



**МОНОГРАФИИ
НГТУ**

Серия основана в 2001 году

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ СЕРИИ «МОНОГРАФИИ НГТУ»

д-р техн. наук, проф. (председатель) *А.А. Батаев*
д-р техн. наук, проф. (зам. председателя) *А.Г. Вострецов*
д-р техн. наук, проф. (отв. секретарь) *В.Н. Васюков*

д-р техн. наук, проф. *А.А. Воевода*
д-р техн. наук, проф. *В.И. Денисов*
д-р физ.-мат. наук, проф. *А.К. Дмитриев*
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.Г. Дубровский*
д-р филос. наук, проф. *В.И. Игнатьев*
д-р физ.-мат. наук, проф. *О.В. Кибис*
д-р социол. наук, проф. *Л.А. Осъмук*
д-р техн. наук, проф. *Н.В. Пустовой*
д-р техн. наук, проф. *Г.И. Расторгуев*
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.А. Селезнев*
д-р техн. наук, проф. *Ю.Г. Соловейчик*
д-р техн. наук, проф. *А.А. Спектор*
д-р техн. наук, проф. *А.Г. Фишов*
д-р экон. наук, проф. *М.В. Хайруллина*
д-р техн. наук, проф. *В.А. Хрусталеv*
д-р техн. наук, проф. *А.Ф. Шевченко*

С. И. РЕШЕТНИКОВ, В. И. БЫКОВ

УПРАВЛЯЕМЫЙ КАТАЛИЗ
ЗАДАЧИ
ОПТИМАЛЬНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
И РЕАКТОРОВ



НОВОСИБИРСК
2021

УДК 66.097.3

Р 471

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор *Е.В. Писаренко*
(РХТУ им. Д.И. Менделеева)

д-р физ.-мат. наук, профессор *И.М. Губайдуллин*
(Уфимский гос. нефт. техн. университет)

д-р техн. наук, профессор *В.В. Ларичкин*

Решетников С.И.

Р 471 Управляемый катализ. Задачи оптимального регулирования каталитических процессов и реакторов : монография / С.И. Решетников, В.И. Быков ; под редакцией А.И. Апарнева. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2021. – 388 с. – (Монографии НГТУ).

ISBN 978-5-7782-4349-1

В книге рассмотрены вопросы управления нестационарными каталитическими процессами и реакторами на основе методов математического моделирования. Проведен анализ кинетических факторов и управляющих технологических параметров, влияющих на эффективность протекания реакций при нестационарном состоянии катализатора, приведена методология разработки нестационарных кинетических моделей. Рассмотрены подходы к решению задач оптимального регулирования процессов, осуществляющихся в реакторах с изменяющейся во времени активностью катализатора. На ряде примеров демонстрируется эффективность осуществления процессов в нестационарных условиях.

Может представлять интерес для научных сотрудников, занимающихся исследованиями в области кинетики гетерогенных реакций, математического моделирования и оптимизации нестационарных каталитических процессов, а также студентов, аспирантов и преподавателей вузов химико-технологического профиля.

УДК 66.097.3

ISBN 978-5-7782-4349-1

© Решетников С.И., Быков В.И., 2021

© Новосибирский государственный
технический университет, 2021

S.I. RESHETNIKOV, V.I. BYKOV

CONTROLLED CATALYSIS

PROBLEMS OF OPTIMAL REGULATION OF CATALYTIC PROCESSES AND REACTORS



**NOVOSIBIRSK
2021**

УДК 66.097.3

Р 471

Reviewers:

Professor *E.V. Pisarenko*, D.Sc. (Eng.)
(Russian D.I. Mendeleev State Technical University)

Professor *I.M. Gubaidullin*, D.Sc. (Eng.)
(Ufa State Petroleum University)

Professor *V.V. Larichkin*, D.Sc. (Eng.)

Reshetnikov S.I.

P 471 Controlled catalysis. Problems of optimal regulation of catalytic processes and reactors : monograph / S.I. Reshetnikov, V.I. Bykov ; edited by A.I. Aparamov. – Novosibirsk : NSTU Publisher, 2021. – 388 p. – (NSTU Monographs).

ISBN 978-5-7782-4349-1

The book is devoted to the consideration of control and optimization of unsteady state catalytic processes and reactors based on methods of mathematical modeling. An analysis of kinetic factors and control technological parameters that affect the efficiency of reactions under an unsteady-state of the catalyst is performed. The methodology for the development of unsteady kinetic models is presented. Approaches to solving the problems of optimal control of processes occurring in reactors with a time-varying catalyst activity are considered. The number of examples demonstrate the effectiveness of processes under non-stationary conditions.

The book is intended for researchers engaged in research in the field of kinetics of heterogeneous reactions, mathematical modeling and optimization of unsteady state catalytic processes, as well as for students, postgraduates and teachers of chemical and technological universities.

УДК 66.097.3

ISBN 978-5-7782-4349-1

© Reshetnikov S.I., Bykov V.I., 2021

© Novosibirsk State Technical University, 2021

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_i – концентрация (мольная доля) i -го вещества

C^f – концентрация вещества на входе в реактор

D – коэффициент продольной диффузии частиц катализатора в реакторе с кипящим слоем катализатора

E – энергия активации

g_i – концентрации промежуточных веществ на поверхности катализатора, усредненные по частицам в сечении реактора с кипящим слоем [формула (2.7)]

H – функция Гамильтона (гамильтониан)

ΔH_j – изменение энтальпии реакций (стадий)

k_i, k_{-i} – константы скоростей реакции в прямом и обратном направлении

k_0 – константа скорости реокисления поверхности катализатора

$K_i = k_i / k_{-i}$ – константа равновесия (или адсорбции) i -го вещества

L – высота слоя катализатора

l – текущая высота слоя катализатора

N_g – число компонентов в газовой фазе

N_s – число компонентов на поверхности катализатора

$N_{\text{ц}}$ – количество центров активных в реакции

P_i – парциальное давление i -го вещества

q – доля газа, проходящая через плотную фазу в реакторе с кипящим слоем катализатора

r_i – скорость i -й стадии

R_i – скорость изменения i -го вещества в газовой фазе (C_i) или на поверхности катализатора (θ_i)

\bar{R} – среднеинтегральные значения скорости реакции [формула (1.27)]

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора

S – селективность

T – температура

$T_{\text{к}}$ – температура катализатора

$T_{\text{х}}$ – температура «холодильника»

$T(\tau)$ – профиль температуры в реакторе

T^*, T^* – нижняя и верхняя допустимые температуры соответственно
 t – время

U_c, u_c – относительная скорость циркуляции катализатора между реакторами (зонами) в двухреакторной системе или реакторе с кипящим слоем ($U_c = u_c \cdot 3600, \text{ч}^{-1}$)

u – скорость газового потока в реакторе

$u(t)$ – допустимое управление

V – объем катализатора в реакторе или объемный расход газовой смеси

$W_i(C, \theta)$ – среднеинтегральная скорость превращения i -го вещества в каждом сечении реактора с кипящим слоем катализатора [формула (2.4)]

X – конверсия реагента

$[Z]$ – свободный активный центр на поверхности катализатора

$[ZO]$ – окисленный активный центр на поверхности катализатора

Z_a – общее количество активных центров на единице поверхности ($S_{\text{уд}}$) катализатора

$[AZ], [BZ], AZ, BZ$ – активные центры, на которых адсорбировано вещество A и B соответственно

Греческие

α_{ji} – стехиометрический коэффициент

β – коэффициент межфазного обмена, отнесенный к единице объема плотной фазы в кипящем слое катализатора

$\rho(\xi, \theta)$ – функция плотности распределения частиц катализатора по состояниям в реакторе с кипящим слоем

θ_j – концентрации (доли) активных центров или веществ (интермедиатов), адсорбированных на поверхности катализатора

$\xi = l / L$ – безразмерная координата высоты слоя (L)

τ – время контакта

Ω – множество евклидова пространства

$\psi(t)$ – переменный n -мерный вектор

ПРЕДИСЛОВИЕ

Повышение эффективности существующих каталитических процессов, а также разработка принципиально новых подходов к их осуществлению является важной практической задачей. Один из перспективных подходов к разработке новых технологий – проведение реакций в нестационарных условиях.

Эффективное управление тем или иным процессом прежде всего предполагает его понимание, т. е. выделение ведущих факторов, управляющих воздействий, ограничений и критериев. По мнению авторов, в катализе к настоящему времени накоплен большой фактический материал осуществления нестационарных процессов как теоретического, так и прикладного характера. В настоящей монографии мы намерены выделить проблему оптимального управления (регулирования) каталитическими процессами и реакторами в условиях нестационарного состояния катализатора по отношению к окружающей его реакционной среде.

Физической основой нестационарного катализа является возможность регулирования реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора, что позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Несомненно, важными как с теоретической, так и с прикладной точки зрения являются задачи оптимизации и оптимального управления химико-технологическими процессами. Решение задач оптимизации на основе математического моделирования позволяет найти теоретические пределы технологий, поскольку моделирование не ограничивается только лишь описанием того или иного конкретного процесса. В классической триаде: **эксперимент** (наблюдение) – **понимание** (моделирование) – **управление** (оптимальное регулирование на основе понимания) – все составляющие одинаково важны.



Настоящая монография посвящена выявлению кинетических факторов и управляющих технологических параметров, влияющих на формирование высокоселективного/активного состояния катализатора, а также рассмотрению методологии решения вопросов управления и оптимизации каталитических процессов с изменяющейся во времени активностью катализатора.

* * *

Авторы признательны большому кругу специалистов и коллег за плодотворное сотрудничество и полезные дискуссии, в первую очередь сотрудникам Института катализа СО РАН, работа которых в разные годы была с ними связана: член.-корр. М.Г. Слинько, к.х.н. А.А. Иванову, Е.А. Иванову, к.ф.-м.н. В.П. Гаевому, д.т.н. Ю.Ш. Матросу, д.т.н. А.Н. Загоруйко, И.А. Золотарскому, д.т.н. А.С. Носкову, д.х.н. Б.С. Бальжинимасеву, д.х.н. Г.М. Островскому, к.х.н. Д.А. Булушеву, к.т.н. Е.М. Садовской, к.х.н. С.А. Покровской, к.ф.-м.н. А.М. Федотову и д.х.н. Г.С. Яблонскому.

д-р хим. наук *С.И. Решетников*, д-р физ.-мат. наук *В.И. Быков*


ВВЕДЕНИЕ

Поиск путей повышения эффективности проведения реакций является одной из наиболее актуальных задач в современной науке о катализе. Увеличение активности/селективности реакций может быть направлено по пути (i) – улучшения свойств катализатора или (ii) – разработки принципиально новых подходов их осуществления. Значительные усилия исследователей были направлены на улучшение свойств катализатора. Селективность некоторых реакций увеличивалась до тех пор, пока не достигала определенного предела. Например, селективность реакции окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид в течение 1970–1980 гг. удавалось увеличивать на 1 % ежегодно, пока она не достигла величины, составляющей 82 %.

Экспериментальные и теоретические исследования, выполненные за последние десятилетия показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических процессов.

Нестационарное состояние катализатора может поддерживаться (i) периодическим изменением концентраций реагентов и/или газового потока на входе в неподвижный слой катализатора (*временное регулирование*) или (ii) перемещением катализатора в поле изменяющейся концентрации реагентов или температуры (*пространственное регулирование*). К данному способу относится проведение процессов в двухзонном циркулирующем псевдоожиженном слое или в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора между реакторами.

В последнем случае сам процесс протекает стационарно, т. е. входные и выходные характеристики реактора не меняются во времени, но катализатор находится в нестационарном состоянии по отношению к окружающей реакционной среде. Пространственное регулирование позволяет разделить протекание каталитической реакции на отдельные стадии, например, стадию окисления и стадию восстановления.



Таким образом, управление скоростью и селективностью реакции заключается в пространственном или временном регулировании нестационарного состояния катализатора с целью его поддержания в более активном/селективном состоянии посредством изменения состава реакционной смеси или профиля температуры в реакторе.

В книге проведен анализ кинетических факторов (количество активных центров, наличие побочных процессов и др.) и управляющих технологических параметров, влияющих на эффективность проведения процесса при нестационарном состоянии катализатора.

Приведена методология разработки нестационарных кинетических моделей, которая продемонстрирована для ряда промышленно важных реакций, в том числе *нефтехимических* процессов, таких как парциальное окисление толуола в бензойную кислоту, гидрирование бензола и гидрогенолиз тиафена и др. На основе кинетических моделей проведено математическое моделирование реакций и показаны преимущества их осуществления в условиях нестационарного состояния катализатора по сравнению с традиционными технологиями.

Наряду с быстропротекающими нестационарными процессами химической природы на катализаторе протекают медленные физические процессы, сопровождающиеся потерей активности (дезактивацией). Деактивация катализаторов – это снижение их активности и селективности в ходе каталитической реакции. Деактивации подвержены практически все катализаторы. Именно вопросы оптимального регулирования каталитических процессов и реакторов в условиях дезактивации катализатора также рассматриваются в данной монографии.

Кратко охарактеризуем содержание книги, которая посвящена вопросам оптимального регулирования процессами, протекающими в условиях нестационарного катализа.

В *первом* разделе рассмотрены причины изменения состояния катализатора под воздействием реакционной среды. Приведены основные кинетические модели (модель Ленгмюра–Хиншельвуда, модель Ридила, окислительно-восстановительный механизм Марса и ван Кревелена, ассоциативный механизм), которые являются основой при построении более сложных механизмов реакций. Рассмотрены способы осуществления реакций при нестационарном состоянии катализатора, который поддерживается посредством пространственного или временного регулирования. Проведен анализ факторов, влияющих на эффективность проведения процесса при нестационарном состоянии катализатора на примере исследования концептуальных моделей, отражающих основные закономерности протекания ряда классов реакций. Выбор кинетических моделей обусловлен тем, что на примере



простых закономерностей при минимальном числе стадий можно исследовать влияние различных кинетических факторов и технологических параметров на изменение активности/селективности реакций посредством регулирования нестационарного состояния катализатора. Анализ кинетических факторов, *позволил выделить класс химических реакций*, для которых может быть предсказано увеличение эффективности процесса при его проведении в нестационарных условиях. Кроме кинетических и технологических параметров, влияющих на состояние катализатора, дополнительным фактором в реакциях, протекающих на оксидных катализаторах, является подвижность кислорода решетки. Приведены результаты теоретического исследования по влиянию диффузии кислорода решетки на динамику изменения активности и селективности реакций.

Во *втором* разделе приведены результаты моделирования протекания ряда реакций как в двухреакторной системе, так и в реакторе с кипящим (псевдооживленным) слоем катализатора. При моделировании кипящего слоя использовалась математическая модель, включающая в себя функцию распределения катализатора по состояниям типа Фоккера–Планка. Проведено исследование закономерностей формирования высокоселективного нестационарного состояния конкретных катализаторов в таких реакторах. В качестве объекта исследования выбраны следующие реакции: а) окисление диоксида серы в триоксид на ванадиевом катализаторе; б) окисление *о*-ксилола во фталевый ангидрид на V_2O_5/TiO_2 катализаторе; в) окислительное дегидрирование *n*-бутана в дивинил на оксидном Mg/Mo катализаторе.

Описаны результаты экспериментального и теоретического исследования протекания реакции парциального окисления толуола на различных образцах V_2O_5/TiO_2 катализаторов, отличающихся содержанием ванадия. Разработана нестационарная кинетическая модель взаимодействия толуола с предварительно окисленным катализатором, исследованы пути увеличения селективности реакции по бензальдегиду при проведении процесса в нестационарных условиях.

Оптимизации процесса гидродеароматизации – гидродесульфуризации (HDS–HDA) нефтяных фракций на примере совместного протекания реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена на сульфидных катализаторах посвящен *третий* раздел. В нем сформулирована нестационарная кинетическая схема процесса и на ее основе проведено математическое моделирование. Показано преимущество осуществления процесса при его проведении в искусственно создаваемых нестационарных условиях по сравнению с традиционным способом – реактором с неподвижным слоем катализатора.

В *четвертом* разделе даются общие понятия математического моделирования и элементы технологий вычислительного эксперимента. Сформулиро-



вана задача теоретической оптимизации химико-технологических процессов и показано, что определение оптимальных температурных режимов состоит в оценке предельных показателей реальных технологий. Дана общая постановка задачи оптимального управления технологическими полями, в том числе полями температур и сопряженными с ними полями реагентов. Показана важная роль кинетических моделей, описывающих сложные химические реакции, протекающие в рассматриваемом классе нестационарных технологических процессов с распределенными параметрами. Сделан краткий обзор работ в обозначенном направлении, сформулирована стратегия моделирования и оптимизации технологических полей.

В *пятом* разделе освещаются вопросы оптимизации химико-технологических процессов с изменяющейся активностью катализатора. С методической точки зрения представляется целесообразным рассмотрение сначала задачи определения оптимальных температурных профилей для реакторов, работающих без учета дезактивации катализатора. Процессы дезактивации катализатора являются относительно медленными, поэтому на начальном этапе оптимизацию можно проводить для свежего катализатора. Далее дается формулировка задачи оптимального управления температурными профилями в трубчатом реакторе уже с учетом квазистационарного процесса изменения активности катализатора. В этом случае возникают системы с распределенными параметрами и для их оптимизации предлагается использование принципа максимума Л.С. Понтрягина. На его основе строятся вычислительные алгоритмы поиска оптимальных режимов управления соответствующими технологическими полями и проводится качественное исследование структуры оптимального управления.

В *шестом* разделе приводится решение конкретных задач теоретической оптимизации некоторых промышленных каталитических процессов (селективного гидрирования ацетилена, дегидрирования бутилена в дивинил), характеризующихся падением во времени активности катализатора. Эти результаты имеют важное практическое значение. С методической точки зрения рассмотренные примеры интересны тем, что дают образцы решения типичных задач теоретической оптимизации тепловых полей химико-технологических процессов. Здесь же обобщается опыт оптимального управления на входе в химический реактор. Эта проблема – следующий шаг после теоретической оптимизации технологических полей. Зачастую технологический режим осуществления процессов с падающей каталитической активностью является циклическим – периоды работы чередуются с периодами регенерации катализатора. Постановкой и описанием методов решения такого класса задач завершается изложение этого раздела.

1. НЕСТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОТЕКАНИЕМ РЕАКЦИЙ

1.1. ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ

Основными характеристиками катализаторов являются их активность, селективность, а также стабильность работы, которая характеризует устойчивость первых двух показателей в течение срока эксплуатации катализатора.

Активность и селективность реакции является следствием состояния катализатора, которое формируется под влиянием реакционной среды, что следует из концепции о воздействии реакционной среды на свойства катализатора. Согласно данной концепции состояние катализатора не остается неизменным в ходе каталитической реакции. Каждому составу и температуре реакционной смеси отвечает свое определенное стационарное состояние катализатора, формирующееся в результате взаимодействия с реагентами. Она была сформулирована Г.К. Боресковым в 1958–1959 гг. [1] и развита в ряде его монографий. Согласно концепции «состав катализатора может существенно изменяться под воздействием реакционной системы. Эти изменения, даже если они и не приводят к фазовым превращениям активного компонента катализатора, существенно сказываются на его активности» [2]. Данное утверждение следует из химической сущности катализа, заключающейся в промежуточном взаимодействии катализатора с реагентами, которое происходит на активных центрах.

Первая теория активных центров была создана в середине 1920-х годов Тейлором (H.S. Taylor, 1890–1974 гг.). Он предположил, что реакция происходит только на особых местах поверхности катализатора – активных центрах [3]. Обычно центры трудно идентифицировать и точно соотнести с определенными элементами структуры. Активными центрами могут служить частицы, расположенные на поверхности, группы или кластеры соседних атомов. Под воздействием реакционной среды поверхность катализатора может подвергаться перестройке, вызывающей изменение природы и/или состава активных центров и их количества.

Активные центры могут быть энергетически неоднородны. В этом случае адсорбция сначала идет на центрах с более высокой энергией, т. е. тех, которые обладают большей дифференциальной теплотой адсорбции, и только по мере их заполнения проявляется адсорбционная активность центров с меньшей энергией. Понижение теплоты адсорбции по мере заполнения поверхности также может быть связано с влиянием сил отталкивания между соседними адсорбированными молекулами. Например, адсорбцию бензола на цеолите ZSM-5 удалось описать только с позиции неоднородной поверхности [4]. Однако в условиях катализа при выводе кинетических уравнений чаще всего делается предположение об энергетической однородности поверхности. Основанием для этого служит следующее положение: молекулы, адсорбированные на наиболее активных центрах, удерживаются так прочно, что не принимают участия в реакции, тогда как энергия взаимодействия со слабыми центрами слишком мала для осуществления реакции, поэтому, скорее всего, в катализе принимают участие только центры с промежуточной активностью.

Кроме стадий, включенных в каталитический цикл, можно выделить сторонние (побочные) процессы [5] (изменение состояния поверхности катализатора, диффузия кислородных вакансий в объеме катализатора, фазовые изменения активного компонента, влияющие на изменение состояния катализатора, но не входящие в основной каталитический цикл). Сторонние процессы обычно медленнее основных каталитических стадий, но они в основном и определяют состояние катализатора.

Что касается *стабильности* работы катализатора, то она, как правило, связана не с этапами каталитической реакции, а с более медлен-

ными побочными процессами. Если время установления стационарного состояния катализатора под воздействием реакционной среды (время релаксации) велико по сравнению с длительностью каталитического цикла, то реакция может определенное время протекать при нестационарном состоянии катализатора. Это обстоятельство открывает широкие возможности **управления** скоростью и селективностью реакций. Действительно, стационарное состояние катализатора, отвечающее заданному составу реакционной смеси и температуре, лишь случайно может совпадать с оптимальным в отношении его каталитических свойств. Более вероятно, что оптимальное состояние отличается от стационарного.

Характерные времена релаксации различных процессов, в том числе процессы тепло- и массообмена, протекающие на зерне катализатора, приведены в работе М.Г. Слинько [6].

Можно выделить несколько основных причин снижения активности катализатора:

1) блокировка активных центров *реагентами* в результате их прочной адсорбции. В этом случае снижение активности наблюдается в начальный период времени при переходе каталитической системы от произвольного начального состояния к стационарному (см. подраздел 2.3.2);

2) дезактивация активных центров в результате *образования прочно адсорбированных* коксоподобных структур, фазовых переходов активного компонента (см. подраздел 2.1.2) или закупорки пор катализатора. Для восстановления активности требуется регенерация катализатора;

3) потеря активного компонента, воздействие ядов, спекание или разрушение носителя – эти процессы, как правило, необратимы.

В настоящей монографии рассмотрены пути регулирования нестационарного состояния катализатора, которое вызвано причинами, упомянутыми в первых двух пунктах.

Эволюцию центра на поверхности катализатора в простейшем случае можно представить как переход активного центра в неактивное состояние: $Z \leftrightarrow Z_X$. Эта стадия, не входящая в механизм образования целевого продукта, и является «буферной». Она может рассматриваться как образование нереакционноспособного центра Z_X в результате блокировки или дезактивации активного центра Z . Процесс перехода

активного центра в неактивное состояние А.Я. Розовский назвал «реакцией катализатора» [7], а каталитический цикл «защищает» катализатор от дезактивации в «реакции катализатора».

Наличие буферной стадии в реакции, протекающей по адсорбционному механизму типа Ленгмюра–Хиншельвуда (см. подраздел 1.2.1), приводит к наличию колебаний и других критических явлений. Колебания наблюдались экспериментально во многих процессах, например в окислении СО на нанесенных платиновых катализаторах [8, 9]. Теоретическое исследование критических явлений можно найти в работах [10–13], библиографию теоретических и экспериментальных работ по этой теме – в [14–16].

Обратимое изменение состояния катализатора под воздействием сторонних процессов можно использовать для повышения селективности реакции при ее проведении в нестационарных условиях. Например, сформировав высокоселективное состояние катализатора в отдельной зоне (реакторе), ввести затем катализатор в другую зону – зону реакции, и пока катализатор будет переходить в новое состояние под воздействием новых условий, он может работать с большей селективностью. Это представляет особый интерес для катализаторов на основе оксидов металлов, которые в своем большинстве имеют нестехиометрический состав [3]. Отношение металла к кислороду у них зависит от температуры и состава окружающей среды. Поэтому существует зависимость между реакционными условиями и степенью окисленности катализатора и, как следствие, состоянием катализатора, влияющим на его активность и селективность. Например, V_2O_x можно достаточно легко восстановить до состояния x почти равным трем, и так же легко окислить до V_2O_5 . Эта способность к быстрому обратимому окислению оксидов ванадия и ряда других металлов позволяет их использовать в качестве носителей кислорода для реакций парциального окисления. При этом сам оксид может доокисляться вне реакционной зоны, например, кислородом воздуха.

Таким образом, управление скоростью и селективностью реакции основывается на возможности регулирования реакционными условиями состояния катализатора, например, соотношение между адсорбированными комплексами на его поверхности. Это может позволить



увеличить выход целевого продукта, что в стационарных условиях сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Для математического моделирования процессов в условиях нестационарного состояния катализатора необходимы кинетические уравнения, адекватно отражающие динамику переходных режимов и учитывающие влияние реакционной среды на формирование свойств катализатора.

В следующем разделе будут рассмотрены наиболее важные механизмы, которые часто являются основой при выводе нестационарных кинетических уравнений сложных реакций.

1.2. ОСНОВНЫЕ ФОРМАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ОДНИМ ТИПОМ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Проблемы катализа (в том числе и вопросы подбора катализаторов) сводятся к основным проблемам химической кинетики, т. е. «к установлению элементарных химических процессов, из которых складывается весь процесс в целом, и выводу закона, по которому протекает процесс во времени» [17].

Химическая кинетика, являющаяся составной частью физической химии, в настоящее время фактически сформировалась в отдельную науку и становится одним из основных путей исследования закономерностей и механизма протекания реакций. Кинетические исследования являются одним из необходимых этапов при разработке принципиально новых и усовершенствовании существующих каталитических процессов. Изучение кинетических закономерностей в нестационарных условиях дает возможность проверки различных предполагаемых механизмов и выявление наиболее адекватных эксперименту.

Еще не так давно измерения скоростей химических реакций в силу недостаточного развития методов эксперимента и теоретических представлений могли служить лишь вспомогательным средством для воссоздания картины химических взаимодействий. В настоящее время стало очевидным, что дальнейшее развитие теории каталитических

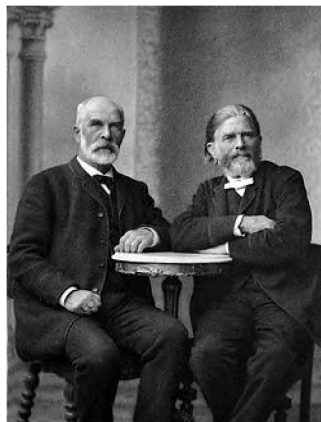
процессов, их реализация в промышленности, а также усовершенствование технологии химических производств должны опираться на точные, надежные и обоснованные кинетические модели. В равной мере кинетические модели и механизмы необходимы и для выяснения глубоких закономерностей протекания реакций как в *стационарных*, так и в *нестационарных* условиях.

Следует заметить, что разработка даже *стационарной* кинетической модели – процесс достаточно трудоемкий, требующий не только экспериментальных данных по измерению скоростей химических реакций при варьировании параметров процесса (концентрации исходных реагентов, температуры, времени контакта и др.), но и результатов физических методов исследования состояния самого катализатора до и после реакции. Картина сильно усложняется, когда речь идет даже не о механизме реакции, а о нестационарной кинетической модели, включающей в себя концентрации активных центров и адсорбированных веществ, которые могут к тому же видоизменяться на поверхности в процессе реакции. Поскольку скорости реакций определяются из анализа состава газовой фазы, то концентрации поверхностных комплексов в этом случае остаются неизвестны. Если позволяет точность эксперимента, то из материального баланса компонентов реакционной смеси можно определить суммарную концентрацию адсорбированных на поверхности катализатора веществ. Существование так называемых неизмеряемых интермедиатов создает трудности при обработке и интерпретации экспериментальных данных и определении констант. В этом случае нет возможности автоматизировать поиск кинетических параметров при помощи специальных компьютерных программ для решения обратных задач химической кинетики. Параметры приходится подбирать «вручную», во многом полагаясь на интуицию, к тому же нельзя утверждать, что полученный их набор является единственным.

Простейшим подходом для описания скорости химической реакции – количества вещества, образующегося за единицу времени в единице объема реактора, является закон действующих масс, согласно которому скорость реакции пропорциональна произведению «масс реагентов, участвующих в реакции», т. е. «действующих масс». Так, для реакции $nA + mB \rightarrow C$ ее скорость (R) пропорциональна концентраци-

ям исходных веществ в степени, равной их стехиометрическим коэффициентам n и m : $R = C_A^n C_B^m$.

Такой подход был предложен в 1864 году норвежскими учеными – математиком Като Гульбергом (Kato Gulberg, 1836–1902) и химиком Петером Вааге (Peter Waage, 1833–1900). Он широко используется в гомогенном катализе. Однако при описании гетерогенных каталитических реакций полученные кинетические уравнения не отражают тот факт, что реакции протекают на поверхности катализатора. Поэтому далее рассмотрим «базовые» механизмы, которые являются основой при построении более сложных механизмов каталитических реакций.



K. Gulberg, P. Waage

1.2.1. Модель Ленгмюра–Хиншельвуда

Основой «базовых» моделей является изотерма адсорбции Ленгмюра, которая предполагает выполнение следующих предположений [3].

1. Адсорбированные частицы удерживаются в определенных местах на поверхности. Каждое место (активный центр) может удерживать только одну адсорбированную частицу. Это означает, что максимально возможная адсорбция соответствует монослою.

2. Дифференциальная энергия адсорбции не зависит от степени заполнения поверхности. Значит поверхность однородна, и вероятность адсорбции одинакова для всех центров.

3. Силы притяжения или отталкивания между соседними адсорбированными молекулами не принимаются во внимание, так что энергия адсорбированных частиц (или вероятность адсорбции) не зависит от того, заполнены ли соседние центры.

Кроме того, при выводе уравнений предполагается адсорбционное равновесие, т. е. стадии адсорбции-десорбции являются быстрыми по сравнению с реакцией.

Краткая историческая справка. В 1916 году крупным американским ученым-химиком Ирвингом Ленгмюром (лауреат Нобелевской премии по химии в 1932 году «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений») было предложено теоретическое уравнение (изотерма Ленгмюра), описывающее образование мономолекулярного слоя при адсорбции на локализованных центрах гетерогенной поверхности. В основу были положены имеющиеся достижения в области теории строения атома. Ленгмюр описал взаимодействие молекул, адсорбировавшихся из газовой фазы на поверхности адсорбента в виде отдельных атомов и молекул, которые подобно фигурам на шахматной доске занимают отдельные клетки.

Применительно к катализу, основываясь на изотерме Ленгмюра, английским физико-химиком сэром Сирилом Норманом Хиншелвудом (лауреат Нобелевской премии по химии 1956 года «за исследования механизма химических реакций») был предложен подход, согласно которому реакция происходит на поверхности катализатора между двумя адсорбированными веществами. Предложенный механизм носит название *Ленгмюра–Хиншельвуда* (Langmuir–Hinshelwood).



Irving Langmuir
(1881–1957)

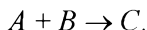
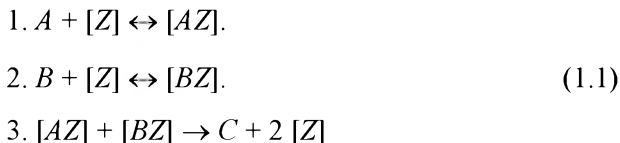


Cyril Norman Hinshelwood
(1897–1967)

В качестве примера рассмотрим простейший случай бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow C$, когда адсорбция молекул реагентов происходит без диссоциации.



Стадии механизма в этом случае можно представить следующим образом.



Баланс поверхностных интермедиатов: $[Z] + [AZ] + [BZ] \rightarrow N_a$.

Здесь $[Z]$ – свободный активный центр на поверхности катализатора; $[AZ]$, $[BZ]$ – центры, на которых адсорбированы вещества A и B соответственно; N_a – общее количество активных центров Z на поверхности катализатора.

Согласно механизму (1.1) в начале происходит адсорбция реагентов A и B на свободных активных центрах поверхности (стадии 1 и 2) с образованием комплексов AZ и BZ . Затем в результате взаимодействия адсорбированных комплексов на поверхности катализатора образуется продукт C , который десорбируется в газовую фазу, и освобождаются два активных центра Z (стадия 3). Этот процесс повторяется многократно.

Введем следующие безразмерные переменные:

$$\theta_Z = \frac{[Z]}{N_a}, \quad \theta_A = \frac{[AZ]}{N_a}, \quad \theta_B = \frac{[BZ]}{N_a}, \tag{1.2}$$

тогда скорости стадий запишутся в следующем виде:

$$r_1 = k_1 P_A \theta_Z - k_{-1} \theta_A, \quad r_2 = k_2 P_B \theta_Z - k_{-2} \theta_B,$$

а суммарная скорость

$$R = k \theta_A \theta_B, \tag{1.3}$$

где P_A , P_B – парциальные давления веществ A и B в газовой фазе соответственно; k_i , k_{-i} – константы скоростей в прямом и обратном направлении; θ_j – доли активных центров на поверхности катализа-

тора; $\theta_Z + \theta_A + \theta_B = 1$ – условие нормировки адсорбированных молекул на поверхности катализатора.

Стационарное уравнение в рассматриваемом случае можно получить двумя способами.

1. На основе использования уравнения *изотермы Ленгмюра*, которое для адсорбции одного вещества (например *A*) запишется в следующем виде:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}. \quad (1.4)$$

2. На основе скоростей (1.3) в предположении, что первые две стадии протекают быстро и достигают равновесия ($r_1 = r_2 = 0$), а лимитирующей – является образование продукта *C* в результате взаимодействия адсорбированных комплексов на поверхности катализатора – стадия 3, скорость которой $r_3 > 0$.

Для того чтобы получить стационарное уравнение, перепишем кинетические уравнения скоростей первых двух стадий (1.3) в следующем виде:

$$K_A P_A \theta_Z - \theta_A = 0, \quad (1.5)$$

$$K_B P_B \theta_Z - \theta_B = 0.$$

Здесь $K_A = k_1 / k_{-1}$, $K_B = k_2 / k_{-2}$ – константы равновесия соответствующих стадий 1 и 2 уравнения (1.3).

Умножим первое уравнение в формуле (1.5) на $K_B P_B$, а второе на $K_A P_A$ и вычтем из одного уравнения другое, в результате получим соотношение между концентрацией адсорбированных комплексов веществ *B* и *A*:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{K_B P_B} \theta_B. \quad (1.6)$$

Выразив из условий нормировки долю свободных центров $\theta_Z = 1 - \theta_A - \theta_B$ и подставив их совместно с (1.6) в уравнения (1.5),



получим соотношения для концентраций (доли) активных центров на поверхности катализатора в зависимости от парциального давления реагентов в газовой фазе:

$$\begin{aligned}\theta_A &= \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}, \\ \theta_B &= \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}.\end{aligned}\quad (1.7)$$

Подставив (1.7) в уравнение для скорости реакции (1.3), получим кинетическое уравнение для стационарной скорости реакции:

$$-R = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}. \quad (1.8)$$

Знаменатель кинетического уравнения (1.8) отражает адсорбционные свойства катализатора. В более общем случае для произвольного числа адсорбирующихся веществ его можно записать как $(1 + \sum K_i P_i)^n$. Для диссоциативной равновесной адсорбции вещества A слагаемое $K_A P_A$ заменяется на $(K_A P_A)^{1/2}$. Константы адсорбционного равновесия K_i должны быть положительными и уменьшаться с повышением температуры. Однако в работе [18] показано, что при адсорбции смеси одни молекулы могут усиливать адсорбцию других. В этом случае в уравнении Ленгмюра, по крайней мере, одна из констант равновесия может быть *отрицательной*.

Следует заметить, что константы K_i , хотя и называются константами адсорбционного равновесия, они могут сильно отличаться от констант равновесия, определенных экспериментально, но в отсутствие реакции. Одной из причин является то, что в реакции участвует только часть адсорбированных молекул. Можно предположить, что молекулы, адсорбированные на самых энергетически выгодных центрах, удерживаются ими настолько сильно, что теряют способность участвовать в реакции и лишь блокируют центры. С другой стороны, слишком слабые центры не могут активировать молекулы. В результате

в реакции участвуют только центры с некой *усредненной* активностью. Поэтому при определении констант кинетического уравнения константы равновесия относят к числу искоемых параметров.

В зависимости от физико-химических особенностей протекания реакции вид числителя и знаменателя в кинетической модели может различаться. Общий вид стационарных моделей, основанных на механизме Ленгмюра–Хиншельвуда (Langmuir–Hinshelwood), приведен в ряде монографий [18–22]. В них рассмотрены модели, в которых за лимитирующую стадию принимали адсорбцию, десорбцию или реакцию. Рассмотрены механизмы с диссоциативной адсорбцией реагентов или без диссоциации. Некоторые полученные кинетические уравнения имеют одинаковый математический вид, но их константы при этом могут иметь различный физический смысл в зависимости от исходных предположений. Основные разновидности стационарных кинетических уравнений гидрирования ароматических углеводородов, полученных на основе механизмов Ленгмюра–Хиншельвуда, приведены в разделе 3 (см. табл. 3.4).

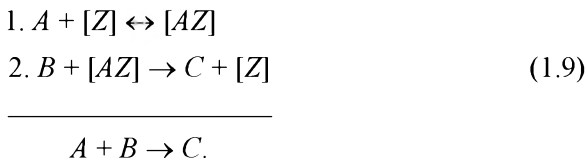
1.2.2. Модель Ридила

Данный механизм основан на тех же постулатах, что и механизм Ленгмюра–Хиншельвуда: 1) максимально возможная адсорбция веществ соответствует монослою; 2) поверхность однородна, и вероятность адсорбции одинакова для всех центров; 3) энергия адсорбированных частиц не зависит от степени заполнения поверхности.

Краткая историческая справка. Идея механизма впервые была высказана Ленгмюром. В 1921 году при изучении каталитической активности платины в реакции окисления СО он пришел к заключению, что реакция происходит при соударении СО с адсорбированным на поверхности атомом кислорода [3]. Причем это происходит несмотря на то, что достаточно большая часть поверхности может быть занята адсорбированным монооксидом углерода. Позже, в 1939 году, данная идея была развита Ридилом. Он предложил механизм, согласно которому реакция происходит между хемсорбированным реагентом и соударяющимся непосредственно с ним реагентом из газовой фазы. При этом происходит выделение продукта в газовую фазу. Наиболее часто этот механизм называют ударным – Ридила, или Эли-Ридила (Eley-Rideal).



В рамках рассмотренной в подразделе 1.2.1 бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow C$ механизм в простейшем случае можно записать в следующем виде:



Согласно данному механизму (или его еще называют «ударный механизм») вначале происходит адсорбция реагента A на активном центре поверхности (стадии 1) с образованием комплекса AZ на поверхности катализатора. Затем в результате взаимодействия реагента газовой фазы B и адсорбированного комплекса образуется продукт C , который сразу же десорбируется в газовую фазу, и освобождается активный центр Z (стадия 2).

В этом случае скорости стадий запишутся в виде

$$r_1 = k_1 P_A \theta_Z - k_{-1} \theta_A, \quad R = k \theta_A P_B. \quad (1.10)$$

Исходя из приведенной выше адсорбционной изотермы Ленгмюра (1.4) и условия нормировки адсорбированных молекул на поверхности катализатора $\theta_Z + \theta_A = 1$ получим уравнение для стационарной скорости реакции:

$$-R = \frac{k K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}. \quad (1.11)$$

Полученное уравнение (1.11) отличается от уравнения (1.8) и отражает торможение скорости протекания реакции адсорбированным реагентом A , поскольку реагент B не адсорбируется. По этой же причине в числителе отсутствует константа адсорбции K_B . Поскольку в данном случае реакция происходит между центрами на поверхности катализатора и реагентом газовой фазы, степень знаменателя $n = 1$.

Механизм Ридила и особенно механизм Ленгмюра–Хиншеливуда широко используется при построении кинетических уравнений практически для всех типов каталитических реакций. Однако для реакций окисления, протекающих на оксидных катализаторах, при выводе кинетических уравнений существуют свои специфические подходы,

основанные на окислительно-восстановительном механизме Марса – Ван Кревелена [23], а также на ассоциативном механизме. Оба этих механизма включают в себя стадии попеременного окисления и восстановления поверхности катализатора. Различие между ними заключается в том, что в первом случае взаимодействие каждого из реагентов с катализатором и десорбция продукта осуществляется отдельно, во втором – это сложная стадия, включающая в себя сопряжение десорбции продукта реакции и адсорбции кислорода газовой фазы.

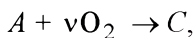
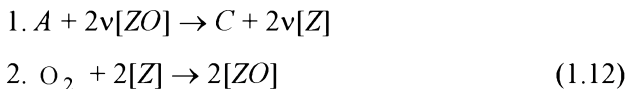
1.2.3. Окислительно-восстановительный механизм Марса и Ван Кревелена

Одним из первых фундаментальных исследований кинетики селективного окисления углеводородов явились работы Марса и Ван Кревелена [23, 24]. Авторы исследовали реакции окисления бензола, нафталина, толуола и антрацена на V_2O_5 -катализаторе и описали кинетику протекания этих реакций с помощью окислительно-восстановительной схемы, т. е. предполагающей попеременное окисление кислородом газовой фазы и восстановление реагентом – ароматическим углеводородом – поверхности катализатора. Фактически рассматривалась следующая схема, предложенная авторами в 1954 году.

1. Реагент + окисленный катализатор → продукт + восстановленный катализатор.

2. Восстановленный катализатор + кислород → окисленный катализатор.

Данный механизм получил название окислительно-восстановительный (стадийный, redox, Марса – Ван Кревелена). В рамках рассмотренной в подразделах 1.2.1 и 1.2.2 реакции: $A + B \rightarrow C$, или в данном случае для реакции окисления $A + \nu O_2 \rightarrow C$, механизм можно записать в следующем виде:





где $[ZO]$ и $[Z]$ – окисленный и восстановленный (свободный) центр соответственно; C – продукт реакции.

На первой стадии происходит реакция и выделяется продукт C . В результате окисленный центр восстанавливается и затем окисляется кислородом на второй стадии. Этот процесс повторяется многократно.

Скорости восстановления (R) и окисления (r_{O_2}) поверхности катализатора (активных центров) описываются следующими уравнениями:

$$R = k_1 P_A \theta, \quad r_{O_2} = k_2 P_{O_2}'' (1 - \theta). \quad (1.13)$$

Доля окисленных центров на поверхности катализатора (θ) определяется из условия нормировки:

$$[ZO] + [Z] = [Z_a]. \quad (1.14)$$

Здесь P_i – парциальные давления реагентов; θ – доля заполнения поверхности катализатора кислородом (доля окисленных активных центров); Z_a – общее количество активных центров.

В стационарном случае из равенства скоростей окисления и восстановления ($\nu R = r_{O_2}$) получим следующие выражения для определения концентрации активных центров на поверхности катализатора и скорости реакции:

$$\theta = \frac{k_2 P_{O_2}''}{\nu k_1 P_A + k_2 P_{O_2}''}, \quad -R = \frac{k_1 k_2 P_A P_{O_2}''}{\nu k_1 P_A + k_2 P_{O_2}''}, \quad (1.15)$$

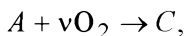
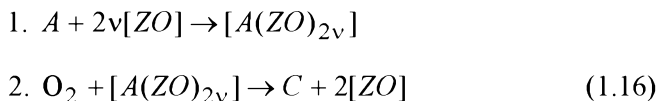
где ν – коэффициент, равный числу молей кислорода, необходимых для окисления одного моля исходного вещества в продукты реакции, т. е. стехиометрический коэффициент суммарной реакции.

Заметим, что этот механизм аналогичен механизму Ридила, поскольку реакция происходит между хемсорбированным реагентом (кислородом) и реагентом из газовой фазы. Основное различие заключается в том, что в механизме Ридила стадия адсорбции предполагается обратимой, а в окислительно-восстановительном механизме она необратима.

1.2.4. Ассоциативный механизм

Данный механизм называют ассоциативным, слитным (associated) [25], сопряженного переноса (conjugate) [26, 27] или механизмом со сложным (complex) реокислением поверхности катализатора [28, 29].

Используя символьную форму записи по аналогии с окислительно-восстановительным механизмом (1.12), такой механизм для реакции $A + \nu O_2 \rightarrow C$ можно записать следующим образом:



где $[A(ZO)_{2\nu}]$ – условно обозначен центр, на котором адсорбирован реагент; $[ZO]$ – окисленный центр; ν – стехиометрический коэффициент; C – продукт реакции.

Различие между ассоциативным механизмом (1.16) и окислительно-восстановительным (1.12) заключается в том, что в первом случае продукт выделяется в газовую фазу на первой стадии – при взаимодействии реагента с окисленным центром, во втором – на стадии реокисления активного центра. Вывод о том или ином механизме делается, как правило, из сопоставления скоростей стадий и скорости катализа в стационарных условиях.

В работе [30] на основе анализа скоростей стадий была сделана оценка вклада окислительно-восстановительного и ассоциативного механизма в реакции окисления CO на оксидах переходных металлов: V_2O_5 , TiO_2 , NiO . Обработка экспериментальных данных показала возможность сосуществования двух механизмов, которые в зависимости от температуры реакции могут переходить один в другой. При переходе одного механизма в другой наблюдается излом на кинетических кривых. Например, на V_2O_5 при низкой температуре реакция протекает в основном по ассоциативному механизму. С повышением температуры ($T > 450^\circ C$) скорость реакции проходит через максимум,



и вклад ассоциативного механизма уменьшается, в результате преобладающим становится окислительно-восстановительный механизм. Температура, при которой наблюдается максимум скорости каталитической реакции, зависит от типа катализатора. Наличие окислительно-восстановительного механизма при высокой температуре и отклонение от него при уменьшении температуры в реакции окисления CO было доказано и для других катализаторов: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CuO , ZnO , Mn_2O [31, 32]. Ассоциативный механизм заключается в образовании поверхностных карбонатных соединений с участием O^{2-} в результате взаимодействия CO с поверхностью катализатора. Образующиеся поверхностные структуры могут окисляться до CO_2 под действием кислорода газовой фазы [33].

Автор работы [34] считает, что при глубоком окислении более вероятным является протекание реакции по ассоциативному механизму, а для селективного окисления – по окислительно-восстановительному, поскольку продукты глубокого окисления (CO_2 , ангидриды кислот) более прочно сорбируются в отличие от продуктов селективного окисления (ангидриды, альдегиды и т. д.), поэтому требуется дополнительная «помощь» со стороны молекулярного кислорода для дальнейшего превращения адсорбированного вещества.

По окислительно-восстановительному механизму протекают большинство реакций, среди них окисление пропилена в акролеин, окислительный аммонолиз пропилена [35–39], окислительное дегидрирование бутиленов [40, 41], бутадиена в малеиновый ангидрид [40–42], окисление метанола в формальдегид на железомолибденовом катализаторе [43], окислительный аммонолиз пропана в акрилонитрил [44] и др. По ассоциативному механизму – окисление *o*-ксилола во фталевый ангидрид [45], глубокое окисление бензола на гидротированном диоксиде марганца [46].

Следует заметить, что из стационарных экспериментов невозможно достаточно надежно определить механизм, по которому протекает реакция. Для этого необходимы нестационарные данные по взаимодействию реагента с предварительно окисленным катализатором, из которых по динамике выделения продуктов (или их отсутствию) на выходе из реактора можно провести дискриминацию механизмов реакции окисления.

С другой стороны, для моделирования реакций окисления, протекающих в стационарных условиях, нет необходимости в детализации механизма, поскольку они оба приводят к одинаковому виду кинетического уравнения, что легко показать следующем образом. Запишем уравнения скоростей стадий восстановления (R) и окисления (r_{O_2}) катализатора согласно ассоциативному механизму (1.16) в следующем виде:

$$R = k_1 P_A \theta, \quad r_{O_2} = k_2 P_{O_2}^n (1 - \theta). \quad (1.17)$$

Выражения (1.17), формально совпадают с уравнениями скоростей стадий окислительно-восстановительного механизма (1.13). Разница заключается в физической трактовке состояния поверхности катализатора в ходе реакции. Формально это находит отражение в записи условий нормировки. В случае окислительно-восстановительного механизма вся поверхность катализатора состоит из окисленных центров ZO либо из восстановленных Z . Ассоциативный механизм предполагает, что нет центров со свободной кислородной вакансией Z . Наряду с окисленными центрами на поверхности катализатора присутствуют только центры с адсорбированным реагентом. В принятых обозначениях – это центры $[A(ZO)_{2v}]$, следовательно, условие нормировки запишется следующим образом:

$$ZO + A(ZO)_{2v} = Z_a. \quad (1.18)$$

Для стационарного протекания реакции из равенства скоростей стадий получим уравнения скорости реакции:

$$-R = \frac{k_1 k_2 P_A P_{O_2}^n}{v k_1 P_A + k_2 P_{O_2}^n}. \quad (1.19)$$

Кинетическое уравнение (1.19) полностью идентично кинетическому уравнению (1.15), описывающему протекание реакции в соответствии с окислительно-восстановительным механизмом.

Следовательно, при протекании реакции окисления в стационарных условиях вид кинетических уравнений, полученных на основе



окислительно-восстановительного и ассоциативного механизмов, совпадает. Как уже отмечалось выше, принципиальное различие в этих механизмах заключается в том, что в одном случае выделение продукта происходит с участием адсорбированного кислорода катализатора, а в другом (ассоциативный механизм) для этого требуется кислород газовой фазы. Это является особенно важным при осуществлении реакций в нестационарном режиме – при отдельной подаче кислорода и реагента.

Вид кинетических функций на примере протекания реакции общего вида $A + B \rightarrow C$ для рассмотренных механизмов суммирован в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Основные механизмы каталитических реакций
(на примере реакции $A + B \rightarrow C$)**

Механизм	Уравнения стадий	Стационарное кинетическое уравнение
Ленгмюра–Хиншпелювуда 1. $A + [Z] \leftrightarrow [AZ]$ 2. $A + [Z] \leftrightarrow [AZ]$ 3. $[AZ] + [BZ] \rightarrow C + 2[Z]$	$r_1 = k_1(\theta_Z P_A - K_A \theta_A)$ $r_2 = k_2(\theta_Z P_B - K_B \theta_B)$ $R = k \theta_A \theta_B$ $\theta_Y + \theta_A + \theta_B = 1$	$-R = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$
Ридиита 1. $A + [Z] \leftrightarrow [AZ]$ 2. $B + [AZ] \rightarrow C + [Z]$	$r_1 = k_1(\theta_Z P_A - \theta_A / K_A)$ $R = k \theta_A P_B$ $\theta_Z + \theta_A = 1$	$-R = \frac{k K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$
Реакции окисления		
Окислительно-восстановительный (Марса–Ван-Кревелена) 1. $A + 2\nu[ZO] \rightarrow C + [Z]$ 2. $O_2 + 2[Z] \rightarrow 2[ZO]$	$R = k_1 P_A \theta$ $r_{O_2} = k_2 P_{O_2}^n (1 - \theta)$ $\theta_{ZO} + \theta_Z = 1$	$-R = \frac{k_1 k_2 P_A P_{O_2}^n}{\nu k_1 P_A + k_2 P_{O_2}^n}$
Ассоциативный 1. $A + 2\nu[ZO] \rightarrow [A(ZO)_{2\nu}]$ 2. $O_2 + [A(ZO)_{2\nu}] \rightarrow C + 2[ZO]$	$R = k_1 P_A \theta$ $r_{O_2} = k_2 P_{O_2}^n (1 - \theta)$ $\theta_{ZO} + \theta_{A(ZO)_{2\nu}} = 1$	$-R = \frac{k_1 k_2 P_A P_{O_2}^n}{\nu k_1 P_A + k_2 P_{O_2}^n}$

Как было отмечено в разделе 1.1, теплота адсорбции может уменьшаться по мере заполнения поверхности. Исходя из этого можно прийти к заключению, что при выводе кинетических уравнений для перехода от концентраций в газовой фазе к концентрации на поверхности правильнее использовать изотермы адсорбции Френдлиха или Тёмкина. Однако ввиду того что реакция происходит только на центрах в очень узком диапазоне энергий (теплот) адсорбции, оказалось возможным использование более простых уравнений, основанных на изотерме Ленгмюра.

Таким образом, при построении кинетических уравнений практически для всех типов реакций, протекающих на гетерогенных катализаторах, фактически используются механизмы Ридила или Ленгмюра–Хиншеливуда. В реакциях окисления дополнительно используются окислительно-восстановительный механизм Марса – Ван Кревелена или ассоциативный механизм.

1.3. СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Проводимые экспериментальные и теоретические исследования показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических реакций.

Возможность регулирования реакционными условиями соотношения между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Работы, связанные с проведением реакций в условиях нестационарного состояния катализатора, активно ведутся в последнее время. В литературе упоминается более трех десятков различных реакций, в которых экспериментально обнаружено увеличение выхода целевого продукта при их осуществлении в нестационарных условиях (см., например, обзорные работы [47, 48]). Среди них – реакции парциального окисления углеводородов, синтез метанола, синтез аммиака, процесс Клауса, восстановление NO_x аммиаком, процесс Фишера–Тропша, процесс Deacon и др. (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Примеры, демонстрирующие преимущества проведения процессов при нестационарном состоянии катализатора

Процесс, катализатор	Управление	Эффект	Реактор	Авторы
Дегидратация этанола, γ - Al_2O_3	Периодическое изменение концентрации этанола в потоке	20 %-е увеличение выхода	Неподвижный слой	Wandrey and Renken (1973) [49]
Дегидрирование бутана в бутадиев, Ni	Переключение C_4H_{10} и H_2	20 %-е увеличение выхода	Неподвижный слой	Al-Taie et al. (1978) [50]
Окисление этилена, Ag	Циклическое изменение концентрации, $t = 1 \dots 10$ с	20 %-е увеличение селективности	Неподвижный слой	Renken (1984) [51]
Производство этилацетата добавлением уксусной кислоты к этилену	Изменение концентрации уксусной кислоты	30 %-е увеличение скорости	Неподвижный слой	Leopold and Renken (1986) [52]
Синтез аммиака, Ru-содержащий катализатор	Переключение H_2 и N_2 , $t = 1$ мин	в 100...1000 раз увеличение скорости	Неподвижный слой	Rambeau and Amariglio (1981) [53]; Rambeau et al. (1982) [54]
Синтез аммиака на промотированном железом катализаторе	Циклическое изменение концентрации H_2	30 %-е увеличение скорости	Неподвижный слой	Jain et al. (1982) [55]; Jain et al. (1983) [56]

Окончание табл. 1.2

Процесс, катализатор	Управление	Эффект	Реактор	Авторы
Окисление бензола в малеиновый ангидрид, V_2O_5 – MoO_3	Последовательные импульсы Бензол– N_2 – O_2 – N_2	36 %-е увеличение скорости окисления	Неподвижный слой	Cordova and Gau (1983) [57]
Синтез Фишера–Тропша (Co, Mo, Ru, Fe катализатор)	Импульсы H_2	Возрастание активности	Неподвижный слой	Adesina et al (1986) [58] Feimer et al. (1986) [59]; Ross et al. (1987) [60]
Синтез метанола на Cu/ZnO катализаторе	Циклическое изменение концентрации H_2	35 %-е увеличение скорости	Неподвижный слой	Nappi et al (1985) [61]; Chancheani (1994) [62]
Окисление <i>n</i> -бутана на V/P оксидах	Циркуляция катализатора между зонами	Повышение выхода	Восходящий поток	Contractor et al. (1988) [63]
Гидрирование бензола на Ni/Mo катализаторе	Попеременное колебание концентрации одного из реагентов	20...25 %-е увеличение конверсии	Неподвижный слой	Rao et al. (1982) [64]
Окисление <i>o</i> -ксилола во фталевый ангидрид, на V_2O_5 /TiO ₂ катализаторе	Температура в зонах	20 %-е увеличение селективности	Двухзонный реактор с кипящим слоем (КС)	Иванов и др. (1997) [65]
Окислительное дегидрирование <i>n</i> -бутана, на V/Mg катализаторе	Раздельная подача реагентов	Увеличение селективности	Двухзонный КС	Soler et al. (1999) [66]



Однако исследования, посвященные анализу кинетических моделей и направленные на выявление факторов, влияющих на формирование высокоселективного (активного) состояния катализатора, крайне немногочисленны. Одной из причин, по-видимому, является отсутствие детальных кинетических моделей, пригодных для моделирования процесса в условиях нестационарного состояния катализатора. В этой связи представляют интерес исследования, проведенные на базе простейших кинетических моделей, включающих один [67–69] или несколько [70–72] типов активных центров на поверхности катализатора.

Нестационарное состояние катализатора может поддерживаться следующими способами:

- периодическим изменением концентраций реагентов и/или газового потока на входе в неподвижный слой катализатора (*временное регулирование*). Этот способ лежит в основе реверс-процесса [73, 74] и процессов с периодическим изменением концентрации реагентов на входе в реактор [48, 51, 75];
- перемещением катализатора в поле изменяющейся концентрации реагентов или температуры (*пространственное регулирование*), когда входные и выходные параметры реактора не изменяются со временем, т. е. в циркулирующем псевдоожиженном (кипящем) слое или в двух-реакторной системе с циркуляцией катализатора между реакторами [63, 65, 76, 77].

Пространственное регулирование позволяет разделить протекание каталитической реакции на отдельные стадии, например стадию окисления и стадию восстановления. Такой способ проведения, прежде всего, реакций парциального окисления углеводородов позволяет сформировать состояние катализатора, которое не образуется в присутствии углеводородно-кислородной смеси. Схематическое изображение реакторов, использующихся при пространственном регулировании, представлено на рис. 1.1.

Конструктивной особенностью этих реакторов является наличие двух зон, которые могут отличаться как составом реакционной смеси, так и температурой. Регулирование температуры осуществляется посредством теплообменников. Реакции парциального окисления углеводородов, как правило, высокоэкзотермические, поэтому при их протекании может наблюдаться множественность стационарных режимов. Расчеты показали, что в области рабочих температур и концентрации

реагентов в реакции окисления *o*-ксилола может наблюдаться два устойчивых стационарных режима [78]. Возможные колебания реакционной смеси на входе в реактор могут привести либо к охлаждению реактора либо к неконтролируемому быстрому подъему температуры. В зависимости от скорости циркуляции существует диапазон температур холодильника, в котором наблюдается множественность режимов работы двухреакторной системы. Этот диапазон зависит от исходной концентрации реагента и скорости циркуляции катализатора. С увеличением скорости циркуляции наблюдается сужение области множественности и затем ее исчезновение. Вопрос множественности стационарных режимов работы реактора с кипящим (псевдооживленным) слоем катализатора будет рассмотрен далее в разделе 2.3.1, посвященном математическому моделированию реактора окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид.

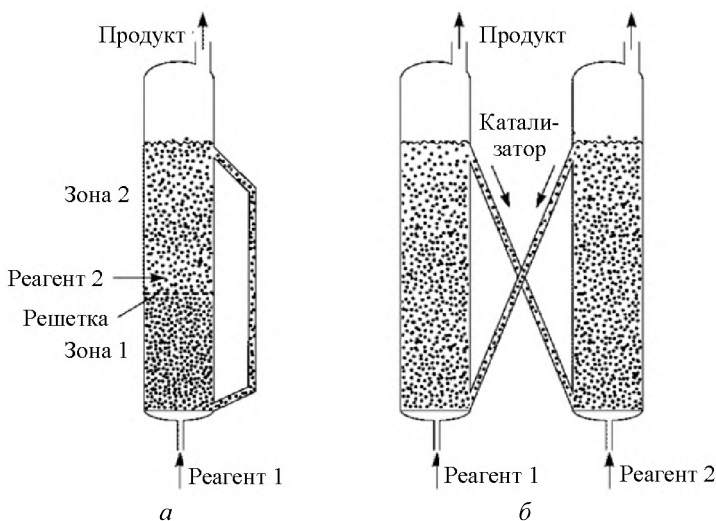


Рис. 1.1. Схематическое изображение реакторов при пространственном регулировании состояния катализатора

Еще одним возможным способом регулирования нестационарного состояния катализатора являются адсорбционно-каталитические методы, а также упоминавшийся ранее реверс-процесс, которые реализованы в промышленном масштабе для некоторых реакций. Они детально



рассмотрены в ряде монографий (см., например, [74, 79]) и не являются предметом исследования в настоящей работе.

Таким образом, существует достаточно много экспериментальных данных, свидетельствующих о возможности увеличения эффективности протекания реакций при их проведении в условиях нестационарного состояния катализатора (см. табл. 1.2). Однако работ, посвященных выявлению причин, влияющих на формирование высокоселективного (активного) состояния катализатора, немного. Одной из причин этого является, по-видимому, отсутствие нестационарных кинетических моделей. Вместе с тем, как уже отмечалось, даже при наличии нестационарной кинетической модели реакции, исходя из ее вида, трудно ответить на вопрос: будут ли преимущества при проведении реакции в нестационарных условиях. Остается неясным, какими основными особенностями должны обладать кинетические модели реакций (количество активных центров, наличие побочных процессов и др.), чтобы получить выигрыш в активности и/или селективности реакций при их проведении в нестационарных условиях по сравнению со стационарными.

1.4. КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ С ДВУМЯ ТИПАМИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ: ПРОСТРАНСТВЕННОЕ И ВРЕМЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

В настоящем разделе анализируются факторы, влияющие на эффективность проведения процесса при нестационарном состоянии катализатора на примере исследования концептуальных моделей, отражающих основные закономерности протекания ряда реакций. Управление более активным нестационарным состоянием катализатора осуществлялось посредством пространственного и/или временного регулирования в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора между реакторами или в реакторе с неподвижным слоем при периодическом колебании входных параметров потока [73, 81–89].

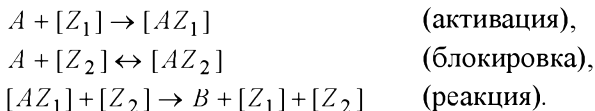
Выбор кинетических моделей обусловлен тем, что на примере простых закономерностей при минимальном числе стадий можно исследовать влияние различных кинетических и технологических параметров на изменение активности/селективности реакций при их нестацио-

нарном протекании. В сложных кинетических моделях, содержащих много стадий и большое количество промежуточных веществ, порой затруднительно выявить основную причину, определяющую динамику изменения показателей процесса. Так, например, при моделировании реакции окисления *о*-ксилола во фталевый ангидрид (см. раздел 2.1.3) наряду с многостадийной схемой реакции была проанализирована более простая кинетическая модель, отражающая основные черты механизма реакции: наличие стадий парциального и глубокого окисления, которые идут на разных центрах, и их взаимный переход. С использованием концептуальной модели также было проведено предварительное моделирование по исследованию множественности стационарных режимов.

В настоящей монографии приведено четыре наиболее характерных и физически обоснованных концептуальных механизма, в рамках которых может быть предсказано увеличение эффективности процесса при его проведении в нестационарных условиях. Все рассмотренные механизмы отражают основные черты протекания определенного класса реакций. В результате их анализа выявлены основные кинетические факторы, влияющие на формирование высокоселективного/активного состояния катализатора при его пространственном или временном регулировании. Несмотря на то что рассмотренные в последующих главах механизмы реакций имеют более сложный вид, факторы, влияющие на увеличение эффективности проведения процесса в условиях нестационарного катализа, аналогичны одному из четырех рассмотренных механизмов.

1.4.1. Модель с блокировкой реагентом активного центра

Настоящая модель предполагает, что в реакции участвуют два каталитически активных центра на поверхности катализатора: Z_1 и Z_2 . Предполагается, что адсорбция реагента A на центрах Z_1 протекает необратимо, а на центрах Z_2 – обратимо. Для образования продукта необходимо взаимодействие адсорбированного комплекса AZ_1 со свободным центром Z_2 , который блокируется тем же реагентом [80, 81]. В этом случае процессы, протекающие на поверхности катализатора, можно описать следующей схемой (модель I):



Тогда соответствующие кинетические функции скоростей стадий запишутся в виде

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 C_A (1 - \theta_1), \\
 r_2 &= k_2 C_A (1 - \theta_2) - k_{-2} \theta_2, \\
 R &= k_3 \theta_1 (1 - \theta_2),
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

где C_A – мольная доля реагента A в смеси; θ_1, θ_2 – доля активных центров AZ_1 и AZ_2 соответственно; $\theta_1 + \theta_2 = 1$ – условие нормировки активных центров.

При протекании реакции в соответствии с данным механизмом происходит снижение скорости реакции за счет блокировки реагентом активного центра, участвующего в реакции. При прекращении подачи реагента происходит его десорбция с активного центра, и скорость реакции возрастает – наблюдается так называемый «стоп-эффект». Таким образом, стоп-эффект заключается в кратковременном многократном увеличении скорости реакции при отключении подачи реагента (рис. 1.2).

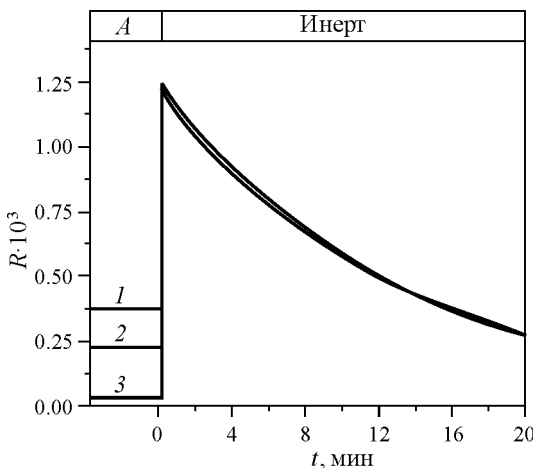


Рис. 1.2. Изменение скорости реакции после прекращения подачи реагента в реактор:

$$1 - C_A = 0.005; 2 - C_A = 0.01; 3 - C_A = 0.1$$

Эта кинетическая модель была получена для описания конкретных реакций со стоп-эффектом, который наблюдался экспериментально при протекании ряда реакций [82], в частности, дегидратации спиртов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и элиминировании аминов. В отдельных случаях экспериментально получено, что после прекращения подачи реагента скорость реакции возрастала более чем в 50 раз по сравнению со стационарным значением, а длительность ее снижения до стационарного значения достигала нескольких часов.

Анализ процесса с периодическим воздействием (временное регулирование)

Пусть концентрация на входе в реактор периодически меняется в виде ступенчатой функции, как показано на рис. 1.3. В первой части периода концентрация соответствует значению C_A и падает до нуля во второй части периода. Параметр γ определяет соотношение между двумя частями периода (τ). При $\gamma = 0$ реактор работает в стационарном режиме с постоянной входной концентрацией потока C_A . При $\gamma = 1$ реагент не поступает в реактор ($C_A = 0$).

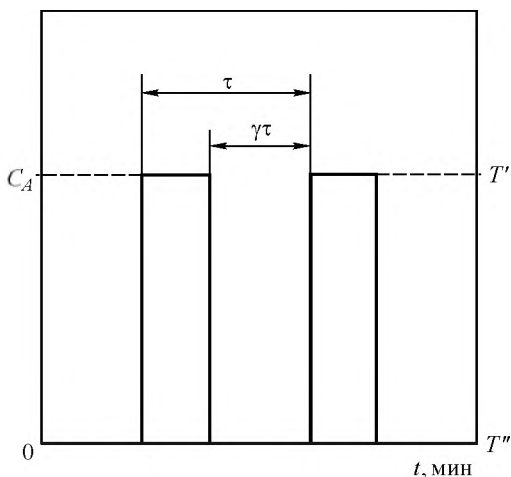


Рис. 1.3. Схематическое изображение периодического изменения концентрации реагентов или температуры на входе в реактор



Для дифференциального реактора общая скорость образования вещества B задается следующей функцией (см. (1.20)):

$$R_B = r_3 = k_3\theta_1(1 - \theta_2). \quad (1.21)$$

Динамическое поведение реагента, адсорбированного на поверхности, может быть описано как

$$\frac{d\theta_1}{dt} = r_1 - r_3, \quad t = 0: \theta_1 = \theta_{10}, \quad (1.22)$$

или

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1 C_A (1 - \theta_1) - k_3 \theta_1 (1 - \theta_2), \quad t = 0: \theta_1 = \theta_{10}. \quad (1.23)$$

Для центров Z_2 предполагается, что равновесие устанавливается очень быстро. Тогда получим выражение для расчета равновесной доли активных центров $AZ_2(\theta_{2S})$:

$$\theta_{2S} = \frac{K_2 C_A}{1 + K_2 C_A}, \quad (1.24)$$

где $K_2 = k_2 / k_{-2}$.

При стационарных условиях производная $\frac{d\theta_1}{dt} = 0$. Формулу для расчета концентрации активных центров $AZ_1(\theta_{1S})$ легко получить из соотношений (1.23) и (1.24):

$$\theta_{1S} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + \frac{k_3}{1 + K_2 C_A}}. \quad (1.25)$$

На рис. 1.4 изображены стационарные доли активных центров θ_{1S} , θ_{2S} и стационарная скорость реакции R_S как функция концентрации реагента A в газовой фазе. Расчеты были проведены при следующем наборе кинетических параметров: $k_1 = 2.5 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 10^4 \text{ с}^{-1}$, $K_2 = 450$, $k_3 = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Из графика видно, что в стационарных условиях

скорость получения продукта быстро увеличивается до максимального значения с ростом концентрации C_A . Дальнейшее увеличение концентрации C_A приводит к снижению скорости из-за блокировки свободных центров Z_2 .

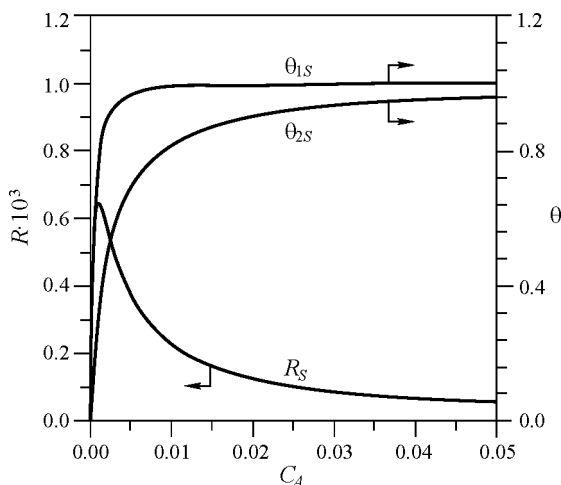


Рис. 1.4. Стационарное значение концентраций активных центров θ_{1s} и θ_{2s} и стационарная скорость реакции R_s

Время релаксации введем следующим образом:

$$\tau_R = \frac{1}{k_1 C_A + \frac{k_3}{K_2 C_A + 1}}. \quad (1.26)$$

Тогда уравнение (1.23) с учетом (1.24)–(1.26) может быть переписано в следующем виде:

$$\tau_R \frac{d\theta_1}{dt} = \theta_{1s} - \theta_1, \quad t = 0: \theta_1 = \theta_{10}. \quad (1.27)$$

Проинтегрировав уравнение (1.27), получим в явном виде выражение для θ_1 как функции времени при ступенчатом изменении концентрации C_A в газовой фазе:



$$\theta_1(t) = \theta_{1S} + (\theta_{10} - \theta_{1S}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right). \quad (1.28)$$

При периодическом изменении концентрации реагента на входе в реактор можно существенно увеличить скорость протекания реакции. Для каждого набора кинетических параметров производительность зависит от концентрации реагента, продолжительности периода τ и параметра γ (см. рис. 1.3).

Приведем среднеинтегральные значения скорости реакции в пределах первой (\bar{R}') и второй части периода (\bar{R}''):

$$\begin{aligned} \bar{R}' &= \frac{1}{(1-\gamma)\tau} \int_0^{(1-\gamma)\tau} R(t) dt, \quad C_A > 0, \\ \bar{R}'' &= \frac{1}{\gamma\tau} \int_{(1-\gamma)\tau}^{\tau} R(t) dt, \quad C_A = 0. \end{aligned} \quad (1.29)$$

После подстановки в скорость реакции $R(t)$ выражений из (1.24), (1.25) и (1.28) и интегрирования получим выражения для расчета средних скоростей в каждой из частей периода:

$$\begin{aligned} \bar{R}' &= \frac{k_3}{(K_2 C_A + 1)(1-\gamma)\tau} \times \\ &\times \left\{ \theta'_{1S} \tau (1-\gamma) + \tau'_R (\theta'_{10} - \theta'_{1S}) \left[1 - \exp\left(-\frac{(\gamma-1)\tau}{\tau'_R}\right) \right] \right\}, \quad (1.30) \\ \bar{R}'' &= \frac{k_3}{\gamma\tau} \left\{ \theta''_{1S} \gamma\tau + \tau''_R (\theta''_{10} - \theta''_{1S}) \left[1 - \exp\left(-\frac{\gamma\tau}{\tau''_R}\right) \right] \right\}. \end{aligned}$$

С граничными условиями для n -го периода:

$$t = \gamma\tau: \theta'_{10} = \theta''_1, \quad t = (1-\gamma)\tau: \theta''_{10} = \theta'_1. \quad (1.31)$$

Верхние индексы – штрих и два штриха – относятся к первой и второй части периода соответственно.

Общая скорость реакции за весь период будет определяться следующим соотношением:

$$\bar{R} = \bar{R}'(1 - \gamma) + \bar{R}''\gamma. \quad (1.32)$$

При достаточно большом числе повторений цикла решения в его пределах становятся идентичными.

На рис. 1.5 показаны значения средней за период скорости получения продукта B в зависимости от концентрации исходного продукта C_A при различных длительностях периода τ и доли периода γ , в течение которого подавался инерт ($C_A = 0$), а также значения стационарной скорости. Как видно из рисунка, средние скорости реакций за цикл значительно превосходят максимальное значение стационарной скорости R_S ($\gamma = 0$).

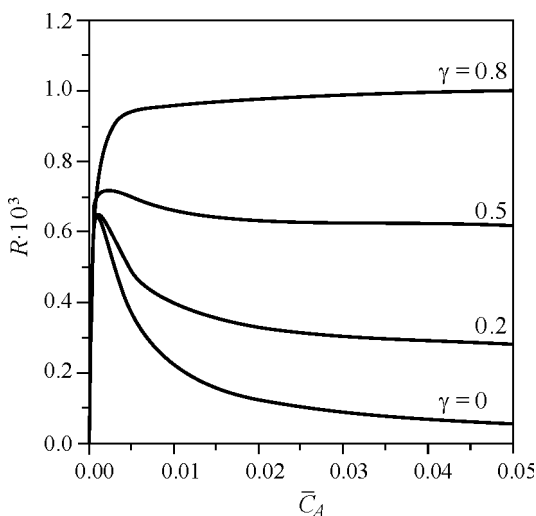


Рис. 1.5. Зависимость средней за период скорости реакции от усредненной концентрации реагента A при различных γ ; $\tau = 1.5$ мин

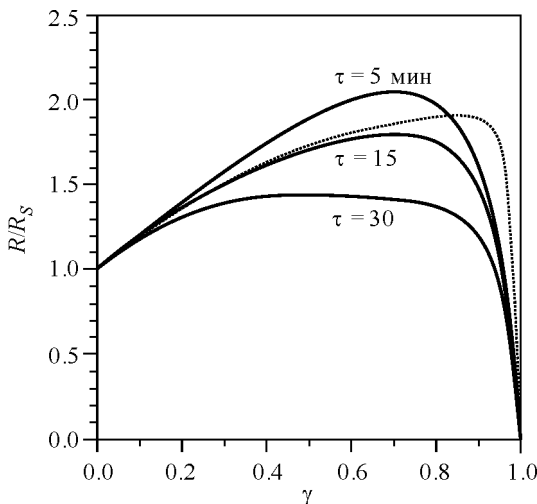


Рис. 1.6. Относительная скорость реакции за период в зависимости от доли второго периода γ при различных τ ; $C_A = 0.005$. Пунктирная линия: $\tau = 15$ мин, $k_1 = 12.5 \text{ с}^{-1}$

Так как предполагается мгновенное достижение адсорбционного равновесия для второго центра, то относительная скорость реакции растет с уменьшением продолжительности периода. В этом случае значение γ , при котором достигается максимальное значение скорости реакции, зависит от константы первой стадии. Так, при $k_1 = 2.5 \text{ с}^{-1}$ наибольшая скорость образования продукта R_{\max} наблюдается при $\gamma = 0.6 \dots 0.8$. С увеличением константы скорости адсорбции реагента на центрах S_1 в пять раз R_{\max} смещается в область более высоких значений γ (рис. 1.6).

Анализ процесса в двухреакторной системе (пространственное регулирование)

Рассмотрим систему, состоящую из двух реакторов. В первый реактор подается реакционная смесь, во второй – инертный газ. Между реакторами осуществляется циркуляция катализатора.

Для простоты будем считать, что в реакторах реализуется режим идеального смешения по газу и катализатору. Тогда стационарные балансовые уравнения по катализатору для двухреакторной системы можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} C_{A,0} - C_A + \alpha' \tau'_g [k_{-2} \theta'_2 - k_2 C_A (1 - \theta'_2) - k_1 \theta'_1] &= 0, \\ u_c (\theta'_1 - \theta''_1) + \alpha' [k_1 C_A (1 - \theta'_1) - k_3 \theta'_1 (1 - \theta'_2)] &= 0, \\ u_c (\theta''_2 - \theta'_2) + \alpha' [k_2 C_A (1 - \theta'_2) - k_{-2} \theta'_2] &= 0, \\ u_c (\theta'_1 - \theta''_1) - (1 - \alpha') k_3 \theta'_1 (1 - \theta''_2) &= 0, \\ u_c (\theta'_2 - \theta''_2) - (1 - \alpha') k_{-2} \theta'_2 &= 0, \end{aligned} \quad (1.33)$$

где u_c – относительная скорость циркуляции катализатора, $u_c = u_s / (V_1 + V_2)$; $\alpha' = V_1 / (V_1 + V_2)$, $\alpha'' = V_2 / (V_1 + V_2)$; V_i – объем катализатора в i -м реакторе; C_A – мольная доля реагента A в реакторе; u_s – объемная скорость циркуляции катализатора; штрих и два штриха соответствуют условиям в первом и во втором реакторе.

Если предположить, что превращение реагента происходит подобно превращению в дифференциальном реакторе, то входные и выходные концентрации должны быть идентичны ($C_A \cong C_{A,0}$).

Общая скорость получения продукта B в двух реакторах задается выражением

$$R_B = \alpha' k_3 \theta'_1 (1 - \theta'_2) + (1 - \alpha') k_3 \theta'_1 (1 - \theta''_2). \quad (1.34)$$

При наличии циркуляции катализатора между реакторами происходит обмен катализатором с различной концентрацией активных центров на его поверхности. На рис. 1.7 и 1.8 представлены результаты расчетов по модели двухреакторной системы (1.33) при $C_A = 0.005$ и тех же значениях кинетических параметров, что и указанных на рис. 1.4, т. е. $k_1 = 2.5 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 10^4 \text{ с}^{-1}$, $K_2 = 450$, $k_3 = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

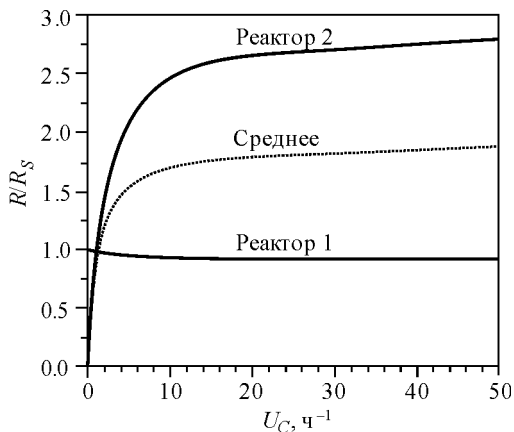


Рис. 1.7. Относительная скорость реакции в первом и втором реакторе в зависимости от кратности циркуляции катализатора: $V_2 / V_1 = 1$, $C_A = 0.005$

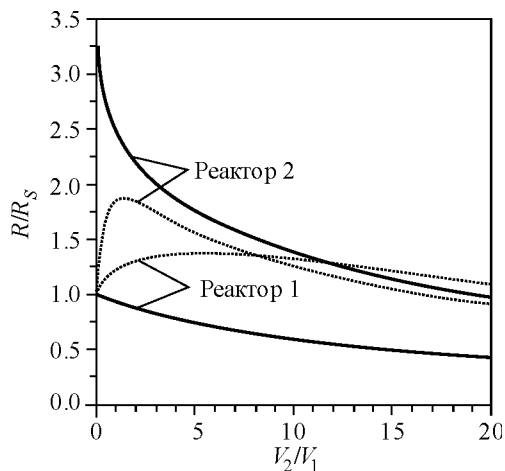


Рис. 1.8. Зависимость относительной скорости реакции в первом и втором реакторе от отношения объемов катализатора в реакторах при $U_c = 10 \text{ ч}^{-1}$ и $C_A = 0.005$. Сплошная линия – вторая стадия в равновесии, пунктирная линия – константа второй стадии $k_{-2} = 2.5 \text{ с}^{-1}$

Увеличение скорости циркуляции U_c ($U_c = u_c \cdot 3600 \text{ ч}^{-1}$) приводит к незначительному уменьшению скорости реакции в первом реакторе (рис. 1.7) за счет уменьшения концентрации адсорбированных комплексов AZ_1 , которые расходуются во втором реакторе. *Под скоростью (кратностью) циркуляции в данном случае понимается отношение объема катализатора, циркулирующего между реакторами в течение часа, к его общему объему, загруженному в оба реактора.*

Существенное увеличение скорости реакции во втором реакторе происходит благодаря поступлению в него катализатора с высоким содержанием адсорбированных комплексов AZ_1 , а также благодаря высокой концентрации центров Z_2 , которая достигается в результате быстрой десорбции исходного реагента.

Другим технологическим параметром, влияющим на скорость реакции, является соотношение объемов катализатора в реакторах. Зависимость относительной скорости реакции от соотношения объемов катализатора показана на рис. 1.8. С уменьшением V_2 / V_1 скорость реакции в первом реакторе возрастает до своего стационарного значения. Во втором реакторе рост скорости реакции связан с тем, что с уменьшением объема катализатора в этом реакторе относительно большее количество катализатора с высоким содержанием комплексов AZ_1 поступает в него из первого реактора.

Таким образом, при малых значениях V_2 / V_1 скорость реакции во втором реакторе не превосходит некоторого максимального значения скорости:

$$R_{\max} \rightarrow (K_2 C_A + 1) R_s, \quad (1.35)$$

так как значение θ_1'' меньше θ_{1s}' , как это следует из третьего уравнения в (1.33), а θ_2'' стремится к нулю при достаточно большой скорости десорбции во второй стадии.

В случае, когда константа десорбции во второй стадии не слишком велика, скорость реакции в обоих реакторах проходит через максимум (пунктирная линия, рис. 1.8), поскольку концентрация активных ком-



плексов в реакторах имеет более сложное поведение в зависимости от изменения соотношения V_2 / V_1 . Константа скорости десорбции второй стадии была выбрана равной константе скорости адсорбции первой стадии (при постоянном значении константы равновесия K_2). Интересным является тот факт, что в этом случае относительная скорость реакции выше стационарного значения не только во втором, но и в первом реакторе. Это обусловлено увеличением концентрации активных центров Z_2 по сравнению с их стационарным значением, соответствующим концентрации C_A .

Заметим, что, несмотря на то что в целом двухреакторная система работает стационарно, катализатор находится в нестационарном состоянии, т. е. $\theta'_1 \neq \theta'_{1S}$ и $\theta'_2 \neq \theta'_{2S}$.

На рис. 1.9 представлена зависимость общей скорости (1.34) в двухреакторной системе от концентрации C_A для различной доли катализатора во втором реакторе. В отличие от стационарного случая в двухреакторной системе с увеличением концентрации реагента общая скорость реакции при $\alpha'' > 0.5$ возрастает с ростом концентрации C_A . Это связано с тем, что центры Z_2 быстро освобождаются в инертной атмосфере, и скорость реакции возрастает. Важным является то, что в нестационарном случае скорость реакции не зависит от концентрации реагента, в то время как в стационарных условиях скорость реакции снижается с увеличением концентрации исходного вещества.

При $\alpha'' = 1$ весь объем катализатора заполняется только инертным газом и продукт не образуется, при $\alpha'' = 0$ работает только первый реактор в стационарном режиме и производительность низкая при высоких концентрациях реагента. Значения стационарной скорости реакции и количества активных комплексов на поверхности катализатора для первого реактора будут определяться следующими соотношениями:

$$R_s = k_3 \theta_1 (1 - \theta_2), \quad \theta_{2s} = \frac{K_2 C_A}{K_2 C_A + 1}, \quad \theta_{1s} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + \frac{k_3}{K_2 C_A + 1}}, \quad (1.36)$$

где $K_2 = k_2 / k_{-2}$ – константа равновесия стадии 2.

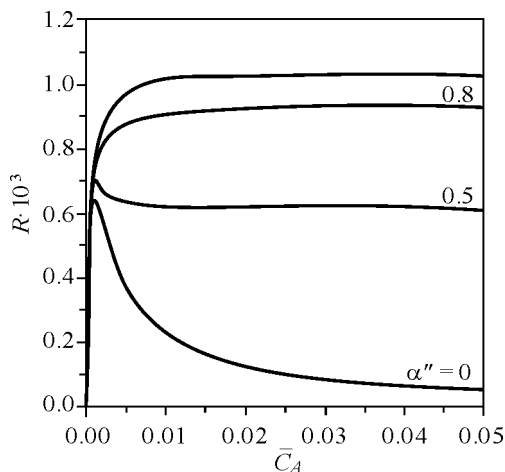


Рис. 1.9. Зависимость средней скорости реакции в двухреакторной системе от усредненной концентрации реагента A при различной доли катализатора (α'') во втором реакторе; $u_c = 50 \text{ ч}^{-1}$, $V_1 = 1$

Как уже отмечалось выше, в соответствии со схемой и кинетикой (1.20) протекает реакция дегидратации этанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так как характерная исходная концентрация углеводородов составляет $0.01 \dots 0.03 \%$, из данных рис. 1.9 следует, что скорость реакции при ее проведении в нестационарных условиях в ~ 10 раз выше, чем в стационарном случае.

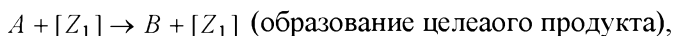
Таким образом, показано, что посредством регулирования состояния катализатора значение средней скорости реакции можно повысить почти на порядок по сравнению с максимальным значением в стационарных условиях. Причиной этого является быстрая десорбция реагента с блокируемого активного центра Z_2 после переключения потока на инертный газ. Причем рост скорости реакции в нестационарном случае наблюдается практически во всем диапазоне концентраций, в то время как при стационарном протекании процесса скорость реакции при достижении максимума в области низких концентраций резко падает при увеличении \bar{C}_A .



Основными технологическими параметрами, контролирующими ход реакции, являются длительность периода τ и доля периода γ , в течение которого происходит продувка реактора инертном. В обоих случаях максимальная интенсивность протекания реакции наблюдается в области высоких значений γ и растет с уменьшением τ .

1.4.2. Модель селективной реакции со взаимным переходом активных центров

Рассмотрим модель, которая включает в себя два типа активных центров Z_1 и Z_2 . На одних центрах происходит образование целевого продукта B , а на другом – побочного продукта C . Под воздействием реакционной среды центры могут обратимо переходить (модифицироваться) друг в друга. В простейшем случае схему можно записать следующим образом [83]:



Условие нормировки центров: $[Z_1] + [Z_2] = 1$.

Тогда уравнения скоростей стадий запишем в виде

$$r_1 = k_1 C_A \theta, \quad r_2 = k_2 C_A (1 - \theta), \quad r_3 = k_3 \theta - k_4 (1 - \theta), \quad (1.37)$$

где C_A – мольная доля реагента A в смеси; θ – доля центров $[Z_1]$, на которых образуется целевой продукт, на $[Z_2]$ – побочный; $k_i = k_{0i} \exp(-E_i / RT)$ – константы скоростей стадий, с^{-1} ; E_i – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Стадии взаимного перехода центров Z_1 в Z_2 не входят в основные каталитические циклы и являются по отношению к ним так называемыми сторонними процессами, которые обусловлены модифицирующим

влиянием окружающей реакционной среды на катализатор. Сторонние процессы могут протекать намного медленнее стадий катализа. Именно они и являются одной из причин медленного изменения скоростей реакций после скачкообразного изменения реакционных условий.

Данная модель отражает факт перехода активных центров под воздействием реакционных условий. В частности, она является упрощенным вариантом механизма протекания реакции окисления *о*-ксилола во фталевый ангидрид на оксидном V-Ti катализаторе, которая будет рассмотрена далее в разделе 2.1.3. Взаимный переход активных центров при протекании данной реакции был обусловлен воздействием температуры.

Далее для более наглядной интерпретации результатов энергии активации стадий выбраны таким образом, чтобы при стационарном протекании реакции селективность по целевому продукту *B* не зависела от температуры (рис. 1.10). Как видно из рисунка, доля центров Z_1 падает с увеличением температуры. Однако селективность остается постоянной, так как уменьшение доли центров θ компенсируется увеличением отношения константы скорости реакции, протекающей в первой стадии, к константе во второй стадии.

