

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

Факультет інженерії

Кафедра Машинобудування та прикладної механіки

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
до магістерської роботи

освітньо-кваліфікаційного рівня *магістр*

спеціальності *133 галузеве машинобудування*

на тему «Розробка конструкції реактора здобуття моноклорбензолу з оцінкою його надійності»

Виконав: студент групи ГМ-20дм

Кафтанов В.В.
(прізвище, та ініціали)

_____ (підпис)

Керівник Сергійенко О.В.
(прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Завідувач кафедри Соколов В.І.
(прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

РЕФЕРАТ

Магістерська робота за темою «Розробка конструкції реактора здобуття монохлорбензолу з оцінкою його надійності»: 92 с., 7 табл., 11 рис., 65 джерел.

РЕАКТОР, МОНОХЛОРБЕНЗОЛ, НАДІЙНІСТЬ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ.

Об'єкт дослідження – процес проектування реакторного блоку в установці виробництва монохлорбензолу.

Предмет дослідження – реакторна колона в установці виробництва монохлорбензолу.

Мета магістерської роботи полягає в розробці реакторного блоку в установці виробництва монохлорбензолу та визначення його технологічної надійності.

Методи дослідження – математичне моделювання фізико-хімічних процесів перенесення та хімічних перетворень речовин із подальшим застосуванням теорії узагальненого аналізу. При цьому була використана теорія подібності та метод натуральних масштабів. Достовірність результатів визначена на основі комп'ютерних та експериментальних досліджень на комп'ютерних моделях і лабораторних установках із застосуванням статистичних методів обробки даних.

У першому розділі проведено аналіз сучасних методів і здобуття хлорбензолу та стану теорії оцінки надійності апаратів хімічного виробництва.

У другому розділі проведено математичне моделювання поєднаного реактора та оцінка отриманих натуральних масштабів.

У третьому розділі виконано проектування реакторів на основі отриманих моделей.

У четвертому розділі виконана оцінка надійності та оптимізація розробленої конструкції реактору.

В останньому розділі розглянуто вимоги охорони праці та техніки безпеки при проведенні науково-дослідних робіт.

ЗМІСТ

	Стор.
СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ.....	5
ВСТУП.....	6
1 СТАН ПИТАННЯ І ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	7
1.1 Сучасний стан виробництва хлорбензолу	7
1.2 Сучасний стан методів моделювання.....	10
1.3 Сучасний стан теорії оцінки надійності	17
1.4 Мета та завдання дослідження.....	27
2. ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ СИСТЕМИ І ОЦІНКА ОТРИМАНИХ НАТУРАЛЬНИХ МАСШТАБІВ.....	28
2.1 Моделювання поєданого реактора.....	28
2.2 Етап утворення каталізатора.....	31
2.3 Повна модель реакторної колони	48
3 ПРОЕКТУВАННЯ РЕАКТОРІВ НА ОСНОВІ ОТРИМАНИХ МОДЕЛЕЙ.....	60
3.1 Моделювання апарату отримання каталізатора (апарата з псевдозрідженим шаром).....	61
3.2 Побудова математичної моделі.....	62
3.3 Розрахунок основних параметрів апарату.....	64
4 ОЦІНКА НАДІЙНОСТІ ТА ОПТИМІЗАЦІЇ РЕАКТОРІВ.....	71
4.1 Надійність ізольованого реактора.....	71
4.2 Вирішення експлуатаційної задачі та вибір заданих параметрів.....	74
4.3 Розрахунок параметра надійності (імовірності працездатності).....	78
4.4 Оптимізація реактора з погляду надійності.....	79
5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ПРОВЕДЕННІ НАУКОВО-ДОСЛІДНИХ РОБІТ.....	82
5.1 Загальні заходи щодо безпеки життєдіяльності	82
5.2 Робота з кислотами та лугами	83
5.3 Робота з легкозаймистими рідинами (ЛЗР)	84
5.4 Робота з твердими речовинами	86
ВИСНОВКИ.....	87
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	88

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

P – співвідношення бензолу та хлорбензолу в реакторі;

Ar – критерій Архимеда;

C – концентрація;

d – діаметр отвору;

d_0 – діаметр бульбашок хлору (геометричний параметр розподільного пристрою подачі хлору);

D – внутрішній діаметр колони;

$D_{жф}$ – коефіцієнт дифузії у рідкій фазі;

$D_{пуз}$ – коефіцієнт дифузії у газі;

E – енергія активації реакції;

F – площа;

G – матеріальний потік;

g – прискорення вільного падіння;

H – висота реактора без сепараційної частини;

k – константа перебігу реакції;

M – молярна маса;

m – математичне очікування;

N – частота;

N_{\min} – кількість залізних куль, необхідних реакції з хлором;

p_0 – тиск у сепараційному просторі над реактором;

R – рецикл;

Re – критерій Рейнольдса.

ВСТУП

Монохлорбензол є одним із важливих продуктів хімічної промисловості. Він досить широко використовується при виробництві хлорорганічних та інших сполук (полімерів, вибухових та лікарських речовин, барвників та ін.). В даний час його промислове виробництво в основному базується на окисному хлоруванні бензолу із застосуванням хлороводню. Однак цей метод пов'язаний із утворенням великого обсягу побічних продуктів. Обладнання, що використовується при цьому (в першу чергу, реактор) характеризується значною металоємністю і жорсткими вимогами до конструкційних матеріалів. Найбільш економічним є метод прямого хлорування бензолу, який поки що застосовується мало через його малу вивченість і непередбачуваність.

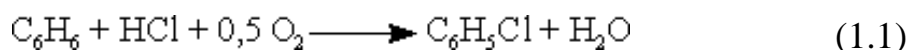
У зв'язку з цим тема магістерської дисертації, яка направлена на розробку конструкції реактора здобуття монохлорбензолу з оцінкою його надійності є актуальною.

1 СТАН ПИТАННЯ, МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

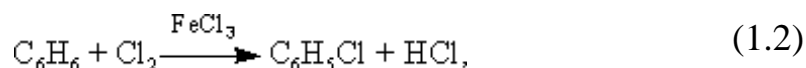
1.1 Сучасний стан виробництва хлорбензолу

Розгляд процесу отримання моноклорбензолу логічно розпочати з уявлення важливих способів отримання, поширених у світовій практиці. Можна розділити схеми одержання хлорбензолу на два важливі варіанти.

Перший і найбільш вивчений у зв'язку з простотою процесу метод - реакція між хлороводнем, бензолом і киснем, що протікає в газовій фазі. Подібний процес називається окисним хлоруванням бензолу [1, с.119-125; 2, 3].



Другий - отримання в рідкій фазі хлорбензолу безпосередньою реакцією хлору і бензолу. Типовим каталізатором у при цьому виступає хлорид заліза, який утворює так звані кислоти Льюїса.



Процес окисного хлорування дуже добре теоретично і лабораторно вивчений і застосовується в сучасних умовах для отримання обмеженої кількості чистого хлорбензолу, проте має ряд істотних недоліків:

- його застосування для отримання хлорбензолу в якості основного продукту ускладнене значною енергоємністю, оскільки температура процесу становить не менше 220 °С [2, с. 128; 3];
- сам процес проводиться на каталізаторі в газовій фазі, що потребує малих швидкостей і, відповідно, великих об'ємів апарату;
- у разі окисного хлорування питомий відсоток побічних продуктів у 1.5 – 2 рази вищий, ніж у разі рідинного хлорування [1];

- вартість хлороводню як вихідної сировини, найчастіше, вища за вартість отримання хлору електрохімічними методами, особливо доповненими рекуперацією за методом Диксона [4, с. 215];

- одержання в процесі окисного хлорування води у присутності хлористого водню додатково ускладнює обладнання реактора.

У зв'язку з даними недоліками, для масового виробництва хлорбензолу кращим є метод рідинного хлорування бензолу в присутності кислот Льюїса. Вивчення різних каталізаторів та виділення нових каталізаторів у цій галузі відбувається в основному для підвищення селективності щодо одного з поліхлорбензолів та принципово не впливає на отримання моноклорбензолу [5, 6]. Серед кислот Льюїса прийнято застосовувати у якості каталізатора хлорид заліза (III), причому фактично в реакторі знаходиться лише залізна сітка (або залізна насадка). Контактуючи з розчиненим у бензолі хлором, залізо розчиняється у бензолі у вигляді хлориду і ініціює реакцію. Заміна залізного каталізатора алюмінієм, згідно судженню ряду авторів, не дає суттєвого результату, і в багатьох випадках призводить до проскакування хлору [1, 3].

Сучасні статті на тему виробництва хлорбензолу обмежуються небагатьма іноземними джерелами [7]. Таке слабе вивчення процесу пов'язане з ослабленням значення хлорбензолу, як масового продукту, наприклад, у виробництві ДДТ, та частковим його витісненням безпечнішим у виробництві бромбензолом. Тим не менш, моноклорбензол і ряд поліхлорбензолів залишаються незамінними продуктами в ряді сучасних лікарських синтезів, необхідною сировиною для сучасних елементоорганічних виробництв, а також найважливішою сировиною, без якої вкрай ускладнене практичне одержання значної частини вибухових речовин (наприклад, одержання нітротолоуолів). Присутність атома хлору призводить до значно меншого зниження активності бензольного кільця (в 7-8 разів) у порівнянні з іншими замінниками, наприклад, нітрогрупою (на 3 порядки). Це призводить до утворення великої кількості побічних поліхлоридів у цьому процесі виробництва хлорбензолу, але відкриває широкі можливості для використання хлорбензолу як проміжного продукту.

Однак, відсутність розробок у сфері виробництва хлорбензолу та потенційна замісність його у низці сфер аналогами скоротили світовий ринок хлорбензолу порівняно з радянським періодом до обсягу менше 2 млрд. \$ на рік. На сьогоднішній день практично весь хлорбензол у світі виробляється в Китаї і близько 40% витрачається на отримання толуолу. Приблизне зростання споживання становить 3,5% на рік [8].

Повертаючись до огляду методів виробництва хлору необхідно провести короткий історичний огляд промислових методів його отримання.

Спочатку процес виробництва хлорбензолу проводився періодично у реакторі з мішалкою. Цей процес уперше був докладно вивчений та описаний Буреонем [1]. У реакторі Буреона підтримували температуру реакції 30 °С, була постійна кількість хлориду заліза, попередньо отриманого в реакторі, охолодження якого виконувалося через сорочку. Реактори іноді виконували у вигляді каскадів збільшення продуктивності.

Принципова переробка схеми хлорування бензолу під безперервний процес була здійснена СРСР плеядою інженерів (Травкін, Галццан, Беркман та інших.). При цьому реактор був замінений колонним, і завдяки схемі, запропонованої Беркманом, охолоджується за рахунок кипіння суміші з надлишком бензолу. Зростання температури реакції з 30 до 80 °С автор конструкції [1] вважав несуттєвим і після безлічі експериментів припустив, що це пов'язано з помилками експериментів, допущеними Буреонем в процесі досліджень.

Конструкція реакційного апарату, розроблена Беркманом, широко застосовується у світовій промисловості і на даний момент не має альтернативи [80-82]. Для проектування реакторів застосовують дані фізичного експерименту [1, с. 40-44], але відсутні будь-які математичні моделі, що його описують. Існують патенти на розроблені реактори нового типу, але їх конструкції спрямовані лише на інтенсифікацію процесів перенесення і не мають адекватного обґрунтування з точки зору оптимізації економічних показників процесу. Поліпшення процесу хлорування бензолу, так само як розробка та

оптимізація реакторного блоку в ньому, є на сьогоднішній день одним з найбільш актуальних завдань, що стоять у галузі хлорної промисловості.

1.2 Сучасний стан методів моделювання

В основі всіх сучасних процесів стоять лише два типи моделювання – фізичне моделювання та математичне моделювання процесу. Приступаючи до моделювання процесу з метою отримання оптимальної хіміко-технологічної схеми та конструкції апаратів, ми задаємо схему процесу в рамках вибраних реакцій та технологій. Зміна типу процесу потребує повторного фізичного чи математичного моделювання та значно подовжує процес розробки. У цій роботі застосовувалося математичне моделювання, причому чисельні дані моделювання роботи отримували з допомогою методів узагальненого аналізу, зокрема, методу натуральних масштабів. З обґрунтуванням застосування методу отримання чисельних даних можна ознайомитись у розділі 2.1.

Фізичне моделювання лежить в основі більшості проектів, що розробляються у світі, причому для зменшення області моделювання найчастіше застосовуються закономірності, отримані з математичних моделей для більш загальних випадків. Основна ідея перенесення фізичної інформації з моделі на модель лежить у сфері подібності об'єкта та моделі [9, с. 100; 10]. Суттєво в цьому випадку, що фізичне моделювання має супроводжуватися математичним моделюванням, принаймні гідродинамічних процесів в апаратах, чого часто не відбувається в сучасних науково-інженерних дослідженнях. Крім того, коректне фізичне моделювання вимагає безлічі дослідів, що часто нездійснено в реальній практиці експериментальних робіт.

Тим не менш, на практиці вкрай поширеним способом переведення технології з пробіркової стадії у промислове виробництво є «поступове» фізичне моделювання. У монографії [47] подано типовий шлях нової технології. Ідея підтверджується у пробірці на лабораторному столі, після чого збирається пілотний (скляний) реактор на 5-100 мл. Потім встановлюють настільну

установку більшого об'єму приблизно за тією ж схемою об'ємом 0.5 – 10 л. Наступним етапом зазвичай слідує скляна, а в специфічних випадках – металева, підлогова установка, до якої додають стадію поділу (рідше стадію поділу моделюють вже на настільній установці). Після цього переходять до пілотних установок, які вже геометрично близькі до промислової установки та містять усі стадії великого процесу.

Проблемою даного підходу є відсутність фізичної подібності процесів у всіх перерахованих системах, що часто призводить до абсолютно різних та суперечливих результатів на всіх стадіях моделювання. Недовіра до математичних методів моделювання серед керівників та розробників, а також бажання більшої безпеки призводить до марної витрати грошей на проміжні етапи, не приводячи до бажаного результату. Розробка великотоннажного виробництва займає як істотну частину вартості, а вимагає колосальної кількості години, іноді десятки років, під час реалізації кожної стадії проекту за півроку.

Отже, фізичне моделювання у вигляді, в якому воно поширене сьогодні, перестав бути добрим інструментом творення. Ймовірно, розумно використовувати його тільки у зв'язці з хорошим математичним моделюванням та застосуванням апарату узагальненого аналізу для наочного підтвердження конкретних моделей та/або отримання кількісної інформації для них.

Сучасні методи математичного моделювання високорозвинені і дозволяють з величезною точністю описати практично будь-яку систему, причому способів математичного опису системи досить багато і, комбінуючи їх, можна отримувати безліч моделей. В даному випадку єдиним критерієм істини може бути лише адекватність математичної моделі дійсності, що перевіряється шляхом порівняння результатів розрахунку з експериментальними даними. На жаль, математичне моделювання вкрай наукомістке і вимагає значних тимчасових витрат, що ускладнює його широке використання.

Крім того, існує безліч методів розв'язання рівнянь математичної фізики, що суттєво спрощує у багатьох випадках як аналітичне рішення спрощених моделей, і чисельне моделювання моделей будь-якої складності [11-13].

В рамках роботи вирішувалося питання про побудову складної математичної моделі хімічного реактора, тому є логічним звернутися до методів фізико-хімічної гідродинаміки [14, 15].

Робота [14] побудована у вигляді довідника, що містить як посилання на відповідні рішення, так і набір завдань з кінцевими результатами, більшість з яких вирішується з позиції гідродинаміки. Вигідно відрізняє цю книгу не тільки величезна різноманітність і складність розв'язуваних завдань, в яких автори поєднують гідродинаміку з хімічними перетвореннями, а й усі передумови та припущення, що обумовлюються авторами при побудові моделей. Як і за будь-якого іншого виду наукової діяльності, істотну частину в побудові моделей займає феноменологія, що призводить до множинності моделей, що задовольняють задані критерії істинності. Автори довідника, розуміючи суттєвість даного явища, наводять кілька математичних моделей на задані теми, що мають різні кінцеві розрахункові формули, але що призводять до аналогічних чисельних результатів, навіть у тих випадках, коли вони вирішуються аналітично [14].

Монографія [15] присвячена переважно технологічному застосуванню методів фізико-хімічної гідродинаміки. Спочатку авторами дається загальне уявлення понять та подання базових моделей, але, на жаль, опускаються необхідні пояснення, обґрунтування спрощень та пояснень фізичного сенсу деяких величин. Усі рівняння спочатку виводяться у максимально узагальненому вигляді з урахуванням величезної кількості додаткових факторів, таких як дисипація енергії або неньютонівський профіль течії рідини. Потім показується зв'язок узагальненого рівняння із класичними рівняннями математичної фізики. Наприклад, фізичний зміст спрощень, які привели авторів до однорідного рівняння теплопровідності, званого кондуктивним перенесенням тепла, змусив їх позначити це рівняння як: «Рівняння є узагальненням у разі досконалого газу класичного рівняння теплопровідності для твердого тіла» [15, з. 45]. Автори, після низки спрощень математичних моделей стисло представляють теорію подоби, опускаючи основні висновки та припущення, фактично просто

представляючи перед читачем ряд безрозмірних критеріїв подібності [15, с. 47]. Виводячи рівняння конвективної дифузії з погляду перенесення маси автори опускають багатокomпонентність у системі, фактично виводячи розрахункові формули лише двокомпонентних систем. Це дозволяє їм обмежитися одним набором рівнянь для однієї концентрації речовини і ускладнити рівняння перенесення різними рушійними механізмами дифузії, наприклад, термо- і бародифузії [15, с. 59].

