендует ни на законченность моделей, ни на безусловную оптимальность алгоритмических решений задачи. Здесь, кажется, дано открытое поле для дальнейших исследований. Главным образом в работе хотелось бы подчеркнуть немаловажную роль термодинамических расчетов в моделировании химических процессов и реакторов. И, поскольку, все термодинамические расчеты требуют знания четкого покомпонентного состава рабочей смеси, то при расчете реактора необходимо иметь развернутую кинетическую модель реакции, позволяющую прогнозировать детализированный состав продуктов реакции. Построению макрокинетических моделей посвящена первая часть книги:

### **“Методы макрокинетики, применяемые при математическом моделировании химических процессов и реакторов” .**

Математические модели реактора с учетом термодинамики кинетики и многокомпонентности реакционной смеси достаточно трудоемки для решения, тем не менее затраченные усилия оправданы конечным результатом, позволяющим более глубоко понять суть проводимого процесса, и тем самым выработать оптимальные решения для технологии.

В заключении, позвольте привести одну фразу от моего любимого автора С. Браун, написавшего несколько учебников по языку программирования Visual Basic. Он обычно заканчивает свои книги словами:

*Ну что ж. "Солнце село. Нам пора пропустить стаканчик...."*

Спасибо за внимание,  
с наилучшими пожеланиями

Ермакова Анна

# Оглавление

<b><u>Введение</u></b>	3
<b><u>Глава 1. Введение в проблему. Основные понятия и определения</u></b>	8
Система, состояние системы	9
Характеристические уравнения состояния	10
Открытые системы, химический потенциал	11
Реальные системы	15
Уравнения состояния	17
Условия химического и фазового равновесия	18
Литература	20
<b><u>Глава 2. Уравнения состояния реального флюида. Расчет фугитивности</u></b>	22
Молярная свободная энергия Гиббса и фугитивность чистого компонента	22
Современные уравнения состояния реальных газов	24
Многокомпонентные смеси	26
Расчет термодинамических свойств реальных газов	28
Вычисление производных фугитивности по температуре	31
Как работать с табличными термодинамическими данными?	31
Примеры	32
Заключение	35
Упражнения с программой <b><u>Properties</u></b>	35
Литература	35
<b><u>Глава 3. Химическое равновесие I.</u></b>	37
Математическая модель химического равновесия	38
Алгоритм решения задачи	41
Адиабатическое равновесие	43
Пример 1	45
Пример 2	50
Равновесная модель для расчета реактора	51
Упражнения с программой <b><u>Thermos</u></b>	53
Литература	54
<b><u>Глава 4. Химическое равновесие II.</u></b>	55
Детерминированные химические реакции	55
Константа химического равновесия	58
Численный алгоритм решения задачи	59
Сопоставление двух моделей расчета химического равновесия	62
Примеры	62
“Жесткие” задачи для стехиометрического метода	65
Упражнения с программами <b><u>X Equ</u></b> и <b><u>Calc Keq</u></b>	67
Литература	67
<b><u>Глава 5. Фазовое равновесие</u></b>	68
Современные подходы к расчету газо-жидкостного равновесия	69
Деление исходной смеси на две равновесные фазы	74
Материальный баланс	75

Условия равновесия фаз	75
Алгоритм решения задачи	77
Условия существования решения	78
Выбор начальных приближений	79
Условия устойчивости равновесия	79
Деление исходной смеси на три равновесные фазы	81
Примеры расчета	83
Заключение	87
Упражнения с программой <b><u>Phase Equ</u></b>	88
Литература	88
<b>Глава 6. Химическое и фазовое равновесие</b>	89
Общая постановка задачи	89
Упрощенная (феноменологическая) модель фазового и химического равновесия	92
Метод решения задачи	95
Пример расчета фазового и химического равновесия	96
Уравнения модели	98
Результаты расчета	100
Сдвиг равновесия в жидкофазном процессе	101
Заключение	104
Упражнения с программой <b><u>Methanol</u></b>	104
Литература	104
<b>Глава 7. Фазовые диаграммы</b>	106
Фазовые диаграммы на плоскости T,P	106
Математическая модель линии бинодали	108
Построение численного алгоритма методом гомотопии	113
Особенности решения задачи при произвольных T и P.	113
Алгоритм метода гомотопии	116
Примеры	118
Упражнения с программой <b><u>Binodal</u></b>	124
Литература	124
<b>Глава 8. Критическое состояние многокомпонентной смеси</b>	125
Математические модели	126
Расчет линии спинодали	130
Локализация критической точки	131
Примеры расчета критической точки	132
Пример полной фазовой диаграммы	135
Упражнения с программой <b><u>Spinodal</u></b>	137
Литература	137
<b>Глава 9. Применение термодинамических методов в кинетических исследованиях (на примере реакции Фишера-Тропша)</b>	138
Кинетическая модель реакции ФТ	139
Математическое описание кинетических экспериментов	140
Идентификация кинетической модели	144
Выбор сверхкритического растворителя	146
Особенности реакции ФТ в сверхкритическом растворителе	150

<b>Глава 10. Применение термодинамических методов к расчету двухфазного реактора идеального перемешивания (на примере реакции жидкофазного гидрирования бензола)</b>	158
Математическая модель	162
Кинетика реакции гидрирования бензола	163
Условия существования решения	164
Численное исследование задачи методом гомотопии	164
Стартовое решение	167
Результаты численного анализа	167
Анализ устойчивости решения	171
Устойчивость системы в целом	173
Заключение	176
Упражнения с программой <b>Benzene</b>	176
Литература	176
<b>Глава 11. Применение термодинамических методов при оптимизации технологических схем (на примере процесса Фишера-Тропша в сларри реакторе)</b>	178
Процесс ФТ в сларри-реакторе	178
Кинетическая модель реакции	180
Определение $\alpha$ как функция состава реакционной смеси	181
Химические реакции, используемые в кинетической модели	183
Математическая модель реакторного блока	185
Основные предпосылки модели	187
Алгоритм расчета схемы	189
Результаты расчета	191
Литература	194
<b>Приложение Коэффициенты бинарного взаимодействия в уравнении состояния Редлиха-Квонга-Соаве</b>	197
Расчет $k_{ij}$ и $c_{ij}$ с использованием экспериментальных данных	198
Результаты	200
Заключение	204
Литература	205
Таблица П1	206
Таблица П2	207
<b><u>Заглядывая в будущее</u></b>	208

---

 Подписано в печать 31.07.2002

Формат 60x84 1/8

Печ.л. 27

Заказ № 119

Бумага офсетная, 80 гр/м<sup>2</sup>

Тираж 100

---

 Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела  
 Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

 Отсканировано на МФУ RICOH IM C2500 в издательском отделе ИК СО РАН 2020 г.  
 Аппарат на тестирование предоставлен ООО "Зазеркалье-сервис"