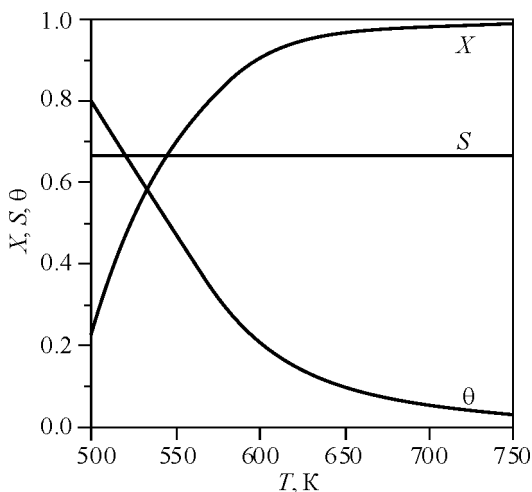


Рис. 1.10. Зависимость конверсии X , селективности S и θ от температуры



На основании данной кинетической модели будет проведен анализ влияния различных параметров (таких как температура, концентрация реагентов, период вынужденных колебаний и других параметров) на скорость реакции при пространственном и временном регулировании состояния катализатора.

Анализ процесса с периодическим воздействием (временное регулирование)

Аналогично рассмотренному выше случаю временного регулирования протекания реакции согласно механизму с блокировкой реагентом активного центра (см. подразд. 1.4.1) концентрация на входе в реактор меняется ступенчатым образом между отличным от нуля значением C_A и нулевым значением. Одновременно изменяется и температура в реакторе между T' и T'' , как показано на рис. 1.3. Динамическое изменение доли центров Z_1 при ступенчатом изменении температуры может быть описано следующим уравнением:

$$\frac{d\theta}{dt} = -r_3 = r_4(1 - \theta) - k_3\theta, \quad t = 0: \theta = \theta_0. \quad (1.38)$$

После интегрирования мы получаем выражение для доли поверхности катализатора, занятой центрами Z_1 :

$$\theta(t) = \theta_S + (\theta_0 - \theta_S) \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right), \quad (1.39)$$

где время релаксации τ_R и стационарная концентрация θ_S определяются следующим образом:

$$\tau_R = \frac{1}{k_1 + k_2}, \quad \theta_S = \frac{1}{1 + k_3 / k_4}.$$

«Мгновенная» селективность по отношению к целевому продукту B определяется как отношение его скорости образования к скорости расходования реагента A :

$$S = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right)}. \quad (1.40)$$

После подстановки θ_s в уравнение (1.28) получим следующее уравнение для селективности по продукту B в стационарном режиме:

$$S_s = \left(1 + \frac{k_2(T)k_3(T)}{k_1(T)k_4(T)} \right)^{-1}. \quad (1.41)$$

В стационарных условиях, как следует из (1.41), селективность не зависит от концентрации реагентов и температуры реакций для случая, когда выполняется соотношение для энергии активации стадий $E_2 + E_3 - E_1 - E_4 = 0$. При $\Delta E > 0$ селективность убывает, а при $\Delta E < 0$ она возрастает с ростом температуры T_1 . Для кинетических параметров, приведенных в табл. 1.3, получается следующее значение стационарной селективности $S_s = 0.667$. Эта величина не зависит от условий при стационарном протекании реакции (см. рис. 1.10).

Таблица 1.3

Значения кинетических параметров кинетической модели II

i	k_i (500 K), с^{-1}	E_i , ккал/моль
1	0.1	30
2	0.2	15
3	0.25×10^{-4}	20
4	1.0×10^{-4}	5

Подставляя (1.39) в (1.40), получаем следующее выражение для селективности как функцию времени, которая позволяет предсказать изменение селективности при ступенчатом изменении температуры в зоне реакции:

$$S(t) = \frac{\theta_S \exp(t / \tau_R) + (\theta_0 - \theta_S)}{[K(1 - \theta_S) + \theta_S] \exp(t / \tau_R) + (1 - \theta_S)(1 - K)}, \quad (1.40)$$

где $K = k_2 / k_1$.

На рис. 1.11 показано изменение селективности S и концентрации активных комплексов θ после скачкообразного увеличения температуры от T'' до T' при длительности периода, равного 10 мин. После этого времени температура меняется снова на T'' . При низкой температуре концентрация центров Z_1 высокая, поэтому повышение темпера-



туры влечет за собой резкое увеличение скорости реакции получения продукта B и возрастанию селективности по этому продукту с 66.7 до 98 % при температуре $T' = 650$ К. Вместе с тем центры Z_1 превращаются в центры Z_2 , в результате чего селективность убывает. При уменьшении температуры реакции центры Z_2 переходят в центры Z_1 , и их доля увеличивается.

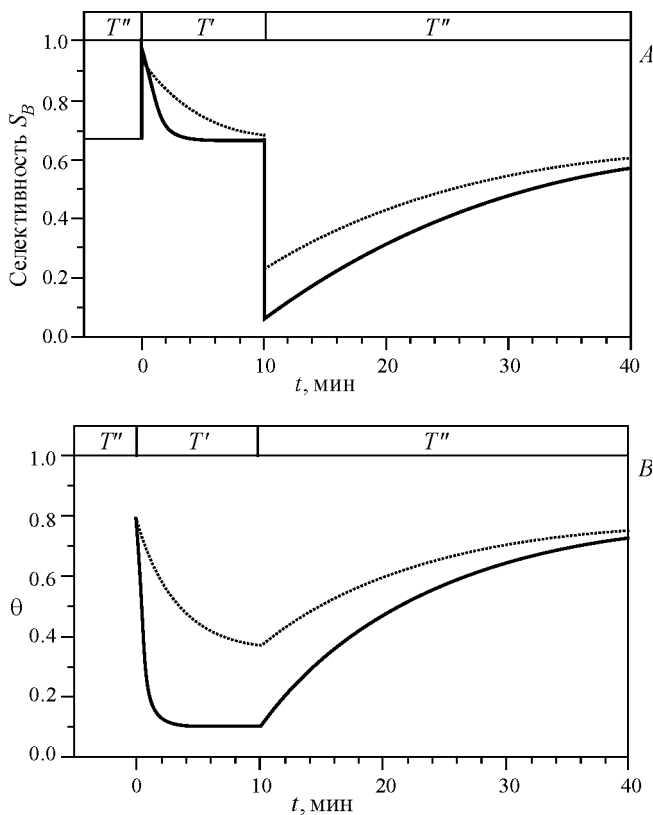


Рис. 1.11. Динамика изменения селективности (А) и концентрации активных комплексов (В) при периодическом изменении температуры. Сплошная линия – $T' = 650$ К, $T'' = 500$ К; пунктирная линия – $T' = 575$ К, $T'' = 500$ К

Скорость превращения центров и, следовательно, время переходного периода зависят от времени релаксации τ_R , которое меньше при высоких температурах. Поэтому время, необходимое для регенерации центров Z_1 до достаточно высоких концентраций при низкой температуре T'' , будет больше.

Поскольку при низкой температуре T'' селективность невысокая, то для ее увеличения, необходимо прекратить подачу реагента в реактор на это время, т. е. следует менять температуру и входную концентрацию реагента синхронно, как это показано на рис. 1.3.

Чтобы получить среднюю селективность при периодическом режиме управления, уравнение (1.42) проинтегрируем в первой части периода $[0, (1 - \gamma)\tau]$ и получим:

$$\bar{S}_B = \frac{\tau'_R}{(1 - \gamma)} \left(\frac{\theta_S}{L} - \frac{\theta_0 - \theta_S}{M} \right) \ln \frac{L \exp\left(\frac{(1 - \gamma)\tau}{\tau'_R}\right) + M}{L + M} + \frac{\theta_0 - \theta_S}{M}, \quad (1.43)$$

где $L = k_2 / k_1(1 - \theta_s) + \theta_s$; $M = (\theta_0 - \theta_s)(1 - k_2 / k_1)$.

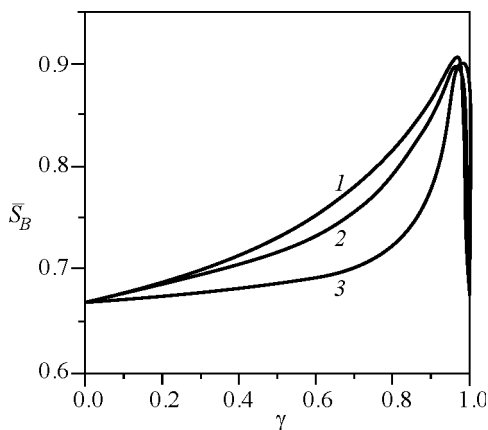


Рис. 1.12. Изменение селективности в первой части периода в зависимости от доли второго периода:

1 – $\tau = 15$ мин, $T = 575$ К, $T'' = 500$ К, 2 – $\tau = 30$ мин, $T = 575$ К, $T'' = 500$ К, 3 – $\tau = 30$ мин, $T = 650$ К, $T'' = 500$ К



Через достаточно большое число циклов результаты в пределах периода цикла становятся идентичными, вследствие чего устанавливается среднее значение селективности (\bar{S}_B), которое можно вычислить по формуле (1.43). На рис. 1.12 приведено значение \bar{S}_B как функции параметра соотношения частей периода γ для различных значений периода и температуры T' .

При $\gamma \rightarrow 0$ и $\gamma \rightarrow 1$ селективность стремится к значению 66.7 % в стационарном режиме. Средняя селективность, начиная со значения при $\gamma = 0$, увеличивается с ростом γ до максимальной величины 90 % при $\gamma = 0.95$, после чего резко падает до стационарного значения при $\gamma = 1$. В результате для рассмотренного набора параметров получено увеличение селективности на 23 % при нестационарном протекании реакции в периодическом режиме по сравнению со стационарным режимом.

Анализ процесса в двухреакторной системе (пространственное регулирование)

В двухреакторной системе реагент A поступает только в первый реактор, работающий при температуре T' . Второй реактор, работающий при более низкой температуре, служит для регенерации катализатора, в котором центры Z_2 переходят в Z_1 . Между двумя реакторами постоянно циркулирует катализатор, который находится в нестационарном состоянии по отношению к условиям в реакционных зонах.

В обоих реакторах предполагается идеальное перемешивание газа и катализатора. В стационарных условиях получим следующие материальные балансы в газовой фазе и по катализатору согласно схеме со взаимным переходом активных центров и соответствующих уравнений скоростей стадий (1.37):

$$\begin{aligned} C_A^0 - C_A - \tau' \alpha [k_1(T')C_A\theta' + k_2(T')C_A(1 - \theta')] &= 0, \\ u_c(\theta'' - \theta') - \alpha'[k_3(T')\theta' - k_4(T')(1 - \theta')] &= 0, \\ u_c(\theta' - \theta'') - \alpha'[k_3(T'')\theta'' - k_4(T'')(1 - \theta'')] &= 0. \end{aligned} \quad (1.44)$$

При решении уравнений системы (1.44) для концентрации центров парциального окисления Z_1 для двух реакторов получим следующие функции:

$$\theta' = \{\alpha' k_4(T') [u_c + \alpha'' [k_3(T'') + k_4(T'')]] - u_c \alpha'' k_4(T'')\} / s, \quad (1.45)$$

$$\theta'' = \{\alpha'' k_4(T'') [u_c + \alpha' [k_3(T') + k_4(T')]] - u_c \alpha' k_4(T')\} / s, \quad (1.46)$$

где $\sigma = -u_c^2 + \{u_c + \alpha' [k_3(T') + k_4(T')]\} \{u_c + \alpha'' [k_3(T'') + k_4(T'')]\}$.

Определим селективность реакции по отношению к целевому продукту на выходе из первого реактора как отношение скорости первой стадии к сумме скоростей первой и третьей стадии. Подставив θ' из (1.45) в уравнение для расчета селективности, получим следующее выражение:

$$S = [1 + (1/\theta' - 1)k_2(T_1)/k_1(T_1)]^{-1}. \quad (1.47)$$

Конверсия исходного вещества A определяется из первого уравнения системы (1.44) и соотношений (1.45) и (1.46):

$$X = 1 - \{1 + \tau_1 \alpha [k_1(T')\theta' + k_2(T'')(1 - \theta')]\}^{-1}. \quad (1.48)$$

Рассмотрим случаи нулевой, конечной и бесконечной скорости циркуляции катализатора между реакторами.

1. В случае отсутствия циркуляции катализатора между реакторами ($u_c = 0$) концентрация центров парциального окисления в каждом реакторе находится из равенства $k_3(T')\theta - k_4(T'')(1 - \theta) = 0$, тогда получим соотношение

$$\theta = \left(1 + \frac{k_3(T')}{k_4(T'')}\right)^{-1}. \quad (1.49)$$

При $E_3 > E_4$ значение θ уменьшается с ростом температуры. Подставив (1.49) в (1.47), получим следующую формулу для селективности на выходе из первого реактора:

$$S = \left(1 + \frac{k_2(T_1)k_3(T_1)}{k_1(T_1)k_4(T_1)}\right)^{-1}. \quad (1.50)$$



Заметим, что селективность (S) не зависит от концентрации исходных реагентов, так как скорости соответствующих стадий описываются уравнениями первого порядка по исходному реагенту, а также она не зависит от температуры (рис. 1.10), поскольку для энергий активации стадий выполняется соотношение $E_2 + E_3 - E_1 - E_4 = 0$. Подставив в формулу (1.50) значение параметров (см. табл. 1.3), получим стационарное значение селективности, равное 0.667.

Одним из способов повышения селективности реакции, как следует из формулы (1.47), может служить подача в реактор катализатора, содержащего повышенную долю активных центров $Z_1(\theta)$. Из формулы (1.49) следует, что при $E_3 > E_4$ с уменьшением температуры значение θ будет возрастать. Следовательно, для увеличения доли центров парциального окисления катализатор перед подачей в зону реакции необходимо выдержать при более низкой температуре.

2. Рассмотрим далее случай конечной скорости циркуляции катализатора между реакторами ($u_c > 0$). При наличии циркуляции катализатора селективность на выходе из первого реактора будет зависеть как от температуры в нем, так и от температуры во втором реакторе, где происходит подготовка высокоселективного состояния катализатора.

На рис. 1.13 пунктирная линия соответствует оптимальной температуре в первом реакторе, при которой достигается максимальный выход целевого продукта B при каждой заданной температуре T'' во втором реакторе. Кроме того, показано изменение селективности и конверсии на выходе из первого реактора при оптимальной температуре в зависимости от температуры во втором реакторе.

Из данных рис. 1.13 следует, что при оптимальной температуре T'' селективность по целевому продукту B достигает величины 86 %. Это почти на 20 % превышает ее при отсутствии циркуляции катализатора ($u_c = 0$), стационарное значение которой равно 66.7 %.

Другим параметром, влияющим на селективность, является соотношение объемов катализатора в реакторах (рис. 1.14). Увеличение объема катализатора во втором реакторе, в котором происходит его предварительная подготовка, приводит к повышению доли центров парциального окисления в первом реакторе и, как следствие, к увеличению селективности по продукту B .

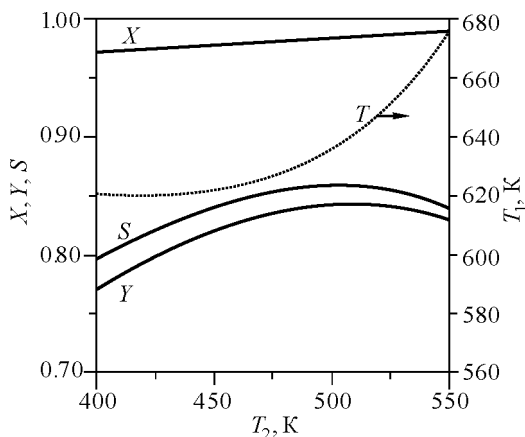


Рис. 1.13. Зависимость конверсии (X), селективности (S) и выхода ($Y = S \cdot X$) в первом реакторе от температуры во втором реакторе при $\tau_1 = 1$ с, $V_2 / V_1 = 10$, $u_c = 10$ ч⁻¹

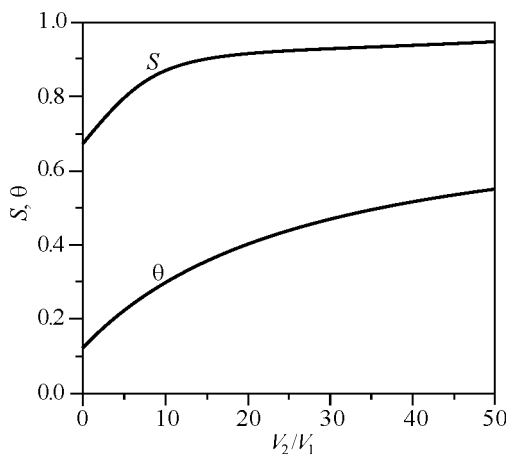


Рис. 1.14. Зависимость конверсии (X), селективности (S) и выхода ($Y = S \cdot X$) в первом реакторе от соотношения V_2 / V_1 при $\tau_1 = 1$ с, $u_c = 10$ ч⁻¹



Следует заметить, что увеличение соотношения в данном случае V_2/V_1 приводит к повышению степени переработки исходного сырья в целевой продукт B , но при этом снижается производительность в расчете на весь объем катализатора, содержащегося в обоих реакторах. Поэтому при оптимизации параметров процесса необходимо учитывать стоимость катализатора, сырья и затраты на стадии его переработки.

Повышение селективности S_B происходит также и при увеличении кратности циркуляции u_c . Причем достаточно быстрый рост наблюдается до $u_c = 3 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 1.15).

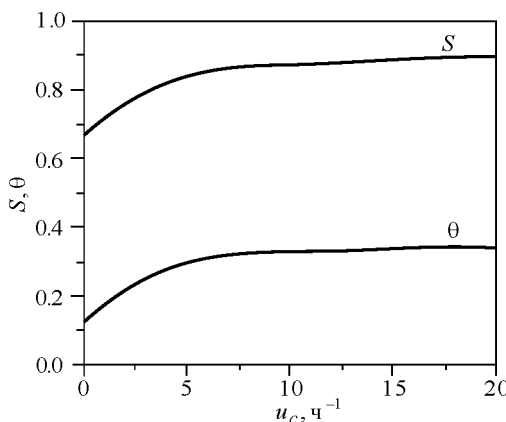


Рис. 1.15. Изменение S и θ на выходе из первого реактора в зависимости от кратности циркуляции катализатора u_c при $\tau_1 = 1 \text{ с}$, $V_2/V_1 = 10$, $T' = 640 \text{ K}$, $T'' = 500 \text{ K}$

3. Увеличение кратности циркуляции катализатора заставляет сближаться значения θ' и θ'' до их совпадения при $u_c \rightarrow \infty$. В этом случае из формул (1.45) и (1.46) можно получить формулу для расчета предельной (асимптотической) величины для θ' и θ'' , которая имеет следующий вид:

$$\theta_{\lim} = [\alpha' k_4(T') + \alpha'' k_4(T'')] \times$$

$$\times \{ \alpha' [k_3(T') + k_4(T')] + \alpha'' [k_3(T'') + k_4(T'')] \}^{-1}. \quad (1.51)$$

Подставив (1.51) в (1.47), получим следующую формулу для вычисления селективности на выходе из первого реактора:

$$S_{\text{lim}} = \left(1 + \frac{k_2(T')k_3(T')}{k_1(T')k_4(T')} \varphi \right)^{-1}, \quad (1.52)$$

где

$$\varphi = \left(1 + \frac{\alpha'' k_3(T'')}{\alpha' k_3(T')} \right) \left(1 + \frac{\alpha'' k_4(T'')}{\alpha' k_4(T')} \right)^{-1}. \quad (1.53)$$

Формула (1.52) для $u_c \rightarrow \infty$ отличается от формулы расчета селективности (1.50) для $u_c = 0$ множителем φ во втором слагаемом.

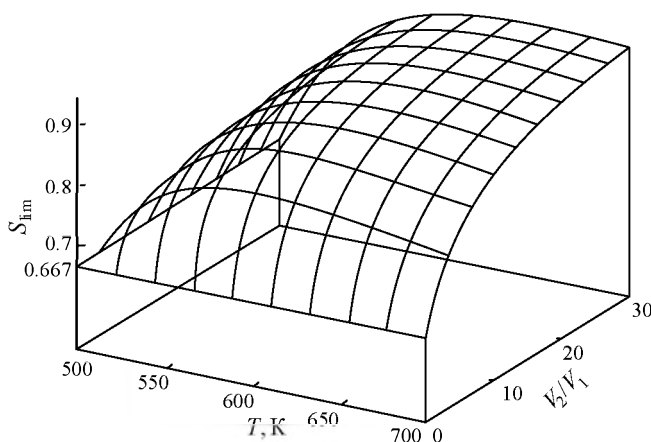


Рис. 1.16. Изменение селективности (S) в зависимости от температуры в зоне реакции и отношения V_2 / V_1 ;
 $T'' = 500 \text{ K}$, $u_c \rightarrow \infty$

Из выражения (1.53) следует, что неравенство $\varphi < 1$ выполняется при условии $E_3 > E_4$ и $T' > T''$. В этом случае значение селективности S при $u_c \rightarrow \infty$ будет выше полученного при $u_c = 0$. На рис. 1.16



показано изменение селективности в зависимости от температуры в зоне реакции T' и отношения V_2 / V_1 при $T'' = 500$ К. Из рисунка видно, что селективность монотонно возрастает с ростом отношения V_2 / V_1 , а зависимость от температуры T' имеет экстремальный характер. Из приведенных выше формул (1.51)–(1.53) для $u_c \rightarrow \infty$ можно получить верхнюю оценку возможного выигрыша в селективности при циркуляции катализатора.

Таким образом, анализ пространственного и временного управления реакцией, сделанный на основе модели с переходом активных центров одного типа в другой под воздействием температуры, показал, что проведение реакции в нестационарных условиях позволяет увеличить селективность по целевому продукту с 66.7 до 90 %. Основными параметрами, регулирующими селективность реакции при временном регулировании, как уже отмечалось выше, является длительность периода τ и доля периода γ , в течение которого катализатор находится в области более низких температур. При пространственном регулировании основное влияние оказывает скорость циркуляции катализатора (u_c) и соотношение их объемов (V_2 / V_1), которые определяются медленными стадиями взаимного перехода активных центров.

1.4.3. Модель реакции селективного окисления углеводородов

Процессы парциального (селективного) окисления углеводородов занимают значительное место в химической промышленности. Эффективность этих процессов определяется в основном селективностью по целевому продукту, которая для различных реакций колеблется от 60 до 90 %. От 10 до 40 % сырья необратимо превращается в окислы углерода и другие вредные вещества, усложняющие отделение основного продукта и требующие дополнительных затрат на их обезвреживание. Так как стоимость сырья входит значительной долей в себестоимость целевых продуктов, повышение селективности процессов парциального окисления углеводородов является важной практической задачей. Селективность реакции является следствием состояния катализатора, которое формируется под воздействием реакционной среды.

Многочисленные исследования показывают, что реакции парциального окисления протекают по окислительно-восстановительному механизму (см. подразд. 1.2.3). Катализаторы, на которых осуществляются реакции, представляют собой сложные системы оксидов. Как правило, парциальное и глубокое окисление углеводородов происходит на разных типах центров.

В работах [90–93] на основании экспериментальных данных установлено, что за глубокое окисление отвечает кислород поверхности катализатора с низкой энергией связи, и, наоборот, селективные катализаторы характеризуются повышенной энергией связи кислорода. Действительно, по мере удаления с поверхности катализатора слабо связанного кислорода селективность существенно растет для многих реакций окисления углеводородов. Согласно данным работы [94] на поверхности катализатора в условиях реакции могут присутствовать высокореакционные формы кислорода (электрофильный кислород), ответственные исключительно за глубокое окисление углеводородов и нуклеофильный кислород решетки катализатора, который участвует в основном в мягком окислении.

Для оксидных систем в зависимости от условий возможно образование различных фаз. В работе [95] наблюдали, что в реакции окислительного дегидрирования бутилена на Fe-оксидном катализаторе при малых концентрациях кислорода устойчивой является фаза Fe_3O_4 , обладающая повышенной селективностью. При большом избытке кислорода катализатор находится в виде фазы Fe_2O_3 с очень низкой селективностью. В реакции окисления пропилена в акролеин наблюдали фазовые переходы Cu-оксидного катализатора с изменением селективности [96]. В работе [97] отмечен обусловленный фазовыми превращениями гистерезис активности и селективности при окислении пропилена на Cu-Mo-оксидном катализаторе. Время перехода между состояниями катализатора с разной активностью составило от десятков минут до нескольких часов.

Данные литературных источников свидетельствуют о том, что под влиянием реакционной среды устанавливаются состояния катализатора с различной селективностью. Следует заметить, что переходы из одного состояния в другое обратимы. Эти переходы могут определять-

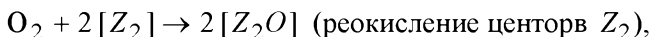
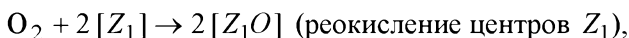
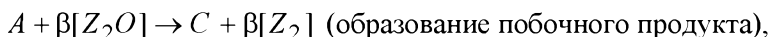
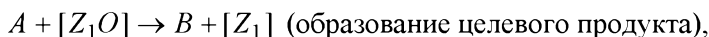


ся сторонними процессами. При этом состояния катализатора, сформировавшиеся при одних условиях, сохраняются достаточно длительное время при переходе к другим условиям. В стационарных условиях сторонние процессы находятся в равновесии. В нестационарных условиях медленные сторонние процессы могут быть использованы для регулирования состояния катализатора.

Рассмотрим модельную (концептуальную) схему двухмаршрутной реакции окисления углеводорода, протекающей по окислительно-восстановительному механизму. Предположим, что реакции глубокого и парциального окисления осуществляются на разных активных центрах. Реакция состоит из двух каталитических циклов:

- реакция парциального окисления, протекающая на активных центрах Z_1O и Z_1 ;
- реакция полного окисления, протекающая на активных центрах Z_2O и Z_2 , и стадий реокисления восстановленных центров кислородом газовой фазы.

Концептуальную модель реакций селективного окисления углеводородов можно записать в следующем виде:



где A – исходный реагент; B – целевой продукт парциального окисления; C – продукт глубокого окисления (CO , CO_2); β – отношение стехиометрических коэффициентов расходования кислорода на глубокое и парциальное окисление.

Отличим такой схемы от схемы селективной реакции, рассмотренной в разделе 1.4.2, является то, что отсутствует переход между центрами, в данном случае парциального и глубокого окисления.

Уравнения скоростей стадий запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_A \theta_1, & r_2 &= k_2 C_A \theta_2, \\ r_3 &= k_3 C_{O_2} (1 - \theta_1), & r_4 &= k_3 C_{O_2} (1 - \theta_2), \end{aligned} \quad (1.54)$$

где C_A , C_{O_2} – мольные доли реагента A и кислорода O_2 соответственно; θ_i – мольная доля i -го адсорбированного компонента ($\theta_1 = [Z_1O] / ([Z_1O] + [Z_1])$, $\theta_2 = [Z_2O] / ([Z_2O] + [Z_2])$).

Для анализа протекания процесса в слое катализатора бралась модель идеального смешения (CSTR) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} &= \frac{1}{\tau} (C_i^f - C_i) + \sum_{k=1}^{Nr} \nu_{ki} r_k(C, \theta), \\ \frac{d\theta_j}{dt} &= \sum_{k=1}^{Nr} \nu_{kj} r_k(C, \theta), \\ t = 0: C_i &= C_i^0, \theta_j = \theta_j^0, i = \overline{1, N_g}, j = \overline{1, N_d}, \end{aligned} \quad (1.55)$$

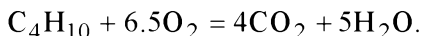
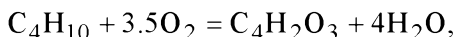
где τ – время контакта газа в реакторе; t – время; C_i^f , C_j – мольная доля j -го компонента в газовой фазе на входе в реактор и в реакторе соответственно; ν_{ki} – стехиометрический коэффициент.

Результаты расчетов представлены на рис. 1.17. Расчеты проведены при следующих значениях параметров: $\tau = 1$ с, $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.2$, $k_3 = 1$, $k_4 = 1$. Значения констант кинетических моделей выбирались (задавались) таким образом, чтобы времена релаксации каталитической стадии рассматриваемых моделей были сопоставимы.

На рис. 1.17, *a* приведены расчетные данные по изменению селективности реакций при взаимодействии реагента с предварительно окисленной поверхностью катализатора. Пунктирная линия (ss) соответствует стационарной селективности по целевому продукту. Расчеты



выполнены при различном соотношении стехиометрических коэффициентов расходования кислорода на глубокое и парциальное окисление (β). Например, в широко известной реакции окисления бутана (C_4H_{10}) в малеиновый ангидрид ($C_4H_2O_3$) [63]:



Значение коэффициента $\beta = 6.5/3.5 = \sim 2$. Величина β для некоторых реакций, которые будут рассмотрены далее, приведены в табл. 1.4.

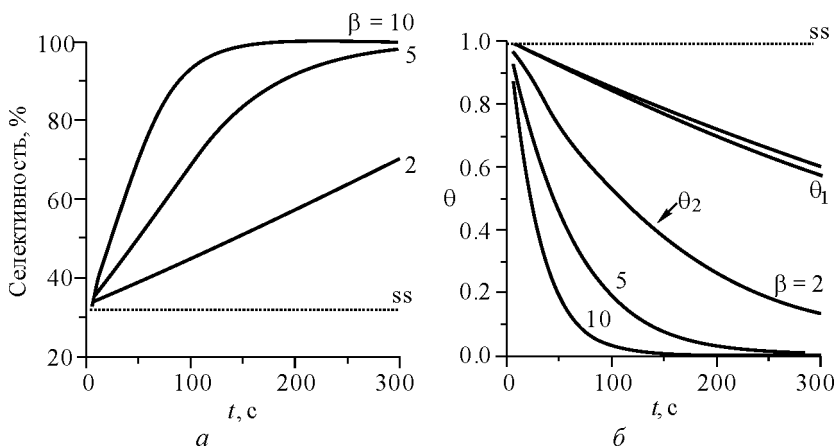


Рис. 1.17. Изменение селективности и концентрации активных центров на поверхности катализатора при взаимодействии реагента с предварительно окисленной поверхностью катализатора

Из рис. 1.17, а следует, что селективность реакций при их проведении в анаэробных условиях (при отсутствии кислорода в газовой фазе) существенно выше, чем в присутствии кислорода. Реакция осуществляется за счет кислорода катализатора. Динамика увеличения селективности зависит от величины β : чем выше его значение, тем быстрее растет селективность.

Таблица 1.4

Отношение стехиометрических коэффициентов расхода кислорода на глубокое и парциальное окисление (β) в некоторых реакциях

Реакция	β
Окисление бутана в малеиновый ангидрид	~ 2
Окисление о-ксилола во фталевый ангидрид	~ 3
Окисление толуола в бензойную кислоту	6
Окислительное дегидрирование бутана в дивинил	6.5
Окисление толуола в бензальдегид	9

Так как селективность по целевому продукту B определяется соотношением $S = r_1 / (r_1 + r_2)$, то, подставив в эту формулу выражения для скоростей реакций из (1.54), получим:

$$S = \frac{1}{1 + \frac{k_2 \theta_2}{k_1 \theta_1}}. \quad (1.56)$$

Согласно (1.56) селективность зависит от соотношения констант скоростей стадий восстановления катализатора и концентраций активных комплексов. В стационарных условиях при достаточно высокой скорости реокисления поверхности концентрация θ_i равна 1, поскольку центры будут реокисляться кислородом газовой фазы. Следовательно, селективность не будет зависеть от β . В условиях отсутствия кислорода в газовой фазе центры Z_iO будут восстанавливаться реагентом и их концентрация будет снижаться с течением времени. Поскольку, как правило, в реакциях парциального окисления углеводородов расходование кислорода на селективное окисление ниже, чем на глубокое (табл. 1.4), концентрация θ_2 , отвечающая за глубокое окисление, будет снижаться быстрее, чем концентрация θ_1 , причем это снижение прямо пропорционально величине β (рис. 1.17, б). Это означает, что θ_2 стремится к нулю быстрее, чем θ_1 . В этом случае согласно формуле (1.56) селективность будет расти от стационарного значения



до 100 %. Скорость роста зависит от соотношения стехиометрических коэффициентов расходования кислорода на глубокое и парциальное окисление.

Таким образом, одним из основных факторов, влияющих на увеличение селективности в процессах парциального окисления углеводородов, является наличие на поверхности катализатора двух типов центров, на одних из которых протекают реакции селективного окисления, на других – глубокого окисления. Разделение процесса на стадии восстановления и окисления поверхности катализатора позволяет в общем случае контролировать степень окисления катализатора по различным типам активных центров, т. е. управлять протеканием реакции посредством пространственного или временного регулирования. Поэтому при образовании продукта на первой стадии (стадия восстановления катализатора) соотношение скоростей селективного и глубокого окисления может быть смещено в сторону селективного окисления, что невозможно осуществить при протекании процесса в стационарном случае при совместной подаче реагентов – углеводорода и кислорода, поскольку восстановленные центры глубокого окисления будут реокисляться за счет участия кислорода газовой фазы. Так как наличие двух типов центров достаточно характерно для реакций окисления углеводородов, можно предположить, что *все реакции класса «парциальное окисление углеводородов» могут иметь выигрыш в селективности при их проведении в нестационарных условиях по сравнению со стационарными*. Выигрыш будет больше для реакций, в которых выше соотношение стехиометрических коэффициентов расходования кислорода на глубокое и парциальное окисление.

1.4.4. Модель с дезактивацией активных центров

Дезактивация катализаторов – это снижение их активности и селективности в ходе каталитического процесса. Чаще всего ее причина связана с блокировкой активных центров в результате образования прочно адсорбированных коксоподобных структур или с фазовыми переходами активного компонента. Эти процессы протекают постоянно во времени, но являются обратимыми. Дезактивации подвержены в той или иной мере все катализаторы, так как причины ее заложены в самой природе катализа. Для практики важно, с какой скоростью про-

исходит дезактивация и какие технологические параметры на нее влияют, чтобы попытаться ее замедлить.

Модель селективной реакции, протекающей на двух типах центров и сопровождающейся дезактивацией катализатора, можно представить в следующем виде:

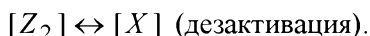
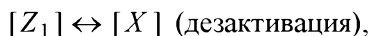


Схема отражает тот факт, что образование, продуктов реакции B и C идет на разных центрах Z_1 и Z_2 , которые в процессе реакции переходят в неактивное состояние X . Для восстановления активности центров необходимы специальные мероприятия (регенерация).

Другим важным вопросом с практической точки зрения является определение уровня дезактивации катализатора, при котором следует остановить синтез и проводить его регенерацию, т. е. определить межрегенерационный пробег, при котором достигается максимальная производительность катализатора.

Следовательно, в данном случае управление каталитическим процессом заключается в поддержании катализатора в более активном состоянии посредством периодической регенерации. Межрегенерационный пробег катализатора можно определить в результате оптимизации цикла «синтез + регенерация».

Анализ факторов, влияющих на эффективность проведения процесса при нестационарном состоянии катализатора, на примере исследования концептуальных моделей позволил выделить класс химических реакций, для которых может быть предсказано увеличение эффективности процесса при его проведении в нестационарных условиях. Модели представлены в табл. 1.5. Механизмы записаны в единообразном виде (A – реагент, B – целевой продукт реакции, C – побочный продукт реакции, Z_i – активные центры, X – дезактивированный центр).



Таблица 1.5

**Классификация моделей и кинетические факторы (особенности),
влияющие на увеличение эффективности протекания процесса
при нестационарном состоянии катализатора**

Тип механизма	Кинетическая модель	Кинетические факторы	Эффект при проведении в нестационарных условиях
I	1. $A + [Z_1] \rightarrow [AZ_1]$ – активация 2. $A + [Z_2] \leftrightarrow [AZ_2]$ – блокировка 3. $[AZ_1] + [Z_2] \rightarrow B + [Z_1] + [Z_2]$ – реакция	Блокировка реагентом одного из центров, участвующего в реакции	Увеличение скорости реакции в несколько раз
II	1. $A + [Z_1] \rightarrow B + [Z_1]$ 2. $A + [Z_2] \rightarrow C + [Z_2]$ 3. $[Z_1] \leftrightarrow [Z_2]$	Взаимный переход центров под воздействием реакционной среды	Увеличение селективности с 67 до 90 %
III	1. $A + [Z_1O] \rightarrow B + [Z_1]$ 2. $A + \beta [Z_2O] \rightarrow C + \beta [Z_2]$ 3. $O_2 + 2 [Z_1] \rightarrow 2 [Z_1O]$ 4. $O_2 + 2 [Z_2] \rightarrow 2 [Z_2O]$	Наличие двух центров – селективного и глубокого окисления	Увеличение селективности стационарной до 100 %
IV	1. $A + [Z_1] \rightarrow B + [Z_1]$ 2. $A + [Z_2] \rightarrow C + [Z_2]$ 3. $[Z_1] \leftrightarrow [X]$ 4. $[Z_2] \leftrightarrow [X]$	Обратимая дезактивация центров (отложение кокса, кристаллизация активного компонента)	Увеличение активности и селективности



Таким образом, *необходимым* условием для формирования высоко-селективного/активного состояния катализатора является наличие двух типов центров на поверхности катализатора, *достаточным* условием – наличие одного из следующих кинетических или физических факторов (табл. 1.5): блокировка центров за счет обратимой адсорбции одного из реагентов (модель I), взаимный переход центров под воздействием реакционной среды (модель II), протекание каждой из реакций на своем типе центров (модель III – селективное окисление), обратимая дезактивация катализатора (модель IV).

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКОЙ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

2.1. ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ В РЕАКТОРЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ (КС) КАТАЛИЗАТОРА

Промышленное использование реакторов с кипящим (псевдоожиженным) слоем катализатора имеет более чем пятидесятилетнюю историю. За это время было выполнено большое число исследований, касающихся практически всех аспектов их разработки и применения [98–101]. Наиболее важные преимущества реакторов с кипящим слоем связаны с тем фактором, что твердые частицы катализатора находятся в непрерывном движении и хорошо перемешиваются, что исключает появление температурных неоднородностей. К другим преимуществам следует отнести простоту конструкции реактора большого масштаба, легкость ввода и вывода частиц, отсутствие внутридиффузионного сопротивления благодаря использованию мелких частиц катализатора. Все это способствовало использованию реакторов с кипящим слоем во многих каталитических процессах: крекинг, дегидрирование парафинов, окисление этилена, получение фталевого ангидрида из нафталина и др. Для сильно экзотермических реакций парциального окисления псевдоожиженный слой является наиболее перспективным способом его промышленного осуществления.

Одной из характерных особенностей псевдоожиженного слоя является наличие пузырей. Несмотря на значительное число исследований, причины их возникновения и последующее поведение в слое остаются до конца невыясненными. С наличием пузырей связан неоднородный

режим прохождения газа через слой. Именно в виде пузырей проходит часть газового потока, составляющая особую (газовую) фазу, в которой химическое превращение отсутствует [102]. В основном химическое превращение происходит в так называемой плотной фазе, состоящей из псевдооживленных частиц и фильтрующегося между ними газа. При движении пузыри обмениваются газом с плотной фазой, растут, сливаясь друг с другом и/или разрушаясь.

Неоднородный характер прохождения газа через слой влияет на эффективность использования реакционного объема, а для сложных реакций – на селективность. Причинами этого является продольное смешение реагирующих веществ в плотной фазе и невысокий коэффициент массообмена между плотной фазой и пузырями. Кроме того, на интенсивность протекания химической реакции могут оказывать влияние такие факторы, как дисперсия газа в разреженной фазе, диффузия газа от границы пузырей, наличие частиц катализатора в пузырях и многие другие. Более полный учет влияния этих процессов, как правило, повышает порядок исходной системы дифференциальных уравнений, решение которой даже в линейном случае составляет определенные трудности.

В работах [103, 104] проведен теоретический анализ влияния массообмена на протекание каталитической реакции. Найдены оценки влияния коэффициента массообмена на выход целевого продукта и показано, что основной причиной снижения степени превращения и избирательности является недостаточный межфазный обмен. Для описания процессов переноса газа в кипящем слое рекомендуется двухфазная модель, которая отражает основные черты псевдооживленного слоя: двухфазность и обмен реагентом между пузырями и плотной фазой.

Для увеличения межфазного обмена прибегают к секционированию слоя решетками, вертикальными и горизонтальными трубками теплообменника. Резкого увеличения удалось достичь путем использования специальных малообъемных насадок [103]. Применение таких насадок позволяет увеличить коэффициент межфазного обмена более чем на порядок [104], а также снизить степень истираемости катализатора. В этом случае кипящий слой называют организованным (ОКС). Для качественного описания протекания реакции в ОКС часто используют модель идеального вытеснения по газу ввиду ее исключительной простоты.

Исследования процесса псевдооживления значительно прояснили сущность основных явлений, имеющих место в слое, вскрыли механизм переноса тепла и вещества, позволили сформулировать математические модели для их описания [105]. В преобладающем числе работ математические модели созданы на основе двухфазной теории псевдооживления. Предполагается, что весь газ, сверх необходимого, для начала псевдооживления проходит через слой в виде пузырей, а между потоком пузырей и плотной фазой существует обмен реагентом. Перемешивание твердых частиц вызывает продольное смешение газа, интенсивность которого характеризуется эффективным коэффициентом продольной диффузии. Для описания механизма перемешивания твердых частиц в кипящем слое наибольшее распространение получили модели, основанные на диффузионном и циркуляционном характере их движения.

Следует заметить, что, как правило, при моделировании каталитических процессов в реакторах с кипящим слоем используются кинетические модели, построенные на основе экспериментальных данных, полученных в стационарных условиях, т. е. когда состояние катализатора стационарно по отношению к газовой фазе. Однако в таких реакторах частицы катализатора непрерывно перемещаются в переменном поле концентраций реагентов и температуры. Реакционная среда воздействует на частицы, меняя их каталитические свойства. Скорость этого изменения может быть не настолько быстрой, чтобы в каждый момент состояние катализатора можно было считать стационарным по отношению к окружающим ее условиям: реакционной среде и температуре. В этом случае частица катализатора, не успев прийти в стационарное состояние в одной точке реакционного пространства, попадает в другую. Хаотически перемещаясь в реакторе, катализатор постоянно изменяет свои каталитические свойства, т. е. находится в *нестационарном* состоянии относительно реакционных условий. Хотя в целом реактор с кипящим слоем работает в стационарном режиме, его выходные характеристики и профили концентрации по высоте реактора, рассчитанные с использованием стационарных кинетических уравнений, могут отличаться от экспериментально измеренных.

Очевидно, что для моделирования каталитических реакций в этом случае необходима информация о характере движения частиц, а также кинетическая модель реакции, учитывающая релаксации каталитиче-

ской системы от одного стационарного состояния к другому. Для составления нестационарной модели реакции необходимо детальное исследование кинетики не только стадий катализа, но и ряда сторонних процессов, влияющих на состояние катализатора (формирование активных центров, диффузионные явления, структурные и фазовые превращения и др.).

Недостаточное развитие исследований в области моделирования процессов с нестационарным состоянием катализатора, возможно, объясняется отсутствием надежных кинетических данных, полученных в нестационарных условиях, а также сложностью проведения численного анализа системы уравнений, описывающей влияние реакционной среды на формирование свойств катализатора в случае, если его состояние определяется несколькими промежуточными веществами.

В настоящей монографии далее будут рассмотрены вопросы математического моделирования каталитических реакций в реакторе с кипящим слоем с учетом нестационарного состояния катализатора. Проблемы тепло- и массообмена в реакторах с псевдоожиженным слоем подробно рассмотрены в обзорах [99–102] и в рамках данной книги обсуждаться не будут.

2.1.1. Математическая модель реактора с кипящим слоем, включающая в себя функцию распределения катализатора по состояниям

Рассмотрим процесс в реакторе с кипящим (псевдоожиженным) слоем без ввода и вывода частиц катализатора при стационарных условиях работы аппарата, т. е. при установившихся профилях температуры и концентраций реагирующих веществ.

В кипящем слое частицы катализатора, совершающие непрерывное хаотическое движение по высоте слоя, попадают в различные реакционные условия. При этом состояние каждой частицы определяется ее предысторией, зависящей от траектории движения. Поскольку траектории частиц индивидуальны, то на одной и той же высоте слоя в каждый момент будут находиться частицы с различной предысторией, а следовательно, и с различными каталитическими свойствами. Вместе с тем для вычисления профилей концентраций реагентов по высоте слоя нет необходимости следить за поведением каждой частицы в от-



дельности, а достаточно знать плотность распределения частиц по состояниям в каждом сечении слоя.

Пусть состояние частиц катализатора характеризуется $\theta_1, \dots, \theta_m$, а скорости их изменения $R_i(C, \theta)$. Для описания состояния катализатора в слое введем функцию плотности распределения частиц $\rho(\xi, \theta)$ по переменным $\theta_1, \dots, \theta_m$, зависящую от текущей координаты высоты слоя ξ . Тогда, исходя из баланса частиц, для произвольного малого объема в пространстве переменных $\xi, \theta_1, \dots, \theta_m$, с учетом диффузии частиц по высоте слоя и линейного переноса по переменным θ_i со скоростями $R_i(C, \theta)$ получим следующее дифференциальное уравнение типа Фоккера–Планка [106]:

$$\frac{D}{L^2} \frac{\partial^2 \rho(\xi, \theta)}{\partial \xi^2} - \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \theta_i} (R_i(C, \theta) \rho(\xi, \theta)) = 0, \quad (2.1)$$

где R_i – скорость изменения переменных θ_i ; $\rho(\xi, \theta)$ – функция плотности распределения частиц катализатора по состояниям; θ_i – концентрации промежуточных веществ; $\xi = l / L$ – безразмерная координата высоты слоя; D – эффективный коэффициент диффузии частиц, $\text{м}^2/\text{с}$.

Так как при установившемся диффузионном процессе частицы катализатора равномерно распределены по высоте слоя, то для функции $\rho(\xi, \theta)$ удобно ввести следующие условия нормировки:

$$\int_0^1 \dots \int_0^1 \rho(\xi, \theta) d\theta_1 \dots d\theta_m = 1, \quad (2.2)$$

справедливые для всех $1 > \rho > 0$.

Уравнение (2.1) и условие нормировки (2.2) дополним следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} \xi = 0, 1: \quad \partial \rho(\xi, \theta) / \partial \xi &= 0, \\ \theta_i = 0: \quad \rho(\xi, \theta) &= 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Так как в процессе реакции функция $R_j(C, \theta)$ меняет знак внутри области изменения переменных θ_j , то уравнение (2.1) не является классическим уравнением параболического типа. Поэтому вместо начального или граничного условия по θ_j задается дополнительное условие нормировки (2.2), поскольку при $D \rightarrow 0$ и $D \rightarrow \infty$ функция $\rho(\xi, \theta)$ стремится к дельта-функции.

Таким образом, в кипящем слое динамика изменения состояния катализатора может быть отражена стадиями каталитического цикла, т. е. набором концентраций промежуточных веществ θ_i , скорость изменения которых имеет вид: $R_j = d\theta_j / dt$.

Скорости превращения реагентов в каждом сечении слоя будут являться интегралом по состояниям:

$$W_i(C, \theta) = \int_0^1 \dots \int_0^1 \rho(\xi, \theta) R_i(C, \theta) d\theta_1 \dots d\theta_m, \quad (2.4)$$

где $\rho(\xi, \theta)$ определяется из решения задачи (2.1)–(2.3); R_i – скорости изменения концентрации веществ в газовой фазе.

Для описания процесса изменения концентраций реагентов в газовой фазе воспользуемся двухфазной моделью [107], отражающей основные черты кипящего слоя: наличие двух фаз – плотной и фазы пузырей и массообмен между ними:

$$\begin{aligned} \frac{1-q}{fL} \frac{d(C_i^b U)}{d\xi} &= -\beta(C_i^b - C_i^d), \\ \frac{q}{fL} \frac{d(C_i^d U)}{d\xi} &= \beta(C_i^b - C_i^d) + W_i(C, \theta), \\ W_i(C, \theta) &= \sum_{j=1}^m v_{ji} r_j(C, \theta, T) \end{aligned} \quad (2.5)$$

с граничными условиями:

$$\xi = 0: C_i^b = C_i^d = 0, \quad U = U^0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.6)$$



где β – коэффициент межфазного обмена, отнесенный к единице объема плотной фазы, $1/c$; q – доля газа, проходящая через плотную фазу; f – отношение высоты насыпного слоя к высоте расширенного; U , U^0 – линейная скорость и начальная скорость газа в реакторе соответственно, m/s ; ν_{ji} – стехиометрический коэффициент; r_j – скорость j -й стадии, s^{-1} .

Численное решение задачи (2.1)–(2.3) с помощью традиционных конечно-разностных методов сопряжено со значительными трудностями. С одной стороны, знакопеременность функций R_i внутри области изменения концентраций θ_i не позволяет применять известные для параболических уравнений конечно-разностные схемы. С другой – при больших и малых значениях параметра D/L^2 функция плотности распределения приближается к дельта-функции и, следовательно, она сама и ее производные могут принимать сколь угодно большие значения. Поэтому для нахождения приближенного решения с требуемой точностью необходимо строить слишком мелкую разностную сетку, что ведет к чрезмерному накоплению ошибок округления и большим затратам времени вычислений.

Эффективный метод решения задачи был предложен В.П. Гаевым [106]. Основная его идея заключается в том, что для численного моделирования процесса в кипящем слое практический интерес представляет не сама функция плотности распределения, а ее моменты, как правило, невысокого порядка, входящие в выражения для скоростей реакции в газовой фазе и позволяющие с требуемой точностью вычислять профили концентраций по высоте слоя.

В случае линейной зависимости скоростей $R_j(C, \theta)$ от концентраций промежуточных веществ θ_j задача существенно упрощается. Введем новые переменные g_i – значения концентрации промежуточных веществ, усредненные по частицам для каждого ξ :

$$g_i = \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 \rho(\xi, \theta) \theta_i d\theta_1 d\theta_2 \dots d\theta_m. \quad (2.7)$$

Умножив уравнение (2.1) на θ_i и проинтегрировав затем по области $0 \leq \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n \leq 1$, получим систему уравнений для значений g_i :

$$\frac{D}{L^2} \frac{d^2 g_i}{d\xi^2} - R_i(C, \theta) = 0. \quad (2.8)$$

Аналогичным образом из граничных условий (2.3) получим граничные условия для системы дифференциальных уравнений (2.8):

$$\xi = 0, 1: \quad \partial g_i / \partial \xi = 0. \quad (2.9)$$

Для численного решения системы дифференциальных уравнений (2.8), (2.9), описывающей процесс в реакторе с кипящим слоем с учетом нестационарного состояния катализатора, можно использовать обычные конечно-разностные методы.

Как было отмечено, в реакторах с кипящим (псевдоожиженным) слоем катализатор непрерывно движется в переменном поле концентраций реагирующих веществ. Если состояние частицы меняется недостаточно быстро по сравнению со скоростью их движения, то катализатор будет находиться в нестационарном состоянии по отношению к стадиям катализа. Это обстоятельство можно использовать для регулирования активности и селективности реакции. Наиболее перспективным является реактор с организованным кипящим слоем, в котором благодаря размещению внутри реактора специальных насадок (internals) [99] удастся достичь более высокого массообмена между плотной фазой и фазой пузырей. Насадки затормаживают (организуют) движение частиц, что позволяет формировать неизотермический профиль температуры по высоте реактора вследствие специального размещения в нем теплообменной аппаратуры (змеевиков).

Далее будут приведены результаты исследования закономерностей формирования высокоселективного нестационарного состояния конкретных катализаторов в реакторах с псевдоожиженным слоем. В качестве объекта исследования выбраны следующие реакции: а) окисление диоксида серы в триоксид на V/Si-катализаторе; б) окисление о-ксилола во фталевый ангидрид на V_2O_5/TiO_2 -катализаторе;



в) окислительное дегидрирование *n*-бутана в дивинил на оксидном Mg/Mo-катализаторе. Выбор этих реакций обусловлен имеющимися данными об увеличении селективности по целевому продукту при их проведении в нестационарных условиях. Ввиду отличия рассматриваемых каталитических систем факторы, влияющие на увеличение их активности и селективности, могут принципиально различаться.

2.1.2. Окисление диоксида серы

Химическая реакция *окисления диоксида серы в триоксид* является одной из основных в процессе получения серной кислоты, который является одним из самых крупнотоннажных процессов в России. С 2014 по 2018 год объем производства серной кислоты в стране вырос на 29 %, т. е. с 10,2 до 13,1 млн т. Увеличение выпуска вызвано прежде всего ростом спроса со стороны производителей минеральных удобрений. Кроме того, *серную кислоту* применяют в качестве электролита в свинцовых аккумуляторах, в производстве химических волокон, красителей, взрывчатых веществ и др.

Применение реакторов с кипящим слоем (КС) в данном процессе связывают прежде всего с переработкой реакционных смесей, содержащих повышенную концентрацию диоксида серы по прямоточной схеме и схеме с циркуляцией непрореагировавшего за один проход газа. В последнем случае проведение процесса перспективно при повышенном давлении.

Механизм и кинетика реакции

Скорость окисления диоксида серы (SO_2) в триоксид (SO_3) в нестационарном режиме определяется не только стадиями катализа, но и различными физико-химическими процессами, влияющими на состояние катализатора: это формирование активных комплексов, диффузионные процессы в объеме расплава активного компонента, фазовые превращения. Каждый из этих процессов, включая и химические стадии катализа, характеризуется определенной длительностью, т. е. временем релаксации. Поэтому изменение состава реакционной смеси или температуры может различным образом влиять на состояние катализатора и, следовательно, на скорость реакции, обуславливая сложное динамическое поведение каталитической системы.

В табл. 2.1 представлены характерные времена релаксации и методы исследования названных выше процессов [108]. Коротко рассмотрим их.

Таблица 2.1

Характерные времена релаксации и методы исследования некоторых физико-химических процессов

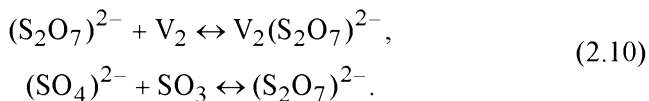
Физико-химические процессы	Время релаксации, с	Экспериментальные методы	Измеренные характеристики процесса
Реакции комплексообразования с использованием V^{5+} (формирование активных комплексов ванадия)	$10^{-7} \dots 10^{-4}$	ЯМР, ^{51}V , ^{17}O , ^{23}Na , ^{29}Si , ^{27}Al , ультразвуковая спектроскопия	Размер и строение комплексов, константы комплексообразования, подвижность комплексов ванадия
Растворение (диффузия) реакционных газов	$10^{-3} \dots 10^0$	Кинетический релаксационный метод с разрешением 10^{-1} с кинетическим релаксационным методом (КРМ)	Коэффициент Генри, коэффициенты диффузии молекул
Химические стадии катализа	$10^{-1} \dots 10^1$	КРМ в сочетании с ЭПР, ИКС	Константы скоростей каталитических стадий, энергии активации
Фазовые превращения соединений	$10^3 \dots 10^4$	КРМ в сочетании с ЭПР, электронная микроскопия и микродифракция	Доля ванадия в твердой фазе, размеры кристаллов, растворимость кристаллов

Процесс окисления диоксида серы осуществляется на ванадиевых катализаторах, активный компонент которых в условиях реакции находится в жидком расплавленном состоянии и распределен в порах



носителя SiO_2 . Расплав представляет собой полиядерные комплексы ванадия размером порядка нескольких десятков ангстрем [109]. Ванадий находится в искаженном октаэдрическом окружении и может координировать 2-3 сульфатных или пиросульфатных аниона, которые, в свою очередь, быстро обмениваются с такими же анионами расплава. Катион щелочного металла локализуется во внешней координационной сфере.

Формирование активных комплексов протекает с участием продукта реакции в результате быстрых реакций комплексообразования:



Здесь символами V_2 и $\text{V}_2(\text{S}_2\text{O}_7)^{2-}$ условно обозначены координационно ненасыщенные и насыщенные биядерные комплексы соответственно. Активными в катализе являются координационно ненасыщенные комплексы, способные присоединять и координировать молекулы реагентов.

Реакции комплексообразования протекают чрезвычайно быстро. Времена релаксаций, полученные из данных ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ультразвукового метода, лежат в интервале $10^{-7} \dots 10^{-8}$ с.

Процессы растворения реагентов в расплаве протекают медленнее. На основе данных, полученных релаксационным методом с высоким временным разрешением [109], были определены коэффициенты диффузии молекул SO_2 , O_2 и SO_3 , а также их растворимость (табл. 2.2). Показано, что высокая растворимость триоксида серы обусловлена протеканием быстрых реакций комплексообразования, а медленная – диффузией из-за малой подвижности крупных полиядерных комплексов. Характерные времена растворения $\left(\tau = h^2 / D_L\right)$ зависят от толщины пленки расплава (h), т. е. эффективного диффузионного пути и коэффициента диффузии (D_L). Для промышленных ванадиевых катализаторов значение h находится в пределах $10^3 \dots 10^4$ Å, следовательно, $\tau = 10^{-3} \dots 10^0$ с.

На основе анализа кривых релаксации скорости реакции, полученных в сочетании с изменением концентраций промежуточных веществ методами ЭПР и ИКС "in situ", а также данных о строении активных комплексов была предложена детальная схема реакции окисления диоксида серы в триоксид [110], которая представлена на рис. 2.1. Здесь символами $V_2^{5+}O_2^{2-}$, $V_2^{5+}O^{2-}$, $V_2^{5+}SO_3^{2-}$ условно обозначены биядерные комплексы ванадия, координирующие кроме указанных групп сульфатные и пиросульфатные лиганды. Участие в актах катализа двух атомов ванадия или биядерных фрагментов более крупных комплексов следует из стехиометрии их взаимодействия с реагентами: два атома ванадия на одну молекулу SO_3 или O_2 .

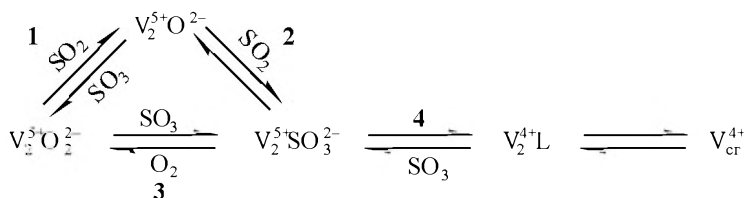


Рис. 2.1. Схема механизма окисления диоксида серы

Молекулы SO_2 последовательно реагируют с ванадием, координирующим пероксидный и обычный кислород с образованием сульфитного комплекса. Дальнейшее окисление происходит в результате согласованного переноса двух электронов с сульфитного лиганда на кислород. Наличие пероксидного комплекса объясняет факт выделения кислорода, наблюдавшееся при взаимодействии триоксида серы с расплавом без восстановления V^{5+} . Стадия 4 является буферной и в стационарных условиях определяет равновесное соотношение комплексов V^{5+} и V^{4+} .

Величины констант скоростей стадий определялись из релаксационных кинетических экспериментов. Результаты представлены в табл. 2.2 [110].

Характерные времена релаксации собственно каталитической реакции можно определить из решения системы дифференциальных уравнений, описывающих динамику изменения концентрации промежуточных соединений согласно схеме детального механизма.



Таблица 2.2

Кинетические параметры окисления диоксида серы

Параметр*	Значение параметра	Энергия активации, кДж/моль
$k_1, \text{МПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	120	0
$k_{-1}, \text{---}$	2,4	42
$k_2, \text{---}$	61,0	40
$k_{-2}, \text{с}^{-1}$	0,5	120
$k_3, \text{МПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	14,7	79
$k_{-3}, \text{---}$	2,88	142
$k_4, \text{с}^{-1}$	0,1	40
$k_{-4}, \text{МПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	20,4	—
$H_{\text{SO}_2}, \text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{МПа}^{-1}$	10^4	—
$H_{\text{O}_2}, \text{---}$	$3 \cdot 10^3$	—
$H_{\text{SO}_3}, \text{---}$	$1,1 \cdot 10^6$	—62
$K_{eq}, \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^3$	$10,8 \cdot 10^{-5}$	—46
$C_{\text{lim}}, \text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$	$2 \cdot 10^4$	—
$D_{\text{SO}_2}^L, \text{м}^2/\text{с}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	—
$D_{\text{O}_2}^L, \text{---}$	10^{-12}	—
$D_{\text{SO}_3}^L, \text{---}$	$4,5 \cdot 10^{-14}$	—

* $H_{\text{SO}_2}, H_{\text{O}_2}, H_{\text{SO}_3}$ – наблюдаемые коэффициенты Генри соответствующих реагентов, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{МПа}$; K_{eq} – константа равновесия лигандного обмена, $\text{м}^3/\text{моль}$; C_{lim} – предельная растворимость SO_3 , $\text{моль}/\text{м}^3$; D_L – коэффициент диффузии реагентов в расплаве, $\text{м}^2/\text{с}$.

Так как стадия 1 (рис. 2.1), протекающая с участием пероксидных комплексов, является быстрой и находится в равновесии, а также при условии $P_i = \text{const}$ получим выражения для оценки времен релаксации. При малых степенях восстановления, т. е. когда $k_4 \ll k_{-4} P_{\text{SO}_3}$, эти выражения можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}\tau_{C_1} &= \left(k_{-2} + k_{-3} P_{\text{SO}_3} + k_3 P_{\text{O}_2} + \alpha (k_2 P_{\text{SO}_2} - k_{-3} P_{\text{SO}_3}) \right)^{-1}, \\ \tau_{C_2} &= \left(k_{-4} P_{\text{SO}_3} \right)^{-1},\end{aligned}\tag{2.11}$$

где $\alpha = K_1 P_{\text{SO}_2} (1 + K_1 P_{\text{SO}_2} / P_{\text{SO}_3}) / P_{\text{SO}_3}$, K_1 – константа равновесия первой стадии; k_i , k_{-i} – константы скорости отдельных стадий в прямом и обратном направлении в газовой фазе; $P_i = PC_i$ – парциальные давления реагентов, МПа.

Времена релаксаций в данном случае имеют вполне конкретный физический смысл: τ_{C_1} – обусловлена стадиями каталитического цикла, τ_{C_2} – соответствует времени установления буферной стадии 4.

В зависимости от реакционных условий характерные времена каталитической реакции изменяются от величин порядка секунд при высоких температурах до десятков секунд – при низких.

Из сравнения характерных времен растворения реагентов в расплаве и времени релаксации химических стадий катализа можно заключить, что абсорбционно-десорбционные процессы в системе газ–жидкость квазиравновесны по отношению к каталитической реакции, хотя в определенных условиях скорости отдельных стадий катализа могут быть соизмеримы со скоростями диффузии реагентов в пленке расплава активного компонента. Если в реакторе имеется плохой массообмен, то установление стационарного состояния может существенно затянуться. Тем не менее в каждый момент количество растворенного газа равновесно к его давлению в газовой фазе.

Фазовый состав активного компонента в ходе реакции не остается однородным. В результате исследования ванадиевых катализаторов и



расплавов методом ЭПР непосредственно в условиях реакции обнаружено, что соединения V^{4+} могут существовать в двух формах: при высоких температурах и парциальных давлениях SO_3 они находятся в расплаве, при низких – образуют кристаллическую фазу ионов ванадия [111]. Кристаллическая фаза соединений V^{4+} неактивна относительно окисления диоксида серы и ее образование вызывает снижение каталитической активности.

Данные, представленные в табл. 2.1, свидетельствуют о том, что динамические закономерности реакции окисления диоксида серы определяются в общем случае релаксацией четырех процессов различной природы и охватывают широкий временной диапазон. Эти закономерности в принципе можно отразить математически в виде сложной системы дифференциальных уравнений, описывающей поведение катализатора в целом. Однако при расчете стационарных режимов работы реакторов с кипящим слоем нет необходимости учитывать все процессы, протекающие на катализаторе. Дело в том, что характерное время диффузии частиц по высоте слоя, равное $\tau_D \approx L^2 / D$, достаточно большое. В зависимости от условий проведения реакции высота слоя L может составлять величину от десятков сантиметров до нескольких метров, а коэффициент диффузии меняется в интервале $10^{-3} \dots 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ [112], следовательно, τ_D находится в диапазоне $10^1 \dots 10^4 \text{ с}$. Тогда очевидно, что первые два процесса, времена релаксаций которых много меньше (табл. 2.1), можно считать квазиравновесными и их не учитывать. Однако информация о них будет присутствовать в виде равновесных величин, в данном случае – константы равновесия лигандного обмена K_{eq} и наблюдаемой константы Генри H_{SO_3} . Однако в реакторе с кипящим слоем (КС), благодаря непрерывному движению частиц катализатора, время их пребывания в «опасной зоне» (низкая температура, $T < 420^\circ\text{C}$, и малые конверсии SO_2) меньше времени, в течение которого протекает процесс кристаллизации. Поэтому можно предположить, что фазовые превращения в кипящем слое не будут иметь место.

Используя закон действующих масс, выпишем в соответствии с механизмом реакции, представленным на рис. 2.1, скорости отдельных химических стадий:

$$\begin{aligned}r_1(C, \theta) &= k_1 P_{\text{SO}_2} \theta_1^a - k_{-1} P_{\text{SO}_3} \theta_2^a, \\r_2(C, \theta) &= k_2 P_{\text{SO}_2} \theta_2^a - k_{-2} \theta_2^a, \\r_3(C, \theta) &= k_3 P_{\text{SO}_2} \theta_3^a - k_{-3} P_{\text{SO}_3} \theta_1^a, \\r_4(C, \theta) &= k_4 \theta_3^a - k_{-4} P_{\text{SO}_3} \theta_4^a,\end{aligned}\tag{2.12}$$

где θ_i – концентрации промежуточных веществ $\text{V}_2^{5+}\text{O}_2^{2-}$, $\text{V}_2^{5+}\text{O}^{2-}$, $\text{V}_2^{5+}\text{SO}_3^{2-}$ и V_2^{4+} соответственно.

Моделирование реактора КС с неизотермическим профилем температуры

Как было отмечено, промежуточные вещества – соединения ванадия – могут находиться в активной форме с концентрацией θ_i^a (координационно-ненасыщенные комплексы) и неактивной с концентрацией θ_i^n . Взаимный переход этих форм происходит вследствие побочных реакций комплексообразования ванадия. Поскольку процессы комплексообразования протекают значительно быстрее стадий катализа (табл. 2.1), можно использовать равновесные соотношения между активными и неактивными формами ванадия, которые в соответствии с (2.10) можно записать в следующем виде:

$$\theta_i^n = \theta_i^a \frac{K_{eq} \text{H}_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{1 + \text{H}_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} / C_{\text{lim}}}.\tag{2.13}$$



Скорости изменения промежуточных веществ $\theta_i = \theta_i^a + \theta_i^n$, находящихся в активной и неактивной форме, имеют вид

$$R_j = d\theta_j / dt, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.14)$$

где $R_1 = -r_1 + r_3$, $R_2 = r_1 - r_2$, $R_3 = r_2 - r_3 - r_4$.

Концентрацию θ_4 можно определить с использованием балансного нормировочного соотношения $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 = 1$.

Таким образом, согласно механизму реакции (рис. 2.1) состояние частиц катализатора в данном процессе характеризуется набором концентраций четырех промежуточных веществ θ_j . Скорости превращения реагентов в каждом сечении слоя будут являться интегралом по состояниям:

$$W_i(C, \theta) = \int_0^1 \dots \int_0^1 \rho(\xi, \theta) R_i(C, \theta) d\theta_1 \dots d\theta_m. \quad (2.15)$$

Здесь R_i – скорость изменения веществ SO_2 , O_2 и SO_3 .

Для описания изменения концентраций реагентов в газовой фазе воспользуемся математической моделью (2.5).

Введем новые переменные g_i – значения концентрации промежуточных веществ, усредненные по частицам, для каждого ξ :

$$g_i = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(\xi, \theta) \theta_i d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.16)$$

$$g_4 = 1 - g_1 - g_2 - g_3.$$

В этом случае скорости реакции в газовой фазе будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} W_{\text{SO}_2}(C, \theta) &= -B[r_1(C, g) + r_2(C, g)], \\ W_{\text{O}_2}(C, \theta) &= -Br_3(C, g), \\ W_{\text{SO}_3}(C, \theta) &= B[r_1(C, g) + r_3(C, g)]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Умножив уравнение (2.1) на θ_i , $i = 1, 2, 3$ и проинтегрировав затем по области $0 \leq \theta_1, \theta_2, \theta_3 \leq 1$, получим систему уравнений для значений g_i :

$$\frac{D}{L^2} \frac{d^2 g_i}{d\xi^2} - R_i(C, \theta) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.18)$$

граничные условия при $\xi = 0, 1$: $\partial g_i / \partial \xi = 0$.

Расчеты по математической и кинетической моделям (2.5), (2.12)–(2.18) были проведены при следующих значениях параметров: $C_{\text{SO}_2} = 0.1$, $C_{\text{O}_2} = 0.11$, $C_{\text{SO}_3} = 0$, $U = 1.0$ м/с, $q = 0.2$, $f = 0.5$, $B = 7.04$.

Коэффициент массообмена между фазой пузырей и плотной фазой принимался равным 3 с^{-1} , что соответствует реальной величине для организованного кипящего слоя [113]. Как было сказано, такой слой характеризуется, кроме высокого коэффициента массообмена, возможностью образования в нем неизотермического профиля температуры посредством специального размещения теплообменников по высоте слоя. Состояние катализатора в каждом сечении по высоте слоя определяется концентрацией промежуточных веществ g_i . Если эти значения соответствуют составу граничащей с частицей катализатора газовой фазы, то будем говорить, что он находится в стационарном состоянии по отношению к окружающей его реакционной среде, в противном случае – в нестационарном.

Рассмотрим сначала случай, когда температура в реакторе постоянна. На рис. 2.2 показаны значения концентраций промежуточных веществ (комплексов ванадия) по высоте слоя, рассчитанные для различных коэффициентов диффузии частиц.

При $D = 0$, когда частицы не движутся и как бы «висят» в реакторном пространстве, плотность распределения $\rho(\xi, \theta)$ представляет собой дельта-функцию. В этом случае результаты расчетов по модели (2.1)–(2.6) идентичны результатам, полученным по двухфазной модели (2.5), (2.6) с использованием стационарного кинетического уравнения, вытекающего из уравнения (2.14) при $d\theta_i / dt = 0$. Тогда значения g_i будут совпадать с соответствующими значениями θ_i , и, следовательно, кривые 3



и 4 на рис. 2.2, показывают изменение концентраций θ_1 и θ_2 по высоте слоя при стационарном состоянии катализатора. С увеличением скорости движения частиц их свойства уже не будут успевать «подстраиваться» под окружающую среду и значения g_i в каждом сечении реактора будут отличаться от стационарных (кривые 2, 5).

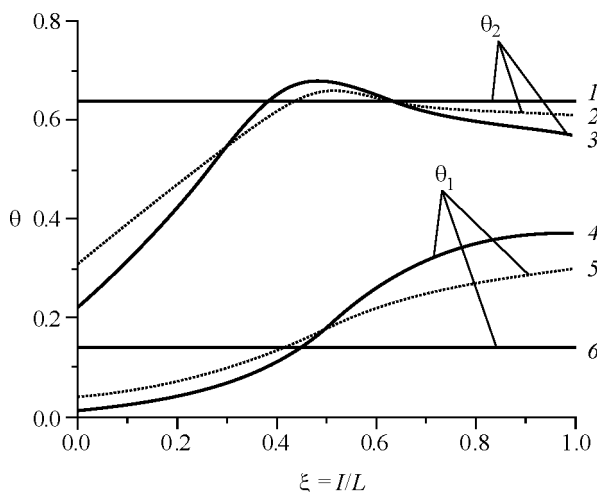


Рис. 2.2. Изменение концентрации промежуточных веществ по высоте кипящего слоя при $D = 0$ (кривые 3, 4), $D = 0.02 \text{ м}^2/\text{с}$ (кривые 2, 5) и $D \rightarrow \infty$

При $D \rightarrow \infty$ состояние катализатора будет одинаковым для всех частиц. Их свойства определяются интегральными по высоте слоя значениями концентраций реагентов (кривые 1 и 6, рис. 2.2). Различия между соответствующими значениями g_i и θ_i свидетельствуют о том, что при окислении диоксида серы в реакторе с кипящим слоем состояние катализатора нестационарно по отношению к окружающей его реакционной среде.

Из данных рис. 2.3 следует, что диффузионное перемешивание приводит к обогащению начального участка слоя частицами с избыточным (по отношению к стационарным) содержанием пероксидных комплексов. Поэтому конверсия диоксида серы здесь выше по сравнению со случаем, когда $D = 0$. Однако на выходе из реактора ($\xi > 0.5$)

ситуация изменяется противоположным образом. В результате конверсии SO_2 , рассчитанная по формуле

$$X = X^d + (1 - q)X^b, \quad (2.19)$$

заметно снижается. Здесь X^d , X^b – соответственно конверсии в плотной фазе и пузырьках; q – доля газа, проходящая через плотную фазу.

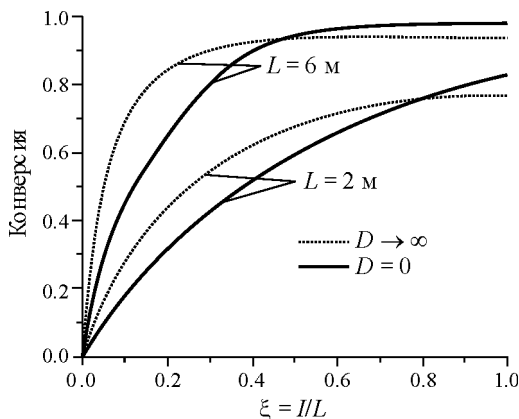


Рис. 2.3. Изменение конверсии SO_2 по высоте слоя при различных коэффициентах диффузии частиц

Таким образом, нестационарное состояние катализатора приводит к уменьшению конверсии SO_2 на выходе из реактора. Следовательно, расчет по стационарным кинетическим уравнениям дает завышенный результат в определении X^{out} .

Величина конверсии зависит от интенсивности перемешивания частиц, которая характеризуется коэффициентом диффузии (рис. 2.4). Максимальные различия наблюдаются для следующих крайних случаев:

- неподвижные частицы, $D = 0$, стационарный случай;
- бесконечно быстрая циркуляция частиц, $D \rightarrow \infty$, катализатор находится в нестационарном состоянии.

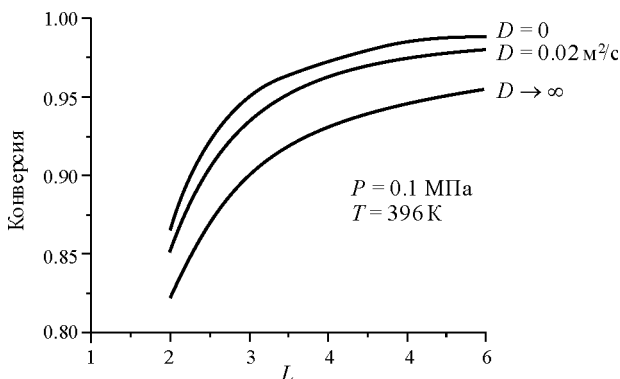


Рис. 2.4. Влияние высоты кипящего слоя на суммарную конверсию SO_2 для различных коэффициентов диффузии частиц

Различие конверсии на выходе из реактора X^{out} для описанных выше случаев при различном времени контакта и давлении показано на рис. 2.5, а. Из рисунка следует, что с увеличением общего давления влияние нестационарного состояния катализатора на скорость окисления диоксида серы снижается. Это связано, по-видимому, с тем, что при повышении давления происходит уменьшение времени релаксации химических стадий катализа τ . Так, например, с увеличением давления с 0,1 до 1,2 МПа при конверсии диоксида серы $X = 0.5$ из формулы (2.10) следует, что τ уменьшается в 10 раз. В результате частицам катализатора требуется меньше времени, чтобы достичь своего стационарного состояния.

Наибольшее влияние нестационарности следовало бы ожидать для небольших слоев, когда характерное время диффузии частиц τ_D и время релаксации химических стадий τ_c – величины одного порядка. В этом случае состояние катализатора, характеризующееся набором концентраций промежуточных веществ g_i , будет отличаться от стационарного. По мере увеличения высоты кипящего слоя, когда τ становится намного меньше τ_D , различие между g_i и соответствующими стационарными значениями концентраций промежуточных веществ θ_i уменьшается, и влияние нестационарного состояния

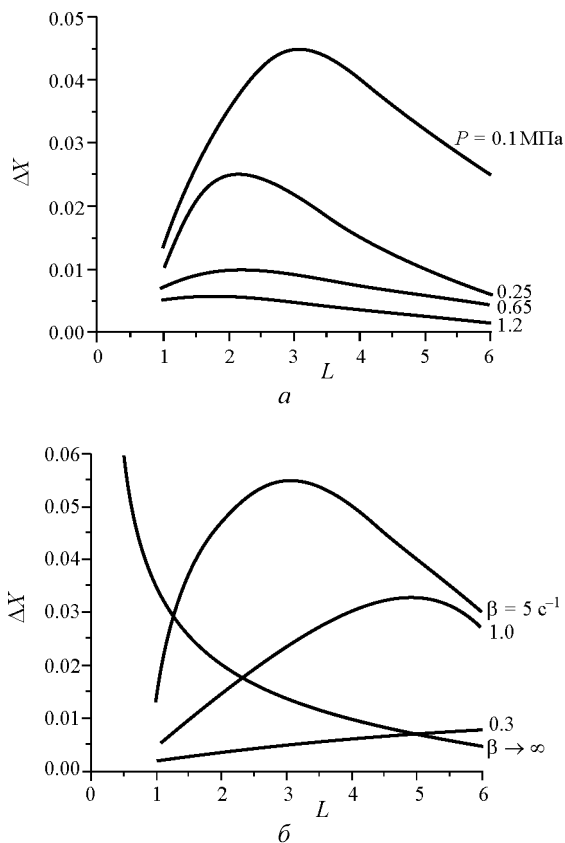


Рис. 2.5. Зависимость величин разницы конверсии SO_2 на выходе из реактора (ΔX) при $D = 0$ и $D \rightarrow \infty$ от высоты слоя при различном давлении (а) и коэффициентах межфазного обмена (б)

катализатора на конверсию SO_2 должно снижаться. Однако в реакторе с кипящим слоем это влияние «сглаживается» недостаточным массообменом между плотной фазой и пузырями, что особенно сильно проявляется для небольших слоев, где массообмен является лимитирующей стадией по сравнению со скоростью химической реакции. Именно с этим фактом связано наличие максимума на кривых, пред-



ставленных на рис. 2.5, б. С увеличением коэффициента массообмена β максимум перемещается в область малых слоев, при $\beta \rightarrow \infty$ данная зависимость представляет собой кривую, понижающуюся с ростом высоты слоя L . Следовательно, если протекание реакции не осложнено массообменом, то различия между X^{out} для случаев $D = 0$ и $D \rightarrow \infty$ уменьшаются с ростом высоты слоя, поскольку конверсия SO_2 в обоих случаях приближается к равновесному значению. Так как реакция окисления диоксида серы является обратимой, наибольшую конверсию исходных реагентов можно достичь при наличии в реакторе вполне определенного понижающегося по ходу движения газа температурного профиля, который и будет оптимальным для заданного исходного состава газовой смеси. В случае неподвижных частиц ($D = 0$) такой профиль нетрудно вычислить из условия максимума скорости реакции в каждом сечении реактора при заданной конверсии SO_2 . Обозначим его через $T_0(\xi)$.

С возрастанiem коэффициента диффузии концентрации промежуточных веществ, характеризующих состояние катализатора, в каждом сечении слоя все сильнее отличаются от стационарных. Следовательно, можно ожидать, что профиль температуры $T_0(\xi)$ уже не будет являться оптимальным. Поставим задачу определения профиля $T_D(\xi)$, при котором достигалась бы максимальная конверсия диоксида серы на выходе из реактора. Для этого представим температуру в виде кусочно-линейной функции высоты слоя в следующем виде:

$$T(\xi) = \frac{T_k(\xi - \xi_{k-1}) + T_{k-1}(\xi_k - \xi)}{\xi - \xi_{k-1}}, \quad \xi_k \geq \xi \geq \xi_{k-1}, \quad (2.20)$$

где T'_k – температура в точке ξ_k . Задача нахождения T'_k , при которых достигается максимальная интенсивность процесса, сводится, по существу, к поиску минимума функционала:

$$X = \psi(T_1, \dots, T_n), \quad T_k \leq T_{\max} = 873 \text{ К}, \quad (2.21)$$

где T_{\max} – предел термической устойчивости катализатора.

Задача (2.21) решалась методом конфигураций Розенброка [114]. Результаты представлены на рис. 2.6. Полученные оптимальные про-

фили температуры $T_D(\xi)$ и $T_\infty(\xi)$ качественно отличаются от $T_0(\xi)$. Они характеризуются более низкой температурой на входе и выходе из реактора и более высокой в средней части слоя. Найденные различия в профилях температуры являются следствием влияния нестационарного состояния катализатора и определяются сложной зависимостью скоростей стадий катализа от состава реакционной смеси и температуры. Аналогичные закономерности получены и для других давлений и составов исходного газа.

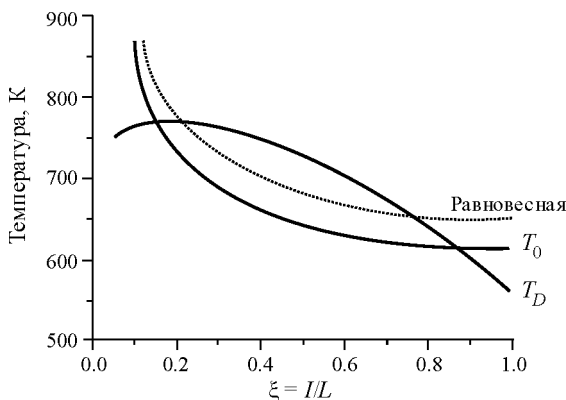


Рис. 2.6. Оптимальные профили температуры в реакторе КС при различных коэффициентах диффузии частиц

На рис. 2.7 представлена зависимость конверсии SO_2 на выходе из реактора от высоты слоя. Кривые (рис. 2.7) рассчитаны для одного и того же профиля температуры $T_0(\xi)$, оптимального для неподвижных частиц ($D = 0$).

В данном случае, так же как и для изотермического профиля температуры (рис. 2.4), конверсия на выходе из слоя уменьшается с ростом коэффициента диффузии частиц. Увеличение конверсии SO_2 в реакторе с кипящим слоем можно получить, сформировав в нем профиль температуры по высоте реактора, являющийся оптимальным для данного коэффициента диффузии D . Эти результаты показывают, что наличие профиля $T_D(\xi)$ позволяет заметно увеличить конверсию SO_2 на выходе из реактора.

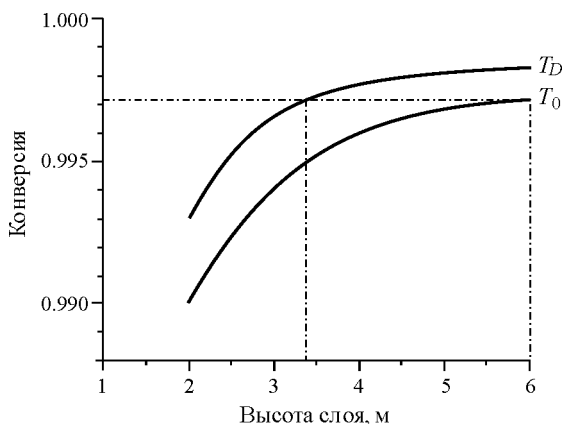


Рис. 2.7. Зависимость конверсии SO_2 на выходе из реактора с кипящим слоем от высоты слоя при профиле температуры $T_0(\xi)$ и $T_D(\xi)$, $D = 0,02 \text{ м}^2/\text{с}$

Численный анализ на основе математической модели, учитывающей функцию распределения свойств катализатора по состояниям, показал, что в результате движения частиц катализатор в реакторе с кипящим слоем в процессе окисления диоксида серы находится в нестационарном состоянии по отношению к окружающей его реакционной среде. Было установлено следующее [115–118]:

- увеличение интенсивности перемешивания частиц приводит к уменьшению конверсии диоксида серы на выходе из реактора, поэтому расчет реактора с кипящим слоем по стационарным кинетическим уравнениям дает завышенный результат в определении времени контакта, необходимого для достижения заданной конверсии диоксида серы;

- оптимальный профиль температуры в реакторе с организованным кипящим (псевдооживленным) слоем качественно отличается от такового для слоя неподвижных частиц. Он характеризуется более низкой температурой на входе и выходе из реактора и более высокой температурой в средней части слоя. Реализация в реакторе оптимального температурного профиля позволяет существенно увеличить конверсию диоксида серы.

В этом случае управляющим кинетическим фактором, позволяющим регулировать протекание реакции, является переход центров под воздействием реакционной среды (тип механизма 2 согласно классификации, данной в табл. 1.5).

2.1.3. Окисление *o*-ксилола во фталевый ангидрид

Фталевый ангидрид является одним из важнейших продуктов органического синтеза. Он представляет собой бесцветные кристаллы, практически нерастворимые в воде, является исходным реагентом для получения различных производных фталевой кислоты. Фталевый ангидрид ($C_8H_4O_3$) в основном используется при производстве смол, красителей и лекарственных средств. Его промышленное производство было начато в 1920-х годах окислением нафталина воздухом в реакторах с неподвижным слоем катализатора, и с середины 1940-х годов – окислением *o*-ксилола (C_8H_{10}) в газовой фазе в реакторе с псевдоожиженным слоем. В последнее время фталиевый ангидрид получают преимущественно из *o*-ксилола в многотрубчатых реакторах, содержащих порядка 40 000 трубок. Реакция осуществляется на V_2O_5 - TiO_2 катализаторах.

Данная реакция широко изучается во многих лабораториях мира. Основной задачей является увеличение селективности процесса в направлении целевого продукта и снижение выхода окислов углерода и других соединений, которые усложняют очистку продукта, что, в свою очередь, приводит к удорожанию производства. Значительные усилия исследователей были направлены как на улучшение селективности катализаторов [119, 120], так и на оптимизацию условий осуществления процесса при его стационарном протекании [121, 122]. Благодаря этому в течение последних десятилетий селективность реакции увеличивалась на ~1 % ежегодно, пока не достигла своего предела, который составляет 82 %.

Математическому моделированию процесса получения фталевого ангидрида посвящено достаточно большое количество работ. На основе одно- и двухмерных математических моделей исследованы многие аспекты работы реакторов по производству фталевого ангидрида. Результаты суммированы в обзоре [123]. В основном работы посвящены



оптимизации технологических параметров реакторов, работающих в стационарных условиях.

В работе [65] приведены экспериментальные данные по окислению *о*-ксилола во фталевый ангидрид в лабораторном реакторе в условиях нестационарного состояния катализатора. Процесс проводился в реакторе с организованным кипящим слоем с неизотермическим профилем температуры. Благодаря движению частиц поверхность катализатора поддерживалась в более активном нестационарном состоянии, что позволило увеличить выход фталевого ангидрида до 92...97 %. При изотермическом профиле температуры выход фталевого ангидрида составлял лишь 77 %. Было установлено, что селективное состояние катализатора формируется в нижней части слоя катализатора при пониженной температуре, а основное превращение *о*-ксилола происходит в верхней части слоя при повышенной температуре. В работах [78, 124] изложены результаты моделирования этого процесса в реакторе с двухзонным кипящим слоем на основе кинетических моделей, включающих несколько промежуточных веществ на поверхности катализатора [125]. Проанализировано влияние факторов, влияющих на формирование высокоселективного состояния катализатора и позволяющих существенно увеличить выход фталевого ангидрида.

Нестационарное состояние катализатора можно сформировать в двухзонном реакторе или двухреакторной системе с циркуляцией катализатора. Особенностью таких реакторов является наличие зон, которые могут отличаться как составом реакционной смеси, так и температурой. Регулирование температуры в каждой из зон осуществляется посредством теплообменников. Эскизы вариантов реакторов изображены на рис. 1.1. В двухзонном реакторе катализатор из нижней «холодной» зоны через беспровальную разделительную решетку поступает в верхнюю зону с более высокой температурой. Реакции парциального окисления являются, как правило, высокэкзотермическими, поэтому при их протекании может наблюдаться множественность стационарных режимов работы реакторов. В связи с этим далее приведены результаты исследования множественности режимов работы двухзонного реактора кипящего слоя с циркуляцией катализатора между зонами.

Кинетическая модель. Исследованию механизма реакции окисления *о*-ксилола во фталевый ангидрид на V_2O_5/TiO_2 катализаторах посвящено достаточно много работ. В результате этого была выявлена

природа активных центров [126] и типы протекающих на них превращений [127], а также исследованы пути образования побочных продуктов полного окисления (CO_x). Установлено, что на катализаторе в ходе реакции образуются прочно адсорбированные соединения, которые медленно окисляются до CO и CO_2 [128, 129].

В процессе исследования кинетики реакции окисления *о*-ксилола во фталевый ангидрид было выделено два типа активных центров на поверхности катализатора. На центрах, представляющих собой ассоциированные тетраэдрические комплексы V с OH-группой (ZOOH), протекают преимущественно реакции парциального окисления. Центры, включающие ванадий, связанный с поверхностью тремя атомами кислорода (Z_2O_3), ответственны в основном за реакции глубокого окисления [125].

Механизм образования продуктов реакции включает в себя хемосорбцию *о*-ксилола, ряд последовательных стадий отщепления атомов водорода от молекулы *о*-ксилола с образованием воды, дегидратацию поверхности и выделение углеродсодержащих продуктов в газовую фазу. Основная роль кислорода – окисление восстановленных центров, образующихся при последовательном превращении адсорбированного *о*-ксилола в окисленные структуры на поверхности. В результате окисления восстановленных центров энергия связи продуктов с поверхностью понижается и они выделяются в газовую фазу.

В рамках имеющихся представлений о механизме окисления *о*-ксилола во фталевый ангидрид кинетическая схема реакции показана на рис. 2.8 [78].