Наприкінці цієї монографії розглянуто актуальну в сучасній науці тему впливу полів на тепло та масоперенесення. Проводиться термодинамічний аналіз та наводяться висновки про величину впливу різних факторів, у тому числі хвильовий вплив електричного поля на течію, зокрема на просте гравітаційне стікання тонкої плівки рідини по трубі.

У монографії розглянуто механіку дисперсних середовищ, що має безпосереднє відношення до цієї роботи. У безперервності дисперсної фази та можливості застосовувати в ній закони збереження, виведені для суцільних середовищ, є певні сумніви, і їх застосування обумовлено у авторів феноменологічно [15, с. 89]. Тим не менш, автори посилаються на роботу [16], що містить чіткий математичний доказ застосування узагальнених законів збереження до монодисперсних середовищ.

Крім того, у роботі [15] містяться розрахунки поступального руху одиночної частки при малих числах Рейнольдса, що можна застосувати у нашому дослідженні. В іншій роботі зосереджена на розрахунках осадження частки, при практично однакових результуючих формулах, отриманих в нашій роботі для підйому бульбашки. Теоретично цікавим є розглянуте утворення бульбашки при закінченні з рідини, що вкрай необхідно для проектування газорозподільної решітки, необхідної в реакторі отримання монохлорбензолу через високу значущість точності розміру бульбашки [15, с. 163].

Обидві книги є хорошим оглядом як класичних робіт з математичного моделювання [17-28], так і сучасних тенденцій в даній галузі [29-33, 83-85]. Самі ж методи рішення та отримання чисельних даних із цих робіт залишаються

незмінними. Ідеальним методом є пряме аналітичне рішення, найчастіше неможливе без значних спрощень задачі. Саме спрощення завдання, необхідне для аналітичного рішення, і є головним його недоліком, що робить його непридатним для розрахунку більшості реакторів. Проте, у низці завдань аналітичне рішення застосовується досить успішно.

Другою можливістю є чисельне моделювання розв'язання конкретного завдання. У цьому контексті можливість застосування сучасних ЕОМ дозволять досить швидко вирішити практично будь-яке завдання. Проблемою в даному випадку буде математична коректність задачі, подання вихідних даних та оптимізація процесу на основі отриманих результатів даних. Чисельне рішення задачі не показує зв'язку між різними величинами і не дає уявлення про можливість покращення системи, оптимізацію її параметрів. У цьому випадку необхідно отримувати численні дані чисельних експериментів і оптимізувати за ними. Також висока ймовірність чутливості вихідних даних як до методу моделювання, так і до вихідних значень змінних у разі множинних рішень, кількох точок рівноваги та ймовірних біфуркацій, характерних для нелінійних систем [34].

У загальному випадку чисельні рішення можна віднести до надійного методу отримання кількісних даних для проектування. Як у будь-якого іншого методу моделювання, необхідною умовою адекватності моделі є збіг експериментальних даних з розрахованими за моделлю кількісними результатами.

На сьогоднішній день також поширений метод отримання безрозмірних фізичних величин, званий узагальненим аналізом [35], що дозволяє як провести аналіз процесу та оптимізувати його проведення, так і отримати кількісні дані про цей процес. Основна мета узагальненого аналізу полягає в концентрації множини первинних параметрів задачі. Тобто в отриманні узагальнених функцій та узагальнених змінних задач. Подібна концентрація первинних змінних дозволяє значно скоротити кількість аргументів задачі, що в багатьох випадках

дозволяє вирішити завдання, до застосування узагальненого аналізу, що практично не вирішувалися.

Автори [35] поділяють метод отримання безрозмірних функцій від безрозмірних змінних на три варіанти:

- Аналіз розмірності. Ідея аналізу розмірностей була представлена Фур'є у його роботі "Théorie analytique de la chaleur" в 1822 [39]. Це один із найстаріших методів складання безрозмірних математичних моделей, що багато в чому базується на феноменології, але досить ефективний завдяки вкладанню фізичних уявлень у кожен побудований безрозмірний критерій. На сьогоднішній день це один із найпоширеніших методів моделювання складних систем. Регулярно випускається безліч літератури з рекомендаціями щодо застосування методу та способів отримання безрозмірних чисел [40-46]. Крім того, за кордоном іноді об'єднують перший і другий перерахований метод під загальною назвою «Аналіз розмірностей (Dimensional analysis)». Головним недоліком методу є занадто велика феноменологічна складова, що може спричинити неадекватність побудованих моделей.

- Теорія подібності – метод знерозмірювання рівняння або системи рівнянь, що базується на фізичній подібності двох систем, що порівнюються. Цим методом одержують найбільш фундаментальні безрозмірні комплекси (критерії подібності), зумовлені математичною моделлю, а відповідно і фізичними уявленнями про процес. В основі методу є порівняння інтенсивностей різних фізичних ефектів, що дозволяє суттєво спростити завдання. Крім того, метод дозволяє отримувати кількісні дані фізичним моделюванням із залученням значно меншої кількості змінних, що скорочує необхідну кількість експериментів на порядки.

Теорія подібності називається також методом зовнішніх масштабів. Масштабами знерозмірювання у разі цього є параметри з умов єдиності. Цим акцент робиться на вплив зовнішнього світу, а не на параметрах самого об'єкта. Такий підхід має як свої переваги, так і недоліки. Головний недолік теорії подібності – для складних завдань не вистачає масштабів для знерозмірювання.

Найчастіше в якості масштабів приймаються ті, які можливо виміряти, просто через неможливість виміряти масштаб, що цікавить всередині самої задачі. Процедурне отримання масштабів, характерне методу внутрішніх масштабів, дозволяє вирішити цю проблему.

Приклад успішного застосування теорії подібності є теплові розрахунки конвекції. Всі моделі, що дозволяють розрахувати коефіцієнт теплопереносу, містять 2-3 безрозмірні числа, що дозволяє з достатньою точністю розраховувати коефіцієнт на основі лише 10²-10³ експериментів. Цьому методу присвячено багато фундаментальної літератури [36-38].

- Метод натуральних масштабів, що називається також методом характеристичних (внутрішніх) масштабів [10]. Метод передбачає утворення змінних за допомогою масштабів, що являє собою статечні сукупності параметрів, які мають разом ту ж розмірність, що і сама змінна. Для їх утворення використовується співвідношення виду:

$$a = a_{\#} * \hat{a}, \quad (1.3)$$

де a - змінна, що перетворюється;

$a_{\#}$ - характеристичний (натуральний) масштаб;

\hat{a} – безрозмірна форма змінної.

Після перетворення система рівнянь є системою масштабних зв'язків, кожен член якої являє собою комбінацію множників і рівняння безрозмірних параметрів.

Важливо відзначити, що система рівнянь не містить критеріїв тільки в тому випадку, коли кількість рівнянь масштабних зв'язків не перевищує числа змінних, що перетворюються. Часто виключені критерії виявляють себе в умовах єдиності.

Широкий спектр застосування методу уявлень в [47], а також автор випустив ряд нових моделей, вирішених тим же способом [48].

Саме в роботах [47, 48] знайдено цікаве застосування методу натуральних масштабів. У будь-якому рівнянні можна знайти безліч масштабів часу, масштабів відстані (лінійних масштабів), масштабів функції. Автор переконливо показує, кожен подібний масштаб за змістом є величиною істотної зміни. Наприклад, лінійний масштаб зміни досліджуваної функції - це відстань на якій вона змінюється на величину масштабу функції (або на величину $e \approx 2.72$ разів для лінійних рівнянь). Саме завдяки цьому способу його використання, метод натуральних масштабів може успішно застосовуватися для розробки конструкцій та проектування складних процесів.

На нашу думку, мала поширеність методу натуральних масштабів пов'язана в першу чергу з невеликою кількістю публікацій як про нього, так і про результати, отримані з його застосуванням. З одного боку, масштабні рішення широко відомі серед математиків, з іншого боку, вони мало знаходять застосування в технологів, попри колосальні можливості методу.

Метод натуральних масштабів стосовно хімічної технології розроблявся і застосовувався тільки в Росії, всі публікації, присвячені йому, на сьогоднішній день представлені лише російською мовою, що є другою причиною його малої популярності.

1.3 Сучасний стан теорії оцінки надійності

Розгляд будь-якого явища в хімічній технології неминуче вимагає оцінки якості розробки, що виконується. Зазвичай якістю розробки служила собівартість продукту. Чим нижче, порівняно з типовою, виходила собівартість, тим якіснішою визнавалася установка. Основною складністю при визначенні собівартості є не технічний характер цієї величини, а економічний. Крім того, облік чи не облік паралельних продуктів, визначення вартості енергії та сировини для кожного регіону може значно відрізнитися, при цьому жодним чином не характеризуючи встановлення. Таким чином, у хімічній технології на сьогоднішній день поширені енергетичні витрати та витрати сировини на

виробництво тонни цільового продукту, що є характеристикою ефективності запропонованої схеми.

Водночас одним із найбільш суттєвих критеріїв, як з технологічної, так і з фінансової точки зору, є здатність установки працювати згідно із заявленим номінальним режимом – так звана працездатність чи надійність установки. У нашій роботі саме надійність реактора отримання моноклорбензолу є одним із критеріїв якості розробки у зв'язку з низькою якістю подібних установок у минулому.

Історично надійністю раніше за всіх почали займатися машинобудівники [86, 87]. Вони досліджують деструкцію та деградацію матеріалів в умовах експлуатації ХТС (корозію, адгезію, абразивний знос, циклічні навантаження та старіння, зростання неоднорідностей у матеріалах, зміна властивостей міцності). Тут дослідники займаються лише міцністю апаратів, використовуючи теорію опору. Йдеться лише про механічну надійність.

Зазначимо характерну рису цих досліджень. Вивчення процесів деградації та деструкції матеріалів за умов експлуатації ХТС дають рекомендації у характерному масштабі часу – роки. Однак практика експлуатації багатьох ХТС показує, що відмови відбуваються частіше, коли процеси деградації та деструкції ще й не розпочиналися. Отже, виявляється необхідність досліджувати надійність в інших, менших масштабах часу [88]. Крім того, подібні дослідження займаються питаннями міцності апаратів і не зачіпають суті процесів, що відбуваються в них.

У роботі [49] наводиться приклад розгляду фізико-математичної моделі динаміки процесів однієї промислової великотоннажної установки. Обробка цієї моделі методом теорії натуральних масштабів [10, 47] показала, що натуральні масштаби часу $\tau_{\#}$ всіх процесів у ХТС знаходяться в інтервалі від 10^{-3} до 10^3 с. При ступінчастій зміні будь-якої зовнішньої дії за кілька годин (10^3 с) ХТС прийде в новий стаціонарний стан. Швидші процеси за час 10^3 с вже завершаться. Отже, теорія параметричної надійності має розглядатися саме у цьому масштабі часу – години.

Таким чином, можна стверджувати необхідність розгляду двох аспектів надійності установки – механічної надійності, що гарантує існування установки довгі роки, та параметричної (технологічної) надійності. Саме параметрична надійність характеризує здатність технологічної схеми функціонувати і є основним показником якості розробки, і саме її необхідно застосовувати на етапі оцінки технології як індикатор доцільності впровадження.

У цій роботі розгляд питання про механічну надійність недоцільно у зв'язку з раннім етапом розробки. Дійсно, механічна надійність скоріше є інструментом конструктора, не применшуючи її важливості в рамках створення діючого виробництва, необхідно сказати, що збільшення механічної надійності конструкції не веде до збільшення стійкості процесів, що протікають у системі до зовнішніх впливів на них. На превеликий жаль, аж до сьогоднішнього моменту поділ надійності на надійність конструкції та надійність процесів, що протікають у системі, не застосовувалася, та розподіл теорій надійності проводиться згідно зі способом оцінки надійності нами самостійно.

У той же час, розглядаючи оцінку параметричної надійності хімічних технологій як окремий напрямок, необхідно відзначити мізерність способів оцінки представлених у сучасній літературі. Усього можна виділити кілька способів оцінки параметричної надійності.

Математичні засади теорії надійності [50-56] - теорія базується на математичній статистиці. Теорія претендує на універсальність у техніці та формує основу ГОСТ 27.002-93 «Надійність у техніці. Терміни та визначення».

Найважливішими характеристиками надійності є безвідмовність, ремонтпридатність, довговічність і збереження. Для хімічної технології основними вважаються дві характеристики. Для характеристики безвідмовності, зокрема, є вісім математичних показників. Їх прикладами є:

- $P(t)$ – ймовірність безвідмовної роботи:

$$P(t) = P(t_1 < t) = \frac{m(t)}{N}, \quad (1.4)$$

де $m(t)$ - число справних елементів; N - загальна кількість елементів, що спостерігаються; t - час як змінна; t_1 – конкретний час.

- $\lambda(t)$ – інтенсивність відмов:

$$\lambda(t) = f(t) / P(t); \quad (1.5)$$

- T_1 - середнє напрацювання до відмови, це математичне очікування напрацювання елемента до 1-ї відмови.

Математичний зміст показників такий, що, знаючи один із них, не складно розрахувати всі інші.

Для даного математичного апарату характерне застосування різних розподілів на різних ділянках експлуатації устаткування. На стійкій ділянці режиму роботи найбільше застосовується експоненційний розподіл, для опису зношених систем підходить нормальний розподіл.

Самі розподіли базуються на випробуваннях на надійність [53, 54, 56]. Методом збільшення надійності, що базується на цій теорії, є резервування обладнання.

Основним недоліком цієї теорії є ігнорування як самих процесів у обладнанні, і зв'язків з-поміж них. У хімічній технології це критичний недолік, оскільки одна й та сама одиниця обладнання по-різному поводить себе в різних частинах системи в залежності від процесів, що відбуваються. Тим не менш, ця теорія здатна передбачити поведінку деталей машин, що масово застосовуються, що вкрай важливо в механічній теорії надійності.

Фізична теорія надійності [57-58] або фізика відмов - у ній досліджуються зв'язки між кількісними параметрами надійності та параметрами системи спільно з їх змінами.

У цій теорії розглядається елемент із залежністю "вхід - вихід" у вигляді:

$$y = c * x, \quad (1.6)$$

де коефіцієнт «с» оголошується випадковим через випадкові зміни внутрішніх параметрів роботи елемента з дисперсією σ .

Якщо фіксувати $x = x_0$, то:

$$\bar{y} = \bar{c} * x_0, \quad (1.7)$$

де риска зверху – символ математичного очікування.

Тоді ймовірність того, що $y \in \bar{y} \pm \Delta$, де Δ - допустимі межі, визначається як:

$$P = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\bar{y}-\Delta}^{\bar{y}+\Delta} \text{Exp}\left(-\frac{(y-\bar{y})^2}{2\sigma^2}\right) dy. \quad (1.8)$$

Для випадкової величини $c = y/x_0$ маємо:

$$P = \frac{1}{\sigma_c\sqrt{2\pi}} \int_{\bar{c}-\Delta c}^{\bar{c}+\Delta c} \text{Exp}\left(-\frac{(c-\bar{c})^2}{2\sigma_c^2}\right) dc, \quad (1.9)$$

де $\Delta c = \Delta / x_0$ – допустиме відхилення за параметром c .

Вважаючи $c = \bar{c} + \Delta c$ при $x = x_0 = const$, отримуємо $y = \bar{y} + \Delta$ через лінійність зв'язку y та x . Далі пропонується запровадити поняття зовнішніх впливів та уявити:

$$\Delta c = \frac{\partial \bar{c}}{\partial \theta} \Delta \theta + \frac{\partial \bar{c}}{\partial Z} \Delta Z + \frac{\partial \bar{c}}{\partial a} \Delta a + \dots \quad (1.10)$$

По суті, ця теорія є цікавим системним підходом до надійності, що базується на елементному підході. Застосовується в основному в електротехніці

і не дозволяє розглянути надійність системи як цілого, що дуже ускладнює його застосування у хімічній технології. Теорія надійності академіка Кафарова В.В. [59-68] одна з прикладних теорій надійності, що застосовується в хімічній технології. Наведемо основні передумови цієї теорії:

1. Багатомірність ГТС як за кількістю складових елементів, так і за кількістю змінних і параметрів, що характеризують функціонування системи.

2. Складність поведінки ГТС у процесі експлуатації, зумовлена взаємовпливом елементів ГТС.

3. Як правило, функціонує порівняно мало однотипних ГТС, що ускладнює збирання статистичної інформації про відмови. Отже, оцінку надійності проєктованих ГТС необхідно здійснювати або на основі аналізу надійності технологічної топології ГТС, або застосовувати методи, які враховують масштабний чинник надійності.

4. Різноманітність умов експлуатації та технічного обслуговування однотипних елементів.