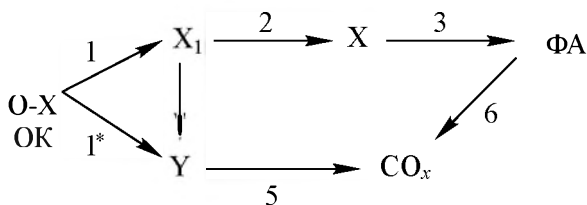
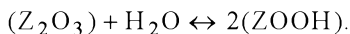


Рис. 2.8. Кинетическая схема реакции окисления *о*-ксилола (ОК) во фталевый ангидрид (ФА) и оксиды углерода (CO_x)

В отличие от кинетической модели, разработанной ранее [41], данная схема включает в себя прямое доокисление фталевого ангидрида



в газовой фазе в продукты глубокого окисления и переход активных центров друг в друга:



В соответствии с данной схемой стехиометрические уравнения стадий можно записать в следующем виде.

1. $OK + 3[ZO] \rightarrow [X_1]$
2. $[X_1] \rightarrow [X] + [ZO] + 2H_2O$
3. $[X] + 3O_2 \rightarrow \Phi A + 2[ZO] + H_2O$
4. $[X_1] + 2[ZO] \rightarrow [Y] + 2H_2O$
5. $[Y] + 9O_2 \rightarrow 8CO_x + 5[ZO] + 3H_2O$
6. $\Phi A + 7.5O_2 \rightarrow 8CO_x + 2H_2O$.

На первой стадии происходит адсорбция *o*-ксилола (OK), при этом образуется вода, входящая в состав адсорбированных комплексов X_1 . Взаимодействие с кислородом и образование фталевого ангидрида (ФА, стадия 3) возможно только после дегидратации комплекса X_1 и выделения воды (стадия 2). Часть поверхностных структур X_1 , связанных с центрами $ZOON$ метильными группами, реагируют с прилегающими центрами Z_2O_3 с образованием более окисленных соединений Y структур (стадия 4), которые также могут образовываться при адсорбции *o*-ксилола непосредственно на центрах Z_2O_3 (стадия 1*). Эти структуры, взаимодействующие с кислородом газовой фазы, выделяются в виде CO , CO_2 и воды (стадия 5). Стадия 6 отражает доокисление ФА в газовой фазе.

В предполагаемом механизме главную роль играют молекулы воды, адсорбирующиеся на поверхности из газовой фазы, и недегидрированные комплексы X_1 (частично Y), в состав которых входит от одной до трех молекул воды. В зависимости от температуры и состава окружающей реакционной среды соотношение концентраций активных центров на поверхности катализатора меняется. При температуре 350 °C и выше на поверхности преобладают центры Z_2O_3 , при низкой температуре – $ZOON$. Это позволило сделать вывод об их переходе друг в друга ($X_1 \rightarrow Y$).

Уравнения для соответствующих стадий можно представить в следующем виде [78]:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_{OX} \theta_{ZO}^4, & r_4 &= k_4 \theta_{X1} (1 + 3\theta_{ZO}^6) \alpha, \\ r_2 &= k_2 \theta_{X1}, & r_5 &= k_5 C_{O2} \theta_Y, \\ r_3 &= k_3 C_{O2} \theta_{X1}, & r_6 &= k_6 C_{PA} \theta_{ZO}^4. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Баланс концентраций промежуточных интермедиатов определяется соотношением

$$\theta_{ZO} + 3\theta_{X1} + 2\theta_X + 5\theta_Y = 1. \quad (2.23)$$

Через α обозначена доля центров Z_2O_3 , на которых происходит глубокое окисление от общего числа активных центров ZO , которая определялась из уравнения

$$d\alpha / dt = -k_7 \alpha + k_8 (1 - \alpha). \quad (2.24)$$

Здесь k_7 и k_8 – константы скорости взаимного перехода центров в прямом и обратном направлении соответственно.

Моделирование процесса в двухзонном реакторе

Рассмотрим протекание процесса в реакторе с кипящим (псевдоожиженным) слоем, разделенным на две зоны, отличающиеся температурой, с циркуляцией катализатора между зонами (см. рис. 1.1, а).

Поскольку в данном случае реактор с кипящим слоем разделен на две зоны, а уравнение (2.1) описывает процесс в однозонном реакторе, то оно наряду со слагаемым, которое учитывает изменение концентрации активных комплексов за счет диффузии (D) частиц катализатора, должно быть дополнено слагаемым, учитывающим скорость циркуляции катализатора (u_c) [78]:

$$\frac{D}{L^2} \frac{\partial^2 \theta_i^n}{\partial \xi^2} - \frac{u_c}{L} \frac{\partial \theta_i^n}{\partial \xi} - \sum_{j=1}^m v_{ji} r_j(c, \theta, T) = 0. \quad (2.25)$$



С граничными условиями

при $\xi = 0$:
$$\frac{D}{L} \frac{\partial \theta_i^1}{\partial \xi} = u_c \left(\theta_i^1(0) - \theta_i^2(1) \right);$$

при $\xi = \xi_1$ первая зона:

$$\frac{D}{L} \frac{\partial \theta^1}{\partial \xi} = 0;$$

при $\xi = \xi_1$ вторая зона:

$$\frac{D}{L} \frac{\partial \theta_i^2}{\partial \xi} = u_c \left(\theta_i^2(\xi_1) - \theta_i^1(\xi_1) \right);$$

при $\xi = 1$:
$$\frac{D}{L} \frac{\partial \theta^2}{\partial \xi} = 0.$$

Здесь верхние индексы n , 1 и 2 обозначают номер зоны реактора. Обозначения переменных аналогично формуле (2.1).

Расчеты по исследованию режимов работы двухзонного реактора с кипящим слоем и с циркуляцией катализатора между зонами были проведены по математической модели (2.1)–(2.9), (2.25) [78] при следующих значениях параметров: $C_{OX} = 1 \dots 3 \%$, $C_{O_2} = 0.2$,

$U^o = 1.0$ м/с, $q = 0.2$, $f = 0.5$, $D = 0.001$ м²/с. Коэффициент массообмена принимался равным 3 с^{-1} , что соответствует реальной величине для организованного кипящего слоя [113], т. е. слоя, в который с целью разрушения пузырей помещаются различного рода насадки (вставки, internals): кольца Рашига, седла Берла и др. [99].

Конверсия и селективность *o*-ксилола рассчитывались по следующим формулам:

$$\begin{aligned} X &= X^d + (1 - q)X^b, \\ S &= S^d + (1 - q)S^b. \end{aligned} \tag{2.26}$$

На рис. 2.9 показана зависимость изменения конверсии (X) *o*-ксилола (ОК) и селективности по фталевому ангидриду (S) от кратности циркуляции катализатора. Условия проведения расчетов – концентрация *o*-ксилола в воздухе (C_{OK}), время контакта (τ) и температуры в зонах (I) приведены в подписи к графику. Расчеты показали, что при наличии циркуляции катализатора между зонами наблюдается увеличение конверсии и селективности по целевому продукту. Переток катализатора осуществляется сверху вниз, т. е. после выхода из второй зоны он подается на вход в первую зону. Под кратностью циркуляции в данном случае понимается отношение циркулирующего в час катализатора к общему объему катализатора в реакторе, т. е. данная величина показывает, во сколько раз в течение часа происходит полное обновление катализатора в реакторе.

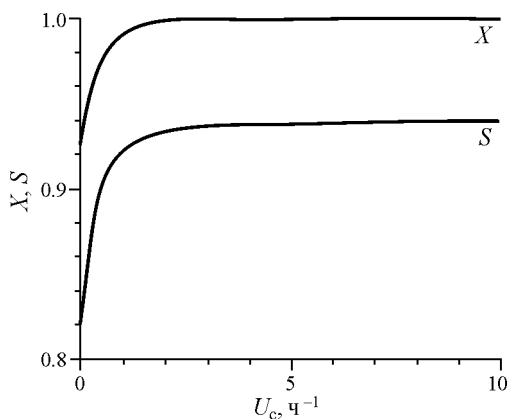


Рис. 2.9. Зависимость изменения конверсии (X) и селективности (S) *o*-ксилола от кратности циркуляции катализатора (U_c).
Условия: $C_{OK} = 3 \%$, $\tau = 6.9$ с, $T_1 = 270$ °C,
 $T_2 = 380$ °C

Влияние циркуляции катализатора на активность и селективность процесса связано с его нестационарным состоянием. Рассмотрим причины, приводящие к увеличению селективности.

Известно, что под воздействием реакционной среды катализатор меняет свои свойства, «подстраиваясь» под нее и находясь в нестационарном состоянии.



нарном состоянии. Чтобы достичь его стационарного состояния, требуется некоторое время, так называемое время релаксации. Это время определяется наиболее медленными стадиями каталитического цикла или сторонними процессами. В рассматриваемой схеме наиболее медленным процессом является скорость перераспределения центров $ZOOH$ и Z_2O_3 . Из решения уравнения (2.24) концентрация центров Z_2O_3 , на которых происходит реакция глубокого окисления, меняется следующим образом:

$$\alpha = \alpha_{ss}(1 - e^{-t/\tau}), \quad (2.27)$$

где $\tau = 1 / (k_7 + k_8)$ – время релаксации, которое характеризует время, за которое α достигает своего стационарного значения: $\alpha_{ss} = k_8 / (k_7 + k_8)$. Значения констант, свидетельствуют о том, что скорость перераспределения центров $ZOOH$ и Z_2O_3 более чем на порядок ниже скоростей других стадий.

Согласно механизму реакции (рис. 2.8) селективность образования фталевого ангидрида определяется концентрацией комплексов X , а образования побочных продуктов – концентрацией комплексов Y . Циркуляция катализатора приводит к увеличению по высоте реактора комплексов X и снижению Y , а следовательно, выход продукта увеличивается. В результате циркуляции катализатора селективность процесса увеличилась на 11 %, т. е. с 82 до 93 %.

На основе приведенных выше кинетической и математической моделей был осуществлен анализ протекания процесса в изотермическом реакторе и реакторе с двумя температурными зонами [78]. Было численно исследовано влияние факторов, позволяющих регулировать состояние катализатора и соответственно селективность процесса: температур в зонах, высоты «горячей» и «холодной» зоны, скорости подачи реакционной смеси, исходной концентрации *o*-ксилола, скорости межфазного обмена между плотной фазой и пузырями, скорости (кратности) циркуляции катализатора между зонами и др. Показано, что наряду с циркуляцией катализатора другим управляющим параметром является соотношение (доля) катализатора, находящегося в первой и второй зоне. Получено, что при температуре в первой зоне 270 °С, а во второй 400...360 °С максимальный выход фталевого

ангидрида (93 %) наблюдается, когда доля катализатора в «холодной» зоне составляет 20...35 % от общего количества.

Изложенные выше результаты математического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в лабораторном двухзонном реакторе с кипящим слоем, в котором удалось получить выход фталевого ангидрида 92...97 % [65].

Множественность стационарных режимов

Для анализа множественности стационарных режимов работы реактора уравнения материального баланса (2.25) были дополнены уравнением теплового баланса [129]:

$$\frac{D}{L^2} \frac{\partial^2 T^n}{\partial \xi^2} - \frac{u_h}{L} \frac{\partial T^n}{\partial \xi} + \sigma_1 \sum_{j=1}^m \Delta H_j r_j(c, \theta, T) - H^n (T^n - T_c^n) = 0 \quad (2.28)$$

с граничными условиями

при $\xi = 0$:

$$\frac{D}{L} \frac{\partial T^1}{\partial \xi} = u_c (T^1(0) - T^2(1)) + u_{hh} (T^1(0) - T_g);$$

при $\xi = \xi_1$ первая зона:
$$\frac{D}{L} \frac{\partial T^1}{\partial \xi} = 0;$$

при $\xi = \xi_1$ вторая зона:

$$\frac{D}{L} \frac{\partial T^2}{\partial \xi} = u_h (T^2(\xi_1) - T^1(\xi_1)),$$

при $\xi = 1$:
$$\frac{D}{L} \frac{\partial T^2}{\partial \xi} = 0,$$

где

$$u_h = u_c + \frac{u_g c_g}{\varphi c_k}; \quad H^n = \frac{\alpha S_h^n}{\varphi S_f L_n c_k}; \quad \sigma_1 = \frac{\rho_0 S_a c_L}{c_k}; \quad \varphi = \frac{L_0}{L}.$$



Здесь ΔH_j – изменение энтальпии стадий; u_h, u_{hh}, H^n ; σ_1 – комплексы, в которые входят теплофизические параметры, характеризующие реакционную смесь и катализатор; n – номер зоны реактора.

Расчеты по анализу множественности режимов показали, что в области рабочих температур и концентрации реагентов в данной реакции может наблюдаться два устойчивых стационарных режима (рис. 2.10). Возможные колебания как концентрации *o*-ксилола в реакционной смеси на входе в реактор, так и температуры холодильника могут привести либо к охлаждению реактора, либо к неконтролируемому быстрому подъему температуры. В зависимости от скорости циркуляции катализатора существует диапазон температур холодильника, в котором наблюдается множественность режимов работы реактора. Этот диапазон зависит, в частности, от исходной концентрации реагента.

Циркуляция катализатора играет положительную роль и в решении проблемы множественности режимов работы реактора. На рис. 2.10 показана зависимость температуры на выходе из второй по ходу движения газа «горячей» зоны (T_{out}) от температуры холодильника (T_c) в отсутствие ($U_c = 0$) и при наличии ($U_c = 1 \text{ ч}^{-1}$) циркуляции. Данные приведены для концентрации *o*-ксилола в исходной смеси $C_{OK} = 1, 2$ и 3 % (мольн.).

В случае отсутствия циркуляции катализатора ($U_c = 0$) при $C_{OK} > 1$ появляется множественность стационарных режимов работы реактора. Так, для газа, содержащего 2 % *o*-ксилола в исходной смеси, наблюдается резкий скачок температуры в зоне реакции, соответствующей температуре холодильника в ней 310 °С. При 3 % *o*-ксилола скачок температуры происходит при $T_c = 300$ °С. В последнем случае зона множественности составляет 35° ($T_c = 265...300$ °С).

При наличии скорости циркуляции катализатора ($U_c = 1 \text{ ч}^{-1}$) все большее его количество при $T = 270$ °С поступает на вход в реактор, поэтому переход на «горячий» режим происходит при более высокой температуре холодильника. В этом случае наблюдается сужение области множественности, а затем и ее исчезновение. Так, для исходной концентрации *o*-ксилола 2 % и скорости циркуляции катализатора, составляющей всего $U_c = 1 \text{ ч}^{-1}$, множественность отсутствует (рис. 2.10, б), хотя

и наблюдается еще для исходной реакционной смеси, содержащей 3 % *o*-ксилола, но гораздо в более узком диапазоне [129, 130].

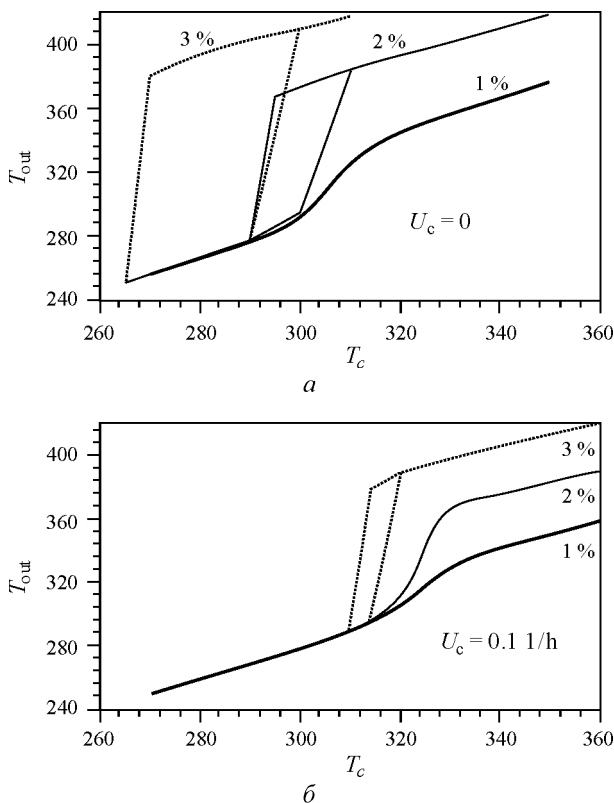


Рис. 2.10. Зависимость температуры на выходе из «горячей» зоны (T_{out}) от температуры холодильника (T_c) в отсутствие (а) и при наличии (б) циркуляции катализатора между зонами в реакции окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид

Таким образом, на примере реакции окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид показано, что соотношение активных центров на катализаторе в реакционной зоне, от которых зависит скорость и селективность реакции, можно регулировать с помощью организации циркуляции катализатора между двумя зонами, различающимися температу-



рой. Показано, что в области реальных значений параметров осуществления процесса (температура в реакторах, исходная концентрация реагентов) возможно наличие трех режимов работы реактора, два из которых являются устойчивыми и один неустойчивым. Установлено, что наличие циркуляции катализатора приводит к сужению области множественности в системе «катализатор–холодильник» и ее полному исчезновению при увеличении скорости циркуляции. Таким образом, можно сделать вывод, что циркуляция катализатора между реакторами положительно влияет не только на увеличение селективности, но и на устойчивость работы реакторов.

Увеличение циркуляции приводит к увеличению выхода, что связано со взаимным переходом центров под воздействием температуры (тип механизма 2 согласно классификации, представленной в табл. 1.5).

2.2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ БУТАНА В ДВУХРЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЕ С ЦИРКУЛЯЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА

Окислительное дегидрирование лежит в основе процессов получения основных мономеров синтетического каучука и пластических масс. В качестве катализатора используют сложные оксиды, молибдаты металлов и др. В частности, окислительное дегидрирование *n*-бутана проводится на магниймолибденовом катализаторе. Исследования показали, что процесс протекает по сложной параллельно-последовательной схеме: кроме основных реакций неполного окисления *n*-бутана протекают реакции крекинга, деструктивного и полного окисления. Процесс характеризуется быстрым, но обратимым изменением состояния катализатора в зависимости от степени окисленности его поверхности и приповерхностной зоны. Управлять селективностью реакций можно, если регулировать соотношения между активными комплексами на поверхности катализатора. В стационарных условиях этого добиться невозможно, поскольку стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Управление селективностью реакций возможно посредством их проведения в нестационарных режимах. Экспериментально установлено, что осуществление реакции окислительного дегидрирования бутана (C_4H_{10}) в бутadiен (C_4H_6) без подачи кислорода в газовую фазу

позволяет значительно повысить селективность реакции по продуктам дегидрирования [131–133]. Реакция при этом протекает за счет кислорода катализатора. Следовательно, для повышения селективности процесс необходимо разделить на две периодически повторяющиеся стадии: окисление катализатора и его восстановление в ходе целевой реакции. Как показано экспериментально, окисление катализатора и его обмен с реакционной зоной можно организовать в двухреакторной системе реактор–регенератор с восходящим слоем и циркуляцией катализатора между ними (окисление бутана в малеиновый ангидрид [76]) в двухзонном лабораторном реакторе кипящего слоя в процессе дегидрирования бутана [66] и окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид [65].

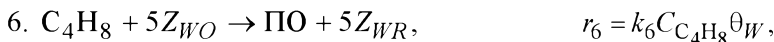
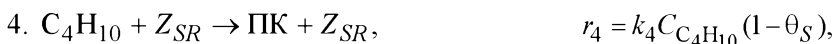
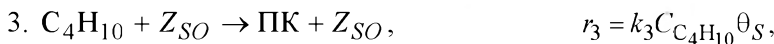
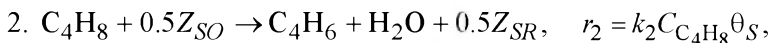
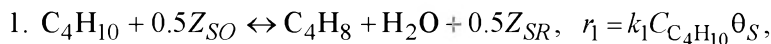
Целью является исследование факторов, влияющих на увеличение селективности по целевому продукту – бутадиеву (дивинилу) при осуществлении процесса окислительного дегидрирования *n*-бутана в двухреакторной системе на магниймолибденовом катализаторе.

2.2.1. Кинетическая и математическая модели процесса

Для анализа и расчетов протекания процесса окислительного дегидрирования *n*-бутана в бутадиев использовали схему [132, 133], включающую в себя следующие стадии.

Стадии (реакции)

Кинетические функции

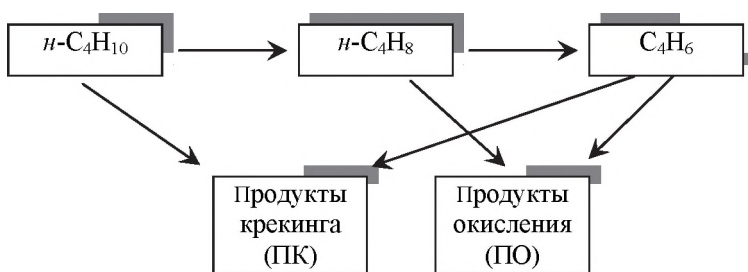




При создании данной схемы были приняты следующие положения:

- реакции протекают по стадийному окислительно-восстановительному механизму на двух типах центров;
- основные реакции (1,2,3) протекают на центрах с «прочносвязанным» кислородом Z_S ;
- побочные реакции (4,5,6) протекают на центрах со «слабосвязанным» кислородом Z_W ;
- реакции крекинга *n*-бутана протекают как на окисленных Z_{SO} , так и на восстановленных Z_{SR} центрах с «прочносвязанным» кислородом, а реакция крекинга бутадиена – на восстановленных центрах со «слабосвязанным» кислородом Z_{WR} ;
- активация катализатора сводится к реокислению восстановленных активных центров на поверхности (стадии 8 и 9).

Схематично стадии окислительного дегидрирования *n*-бутана можно представить в следующем виде:



Уравнения скоростей образования основных веществ можно записать так:

$$\begin{aligned} R_1 &= -r_1 - r_3 - r_4, & R_3 &= r_2 - r_5 - r_7, \\ R_2 &= r_1 - r_2 - r_6, & R_4 &= -r_8 - r_9. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Рассмотрим систему, состоящую из двух реакторов – реактора и регенератора (рис. 2.11), с отдельной подачей *n*-бутана и кислорода. В регенераторе происходит окисление поверхности катализатора, а в реакторе протекает собственно реакция. Между аппаратами осуществ-

ляется циркуляция катализатора. В этом случае процесс в целом будет протекать стационарно, но катализатор может находиться в нестационарном состоянии по отношению к реагентам.

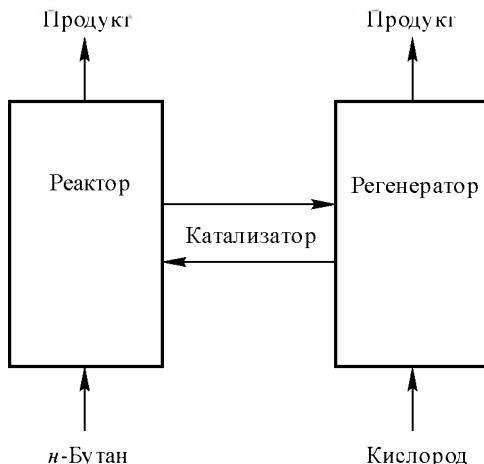


Рис. 2.11. Принципиальная схема двухреакторной системы с циркуляцией катализатора

Для простоты будем считать, что в реакторе и регенераторе реализуется режим идеального перемешивания. Тогда стационарные уравнения баланса по газовой фазе и катализатору для двухреакторной системы можно записать в следующем виде [132, 133].

- Для реактора:

$$\begin{aligned}
 C_1^0 - C_1 - \tau_1 C_1 [(k_1 + k_3 - k_4)\theta_{S1} + k_4] &= 0, \\
 -C_2 - \tau_1 [(k_2 C_2 - k_1 C_1)\theta_{S1} + k_6 C_2 \theta_{W1}] &= 0, \\
 -C_3 - \tau_1 [k_5 C_3 + C_3 \theta_{W1} (k_7 - k_5) - k_2 C_2 \theta_{S1}] &= 0, \\
 C_4^0 - C_4 - \tau_1 C_4 [k_8 (1 - \theta_{S1}) + k_9 (1 - \theta_{W1})] &= 0, \\
 \Omega_1 u_c (\theta_{S2} - \theta_{S1}) - \alpha_1 a [0.5 (k_1 C_1 + k_2 C_2 + 2k_8 C_4) \theta_{S1} - k_8 C_4] &= 0, \\
 \Omega_2 u_c (\theta_{W2} - \theta_{W1}) - \alpha_1 a [5 (k_6 C_2 + k_7 C_3 + 0.2k_9 C_4) \theta_{W1} - k_9 C_4] &= 0;
 \end{aligned} \tag{2.30}$$



- для регенератора:

$$\begin{aligned} C_4^0 - C_4 - \tau_2 C_4 [k_8(1 - \theta_{S2}) + k_9(1 - \theta_{W2})] &= 0, \\ -\Omega_1 u_c (\theta_{S2} - \theta_{S1}) + \alpha_2 a k_8 C_4 (1 - \theta_{S2}) &= 0, \\ -\Omega_2 u_c (\theta_{W2} - \theta_{W1}) + \alpha_2 a k_9 C_4 (1 - \theta_{W2}) &= 0, \end{aligned} \quad (2.31)$$

где a – коэффициент активности катализатора; C_i^0 , C_i – соответственно входная и текущая концентрация i -го вещества, мол. доли; k_j – константа скорости j -й реакции, с^{-1} ; r_j – скорость j -й реакции, с^{-1} ; $\tau_k = V_k / u_g$ – время контакта в k -м аппарате, с ; $\theta_S = Z_{SO} / (Z_{SO} + Z_{SR})$, $\theta_W = Z_{WO} / (Z_{WO} + Z_{WR})$ – доли окисленных центров в k -м аппарате; Ω_1 , Ω_2 – максимально возможный съем соответственно прочносвязанного и слабосвязанного кислорода с катализатора, мл/г ; $\alpha_k = V_k / (V_1 + V_2)$; $u_c = u_s / (V_1 + V_2)$ – скорость циркуляции катализатора между реактором и регенератором, с^{-1} ; $U_c = u_c \cdot 3600 \text{ ч}^{-1}$; u_g – скорость подачи газовой смеси в реактор, $\text{м}^3/\text{с}$; V_k – объем катализатора в k -м реакторе, м^3 .

2.2.2. Стационарный режим протекания реакции без циркуляции катализатора

Рассмотрим вначале случай, когда циркуляция катализатора между реакторами отсутствует ($u_c = 0$), а в реактор подаются n -бутан и кислород.

Согласно приведенной в разделе 2.2.1 схеме процесса окислительного дегидрирования n -бутана в бутadiен уравнения, описывающие изменение во времени доли окисленных активных центров на поверхности катализатора, будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_S}{dt} &= \frac{a}{\Omega_1} [k_8 C_4 (1 - \theta_S) - 0.5(k_1 C_1 + k_2 C_2) \theta_S], \\ \frac{d\theta_W}{dt} &= \frac{a}{\Omega_2} [k_9 C_4 (1 - \theta_W) - 5(k_6 C_2 + k_7 C_3) \theta_W]. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Из этих уравнений можно определить стационарные концентрации активных центров:

$$\theta_S^{c_1} = \frac{k_8 C_4}{k_8 C_4 + 0.5(k_1 C_1 + k_2 C_2)}; \quad (2.33)$$

$$\theta_W^{c_1} = \frac{k_9 C_4}{k_9 C_4 + 5(k_6 C_2 + k_7 C_3)}.$$

На рис. 2.12 представлена зависимость конверсии (X) n -бутана и селективности S по дивинилу, а также выход Y дивинила от времени контакта для двух значений концентрации кислорода. Расчеты проводились при следующих значениях констант, с^{-1} : $k_1 = 3.08$, $k_2 = 18.46$, $k_3 = 0.19$, $k_4 = 0.04$, $k_5 = 0.03$, $k_6 = 5.18$, $k_7 = 1.96$, $k_8 = 8.32$, $k_9 = 11.21$, соответствующих температуре 600°C ; $a / W_1 = 1$, $a / W_2 = 1$, $C_1^0 = 0.03\%$ (мольные). Концентрацию активных центров рассчитывали по формулам (2.33).

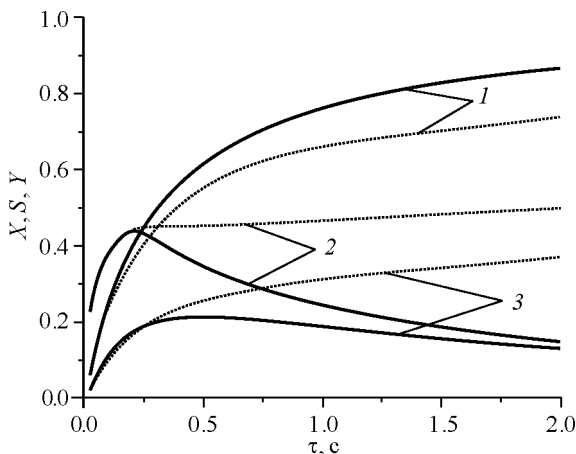


Рис. 2.12. Зависимость X (1), S (2), Y (3) от времени контакта (τ). Условия: $C_4^0/C_1^0 = 15$ – сплошные линии; $C_4^0/C_1^0 = 2$ – пунктирные линии



Из данных рис. 2.12 следует, что скорости реакций зависят от соотношения концентраций кислорода и *n*-бутана на входе в реактор. С увеличением времени контакта в области малых значений *X* селективность по дивинилу резко увеличивается и в дальнейшем для соотношении $C_4^0/C_1^0 = 2$ она практически не изменяется. Это связано с тем, что концентрация окисленных центров Z_{SO} , на которых происходит образование дивинила, выше концентрации центров Z_{WO} , участвующих в его дальнейшем превращении (рис. 2.13). Более резкое

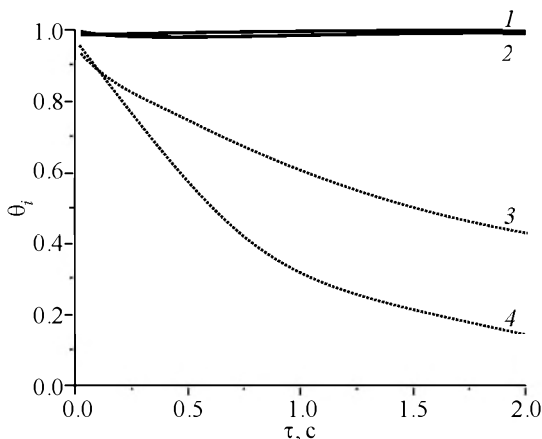


Рис. 2.13. Зависимость θ_S (1, 3), θ_W (2, 4) от времени контакта (τ). Условия: $C_4^0/C_1^0 = 15$ – сплошные линии, $C_4^0/C_1^0 = 2$ – пунктирные линии

убывание θ_W по сравнению с θ_S обусловлено низкой (по сравнению со стехиометрической) концентрацией кислорода, который расходуется на реокисление активных центров на поверхности катализатора. Так, при $\tau = 2$ с достигается степень конверсии по кислороду 97 %. При недостатке кислорода в реакторе скорость реокисления центров будет лимитировать скорость их восстановления. Поскольку согласно стехиометрии реакции на превращение бутилена и дивинила требуется в 10 раз больше окисленных центров, чем на их образование, значение θ_W быстрее стремится к нулю, чем θ_S . При полном расходе

кислорода превращение *n*-бутана и дивинила возможно только по стадиям 4 и 5 схемы реакции соответственно.

В случае избытка кислорода ($C_4^0/C_1^0 = 15$) концентрация окисленных центров близка к единице (рис. 2.13), что приводит к более высокой степени конверсии *n*-бутана, которую можно рассчитать по формуле

$$X = 1 - \{1 + \tau[\theta_S(k_1 + k_3 - k_4) + k_4]\}^{-1}. \quad (2.34)$$

Селективность по дивинилу при этом проходит через максимум, который в рассматриваемом случае равен 0.43. Снижение селективности связано с увеличением вклада стадий окисления дивинила и бутилена (стадии 6 и 7) по сравнению со случаем $C_4^0/C_1^0 = 2$.

Учитывая тот факт, что скорость образования дивинила зависит от концентрации θ_S , а его расходование от θ_W , для увеличения селективности необходимо повысить отношение θ_S/θ_W в реакторе, что возможно в двухреакторной системе с отдельной подачей реагентов.

2.2.3. Квазистационарный режим с циркуляцией катализатора

При циркуляции катализатора между реактором и регенератором (в первый подается *n*-бутан, во второй – кислород) происходит обмен катализатором с различной концентрацией окисленных активных центров. Из регенератора в реактор поступает катализатор с высоким содержанием окисленных центров, на которых происходит химическое превращение.

На рис. 2.14 показано изменение конверсии *n*-бутана (X), селективности по дивинилу (S) и его выход (Y) в зависимости от кратности циркуляции катализатора U_c ($U_c = 3600 u_c$), а на рис. 2.15 – соответствующее изменение θ_S/θ_W в реакторе и регенераторе для двух значений концентрации кислорода. Под кратностью циркуляции катализатора в данном случае понимается отношение объема катализатора, циркулирующего за час, к общему объему катализатора в реакторе и регенераторе.

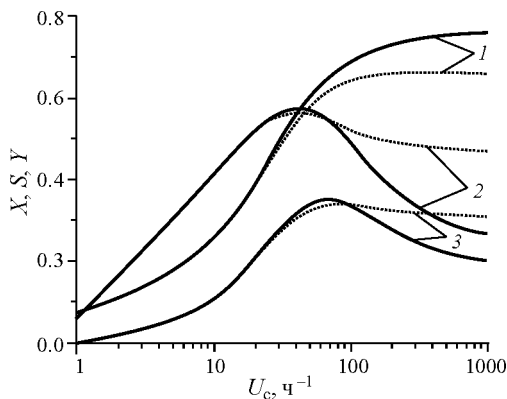


Рис. 2.14. Зависимость X (1), S (2), Y (3) на выходе из реактора двухреакторной системы окислительного дегидрирования n -бутана от u_c при $V_1/V_2 = 1$, $\tau_1 = \tau_2 = 1$ с (Линии – то же, что на рис. 2.12)

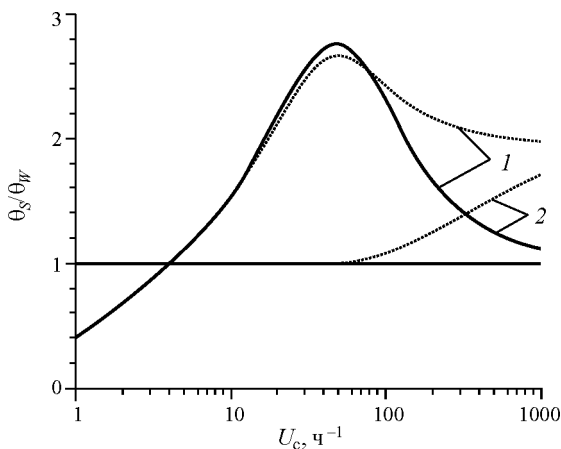


Рис. 2.15. Зависимость θ_S / θ_W в реакторе (1) и регенераторе (2) от U_c при $V_1/V_2 = 1$, $\tau_1 = \tau_2 = 1$ с (Линии – то же, что на рис. 2.12)

С увеличением скорости циркуляции катализатора значения θ_S и θ_W в реакторе растут, а их отношение проходит через максимум,

который достигается в области $U_c = 50 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 2.15). В результате максимальное значение селективности по дивинилу составляет 56.4 %, что на 10 % выше значения, достигаемого в одnoreакторной системе (см. рис. 2.12). Увеличение селективности в данном случае происходит благодаря изменению соотношения концентраций окисленных центров селективного и глубокого окисления на поверхности катализатора в результате его циркуляции. При $U_c \rightarrow \infty$ концентрации активных центров в реакторе $(\theta_{S1}, \theta_{W1})$ и регенераторе $(\theta_{S2}, \theta_{W2})$ будут приближаться к своим предельным значениям $\theta_S^{\text{ст}}$ и $\theta_W^{\text{ст}}$. Так, для $\tau = 1 \text{ с}$ при $C_4^0/C_1^0 = 2$ и $\theta_S/\theta_W \rightarrow 1.94$, а при $C_4^0/C_1^0 = 15$ $\theta_S/\theta_W \rightarrow 1.01$. Более высокое значение θ_S/θ_W определяет и более высокую селективность (S). Следует заметить, что зависимости S от кратности циркуляции катализатора U_c для $C_4^0/C_1^0 = 2$ и 15 на начальном участке практически совпадают.

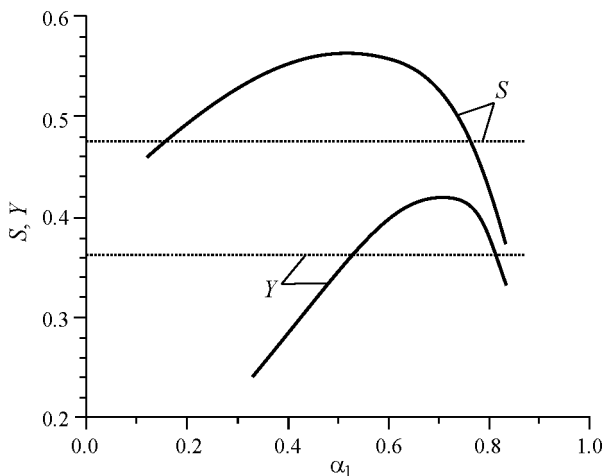


Рис. 2.16. Изменение селективности (S) и выхода дивинила (Y) в зависимости от соотношения объемов катализатора в реакторах. $\alpha = V_1 / (V_1 + V_2)$, $C_4^0/C_1^0 = 15$, $\tau_2 = 1 \text{ с}$, $u_c = 50 \text{ ч}^{-1}$ (пунктирные линии – стационарные значения)



Другим параметром, влияющим на селективность образования дивинила, является отношение объемов катализатора в реакторе и регенераторе. Зависимость параметров процесса от отношения V_1 / V_2 показана на рис. 2.16. В рамках заданных значений параметров наибольшая селективность достигается при $V_1 / V_2 = 0.75 \dots 1.5$. Дальнейшее увеличение объема катализатора приводит к уменьшению селективности. Однако благодаря более высокой степени конверсии максимальный выход дивинила составляет 41.5 % при $V_1 / V_2 = 2-3$, что на 8...10 % выше соответствующего выхода в одnoreакторной системе.

2.2.4. Влияние кислорода катализатора

При интерпретации полученных численных результатов было принято допущение, что процесс окисления протекает через последовательные стадии восстановления–окисления ионов металлов решетки катализатора в пределах монослоя. Известно, что скорость взаимодействия реагентов с катализатором определяется концентрацией кислорода на поверхности катализатора, а также емкостью катализатора по кислороду и его подвижностью в объеме кристаллической решетки. Когда подвижность кислорода невелика, вакансии, возникающие при восстановлении поверхности, сосредоточенные в приповерхностном слое, остаются незаполненными. В случае высокой подвижности кислорода вакансии достаточно быстро заполняются, вследствие чего концентрация кислорода на поверхности изменяется незначительно. Так, при восстановлении висмутмолибденового катализатора бутеном-1 скорость восстановления даже при снятии кислорода в количестве, эквивалентном пяти монослоям, не вызывает каких-либо изменений активности катализатора. Это объясняется высокой скоростью диффузии кислорода в объеме решетки [134]. В реакции же может участвовать кислород практически всех (500...1000) слоев. Подвижность кислорода может играть существенную роль при проведении реакции в нестационарных условиях в связи с различной емкостью катализатора по тем или иным типам активных центров.

На рис. 2.17 показано изменение селективности по дивинилу в зависимости от степени конверсии н-бутана для одnoreакторной (кривая 1) и двухреакторной (кривые 2, 3) системы. Кривая 3 рассчитана для более высокой емкости катализатора по кислороду. В общем слу-

чае влияние подвижности кислорода на селективность по целевому продукту зависит от соотношения характерных времен пребывания катализатора в восстановительной среде и диффузии кислорода из объема к поверхности зерна катализатора, что следует учитывать при составлении математических моделей [134]. В данном случае кривая 3 рассчитана в предположении бесконечно быстрой диффузии кислорода из объема катализатора в количестве, эквивалентном пяти монослоям по прочносвязанному кислороду. Данные рис. 2.17 свидетельствуют о том, что при проведении процесса в двухреакторной системе селективность выше по сравнению с однореакторной во всем диапазоне достаточно высоких значений степени конверсии исходного реагента. Существенное увеличение селективности может быть достигнуто при проведении реакции с нестационарным состоянием катализатора в случае более высокой подвижности кислорода, отвечающего за селективное окисление.

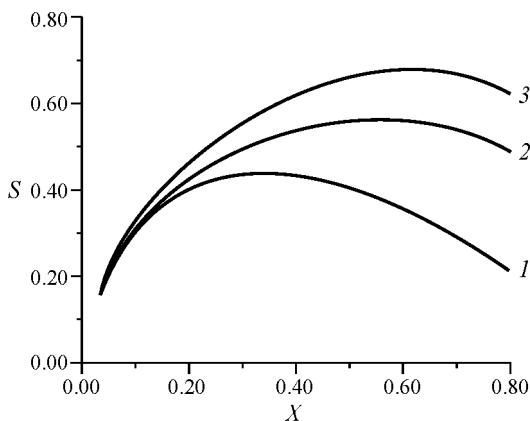


Рис. 2.17. Зависимость селективности по дивинилу (S) от степени конверсии n -бутана (X) на выходе из реактора однореакторной (1) и двухреакторной (2, 3) системы при $\alpha/\Omega_1 = 1$ (2), 0.2 (3) для $C_4^0/C_1^0 = 15$,

$$V_1/V_2 = 1, U_c = 50 \text{ ч}^{-1}, \tau_1 = 1 \text{ с}$$

Таким образом, на примере процесса окислительного дегидрирования n -бутана на оксидном Mg/Mo катализаторе показано, что одним из



основных факторов, влияющих на селективность в процессах *окислительного* дегидрирования углеводородов, может являться наличие на поверхности катализатора двух типов активных центров. На одних центрах протекают реакции селективного окисления, на других – глубокого окисления. В рассматриваемом случае эти центры представляют собой «прочносвязанный» и «слабосвязанный» с решеткой катализатора кислород.

Разделение в пространстве стадий восстановления и окисления поверхности катализатора позволяет в общем случае контролировать степень окисленности катализатора по различным типам активных центров. Поэтому при образовании продукта (стадия восстановления катализатора) соотношение скоростей селективного и глубокого окисления может быть смещено в сторону селективного окисления. Это невозможно осуществить при протекании процесса в однореакторной системе при совместной подаче реагентов, поскольку восстановленные центры глубокого окисления будут реокисляться кислородом газовой фазы.

При отсутствии кислорода в газовой фазе реакция протекает за счет кислорода катализатора (анаэробные условия). Увеличение селективности в этом случае связано с быстрым убыванием центров глубокого окисления, поскольку в данной реакции на образование CO_2 расходуется в 6.5 раз больше кислорода, чем на селективное (табл. 2.2). В присутствии кислорода восстановленные центры пополняются за счет реокисления кислородом из газовой фазы.

Управляющим кинетическим фактором, позволяющим регулировать протекание реакции, является наличие двух типов центров: селективного и глубокого окисления (тип механизма 3 согласно классификации табл. 1.5) .

2.3. ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА В АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

Основными продуктами селективного окисления толуола являются бензальдегид и бензойная кислота, которые широко используются в пищевой, парфюмерной промышленности, производстве красителей и др.

Изучение механизма газофазного окисления толуола на различных типах катализаторов последнее время привлекает внимание большого числа исследователей во всем мире, так как считается, что этот способ может стать альтернативным жидкофазному. Последний, как известно, имеет ряд технологических недостатков по сравнению с газофазным гетерогенным процессом. Большинство работ в этой области направлено на изучение природы каталитического действия и получение на основе этих знаний высокоселективного катализатора газофазного окисления толуола. В этом случае необходимы также знания о механизме протекающей гетерогенной химической реакции, образующихся интермедиатах и условиях оптимального проведения процесса.

С начала 1980-х годов активно ведется поиск каталитической системы, способной обеспечить высокую селективность по целевым продуктам – бензойной кислоте и/или бензальдегиду. Исследуемые системы отличаются большим разнообразием. В качестве активного компонента катализаторов применяется оксид ванадия, нанесенный на оксиды титана, алюминия, кремния, молибдена и др. [134, 135]. Далее будет рассмотрен процесс окисления толуола на различных образцах оксидного V_2O_5/TiO_2 катализатора.

2.3.1. Механизм каталитического действия в реакциях окисления углеводов на оксидных V/Ti катализаторах

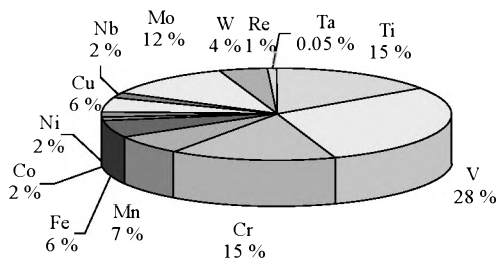
Способность ванадий-титановых катализаторов ускорять окислительные процессы различных углеводов является результатом образования поверхностного V/Ti-соединения. Требуется отметить, что оксид титана существует в трех полиморфных модификациях: анатаз, рутил и брукит, отличающихся различным содержанием примесей, упаковкой атомов в кристаллической решетке и плотностью. Анатаз – самая распространенная полиморфная модификация, используемая для приготовления ванадий-титановых катализаторов, кристаллизуется в тетрагональной системе, плотность 3820...3950 кг/м³. Содержит примеси: Fe, иногда Sn, Nb (до 2.16 % Nb_2O_5). Образует мелкие (до 1 см) острые дипирамидальные, а также пластинчатого и призматического типа кристаллы зеленовато-желтого цвета. При нагревании до 620...650 °C переходит в рутил [136].



Краткая историческая справка. Ванадий был открыт в 1801 году в Мехико испанским минерологом дель Рио (А.М. del Rio), который рассматривался им как составная часть коричневатого свинцового минерала [137]. Новый элемент был назван *erythronium*. Однако французский химик Н.В. Collet-Descotils утверждал, что новый элемент – это всего лишь хром, в котором содержатся примеси. Позже в 1830 году шведский химик Н.С. Sefstrom повторно открыл этот элемент и из-за его красивых многоцветных составов дал ему старое Норманское название *Vanadis* – в честь Скандинавской богини плодородия. В 1831 году ванадий однозначно был идентифицирован как первоначально открытый дель Рио элемент, а свинцовый минерал, в составе которого он был обнаружен, теперь известен как $Pb_5(VO_4)_3Cl$.

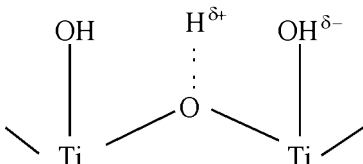
Ванадий – один из наиболее широко распространенных металлов в земной коре и обнаружен в составе примерно 152 различных минералов [138]. Основными источниками ванадия являются железотитановые магнетиты из шахт Австралии, Китая, России и Южной Африки. Объем годового производства ванадия в мире составляет порядка 400 000 т. Около 80 % ванадия используется в качестве добавок при производстве стали. Он используется также при производстве керамики, в электронной и в авиакосмической промышленности, так как придает материалам устойчивость к повышенной температуре.

Другой областью применения ванадия является катализ. Потребность в ванадии для производства катализаторов составляет около 5 % годового производства ванадия. Оксидные ванадиевые катализаторы используются в производстве многих важных химических продуктов (например, серной кислоты, фталевого ангидрида и др.). Для улучшения свойств катализаторов (активности и селективности) ванадий наносится на оксиды различной природы.



Большинство содержащих ванадий катализаторов состоят из фазы оксида ванадия, нанесенного на поверхность оксидов металлов, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 (см. рисунок).

В работе [139] рассматривается структура поверхности анатаза. Доминирующая грань на поверхности анатаза (001) имеет структуру, где в координационной сфере каждого иона Ti^{4+} отсутствует один ион кислорода, а каждый ион кислорода связывает два иона Ti^{4+} . В присутствии воды ее диполи достраивают координационную сферу титана с образованием следующей структуры:

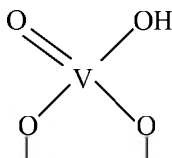


Таким образом, на поверхности анатаза существует два типа OH-групп: кислотного и основного характера. Исследования показывают, что анатаз изменяет свойства нанесенной ванадиевой фазы. Авторами [140] была предложена модель, объясняющая особую роль анатаза, которая заключалась в предположении о кристаллографическом соответствии между плоскостью (010) оксида ванадия и доминирующей на поверхности анатаза грани (001), что обеспечивает рост кристаллов V_2O_5 на TiO_2 на границе раздела фаз. В результате такого роста на поверхность выходят группы $V=O$. Авторы [141] предположили, что за каталитическую активность отвечает не одиночная, а две соседние $V=O$ группы. Другие исследования показали, что активными центрами являются кислые гидроксильные поверхностные группы $V-OH$ [142]. Однако имеется мнение, что обе группы $V=O$ и $V-OH$ вовлекаются в реакцию. Итак, при нанесении ванадия на анатаз образуются поверхностные монослойные частицы VO_x за счет образования новых химических соединений [140], причем их состав различается от степени покрытия поверхности ванадием. При низких концентрациях ванадия на TiO_2 ванадий-оксидные соединения образуют изолированные тетраэдрические частицы VO_4 , сильно взаимодействующие с поверхностью носителя [143].

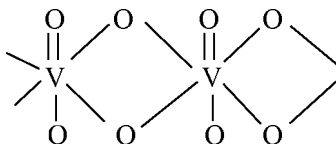
Исследования каталитической активности показали, что она возрастает с увеличением степени покрытия поверхности ванадием вплоть до монослоя. Проанализировав данные, полученные в результа-



те исследования, авторы работы [143] пришли к выводу, что при достижении полного покрытия поверхности катализатора ванадием образуются активные монослойные соединения, которые могут быть представлены в следующем виде:



Эти частицы при дегидратации превращаются в поливанадаты, в которых атом ванадия находится в октоэдрическом кислородном окружении:

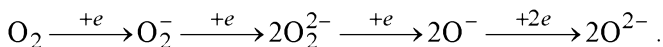


Таким образом, оба поверхностных соединения отвечают за каталитическую активность и могут рассматриваться как бренстедовский и льюисовский кислотные центры соответственно. При сверхмонослойном покрытии на поверхности сначала появляется разупорядоченный, потом поликристаллический оксид ванадия в форме «башен». С их появлением перестает расти активность и селективность реакций окисления углеводородов [140].

В обезвоженной атмосфере пентоксид ванадия может содержать изолированные мономерные, полимерные формы и объемный V_2O_5 , находящийся в аморфном и кристаллическом состоянии [144–146]. Присутствие объемного оксида ванадия характерно для катализаторов со сверхмонослойным покрытием. Мономерный (V–O) и полимерный (V–O–V) ванадий, так называемый «монослойный ванадий», является более активным в реакциях окисления по сравнению с объемным V_2O_5 [145]. Однако причина их более высокой активности и селективности до сих пор неясна.

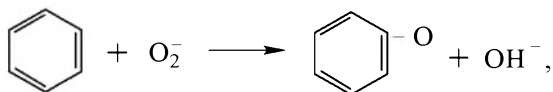
При осуществлении процессов попеременного окисления и восстановления катализатора в ходе катализа на оксидах окислителем в ста-

дии восстановления являются ионы металла переменной валентности. Кислород в форме O_2^{2-} входит в продукты реакции, после того как электроны от окисляемой молекулы переходят к иону переходного металла катализатора. Пополнение ионов O_2^{2-} происходит в результате взаимодействия восстановленной поверхности катализатора с кислородом из газовой фазы. Этот процесс включает в себя несколько элементарных стадий, которые можно представить следующим образом [147, 148]:



В этом ряду уменьшается реакционная способность, растут прочность связи кислорода с катализатором, убывает электрофильность и возрастает его нуклеофильность. Одной из работ, в которой впервые была обоснована эта схема, является работа Казанского с соавторами [149, 150], которые обнаружили методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) анион-радикалы O_2^{2-} и O^- при адсорбции кислорода на нанесенных ванадиевых катализаторах V_2O_5/SiO_2 . Исследование реакционной способности адсорбированных анион-радикалов по отношению к окислению водорода, метана, этилена и монооксида углерода показало, что O_2^{2-} и O^- обладают различной реакционной способностью. При этом необходимо также присутствие восстановленных катионов ванадия (V^{4+} , V^{3+}) и быстрый перенос электронов с катализатора на адсорбированную молекулу кислорода.

В работе [150] методом ЭПР исследовали взаимодействие анион-радикалов O_2^- с молекулами ароматических соединений: бензолом, толуолом и *o*-ксилолом на ванадиевых оксидных катализаторах, нанесенных на различные носители. Была предложена схема взаимодействия анион-радикала с молекулой ароматического соединения с образованием фенокисильного радикала, стабилизированного на поверхности катализатора:



где OH^- – гидроксильная группа на поверхности катализатора.



Дальнейшее превращение этой структуры ведет преимущественно к образованию продуктов глубокого окисления.

2.3.2. Кинетика реакции парциального окисления толуола

Изучение механизма газофазного окисления толуола на различных типах катализаторов последнее время привлекает внимание большого числа исследователей во всем мире. Большинство работ в этой области направлено на изучение природы каталитического действия, идентификации активных центров и синтез на основе этих знаний высокоселективного катализатора газофазного окисления толуола.

Что касается активных центров, в литературе нет единого мнения по этому вопросу. В работе [151] в качестве активного центра рассматривается мостиковый атом кислорода, координируемый двумя атомами ванадия ($V-O-V$). Есть работы, в которых считают, что активным является комплекс $V=O$. В работе [146] утверждается, что мономерный ванадий ответствен за отрыв водорода от молекулы толуола, в то время как кислород взаимодействует с центрами полимерного ванадия. Предположение, что мономерный ванадий может являться центром дегидрирования, высказано в работе [145]. В работе [152] в качестве активных центров рассматриваются изолированный мономерный и полимерный ванадий.

Экспериментальные данные, опубликованные к настоящему времени для различных типов катализаторов с привлечением самых разнообразных методов исследования, позволяют записать несколько последовательностей превращения реагентов, протекающих на катализаторе. Анализ имеющихся экспериментальных данных, полученных на различных катализаторах, дает возможность определить маршруты протекания реакции и количественно оценить их скорости с привлечением математических моделей.

Основными продуктами окисления толуола на ванадий-титановых катализаторах являются бензальдегид (БА), бензойная кислота (БК), малеиновый ангидрид (МА) и оксиды углерода CO_x (CO , CO_2).

На рис. 2.18 представлена полная схема теоретически возможных реакций, протекающих при окислении толуола, которая содержит 15 реакций [224].

Важным является выделить наиболее значимые маршруты превращения исходного реагента и промежуточных продуктов для конкретного катализатора. Многие исследователи придерживаются мнения о том, что процесс окисления толуола, в частности на ванадий-титановом катализаторе, протекает по трем маршрутам.

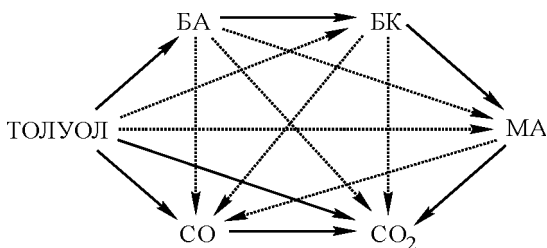


Рис. 2.18. Схема возможных маршрутов окисления толуола

Схема, предложенная в работе [153], содержит три параллельных реакционных пути окисления толуола. Первый и наиболее значимый путь начинается с атаки на метильную группу с последующими окислительными стадиями. Второй путь также начинается с атаки на метильную группу, но с последующим окислительным слиянием молекул, с образованием димеров, которые далее окисляются. Этот путь может давать до 30 % продуктов синтеза. Третий маршрут подразумевает прямое окисление ароматического ядра и встречается при очень низких степенях превращения (менее 1 %). Таким образом, было выделено три маршрута в зависимости от того, идет ли первичная реакция по С-Н-связи метильной группы или реагирует бензольное кольцо с отрывом от него водорода. Следующий маршрут – это рекомбинация бензольного радикала и его дальнейшее превращение.

В работе [154] предложена схема окисления толуола на V_2O_5 -катализаторе. Все обнаруженные вещества условно разбиты на три группы: (i) продукты селективного окисления (бензальдегид и бензойная кислота); (ii) продукты глубокого окисления – оксиды углерода и (iii) продукты каплинга (coupling products), в которую включены все про-



дукты, кроме перечисленных выше (малеиновый ангидрид, бензохинон и др.). Схема состоит из трех маршрутов: первый маршрут – селективное окисление; второй – образование продуктов глубокого окисления непосредственно из толуола и третий маршрут включает в себя стадию образования из толуола продуктов каплинга, которые далее превращаются в оксиды углерода и бензойную кислоту. Для описания экспериментальных данных были предложены кинетические уравнения, полученные на основании закона действующих масс.

Авторы [155] исследовали селективное окисление толуола на ванадиевых нанесенных катализаторах, промотированных добавками щелочных металлов. Процесс окисления на оксидных катализаторах протекает посредством попеременного восстановления поверхности катализатора реагентом и ее окисления кислородом из газовой фазы. Большинство авторов в результате математического моделирования пришли к выводу, что эксперименты не удастся описать в рамках различных вариантов модели Ленгмюра–Хиншельвуда (см. подразд. 1.2.1). Для описания кинетики реакций наиболее часто используется окислительно-восстановительный механизм Марса – Ван Кревелена (стадийный, redox) и ассоциативный механизм (см. подразд. 1.2.3 и 1.2.4). Различие между ними заключается в том, что в первом случае взаимодействие каждого из реагентов с катализатором и десорбция продукта осуществляются раздельно, во втором случае – это сложная стадия, включающая в себя сопряжение десорбции продукта реакции и адсорбции кислорода из газовой фазы. Другими словами, в одном случае выделение продукта происходит с участием кислорода катализатора, а в другом (ассоциативный механизм) для этого требуется кислород из газовой фазы. Это является принципиально важным при осуществлении реакций в нестационарном режиме – при раздельной попеременной подаче в реактор кислорода и реагента. В стационарном случае вид кинетических уравнений, полученных на основе обоих механизмов, полностью совпадает.

Далее в данном разделе будут рассмотрены закономерности протекания реакции парциального окисления толуола на оксидных V_2O_5/TiO_2 -катализаторах, содержащих различное количество ванадия. Характеристики катализаторов представлены в табл. 2.3. Было принято, что в монослое содержится 10^{19} атомов ванадия на 1 м^2 [3].

На основе экспериментальных данных, полученных в стационарных и/или нестационарных условиях, будет определена схема протекания реакции, построены кинетические функции и определены константы скорости реакции на различных образцах катализатора.

Таблица 2.3

Характеристики исследуемых оксидных V_2O_5/TiO_2 катализаторов в реакции окисления толуола [156, 157]

Образец	Содержание ванадия, масс. %	$S_{уд}$, м ² /г	Содержание калия, масс. %	Количество монослоев VO_x	Метод приготовления	Метод исследования
1	1.8	57	< 0.01	0.37	Адсорбция	Стационарный
2	2.8	9	0.4	3.70	Пропитка	Стационарный
3	0.27	9	0.2	0.35	Адсорбция	Нестационарный
4	0.47	9	0.2	0.62	Адсорбция	Нестационарный
5	0.57	9	0.2	0.75	Адсорбция (grafting)	Стационарный, нестационарный

Как следует из описания экспериментальных данных, полученных на катализаторе, содержащем 2.8 % ванадия (образец 1, табл. 2.3), в результате математического моделирования установлено, что схема окисления толуола включает пять основных стадий (рис. 2.19). Таким образом, из возможных пятнадцати стадий, приведенных на рис. 2.18, были выделены пять [156].

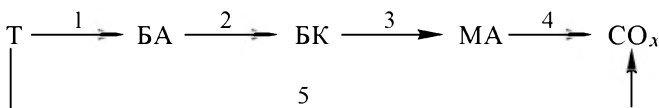
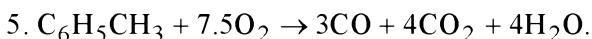
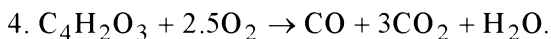
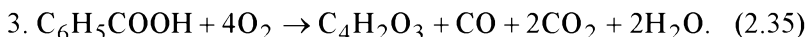
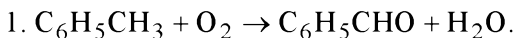


Рис. 2.19. Схема основных стадий реакции окисления толуола:

Т – толуол; БА – бензоальдегид; БК – бензойная кислота; МА – малеиновый ангидрид; CO_x – CO, CO_2 . Условия реакции: 2 мольн. % толуола/25 % O_2 /63 % Ar, $T = 280$ °C

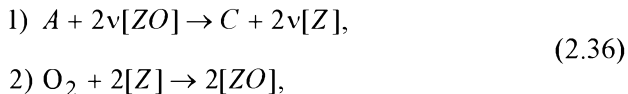


Стадии, обозначенные на схеме, представляют собой следующие брутто-реакции:



Согласно схеме брутто-реакций (2.35) окисление толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) происходит по последовательно-параллельной схеме. Образование продуктов селективного окисления осуществляется последовательно. Сначала образуется *бенальдегид* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), который доокисляется в бензойную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), затем бензойная кислота превращается в малеиновый ангидрид ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$). Продукты глубокого окисления (CO , CO_2) образуются из бензойной кислоты (реакция 3), малеинового ангидрида (реакция 4) и непосредственно из толуола по параллельной реакции 5.

Как отмечалось выше, наиболее вероятным механизмом каталитического окисления толуола является окислительно-восстановительный механизм Марса – Ван Кревелена (см. разд. 1.2.3), согласно которому окисляемое вещество взаимодействует с кислородом поверхности катализатора, образуя продукты окисления, а восстановленный катализатор затем реокисляется кислородом из газовой фазы. В рамках такого подхода для каждой реакции $A + \nu\text{O}_2 \rightarrow C$ стадии механизма можно записать в следующем виде:



где $[\text{ZO}]$ и $[\text{Z}]$ – окисленный и восстановленный центр соответственно, C – продукт реакции.

Данный механизм предполагает только один тип активных центров ZO , на которых образуются продукты реакции в результате восстановления этих центров. Следовательно, стадии, соответствующие схеме превращения (рис. 2.19) в рамках механизма Марса – Ван Кревелена, можно записать с учетом восстановления активных центров соответствующими реагентами. Общей стадией для всех реакций является реокисление поверхности катализатора газообразным кислородом. Выразив долю кислорода в газовой фазе в реакциях (2.35) через его концентрацию на поверхности и дополнив схему стадией реокисления (стадия 6) согласно (2.36), получим следующее.

1. $C_6H_5CH_3 + 2[ZO] \rightarrow C_6H_5CHO + H_2O + 2[Z]$.
2. $C_6H_5CHO + [ZO] \rightarrow C_6H_5COOH + [Z]$.
3. $C_6H_5COOH + 8[ZO] \rightarrow C_4H_2O_3 + CO + 2CO_2 + 2H_2O + 8[Z]$.
4. $C_4H_2O_3 + 5[ZO] \rightarrow CO + 3CO_2 + H_2O + 5[Z]$. (2.37)
5. $C_6H_5CH_3 + 15[ZO] \rightarrow 3CO + 4CO_2 + 4H_2O + 15[Z]$.
6. $O_2 + 2[Z] \rightarrow 2[ZO]$.

Скорость стадий пропорциональна концентрации окисляемого реагента в газовой фазе и доли окисленных центров на поверхности катализатора. Тогда, кинетические функции стадий (2.37) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_T \theta, & r_2 &= k_2 C_{BA} \theta, & r_3 &= k_3 C_{BK} \theta, \\ r_4 &= k_4 C_{MA} \theta, & r_5 &= k_5 C_T \theta, & r_6 &= k_0 C_{O_2}'' (1 - \theta), \end{aligned} \quad (2.38)$$

где r_i – скорости стадий, c^{-1} ; k_i , k_0 – константы скорости восстановления поверхности катализатора и ее реокисления соответственно, c^{-1} ; C_i – мольные доли реагентов; $\theta = [ZO]/([ZO] + [Z])$ – доля окисленных центров на поверхности катализатора.



Для математического описания изменения концентраций веществ в ходе реакции была выбрана модель реактора идеального вытеснения, которая в стационарном случае имеет следующий вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{k=1}^{N_r} v_{ki} r_k(C, \theta), \quad (2.39)$$

$$\tau = 0: C_i = C_i^0,$$

где τ – время контакта газа в реакторе, с, V – объем катализатора, см³; N_r – число реакций; v_{ki} – стехиометрические коэффициенты реагентов; i – толуол, бензальдегид (БА), бензойная кислота (БК), малеиновый ангидрид (МА), оксиды углерода (СО, СО₂).

Уравнение, учитывающее динамику изменения промежуточных веществ на поверхности катализатора, можно записать следующим образом:

$$\frac{d\theta}{dt} = \sum_{j=1}^{N_r} v_j r_j(C, \theta), \quad (2.40)$$

где t – время, с; v_j – стехиометрический коэффициент расходования молекул кислорода активными центрами в j -й реакции.

Приравняв производную в (2.40) к нулю и подставив кинетические функции (2.38) с учетом их стехиометрических коэффициентов, получим уравнение, из которого можно выразить стационарную концентрацию активных центров θ как функцию концентраций реагентов и веществ в газовой фазе:

$$\theta = \frac{k_0 C_{O_2}^n}{k_0 C_{O_2}^n + (k_1 + 7.5k_5 C_T) + 0.5k_2 C_{БА} + 4k_3 C_{БК} + 2.5k_4 C_{МА}}. \quad (2.41)$$

В знаменателе уравнения (2.41) содержится сумма произведений констант скоростей стадий на соответствующую концентрацию расходуемого вещества с учетом стехиометрического коэффициента. Первое

слагаемое учитывает скорость реокисления поверхности катализатора. Следующие четыре слагаемых отражают скорость расходования толуола и образование продуктов селективного окисления. В более общем виде уравнение для расчета стационарной концентрации активных центров в окисленном состоянии можно записать следующим образом:

$$\theta = \frac{1}{1 + \left(\sum_{i=1}^{N_g} v_i k_i C_i + \sum_{j=1}^{N_s} v_j k_j C_j \right) / k_0 C_{O_2}^n}, \quad i = \overline{1, N_g}, \quad j = \overline{1, N_s}, \quad (2.42)$$

здесь N_g – число компонентов в газовой фазе; N_s – число компонентов на поверхности катализатора.

Из уравнения (2.42) следует, что при высокой скорости реокисления катализатора концентрация окисленных центров стремится к единице, т. е. вся поверхность находится в окисленном состоянии. При малых значениях константы реокисления, т. е. когда $\left(\sum_{i=1}^{N_g} v_i k_i C_i + \sum_{j=1}^{N_s} v_j k_j C_j \right) / k_0 C_{O_2}^n \gg 1$, значение знаменателя становится велико, и доля покрытия поверхности кислородом стремится к нулю. В этом случае невозможно достичь высоких конверсий исходного реагента даже при высоких константах скорости восстановления катализатора, поскольку протекание реакции будет контролироваться скоростью его реокисления.

Принимая во внимание стадии окисления толуола по окислительно-восстановительному механизму (2.37) и кинетические уравнения (2.38), скорости превращения толуола и образования продуктов парциального и глубокого окисления запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dC_T}{d\tau} &= -k_a C_T \theta, \\ \frac{dC_{BA}}{d\tau} &= k_1 C_T - k_2 C_{BA} \theta, \\ \frac{dC_{BK}}{d\tau} &= k_2 C_{BA} - k_3 C_{BK} \theta, \end{aligned} \quad (2.43)$$



$$\frac{dC_{\text{МА}}}{d\tau} = k_3 C_{\text{БК}} - k_4 \theta,$$

$$\frac{dC_{\text{CO}_x}}{d\tau} = (k_3 C_{\text{БК}} + k_4 C_{\text{МА}} + k_5 C_{\text{T}}) \theta,$$

$$\tau = 0: C_i = C_i^0,$$

где $k_a = k_1 + k_5$ – суммарная константа расхождения толуола, определяющая активность катализатора; CO_x – оксиды углерода; стационарная концентрация активных центров θ определяется по формуле (2.41).

Таким образом, система дифференциальных уравнений (2.43) и зависимость изменения концентраций окисленных центров на поверхности катализатора (2.41) составляют математическую модель процесса окисления толуола, протекающего по схеме, представленной на рис. 2.19.

Однако стационарные кинетические уравнения (2.38), полученные на основе окислительно-восстановительного механизма Марса – Ван Кревелена (1.5), содержат, по сравнению с часто используемой кинетикой, основанной на законе действующих масс, дополнительную константу скорости реокисления поверхности катализатора (k_0). Эта константа входит в уравнение для определения стационарных концентраций активных центров θ (2.41). Если в случае стационарной кинетики, основанной на законе действующих масс, константа, определяющая активность катализатора, достаточно надежно вычисляется из описания экспериментальных данных, полученных при различной концентрации реагента (толуола), то в окислительно-восстановительном механизме активность катализатора зависит от двух констант – константы скорости реокисления катализатора и его восстановления исходным реагентом, которые взаимосвязаны. Для их надежного определения необходимы нестационарные данные релаксационного эксперимента.

На рис. 2.20 представлены результаты расчетов по изменению константы скорости превращения толуола в зависимости от константы скорости его реокисления при условии достижения одинаковой кон-

версии толуола, которая в данном случае составляла 16.5 % при времени контакта 1.8 с (состав реакционной смеси: 20б. % толуола; 25 % O₂; 63 % Ar). Несмотря на то что реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму, можно выделить условно три области значений k_0 , в которых протекание реакции описывается кинетическими уравнениями, имеющими различный вид. Условные границы областей обозначены вертикальными пунктирными линиями.

I. Область, в которой лимитирующей стадией является реокисление поверхности катализатора, поэтому скорости стадий не зависят от концентрации углеводородов, а пропорциональны концентрации кислорода:

$$r_i = k_i C_{O_2}.$$

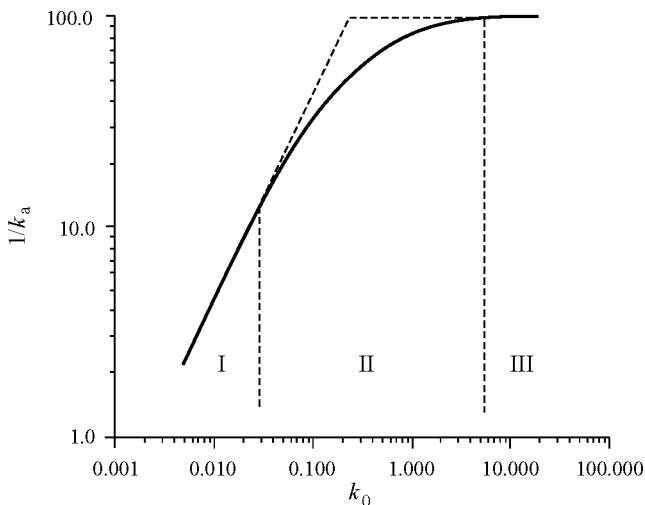


Рис. 2.20. Изменение константы скорости превращения толуола ($k_a = k_1 + k_5$) в зависимости от константы скорости реокисления катализатора (k_0). Пунктирной линией выделены области значений k_0 , в которых протекание реакции лимитируется:

I – реокисление активных центров; II – область протекания реакции по окислительно-восстановительному механизму Марса – Ван Кревелена; III – восстановление активных центров



II. Протекание реакции описывается уравнением Марса – Ван Кревелена:

$$r_i = k_i C_i \theta.$$

III. Скорость окисления поверхности велика, общая скорость реакции зависит только от концентрации реагентов:

$$r_i = k_i C_i.$$

Так, при протекании реакции в области III доля покрытия поверхности кислородом близка к единице, что достигается для исследуемого образца катализатора (образец 1, табл. 2.3) при $k_0 = \sim 2 \text{ с}^{-1}$. В этом случае константа восстановления катализатора (константа активности) составляет величину $k_a = 0.1 \text{ с}^{-1}$.

На рис. 2.21 показана зависимость изменения доли окисленной поверхности от времени контакта (по длине реактора) при различных значениях константы реокисления. При $k_0 = 0.033 \text{ с}^{-1}$ (область I), доля окисленной поверхности катализатора мала и практически не изменяется с увеличением времени контакта. Приблизительно такая же ситуация наблюдается при достаточно высоких значениях константы реокисления $k_0 = 1.0 \text{ с}^{-1}$ (область III), где значение $\theta \rightarrow 1$. В переходной области II доля окисленной поверхности θ снижается с увеличением времени контакта. Именно в этой области ($k_0 = 0.1, 0.05 \text{ с}^{-1}$) наблюдается наибольшее изменение θ в процессе протекания реакции. Снижение доли окисленных центров связано с тем, что по мере увеличения конверсии кроме бензальдегида и CO_x образуются и другие продукты окисления – бензойная кислота и малеиновый ангидрид, а также достаточно резко увеличивается концентрация оксидов углерода. В связи с этим растет стехиометрия расходования кислорода ν (рис. 2.22) в зависимости от конверсии (степени превращения) толуола (Т). С ростом конверсии увеличиваются концентрации продуктов селективного и глубокого окисления, что согласно формуле (2.41) приводит к снижению доли окисленных центров на поверхности катализатора.

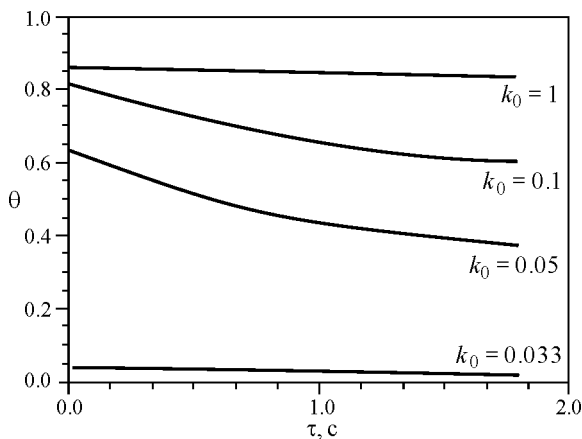


Рис. 2.21. Изменение доли окисленных центров (θ) на поверхности катализатора от времени контакта (τ) при различной скорости реокисления катализатора

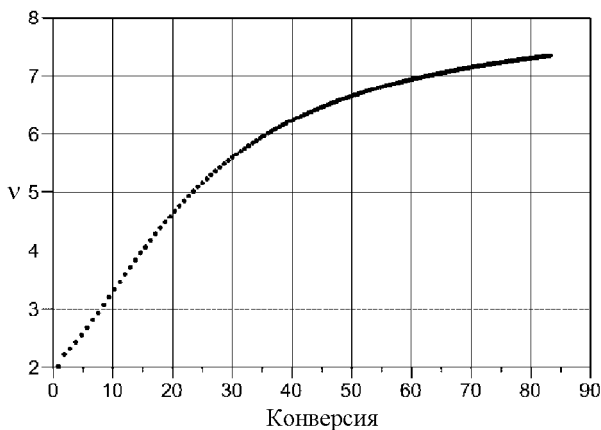


Рис. 2.22. Изменение суммарной стехиометрии расходования кислорода (ν) от конверсии толуола в реакции $T + \nu O_2 \Rightarrow$ продукты окисления

Следовательно, из описания экспериментальных данных зависимости распределения продуктов реакции от конверсии толуола можно определить константы кинетической модели, включая k_a и k_0 .



С теоретической точки зрения определение численных значений этих кинетических констант возможно из описания экспериментальных данных по изменению конверсии толуола $(X = 1 - C_T/C_T^0)$ от времени контакта (τ). Эта зависимость описывается следующим обыкновенным дифференциальным уравнением:

$$C_T^0 \frac{dX}{d\tau} = R(\bar{C}, \theta), \quad (2.44)$$

$$\tau = 0: X = 0,$$

которое представляет собой известную математическую задачу Коши и имеет единственное решение. Однако в области низких значений конверсии реагента существует достаточно высокая погрешность эксперимента, поэтому, меняя k_0 , невозможно однозначно определить k_a . Из зависимости X от τ можно получить лишь приближенные оценки констант, определяющих активность катализатора. Так, например, на рис. 2.20 показана зависимость конверсии толуола от времени контакта при различных константах реокисления катализатора. Из этого рисунка следует, что описание экспериментальных данных может быть получено при значениях k_0 , которые меняются в достаточно широком диапазоне от 0.05 до 5.0 с⁻¹. Для более точного определения констант активности катализатора (k_a , k_0) необходимы либо экспериментальные данные, полученные при различной исходной концентрации кислорода, либо определение одной из констант – скорости реокисления катализатора на исследуемом катализаторе из других независимых экспериментов, например, релаксационных.

2.3.3. Нестационарная кинетическая модель взаимодействия толуола с предварительно окисленной поверхностью катализатора

Как уже было отмечено, увеличение эффективности протекания каталитических реакций может быть достигнуто проведением их в нестационарных условиях. Физической основой этого является возможность регулирования реакционными условиями соотношения между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора.

Одним из способов проведения процесса каталитического окисления углеводородов является его разделение на отдельные стадии, например, стадию окисления и стадию восстановления катализатора [3, 63]. Оксид, восстановленный углеводородом, может окисляться вне реакционной зоны, например кислородом воздуха. Такой способ проведения реакций окисления может позволить сформировать такое состояние катализатора, которое не образуется в присутствии углеводородно-кислородной смеси.

Для моделирования протекания реакций в нестационарных условиях необходимы нестационарные кинетические уравнения. С этой целью были проведены экспериментальные исследования стадии взаимодействия толуола с предварительно окисленной поверхностью ванадий-титановых катализаторов и построение нестационарной кинетической модели.

Выбранные образцы катализатора были приготовлены методом адсорбции VOCl_3 из газовой фазы на TiO_2 (grafting technique). В качестве носителя использовались образцы TiO_2 с поверхностью $9 \text{ м}^2/\text{г}$. Образцы катализатора содержали 0.27, 0.47 и 0.57 масс.% ванадия, что соответствовало 0.35ML, 0.62ML и 0.75ML монослоям (образцы № 3–5, табл. 2.3). Образцы катализатора были приготовлены в результате двух, пяти и десяти циклов адсорбции соответственно. Принималось, что $1\text{ML} = 10^{19} \text{ ат/м}^2$ [3].

Важно, что эти образцы не содержали объемного V_2O_5 , ванадий находился в виде монослойных форм, взаимодействующих с носителем. В работе [156] приведены рамановские спектры образца катализатора, приготовленного аналогичным методом, покрытие которого ванадием составляло 0.37 ML. Спектр предварительно окисленного катализатора представлен на рис. 2.23, из которого следует, что катализатор содержит два типа состояния ванадия – в виде мономерных (1033 см^{-1}) и полимерных (920 см^{-1}) структур. Поскольку количество нанесенного ванадия составляет меньше монослоя, объемный оксид ванадия V_2O_5 , находящийся в кристаллическом состоянии, отсутствовал (область 994 см^{-1}). Именно мономерные формы ванадия принимают участие в селективном окислении толуола.

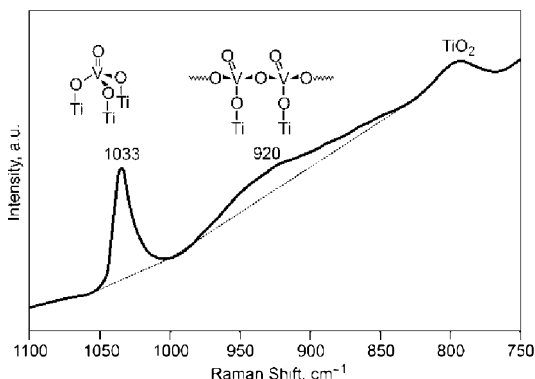


Рис. 2.23. Рамановский спектр катализатора, содержащего 1.8 масс.% V/TiO₂. Состав смеси: 20 мольн.% O₂/Ar, температура 280 °C [156]

Эксперимент на релаксационной установке проводился следующим образом [157]. В реактор с неподвижным слоем диаметром 6 мм загружался 1 г катализатора. Перед каждым опытом катализатор обрабатывали кислородом (20 % O₂ + 80 % Ar) при 300 °C в течение 30 мин. После продувки реактора аргоном подавалась смесь толуола (2 %) с аргоном со скоростью 1 мл/с. Анализ смеси на выходе из реактора проводился с помощью квадрупольного масс-спектрометра и газового хроматографа.

Далее приведены результаты разработки кинетической схемы (механизма) и результаты математического моделирования процесса взаимодействия толуола с предварительно окисленной поверхностью. В результате этого взаимодействия в анаэробных условиях (без кислорода в газовой фазе) продуктом селективного окисления являлся только бензальдегид, бензойная кислота и малеиновый ангидрид не образовывались, как и в случае присутствия кислорода в газовой фазе (рис. 2.19). В основу разработки кинетической схемы положены следующие экспериментальные результаты и положения [154, 157–159]:

1) образование бензальдегида и CO₂ из толуола происходит в основном на различных активных центрах – с нуклеофильным (O²⁻) и электрофильным (O⁻) кислородом соответственно;

2) соотношение между активными центрами не зависит от температуры;

3) при температуре выше 250 °C на поверхности катализатора в условиях реакции образуются бензоаты и другие коксоподобные структуры. Бензальдегид образуется в результате взаимодействия бензоатов с кислородом катализатора;

4) бензойная кислота не образуется в отсутствие кислорода в газовой фазе;

5) диффузия кислорода из объема катализатора не существенна в исследуемом интервале температур.

В соответствии с этими положениями было построено и проанализировано достаточно большое количество различных схем, некоторые варианты схемы содержали до 10 стадий. Однако одним из критериев, которым руководствовались авторы, являлся выбор схемы, содержащей минимальное число стадий и позволяющей качественно и количественно описать динамику взаимодействия толуола ($C_6H_5CH_3$) с предварительно окисленной поверхностью катализатора. Ниже приведена схема, содержащая пять стадий, описывающая образование *бензальдегида* (C_6H_5CHO), диоксида углерода (CO_2) и воды (H_2O) [157].

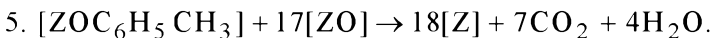
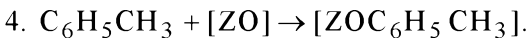
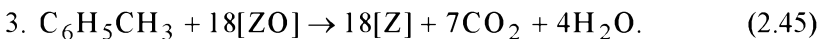
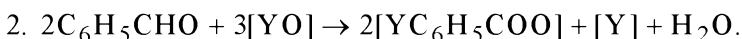
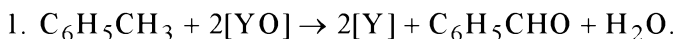


Схема (2.45) отличается от схемы газофазного окисления толуола (2.37), полученного на основе окислительно-восстановительного механизма Марса – Ван Кревелена, дальнейшей степенью детализации, так как включает в себя два типа активных центров, а схема (2.37) – один.

Первая стадия приведенной выше схемы отражает взаимодействие толуола ($C_6H_5CH_3$) с двумя центрами YO, в результате чего образуется бензальдегид (C_6H_5CHO) и вода. Бензальдегид из газовой фазы



может адсорбироваться на тех же окисленных центрах с образованием на них бензоатов (C_6H_5CHOO) и с выделением воды (стадия 2). На центрах ZO происходит образование воды и CO_2 (стадии 3 и 5) в результате разрыва ароматического кольца. Толуол ($C_6H_5CH_3$) может адсорбироваться ароматическим кольцом параллельно поверхности катализатора на нескольких центрах ZO , при этом происходит быстрое образование CO_2 . Кроме того, он может необратимо адсорбироваться на центрах ZO (стадия 4). Адсорбированный толуол медленно взаимодействует с другими окисленными центрами ZO , образуя продукты полного окисления (стадия 5).

Кинетические функции, соответствующие стадиям 1–5, брались в следующем виде:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_T \theta_{YO}^m, & r_2 &= k_2 C_{BA} \theta_{YO}, & r_3 &= k_3 C_T \theta_{ZO}^n, \\ r_4 &= k_4 C_T \theta_{ZO}, & r_5 &= k_5 \theta_T \theta_{ZO}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

где C_i – мольные доли реагентов: толуола (Т) и бензальдегида (БА); θ_{ZO} и θ_{YO} – доли окисленных активных центров на поверхности катализатора. Условие их нормировки следующие:

$$\theta_{YO} + \theta_{YBA} + \theta_Y = \theta_{YO}^0, \quad \theta_{ZO} + \theta_{ZT} + \theta_Z = \theta_{ZO}^0,$$

где $\theta_{YO}^0 + \theta_{ZO}^0 = \theta_{ML}$, т. е. равно доли монослоя, занятого ванадием.

При математическом моделировании использовалась нестационарная изотермическая модель реактора идеального смешения (CSTR) [157]:

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} &= \frac{1}{\tau_g} (C_i^f - C_i) + aR_i(C, \theta), \\ \frac{d\theta_j}{dt} &= R_j(C, \theta), \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$t = 0: C_i = C_i^0, \quad \theta_j = \theta_j^0, \quad i = \overline{1, N_g}, \quad j = \overline{1, N_S},$$

где
$$a = \frac{G_{\text{кат}} S_{\text{уд}} C_T}{V_g C_g}.$$

Здесь $\tau_g = V_g / w$ – условное время контакта газа в реакторе, с; V_g – свободный объем реактора, см^3 ; w – скорость подачи газовой смеси, $\text{см}^3/\text{с}$; C_i – мольная доля i -го компонента в газовой фазе в реакторе и на входе; θ_j – мольная доля j -го адсорбированного компонента; R_i – скорость изменения i -го компонента в газовой фазе или вещества, адсорбированного на поверхности катализатора, с^{-1} ; $G_{\text{кат}}$ – количество катализатора в реакторе, г; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора, $\text{см}^{-2} \cdot \text{г}^{-1}$; C_T – концентрация (мольная доля) толуола на входе в реактор; C_g – количество молей газа в единице объема, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$; N_g – число компонентов в газовой фазе; N_s – число компонентов на поверхности катализатора.

Для проведения расчетов системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (2.46), представляющих собой балансовые соотношения для веществ в газовой фазе реактора и на поверхности катализатора, использовался полунявный метод Кутты–Мерсона для решения жестких систем.

Корректность использования модели идеального смешения была проверена посредством описания откликов N_2 при напуске его в реактор (рис. 2.24). Сравнение экспериментальных и расчетных данных показано на рис. 2.24 и 2.26. Константы скоростей стадий кинетической модели (2.45) превращения толуола (Т) в бензальдегид (БА), бензоаты и CO_2 представлены в табл. 2.4. Наблюдается хорошее совпадение результатов моделирования и данных эксперимента по динамике превращения толуола и образования бензальдегида и CO_2 для различных катализаторов, отличающихся содержанием ванадия. Это свидетельствует о достаточно высокой надежности предложенного механизма (2.44) взаимодействия толуола с предварительно окисленной поверхностью $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ катализатора.



Таблица 2.4

Константы скорости стадий при $T = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ и энергии активации

Параметры	$T \rightarrow \text{БА}$ (1)	$\text{БА} \rightarrow$ Бензоаты (2)	$T \rightarrow \text{CO}_2$ (3)	$T \rightarrow \Gamma_{\text{алс}}$ (4)	$T_{\text{алс}} \rightarrow \text{CO}_2$ (5)
$k_i, \text{с}^{-1}$	0.07	0.51	0.91	0.3	0.0012
$E_{a,i}$, кДж/моль	36.0 ± 1.6	6.29 ± 0.7	106.7 ± 1.8	0	231.0 ± 7

Последовательность процедуры подбора констант стадий 1–5 приведенной выше нестационарной модели (2.44) была следующей.

1. Величина свободного объема реактора (V_g) была оценена из описания кривой отклика азота (рис. 2.24). Она равнялась 2 см^3 .

2. Для образца катализатора с 0.35 ML , когда образование CO_2 не наблюдалось при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, следует, что только центры YO в количестве, равном покрытию VO_x (θ_{ML}), принимали участие в процессе взаимодействия толуола с предварительно окисленной поверхностью катализатора. Из этих данных подбирались константы k_1 и k_2 (табл. 2.4), а также порядок m .

3. При той же температуре для образца катализатора с 0.75 ML было подобрано начальное количество YO (табл. 2.5). Начальная концентрация ZO вычислялась из условия $\theta_{YO}^0 + \theta_{ZO}^0 = \theta_{ML}$. На данном этапе моделирования были определены константы k_3 , k_4 , k_5 и порядок реакции n .

4. Для образцов катализатора с 0.62 и 0.75 ML аналогичным образом были определены значения θ_{YO}^0 и θ_{ZO}^0 . При этом использовались ранее подобранные значения констант кинетической модели.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии толуола с предварительно окисленным катализатором происходит образование продуктов реакции. Основными газообразными продуктами взаимодействия толуола в области температур $250 \dots 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ были бензальдегид (БА), CO_2 и H_2O [161].

Таблица 2.5

**Начальное значение концентраций активных комплексов
на поверхности катализатора (данные моделирования)**

Параметры	0.35 <i>ML</i> V/TiO ₂	0.62 <i>ML</i> V/TiO ₂	0.75 <i>ML</i> V/TiO ₂
θ_{TO}^0	0.35	0.51	0.60
θ_{ZO}^0	0.00	0.11	0.15

На рис. 2.24 показана зависимость изменения концентраций толуола и продуктов реакции от времени при взаимодействии толуола с предварительно окисленным катализатором при температуре реакции 330 °С. Концентрация СО была в 5-6 раз меньше концентрации СО₂, которые имели сходную между собой зависимость от времени.