5. Основними критеріями надійності ГТС є довговічність та ремонтпридатність, а не безвідмовність.

6. Елементи ГТС належать в основному до відновлюваних.

7. Під час дослідження характеристик надійності ГТС використовуються обмежувальні припущення:

- ХТС знаходиться в режимі експлуатації, що встановився;
- потік відмов елементів ГТС прийнятий стаціонарним гауссівським, що має такі властивості:

а) стаціонарність, оскільки на будь-якому інтервалі часу Δt ймовірність виникнення відмови елемента визначається лише величиною Δt , незалежно від віддаленості даного інтервалу часу від початку експлуатації елемента ГТС;

б) потік без післядії, тобто відмова будь-якого елемента призводить до зміни надійності інших елементів, тобто відмови елементів ГТС є випадковими незалежними подіями;

в) потік відмов ГТС є простим, тобто ймовірність виникнення в той самий момент часу двох і більше відмов мізерно мала;

- відмови елементів ГТС розподілені або за Пуассоном, або за експоненціальним законом, або за Γ -розподілом;

- потік відмов самої ГТС прийнятий сумою незалежних потоків відмов елементів і також є найпростішим потоком з інтенсивністю відмов, що дорівнює сумі інтенсивностей складових потоків відмов елементів ГТС. Тобто $\lambda_{\text{ГТС}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i$, при $i = 1, 2, 3, \dots, N$, де N - число елементів у ГТС, λ_i – інтенсивність відмов i -го елемента з експоненціальним законом розподілу. Таким чином, час безвідмовної роботи ГТС також підпорядковується цьому закону розподілу;

- ймовірність безвідмовної роботи ГТС, що не резервується, на інтервалі часу $(0, t)$ дорівнює:

$$P(t) = \prod_{i=1}^N P_i(t), P(t) = \text{Exp} \left(-t \sum_{i=1}^N \lambda_i \right). \quad (1.11)$$

Тут принципово ігнорується системність ХТС. Кожен об'єкт тут сприймається як взаємно незалежний, тобто системних зв'язків між об'єктами немає у принципі. У цьому списку пункт 7б суперечить пункту 2.

Крім того, пункти 3 і 4 суперечать ідеї розгляду кожного елемента як «чорну скриньку», і, тим більше, не дозволяють отримувати універсальні інтенсивності відмов елементів в умовах лабораторії, що власне і призводить до складнощів у застосуванні даного методу. Даний метод також не залишає інших опцій покращення надійності, крім резервування обладнання.

Надійність хіміко-технологічних систем Прохоренко Н.М. [49] - теорія надійності, що представляє собою спосіб оцінки хімічної технології як системи. Вимагає значних зусиль створення адекватної математичної моделі і дозволяє

оцінити надійність методом Монте-Карло з даних, одержуваних за даними моделям.

Застосування цього методу базується на математичному моделюванні ХТС, таким чином, ступінь адекватності математичної моделі досліджуваної системи впливає на ступінь точності оцінки показника надійності ХТС.

Надійність у даному випадку знаходиться як працездатність у часі. Працездатним вважається апарат, всі задані параметри якого відповідають дозволеному інтервалу з нормативно-технічної та/або конструкторської документації. Це означає таке. Нехай Y_i один із параметрів, що характеризують здатність ХТС виконувати задані функції. Нехай Y_{i0} – номінальне, проектне значення цього параметра, а Y_i – дозволений розробниками діапазон відхилення цього параметра від номіналу. Вважатимемо, що Y_i відповідає вимогам нормативно-технічної та/або конструкторської документації, якщо

$$|Y_i - Y_{i0}| < \Delta Y_i. \quad (1.12)$$

На практиці обмеження на амплітуду відхилення ΔY_i бувають асиметричні, або праворуч, або тільки зліва (рис. 1.1). Ці параметри з обмеженням на амплітуду відхилення, далі називатимемо заданими параметрами.

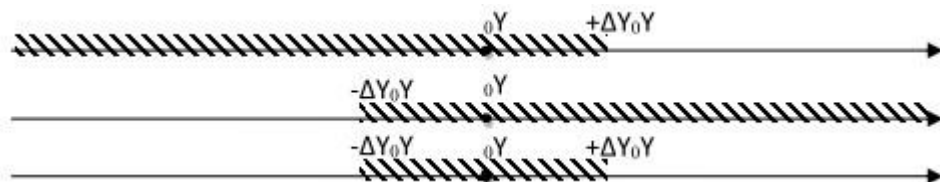


Рисунок 1.1 – Варіанти дозволеного інтервалу зміни заданого параметра Y_i

З цих визначень випливає, що ХТС працездатна, коли і якщо всі задані параметри (Y_i) належать своїм дозволеним інтервалам зміни (ΔY_i). Отже, ХТС перебуває у стані відмови, коли хоча б один заданий параметр вийшов зі свого дозволеного інтервалу зміни.

На сьогоднішній день метод застосовувався лише для оцінки параметричної надійності, навіть спочатку і був створений. Його незаперечною перевагою є можливість поліпшення надійності системи як методом резервування, а й методом безпосередньої зміни системи шляхом обчислення найбільш шкідливого зовнішнього впливу і найбільш чутливого параметра системи.

Цей метод оцінки надійності буде застосовуватися в роботі.

Оскільки розгляд процесів у реакторі у стаціонарному режимі не дозволяє оцінити надійність з достатнім ступенем точності в роботі буде застосований даний метод із деякими змінами, запропонований ще в монографії [49].

Пропонований метод дослідження надійності ХТС ґрунтується на двох передумовах. Перша – метод не розглядає та не враховує організаційно-соціальні причини відмов ХТС. Друга передумова – фізико-хіміко-процесна математична модель ХТС (далі – просто модель) розробляється у стаціонарному наближенні (рис. 1.2)

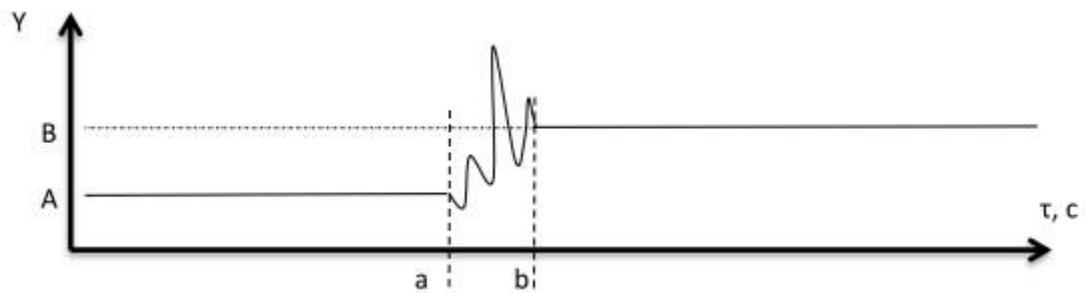


Рисунок 1.2 – Ілюстрація сенсу стаціонарного розгляду станів ХТС. У точці a відбулася поступова зміна зовнішнього впливу. У точці b – наступ нового стаціонару

При $\tau < a$ в ХТС був стаціонарний стан А. При $\tau > b$ реалізувався новий стаціонарний стан Б. Час перебудови стану ХТС:

$$b - a = (3-5) * \tau_{\#}, \quad (1.13)$$

де $\tau_{\#}$ – максимальний за величиною натуральний масштаб часу ХТС.

Отже, стаціонарність розгляду процесів у ХТС означає розгляд станів А та Б та дослідження заданих параметрів у цих станах.

Насправді поняття стаціонарності ХТС потребує більш глибокого та детального осмислення. Розглянемо ситуацію, коли вдалося розробити адекватну модель динаміки всієї ХТС з урахуванням автоматичної системи управління (АСУТП). Застосуємо до цієї моделі процедуру дослідження стійкості [69]. Тобто, знайдемо координати точок рівноваги у фазовому просторі (у тому числі і на безмежності), потім визначимо їхню локальну топологічну структуру. Серед усіх точок рівноваги можуть бути грубі та негрубі стани. Серед грубих – стійкі та нестійкі. Негрубі стани мають біфуркаційний характер [70]: можуть розвалюватись на кілька грубих або просто зникнути з фазового простору. Отже, отримуємо множинність станів рівноваги. Причому частина з них фізично не реалізується. Теоретично реалізуються лише грубі стійкі стани рівноваги, причому кожен такий стан характеризується своєю безліччю початкових умов і траєкторією пуску.

Таким чином, гіпотеза про стаціонарний розгляд при побудові моделі ХТС має такий зміст: відомі координати номінальної грубої стійкої точки рівноваги, відомі початкові умови та траєкторія досяжності цієї точки рівноваги.

Система реактора, своєю чергою, по процесам, які усередині, може бути віднесена до стаціонарних процесів [71]. Процес випуску бульбашок з подальшим їх розчиненням і хімічною реакцією повинен оцінюватися в динаміці, чого раніше не відбувалося при оцінці надійності будь-коли в науці. Чисельну характеристику надійності в цьому випадку можна отримати, спираючись на ідеї Прохоренко Н.М., викладені у монографії [49].

Для оцінки надійності, окрім стаціонарних параметрів, будуть застосовуватися і натуральні масштаби, отримані з безрозмірних масштабних комплексів, що характеризують динаміку процесів перенесення та перетворення субстанції та енергії.

1.4 Мета і завдання досліджень

Існуючі технології хлорування досить прогресивні, але вони не модернізувалися для великих безперервних виробництв базової хімії досить тривалий час. Детальний розгляд даного процесу дозволить підвищити його відтворюваність та ефективність принаймні для хлорування бензолу.

Методи математичного моделювання сьогодні дозволяють описати завдання практично будь-якої складності. Крім того, завжди є спосіб отримати кількісні дані з моделі, навіть якщо немає можливості отримати аналітичне чи чисельне рішення. Єдиною складністю залишається адекватність моделі, яка підтверджується лише порівнянням з експериментальними даними.

Оцінкою якості розробки може і має бути оцінка працездатності представленої системи у часі. Підкреслимо, що у цій стадії розробки можна оцінити лише технологічну надійність (працездатність) системи.

У зв'язку з цим *мета роботи* полягає в розробці реакторного блоку в установці виробництва монохлорбензолу та визначення його технологічної надійності.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі наукові, технологічні та інженерні завдання:

1. Аналіз сучасних методів і здобуття хлорбензолу та стану теорії оцінки надійності апаратів хімічного виробництва.
2. Розробка математичної моделі шести компонентної двофазної системи, в якій відбуваються послідовні та паралельні хімічні перетворення у процесі прямого окисного хлорування бензолу.
3. Перевірка адекватності розробленої математичної моделі на основі експериментальних даних, отриманих із літературних джерел.
4. Розробка реакторного блоку для встановлення з продуктивністю 25 тис. тонн хлорбензолу на рік.
5. Оптимізація розробленого реакторного блоку з метою підвищення його надійності.

2 ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ СИСТЕМИ І ОЦІНКА ОТРИМАНИХ НАТУРАЛЬНИХ МАСШТАБІВ

2.1 Моделювання поєднаного реактора

В науковій літературі, як зазначалося у розділі 1, поняття моделювання має подвійне значення. Перше – розробка фізико-хіміко-процесно-математичної моделі, друге – перенесення кількісної інформації з моделі на промисловий об'єкт. У цьому розділі йтиметься про перший сенс даного поняття.

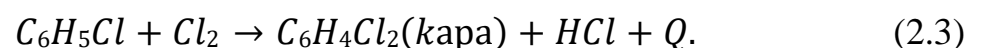
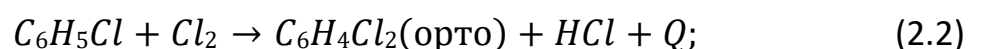
На початку, сформулюємо загальні вихідні дані про аналізований процес хлорування бензолу [1]. Основні вихідні дані при цьому – об'ємні витрати бензолу та хлору на вході в реактор – не складно розрахувати, маючи бажану продуктивність схеми хіміко-технологічного процесу та орієнтовну кількість побічних продуктів.

Цільова хімічна реакція



Реакція (2.1) є екзотермічною і протікає: 1) при надлишку C_6H_6 (порівняно зі стехіометрією), надлишок визначають хіміки-технологи; 2) за умови наявності каталізатора у рідкій фазі. У вузькоспеціалізованій літературі [1] зазначено, що концентрація каталізатора $FeCl_3$ може бути дуже незначною.

Одночасно можуть йти ще кілька перетворень з утворенням ді- та трихлоридів. У [1] зазначено, що концентрація трихлоридів на виході вкрай мала, тому далі в моделі утворення трихлоридів не розглядається. У моделі доведеться розглядати утворення дихлоридів:



Орто- і пара-дихлорбензоли розглядаються як побічні продукти, що збільшують витрату сировини та засмічують цільовий продукт C_6H_5Cl . Процеси хімічних перетворень слід вести так, щоб забезпечити мінімум концентрації побічних продуктів і тим самим скоротити витрату сировини, зменшити викиди і знизити витрати енергії на етапі очищення продукту.

Хлор вводиться в колону в газоподібному стані у вигляді бульбашок, бензол утворює суцільну рідку фазу. Обидва компоненти вводяться в колону в режимі прямогоку. Такий вибір режиму дозволяє зменшити кількість побічних продуктів за рахунок зменшення контакту хлору з цільовим C_6H_5Cl .

Фізичні уявлення

В колоні створюється двофазна шестикомпонентна система газ-розчин. Причому і розчин, і газова фаза (бульбашки) - багатоконпонентні. Усі хімічні перетворення відбуваються у рідкій фазі.

Фази обмінюються чотирма компонентами. На межі розділу фаз одночасно відбуваються випаровування та розчинення. Хлор йде з бульбашки і розчиняється у рідкій фазі, де він вступає у хімічні реакції. Бензол, хлорбензол і хлороводень випаровуються (переходять) у бульбашку. Оскільки температура кипіння дихлорбензолів значно вища за робочу температуру та їх концентрація в рідині не велика, то кількість цих компонентів у газі зневажливо мало.

Обмін компонентами між бульбашкою і рідкою фазою змушує розглядати рух бульбашки зі змінною масою і, отже, із залежним від часу діаметром. При формалізації фізико-математичної моделі процесів перенесення у двофазному та шестикомпонентному середовищі будемо застосовувати системний та послідовний підхід. На першому етапі розглядаються процеси перенесення однієї бульбашки в нескінченному просторі.

Спочатку розглядається власне рух бульбашки нагору з позиції теоретичної механіки, зі змінною масою та розміром. Основна гіпотеза – безвідривне обтікання бульбашки рідкою фазою у ламінарному режимі. Це означає, що процеси тепломасоперенесення відбуваються в молекулярному

режимі зовні бульбашки. Той самий режим тепломасопереносу передбачається і всередині бульбашки.

Вибір молекулярного механізму перенесення зроблено свідомо, так як це найменшінтенсивний процес і за час його протікання всі інші процеси точно завершаться. Таким чином, швидкість перенесення вважається мінімально можливою. Тут ми перестраховуємося в сенсі працездатності реакторної колони. Надалі, у разі потреби, в математичну модель буде внесено зміни, що відбивають конвективний механізм переносу.

Розгляд руху одиночної бульбашки в нескінченній рідкій фазі дозволяє математично формулювати зовнішні та внутрішні граничні умови на поверхні міхура.

Другий етап системного підходу до опису процесів перенесення у двофазному та шести компонентному середовищі полягає у розгляді хмари бульбашок у суцільному середовищі.

Гідродинамічна обстановка є такою: Рідка фаза фільтрується через металеву насадку для утворення каталізатора. Вона проходить широкими каналами між елементами насадки, канали з'єднуються і розгалужуються. У струменях рідкої фази між елементами насадки рухаються бульбашки, які взаємодіють із рідкою фазою. Цю взаємодію формалізуємо як джерело кількості руху на суцільному середовищі, тобто. хмара бульбашок, що піднімаються, як би розганяє суцільну фазу. Таким чином, поле швидкості суцільної фази можна описати загальним рівнянням Нав'є-Стокса з внутрішніми джерелами кількості руху. Рівняння суцільності, природно, входить у загальну систему рівнянь гідродинаміки.

Третій етап системного підходу полягає у розгляді процесів перенесення маси. Тут записуються у найзагальнішому вигляді рівняння масопереносу для суцільного середовища з внутрішніми джерелами та стоками маси для кожного компонента. Частина джерел/стоків визначається інтенсивністю хімічних перетворень компонентів, інша частина – інтенсивністю масообміну з

бульбашками газу. Для перестрашування у всіх рівняннях залишаємо конвективні члени.

Четвертий етап системного підходу полягає у розгляді теплоперенесення. Тут записується рівняння Фур'є-Кірхгофа для суцільної фази із внутрішніми джерелами/стоками теплоти. Частина джерел/стоків, як й у разі масопереносу, визначено інтенсивністю хімічних реакцій, тоді як інша частина – випаровуванням, розчиненням компонентів (взаємодіям із бульбашками газу). Для коректності також залишаємо конвективний член рівняння.

Фізичні уявлення про процеси перенесення кількості руху, мас компонентів, теплоти математично сформульовані як записи законів збереження. В результаті виходять системи інтегро-диференціальних, нелінійних рівнянь у приватних похідних. Особливу увагу було звернено на адекватні умови єдиності (початкові та граничні умови) та на замкнутість математичної моделі для кожного завдання. Останнє є необхідною (але недостатньою) умовою коректності математичної моделі. Нелінійність самих рівнянь та граничних умов робить проблему коректності всіх завдань, відкритою і це типова ситуація при теоретичних дослідженнях із застосуванням апарату математичної фізики.

2.2 Етап утворення каталізатора

Розглянемо процес дифузії хлору до появи каталізатора в реакторі, причому розглядатимемо одночасно два промислові варіанти:

- 1) сталева насадка у нижній частині реактора;
- 2) сталева сітка на вході до реактора.

Допускаємо:

- До появи каталізатора хлорування бензолу немає, оскільки порядок константи цієї реакції при температурі реакції 10^{-6} [73].
- Реакція на поверхні заліза миттєва.
- На поверхні заліза відбувається хлорування за реакцією:



- Остання стадія – дифузія каталізатора в об'ємі рідкого бензолу.
- Температура постійна та дорівнює 72 °С.

Розділимо весь процес на чотири стадії:

1. Дифузія хлору у бензол.
2. Рух одиночного міхура у потоці рідкої фази.
3. Рух рідкої фази з бульбашками.
4. Дифузія хлору до заліза та хлориду заліза від нього.

Наведемо практичні дані з [1]:

- мінімальна кількість каталізатора = 0.005-0.006% при 60 °С і 0.01% при 25 °С протікає з нормальною швидкістю (такою ж, як при 0.2 - 0.3%), що не узгоджується з даними по хімізму реакції з [74];

- згідно з автором, сталева сітка при 30 °С дозволяє утворитися 0.2-0.3% мас каталізатора;

- суцільна насадка - 0.07-0.11% мас FeCl₃;

- змішана насадка (залізна та керамічна насадки) – 0.015% мас FeCl₃;

- залежність складу продуктів від концентрації каталізатора на підставі даних автора не визначаєма, оскільки в даних не фіксований склад вихідної суміші.

Проаналізуємо на початку етап утворення каталізатора на початок хімічних реакцій.

Весь розрахунок ведеться для продуктивності 25000 тонн хлорбензолу на рік, за безперервної роботи 8000 годин на рік. Витрата бензолу 2.9 кг/с (всього, включаючи циркулюючий), витрата хлору 0.62 кг/сек або 0.254 м³/сек для ідеального газу.

Приймемо необхідну кількість каталізатора за 0.05% мас, тоді витрата заліза на утворення каталізатора на рік становитиме $0.05 \cdot 2.9 \cdot 8000 \cdot 3600 / 100 = 4.176 \cdot 10^4$ кг FeCl₃ або $1.437 \cdot 10^4$ кг заліза (9.6 м³ залізної насадки) та 27404 кг хлору (близько 0.15% хлору $9.52 \cdot 10^{-4}$ кг/с).

У системі є два компоненти:

1 – Хлор;

2 – Бензол.

Дифузія хлору у бульбашці описана у рівнянні (2.5). Самодифузія визначає процес підведення хлору з бульбашки до її межі під дією звичайної дифузії. Відповідно, рівняння (2.5), що описує цю систему, є простим рівнянням дифузії з граничними умовами другого роду та умовою симетрії. В якості серйозного припущення прийнято визначення концентрації хлору як ідеального газу, що допустимо в розрахунках порядкової точності за умови низьких тисків у бульбашці. Другим припущенням тут є форма бульбашки ідентична формі кулі. Це припущення для всіх наявних у роботі бульбашок коректне згідно знайденим нами дослідженням [79].

$$\frac{\partial c_1^{\text{газ}}}{\partial \tau} = -D_1^{\text{пуз}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_1^{\text{газ}}}{\partial r} \right);$$

$$0 \leq r \leq \frac{d(\tau)}{2};$$

$$\tau \geq 0;$$

початкові умови:

$$c_1(r, \tau = 0) = \rho_{\text{Cl}_2}(T, \tau = 0) = \frac{pM_1}{RT};$$

гранична умова:

$$D_1^{\text{пуз}} \frac{\partial c_1^{\text{газ}}}{\partial r} \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right) = D_1^{\text{бенз}} \frac{\partial c_1^{\text{жф}}}{\partial r} \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right);$$

умова симетрії:

$$\frac{\partial c_1^{\text{газ}}}{\partial r} (r = 0, \tau) = 0. \quad (2.5)$$

Знерозмірюємо рівняння (2.5) за принципом натуральних масштабів (2.6) та виписуємо систему визначальних рівнянь для знаходження значень масштабів (2.7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{c}_1^{\text{газ}}}{\partial \hat{t}} &= -D_{\text{сам}1} \frac{\tau_{\text{газ}\#}}{r_{\text{газ}\#}^2} \frac{1}{\hat{r}^2} \frac{1}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^2 \frac{\partial \hat{c}_1^{\text{газ}}}{\partial \hat{r}} \right); \\ 0 &\leq \hat{r} \leq \frac{d_{\#}}{2r_{\text{газ}\#}} \hat{d}(\hat{t}); \\ \hat{t} &\geq 0; \\ \hat{c}_1(\hat{r}, \hat{t} = 0) &= \frac{p_{\#}^{\text{пуз}} M_1}{TRc_{\text{газ}1\#}} \hat{p}; \\ \frac{\partial \hat{c}_1^{\text{газ}} \left(\hat{r} = \frac{d_{\#}}{2r_{\text{пуз}\#}} \hat{d}(\hat{t}), \hat{t} \right)}{\partial \hat{r}} &= \frac{D_{\text{бенз}1} c_{\text{жф}1\#} r_{\text{газ}1\#}}{D_{\text{пуз}1} c_{\text{газ}1\#} r_{\text{жф}1\#}} \frac{\partial \hat{c}_1^{\text{жф}} \left(\hat{r} = \frac{\hat{d}(\hat{t})}{2}, \hat{t} \right)}{\partial \hat{r}}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Необхідно зауважити, що умова симетрії при знерозмірюванні не дає масштабного комплексу, і таким чином, опущено нами для одержання натуральних масштабів та розробки реактора на їх основі. Тим не менш, для використання методики натуральних (внутрішніх) масштабів при розрахунку, наприклад, чисельними методами знерозмірна умова симетрії повинна бути включена до системи рівнянь. Система визначальних рівнянь для поставленого завдання має вигляд:

$$1 \sim -D_{\text{сам}1} \frac{\tau_{\text{газ}1\#}}{r_{\text{газ}1\#}^2} \sim \frac{d_{\#}}{2r_{\text{газ}1\#}} \sim \frac{p_{\#}^{\text{пуз}} M_1}{T_{\#} R c_{\text{газ}1\#}} \sim \frac{D_{\text{бенз}1} c_{\text{жф}1\#} r_{\text{газ}1\#}}{D_{\text{пуз}1} c_{\text{газ}1\#} r_{\text{жф}1\#}}. \quad (2.7)$$

Одним із параметрів у системі є тиск у бульбашці. Навіть без урахування дифузії з бульбашки і в бульбашку тиск усередині кулі залежить від багатьох параметрів. У загальному вигляді тиск можна представити у вигляді трьох доданків: тиск, що створюється газом у бульбашці (початковий тиск), гідравлічний тиск та надлишковий тиск за рахунок поверхневих сил:

$$p^{\text{пуз}} = p^{\text{ж.ф.}} + \Delta p = p_0 + z\rho_{\text{жф}}g + \frac{4\sigma}{d(\tau)}. \quad (2.8)$$

Це рівняння є джерелом трьох комплексів із первинних параметрів для визначення масштабу тиску у бульбашці:

$$1 \sim \frac{p_0}{p_{\#}^{\text{пуз}}} \sim \frac{gz_{\#}\rho_{\text{жф}\#}}{p_{\#}^{\text{пуз}}} \sim \frac{4\sigma}{d_{\#}p_{\#}^{\text{пуз}}}. \quad (2.9)$$

Дифузія бензолу в бульбашці описується тими ж рівняннями з тими самими умовами. Єдиною суттєвою різницею тут є відсутність бензолу у бульбашці до початку процесу, тобто у разі перенесення бензолу у бульбашці маємо на один масштаб менше:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^{\text{газ}}_2}{\partial \tau} &= -D^{\text{пуз}}_2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c^{\text{газ}}_2}{\partial r} \right); \\ 0 &\leq r \leq \frac{d(\tau)}{2}; \\ \tau &\geq 0; \end{aligned}$$

початкова умова:

$$c^{\text{газ}}_2 \left(r < \frac{d}{2}, \tau = 0 \right) = 0;$$

гранична умова

$$D^{\text{пуз}}_2 \frac{\partial c^{\text{газ}}_2 \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r} = -D^{\text{бенз}}_2 \frac{\partial c^{\text{жф}}_2 \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r};$$

умова симетрії

$$-\frac{\partial c^{\text{газ}}_2(r = 0, \tau)}{\partial r} = 0. \quad (3.10)$$

Після знерозмірювання цього завдання будемо систему визначальних рівнянь. Тут видно, що для перенесення бензолу в бульбашці кількість

масштабних комплексів дорівнює кількості шуканих масштабів і дана частина задачі вирішується однозначно:

$$1 \sim D_{\text{пуз}_2} \frac{\tau_{\text{газ2\#}}}{r_{\text{газ2\#}}^2} \sim \frac{d_{\#}}{2r_{\text{газ2\#}}} \sim \frac{D_{\text{бенз}_2} c_{\text{жф}_2\#} r_{2\#}^{\text{газ}}}{D_{\text{пуз}_2} c_{\text{газ}_2\#} r_{2\#}^{\text{жф}}}. \quad (2.11)$$

Таблиця 2.1 – Натуральні масштаби завдання перенесення у бульбашці

№	Символ	Фізичний сенс	Формула	Величина	Розмірність
0	$p_{\#}^{\text{куз}}$	Тиск у бульбашці	p_0	101300	Па
1	$c_{\text{газ}_2\#}$	Початкова концентрація бензола на межі	$\frac{D_{\text{бенз}_2} c_{\text{жф}_2\#} r_{2\#}^{\text{газ}}}{D_{\text{пуз}_2} r_{2\#}^{\text{жф}}}$	-	кг/м ³
2	$c_{\text{газ}_1\#}$	Початкова концентрація хлору в бульбашці	$\frac{p_{\#}^{\text{пуз}} M_1}{T_{\#} R}$	2.51	кг/м ³
3	$r_{\text{газ1\#}}$	Масштаб відстані суттєвої зміни концентрації хлору в бульбашці	$\frac{D_{\text{пуз}_1} c_{\text{газ}_1\#}}{D_{\text{бенз}_1} c_{\text{жф}_1\#}} r_{1\#}^{\text{жф}}$	-	м
4	$r_{\text{газ1\#}}$	Час суттєвої зміни концентрації хлора дифузиею	$\frac{r_{\text{газ1\#}}^2}{-D_{\text{сам}_1}}$	-	с
5	$r_{\text{газ2\#}}$	Масштаб відстані суттєвої зміни концентрації	$\frac{d_{\#}}{2}$	-	м
6	$r_{\text{газ2\#}}$	Час суттєвої зміни концентрації	$\frac{r_{\text{газ2\#}}^2}{-D_{\text{пуз}_2}}$	-	с

Стовпець величина залишається порожнім в усіх випадках взаємної залежності величин. Підсумкові величини таких масштабів наводяться, у разі

потреби, у тексті для зіставлення з експериментом або розрахунку будь-яких параметрів в апаратах.

Кількість безрозмірних комплексів у системі визначальних рівнянь – 9.
Кількість шуканих натуральних масштабів – 6.

Кількість критеріїв подібності – 3.

У даному випадку критеріями подоби будуть виступати величини

$$\frac{d_{\#}}{2r_{\text{газ}1\#}^{\text{газ}}}, \frac{gz_{\#}\rho_{\text{жф}\#}}{p_{\#}^{\text{пуз}}} \quad \text{і} \quad \frac{4\sigma}{d_{\#}p_{\#}^{\text{пуз}}}.$$

Далі розглянемо динаміку маси та розміру бульбашки. За законом збереження маси маємо:

$$\begin{aligned} \frac{dm^{\text{пуз}}(\tau)}{d\tau} &= \frac{d}{d\tau} \sum_{i=1}^2 \int_0^{\frac{d(\tau)}{2}} c_i(r, \tau) 2\pi r^2 dr = \\ &= \sum_{i=1}^2 \int_0^{\frac{d(\tau)}{2}} \frac{d}{d\tau} c_i(r, \tau) 2\pi r^2 dr + \frac{c_1\left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau\right) \pi d^2(\tau) \frac{d(d(\tau))}{d\tau}}{4} + \\ &\quad + \frac{c_2\left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau\right) \pi d^2(\tau) \frac{d(d(\tau))}{d\tau}}{4}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

У той самий час зміна маси бульбашки обумовлена зміною маси компонентів у вигляді дифузії з бульбашки і в бульбашку. Враховуючи рівність потоків у рідкій та газовій фазі (завдання другого роду) можна записати:

$$\begin{aligned} \frac{dm^{\text{пуз}}(\tau)}{d\tau} &= -D^{\text{пуз}}_1 \frac{\partial c^{\text{газ}}_1\left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau\right)}{\partial r} \pi d^2(\tau) + \\ &\quad + D^{\text{пуз}}_2 \frac{\partial c^{\text{газ}}_2\left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau\right)}{\partial r} \pi d^2(\tau). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Отримані рівняння можна прирівняти між собою, оскільки це та ж сама зміна маси в часі. За законом збереження маси:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^2 \int_0^{\frac{d(\tau)}{2}} \frac{d}{d\tau} c_i(r, \tau) 2\pi r^2 dr + \frac{c_1\left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau\right) \pi d^2(\tau) \frac{d(d(\tau))}{d\tau}}{4} + \\
& \quad + \frac{c_2\left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau\right) \pi d^2(\tau) \frac{d(d(\tau))}{d\tau}}{4} = \\
& = -D^{\text{пуз}}_1 \frac{\partial c^{\text{газ}}_1\left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau\right)}{\partial r} \pi d^2(\tau) + D^{\text{пуз}}_2 \frac{\partial c^{\text{газ}}_2\left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau\right)}{\partial r} \pi d^2(\tau);
\end{aligned}$$

початкова умова

$$d(\tau = 0) = d_0. \quad (2.14)$$

Знерозмірюємо завдання про динаміку маси та розмір бульбашки:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \hat{c}^{\text{газ}}_1\left(\hat{r} = \frac{d_{\#}}{2r_{\text{газ}1\#}} \hat{d}(\tau), \hat{t}\right)}{\partial \hat{r}} \hat{d}^2(\tau) + \frac{D^{\text{пуз}}_2 c^{\text{газ}}_{2\#} r^{\text{газ}}_{1\#}}{D^{\text{пуз}}_1 c^{\text{газ}}_{1\#} r^{\text{газ}}_{2\#}} \frac{\partial \hat{c}^{\text{газ}}_2\left(\hat{r} = \frac{d_{\#}}{2r_{\text{газ}1\#}} \hat{d}(\tau), \hat{t}\right)}{\partial \hat{r}} \hat{d}^2(\tau) \\
& = -\frac{2r^{\text{газ}}_{1\#}{}^4}{D^{\text{пуз}}_1 d_{\#}{}^2 \tau_{\#}} \int_0^{\frac{d_{\#}}{2r_{1\#}} \hat{d}(\tau)} \frac{d}{d\hat{t}} \hat{c}_1(\hat{r}, \hat{t}) r^2 dr - \frac{2r^{\text{газ}}_{2\#}{}^3 r^{\text{газ}}_{1\#} c^{\text{газ}}_{2\#}}{D^{\text{пуз}}_1 d_{\#}{}^2 \tau_{\#} c^{\text{газ}}_{1\#}} \int_0^{\frac{d_{\#}}{2r_{2\#}} \hat{d}(\tau)} \frac{d}{d\hat{t}} \hat{c}_2(\hat{r}, \hat{t}) r^2 dr + \\
& \quad + \frac{r^{\text{газ}}_{1\#} d_{\#}}{4D^{\text{пуз}}_1 \tau_{\#}} \hat{c}_1\left(\hat{r} = \frac{d_{\#}}{2r_{1\#}} \hat{d}(\hat{t}), \hat{t}\right) \hat{d}^2(\hat{t}) \frac{d(\hat{d}(\hat{t}))}{d\hat{t}} + \\
& \quad + \frac{r^{\text{газ}}_{1\#} d_{\#} c^{\text{газ}}_{2\#}}{4D^{\text{пуз}}_1 \tau_{\#} c^{\text{газ}}_{1\#}} \hat{c}_2\left(\hat{r} = \frac{d_{\#}}{2r_{2\#}} \hat{d}(\hat{t}), \hat{t}\right) \hat{d}^2(\hat{t}) \frac{d(\hat{d}(\hat{t}))}{d\hat{t}}; \\
& \quad \hat{d}(\hat{t} = 0) = \frac{d_0}{d_{\#}}.
\end{aligned} \quad (2.15)$$

Система визначальних рівнянь задачі представлена у рівнянні:

$$\begin{aligned}
& \frac{D^{\text{пуз}}_2 c^{\text{газ}}_{2\#} r^{\text{газ}}_{1\#}}{D^{\text{пуз}}_1 c^{\text{газ}}_{1\#} r^{\text{газ}}_{2\#}} \sim \frac{d_{\#}}{2r^{\text{газ}}_{1\#}} \sim \frac{d_{\#}}{2r^{\text{газ}}_{2\#}} \sim \frac{d_0}{d_{\#}} \sim \frac{2r^{\text{газ}}_{1\#}{}^4}{D^{\text{пуз}}_1 d_{\#}{}^2 \tau_{\#}} \sim \\
& \sim -\frac{r^{\text{газ}}_{1\#} d_{\#}}{4D^{\text{пуз}}_1 \tau_{\#}} \sim \frac{2r^{\text{газ}}_{2\#}{}^3 r^{\text{газ}}_{1\#} c^{\text{газ}}_{2\#}}{D^{\text{пуз}}_1 d_{\#}{}^2 \tau_{\#} c^{\text{газ}}_{1\#}} \sim \frac{r^{\text{газ}}_{1\#} d_{\#} c^{\text{газ}}_{2\#}}{4D^{\text{пуз}}_1 \tau_{\#} c^{\text{газ}}_{1\#}} \sim 1.
\end{aligned} \quad (2.16)$$

Таблиця 2.2 – Натуральні масштаби завдання зміни маси та розміру бульбашки.