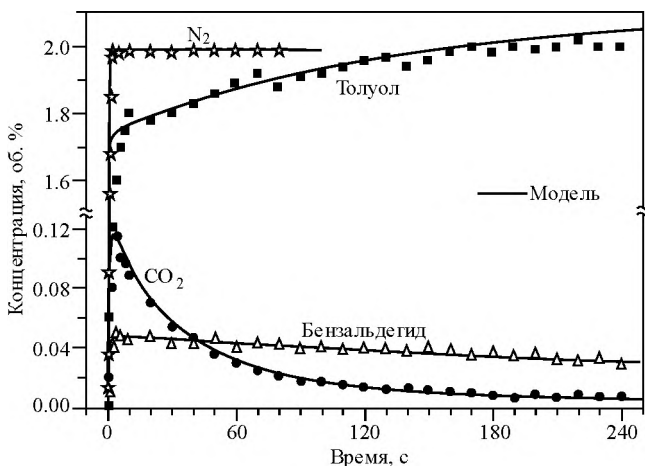


Рис. 2.24. Образование продуктов взаимодействия толуола (2.05 % мольн. в аргоне) с предварительно окисленной поверхностью 0.75 *ML* V/TiO₂ катализатора при температуре 330 °С. Точки – эксперимент, линии – результаты моделирования



Данные, приведенные на рис. 2.24, свидетельствуют о том, что динамика образования бензальдегида и CO_2 различна. В начальный момент наблюдается высокая скорость образования CO_2 , затем ее концентрация быстро снижается практически до нуля. Это связано с уменьшением концентрации центров ZO (рис. 2.25). В отличие от CO_2 бензальдегид образуется в течение длительного времени. Такое поведение продуктов реакции свидетельствует об участии двух типов центров в реакции полного и парциального окисления толуола, что подтверждается данными моделирования.

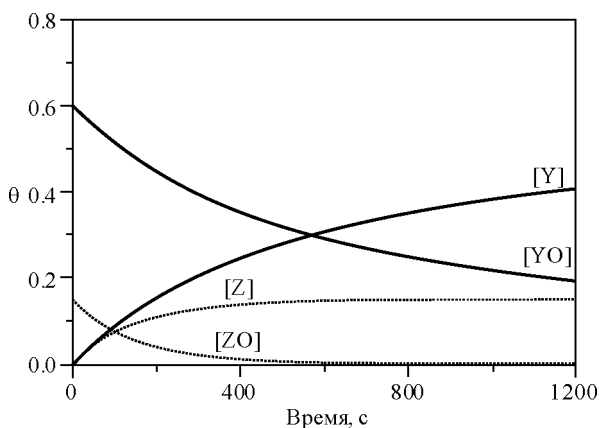


Рис. 2.25. Зависимость расчетных значений концентрации веществ и свободных центров на поверхности катализатора при взаимодействии толуола с предварительно окисленной поверхностью 0.75 ML V/TiO_2 катализатора при температуре 330°C

Кроме газообразных продуктов в небольшом количестве образуются также углеродсодержащие коксоподобные структуры, конденсированные на поверхности катализатора (2.45) $[\text{YC}_6\text{H}_5\text{COO}]$, $[\text{ZOC}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$ – адсорбированные структуры типа бензоатов и толуола. Это следует как из балансовых соотношений исходных веществ и продуктов реакции во времени, так и из анализа продуктов окисления после подачи в реактор кислорода вместо толуола.

На рис. 2.25 представлены расчетные значения концентраций соединений на поверхности катализатора и свободных центров в зависимости от времени. Видно, что концентрация центров ZO убывает, поскольку кислород довольно быстро «снимается» за счет реакции глубокого окисления и образования коксоподобных структур. Кислород с центров YO , которых в начальный момент значительно больше, чем ZO , снимается медленнее, и центры этого типа заполняются углеродсодержащими структурами. В результате образование бензальдегида протекает с высокой селективностью.

На рис. 2.26 показано влияние степени покрытия поверхности катализатора активным компонентом на динамику выделения бензальдегида и CO_2 . Интенсивность выделения образовавшихся продуктов растет симбатно увеличению концентрации ванадия. Диоксид углерода вообще не выделяется при доле покрытия менее 0.35 ML , в то время как образование бензальдегида имеет место. Следовательно, это еще раз подтверждает факт образования данных веществ на разных активных центрах.

Таким образом, проведено исследование стадии взаимодействия толуола с предварительно окисленной поверхностью различных образцов V_2O_5/TiO_2 катализаторов, которая является основной составляющей при изучении механизма газофазного окисления толуола. Методом рамановской спектроскопии было установлено, что оксид ванадия находится на поверхности образцов катализатора, приготовленных методом адсорбции, преимущественно в виде изолированных мономерных соединений. Полученные данные были положены в основу построения детального механизма (схемы) реакции.

Установлено, что основными продуктами взаимодействия толуола с катализатором при 300...330 °C являются бензальдегид (БА), CO_2 и H_2O . В отличие от окисления толуола в атмосфере кислорода (рис. 2.19), в его отсутствие (анаэробные условия) бензойная кислота не образуется. Динамика выделения продуктов реакции – бензальдегида и CO_2 зависит от степени покрытия ванадием (VO_x) поверхности катализатора. Следовательно, образование продуктов происходит на разных типах активных центров, содержащих кислород. Причем концентрация CO_2 достаточно быстро стремилась к нулю, в то время как БА выделялся более длительное время практически со 100 %-й селективностью.

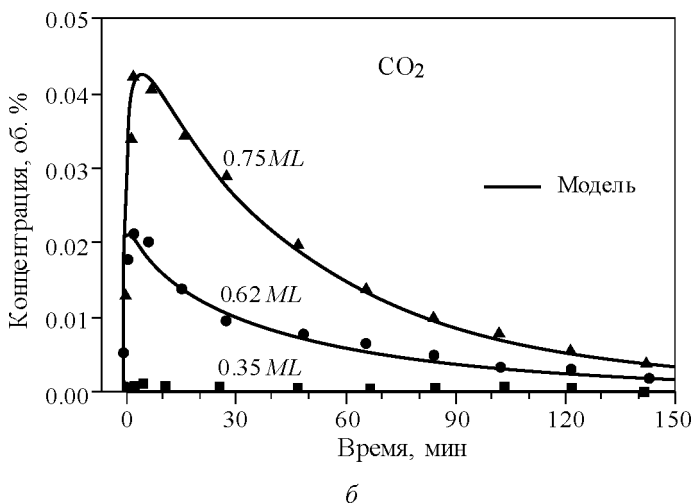
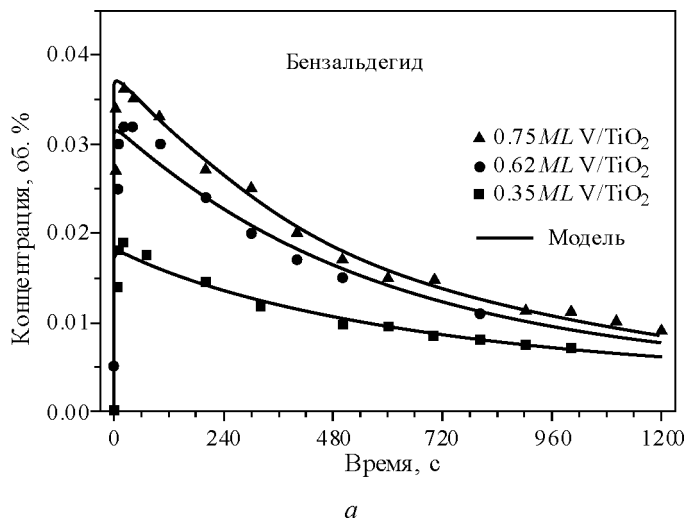


Рис. 2.26. Зависимость изменения концентрации бензальдегида (а) и CO₂ (б) во времени при подаче толуола (2.0 % мольн. в аргоне) на предварительно окисленную поверхность различных образцов V/TiO₂ катализатора (0.35, 0.65 и 0.75 ML) при температуре 300 °С. Точки – эксперимент, линии – результаты моделирования

Экспериментальные данные, полученные релаксационными методами, их математическая обработка, а также данные физических методов исследования позволили *впервые* сформулировать детальную схему данного процесса, идентифицировать промежуточные комплексы на поверхности катализатора, подобрать константы и энергии активации нестационарной кинетической модели (2.44). Схема включает в себя пять стадий и два типа активных центров, на одних из которых образуются преимущественно продукты селективного окисления, на других – полного. Кинетическая модель хорошо описывает релаксационные кривые изменения толуола и продуктов реакции для исследуемых образцов катализатора с различным содержанием ванадия (рис. 2.26).

2.3.4. Увеличение селективности реакции в нестационарных условиях

На основании литературных данных можно сделать вывод о том, что наибольшая селективность на ванадийсодержащих катализаторах V_2O_5/TiO_2 в реакции газофазного окисления толуола составляет порядка 40 % по бензальдегиду (БА) и 25 % – по бензойной кислоте (БК) [154].

Как уже отмечалось, увеличение эффективности протекания каталитических процессов может быть достигнуто проведением их в нестационарных условиях. Окислительно-восстановительные процессы характеризуются быстрым, но обратимым изменением состояния катализатора в зависимости от степени окисленности его поверхности. Это обстоятельство открывает широкие возможности управления скоростью и селективностью протекания реакций.

Управлять селективностью реакций можно путем регулирования соотношений между активными комплексами на поверхности катализатора. В стационарных условиях этого добиться невозможно, поскольку стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Увеличить селективность процесса каталитического окисления углеводородов можно посредством его разделения на отдельные стадии – стадию окисления и стадию восстановления. Это может являться перспективным для катализаторов на основе оксидов переходных металлов, которые в своем большинстве имеют нестехиометрический состав, поскольку соотношение металл/кислород у них зависит от



условий проведения реакции – температуры и состава реакционной среды. Поэтому состояние катализатора, влияющее на его активность и селективность, можно регулировать изменением реакционных условий. Оксид, восстановленный углеводородом, может окисляться вне реакционной зоны, например кислородом воздуха. Этот способ проведения реакций окисления может позволить сформировать такое состояние катализатора, которое не образуется в присутствии углеводородно-кислородной смеси.

Динамика образования бензальдегида и CO_2 при взаимодействии толуола с предварительно окисленной поверхностью катализатора (рис. 2.24) свидетельствует о том, что они формируются на различных активных центрах. В начальный момент концентрация CO_2 быстро растет, затем снижается до нуля, в то время как бензальдегид образуется в течение длительного времени и достигает высокой селективности. Именно это обстоятельство можно использовать для увеличения селективности реакции по толуолу посредством ее проведения в анаэробных (в отсутствие кислорода в газовой фазе) условиях.

На рис. 2.27 показаны результаты расчетов по математической модели (2.46) с использованием ранее подобранных констант (табл. 2.4). На рисунке показано изменение во времени селективности по бензальдегиду и CO_2 (рис. 2.27, *а*), а также выход бензальдегида (рис. 2.27, *б*) при взаимодействии толуола (2.0 % об. в аргоне) с предварительно окисленной поверхностью 0.75 ML V/TiO_2 катализатора при температуре 330°C и различной скорости подачи газа. Из рис. 2.27 следует, что селективность по бензальдегиду может превышать 90 %. С увеличением времени растет селективность по целевому продукту, но снижается конверсия толуола, поэтому зависимость выхода от времени имеет максимум.

На рис. 2.27, *б* приведено сравнение выхода БА в условиях нестационарного состояния катализатора и в стационарном случае (линия ss) для данного образца катализатора. Следовательно, при проведении процесса в условиях нестационарного состояния катализатора можно существенно увеличить селективность и выход целевого продукта.

Одним из вариантов технологической схемы контактного узла для окисления толуола в бензальдегид в нестационарных условиях является проведение процесса в одном реакторе, в который подается толуол и

осуществляется периодически продувка катализатора кислородом (воздухом) с целью реокисления поверхности катализатора. В этом случае процесс получения продукта (бензальдегида) происходит периодически.

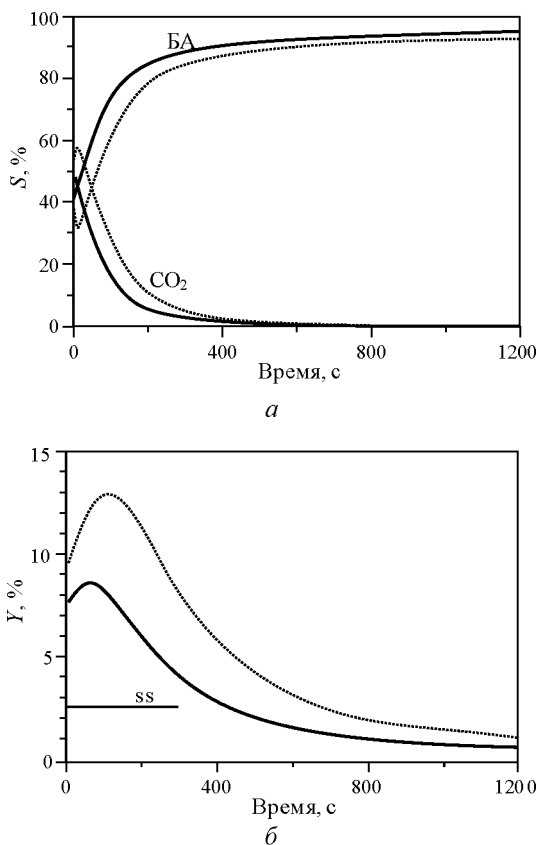


Рис. 2.27. Изменение селективности (а) и выхода (б) бензальдегида при взаимодействии толуола (2.0 % мольн. в аргоне) с предварительно окисленной поверхностью 0.75 ML V/TiO_2 катализатора при температуре 330°C . Сплошные линии: $\tau = 1 \text{ с}$, пунктирные линии: $\tau = 2 \text{ с}$



В качестве другого возможного варианта реакторного узла может рассматриваться двухреакторная система (реактор–регенератор), когда происходит чередование подачи толуола и кислорода за счет переключения подачи потоков периодически с одного реактора на другой (рис. 2.28). В каждом из реакторов попеременно осуществляется окисление и восстановление (реакция) катализатора. Этот вариант позволяет периодически менять состояние катализатора, поддерживая его в более активном нестационарном состоянии. В этом случае сам процесс протекает стационарно, т. е. входные и выходные характеристики двухреакторной системы не меняются во времени, но катализатор находится в нестационарном состоянии по отношению к реакционной среде.

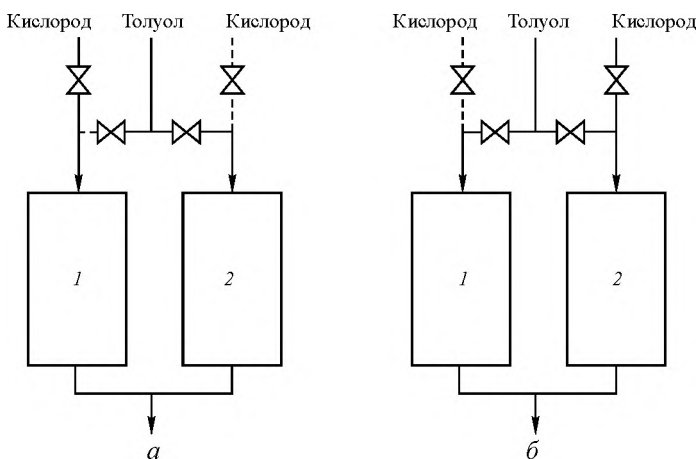


Рис. 2.28. Схематическое представление реакторного узла, состоящего из двух реакторов, работающих в циклическом режиме: реактор 1 – окисление катализатора, реактор 2 – восстановление (а); реактор 1 – восстановление катализатора, реактор 2 – окисление (б)

Цель данных исследований – выявление *принципиальной* возможности увеличения селективности процесса с использованием нестационарного состояния катализатора, а также анализ факторов, влияющих на формирование его высокоселективного состояния. Поэтому для более однозначной трактовки результатов были выбраны образцы ката-

лизатора с покрытием поверхности носителя активным компонентом менее монослоя (см. табл. 2.3). В качестве носителя был выбран хорошо охарактеризованный оксид титана фирмы Aldrich с невысокой удельной поверхностью 9 м^2 . Малое содержание ванадия в этих образцах не позволяло получить в целом высокую активность катализатора.

Таким образом, в результате математического моделирования на основе разработанной нестационарной кинетической модели показано, что проведение процесса окисления толуола без подачи кислорода в газовую фазу (в анаэробных условиях) дает возможность повысить селективность до $\sim 90 \%$, что существенно выше стационарного значения ($40 \dots 60 \%$). Увеличение селективности реакции по бензальдегиду связано с быстрым убыванием центров глубокого окисления, поскольку из стехиометрии реакций следует, что на образование CO_2 расходуется в 9 раз больше кислорода, чем на селективное окисление толуола.

Изменение селективности обусловлено наличием двух типов центров, на одних из которых происходит селективное окисление, на других – глубокое (тип механизма III согласно классификации табл. 1.5).

3. НЕСТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ГИДРОГЕНОЛИЗА ТИОФЕНА В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

3.1. ПРОЦЕСС ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Гидроочистка нефтяных фракций – это процесс химического превращения веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре, которая направлена, прежде всего, на снижение содержания сернистых, азотистых соединений и ароматических углеводородов в товарных нефтепродуктах. Реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиюфена являются типичными процессами соответственно деароматизации (*hydrodearomatization*, **HDA**) и десульфуризации (*hydrodesulfurization*, **HDS**), которые протекают при гидроочистке нефтяных фракций на различных катализаторах.

Наиболее важный процесс при гидроочистке – процесс удаления серы – гидрообессеривание (десульфуризация), поскольку одной из важнейших задач современной нефтепереработки является получение моторных топлив с низким содержанием серы и ароматических углеводородов [162–164]. Ужесточение требований в последние десятилетия на содержание данных компонентов связано, прежде всего, с ухудшением во многих странах экологической обстановки, что вызвало принятие ряда законодательных актов [165]. Снижение ароматических соединений особенно актуально в первую очередь для

дизельного топлива, поскольку их повышенное содержание не только увеличивает выброс токсических веществ, но приводит к снижению цетанового числа и образованию сажи на стенках камер сгорания, что способствует их прогоранию. Ограничение на содержание ароматики в дизельном топливе в США введено еще в октябре 1993 года и составило 10 % [166].

С начала 90-х годов прошлого века во многих странах постоянно повышаются требования к содержанию серы в автомобильном дизельном топливе (highway diesel fuel). Так, в Восточной Европе динамика повышения требований к содержанию серы следующая: 0.3 % (масс.) в 1989 году, 0.2 % в 1994 году, 0.05 % с 1 октября 1996 года [167]. В Японии снижение составило с 0.4 до 0.2 масс.% в 1993 году и в дальнейшем до 0.05 % в 1997 году; в Канаде меньше 0.05 % с января 1998 года; в США, по данным EPA (Environmental Protection Agency), ужесточаются требования к содержанию серы практически каждые пять лет в 10 раз (табл. 3.1) [165, 168], т. е. за последние десятилетия допустимое количество серы в автомобильном дизельном топливе снизилось более чем на два порядка. Но даже при содержании 15 ppm только в США, исходя из ежедневного потребления 2.2 млн баррелей в сутки [169], нетрудно посчитать, что выбросы серы в атмосферу составят порядка 2000 т в год. Предполагается и дальнейшее снижение содержания серы в топливе. Так, в Европе введен стандарт Евро-5, регламентирующий содержание серы менее 10 ppm.

Таблица 3.1

Допустимое содержание серы в дизельном топливе США (ppm)

Категория	Год			
	1989	1993	2006	2010
Highway diesel	5000	500	15	15
Non-road diesel	20000	5000	500	15

К началу 1990-х годов крупнотоннажный процесс сероочистки был хорошо отработан в промышленном масштабе. Это диктовалось прежде всего необходимостью предварительного гидрообессеривания нефтяных фракций, для того чтобы они стали пригодными к последующей переработке, например риформингу. Риформинг, в свою оче-



редь, явился источником дешевого водорода, необходимого для процесса гидроочистки.

Содержание серы в нефти разных месторождений может быть самым различным. Так, в высокопарафиновых нефтях Северной Африки (Ливия, Алжир, Нигерия) и Индонезии концентрация серы может составлять всего 0.2 %. В легких нефтях Саудовской Аравии серы содержится порядка 1.5 %, в нефти Кувейта и Венесуэллы – 2.5...4.0 %. В нефти, добываемой в США, – от 0.2 до 2.5 % [170]. Из российских нефтей башкирская и татарская содержит 1.5...3.5 % серы, западносибирская нефть – 0.4...1.2 %.

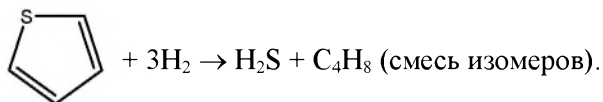
Концентрация серы во фракциях перегонки нефти возрастает с увеличением температуры их кипения. Так, например, содержание серы в керосине ($T_k = 150...230\text{ }^{\circ}\text{C}$) практически в 10 раз выше, чем в бензине ($T_k = \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) [171].

Снижение серы во фракциях перегонки нефти может диктоваться следующими причинами.

1. Высокие требования катализаторов к содержанию сероорганических соединений (например, процесс риформинга).
2. Уменьшение содержания серы способствует подавлению коррозии в установках переработки нефти.
3. При горении в двигателях и топках сера превращается в диоксид серы, который приводит к загрязнению атмосферы.

Удаляют серу посредством каталитической обработки водородом, при этом получается сероводород, который затем переводится в серу.

Гидрообессеривание фракций перегонки нефти проводится при 300...400 $^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода от 1 до 15 МПа [172]. Сера в нефти присутствует в основном в виде меркаптанов, сульфидов, тиофенов и их производных. Реакцию гидрогенолиза тиофена можно представить в следующем виде:



В качестве промежуточного продукта может образоваться в небольшом количестве бутadiен, однако он быстро гидрируется в бутил-ен, который, в свою очередь, гидрируется в бутан.

Процесс гидрообессеривания проводится на сульфидных катализаторах, нанесенных на оксид алюминия. При переработке сырья, содержащего соединения серы, металлические и оксидные катализаторы обычно превращаются в сульфиды. Поверхность катализаторов покрывается хемсорбированными сульфидами, что делает их малоактивными. Катализаторы этого типа и протекающие на них реакции подробно рассмотрены, например, в монографиях [173, 174].

Ужесточение требований к качеству моторных топлив привели к перестройке структуры всего нефтеперерабатывающего комплекса, поскольку обеспечение необходимой очистки оказалось невозможным при использовании существующих схем нефтепереработки и катализаторов. Необходимость получения топлив с низким содержанием серы и ароматических углеводородов инициировала целый ряд исследований, направленных как на разработку более активных катализаторов, так и на усовершенствование технологии гидроочистки.

Прежде всего интенсивные работы были проведены по поиску новых каталитических систем, позволяющих создать более активные катализаторы, способные проводить сверхглубокую сероочистку (ultra-deep desulfurization) [175–177]. Практически все катализаторы гидроочистки, в частности дизельного топлива, представляют собой пористый неорганический материал, чаще всего оксид алюминия или кремния с нанесенными соединениями активных металлов, таких как Mo, W, Ni, Co. Наиболее распространенные катализаторы гидродесульфуризации основаны на оксидах Co (или Ni) и Mo (или W), нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сообщается также о разработке катализатора глубокой сероочистки на основе CoMo, нанесенного на углерод или на смешанный носитель $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [178]. В качестве катализаторов для глубокой очистки от серы дизельных топлив использовались молекулярные сита MCM-41, а также нанесенные катализаторы на их основе CoMo/ MCM-41 [179].

Современные катализаторы гидроочистки должны дополнительно к реакциям обессеривания обеспечивать их повышенную активность в реакциях деазотирования, гидрирования ароматических и ненасыщенных углеводородов. Ведущими производителями катализаторов, отвечающих таким требованиям, являются такие производители, как Albemarle, Criterion, Haldor Topsoe, Axens, UOP и др. [180].



Процесс гидроочистки, включающий *десульфуризацию* и *деароматизацию*, реализован фактически в двух вариантах: одностадийный – на сульфидных катализаторах [181] и многостадийный – на разных катализаторах [182].

По способу проведения основных реакций все процессы идентичны – гидрирование ароматических и серосодержащих соединений осуществляется в газовой фазе в проточных реакторах с неподвижным слоем катализатора. По типу технологической схемы процессы можно разбить на три группы [180, 183–185].

1. Одностадийные процессы – с использованием катализаторов с повышенной устойчивостью к ядам, разработанные различными фирмами: UOP, Texaco, Gulf, Albemarle.

2. Двухстадийные (двухступенчатые) процессы, в которых серочистка выделена в отдельную стадию: UOP, Atlantic Ritchfield. На первой стадии происходит глубокая очистка от серы на сульфидных катализаторах, на второй – гидрирование ароматики на металлических катализаторах – как правило, на нанесенных металлах VIII группы (Ni, Pd, Pt). Такие процессы наиболее часто применяются в случае необходимости переработки утяжеленного сырья или сырья с добавками вторичных дистиллятов.

3. Совмещенные двухстадийные процессы, в которых серосодержащие соединения превращаются в сероводород в верхней зоне реактора на катализаторе гидроочистки. Далее происходит удаление сероводорода или разбавление смеси водородом перед поступлением в основную зону реактора (Shell, Haldor-Tapsoc, IFP, SynSat, Union oil of California, Lummus, Kellog).

Общим для процессов гидроочистки является достаточно большое разбавление сырья водородом (75...90 %) перед подачей в реактор. Наиболее экономичны одностадийные процессы, осуществляемые в сравнительно мягких условиях (температура 200...350 °C и давление до 7.0 МПа), так как они не требуют затрат на отдельную стадию серочистки сырья. По экономическим показателям к одностадийным процессам приближаются совмещенные двухстадийные, в которых серочистка и деароматизация производятся в одном реакторе на двух последовательно загруженных слоях с различным катализатором.

Многостадийный процесс гидрирования ароматических углеводородов реализуется при относительно невысоком давлении водорода, но

требует высокой степени очистки сырья от серы на первой стадии, поскольку активность катализаторов на основе металлов платиновой группы очень чувствительна к содержанию серы в сырье. При одностадийном процессе требования к сырью не столь жесткие, однако из-за относительно невысокой активности сульфидных катализаторов требуются более высокое давление осуществления процесса (до 15 МПа) и температура (300...400 °С). В настоящей монографии основное внимание будет сконцентрировано на процессах гидроочистки протекающих на *сульфидных* катализаторах. Одним из преимуществ таких катализаторов является то, что они способны проводить одновременно обе реакции десульфуризации и деароматизации, их недостаток – относительно невысокая активность в реакциях гидрирования, что требует применения более жестких условий ведения процесса.

Безусловно, совмещение этих двух типов реакций – гидрирования ароматических углеводородов и гидрогенолиз серосодержащих соединений – усложняет «картину» проведения процесса в целом, поскольку возможно взаимное ингибирование реакций гидрирования и гидрогенолиза. Экспериментально этот факт наблюдали авторы работ [186, 187] в реакции гидрирования бензола в присутствии тиюфена. Было показано, что наряду с известным явлением – ингибированием реакции гидрирования бензола *соединениями серы* [188–190] имеет место также ингибирование бензолом реакции гидрогенолиза теофена. Однако полное отсутствие серосодержащих компонентов в исходной смеси приводит, в свою очередь, к достаточно быстрому снижению активности катализатора [191, 192] и ее падению практически до нуля в результате потери атома серы активным компонентом (центром), которая удаляется в газовую фазу в составе сероводорода. Наличие серосодержащих компонентов в реакционной смеси позволяет поддерживать активный CoMo- и NiMo-компонент в сульфидированном состоянии. Активность катализатора может быть восстановлена до исходного уровня при обработке катализатора серосодержащими соединениями, в частности тиюфеном.

Эти факты свидетельствуют о том, что скорость реакции гидрирования ароматических соединений сложным образом зависит от концентрации серосодержащих компонентов, поэтому в стационарном случае должен существовать *максимум* скорости в зависимости от концентрации серосодержащих соединений.



Как показал анализ литературы, в настоящее время в основу промышленной реализации процесса гидроочистки – деароматизации и *глубокой* десульфуризации – положены традиционные одностадийные и двухстадийные технологии. Однако для достижения более высокой степени сероочистки необходимо увеличивать загрузку катализатора. Так, например, при снижении содержания серы в перерабатываемом сырье с 500 до 15 ppm необходимо увеличить объем катализатора в 3 раза, а для достижения остаточного количества серы, равного 0.1 ppm, – в 7 раз [163]. Дальнейший прогресс в области гидроочистки связан как с увеличением активности катализаторов, так и с усовершенствованием существующих и разработкой новых технологий, в том числе нестационарных способов ведения процесса.

В настоящем разделе приведены результаты теоретических основ оптимизации процесса совместного протекания реакций десульфуризации и деароматизации топлив (HDS-HDA) в нестационарном режиме на сульфидном катализаторе на примере модельной смеси, содержащей бензол и тиофен.

Для проведения оптимизации процесса HDS-HDA необходимы кинетические уравнения, адекватно отражающие динамику переходных режимов как процессов гидрирования ароматических углеводородов и гидрогенолиза сероорганических соединений, так и их совместного протекания.

3.2. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГИДРОБЕССЕРИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гидробессеривание различных серосодержащих соединений реальных нефтяных фракций включает в себя огромное количество реакций, протекающих на поверхности катализатора с образованием сероводорода. Поэтому разработка механизма превращения серосодержащих (сероорганических) соединений вызывает значительные трудности. В первую очередь это связано с тем, что в состав нефтяных фракций входят в большом количестве органические соединения, содержащие серу, которые к тому же значительно отличаются друг от друга по реакционной способности. Например, тиофены и бензотиофены гораздо легче разлагаются, чем дибензотиофены (ДБТ). В свою очередь,

среди различных изомеров алкилзамещенных ДБТ соединения с алкильными группами, расположенными близко к атомам серы, так называемые β -ДБТ (4-метил-ДБТ, 4,6-диметил-ДБТ, 4,6-метилэтил-ДБТ), наименее реакционноспособны [193, 194].

При описании кинетических закономерностей процесса *гидрообессеривания* (гидродесульфуризации) реальных нефтяных фракций в настоящее время в основном используются следующие подходы.

1. Упрощенный подход, основанный на кинетическом уравнении скорости превращения серосодержащих соединений, включающем в себя концентрацию общего (суммарного) содержания серы в сырье в виде степенной функции [195, 196].

2. Более сложные подходы, основанные на использовании кинетических уравнений, выражающих скорость превращения серосодержащих соединений, объединенных в условные группы, например, по числу ароматических колец в молекуле [197] или по их реакционной способности [198] и др.

Преимуществом первого подхода является простота его использования, поскольку кинетическое уравнение

$$R_s = kC_S^n \quad (3.1)$$

содержит всего два параметра (k и n), для определения которых требуется относительно небольшое количество экспериментальных данных. Однако степенная зависимость от общего содержания серы (C_S) является чисто эмпирической, не отражающей механизма протекающих реакций. Из-за различий в реакционной способности серосодержащих соединений относительная суммарная скорость их превращения постоянно снижается по мере увеличения степени конверсии, поскольку легкопревращающиеся серосодержащие соединения расходуются быстрее, и в реакционной смеси остаются менее реакционноспособные. Обычно $n > 1$, и чем больше содержание серы в сырье, тем выше показатель степени n .

Другим существенным недостатком данного подхода является то, что уравнение не учитывает влияние ингибиторов: водорода, ароматических соединений, а также сероводорода (H_2S), который образуется в процессе гидрогенизации серосодержащих соединений, а также азотосодержащих соединений и продукта их превращения – аммиака. Инги-



бирующий эффект перечисленных выше веществ обусловлен их конкурентной адсорбцией на активных центрах.

Из-за большого числа различных серосодержащих соединений (меркаптаны, сульфиды, тиофены и др.) в нефтяных фракциях на практике возникают трудности как при идентификации этих соединений, так и при изучении механизма и кинетики процесса гидрообессеривания. Например, в дизельной фракции количество различных серосодержащих соединений может достигать многих сотен, которые можно регистрировать при помощи специального хроматографа [199]. Поэтому для изучения закономерностей процесса гидрообессеривания используются модельные соединения, такие как тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и др.

Для описания процесса гидрообессеривания модельных смесей в литературе имеется достаточно много кинетических уравнений, однако наиболее распространённый вид соответствует уравнениям, полученным на основе механизма типа Лэнгмюра–Хиншельвуда в предположении конкурентной и неконкурентной адсорбции компонентов смеси (водород, сероводород, тиофен, дибензотиофен и др.). Обзор ряда стационарных кинетических уравнений гидродесульфуризации тиофена, бензотиофена, дибензотиофена приведен в работе [200].

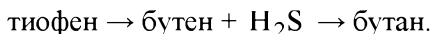
Наибольшее число исследований было посвящено гидрогенолизу тиофена отчасти потому, что эта реакция является наиболее простым представителем большого числа реакций, протекающих при гидродесульфуризации нефтяных фракций. Однако несмотря на большое количество исследований закономерностей обессеривания этого соединения, механизм реакции и кинетика не полностью изучены, и результаты, полученные в разных лабораториях, не всегда согласуются [200].

Скорость протекания реакций гидрообессеривания зависит от условий проведения процесса, от катализатора и типа серосодержащих соединений. Ниже приведены некоторые примеры механизмов и стационарных кинетических уравнений, полученных на основе реакции гидрообессеривания (гидрогенолиза) тиофена.

В работе [201] детально исследовалась кинетика гидрогенолиза тиофена в бутен и гидрирование бутена в бутан на коммерческом $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе (14 масс. % MoO_3 , 3 масс. % CoO). Условия проведения эксперимента следующие: реактор с неподвиж-

ным слоем, общее давление 0.2...3.0 МПа, температура 260...350 °С, мольное отношение водорода к углеводородам 4...9.

Поскольку на выходе из реактора не наблюдался ни 1,3-бутадиен, ни тетрагидротиофен, а выход бутана имел S-образный вид от времени контакта, то была предложена последовательная схема гидрогенолиза тиофена в сероводород, бутен и бутан:



Тиофен представляет собой ароматическое гетероциклическое соединение с формулой $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Реакции гидрогенолиза тиофена в бутены и дальнейшего гидрирования бутенов в бутан рассматривались как протекающие на центрах двух различных типов Z_σ и Z_τ . Предполагалось, что гидрирование бутенов происходит на центрах Z_τ , а гидрогенолиз тиофена – на центрах Z_σ . Водород может сорбироваться на любых центрах. Было рассмотрено несколько схем превращения. По одной из них водород может сорбироваться в виде молекулярного, по другой – с диссоциацией, т. е. как атомарный. Обе модели дают близкие результаты. В рамках представлений типа Ленгмюра–Хиншельвуда был предложен следующий механизм реакции.

1. $\text{H}_2 + 2[Z_\sigma] \leftrightarrow 2[\text{HZ}_\sigma]$.
2. $\text{T} + [Z_\sigma] \leftrightarrow [\text{TZ}_\sigma]$.
3. $[\text{TZ}_\sigma] + 2[\text{HZ}_\sigma] \rightarrow \text{БД} + [\text{SZ}_\sigma] + 2[Z_\sigma]$.
4. $[\text{SZ}_\sigma] + [\text{H}_2\text{Z}_\sigma] \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2[Z_\sigma]$,

где H_2 , Т, БД – соответственно водород, тиофен и бутадиен+бутены; $[Z_\sigma]$, $[Z_\sigma\text{H}_2]$, $[Z_\sigma\text{S}]$ – активные центры на поверхности: свободные, занятые водородом и серой соответственно.

Стационарная скорость гидрогенолиза тиофена (*hydrodesulfurization*, **HDS**) на центрах Z_σ имеет следующий вид:

$$-R_{\text{HDS}} = \frac{kK_{\text{T}}K_{\text{H}}P_{\text{T}}P_{\text{H}}}{\left(1 + (K_{\text{H}}P_{\text{H}})^{1/2} + K_{\text{T}}P_{\text{T}} + K_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}}\right)^3}, \quad (3.2)$$



где k – константа скорости реакции; K_i – константы равновесия соответствующих стадий; P_H , P_T и P_{H_2S} – парциальные давления водорода, тиофена и сероводорода соответственно.

Данное уравнение отражает факт торможения скорости превращения тиофена сероводородом, который объясним с теоретической точки зрения: поскольку при наличии сероводорода в реакционной смеси происходит конкурентная адсорбция тиофена и сероводорода на активных центрах, это приводит к снижению скорости реакции. Следовательно, скорость превращения тиофена прямо пропорциональна его концентрации и обратно пропорциональна концентрации сероводорода.

Порядок 3 – степень в знаменателе – обозначает то, что лимитирующей стадией реакции является взаимодействие между адсорбированным серосодержащим соединением и водородом, которая протекает с участием *трех центров*: на одном происходит адсорбция тиофена, а на двух других идет диссоциативная адсорбция водорода, что также приводит к появлению квадратного корня для слагаемого $(K_H P_H)^{1/2}$ в знаменателе.

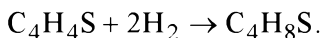
Аналогичный вид кинетического уравнения был получен в работе [202] для реакции гидрогенолиза дибензотиофена (формула $C_{12}H_8S$).

В работе [203] подробно рассмотрен механизм гидрирования тиофена и гидрогенолиза образовавшегося тетрагидротиофена на сульфидпалладиевом катализаторе в диапазоне давления 0.2...0.3 МПа и температуры 220...260 °С. Схема реакции следующая.

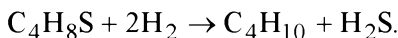
1. $T + H_2 + [Z] \leftrightarrow [TH_2Z]$.
2. $[TH_2Z] \rightarrow [ДГТ\ Z]$.
3. $[ДГТ\ Z] + H_2 \rightarrow [ТГТ\ Z]$.
4. $[ТГТ\ Z] \leftrightarrow ТГТ + [Z]$.
5. $ТГТ + H_2 + [Z] \rightarrow [YZ]$.
6. $[YZ] + H_2 \rightarrow [ZCD]$.
7. $[ZCD] \leftrightarrow C_4H_{10} + H_2S + [Z]$.

На первой стадии тиофен (Т), взаимодействуя с кислотным центром на поверхности катализатора Z , образует катион тиофения, при его взаимодействии с водородом образует промежуточный продукт, из которого получается дигидротиофен (стадия 2). На следующей стадии образовавшийся на поверхности катализатора дигидротиофен (ДГТ), взаимодействуя с водородом на поверхности катализатора, образует тетрагидротиофен (ТГТ), при десорбции которого освобождаются центры Z (стадия 4). Образовавшийся ТГТ и водород, адсорбируясь на центрах Z , образуют поверхностный комплекс YZ (стадия 5), который быстро реагирует с молекулой водорода в связанный поверхностный бутан и сероводород ZCD (стадия 6), которые десорбируются на стадии 7.

Стадии 1–4 в сумме дают следующую брутто-реакцию гидрирования тиофена:



Образовавшийся ТГТ и водород взаимодействуют с центрами Z , в результате чего образуется бутан (C_4H_{10}) и сероводород (H_2S). Суммарная реакция стадий 5–7 дает следующую брутто-реакцию:



Основываясь на том, что стадии 2 и 5 являются медленными, можно получить уравнение скорости превращения тиофена следующего вида [203]:

$$-R_{HDS} = \frac{kP_1 P_H}{1 + K_1 P_T P_H + k'_3 P_T + P_{TGT} / K_4 + P_{C_4H_{10}} P_{H_2S} / K_7}, \quad (3.3)$$

где k – константа скорости реакции; P_i – парциальные давления реагентов; K_i – константы равновесия стадий.

В работе [204] проведены исследования реакции гидрогенолиза тиофена на модельном сульфидном $NiMo/SiO_2$ катализаторе. Был предложен механизм превращения тиофена, который предполагал ад-



сорбцию реагентов, не на одном, а на двух типах центров. Было предположено, что тиофен (Т) и сероводород (H_2S), адсорбируются исключительно на центрах Z_1 , а водород (H_2) адсорбируется диссоциативно (стадия 2) на других центрах Z_2 . Лимитирующей стадией является взаимодействие адсорбированного тиофена и водорода на поверхности катализатора (стадия 3).

1. $\text{T} + [\text{Z}_1] \leftrightarrow [\text{TZ}_1]$.
2. $\text{H}_2 + 2[\text{Z}_2] \leftrightarrow 2[\text{HZ}_2]$.
3. $[\text{TZ}_1] + 2[\text{HZ}_2] \rightarrow [\text{SZ}_1] + \text{Б} + 2[\text{Z}_2]$.
4. $[\text{SZ}_1] + 2[\text{HZ}_2] \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + [\text{Z}_1] + 2[\text{Z}_2]$.

На основе приведенного выше механизма было получено следующее уравнение для скорости превращения (гидрогенолиза) тиофена:

$$-R_{\text{HDS}} = \frac{kK_{\text{T}}K_{\text{H}}P_{\text{T}}P_{\text{H}}}{\left(1 + K_{\text{T}}P_{\text{T}} + \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{H}}P_{\text{H}}}\right)\left(1 + (K_{\text{H}}P_{\text{H}})^{1/2}\right)^2}, \quad (3.4)$$

где k – константа скорости реакции; K_i – константы адсорбции; P_i – парциальные давления реагентов: тиофена (Т), сероводорода (H_2S) и водорода (Н).

Рассмотренные кинетические модели гидрогенолиза серосодержащих соединений (тиофен, дибензотиофен) на сульфидных катализаторах и механизмы, на основе которых они были получены, суммированы в табл. 3.2.

Таким образом, несмотря на некоторые различия в используемых авторами механизмах гидрогенолиза тиофена, полученные на их основе стационарные кинетические уравнения качественно правильно отражают ряд общих закономерностей: скорость превращения серосодержащих веществ прямо пропорциональна их концентрации и концентрации водорода и обратно пропорциональна концентрации адсорбированных веществ, что связано с их конкурентной адсорбцией на активных центрах катализатора.

Таблица 3.2

Некоторые механизмы и кинетические модели гидрогенолиза (*hydrodesulfurization*, HDS) серосодержащих соединений

Исторический вариант	Стадии механизма реакции	Вещество	Катализатор	Вид кинетического уравнения
I	1. $H_2 + 2[Z_{co}] \leftrightarrow 2[HZ_{co}]$ 2. $T + [Z_{co}] \leftrightarrow [TZ_{co}]$ 3. $[TZ_{co}] + 2[HZ_{co}] \rightarrow B/D + [SZ_{co}] + 2[Z_{co}]$ 4. $[SZ_{co}] + [H_2Z_{co}] \leftrightarrow H_2S + 2[Z_{co}]$	Тиофен (Т) [200] Дибензотиофен [201]	Co-Mo(γ -Al) ₂ O ₃	$-r_{HDS} = \frac{kK_1 K_H P_T P_H}{(1 + (K_H P_H)^{1/2} + K_T P_T + K_{H_2S} P_{H_2S} / P_H)^3}$
II	1. $T + H_2 + [Z] \leftrightarrow [TH_2Z]$ 2. $[TH_2Z] \rightarrow [DTHZ]$ 3. $[DTHZ] + H_2 \rightarrow [TTHZ]$ 4. $[TTHZ] \leftrightarrow [Z] + TTH$ 5. $TTH + H_2 + [Z] \rightarrow [ZHY]$ 6. $[ZHY] + H_2 \rightarrow [CDZ]$ 7. $[CDZ] \leftrightarrow C_4H_{10} + H_2S + [Z]$	Тиофен (Т) [202]	Сульфид-палладиевый	$-r_{HDS} = \frac{k_1 P_T P_H}{1 + K_1 P_T P_H + k_3' P_T + P_{TTH} / K_4 + P_{C_4H_{10}} P_{H_2S} / K_7}$
III	1. $T + [Z_1] \leftrightarrow [TZ_1]$ 2. $H_2 + 2[Z_2] \leftrightarrow 2[HZ_2]$ 3. $[TZ_1] + 2[HZ_2] \rightarrow [SZ_1] + B + 2[Z_2]$ 4. $[SZ_1] + 2[HZ_2] \leftrightarrow H_2S + [Z_1] + 2[Z_2]$	Тиофен (Т) [203]	NaMo/SiO ₂	$-r_{HDS} = \frac{kK_T K_H P_T P_H}{\left(1 + K_T P_T + \frac{K_{H_2S} P_{H_2S}}{K_H P_H}\right) \left(1 + (K_H P_H)^{1/2}\right)^2}$



3.3. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Гидрирование ароматических углеводородов (АрУВ), направленное на снижение их содержания, особенно актуально в первую очередь для дизельного топлива. Это связано не только с ужесточением экологических требований. Повышенное содержание АрУВ приводит к снижению цетанового числа и образованию сажи на стенках камер сгорания, что способствует их прогоранию.

Имеется достаточно много работ, посвященных экспериментальному изучению кинетических закономерностей гидрирования ароматических соединений как на нанесенных металлах (Pt, Pd, Ni), так и на сульфидных (Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo) катализаторах. Для изучения скорости гидрирования используются такие соединения, как *м*-ксилол, мезатилен, нафталин, антрацен и другие, однако наиболее часто в качестве объекта изучения применялся толуол и в основном *бензол*. В качестве модельного сульфидирующего катализатора соединения, содержащего серу, используется *тиофен* (см. разд. 3.2). Реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена являются типичными реакциями деароматизации (*hydrodearomatization, HDA*) и десульфуризации (*hydrosulfurization, HDS*), которые протекают при гидроочистке нефтяных фракций на различных катализаторах.

На основании литературных данных можно отметить ряд общих закономерностей реакций гидрирования ароматических углеводородов.

1. Скорость гидрирования АрУВ на металлических катализаторах убывает в ряду [205–207]

Бензол > толуол > ксилолы,

на сульфидных (Ni-W, Ni-Mo)/Al₂O₃ катализаторах скорость гидрирования может меняться противоположным образом.

2. По прочности связи с активным центром молекулы располагаются в следующей последовательности [174]:

тиофен > сероводород > бензол > водород > циклогексан.

3. Реакция гидрирования ароматических углеводородов на металлах (Pt, Pd, Ni) и сульфидных катализаторах ингибируется серосодер-

жащими соединениями, в том числе и непосредственно сероводородом [207–209].

4. При отсутствии сероводорода в газовой фазе и в адсорбированном состоянии происходит разрушение активного компонента и, как следствие, снижение активности катализаторов [210].

5. Скорость гидрогенолиза тиофена приблизительно на два порядка выше скорости гидрирования ароматических соединений [174].

Большинство работ, посвященных изучению закономерностей гидрирования ароматических углеводородов, а также гидрогенолиза серосодержащих соединений, носят экспериментальный характер. Однако в литературе представлено достаточно кинетических уравнений для расчета стационарной скорости реакции и постулируемых механизмов, на основе которых они были получены. В основном эти уравнения различаются степенью детализации. Коротко рассмотрим некоторые из них.

3.3.1. Стационарные кинетические уравнения, полученные на основе формальных механизмов

Для описания экспериментальных данных реакции гидрирования бензола в циклогексан в литературе приведены различные кинетические уравнения, в основном полученные на основе формальных механизмов типа Эли–Ридила или Лэнгмюра–Хиншельвуда (см. разд. 1.2).

Одним из простейших стационарных кинетических уравнений является следующее [211]:

$$-R_{HDA} = \frac{kK_B P_B P_H}{1 + K_H P_H}. \quad (3.5)$$

Здесь P_H , P_B – парциальные давления водорода и бензола; k и K_B – константа скорости превращения бензола и константа его адсорбции соответственно.

Согласно данному уравнению скорость реакции прямо пропорциональна парциальным давлениям реагентов в первой степени. В знаменателе уравнения отражен факт ингибирования (торможения) скорости реакции водородом.

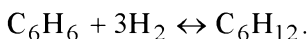
В работе [212] проведены результаты исследования реакции гидрирования бензола на Ni-SiO_2 -катализаторе риформинга. В предполо-



жении, что лимитирующей стадией механизма является взаимодействие на поверхности катализатора адсорбированной молекулы бензола и трех молекул водорода, было получено уравнение для скорости реакции

$$-R_{HDA} = \frac{kK_B P_B K_H^3 P_H^3}{(1 + K_B P_B + K_H P_H)^4}. \quad (3.6)$$

Согласно кинетическому уравнению (3.6) скорость реакции прямо пропорциональна парциальным давлениям бензола и водорода в третьей степени ($P_B P_H^3$). Показатели степени соответствуют стехиометрическим коэффициентам брутто-реакции гидрирования бензола в циклогексан:



Знаменатель уравнения отражает факт ингибирования скорости реакции обоими реагентами – бензолом (Б) и водородом (Н).

Аналогичный вид кинетического уравнения для скорости гидрирования бензола на никель-алюминиевом катализаторе был предложен в работе [213]. Различие заключается в том, что скорость реакции пропорциональна парциальным давлениям бензола и водорода во второй степени ($P_B P_H^2$), а знаменатель в степени три (табл. 3.2, механизм 3).

Авторы работы [214] предположили, что вся поверхность катализатора занята адсорбированным атомарным водородом, который реагирует с бензолом газовой фазы (механизм Эли–Ридила) с образованием циклогексана. После десорбции образовавшегося циклогексана на его место немедленно адсорбируется водород. Ими было предложено уравнение вида

$$-R_{HDA} = \frac{kK_B P_B K_H^3 P_H^3}{(1 + (K_H P_H)^{1/2})^6}. \quad (3.7)$$

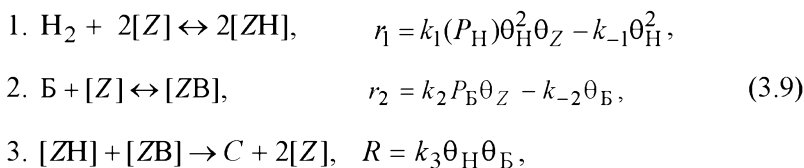
Различие кинетических уравнений (3.6) и (3.7) заключается в том, что в последнем уравнении отсутствует слагаемое, учитывающее торможение реакции бензолом. Несмотря на эти различия, оба уравнения

достаточно хорошо описывают одни и те же экспериментальные данные, приведенные в работе [212].

В работе [215] представлены результаты исследования кинетики гидрирования бензола на коммерческом $\text{Ni-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе (21 % Ni). Для описания экспериментальных данных получено следующее уравнение:

$$-R_{HDA} = \frac{k_3 K_B P_B (K_H P_H)^{1/2}}{\left(1 + K_B P_B + (K_H P_H)^{1/2}\right)^2}. \quad (3.8)$$

Авторы работы [215] не приводят механизм и выражения для скоростей стадий, которые использовались при выводе кинетического уравнения, но по виду уравнения можно предположить, что оно получено на основе механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда. Запишем стадии механизма и соответствующие ему кинетические функции следующим образом.



где H_2 , B , C – молекулы водорода, бензола и циклогексана; $[Z]$, $[\text{ZH}]$, $[\text{ZB}]$ – активные центры на поверхности: свободные, занятые водородом и бензолом соответственно; P_H , P_B – парциальные давления водорода и бензола; θ_Z , θ_H , θ_B – доля активных центров на поверхности катализатора, свободных, занятых водородом и бензолом соответственно.

В стационарном случае уравнения равновесия для первой и второй стадии и баланс веществ (интермедиатов) на поверхности запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} (K_H P_H)^{1/2} \theta_Z - \theta_H &= 0, \\ K_B P_B \theta_Z - \theta_B &= 0, \\ \theta_Z + \theta_H + \theta_B &= 1. \end{aligned} \quad (3.10)$$



Здесь K_i – константы адсорбции реагентов, т. е. отношение констант прямой (k_i) и обратной (k_{-i}) скорости реакции. Из уравнений (3.10) получим уравнения для определения количества (долей) активных центров на поверхности катализатора в зависимости от парциального давления реагентов в газовой фазе:

$$\begin{aligned}\theta_{\text{H}} &= \frac{(K_{\text{H}}P_{\text{H}})^{1/2}}{1 + (K_{\text{H}}P_{\text{H}})^{1/2} + K_{\text{B}}P_{\text{B}}}, \\ \theta_{\text{B}} &= \frac{P_{\text{B}}K_{\text{B}}}{1 + (K_{\text{H}}P_{\text{H}})^{1/2} + K_{\text{B}}P_{\text{B}}}.\end{aligned}\quad (3.11)$$

Подставив θ_{H} и θ_{B} в уравнение для скорости реакции R (3.9), получим кинетическое уравнение скорости превращения бензола в стационарном случае (3.8).

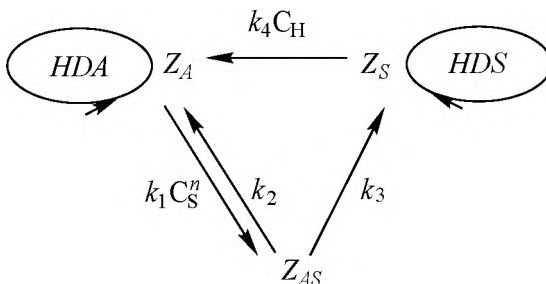
Несколько другой подход, отличный от механизма Лэнгмюра–Хиншельвуда, был использован в работе [216] на металлическом Pt/Al₂O₃-катализаторе. Для описания экспериментальных данных была использована схема, предложенная в [217] для гидрирования бензола на металлическом никель-алюминиевом катализаторе. Предполагалось, что активация ароматических углеводородов и водорода происходит на различных активных центрах. Водород диссоциативно адсорбируется на поверхности MoS₂ с образованием S-H групп [218]. Адсорбция ароматических углеводородов происходит на активных центрах, содержащих атомы Ni. В рассмотренном механизме последовательно присоединялись адсорбированные атомы водорода к адсорбированной молекуле бензола с образованием полугидрированных соединений, т. е. происходила «изомеризация» поверхностных комплексов. В результате было получено следующее уравнение:

$$-R_{\text{HDA}} = \frac{kK_{\text{B}}P_{\text{B}}P_{\text{H}}^3}{1 + K_{\text{B}}P_{\text{B}} + k_2K_{\text{B}}P_{\text{B}}P_{\text{H}}^3 + k_3P_{\text{H}}^3 + (K_{\text{H}}P_{\text{H}})^{1/2}}. \quad (3.12)$$

Полученное кинетическое уравнение аналогично уравнению (3.8) учитывает торможение реакции исходными реагентами – бензолом и водородом.

В работе [219] были проведены исследования совместного протекания реакций гидрирования бензола в циклогексан и гидрогенолиза сероорганических соединений на сульфидном $\text{Ni-W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе, содержащем 2.83 масс.% NiO и 18.5 масс.% W при давлении 5.0 МПа и температурах 340...400 °С.

Была предложена следующая схема реакции гидрирования бензола на центрах Z_A с одновременно протекающим гидрогенолизом тиофена на центрах Z_S :



В основу схемы были положены следующие предположения:

- 1) каталитический цикл протекает на двух типах центров:
 - на Z_A протекает реакция гидрирования ароматики (HDA),
 - на Z_S – реакция гидрогенолиза сероорганических соединений (HDS);

2) сероорганические соединения или H_2S могут адсорбироваться на центрах Z_A с образованием поверхностного интермедиата Z_{AS} ;

3) переход Z_S в Z_A или в Z_{AS} происходит при участии водорода.

Авторы предположили, что на поверхности катализатора существует два типа центров HDA и HDS , которые могут «переосерняться» тиофеном (серосодержащими соединениями). При обработке катализатора водородом происходит снятие «лишней» серы с активных центров обоого типа и активация этих центров.

Предложенная в этой работе схема объясняет взаимное ингибирование реакций гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования ароматических углеводородов в процессе HDS – HDA .



Рассмотренные выше кинетические уравнения процесса гидродеароматизации (*HDA*) на Pt, Ni-содержащих катализаторах на примере гидрирования бензола суммированы в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Некоторые стационарные кинетические уравнения гидрирования бензола

Номер уравнения	Кинетическое уравнение	Ссылка, год
1	$-R_{HDA} = \frac{kK_B P_B K_H^3 P_H^3}{(1 + K_B P_B + K_H P_H)^4}$	[212], 1957
2	$-R_{HDA} = \frac{kK_B P_B K_H^3 P_H^3}{\left(1 + (K_H P_H)^{1/2}\right)^6}$	[214], 1962
3	$-R_{HDA} = \frac{kK_B P_B K_H^2 P_H^2}{(1 + K_B P_B + K_H P_H)^3}$	[213], 1963
4	$-R_{HDA} = \frac{kK_B P_B P_H}{1 + K_H P_H}$	[211], 1972
5	$-R_{HDA} = \frac{k_3 K_B P_B (K_H P_H)^{1/2}}{\left(1 + K_B P_B + (K_H P_H)^{1/2}\right)^2}$	[215], 1988
6	$-R_{HDA} = \frac{kK_B P_B P_H^3}{1 + K_B P_B + k_2 K_B P_B P_H^3 + k_3 P_H^3 + (K_H P_H)^{1/2}}$	[219], 2001

Приведенные в табл. 3.3 кинетические уравнения скорости гидрирования бензола в циклогексан отражают факт ингибирования реакции реагентами – бензолом и/или водородом. Они получены для условий отсутствия серы в исходной смеси. Однако в реальных нефтяных фракциях сера присутствует (см. разд. 3.1) в составе сероорганических соединений – меркаптанов, сульфидов, различных тиофенов и их производных. Известно, что в процессе гидроочистки на *сульфидных* ката-

лизаторах реакции гидрирования ароматических углеводородов ингибируются соединениями серы.

Далее рассмотрим в качестве примера механизм Ленгмюра–Хиншельвуда (разд. 1.2.1) гидрирования ароматических соединений (А) по реакции $A + H_2 \rightarrow P$. Согласно этому механизму образование продукта (Р) происходит при взаимодействии двух адсорбированных на поверхности катализатора реагентов. Дополним его стадией взаимодействия сероорганического соединения R_S с активным центром Z на поверхности катализатора с образованием некоего адсорбированного комплекса $[R_S Z]$:



В этом случае возможны следующие варианты механизмов и кинетических уравнений при следующих допущениях о количестве активных центров (один или два) и типе адсорбции водорода (молекулярная или диссоциативная адсорбция).

1. Один активный центр Z , на котором происходит конкурентная адсорбция всех исходных компонентов смеси.

2. То же, что и в п. 1, только молекулярный водород адсорбируется диссоциативно.

3. То же, что и в п. 2, но для образования продукта требуется два центра с атомарным водородом.

4. Два активных центра, водород адсорбируется на центре Z_1 , остальные реагенты – на Z_2 .

5. То же, что и п. 4, но водород адсорбируется диссоциативно.

6. То же, что и п. 5, но для образования продукта требуется два центра с атомарным водородом.

Основываясь на данных предположениях, можно записать механизм реакции и на его основе получить стационарное кинетическое уравнение. Кинетические уравнения гидрирования ароматических углеводородов (А) с учетом влияния серосодержащих соединений для перечисленных выше вариантов приведены табл. 3.4. При выводе кинетических уравнений принималось, что поверхность катализатора однородна, процесс протекает стационарно и соблюдается баланс покрытия поверхности адсорбированными веществами.



Таблица 3.4

Некоторые разновидности стационарных кинетических уравнений гидрирования ароматических углеводородов, полученных на основе механизмов Ленгмюра–Хиншельвуда

Номер уравнения	Предположения	Механизм	Стационарное кинетическое уравнение
1	Адсорбция всех реагентов на центре $[Z]$	1. $H_2 + [Z] \leftrightarrow [H_2Z]$ 2. $A + [Z] \leftrightarrow [AZ]$ 3. $[H_2Z] + [BZ] \rightarrow P + 2[Z]$ 4. $R_S + [Z] \rightarrow [R_SZ]$	$-r_{HDA} = \frac{k_3 K_H P_H K_A P_A}{(1 + K_H P_H + K_A P_A + K_S P_S)^2}$
2	Адсорбция всех реагентов на центре $[Z]$, H_2 адсорбируется диссоциативно Для образования продукта необходим один центр $[HZ]$	1. $H_2 + 2[Z] \leftrightarrow 2[HZ]$ 2. $A + [Z] \leftrightarrow [AZ]$ 3. $[HZ] + [BZ] \rightarrow P + 2[Z]$ 4. $R_S + [Z] \rightarrow [R_SZ]$	$-r_{HDA} = \frac{k_3 (K_H P_H)^{1/2} K_A P_A}{(1 + (K_H P_H)^{1/2} + K_A P_A + K_S P_S)^2}$
3	Адсорбция всех реагентов на Z , H_2 адсорбируется диссоциативно Для образования продукта необходимо два центра $[HZ]$	1. $H_2 + 2[Z] \leftrightarrow 2[HZ]$ 2. $A + [Z] \leftrightarrow [AZ]$ 3. $2[HZ] + [BZ] \rightarrow P + 3[Z]$ 4. $R_S + [Z] \rightarrow [R_SZ]$	$-r_{HDA} = \frac{k_3 (K_H P_H)^{1/2} K_A P_A}{(1 + (K_H P_H)^{1/2} + K_A P_A + K_S P_S)^3}$

Окончание табл. 3.4

Номер уравнения	Предположения	Механизм	Стационарное кинетическое уравнение
4	H ₂ адсорбируется на [Z ₁], остальные реагенты – на [Z ₂]	1. H ₂ + [Z ₁] ↔ [H ₂ Z ₁] 2. A + [Z ₂] ↔ [AZ ₂] 3. [H ₂ Z ₁] + [BZ ₂] → P + [Z ₁] + [Z ₂] 4. R _S + [Z ₂] → [R _S Z ₂]	$-r_{HD4} = k_3 \frac{K_H P_H}{(1 + K_H P_H)(1 + K_A P_A + K_S P_S)} K_A P_A$
5	H ₂ адсорбируется диссоциативно на [Z ₁], остальные реагенты – на [Z ₂]	1. H ₂ + 2[Z ₁] ↔ 2[HZ ₁] 2. A + [Z ₂] ↔ [AZ ₂] 3. [HZ ₁] + [BZ ₂] → P + [Z ₁] + [Z ₂] 4. R _S + [Z ₂] → [R _S Z ₂]	$-r_{HD4} = k_3 \frac{\sqrt{K_H P_H}}{(1 + \sqrt{K_H P_H})(1 + K_A P_A + K_S P_S)} K_A P_A$
6	H ₂ адсорбируется диссоциативно на [Z ₁], остальные реагенты – на [Z ₂] Для образования продукта необходимо два центра [HZ ₁]	1. H ₂ + 2[Z ₁] ↔ 2[HZ ₁] 2. A + [Z ₂] ↔ [AZ ₂] 3. 2[HZ ₁] + [BZ ₂] → P + [Z ₁] + [Z ₂] 4. R _S + [Z ₂] → [R _S Z ₂]	$-r_{HD4} = k_3 \frac{\sqrt{K_H P_H}}{(1 + \sqrt{K_H P_H})^2 (1 + K_A P_A + K_S P_S)} K_A P_A$

*) [] – активные центры на поверхности катализатора.



Из табл. 3.4 видно, что в зависимости от принятых допущений о механизме реакции вид стационарного кинетического уравнения отличается.

Известно, что в процесс гидроочистки на сульфидных катализаторах реакции гидрирования ароматических углеводородов, с одной стороны, ингибируются соединениями серы, а с другой – наличие серосодержащих компонентов в смеси позволяет поддерживать активный CoMo- и NiMo-компонент в сульфидированном состоянии. Отсутствие серосодержащих компонентов приводит к дезактивации (разрушению) активных центров и, как следствие, снижению активности катализаторов.

Представленные в табл. 3.4 схемы гидрирования бензола учитывают факт торможения скорости реакции серосодержащими соединениями (P_S) в результате их адсорбции, но *не учитывают* снижение активности катализатора в случае их отсутствия. Следовательно, формальные нестационарные механизмы типа Ленгмюра–Хиншельвуда не могут быть положены в основу кинетических уравнений процесса гидрирования ароматических углеводородов, поскольку не отражают факт дезактивации катализатора при отсутствии серосодержащих соединений в сырье вследствие разрушения активных центров, связанных с потерей атомов серы в виде сероводорода, выделяющегося в газовую фазу.

Таким образом, разработка нестационарной кинетической модели деароматизации углеводородов на сульфидных катализаторах с учетом влияния сероорганических соединений требует более детальных подходов, основанных на глубоком понимании природы активного компонента (центров) и процессов, протекающих на катализаторе.

3.3.2. Нестационарная кинетическая модель реакции гидрирования бензола

Рассмотрим построение нестационарной кинетической модели деароматизации углеводородов на сульфидных катализаторах на примере модельной реакции гидрирования бензола. В основу положены результаты анализа литературы, а верификация модели проведена на основе описания экспериментальных данных с использованием методов математического моделирования.

При построении механизма взаимодействия гидрирования бензола на сульфидных $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах были заложены следующие основные положения, которые базируются на результатах экспериментальных исследований [174, 186, 192, 220].

1. Активными центрами реакции гидрирования бензола являются атомы никеля в составе биметаллического сульфидного соединения – активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций.

2. В условиях катализа все активные центры покрыты адсорбированными молекулами реагирующих веществ или продуктами реакции.

3. Циклогексан образуется присоединением трех молекул водорода к адсорбированной молекуле бензола.

4. Реакции гидрирования ароматических соединений ингибируются серосодержащими соединениями.

5. Адсорбированный на активных центрах сероводород может замещаться молекулами бензола с выделением его в газовую фазу.

6. При отсутствии серосодержащих компонентов в газовой фазе происходит взаимодействие структурообразующих атомов серы, входящих в состав активных центров, с водородом. В результате происходит их дезактивация (разрушение) с потерей атомов серы, которые удаляются в газовую фазу в виде сероводорода.

7. Активность катализатора может быть восстановлена при обработке катализатора сероорганическими соединениями.

В соответствии с этими положениями кинетическая схема реакции гидрирования бензола показана на рис. 3.1.

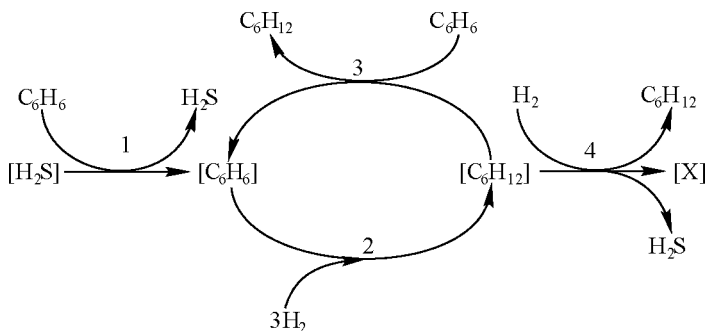
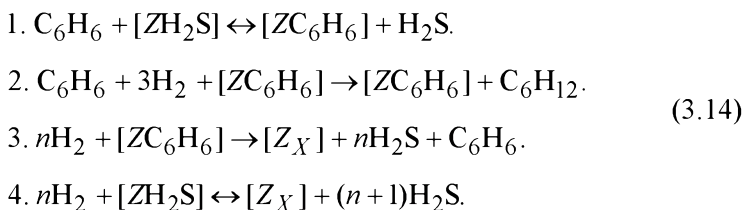


Рис. 3.1. Кинетическая схема реакции гидрирования бензола



Кинетическая схема реакции основана на том, что на поверхности катализатора имеется только один тип активных центров – атомы никеля в составе сульфидного биметаллического соединения, на которых протекают реакции гидрогенолиза C-S-связи и гидрирования бензола. Первая стадия отражает взаимное замещение сероводорода и бензола, адсорбированных на активных центрах катализатора с выделением сероводорода в газовую фазу. Вторая стадия является суммарной, и превращение происходит, скорее всего, в несколько этапов. Например, водород быстро адсорбируется на поверхности MoS_2 с образованием S–H групп и достигает активных комплексов, содержащих атомы никеля. Адсорбция ароматических углеводородов и тиафена происходит на активных центрах, содержащих Ni. Этому способствует дефицит электронной плотности на этих атомах. Поэтому можно воспользоваться механизмом последовательного присоединения адсорбированных атомов водорода к адсорбированной молекуле бензола с образованием промежуточных полугидрированных соединений. Промежуточные соединения гидрирования (циклогексадиена и циклогексена) не обнаруживались в газовой фазе даже при малых степенях превращения бензола. Образовавшиеся молекулы циклогексана быстро десорбируются, а их место на активных центрах занимают молекулы бензола. Третья стадия отвечает за переход центров в неактивное состояние (разрушение) в результате потери атома серы в виде сероводорода, выделяющегося в газовую фазу, а четвертая стадия – за их обратимую активацию путем присоединения атомов серы из адсорбированных молекул сероводорода и образования биметаллического активного комплекса. При отсутствии сероводорода в газовой фазе происходит удаление атомов серы из структуры центров и их переход в неактивное состояние $[Z_X]$.

В соответствии с кинетической схемой (рис. 3.1) стадии реакции гидрирования бензола можно записать в следующем виде [192].



Здесь квадратными скобками обозначены соответствующие вещества, адсорбированные на активных центрах Z , содержащих атомы никеля. Через Z_X обозначены неактивные центры с удаленными атомами серы из окружения атома никеля.

Нестационарная кинетическая схема (3.14) гидрирования бензола в циклогексан была сформулирована на основе анализа литературных данных. Для верификации (проверки, подтверждения) предложенной схемы необходимы экспериментальные данные и их сопоставление с результатами расчета, полученными с привлечением методов математического моделирования.

3.3.3. Математическое моделирование процесса гидрирования бензола в нестационарном состоянии

В основу математического моделирования реакции гидрирования бензола в нестационарных условиях были положены экспериментальные данные, полученные на $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе.

Эксперименты по изучению гидрирования бензола проводились в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора, разбавленного инертном (кварцевой крошкой) с размером частиц около 0.2 мм при общем давлении $P = 2$ МПа и постоянной температуре в реакторе 300 °C [191]. Установка (рис. 3.2) состояла из проточного реактора, снабженного двумя сатураторами: в один из них помещался чистый бензол, в другой – смесь бензола с тиюфеном (объемное соотношение 9:1). Вначале катализатор обрабатывался смесью водород-бензол-тиофен при температуре 400 °C до достижения постоянной конверсии бензола. После этого температуру снижали до требуемой, затем уменьшали поток водорода и переключали его на сатуратор с чистым бензолом, т. е. в реактор подавалась смесь водорода с бензолом. Через определенные промежутки времени проводили с помощью хроматографа анализ смеси на выходе из реактора.

Катализатор $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ был приготовлен с использованием металлокомплексов методом «поверхностной сборки» непосредственного предшественника активного компонента [174] и содержал 2.7 % Ni и 13.9 % Mo (массовые доли). Перед проведением реакции катализатор обрабатывался сероводородом при температуре 400 °C в течение одного часа.

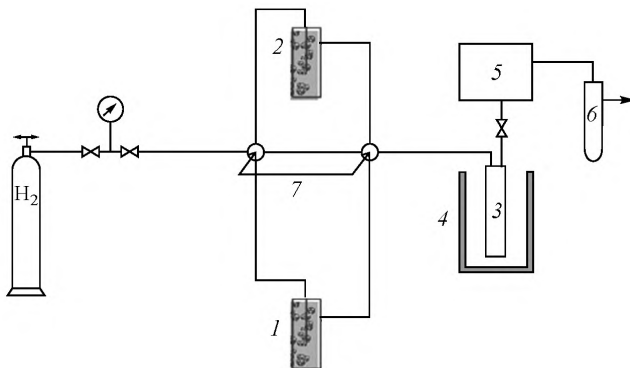


Рис. 3.2. Принципиальная схема установки по изучению гидрирования бензола в нестационарных условиях:

1 – сатуратор для насыщения газа смесью бензол+теофен;
2 – сатуратор для насыщения газа бензолом; 3 – реактор;
4 – печь; 5 – газовый хроматограф; 6 – абсорбер; 7 – клапан [191]

Эксперименты проводились при температуре реакции 300 °С, времени контакта от 0.1 до 0.4 с и давлении водорода 2.0 МПа. В этой области температуры и давления, как показали термодинамические расчеты, проведенные с использованием вычислительного пакета FloCaS [221], реакция не достигает равновесия, т. е. скорость ее протекания не тормозится за счет влияния обратимости (рис. 3.3).

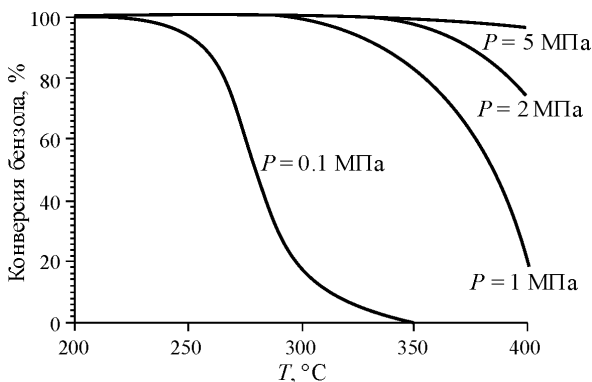


Рис. 3.3. Равновесное значение конверсии бензола в зависимости от температуры и давления

Для моделирования процесса использовалась нестационарная модель реактора идеального смешения, так как в условиях эксперимента конверсия бензола была небольшой ($< 30\%$). Применимость данной модели была проверена при описании откликов на выходе из реактора на ступенчатую подачу аргона на вход в реактор. Модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений с начальными условиями. В размерном виде ее можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} V_g \frac{dc_i}{dt} &= V \left(C_i^f - C_i \right) + G_{\text{кат}} S_{\text{уд}} \sum_{k=1}^{Nr} \nu_{ki} r_k(c, Z), \\ \frac{dZ_j}{dt} &= \sum_{k=1}^{Nr} \nu_{kj} r_k(C, Z), \\ t = 0: C_i &= C_i^0, Z_j = Z_j^0, i = \overline{1, N_g}, j = \overline{1, N_d}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где $G_{\text{кат}}$ – количество катализатора, г; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора в реакторе, $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; V – газовая нагрузка, $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$; V_g – свободный объем реактора, см^3 ; C_i^f , C – концентрации реагентов на входе в реактор и на выходе соответственно, $\text{ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$; Z_i – концентрация интермедиатов на поверхности катализатора, $\text{ммоль} \cdot \text{см}^{-2}$; N_r – число реакций; N_g – число компонентов в газовой фазе; N_d – число компонентов на поверхности катализатора; ν_{ki} – стехиометрические коэффициенты.

Следовательно, размерность слагаемых во втором уравнении $[\text{ммоль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}]$, т. е. скорость отнесена в данном случае к единице поверхности катализатора, размерность слагаемых в первом уравнении отнесена ко всей поверхности, т. е. $[\text{ммоль} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

Скорости отдельных стадий реакций в размерном виде можно представить следующим образом:

$$r_i = k_i C_R Z_i, \quad (3.16)$$



Размерность скоростей стадий r_i [ммоль \cdot мин $^{-1}$ \cdot см $^{-2}$]. В зависимости от молекулярности стадии (моно- или бимолекулярная) размерности констант будут [см $^{-3}$ \cdot ммоль $^{-1}$ \cdot мин $^{-1}$] или [см $^{-6}$ \cdot ммоль $^{-2}$ \cdot мин $^{-1}$].

Ниже приведены кинетические функции скоростей стадий механизма гидрирования бензола (3.14) в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_{C_6H_6} \theta_{H_2S} - k_{-1} C_{H_2S} \theta_{C_6H_6}, & r_2 &= k_2 C_{H_2} C_{C_6H_6} \theta_{C_6H_6}, \\ r_3 &= k_3 C_{H_2} \theta_{C_6H_6}, & r_4 &= k_4 C_{H_2S} \theta_X - k_{-4} \theta_{H_2S} C_{H_2}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

где k_i – константы скоростей реакции (мин $^{-1}$); $[Z_a]$ – общее количество активных центров на поверхности катализатора; θ_i – безразмерная концентрация интермедиатов на поверхности катализатора, отнесенная к общему количеству активных центров; C_i – мольные доли.

Баланс интермедиатов на поверхности катализатора следующий:

$$[ZC_6H_6] + [ZH_2S] + [Z_X] = [Z_a].$$

Для решения математической модели ее удобнее записать в безразмерном виде, нормировав концентрации в газовой фазе на общее количество молей в единице объема, а концентрации интермедиатов – на количество молей никеля (поскольку они являются активными центрами) на единице поверхности. В безразмерном виде модель запишется следующим образом [222]:

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} &= \frac{1}{\tau_g} (C_i^f - C_i) + a \sum_{k=1}^{Nr} \nu_{ki} r_k(C, \theta), \\ \frac{d\theta_j}{dt} &= \sum_{k=1}^{Nr} \nu_{kj} r_k(C, \theta), \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$t = 0 : C_i = C_i^0, \theta_j = \theta_j^0, i = \overline{1, N_g}, j = \overline{1, N_s},$$

где $\tau_g = V_g / w$ – условное время контакта газа в реакторе, мин,

$a = \frac{G_{\text{кат}} N_{\text{Ni}}}{V_g C_g}$; $G_{\text{кат}}$ – количество катализатора, г; N_{Ni} – мольная

плотность никеля в катализаторе ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$); C_g – количество молей газа в единице объема, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$; C_i^f , C_j – мольная доля j -го компонента в газовой фазе на входе в реактор и в реакторе соответственно; θ_i – концентрация i -го адсорбированного компонента; r_j – скорость j -й стадии, мин^{-1} ; N_r – число реакций; N_g – число компонентов в газовой фазе; N_S – число компонентов на поверхности катализатора.

Для проведения расчетов системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (3.18), представляющих собой балансовые соотношения для веществ в газовой фазе реактора и на поверхности катализатора, использовался полунявный метод Кутты–Мерсона для решения жестких систем. Результаты моделирования приведены на рис. 3.4 и 3.5. Наблюдается хорошее совпадение расчета с экспериментом.

Непосредственно из анализа экспериментальных данных следует (рис. 3.4), что в начальный момент при замене смеси «водород + тиофен», подаваемой в реактор, на смесь «водород + бензол» конверсия бензола быстро увеличивается. Кривая конверсии проходит через максимум, который достигается через 30...40 мин и затем медленно убывает. Это связано со снижением активности катализатора из-за разрушения активных центров в результате потери атомов серы, которые удаляются в газовую фазу в составе сероводорода.

На рис. 3.5 представлено соответствующее накопление во времени суммарного количества атомов серы, вышедшей из реактора в виде сероводорода и отнесенного к количеству атомов никеля в катализаторе. Видно, что динамика накопления серы вначале (0...30 мин) довольно быстрая, а затем представляет собой более пологую монотонную зависимость. Аналогичный вид кривых наблюдался и в других экспериментах на $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах. По-видимому, вначале идет процесс снятия адсорбированного сероводорода и активирование поверхности, что дает быстрый прирост серы на выходе и увеличение конверсии бензола. Далее сера удаляется непосредственно из структуры активных комплексов и выходит из реактора в виде сероводорода, в результате чего происходит снижение активности катализатора. В пользу этого свидетельствует тот факт, что накопление серы на выходе из реактора сопровождается уменьшением конверсии бензола (рис. 3.4).

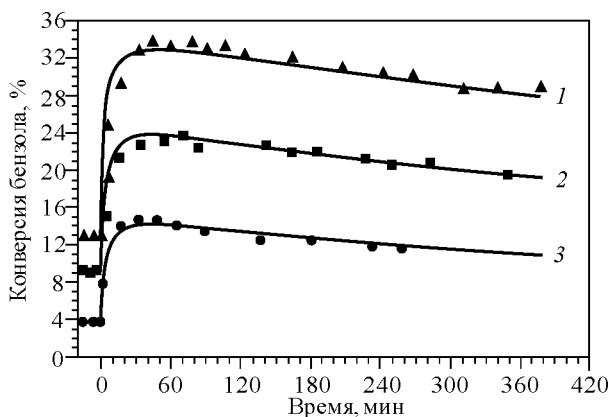


Рис. 3.4. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) зависимости конверсии бензола от времени при различном времени контакта, τ : 1 – 0.5 с; 2 – 0.31 с; 3 – 0.17 с

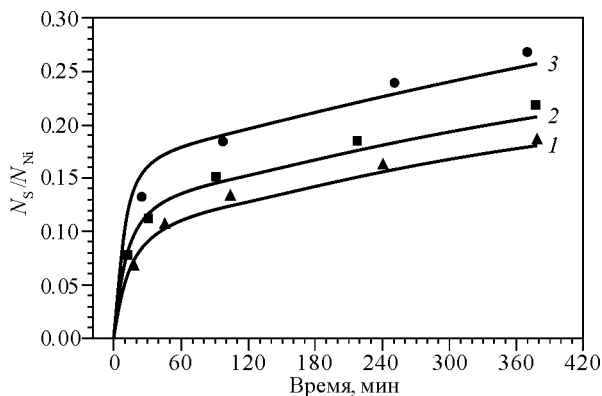


Рис. 3.5. Динамика накопления серы (число атомов серы/число атомов никеля в навеске катализатора) на выходе из реактора при различном времени контакта, τ : 1 – 0.5 с; 2 – 0.31 с; 3 – 0.17 с (значки – эксперимент, линии – расчет)

С точки зрения трактовки экспериментальных данных, на первый взгляд, не вполне понятна зависимость количества выделяемой серы от времени контакта, поскольку динамика снижения конверсии бензола, непосредственно зависящая от скорости потери активными центрами атомов серы, для различного времени контакта приблизительно одинаковая. Ответ на этот вопрос дают результаты математического моделирования (рис. 3.6). Правомерность предложенного механизма гидрирования бензола (3.14) подтверждает хорошее совпадение экспериментальных данных и результатов математического моделирования (см. рис. 3.4 и 3.5), полученных на основе нестационарной кинетической модели (3.17) и математической модели (3.18).

При подаче тиафена на катализатор происходит формирование его поверхности – практически полностью восстанавливаются «разрушенные» центры Z_X , а адсорбированный на активных центрах бензол замещается сероводородом. На рис. 3.6 представлены расчетные значения зависимости поверхностных концентраций адсорбированных веществ от времени при различном τ , соответствующем режимам, приведенным на рис. 3.4. Стационарные концентрации центров с адсорбированным сероводородом ZH_2S и бензолом ZC_6H_6 зависят от скорости подачи смеси, содержащей тиафен. При более высокой скорости подачи смеси (меньшее время контакта) стационарное значение ZH_2S выше. Так, при $\tau = 0.17$ с значение $\theta_{H_2S} = 0.15$, а при $\tau = 0.5$ с $\theta_{H_2S} = 0.095$ (рис. 3.6).

При подаче бензола на предварительно обработанный тиафеном катализатор происходит формирование центров, активных в гидрировании бензола. При этом наблюдается резкое увеличение выхода серы из реактора в результате протекания стадии замещения адсорбированного сероводорода бензолом с выделением сероводорода в газовую фазу (стадия 1), что связано с более высокой концентрацией бензола. Практически полное замещение центров ZH_2S на центры ZC_6H_6 происходит за 30...40 мин (рис. 3.6). Суммарное количество серы, удаленной с катализатора за это время, количественно соответствует сероводороду, адсорбированному на поверхности катализатора. Дальнейший выход серы связан со снижением активности катализатора в результате разрушения активных центров, что зависит от потерь ими n



структурообразующих атомов серы, которые удаляются в составе сероводорода, выделяющегося в газовую фазу (стадия 3, механизм (3.14)).

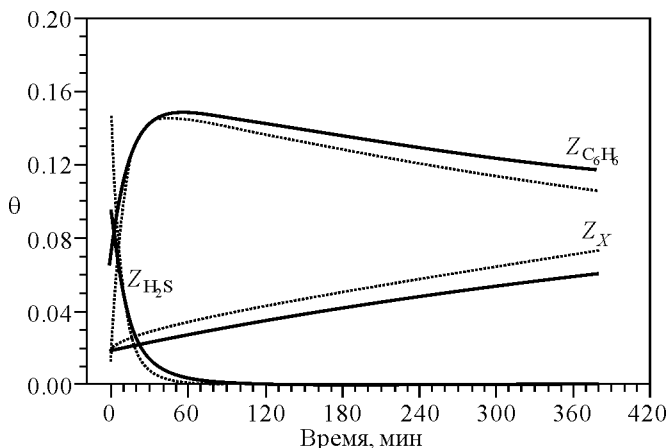


Рис. 3.6. Расчетные значения зависимости поверхностных концентраций адсорбированных веществ от времени при различном τ . Сплошная линия – $\tau = 0.5$ с, пунктирная линия – $\tau = 0.17$ с. Переключение в нулевой момент времени входной смеси содержащей тиофен, на смесь без тиофена

Как показывают расчеты, характер изменения концентрации поверхностных соединений мало зависит от времени контакта реакционной смеси с катализатором (рис. 3.6) и определяется в основном составом газовой фазы. Поэтому динамика изменения конверсии также мало зависит от времени контакта, а абсолютное значение конверсии, естественно, определяется скоростью подачи газовой смеси, т. е. временем контакта.

Как следует из экспериментальных данных и результатов моделирования, несмотря на малое значение константы k_3 (см. далее табл. 3.6), в конечном счете все активные центры перейдут в неактивные – при этом выход циклогексана будет стремиться к нулю.

Таким образом, анализ экспериментальных данных по конверсии бензола во времени после ступенчатого переключения смеси, содержащей тиофен, на смесь без тиофена показывает, что активность

(Ni,Mo)/Al₂O₃-катализатора в этой реакции вначале быстро растет. Это происходит в результате замещения адсорбированных молекул сероводорода (доля которых вначале большая), блокирующих активные центры, на молекулы бензола. Затем конверсия бензола медленно убывает за счет дезактивации (разрушения) части активных центров путем удаления из них атомов серы. Уменьшение числа активных центров приводит к наблюдаемому довольно медленному падению активности катализатора и в результате образованию циклогексана. Следовательно, можно условно определить два масштаба времени. Первый масштаб связан с процессом замещения адсорбированного сероводорода на бензол и второй – с более медленным процессом уменьшения общего количества активных центров. Полученная нестационарная кинетическая модель (3.14) хорошо описывает процесс гидрирования бензола на сульфидном (Ni,Mo)/Al₂O₃-катализаторе в отсутствие серосодержащих соединений в исходной реакционной смеси.

3.4. МЕХАНИЗМ СОВМЕСТНОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ГИДРОГЕНОЛИЗА ТИОФЕНА

Изучению механизма каталитического действия сульфидных катализаторов посвящено большое количество публикаций. Повышенный интерес объясняется высокой практической значимостью процессов гидроочистки нефтяных фракций.

Относительно природы активных центров сульфидных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов (HDA) и гидрогенолиза сероорганических соединений (HDS) считается, что активным компонентом является MoS₂, на анионных вакансиях которого происходит адсорбция и активация S-содержащей молекулы, а атомы Ni(Co) играют роль промоторов [162, 210]. Относительно количества активных центров обсуждаются следующие два возможных варианта:

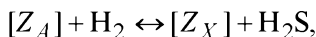
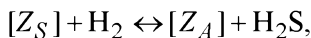
- на поверхности биметаллических сульфидных катализаторов существует *два типа* активных центров, на одних протекает реакция гидрогенолиза C-S-связи, на других гидрирование ароматических соединений;



- реакции $HDS - HDA$ протекают на *одних* и тех же активных центрах, т. е. активные центры гидрирования образуются из активных центров гидрогенолиза после удаления из них атомов серы в виде сероводорода.

В пользу второго варианта говорит хорошо известный факт, что реакции гидрирования на сульфидных катализаторах в процессе гидроочистки нефтяных фракций сильно ингибируются сероорганическими соединениями, содержащимися в сырье.

Механизм перехода центров, учитывающий эффект снижения активности катализатора в результате перехода его активных центров в неактивное состояние, был предложен в работе [174] на основе экспериментальных данных:

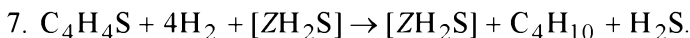
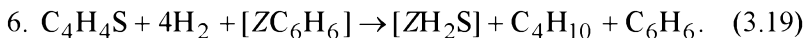
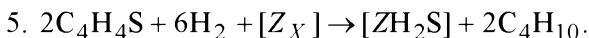


где Z_S и Z_A – активные центры гидрогенолиза тиафена и гидрирования бензола соответственно; Z_X – неактивные центры.

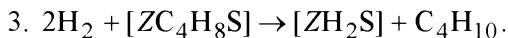
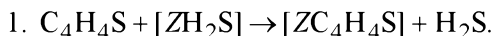
Заметим, что фактически это *один центр*, который находится в разном состоянии, в первую очередь с точки зрения содержания серы. Другими словами, в полностью осерненном катализаторе присутствуют только активные центры Z_S . При предварительном «восстановлении» катализатора водородом образуются активные центры гидрирования бензола (стадия 1). Однако в определенных условиях – при отсутствии серы в сырье активные центры Z_A могут претерпевать дальнейшие превращения по стадии 2, переходя в неактивное состояние, т. е. центры разрушаются.

Далее при построении кинетической модели гидрогенолиза тиафена на сульфидном $Ni-Mo/Al_2O_3$ -катализаторе использовались те же положения, что и при построении модели гидрирования бензола (см. разд. 3.3.2). Таким образом, согласно гипотезе о том, что гидрогенолиз тиафена и гидрирование ароматических соединений происходит на одинаковых активных центрах, в дополнении к стадиям механизма

гидрирования бензола (3.14) можно записать следующие стадии его взаимодействия с поверхностью катализатора [222]:



В результате протекания стадии (5) происходит активация «разрушенных» центров Z_X посредством присоединения ими атомов серы. Стадии (6) и (7) отражают факт разложения тиофена с образованием и выделением в газовую фазу бутана, а также сероводорода или бензола в зависимости от того, был просто осернен центр или на нем было адсорбировано ароматическое соединение, в данном случае бензол. Стадии являются суммарными, включающими несколько этапов. Например, стадия (7) состоит из следующих этапов.



На первом этапе происходит замещение молекулы сероводорода молекулой тиофена (C_4H_4S), а затем – гидрирование адсорбированной молекулы водородом с образованием на поверхности катализатора тетрагидротиофена (ZC_4H_8S). В результате гидрогенолиза тетрагидротиофена происходит выделение бутана (C_4H_{10}) в газовую фазу (стадия 3).

Далее приведены кинетические функции скоростей стадий механизма (3.19):

$$r_5 = k_5 C_T C_{H_2} \theta_X, \quad r_6 = k_6 C_T \theta_{H_2S}, \quad r_7 = k_7 C_{Th} \theta_{C_6H_6}. \quad (3.20)$$

Баланс интермедиатов на поверхности катализатора следующий:

$$[ZC_6H_6] + [ZH_2S] + [Z_X] = [Z_a],$$

здесь k_i – константы скоростей реакции (мин^{-1}); $[Z_a]$ – общее количество центров активных в реакции; θ_i – безразмерная концентрация



интермедиатов на поверхности катализатора, отнесенная к общему количеству активных центров; C_i – молярные доли веществ – тиюфена (Т) и водорода (H_2) в газовой фазе.

На рис. 3.7 представлено сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости конверсии бензола от времени при различном содержании тиюфена во входной смеси. Из этих данных следует, что увеличение концентрации тиюфена в исходной смеси снижает скорость реакции в нестационарном режиме. Например, при соотношении бензол/тиюфен, равном 140, конверсия бензола (для данных условий эксперимента) составляет ~ 15 %, а при соотношении, равном 22, конверсия составляет ~ 8 %. Из динамики изменения концентрации адсорбированных веществ на поверхности катализатора (рис. 3.8) следует, что несмотря на то что при меньшем содержании тиюфена в исходной смеси происходит более резкое увеличение концентрации неактивных центров $[Z_X]$ (сплошная линия), происходит также увеличение активных в реакции гидрирования центров $Z_{C_6H_6}$. За счет этого достигается более высокая конверсия бензола.

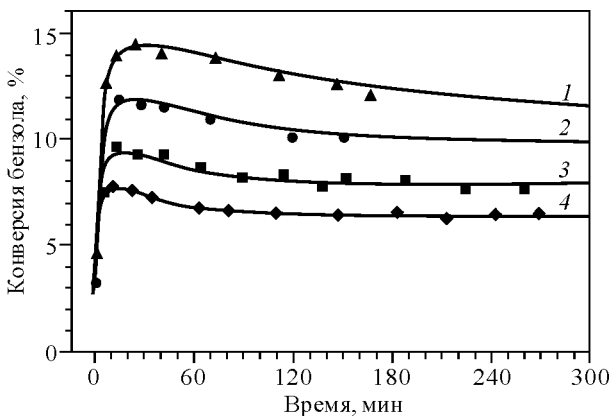


Рис. 3.7. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) зависимости выхода циклогексана от времени при различных входных концентрациях тиюфена в смеси; $\tau = 0.18$ с. Мольное отношение бензол/тиюфен: 140 (1); 50 (2); 35 (3); 22 (4)

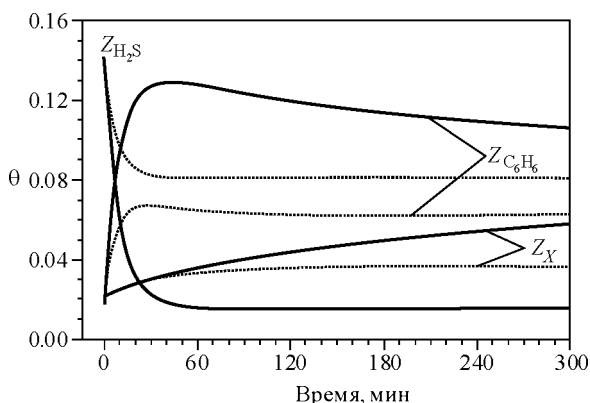


Рис. 3.8. Расчетные значения зависимости поверхностных концентраций адсорбированных веществ от времени; $\tau = 0.18$ с; сплошная линия – соотношение бензол/тиофен = 140, пунктирная – 22

Были проведены экспериментальные исследования по циклическому (ступенчатому) изменению концентрации тиофена в исходной смеси. Изменение конверсии от времени представлено на рис. 3.9. Вначале на катализатор подавалась смесь «водород + бензол + тиофен» в соотношении бензол/тиофен = 9/1. Затем в некоторый момент, соответствующий на оси абсцисс значению $t = 0$, входной поток заменялся на смесь «водород + бензол» с прежней концентрацией бензола. Через 125 мин входной поток снова заменяли на прежнюю смесь с тиофеном. Конверсия бензола резко падала и через 10...20 мин достигала своего стационарного значения. Профиль конверсии бензола воспроизводился экспериментально при многократном повторении циклов.

Расчетные значения зависимости поверхностных концентраций адсорбированных веществ от времени представлены на рис. 3.10. Из этих данных следует, что за время 10...20 мин происходит активация поверхности, т. е. концентрации адсорбированных веществ достигают своих стационарных величин.

Таким образом, механизм и нестационарная кинетическая модель, представленные в табл. 3.5, отражают совместное протекание реакции

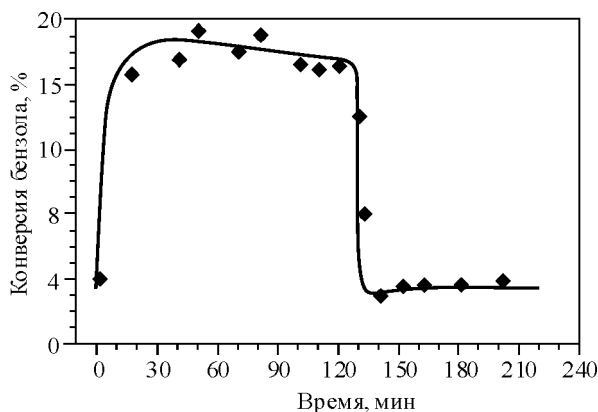


Рис. 3.9. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) зависимости конверсии бензола от времени при переключении на 125-й мин исходного потока «водород + бензол» на смесь «водород + бензол + тиофен». Условия: соотношение бензол/тиофен = 9/1, $\tau = 0.22$ с

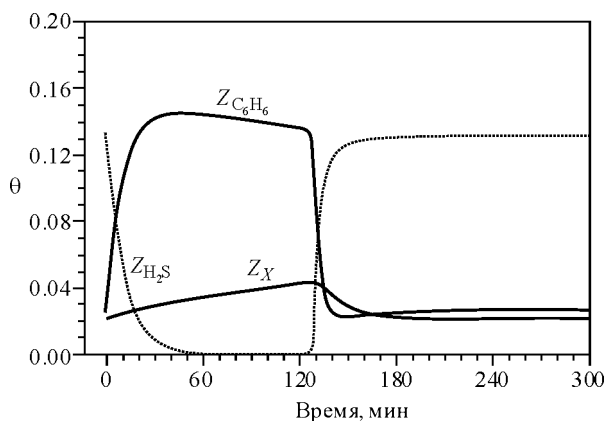


Рис. 3.10. Расчетные значения зависимости поверхностных концентраций адсорбированных веществ от времени при изменении состава реакционной смеси; $\tau = 0.22$ с

гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена на сульфидном (Ni,Mo)/Al₂O₃-катализаторе. Модель хорошо описывает с одними и теми же значениями кинетических параметров (табл. 3.6) следующий массив экспериментальных данных:

- по изменению конверсии бензола от времени при разной скорости подачи (времени контакта) бензол-водородной смеси в отсутствие тиофена (рис. 3.4) и динамике накопления серы на выходе из реактора (рис. 3.5);
- по изменению конверсии бензола от времени при подачи бензол-водородной смеси с различным содержанием тиофена (рис. 3.7);
- по динамике конверсии бензола при ступенчатой замене смеси «водород + бензол» на смесь «водород + бензол + тиофен» (рис. 3.9);

Нестационарная кинетическая модель, представленная в табл. 3.5, отражает следующие известные в литературе экспериментальные факты:

- реакция гидрирования ароматических соединений ингибируется серосодержащими соединениями;
- при отсутствии серосодержащих компонентов в газовой фазе происходит взаимодействие структурообразующих атомов серы с водородом из газовой фазы, приводящее к «разрушению» активного центра и потере активности катализатора.

Таблица 3.5

Механизм совместного протекания реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена

Реакции	Кинетические функции
1) $C_6H_6 + [ZH_2S] \leftrightarrow [ZC_6H_6] + H_2S$	$r_1 = k_1 C_{C_6H_6} \theta_{H_2S} - k_{-1} C_{H_2S} \theta_{C_6H_6}$
2) $C_6H_6 + 3H_2 + [ZC_6H_6] \rightarrow [ZC_6H_6] + C_6H_{12}$	$r_2 = k_2 C_{C_6H_6} C_{H_2} \theta_{C_6H_6}$
3) $nH_2 + [ZC_6H_6] \rightarrow [ZX] + nH_2S + C_6H_6$	$r_3 = k_3 C_{H_2} \theta_{C_6H_6}$
4) $nH_2 + [ZH_2S] \leftrightarrow [ZX] + (n+1)H_2S$	$r_4 = k_4 \theta_{H_2S} C_{H_2} - k_{-4} C_{H_2S} \theta_X$
5) $2C_4H_4S + 6H_2 + [ZX] \rightarrow [ZH_2S] + 2C_4H_{10}$	$r_5 = k_5 C_T C_{H_2} \theta_X$
6) $C_4H_4S + 4H_2 + [ZH_2S] \rightarrow [ZH_2S] + C_4H_{10} + H_2S$	$r_6 = k_6 C_T C_{H_2} \theta_{H_2S}$
7) $C_4H_4S + 4H_2 + [ZC_6H_6] \rightarrow [ZH_2S] + C_4H_{10} + C_6H_6$	$r_7 = k_7 C_T C_{H_2} \theta_{C_6H_6}$



Таблица 3.6

Значения кинетических констант (мин^{-1}) для реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена при $P = 2\text{ МПа}$, $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

k_1	k_{-1}	k_2	k_3	k_4	k_{-4}	k_5	k_6	k_7
26.6	32	56.3	0.0012	0.011	120	800	1000	3660

При построении нестационарной кинетической модели мы руководствовались принципом минимального числа стадий, необходимых для описания перечисленного выше набора экспериментальных данных, поскольку увеличение числа стадий в результате необоснованной детализации процессов на поверхности катализатора приводит к увеличению числа констант кинетической модели, которые невозможно было бы однозначно определить из экспериментальных данных.

При моделировании экспериментальных данных на основе математической модели (3.18) последовательность подбора констант кинетической модели (табл. 3.5), была следующей.

1. Из описания начального участка экспериментальной зависимости конверсии бензола от времени (0...30 мин) в отсутствие тиофена (рис. 3.4) были подобраны константы стадий 1 и 2.

2. Из данных по динамике снижения конверсии после достижения максимума (рис. 3.4) были определены константы скорости дезактивации катализатора (стадии 3 и 4).

3. Из описания начального участка (0...30 мин) данных по накоплению серы на выходе из реактора (рис. 3.5) было определено количество активных центров, занятых адсорбированным сероводородом, а по дальнейшей динамике накопления серы – значение стехиометрического параметра n в стадиях 3 и 4.

4. Из описания начального участка конверсии бензола от времени в присутствии тиофена (рис. 3.7) подбирались константы стадий 6 и 7.

5. По динамике снижения конверсии бензола подбирались константа стадии восстановления активных центров – стадия 5. Именно благодаря наличию стадии 5 и обратимости стадии 4 удалось описать характерный изгиб кривой конверсии бензола при больших концентрациях тиофена (рис. 3.7).

6. Проведено сравнение расчетов по модели с подобранными значениями констант с данными независимого эксперимента (другое количество катализатора, рис. 3.9) с целью верификации механизма (см. табл. 3.5).

Из сравнения констант скоростей реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена следует, что скорость гидрирования на 1-2 порядка ниже скорости гидрогенолиза. Это подтверждается экспериментально, поскольку при подаче на катализатор смеси «водород + бензол + + тиофен», даже при низких конверсиях бензола 5...7 % тиофен или его производные не были обнаружены в выходящем газе [174].

Таким образом, проведенное математическое моделирование процесса гидрирования бензола в нестационарном режиме показало, что полученные концентрационные зависимости протекания реакции и количество сероводорода, удаляемого с поверхности катализатора в ходе реакции, хорошо описывают экспериментальные данные. Это свидетельствует о том, что заложенные в кинетическую модель основные положения протекания реакции в нестационарном режиме адекватно отражают развиваемые представления о механизме реакции гидрирования бензола в присутствии тиофена.

Рассматриваемая нестационарная кинетическая модель может использоваться для оптимизации совместного протекания реакций гидрирования бензола (деароматизации) и гидрогенолиза тиофена (десульфуризации) в нестационарных условиях.

Оптимизация процессов деароматизации и десульфуризации в нестационарных условиях

При проведении реакции гидрирования бензола в отсутствие тиофена в реакционной смеси конверсия бензола с течением времени имеет тенденцию к снижению при различных скоростях подачи реакционной смеси (рис. 3.4). Это связано с достаточно медленно протекающим процессом – потерей активными центрами атомов серы, о чем свидетельствует динамика накопления серы (рис. 3.5), и переходом центров в результате этого в неактивное состояние в реакции гидрирования. В этом случае конверсия бензола будет стремиться практически к нулю. С другой стороны, при высоком содержании тиофена в исходной смеси из-за его более сильной адсорбционной способности по сравне-



нию с бензолом активные в гидрировании центры будут блокированы тиофеном. При этом стационарная конверсия бензола будет также стремиться к нулю. Следовательно, существует оптимальная концентрация тиофена, при которой достигается максимальная стационарная скорость реакции гидрирования бензола [223].

На рис. 3.11 приведены расчетные данные величины стационарной конверсии бензола в зависимости от соотношения бензол/тиофен в исходной смеси при различном времени контакта. Соответствующие значения зависимости концентраций адсорбированных веществ на поверхности катализатора от соотношения концентрации бензола и тиофена в исходной смеси показаны на рис. 3.12. Математическое моделирование было выполнено на основе математической модели (3.18) и нестационарной кинетической модели, приведенной в табл. 3.5. Значения констант модели даны в табл. 3.6.

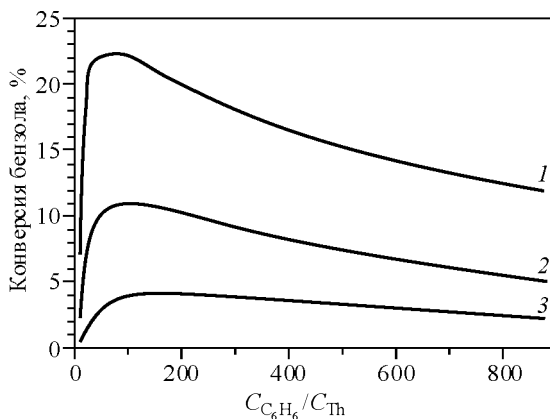


Рис. 3.11. Стационарные значения конверсии бензола в зависимости от соотношения бензол/тиофен при различном времени контакта

Из рис. 3.11 видно, что максимальное стационарное значение конверсии бензола достигается в диапазоне соотношения бензол/тиофен, равном 50...150, и практически не зависит от времени контакта. При уменьшении времени контакта максимум становится более ярко выражен. Максимальная стационарная конверсия бензола пропорциональна концентрации центров ZC_6H_6 , поскольку данные зависимости сим-

батно совпадают. Следовательно, наличие максимального значения центров ZC_6H_6 определяется соотношением двух факторов – их блокировкой адсорбированным сероводородом и их дезактивацией (разрушением) в результате потери атомов серы.

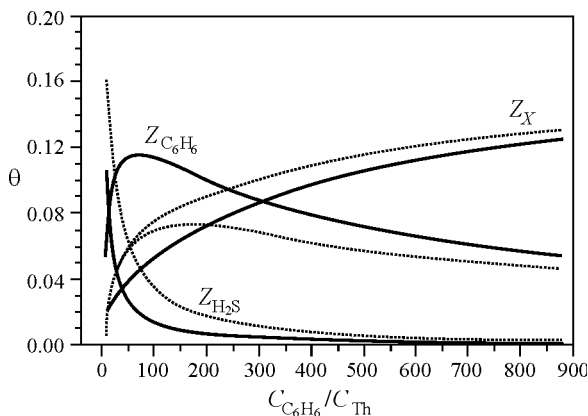


Рис. 3.12. Расчетные значения зависимости адсорбированных на поверхности катализатора веществ: бензола (C_6H_6) и сероводорода (H_2S) от соотношения концентрации бензола и тиафена в исходной смеси; сплошная линия $\tau = 0.36$ с, пунктирная – $\tau = 0.09$ с

Таким образом, хотя наличие тиафена в исходной смеси и снижает начальную активность катализатора, но при этом стационарная активность устанавливается на более высоком уровне. Из результатов математического моделирования следует, что при большой концентрации тиафена катализатор быстро выходит на максимальную (достаточно низкую) активность, которая остается постоянной. При более низкой концентрации тиафена (отношении бензол/тиафен > 20) катализатор в течение нескольких десятков минут достигает своей максимальной активности, которая со временем снижается и стремится к своему стационарному значению. В этом случае наблюдается перегиб на кривой зависимости конверсии бензола от времени (рис. 3.7). Иными словами, при подаче в реактор смеси, содержащей тиафен в отношении бензол/тиафен > 20 , стационарная конверсия бензола и ее максимальное



значение в нестационарном режиме будут различаться. Это различие в конверсии растет с увеличением отношения бензол/тиофен. На рис. 3.13 приведены расчетные значения конверсии бензола в зависимости от соотношения бензол/тиофен при разном времени контакта.

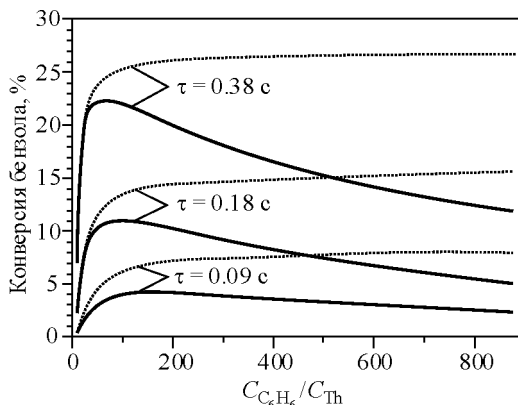


Рис. 3.13. Стационарные значения конверсии бензола (сплошная линия) и максимальное значение конверсии (пунктирная линия) в нестационарном режиме в зависимости от соотношения бензол/тиофен при различном времени контакта

Из рис. 3.13 следует, что, если реакцию не проводить до достижения катализатором своей стационарной активности, а периодически его обрабатывать смесью, содержащей тиофен, то в этом случае катализатор будет искусственно поддерживаться в более активном нестационарном состоянии.

Схематическое представление изменения концентрации тиофена на входе в реактор показано на рис. 3.14. Однако возникает вопрос об оптимальной длительности периода (цикла) в целом (t_c) и времени подачи тиофена (γt_c).

На рис. 3.15 показано изменение средней за период конверсии бензола в зависимости от γ при различном времени контакта и различной продолжительности периода. Средняя за период конверсия в циклическом режиме (X_c) рассчитывалась следующим образом:

$$X' = \frac{1}{(1-\gamma)t} \int_0^{(1-\gamma)t} X(t)dt, \quad C_T = 0,$$

$$X'' = \frac{1}{\gamma t} \int_0^{\gamma t} X(t)dt, \quad C_T = C_T^0, \quad (3.21)$$

$$X_c = X'(1-\gamma) + X''\gamma,$$

здесь X' , X'' – средняя конверсия бензола за период подачи сырья без тиюфена и в присутствии тиюфена соответственно; γ – доля периода, в течение которой происходит подача тиюфена.

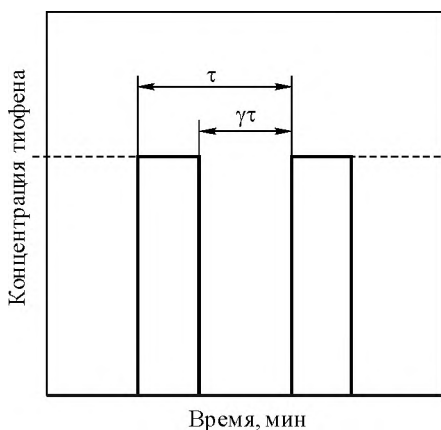


Рис. 3.14. Схематическое представление изменения концентрации тиюфена на входе в реактор

Из данных, представленных на рис. 3.15, следует, что оптимальное отношение времени подачи тиюфена к длительности периода γ составляет ~ 0.1 . Разумеется, длительность обработки должна быть достаточной для осернения активных центров, т. е. должно выполняться следующее условие:

$$t > \frac{\tau \rho_k S_{\text{уд}} N_{\text{ц}}}{C_T C_a N_a}, \quad (3.22)$$



где t – время обработки катализатора смесью, содержащей тиофен, с;
 τ – время контакта, с; ρ_k – насыпная плотность катализатора, г/м³;
 $S_{уд}$ – удельная поверхность катализатора, м²/г; $N_{ц}$ – количество
 центров активных в реакции, ц/м²; C_T – концентрация тиофена на
 входе в реактор, молярные доли; C_a – количество молей в единице объ-
 ема, моль/м²; N_a – число Авогадро.

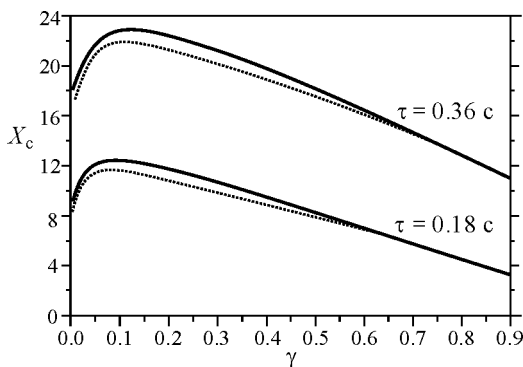


Рис. 3.15. Изменение средней за период конверсии бензола в зависимости от γ при различном времени контакта и различной продолжительности периода (t_c); сплошная линия $t = 300$ мин, пунктирная – $t = 600$ мин

Физический смысл приведенной выше формулы заключается в том, что за время t должно быть подано в реактор количество молекул тиофена, не менее чем имеющееся общее число активных в реакции центров, содержащихся в катализаторе, загруженном в реактор. Из формулы (3.22) следует, что длительность восстановления активных центров растет с увеличением времени контакта и снижением концентрации тиофена в исходной смеси.

На рис. 3.16 показано изменение средней за цикл конверсии бензола в зависимости от продолжительности цикла для различного времени контакта. Из этих данных следует, что оптимальная продолжительность цикла составляет 200...300 мин.

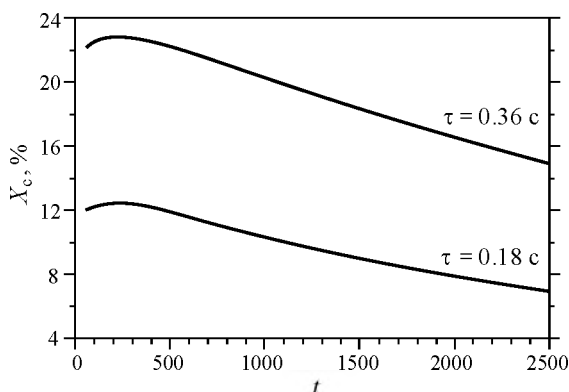


Рис. 3.16. Изменение средней за период конверсии бензола в зависимости от продолжительности периода для различного времени контакта, $\gamma = 0.1$

При осуществлении реакции в циклическом режиме следует ожидать, что средняя за цикл конверсия бензола будет ниже максимальной X_{\max} , поскольку часть времени, в течение которого будет подаваться тиофен, конверсия бензола будет низкой (см. рис. 3.7), но выше стационарной, за счет того, что катализатор будет находиться в более активном нестационарном состоянии. Количественные данные представлены на рис. 3.17. Расчеты были проведены при длительности периода, равном 300 мин, $\gamma \leq 0.1$. Из этих данных следует, что преимущества циклического ведения реакции проявляются уже при соотношении бензол/тиофен, равном 50, которое растет с уменьшением концентрации тиофена.

С увеличением мольного соотношения бензол/тиофен стационарная конверсия бензола снижается, а средняя конверсия бензола в циклическом режиме остается практически постоянной – равной максимальной стационарной конверсии при оптимальном соотношении бензол/тиофен. Так, отношение средней за цикл конверсии бензола в циклическом режиме к конверсии в стационарном режиме (при соотношении бензол/тиофен, равном 800) растет при уменьшении содержания сернистых соединений на входе в реактор (рис. 3.18).

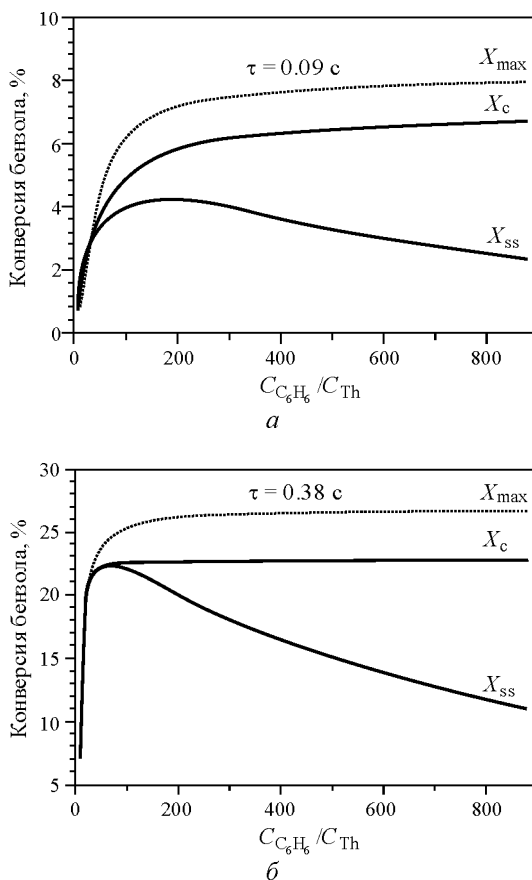


Рис. 3.17. Зависимость изменения конверсии бензола от мольного содержания бензол/тиофен при разных временах контакта:

X_{max} – максимальная конверсия; X_c – средняя конверсия в циклическом режиме; X_{ss} – стационарная конверсия, $t = 300 \text{ мин}$, $\gamma = 0.1$

Рассмотрим некоторые варианты реакторного узла, позволяющего управлять процессом посредством регулирования состояния катализатора, поддерживая его в более активном (оптимальном) нестационарном состоянии.

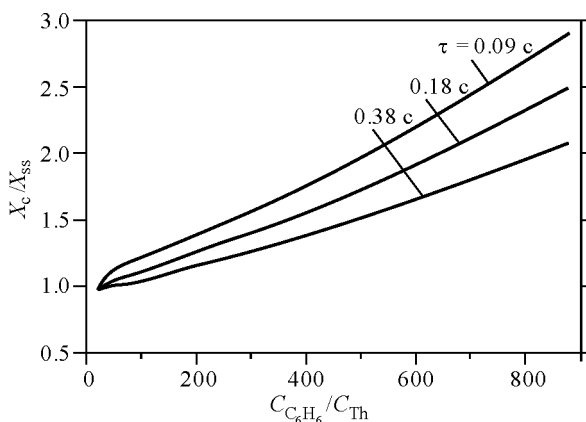


Рис. 3.18. Отношения средней за цикл конверсии бензола ($t = 300$ мин, $\gamma = 0.1$) в циклическом режиме к конверсии в стационарном режиме от мольного содержания бензол/тиофен в исходной смеси при различном времени контакта

На рис. 3.19 и 3.20 изображено схематическое представление некоторых возможных вариантов осуществления нестационарного процесса гидрирования ароматических соединений в присутствии тиофена в циклическом режиме.

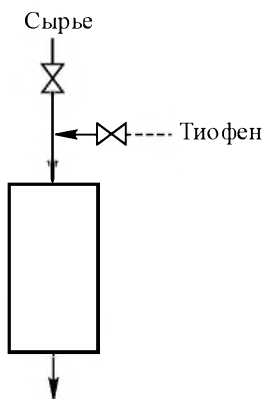


Рис. 3.19. Схематическое представление реакторного узла, работающего в циклическом режиме

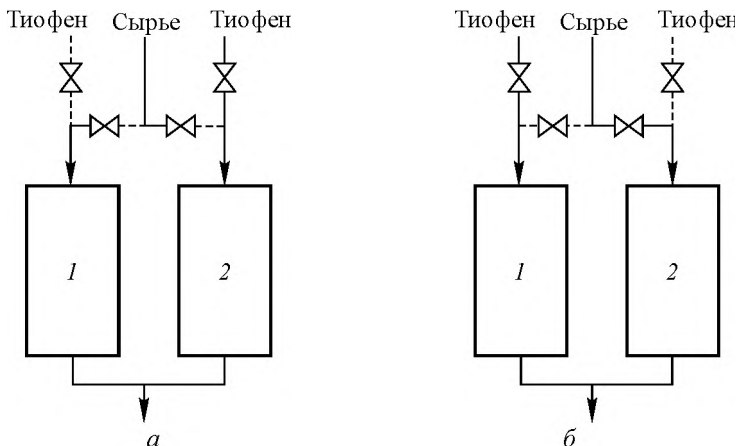


Рис. 3.20. Схематическое представление реакторного узла, состоящего из двух реакторов, работающих в циклическом режиме

Одним из простейших вариантов технологической схемы контактного узла является проведение процесса в одном реакторе с периодической дозировкой в исходное сырье серосодержащих газов (рис. 3.19). В этом случае в реактор постоянно подается перерабатываемое сырье, содержащее ароматические углеводороды. После того как скорость реакции за счет деактивации катализатора снижается до некоторого определенного уровня, в сырье добавляются серосодержащие соединения. В результате происходит формирование (осернение) активных центров, после чего подача серосодержащих соединений прекращается. Заметим, что если имеется возможность постоянной дозировки серосодержащих соединений (с точки зрения их запасов) в количестве, равном оптимальному соотношению бензол/тиофен, то процесс можно осуществлять стационарно с достаточно высокой активностью катализатора.

В качестве другого возможного варианта реакторного узла может рассматриваться двухреакторная система, когда происходит не дозировка серосодержащих соединений в сырье, а чередование подачи сырья и подачи серосодержащих соединений за счет переключения подачи потоков периодически с одного реактора на другой. Двухреакторная система (реактор–регенератор) состоит из двух адиабатических реакторов с неподвижными слоями катализатора.

В каждом из реакторов попеременно осуществляется реакция гидрирования бензола и восстановление активности катализатора посредством его осернения, что позволяет поддерживать катализатор в более активном нестационарном состоянии.

Таким образом, разработана нестационарная кинетическая модель совместного протекания реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена на типичных сульфидных (Ni, Mo) катализаторах гидроочистки, которая включает в себя семь стадий. Модель учитывает снижение скорости реакции в результате блокировки активных центров тиофеном и изменение активности катализатора в результате обратимого перехода центров в неактивное состояние в результате удаления из них атомов серы в виде H_2S . Модель хорошо описывает экспериментальные данные и базируется на представлениях о наличии на поверхности катализатора только одного типа активных центров – атомов Ni в составе сульфидного биметаллического соединения, где протекают реакции гидрогенолиза C-S-связи и гидрирования бензола.

На основе разработанной кинетической модели проведена оптимизация процесса гидрирования бензола в присутствии тиофена в исходной газовой смеси в стационарных и нестационарных условиях. Показано, что существует оптимальное соотношение бензол/тиофен ($=50...150$) в исходной смеси, при котором наблюдается наибольшая активность катализатора в случае стационарного осуществления процесса.

Кроме того, рассмотрены возможные варианты нестационарного осуществления процесса. Показано, что в искусственно создаваемых нестационарных (циклических) условиях, которые заключаются в периодической обработке катализатора реакционной смесью, содержащей тиофен, удастся поддерживать катализатор в более активном нестационарном состоянии. Продемонстрирована принципиальная возможность существенного увеличения конверсии бензола в циклическом режиме по сравнению со стационарным протеканием процесса.

Причиной снижения активности катализатора является его дезактивация, связанная с разрушением активных центров в результате потери атомов серы, которые удаляются в газовую фазу в составе сероводорода (тип механизма IV согласно классификации, представленной в табл. 1.5).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ К РАЗДЕЛАМ 1–3

Изложены научные основы метода **управления** скоростью и селективностью каталитических реакций, который заключается в поддержании катализатора в более активном нестационарном состоянии посредством разделения процесса на стадии восстановления и подготовки (окисления) поверхности катализатора в пространстве (двухреакторная система) или во времени (реактор с периодическим колебанием состава реакционной смеси на входе). Это позволяет регулировать реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Проведен анализ кинетических факторов и технологических параметров, позволяющих управлять нестационарным состоянием катализатора. Выделены основные, на наш взгляд, типы концептуальных моделей (табл. 1.5), в которых можно ожидать улучшение характеристик процесса при его проведении в нестационарных условиях.

Наряду с концептуальными моделями проведено моделирование протекания ряда конкретных каталитических реакций. Основное внимание уделено селективным реакциям. Несмотря на то что рассмотренные реакции отличаются между собой по своей химической сущности и протекают на разных катализаторах, управляющие кинетические факторы укладываются в предложенную классификацию, приведенную в табл. 1.5. Результаты суммированы и представлены в табл. 3.7.

Показано, что одним из необходимых условий для формирования высокоактивного/селективного состояния катализатора является наличие двух типов центров на его поверхности, на которых протекает реакция. Другим условием, позволяющим управлять состоянием катализатора, является наличие одного из следующих факторов:

- (I) блокировка центров за счет обратимой адсорбции одного из реагентов;
- (II) взаимный переход центров под воздействием реакционной среды;
- (III) протекание каждой из реакций на разном типе центров (селективное окисление);
- (IV) обратимая дезактивация катализатора.

Кинетические факторы (особенности), влияющие на увеличение эффективности протекания процесса при нестационарном состоянии катализатора

№ п/п	Реакция	Катализатор / реактор	Особенность / Тип модели (из табл. 1.5)	Эффект при проведении реакций в нестационарных условиях
1	Дегидратация этанола, элиминирование аминов	γ -Al ₂ O ₃ , неподвижный слой	Блокировка центра реагентом / I	Увеличение селективности
3	Окисление SO ₂ в SO ₃	V ₂ O ₅ , кипящий слой	Переход в неактивное состояние / II	Снижение загрузки катализатора в ~ 2 раза
2	Окисление <i>o</i> -ксилола во фталевый ангидрид	V ₂ O ₅ / TiO ₂ , двухзонный реактор с кипящим слоем	Взаимный переход центров под действием температуры / II	Увеличение селективности на 10...15 %
4	Окислительное дегидрирование бутана в бутадиев (дивинил)	Магниймолибденовый, неподвижный слой	Наличие двух центров – селективного и глубокого окисления / III	Увеличение селективности на 15 %
5	Окисление толуола в бензальдегид	V ₂ O ₅ / TiO ₂ , неподвижный слой	Наличие двух центров – селективного и глубокого окисления / III	Увеличение селективности
6	Совместное протекание реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена	Сульфидный Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ , неподвижный слой	Деактивация активных центров / IV	Увеличение конверсии



Анализ кинетических факторов *позволил выделить класс химических реакций – реакции парциального окисления углеводородов*, для которых может быть предсказано увеличение эффективности процесса при их проведении в нестационарных условиях. Разделение процесса на стадии восстановления и окисления поверхности катализатора позволяет в общем случае контролировать степень окисленности катализатора по различным типам активных центров, т. е. управлять протеканием реакции посредством пространственного или временного регулирования.

Наряду с кинетическими факторами проведен анализ технологических параметров, позволяющих поддерживать катализатор в более активном/селективном состоянии и, следовательно, **управлять** протеканием процесса:

- при пространственном регулировании – температура, соотношение объемов катализатора в реакторах и кратность циркуляции катализатора между реакторами;
- при временном – длительность периода вынужденных колебаний состава смеси и/или температуры на входе в реактор и доля периода, в течение которого происходит восстановление (подготовка) катализатора.

Таким образом, целенаправленное **регулирование** (управление) нестационарного состояния катализатора позволяет в ряде случаев интенсифицировать процесс и может рассматриваться как перспективный путь при разработке новых технологий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛАМ 1–3

1. *Боресков Г. К.* Взаимодействие катализатора и реакционной системы / Г. К. Боресков // Журнал физической химии. – 1958. – Т. 32, № 12. – С. 2739–2747.
2. *Боресков Г. К.* Катализ : вопросы теории и практики / Г. К. Боресков. – Новосибирск : Наука, 1987. – 535 с.
3. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд. – Москва : Мир, 1984. – 520 с.
4. Study of benzene sorption in H-ZSM-5 zeolite under catalytic conditions / S. I. Reshetnikov, S. B. Ilyin, A. A. Ivanov, A. S. Kharitonov // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2004. – Vol. 83, N 1. – P. 157–164.
5. *Темкин М. И.* Релаксация скорости двустадийной каталитической реакции / М. И. Темкин // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17, № 5. – С. 1095–1099.
6. *Слинько М. Г.* Основные принципы математического моделирования / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Институт катализа, 2004. – 488 с.
7. *Розовский А. Я.* Воздействие реакционной смеси на катализатор в условиях катализа / А. Я. Розовский // Кинетика и катализ. – 1964. – Т. 5, № 4. – С. 609–615.
8. *Imbihl R.* Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis / R. Imbihl, G. Ertl // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95 (3). – P. 697–733.
9. *Cutlip M. B.* Limit cycle phenomena during catalytic oxidation reactions over a supported platinum catalyst / M. B. Cutlip, C. N. Kenney // ACS Symposium Series. – 1978. – Vol. 65. – P. 475–486.
10. *Быков В. И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике / В. И. Быков. – Москва : КомКнига, 2006. – 325 с.
11. *Murzin D.* Catalytic kinetics / D. Murzin, T. Salmi. – Amsterdam : Elsevier, 2005. – 492 p.
12. *Быков В. И.* Влияние буферной стадии на критические эффекты в каталитических реакциях / В. И. Быков, А. Н. Иванова // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77. – С. 1416–1419.
13. Appendix – Oscillatory heterogeneous catalytic systems // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 105, iss. 2. – P. I–II.
14. *Жданов В. П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности / В. П. Жданов. – Новосибирск : Наука, 1988. – 319 с.
15. *Slinko M. M.* Oscillatory heterogeneous catalytic systems / M. M. Slinko, N. I. Jaeger. – Amsterdam : Elsevier, 1994. – 393 p. – (Studies in surface science and catalysis ; vol. 86).
16. *Zhdanov V. P.* Periodic perturbation of the kinetics of heterogeneous catalytic reactions / V. P. Zhdanov // Surface Science Reports. – 2004. – Vol. 55. – P. 1–48.



17. *Паченков Г. М.* Химическая кинетика и катализ / Г. М. Паченков, В. П. Лебедев. – Москва : Химия, 1974. – 591 с.
18. *Weller S. W.* Kinetic models in heterogeneous catalysis / S. W. Weller // *Chemical Reaction Engineering Reviews* / H. M. Hulburt, ed. – Washington : American Chemical Society, 1975. – P. 26–49. – (Advances in chemistry series ; vol. 148). – DOI: 10.1021/ba-1975-0148.ch002.
19. *Carberry J. J.* Chemical and catalytic reaction engineering / J. J. Carberry. – New York : McGraw-Hill, 1976. – (McGraw-Hill chemical engineering series). – 642 p.
20. *Smith J. M.* Chemical engineering kinetics / J. M. Smith. – 2nd ed. – New York : McGraw-Hill, 1970. – 612 p. – (McGraw-Hill chemical engineering series).
21. *Hougen O. A.* Chemical process principles. Pt. 3. Kinetics and catalysis / by O. A. Hougen, K. M. Watson. – New York : Wiley, 1947.
22. *Томас Дж.* Гетерогенный катализ : пер. с англ. / Дж. Томас, У. Томас. – Москва : Мир, 1969. – 452 с.
23. *Mars P.* Oxidation, carried out means of vanadium oxide catalysts / P. Mars, D. W. Van-Krevelen // *Chemical Engineering Science*. – 1954. – Vol. 3, spec. suppl. – P. 41–59.
24. *Mars P.* De kinetika van oxidatiereacties op vanadiumhoudende katalysatoren : proefschrift doct. in de technische wetenschap / P. Mars. – Excelsior, Netherlands, 1958. – 179 p.
25. *Боресков Г. К.* Стадийные механизмы в каталитических реакциях окисления / Г. К. Боресков // *Проблемы кинетики и катализа*. – 1973. – Т. 15. – С. 2739.
26. *Соколовский В. Д.* Механизмы катализа и проблемы предвидения каталитического действия оксидных катализаторов в реакциях окисления / В. Д. Соколовский // *Теоретические проблемы катализа*. – Новосибирск : Ин-т катализа, 1977. – С. 33–55.
27. *Маршнёва В. И.* Исследование автоколебаний скорости в реакции окисления окиси углерода на нанесенной на силикагель платине / В. И. Маршнёва, Г. К. Боресков // *Кинетика и катализ*. – 1984. – Т. 25. – С. 875–884.
28. *Голодец Г. И.* Взаимосвязь между механизмами каталитических реакций, включающими простое и сложное реокисление поверхности / Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, Л. Н. Раевская // *Кинетика и катализ*. – 1984. – Т. 25, № 3. – С. 571–577.
29. *Голодец Г. И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода / Г. И. Голодец. – Киев : Наукова думка, 1977. – 360 с.
30. *Боресков Г. К.* Механизм окисления окиси углерода на окислах металлов / Г. К. Боресков, В. И. Маршнёва, В. Д. Соколовский // *Доклады Академии наук СССР*. – 1971. – Т. 199, № 5. – С. 1091–1093.

31. Боресков Г. К. Механизм реакции каталитического окисления на твердых оксидных катализаторах / Г. К. Боресков // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. 14, № 1. – С. 7–24.

32. Боресков Г. К. Механизм окисления СО на окислах переходных металлов четвертого периода / Г. К. Боресков, В. И. Маршневa // Доклады Академии наук СССР. – 1973. – Т. 213, № 1. – С. 112–115.

33. О природе ассоциативного механизма и причинах перехода механизмов в реакции окисления СО на окиси хрома / В. Д. Соколовский, Г. К. Боресков, А. А. Давыдов, А. Г. Аншиц, Ю. М. Щекочихин // Доклады Академии наук СССР. – 1974. – Т. 214, № 6. – С. 1361–1364.

34. Голодец Г. И. О некоторых проблемах теории парциального гетерогенно-каталитического окисления / Г. И. Голодец // Проблемы кинетики и катализа. – 1985. – Т. 19. – С. 28–58.

35. Исследование механизма окисления пропилена на молибдатах кобальта, железа и свинца импульсным методом / А. Г. Кулиев, В. Д. Соколовский, Т. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков, О. А. Козменко // Доклады Академии наук СССР. – 1973. – Т. 211, № 4. – С. 897–900.

35. Kelks G. W. The role of lattice oxygen in selective and complete oxidation of propylene over binary oxide systems / G. W. Kelks, L. D. Krenzke // Proceedings of the sixth International Congress on Catalysis, London, 12–16 July, 1976. – London, 1977. – Vol. 2. – P. 806–814.

36. The oxidation of propane over bismuth oxide, molybdenum oxide and bismuth molybdate catalysts / J. M. Peacork, A. J. Parker, P. G. Ashmore, J. A. Hockey // Journal of Catalysis. – 1969. – Vol. 15 (4). – P. 389–406.

37. Miura H. Studies on the reduction-reoxidation of bismuth molybdate catalysts by temperature programmed reoxidation method / H. Miura, Y. Morikawa, T. Shirasaki // Journal of Catalysis. – 1975. – Vol. 39, N 1. – P. 22–28.

38. Grzybowska B. Oxidation of propylene on Co-Mo-O catalysts. 2. Activity of lattice oxygen / B. Grzybowska, A. Mazurkiewicz // Bulletin de L'Académie Polonaise Des Sciences: Série des sciences chimiques. – 1979. – Vol. 27. – N 2. – P. 149–154.

39. Исследование импульсным методом активных форм кислорода в реакции мягкого окисления пропилена / А. К. Пржевальская, В. А. Швец, В. Е. Калинин, А. Г. Любарский, В. Б. Казанский // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26, № 1. – С. 151–167.

40. Сазонова Н. Н. Исследование механизма парциального окисления углеводородов на твердых окисных катализаторах / Н. Н. Сазонова, С. А. Веняминов, Г. К. Боресков // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 1, № 2. – С. 419–429.

41. Щукин В. П. Исследование механизма парциального окисления углеводородов на окисных катализаторах / В. П. Щукин, С. А. Веняминов, Г. К. Боресков // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12, № 3. – С. 621–628.



42. *Lang X.* Maleic anhydride formation from 1,3-butadiene oxidation over vanadia molybdate catalyst / X. Lang, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1989. – Vol. 67, N 3. – P. 423–431.
43. *Jiru P.* Mechanism of oxidation of methyl alcohol to formaldehyde on oxide catalyst / P. Jiru, B. Wichterlova, J. Tichy // *Proceedings of the third international congress on catalysis, Amsterdam, 20–25 July 1964*. – Amsterdam : Marth-Holland Publishers Company, 1965. – Vol. 1. – P. 199.
44. *Осипова З. Г.* О стадийности реакций окислительного аммонолиза пропана на окисных Ga-Sb-катализаторах / З. Г. Осипова, В. Д. Соколовский // *Кинетика и катализ*. – 1979. – Т. 20. – С. 512–515.
45. *Yabrov A. A.* Response studies of the mechanism of o-xylene oxidation over a vanadium-titanium oxide catalyst / A. A. Yabrov, A. A. Inanov // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1980. – Vol. 14, N 3. – P. 347–352.
46. *Марусяк С. А.* Исследование механизма глубокого окисления бензола на гидротированной двуокиси марганца / С. А. Марусяк, В. Я. Вольфсон, В. М. Власенко // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1981. – Т. 17, № 3. – С. 356–362.
47. *Matros Yu. Sh.* Forced unsteady-state processes in heterogeneous catalytic reactors / Yu. Sh. Matros // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1996. – Vol. 74, N 5. – P. 566–578.
48. *Silveston P. S.* Composition modulation of catalytic reactors / P. S. Silveston. – Amsterdam : Gordon and Breach Science, 1998.
49. *Wandrey C.* Zur Beeinflussung der produktverteilung durch periodische konzentrationsschwankungen bei der oxidation von kohlenwasserstoffen / C. Wandrey, A. Renken // *Chemie Ingenieur Technik*. – 1973. – Vol. 45 (12). – P. 854–859.
50. *Al-Taie A. S.* Effect of periodic operation on the selectivity of catalytic reactions / A. S. Al-Taie, L. S. Kershenbaum // *ACS Symposium Series*. – 1978. – Vol. 65. – P. 512–525.
51. *Renken A.* Unsteady-state operation of continuous reactors / A. Renken // *International Chemical Engineering*. – 1984. – Vol. 24 (2). – P. 202–213.
52. *Leopold E. I.* A new ethyl acetate process using periodic operation / E. I. Leopold, A. Renken // *Germany Chemical Engineering*. – 1978. – Vol. 1. – P. 218–223.
53. *Rambeau G.* Improvement of the catalytic performance of a ruthenium powder in ammonia synthesis with the use of cyclic procedure / G. Rambeau, H. Amariglio // *Applied Catalysis*. – 1981. – Vol. 1 (5). – P. 291–302.
54. *Rambeau G.* Improvement of the catalytic performance of an osmium powder in ammonia synthesis by the use of a cyclic procedure / G. Rambeau, A. Jorti, H. Amariglio // *Applied Catalysis*. – 1982. – Vol. 3 (3). – P. 273–283.

55. Jain A. K. Forced composition cycling experiments in a fixed bed ammonia synthesis reactor / A. K. Jain, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // ACS Symposium Series. – 1982. – Vol. 196. – P. 97–106.

56. Jain A. K. Influence of forced feed composition cycling on the rate of ammonia synthesis over an industrial iron catalyst. Pt. 1. Effect of cycling parameters and mean composition / A. K. Jain, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1983. – Vol. 61. – P. 824–832.

57. Cordova V. R. Redox kinetics of benzene oxidation to maleic anhydride / V. R. Cordova, G. Gau // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1983. – Vol. 61. – P. 200–207.

58. Adesina A. A. Feed composition modulation of hydrocarbon synthesis over a cobalt oxide catalyst / A. A. Adesina, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1986. – Vol. 64. – P. 447–465.

59. Feimer J. L. Influence of forced cycling on the fisher-tropsch synthesis. Pt. 3. A model of forced concentration cycling over promoted iron catalyst / J. L. Feimer, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1985. – Vol. 63. – P. 481–489.

60. Ross G. R. The fisher-tropsch synthesis over a rhuthenium catalyst under composition cycling / G. R. Ross, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1987. – Vol. 65. – P. 958–965.

61. Influence of forced feed composition cycling on catalytic methanol synthesis / A. Nappi, L. Fabricino, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1985. – Vol. 63. – P. 963–970.

62. Chancheani K. G. Methanol synthesis under periodic operation: An experimental investigation / K. G. Chancheani, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1994. – Vol. 72. – P. 657–671.

63. Contractor R. M. Selective oxidation in riser reactor / R. M. Contractor, A. W. Sleight // Catalysis Today. – 1988. – Vol. 3, N 2–3. – P. 175–184.

64. Rao A. S. An experimental study of cyclic operation of a benzene hydrogenation reactor / A. S. Rao, K. B. S. Prasad, M. B. Rao // Journal of Catalysis. – 1992. – Vol. 136. – P. 22–245.

65. o-Xylene oxidation to phthalic anhydride over unsteady state of the catalyst / A. A. Ivanov, A. A. Yabrov, L. M. Karnatovskaya, N. A. Petuchova, S. P. Chaikovskii // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1997. – Vol. 61, N 1. – P. 75–82.

66. Soler J. Oxidative dehydrogenation of n-butane in a two-zone fluidized bed reactor / J. Soler, J. M. Lopez-nieto, J. Herguido // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1999. – Vol. 38. – P. 90–97.

67. Покровская С. А. Оценка условий стационарного протекания каталитической реакции в кипящем слое / С. А. Покровская, В. С. Шеплев, М. Г. Слинько // Доклады Академии наук СССР. – 1979. – Т. 244, № 3. – С. 669–672.



68. О квазистационарности гетерогенной каталитической реакции в реакторе с восходящим потоком / А. С. Эвенчик, В. А. Махлин, В. И. Тимошенко, М. Г. Слинько // Доклады Академии наук СССР. – 1982. – Т. 265, № 5. – С. 1209–1212.

69. Золотарский В. А. Эффективность осуществления реакций парциального и совмещенного окисления в нестационарных условиях с использованием системы реактор-регенератор / В. А. Золотарский, В. А. Махлин // Теоретические основы химической технологии. – 1989. – № 23, № 2. – С. 202–208.

70. Zolotarskii I. A. Increase of the efficiency of catalytic reactions by periodic concentration oscillations / I. A. Zolotarskii, Yu. Sh. Matros // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1982. – Vol 20, N 3–4. – P. 321–326.

71. Klusacek K. Dynamic and pseudodynamic modelling of transient and periodic CSTR operation / K. Klusacek, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1989. – Vol. 67, N 3. – С. 516–520.

72. Математическое моделирование каталитических процессов с периодическим воздействием / Е. А. Иванов, С. И. Решетников, С. И. Фадеев, А. Ю. Березин, И. А. Гайнова // Сибирский журнал индустриальной математики. – 1999. – Т. 2, № 2. – С. 94–105.

73. Boreskov G. K. Unsteady-state performance of heterogeneous catalytic reactors / G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros // Catalysis Reviews. Science and Engineering. – 1983. – Vol. 25, N 4. – P. 551–590.

74. Matros Yu. Sh. Catalytic processes under unsteady state conditions / Yu. Sh. Matros. – Amsterdam : Elsevier, 1989. – 399 p.

75. Silveston P. Periodic operation of catalytic reactors – introduction and overview / P. Silveston, R. R. Ross, A. Renken // Catalysis Today. – 1995. – Vol. 25 (2). – P. 91–112.

76. A new commercial-scale process for n-butane oxidation to maleic anhydride using a circulating fluidized-bed reactor / R. M. Contractor, D. I. Garnett, H. S. Horowitz, H. E. Bergna, G. S. Patience, J. T. Schwartz, G. M. Sisler // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1994. – Vol. 82. – P. 233–242.

77. Process for converting chloride to chlorine / H. Y. Pan, R. G. Minet, S. W. Benson, T. T. Tsotsis // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1994. – Vol. 33, N 9. – P. 2996–3003.

78. Reshetnikov S. I. Mathematical simulation of the oxidation of ortho-xylene to phthalic anhydride in a fluidized catalyst bed / S. I. Reshetnikov, A. A. Ivanov, V. P. Gaevoi // Kinetics and Catalysis. – 2009. – Vol. 50, N 2. – P. 325–331.

79. Загоруйко А. Н. Разработка и моделирование каталитических процессов в неподвижных адиабатических слоях в условиях искусственно создаваемого нестационарного состояния : дис. ... д-ра техн. наук / А. Н. Загоруйко. – Новосибирск, 2006. – 323 с.

80. *Novobilski P. J.* Periodic operation of chemical reactor systems: are global improvements attainable? / P. J. Novobilski, C. G. Takoudis // *Chemical Engineering Communications*. – 1986. – Vol. 40. – P. 249–255.

81. *Thullie J.* Forced concentration oscillations for catalytic reactions with stop-effect / J. Thullie, A. Renken // *Chemical Engineering Science*. – 1991. – Vol. 46. – P. 1083–1088.

82. *Koubek J.* Stationary and nonstationary deactivation of alumina and zeolites in elimination reaction / J. Koubek, J. Pasek, V. Ruzicka // *Catalyst Deactivation*. – Amsterdam : Elsevier, 1980. – P. 251–260.

83. *Иванов Е. А.* Увеличение селективности при протекании реакции парциального окисления углеводородов в двухреакторной системе / Е. А. Иванов, А. А. Иванов, С. И. Решетников // *Теоретические основы химической технологии*. – 1998. – Т. 32, № 2. – С. 530–535.

84. Использование нестационарного состояния катализатора для увеличения селективности реакций парциального окисления углеводородов / С. И. Решетников, Е. А. Иванов, Е. М. Садовская, В. П. Гаевой, А. А. Иванов // *Химическая промышленность*. – 1997. – Т. 74, № 5. – С. 382–386.

85. *Иванов Е.А.* Увеличение селективности при протекании реакций парциального окисления углеводородов в двухреакторной системе / Е. А. Иванов, А. А. Иванов, С. И. Решетников // *Теоретические основы химической технологии*. – 1998. – Т. 32, № 5. – С. 530–535.

86. Performance enhancement by unsteady state reactor operation: theoretical analysis for two-site kinetic model / S. I. Reshetnikov, E. A. Ivanov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken // *Chemical Engineering & Technology*. – 2003. – Vol. 26 (7). – P. 751–758.

87. *Reshetnikov S. I.* Spatial regulation of the catalyst activity enhancement for catalytic reaction with stop-effect / S. I. Reshetnikov, E. A. Ivanov // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1999. – Vol. 68, N 2. – P. 393–398.

88. *Решетников С. И.* Математическое моделирование каталитических процессов с нестационарным состоянием катализатора: периодические воздействия / С. И. Решетников, Е. А. Иванов // *Сибирский журнал индустриальной математики*. – 2002. – Т. 5, № 4 (12). – С. 128–138.

89. *Решетников С. И.* Математическое моделирование каталитических процессов с нестационарным состоянием катализатора: двухреакторная система / С. И. Решетников, Е. А. Иванов // *Сибирский журнал индустриальной математики*. – 2003. – Т. 6, № 1 (13). – С. 108–117.

90. Pulse microcatalytic setup with a reactor inside a flow calorimeter / S. A. Veniaminov, E. M. Malyshev, Y. D. Pankratiev, V. M. Turkov // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1987. – Vol. 33, N 2. – P. 363.

91. Dependence of the catalytic properties of cobalt molybdate in propylene oxidation on the surface reduction and oxygen bond energy / T. V. Andrushkevich,



G. K. Boreskov, Yu. D. Pankratiev, G. Ya. Popova, O. N. Kozmenko, A. R. Kuliev // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1977. – Vol. 7, N 2. – P. 187–191.

92. *Popova G. Y.* Study of the steps of acrolein oxidation over a vanadium-molybdenum catalyst / G. Ya. Popova, T. V. Andrushkevich, G. A. Metalkova // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1979. – Vol. 12, N 4. – P. 469–473.

93. *Андрюшкевич Т. В.* Гетерогенно-каталитическое окисление акролеина в акриловую кислоту. Закономерности подбора катализаторов : дис. ... д-ра хим. наук / Т. В. Andrushkevich. – Новосибирск, 1994. – 368 с.

94. *Sokolovskii V. D.* Some principles of choosing catalysts for selective conversions of organic compounds at C-H bonds / V. D. Sokolovskii // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1987. – Vol. 35, N 1. – P. 337–347.

95. *Сазонова Н. Н.* Исследование механизма мягкого окисления углеводородов на твердых окисных катализаторах. 1. Влияние реакционной среды на каталитические свойства окисножелезного катализатора в реакции окислительного дегидрирования бутиленов / Н. Н. Сазонова, С. А. Веньяминов // *Кинетика и катализ*. – 1973. – Т. 14, № 5. – С. 1169–1174.

96. *Гороховатский Я. Б.* Неполное каталитическое окисление олефинов / Я. Б. Гороховатский, М. А. Рубаник. – Киев : Техніка, 1964.

97. *Labastida-Bardales J. A.* Multiplicity in the partial oxidation of propylene over a copper-molybdena catalyst / J. A. Labastida-Bardales, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1989. – Vol. 67, N 3. – P. 418–422.

98. *Гельперин Н. И.* Основы техники псевдооживления / Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Б. Кваша. – Москва : Химия, 1967. – 664 с.

99. *Davidson J. F.* Fluidized particles / J. F. Davidson, D. Harrison. – Cambridge ; New York : Cambridge University Press, 1963.

100. *Yates J. G.* Fundamentals of fluidized bed chemical processes / J. G. Yates. – London : Butterworths, 1983. – 236 p.

101. *Harrison D.* Fluidized beds with internal baffles / D. Harrison, J. R. Grace // *Fluidization* / ed. by J. F. Davidson and D. Harrison. – London : Academic Press, 1971. – Ch. 13. – P. 599–626.

102. Псевдооживление / под ред. И. Ф. Дэвидсона и Д. Харрисона. – Москва : Химия, 1974. – 724 с.

103. *Слинько М. Г.* Моделирование каталитических процессов в псевдооживленном слое / М. Г. Слинько М. Г., В. С. Шеплев // *Кинетика и катализ*. – 1970. – Т. 11. – С. 531–540.

104. *Шеплев В. С.* Математическое моделирование реакторов с кипящим слоем катализатора / В. С. Шеплев, В. Д. Мещеряков // *Математическое моделирование химических реакторов*. – Новосибирск : Химия, 1984. – С. 44–66.

105 *Эйтс Д.* Основы механики псевдооживления с приложениями / Д. Эйтс. – Москва : Мир, 1986. – 288 с.

106. Математическое моделирование процессов в кипящем слое с учетом нестационарности катализатора / С. А. Покровская, В. П. Гаевой, Е. М. Садовская, С. И. Решетников, В. С. Шеплев // Математическое моделирование каталитических реакторов : сборник научных трудов. – Новосибирск : Наука, 1989. – С. 85–107.

107. *May W. G.* Fluidized-bed reactor studies / W. G. May // *Chemical Engineering Progress*. – 1959. – Vol. 55 (12). – P. 49–56.

108. Mechanism of sulphur dioxide oxidation over supported vanadium catalysts / B. S. Balzhinimaev, A. A. Ivanov, O. V. Lapina, V. M. Mastikhin, K. I. Zamaraev // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1989. – Vol. 87. – P. 133–147.

109. *Mastikhin V. M.* ^{17}O and ^{51}V NMR studies of complex formation in $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot n\text{V}_2\text{O}_5$ during catalytic oxidation of SO_2 / V. M. Mastikhin, O. B. Lapina, L. G. Simonova // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1984. – Vol. 26, N 3–4. – P. 431–436.

110. Steady state kinetic equation for SO_2 oxidation on vanadium catalysts / B. S. Balzhinimaev, V. E. Ponomarev, N. P. Belyaeva, A. Ivanov, G. Boreskov // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1986. – Vol. 30, N 1. – P. 23–32.

111. ESR studies of slow relaxations of the rate of sulfur dioxide oxidation on vanadium catalyst / S. V. Kozyrev, B. S. Balzhinimaev, G. K. Boreskov, A. A. Ivanov, V. M. Mastichi // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1982. – Vol. 20, N 1–2. – P. 53–57.

112. *Potter O. E.* Mixing / O.E. Potter // *Fluidization* / ed. by J. F. Davidson and D. Harrison. – London : Academic Press, 1971. – Ch. 7. – P. 293–381.

113. *Шеплев В. С.* Математическое моделирование реакторов с кипящим слоем катализатора / В. С. Шеплев // *Современные проблемы прикладной математики и моделирования*. – Новосибирск : Наука, 1984.

114. *Shoup T. E.* Practical guide to computer methods for engineers / T. E. Shoup. – Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall, 1979. – 255 p.

115. Математическое моделирование процесса окисления диоксида серы в кипящем слое с учетом нестационарного состояния катализатора / С. И. Решетников, В. П. Гаевой, Б. С. Бальжинимаев, В. С. Шеплев, А. А. Иванов // *Теоретические основы химической технологии*. – 1988. – Т. 22, № 3. – С. 405–410.

116. Математическое моделирование процесса окисления диоксида серы в реакторе с кипящим слоем с учетом нестационарного состояния катализатора / С. И. Решетников, Б. С. Бальжинимаев, В. П. Гаевой, А. А. Иванов // *Химическая промышленность*. – 1993. – Т. 12. – С. 651–661.

117. Mathematical modeling of a fluidized bed reactor taking into account unsteady state of the catalyst / S. I. Reshetnikov, B. S. Balzhinimaev, V. P. Gaevoi, A. A. Ivanov // *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. – 1995. – Vol. 60. – P. 131–139.



118. The influence of chemical nonsteady-state on SO_2 conversion in fluidized catalyst bed / B. S. Balzhinimaev, S. I. Reshetnikov, V. P. Gaevoi, A. A. Ivanov // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1988. – Vol. 36, N 2. – P. 429–434.
119. Patent JPH04114745A. Catalyst for preparing phthalic anhydride and preparation of phthalic anhydride using the catalyst / Tatsuya Kawabata, Chisako Nishio, Masaaki Okuno, Shinya Tanaka, Kenji Ueda. – Publ. date 15.04.1992.
120. Titania-supported vanadium oxide catalysts for the selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride: influence of vanadia content on activity and surface species / M. G. Nobbenhuis, A. Baiker, P. Barnickel, A. Wokaun // *Applied catalysis*. A, General. – 1992. – Vol. 85 (2). – P. 157–172.
121. Pirkle J. K. Activity profiling in catalytic reactors / J. K. Pirkle, I. E. Wachs // *Chemical Engineering Progress*. – 1987. – Vol. 83. – P. 29.
122. Yates J. G. Catalytic oxidation of o-xylene in a slugging fluidised bed / J. G. Yates, J. Y. Gregoire // *Chemical Engineering Science*. – 1980. – Vol. 35, N 1–2. – P. 380–385.
123. Nikolov V. Phthalic anhydride from o-xylene catalysis: science and engineering / V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anastasov // *Catalysis Reviews*. – 1991. – Vol. 33. – P. 319–374.
124. Ivanov A. A. Control of unsteady state of catalysts in fluidized bed / A. A. Ivanov, B. S. Balzhinimaev // *Unsteady State Processes in Catalysis: proceedings of USPC* / ed. by Yu. Sh. Matros. – Utrecht, Netherlands ; Tokyo, Japan : VSP, 1990. – P. 91–113.
125. Kinetic dependences of o-xylene oxidation to phthalic anhydride over V–Ti–O catalysts / E. Sadovskaya, S. A. Pokrovskaya, L. G. Pinaeva, B. Balzhinimaev, A. A. Ivanov // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1992. – Vol. 48. – P. 461–467.
126. Bond G. C. Vanadium oxide monolayer catalysts preparation, characterization and catalytic activity / G. C. Bond, S. F. Tahir // *Applied Catalysis*. – 1991. – Vol. 71 (1). – P. 1–31.
127. Бальжинимаев Б. С. Исследование кинетики и механизма гетерогенных каталитических реакций релаксационным методом / Б. С. Бальжинимаев, Л. Г. Пинаева // *Кинетика и катализ*. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 60–69.
128. Saleh R. V. Reaction network and kinetics of o-xylene oxidation to phthalic anhydride over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (anatase) catalyst / R. V. Saleh, I. E. Wachs // *Applied Catalysis*. – 1987. – Vol. 31 (1). – P. 87–98.
129. Множественность режимов в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора при окислении о-ксилола во фталевый ангидрид / С. И. Решетников, А. А. Иванов, В. П. Гаевой, Е. М. Садовская, Л. Г. Пинаева, Е. А. Иванов, Б. С. Бальжинимаев // *Химреактор-13: XIII Международная конференция по химическим реакторам*. – Новосибирск, 1996. – Ч. 2. – С. 5–8.
130. Ivanov E. A. Multiplicity of regimes in a dual-reactor system for partial oxidation of hydrocarbons with the catalyst unsteady state / E. A. Ivanov,

S. I. Reshetnikov // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1999. – Vol. 67, N 1. – P. 213–220.

131. *Hucnall D. J.* Selective oxidation of hydrocarbons / D. J. Hucnall. – London ; New York : Academic Press, 1974. – 212 p.

132. *Reshetnikov S. I.* Modeling of n-butane oxidative dehydrogenation in a dual-reactor system / S. I. Reshetnikov, N. M. Ostrovsky // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2000. – Vol. 71, N 1. – P. 129–136.

133. *Решетников С. И.* Повышение селективности процесса окислительного дегидрирования н-бутана в нестационарном режиме в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора / С. И. Решетников, Н. М. Островский, Е. А. Иванов // Теоретические основы химической технологии. – 2002. – Т. 36, № 1. – С. 80–85.

134. Влияние переноса кислорода в объеме твердой фазы на его состояние в псевдооживленном слое / О. А. Махоткин, Н. М. Островский, Ю. И. Кузнецов, М. Г. Слинько // Доклады Академии наук СССР. – 1979. – Т. 249. – С. 403.

135. *Elgdzabal A.* Selective oxidation of toluene on $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ catalysts modified with Te, Al, Mg, and KSO_4 / A. Elgdzabal, V. Corberhn // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 32. – P. 265–272.

136. *Clark R. J. H.* Chemistry of titanium and vanadium; an introduction to the chemistry of the early transition elements / R. J. H. Clark. – Amsterdam ; New York : Elsevier, 1968. – 338 p.

137. *Greenwood N. N.* Chemistry of the elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford : Pergamon Press, 1984.

138. *Weckhuysen B. M.* Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis / B. M. Weckhuysen, D. E. Keller // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 78. – P. 25–46.

139. *Burns R. G.* // Mineralogical applications of crystal field theory / R. G. Burns ed. by A. Putris, R. C. Liebermann. – 2nd ed. – Cambridge : Cambridge University Press, 1993. – (Cambridge topics in mineral physics and chemistry ; 5).

140. The interaction of vanadium pentoxide with titania (anatase). Pt. 1. Effect on o-xylene oxidation to phthalic anhydride / I. E. Wachs, R. Y. Saleh, S. S. Chan, C. C. Chersich // Applied Catalysis. – 1985. – Vol. 15, N 2. – P. 339–352.

141. Mechanism of the reaction of nitric oxide, ammonia, and oxygen over vanadia catalysts. 2. Isotopic transient studies with oxygen-18 and nitrogen-15 / F. J. J. G. Janssen, F. M. G. Van Den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – Vol. 91, N 27. – P. 6633–6638.

142. Mechanism of the reaction $NO + NH_3$ on V_2O_5 catalysts / M. Gasior, J. Haber, T. Machej, T. Czeppe // Journal of Molecular Catalysis. – 1988. – Vol. 43, N 3. – P. 359–369.



143. *Bond G. C.* Vanadium oxide monolayer catalysts preparation, characterization and catalytic activity / G. C. Bond, S. F. Tahir // *Applied Catalysis*. – 1991. – Vol. 71, N 1. – P. 1–31.
144. *Wachs I. E.* Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports / I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 157, N 1–2. – P. 67–90.
145. *Bond G. C.* Eurocat oxide. Ch. 11. General conclusions / G. C. Bond, J. C. Vedrine // *Catalysis Today*. – 1994. – Vol. 20. – P. 171–178.
146. *Grzybowska-Swierkozs B.* Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons / B. Grzybowska-Swierkozs // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 15. – P. 263–310.
147. *Швец В. А.* Спектр ЭПР поверхностных комплексов, образующихся при адсорбции кислорода на нанесенной на селикогель пентоксида ванадия / В. А. Швец, В. М. Воротынцев, В. Б. Казанский // *Кинетика и катализ*. – 1969. – Т. 10. – С. 356–363.
148. *Голодец Г. И.* Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ / Г. И. Голодец. – Киев : Наукова думка, 1978. – 360 с.
149. *Shvets V. A.* The ESR of the oxygen adsorbed on supported vanadium pentoxid / V. A. Shvets, M. E. Sarichev, V. B. Kazansky // *Journal of Catalysis*. – 1968. – Vol. 11, N 4. – P. 378–379.
150. *Гасымов А. М.* Изучение методом ЭПР взаимодействия анион-радикалов O^{2-} с ароматическими молекулами на катализаторах SO_2 , V/ZrO_2 и V/MgO / А. М. Гасымов, В. А. Швец, В. Б. Казанский // *Кинетика и катализ*. – 1982. – Т. 23. – С. 951–954.
151. *Witko M.* Vanadium pentoxide. 2. Quantum chemical modeling / M. Witko, R. Tokarz, J. Haber // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 157, N 1–2. – С. 23–44.
152. Effect of potassium doping on the structural and catalytic properties of V/Ti-oxide in selective toluene oxidation / D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, V. I. Zaikovskii, O. B. Lapina, A. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, A. Renken // *Applied Catalysis*. – 2000. – Vol. 202. – P. 243–250.
153. *Niwa M.* Reaction mechanism of ammoxidation of toluene. 4. Oxidation state of vanadium oxide and its reactivity for toluene oxidation / M. Niwa, Y. Murakami // *Journal of Catalysis*. – 1982. – Vol. 76, N 1. – P. 9–16.
154. *Zhu J.* Reaction network and kinetics for the catalytic oxidation toluene over V_2O_5 / J. Zhu, S. L. Andersson // *Journal of Catalysis*. – 1990. – Vol. 126. – P. 92–100.
155. *Sharma R. K.* V_2O_5 - K_2SO_4 -silica system. 2. Correlation with toluene oxidation activity / R. K. Sharma, R. D. Strivastava // *Journal of Catalysis*. – 1980. – Vol. 65, N 2. – P. 481–485.

156. Deactivation kinetics of V/Ti-oxide in toluene partial oxidation / D. A. Bulushev, S. I. Reshetnikov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 220, N 1–2. – P. 31–41.
157. Transient kinetics of V/Ti-oxides reduction by toluene / D. A. Bulushev, E. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken // *Chemical Engineering Journal*. – 2005. – Vol. 107, iss. 1–3. – P. 147–155.
158. *Busca G.* Oxidation and ammoxidation of toluene over vanadium-titanium oxide catalysts: a Fourier transform infrared and flow reactor study / G. Busca, F. Cavani, F. Trifirò // *Journal of Catalysis*. – 1987. – Vol. 106, N 2. – P. 471–482.
159. Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with V_2O_5/TiO_2 catalysts / S. Besselmann, C. Freitag, O. Hinrichsen, M. Muhler // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 3, N 21. – P. 4633–4638.
160. Infrared study of the selective oxidation of toluene and o-xylene on vanadium oxide/ TiO_2 / A. J. van Hengstum, J. Pranger, S. M. van Hengstum-Nijhuis, J. G. van Ommen, P. J. Gellings // *Journal of Catalysis*. – 1986. – Vol. 101, N 2. – P. 323–330.
161. *Ivanov E. A.* Kinetics of interaction of toluene with a pre-oxidized vanadia/titania catalyst / E. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, D. A. Bulushev // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2004. – Vol. 82, N 1. – P. 199–206.
162. *Stanislaus A.* Aromatic hydrogenation catalysis: a review / A. Stanislaus, B. H. Cooper // *Catalysis Reviews*. – 1994. – Vol. 36, N 1. – P. 75–123.
163. *Song C.* New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization / C. Song, X. Ma // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – Vol. 41, N 1. – P. 207–238.
164. Preface-effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels / Ya. Okamoto, M. Breyse, G. Murali Dhar, Ch. Song // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 86, N 1–4. – P. 1–3.
165. News EPA. Government Developments – EPA // *Oil and Gas Journal*. – 2001. – N 1. – P. 7.
166. Aromatics reduction and cetane improvement of diesel fuels / S. L. Lee, M. De Wind, P. H. Desai, C. C. Johnson, Y. Asim Mehmet // *Fuel Reformulation*. – 1993. – Vol. 5. – P. 26–31.
167. *Song C.* An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel / C. Song // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 86. – P. 211–263.
168. *Corbett R. A.* Tougher diesel specs could force major refining industry expenditures / R. A. Corbett // *Oil and Gas Journal*. – 1987. – Vol. 85. – P. 56.
169. *Bensabat L. E.* US fuels mix to change in the next 2 decades / L. E. Bensabat // *Oil and Gas Journal*. – 1999. – Vol. 97, N 28. – P. 46–53.
170. *Satterfield C. N.* Heterogeneous catalysis in practice / C. N. Satterfield. – New York : McGraw-Hill, 1984. – 520 p.



171. *Schuman S. C.* Hydrodesulfurization / S. C. Schuman, H. Shalit // *Catalysis Reviews*. – 1971. – Vol. 4, N 1. – P. 245–318.
172. *Черножуков Н. И.* Технология переработки нефти и газа / Н. И. Черножуков ; под ред. А. А. Гуреева и Б. И. Бондаренко. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1978. – 424 с.
173. *Weisser O.* Sulphide catalysts, their properties and applications / O. Weisser, S. Landa. – New York : Pergamon, 1973.
174. *Старцев А. Н.* Сульфидные катализаторы гидроочистки : синтез, структура, свойства : дис. ... д-ра хим. наук / А. Н. Старцев. – Новосибирск, 1997. – 256 с.
175. *Knudsen G. K.* Catalyst and process technology for ultra low sulfur diesel / G. K. Knudsen, F. E. Clausen, H. Topsøe // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 189, N 1. – P. 205.
176. *Ma X.* Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel / X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1994. – Vol. 33, N 2. – P. 218–222.
177. *Ma X.* Three-stage deep hydrodesulfurization and decolorization of diesel fuel with CoMo and NiMo catalysts at relatively low pressure / X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida // *Fuel*. – 1994. – Vol. 73, N 10. – P. 1667–1671.
178. The use of $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene / E. Olguin, M. Vrinat, L. Ceden, J. Ramirez, V. Borque, A. Lopez-Agudo // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 165, N 1–2. – P. 1–13.
179. *Reddy K. M.* Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminum source on Al incorporation in MCM-41 / K. M. Reddy, C. Song // *Catalysis Letters*. – 1996. – Vol. 36, N 1–2. – P. 103–109.
180. *Stanislaus A.* Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) Production / A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 153. – P. 1–68.
181. *Topsøe H.* Hydrotreating catalysis / H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 1996. – 310 p. – (Catalysis : science and technology).
182. *Cooper B. H.* Aromatic saturation of distillates: an overview / B. H. Cooper, B. B. L. Donnis // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 137, N 2. – P. 203–223.
183. Shell middle distillate hydrogenation process / J. P. Lucien, J. P. van den Berg, G. Germaine, H. M. J. H. van Hooijdonk, M. Gijers, G. L. B. Thielemans // *Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates* / ed. by M. C. Oballa, S. S. Shih. – New York : Marcel Dekker, 1994. – Ch. 16.
184. *Cooper B. H.* Production of Swedish class I diesel using dual-stage process / B. H. Cooper, P. Sogaard-Anderson, P. Nielsen-Hannerup // *Catalytic hydro-*

processing of petroleum and distillates / ed. by M. C. Oballa, S. S. Shih. – New York : Marcel Dekker, 1994. – Ch. 15.

185. *Marchal N.* A comparative study of catalysts for the deep aromatic reduction in hydrotreated gas oil / N. Marchal, S. Kasztelan, A. A. Mignard // Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates / ed. by M. C. Oballa, S. S. Shih. – New York : Marcel Dekker, 1994. – Ch. 17.

186. *Yang S. H.* Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Effect of hydrogen sulfide / S. H. Yang, C. N. Satterfield // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1984. – Vol 3, N 1. – P. 20–25.

187. *Massoth F. E.* Catalytic functionalities of supported sulfides. 6. The effect of H₂S promotion on the kinetics of indole hydrogenolysis / F. E. Massoth, K. Balusami, J. Shabtai // Journal of Catalysis. – 1990. – Vol. 122, N 2. – P. 256–270.

188. *Meerten R. Z. C. van.* Gas phase benzene hydrogenation on a nickel-silica catalyst. 1. Experimental data and phenomenological description / R. Z. C. van Meerten, J. W. E. Coenen // Journal of Catalysis. – 1975. – Vol. 37, N 1. – P. 37–43.

189. *Ahuja S. P.* Activity and selectivity of hydrotreating catalysts / S. P. Ahuja, M. L. Derrien, J. F. Le Page // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1970. – Vol. 9, N 3. – P. 272–281.

190. *Coughlan B.* The hydrogenation of toluene over nickel loaded Y zeolites / B. Coughlan, M. A. Keane // Catalysis Letters. – 1990. – Vol. 5, N 2. – P. 101–112.

191. Temperature dependency of benzene hydrogenation on the sulfide catalysts / M. V. Sidiyakin, A. N. Cholodovitch, E. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, A. N. Startsev // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – Vol. 77, N 2. – P. 287–292.

192. Benzene hydrogenation on sulfide catalyst under unsteady – state conditions / E. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, M. V. Sidiyakin, A. N. Startsev // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2003. – Vol. 78, N 2. – P. 389–395.

193. *Steiner P.* Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over a NiMo catalyst: kinetics of selected sulfur components / P. Steiner, E. A. Blekkan // Fuel Processing Technology. – 2002. – Vol. 79. – P. 1–12.

194. Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil / H. Yang, J. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker, Y. J. Zhu, Z. Ring // Fuel Processing Technology. – 2004. – Vol. 85. – P. 1415–1429.

195. Hydrotreating of straight run gas oil-light cycle oil blends / J. Ancheyta-Juárez, E. Aguilar-Rodríguez, D. Salazar-Sotelo, G. Betancourt-Rivera, M. Leiva-Nuncio // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Vol. 180, N 1. – P. 195–205.

196. High quality diesel by hydrotreating of atmospheric gas oil/light cycle oil blends / G. C. Laredo, R. Saint-Martin, M. C. Martinez, J. Castillo, J. L. Cano // Fuel. – 2004. – Vol. 83, N 10. – P. 1381–1389.

197. Towards clean fuels: molecular-level sulfur reactivity in heavy oils / T. V. Choudhary, J. Malandra, J. Green, S. Parrott, B. Johnson // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – Vol. 45, N 20. – P. 3299–3303.



198. *Ma X.* Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel / X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1994. – Vol. 33, N 2. – P. 218–222.

199. *Александров П. В.* Исследование влияния добавок газойля коксования к прямогонной дизельной фракции на процесс гидроочистки в присутствии $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора / П. В. Александров, Г. А. Бухтиярова, С. И. Решетников // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92, № 8. – С. 993–999.

200. *Vrinat M. L.* The kinetics of the hydrodesulfurization process – review / M. L. Vrinat // *Applied Catalysis*. – 1983. – Vol. 6. – P. 137–158.

201. *Parijs I. A. van.* Kinetics of hydrodesulfurization on a cobalt-molybdenum/ γ -alumina catalyst. 1. Kinetics of the hydrogenolysis of thiophene / I. A. van Parijs, G. F. Froment // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1986. – Vol. 25, N 3. – P. 431–436.

202. *Froment G. F.* Modeling in the development of hydrotreatment processes / G. F. Froment // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 98. – P. 43–54.

203. *Ермакова А.* Исследование кинетики каталитического гидрирования тиофена на сульфидпалладиевом катализаторе / А. Ермакова, А. В. Машкина, Л. Г. Сахалтуева // *Кинетика и катализ*. – 2002. – Т. 43, № 4. – С. 572–579.

204. *Borgna A.* Niemantsverdriet, Intristic kinetics of thiophene hydrodesulfurization on a sulfided NiMo/SiO_2 planar model catalyst / A. Borgna, E. J. M. Hensen, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 221, N 2. – P. 541–548.

205. *Kiperman S. L.* Some problems of chemical kinetics in heterogeneous hydrogenation catalysis / S. L. Kiperman // *Catalytic hydrogenation* / ed.: L. Cervený. – Amsterdam ; New York : Elsevier, 1986. – P. 18. – (Studies in surface science and catalysis ; vol. 27).

206. *Dufresne P.* New developments in hydrocracking: low pressure high-conversion hydrocracking / P. Dufresne, P. H. Bigeard, A. Billon // *Catalysis Today*. – 1987. – Vol. 1. – P. 367–384.

207. *Applied heterogeneous catalysis : design, manufacture, use of solid catalysts* / G. F. Le Page [et al.]. – Paris : Ed. Technip, 1987. – 515 p.

208. *Cortes Romero C. M.* Naphthalene hydrogenation over a $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Experimental study and kinetic modeling / C. M. Cortes Romero, J. W. Thybaut, G. B. Marin // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 130. – P. 231–242.

209. *Broderick D. H.* Sulfided $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: evidence of structural changes during hydrodesulfurization of dibenzothiophene / D. H. Broderick, G. C. A. Schuit, B. C. Gates // *Journal of Catalysis*. – 1978. – Vol. 54. – P. 94–97.

210. *Startsev A. N.* The mechanism of HDS catalysis / A. N. Startsev // *Catalysis Reviews*. – 1995. – Vol. 37, N 3. – P. 353–423.

211. *Kehoe J. P.* Kinetics of benzene hydrogenation by supported nickel at low temperature / J. P. Kehoe, J. B. Butt // *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. – 1972. – Vol. 22, N 1. – P. 23–30.

212. The kinetics of the catalytic hydrogenation of benzene on nickel and nickel oxide catalysts / R. L. Motard, R. F. Burke, L. N. Canjar, R. B. Beckman // Journal of Applied Chemistry. – 1957. – Vol. 7, N 1. – P. 1–14.

213. Cinétique de l'hydrogénation du benzène en phase vapeur sur catalyseur nickel-alumine. 1. Ordres par rapport au benzène et à l'hydrogène / J. E. Germain, R. Maurel, Y. Bourgeois, R. Sinn // Journal de Chimie Physique. – 1963. – Vol. 60. – P. 1219–1226.

214. *Canjar L. N.* Note on the kinetics of the catalytic hydrogenation of benzene on a supported nickel catalyst / L. N. Canjar, F. S. Manning // Journal of Applied Chemistry. – 1962. – Vol. 12. – P. 73–75.

215. *Zrnčević S.* Verification of the kinetic model for benzene hydrogenation by poisoning experiment / S. Zrnčević, D. Rušić // Chemical Engineering Science. – 1988. – Vol. 43, N 4. – P. 763–767.

216. *Островский Н. М.* Кинетика дезактивации катализаторов / Н. М. Островский. – Москва : Наука, 2001. – 334 с.

217. Meerten R. Z. C. van. Gas phase benzene hydrogenation on a nickel-silica catalyst. 4. Rate equations and curve fitting / R. Z. C. van Meerten, J. W. E. Coenen // Journal of Catalysis. – 1977. – Vol. 46. – P. 13–24.

218. *Delmon B.* Characterization of catalyst deactivation: industrial and laboratory time scales / B. Delmon // Applied Catalysis. – 1985. – Vol. 15, N 1. – P. 1–16.

219. Dynamics of active sites transformation in HDS-HDA catalyst / N. M. Ostrovskii, K. S. Gulyaev, A. N. Startsev, O. A. Reutova // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1996. – Vol. 74. – P. 935–940.

220. Sulphide catalysts on silica as a support. 6. On the structures of the active phase and active centers of hydrodesulphurization catalysts / Yu. I. Yermakov, A. N. Startsev, V. A. Burmistrov, O. N. Shumilo, N. N. Bulgakov // Applied Catalysis. – 1984. – Vol. 11. – P. 33–46.

221. Анализ химико-технологических схем с помощью вычислительного комплекса FLOCAS / И. В. Букреева, Ю. В. Малоземов, И. А. Золотарский, С. И. Решетников // Химическая промышленность. – 2005. – Т. 82, № 9. – С. 446–452.

222. Kinetic behavior of both benzene hydrogenation and thiophene hydrogenolysis on sulfide Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst / E. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, M. V. Sydyakin, A. N. Startsev // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2006. – Vol. 88, N 2. – P. 325–332.

223. *Решетников С. И.* Использование нестационарного состояния катализатора для управления скоростью и селективностью реакций : дис. ... д-ра хим. наук / С. И. Решетников. – Новосибирск, 2008. – 343 с.

4. ЭТАПЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

4.1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Математическое моделирование химико-технологических процессов стало общепризнанным методом решения задач по повышению эффективности действующих и разработки новых химических процессов и реакторов. Использование физико-химической теории в сочетании с современными методами математического моделирования и компьютерными вычислениями позволяет значительно сократить сроки перехода от лабораторных установок непосредственно к промышленным аппаратам. Методические основы моделирования каталитических процессов были заложены в работах Г.К. Борескова, М.Г. Слинько [1–7], В.В. Кафарова [8–12], Р. Ариса [13, 14] и других авторов [15–61]. Они базировались на общей схеме математического моделирования, сформулированной А.А. Самарским [62–65]. Эта схема включает в себя следующие основные этапы математического моделирования [2–7, 19, 36, 68, 69]:

- формулировка физико-химической модели изучаемого объекта, т. е. описание в рамках той или иной теории основных свойств рассматриваемого процесса или устройства, а также задание целей исследования;
- формализация физико-химической модели, т. е. запись собственно математической модели, которая представляет собой систему уравнений и соотношений, как правило, отражающих основные законы сохранения (массы, энергии, импульса и т. п.), характерные для изучаемого объекта;

- задание входящих в модель параметров; эти параметры могут быть двух типов – свободные (или управляющие, которые мы можем варьировать) и так называемые подгоночные (они подбираются из требований адекватности модели реальному эксперименту); для достаточно сложных систем параметры могут быть собраны в базы данных, например, в базы кинетических или термодинамических данных;

- разработка алгоритма решения на основе методов прикладной и вычислительной математики;

- реализация вычислительного алгоритма в виде программы для ЭВМ;

- отладка программы и на ее основе проведение расчетов; при этом, если система нестационарна и распределена в пространстве, для наглядного представления результатов расчетов должны использоваться средства компьютерной графики и визуализации;

- сравнение расчетов с экспериментальными данными; в случае неудовлетворительного согласования расчета и эксперимента вся процедура математического моделирования может быть повторена при внесении необходимых дополнений и исправлений на каждом из этапов моделирования.

Таким образом, процесс математического моделирования носит итерационный характер. На каждой итерации циклическая процедура моделирования повторяется до тех пор, пока не будет достигнута необходимая адекватность математической модели. Степень адекватности математической модели – это достаточно широкое понятие, оно должно включать в себя качественные и количественные критерии согласования свойств решений модели, выделенных характеристик и свойств реального объекта.

Проиллюстрируем общую схему моделирования на примере процессов химической технологии. Из общего определения следует, что математическая модель передает только часть свойств химического реактора. Она должна отражать лишь самое существенное для решения поставленной задачи. Поэтому для одного и того же реактора или процесса в зависимости от цели его исследования может быть построено несколько моделей, различающихся между собой по числу учитываемых параметров и свойств объекта. Например, для определения степени превращения исходных веществ при осуществлении экзотермических процессов в трубчатом каталитическом реакторе для некоторых



условий можно пользоваться моделью идеального вытеснения. Для определения же максимальной температуры в контактной трубке из-за наличия интенсивного переноса тепла вследствие значительных градиентов температуры модель идеального вытеснения при тех же условиях может оказаться недостаточной, и тогда необходимо воспользоваться двухфазной квазигомогенной моделью неполного смешения, учитывающей теплопроводность слоя.

Главным критерием правильного выбора математической модели в конечном итоге является умение предсказывать поведение исследуемого объекта при изменении его параметров в достаточно широких пределах. Поэтому для математического моделирования особенно важно единство теории и практики. Только те модели имеют предсказательную силу, которые основаны на глубоком знании физико-химической сущности изучаемого процесса.

В рамках математического моделирования решаются, как правило, следующие типовые задачи:

- формулировка целей моделирования, выбор типа модели, построение модели;
- разработка алгоритма поиска решений уравнений, составляющих модель;
- идентификация модели;
- параметрический анализ решений модели;
- оптимизация и оптимальное управление;
- анализ динамики и устойчивости.

Многообразие типов моделей достаточно велико. Они могут быть детерминированными или стохастическими; линейными или нелинейными; с сосредоточенными или распределенными параметрами; стационарными и нестационарными и т. д. Это многообразие еще более расширяется с учетом того, что типов рассматриваемых объектов множество, и каждому объекту может отвечать несколько моделей.

Математическую модель можно записать в следующем виде:

$$F(x, \alpha) = 0, \quad (4.1)$$

где F – оператор модели; x – вектор, характеризующий состояние объекта; α – вектор параметров. Система (4.1) неявным образом задает зависимость

$$x = x(\alpha), \quad (4.2)$$

построение которой и сравнение ее с имеющимися экспериментальными данными и является основным содержанием моделирования. В конечном итоге расчетные зависимости характеристик объекта от параметров (4.2) должны соответствовать реальным данным, тогда они будут иметь предсказательную силу.

Если процесс характеризуется изменением его свойств или внешних условий во времени, то в (4.1) должен присутствовать временной фактор:

$$\mathbf{F}(x, t, \alpha(t)) = 0. \quad (4.3)$$

Распространенный тип моделей (4.3) – динамические модели:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \alpha), \quad (4.4)$$

которые представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Если необходимо учитывать распределение свойств объекта в пространстве, то (4.3) должна включать в себя и пространственные координаты:

$$\mathbf{F}(x, t, l_1, l_2, l_3, \alpha(l_0, l_1, l_2, l_3)) = 0, \quad (4.5)$$

где l_1, l_2, l_3 – координаты в пространстве. Нестационарная модель с распределенными параметрами имеет вид

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D(x, \alpha(l_1, l_2, l_3)) + F(x, \alpha(l_1, l_2, l_3)), \quad (4.6)$$

где D – дифференциальный оператор в пространстве R^3 .