№	Символ	Фіз. сенс	Формула	Величина	Розмірність
1	$d_{\#}$	Діаметр бульбашки	$2r_{2\#}^{\text{газ}}$	-	м
2	$d_{\#}$	Зміна діаметра бульбашки, обумовлена зміною маси хлору	$r_{1\#}^{\text{газ}} * \sqrt{2}$	-	$(M^*M/((M^*M/c)*c)^{0.5})=M$
3	$d_{\#}$	Зміна діаметра бульбашки, обумовлена зміною маси бензолу	$\sqrt{\frac{2r_{2\#}^{\text{газ}}{}^3 c_{2\#}^{\text{газ}}}{r_{1\#}^{\text{газ}} c_{1\#}^{\text{газ}}}}$	-	$((M^*M/c)*c/M)=M$
4	$d_{\#}$	Початковий размер	d_0	-	м

Наступним етапом стане опис поля концентрацій навколо одиночної бульбашки, що рухається в рідкій фазі. Завдання записано для безвідривного обтікання бульбашки потоком бензолу. Проте, у рівнянні залишено конвективний член, який утворює критерій подоби.

$$\frac{\partial c_{1\#}^{\text{жф}}}{\partial \tau} + \left(\omega - \frac{dz}{d\tau} \right) \frac{c_{1\#}^{\text{жф}}}{\partial r} = -D_{\text{бенз}} \frac{1}{r^2} \frac{1}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{1\#}^{\text{жф}}}{\partial r} \right);$$

$$\frac{d(\tau)}{2} \leq r \leq \infty;$$

$$\tau \geq 0;$$

$$c_{1\#}^{\text{жф}}(r, \tau = 0) = 0;$$

$$c_{1\#}^{\text{жф}} \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right) = c_{1\#}^{\text{нас}};$$

$$D_{\text{пуз}_1} \frac{\partial c_{\text{газ}_1} \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r} = D_{\text{бенз}_1} \frac{\partial c_{\text{жф}_1} \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r}. \quad (2.17)$$

Зазначимо важливу обставину: необхідність використання граничної умови другого роду, спільно з умовою першого роду на межі кулі в рівнянні (2.17), обумовлена саме фізичними уявленнями. Рівність потоків мас на кордоні є необхідною умовою для цього завдання, тоді як концентрація насичення хлору на кордоні зумовлена колосальною різницею інтенсивності дифузії хлору в рідкій та газовій фазах. В результаті рівняння (2.17) є завданням Коші, як за часом, так і за координатою.

Окремо слід зазначити, що концентрація насичення хлору отримана апроксимацією літературних даних [7] і має 10% точність.

$$c_{\text{нас}_1} = \frac{-9,803 * \ln(T - 273.15) + 47.822}{100} * \rho_{\text{жф}}. \quad (2.18)$$

Система визначальних рівнянь задачі представлена у рівнянні:

$$\frac{a_{\#}}{2r_{\text{газ}_1\#}} \sim \frac{z_{\#}}{\omega \tau_{z\#}} \sim \frac{z_{\#} \tau_{\text{жф}_1\#}}{\tau_{z\#} r_{\text{жф}_1\#}} \sim - D_{\text{бенз}_1} \frac{\tau_{\text{жф}_1\#}}{r_{\text{жф}_1\#}^2} \sim \frac{c_{\text{жф}_1\#}}{c_{\text{нас}_1}} \sim \frac{D_{\text{бенз}_1} r_{\text{газ}_1\#} \epsilon_{\text{жф}_1\#}}{D_{\text{пуз}_1} r_{\text{жф}_1\#} \epsilon_{\text{газ}_1\#}} \sim 1. \quad (2.19)$$

Система містить 4 комплекси масштабів і 3 параметри, що шукаються. Один з комплексів очевидно не містить потрібних властивостей і є критерієм подібності з наступного завдання на визначення швидкості та положення бульбашки. Перекреслені масштабні комплекси також отримані з цього завдання, але використовувалися для знаходження масштабів у попередніх завданнях.

Рівняння перенесення маси бензолу в рідкій фазі мають вигляд:

$$\frac{\partial c_{2\#}^{жф}}{\partial \tau} + (\omega - z') \frac{\partial c_{2\#}^{жф}}{\partial r} = -D_{бенз\ 2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{2\#}^{жф}}{\partial r} \right);$$

$$\frac{d(\tau)}{2} \leq r \leq \infty;$$

$$\tau \geq 0;$$

умови єдиності рішення:

$$c_{2\#}^{жф}(r, \tau = 0) = \rho_{бенз};$$

$$-D_{пуз\ 2} \frac{\partial c_{газ\ 2}^{газ}}{\partial r} \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right) = -D_{бенз\ 2} \frac{\partial c_{2\#}^{жф}}{\partial r} \left(r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right);$$

$$c_{2\#}^{жф}(r \rightarrow \infty, \tau) = \rho_{бенз}. \quad (2.20)$$

Система визначальних рівнянь задачі:

$$\frac{z_{\#}}{\omega \tau_{z\#}} \sim \frac{z_{\#} \tau_{2\#}^{жф}}{\tau_{z\#} r_{2\#}^{жф}} \sim D_{бенз\ 2} \frac{\tau_{2\#}^{жф}}{r_{2\#}^{жф\ 2}} \sim \frac{\rho_{бенз}}{c_{2\#}^{жф}} \sim \frac{d_{\#}}{2 r_{газ\ 2\#}} \sim \frac{D_{бенз\ 2} c_{2\#}^{жф} r_{газ\ 2\#}}{D_{пуз\ 2} c_{газ\ 2\#} r_{2\#}^{жф}} \sim 1. \quad (2.21)$$

Таблиця 2.3 – Натуральні масштаби задачі знаходження поля концентрацій навколо одного міхура.

№	Символ	Фіз. сенс	Формула	Величина	Розмірність
1	$r_{2\#}^{жф}$	Час суттєвої зміни концентрації бензолу в рідкій фазі	$\frac{r_{2\#}^{жф\ 2}}{D_{бенз\ 2}}$	-	с
2	$c_{2\#}^{жф}$	Масштаб концентрації бензолу в рідкій фазі	$\rho_{бенз}$	-	кг/м ³
3	$r_{2\#}^{жф}$	Відстань суттєвої зміни концентрації бензолу в рідкій фазі	$z_{\#}$	-	м
4	$r_{1\#}^{жф}$	Час суттєвої зміни концентрації хлору в рідкій фазі	$\frac{r_{1\#}^{жф\ 2}}{D_{бенз\ 1}}$	-	с

Продовження табл. 2.3

5	$r^{жф}_{1\#}$	Відстань суттєвої зміни концентрації хлору в рідкій фазі	$z\#$	-	м
6	$c^{жф}_{1\#}$	Масштаб концентрації хлору в рідкій фазі навколо бульбашки	$c^{нас}_1$	-	кг/м ³

Разом додається 7 комплексів та 6 шуканих величин.

Масштаб зміни координати $z\#$ по вісі OZ знайдений у наступному завданні та представлений тут як відомий.

Розглядаючи, в рамках загального завдання з розробки процесу в реакторі хлорування бензолу, завдання про рух одиночної бульбашки в потоці бензолу, що рухається, було сформульовано рівняння руху:

$$\frac{d}{d\tau}(m(\tau) * \vec{v}) = \sum \text{всех сил} = \vec{F}_{\text{сопротивл}} + \vec{F}_{\text{подъема}} \quad (2.22)$$

Уточнимо рівняння (2.22) для ситуації підйому бульбашки зі змінною масою та ламінарним опором руху бульбашки. Вісь OZ спрямована вгору, початок вісі на газорозподільній решітці:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{d\tau} \frac{dm(\tau)}{d\tau} + m(\tau) \frac{d^2z}{d\tau^2} = \\ = 3\pi d(\tau) \mu_{жф} \left(W_z + \frac{dz}{d\tau} \right) - (\rho_{жф} - \rho_{пуз}) \frac{\pi d^3(\tau)}{6} * g; \\ 0 \leq z \leq H; \\ 0 \leq \tau \leq \infty. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Зрозмірюючи це рівняння в манері методу натуральних масштабів, врахуємо, що маса бульбашки легко знаходиться з наступного рівняння:

$$m^{пуз}(\tau) = \sum_{i=1}^2 \int_0^{\frac{d(\tau)}{2}} c_i(r, \tau) 2\pi r^2 dr. \quad (2.24)$$

Безрозмірне рівняння руху бульбашки складається з обох виразів (2.23) та (2.24) має вигляд:

$$\begin{aligned} & \frac{d\hat{z}}{d\hat{t}} \frac{d\hat{m}(\hat{t})}{d\hat{t}} + \hat{m}(\hat{t}) \frac{d^2\hat{z}}{d\hat{t}^2} = \\ & = \frac{3\pi d_{\#} \tau_{\#} \mu_{\text{жф}}}{m_{\#}} \hat{d}(\hat{t}) \left(\frac{W_{z\#} \tau_{\#}}{z_{\#}} \hat{W}_z + \frac{d\hat{z}}{d\hat{t}} \right) - \frac{\pi d_{\#}^3 g \tau_{\#}^2 \rho_{\text{жф}\#}}{6z_{\#} m_{\#}} \left(\hat{\rho}_{\text{жф}} - \frac{\rho_{\text{пуз}\#}}{\rho_{\text{жф}\#}} \hat{\rho}_{\text{пуз}} \right) \hat{d}^3(\hat{t}); \\ & \hat{m}(\hat{t}) = \sum_{i=1}^2 \frac{2\pi c_{i\#} r_{\#}^3}{m_{\#}} \int_0^{\frac{d_{\#}}{2r_{2\#}} \hat{d}(\tau)} \hat{c}_i(\hat{r}, \hat{t}) \hat{r}^2 d\hat{r}; \\ & 0 \leq \hat{z} \leq \frac{H}{z_{\#}}; \\ & 0 \leq \tau \leq \infty. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Система визначальних рівнянь має вигляд:

$$\frac{3\pi d_{\#} \tau_{\#} \mu_{\text{жф}}}{m_{\#}} \sim \frac{W_{z\#} \tau_{\#}}{z_{\#}} \sim \frac{\pi d_{\#}^3 g \tau_{\#}^2 \rho_{\text{жф}\#}}{6z_{\#} m_{\#}} \sim \frac{2\pi c_{i\#} r_{\#}^3}{m_{\#}} \sim \frac{\rho_{\text{пуз}\#}}{\rho_{\text{жф}\#}} \sim 1. \quad (2.26)$$

Рівняння має 5 безрозмірних комплексів та три шукані параметри. Проте лише чотири комплекси містять у собі шукані параметри.

Член $\frac{\rho_{\text{пуз}\#}}{\rho_{\text{жф}\#}}$ – критерій подібності, який завжди має величину порядку $10^2 - 10^3$. Завдяки ньому рівняння (2.23) і (2.25) можна спростити, виключивши з розгляду щільність газу, хоч і змінну, але таку, що не впливає на підйомну силу.

Наведені в табл. 2.4 масштаби знайдені для різних діаметрів пляшечки (0.1/1/10 мм відповідно). Масштаб швидкості рідини в колоні розрахований виходячи з діаметра колони $D = 0.4$ м, що відповідає ГОСТ 6636-69 з нормальним рядом розмірів та $W_{z\#} = 0.11$ м/с.

Таблиця 2.4 – Масштаби руху бульбашки в об'ємі бензолу

№	Фізичний сенс	Позначення	Формула	Числове значення	Розмірність
1	Маса бульбашки	$m_{\#}$	$0.25\pi c_{1\#}d_0^3$	$1,9*10^{-12} / 1,9*10^{-9} / 1,9*10^{-6}$	кг
2	Время существенного воздействия сил трения	$r_{\#}$	$\frac{c_{1\#}d_0^2}{12\mu_{жф}}$	$6,13*10^{-6} / 6,13*10^{-4} / 6,13*10^{-2}$	с
3	Расстояние, пройденное за это время, благодаря скорости жидкости	$z_{\#}$	$W_{z\#}r_{\#}$	$6,7*10^{-8} / 6,7*10^{-6} / 6,7*10^{-4}$	м
4	Расстояние, пройденное благодаря силе Архимеда	$z_{\#}$	$\frac{2g\tau_{\#}^2\rho_{жф\#}}{3c_{1\#}}$	$3,6*10^{-8} / 3,6*10^{-4} / 3,6$	м

Зіставляючи лінійні розміри таблиці, стає очевидно, що при малих діаметрах бульбашки швидкість руху бензолу істотна. Для того, щоб перевірити себе, а також знайти більш точне рішення для початку процесу (розчинення хлору з утворенням каталізатора) вирішимо це завдання аналітично. Виходячи з того, що маса бульбашки змінюється незначно, оскільки вийти в цій частині процесу з бульбашки має лише близько 1% маси хлору, нехтуємо зміною маси міхура в часі. Отримаємо залежність:

$$m \frac{d^2z}{d\tau^2} = -3\pi d(\tau)\mu_{жф} \left(\frac{dz}{d\tau} - W_z \right) + \rho_{жф} \frac{\pi d^3(\tau)}{6} * g. \quad (2.27)$$

Перетворимо рівняння (2.27) до зручного для вирішення виду (2.28). Врахуємо, слабку залежність маси бульбашки від часу. Це пов'язано з одночасною дифузією різних речовин в обох напрямках, що за рівних порядків дифузій для цих речовин робить зміни маси і розміру також мало суттєвими. Дане спрощення застосовується лише при аналітичному рішенні, тоді як при масштабному рішенні у ньому немає потреби.

$$\begin{aligned}
Z'' + \frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} Z' &= \frac{18\pi d_0 \mu_{жф} W_z + \pi d_0^3 \rho_{жф} g}{6m_0}; \\
Z(\tau = 0) &= 0; \\
Z'(\tau = 0) &= 0.
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Вирішимо дане рівняння простою заміною:

$$\begin{aligned}
Z' &= P; \\
Z'' &= \frac{dP}{d\tau}.
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Підставляючи (2.29) в (2.28) отримуємо:

$$\begin{aligned}
\frac{dP}{d\tau} + \frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} P &= \frac{18\pi d_0 \mu_{жф} W_z + \pi d_0^3 \rho_{жф} g}{6m_0}; \\
Z(\tau = 0) &= 0; \\
Z'(\tau = 0) &= 0.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Далі слідує рішення лінійного неоднорідного рівняння:

$$\begin{aligned}
\frac{dP}{d\tau} &= -\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} P; \\
\frac{dP}{P} &= -\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} d\tau; \\
P &= e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} \tau + C(\tau)} = e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} \tau} e^{C(\tau)} = C_1(\tau) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} \tau}; \\
\frac{dP}{d\tau} &= -\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} C_1(\tau) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} \tau} + C_1'(\tau) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} \tau}; \\
-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} C_1(\tau) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} \tau} + C_1'(\tau) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} \tau} + \frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} C_1(\tau) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} \tau} &= \\
&= \frac{18\pi d_0 \mu_{жф} W_z + \pi d_0^3 \rho_{жф} g}{6m_0};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_1'(\tau)e^{-\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}} &= \frac{18\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0}; \\
\frac{dC_1(\tau)}{d\tau} &= \frac{18\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0}e^{\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}}; \\
dC_1(\tau) &= \frac{18\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0}e^{\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}}d\tau; \\
C_1(\tau) &= \frac{m_0}{3\pi d_0\mu_{жф}}\frac{48\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0}e^{\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}} + C.
\end{aligned} \tag{2.31}$$

$$P = \left(\frac{m_0}{3\pi d_0\mu_{жф}} \frac{18\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0} e^{-\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}} + C \right) e^{-\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}}; \tag{2.32}$$