Для систем (4.4), (4.6) должны быть заданы соответствующие начальные и краевые условия. Задание этих условий зачастую связано с отдельной проблемой, корректное решение которой и определяет адекватность динамической модели.

Задача моделирования и оптимизации технологических полей, как правило, решается для математических моделей типа (4.6), т. е. для нестационарных систем с распределенными параметрами. При этом



могут рассматриваться и упрощенные варианты, например, стационарный случай или наличие зависимости параметров от одной и двух пространственных координат: $\alpha = \alpha(l)$; $\alpha = \alpha(l_1, l_2)$ и т. п.

При моделировании сложных процессов их описание имеет многоуровневую структуру. В этом случае говорят об иерархии моделей, отвечающих различным уровням описания. Например, протекание химико-технологического процесса осуществляется на нескольких уровнях: на молекулярном, кинетическом, макрокинетических (зерно катализатора, слой катализатора); далее – реакторный узел – реактор – технологическая линия – сложная химико-технологическая схема – производство в целом. Поэтому реактор как сложный объект имеет многоступенчатую структуру описания, и соответствующая математическая модель должна строиться последовательно на основе предварительного построения моделей отдельных более низких уровней. Представляя реактор как многоуровневую систему, можно разложить сложный процесс на более простые части и получить возможность изучения по частям, устанавливая причинно-следственные связи между отдельными подсистемами. Кроме того, переходя от уровня к уровню, можно укрупнять и сокращать объем данных, необходимых для анализа химико-технологического процесса, на более высоких уровнях. Исследования сложной системы по частям – основной подход в построении математической модели.

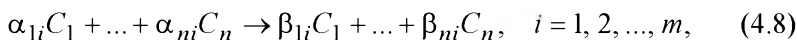
Разделение сложного процесса на составные части должно отвечать принципу инвариантности: закономерности протекания физико-химических процессов в составных частях описания химического реактора не должны зависеть от масштаба рассматриваемого уровня; влияние масштаба должно учитываться при согласовании составных частей и соответствующих краевых условий. Полученные интегральные зависимости протекания процесса на одном уровне будут входить как параметры в следующий уровень описания и не зависеть от его масштаба. Изучение закономерностей процессов, протекающих в его составных частях, является важным этапом всей технологии моделирования. Как правило, математическая модель должна удовлетворять и принципу инвариантности во времени. Математическая модель, которая в явном виде содержит время, имеет частный характер и не может представлять собой серьезную предсказательную силу.

В качестве примера построения математической модели одного из основных уровней описания химического реактора приведем последовательность построения кинетической модели. Кинетический уровень описания включает в себя перечисление реагентов, отдельных стадий превращения, задание скоростей стадий, характеризующих зависимости скорости элементарных процессов от концентраций реагирующих веществ, температуры и давления в достаточно широких областях, охватывающих условия реализации процесса [69–75]. Эти зависимости, как правило, определяются экспериментально в условиях отсутствия искажающего влияния на скорость реакции процессов переноса вещества и тепла. Построение кинетической модели сложной химической реакции основано на следующих одновременно выполняемых исследованиях: а) на представлении сложной реакции в виде совокупности отдельных стадий строится модель, содержащая описание только исходных веществ и продуктов реакции; б) экспериментально рассчитываются скорости изменения концентраций реагентов; в) определяются константы скоростей реакций для заданной модели из экспериментальных данных.

Уравнения химической кинетики записываются следующим образом. Задается список веществ:

$$C_1, C_2, \dots, C_n. \quad (4.7)$$

Задается список реакций:



где α_{1i} , β_{1i} – стехиометрические коэффициенты. Далее определяются скорости стадий (4.8):

$$r_i = r_i(T, c), \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (4.9)$$

где T – температура; $c = (c_1, c_2, \dots, c_n)$ – вектор концентраций веществ (4.7). Наиболее простые кинетические функции (4.9) отвечают закону действующих масс:

$$r_i(T, c) = k_i(T)c_1^{\alpha_{1i}} \dots c_n^{\alpha_{ni}}, \quad (4.10)$$



где температурные зависимости задаются, например, по Аррениусу:

$$k_i(T) = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right), \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (4.11)$$

Закон сохранения массы в нестационарном случае при $T, V = \text{const}$, принимает вид

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^m \nu_{ij} r_j, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (4.12)$$

где $\gamma_{ij} = \beta_{ij} - \alpha_{ij}$. Стехиометрическая матрица $\Gamma = ((\gamma_{ij}))$ такова, что для (4.12) выполняются законы сохранения массы:

$$B_j : \sum_{i=1}^n m_{ij} c_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, l, \quad (4.13)$$

где b_j – величины балансов; m_{ij} – величины, пропорциональные количеству атомов j -го вида, содержащихся в i -м веществе c_i .

Уравнения химической кинетики (4.12) может быть записано в компактном векторном виде:

$$\frac{dc}{dt} = \Gamma r(T, c), \quad (4.14)$$

где $r = (r_1, r_2, \dots, r_s)$ – вектор скоростей стадий. Система (4.14) определена в многограннике реакции, задаваемом условиями неотрицательности и балансами (4.13):

$$\mathbf{M} = \{c : c \geq 0, c \in B_j\}. \quad (4.15)$$

Модель (4.14) отвечает системе, в которой отсутствует обмен веществом с окружением, т. е. закрытой системе. Если система открыта, то в уравнения (4.12) должны быть записаны слагаемые, отвечающие обмену по тем веществам, по которым он есть:

$$V_0 c_i^0 - V c_i, \quad (4.16)$$

где V_0 , V – входная и выходная скорость потока в реактор; c_i^0 – концентрация на входе в реактор. Модель (4.14) отвечает режиму идеального смешения, который характеризуется отсутствием пространственной неоднородности.

В том случае, когда система неизотермична, уравнения материального баланса (4.12) должны быть дополнены уравнением теплового баланса:

$$c_p \rho V \frac{dT}{dt} = V \sum_{s=1}^m \Delta H_i r_i + \alpha (T_0 - T), \quad (4.17)$$

где c_p , ρ – теплоемкость и плотность реакционной среды; V – объем реактора; ΔH_i – тепловой эффект i -й реакции; α – коэффициент, характеризующий интенсивность теплообмена реактора с окружающей средой с температурой T_0 .

Математические модели макрокинетики (описания химических превращений на более высоком по сравнению с кинетическим уровнем с учетом тепло- и массопереноса) строятся на основе соотношений (4.14), (4.16). Трудности при построении моделей кинетики и макрокинетики связаны с неоднозначностью набора констант скоростей реакций и энергии активации отдельных стадий, а главным образом с нестабильностью катализаторов и низкой точностью экспериментальных данных. В практических целях иногда полезно на основе детального кинетического описания пользоваться более простыми суммарными уравнениями, описывающими изменение состава реакционной среды в ограниченных интервалах изменения температуры и начального состава газа. Границы применимости упрощенной модели должны быть установлены на основе анализа решений более точной модели.

При построении кинетических моделей важной проблемой является решение так называемых прямой кинетической задачи (ПКЗ) и обратной кинетической задачи (ОКЗ). ПКЗ состоит в решении уравнений химической кинетики в изотермической (4.14) или неизотермической (4.14) – (4.17) постановке при заданных кинетических параметрах (4.11). ОКЗ ставит цель определения этих параметров на основе имеющейся экспериментальной информации. Исключительную роль



в обозначенном направлении имеет информационное обеспечение – создание баз кинетических данных и разработка соответствующего программно-математического обеспечения [50, 52, 61, 62, 66].

Классификация математических моделей химических реакторов основана на свойствах температурных и концентрационных полей каждой фазы в реакторе и характере процессов обмена между ними. Так, если скорость движения реакционной смеси не влияет на скорость реакции, то стационарный каталитический процесс в зернистом слое катализатора можно изучать на основе квазигомогенной модели:

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(D_i \operatorname{grad} c_i) - \operatorname{div}(V c_i) - r_i(c, T) &= 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ \operatorname{div}(D_T \operatorname{grad} T) - \operatorname{div}(V C_p T) + \sum_{i=1}^m \Delta H_i r_i(c, T) &= 0, \end{aligned} \quad (4.18)$$

где D_i , D_T – коэффициенты массо- и теплопереноса соответственно. Модель (4.18) является достаточно обширной. Она учитывает перенос вещества вдоль и поперек потока, переменные физические свойства реакционной смеси. Однако во многих случаях достаточно рассмотреть более узкие модели только с частью характеристик [50, 77, 78], а именно:

- модель неполного смешения по потоку с продольным переносом вещества и тепла;
- модель неполного смешения поперек потока только с радиальным переносом;
- модель идеального вытеснения; например, для квазистационарного процесса с изменяющейся активностью катализатора:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}}{\partial l} &= f(c, a, T), \\ \frac{\partial a}{\partial t} &= g(c, a, T), \end{aligned} \quad (4.19)$$

где \bar{c} – вектор концентрации реагентов; a – характеристика активности катализатора; f , g – соответствующие кинетические зависимости; l – текущая длина реактора; t – время;

- модель идеального смешения (нет градиентов по температуре и по концентрациям), например, математическая модель изотермического каталитического реактора идеального смешения непрерывного действия имеет вид

$$\frac{dc}{dt} = f(c, a) + V(c_i^0 - c_i), \quad (4.20)$$

$$\frac{da}{dt} = g(c, a),$$

где V – скорость потока реагентов в газовой фазе; c – концентрации веществ в потоке; c_i^0 – концентрации реагентов на входе в реактор;

- модель идеального смешения по теплу и неполного смешения по реагирующим веществам (модель, характерная для кипящего слоя катализатора).

В последние два десятилетия мощным инструментом математического моделирования стал **вычислительный эксперимент (ВЭ)**, технология которого включает следующие основные этапы [8, 23, 28, 29, 78–80]:

- создание информационных баз исходных данных и параметров соответствующих математических моделей;
- разработка автоматизированных систем записи и построение моделей, которые зачастую являются достаточно сложными системами уравнений;
- построение эффективных вычислительных алгоритмов поиска решений соответствующих уравнений и их программная реализация;
- визуализация результатов расчетов на основе современной компьютерной графики, систем 3D-моделирования и анимации;
- использование теории планирования эксперимента при многовариантных расчетах путем варьирования в широких пределах свободных параметров модели.

Эффективность вычислительного эксперимента определяется сочетанием числовых и качественных методов исследования. Несмотря на то что общим и во многих случаях единственным способом реше-



ния уравнений модели является применение численных методов анализа нестационарных концентрационных и температурных полей с использованием мощных компьютеров, качественный анализ даже упрощенных моделей позволяет совершенствовать интуицию исследователя и более осмысленно организовать вычислительный эксперимент.

Центральное место в математическом моделировании занимает собственно математическая модель и понятие ее адекватности. В научных исследованиях теоретического и экспериментального характера всегда интересно знать, как соответствуют друг другу полученные результаты. Однако нередко такое сравнение не дает удовлетворения не по причине ошибок, допущенных исследователями, а из-за неадекватности рассматриваемых экспериментальных и теоретических представлений и моделей. Проблема связи результатов научно-исследовательских работ с адекватностью используемых моделей часто даже не обсуждается.

В работе [81] на примере процессов горения академиком А.Г. Мержановым предложено провести анализ адекватности экспериментальных и математических моделей. Здесь дана многоуровневая классификация степени адекватности используемых моделей.

Процессы химической технологии очень разнообразны. Они имеют место в средах с любым агрегатным состоянием вещества, протекают в разных формах и режимах, с разной скоростью. Все это создает определенные трудности в обобщении результатов исследований. Подчеркнем тем не менее, что изучение химико-технологических процессов привело к созданию собственного научного аппарата, который обеспечил соответствующим исследованиям возможность развития в ранге самостоятельной научной области знания.

Анализ состояния работ в области химической технологии свидетельствует о том, что теоретические и экспериментальные работы не всегда согласуются в постановочной части, что приводит к некоторой разобщенности результатов и выводов. Поэтому решение одной и той же задачи разными методами не всегда дает одинаковый результат. Теоретик, выполнявший работу, должен сравнить свои результаты с экспериментальными, имеющимися в литературе на эту же тему. Необходимо выявить, какие экспериментальные данные соответствуют его теоретическим выводам, а какие нет. Важно понять при-

чину их несоответствия, и если она связана с постановкой задачи – определить уровень неадекватности моделей. Если эксперименты подобного содержания не проводились, то желательно, чтобы в теоретической части автор изложил бы свои предположения по проведению эксперимента с целью проверки его теоретических предсказаний. Аналогично должен поступать экспериментатор, предлагая теоретикам описать (и если нужно, объяснить) его экспериментальные результаты. Теоретик и экспериментатор всегда должны сотрудничать друг с другом [82].

Можно ввести в рассмотрение четыре уровня адекватности теоретических и экспериментальных моделей химической технологии.

Первый уровень адекватности. Требования к моделям, находящимся на этом уровне, минимальны и наиболее просты. Здесь важно, чтобы совпадала только главная характеристика рассматриваемого процесса. В качестве примера приведем спиновое горение. В экспериментальной работе [82] впервые был описан обнаруженный авторами необычный режим горения, в котором реакция горения была локализована в очаге, движущемся по винтовой траектории боковой поверхности цилиндрического образца. Однако в работе не было дано объяснение этому явлению. Впоследствии были высказаны предположения о том, что спиновая волна возникает в результате потери устойчивости плоского фронта горения и малого поперечного возмущения и в распавшейся зоне реакции самоорганизуется спиновая волна. Принципиальная возможность существования спиновой волны показана в работе [83]. В дальнейшем были проведены теоретические и экспериментальные исследования, но адекватного объяснения не было дано. Спиновые волны так и остались на I уровне адекватности. Этот низший уровень адекватности имеет место, когда исследователи еще не до конца разобрались «что к чему».

Второй уровень адекватности. Здесь имеет место не только сходство процессов, но и качественно совпадают закономерности процесса, т. е. ход зависимости характеристик процесса от параметров (возрастающая, убывающая, с насыщением, с максимумом и др.). Подчеркнем, что на этом уровне сравнивается только ход кривых, а количественное их выражение может быть различным.

Третий уровень адекватности. На этом уровне требуется, чтобы ход кривых зависимости каких-либо характеристик процесса от пара-



метров совпадал не только качественно, но и количественно. В работе [84] впервые экспериментально изучены волны горения II рода на примере безгазового горения смесей порошков Ni и Al. Экспериментально модель соответствовала III уровню адекватности. Использованием формулы теоретической части работы авторы определили вид кинетической функции и показали, что взаимодействие никеля с алюминием в волне горения происходит в режиме реакционной диффузии по гиперболическому закону.

Может оказаться так, что для одних характеристик совпадение количественное, а для других – только качественное. Такие случаи будем относить к III уровню.

Четвертый уровень адекватности. Требования к абсолютному совпадению предъявляются на IV уровне адекватности. Здесь математическая модель должна полностью количественно описывать экспериментальную ситуацию, т. е. результат, получаемый экспериментально, может быть полностью адекватно (качественно и количественно) описан теоретически. По существу, IV уровень – это то, что называют математическим моделированием. Здесь есть одна важная проблема – это незнание всех размерных параметров, необходимых для описания процесса. И вот тут часто сталкиваемся с тем, что трудно получить точные значения всех параметров. Если из-за этого расчетные и экспериментальные характеристики будут неидентичны, то, не разобравшись в причинах расхождения, мы не можем отнести этот случай к IV уровню адекватности.

Однако выход можно найти приравниванием выражения для теоретических и экспериментальных характеристик и решением обратной задачи для коэффициентов, а с их помощью определить уточненные значения размерных параметров.

Такой подход может дать полезные результаты, но он совсем не исследован. Для многопараметрических задач возможны ситуации, когда система алгебраических уравнений для коэффициентов неразрешима или имеет не единственное решение. В таких случаях предложенным приемом нельзя будет воспользоваться, но для малопараметрических задач его можно применить.

Создание адекватных моделей может стать эффективным направлением в развитии науки о горении. Наиболее благоприятной для этого ситуацией является та, когда и теоретическая, и экспери-

ментальная модель создаются одновременно в одном творческом коллективе.

Мержанов А.Г. [85] напоминает малоизвестную историю о резкой, но по своей сути справедливой критике Д.А. Франк-Каменецким [86] теории теплового взрыва Н.Н. Семенова [87], из которой, как принято считать, «выросла» современная теория горения. К концу 20-х годов XX столетия уже понимали, что известные из эксперимента критические условия самовоспламенения газовой смеси в сосуде могут иметь тепловую природу. Они обусловлены конкуренцией между скоростью тепловыделения при протекании реакции (теплоприходом) и скоростью теплоотдачи в окружающую среду (теплоотводом). Такие процессы Н.Н. Семенов назвал тепловым взрывом. Понимая это, он легко получил выражение для критических условий теплового взрыва, сделав два допущения:

1) реакция имеет нулевой порядок (т. е. не учитывается уменьшение концентрации исходного вещества в ходе реакции);

2) температура во всех точках реакционного объема одинакова, т. е. температура усредняется по объему и в выражении для теплоотвода появляется неопределенная величина – эффективный коэффициент теплоотдачи.

Франк-Каменецкий Д.А., решая такую же задачу, поступил более корректно. Он, используя уравнение теплопроводности и граничные условия 1-го рода, учел распределение температур в объеме сосуда при постоянной температуре на его поверхности. Таким образом, вместо неопределенного эффективного коэффициента теплоотдачи в задаче появилась величина с четким физическим смыслом – коэффициент теплопроводности.

В результате стало ясно, что теория Д.А. Франк-Каменецкого позволяет предвычислять критические условия возникновения теплового взрыва газа в сосуде (IV уровень адекватности), а теория Н.Н. Семенова не может из-за неопределенности (III уровень). В ходе критики было забыто, что теория Н.Н. Семенова дала очень много для понимания механизма возникновения теплового взрыва (количественно правильный ход зависимости критической температуры от размеров сосуда и давления газовой смеси, малая величина предвзрывного разогрева, разложения аррениусовской экспоненты). Всем этим воспользовался



Д.А. Франк-Каменецкий, когда разрабатывал свою теоретическую модель.

В химических реакторах протекают сложные физико-химические процессы, которые в общем случае характеризуются существенной нелинейностью, нестационарностью, сочетанием большого числа факторов: химическими и фазовыми превращениями, переносом тепла и массы и т. д. Соответственно теория химических реакторов содержит значительное число математических моделей изучаемых процессов [13, 66], что является основой для широкого использования современных методов вычислительного эксперимента [62].

Вычислительный эксперимент (ВЭ) – эффективное средство современного математического моделирования [78]. В последовательности: ВЭ → Модель → Алгоритм → Программа → ВЭ важное место занимает уже не столько разработка вычислительного метода и его реализация на ЭВМ [28], сколько планирование серии расчетов с четко определенной целью. Формулировка этой цели в значительной степени зависит от уровня адекватности рассматриваемой теоретической модели и уровня физико-химического понимания исследуемого процесса. В соответствии с классификацией, предложенной А.Г. Мержановым [81], могут быть выделены следующие типы адекватности моделей:

- базовые математические модели, качественно отражающие ограниченную совокупность наиболее принципиальных свойств определенного класса процессов;
- математические модели, отражающие основные характерные зависимости при варьировании параметров, имеющих реальный физико-химический смысл;
- количественное описание некоторых экспериментально наблюдаемых зависимостей;
- детальная математическая модель, позволяющая количественно описывать с заданной степенью адекватности все экспериментально наблюдаемые закономерности.

Вся практика теоретических и экспериментальных исследований химико-технологических процессов показывает, что для описания одного и того же явления могут использоваться различные математические модели, адекватность которых может быть разной. Под физико-химической адекватностью модели понимается ее принци-

пиальная возможность качественного описания того или иного экспериментально наблюдаемого параметра процесса. Математическая адекватность означает количественное описание в соответствии с заданным критерием определенного набора экспериментальных данных. Базовые модели теории горения отражают определенный уровень детализации физико-химического описания рассматриваемого класса процессов. Между базовой моделью и количественной моделью конкретного процесса зачастую строятся еще несколько моделей, различной степени адекватности. Промежуточные модели с возрастающей степенью детализации описывают выделенные параметрические зависимости и количественные характеристики изучаемого явления.

Важной составной частью ВЭ является параметрический анализ рассматриваемой математической модели или серии таких моделей [16, 70]. В простейшем случае в результате параметрического анализа строятся зависимости решений модели от входящих в нее параметров. В пространстве параметров выделяются области множественности стационарных состояний и их устойчивости, строятся параметрические и фазовые портреты и т. д. Параметрический анализ предшествует задачам оптимального управления процессом и далее разработке систем стабилизации заданного режима. Одна из основных целей ВЭ состоит в понимании особенностей влияния различных факторов на характеристики рассматриваемого процесса и их соотнесении с аналогичными зависимостями в реальном эксперименте.

В качестве примеров рассмотрим серию базовых моделей теории горения. Простейшей такой моделью считается модель Зельдовича–Семенова – модель теплового взрыва:

$$\gamma \frac{dT}{d\tau} = \exp(T/(1 + \beta T)) - T/Se, \quad (4.21)$$

где T – безразмерная температура; τ – безразмерное время; γ , β , Se – безразмерные параметры. Модель (4.21) отвечает условиям идеального перемешивания и предположению об избытке топлива. Дифференциальное уравнение (4.21) нелинейно и может иметь три стационарных



состояния, два из которых (низкотемпературное и высокотемпературное) устойчивы, а среднее неустойчиво.

Если принимаются условия выгорания (процесс горения рассматривается как экзотермическая реакция первого порядка), то уравнение (4.21) дополняется уравнением материального баланса:

$$\gamma \frac{dT}{d\tau} = f(c)g(T) - T / Se, \quad (4.22)$$

$$\frac{dc}{d\tau} = f(c)g(T) - c / Da,$$

где c – безразмерная концентрация; $f(c)$ – кинетическая функция (для реакции первого порядка $f(c) = (1 - c)$; $g(T) = \exp(T / (1 + bT))$); Da – безразмерный параметр, характеризующий интенсивность массообмена. Классическая модель Зельдовича–Семенова (4.22) допускает не только множественность стационарных состояний, но и автоколебания. За счет увеличения числа степеней свободы (в (4.22) две фазовых переменных) появляется возможность достаточно сложного динамического поведения. Численному и качественному анализу модели (4.22) посвящено значительное число работ. Принципиальное ограничение этой модели состоит в невозможности описать более сложные динамические режимы (детерминированный хаос). Для этого необходимо расширять фазовое пространство системы (4.22).

Предположение о многостадийности процесса горения приводит к необходимости модификации модели (4.22):

$$\gamma \frac{dT}{d\tau} = r(T, c) - T / Se, \quad (4.23)$$

$$\frac{dc}{d\tau} = \sum_{i=1}^m \gamma_i r_i(T, c) - c / Da, \quad (4.24)$$

где $r(T, c)$ – функция тепловыделения; c – вектор концентраций; γ_i – стехиометрический вектор i -й стадии сложной реакции; r_i – скорость i -й стадии. Сочетание в модели тепловой (4.23) и кинетиче-

ской (4.24) подсистемы приводит к большому разнообразию динамических свойств системы в целом. В том случае, когда кинетическая подсистема нелинейна по x , взаимодействие кинетических и тепловых нелинейных факторов существенно усложняет наблюдаемую нестационарную картину.

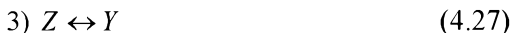
Для изотермических систем ($T = \text{const}$) кинетическая подсистема (4.24) сама по себе может проявлять свойства триггера (множественность стационарных состояний) и осциллятора (автоколебания). Приведем простейшие базовые модели кинетических триггеров и осцилляторов [70]. Если допускается возможность автокаталитических стадий, то простейшим *автокаталитическим триггером* является схема превращений:



Схеме (4.25) отвечает кинетическая модель

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2, \quad (4.26)$$

В рассматриваемом случае приняты обозначения: $z = 1 - x$, x – безразмерные концентрации веществ Z , X соответственно; k_i – константы скоростей реакций. Модель (4.26) нелинейна, и она может иметь три стационарных состояния, т. е. обладает триггерными свойствами. При дополнении к схеме (4.25) так называемой буферной стадии



получаем автокаталитический осциллятор:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2, \\ \frac{dy}{d\tau} &= k_3 z - k_{-3} y, \end{aligned} \quad (4.28)$$

где $z = 1 - x - y$. Система (4.28) имеет фазовое пространство размерности два и может описывать незатухающие во времени колебания,



т. е. имеет свойства осциллятора. При определенном наборе параметров k_i (4.28) имеет единственное и неустойчивое стационарное состояние, что гарантирует наличие у нее предельного цикла.

Уравнения химической кинетики совместно с уравнением теплового баланса (4.23) могут описывать достаточно сложное динамическое поведение процессов горения. Необходимость интерпретации пространственных структур приводит к следующей базовой модели распространения пламени:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial \lambda^2} + \Delta HR(T, c) + \alpha(T_0 - T), \quad (4.29)$$

где τ – безразмерное время; λ , α , T_0 – безразмерные параметры, характеризующие интенсивность процессов теплопроводности и теплообмена с окружающей средой; ΔH – изменение энтальпии; $R(T, c)$ – скорость реакции.

При исследовании базовой модели (4.29) с учетом сложной кинетики возникает модель типа «реакция + диффузия»:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial \lambda^2} + \Delta HR(T, c) + \alpha(T_0 - T), \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial \lambda^2} + F(T, c), \quad (4.31)$$

где R – скорость экзотермической реакции; D – коэффициент диффузии реагентов; c – вектор концентраций; $F(T, c)$ – кинетическая функция, отвечающая заданной схеме превращений; ΔH – изменение энтальпии реакции.

Если пространственных переменных не одна, а две или в общем случае три, то уравнение (4.30) может быть записано в виде

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \text{div}(\lambda(T) \text{grad} T) + \Delta HR(T, c). \quad (4.32)$$

Для распределенных моделей (4.30) – (4.32) должны быть заданы начальные и краевые условия, адекватно отражающие основные пред-

положения о геометрии процесса и условиях тепло- и массообмена с окружением (входные и граничные условия). Задача описания краевых условий также принципиально важна.

В качестве примера использования базовых моделей типа (4.32) приведем расчеты спиновых режимов при твердопламенном горении [84]. Заметим, что только после того, как стало понятно, что горение может проходить в спиновом режиме, был обнаружен спиновый режим горения всем хорошо известной бенгальской свечи. Однако, к сожалению, до сих пор нет возможности сравнения численных расчетов и экспериментальных данных, так как условия имеющихся наблюдений этого интересного явления не соответствуют основным предположениям, заложенным в математическую модель.

Стремление построить детальную модель, отражающую большое разнообразие свойств реальной системы, как правило, натывается на серьезные технические, а может быть и принципиальные трудности. Например, известно, что для популярной осциллирующей химической реакции Белоусова–Жаботинского, несмотря на огромное число посвященных ей работ, так и не построена единая детальная кинетическая модель, количественно описывающая все многообразие ее нелинейных и динамических свойств. Как часто бывает, все разнообразие свойств конкретной системы не удается учесть в рамках одной математической модели.

Классическим примером сложности построения детальной модели четвертого уровня адекватности является хорошо известная реакция газофазного окисления водорода [72]. Для механизма этой реакции, насчитывающего более 30 стадий, кинетические параметры многих элементарных реакций в этой системе известны с точностью до 100 %. Для узких областей параметров (температур и давлений) удастся построить лишь частные кинетические модели четвертого уровня адекватности. Скорее всего, это отражает общую ситуацию: для широких областей параметров и условий проведения эксперимента, варьируемых в широких пределах, задача построения детальной модели становится трудноосуществимой. Примерно такая же ситуация имеет место и для горения сложных смесей углеводородов, в том числе природного газа. Кинетические модели таких процессов насчитывают сотни реакций и десятки реагентов. Приходится признать, что идеальной детальной моделью сложной системы является сама эта система.



Совокупность существующих базовых моделей теории горения и химической кинетики отражает, с одной стороны, степень понимания всего многообразия физико-химических свойств процессов горения, а с другой – степень развития теоретических представлений в этой области науки. Путь от теории к практике может быть успешно пройден при использовании в качестве ступенек базовых, упрощенных, детальных моделей и моделей, которые строятся с целью управления конкретными процессами. Модель настолько адекватна, насколько адекватно наше понимание того или иного физико-химического процесса.

Таким образом, концепция вычислительного эксперимента в теории химических реакторов включает решение следующих задач:

- определение уровня адекватности теоретической модели и формулировка цели ВЭ;
- качественный и численный анализ выделенной математической модели или серии моделей;
- разработка вычислительных алгоритмов поиска решений математической модели, их визуализация и информационное обеспечение;
- параметрический анализ рассматриваемой модели или системы моделей;
- решение задач оптимального управления и конструирования оптимальных регуляторов.

4.2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ – ПРЕДЕЛЫ ТЕХНОЛОГИЙ

Важной составной частью математического моделирования является программа оптимизации. При общей постановке этой программы должно быть найдено большое число оптимальных параметров процесса: температура, давление, состав реакционной смеси, скорость ее подачи, длительность отдельных этапов процесса и т. п. В некоторых случаях возникает проблема оптимального управления – определения оптимальных режимов изменения соответствующих управляющих параметров реактора. Опыт решения большого числа задач показывает [20, 21, 23], что оптимизацию химико-технологических процессов целесообразно проводить в два этапа. Первый этап – тео-

рети́ческая оптимизация, которая осуществляется на основе кинетической модели с последующим выбором технологической схемы реактора, позволяющей наилучшим образом приблизиться к теоретическому оптимальному режиму. Второй – собственно оптимизация процесса или **расчет оптимального управления** для выбранного типа реактора.

Развитию математических методов оптимизации процессов и аппаратов химической технологии посвящено немало работ [41–49, 52, 54–58]. Широк спектр решаемых оптимальных задач, а также и набор применяемых методов. Это и классические вариационные методы, динамическое программирование, принцип максимума Л.С. Понтрягина [88], методы, основанные на достаточных условиях оптимальности, богатый арсенал методов и алгоритмов нелинейного программирования и т. д. Основная направленность используемых подходов имеет вычислительный характер. Как правило, реализация того или иного метода ограничивается задачей построения эффективного численного алгоритма поиска оптимального управления. Однако в ряде подходов удается проводить предварительное качественное исследование оптимальных решений. Знание структуры оптимального управления, несомненно, полезно и с вычислительной точки зрения.

Далее на основе принципа максимума Л.С. Понтрягина [88] проведен качественный анализ оптимального температурного профиля для типовых в химической кинетике схем превращений – двух последовательных реакций, двух параллельных реакций, циклической схемы. Математическая модель отвечает режиму идеального вытеснения. Для кинетических зависимостей общего вида показан характер изменения оптимальной температуры (для первых двух схем реакций) и получены некоторые априорные оценки.

Постановка задачи оптимизации включает три основные части:

- 1) **математическая модель**, в которой выделены управляющие параметры, определены исходные данные и области определения решений модели;
- 2) **ограничения**, накладываемые как на фазовые переменные, так и на свободные параметры и управления;
- 3) **критерий оптимальности**, который дает количественную характеристику при выборе предпочтительного варианта.



Проиллюстрируем постановку оптимальной задачи для проблемы теоретической оптимизации реактора идеального вытеснения. Запишем соответствующую математическую модель в виде

$$\frac{dc}{d\tau} = f(x, T), \quad 0 \leq \tau \leq \tau_{k1}, \quad (4.33)$$

$$c(0) = c^0,$$

где $T = T(\tau)$ – температурный профиль, который выступает в качестве управления; τ – время контакта в реакторе. Ограничения на управление имеют характер неравенств:

$$T_* \leq T(\tau) \leq T^*, \quad (4.34)$$

где T_* , T^* – нижняя и верхняя допустимые температуры соответственно, которые задаются из технологических соображений; функция $T(\tau)$ предполагается кусочно-непрерывной на заданном отрезке $[0, \tau_k]$. В качестве критерия могут выступать три типа требований:

1) требование максимизации выхода целевого продукта (c_1) – критерий терминального управления (управления конечным состоянием):

$$\max c_1(\tau_k); \quad (4.35)$$

2) интегральный критерий:

$$\max \int_0^{\tau_k} c_1(\tau) d\tau; \quad (4.36)$$

3) оптимальное быстродействие:

$$\min \tau_k : c(0) = c^0, \quad c(\tau_k) = c^k. \quad (4.37)$$

Формально все три критерия (4.35)–(4.37) с точностью до замены переменных эквивалентны, однако они различны по содержательной части при постановке оптимальной задачи и часто имеют свою специфику в методах решения.

Оптимальный температурный режим $T_{\text{опт}}(\tau)$, определенный в задачах (4.33)–(4.35), дает результат теоретической оптимизации химического реактора на кинетическом уровне вне зависимости от способа его реализации для конкретного типа реактора и технологии более высокого уровня. Этот оптимальный режим позволяет оценить предельные возможности оптимизации технологии. При осуществлении процесса в реальном аппарате технологические показатели выхода полезного продукта могут быть ниже полученных характеристик на этапе теоретической оптимизации. Последние могут служить некоторой оценкой качества той или иной выбранной технологии.

Например, если процесс реализуется в неизотермическом реакторе, то система (4.33) должна быть дополнена уравнением теплового баланса:

$$\frac{dT}{d\tau} = g(c, T) + \alpha(T_x - T), \quad (4.38)$$

здесь g – функция тепловыделения.

Для модели (4.33)–(4.38) также может быть поставлена оптимальная задача управления, например температурой холодильника $T_x(\tau)$. Опыт теоретической оптимизации здесь может быть использован следующим образом. Зная $T_{\text{опт}}(\tau)$ как решение теоретической оптимизации, можно подставить эту функцию в уравнение (4.38) и получить то значение $T_x(\tau)$, которое может обеспечить необходимый температурный профиль в реакторе:

$$T_x(\tau) = T_{\text{опт}}(\tau) + \frac{1}{\alpha} \frac{dT_{\text{опт}}}{d\tau} - \frac{1}{\alpha} g(x_{\text{опт}}(\tau), T_{\text{опт}}(\tau)), \quad (4.39)$$

где $x_{\text{опт}}(\tau)$ есть решение модели (4.33) при $T = T_{\text{опт}}(\tau)$. К сожалению, не всегда удастся найти такое простое решение, так как $T_x(\tau)$, определяемое из уравнения (4.39), как правило, не удовлетворяет ограничениям, накладываемым на T_x . При этом приходится искать оптимальный режим управления реактора на основе универсальной процедуры принципа максимума. Однако и здесь уравнение (4.39) может дать до-



статочны хорошие приближения для процесса поиска оптимального режима уравнения $T_x(\tau)$.

Таким образом, решение задачи поиска оптимальной температуры на кинетическом уровне позволяет дать для конкретной технологии ее показатели по выходу целевого продукта. Оптимизация технологических полей в конкретном реакторе – трудная и важная задача.

4.3. ОПТИМАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ

Многие технологические процессы характеризуются распределенностью своих характеристик в пространстве. В этом случае при решении задачи оптимального управления режимами осуществления этих процессов возникает проблема оптимального управления технологическими полями. Как правило, одним из важных управляющих факторов является температурное поле, которое непосредственно связано с концентрационными полями. Именно концентрационные поля в конечном счете определяют качество и производительность процесса. Поэтому в общей постановке температурные и концентрационные поля связаны между собой и при их оптимизации необходимо учитывать эту взаимосвязь температуры и концентрации в химически активной технологической среде. В некоторых частных случаях можно оптимизацию технологических полей проводить последовательно. Например, для каталитических процессов с медленно падающей активностью катализатора (процессы со старением катализатора) сначала проводят теоретическую оптимизацию, т. е. находят распределение температуры, при которой достигает максимума общий выход целевого продукта. Так, для математической модели процесса со старением катализатора (изменением активности во времени), реализуемого в реакторе идеально-го вытеснения (4.19),

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{c}}{\partial l} &= f(c, a, T(l, t)), \quad 0 \leq l \leq l_k, \\ \frac{\partial a}{\partial t} &= g(c, a, T(l, t)), \quad 0 \leq t \leq t_k,\end{aligned}\tag{4.40}$$

где $T(l, t)$ – тепловое поле, которое принимается в качестве управляющего воздействия. Оптимальное управление ищется из условия максимума критерия

$$J = \int_0^{t_k} c_{\text{ц}}(l_k, t) dt, \quad (4.41)$$

где $c_{\text{ц}}$ – концентрация целевого продукта. Оптимальная задача (4.40), (4.41), дополненная соответствующими ограничениями на управление, а также начальными ($t = 0$) и входными ($l = 0$) условиями, дает один из примеров постановки задачи оптимизации технологических полей. Как видно, она приводит к системам с распределенными параметрами и для своего решения требует применения адекватных математических методов [5, 17, 19, 51].

Важным классом задач оптимизации технологических полей является задача управления граничными условиями для математических моделей тепло- и массопереноса. Примером может служить следующая задача оптимального управления тепловыми и концентрационными полями в химической системе [17]. В качестве модели рассматривается задача тепло- и массопереноса с химическими реакциями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} + f(c, T), \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} + g(c, T), \end{aligned} \quad (4.42)$$

где D , λ – коэффициенты диффузии и теплопроводимости соответственно; f , g – функции источников, отвечающие заданной кинетике процесса и его тепловому разогреву. Для системы (4.30) должны быть заданы начальные:

$$t = 0: c = c_0(l), \quad T = T_0(l) \quad (4.43)$$



и краевые условия:

$$\begin{aligned}l = 0: \quad \frac{\partial c}{\partial l} &= \alpha(c^0 - c), \\ \frac{\partial T}{\partial l} &= \beta(T^0 - T),\end{aligned}\tag{4.44}$$

где c^0 , T^0 – внешняя концентрация и температура; α , β – коэффициенты теплообмена на границе образца. Условие (4.32), следует дополнить краевыми условиями, например при $l = l_k$. важно подчеркнуть, что в (4.32) c^0 , T^0 могут быть управляемыми параметрами и, более того, управлениями, т. е.

$$c^0 = c^0(t), \quad T^0 = T^0(t).\tag{4.45}$$

Для управлений (4.45) должны быть определены ограничения и составляющий критерий оптимальности. Например, при заданной входной концентрации $c^0(t)$ температура $T^0(t)$ оптимальна, если достигает максимума критерий типа (4.41). В модели (4.42) сопряжение тепловых $T(l, t)$ и концентрационных $c(t, l)$ полей осуществляется через функции источников $f(c, T)$, $g(c, T)$, которые зависят от деталей кинетики процесса и характера ее температурных характеристик. Поэтому для задач (4.40) и (4.42) принципиальным является знание кинетических особенностей взаимных превращений компонентов и теплофизических характеристик объекта, тепловые и концентрационные поля в которых необходимо оптимизировать.

Математическое моделирование тепловых и технологических полей сопряжено со значительными техническими трудностями – это и задание зачастую сложных начальных и краевых условий, и триангуляция трехмерных объемов с реальной геометрией, и визуализация 3D-результатов расчетов и т. д. [35, 64, 65]. Проблема тем более усложняется, если возникает необходимость моделирования нестационарных, а тем более неустойчивых процессов и полей [18, 76].

Одним из возможных подходов является совмещение экспериментальных методов мониторинга тепловых и технологических полей с методами компьютерного моделирования нестационарных и нелинейных процессов тепло- и массопереноса в нелинейных химически ак-

тивных средах. Сочетание в одном компьютерно-измерительном комплексе функций моделирования и мониторинга позволяет существенно повысить эффективность моделирования и снизить затраты на прецизионное измерение тепловых и технологических полей. При этом возникают задачи оптимального размещения датчиков в измеряемом объеме, а также выявление наиболее информативных и критических точек тепловых и технологических полей.

В качестве реализации идеи создания совмещенной системы моделирования и мониторинга тепловых и технологических полей рассмотрим задачу расчета нестационарных тепловых и концентрационных полей в трубчатом реакторе с каталитическими стенками [82]. При определенном сочетании теплофизических и кинетических параметров в системе возникает неустойчивость – тепловые и концентрационные поля характеризуются осцилляциями, что с технологической точки зрения может быть опасным режимом. Тепловая нестационарность приводит к необходимости рассмотрения двухтемпературной модели проточного реактора:

уравнения материального и теплового баланса в объеме:

$$V \left(\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial l} \right) = D \Delta c + S \sum_i \gamma_i^{\Gamma} r_i(\mathbf{c}, \mathbf{x}, T), \quad (4.46)$$

$$\rho C_p V \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial l} \right) = D_T \Delta T + \sum_i \Delta H_i r_i(\mathbf{c}, \mathbf{x}, T) + \alpha S (T_K - T), \quad (4.47)$$

и для каталитической поверхности:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_x \Delta x + \sum_i \gamma_i r_i(\mathbf{c}, \mathbf{x}, T_K), \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} \rho_K C_{pK} \frac{\partial T_K}{\partial t} = \\ = D_{T_K} \Delta T_K + \sum_i \Delta H_i r_i(\mathbf{c}, \mathbf{x}, T_K) + \alpha (T - T_K) + \beta (T_X - T_K), \end{aligned} \quad (4.49)$$

где \mathbf{c} , \mathbf{x} – векторы концентраций реагентов в газовой фазе и степень покрытия адсорбированных веществ на поверхности катализатора соответственно; T , T_K , T_X – температура газа, катализатора и холодильника; S , V , u – площадь поверхности катализатора, объем и скорость

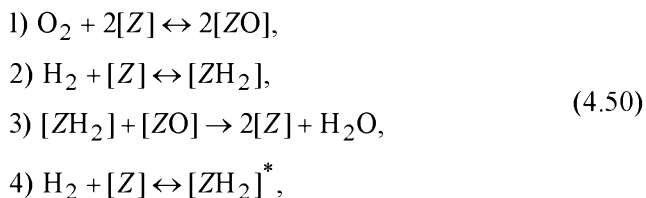


потока в реакторе соответственно; ρ , ρ_k , C_p , C_{pk} – плотности и теплоемкости реагентов в объеме реактора и его каталитической стенки соответственно; γ_i , γ_i^r – стехиометрические векторы для реагентов на поверхности и в объеме; T_x – температура окружающей среды (холодильника); ΔH_i , r_i – тепловой эффект и скорость i -й реакции; α , β – коэффициенты теплопередачи; t – время; l – текущая длина трубчатого реактора; D , D_k , D_T , D_{T_k} – коэффициенты диффузии и теплопередачи соответственно; Δ – оператор Лапласа.

Изменение концентраций реагентов и температуры обусловлено лишь взаимодействием газовой фазы с каталитической поверхностью. Кроме того, предполагается, что реакция идет без существенного изменения объема, так что $u = \text{const}$. Нестационарность и неизотермичность каталитической поверхности (4.48), (4.49) индуцирует нестационарность и неизотермичность газовой фазы (4.46), (4.47). Если каталитическая подсистема (4.49) допускает несколько стационарных состояний или, более того, автоколебания [70, 82], то поведение системы в целом может иметь достаточно сложный характер, так как само уже взаимодействие «газ–твёрдое» нелинейно. Сочетание кинетической и тепловой нелинейности может привести к сложной динамике тепловых и концентрационных полей.

При конкретной реализации система уравнений (4.46)–(4.49) должна быть дополнена соответствующими начальными и краевыми условиями.

Не стремясь к максимальной общности, в качестве примера рассмотрим математическую модель трубчатого реактора идеального вытеснения с каталитическими стенками, на которых идет реакция образования воды при окислении водорода в соответствии с механизмом Лэнгмюра–Хиншельвуда:



где $[Z]$ – катализатор; $[ZH_2]$, $[ZO]$ – промежуточные вещества (интермедиаты) на поверхности катализатора; $[ZH_2]^*$ – вторая форма адсорбированного водорода. В механизме (4.50) буферная стадия 4 отражает возможность обмена поверхности и объема катализатора. Совместно с нелинейностью стадий 1–3 буферная стадия дает возможность описания наблюдаемых в эксперименте осцилляции скорости каталитических реакций окисления, например, на Pt(101).

Для режима идеального вытеснения схеме (4.50) отвечает несколько упрощенная модель типа (4.46)–(4.49) в безразмерном виде:

для газовой фазы

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_1}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial l} &= -\varepsilon \eta_1, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} + u \frac{\partial c_2}{\partial l} &= -\varepsilon (r_2 + r_4), \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} + u \frac{\partial c_3}{\partial l} &= \varepsilon r_3, \\ \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial l} &= \alpha (T_k - T);\end{aligned}\tag{4.51}$$

для каталитической поверхности

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_k}{\partial t} &= \sum_i H_i r_i + \alpha_k (T - T_k) + \beta_k (T_x - T_k), \\ \frac{\partial x_1}{\partial t} &= 2r_1 - r_3, \\ \frac{\partial x_2}{\partial t} &= r_2 - r_3, \\ \frac{\partial x_3}{\partial t} &= r_4,\end{aligned}\tag{4.52}$$



где

$$\begin{aligned}r_1 &= k_1(T_k)c_1z^2 - k_{-1}(T_k)x_1^2, \\r_2 &= k_2(T_k)c_2z - k_{-2}(T_k)x_2, \\r_3 &= k_3(T_k)x_1x_2, \\r_4 &= k_4(T_k)c_2z - k_{-4}(T_k)x_3, \\z &= 1 - x_1 - x_2 - x_3,\end{aligned}\tag{4.53}$$

$$\varepsilon = \frac{S}{V}, \quad \alpha^* = \frac{\alpha}{\rho c_p}, \quad \alpha_k = \frac{\alpha}{\rho_k c_{pk}}, \quad \beta_k = \frac{\beta}{\rho_k c_{pk}}, \quad h_s = \frac{\Delta H_s}{\rho_k c_{pk}},$$

x_1, x_2, x_3 – степени покрытия поверхности катализатора интермедиами $[ZO], [ZH_2], [ZH_2]^*$ соответственно; z – доля свободной поверхности катализатора; c_1, c_2, c_3 – безразмерные концентрации веществ в газовой фазе O_2, H_2, H_2O ; k_i – константы скоростей стадий (4.50).

Система (4.51)–(4.53) должна быть дополнена начальными и входными условиями:

$$\begin{aligned}t = 0: \quad x_i &= x_i^0(l), \quad c_i = c_i^0(l), \quad i = 1, 2, 3, \\T_k &= T_k^0(l), \quad T = T^0(l), \quad 0 \leq l \leq l_k,\end{aligned}\tag{4.54}$$

$$\lambda = 0: \quad c_i = c_{iBX}(t), \quad T = T_{BX}(t), \quad 0 \leq t \leq t_k,\tag{4.55}$$

где $x_i^0, T_k^0, T^0, c_i^0, c_{iBX}, T_{BX}$ – заданные функции своих аргументов; l_k, t_k – заданные значения длины реактора и времени его работы.

Известно [70, 82], что при постоянных T_k, c_1, c_2 кинетическая подсистема (4.52) допускает множественность стационарных состояний и автоколебания. Это означает, что динамика системы в целом зависит от начальных данных (4.54) и условий на входе (4.55). При фикс-

сированных внешних условиях скорость каталитической реакции в стационарном режиме будет зависеть от области устойчивого стационарного состояния. Если в кинетической подсистеме существуют автоколебания (единственное стационарное состояние неустойчиво), то они в системе при определенном соотношении теплофизических параметров могут индуцировать неустойчивость режимов работы реактора.

Расчеты (4.51)–(4.55) проводились при значениях параметров, обеспечивающих автоколебания скорости каталитической реакции в кинетической области: $k_1 = 2.5$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 0.1$, $k_3 = 10$, $k_4 = 0.0675$, $k_{-4} = 0.022$, $\varepsilon = 0.1$, $u = 0.1$, $T_x = 500$. При этом в реакторе процесс осуществляется в автоволновом режиме. Пульсации профилей температуры и концентраций реагентов по времени и по длине реактора существенно зависят от тепловой инерционности системы «газ–твёрдое».

Результаты расчетов динамики реактора, работающего в режиме осцилляций, показывают, что соответствующие профили температур и концентраций периодически меняются так, что по длине реактора бегут тепловые и концентрационные волны. Кинетическая нестационарность приводит к нестабильности температуры стенок реактора, что, в свою очередь, определяет изменение во времени профилей концентраций и температуры в газовой фазе. Варьирование скорости потока в газовой фазе существенно влияет на критические условия возникновения и исчезновения пульсаций скорости реакции на каталитической поверхности реактора. Амплитуда и период колебаний профиля скорости каталитической реакции в значительной степени определяются кинетическими параметрами, а характер изменения тепловых и концентрационных полей и условия их пульсаций – соответствующими теплофизическими характеристиками системы «газ–твёрдое» и условиями протока. Нестационарность каталитической реакции индуцирует нестационарность и в газовой фазе. И наоборот, условия организации потока в трубчатом реакторе существенно влияют на стабильность режима работы его каталитических стенок. Это взаимовлияние в системе «газ–твёрдое» носит нелинейный характер и при определенном сочетании термокинетических и физико-химических параметров может приводить к нестабильности работы трубчатого реактора с каталитическими стенками.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 4

1. *Боресков Г. К.* Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов / Г. К. Боресков, М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1967. – Т. 1, № 1. – С. 5–15.
2. *Слинько М. Г.* Математическое моделирование нестационарных каталитических процессов / М. Г. Слинько // Химическая промышленность. – 2000. – № 2. – С. 3–10.
3. *Слинько М. Г.* Моделирование химических реакторов / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Наука, 1968. – 98 с.
4. *Слинько М. Г.* Пленарные лекции конференций по химическим реакторам : «Химреактор-1» – «Химреактор-13» / М. Г. Слинько. – Новосибирск : ИТ катализа, 1996. – 180 с.
5. Оптимизация процессов с изменяющейся активностью катализатора / М. Г. Слинько, В. И. Быков, Г. С. Яблонский, Ю. И. Кузнецов, Ю. Ш. Матрос, А. В. Федотов // Проблемы кибернетики. – Москва, 1973. – Вып. 27. – С. 153–178.
6. *Слинько М. Г.* Методы оптимизации каталитических процессов и реакторов / М. Г. Слинько, Г. М. Островский // Химическая промышленность. – 1962. – Т. 3, № 1. – С. 20–25.
7. *Слинько М. Г.* Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов / М. Г. Слинько. – Новосибирск : ИК СО РАН, 2004. – 488 с.
8. *Бояринов А. И.* Методы оптимизации в химической технологии / А. И. Бояринов, В. В. Кафаров. – Москва : Химия, 1975. – 576 с.
9. *Кафаров В. В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. – Москва : Химия, 1976. – 464 с.
10. *Кафаров В. В.* Системный анализ процессов химической технологии. Кн. 1. Основы стратегии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов. – Москва : Наука, 1976. – 500 с.
11. *Кафаров В. В.* Математические основы автоматизированного проектирования химических производств : методология проектирования и теория разработки оптимальных технологических схем / В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин, В. Л. Перов. – Москва : Химия, 1979. – 320 с.
12. *Кафаров В. В.* Принципы математического моделирования химико-технологических систем : введение в системотехнику химических производств / В. В. Кафаров, В. Л. Перов, В. П. Мешалкин. – Москва : Химия, 1974. – 343 с.
13. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах / Р. Арис. – Ленинград : Химия, 1976. – 328 с.
14. *Арис Р.* Оптимальное проектирование химических реакторов / Р. Арис. – Москва : Иностранная литература, 1963. – 238 с.

15. Балакирев В. С. Оптимальное управление процессами химической технологии / В. С. Балакирев, В. М. Володин, А. М. Цирлин. – Москва : Химия, 1978. – 360 с.
16. Бесков В. С. Моделирование каталитических процессов и реакторов / В. С. Бесков, В. Флок. – Москва : Химия, 1991. – 256 с.
17. Бутковский А. Г. Теория оптимального управления системами с распределенными параметрами / А. Г. Бутковский. – Москва : Наука, 1965. – 380 с.
18. Быков В. И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / В. И. Быков. – Москва : URSS, 2014. – 328 с.
19. Быков В. И. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов / В. И. Быков, В. М. Журавлев. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 308 с.
20. Оптимизация промышленных каталитических процессов с изменяющейся активностью / В. И. Быков, А. В. Федотов, Ю. Ш. Матрос, Г. С. Яблонский, Ю. И. Кузнецов, М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1974. – Т. 8, № 3. – С. 378–386.
21. Быков В. И. Оптимизация реакторов с падающей активностью катализатора / В. И. Быков, А. В. Федотов. – Новосибирск : ИК СО АН СССР, 1983. – 198 с.
22. Быков В. И. Моделирование критических явлений в гетерогенных каталитических процессах / В. И. Быков, С. Б. Цыбенова, М. Г. Слинько // Доклады Академии наук. – 2001. – Т. 380, № 5. – С. 649–651.
23. Быков В. И. Периодическое управление температурой пиролиза в трубчатом реакторе / В. И. Быков, С. М. Ломакин, С. Б. Цыбенова, С. Д. Варфоломеев // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 470, № 5. – С. 540–544.
24. Волин Ю. М. Методы оптимального управления каталитическими процессами / Ю. М. Волин, Г. М. Островский // Автоматика и телемеханика. – 1964. – Т. 25, № 10. – С. 30–39.
25. Волин Ю. М. Модели и методы управления в гетерогенном катализе / Ю. М. Волин, Г. М. Островский, А. Ф. Финкельштейн // Автоматика и телемеханика. – 1972. – Т. 33, № 6. – С. 50–61.
26. Дидушинский Я. Основы проектирования каталитических реакторов / Я. Дидушинский. – Москва : Химия, 1972. – 376 с.
27. Иоффе И. И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. – Ленинград : Химия, 1972. – 476 с.
28. Гартман Т. Н. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов : учебное пособие / Т. Н. Гартман, Д. В. Клушин. – Москва : Академкнига, 2008. – 416 с.
29. Кирилов В. А. Реакторы с участием газа, жидкости и твердого неподвижного катализатора / В. А. Кирилов. – Новосибирск : Наука, 1997. – 484 с.



30. Кольцова Э. М. Методы синергетики в химии и химической технологии : учебное пособие для вузов / Э. М. Кольцова, Л. С. Гордеев. – Москва : Химия, 1999. – 256 с.
31. Кольцова Э. М. Численные методы решения уравнений математической физики и химии / Э. М. Кольцова, А. С. Скичко, А. В. Женса. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. – 224 с.
32. Малиновская О. А. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах / О. А. Малиновская, В. С. Бесков, М. Г. Слинько. – Новосибирск : Наука, 1975. – 266 с.
33. Математические методы в химической кинетике / под ред. В. И. Быкова. – Новосибирск : Наука, 1990. – 285 с.
34. Математические проблемы химической кинетики / под ред. К. И. Замараева, Г. С. Яблонского. – Новосибирск : Наука, 1989. – 333 с.
35. Математическое моделирование физических полей в алюминиевых электролизерах / под ред. В. И. Быкова, В. С. Злобина. – Красноярск : КГТУ, 2002. – 264 с.
36. Математическое моделирование химических реакторов / под ред. Г. И. Марчука. – Новосибирск : Наука, 1984. – 168 с.
37. Матрос Ю. Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах / Ю. Ш. Матрос. – Новосибирск : Наука, 1982. – 258 с.
38. Методы анализа нелинейных динамических моделей / М. Холодниок, А. Клич, М. Кубичек, М. Марек. – Москва : Мир, 1991. – 368 с.
39. Бочкарев В. В. Оптимизация химико-технологических процессов : учебное пособие / В. В. Бочкарев. – Москва : Юрайт, 2016. – 263 с.
40. Оран Э. Численное моделирование реагирующих потоков / Э. Оран, Дж. Борис. – Москва : Мир, 1990. – 660 с.
41. Островский Г. М. Оптимизация химико-технологических процессов / Г. М. Островский, Т. А. Бережинский. – Москва : Химия, 1984. – 240 с.
42. Островский Г. М. Алгоритмы оптимизации химико-технологических процессов / Г. М. Островский, Т. А. Бережинский, А. Р. Беляева. – Москва : Химия, 1978. – 296 с.
43. Островский Г. М. Методы оптимизации сложных химико-технологических схем / Г. М. Островский, Ю. М. Волин. – Москва : Химия, 1970. – 328 с.
44. Островский Г. М. Методы оптимизации химических реакторов / Г. М. Островский, Ю. М. Волин. – Москва : Химия, 1967. – 248 с.
45. Островский Г. М. Моделирование сложных химико-технологических схем / Г. М. Островский, Ю. М. Волин. – Москва : Химия, 1975. – 312 с.
46. Островский Г. М. Методы оптимизации сложных химико-технологических процессов / Г. М. Островский, М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1975. – Т. 9, № 6. – С. 676–680.

47. *Островский Г. М.* Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов / Г. М. Островский, Ю. С. Снаговский. – Москва : Химия, 1976. – 248 с.
48. *Островский Н. М.* Кинетика дезактивации катализаторов / Н. М. Островский. – Москва : Наука, 2001. – 334 с.
49. *Подвальный С. Л.* Моделирование промышленных процессов полимеризации / С. Л. Подвальный. – Москва : Химия, 1979. – 256 с.
50. Прямые и обратные задачи химической кинетики / под ред. В. И. Быкова. – Новосибирск : Наука, 1992. – 260 с.
51. *Рей У.* Методы управления технологическими процессами / У. Рей. – Москва : Мир, 1983. – 368 с.
52. *Снаговский Ю. С.* Моделирование гетерогенных каталитических процессов / Ю. С. Снаговский, Г. М. Островский. – Москва : Химия, 1978. – 248 с.
53. *Федотов А. В.* Оптимальные режимы управления каталитическими реакторами / А. В. Федотов, Ю. М. Волин // Теоретические основы химической технологии. – 1968. – Т. 2, № 1. – С. 21–29.
54. *Царева З. М.* Теоретические основы химической технологии / З. М. Царева, Е. И. Орлова. – Киев : Вища школа, 1986. – 272 с.
55. *Цирлин А. М.* Вариационные методы оптимизации управляемых объектов / А. М. Цирлин. – Москва : Энергия, 1976. – 448 с.
56. *Цирлин А. М.* Оптимальное управление технологическими процессами / А. М. Цирлин. – Москва : Энергоатомиздат, 1986. – 400 с.
57. *Цирлин А. М.* Оптимальные циклы и циклические режимы / А. М. Цирлин. – Москва : Энергоатомиздат, 1985. – 250 с.
58. *Цирлин А. М.* Вариационные методы оптимизации управляемых объектов / А. М. Цирлин, В. С. Балакирев, Е. Г. Дудников. – Москва : Энергия, 1976. – 350 с.
59. *Шеплев В. С.* Моделирование каталитических реакторов : учебное пособие / В. С. Шеплев. – Новосибирск : НГУ, 1987. – 81 с.
60. *Яблонский Г. С.* Кинетические модели каталитических реакций / Г. С. Яблонский, В. И. Быков, А. Н. Горбань. – Новосибирск : Наука, 1983. – 256 с.
61. *Яблонский Г. С.* Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа / Г. С. Яблонский, В. И. Быков, В. И. Елохин. – Новосибирск : Наука, 1984. – 223 с.
62. *Самарский А. А.* Математическое моделирование. Идеи. Методы. Примеры / А. А. Самарский, А. П. Михайлов. – Москва : Физматлит, 1997. – 320 с.
63. *Самарский А. А.* Математическое моделирование каталитических процессов и реакторов / А. А. Самарский, М. Г. Слинько // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1998. – № 10. – С. 1985–1994.
64. *Самарский А. А.* Вычислительная теплопередача / А. А. Самарский, П. Н. Вабишевич. – Москва : Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.



65. Самарский А. А. Математическое моделирование / А. А. Самарский, А. П. Михайлов. – Москва : Физматлит, 2002. – 320 с.
66. Kinetic models of catalytic reactions / G. S. Yablonskii, V. I. Bykov, A. N. Gorban, V. I. Elokhin. – Amsterdam ; New York : Elsevier, 1991. – 400 p.
67. Bykov V. I. Elimination methods in polynomial computer algebra / V. I. Bykov, A. M. Kytmanov, M. Z. Lazman. – Dordrecht ; Boston : Kluwer Academic Publishers, 1998. – 252 p.
68. Merzhanov A. G. On critical conditions for thermal explosion of a hot spot / A. G. Merzhanov // Combustion and Flame. – 1966. – Vol. 10, N 4. – P. 341–348.
69. Вольтер Б. В. Устойчивость режимов работы химических реакторов / Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников. – Москва : Химия, 1981. – 198 с.
70. Быков В. И. Нелинейные модели химической кинетики / В. И. Быков, С. Б. Цыбенова. – Москва : URSS, 2018. – 400 с.
71. Варнатц Ю. Горение : физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. – Москва : Физматлит, 2006. – 352 с.
72. Горбань А. Н. Обход равновесия : уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ / А. Н. Горбань. – Новосибирск : Наука, 1984. – 226 с.
73. Горбань А. Н. Очерки о химической релаксации / А. Н. Горбань, В. И. Быков, Г. С. Яблонский. – Новосибирск : Наука, 1986. – 320 с.
74. Горбань А. Н. Термодинамические равновесия и экстремумы : анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах / А. Н. Горбань, Б. М. Каганович, С. П. Филиппов. – Новосибирск : Наука, 2001. – 296 с.
75. Влияние теплотерь на структуру волны фильтрационного горения / Грачев В. В., Соловьев Р. В., Студеникин И. А., Линде А. В. // Доклады Академии наук СССР. – 2008. – Т. 423, № 4. – С. 488–492.
76. Динамика химических и биологических процессов / под ред. В. И. Быкова. – Новосибирск : Наука, 1989. – 269 с.
77. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. – Москва : Наука, 1980. – 478 с.
78. Малинецкий Г. Г. Математические основы синергетики хаос, структуры, вычислительный эксперимент / Г. Г. Малинецкий. – Москва : ЛКИ, 2007. – 312 с.
79. Шокин Ю. И. Вычислительный эксперимент в проблеме цунами / Ю. И. Шокин, Л. Б. Чубаров, А. Г. Марчук. – Новосибирск : Наука, 1989. – 168 с.
80. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов : Практическое руководство / В. А. Холоднов, В. П. Дьяко-

нов, Л. С. Кириянова, Е. Н. Иванова. – Санкт-Петербург : Профессионал, 2003. – 480 с.

81. Мержанов А. Г. Об адекватности экспериментальных и теоретических моделей процессов горения / А. Г. Мержанов, В. И. Быков // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 22–27.

82. Ивлева Т. П. Математическая модель спинового горения / Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский // Доклады Академии наук СССР. – 1978. – Т. 239, № 5. – С. 1086–1088.

83. Ивлева Т. П. О закономерностях спинового режима распространения фронта горения / Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва. – 1980. – Т. 16, № 2. – С. 3–10.

84. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. – Москва : Торус Пресс, 2007. – 336 с.

85. Мержанов А. Г. Нестационарные процессы горения / А. Г. Мержанов // Физическая химия : современные проблемы / под ред. Я. М. Колотыркина. – Москва : Химия, 1983. – С. 5–45.

86. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – Москва : Наука, 1987. – 502 с.

87. Семенов Н. Н. Современные проблемы кинетики разветвлено-химических реакций / Н. Н. Семенов // Журнал Русского физико-химического общества. – 1928. – Т. 60, вып. 6. – С. 533–537.

88. Математическая теория оптимальных процессов / Л. С. Понтрягин, В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Е. Ф. Мищенко. – 2-е изд. – Москва : Наука, 1969. – 320 с.

5. ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОФИЛИ ДЛЯ РЕАКТОРОВ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ АКТИВНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА

5.1. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКТОРОВ СО СВЕЖИМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Постановка и решение задачи теоретической оптимизации для химических реакторов без учета изменения активности катализатора приводят к системам с сосредоточенными параметрами. В настоящем разделе рассматриваются несколько типовых задач, отвечающих простым схемам превращений – последовательной, параллельной и циклической. Для этих схем на основе принципа максимума Л.С. Понтрягина [1] удастся провести достаточно простое качественное исследование структуры оптимального температурного режима. В зависимости от соотношения параметров можно получить некоторые априорные оценки оптимального управления. Полученные результаты могут быть полезны и при оптимизации более сложных процессов с учетом изменения активности в качестве начального приближения или верхней оценки эффективности производительности процесса.

5.1.1. Формулировка принципа максимума Л.С. Понтрягина

При изучении принципа максимума Л.С. Понтрягина важно обратить особое внимание на то, что формулируемые условия оптимальности являются лишь необходимыми: если оптимальное управление существует, то оно удовлетворяет этим условиям. В общем случае принципу максимума могут удовлетворять несколько допустимых управле-

ний. Задача выбора из них истинно оптимального должна решаться с привлечением достаточных условий оптимальности.

Сформулируем принцип максимума для задачи со свободным правым концом и фиксированным временем [1].

Пусть некоторый управляемый процесс описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений n -го порядка:

$$\dot{c}_i = f_i(c_1, \dots, c_n; u_i, \dots, u_r), \quad i = 1, \dots, n, \quad (5.1)$$

где $c_1, \dots, c_n = \mathbf{c}$ и $u_i, \dots, u_r = \mathbf{u}$ означают два вектора, функции f_i являются ограниченными, дифференцируемыми по c_i с ограниченными первыми частными производными и непрерывными по u_i на прямом произведении $c_1 U_1$, где c_1 , U_1 есть области в \mathbf{c} и \mathbf{u} -пространствах; n -мерный вектор \mathbf{c} представляет собой динамическое состояние процесса; r -мерный вектор \mathbf{u} – управляющее воздействие. Здесь и далее $\dot{c} = dc / dt$.

При начальных данных $c(0)$ задача состоит в том, чтобы найти такое $\mathbf{u}(t)$, что

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(t) \in U, \quad 0 \leq t \leq t_1, \\ \mathbf{u}(t) = \arg \min_0^{t_1} \int_0^{t_1} G(c(t), \mathbf{u}(t)) dt. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Здесь U – замкнутая область в U_1 . Если выполняется первое требование в (5.2), то $\mathbf{u}(t)$, как говорят, есть допустимое управление. Допустимая функция $\mathbf{u}(t)$, удовлетворяющая второму требованию в (5.2), называется оптимальным управлением.

Легко видеть, что требование минимума интеграла в (5.2) можно заменить требованием минимума значения суммы

$$S = \sum_{i=1}^n \alpha_i c_i(t_1). \quad (5.3)$$

Введем в рассмотрение переменный n -мерный вектор

$$\Psi(t) = (\psi_1(t), \dots, \psi_n(t)), \quad (5.4)$$



координаты которого удовлетворяют системе дифференциальных уравнений

$$\dot{\psi}_i = \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_j}{\partial c_i} \psi_j, \quad i = 1, \dots, n. \quad (5.5)$$

Рассмотрим в каждый момент времени t скалярное произведение вектора $\psi(t)$ на вектор скорости $\mathbf{c}(t)$, т. е. функцию

$$H(\mathbf{c}, \boldsymbol{\psi}, \mathbf{u}, t) = \sum_{j=1}^n \psi_j f_j(\mathbf{c}, \mathbf{u}, t). \quad (5.6)$$

Согласно принципу максимума, для того чтобы допустимое управление $\mathbf{u}(t)$, $t_0 \leq t \leq t_1$ доставляло сумме (5.3) минимальное значение, необходимо выполнение условий:

1) для каждого момента времени $t \in [t_0, t_1]$ функция $H(\mathbf{c}(t), \boldsymbol{\psi}(t), \mathbf{u}, t)$ переменного $\mathbf{u} \in U$ достигает в точке $\mathbf{u} = \mathbf{u}(t)$ максимума;

2) $\boldsymbol{\psi}(t_1) = (-\alpha_1, \dots, -\alpha_n) = \boldsymbol{\alpha}$.

Таким образом, оптимальное управление $\mathbf{u}(t)$ в каждый момент максимизирует скалярное произведение вектора $\boldsymbol{\psi}(t)$ на вектор скорости $\mathbf{c}(t)$, т. е. геометрически смысл принципа максимума состоит в том, что оптимальное управление в каждый момент максимально «разгоняет» процесс в некотором направлении, определяемом вектором $\boldsymbol{\psi}(t)$. В момент t_1 это управление параллельно вектору $\boldsymbol{\alpha}$ (условие трансверсальности). Такое свойство оптимального управления можно проиллюстрировать на следующем примере.

Допустим, что уравнения (5.1) имеют вид $\dot{c}_i = f_i(u_1, \dots, u_r)$, $i = 1, \dots, n$ и требуется максимизировать $c_1(t_1)$, тогда в этом случае вектор $\boldsymbol{\alpha} = (1, 0, \dots, 0)$, $\psi_1(t) \equiv 1$, а $\psi_i(t) \equiv 0$, $t \in [0, t_1]$, $i = 2, \dots, n$. Поэтому в этом примере в любой промежуток времени оптимальное управление выбирается так, чтобы сообщить изображающей точке фазового пространства максимально возможную скорость в направлении вектора $(1, 0, \dots, 0)$. В общем же случае такой простой закон управления не получается, поскольку если правые части зависят от координат, то $\boldsymbol{\psi}(t)$ становится переменным вектором. Необходимо отметить, что хотя условия прин-

ципа максимума и не являются достаточными, все же они позволяют иногда однозначно определить оптимальное управление. Действительно, если оптимальное управление существует (что часто можно заключить из некоторых физических соображений), а управление, удовлетворяющее условию принципа максимума, единственно, то это единственное управление и будет оптимальным.

5.1.2. Две последовательные реакции

Важно понять общую схему исследования задач оптимизации на основе принципа максимума Л.С. Понтрягина. Эта схема состоит в следующем. Для оптимальной задачи

$$\dot{c}_i = f_i(c_1, \dots, c_n; u), \quad c_i(0) = c_i^0, \quad u = \arg \min_{u \in U} \sum_i \alpha_i c_i(1), \quad 0 \leq t \leq 1,$$

функция $H = \sum_i \max \lambda_i f_i(c_1, \dots, c_n, u)$, где λ_i удовлетворяет системе

$$\dot{\lambda}_i = -\frac{\partial H}{\partial c_i}, \quad \lambda_i(1) = -\alpha_i, \quad i = 1, \dots, n.$$

На оптимальном управлении в любой момент функция H , как и функция $u \in U$, достигает максимума. Использование конкретного вида f_i зачастую позволяет получить некоторые заключения о монотонности $\lambda_i(t)$ или их комбинаций. Это дает возможность находить u из условия $\max H$ единственным образом, причем монотонность λ_i иногда позволяет делать выводы о структуре u на всем отрезке времени.

Кроме того, необходимо обратить внимание не только на сильные стороны принципа максимума, но и на его «подводные камни». Например, важной является проблема особого управления. Точки или целые отрезки t , где одна либо несколько $\lambda_i = 0$ отвечают участкам управления и условия принципа максимума не работают, т. е. если $\lambda_i = 0$, то из условия $\max \lambda_i f_i(c_1, \dots, c_n, u)$ значение u не определяется. Отдельного рассмотрения требует и проблема глобальности оптимального управления, определяемого из условий принципа максимума.



Рассмотрим модель реактора идеального вытеснения, в котором протекают две последовательные реакции по схеме



где A – исходное сырье; B – целевой продукт; C – побочный продукт.

Процесс описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{d\tau} &= -k_1(T)f_1(c_1), \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= k_1(T)f_1(c_1) - k_2(T)f_2(c_2) \end{aligned} \quad (5.8)$$

с начальными условиями

$$c_1(0) = c_{10} > 0, \quad c_2(0) = c_{20} \geq 0. \quad (5.9)$$

Здесь c_1, c_2 – концентрации веществ A и B соответственно; τ – время контакта; $k_1(T), k_2(T)$ – константы скоростей реакций

$$k_1(T) = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2(T) = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad (5.10)$$

где k_{10}, k_{20} – некоторые постоянные; E_1, E_2 – энергии активации 1-й и 2-й реакции соответственно.

Функцией управления является температура T , на которую наложено ограничение

$$0 < T_* \leq T \leq T^* < \infty. \quad (5.11)$$

В задаче (5.8) и (5.9) известен начальный состав веществ. Требуется найти такое управление $T(\tau)$ на фиксированном отрезке времени $[0, \tau_k]$, чтобы $c_2(\tau_k)$ – концентрация целевого продукта достигала возможно большего значения, когда T меняется в области (5.11). Таким образом, поставленная задача есть оптимальная задача на фиксированном отрезке времени с закрепленным левым и свободным правым концом.

Очевидно, между k_1 и k_2 существует связь:

$$k_2(T) = \rho_2 k_1^{\varepsilon_2}(T), \quad (5.12)$$

где

$$\rho_2 = \frac{k_{20}}{k_{10}^{\varepsilon_2}}, \quad \varepsilon_2 = \frac{E_2}{E_1}. \quad (5.13)$$

Вид функций $f_1(c_1)$ и $f_2(c_2)$ в (5.8) зависит от условий протекания каждого конкретного процесса, но всегда f_1, f_2, f'_1, f'_2 – ограниченные непрерывные функции своих аргументов. Кроме того, $f_1, f_2, f'_1, f'_2 \geq 0$ для всех $c_1, c_2 \in [0, 1]$, причем равенство достигается только при $c_1 = c_2 = 0$.

Согласно методике принципа максимума сопряженная система (5.5) запишется так:

$$\frac{d\psi_1}{d\tau} = -k_1(T) f'_1(c_1)(\psi_2 - \psi_1), \quad (5.14)$$

$$\frac{d\psi_2}{d\tau} = k_2(T) f'_2(c_2)\psi_2$$

с условием на конце

$$\psi_1(\tau_k) = 0, \quad \psi_2(\tau_k) = 1. \quad (5.15)$$

Функция Понтрягина H имеет вид

$$H = k_1(T) f_1(c_1)(\psi_2 - \psi_1) - k_2(T) f_2(c_2)\psi_2. \quad (5.16)$$

Докажем несколько вспомогательных предложений.

Утверждение 5.1. $\psi_1(\tau), \psi_2(\tau) > 0$ для $\tau \in [0, \tau_k)$.

Действительно, в силу ограниченности f'_2 и k_2 при T из заданной области (5.11) допустимых температур справедливо выражение

$$\frac{d\psi_2}{d\tau} \leq M\psi_2,$$



где M – некоторая абсолютная постоянная. Тогда с учетом (5.15) и в силу непрерывности ψ_2 имеем: $\psi_2(\tau) \geq \exp(M(\tau - \tau_k)) > 0$ для $\tau \in [0, \tau_k]$.

Покажем теперь, что $\psi_1(\tau) > 0$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$.

При заданной температуре $T(\tau)$, $\tau \in [0, \tau_k]$, однозначно определяется $c_1(\tau)$, а поэтому из (5.14) и (5.15) получим

$$\begin{aligned} \psi_1(\tau) = \exp \left(- \int_t^{\tau_k} k_1(T(\xi)) f_1'(c_1(\xi)) d\xi \right) & \int_t^{\tau_k} \psi_2 k_1(T(\xi)) f_1'(c_1(\xi)) \times \\ & \times \exp \left(\int_{\Theta}^{\tau_k} k_1(T(v)) f_1'(c_1(v)) dv \right) d\xi > 0 \end{aligned}$$

для всех $\tau \in [0, \tau_k]$.

Утверждение 5.2. $f_1(c_1)(\psi_2 - \psi_1)$ и $\frac{f_2(c_2)\psi_2}{f_1(c_2)(\psi_2 - \psi_1)}$ являются

возрастающими функциями на $\tau \in [0, \tau_k]$, если $H \geq 0$. Это видно из непосредственного дифференцирования:

$$\frac{d}{d\tau} (f_1(c_1)(\psi_2 - \psi_1)) = k_2(T) f_1 f_2' \psi_2 \geq 0,$$

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{f_2(c_2)\psi_2}{f_1(c_1)(\psi_2 - \psi_1)} \right) = \frac{f_2' \psi_2 H}{f_1(\psi_2 - \psi_1)^2} \geq 0.$$

Теперь выясним характер зависимости гамильтониана H от температуры T , как независимого переменного. Для этого предварительно за управляющую функцию примем k_1 и рассмотрим стационарное значение H как функцию переменного k_1 . В этом случае справедливо

Утверждение 5.3. Если $E_1 < E_2$, то стационарное значение H как функция переменного k_1 есть выпуклая функция.

Из (5.12) и (5.13) очевидно:

$$H = k_1 f_1(\psi_2 - \psi_1) - \rho_2 k_1^{\varepsilon_2} f_2 \psi_2,$$

и отсюда

$$\frac{\partial H}{\partial k_1} = f_1(\psi_2 - \psi_1) - \rho_2 \varepsilon_2 k_1^{\varepsilon_2 - 1} f_2 \psi_2,$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial k_1^2} = -\rho_2 (\varepsilon_2 - 1) \varepsilon_2 k_1^{\varepsilon_2 - 2} f_2 \psi_2 \leq 0,$$

так как $\varepsilon_2 > 1$, $k_1 > 0$, $f_2 \geq 0$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$ и любой температуры T .

Вернемся теперь к T как управляющей функции. Тогда

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial k_1} \frac{dk_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} k_1 \frac{\partial H}{\partial k_1},$$

но $\frac{E_1 k_1}{RT^2} > 0$ для всех $T > 0$, следовательно, $\frac{\partial H}{\partial T}$ меняет знак не более одного раза (это видно из утверждения 5.3). Таким образом, имеет место следующее утверждение.

Утверждение 5.4. Если $E_1 < E_2$, то стационарное значение H как функция переменного T в области допустимых температур имеет единственный максимум.

Из утверждений 5.3 и 5.4 видно, что максимум стационарного значения функции H переменного T либо достигается на границе допустимой области измерения температур T , либо определяется из условия $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$, причем единственным образом.

При допустимых температурах и с учетом (5.15) существует целый отрезок $[t_1, t_k]$, где $\psi_2 > \psi_1$. В этом случае имеет смысл искать оптимальную температуру из условия

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 0, \quad (5.17)$$



которое записывается в нашем случае так:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} (E_1 k_1(T) f_1(c_1)(\psi_2 - \psi_1) - E_2 k_2(T) f_2(c_2) \psi_2) = 0.$$

Если T , удовлетворяющая этому равенству, входит в допустимую область (5.11), то

$$T = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \frac{k_{20} E_2 f_2(c_2) \psi_2}{k_{10} E_1 f_1(c_1) (\psi_2 - \psi_1)}}. \quad (5.18)$$

Это и есть оптимальная температура на отрезке времени $[t_1, t_k]$.

Температура (5.18), определяемая из условия (5.17), является криволинейным участком оптимальной температуры.

Утверждение 5.5. Криволинейный участок оптимальной температуры есть монотонно убывающая функция.

Если существует криволинейный участок оптимальной температуры, то необходимо, чтобы $\psi_2 > \psi_1$ на соответствующем отрезке времени, тогда из утверждения 2 следует, что $\frac{f_2(c_2) \psi_2}{f_1(c_2) (\psi_2 - \psi_1)}$ монотонно возрастает, так как при T из (5.18) имеем

$$H = \frac{E_2 - E_1}{E_1} k_2 f_2 \psi_2 > 0.$$

Таким образом, T из выражения (5.18) монотонно убывает.

Утверждение 5.6. Оптимальная температура на отрезке $[0, \tau_k]$ может иметь не более одного криволинейного участка.

Пусть в некоторой точке τ_0 внутри отрезка $[0, \tau_k]$ существует криволинейный участок оптимальной температуры, тогда по утверждению 5.5 справа от τ_0 оптимальная температура убывает, причем монотонно. Если, монотонно убывая, оптимальная температура до конца отрезка не достигает нижней границы допустимой области (T_*), то это очевидно.

но в силу произвольности τ_0 . Если же в момент времени $\tau = \tau_1$ ($\tau_0 < \tau_1 < \tau_k$) T достигнет T_* , то на отрезке $[\tau_1, \tau_k]$ оптимальная температура будет принимать только граничное значение. Действительно, в момент времени $\tau = \tau_1$ справа от τ_1 условие (5.17) нарушается. При этом оно будет не выполняться на всем $[\tau_1, \tau_k]$ в силу утверждения 5.2, а также условия $H|_{T=\text{const}} = \text{const}$. Это легко показать непосредственным дифференцированием функции (5.16) по τ при $T = \text{const}$. Значит, оптимальная температура на отрезке $[0, \tau_k]$ может иметь лишь единственный криволинейный участок.

Итак, оптимальная температура на отрезке $[0, \tau_k]$ $T'_{\text{опт}}$ может быть кривой вида (5.18) либо может принимать только граничные значения или иметь как криволинейный, так и граничный участок. Возможный характер изменения $T'_{\text{опт}}$ указан на рис. 5.1.

Конкретная структура оптимального управления зависит от значений параметров, входящих в математическую модель процесса, а также от температурного диапазона $[T_*, T^*]$ и участка интегрирования $[0, \tau_k]$.

Рассмотрим влияние некоторых параметров процесса на вид оптимального управления.

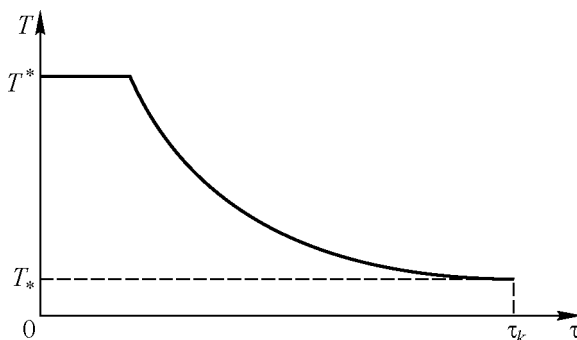


Рис. 5.1. Оптимальный температурный профиль для двух последовательных реакций



Случай 1. $E_2 < E_1$

При таком соотношении энергий активаций утверждение 5.1 остается в силе, а согласно утверждениям 5.3 и 5.4 стационарное значение функции H при T из допустимой области имеет единственный минимум. Функция H достигает максимума только на границе допустимой области температур, причем для всего отрезка $[0, \tau_k]$. Следовательно, $T_{\text{опт}}$ на $[0, \tau_k]$ может принимать лишь граничные значения, т. е. либо T_* , либо T^* . При любых соотношениях остальных параметров процесса оптимальная температура на $[0, \tau_k]$ не содержит криволинейного участка.

Случай 2. $E_1 < E_2$

Все сформулированные утверждения были доказаны именно для этого случая. Однако нас будет интересовать поведение стационарного значения H как функции переменного $T^* \in [T_*, T^*]$:

$$H = k_1(T)f_1(c_1)(\psi_2 - \psi_1) - k_2(T)f_2(c_2)\psi_2,$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{1}{RT^2}(E_1 k_1(T)f_1(c_1)(\psi_2 - \psi_1) - E_2 k_2(T)f_2(c_2)\psi_2).$$

Введем обозначения:

$$\psi_{1,2}(0) = \psi_{1,20}, \quad k_{1,2}(T_*) = k_{1,2*}, \quad k_{1,2}(T^*) = k_{1,2}^*,$$

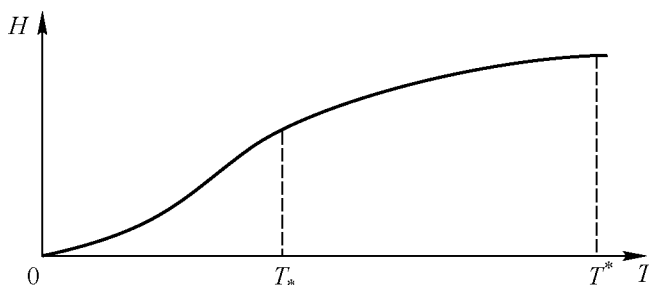
$$f_{1,2}(c_{1,2}(0)) = f_{1,20}, \quad f_{1,2}(c_{1,2}(\tau_k)) = f_{1,2k}.$$

Рассмотрим H и ее первую производную в момент времени $\tau = \tau_k$:

$$H = k_1(T)f_{1k} - k_2(T)f_{2k},$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{1}{RT^2}(E_1 k_1(T)f_{1k} - E_2 k_2(T)f_{2k}).$$

Если $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \geq 0$, то $H|_{\tau=\tau_k}$ достигает максимума на отрезке $T^* \in [T_*, T^*]$, в точке $T = T^*$. Действительно, из утверждений 5.3 и 5.4 можно заключить, что $H|_{\tau=\tau_k}$ при положительной производной в точке $T = T^*$ имеет вид, указанный на рис. 5.2.

Рис. 5.2. Функция $H(T)$

Покажем, что в этом случае $T_{\text{опт}} = T^*$ на всем отрезке $[0, \tau_k]$. Так, если $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \geq 0$ при $\tau = \tau_k$, то $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \geq 0$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$. Это следует из того, что

$$\frac{d}{d\tau} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \right) = -(E_2 - E_1) k_1^* k_2^* f_1 f_2 \Psi_2 < 0,$$

т. е. на всем $[0, \tau_k]$ функция H имеет вид, указанный на рис. 5.2. Значит, оптимальная температура $T = T^*$ на всем отрезке $[0, \tau_k]$.

Верно и обратное: если $T = T^*$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$, то при $\tau = \tau_k$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \geq 0.$$



Итак, чтобы $T = T^*$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$, необходимо и достаточно выполнение условия

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \geq 0 \quad \text{при} \quad \tau = \tau_k.$$

Это означает, что

$$E_1 k_1^* f_{1k} \geq E_2 k_2^* f_{2k}. \quad (5.19)$$

В каждом конкретном случае этим условием можно воспользоваться, оценивая величины f_{1k} и f_{2k} .

Выясним теперь, когда $T_{\text{опт}} = T^*$ на всем отрезке $[0, \tau_k]$. Рассмотрим H и ее производную по T при $\tau = 0$:

$$H = k_1(T) f_{10} (\psi_{20} - \psi_{10}) - k_2(T) f_{20} \psi_{20},$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} (E_1 k_1(T) f_{10} (\psi_{20} - \psi_{10}) - E_2 k_2(T) f_{20} \psi_{20}).$$

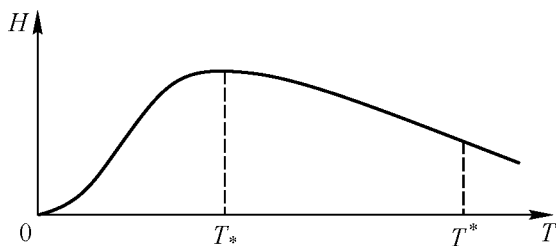
Если $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \leq 0$, то $H|_{\tau=0}$ имеет при $\psi_{20} > \psi_{10}$ вид, показанный на рис. 5.3, а и б. Если же $\psi_{20} < \psi_{10}$, то характер зависимости $H|_{\tau=0}$ от T будет таким, как на рис. 5.3, в.

Как и раньше, $\frac{d}{d\tau} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \right) = -(E_2 - E_1) k_1^* k_2^* f_{10} f_{20} \psi_{20} < 0$, т. е.

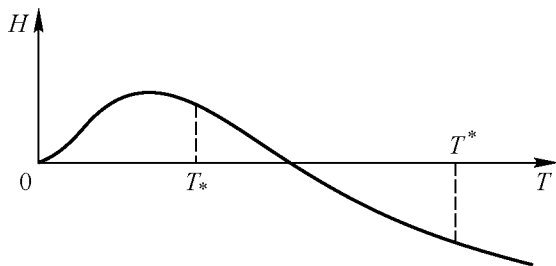
для всех $\tau \in [0, \tau_k]$ $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \leq 0$, тогда в каждый момент времени на $[0, \tau_k]$ функция H переменного T будет иметь вид, указанный на рис. 5.3, а-в.

Таким образом, H достигает максимума на отрезке $[T_* = T^*]$ в точке $T = T^*$. Значит, $T_{\text{опт}} = T_*$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$, если выполняется неравенство

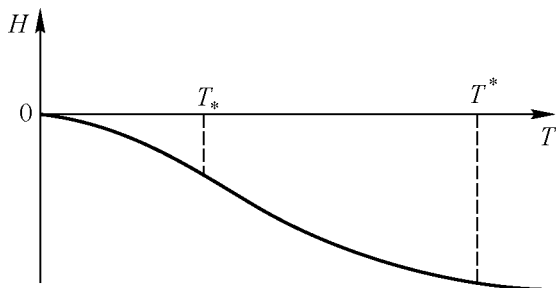
$$E_1 k_{1*} f_{10}(\psi_{20} - \psi_{10}) \leq E_2 k_{2*} f_{20} \psi_{20}. \quad (5.20)$$



а



б



в

Рис. 5.3. Зависимость функция $H(T)$ от температуры при различных условиях



Очевидно, что при $T_{\text{опт}} = T_*$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$ условие (5.20) выполняется.

В условия (5.19) и (5.20) входят заранее неизвестные величины f_{1k} , f_{2k} , ψ_{10} , ψ_{20} . При решении конкретной задачи для проверки изотермичности оптимального процесса соответствующие величины можно непосредственно вычислить или оценить. Например, это просто сделать в случае реакции первого порядка, т. е. когда

$$f_1(c_1) \equiv c_1, \quad f_2(c_2) \equiv c_2. \quad (5.21)$$

5.1.3. Две параллельные реакции

Цель настоящего раздела – проанализировать другую типовую схему химического превращения и показать, что оптимальная температура существенно зависит от механизма протекания реакции [2].

Рассмотрим схему двух параллельных реакций:



где A – сырье; B – целевой продукт; C – побочный продукт. В случае реактора идеального вытеснения уравнения, описывающие данный процесс, таковы:

$$\frac{dc_1}{d\tau} = -k_1(T)f_1(c_1) - k_1(T)f_2(c_2), \quad (5.22)$$

$$\frac{dc_2}{d\tau} = k_1(T)f_1(c_1) \quad (5.23)$$

с начальным условием

$$c_1(0) = c_{10}, \quad c_2(0) = c_{20}. \quad (5.24)$$

Здесь c_1 и c_2 – концентрации веществ A и B соответственно; τ – время контакта; $k_1(T)$, $k_2(T)$ – константы скоростей реакций, имеющие вид (5.10) и связанные соотношениями (5.12) и (5.13). Предположения относительно f_1 , f_2 , f'_1 , f'_2 те же, что и при анализе схемы (5.7).

Температура T является функцией управления. В задачах (5.22)–(5.24) требуется найти такую $T(\tau)$, $\tau \in [0, \tau_k]$ (τ_k – фиксировано), чтобы $c_2(\tau_k)$ – конечная концентрация целевого продукта B – достигла максимального значения при условии (5.11).

Сопряженная система в нашем случае принимает вид

$$\frac{d\psi_1}{d\tau} = k_1(T)f_1'(c_1)\psi_1 + k_2(T)f_2'(c_1)\psi_1 - k_2(T)f_1'(c_1)\psi_2,$$

$$\frac{d\psi_2}{d\tau} = 0.$$

С учетом условий на конце ($\psi_1(\tau_k) = 0$, $\psi_2(\tau_k) = 1$) имеем $\psi_2 \equiv 1$,

$$\frac{d\psi_1}{d\tau} = (k_1(T)f_1'(c_1) + k_1(T)f_2'(c_1))\psi_1 - k_2(T)f_1'(c_1). \quad (5.25)$$

Функция

$$H = (1 - \psi_1)k_1(T)f_1(c_1) - k_2(T)f_2(c_1)\psi_1.$$

Докажем несколько вспомогательных утверждений.

Утверждение 5.7. Сопряженная функция ψ_1 такова, что

$$1 > \psi_1 > 0 \text{ для всех } \tau \in [0, \tau_k].$$

Пусть $\psi_1(\tau_1) = 0$ и $\tau_1 < \tau_k$, причем ψ_1 обратилась в нуль в точке $\tau = \tau_1$ первый раз после $\tau = \tau_k$. В этом случае из (5.25) следует, что $d\psi_1/d\tau|_{\tau=\tau_1} < 0$, хотя из-за непрерывности ψ_1 производная $d\psi_1/d\tau|_{\tau=\tau_1} \geq 0$, т. е. $\psi_1 > 0$ на отрезке $[0, \tau_k)$. $\psi_1 < 1$ при $\tau \in [0, \tau_k]$, так как в противном случае из (5.25) получим снова противоречие с непрерывностью.

Утверждение 5.8. Если $E_1 < E_2$, то стационарное значение гамильтониана H как функция переменного k_1 есть выпуклая функция. Доказательство аналогично доказательству утверждения 5.3.



Утверждение 5.9. Стационарное значение гамильтониана H как функция переменного T при $E_1 < E_2$ имеет единственный максимум. Доказывается точно так же, как и утверждение 5.4.

Согласно утверждениям 5.8 и 5.9, если $T_{\text{опт}}$ лежит внутри допустимой области, то она определяется из условия

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 0,$$

которое записывается в нашем случае так:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} (E_1 k_1(T) f_1(c_1)(1 - \psi_1) - E_2 k_2(T) f_2(c_1) \psi_1) = 0, \quad (5.26)$$

откуда

$$T_{\text{опт}} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \frac{E_2 k_{20} f_2(c_1) \psi_1}{E_1 k_{10} f_1(c_1)(1 - \psi_1)}}. \quad (5.27)$$

Утверждение 5.10. Оптимальная температура (5.27) есть монотонно возрастающая функция.

После подстановки (5.27) в (5.26) и дифференцирования полученного тождества по τ имеем:

$$\frac{dT}{d\tau} = RT^2 \frac{f_2 f_2' (1 - \psi_1) + f_1 f_2' \psi_1}{E_2 f_2 \psi_1} > 0.$$

Значит, $T_{\text{опт}}$ монотонно возрастает.

Анализ структуры $T_{\text{опт}}$ на $[0, \tau_k]$ можно провести так же, как это было сделано выше, рассматривая функцию H переменного T и ее производную на отрезке $[T_*, T^*]$.

Здесь отметим лишь тот факт, что для любого $\tau_k > 0$

$$T_{\text{опт}}(\tau_k) = T^*. \quad (5.28)$$

Действительно, в силу условий трансверсальности для ψ_1

$$H|_{\tau=\tau_k} = k_1(T)f_{1K}, \quad (5.29)$$

но $f_{1K} > 0$ при любом конечном $\tau_k > 0$. Значит, $H|_{\tau=\tau_k}$ согласно формуле (5.27) достигает максимального значения при $T = T^*$. Таким образом, оптимальная температура для реакции типа уравнения (5.22) в последний момент времени $\tau = \tau_k$ всегда достигает верхней допустимой границы T^* (5.28). Возможный качественный характер $T_{\text{опт}}(\tau)$ показан на рис. 5.4.

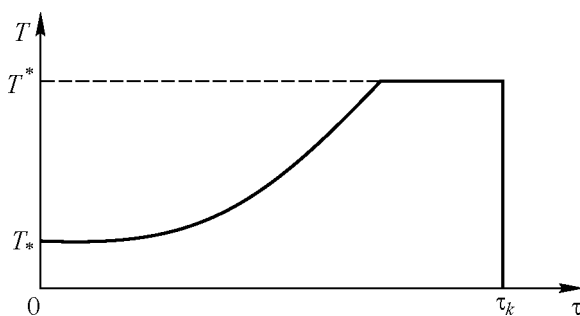


Рис. 5.4. Оптимальный температурный профиль для двух параллельных реакций

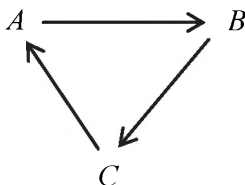
В заключение сравним оптимальные температурные режимы для последовательных и параллельных реакций и подчеркнем принципиальную разницу между ними. Для двух параллельных реакций оптимальная температура является возрастающей функцией, а для двух последовательных реакций — падающей. Причем в первом случае на заключительном этапе она всегда достигает предельно допустимого значения, а во втором — может меняться строго внутри установленных границ. Существенным условием в определении структуры оптимальной температуры в обоих случаях выступает соотношение между энергиями активации основной и побочной реакции (E_1 и E_2): если $E_1 > E_2$, то оптимальная температура имеет релейный характер, если $E_1 < E_2$, то она может содержать криволинейный участок.



5.1.4. Циклическая схема $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$

В настоящем разделе мы обратим внимание читателей на общую специфику рассмотренных задач – оптимальное управление (температура) входит в выражения для констант скорости k_i . Аррениусовский вид зависимости $k_i(T)$ позволяет свести вопрос о числе экстремумов $H(T)$ к анализу числа корней некоторого полинома. Знаки его коэффициентов в ряде случаев могут быть определены априори, что существенно упрощает общую процедуру поиска $\max H$.

Обратимся к примеру, когда процесс протекает по циклической схеме



в реакторе идеального вытеснения. Обозначения и постановка оптимальной задачи прежние. В случае реакции первого порядка математическое описание рассматриваемого процесса таково:

$$\begin{aligned}\frac{dc_1}{d\tau} &= -k_1(T)c_1 + k_3(T)c_3, \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= k_1(T)c_1 - k_2(T)c_2, \\ \frac{dc_3}{d\tau} &= k_2(T)c_2 - k_3(T)c_3,\end{aligned}\tag{5.30}$$

начальное условие: $c_i(0) = c_{i0}$, $i = 1, 2, 3$. Так как $c_1 + c_2 + c_3 \equiv 1$, то уравнение для c_3 можно во внимание не принимать. Значит, изменение c_1 и c_2 описывается следующей системой:

$$\begin{aligned}\frac{dc_1}{d\tau} &= -k_1(T)c_1 + k_3(T)(1 - c_1 - c_2), \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= k_1(T)c_1 - k_2(T)c_2.\end{aligned}\tag{5.31}$$

Сопряженная система для (5.31) примет вид

$$\begin{aligned}\frac{d\psi_1}{d\tau} &= (k_1(T) + k_3(T))\psi_1 - k_1(T)\psi_2, \\ \frac{d\psi_2}{d\tau} &= k_3(T)\psi_1 + k_2(T)\psi_2\end{aligned}\quad (5.32)$$

с условием на конце

$$\psi_1(\tau_k) = 0, \quad \psi_2(\tau_k) = 1; \quad (5.33)$$

функция:

$$H = (\psi_2 - \psi_1)c_1k_1 - \psi_2c_2k_2 - \psi_1(c_1 + c_2)k_3. \quad (5.34)$$

Утверждение 5.11. $\psi_2 > \psi_1 > 0$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$.

Функции ψ_1 и ψ_2 направлены на отрезке, значит, они ограничены; тогда

$$\frac{d}{d\tau}(\psi_2 - \psi_1) = -k_1\psi_1 + (k_1 + k_2)\psi_2 \geq k_{1*}(\psi_2 - \psi_1) + Mk_2^*.$$

Следовательно,

$$\psi_2 - \psi_1 \geq \frac{1}{k_{1*}} \left((k_{1*} + k_2^*) e^{k_{1*}(\tau - \tau_k)} + Mk_2^* \right) > 0,$$

т. е. действительно $\psi_2 > \psi_1$.

Остается показать положительность ψ_1 . Допустим противное: существует такое τ_1 , что $0 < \tau_1 < \tau_k$ и $\psi_1(\tau_1) = 0$. Тогда из сопряженной системы $\frac{d\psi_1}{d\tau} \Big|_{\tau=\tau_1} = -k_1\psi_2 < 0$, так как $\psi_2 > \psi_1$. Однако в силу непрерывности ψ_1 должно быть:

$$\frac{d\psi_1}{d\tau} \Big|_{\tau=\tau_1} \geq 0,$$

значит, $\psi_1(\tau) > 0$ для всех $\tau \in [0, \tau_k]$.



Таким образом, функции $(\psi_2 - \psi_1)$, $\psi_2 c_2$ и $\psi_1(c_1 + c_2)$ на $[0, \tau_k]$ положительны, т. е. знак на данном отрезке не меняют. Отсюда можно сделать заключение, что количество максимумов H зависит лишь от соотношения E_1, E_2, E_3 . Рассмотрим несколько случаев.

1. $E_1 < E_2, E_3$. В этом случае с учетом соотношений (5.12), (5.13)

$$H = k_1 \left(-\psi_1(c_1 + c_2) \rho_3 k_1^{\varepsilon_2 - 1} - \psi_2 c_2 \rho_2 k_1^{\varepsilon_2 - 1} + (\psi_2 - \psi_1) c_1 \right), \quad (5.35)$$

где $\varepsilon_2, \varepsilon_3 > 1$. Очевидно, что $H = 0$ при $k_1 = 0$. Остальные корни H являются корнями уравнения

$$-\psi_1(c_1 + c_2) \rho_3 k_1^{\varepsilon_3 - 1} - \psi_2 c_2 \rho_2 k_1^{\varepsilon_2 - 1} + (\psi_2 - \psi_1) c_1 = 0,$$

где $\psi_1(c_1 + c_2)$; $\psi_2 c_2$, $(\psi_2 - \psi_1) c_1$ – некоторые положительные числа. Соответствующее H алгебраическое уравнение имеет вид

$$-a_0 x^m - a_{m-n} x^n + a_m = 0,$$

где $x = k_1$; $m = \varepsilon_3 - 1$; $n = \varepsilon_2 - 1$;

$$a_0, a_{m-n}, a_m \geq 0.$$

По теореме Декарта число положительных корней этого алгебраического уравнения с учетом их кратностей равно числу перемены знаков в системе коэффициентов $-a_0, -a_{m-n}, a_m$ или меньше его на четное число.

Значит, стационарное значение H имеет не более двух корней, т. е. не более одного экстремума, причем это будет максимум, так как функция H на $+\infty$ отрицательна.

Итак, функция H переменного T в каждый момент времени имеет единственный максимум.

2. $E_1 > E_2, E_3$. Как и выше, соответствующее алгебраическое уравнение таково:

$$a_0 x^m - a_{m-n} x^n - a_m = 0,$$

т. е. и в этом случае функция H имеет единственный экстремум, но уже минимум, так как H на $+\infty$ положительна. В этом случае стационарное значение H принимает максимум на границе допустимой области изменения T : $T_* \leq T \leq T^*$.

3. $E_2 > E_1 > E_3$, или $E_3 > E_1 > E_2$. Соответствующее уравнение:

$$-a_0 x^m + a_{m-n} x^n - a_m = 0.$$

Функция H имеет не более двух экстремумов, т. е. и в этом случае существует единственный максимум. Однако при его отыскании нельзя ограничиваться условием равенства нулю производной, так как есть и минимум стационарного значения H .

Проведенный анализ показывает, что в случаях 1 и 3 оптимальный температурный профиль может содержать криволинейный участок, определяемый из условия $\partial H / \partial T = 0$. Если же $E_1 > E_2, E_3$, то $T_{\text{опт}}$ имеет кусочно-постоянный вид – принимает лишь граничные значения T_*, T^* .

Заключение. Для оптимальных задач химической технологии характерно следующее:

1) наличие различного рода ограничений как на управление, так и на фазовые координаты;

2) существенная нелинейность (в большинстве случаев правая часть является показательной функцией от управления и существенно нелинейной функцией фазовых координат);

3) значительная сложность рассматриваемых процессов и в связи с этим большие размерности решаемых задач.

Эти особенности, естественно, ограничивают применение некоторых методов оптимизации. Например, первая особенность не позволяет использовать методы вариационного исчисления, а вторая – методы линейного программирования. Применение динамического программирования ограничивается размерностью решаемых задач, так как при больших размерностях возникают непреодолимые вычислительные трудности. Хорошие результаты в ряде случаев дает использование принципа максимума. Действительно, этот метод позволяет решать оптимальные задачи при различного рода ограничениях, и на его основе возможно построение эффективных численных алгоритмов поиска



оптимального управления. Кроме того, как показано ранее, условия принципа максимума Л.С. Понтрягина позволяют проводить качественное исследование характера поведения оптимального управления, получать некоторые априорные оценки.

Практическое значение полученных в настоящем разделе результатов определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, неравенства и априорные оценки характера оптимальной температуры могут быть получены путем оптимизации конкретных процессов, схема которых аналогична рассматриваемым. Во-вторых, теоретическая оптимизация химического реактора для свежего катализатора может служить в качестве предельных значений производительности работы реактора с учетом старения катализатора.

5.2. ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИЗМЕНЕНИЕМ АКТИВНОСТИ

Теоретическая оптимизация каталитических процессов с изменением активности катализатора является необходимым этапом математического моделирования широкого класса химико-технологических процессов. Причины старения (деактивации) катализаторов многообразны и, как правило, мы их здесь не обсуждаем. Однако эти процессы протекают достаточно медленно, поэтому соответствующие математические модели представляют собой уравнения химической кинетики с квазистационарной (медленной) подсистемой, описывающей изменение активности катализатора.

В настоящем разделе дана общая постановка задачи теоретической оптимизации рассмотренного класса химико-технологических процессов и формулируются необходимые условия оптимальности температурного поля в виде принципа максимума Л.С. Понтрягина.

5.2.1. Два этапа оптимизации химико-технологических процессов

Опыт решения широкого класса задач показывает, что оптимизацию химико-технологических процессов целесообразно проводить в два этапа: 1) этап теоретической оптимизации и 2) расчет оптимально-

го управления для выбранного типа реактора (оптимизация реактора) [3–32].

1. Теоретическая оптимизация. Она осуществляется на основе кинетической модели. На этом этапе определяются наилучшие в смысле выбранного критерия оптимальности условия независимо от возможности их осуществления. Часто теоретический оптимальный режим определяется из условия максимальной интенсивности процесса при заданном выходе полезного продукта либо из требования максимума выхода целевого продукта.

При теоретической оптимизации процесса находят, например, оптимальный температурный режим, давление, состав реакционной смеси. После расчета оптимальных значений этих параметров производят выбор технологической схемы контактного узла, позволяющего наилучшим образом приблизиться к полученному решению.

Изменение активности катализатора существенным образом меняет кинетическую модель процесса. Это определяет особенности оптимизации нестационарных каталитических процессов. Прежде всего возникает проблема оптимальной стратегии во времени. Распространенными являются следующие взаимосвязанные задачи:

- оптимальный режим в пределах одного цикла;
- оптимальная длительность одного цикла: при неизменной (от цикла к циклу) начальной каталитической активности или при начальной активности, уменьшающейся от цикла к циклу.

Этап теоретической оптимизации конкретного процесса позволяет получить объективный критерий выбора технологической схемы и конструкции промышленного реактора.

2. Оптимизация реактора. Выбор типа реактора, позволяющего наиболее полно реализовать найденный теоретический оптимальный режим, целесообразно проводить на основе конкретных математических моделей. Задача оптимизации реактора, т. е. задача оптимального управления данным процессом, предполагает наличие свободных управляющих параметров. Под свободными управляющими параметрами понимаются такие параметры, которые не входят в кинетическую модель процесса и должны быть определены на данном этапе оптимизации, например, температура холодильника, активность катализатора, отношение катализатор–теплоноситель и т. д.



В настоящем разделе исследованы в основном вопросы теоретической оптимизации. Задача оптимального управления реактором рассматривается в связи с проблемой особого управления, а также при оптимизации двух конкретных процессов селективного гидрирования ацетилена и дегидрирования бутилена в дивинил.

5.2.2. Кинетическая модель процесса

Квазистационарные процессы с изменяющейся каталитической активностью должны описываться кинетической моделью с автономными уравнениями, т. е. правая часть уравнения не должна содержать астрономическое время в явном виде. Это означает, что величины всех скоростей реакций однозначно определяются концентрациями, температурой и состоянием катализатора в данный момент. Структура модели имеет вид

$$\mathbf{R} = f(k, \mathbf{a}, \mathbf{c}), \quad (5.36)$$

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = f_a(k_a, \mathbf{a}, \mathbf{c}), \quad (5.37)$$

где \mathbf{R} – вектор скоростей реакций; \mathbf{c} – вектор концентраций; \mathbf{a} – вектор характеристик состояний катализатора; k, k_a – соответствующие наборы констант скоростей основных реакций и реакций отравления катализатора.

Уравнения (5.36) и (5.37) удобно представить в безразмерном виде и выделить параметр μ , который характеризует отношение времени релаксации реакций образования полезного продукта и реакций, приводящих к изменению активности катализатора. Параметр $\mu = \varphi(k / k_a)$ (функция φ понимается как отношение между отдельными константами k и k_a) для квазистационарных процессов мал ($\mu \ll 1$). Это облегчает анализ кинетической модели и определение оптимальных режимов.

Изменение активности определяется изменением свойств катализатора – его фазового и химического состава, поверхности и пористой структуры. Это изменение, как известно, не обязательно приводит к падению каталитической активности.

Зачастую изменение активности катализатора обусловлено действием не только основных реагентов, но и различных посторонних веществ (примесей). Блакировка поверхности катализатора адсорбируемыми примесями и химическое взаимодействие с ними активных центров могут привести к изменению скорости каталитического процесса. Обширный фактический материал по исследованию физико-химических факторов дезактивации катализаторов представлен в монографии [3].

Следует отметить, что в некоторых работах, посвященных исследованию каталитических процессов с изменяющейся активностью, астрономическое время вводится в правую часть кинетических уравнений в явной форме. При таком описании кинетическая модель отражает кинетические зависимости, характерные только для исследуемой кинетической установки. Поэтому эти данные не могут быть использованы при моделировании и оптимизации химических реакторов.

Сложные каталитические реакции, сопровождающиеся дезактивацией, могут рассматриваться как нестационарные процессы, в ходе которых изменяется как число, так и природа каталитических центров. Для моделирования реакторов, в которых протекают сложные нестационарные процессы, должны быть использованы модели развития [4, 5], позволяющие предсказать поведение процесса в пространстве и времени.

5.2.3. Исходные уравнения и система ограничений

Математическая модель, используемая для теоретической оптимизации каталитического процесса, в общем случае представляет собой систему квазилинейных дифференциальных уравнений гиперболического типа:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = f_i(\mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (5.38)$$

$$\frac{\partial \theta_j}{\partial t} = q_j(\mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}), \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (5.39)$$



с граничными условиями

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(0, t) &= \mathbf{v}(t), \quad t \in [0, t_k], \\ \boldsymbol{\theta}(t, 0) &= \mathbf{w}(t), \quad \tau \in [0, \tau_r], \quad (\tau, t) \in D, \end{aligned} \quad (5.40)$$

где $\mathbf{c} = (c_1(\tau, t), c_2(\tau, t), \dots, c_m(\tau, t))$ – вектор-функция, которая характеризует состояние процесса (концентрацию, степень превращения, температуру, давление в реакторе и т. п.); $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1(\tau, t), \theta_2(\tau, t), \dots, \theta_m(\tau, t))$ – вектор-функция, отражающая изменение каталитической активности; \mathbf{u} – вектор-функция, характеризующая управляющее воздействие, отдельные компоненты которой могут быть постоянными, либо зависеть от τ или t , либо от совокупности (τ, t) :

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= (u_1(\tau, t), u_2(\tau, t), \dots, u_{n_1}(\tau, t)); \\ &u_{n_1+1}(\tau), u_{n_1+2}(\tau), \dots, u_{n_2}(\tau); \\ &u_{n_2+1}(t), u_{n_2+2}(t), \dots, u_{n_3}(t); \\ &u_{n_3+1}, u_{n_3+2}, \dots, u_{n_4}), \end{aligned}$$

где τ – время контакта; t – астрономическое время; D – область изменения зависимых переменных τ, t .

В качестве управлений могут рассматриваться и граничные условия:

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= (v_1(t), v_2(t), \dots, v_p(t); v_{p+1}, v_{p+2}, \dots, v_n) \text{ при } \tau = 0, \\ \mathbf{w} &= (w_1(t), w_2(t), \dots, w_p(t); w_{p+1}, w_{p+2}, \dots, w_n) \text{ при } t = 0. \end{aligned}$$

Функции f_i, q_i достаточно гладкие, чтобы удовлетворялись условия существования и единственности решений системы дифференциальных уравнений (5.38)–(5.40).

В общем случае предполагается, что управления $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ принадлежат некоторому множеству Ω евклидова пространства. Множество Ω может быть задано совокупностью неравенств, понимаемых как нера-

венства между компонентами векторов управлений и постоянных векторов $u^*, u^*, v^*, v^*, w^*, w^*$:

$$W = \{u_* \leq u \leq u^*; v_* \leq v \leq v^*; w_* \leq w \leq w^*\}. \quad (5.41)$$

Границы $u_*, u^*, v_*, v^*, w_*, w^*$ области Ω задаются из некоторых физических соображений. Например, для температуры это могут быть ограничения, задаваемые из условий термостойкости катализатора. Допустимыми управлениями считаем все кусочно-непрерывные функции $u, v, w \in \Omega$.

5.2.4. Критерий оптимальности

В общем случае значения t_k и τ_k могут быть не заданы, а рассматриваться как дополнительные управляющие параметры. Тогда задача оптимизации состоит в том, чтобы найти такое допустимое управление

$$u, v, w \in \Omega$$

и значения t_k и τ_k , при которых функционал

$$j(t_k, \tau_k, u, v, w, c, \theta) = \int_0^{t_k} \int_0^{\tau_k} G(t_k, \tau_k, u, v, w, c, \theta) d\tau dt,$$

определенный решением уравнений (5.38), (5.39), достигает своего максимального значения, т. е. выполнено равенство

$$\max_{t_k, \tau_k, u, v, w \in \Omega} J = \int_0^{t_k} \int_0^{\tau_k} G(t_k, \tau_k, u, v, w, c, \theta) d\tau dt.$$

Поиск оптимальных $t_{\text{л}}$ и $\tau_{\text{л}}$ (если они существуют и единственны) может быть осуществлен обычным градиентным методом:

$$\begin{aligned} t_k^{i+1} &= t_k^i + \varepsilon_1^i \frac{\partial J(t_k^i, \tau_k^i)}{\partial t_k}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \\ \tau_k^{j+1} &= \tau_k^j + \varepsilon_2^j \frac{\partial J(t_k^j, \tau_k^j)}{\partial \tau_k}, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (5.42)$$

что означает:

а) при фиксированных значениях t_k^i , τ_k^i решается задача поиска

$$\max_{u, v, w \in \Omega} J(t_k^i, \tau_k^j, u, v, w, c, \theta) d\tau dt;$$

б) корректировка t_k^i , τ_k^i делается по формулам (5.42), где поправки ε_1^i , ε_2^j на следующем шаге могут удваиваться, если $\left(\frac{\partial J}{\partial t_k}\right)^{ij}$ и $\left(\frac{\partial J}{\partial \tau_k}\right)^{ij}$ положительны:

$$\varepsilon_1^{i+1} = 2\varepsilon_1^i, \quad \varepsilon_2^{j+1} = 2\varepsilon_2^j,$$

и уменьшаться, например втрое, в противном случае:

$$\varepsilon_1^{i+1} = \frac{1}{3}\varepsilon_1^i, \quad \varepsilon_2^{j+1} = \frac{1}{3}\varepsilon_2^j;$$

в) итерационный процесс заканчивается, если для заданного значения ε

$$\exists i, j / \max \left\{ \left| t_k - t_k^{i+1} \right|, \left| \tau_k - \tau_k^{j+1} \right| \right\} < \varepsilon,$$

т. е. достигнута необходимая точность аппроксимации оптимальных $t_{\text{д}}$ и $\tau_{\text{д}}$.

Таким образом, достаточно рассмотреть оптимальную задачу при фиксированной области D , т. е. требование

$$\max_{0 \leq t \leq t_k} \int_0^{\tau_k} G(t_k, \tau_k, u, v, w, c, \theta) d\tau dt. \quad (5.42)$$

Данная постановка задачи оптимизации с интегральным критерием типа (5.43) является достаточно общей. Действительно, наиболее распространенные критерии – максимум выхода целевого продукта

$$J_1 = \int_0^{t_k} c_{\text{ц}}(\tau_k, t) dt$$

и максимум производительности реактора

$$J_2 = \int_0^{t_k} u_0(t) c_{\Pi}(\tau_k, t) dt,$$

где $u_0(t)$ – скорость подачи реакционной смеси, могут быть сведены к критерию вида (5.43) следующим образом. Из (5.38) имеем:

$$c_{\Pi}(\tau_k, t) = \int_0^{\tau_k} f_{\Pi}(\mathbf{c}, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}) d\tau + c_{\Pi}(0, t),$$

тогда, например, J_2 записывается так:

$$J_2 = \int_0^{t_k} u_0(t) \left\{ \int_0^{\tau_k} f_{\Pi}(\mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) d\tau + c_{\Pi}(0, t) \right\} dt = \int_0^{t_k} \int_0^{\tau_k} G_2(\mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) d\tau dt,$$

где $G_2 = u_0(t) \left[f_c(\mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) + \frac{1}{\tau_k} c_c(0, t) \right]$.

Аналогично $J_1 = \int_0^{t_k} \int_0^{\tau_k} G_1(\mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) d\tau dt,$

где $G_1 = f_c(\mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) + \frac{1}{\tau_k} c_{\Pi}(0, t).$

Таким образом, формальная постановка оптимизации рассмотренного класса процессов относится к проблеме решения оптимальных задач для систем с распределенными параметрами.

5.2.5. Оптимизация химико-технологических систем с распределенными параметрами

Проблемы оптимизации нестационарных химико-технологических процессов в настоящее время становятся все более актуальными. Поэтому распространение общей теории оптимального управления на решение задач для систем с распределенными параметрами имеет большую практическую ценность [2–35].



Для каталитических процессов постановка указанного класса задач впервые была сделана М.Г. Слинько и Г.М. Островским в работе [33], а методы решения рассматривались Г.М. Островским и Ю.М. Волиным [5, 26]. Ими предложен (в общих чертах) простой метод решения одного класса оптимальных задач. Здесь же отмечаются значительные трудности численного решения.

Общую проблему оптимального управления для некоторого класса задач в частных производных второго порядка при ограничениях на управление сформулировали Ден и др. [10]. Необходимые условия оптимальности были получены с помощью функций Грина. Предлагается численный метод решения. В качестве примера рассматривается задача определения оптимальной температуры холодильника для трубчатого реактора с радиальной диффузией.

Все работы, в которых приводятся результаты численных расчетов как примеров, так и конкретных практических задач химической технологии, можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести работы, где рассматриваются задачи оптимального управления трубчатым реактором температурой холодильника, и ко второй – задачи оптимизации каталитических процессов с изменяющейся во времени активностью.

Примером нахождения оптимального управления трубчатым реактором, где рассмотрен изотермический режим реактора с гомогенной необратимой реакцией второго порядка, является работа [3]. В ней приведены две математические модели реактора: идеального вытеснения и диффузионная. Численное решение краевой задачи было осуществлено с помощью плавного сеточно-точечного метода Кранка и Николсона, обладающего хорошей сходимостью. Следует заметить, что в этом случае оптимальным управлением является такая входная концентрация, которая обеспечивает постоянство концентрации на выходе.

Вопросу оптимизации трубчатых реакторов посвящено значительное количество работ. Например, в [10] проводятся расчеты оптимального по времени переходного процесса управления температурой пара для определенного класса линейных процессов. Оптимальному регулированию выходной температуры прамоточного цилиндрического теплообменника большое внимание уделено в статье Хана, Фана, Ванга [11].

Оптимальное управление по возмущению условий работы трубчатого реактора, в котором протекает сложная реакция, приведено в работе [7], где показано, что при регулировании температуры на входе в рубашку оптимальное управление содержит только компоненту воздействия по возмущению (изменения состава сырья).

Большой практический интерес, но и значительные трудности в решении имеет класс задач оптимального управления химико-технологическими процессами с учетом изменения во времени активности катализатора. Решению этого круга задач посвящены работы [2–22, 24–35].

Следуя [1], дадим формулировку принципа максимума для нашего случая. Здесь мы ограничимся задачей, когда находят лишь оптимальное управление вида $u(\tau, t)$. Для формулировки необходимых условий оптимальности в форме принципа максимума Понтрягина вводится в рассмотрение функция

$$H(u, v, w, c, \theta, \psi, \chi) = G(u, v, w, c, \theta) + \sum_{i=1}^n \psi_i f_i(c, \theta, u) + \sum_{j=1}^m \chi_j g_j(c, \theta, u),$$

где $n + m$ вспомогательных функций $\psi_i, \chi_j, i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m$, называемых сопряженными функциями, определяются из системы уравнений:

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \tau} = - \left[\frac{\partial G}{\partial c_i} + \sum_{k=1}^n \psi_k \frac{\partial f_k}{\partial c_i} + \sum_{j=1}^m \chi_j \frac{\partial g_j}{\partial c_i} \right], \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (5.44)$$

$$\frac{\partial \chi_j}{\partial t} = - \left[\frac{\partial G}{\partial \theta_j} + \sum_{k=1}^n \psi_k \frac{\partial f_k}{\partial \theta_j} + \sum_{k=1}^m \chi_k \frac{\partial g_k}{\partial \theta_j} \right], \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (5.45)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \psi_i(\tau_k, t) &\equiv 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ \chi_j(\tau, t_k) &\equiv 0, \quad j = 1, 2, \dots, m. \end{aligned} \quad (5.46)$$



Векторы Ψ , χ образованы функциями ψ_i , χ_j :

$$\Psi = (\psi_1(\tau, t), \psi_2(\tau, t), \dots, \psi_n(\tau, t)),$$

$$\chi = (\chi_1(\tau, t), \chi_2(\tau, t), \dots, \chi_m(\tau, t)).$$

Нетрудно увидеть, что при совместном рассмотрении сопряженных уравнений (5.44), (5.45) и исходных уравнений (5.38), (5.39) получается система, которая при заданном управлении $\mathbf{u}(\tau, t)$ и заданных граничных условиях (5.39), (5.45) определяет решение \mathbf{c} , $\boldsymbol{\theta}$, Ψ , χ . Сформулируем теперь необходимое условие оптимальности $\mathbf{u}(\tau, t)$ в смысле задачи (4.3)–(4.6), (4.9). Если $\mathbf{u}(\tau, t)$ – оптимальное в смысле критерия (5.43) управление и $\mathbf{c}(\tau, t)$, $\boldsymbol{\theta}(\tau, t)$, $\Psi(\tau, t)$, $\chi(\tau, t)$ – соответствующие этому управлению решения уравнений (5.38), (5.39), (5.44), (5.45) с граничными условиями (5.40), (5.46), то на $\mathbf{u}(\tau, t)$ для всех $(\tau, t) \in D$ функция $H(\mathbf{u}(\tau, t), \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{c}, \boldsymbol{\theta}, \Psi, \chi)$ как функция переменного \mathbf{u} достигает максимума, т. е. справедливо равенство

$$\begin{aligned} \max_u H(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{c}(\tau, t), \boldsymbol{\theta}(\tau, t), \Psi(\tau, t), \chi(\tau, t)) = \\ = H(\mathbf{u}(\tau, t), \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{c}(\tau, t), \boldsymbol{\theta}(\tau, t), \Psi(\tau, t), \chi(\tau, t)). \end{aligned}$$

Таким образом, при использовании принципа максимума возникает краевая задача для системы исходных и сопряженных уравнений. Оптимальное управление ищут в каждой точке $(\tau, t) \in D$ из условия максимума функции H .

Арис и его соавторы [8] сформулировали задачу оптимизации трубчатого реактора с простой реакцией и дезактивацией катализатора как определение температурного профиля так, чтобы общий выход продукта был наибольшим; показали, что оптимальной в изотермическом реакторе является температура, монотонно возрастающая во времени и обеспечивающая постоянную максимальную степень конверсии на выходе из реактора. Это условие постоянства конверсии, определяющее оптимальную температуру, распространяется также на неизотермический реактор.

Авторы работ [12–16] с помощью принципа максимума нашли, что наличие в системе возмущений ограничивает применение простой стратегии поддержания постоянной конверсии в изотермическом реакторе и что только для обратимой или эндотермической реакции простая стратегия управления пригодна.

Применению принципа максимума для качественного исследования простых случаев оптимальных задач посвящены работы [8, 12–16]. Например, в [15] для изотермического реактора с одной реакцией показано:

а) оптимальная стратегия заканчивается на верхней заданной температуре;

б) могут возникать разрывные стратегии;

в) при постоянной входной концентрации реагента конверсии конверсия на выходе постоянная при невынужденной стратегии.

Численные расчеты приводятся в [12–16]. Так, в работе [12] сформулирован обобщенный принцип максимума и на его основе дается решение задач распределения катализатора (по длине реактора) одновременно с задачей оптимального управления. Численные расчеты ведутся для изотермических и адиабатических реакторов и имеют лишь иллюстративный характер. Здесь же отмечается, что для необратимых реакций режимы поддержания постоянной выходной конверсии являются оптимальными на значительной части цикла работы аппарата.

Дальнейшее применение принцип максимума находит при оптимизации многослойных реакторов [9, 12]. В работе [12] дискретный принцип максимума использован для определения оптимального распределения сырья и катализатора в слои многослойного цилиндрического реактора с теряющим активность катализатором. Ниже рассмотрены примеры изотермического реактора с необратимой реакцией первого порядка, адиабатического реактора с необратимой и обратимой реакцией первого порядка, с двумя последовательными реакциями первого порядка.

Обзор работ по решению широкого круга задач оптимизации, в том числе и задач квазистатической оптимизации (процессы с изменяющейся активностью катализатора), дан в работе [23]. Основное внимание здесь уделено методам расчета и оптимизации сложных химико-технологических схем, содержащих блоки с распределенными параметрами. Необходимые условия оптимальности с использованием аппарата вариационного исчисления для таких процессов с изменяющей-



ся активностью катализатора были получены в [24], в форме принципа максимума – в работах [24, 34]. Опыт широкого класса квазистатических задач изложен в работе [2]. В ряде случаев условия оптимальности в форме принципа максимума позволяют проводить качественные исследования оптимального управления. Например, в [23] показано, что процессы с изменяющейся активностью катализатора являются, как правило, связными, т. е. для них применение локальных алгоритмов оптимизации на каждом временном шаге невозможно. В [23] подробно исследуется качественный характер оптимальной температурной стратегии для модельного каталитического процесса с одной реакцией и падением активности.

В заключение отметим, что в современной литературе большая часть работ по оптимизации распределенных систем посвящается исследованию общих вопросов оптимального управления и созданию численных алгоритмов. Работ, содержащих результаты решения конкретных задач химической технологии, немного по сравнению с общим количеством исследований. Это объясняется тем, что рассматриваемые задачи характеризуются существенными нелинейностями, большими размерностями и наличием разного рода ограничений.

В настоящей работе был обобщен тот практический опыт по решению конкретных задач, который уже накоплен в этой области. В качестве примеров рассмотрены практически важные процессы современной химической технологии.

5.2.6. Необходимые условия оптимальности в форме принципа максимума

Для ряда процессов, описываемых системами дифференциальных уравнений в частных производных с двумя независимыми переменными, необходимые условия оптимальности в форме принципа максимума Л.С. Понтрягина можно найти во многих работах, например в [2, 12–21]. Здесь дается формулировка этих условий для систем гиперболических уравнений в частных производных вида

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = f_i \left(x_1, \dots, x_n, \frac{\partial x_1}{\partial \tau}, \dots, \frac{\partial x_n}{\partial \tau}, u_1, \dots, u_r, \tau, t \right). \quad (5.47)$$

Системы уравнений, содержащие производные выше первого порядка, могут быть приведены к эквивалентной системе уравнений первого порядка относительно t или τ типа (5.47) путем введения новых переменных.

Для удобства введем в рассмотрение векторы:

$$\begin{aligned}\mathbf{x} &= (x_1(\tau, t), \dots, x_n(\tau, t)), \\ \boldsymbol{\mu} &= (\mu_1, \dots, \mu_n) = \frac{\partial x_1}{\partial \tau}, \dots, \frac{\partial x_n}{\partial \tau}, \\ \mathbf{u} &= (u_1(\tau, t), \dots, u_r(\tau, t)), \\ \mathbf{f} &= (f_1, \dots, f_n),\end{aligned}$$

тогда (5.47) можно записать в векторном виде:

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\mu}, \mathbf{u}, \tau, t). \quad (5.48)$$

Дальше будем рассматривать только случай, когда координаты вектор-функции \mathbf{f} представляются в виде

$$f_i = f_i^0(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \tau, t) + f_i^1(\mathbf{u}, \tau, t) \frac{\partial x_i}{\partial \tau}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (5.49)$$

Предполагается, что \mathbf{f} непрерывна по совокупности переменных и имеет кусочно-непрерывные частные производные второго порядка по t и m . Решение системы (5.48) имеется в прямоугольнике $[0, 1] \times [0, 1]$, который обозначим через R . Вектор-функция $\mathbf{u} = u(\tau, t)$ является управлением, причем кусочно-непрерывной функцией своих аргументов. Необходимо, чтобы $\mathbf{u} \in \Omega$, где

$$\Omega = \{u: q(u) \leq 0\},$$

а $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_m)$ представляет собой вектор-функцию, состоящую из $m \leq r$ заданных гиперповерхностей. Заданы также начальное

$$\mathbf{x}(0, t) = \mathbf{v}(t), \quad 0 \leq t \leq 1, \quad (5.50)$$

и краевое условия:

$$\mathbf{x}(\tau, 0) = \mathbf{w}(\tau), \quad 0 \leq \tau \leq 1 \quad (5.51)$$

условия. Вектор-функции $\mathbf{v}(t)$, $\mathbf{w}(\tau)$ – дважды непрерывно дифференцируемые функции по t , τ соответственно. Заметим, что условие согласования в точке $(0, 0) \in R$: $\mathbf{V}(0) = \mathbf{w}(0)$, вообще говоря, не требуется. В общем случае \mathbf{v} , \mathbf{w} могут выступать как управления, однако здесь они заданы.

Задача состоит в том, чтобы найти допустимое (удовлетворяющее перечисленным выше условиям) управление $\mathbf{u}(\tau, t)$, обеспечивающее минимум функционала вида

$$J = \int_0^1 \int_0^1 G(\mathbf{x}, \boldsymbol{\mu}, \mathbf{u}, \tau, t) d\tau dt. \quad (5.52)$$

Предполагается, что функция G удовлетворяет линейности относительно градиента состояния системы

$$G = \alpha_0(x, u, \tau, t) + (\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\mu}), \quad (5.53)$$

где α_0 – скалярная функция, а $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}(u, t, \tau)$ – вектор-функция размерности n из класса C^2 (дважды непрерывно-дифференцируемые по своим аргументам).

Наряду с системой (5.48) рассмотрим так называемую сопряженную систему уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\nabla_{\boldsymbol{\mu}} H) - \nabla_{\mathbf{x}} H, \quad (5.54)$$

где функция H (гамильтониан системы) определяется формулой

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \boldsymbol{\mu}, \mathbf{u}, \tau, t) = -G + (p, f), \quad (5.55)$$

$\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_n)$ – решение системы (5.54) в прямоугольнике R , удовлетворяющее условиям

$$\mathbf{p}(1, t) = 0, \quad 0 \leq t \leq 1, \quad (5.56)$$

$$p(\tau, 1) = 0, \quad 0 \leq \tau \leq 1. \quad (5.57)$$

Рассмотрим случаи: 1) $u = u(\tau, t)$ и 2) $u = u(\tau)$. Случай $u = u(t)$ аналогичен случаю 2. Для $u = u(t)$ определяется функция

$$h = \int_0^1 H(x, p, \mu, u, \tau, t) d\tau.$$

Допустимое управление $u(\tau, t)$ удовлетворяет условию максимума в точке $(\tau, t) \in R$, если для функции H справедливо соотношение

$$H(x(\tau, t), \mu(\tau, t), p(\tau, t), u(\tau, t), \tau, t) = \max_{u \in \Omega} H(x(\tau, t), \mu(\tau, t), p(\tau, t), u, \tau, t);$$

при этом $x(\tau, t)$, $\mu(\tau, t)$, $p(\tau, t)$ находятся согласно системам (5.48) и (5.54) с начальными и граничными условиями (5.50), (5.51), (5.56), (5.57), если подставить значения функции $u(\tau, t)$.

Для $u(\tau)$ условия максимума формулируются аналогично с той лишь разницей, что в предыдущем соотношении фигурирует функция h .

Принцип максимума формулируется следующим образом: если управление $u(\tau, t)$ доставляет минимум функционалу J , то оно удовлетворяет условию максимума почти для всех точек (τ, t) из R .

Мы привели необходимые условия оптимальности для системы уравнений (5.47) достаточно общего вида, однако постановка оптимальной задачи была упрощенной. Теперь дадим более общую постановку оптимальной задачи, но для более простого вида системы уравнений (5.48), которая и рассматривается в большинстве случаев данной работы. Итак, приведем векторную систему уравнений:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = f(x, y, \tau, t, u), \quad \frac{\partial y}{\partial t} = q(x, y, \tau, t, u), \quad (5.58)$$

с граничными условиями

$$x(0, t) = v(t), \quad y(\tau, 0) = w(\tau), \quad (t, \tau) \in R. \quad (5.59)$$

Вектор управлений включает в себя векторы от двух переменных $\mathbf{u}(\tau, t)$, одной переменной $\mathbf{u}(t)$, $\mathbf{u}(\tau)$ и вектор параметров \mathbf{u} . В качестве управлений также выступают

$$\mathbf{v} = (v_1(t), \dots, v_p(t), v_{p+1}, \dots, v_n) \quad \text{и} \quad \mathbf{w} = (w_1(\tau), \dots, w_q(\tau), w_{q+1}, \dots, w_n).$$

Функции \mathbf{f} , \mathbf{q} удовлетворяют необходимым условиям непрерывности и гладкости. Управления принадлежат некоторому замкнутому множеству Ω евклидова пространства, допустимыми управлениями считаются все кусочно-непрерывные вектор-функции \mathbf{u} , \mathbf{v} , $\mathbf{w} \in \Omega$. Рассматривается оптимальная задача

$$\max_{\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w} \in \Omega} J = \int_0^1 \int_0^1 G(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \tau, t, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) d\tau dt, \quad (5.60)$$

где для функции G также выполнены необходимые условия непрерывности и гладкости.

Для формулировки условий оптимальности вводится в рассмотрение функция

$$H = G + (\boldsymbol{\Psi}, \mathbf{f}) + (\boldsymbol{\chi}, \mathbf{q}), \quad (5.61)$$

где сопряженные вектор-функции $\boldsymbol{\Psi}$, $\boldsymbol{\chi}$ удовлетворяют уравнениям

$$\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}}{\partial \tau} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}}, \quad \frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{y}}, \quad (5.62)$$

с граничными условиями

$$\boldsymbol{\Psi}(1, t) = 0, \quad \boldsymbol{\chi}(\tau, 1) = 0, \quad (\tau, t) \in R. \quad (5.63)$$

В (5.62) подразумевается покоординатное равенство, например,

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad \frac{\partial \chi_j}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial y_j}. \quad (5.64)$$

Нетрудно заметить, что вместе с уравнениями (5.64) и исходными уравнениями (5.58) получается система, которая при заданном управлении \mathbf{u} , \mathbf{v} , \mathbf{w} и условиях (5.59) и (5.63) определяет решение \mathbf{x} , \mathbf{y} , $\boldsymbol{\Psi}$, $\boldsymbol{\chi}$.

Сформулируем теперь необходимые условия оптимальности [1]. Если \mathbf{u} , \mathbf{v} , \mathbf{w} – оптимальное в смысле критерия J в (5.60) управление и $\mathbf{x}(\tau, t)$, $\mathbf{y}(\tau, t)$, $\boldsymbol{\psi}(\tau, t)$, $\boldsymbol{\chi}(\tau, t)$ – соответствующие этому управлению решения уравнений (5.58), (5.64) с граничными условиями (5.59), (5.63), то:

1) на $\mathbf{u}(\tau, t)$, $(\tau, t) \in R$ функция $H(\mathbf{u}(\tau, t), \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\chi})$, определенная в (5.63) как функция переменного $\mathbf{u} \in \Omega$, достигает максимума, т. е. справедливо равенство

$$\begin{aligned} \max_{u_k \in \Omega} H(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \boldsymbol{\psi}(\tau, t), \boldsymbol{\chi}(\tau, t)) = \\ = H(u_1(\tau, t), \dots, u_k(\tau, t), \dots, \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \boldsymbol{\psi}(\tau, t), \boldsymbol{\chi}(\tau, t)). \end{aligned}$$

Это означает, что если $u_k(\tau, t) \in \dot{\Omega}$ ($\dot{\Omega}$ – внутренность множества Ω , т. е. $\dot{\Omega} = \Omega / \partial\Omega$, где $\partial\Omega$ – граница множества Ω , а $\Omega / \partial\Omega$ есть теоретико-множественная разность множеств Ω и $\partial\Omega$), то

$$\frac{\partial H}{\partial u_k} = \frac{\partial G}{\partial u_k} + \left(\boldsymbol{\psi} \frac{\partial f}{\partial u_k} \right) + \left(\boldsymbol{\chi} \frac{\partial q}{\partial u_k} \right) = 0;$$

2) на $u_k(\tau)$, $\tau \in [0, 1]$, достигает максимума функция

$$H_1 = \int_0^1 H(\mathbf{u}(\tau, t), u_1(\tau), \dots, u_k, \dots, \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \boldsymbol{\psi}(\tau, t), \mathbf{x}(\tau, t)) dt$$

как функция переменного $u_k \in \Omega$ и, если $u_k \in \dot{\Omega}$, то

$$\frac{\partial H_1}{\partial u_k} = \int_0^1 \frac{\partial H}{\partial u_k} dt = 0;$$

3) на $u_k(t)$, $t \in [0, 1]$ достигает максимума функция

$$H_2 = \int_0^1 H(\mathbf{u}(\tau, t), \dots, u_1(t), \dots, u_k, \dots, \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \boldsymbol{\psi}(\tau, t), \boldsymbol{\chi}(\tau, t)) d\tau$$



как функция переменного $u_k \in \Omega$ и, если $u_k \in \dot{\Omega}$, то

$$\frac{\partial H_3}{\partial u_k} = \int_0^1 \frac{\partial H}{\partial u_k} d\tau = 0;$$

4) на постоянных u_k достигает максимума функция

$$H_3 = \int_0^1 \int_0^1 H(\mathbf{u}(\tau, t), \dots, u_1(t), \dots, u_k, \dots, \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \boldsymbol{\psi}(\tau, t), \boldsymbol{\chi}(\tau, t)) d\tau dt$$

как функция переменного $u_k \in \Omega$ и, если $u_k \in \dot{\Omega}$, то

$$\frac{\partial H_3}{\partial u_k} = \int_0^1 \int_0^1 \frac{\partial H}{\partial u_k} d\tau dt = 0;$$

5) на $v_k(t)$, $t \in [0, 1]$ достигает максимума функция

$$h_1 = \int_0^1 G(\mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \mathbf{u}(\tau, t), \dots, v_k, \dots, \mathbf{w}) d\tau + \psi_k(0, t) v_k$$

как функция переменного $v_k \in \Omega$ и, если $v_k(t) \in \dot{\Omega}$, то

$$\frac{\partial h_1}{\partial v_k} = \int_0^1 \frac{\partial G}{\partial v_k} d\tau + \psi_k(0, t) = 0;$$

6) на постоянных v_k достигает максимума функция

$$h_2 = \int_0^1 h_1(u(\tau, t), \dots, v_k, \dots, \mathbf{w}, \mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \boldsymbol{\psi}(\tau, t)) dt$$

как функция переменного $v_k \in \Omega$ и, если $v_k \in \dot{\Omega}$, то

$$\frac{\partial h_2}{\partial v_k} = \int_0^1 \frac{\partial h_1}{\partial v_k} dt = 0;$$

7) на $w_k(\tau)$, $\tau \in [0, 1]$ достигает максимума функция

$$h_3 = \int_0^1 G(\mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \mathbf{v}, \dots, w_k, \dots) dt + \chi_k(\tau, 0) w_k$$

как функция переменного $w_k \in \Omega$ и, если $v_k \in \dot{\Omega}$, то

$$\frac{\partial h_3}{\partial w_k} = \int_0^1 \frac{\partial G}{\partial w_k} dt + \chi_k(\tau, 0) = 0;$$

8) на постоянных w_k достигает максимума функция

$$h_4 = \int_0^1 h_3(u, v, \dots, w_k, \dots, \mathbf{x}(\tau, t), \mathbf{y}(\tau, t), \chi(\tau, t)) d\tau$$

как функция переменного $w_k \in \Omega$ и, если $w_k \in \dot{\Omega}$, то

$$\frac{\partial h_4}{\partial w_k} = \int_0^1 \frac{\partial h_3}{\partial w_k} d\tau = 0.$$

Основная идея доказательства сформулированных выше необходимых условий оптимальности аналогична идее доказательства принципа максимума для систем обыкновенных дифференциальных уравнений, рассмотренной в работе Розоноэра [42]. Например, для получения условий оптимальности распределенного нестационарного управления $\mathbf{u}(\tau, t)$ варьируется лишь это уравнение. Формула для приращения функционала J в этом случае имеет вид [3]

$$\Delta J = \int_0^1 \int_0^1 \Delta H d\tau dt + \eta,$$

где $\Delta H = H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\chi}, \mathbf{u} + \Delta \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) - H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\chi}, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) = H(\tilde{\mathbf{u}}) - H(\mathbf{u})$.

Если считать, что

$$\mathbf{u} + \Delta \mathbf{u} = \begin{cases} \mathbf{u}(\tau, t) & \text{при } (\tau, t) \in S / S_\varepsilon \\ \tilde{\mathbf{u}} & \text{при } (\tau, t) \in S_\varepsilon, \end{cases}$$



где $\tilde{\mathbf{u}}$ – произвольная точка допустимого множества Ω ; S – область изменения независимых переменных τ, t ; Π_ε – шар радиуса ε с центром в точке (τ, t) ; S / S_ε – область R без R_ε , то

$$\Delta J = \iint_{\Pi_\varepsilon} C(H(\tilde{\mathbf{u}}) - H(\mathbf{u})) d\tau dt + A\varepsilon^2.$$

С учетом ограничений и кусочной непрерывности $u(\tau, t)$, а также неотрицательности ΔJ получаем

$$\varepsilon(H(\tilde{\mathbf{u}}) - H(\mathbf{u})) + A\varepsilon^2 \leq 0,$$

или

$$H(\tilde{\mathbf{u}}) \leq H(\mathbf{u}).$$

Таким образом, наибольшее значение $H(\tilde{\mathbf{u}})$ достигается лишь при $\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{u}$, т. е. на оптимальном управлении. Остальные условия оптимальности можно получить, варьируя соответствующие управления и не меня другие.

Выписанные условия оптимальности являются условиями первого порядка. Их использование становится неэффективным при возникновении проблемы особых управлений. Следует заметить, что несмотря на интенсивное исследование особых управлений в системах с сосредоточенными параметрами, этот вопрос для систем с распределенными параметрами еще мало разработан. Отчасти это связано с тем, что в отличие от принципа максимума прямое распространение необходимых условий оптимальности более высокого порядка, имеющих в системах с сосредоточенными параметрами, на системы с распределенными параметрами наталкивается на принципиальные трудности, которые преодолеваются нестандартными способами в каждом конкретном случае. В частности, для рассмотренного выше класса систем это сделано в работе [19], где получены необходимые условия оптимальности особого управления, если таковое существует.

5.3. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АСПЕКТ ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ АКТИВНОСТЬЮ

Проблема численного решения в задачах оптимизации нестационарных химико-технологических процессов привлекает особое внимание. Выше было показано, что задача оптимизации в нашем случае, например на основе принципа максимума сводится к решению системы уравнений в частных производных (5.58), (5.59) с краевыми условиями (5.62), (5.63) с той особенностью, что в каждой точке пространства независимых переменных управления должны определяться из условия экстремума некоторых функций H , h_1 , h_2 . Определение экстремума этих функций по соответствующим управлениям в общем случае должно проводиться методами нелинейного программирования.

Необходимо отметить, что решение подобной краевой задачи для системы дифференциальных уравнений в частных производных с совокупностью управлений разной структуры – достаточно сложная и трудоемкая операция. Кроме того, во многих конкретных задачах правые части уравнений имеют весьма сложный вид, поэтому уравнения принципа максимума в редких случаях удастся решить аналитически. Следовательно, задача разработки или выбора эффективного численного алгоритма становится особенно важной.

Здесь нет возможности подробно рассматривать эту в большей степени техническую задачу. Подробности можно найти в монографии [2]. В данном разделе лишь обозначим основные этапы вычислительного процесса решения задач оптимального управления. Кроме того, отметим важность и программной реализации процедур численного нахождения оптимального управления, а также в конечном счете создания соответствующего пакета прикладных программ, ориентированных на широкий круг пользователей.

Далее кратко перечислим основные возможные варианты численных процедур реализации необходимых условий оптимальности.

5.3.1. Поиск граничных условий

Необходимость решения краевой задачи (5.58), (5.59), (5.62), (5.63) можно понимать как требование подбора таких граничных условий $\psi_i(0, t)$, $x(\tau, 0)$, $i = 1, 2, \dots, n$, $j = 1, 2, \dots, m$, чтобы выполнялись граничные условия (5.63).



В этом случае мы приходим к задаче определения $(nN + mM)$ корней системы $(nN + mM)$ нелинейных уравнений. Процесс поиска может быть осуществлен на основе известных методов [2, 26].

Однако такой подход ограничен достаточно узким классом задач. Это объясняется тем, что, во-первых, при совместном решении системы основных и сопряженных уравнений она становится неустойчивой, т. е. небольшие изменения значений на одной границе приводят к значительным изменениям на другой, и, во-вторых, переход к двумерному пространству независимых переменных неоправданно увеличивает трудоемкость задачи.

5.3.2. Раздельное интегрирование основных и сопряженных уравнений

Алгоритм вычисления оптимального управления, который реализуется в данном подходе, включает следующие этапы.

1. Задается некоторое значение совокупности управлений.
2. Методом характеристик интегрируется система основных уравнений в прямом направлении.

Запоминаем все значения $c_i, \theta_j, i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m$ в узлах разностной сетки в области D .

3. Интегрируется система сопряженных уравнений в обратном направлении и запоминаются все $\psi_i, \chi_j, i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m$.

4. В каждой точке разностной сетки находят новые управления из условия максимума H . Таким образом, знаем новое приближение к оптимальному управлению. Повторяем описанный алгоритм с пункта 2 до сходимости по управлениям, т. е. до тех пор, пока новое приближение к оптимальному управлению будет отличаться от предыдущего менее чем на заданную величину в каждой точке разностной сетки.

Если данный итерационный процесс сходится, то мы приходим к решению поставленной задачи оптимизации. Однако этот метод чувствителен к начальному приближению. Он эффективен, когда управление, с которого начинается поиск, уже достаточно близко к оптимальному. При произвольных допустимых начальных приближениях наблюдается расходимость. Опыт решения ряда конкретных задач позволяет утверждать, что и этот метод при числе управлений от двух и более малоэффективен.

5.3.3. Движение по градиенту H

Алгоритм решения данной задачи аналогичен предыдущему с той разницей, что очередное приближение к оптимальному управлению определяется не сразу из условия максимума соответствующей функции H , а вычисляется по формуле

$$u^{i+1} = u^i + \varepsilon^i \left(\frac{\partial H}{\partial u} \right)^i, \quad (5.65)$$

т. е. на $i + 1$ -м шаге вышеописанного итерационного процесса i -е приближение к оптимальному управлению подправляется в сторону увеличения H на некоторую малую величину.

В случае, когда из-за сложности выражений аналитически записать $\frac{\partial H}{\partial u}$ бывает трудно, формула (5.65) заменяется на

$$u^{i+1} = u^i + \Delta u^i, \quad (5.66)$$

где очередное приращение управления Δu^i положительно, если в данной точке разностной сетки

$$H(c, \theta, \psi, x, u^i + \Delta u^i, v, w) > H(c, \theta, \psi, x, u^i, v, w),$$

и отрицательно в противном случае.

Трудность этого метода в том, что таким путем мы можем получить в общем случае лишь локальное улучшение критерия, находящегося далеко от глобального оптимума. Однако если известно, что соответствующая функция H как функция от $u \in \Omega$ в каждой точке пространства независимых переменных имеет единственный стационарный максимум, то данный итерационный процесс с большой вероятностью сойдется при достаточно малых ε^i , Δu^i соответственно в (5.65) и (5.66) к абсолютному оптимуму. Скорость сходимости описанного процесса последовательных приближений существенно увеличивается, если есть возможность хранить значения ε^i или Δu^i в каждой точке разностной сетки. В этом случае возможна более быстрая поточечная сходимость по сравнению с равномерной сходимостью, т. е. когда ве-



личины ε^i или Δu^i в каждой точке вынуждены брать постоянными из-за ограниченности объема оперативной памяти ЭВМ.

При решении конкретных задач сходимость этого метода наблюдалась при любом начальном приближении. Плохое начальное приближение увеличивало только затраты машинного времени.

5.3.4. Релаксационный метод

Для реализации на ЭВМ принципа максимума в [2, 19] предлагается релаксационный метод, который является обобщением на нестационарный случай численного алгоритма решения краевых задач, описанного в работе [2]. Основная идея этого метода состоит в переходе от q -мерной краевой задачи к $q + 1$ -мерной задаче типа задачи Коши.

Для решения сформулированной выше нелинейной краевой задачи наряду с системой (5.58) и (5.63) рассмотрим систему уравнений с дополнительным независимым переменным ξ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_i}{\partial \xi} &= -\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + f_i(c, \theta, u), & i = 1, 2, \dots, n, \\ \frac{\partial \theta_j}{\partial \xi} &= -\frac{\partial \theta_j}{\partial t} + q_j(c, \theta, u), & j = 1, 2, \dots, m, \\ \frac{\partial \psi_i}{\partial \xi} &= \frac{\partial \psi_i}{\partial \tau} + \frac{\partial H}{\partial c_i}, & i = 1, 2, \dots, n, \\ \frac{\partial \chi_j}{\partial \xi} &= \frac{\partial \chi_j}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial \theta_j}, & j = 1, 2, \dots, m\end{aligned}\tag{5.67}$$

с теми же граничными условиями (5.59) и (5.64) и какими-либо начальными условиями, например:

$$\begin{aligned}c_i(0, \tau, t) &= v_i(t), \quad \psi_i(0, \tau, t) \equiv 0, & i = 1, 2, \dots, n, \\ \theta_j(0, \tau, t) &= w_j(\tau), \quad \chi_j(0, \tau, t) \equiv 0, & j = 1, 2, \dots, m.\end{aligned}$$

Если решение этой задачи при $\xi \rightarrow 0$ стремится к решению исходной задачи, т. е. имеет устойчивый характер, то искомый алгоритм

может быть получен на базе неявной разностной схемы, аппроксимирующей дифференциальные уравнения (5.67).

Этот метод носит универсальный характер. На его основе возможно решение краевых задач более общего вида и составление стандартных программ.

В общем случае вопрос об устойчивости расширенной системы при $\xi \rightarrow \infty$ остается открытым. Однако при решении большого числа конкретных задач всегда наблюдалась хорошая сходимость [2].

5.3.5. Прямые вариационные методы

При всей эффективности принципа максимума в его применении к задачам оптимизации каталитических процессов встречается ряд существенных трудностей. В теоретическом плане это, например, возможность существования особых управлений [23].

В плане реализации на ЭВМ трудности связаны с необходимостью решения краевой задачи для системы $2(n + m)$ уравнений в частных производных с поиском в каждой точке разностной сетки экстремума в общем случае многомерной функции. Это предъявляет весьма жесткие требования к ЭВМ. Как правило, правые части математических описаний конкретных процессов являются очень сложными громоздкими выражениями и аналитическое их дифференцирование по соответствующим фазовым переменным затруднительно, а численное дифференцирование даст систематическую ошибку и чаще всего нежелательно. Если же его приходится использовать, то оно требует постоянного контроля точности, иначе может привести к значительным погрешностям. Использование принципа максимума значительно осложняется наличием характерных для реальных задач различного рода ограничений.

Трудности, связанные с построением вычислительных схем на основе принципа максимума, могут носить и принципиальный характер [18]. В случае нелинейных уравнений наблюдается сложный характер зависимости от начальных условий управлений, удовлетворяющих необходимым условиям оптимальности. Поэтому часто итерационные методы поиска оптимального управления, основанные на принципе максимума, не сходятся. Даже в случае сходимости нет гарантии, что найденное управление определяет глобальный максимум



функционала. В связи с этим представляется естественным использование прямых вариационных методов. В развитие работы [2] было предложено их применять и для данного класса оптимальных задач. В классическом вариационном исчислении рассматривается задача выбора таких $u(t)$ на интервале $0 \leq t \leq t_{\text{л}}$, чтобы функционал $F[c(\tau_{\text{л}})]$ принимал экстремальное значение. Очевидно, что $F[c(\tau_{\text{л}})]$ зависит от $u(t)$ на интервале $0 \leq t \leq t_{\text{л}}$ и может быть на этом интервале представлен как $F[u(t)]$. При формальной аналогии между задачами поиска экстремума функции $F(a)$ переменных a_1, a_2, \dots, a_n и функционала $F[u(t)]$ от функции $u(t)$ на интервале $0 \leq t \leq t_{\text{л}}$ можно представить вектор \mathbf{a} в качестве аппроксимации функции $u(t)$ при увеличении числа n . Значения функционала $F[u(t)]$ рассматриваются не на произвольных допустимых кривых данной вариационной задачи, а лишь на всевозможных линейных комбинациях

$$u_n = \sum_{k=1}^n \alpha_k \varphi_k(t)$$

с постоянными коэффициентами α_k , составленными из n первых функций некоторой постоянной последовательности

$$\varphi_1(t), \dots, \varphi_n(t),$$

представляющей собой систему базисных функций. Коэффициенты α_k находятся с учетом ограничений на управления $u(t)$ из условия максимума функционала при заданных n , φ_k . Точность аппроксимации зависит от величины n (во многих конкретных случаях достаточно взять линейную комбинацию совсем небольшого числа функций φ_k) и от удачного выбора базисной системы φ_i . Например, для монотонных управлений можно брать $\varphi_i = t_i$ или $\varphi_i = e^{\beta_i t}$, а для колебательных режимов естественно задавать $\varphi_i = \sin(\omega_i t + \gamma_i)$. С учетом ограничений на функциональный вид управления $u(t)$ можно искать в классе непрерывных кусочно-постоянных функций, функций с ограниченной производной и т. п.

Описанная вычислительная схема была реализована при решении конкретной задачи оптимизации процесса селективного гидрирования ацетиленов с учетом падения активности катализатора [21].

В качестве управлений были выбраны состав и температура реакционной смеси на входе в реактор. Ограничения на управления имели вид неравенств, кроме того, было фазовое ограничение, имеющее смысл требования определенного качества продукта реакции. Расчеты показали, что для $\varphi_i = t^i$ требуемую точность аппроксимации доставляют уже параболические представления управлений, т. е. достаточно было брать $n = 2$.

Таким образом, опыт решения вариационных задач химической технологии с использованием как прямых методов, так и принципа максимума Понтрягина показывает, что во многих конкретных случаях эффективным может оказаться применение прямых вариационных методов. Использование принципа максимума предпочтительнее, если ищут двумерное управление, например, при теоретической оптимизации. В этом случае применение прямых методов может быть затруднительным из-за сложности аппроксимации многомерных функций. Однако в реальных задачах управляющие воздействия химических реакторов, как правило, являются функциями одного переменного. Поэтому нам представляется, что прямые вариационные методы при решении задач оптимизации и оптимального управления химико-технологическими процессами могут находить свое применение [2].

5.4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ

В настоящем разделе будут приведены примеры качественного исследования оптимальных задач, возникающих при оптимизации каталитических процессов с изменяющейся активностью. В большинстве случаев исследования проводятся с использованием необходимых условий оптимальности в форме принципа максимума.

Принцип максимума представляет собой совокупность необходимых условий оптимальности. Эта система условий является замкнутой, т. е. число неизвестных в ней равно числу уравнений. Поэтому, если, например, из физических соображений ясно, что оптимальный режим



существует, то управление, найденное из условий принципа максимума единственным образом, и будет оптимальным. Этот метод позволяет зачастую не только строить вычислительные алгоритмы поиска оптимального управления, но и проводить иногда качественное исследование поведения оптимального решения. С помощью этих исследований удастся выявить общие свойства оптимального управления процессами с изменяющейся активностью катализатора, понять структуру оптимального режима и получить некоторые априорные оценки. Кроме того, знание качественной картины оптимального поведения при реализации того или иного вычислительного алгоритма облегчает выбор начального приближения, уже достаточно близкого к оптимальному. «Хорошее» начальное приближение, как правило, значительно уменьшает вычислительные трудности при конкретных расчетах.

5.4.1. К вопросу о единственности оптимального управления

Одной из трудностей, встречающихся при решении оптимальных задач, является вопрос о глобальности разыскиваемого оптимума. Процедура отыскания оптимального управления должна обеспечивать нахождение такого управления, при котором критерий оптимальности достигает глобального экстремума. Например, при определении оптимальной температуры T в задачах теоретической оптимизации с использованием принципа максимума замена требования максимума функции H переменного от T в заданной допустимой области более слабым условием

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 0 \quad (5.68)$$

может привести лишь к локальному экстремуму или вообще не дать решения оптимальной задачи. Если же стационарное значение H имеет единственный максимум, то условие (5.68) с соответствующей проверкой на максимум с большой вероятностью приведет к полному решению поставленной задачи. Когда стационарное значение H имеет более одного максимума, то возникает необходимость выбора наибольшего из них, а это может быть связано со значительными трудностями. В этом случае качественное исследование становится необходимым.

Пусть кинетическая модель процесса представляет собой систему дифференциальных уравнений, линейных относительно характеристик каталитической активности $k_j(T)$. Тогда уравнения основной математической модели примут вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^N k_j(T) f_{ij}(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m), \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

$$\frac{\partial \theta_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^N k_j(T) q_{kj}(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m), \quad k = 1, 2, \dots, m$$

с заданными граничными и начальными условиями

$$c_i(0, t) = c_i^0, \quad \theta_k(\tau, 0) = \theta_k^0, \quad t \in [0, t_k], \quad \tau \in [0, \tau_k].$$

Пусть задача оптимизации состоит в определении кусочно-непрерывной функции $T(\tau, t)$, доставляющей

$$\max_T \int_0^{t_k} c_1(\tau_k, t) dt.$$

В этом случае H может быть представлена в виде

$$H = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N k_j f_{ij} \psi_i + \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^M k_j q_{kj} \chi_k.$$

Приводя подобные члены относительно $k_j(T)$, $j = 1, 2, \dots, N$, имеем

$$H = \sum_{j=1}^N k_j(T) f_i(\bar{c}_1, \dots, \bar{c}_n, \theta_1, \dots, \theta_m, \psi_1, \dots, \psi_n, x_1, \dots, x_m). \quad (5.69)$$

Здесь ψ_i, x_k – соответствующие сопряженные функции, и

$$k_j(T) = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad j = 1, 2, \dots, N.$$



Пусть

$$E_1 = \min_{j=1,2,\dots,N} \{E_j\},$$

тогда

$$k_j(T) = \rho_j k_1^{\alpha_j}(T), \quad j = 2, 3, \dots, N,$$

где

$$\rho_j = k_j^0 (k_1^0)^{-\alpha_j} > 0, \quad \alpha_j = \frac{E_j}{E_1} > 1.$$

Величины E_j , $j = 1, 2, \dots, N$, суть целые числа, т. е. α_j – некоторые рациональные числа. Таким образом, в каждой точке пространства независимых переменных, т. е. при фиксированных значениях c , θ , ψ , χ , функция H является трансцендентным многочленом относительно k_i . В этом случае вопрос о количестве максимумов функции переменного T , их нахождении и сравнении сводится к исследованию некоторого трансцендентного уравнения. Решение трансцендентного уравнения с помощью простой замены может быть сведено к решению некоторого алгебраического уравнения. Для решения же алгебраических уравнений существуют достаточно эффективные методы. Относительно количества максимумов стационарного значения H можно сразу сказать, что в рассмотренном случае их конечное число. Однако и здесь остаются трудности в нахождении глобального оптимума из-за того, что наибольшее значение H может доставляться не единственным значением k_1 . Пусть, например, H имеет вид

$$H = f_0(c, \theta, \psi, \chi) - \left\{ [f_1(c, \theta, \psi, X)k_1 - 2]^2 - 1^2 \right\}.$$

Считаем для простоты, что допустимыми являются $k_1 \in (0, \infty)$. Тогда при $f_1(c, \theta, \psi, X) > 0$ глобальный максимум равен f_0 и доставляется сразу двумя точками:

$$k_1' = \frac{1}{f_1}, \quad k_2'' = \frac{3}{f_1}.$$

В качестве примера исследования поведения H рассмотрим задачу теоретической оптимизации процесса с одной обратимой реакцией $A \leftrightarrow B$ и падением активности катализатора в предположении реакции первого порядка. Математическое описание данного процесса представляет собой систему дифференциальных уравнений вида

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = [k_1(T)(1 - B) - k_2(T)B]\theta,$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -k_3(T)\theta(1 - B)$$

с граничным условием

$$B(0, t) = 0, \quad \theta(\tau, 0) = 1.$$

Требуется найти такую температуру $T(\tau, t)$, чтобы достигался

$$\max \int_0^{t_K} B(\tau_k, t) dt$$

при условии, что на T наложены ограничения типа неравенств

$$T_* \leq T(\tau, t) \leq T^* \forall (\tau, t) \in D,$$

где D – область изменения независимых переменных τ, t . Сопряженная система в нашем случае выписывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} &= \{ [k_1(T) + k_2(T)]\Psi - k_3(T)X \} \theta, \\ \frac{\partial \chi}{\partial t} &= -[k_1(T)(1 - B) - k_2(T)B]\Psi + k_3(T)\chi(1 - B) \end{aligned} \quad (5.70)$$

с граничным условием

$$\Psi(t_k, t) = 1, \quad \chi(\tau, t_k) = 0.$$



Наконец,

$$H = \{[k_1(T)(1-B) - k_2(T)B]\psi - k_3(T)(1-B)\chi\}\theta.$$

Перепишем H в виде, аналогичном (5.69):

$$H = k_1(1-B)\theta\psi - k_2B\theta\psi - k_3X\theta(1-B).$$

Утверждение 5.12. $\forall \tau \in [0, \tau_r], t \in [0, t_k]$ функции $(1-B)\theta\psi$, $B\theta\psi$, $\theta(1-B)$ знакопостоянны, если $k_1(1-B) - k_2B > 0$.

Действительно, в силу того, что $\forall (\tau, t) \in D$ функции $(1-B)$ в конечной области изменения независимых переменных, для доказательства утверждения достаточно показать знакопостоянство ψ и χ .

Допустим противное. Тогда может иметь место одна из двух ситуаций:

- а) $\exists (\tau_1, t_1): \tau_1 \in [0, \tau_k), t_1 \in [0, t)$ и $\psi(\tau_1, t_1) = 0, X(\tau_1, t_1) > 0$;
- б) $\exists (\tau_1, t_1): \tau_1 \in [0, t_k), t_1 \in [0, t_k)$ и $\psi(\tau_1, t_1) > 0, X(\tau_1, t_1) = 0$.

В первом случае противоречие получаем из рассмотрения в точке (τ_1, t_1) уравнений сопряженной системы и в силу непрерывности ψ и χ . Действительно, в данном предположении непрерывная ψ может проходить через нуль только с положительной производной по τ , а из (5.70) следует, что

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau}(\tau_1, t_1) = -k_3X < 0.$$

Во втором случае рассуждения аналогичны. Здесь только нужно учитывать условие утверждения 5.12.

Теперь можно сделать заключение, что количество максимумов у H зависит лишь от соотношения энергий активации E_1, E_2, E_3 .

1. Пусть $E_1 < E_2, E_3$. Тогда

$$H = k_1 \left[-\chi\theta(1-B)\rho_3 k_1^{\alpha_3-1} - B\theta\psi\rho_2 k_1^{\alpha_2-1} + (1-B)\theta\psi \right],$$

где $\alpha_2, \alpha_3 > 1$. Очевидно, что $H = 0$ при $k_1 = 0$. Остальные корни H являются корнями уравнения

$$-\chi\theta(1-B)p_3k_1^{\alpha_3-1} - B\theta\psi\rho_2k_1^{\alpha_2-1} + (1+B)\theta\psi = 0$$

относительно k_1 с положительными $\chi\theta(1-B)p_3$, $B\theta\psi\rho_2$, $(1+B)\theta\psi$. Соответствующее алгебраическое уравнение имеет вид

$$-a_0x^m - a_{m-n}x^n + a_m = 0,$$

где

$$a_0, a_{m-n}, a_m \geq 0.$$

По теореме Декарта число положительных корней этого алгебраического уравнения с учетом их кратностей равно числу перемен знаков в системе коэффициентов $-a_0$, $-a_{m-n}$, a_m или меньше этого числа на четное число.

Таким образом, в рассматриваемом случае функция H переменного T имеет не более двух корней, т. е. не более одного экстремума, причем это будет максимум, так как H на $+\infty$ отрицательна.

2. $E_1 > E_2, E_3$. Как и в первом случае, соответствующее алгебраическое уравнение можно записать следующим образом:

$$a_0x^m - a_{m-n}x^n - a_m = 0,$$

Значит, и в этом случае H имеет единственный экстремум, но это уже минимум, так как H на $+\infty$ положительна. При таком соотношении E_1, E_2, E_3 функция H принимает максимум на границе допустимой области, т. е. оптимальная температура принимает только граничные значения T^*, T^* .

3. $E_2 > E_1 > E_3$ или $E_3 > E_1 > E_2$. Соответствующее уравнение будет следующим:

$$-a_0x_m + a_{m-n}x^n - a_m = 0,$$

отсюда H имеет не более двух экстремумов, т. е. и в этом случае только один единственный максимум. Однако при отыскании его нельзя ограни-



чиваться условием равенства нулю производной, так как существует и минимум стационарного значения H .

Таким образом, на основе анализа соответствующего алгебраического уравнения доказано нижеследующее утверждение.

Утверждение 5.13. Оптимальное управление $T(\tau, t)$ находится из условия $\max H$ единственным образом, и вид оптимального температурного профиля определяется соотношением E_1, E_2, E_3 . При $E_1 > E_2, E_3$ оптимальная $T(\tau, t)$ имеет релейный характер; в остальных случаях может принимать значения и внутри допустимой области $[T^*, T^*]$.

5.4.2. О связности оптимальных процессов с падающей активностью катализатора

Пусть в n -мерном фазовом пространстве (рис. 5.5) траектория $c^0 c^k$ есть изображение оптимальной траектории при фиксированном значении τ_k . Точка c^* на траектории соответствует моменту $t = t_* \in (0, t_k)$. Траектория $c^0 c^k$ оптимальна, если соответствующий функционал для нее принимает наибольшее значение при изменении u в заданной допустимой области Ω .

Для оптимального управления всегда справедлив принцип: независимо от того, каким образом система пришла в состояние c^* , дальше она должна двигаться оптимально. В общем случае кажущееся его обобщение – любой участок оптимальной траектории сам по себе является оптимальной траекторией – несправедливо [19].

Оптимальное управление должно максимизировать значение критерия на своем отрезке $[0, t_k]$ и не может в общем случае выбираться лишь из условия достижения максимума J в каждый момент времени.

Пусть $u_{[0, t_*]}(\tau, t)$ и $u_{[0, t_k]}(\tau, t)$ – оптимальные управления соответственно на отрезках $[0, t_*]$ и $[0, t_k]$ при $\tau \in [0, t_r]$, тогда оптимальный процесс назовем связным, если для всех $t_* \in (0, t_k)$, $u_{[0, t_*]}(\tau, t) \equiv u_{[0, t_k]}(\tau, t)$.

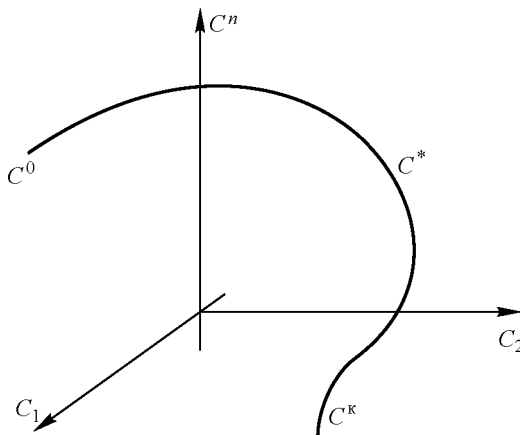


Рис. 5.5. Оптимальная траектория в n -мерном фазовом пространстве

Связный оптимальный режим характеризуется тем, что в каждый момент времени он зависит от стратегии в течение всего отрезка времени $[0, t_k]$ и меняется при изменении t_k . Поэтому для таких процессов методы локальной оптимизации, т. е. методы оптимизации на каждом временном шаге, неприменимы. В общем случае для связных процессов задача оптимизации, например при использовании принципа максимума, состоит в решении краевой задачи для системы $2n$ уравнений (n – число уравнений в исходной системе).

Следует отметить, что в литературе есть, к сожалению, работы, где свойство связности оптимальных режимов, определяемых для сложных процессов, не принимается во внимание. Например, иногда предлагается максимум целевого продукта сложной реакции искать, максимизируя в каждый момент скорость основной реакции, что, вообще говоря, неверно.

Для оптимальных каталитических процессов с падающей во времени активностью характерно общее свойство то, что оптимальные режимы во времени, как правило, являются связными, т. е. оптимальный режим в каждый момент зависит от длительности всего цикла. Исключения могут составлять оптимальные режимы, определенные на малых t_k (например, когда оптимальная температура при малых t_k есть максимально допустимая).



Пусть каталитический процесс в n -компонентной системе с изменяющейся активностью описывается системой уравнений

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_i}{\partial \tau} &= f_i(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T), \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} &= q(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T), \quad (\tau, t) \in D,\end{aligned}\tag{5.71}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned}c_i(0, t) &= c_i^0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ \theta(\tau, t) &= \theta^0 \quad \forall (\tau, t) \in D.\end{aligned}\tag{5.72}$$

Задача оптимизации состоит в нахождении такого управления, $T_* \leq T(\tau, t) \leq T^*$, что достигается

$$\max_T \int_0^{t_K} c_1(\tau_k, t) dt,\tag{5.73}$$

т. е. максимум выхода некоторого целевого продукта c_1 . Здесь функции $c_i(\tau, t)$ характеризуют концентрации реагирующих веществ, а функция двух переменных $\theta(\tau, t)$ отражает изменение каталитической активности.

Согласно принципу максимума система сопряженных уравнений

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi_i}{\partial \tau} &= -\frac{\partial H}{\partial c_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ \frac{\partial \chi}{\partial t} &= -\frac{\partial H}{\partial \theta}\end{aligned}\tag{5.74}$$

имеет граничные условия вида

$$\begin{aligned}\psi_1(\tau_k, t) &\equiv 1, \\ \psi_i(\tau_k, t) &\equiv 0, \quad i = 2, 3, \dots, n, \\ \chi(\tau, t_k) &\equiv 0,\end{aligned}\tag{5.75}$$

где гамильтониан H есть функция

$$H = \sum_{i=1}^n f_i \psi_i + q\chi.$$

Требование максимума H в каждой точке $(\tau, t) \in D$ означает, что при $\tau = \tau_k$ и $t = t_k$ с учетом условий (5.75) оптимальное управление доставляет

$$\max_T f_1(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T) \Big|_{t=t_k, \tau=\tau_k}.$$

Таким образом, может быть сформулировано следующее утверждение.

Утверждение 5.14. Оптимальное управление T для задачи (5.4)–(5.6) в точке (τ_k, t_k) доставляет $\max f_1$ как функции переменного T .

Используя это утверждение, можно доказать справедливость следующего утверждения.

Утверждение 5.15. Оптимальные температурные режимы для процессов с падающей во времени активностью катализатора являются связными.

Обозначим через $T_{[0, t_*]}(\tau, t)$ и $T'_{[0, t_k]}(\tau, t)$ оптимальные управления для задачи (5.77)–(5.79) соответственно на отрезках $[0, t_*]$ и $[0, t_k]$ при $\tau \in [0, t_k]$ и $t \in [0, t_k]$, тогда, предполагая противное утверждению 5.15, можно написать, что

$$\forall t_* \in [0, t_k] \quad T_{[0, t_*]}(\tau, t) \equiv T'_{[0, t_k]}(\tau, t).$$

В пространстве независимых переменных рассмотрим точку $(\tau_k, t_k) \in D$. В силу оптимальности $T_{[0, t_*]}$ и $T'_{[0, t_k]}$ для них выполняется принцип максимума, т. е. значение $T_{[0, t_*]}(\tau_k, t_*)$ доставляет максимум функции

$$f_1(c_1(\tau_k, t_*), \dots, c_n(\tau_k, t_*), \theta(\tau_k, t_*), T) = F_*(T)$$



как функции переменного T в заданной допустимой области $[T_*, T^*]$. Из рассмотрения системы сопряженных уравнений (5.74) с граничными условиями (5.75) следует, что $\chi(\tau, t) \neq 0$ в области D . Поэтому с учетом предположения о несвязности управления ($T_{[0, t^*]}(\tau_k, t^*) = T_{[0, t_k]}(\tau_k, t^*)$) и требования совпадения точек максимумов функции $F_*(T)$ и $F_*(T) + g(T)\chi$ имеем

$$q(T')X = aF_*(T'),$$

если $T \in (T_*, T^*)$. Тогда в силу произвольности t^* необходимо, чтобы

$$q(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T) = f_1(c_1, \dots, c_n, \theta, T)a(c_1, \dots, c_n, \theta),$$

причем должно быть $a\chi > -1$.

Такого рода несвязность может наблюдаться, например, для процесса с моделью

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial \tau} &= k(T)c\theta, \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} &= -k(T)c\theta^2,\end{aligned}$$

где скорость падения активности имеет ту же температурную зависимость, что и скорость образования целевого продукта, и уменьшается с падением θ . В этом случае нам выгодно с самого начала работать на максимально допустимой температуре, т. е. процесс характеризуется несвязностью. Однако этот случай представляется нам экзотическим.

Значит, если оптимальное управление $T_{[0, t_k]}(\tau, t)$ принимает значения внутри допустимой области $[T_*, T^*]$, то оно будет связным.

В том случае, когда оптимальная $T_{[0, t_k]} \equiv T^*$, т. е. оптимальным является предельно допустимый изотермический режим, очевидно, что $T_{[0, t^*]} = T^*$. Это означает, что свойством несвязности для процессов с падающей во времени активностью катализатора обладают лишь предельно допустимые изотермические режимы ($T \equiv T^*$).

В данном случае рассматривалась связность процессов по времени, хотя аналогичным образом можно было провести анализ связности по другому переменному – времени контакта τ .

Таким образом, можно утверждать, что для рассматриваемого класса задач алгоритм поиска оптимального управления, заключающийся в определении на каждом временном шаге оптимального режима для стационарных условий, не даст правильного результата.

5.4.3. Особое управление в задачах оптимизации нестационарных каталитических процессов

Проблема особого управления возникает для систем, уравнения состояния которых и критерий оптимальности линейны относительно одной или большего числа управляющих функций [2, 20]. Рассматривая необходимые условия оптимальности в форме принципа максимума, можно видеть, что функция H зависит от некоторых управлений линейно, т. е. может существовать такое экстремальное управление, что одно или большее число соответствующих сопряженных функций исчезает в пределах интервала ненулевой продолжительности. Такое экстремальное управление называют особым. В этом случае выбор оптимального управления по принципу максимума невозможен.

Примером из класса технологических процессов может служить задача определения оптимальной температуры холодильника T_x в трубчатом реакторе с охлаждением и падающей активностью катализатора. Математическая модель этой задачи представляет собой систему уравнений, учитывающей падение активности катализатора. Уравнение материального и теплового баланса можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = f_i(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T), \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^n \Delta h_i f_i(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T) - B(T - T_x),$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = q(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T).$$



Задача оптимизации заключается в определении такой $T_x(\tau, t)$, удовлетворяющей неравенствам

$$T_{x\min} \leq T_x(\tau, t) \leq T_{x\max}, \quad (5.76)$$

чтобы достигался

$$\max_{T_x} \int_0^{t_k} c_1(\tau, t) dt. \quad (5.77)$$

Экстремальное управление для этой задачи определяется принципом максимума. Следовательно, имеем:

$$\begin{aligned} H(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T, T_x) = & \sum_{i=1}^n \psi_i f_i(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T) + \\ & + \chi q(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T) + \psi_{n+1} \left[\sum_{i=1}^n \Delta h_i f_i - B(T - T_x) \right], \end{aligned} \quad (5.78)$$

где сопряженные функции $\psi_i(\tau, t)$, $i = 1, 2, \dots, n+1$, $\chi(\tau, t)$ удовлетворяют системе

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \tau} = - \sum_{j=1}^n (\psi_j + \Delta h_j \psi_{n+1}) \frac{\partial f_j}{\partial c_i} - \frac{\partial q}{\partial c_1} \chi, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, n,$$

$$\frac{\partial \psi_{n+1}}{\partial \tau} = - \sum_{j=1}^n (\psi_j + \Delta h_j \psi_{n+1}) \frac{\partial f_j}{\partial T} + B \psi_{n+1} - \frac{\partial q}{\partial T},$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = - \sum_{j=1}^n (\psi_j + \Delta h_j \psi_{n+1}) \frac{\partial f_j}{\partial \theta} - \frac{\partial q}{\partial \theta} \chi.$$

Таким образом, если $T_x(\tau, t)$, $(\tau, t) \in D$, экстремальное управление и $c_i(\tau, t)$, $i = 1, 2, \dots, n$, T , θ – соответствующие решения уравнений состояния, то с учетом требования $\max H(T_x)$

$$T_x = \begin{cases} T_{x \min}, & \text{если } \psi_{n+1} < 0, \\ T_{x \max}, & \text{если } \psi_{n+1} > 0. \end{cases} \quad (5.79)$$

Однако если $\psi_{n+1} = 0$ на интервале ненулевой продолжительности, то H не зависит от T_x и найти управление из условий принципа максимума нельзя. Этот случай является особым.

Рассмотрим возможность обращения в нуль ψ_{n+1} , тождественное в заданной области изменению независимых переменных D . В этом случае условие

$$\psi_{n+1}(\tau, t) \equiv 0, \quad \forall (\tau, t) \in D$$

означает, что $\frac{\partial \psi_{n+1}}{\partial \tau} \equiv 0$, или

$$\sum_{j=1}^n \psi_j \frac{\partial f_j(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T)}{\partial T} + \chi \frac{\partial q(c_1, c_2, \dots, c_n, \theta, T)}{\partial T} \equiv 0. \quad (5.80)$$

Это тождество есть не что иное, как «слабое» условие принципа максимума при решении задачи поиска теоретического оптимального температурного режима $T(\tau, t)$. Действительно, если на T не наложено ограничение, то требование $\max H$ означает, что T удовлетворяет условию $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$.

Итак, для рассмотренного класса задач оптимизации каталитического реактора с отводом тепла и падающей во времени активностью трудность определения особого управления может быть преодолена следующим образом. Проводя этап теоретической оптимизации, находим оптимальный температурный профиль $T(\tau, t)$, $c_i(\tau, t)$,



$\theta(\tau, t)$, который при подстановке в уравнение теплового баланса дает

$$T_x(\tau, t) = T(\tau, t) + \frac{1}{B} \left[\frac{\partial T(\tau, t)}{\partial \tau} - \sum_{i=1}^n \Delta h_i f_i(\tau, t) \right]. \quad (5.81)$$

Если T_x , определяемая (5.80), удовлетворяет ограничениям (5.76), то она и будет оптимальной. В общем случае оптимальное управление T_x может содержать как особые, так и неособые участки, и задача оптимизации должна решаться с учетом уравнения теплового баланса и заданных ограничений. Однако приведенные выше рассуждения показывают, что участки особого управления соответствуют участкам оптимального теоретического температурного режима. Поэтому проблема особого управления для рассмотренного класса оптимальных задач упрощается и в общем случае, когда управление T_x может принимать граничные значения.