Рівняння (2.32) підставимо назад (2.29):

$$\frac{dZ}{d\tau} = \frac{m_0}{3\pi d_0\mu_{жф}} \frac{18\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0} + Ce^{-\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}}; \tag{2.33}$$

$$dZ = \frac{m_0}{3\pi d_0\mu_{жф}} \frac{18\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0} d\tau + Ce^{-\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}} d\tau; \tag{2.34}$$

$$Z = \frac{m_0}{3\pi d_0\mu_{жф}} \frac{18\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0} \tau - \frac{m_0}{3\pi d_0\mu_{жф}} Ce^{-\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}} + CC. \tag{2.35}$$

До рівняння (2.33) підставимо граничні умови $\tau = 0, \frac{dZ}{d\tau} = 0$:

$$\begin{aligned}
\frac{m_0}{3\pi d_0\mu_{жф}} \frac{18\pi d_0\mu_{жф}W_z + \pi d_0^3\rho_{жф}g}{6m_0} + Ce^{\frac{3\pi d_0\mu_{жф}\tau}{m_0}} = 0; \\
C = - \left(W_z + \frac{\pi d_0^3\rho_{жф}g}{18\pi d_0\mu_{жф}} \right).
\end{aligned} \tag{2.36}$$

В рівняння (2.35) підставимо наступні граничні умови: $r = 0, Z = 0$:

$$0 = \left(W_z + \frac{d_0^2 \rho_{жф} g}{18\mu_{жф}} \right) * 0 + \frac{m_0}{3\pi d_0 \mu_{жф}} \left(W_z + \frac{\pi d_0^3 \rho_{жф} g}{18\pi d_0 \mu_{жф}} \right) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф} 0}{m_0}} + CC;$$

$$CC = -\frac{m_0}{3\pi d_0 \mu_{жф}} \left(W_z + \frac{\pi d_0^3 \rho_{жф} g}{18\pi d_0 \mu_{жф}} \right). \quad (2.37)$$

В результаті отримані константи інтегрування (2.36) та (2.37) підставимо до рівняння (2.35). Підсумкове рішення подано у вигляді:

$$\frac{dZ}{d\tau} = \left(W_z + \frac{d_0^2 \rho_{жф} g}{18\mu_{жф}} \right) - \left(W_z + \frac{d_0^2 \rho_{жф} g}{18\mu_{жф}} \right) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф} \tau}{m_0}};$$

$$Z = \frac{m_0}{3\pi d_0 \mu_{жф}} \left(W_z + \frac{d_0^2 \rho_{жф} g}{18\mu_{жф}} \right) e^{-\frac{3\pi d_0 \mu_{жф} \tau}{m_0}} + \left(W_z + \frac{d_0^2 \rho_{жф} g}{18\mu_{жф}} \right) \tau - \frac{m_0}{3\pi d_0 \mu_{жф}} \left(W_z + \frac{d_0^2 \rho_{жф} g}{18\mu_{жф}} \right). \quad (2.38)$$

Для подібних множників введемо заміни у вигляді букв А та В:

$$A = -\frac{3\pi d_0 \mu_{жф}}{m_0} = -\frac{12\mu_{жф}}{d_0^2 c_{1\#}^{газ}};$$

$$B = \frac{d_0^2 \rho_{жф} g}{18\mu_{жф}} \left[\frac{M}{C} \right]. \quad (2.39)$$

Отримаємо:

$$\frac{dZ}{d\tau} = (W_z + B)(1 - e^{A\tau});$$

$$Z = (W_z + B) \left(\frac{(e^{A\tau} - 1)}{A} + \tau \right). \quad (2.40)$$

Аналіз рівняння (2.40) показав, що швидкість стакана при його малих розмірах дуже швидко стає не залежить від часу і дорівнює $Wz + B$, де B - швидкість бульбашки щодо рідини. Швидкість бензолу залишається суттєвим чинником лише при дуже малих розмірах бульбашки (близько 0.1 мм), що підтверджує висновки, отримані аналізом рівняння руху бульбашки методом натуральних масштабів.

Завершуючи формалізацію математичної моделі процесу таблицею масштабів, слід зазначити неправомірність виключення з розгляду реакції хлору із залізом і фактичну зміну кількості каталізатора за висотою колони. Дана особливість робить класичний реактор практично не моделюємим і не прогнозованим, оскільки розрахунок кількості каталізатора по висоті і витрата хлору на нього залежить від значної кількості факторів. Ці фактори включають рівномірність розподілу залізних частин насадки, яка змінюється з часом, причому зі значними масштабами часу, що випадають із розгляду процесу у наближенні.

Тим не менш, на основі побудованої математичної моделі розчинення можна провести перевірку адекватності моделі, розрахувавши натуральні масштаби нечисленних експериментів і порівнявши їх з розрахунковими даними. Розраховувати в такому немодельованому та некерованому процесі на точність вище порядкової, на жаль, неможливо.

2.3 Повна модель реакторної колони

Щоб відтворити повну модель реакторної колони, скористаємося наведеними вище уявленнями, доповнивши їх ще чотирма компонентами з урахуванням послідовних і паралельних хімічних реакцій.

У загальному випадку рівняння для всіх інших компонентів повторюватимуть відповідні рівняння бензолу: (2.10), (2.11), (2.19), (2.21) і т.д. Звичайно, рівняння руху бульбашки зберігають ту ж форму.

Основні відмінності з'являються не при розгляді перенесення у бульбашці і з неї, а вже в об'ємі реактора, тобто. у хмарі бульбашок, оскільки саме у рідкій

фазі в реакторі відбуваються хімічні реакції. Необхідно відзначити, що нерівномірний розподіл залізної решітки по висоті та діаметру спільно зі зміною цього розподілу з часом та складність визначення коефіцієнта дифузії хлориду заліза в бензолі значно знижують точність розрахунку та відтворюваність експериментів. В результаті, для визначення умовних констант реакції, що залежать від кількості каталізатора, доводиться брати середню концентрацію каталізатора в бензолі, або концентрацію насичення.

Сформулюємо для кожного компонента рівняння збереження маси з джерелами та стоками. Врахуємо також особливості кожного з компонентів, а саме:

- хлор спочатку відсутній у системі та витрачається на всі три хімічні реакції (2.1), (2.2) та (2.3), та отримання каталізатора. При цьому єдиним джерелом хлору в системі є бульбашки хлору;
- бензол витрачається в реакції (2.1) та на випаровування у бульбашки, таким чином бензол має тільки стоки маси;
- хлороводень виділяється у всіх трьох реакціях і випаровується у бульбашки як сток;
- хлорбензол відсутній в системі (або є в дуже незначній кількості). Його джерелом є реакція (2.1), а стоками реакції (2.2) та (2.3). При цьому бензол також випаровується в бульбашку, що є додатковим його стоком;
- дихлорбензоли, що спочатку відсутні в системі, утворюються з відповідних реакцій (2.2) і (2.3) і не мають стоків у системі.

Рівняння збереження маси хлору у системі:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial c^{\infty}_1(z, R, \tau)}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial c^{\infty}_1(z, R, \tau)}{\partial z} = D_1^{\text{жф}} \left(\frac{\partial^2 c^{\infty}_1(z, R, \tau)}{\partial z^2} + \right. \\
& + \frac{1}{R_{c^{\infty}_1}} \left(\frac{\partial}{\partial R_{c^{\infty}_1}} \left(R_{c^{\infty}_1} \frac{\partial c^{\infty}_1(z, R, \tau)}{\partial R_{c^{\infty}_1}} \right) \right) - D_1^{\text{жф}} \frac{\partial c^{\infty}_1}{\partial z} \kappa S_{\text{нас}} \frac{4}{H\pi D^2} + \\
& + D^{\text{пуз}}_1 \frac{\partial c^{\text{газ}}_1 \left(z, r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r} \pi d^2(\tau) \frac{6VT_{\text{преб}}}{\pi d_0^3} * \frac{4}{H\pi D^2} - \\
& - k_I c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_2 e^{-\frac{E_I}{RT}} M_1 - k_{II} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{II}}{RT}} M_1 - k_{III} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{III}}{RT}} M_1; \\
& 0 \leq z \leq H; \\
& 0 \leq R \leq \frac{D}{2}; \\
& 0 \leq \tau \leq \infty;
\end{aligned}$$

умови єдиності:

початкові умови:

$$\begin{aligned}
c^{\infty}_1(z = 0, R, \tau) &= c^{\infty}_1(z, R, \tau = 0) = 0; \\
\frac{\partial c^{\infty}_1(z = 0, R, \tau)}{\partial z} &= 0;
\end{aligned}$$

умова симетрії

$$\frac{\partial c^{\infty}_1(z, R = 0, \tau)}{\partial R} = 0;$$

гранична умова:

$$\frac{\partial c^{\infty}_1(z, R = D/2, \tau)}{\partial R} = 0. \tag{2.41}$$

Відповідна йому система визначальних рівнянь:

$$\begin{aligned}
\frac{\tau_{\#} \omega}{z_{1\#}} &\sim D_1^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{z_{1\#}^2} \sim D_1^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{R_{\#}^2} \sim D_1^{\text{жф}} \frac{4\kappa S_{\text{нас}} \tau_{\#}}{H\pi D^2 z_{\#}} \sim D^{\text{пуз}}_1 \frac{24V c^{\text{газ}}_{1\#} d_{\#}^2 \tau_{\#} 18\mu_{\text{жф}}}{r_{1\#}^{\text{газ}} c^{\infty}_{1\#} \pi D^2 d_0^3 d_0^2 \rho_{\text{жф}} g} \sim \\
&\sim D^{\text{пуз}}_1 \frac{24V c^{\text{газ}}_{1\#} d_{\#}^2 \tau_{\#}}{r_{1\#}^{\text{газ}} c^{\infty}_{1\#} \pi D^2 d_0^3 W_z} \sim \frac{z_{\#}}{H} \sim \frac{2R_{\#}}{D} \sim \tau_{1\#} k_I c^{\text{жф}}_{2\#} e^{-\frac{E_I}{RT_{\#}}} M_1 \sim \tau_{1\#} k_{II} c^{\text{жф}}_{4\#} e^{-\frac{E_{II}}{RT_{\#}}} M_1 \sim \\
&\sim \tau_{1\#} k_{III} c^{\text{жф}}_{4\#} e^{-\frac{E_{III}}{RT_{\#}}} M_1 \sim 1.
\end{aligned}$$

Рівняння збереження маси бензолу:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c^{\infty}_2(z, R, \tau)}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial c^{\infty}_2(z, R, \tau)}{\partial z} = \\ & = D_2^{\text{жф}} \left(\frac{\partial^2 c^{\infty}_2(z, R, \tau)}{\partial z^2} + \frac{1}{R_{c^{\infty}_2}} \left(\frac{\partial}{\partial R_{c^{\infty}_2}} \left(R_{c^{\infty}_2} \frac{\partial c^{\infty}_2(z, R, \tau)}{\partial R_{c^{\infty}_2}} \right) \right) \right) - \\ & - D^{\text{пуз}}_2 \frac{\partial c^{\text{газ}}_2 \left(z, r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r} \pi d^2(\tau) \frac{6VT}{\pi d_0^3} * \frac{4}{H\pi D^2} - k_1 c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_2 e^{-\frac{E_I}{RT}} M_2; \end{aligned}$$

початкові умови:

$$\begin{aligned} c^{\infty}_2(z = 0, R, \tau) &= c^{\infty}_2(z, R, \tau = 0) = \rho_{\text{бенз}}; \\ \frac{\partial c^{\infty}_2(z = 0, R, \tau)}{\partial z} &= 0; \end{aligned}$$

умова симетрії:

$$\frac{\partial c^{\infty}_2(z, R = 0, \tau)}{\partial R} = 0;$$

граничні умови:

$$\frac{\partial c^{\infty}_2(z, R = D/2, \tau)}{\partial R} = 0.$$

(2.42)

Система визначальних рівнянь задачі наведена у рівнянні:

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{\#} \omega}{z_{2\#}} &\sim D_2^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{z_{2\#}^2} \sim D_2^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{R_{\#}^2} \sim \frac{\rho_{\text{бенз}}}{c^{\infty}_{2\#}} \sim D^{\text{пуз}}_2 \frac{24V c^{\text{газ}}_{2\#} d_{\#}^2 \tau_{\#} 18\mu_{\text{жф}}}{2 r_{2\#}^{\text{газ}} c^{\infty}_{2\#} \pi D^2 d_0^3 d_0^2 \rho_{\text{жф}} g} \sim \\ &\sim D^{\text{пуз}}_2 \frac{24V c^{\text{газ}}_{2\#} d_{\#}^2 \tau_{\#}}{r_{2\#}^{\text{газ}} c^{\infty}_{2\#} \pi D^2 d_0^3 W_z} \sim \frac{z_{\#}}{H} \sim \frac{2R_{\#}}{D} \sim \tau_{2\#} k_1 c^{\text{жф}}_1 e^{-\frac{E_I}{RT_{\#}}} M_2 \sim 1. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Рівняння збереження маси хлороводню:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial c^{\infty}_3(z, R, \tau)}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial c^{\infty}_3(z, R, \tau)}{\partial z} = \\
& = D_3^{\text{жф}} \left(\frac{\partial^2 c^{\infty}_3(z, R, \tau)}{\partial z^2} + \frac{1}{R_{c^{\infty}_3}} \left(\frac{\partial}{\partial R_{c^{\infty}_3}} \left(R_{c^{\infty}_3} \frac{\partial c^{\infty}_3(z, R, \tau)}{\partial R_{c^{\infty}_3}} \right) \right) \right) - \\
& - D_3^{\text{пуз}} \frac{\partial c^{\text{газ}}_3 \left(z, r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r} \pi d^2(\tau) \frac{6VT}{\pi d_0^3} * \frac{4}{H\pi D^2} + k_I c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_2 e^{-\frac{E_I}{RT}} M_3 \\
& + k_{II} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{II}}{RT}} M_3 + k_{III} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{III}}{RT}} M_3;
\end{aligned}$$

початкові умови:

$$\begin{aligned}
c^{\infty}_3(z = 0, R, \tau) &= c^{\infty}_3(z, R, \tau = 0) = 0; \\
\frac{\partial c^{\infty}_3(z = 0, R, \tau)}{\partial z} &= 0;
\end{aligned}$$

умова симетрії:

$$\frac{\partial c^{\infty}_3(z, R = 0, \tau)}{\partial R} = 0;$$

граничні умови:

$$\frac{\partial c^{\infty}_3(z, R = D/2, \tau)}{\partial R} = 0. \tag{2.44}$$

Система визначальних рівнянь представлена у рівнянні:

$$\begin{aligned}
& \frac{\tau_{\#} \omega}{z_{3\#}} \sim D_3^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{z_{3\#}^2} \sim D_3^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{R_{\#}^2} \sim D_3^{\text{пуз}} \frac{24V c^{\text{газ}}_{3\#} d_{\#}^2 \tau_{\#} 18\mu_{\text{жф}}}{r_{3\#}^{\text{газ}} c^{\infty}_{3\#} \pi D^2 d_0^3 d_0^2 \rho_{\text{жф}} g} \sim \\
& \sim D_3^{\text{пуз}} \frac{24V c^{\text{газ}}_{3\#} d_{\#}^2 \tau_{\#}}{r_{3\#}^{\text{газ}} c^{\infty}_{3\#} \pi D^2 d_0^3 W_z} \sim \frac{z_{\#}}{H} \sim \frac{2R_{\#}}{D} \sim \tau_{3\#} k_I \frac{c^{\text{жф}}_{1\#} c^{\text{жф}}_{2\#}}{c^{\text{жф}}_{3\#}} M_3 e^{-\frac{E_I}{RT_{\#}}} \sim \\
& \sim \tau_{3\#} k_{II} \frac{c^{\text{жф}}_{1\#} c^{\text{жф}}_{4\#}}{c^{\text{жф}}_{3\#}} M_3 e^{-\frac{E_{II}}{RT_{\#}}} \sim \tau_{3\#} k_{III} \frac{c^{\text{жф}}_{1\#} c^{\text{жф}}_{4\#}}{c^{\text{жф}}_{3\#}} M_3 e^{-\frac{E_{III}}{RT_{\#}}} \sim 1.
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Рівняння збереження маси хлорбензолу:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c^{\infty}_4(z, R, \tau)}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial c^{\infty}_4(z, R, \tau)}{\partial z} = \\ & = D_4^{\text{жф}} \left(\frac{\partial^2 c^{\infty}_4(z, R, \tau)}{\partial z^2} + \frac{1}{R_{c^{\infty}_4}} \left(\frac{\partial}{\partial R_{c^{\infty}_4}} \left(R_{c^{\infty}_4} \frac{\partial c^{\infty}_4(z, R, \tau)}{\partial R_{c^{\infty}_4}} \right) \right) \right) - \\ & - D_4^{\text{пуз}} \frac{\partial c^{\text{газ}}_4 \left(z, r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r} \pi d^2(\tau) \frac{6VT}{\pi d_0^3} * \frac{4}{H\pi D^2} + k_I c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_2 e^{-\frac{E_I}{RT}} M_4 \\ & - k_{II} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{II}}{RT}} M_4 - k_{III} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{III}}{RT}} M_4; \end{aligned}$$