5.4.4. Качественное исследование оптимального управления процессом с одной реакцией первого порядка

Рассмотрим систему уравнений, представляющую собой математическую модель каталитического процесса с необратимой реакцией первого порядка и падающей активностью:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} &= -k_1(T)c\theta, & c(0, t) &= 1, & 0 \leq \tau \leq \tau_k, \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} &= -k_2(T)c\theta, & \theta(\tau, 0) &= 1, & 0 \leq t \leq t_k, \end{aligned}$$

где

$$k_i(T) = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad i = 1, 2.$$

Задача оптимизации состоит в определении

$$\min_{T(\tau, t)} \int_0^{t_k} c(\tau_k, t) dt \quad (5.82)$$

при условии, что

$$T_* \leq T(\tau, t) \leq T^*. \quad (5.83)$$

Производя замену

$$\eta = \ln \theta,$$

исходную систему перепишем в удобном для нас виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} &= -k_1(T)ce^\eta, & c(0, t) &= 1, \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} &= -k_2(T)c, & \eta(\tau, 0) &= 0. \end{aligned} \quad (5.84)$$

Согласно принципу максимума на оптимальном управлении $T'(\tau, t)$ в смысле задачи (5.82) и (5.83) должен достигаться

$$\min \left\{ H = -c \left[k_1(T)e^\eta \psi + k_2(T)\chi \right] \right\},$$

где функции ψ , χ удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} &= k_1(T)e^\eta \psi + k_2(T)\chi, \\ \frac{\partial \chi}{\partial t} &= ck_1(\tau)e^\eta \psi \end{aligned} \quad (5.85)$$

с граничными условиями

$$\psi(\tau_k, t) = 1, \quad \chi(\tau, t_k) = 0. \quad (5.86)$$

Оптимальная T' , доставляющая стационарный минимум гамильтониану H и принадлежащая внутренней части допустимых управлений, т. е. $T \in (T_* >> T^*)$, удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{c}{RT^2} \left[E_1 k_1(T)e^\eta \psi + E_2 k_2(T)\chi \right] = 0, \quad (5.87)$$



откуда T' определяется единственным образом:

$$T = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \frac{k_2^0 E_2 |\chi|}{k_1^0 E_1 \psi} - R\eta}. \quad (5.88)$$

Откуда

$$E_1 k_1(T^*) e^{\eta} \psi \geq E_2 k_2(T^*) |\chi|, \quad (5.89)$$

где величины η , ψ , χ вычислены при $T \equiv T^*$. Оценки этих величин получим следующим образом: при $T = T^*$ имеем

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -k_2(T^*)c,$$

откуда в силу положительности c в области D следует

$$\eta = -k_2(T^*)e^{\eta}c \leq -ck_1(T^*)e^{-k_2(T^*)t_k}.$$

Далее,

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -k_1(T^*)e^{\eta}c \leq -ck_1(T^*)e^{-k_2(T^*)t_k}$$

и

$$\frac{\partial c}{\partial T} \geq -k_1(T^*)c.$$

Эта формула имеет смысл, так как имеет место

Утверждение 5.16. $\forall (\tau, t) \in D \quad \psi > 0$,

$$\forall t \in [0, t_k], \quad \tau \in [0, t_k], \quad \chi < 0.$$

Действительно, одновременно ψ и χ в нуль не могут обращаться в силу требования принципа максимума существования ненулевых ψ

и χ . Поэтому возможны лишь две ситуации, противоречащие утверждению:

$$1) \exists \tau_0 \in [0, \tau], t_0 \in [0, t_k]: \psi(\tau_0, t_0) > 0, \chi(\tau_0, t_0) = 0;$$

$$2) \exists \tau_0 \in [0, \tau], t_0 \in [0, t_k]: \psi(\tau_0, t_0) = 0, \chi(\tau_0, t_0) < 0.$$

Из рассмотрения (5.85) и (5.86) следует, что

$$\left. \frac{\partial \chi}{\partial t} \right|_{\tau=\tau_k} > 0,$$

поэтому существует целая область, где χ отрицательна, т. е.

$$\exists t_1 \in [0, t_k]: \chi < 0 \quad \forall t \in [t_0, t_k], \tau \in [0, \tau_k].$$

Необходимое противоречие, доказывающее утверждение 5.16, получаем при рассмотрении в точке (τ_0, t_0) с учетом непрерывности ψ и χ производных

$$\left. \frac{\partial \chi}{\partial t} \right|_{\tau=\tau_0, t=t_0}, \quad \left. \frac{\partial \psi}{\partial \tau} \right|_{\tau=\tau_0, t=t_0}$$

соответственно в первом и втором случаях.

Оптимальное управление $T(\tau, t)$, определяемое из условия (5.94) и (5.95) (см. далее), должно доставлять гамильтониану H стационарный минимум, т. е. необходимо исследование знака второй производной H по T :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = -c \left(E_1^2 k_1 e^2 \psi + E_2^2 k_2 \chi \right) \frac{1}{R^2 T^4} + c \left(E_1 k_1 e^n \psi + E_2 k_2 \chi \right) \frac{2}{RT^3}.$$

Из условия (5.94) следует:

$$\frac{\partial H}{\partial T^2} = -c(E_1 - E_2)E_1 k_1 e^n \psi \frac{1}{R^2 T^4}.$$

Таким образом, характер стационарного экстремума функции H переменного T , определяемого условием $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$, зависит от соотно-



шения энергий активации E_1 и E_2 : при $E_1 > E_2$ гамильтониан H как функция переменного $T \in [T_*, T^*]$ имеет единственный максимум, а при $E_1 < E_2$ – минимум. Поэтому при $E_1 > E_2$ функция достигает минимального значения на концах отрезка $[T_*, T^*]$, т. е. оптимальное управление имеет релейный характер – принимает лишь граничные значения T_*, T^* . При соотношении энергий активации $E_1 < E_2$ оптимальное управление может принимать значение внутри допустимой области. Эти значения определяются уравнением (5.95) (см. далее). В этом случае оптимальное управление $T(\tau, t)$ может содержать криволинейный участок (5.87).

Однако независимо от соотношения E_1 и E_2

$$T(\tau, t_k) \equiv T^* \quad \forall \tau \in [0, t_k].$$

Действительно, в точке $(\tau, t_k) \forall \tau \in [0, t_k]$

$$H = -ck_1(T)e^h\psi,$$

где $c_1 e^n > 0$ и $\psi > 0$ в силу утверждения 5.16. Поэтому $\min_{T_* \leq T \leq T^*} H$ достигается при $T = T^*$.

Рассмотрим два случая.

1. $E_1 < E_2$. Пусть оптимальная $T(\tau, t)$ такова, что

$$T(\tau, t) = T^*, \quad \forall (\tau, t) \in D.$$

Тогда согласно принципу максимума, функция H в любой точке заданной области изменения независимых переменных D имеет характер монотонно убывающей функции (рис. 5.6), так как $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = 0$, т. е.

$$\forall (\tau, t) \in D \quad \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \leq 0.$$

С учетом граничных условий для $c(\tau, t) \forall t \in [0, t_k]$ имеем:

$$\exp(-\tau_k k_1(T^*)) \exp(-k_2(T^*)t_k) \geq c(\tau, t) \geq \exp(-\tau_k k_1(T^*)),$$

или $\forall (\tau, t) \in D \quad 1 \geq c \geq \exp(-\tau_k k_1(T^*))$.

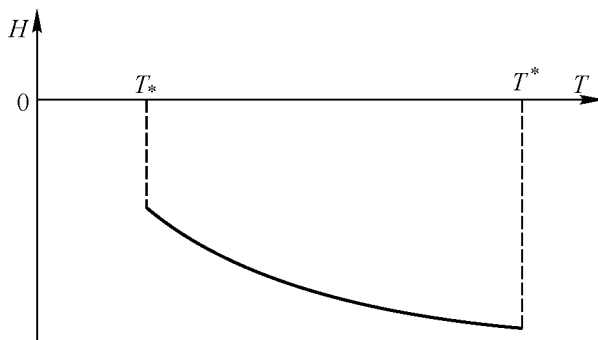


Рис. 5.6. Характер изменения функции $H(T)$ при $E_1 < E_2$ и $T_{\text{опт}} = T^*$

Для сопряженных функций соответствующие неравенства получаем аналогично предыдущим:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = c k_1(T^*) e^{\eta} \psi \leq k_1(T^*) \psi,$$

и с учетом утверждения 5.16

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = k_1(T^*) e^{\eta} \psi + k_2(T^*) X \leq k_1(T) \psi,$$

поэтому из (5.93) следует, что

$$\forall (\tau, t) \in D, \quad \psi \geq e^{-\tau_k k_1(T^*)}.$$

Кроме того,

$$|\chi| \leq k_1(T^*) t_k,$$



так как предположение об изотермичности оптимального режима ($T \equiv T^*$) требует

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} \leq 0.$$

Это означает при $E_1 < E_2$, что тем более $\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} > 0$. Откуда $\psi < 1$. Таким образом, если

$$E_1 k_1(T^*) \exp(-k_2(T^*)t_k) \exp(-\tau_k k_1(T^*)) \geq E_2 k_2(T^*) k_1(T^*) t_k,$$

или

$$A \exp(A + B) \leq \frac{E_1}{E_2}, \quad (5.90)$$

где

$$A = k_2(T^*)t_k, \quad B = k_1(T^*)t_k,$$

то тем более справедливо неравенство (5.89) $\forall (\tau, t) \in D$, которое означает, что оптимальная $T \equiv T^*$.

Полученное неравенство (5.90) представляет собой достаточное условие, т. е. при его нарушении нет гарантии, что оптимальное управление $T \neq T^*$.

Анализ неравенства (5.90) показывает, что при $E_1 < E_2$ предельно допустимая температура ($T \equiv T^*$) будет оптимальной только при достаточно малых значениях τ_k и t_k либо при малых величинах $k_2(T^*)$.

Рассмотрим теперь возможность выхода оптимального управления на нижнее ограничение T_* . При $T = T_*$, что означает достижение минимума H при $T = T_*$, гамильтониан H с учетом условия $E_1 < E_2$ имеет

характер, указанный на рис. 5.7. Значит, если $T = T_*$, то $-\frac{\partial H}{\partial T}\bigg|_{T=T_*} < 0$, или аналогично (5.97):

$$E_1 k_1(T^*) \psi e^\eta \leq E_2 k_2(T^*) |\chi|.$$

Из рассмотрения $\frac{\partial \psi}{\partial \tau}$ в (5.86) получаем:

$$\psi \geq \exp(k_2(T^*)t_k - k_1(T^*)\tau_k).$$

Из (5.86) и предыдущего неравенства получаем:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = c k_1 e^\eta \psi \geq k_1(T^*) e^{-2k_1(T^*)\tau_k}.$$

Значит,

$$|\chi| \geq k_1(T^*) e^{-2k_1(T^*)\tau_k} t_k.$$

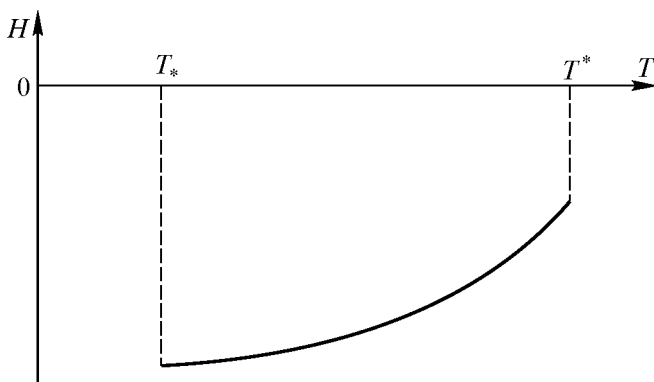


Рис. 5.7. Характер изменения функции $H(T)$ при $E_1 < E_2$ и $T_{\text{опт}} = T^*$



Таким образом, если выполняется неравенство

$$\exp(2B) \leq \frac{E_2}{E_1} S, \quad (5.91)$$

где B определено в (5.90), а $S = k_2(T^*)t_k$, то подавно выполнено неравенство (5.91) – условие выхода оптимального управления T на нижнюю допустимую границу T^* .

Полученное неравенство представляет собой достаточное условие того, что

$$\exists(\tau, t) \in D: T(\tau, t) = T^*.$$

Для рассмотренного случая $E_1 < E_2$ оптимальная температура может иметь криволинейный участок, который определяется уравнением (5.88), и всегда при $t = t_k$ достигает максимально допустимого значения T^* .

Покажем, что криволинейный участок оптимальной температуры (5.88) имеет характер монотонно возрастающей по времени функции.

Действительно, подставляя (5.88) в условие $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$, имеем тождество

$$E_1 k_1(T) e^{\eta \Psi} + E_2 k_2(T), \quad \chi \equiv 0,$$

дифференцируя которое по переменной t , получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT^2} \left[E_1^2 k_1(T) e^{\eta \Psi} + E_2 k_2(T) \chi \right] \frac{\partial T}{\partial t} + E_1 k_1(T) \frac{\partial \eta}{\partial t} e^{\eta \Psi} + \\ + E_2 k_2(T) \frac{\partial \chi}{\partial t} + E_1 k_1(T) e^{\eta \Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \equiv 0. \end{aligned}$$

Из (5.84) и (5.85) следует, что предыдущее тождество можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{RT^2}(E_1 - E_2)E_1k_1(T)e^{\eta\Psi}\frac{\partial T}{\partial t} + \\ + (E_2 - E_1)k_1(T)k_2(T)ce^{\eta\Psi} + E_1k_1(T)e^{\eta}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \equiv 0.$$

Очевидно, что $\left.\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right|_{\tau=\tau_k} \equiv 0$, т. е. $\left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{\tau=\tau_k} > 0$. С учетом (5.87) имеем

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\tau} = -\frac{E_2 - E_1}{E_1}k_2(T)\chi.$$

Следовательно,

$$\Psi(\tau, t) = 1 - \int_{\tau_k}^{\tau} \frac{E_2 - E_1}{E_1}k_2(T)\chi dt = 1 + \int_{\tau}^{\tau_k} \frac{E_2 - E_1}{E_1}k_2(T)\chi d\tau,$$

т. е.

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Psi}{\partial t} &= \int_{\tau}^{\tau_k} \frac{E_2(E_2 - E_1)}{E_1RT^2}k_2(T)\chi \frac{\partial T}{\partial t} dt + \int_{\tau}^{\tau_k} \frac{E_2 - E_1}{E_1}k_2(T)\frac{\partial\chi}{\partial t} dt = \\ &= \frac{E_2 - E_1}{E_1} \int_{\tau}^{\tau_k} ck_2(T)k_1(T)e^{\eta\Psi} dt + \frac{E_2(E_2 - E_1)}{RE_1} \int_{\tau}^{\tau_k} \frac{k_2(T)\chi}{T^2} \frac{\partial T}{\partial t} d\tau, \\ \frac{\partial}{\partial\tau} \left(\frac{\partial\Psi}{\partial t} \right) &= -\frac{E_2 - E_1}{E_1}k_2(T) \left\{ \frac{E_2}{RT^2}\chi \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial\chi}{\partial t} \right\}. \end{aligned}$$



В этом случае записанное выше тождество принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT^2}(E_2 - E_1)E_1\psi \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{E_2(E_2 - E_1)}{R} \int_{\tau}^{\tau_k} \frac{k(T)|\chi|}{T^2} \frac{\partial T}{\partial t} \equiv \\ \equiv (E_2 - E_1)k_2(T)c\psi + E_2 \int_{\tau}^{\tau_k} ck_2(T)k_1(T)e^{\eta}\psi d\tau. \end{aligned}$$

Здесь $\psi > 0$, $E_2 - E_1 > 0$, $c > 0$, поэтому предположение, что $\exists t_0 \in (0, t)$, где $\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{t=t_0} < 0$ не является обоснованным, т. е. для T , определяемой уравнением (5.88), всегда $\frac{\partial T}{\partial t} > 0$.

2. $E_1 > E_2$. В этом случае оптимальное управление $T(\tau, t)$ может принимать лишь граничные значения T_* и T^* , ибо внутри допустимой области $[T_*, T^*]$ при $E_1 > E_2$ функция H переменного T минимума достигать не может из-за того, что $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$. Значит, оптимальная температура имеет релейный характер. Если оптимальная $T = T^*$, то это означает, принимая во внимание знак $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$, что гамильтониан H может иметь характер монотонно убывающей функции (рис. 5.8), т. е.

$$E_1 k_1(T_*) e^{\eta} \psi \geq E_2 k_2(T_*) |\chi|. \quad (5.92)$$

Используя полученные выше оценки для ψ , χ , η , имеем:
если

$$a \exp(A + B) \leq \frac{E_1}{E_2} b, \quad (5.93)$$

где

$$a = k_2(T_*)t_k, \quad b = k_1(T^*) / k_2(T^*),$$

то справедливо выражение (5.92). Таким образом, получено неравенство (5.93), которое представляет собой достаточное условие изотермичности оптимального режима ($T \equiv T^*$) при $E_1 > E_2$.

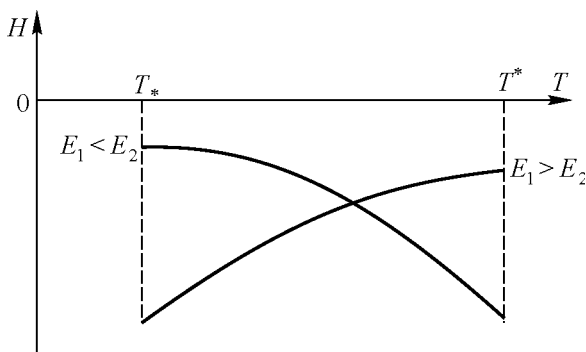


Рис. 5.8. Характер изменения функции $H(T)$ при $E_1 > E_2$ и $T_{\text{опт}} = T^*$

Если в некоторой точке области D оптимальная $T = T^*$, то это означает, что гамильтониан H может иметь характер монотонно возрастающей функции (см. рис. 5.8), т. е.

$$E_1 k_1(T^*) \psi \leq E_2 k_2(T^*) |\chi|. \quad (5.94)$$

Следовательно, рассуждая аналогично предыдущему, можно утверждать, что если

$$\exp(2B) \leq \frac{E_2}{E_1} Sb, \quad (5.95)$$

где S , B и b определены в выражениях (5.90), (5.91), (5.93), то выполнено и условие (5.94), что означает $T = T^*$.

Итак, получено достаточное условие выхода оптимальной температуры на нижнее ограничение T^* . Основной вывод проведенного



качественного исследования можно сформулировать в следующем виде.

Утверждение 5.17. Структура оптимального управления для задачи (2.89)–(2.91) определяется соотношением энергий активации E_1 и E_2 :

а) при $E_1 > E_2$ может существовать нелинейный участок, представляющий собой возрастающую во времени функцию; справедливы условия (5.93) и (5.94);

б) при $E_1 < E_2$ может существовать нелинейный участок, представляющий собой возрастающую во времени функцию; справедливы условия (5.90), (5.91);

в) всегда $T(\tau, t_k) = T^* \quad \forall \tau \in [0, t_k]$.

5.4.5. Условие изотермичности оптимального режима процесса с одной реакцией и нелинейной кинетикой

Пусть математическая модель каталитического процесса с учетом падения активности представляет собой систему уравнений с кинетикой типа Лэнгмюра–Хиншельвуда:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} &= -\frac{k_1(T)c}{1+k_2(T)c} e^{\eta}, \quad c(0, t) = 1, \quad 0 \leq \tau \leq \tau_k, \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= -\frac{k_3(T)c}{1+k_2(T)c}, \quad \eta(\tau, 0) = 0, \quad 0 \leq t \leq t_k, \end{aligned}$$

где константы скоростей k_i , $i = 1, 2, 3$, заданы в аррениусовской форме и требуется найти (5.82) при условии (5.83). В рассматриваемом случае имеем:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{e}{1+k_2(T)c} \left[k_1(T)e^{\eta}\psi_1 + k_3(T)\psi_2 \right], \\ \frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} &= \frac{1}{[1+k_2(T)c]^2} \left[k_1(T)e^{\eta}\psi_1 + k_3(T)\psi_2 \right], \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \frac{c}{1 + k(T)c} k_1(T) e^{\eta} \psi_1,$$

$$\psi_1(\tau_k, t) \equiv 1, \quad \psi_2(\tau, t_k) \equiv 0.$$

Утверждение 5.18. $\forall (\tau, t) \in D \quad \psi_1 > 0$ и

$$\forall \tau \in [0, t_k], \quad t \in [0, t_k] \quad \psi_2 < 0.$$

Доказательство строится от противного на основе рассуждений, аналогичных рассуждениям при доказательстве утверждения 5.16.

Далее

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial T} &= \frac{E_2 k_2 c^2}{RT^2(1 + k_2 c)} (k_1 e^{\eta} \psi_1 + k_3 \psi_3) - \frac{c}{RT^2(1 + k_2 c)} (E_1 k_1 e^{\eta} \psi_1 + E_3 k_3 \psi_3) = \\ &= -\frac{c}{RT^2(1 + k_2 c)^2} (E_1 k_1 e^{\eta} \psi_1 + E_3 k_3 \psi_2) (1 + k_2 c) - c E_2 k_2 (k_1 e^{\eta} \psi_1 + k_3 \psi_2). \end{aligned}$$

Тогда условие $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} &\left[(E_1 - E_2) k_2 (T^*) c + E_1 \right] k_1 (T^*) e^{\eta} \psi_1 + \\ &+ \left[(E_3 - E_2) k_2 (T^*) c + E_3 \right] k_3 (T^*) \psi_2 = 0. \end{aligned} \quad (5.96)$$

Откуда, дифференцируя по T , можно записать, что

$$\begin{aligned} \operatorname{sign} \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} &= -\operatorname{sign} \left\{ \left[(E_1^2 - E_2^2) k_2(T) c + E_1^2 \right] k_2(T) e^{\eta} \psi_1 + \right. \\ &\left. + \left[(E_2^2 - E_3^2) k(T) c + E_3^2 \right] k_3(T) \psi_2 \right\}. \end{aligned} \quad (5.97)$$



Выражая из (5.96) $k_3(T)c$ в виде

$$k_3(T)\psi_2 = -\frac{[(E_1 - E_2)k_2c + E_1]k_1(T)e^{\eta_1\psi}}{(E_3 - E_2)k_2c + E_3}$$

и подставляя в (5.94), имеем

$$\begin{aligned} \operatorname{sign} \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = & -\operatorname{sign} \left\{ \frac{E_1 - E_3}{(E_3 - E_2)k_2c + E_3} \left[(E_1 - E_2)(E_3 - E_2)k_2^2c^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + 2E_1E_3 + E_2^2 - E_2(E_1 - E_3)k_2c + E_1E_3 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.98)$$

Таким образом, при $E_3 > E_1 > E_2$ вторая производная $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$, и оптимальная T может принимать значение внутри допустимой области $[T_*, T^*]$. Однако при $E_2 < E_3 < E_1$ из (5.98) видно, что $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$, т. е. $\min H$ достигается на границе допустимой области, и оптимальная T имеет релейный характер.

Заметим, что из граничных условий для ψ_1, ψ_2 и требования $\min H$ оптимальная $T(\tau, t_k)$ доставляет максимум функции

$$k(T) = \frac{k_1(T)}{1 + k_2(T)c}$$

как функции переменного $T \in [T_*, T^*]$. Это означает, что при условии $E_1 > E_2$ будет выполняться:

$$T(\tau, t_k) = T^* \quad \forall \tau \in [0, t_k].$$

Для проверки этого утверждения достаточно показать, что при $E_1 > E_2$ $\frac{\partial k}{\partial T} > 0$. Необходимое неравенство легко получается непосредственным дифференцированием $k(T)$ по T .

Пусть $E_3 > E_1 > E_2$. Рассмотрим возможность, когда $T = T^*$, $\forall (\tau, t) \in D$. В данном случае $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$, тогда если $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{T=T^*} < 0$, то минимум H достигается при $T = T^*$. Значит, оптимальная $T = T^*$, если

$$\begin{aligned} & \left[(E_1 - E_2)k_2(T^*)c + E_1 \right] k_1(T^*)e^\eta \psi_1 \geq \\ & \geq \left[(E_3 - E_2)k_2(T^*)c + E_3 \right] k_3(T^*) |\psi_2|. \end{aligned} \quad (5.99)$$

Подобно тому, как получены оценки для η , ψ , χ в предыдущем разделе, можно доказать справедливость оценок:

$$\begin{aligned} \eta & \geq -\frac{k_3(T^*)t_k}{1 + k_2(T^*)}, \\ \psi & \geq \exp\left(-k_1(T^*)\tau_k\right), \\ |\psi_2| & \leq \frac{k_1(T^*)}{1 + k_2(T^*)}t_k. \end{aligned}$$

Тогда если

$$Q \left[(E_3 - E_2)k_2(T^*) + E_3 \right] \exp(Q + B) \leq E_1 + (E_1 - E_2)k_2(T^*)c,$$

где

$$\begin{aligned} B & = k_1(T^*)t_k, \\ Q & = \frac{k_3(T^*)}{1 + k_2(T^*)}t_k, \end{aligned}$$

то неравенство (5.99) тем более выполнено.



Нижнюю оценку для c получим следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\frac{k_1(T^*)c}{1+k_2(T^*)c}e^{\eta} \leq -\frac{k_1(T^*)c}{1+k_2(T^*)c}e^{-Q},$$

т. е. $c \geq c'$, удовлетворяющего уравнению

$$\frac{\partial c'}{\partial \tau} = -\frac{k_1(T^*)c'}{1+k_2(T^*)c'}e^{-Q} \quad (5.100)$$

с начальным условием

$$c'(0, t) = c(0, t) = 1.$$

Из решения уравнения (5.100) имеем

$$\ln c' + k_2(T^*)c' = 1 - k_1(T^*)\tau e^{-Q},$$

откуда

$$\ln c' = 1 - k_2(T^*)c' - k_1(T^*)e^{-Q}\tau \geq 1 - k_2(T^*) - k_1(T^*)e^{-Q}\tau_k,$$

т. е.

$$c \geq \exp\left(1 - k_2(T^*) - k_1(T^*)\tau_k e^{-Q}\right).$$

Таким образом, доказано

$$\begin{aligned} \text{Утверждение 5.19. Если } Q \left[(E_3 - E_2)k_2(T^*) + E_3 \right] \exp(Q + B) \leq \\ \leq E_1 + (E_1 + E_2)k_2(T^*) \exp\left(1 - k_2(T^*) - B e^{-Q}\right), \end{aligned}$$

то $\forall (\tau, t) \in D \quad T = T^*$.

Способом, аналогичным способу вывода (5.90), (5.91), (5.93), можно получить условие существования переключения оптимального управления, условие выхода на T^* и условие изотермичности оптимального режима при разных соотношениях E_i .

5.4.6. Задача оптимизации процесса с двумя параллельными реакциями и падением активности катализатора

В случае реакций первого порядка математическая модель каталитического процесса, включающего две параллельные реакции



представляет собой систему дифференциальных уравнений вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial \tau} &= -[k_1(T) + k_2(T)]A\theta, \\ \frac{\partial B}{\partial \tau} &= k_1(T)A\theta, \quad 0 \leq \tau \leq \tau_k, \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} &= -k_3(T)\theta, \quad 0 \leq t \leq t_k \end{aligned}$$

с граничными условиями

$$A(0, t) = 1, \quad B(0, t) = 0, \quad \theta(\tau, 0) = 1. \quad (5.101)$$

Проблема оптимизации состоит в определении

$$\max_T = \int_0^{t_k} B(\tau_k, t) dt. \quad (5.102)$$

Для качественного исследования поставленной оптимальной задачи, как и раньше, будем применять аппарат принципа максимума. В данном случае имеем

$$H = -[k_1(T) + k_2(T)]A\theta\psi_1 + k_1(T)A\theta\psi_2 - k_3(T)\theta\chi,$$



где ψ_1, ψ_2, χ удовлетворяют системе сопряженных уравнений вида

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} = [k_1(T) + k_2(T)]\theta \psi_1 - k_2(T)\theta \psi_2 = -\frac{\partial H}{\partial A},$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial \tau} = 0 = -\frac{\partial H}{\partial B},$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = [k_1(T) + k_2(T)]A\psi_1 - k_1(T)A\psi_2 + k_3(T)\chi = -\frac{\partial H}{\partial \theta}$$

с граничными условиями

$$\psi_1(\tau_k, t) = 0, \quad \psi_2(\tau_k, t) = 1, \quad \chi(\tau, t_k) = 0. \quad (5.103)$$

Очевидно, что $\psi_2 = 1 \quad \forall (\tau, t) \in D$, поэтому

$$H = q[(1 - \psi_1)k_1(T)A - k_2(T)A\psi_1 - k_3(T)\chi],$$

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} = \theta[(k_1(T) + k_2(T))\psi_1 - k_1(T)],$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = [(k_1(T) + k_2(T))\psi_1 - k_1(T)]A + k_3(T)\chi.$$

Методом от противного легко показать, что

$$\forall \tau \in [0, t_k], \quad t \in [0, t_k], \quad 0 < \psi_1 < 1,$$

и при оптимальной T'

$$[k_1(T) + k_2(T)]\psi_1 - k_1(T) < 0.$$

Отсюда следует, что $\chi > 0 \quad \forall \tau \in [0, t_k], \quad t \in [0, t_k]$.

Путем рассуждений, аналогичных приведенным выше, легко доказать, что верно

Утверждение 5.20.

А. При $E_1 < E_2 < E_3$ оптимальная температура может принимать значения в (T^*, T^*) .

Б. При $E_1 > E_2$, E_3 оптимальная T имеет релейный характер.

В. Всегда $T(\tau_k, t_k) = T^*$.

Г. T определяется из условия $\max H$ единственным образом.

Заметим, что при $t = t_k$ оптимальная температурная стратегия $T(\tau, t_k)$ есть не что иное, как оптимальная температура для стационарного процесса $A \rightarrow B, A \rightarrow C$ с требованием $\max B(t_k)$ при $\theta = \theta(\tau, t_k)$.

5.4.7. Задача оптимизации каталитического процесса с двумя последовательными реакциями и падением активности

Математическая модель данного процесса $A \rightarrow B \rightarrow C$ для реакций первого порядка имеет вид

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = -k_1(T)A\theta,$$

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = [k_1(T)A - k_2(T)B]\theta,$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = -k_3(T)\theta$$

с граничными условиями (5.101). Критерий оптимальности остается прежний (5.102).

Согласно принципу максимума на оптимальной $T(\tau, t)$ достигается максимум функции

$$\begin{aligned} H &= -k_1(T)A\theta\psi_1 = [k_1(T)A - k_2(T)]\theta\psi_2 - k_3(T)\theta\chi = \\ &= [(\psi_2 - \psi_1)k_1(T)A - k_2(T)B\psi_2 - k_3(T)\chi]\theta, \end{aligned}$$

где функции ψ_1 , ψ_2 , χ определяются из системы

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} = k_1(T)\theta(\psi_1 - \psi_2),$$



$$\frac{\partial \psi_2}{\partial \tau} = k_2(T) \theta \psi_2,$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = (\psi_1 - \psi_2) k_1(T) A + k_2(T) B \psi_2 + k_3(T) \chi$$

с граничными условиями (5.103).

Для рассматриваемого случая справедливо

Утверждение 5.21.

$$\forall \tau \in [0, t_k], \quad t \in [0, t_k] \quad 1 > \psi_2 > 0 \quad \text{и} \quad \psi_1 > 0.$$

Неравенство для ψ_2 непосредственно следует из рассмотрения сопряженной системы и соответствующих граничных условий. Положительность ψ_1 доказывается методом от противного с учетом непрерывности сопряженных функций.

С помощью исследования, соответствующего функции H алгебраического уравнения, методом, описанным выше, легко показать, что при $E_1 < E_2, E_3$ гамильтониан H как функция переменного $T \in [T_*, T^*]$ в (T_*, T^*) имеет единственный максимум, а при $E_1 > E_2, E_3$ – принимает максимальное значение на границах допустимой области $[T_*, T^*]$.

Как и в разделе 5.4.6, можно утверждать, что при $t = t_k$ оптимальная температура $T(\tau, t_k)$ в точности совпадает с оптимальной температурой $T(\tau)$, определенной для рассмотренного процесса $A \rightarrow B \rightarrow C$ в стационарных условиях с требованием $\max_T B(\tau_k)$ и при $\theta = \theta(\tau, t_k)$.

Основной вывод сформулируем следующим образом.

Утверждение 5.22. Структура оптимального управления $T(\tau, t)$ для данной задачи определяется соотношением параметров E_1, E_2, E_3 :

а) при $E_1 < E_2, E_3$ оптимальная температура может принимать значения внутри допустимой области;

б) при $E_1 > E_2, E_3$ оптимальное управление – температура – имеет релейный характер, т. е. принимает лишь граничные значения T^*, T^* ;

в) в обоих случаях T' , доставляющая стационарный $\max H$, определяется единственным образом.

5.4.8. Сравнение оптимальных стратегий нестационарных и стационарных процессов

Качественное исследование нестационарных оптимальных задач для процессов с (i) необратимой реакцией, (ii) одной обратимой реакцией, двумя последовательными и (iii) параллельными реакциями, а также исследование вопроса связности позволяют утверждать, что нестационарность (учет падения активности катализатора) вносит существенные изменения как в сами оптимальные решения, так и в используемый математический аппарат. Так, возможность существования управлений, зависящих от различных комбинаций независимых переменных (τ, t), приводит к появлению в условиях принципа максимума интегральных соотношений. Сужается круг возможных численных методов поиска оптимального управления. Становится малоэффективным метод решения краевой задачи принципа максимума путем подбора начальных условий для сопряженных функций.

Сравнительный анализ применения принципа максимума и его численная реализация на ЭВМ для стационарного и нестационарного случая могут быть проведены на основе сопоставления формулировок необходимых условий оптимальности.

Оптимальные стратегии стационарных и нестационарных процессов существенно различаются. Общей чертой оптимальных режимов процессов с изменяющейся каталитической активностью является их связность. Исключения редки, например предельно допустимые изотермические режимы. В противоположность этому процессы с одной реакцией (необратимой или обратимой) в стационарных условиях обладают свойством несвязности [19].

Интересно отметить, что есть случаи, когда квазистационарный каталитический процесс может рассматриваться как стационарный процесс со сложной реакцией в фазовом пространстве размерностью, большей на единицу. В этом смысле качественные выводы об опти-



мальном режиме, справедливые в пространстве реагентов, справедливы и для оптимальной стратегии во времени. Так, для стационарного процесса с двумя параллельными реакциями $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ с требованием $\max B(t_k)$ оптимальная температура при $E_1 < E_2$ монотонно возрастает, достигая при $t = t_k$ максимально допустимого значения T^* . В то же время для одной стационарной реакции $A \rightarrow B$ с падением активности катализатора с требованием максимума выхода целевого продукта B за цикл при условии $E_1 < E_2$ оптимальный температурный режим имеет аналогичный характер.

Таким образом, астрономическое время выступает здесь как дополнительная фазовая координата.

Заметим, что учет падения каталитической активности увеличивает вероятность появления релейных оптимальных управлений. Поясним это на примере сравнения оптимальных температурных режимов для процесса с двумя последовательными реакциями в стационарных и нестационарных условиях. В первом случае, как известно, при $E_1 > E_2$ оптимальным всегда является максимально допустимый изотермический режим, однако нами показано, что оптимальная температура для данного процесса с учетом падения активности катализатора при том же соотношении энергий активации может иметь переключение с минимально допустимой на максимально возможную изотерму. Это объясняется тем, что при достаточно больших временах работы аппарата поддержание максимально допустимого изотермического режима может привести к неоправданно низкой активности катализатора на значительной части цикла работы реактора.

Приведенные качественные исследования показывают, что в некоторых случаях аппарат принципа максимума позволяет выявить общие свойства оптимального управления процессами с изменяющейся активностью катализатора, понять структуру оптимального режима и получить априорные оценки. Кроме того, знание качественной картины оптимального поведения при численном поиске оптимальных решений позволяет сделать выбор начального приближения, уже достаточно близкого к оптимальному.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 5

1. Математическая теория оптимальных процессов / Л. С. Понтрягин, В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Е. Ф. Мищенко. – 2-е изд. – Москва : Наука, 1969. – 320 с.
2. *Быков В. И.* Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов / В. И. Быков, В. М. Журавлев. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 308 с.
3. *Рей У.* Методы управления технологическими процессами / У. Рей. – Москва : Мир, 1983. – 368 с.
4. *Кузьмин В. И.* Математическое моделирование в химии и химической технологии / В. И. Кузьмин, В. Д. Лебедев, В. И. Чуев // Проблемы кибернетики. – Москва, 1971. – Вып. 24. – С. 120–127.
5. *Островский Г. М.* Методы оптимизации химико-технологических процессов : учебное пособие / Г. М. Островский, Ю. М. Волин, Н. Н. Зиядинов. – Москва : КДУ, 2008. – 424 с.
6. *Ajinkya M.* On-line estimation of catalyst activity profiles in packed-bed reactors having catalyst decay / M. Ajinkya, W. H. Ray, G. F. Froment // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1974. – Vol. 13, N 2. – P. 16–32.
7. *Bertran D. R.* Optimal feedforward control of concurrent tubular reactors / D. R. Bertran, K. S. Chang // *AIChE Journal*. – 1970. – Vol. 16, N 6. – P. 897–902.
8. *Chou A.* Simple control policies for reactors with catalyst decay / A. Chou, W. H. Ray, R. Aris // *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. – 1967. – Vol. 45, N 4. – P. 10–16.
9. *Lee S. I.* Optimal temperature policies for batch reactors with decaying catalyst / S. I. Lee, C. M. Crowe // *Chemical Engineering Science*. – 1970. – Vol. 25 (4). – P. 743–744.
10. *Denn M. M.* Optimization in a class of distributed-parameter systems / M. M. Denn, B. B. Gray, L. R. Ferron // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1966. – Vol. 5, N 1. – P. 59–66.
11. *Hahn D. R.* Feedforward-feedback control of distributed parameter systems / D. R. Hahn, L. T. Fan, C. L. Hwang // *International Journal of Control*. – 1971. – Vol. 13, N 2. – P. 363–382.
12. *Ogunye A. F.* Optimal control policies for tubular reactors experiencing catalyst decay. Pt. 1. Single bed reactors / A. F. Ogunye, W. H. Ray // *AIChE Journal*. – 1971. – Vol. 17, N 1. – P. 43–51.
13. *Ogunye A. F.* Optimization of cyclic tubular reactors with catalyst decay. 2. Multiple-bed semiregenerative reactors / A. F. Ogunye, W. H. Ray // *AIChE Journal*. – 1971. – Vol. 17, N 2. – P. 365–371.



14. *Ogunye A. F.* Optimization of recycle reactors having catalyst decay / A. F. Ogunye, W. H. Ray // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1970. – Vol. 10, N 4. – P. 416–420.

15. *Ogunye A. F.* Non-simple control policies for reactors with catalyst decay / A. F. Ogunye, W. H. Ray // *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. – 1968. – Vol. 46, N 8. – P. 225–240.

16. *Ray W. H.* Process optimization, with applications in metallurgy and chemical engineering / W. H. Ray, J. Szekely. – New York : Wiley, 1973. – 371 p.

17. *Szepe S.* Optimal temperature policies for reactors subject to catalyst deactivation / S. Szepe, O. Levenspiel // *Chemical Engineering Science*. – 1968. – Vol. 23, N 8. – P. 881–893.

18. *Бутковский А. Г.* Теория оптимального управления системами с распределенными параметрами / А. Г. Бутковский. – Москва : Наука, 1965. – 380 с.

19. Оптимальное управление каталитическими процессами с изменяющейся активностью катализатора / В. И. Быков, М. Г. Слинько [и др.] // *Проблемы кибернетики*. – Москва, 1973. – Вып. 27. – С. 56–71.

20. *Быков В. И.* Качественное исследование оптимального управления каталитическими процессами с изменяющейся активностью / В. И. Быков, Г. С. Яблонский, М. Г. Слинько // *Теоретические основы химической технологии*. – 1974. – Т. 8, № 1. – С. 30–36.

21. Оптимизация промышленных каталитических процессов с изменяющейся активностью / В. И. Быков, А. В. Федотов, Ю. Ш. Матрос, Г. С. Яблонский, Ю. И. Кузнецов, М. Г. Слинько // *Теоретические основы химической технологии*. – 1974. – Т. 8, № 3. – С. 378–386.

22. *Быков В. И.* Оптимизация реакторов с падающей активностью катализатора / В. И. Быков, А. В. Федотов. – Новосибирск : Ин-т катализа, 1983. – 198 с.

23. *Быков В. И.* Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов с изменяющейся активностью катализатора / В. И. Быков, Г. С. Яблонский, М. Г. Слинько // *Теоретические основы химической технологии*. – 1973. – Т. 7, № 5. – С. 698–705.

24. *Волин Ю. М.* Методы оптимизации в химии и химической технологии / Ю. М. Волин, Г. М. Островский, А. Ф. Финкельштейн // *Автоматика и телемеханика*. – 1972. – Т. 33, № 6. – С. 50–61.

25. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации / А. А. Самахов, Н. М. Зайдман, М. Д. Чижик, Р. А. Буянов. – Новосибирск : Наука, 1976. – 160 с.

26. *Островский Г. М.* Методы оптимизации сложных химико-технологических схем / Г. М. Островский, Ю. М. Волин. – Москва : Химия, 1970. – 328 с.

27. *Островский Г. М.* Методы оптимизации химических реакторов / Г. М. Островский, Ю. М. Волин. – Москва : Химия, 1967. – 248 с.
28. *Островский Г. М.* Моделирование сложных химико-технологических схем / Г. М. Островский, Ю. М. Волин. – Москва : Химия, 1975. – 312 с.
29. *Островский Г. М.* Методы оптимального управления в химической технологии / Г. М. Островский, М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1975. – Т. 9, № 6. – С. 676–680.
30. *Островский Н. М.* Кинетика дезактивации катализаторов / Н. М. Островский. – Москва : Наука, 2001. – 334 с.
31. *Слинько М. Г.* Моделирование химических реакторов / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Наука, 1968. – 96 с.
32. *Слинько М. Г.* Пленарные лекции конференции по химическим реакторам : «Химреактор-1» – «Химреактор-13» / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Ин-т катализа, 1996. – 180 с.
33. *Слинько М. Г.* Моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов / М. Г. Слинько, Н. М. Островский // Химическая промышленность. – 1962. – Т. 3, № 1. – С. 10–16.
34. *Федотов А. В.* Оптимальное управление каталитическими процессами с изменяющейся активностью / А. В. Федотов, Ю. М. Волин // Теоретические основы химической технологии. – 1968. – Т. 2, № 1. – С. 27–32.
35. *Царева З. М.* Теоретические основы химической технологии / З. М. Царева, Е. И. Орлова. – Киев : Вища школа, 1986. – 272 с.

6. ОПТИМИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В настоящем разделе приводятся задачи теоретической оптимизации ряда промышленно важных химико-технологических процессов, которые различаются по кинетике как основной реакции, так и реакции старения катализатора. Для разных технологий зачастую используются и разные критерии оптимальности, что требует использования специальных методов решения задачи оптимального управления. При этом уже на этапе теоретической оптимизации, как правило, определяется технологическая схема реализации процесса в промышленном масштабе.

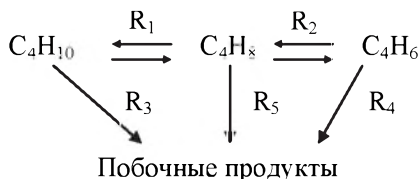
Оптимальный температурный режим процесса одностадийного дегидрирования бутана в дивинил

В настоящее время дивинил служит одним из основных сырьевых продуктов в производстве синтетических каучуков. Распространенным способом получения дивинила является получение его из бутана и бутилена. Процесс, в котором бутан превращается в дивинил в одном реакторе, носит название одностадийного дегидрирования бутана в дивинил. Особенность процесса в реакторе с неподвижным слоем катализатора заключается в снижении каталитической активности из-за увеличения с течением времени концентрации кокса на катализаторе.

Задача определения оптимального температурного режима для данного процесса является примером проблемы теоретической опти-

мизации процесса со сложной схемой реакции и учетом падения активности катализатора.

Кинетическая модель дегидрирования бутана. В данной работе использовалась кинетическая модель, полученная в [1]. Для описания превращений в реакционной системе применялась следующая схема реакции:



или система суммарных маршрутов:

- 1) $\text{C}_4\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$,
- 2) $\text{C}_4\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$,
- 3) $\text{C}_4\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{CH}_4$,
- 4) $\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow 4\text{C} + 3\text{H}_2$,
- 5) $\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{CH}_4$.

Математическая модель дегидрирования представляет собой в данном случае систему дифференциальных уравнений в частных производных вида

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} &= A(c_1 \bar{R} + R_1 + R_2), \\
 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} &= A(c_2 \bar{R} - R_1 + R_2 + R_5), \\
 \frac{\partial c_3}{\partial \xi} &= A(c_3 \bar{R} - R_2 + R_4), \\
 \frac{\partial c_4}{\partial \xi} &= A(c_4 \bar{R} - R_1 - R_2 - 3R_4), \\
 \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} &= -A\alpha \bar{R}
 \end{aligned}$$



с граничными условиями

$$c_i(0, t) = c_i^0, \quad \alpha = 1, \quad i = 1, 2, \dots, 4, \quad 0 \leq t \leq t_k,$$

где

$$\bar{R} = \sum_{i=1}^4 R_i + R_4, \quad R_1 = k'_1 c_1 P_0 \left(1 - \frac{c_1 c_4 P_0}{K_1 c_1} \right) \frac{1}{D^2},$$

$$R_2 = k'_2 c_2 P_0 \left(1 - \frac{c_3 c_4 P_0}{K_2 c_2} \right) \frac{1}{D^2}, \quad R_3 = k_3 c_1 P_0 \frac{1}{D},$$

$$R_4 = k_4 c_3 P_0 \frac{1}{D^2}, \quad R_5 = k_5 c_2 P_0 \frac{1}{D^2}, \quad A = -\frac{A_1}{V_0 \alpha},$$

$$D = 1 + b_1 c_1 c_2 c_3 P_0^3 + \frac{b_2 c_1 c_2 P_0^2}{b_5 + c_3 P_0} + b_3 c_3 P_0 + \frac{b_4}{b_6 + (P_0 c_4)^{1/2}},$$

$$k_i = \exp \left(\ln k_i^0 - \frac{E_i}{RT} \right), \quad i = 1, 2, \dots, 5,$$

$$b_i = \exp \left(\ln b_i^0 + \frac{Q_i}{RT} \right), \quad i = 1, 2, \dots, 6.$$

Значения k'_1, k'_2, k'_3 зависят от концентрации кокса, откладывающегося на катализаторе (θ):

$$k'_1 = k_1 \left(1 - \frac{\theta}{B} \right), \quad k'_2 = k_2 \left(1 - \frac{\theta}{B} \right)^2, \quad k'_3 = k_3 \left(1 - \frac{\theta}{B} \right).$$

Величины постоянных $\ln k_i^0, \ln b_i^0, E_i, \theta_i, \alpha, B, P_0$ и других, при которых велись конкретные расчеты, даны в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Параметры кинетической модели дегидрирования бутана в дивинил

Обозначение	Размерность	Значения		
		$\ln k_i^0, \ln b_i^0$	$E_i, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$Q_i, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
k_1	ммоль/м ² мин·атм	15.80	27	—
k_2	— " —	29.25	49	—
k_3	— " —	35.75	69	—
k_4	— " —	16.98	29	—
k_5	— " —	6.97	22	—
b_1	атм ⁻³	-30.55	—	70
b_2	атм ⁻¹	23.22	—	-34
1	2	3	4	5
b_3	— " —	-1.00	—	9
b_4	атм ^{1/2}	10.00	—	-15
b_5	атм	-6.52	—	9.5
b_6	атм ^{1/2}	-7	—	9.2
k'_1	атм ⁻¹	17.4	30	—
k'_2	атм ⁻¹	14.6	30	—
B	мк моль/м ²		53	
P_0	атм		0.13	
α	м ² мин/ммоль		2000	



Уравнение, характеризующее падение активности катализатора во времени, представляет собой уравнение коксообразования, заданное в виде

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a(2R_4 + R_5)$$

с начальным условием

$$\theta(\xi, 0) = 0, \quad 0 \leq \xi \leq 1.$$

В приведенной математической модели приняты следующие обозначения: c_i – безразмерные концентрации компонентов: $i = 1$ – бутан, 2 – бутилен, 3 – дивинил, 4 – водород; α – коэффициент увеличения объема реакционной смеси; θ – концентрация кокса на катализаторе, $\text{мк} \cdot \text{моль}/\text{м}^2$; V_0 – объемная скорость исходной смеси, r^{-1} ; t – время, с; T – температура в слое, К; ξ – безразмерная длина; A_1 – коэффициент пересчета размерностей; P_0 – общее давление.

Критерий оптимизации и ограничения. Далее приведены результаты теоретической оптимизации процесса одностадийного дегидрирования бутана в дивинил на алюмохромовом катализаторе ДВ-3. Температурный оптимальный режим определяется для неподвижного слоя катализатора [2].

В качестве критерия оптимизации может быть выбрана средняя за цикл производительность по дивинилу (c_3)

$$J_1 = \frac{1}{t_k + t_n} \int_0^{t_k} c_3(1, t) dt$$

либо средняя производительность за цикл

$$J_2 = \frac{1}{t_k + t_n} \int_0^{t_k} v_0 c_3(1, t) dt,$$

где t_k – время периода дегидрирования бутана c_1 ; t_n – время регенерации катализатора.

Задача оптимизации заключается в нахождении такой функции $T(\xi, t)$, чтобы при фиксированных значениях параметра t_k достигался $\max J_1$, либо в выборе таких v_0 и (ξ, t) , чтобы при фиксированном t_k достигался $\max_{T, v_0} J_2$.

На параметр управления (температуру) наложено ограничение в виде неравенства

$$T_* \leq T(\xi, t) \leq T^*.$$

Вычислительный алгоритм. Исходную систему уравнений запишем в следующем компактном виде ($c_5 \equiv \alpha$):

$$\frac{\partial x_i}{\partial \xi} = f_i(c_1, c_2, \dots, c_5, T, v_0, \theta), \quad i = 1, \dots, 5,$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = g(c_1, c_2, \dots, c_5, T)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} c_1(0, t) = c_1^0, \quad c_2(0, t) = c_2^0, \quad c_5(0, t) = 1, \\ c_3(0, t) = c_4(0, t) = 0, \quad \theta(\xi, 0) = 0. \end{aligned}$$

Согласно принципу максимума функция Понтрягина H и система сопряженных уравнений для данной оптимальной задачи имеет вид

$$H = \sum f_i \psi_i + g \chi = H(c_1, c_2, \dots, c_5, \theta, T, v_0),$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \xi} = -\frac{\partial H}{\partial c_i}, \quad \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \theta}, \quad i = 1, 2, \dots, 5$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \psi_1(1, t) = \psi_2(1, t) = \psi_4(1, t) = \psi_5(1, t) = 0, \\ \psi_3(1, t) = 1, \\ \chi(\xi, t_k) = 0. \end{aligned}$$



Для того чтобы управление $T(\xi, t) \in [T_*, T^*]$ было оптимальным, необходимо, чтобы функция H была максимальной при фиксированных значениях $c_1, c_2, \dots, c_5, \theta, V_0$.

Решение сформулированной краевой задачи осуществлялось численно. Основа вычислительного алгоритма – модифицированный градиентный метод, описанный выше. Особенностью данной задачи является и то, что правые части математического описания процесса дегидрирования представляют собой достаточно сложные выражения. В связи с этим аналитическое дифференцирование их по соответствующим фазовым переменным приводит при выписывании системы сопряженных уравнений к слишком громоздким выражениям. В нашем случае это служит причиной того, что производные в правых частях сопряженных уравнений вычисляются с помощью численного дифференцирования:

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} \approx \frac{H(c_1, c_2, \dots, c_5 + \Delta c_i, \dots, c_5, \theta, T) - H(c_1, \dots, c_5, \theta, T)}{\Delta x_i},$$

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} \approx \frac{H(c_1, c_2, \dots, c_5, \theta + \Delta \theta, T) - H(c_1, \dots, c_5, \theta, T)}{\Delta \theta}.$$

Правомерность такой процедуры вытекает из гладкости функций f_i , g (а поэтому и H), относительно фазовых координат c_i , θ . Использование численного дифференцирования уменьшает вероятность случайной ошибки при аналитическом дифференцировании и сокращает машинное время вычисления правых частей уравнений сопряженной системы, хотя и требует более мелкой разностной сетки. При этом сходимость метода наблюдалась за 10...15 итераций.

Результаты расчетов. Расчеты показали, что оптимальный (критерий J_1) температурный профиль существенно определяется объемной скоростью (временем контакта) и значениями допустимых границ T_* , T^* . При каждом времени t_k имеется некоторое значение v_0 такое, что при объемных скоростях $V_0 \geq V_0^*$ оптимальная температура по длине слоя принималась постоянной и равной максимально допустимой. При снижении объемной скорости (увеличении времени контакта) на начальных участках слоя температура принимает нижнее допусти-

мое значение T_* , затем резко возрастает до максимально допустимого значения T^* . Участок с низкой температурой удлиняется с уменьшением объемной скорости (рис. 6.1).

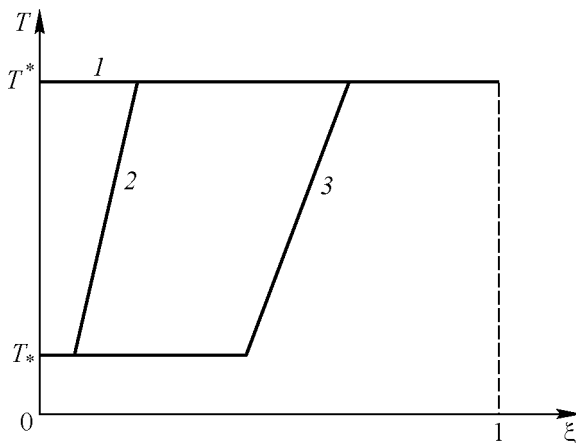
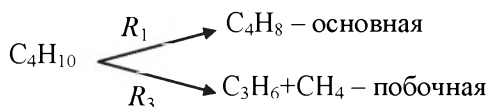


Рис. 6.1. Зависимость оптимальной температуры от величины объемной скорости V_0 :

$t = 0$; 1 – $V_0 = 650 \text{ ч}^{-1}$; 2 – $V_0 = 500 \text{ ч}^{-1}$; 3 – $V_0 = 400 \text{ ч}^{-1}$

2. По мере падения активности профиль температуры деформируется: участок с низкой температурой T_* укорачивается, а с высокой T^* – удлиняется, что говорит о тенденции оптимальной температуры к возрастанию во времени (рис. 6.2).

Характер температурного профиля легко объясним. Действительно, при низких степенях превращения реакция может быть представлена параллельной схемой



При этом энергия активации побочной реакции $E_3 = 69 \text{ ккал/моль}$ значительно превышает энергию активации основной $E_1 = 27 \text{ ккал/моль}$. С ростом степени превращения необходимо рассматривать полную



схему реакций. Повышение температуры влияет все в меньшей степени на третью реакцию из-за уменьшения парциального давления бутана и увеличения – на вторую реакцию, энергия активации которой выше, чем побочных, инициируя скорость образования дивинила.

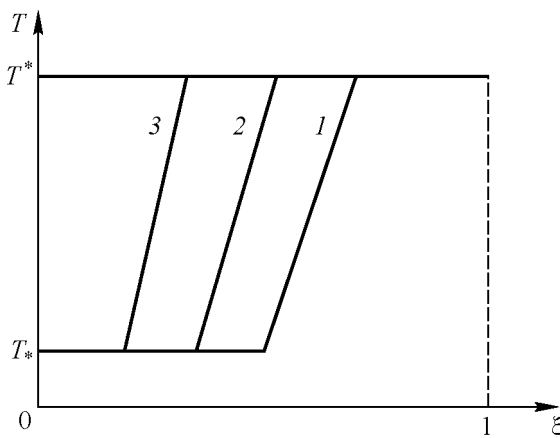


Рис. 6.2. Характер изменения оптимальной температуры во времени:

$$V_0 = 400 \text{ ч}^{-1}, 1 - t = 0, 2 - t = 7 \text{ мин}, 3 - t = 14 \text{ мин}$$

Далее, если реализовать максимально допустимую температуру при произвольном времени контакта, то возможны три случая.

1. Максимум выхода дивинила приходится на конец слоя.
2. Максимум находится за пределами слоя.
3. Максимум расположен внутри длины слоя (рис. 6.3).

Если управляющим параметром служит только температура (критерий J_1), то очевидно, что в первом и во втором случае при оптимизации она остается неизменной, так как уже находится на ограничении, а в третьем – должна быть снижена на некотором участке так, чтобы максимум выхода переместился на конец слоя. Снижение температуры уменьшает интенсивность процесса. Целесообразно поэтому наряду с температурой управлять также временем контакта. Тогда в третьем случае температура может быть доведена до максимального значения на всей длине слоя при одновременном уменьшении времени контакта, обеспечивающем максимум выхода целевого продукта (дивинила) на конце слоя. Из-за непре-

рывного уменьшения активности катализатора и снижения скорости реакций максимум выхода дивинила смещается за пределы слоя и общий выход снижается. Это приводит к необходимости непрерывного увеличения времени контакта, чтобы удерживать максимум выхода на конце слоя. При таком управлении сохраняется в течение цикла постоянным максимальный выход дивинила до тех пор, пока значение времени контакта не достигает ограничения. При этом средний за цикл выход имеет большее значение, чем при постоянном времени контакта, численно равном среднему от переменного.

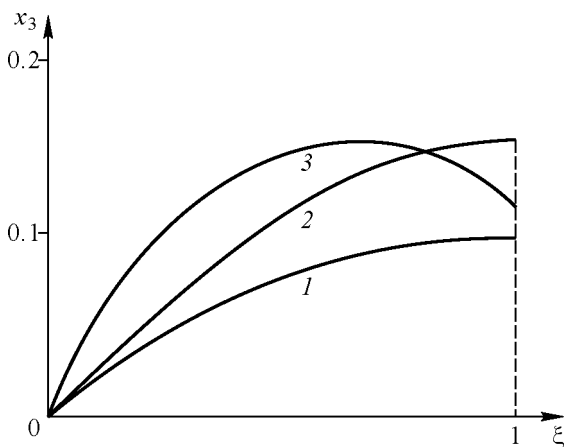


Рис. 6.3. Зависимость выхода дивинила $x_3(0, \xi)$ при $T = 610^\circ\text{C}$ от величины объемной скорости V_0 :
 $t = 0$; 1 – $V_0 = 700 \text{ ч}^{-1}$; 2 – $V_0 = 600 \text{ ч}^{-1}$; 3 – $V_0 = 400 \text{ ч}^{-1}$

Таким образом, при температуре $T \equiv T^*$ существует значение времени контакта, которое выводит максимум выхода на конец слоя, и при падении активности катализатора это значение максимума удерживается на конце слоя увеличением времени контакта.

Необходимо еще отметить, что соотношение среднеинтегральных по длине слоя значений констант, т. е. комплекс $\frac{R_1 R_3}{R_2 R_4}$, сохраняется во времени примерно постоянным. Именно соответствующие скорости реакций в основном и определяют выход дивинила.



Если за критерий оптимизации принять производительность (критерий J_2), то в оптимальном режиме существенным становится ограничение на фазовую координату – выход дивинила должен быть не меньше минимально допустимого значения.

Действительно, для данного процесса характерно то свойство, что падение c_3 при росте V_0 происходит не пропорционально увеличению V_0 , а в некоторой меньшей степени. Это приводит к тому, что величина $V_0 c_3$ с ростом V_0 растет, несмотря на уменьшение c_3 . Поэтому требование

$$\max_{V_0 T} \int_0^{t_k} v_0 x_3(l, t) dt$$

означает, что при отсутствии ограничений V_0 должно быть максимально допустимым, и $V_0 \rightarrow \infty$. Однако при $V_0 \rightarrow \infty$ выход $c_3 \rightarrow \infty$, т. е. ограничение на $c_3(l, t)$ становится необходимым. Из проведенных рассуждений следует, что в оптимальном режиме в смысле критерия J_2 должна быть обеспечена максимальная V_0 при соблюдении ограничения на выход дивинила $c_3(l, t)$. Как показано выше (оптимизация по критерию J_1), росту V_0 отвечает рост оптимальной температуры. Таким образом, оптимальная стратегия по критерию максимума производительности состоит в следующем.

1. Температура постоянна в цикле и находится на верхнем ограничении.
2. Начальное время контакта минимально и выбирается таким образом, чтобы выход на конце слоя был не меньше заданного значения.
3. По мере падения активности катализатора ограничения на выход дивинила выполняются за счет увеличения времени контакта.

Реализация данного оптимального режима при $T^* = 620^\circ\text{C}$, нижнем ограничении на выход 0.14 (что равно среднему выходу за период дегидрирования) и времени контакта 5.5 с ($V_0 = 650 \text{ ч}^{-1}$) позволяет получить постоянный в течение периода дегидрирования выход 0.14 изменением времени контакта от 3.0 до 6.0 с ($V_0 = 1200 \dots 600 \text{ ч}^{-1}$).

При этом производительность единицы объема катализатора составляет: в опытном реакторе – 225, а для теоретического оптимального режима – $315 \text{ кг/м}^3\text{ч}$.

Если нижний предел выхода установить на уровне 0.1, то можно достигнуть средней производительности при разных температурах и переменных времени контактирования (период дегидрирования составляет 10 мин), указанной в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Производительность катализатора дегидрирования бутана при разных T, τ

$T, ^\circ\text{C}$	580	600	620
$\tau, \text{с}$	4...6	3.15...4.6	2.3...3
Производительность, $\text{кг/м}^3\text{ч}$	190	240	345

Видно, что производительность единицы объема катализатора возросла при $T^* = 620 ^\circ\text{C}$ от 315 до $345 \text{ кг/м}^3\text{ч}$.

Оптимальный температурный режим (ОТР) указывает возможности и пути интенсификации процесса в реакторе. В отличие от стационарных процессов, для которых приближение к оптимальному режиму достигается соответствующим выбором типа контактного аппарата, для процессов с быстро изменяющейся активностью катализатора приближение к ОТР может основываться также и на учете динамики системы. Так, для рассматриваемого процесса тепло для реакции подводится от нагретого катализатора, и температура в слое непрерывно меняется в течение периода дегидрирования. Поэтому в период регенерации катализатора можно формировать в слое такой профиль температуры, который, изменяясь в течение периода дегидрирования, меньше отклоняется от оптимального изотермического. Одновременно целесообразно уменьшать длительность цикла, так как чем короче цикл, тем меньше меняется температурный профиль.

3. Вместе с тем растет средний выход (производительность) за цикл (при условии пропорционального уменьшения и рабочего периода, и периода регенерации вместе со вспомогательными операциями).



Такое приближение к оптимальному режиму, основанное на учёте динамики процесса, является важной особенностью нестационарных процессов.

Таким образом, оптимизация проводилась с использованием двух критериев – максимума среднего выхода дивинила и максимума средней за цикл производительности. Основой вычислительного алгоритма служил модифицированный градиентный метод.

Найден оптимальный температурный режим по первому критерию для различных значений времени контакта (объемной скорости V_0): при малых V_0 на начальных участках слоя нижняя допустимая изотерма $T \equiv T_*$, затем наблюдается резкое возрастание до максимального значения T^* . Показано, что увеличение V_0 ведет к росту оптимальной V_0^* и существует такая величина V_0^* , когда $T \equiv T^*$ для всех $V_0 \geq V_0^*$. Максимально допустимый изотермический режим с падающей в течение периода дегидрирования V_0^* является оптимальным по второму критерию. Такой режим обеспечивает максимальный постоянный выход дивинила или максимальную производительность единицы объема катализатора, пока время контакта не достигнет ограничения.

Оптимизация процесса тримеризации хлорциана

Получение цианур-хлорида осуществляется путем тримеризации хлорциана на активном угле. Проблема оптимизации данного процесса характеризуется следующими особенностями: быстрое падение активности катализатора и обратимость реакции. Задача определения теоретического оптимального температурного режима усложняется из-за необходимости поиска оптимальных длительности цикла и времени контакта.

Постановка оптимальной задачи. Математическая модель процесса с учетом падения активности и изменения объема реакционной смеси в процессе химического превращения представляет собой систему двух дифференциальных уравнений в частных производных [2]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\frac{k_1(T)c\theta}{1+k_2(T)c} \left[1 - \sqrt{\frac{1-c}{c^3 k_p(T)}} \right] \frac{(3-2c)^2}{3},$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{k_3(T)c\theta}{1+k_2(T)c},$$
(6.1)

где $\tau \in [0, \tau_k]$ – текущее время контакта; $t \in [0, t_k]$ – астрономическое время; c – концентрация хлорциана; θ – функция, характеризующая падение активности катализатора;

$$k_i(T) = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad i = 1, 2, 3,$$

$$k_p(T) = k_p^0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right),$$

где T – температура, зависящая от τ и t .

Граничные условия для (6.1) заданы в виде

$$c(0, t) = 1, \quad t \in [0, t_k],$$

$$\theta(\tau, 0) = 1, \quad \tau \in [0, \tau_k],$$

$$(\tau, t) \in D.$$

Проблема оптимизации заключается в определении температуры $T(\tau, t)$, удовлетворяющей ограничению типа неравенств [3, 4]

$$T_* \leq T(\tau, t) \leq T^*, \quad \forall (\tau, t) \in D, \quad (6.2)$$

времени контакта τ_k и длительности цикла работы аппарата t_k , обеспечивающих максимум критерия.

$$J = \frac{1}{\tau_k} \int_0^{t_k} [1 - c(\tau_k, t)] dt$$

при условии, что

$$c(\tau_k, t) \leq 0,02, \quad \forall t \in [0, t_k]. \quad (6.3)$$



Таким образом, задача оптимизации состоит в получении максимума выхода цианур-хлорида с единицы объема катализатора. Данный критерий является частным, так как характеризует работу аппарата в пределах одного цикла и не включает в себя такие показатели процесса, как время перегрузки катализатора, его стоимость и т. п. Однако в исследуемом процессе время работы катализатора намного больше, чем время перегрузки, а его стоимость невелика. Поэтому использование этого критерия оправданно.

Отметим, что особенность рассмотренной задачи состоит в наличии ограничений не только на управление T , но и на фазовую переменную c , заданных в виде неравенств (6.2) и (6.3). Условие (6.3) позволяет находить конечные значения оптимальных t_k, τ_k с точки зрения критерия J . Действительно, величина

$$\frac{1}{\tau_k} \int_0^{t_k} [1 - c(\tau_k, t)] dt$$

для любого фиксированного значения t_k есть монотонная и ограниченная функция по τ_k , а знаменатель в выражении для J – линейная функция. Поэтому критерий оптимизации по τ_k имеет единственный максимум. Конечность значения оптимального t_k при фиксированном τ_k следует из требования (6.3). Следовательно, задачу выбора оптимальных τ_k и t_k можно решать обычным градиентным методом:

$$\tau_k^{j+1} = \tau_k^j + \varepsilon^j \frac{\partial J(\tau_k^j, t_k^j)}{\partial \tau_k},$$

и t_k^j максимально, при котором еще выполняется ограничение

$$c(\tau_k^j, t_k^j) \leq 0.02.$$

Поиск оптимальной функции $T(\tau, t)$ для заданных значений τ_k и t_k осуществляется с помощью принципа максимума.

Качественный анализ характера оптимального температурного профиля. Функция Понтрягина и система сопряженных уравнений в рассматриваемом случае принимают вид

$$H = f_1(c, \theta, T)\psi + f_2(c, \theta, T)\chi,$$

где f_1, f_2 определены в (6.1), и

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\frac{\partial H}{\partial c}, \quad \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \theta} \quad (6.4)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \psi(\tau_k, t) &= 1, & t \in [0, t_k], \\ \chi(\tau, t_k) &= 0, & \tau \in [0, \tau_k]. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Таким образом, решение оптимальной задачи сводится к решению краевой задачи для управлений (6.1), (6.4), где функции $T(\tau, t)$, $\forall (\tau, t) \in D$ и доставляют минимальное значение гамильтониану H как функции переменного $T \in [T_*, T^*]$. В такой форме принцип максимума для данной задачи может быть сформулирован из-за того, что при фиксированных значениях t_k, τ_k требование $\max J$ эквивалентно требованию

$$\min_0 \int_0^{t_k} c(\tau_k, t) dt.$$

Рассмотрим некоторые свойства функций ψ, χ, H . В точке (τ_k, t_k) с учетом (6.4), (6.5) имеем

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} > 0, \quad \frac{\partial \chi}{\partial t} > 0,$$

тогда, принимая во внимание, что выражение

$$\left[1 - \sqrt{\frac{1-c}{c^3 k_p(T)}} \right] \frac{(3-2c)^2}{3}$$

не меняет знака, можно показать, что ψ монотонно возрастает по τ , а функция χ – по t .



В точке $(0, t_k)$ функция H достигает минимума при $T = T^*$. Действительно, здесь $\chi(0, t_k) = 0$, $c(0, t_k) = 1$ и минимум H по $T \in [T_*, T^*]$ определяется при фиксированных значениях ψ , $\theta > 0$ из условия

$$\max \frac{k_1(T)}{1 + k_1(T)}.$$

Вместе с тем

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{k_1(T)}{1 + k_2(T)} \right] > 0$$

при $E_1 > E_2$, т. е. оптимальная $T(0, t_k) = T^*$. Легко видеть, что H достигает минимума при $T = T^*$ и в точке $(0, 0)$. Следовательно, оптимальная температура – убывающая по τ и возрастающая по t функция, имеющая при $\tau = 0$ максимально допустимое значение T^* .

Численные результаты. Конкретные расчеты велись при следующих значениях констант, входящих в математическое описание данного процесса [3, 4]:

$$\begin{aligned} k_1^0 &= 0.131 \cdot 10^5, & E_1 &= 11\,400, \\ k_2^0 &= 0.120 \cdot 10^4, & E_2 &= 7000, & \ln k_p(T) &= \frac{18\,400}{T} - 22.5, \\ k_3^0 &= 0.145, & E_3 &= 7000, \end{aligned}$$

Основой вычислительного алгоритма служит описанный выше модифицированный градиентный метод. Предварительно проведенное качественное исследование характера оптимального температурного профиля позволило задать начальное приближение, уже достаточно близкое к оптимальному. Это значительно ускорило сходимость итерационного процесса поиска оптимальной T и сократило затраты машинного времени. При фиксированных значениях t_k , τ_k сходимость наблюдалась за 6–8 итераций.

Характер зависимостей оптимальных $c(\tau, t)$, $\theta(\tau, t)$ и температуры $T(\tau, t)$ и при разных значениях τ_k , t_k приведен на рис. 6.4.

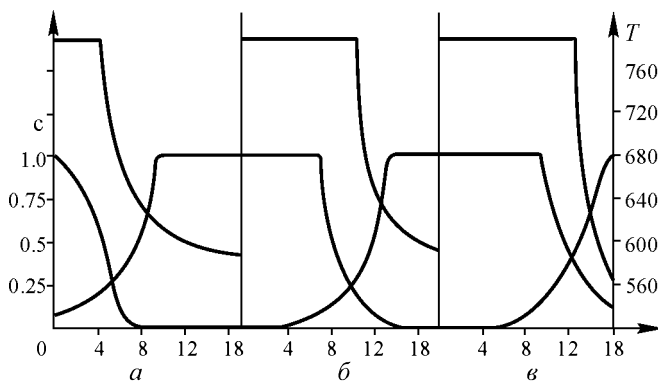


Рис. 6.4. Оптимальный режим процесса тримеризации хлорциана:

$$a - t = 24 \cdot 10^2 \text{ с}; \quad б - t = 11 \cdot 10^3 \text{ с}; \quad в - t = 72 \cdot 10^3 \text{ с}$$

Из результатов расчета отметим, что участок с максимально допустимой температурой в оптимальном режиме соответствует высоким концентрациям хлорциана.

Результаты поиска оптимального времени контакта τ_k и соответствующей ему продолжительности работы катализатора t_k представлены на рис. 6.5, на котором показана зависимость оптимального $\tau_k(t_k)$, определяемого из условия $c(\tau_k, t_k) \leq 0.02$.

Расчеты показали, что оптимум имеет пологий характер, т. е. в пределах заданной точности на кривой $\tau_k(t_k)$ имеет одно значение.

Таким образом, показано, что оптимальное в данной задаче (6.1)–(6.3) управление $T(\tau, t)$ – убывающая по τ и возрастающая по t функция, при $\tau = 0$ достигающая максимально допустимого значения; найдена зависимость между оптимальной длиной слоя и оптимальной длиной цикла, представляющая собой в плоскости (τ, t) близкую к прямой линию. Вид этой кривой $\tau_k(t_k)$ означает, что для любого t_k мы можем указать такое значение τ_k , при котором критерий достигает максимального значения; осуществляется выполнение требования $c(\tau_k, t_k) \leq 0.02$.

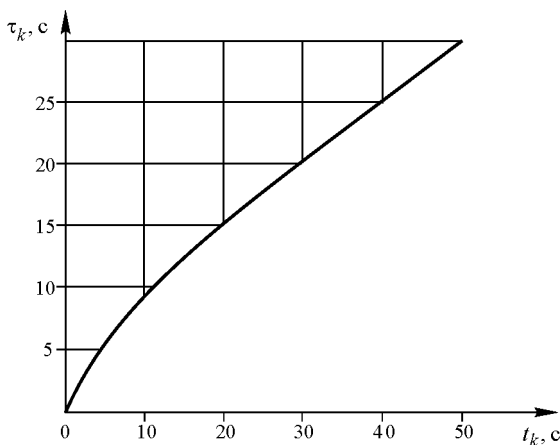


Рис. 6.5. Оптимальная зависимость продолжительности работы катализатора от времени контакта

Полученные результаты позволили в дальнейшем выбрать трубчатый тип реактора, в котором можно в практических условиях наилучшим образом приблизиться к теоретическому оптимальному режиму [2]. Из того факта, что при оптимальном τ_k и продолжительности работы t_k температура на выходе из слоя катализатора оставалась равной минимально допустимой, следует, что в практических условиях температура холодильника T_x остается неизменной и равной $T'_{x\min}$. Моделирование процесса, проведенное в дальнейшем, позволило определить основные технологические и конструктивные параметры промышленного реактора мощностью около 5000 т/год цианхлорида. При этом в реакторе выбирался такой режим, чтобы было обеспечено его минимальное отличие от теоретического. Продолжительная эксплуатация опытного реактора подтвердила результаты моделирования [2].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 6

1. Тимошенко В. И. Кинетика процессов с изменяющейся активностью катализатора / В. И. Тимошенко, Р. А. Буянов // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12, № 1. – С. 124–131.

2. *Быков В. И.* Оптимизация реакторов с падающей активностью катализатора / В. И. Быков, А. В. Федотов. – Новосибирск : ИК СО АН СССР, 1983. – 198 с.
3. *Matros Yu. Sh.* Catalytic processes under unsteady state conditions / Yu. Sh. Matros. – Amsterdam : Elsevier, 1989. – 399 p.
4. *Буянов Р. А.* Закоксование катализаторов / Р. А. Буянов. – Новосибирск : Наука, 1983. – 208 с.
5. Оптимизация промышленных каталитических процессов с изменяющейся активностью / В. И. Быков, А. В. Федотов, Ю. Ш. Матрос, Г. С. Яблонский, Ю. И. Кузнецов, М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1974. – Т. 8, № 3. – С. 378–386.
6. Моделирование каталитических процессов в реакторе идеального вытеснения / Г. Ф. Вытнов, Ю. Ш. Матрос [и др.] // Химическая промышленность. – 1970. – № 3. – С. 36–39.
7. Оптимальное управление каталитическим реактором идеального вытеснения / Г. Ф. Вытнов, А. В. Федотов [и др.] // Химическая промышленность. – 1970. – № 7. – С. 49–53.
8. *Кузнецов Ю. И.* Моделирование каталитических процессов с изменяющейся активностью / Ю. И. Кузнецов, О. А. Махоткин, М. Г. Слинько // Доклады Академии наук СССР. – 1972. – Т. 207, № 1. – С. 145–148.
9. *Кузнецов Ю. И.* Моделирование процессов с изменяющимся состоянием катализатора в неподвижном и псевдооживленном слоях. Взаимодействие рабочих условий и условий регенерации / Ю. И. Кузнецов, Н. М. Островский, О. А. Махоткин // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18, № 3. – С. 564–567.
10. *Слинько М. Г.* Моделирование химических реакторов / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Наука, 1968. – 96 с.
11. *Слинько М. Г.* Некоторые тенденции развития теории химической технологии / М. Г. Слинько // Химическая промышленность. – 2000. – № 2. – С. 3–9.
12. *Слинько М. Г.* Пленарные лекции конференции по химическим реакторам : «Химреактор-1» – «Химреактор-13» / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Ин-т катализа, 1996. – 180 с.
13. *Матрос Ю. Ш.* Нестационарные режимы осуществления каталитических процессов / Ю. Ш. Матрос // Нестационарные процессы в катализе. – Новосибирск : Ин-т катализа, 1979. – С. 9–20.
14. *Матрос Ю. Ш.* Нестационарные процессы в каталитических реакторах / Ю. Ш. Матрос. – Новосибирск : Наука, 1982. – 258 с.
15. *Островский Н. М.* Кинетика дезактивации катализаторов / Н. М. Островский. – Москва : Наука, 2001. – 334 с.
16. *Боресков Г. К.* Каталитические реакторы для промышленных химических процессов и сжигания топлива / Г. К. Боресков // Вестник Академии наук СССР. – 1980. – Т. 50, № 12. – С. 46–54.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии рассмотрены вопросы управления нестационарными каталитическими процессами и реакторами и их оптимизации на основе методов математического моделирования. Проведенные исследования показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания реакций, поскольку позволяет регулировать реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Рассмотрены варианты реакторного узла, позволяющие **управлять** процессом посредством **регулирования** состояния катализатора поддерживая его в более активном (**оптимальном**) нестационарном состоянии. Реакторный узел представляет собой двухреакторную систему с циркуляцией катализатора или раздельной попеременной подачей реагентов в реактор.

Эффективность протекания реакций в нестационарных условиях экспериментально продемонстрирована и теоретически обоснована на ряде промышленно важных процессов, таких как окисление *о*-ксилола во фталевый ангидрид, окисление толуола в бензальдегид, гидроочистка топлив и др.

Наряду с быстропротекающими нестационарными процессами, обусловленными стадиями катализа, на катализаторе протекают медленные физические процессы его старения, сопровождающиеся дезактивацией. В книге рассмотрена методология решения вопросов управления и оптимизации каталитических процессов с изменяющейся во времени активностью катализатора. В частности, при решении задач оптимального управления используется принцип максимума Л.С. Понтрягина, развитый для нестационарных распределенных систем.

Таким образом, целенаправленное **регулирование** (управление) нестационарного состояния катализатора позволяет в ряде случаев интенсифицировать процесс и может рассматриваться в качестве перспективного пути при разработке новых технологий.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Введение	11
1. Нестационарное состояние катализатора для управления протеканием реакций	15
1.1. Влияние реакционной среды на формирование свойств катализаторов	15
1.2. Основные формальные механизмы каталитических реакций с одним типом активных центров.....	19
1.2.1. Модель Ленгмюра–Хиншельвуда.....	21
1.2.2. Модель Ридила	26
1.2.3. Окислительно-восстановительный механизм Марса и Ван Кревелена.....	28
1.2.4. Ассоциативный механизм	30
1.3. Способы регулирования нестационарного состояния катализатора.....	34
1.4. Концептуальные кинетические модели с двумя типами активных центров: пространственное и временное регулирование состояния катализатора	39
1.4.1. Модель с блокировкой реагентом активного центра.....	40
1.4.2. Модель селективной реакции со взаимным переходом активных центров.....	53
1.4.3. Модель реакции селективного окисления углеводородов	65
1.4.4. Модель с дезактивацией активных центров	71
2. Моделирование процессов с учетом химической нестационарности катализатора.....	75
2.1. Осуществление реакций в реакторе с кипящим слоем (КС) катализатора	75



2.1.1. Математическая модель реактора с кипящим слоем, включающая в себя функцию распределения катализатора по состояниям.....	78
2.1.2. Окисление диоксида серы.....	83
2.1.3. Окисление <i>o</i> -ксилола во фталевый ангидрид.....	100
2.2. Окислительное дегидрирование бутана в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора.....	111
2.2.1. Кинетическая и математическая модели процесса.....	112
2.2.2. Стационарный режим протекания реакции без циркуляции катализатора.....	115
2.2.3. Квазистационарный режим с циркуляцией катализатора.....	118
2.2.4. Влияние кислорода катализатора.....	121
2.3. Окисление толуола в анаэробных условиях.....	123
2.3.1. Механизм каталитического действия в реакциях окисления углеводородов на оксидных V/Ti катализаторах.....	124
2.3.2. Кинетика реакции парциального окисления толуола.....	129
2.3.3. Нестационарная кинетическая модель взаимодействия толуола с предварительно окисленной поверхностью катализатора.....	141
2.3.4. Увеличение селективности реакции в нестационарных условиях.....	152
3. Нестационарная кинетика и моделирование совместного протекания реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена в нестационарных условиях.....	157
3.1. Процесс гидроочистки нефтяных фракций.....	157
3.2. Механизм и кинетика реакций гидрообессеривания некоторых модельных серосодержащих соединений.....	163
3.3. Кинетика реакции гидрирования бензола.....	171
3.3.1. Стационарные кинетические уравнения, полученные на основе формальных механизмов.....	172
3.3.2. Нестационарная кинетическая модель реакции гидрирования бензола.....	181
3.3.3. Математическое моделирование процесса гидрирования бензола в нестационарном состоянии.....	184



3.4. Механизм совместного протекания реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиафена	192
Оптимизация процессов деароматизации и десульфуризации в нестационарных условиях	200
Заключение к разделам 1–3	211
Библиографический список к разделам 1–3	214
4. Этапы математического моделирования и оптимизации технологических процессов	231
4.1. Математическое моделирование и вычислительный эксперимент	231
4.2. Теоретическая оптимизация – пределы технологий	251
4.3. Оптимальное управление технологическими полями	255
Библиографический список к разделу 4	263
5. Оптимальные температурные профили для реакторов с изменяющейся активностью катализатора	269
5.1. Оптимизация реакторов со свежим катализатором	269
5.1.1. Формулировка принципа максимума Л.С. Понтрягина	269
5.1.2. Две последовательные реакции	272
5.1.3. Две параллельные реакции	283
5.1.4. Циклическая схема $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$	287
5.2. Формулировка задачи оптимизации каталитических процессов с изменением активности	291
5.2.1. Два этапа оптимизации химико-технологических процессов	291
5.2.2. Кинетическая модель процесса	293
5.2.3. Исходные уравнения и система ограничений	294
5.2.4. Критерий оптимальности	296
5.2.5. Оптимизация химико-технологических систем с распределенными параметрами	298
5.2.6. Необходимые условия оптимальности в форме принципа максимума	303
5.3. Вычислительный аспект оптимизации каталитических процессов с изменяющейся активностью	312
5.3.1. Поиск граничных условий	312
5.3.2. Раздельное интегрирование основных и сопряженных уравнений	313



5.3.3. Движение по градиенту H	314
5.3.4. Релаксационный метод	315
5.3.5. Прямые вариационные методы	316
5.4. Исследование структуры оптимального управления	318
5.4.1. К вопросу о единственности оптимального управления	319
5.4.2. О связности оптимальных процессов с падающей активностью катализатора	325
5.4.3. Особое управление в задачах оптимизации нестационарных каталитических процессов	330
5.4.4. Качественное исследование оптимального управления процессом с одной реакцией первого порядка	333
5.4.5. Условие изотермичности оптимального режима процесса с одной реакцией и нелинейной кинетикой	345
5.4.6. Задача оптимизации процесса с двумя параллельными реакциями и падением активности катализатора	350
5.4.7. Задача оптимизации каталитического процесса с двумя последовательными реакциями и падением активности	352
5.4.8. Сравнение оптимальных стратегий нестационарных и стационарных процессов	354
Библиографический список к разделу 5	356
6. Оптимизация некоторых промышленных каталитических процессов	359
Оптимальный температурный режим процесса одностадийного дегидрирования бутана в дивинил	359
Оптимизация процесса тримеризации хлорциана	371
Библиографический список к разделу 6	377
Заключение	379

CONTENTS

Preface	9
Introduction.....	11
1. Unsteady state of the catalyst to control the reaction run	15
1.1 Effect of the reaction medium on catalyst properties formation.....	15
1.2. Basic formal mechanisms of catalytic reactions with one type of active sites.....	19
1.2.1. The Lengmuir-Hinshelwood model	21
1.2.2. The Ridil model	26
1.2.3. The Mars and Van Krevelen redox mechanism	28
1.2.4. Associative mechanism.....	30
1.3. Methods for regulating the unsteady state of the catalyst	34
1.4. Conceptual kinetic models with two types of active sites: spatial and temporal control of the catalyst state	39
1.4.1. A model with an active site blocking by a reagent.....	40
1.4.2. A model of selective reaction with mutual transfer of active sites	53
1.4.3. A model of selective oxidation of hydrocarbons.....	65
1.4.4. A model with active sites deactivation.....	71
2. Processes modeling taking into account a catalyst unsteady state.....	75
2.1. Catalytic reactions in Fluidized Bed Reactors (FBR).....	75
2.1.1. A FBR mathematical model including the function of catalyst particle distribution over states	78
2.1.2. Sulfur dioxide oxidation.....	83
2.1.3. O-Xylene to phthalic anhydride oxidation	100



2.2. Oxidative dehydrogenation of butane in a dual reactor system with catalyst circulation	111
2.2.1. Kinetic and mathematical models of the process	112
2.2.2. Steady-state reaction mode without catalyst circulation	115
2.2.3. Quasi-steady-state mode with catalyst circulation	118
2.2.4. Effect of catalyst oxygen.....	121
2.3. Toluene oxidation under anaerobic conditions.....	123
2.3.1. The mechanism of catalytic action in the reaction of hydrocarbons oxidation over V/Ti oxide catalysts.....	124
2.3.2. Kinetics of the partial oxidation of toluene.....	129
2.3.3. Unsteady kinetic model of toluene interaction with pre-oxidized surface.....	141
2.3.4. The increase of reaction selectivity under unsteady-state conditions.....	152
3. Unsteady-state kinetics and modeling of simultaneous reactions of benzene hydrogenation and thiophene hydrogenolysis under non-stationary conditions.....	157
3.1. The process of petroleum fractions hydrotreating.....	157
3.2. The mechanism and kinetics of hydrodesulfurization of some model sulfur-containing compounds.....	163
3.3. Kinetics of the benzene hydrogenation reaction.....	171
3.3.1. Steady-state kinetic equations based on formal mechanisms	172
3.3.2. An unsteady kinetic model of the benzene hydrogenation reaction	181
3.3.3. Mathematical modeling of the benzene hydrogenation process under an unsteady state	184
3.4. The mechanism of simultaneous reactions of benzene hydrogenation and thiophene hydrogenolysis.....	192
Optimization of dearomatization and desulfuration processes under nonstationary conditions	200
Conclusions to Sections 1-3	211
References to Sections 1-3	214
4. Steps of mathematical modeling and optimization of technological processes	231
4.1. Mathematical modeling and a computational experiment.....	231



4.2. Theoretical optimization – technology limits	251
4.3. Optimal control of technological fields	255
References to Section 4	263
5. Optimal temperature profiles for reactors with variable catalyst activity	269
5.1. Optimization of reactors with a fresh catalyst	269
5.1.1. The Pontryagin's maximum principle statement	269
5.1.2. Two consecutive reactions	272
5.1.3. Two parallel reactions	283
5.1.4. Cyclic scheme $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$	287
5.2. The statement of the problem of optimization of catalytic processes with changes in activity	291
5.2.1. Two steps of chemical and technological process optimization	291
5.2.2. Kinetic model of the process	293
5.2.3. Initial equations and a limitation system	294
5.2.4. An optimality criterion	296
5.2.5. Optimization of chemical and technological systems with distributed parameters	298
5.2.6. Necessary conditions for optimality in the maximum principle form	303
5.3. A computational aspect of optimization of catalytic processes with varying activity	312
5.3.1. Search for boundary conditions	312
5.3.2. Separate integration of basic and conjugate equations	313
5.3.3. Moving along a gradient H	314
5.3.4. Relaxation method	315
5.3.5. Direct variation methods	316
5.4. Study of the optimal control structure	318
5.4.1. On optimal control uniqueness	319
5.4.2. On the coherence of optimal processes with decreasing catalyst activity	325
5.4.3. Special control in problems of unsteady-state catalytic processes optimization	330



5.4.4. Qualitative analysis of optimal of processes with one first-order reaction	333
5.4.5. Isothermality condition of the optimal process mode with one reaction and nonlinear kinetics	345
5.4.6. The optimization problem of the process with two parallel reactions and decreasing catalyst activity	350
5.4.7. The optimization problem of the catalytic process with two consecutive reactions and decreasing catalyst activity.....	352
5.4.8. Comparison of optimal strategies of unsteady-state and steady-state processes	354
References to Section 5	356
6. Optimization of some industrial catalytic processes	359
Optimal temperature regime of the process of one-stage butane dehydrogenation to divinyl	359
Optimization of the process of chlorine cyanide trimerization	371
References to Section 6	377
Conclusion	379

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Решетников Сергей Иванович
Быков Валерий Иванович**

УПРАВЛЯЕМЫЙ КАТАЛИЗ

**ЗАДАЧИ ОПТИМАЛЬНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ**

Монография

Под редакцией А.И. Апарнева

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Художественный редактор *А.В. Ладыжская*
Дизайн обложки *Е.В. Бобаткова*
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Подписано в печать 10.02.2021
Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная
Уч.-изд. л. 24,25. Печ. л. 24,25
Тираж 3000 экз. (1-й з-д – 1–100 экз.)
Изд. № 115/20. Заказ № 209

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Издательство Новосибирского государственного
технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20
Тел. (383) 346-31-87
E-mail: office@publish.nstu.ru

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20