початкові умови:

$$c^{\infty}_4(z = 0, R, \tau) = c^{\infty}_4(z, R, \tau = 0) = 0;$$

$$\frac{\partial c^{\infty}_4(z = 0, R, \tau)}{\partial z} = 0;$$

умова симетрії:

$$\frac{\partial c^{\infty}_4(z, R = 0, \tau)}{\partial R} = 0;$$

гранична умова:

$$\frac{\partial c^{\infty}_4(z, R = D/2, \tau)}{\partial R} = 0.$$

(2.46)

Система визначальних рівнянь задачі:

$$\begin{aligned} & \frac{\tau_{\#} \omega}{z_{4\#}} \sim D_4^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{z_{4\#}^2} \sim D_4^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{R_{\#}^2} \sim D_4^{\text{пуз}} \frac{24V c^{\text{газ}}_{4\#} d_{\#}^2 \tau_{\#} 18\mu_{\text{жф}}}{r_{4\#}^{\text{газ}} c^{\infty}_{4\#} \pi D^2 d_0^3 d_0^2 \rho_{\text{жф}} g} \sim \\ & \sim D_4^{\text{пуз}} \frac{24V c^{\text{газ}}_{4\#} d_{\#}^2 \tau_{\#}}{r_{4\#}^{\text{газ}} c^{\infty}_{4\#} \pi D^2 d_0^3 W_z} \sim \frac{z_{\#}}{H} \sim \frac{2R_{\#}}{D} \sim \tau_{4\#} k_I \frac{c^{\text{жф}}_{1\#} c^{\text{жф}}_{2\#}}{c^{\text{жф}}_{4\#}} M_4 e^{-\frac{E_I}{RT_{\#}}} \sim \\ & \sim \tau_{4\#} k_{II} c^{\text{жф}}_{1\#} M_4 e^{-\frac{E_{II}}{RT_{\#}}} \sim \tau_{4\#} k_{III} c^{\text{жф}}_{1\#} M_4 e^{-\frac{E_{III}}{RT_{\#}}} \sim 1. \end{aligned}$$

(2.47)

Рівняння збереження маси 1,4-дихлорбензолу:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c^{\infty}_5(z, R, \tau)}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial c^{\infty}_5(z, R, \tau)}{\partial z} = \\ & = D_5^{\text{жф}} \left(\frac{\partial^2 c^{\infty}_5(z, R, \tau)}{\partial z^2} + \frac{1}{R_{c^{\infty}_5}} \left(\frac{\partial}{\partial R_{c^{\infty}_5}} \left(R_{c^{\infty}_5} \frac{\partial c^{\infty}_5(z, R, \tau)}{\partial R_{c^{\infty}_5}} \right) \right) \right) \\ & + k_{II} c_1^{\text{жф}} c_4^{\text{жф}} e^{-\frac{E_{II}}{RT}} M_5; \end{aligned}$$

початкові умови:

$$\begin{aligned} c^{\infty}_5(z = 0, R, \tau) &= c^{\infty}_5(z, R, \tau = 0) = 0; \\ \frac{\partial c^{\infty}_5(z = 0, R, \tau)}{\partial z} &= 0; \end{aligned}$$

умова симетрії:

$$\frac{\partial c^{\infty}_5(z, R = 0, \tau)}{\partial R} = 0;$$

гранична умова:

$$\frac{\partial c^{\infty}_5(z, R = D/2, \tau)}{\partial R} = 0. \quad (2.48)$$

Система визначальних рівнянь:

$$\frac{\tau_{\#} \omega}{z_{5\#}} \sim D_5^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{z_{5\#}^2} \sim D_5^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{R_{\#}^2} \sim \frac{z_{\#}}{H} \sim \frac{2R_{\#}}{D} \sim \tau_{5\#} k_{II} \frac{c_1^{\text{жф}} c_4^{\text{жф}}}{c_5^{\text{жф}}} M_5 e^{-\frac{E_{II}}{RT_{\#}}} \sim 1. \quad (2.49)$$

Рівняння збереження маси 1,2-дихлорбензолу:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c^{\infty}_6(z, R, \tau)}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial c^{\infty}_6(z, R, \tau)}{\partial z} = \\ & = D_6^{\text{жф}} \left(\frac{\partial^2 c^{\infty}_6(z, R, \tau)}{\partial z^2} + \frac{1}{R_{c^{\infty}_6}} \left(\frac{\partial}{\partial R_{c^{\infty}_6}} \left(R_{c^{\infty}_6} \frac{\partial c^{\infty}_6(z, R, \tau)}{\partial R_{c^{\infty}_6}} \right) \right) \right) - \\ & - D_6^{\text{пуз}} \frac{\partial c^{\text{газ}}_6 \left(z, r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r} \pi d^2(\tau) \frac{6VT}{\pi d_0^3} * \frac{4}{H\pi D^2} + k_{III} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{III}}{RT}} M_6; \end{aligned}$$

початкові умови:

$$\begin{aligned} c^{\infty}_6(z = 0, R, \tau) = c^{\infty}_6(z, R, \tau = 0) = 0; \\ \frac{\partial c^{\infty}_6(z = 0, R, \tau)}{\partial z} = 0; \end{aligned}$$

умова симетрії:

$$\frac{\partial c^{\infty}_6(z, R = 0, \tau)}{\partial R} = 0;$$

гранична умова:

$$\frac{\partial c^{\infty}_6(z, R = D/2, \tau)}{\partial R} = 0. \quad (2.50)$$

Система визначальних рівнянь задачі (3.50) представлена у рівнянні:

$$\frac{\tau_{\#} \omega}{z_{6\#}} \sim D_6^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{z_{6\#}^2} \sim D_6^{\text{жф}} \frac{\tau_{\#}}{R_{\#}^2} \sim \frac{z_{\#}}{H} \sim \frac{2R_{\#}}{D} \sim \tau_{6\#} k_{III} \frac{c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4}{c^{\text{жф}}_6} M_6 e^{-\frac{E_{III}}{RT_{\#}}} \sim 1. \quad (2.51)$$

Масштаб утворення 1,2-дихлорбензолу, Кмоль/м³:

$$c^{\text{жф}}_{6\#} = \tau_{6\#} k_{III} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 M_6 e^{-\frac{E_{III}}{RT_{\#}}}. \quad (2.52)$$

Масштаб утворення 1,4-дихлорбензолу, Кмоль/м³:

$$c_{5\#}^{\text{жф}} = \tau_{5\#} k_{II} c_{1\#}^{\text{жф}} c_{4\#}^{\text{жф}} M_5 e^{-\frac{E_{II}}{RT_{\#}}}. \quad (2.53)$$

Масштаб утворення хлорбензолу, Кмоль/м³:

$$c_{4\#}^{\text{жф}} = \tau_{4\#} k_I c_{1\#}^{\text{жф}} c_{2\#}^{\text{жф}} M_4 e^{-\frac{E_I}{RT_{\#}}}. \quad (2.54)$$

Масштаб витрати концентрації хлору на побічні реакції, Кмоль/м³

$$c_{1\#}^{\text{жф}} = \frac{1}{\tau_{4\#} k_{II} M_4 e^{-\frac{E_{II}}{RT_{\#}}} + \tau_{4\#} k_{III} M_4 e^{-\frac{E_{III}}{RT_{\#}}}}. \quad (2.55)$$

Масштаб витрати концентрації хлору на основну реакцію, Кмоль/м³:

$$c_{1\#}^{\text{жф}} = \frac{1}{\tau_{2\#} k_I e^{-\frac{E_I}{RT_{\#}}} M_2}. \quad (2.56)$$

Масштаб витрати концентрації бензолу на основну реакцію, Кмоль/м³:

$$c_{2\#}^{\text{жф}} = \frac{1}{\tau_{1\#} k_I e^{-\frac{E_I}{RT_{\#}}} M_1}. \quad (2.57)$$

Масштаб витрати концентрації хлорбензолу на побічні реакції, Кмоль/м³:

$$c_{4\#}^{\text{жф}} = \frac{1}{\tau_{1\#} k_{II} e^{-\frac{E_{II}}{RT_{\#}}} M_1 + \tau_{1\#} k_{III} e^{-\frac{E_{III}}{RT_{\#}}} M_1}. \quad (2.58)$$

Істотний час зміни маси хлору в реакторі, с

$$\tau_{1\#} = \frac{c_{1\#}^{\infty} \pi D^2 d_0^6 \rho_{\text{жф}} g}{864 D^{\text{пуз}}_1 V c_{1\#}^{\text{газ}} d_{\#}^2 \mu_{\text{жф}}}. \quad (2.59)$$

Час істотної зміни маси хлору у реакторі у даному випадку визначається джерелом хлору – дифузією з бульбашок хлору. Саме цей час буде робочим часом процесу.

Далі опишемо теплообмін у розглянутому реакторі. У зв'язку з малим розміром міхура обмін тепла всередині міхура вважаємо моментальним. Необхідність розрахунку теплового балансу виникла у зв'язку з появою хімічних перетворень як джерело тепла і для дотримання балансу тепла, що підводиться і відводиться. Причому природним стоком тепла в цьому випадку будуть бульбашки, в які випаровуватимуться речовини з рідкої фази.

Запишемо рівняння Фур'є-Кірхгофа з перерахованими, рівномірно розподіленими за об'ємом джерелами та стоками:

$$\begin{aligned} \frac{\partial t}{\partial \tau} + W_z \frac{\partial t}{\partial z} = & \frac{1}{\langle C_p \rho \rangle_{\text{общ}}} \left(\frac{\partial \lambda \partial t}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r \frac{\partial t}{\partial r} \right) \right) \right) \\ & + D^{\text{жф}}_1 \frac{\partial c^{\text{жф}}_1 \left(z, r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial z} S_{\text{нас}} \kappa Q_{Fe} \frac{4}{H \pi D^2} + \\ & + \sum_{i=1}^4 D^{\text{пуз}}_i \frac{\partial c^{\text{газ}}_i \left(z, r = \frac{d(\tau)}{2}, \tau \right)}{\partial r} \pi d^2(\tau) * \frac{6VT_{\text{преб}}}{\pi d^3(\tau=0)} * Q_i * \frac{4}{H \pi D^2} + \\ & + k_I c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_2 e^{-\frac{E_I}{RT}} Q_I + k_{II} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{II}}{RT}} Q_{II} + k_{III} c^{\text{жф}}_1 c^{\text{жф}}_4 e^{-\frac{E_{III}}{RT}} Q_{III}; \end{aligned}$$

початкові умови:

$$t(z = 0, R, \tau) = t(z, R, \tau = 0) = t_{\text{н}};$$

$$t(z = H, R, \tau) = t_{\text{к}};$$

умова симетрії:

$$\frac{\partial t(z, R = 0, \tau)}{\partial R} = 0;$$

гранична умова:

$$\frac{\partial t(z, R = D/2, \tau)}{\partial R} = 0,$$

де Q_i – теплота кипіння, конденсації чи розчинення відповідного компонента, кДж/кмоль;

Q_{Fe} – теплота реакції хлорування заліза, кДж/кмоль;

Q_I, Q_{II}, Q_{III} – теплоти відповідних реакцій, кДж/кмоль.

Теплоємність вважаємо функцією концентрації і не залежною від температури у зв'язку з такими міркуваннями: температура практично, завдяки кипінню всередині апарату, змінюється у вузьких межах і найчастіше приймається постійною за висотою (коректність припущення буде перевірено в результаті подальшого аналізу). При цьому у вузьких межах зміни температури теплоємність змінюється слабо.

При розрахунку теплоємності використовуємо правило адитивності:

$$c_p = \sum_{i=1}^6 c_{pi} \frac{c_i^\infty}{\rho_{жф}};$$

$$\langle c_p \rho \rangle_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^6 c_{pi} c_i^\infty. \quad (2.61)$$

Система визначальних рівнянь задачі про теплообмін:

$$1 \sim W_{z\#} \frac{\tau_{\#}}{z_{\#}} \sim \frac{\lambda_{\#} \tau_{\#}}{\langle c_p \rho \rangle_{\text{общ}} z_{\#}^2} \sim \frac{\lambda_{\#} \tau_{\#}}{\langle c_p \rho \rangle_{\text{общ}} r_{\#}^2} \sim \frac{\tau_{\#} c_{жф}^{1N_0}}{t_{\#} z_{\#}} D_6 S_{\text{нас}} \times Q_{cl} \frac{4}{H \pi D^2} \sim$$

$$\sim \sum_{i=1}^4 24 D^{\text{пуз}}_i Q_i \frac{\tau_{\#} c_{\text{газ}}^{i\#}}{t_{\#} r_{i\#}} * \frac{d_{\#}^2 V T_{\text{преб}}}{d_0^3 H \pi D^2} \sim \frac{D}{2 R_{\#}} \sim$$

$$\sim \frac{\tau_{\#} k_I c_{1\#}^{\text{жф}} c_{2\#}^{\text{жф}} e^{-\frac{E_I}{RT}} Q_I}{t_{\#}} \sim \frac{\tau_{\#} k_{II} c_{1\#}^{\text{жф}} c_{4\#}^{\text{жф}} e^{-\frac{E_{II}}{RT}} Q_{II}}{t_{\#}} \sim \frac{\tau_{\#} k_{III} c_{1\#}^{\text{жф}} c_{4\#}^{\text{жф}} e^{-\frac{E_{III}}{RT}} Q_{III}}{t_{\#}}, \quad (2.62)$$

Отримані з (2.62) масштаби перенесення кількості теплоти дозволяють визначити необхідність додаткового охолодження реактора і розрахувати питомі параметри необхідного охолодження. Крім того, саме з теплового балансу (2.60) за допомогою масштабів можна розрахувати співвідношення газоподібних та рідких продуктів реакції.

3 ПРОЕКТУВАННЯ РЕАКТОРІВ НА ОСНОВІ ОТРИМАНИХ МОДЕЛЕЙ

Коротко наведемо опис та схему потенційного виробництва хлорбензолу як основного продукту (рис. 3.1).

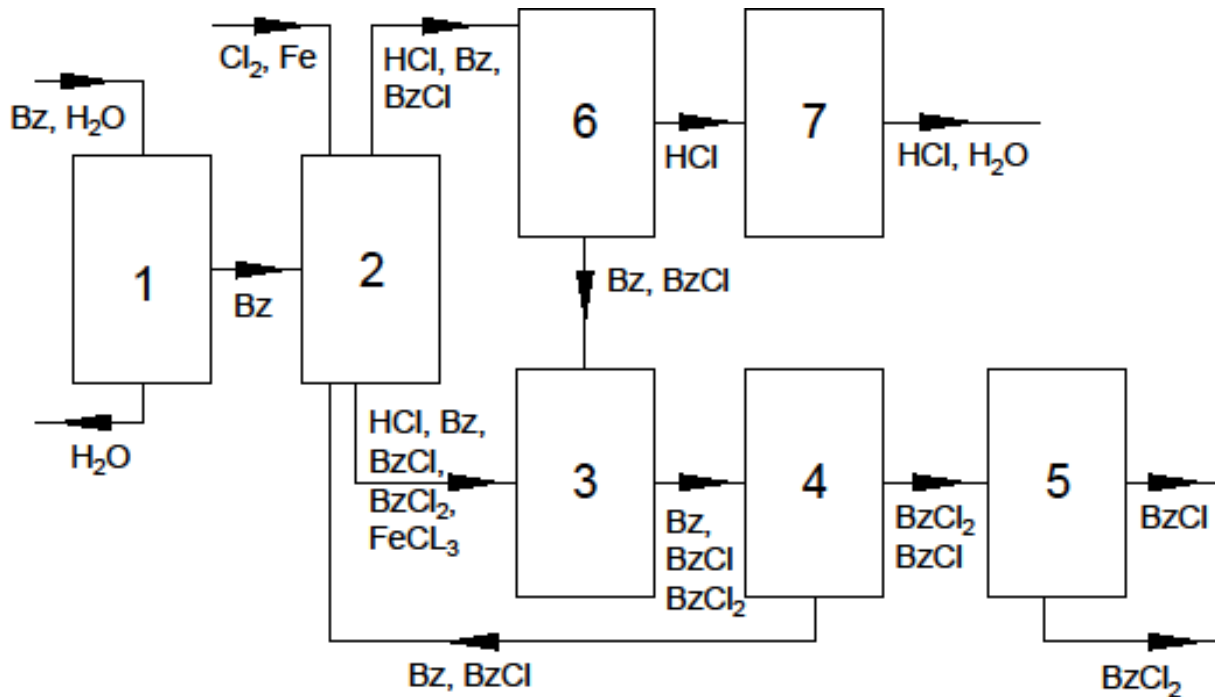


Рисунок 3.1 – Загальна схема виробництва хлорбензолу:

1 – стадія зневоднення бензолу; 2 – реакторний блок; 3 – попереднє очищення рідкого продукту; 4 – виділення бензолу із суміші; 5 – виділення чистого продукту; 6 – виділення бензолу та хлорбензолу з газового продукту; 7 – виділення хлороводню; R – рецикл

На загальній схемі видно, що реакторний блок є ключовою стадією виробництва в системі, оскільки саме він є джерелом продуктів і визначає основні показники процесу. Проте, весь процес є системою, і оцінка будь-яких показників на основі частини системи неможлива через системні ефекти. Зокрема, рецикл R загальної схеми значно знижує стабільність роботи системи та відтворюваність процесів.

Параметри реакторного блоку при цьому мають низку вимог:

- Відсутність хлору у газоподібній фазі. Хлор не повинен «проскакувати» зону реакції та опинитися у газоподібних продуктах;
- Співвідношенні хлорбензолу до поліхлорбензолів повинні становити близько 30 або вище, як у застосовуваному процесі;
- Обсяг одержуваного хлорбензолу не менше 25 тис. тонн на рік;
- Мінімальна металомісткість у поєднанні із забезпеченням безперебійної роботи в умовах наявності соляної кислоти та хлору в рідкій та газовій фазах.

3.1 Моделювання апарату отримання каталізатора (апарата з псевдозрідженням шаром)

Розробка першого апарату вестиметься таким чином, щоб організувати найповільніший і найнепередбачуваніший процес, що відбувається в першому реакторі, – утворення каталізатора. Необхідно врахувати, що до утворення каталізатора в достатній кількості процес хлорування йде повільно, що при досить швидкому перенесенні речовини до металевих частинок дозволяє говорити про витрату невеликої кількості хлору виключно на утворення каталізатора в бензолі. Оптимальним, на наш погляд, процесом може бути реактор з псевдозрідженням металевих частинок (рис. 3.2). У цьому випадку досягається не тільки отримання каталізатора до стадії реакції, а й його розподіл у середовищі бензолу.

В даному випадку кількість каталізатора на виході контролюється подачею хлору в реактор. За допомогою регулярної подачі заліза з бункера забезпечується приблизно постійна кількість заліза в реакторі з постійною його поверхнею.

Для даного апарату необхідно розрахувати його габарити та необхідний об'єм хлору та заліза в реакторі.

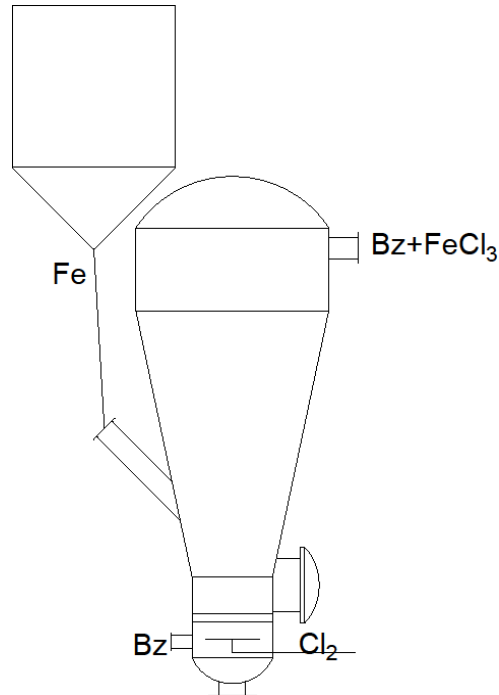


Рисунок 3.2 – Апарат одержання каталізатора

3.2 Побудова математичної моделі

Перше, що необхідно розглянути - граничний потік заліза хлориду від поверхні залізних частинок в реакторі псевдозрідженого шару. У якості частинок заліза приймемо кулі діаметром 10^{-2} - 10^{-3} м.

Розглянемо деякий об'єм рідкого бензолу з бульбашками хлору, у якому безперервно переміщуються металеві кулі діаметром d . Перенесення субстанцій усередині цього об'єму вважаємо миттєвим, такими ж вважаємо хімічні перетворення. Потік маси заліза від поверхні частинок представимо у вигляді закону Ньютона:

$$q = \beta(c_{\text{нас}} - c_x). \quad (3.1)$$

Зміну маси частинки заліза порівнюємо до потоку заліза від поверхні частки:

$$\frac{dm}{d\tau} = q * \pi d^2(\tau) = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{\rho_{\tau} \pi d^3}{6} \right) = \frac{\rho \pi d^2}{2} \frac{dd(\tau)}{d\tau};$$

$$-\beta(c_{\text{нас}} - c_x)\pi d^2(\tau) = \frac{\rho \pi d^2}{2} \frac{dd(\tau)}{d\tau}, \quad (3.2)$$

де C_x - концентрація хлориду заліза далеко від поверхні частки.

Диференціальне рівняння зміни розміру частинки набуває вигляду [77]:

$$\begin{cases} \frac{dd(\tau)}{d\tau} = -\frac{2\beta(d(\tau))(c_{\text{нас}} - c_x)}{\rho_{\tau}}; \\ d(\tau = 0) = d_0 \end{cases}$$

$$Sh = 0.26 * (Ar * Sc)^{\frac{1}{3}} + 1 = \frac{\beta d}{D_{FeCl_3}};$$

$$\begin{aligned} \beta &= 0.26 * \left(\frac{gd^3}{\nu^2} * \frac{\rho_{\text{solid}} - \rho}{\rho} * \frac{\nu}{D_{FeCl_3}} \frac{D_{FeCl_3}^{32}}{d^3} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{D_{FeCl_3}}{d} \\ &= 0.26 * \left(\frac{(\rho_{\text{solid}} - \rho)gd_{FeCl_3}^2}{\mu} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{D_{FeCl_3}}{d}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Тобто, для великих частинок, часток щільного матеріалу та нев'язких середовищ коефіцієнт масопереносу слабо залежить від діаметра. Підставимо у цю залежність величини первинних параметрів:

$$\begin{aligned} \beta &= 0,26 * \left(\frac{(7000 - 830) * 9,81 * (1,22 * 10^{-9})^2}{3,5 * 10^{-4}} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{1,22 * 10^{-9}}{d} = \\ &= 1,654 * 10^{-4} + \frac{1,22 * 10^{-9}}{d}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

У нашому випадку частинки в реакторі порядку 10^{-2} - 10^{-3} м. Для розрахунку з достатньою точністю у формулі можна не враховувати навіть частинки розміром близько 10^{-4} м. Тоді $\beta = 1.654 * 10^{-4}$ м/с.

Рівняння динаміки розміру частинки набуває вигляду:

$$\begin{cases} \frac{dd(\tau)}{d\tau} = -\frac{2\beta(c_{\text{нас}} - c_x)}{\rho_{\tau}}; \\ d(\tau = 0) = d_0 \end{cases}$$

$$\int dd(\tau) = -\frac{2\beta}{\rho_{\tau}} \int (c_{\text{нас}} - c_x) d\tau + C. \quad (3.5)$$

Прийmemo концентрацію C_x далеко від кулі постійної (що вірно в умовах безперервного процесу). Отримуємо явну залежність розміру кульки заліза від часу:

$$d(\tau) = -\frac{2\beta(c_{\text{нас}} - c_x)}{\rho_{\tau}} \tau + C, \text{ с учетом } d(\tau = 0) = d_0:$$

$$d(\tau) = d_0 - \frac{2\beta(c_{\text{нас}} - c_x)}{\rho_{\tau}} \tau. \quad (3.6)$$

В результаті нами знайдено як граничний потік від металевих частинок, так і зміну діаметра частки у часі, у разі достатньої кількості хлору у середовищі. Незважаючи на те, що завдання планується балансовим, тут задається межа даної балансової задачі, а також завдяки даному розрахунку стає можливим розрахувати мінімально необхідну кількість куль.

3.3 Розрахунок основних параметрів апарату

Корпус являє собою апарат з псевдозрідженим шаром, в який подається G_2 бензолу в кг/с. В апарат так само подається хлор у кількості G_1 у вигляді бульбашок газу мінімально досяжного діаметру (порядку 0.1-0.7 мм діаметром), що дозволяє говорити про розчинення хлору в бензолі до входження в область псевдозрідження. Характерна відстань розчинення хлору розрахована виходячи з моделі розчинення, наведеної в розділі 2.1 і становить не більше 0.1 м для бульбашок діаметром до 0.7 мм. В апараті знаходиться G_{Fe} залізних кульок. З періодичністю T_{Fe} в шар подається G_{Fel} кг заліза. В якості заліза можуть бути використані чавунні або залізні кульки діаметром d_0 та щільністю ρ_m .

Реактор розраховуватиметься для виробництва моноклорбензолу потужністю 25000 тонн/рік. У цьому випадку для роботи реактора 8000 годин на рік витрата бензолу дорівнюватиме 2.9 кг/с бензолу, включаючи надлишок бензолу на хлорування, що циркулює через реактор (приблизно 2/3 потоку надлишку).

Спочатку необхідно визначити потребу установки в хлорі та залізі. Виходимо з низького вмісту каталізатора в суміші і приймемо мінімум каталізатора згідно з Беркманом в 0.01% мас. Оптимальна кількість каталізатора, згідно з автором, становить 0.015% мас. та відповідає змішаній насадці. Візьмемо невеликий запас для наших розрахунків, пам'ятаючи, що у будь-якому разі схема з двох апаратів легко налаштовується для будь-якої концентрації каталізатора збільшенням подачі хлору.

Підсумковий вміст хлориду заліза при концентрації 0.02% мас. дорівнює:

$$G_{\text{FeCl}_3} = G_2 * 0.02 / 100 = 2.9 * 0.02 / 100 = 5.8 * 10^{-4} \text{ кг/с FeCl}_3.$$

Це відповідає витратам хлору $G_1 = G_{\text{FeCl}_3} * 3M_{\text{Cl}} / (M_{\text{Fe}} + 3M_{\text{Cl}}) = 3.8 * 10^{-4}$ кг/с (або $3.8 * 10^{-4} / 2.9 * 100 = 0.0131\%$ мас.) і витратам заліза $G_{\text{FeCl}_3} * M_{\text{Fe}} / (M_{\text{Fe}} + 3M_{\text{Cl}}) = 2 * 10^{-4}$ кг/с = 0.72 кг/год = 5760 кг/рік.

Після завершення розрахунку потоків слід визначити час перебування компонентів в апараті. Оскільки розподіл каталізатора в об'ємі є найповільнішим з процесів (коефіцієнт дифузії $D = 1.22 * 10^{-9}$ м²/с, а $\beta \sim D_{\text{FeCl}_3}^{0.667}$ згідно з формулою (3.3)), розрахуємо час, необхідний для його розподілу в об'ємі.

Концентрація насиченого розчину дорівнює $c_{\text{нас}} \cong c_{\text{FeCl}_3 \text{нас}} * \rho_2 / 100 = 0.2\%$ мас. * 830 / 100 = 1.66 кг/м³, де $c_{\text{FeCl}_3 \text{нас}}$ – концентрація насиченого розчину FeCl₃ у той час як бажана концентрація $c_x = 0.083 - 0.166$ кг/м³.

Таким чином, зміна діаметра на порядок досягається за

$$\tau_{10} = \frac{0.9d_{ш0}\rho_T}{2\beta(c_{\text{нас}} - c_x)} = \frac{0.9 * 0.01 * 7000}{2 * 1.654 * 10^{-4} * (1.66 - 0.166)} = 1.27 * 10^5 \text{ с.} \quad (3.7)$$

99.9% маси кулі діаметром 0.01 метра розчиниться за $1.27 * 10^5$ секунд =

35.3 години, за наявності достатньої кількості хлору.

Крім того, витрата на одну кульку зменшиться з $Q_{\beta} = \beta(c_{\text{нас}} - c_x) * \pi d^2(r)$
 $= 7.79 * 10^{-8}$ до $Q_{\beta} = 7.79 * 10^{-10}$ кг/с.

Таким чином, мінімальна кількість залізних кульок дорівнює:

$$N_{\min} = n_{\text{запаса}} * \frac{G_{\text{FeCl}_3}}{\beta(c_{\text{нас}} - c_x) * \pi d^2} = 3 * \frac{5.8 * 10^{-4}}{7.79 * 10^{-8}} = 22350,$$

де $n_{\text{запаса}}$ - коефіцієнт запасу.

Це складе приблизно $m_{\text{Fe}} = \frac{\pi d^3}{6} * \rho_{\text{T}} * N_{\min} = \frac{3.14 * 0.01^3}{6} * 7000 * 22350 = 81.9$ кг заліза.

Періодичність додавання заліза становитиме величину на порядок меншу за час зникнення частки заліза $t_{\text{Fe}} = 0.1 * \tau_{10} = 0.1 * 35.3 \cong 3.5$ години. Кількість, що подається, лімітується тільки обсягом хлору, що подається в реактор, і приблизно дорівнює $G_{\text{Fe}} = 3.5 * 0.72 = 2.52$ кг.

Вибір чавунних куль невеликого діаметра обумовлений бажанням знизити витрати на підтримку швидкості псевдозрідження. На ринку найбільше широко представлені кулі діаметром 5-150 мм.

Далі визначаємо габарит апарату із псевдозрідженим шаром.

Швидкість початку псевдозрідження знаходимо за критеріальним рівнянням [9]:

$$1400Re_0 + 27.3Re_0^2 = Ar. \quad (3.8)$$

Для сферичних частинок $d = 0.010$ м одержуємо величини критеріїв:

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} * \frac{\rho_{\text{solid}} - \rho}{\rho} = \frac{9.81 * (d)^3}{(4.22 * 10^{-7})^2} * \frac{7000 - 830}{830} = 4.09 * 10^{14} * d^3 = 4.09 * 10^8;$$

$$D_1 = 4.9 * 10^5 + 1.117 * 10^{16} * d^3;$$

$$Re_0 = -25.6 + \sqrt{657 + 1.500 * 10^{13} * d^3} = 3850.$$

$$Re_0 = \frac{W_0 d}{\nu}. \quad (3.9)$$

Критична швидкість псевдозрідження дорівнює:

$$W_K = \frac{Re_0 \nu}{d} = \frac{3850 * 4.22 * 10^{-7}}{0.01} = 0.1625 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (3.10)$$

Робочу швидкість в апараті приймаємо в 1.2 – 1.5 рази більше за критичну:

$$W_P = 1.5 * W_K = 1.5 * 0.1625 = 0.245 \text{ м/с}. \quad (3.11)$$

Діаметр апарату на вході бензолу стає рівним:

$$D = \sqrt{\frac{4G_2}{\pi \rho W_P}} = \sqrt{\frac{4 * 2.9}{\pi * 830 * 0.245}} = 0.135 \text{ м}. \quad (3.12)$$

Швидкість витання вихідних кульок заліза визначимо за критеріальною залежністю [9]:

$$18Re_B + 0.351Re_B^2 = Ar;$$

$$Re_B = -\frac{9}{0.351} + \frac{\sqrt{81 + 1.436 * 10^{14} * d^3}}{0.351} = 3.41 * 10^4;$$

$$W_B = \frac{Re_B \nu}{d} = \frac{34100 * 4.22 * 10^{-7}}{0.01} = 1.44 \text{ м/с}. \quad (3.13)$$

Діаметр виходу рідкої фази знайдемо з умови неможливості виходу з апарата понад 0.1% заліза. Тобто лише кульки, що становлять 0.1% маси вихідної кулі, можуть вилетіти з першого апарату до другого:

$$0,001 * \rho \frac{\pi d^3}{6} = \rho \frac{\pi d_2^3}{6}, \quad (3.14)$$

тобто $d_2^3 = 0.001d^3$, або $d_2 = 0.1d$.

При цьому псевдозрідження для дрібних частинок припиниться при швидкості потоку рідкої фази, що дорівнює:

$$W_0 = \frac{Re_0 v}{0.1d} = \frac{(-25.6 + \sqrt{657 + 1.500 * 10^{10} * d^3}) 4.22 * 10^{-7}}{0.1d} = 0.042 \text{ м/с}. \quad (3.15)$$

При цьому

$$D_{\text{ВЫХ}} = \sqrt{\frac{4G_2}{\pi \rho W_0}} = 0.326 \text{ м}. \quad (3.16)$$

Оскільки винесення частинок відбувається при швидкостях значно вище за робочу навіть для дрібних частинок, можна запропонувати конічний апарат з вхідною циліндричною трубою діаметром 0.06-0.1 м.

Виходячи з маси засипки і порізки можна, визначити об'єм киплячого шару:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_s} = 0.4;$$

$$\rho_{app} = 0.6 * 7000 = 4200 \text{ кг/м}^3. \quad (3.17)$$

Отже, мінімальний об'єм робочої зони: $V_{dev} = \frac{81.9}{4200} = 0.0195 \text{ м}^3$.

Тоді швидкості псевдозрідження, що дорівнює $W_{\text{ПО}} = 1.5 * W_K = 1.5 * 0.1625 = 0.244 \text{ м/с}$ діаметр апарату дорівнює:

$$D_{\text{ВЫХ}} = \sqrt{\frac{4G_2}{\pi \rho 1.7 W_{\text{ПО}}}} = 0.135 \text{ мм}. \quad (3.18)$$

Приймаємо діаметр апарату - 0.125 м. $F = 3.14 * 0.125^2/4 = 0.0123 \text{ м}^2$.

Тоді

$$H_{\min} = \frac{V_{dev}}{F_{cp}} = \frac{0.0195}{(1.23 \cdot 10^{-2} + 3.14 \cdot 0.16/4) \cdot 0.5} = \frac{0.0195}{7.00 \cdot 10^{-2}} = 0.28 \text{ м}, \quad (3.19)$$

де V_{dev} – об'єм псевдозрідженого шару; $F_{cp} = (F + \pi \cdot d_{вих}^2/4) \cdot 0.5$ – усереднена площа перерізу.

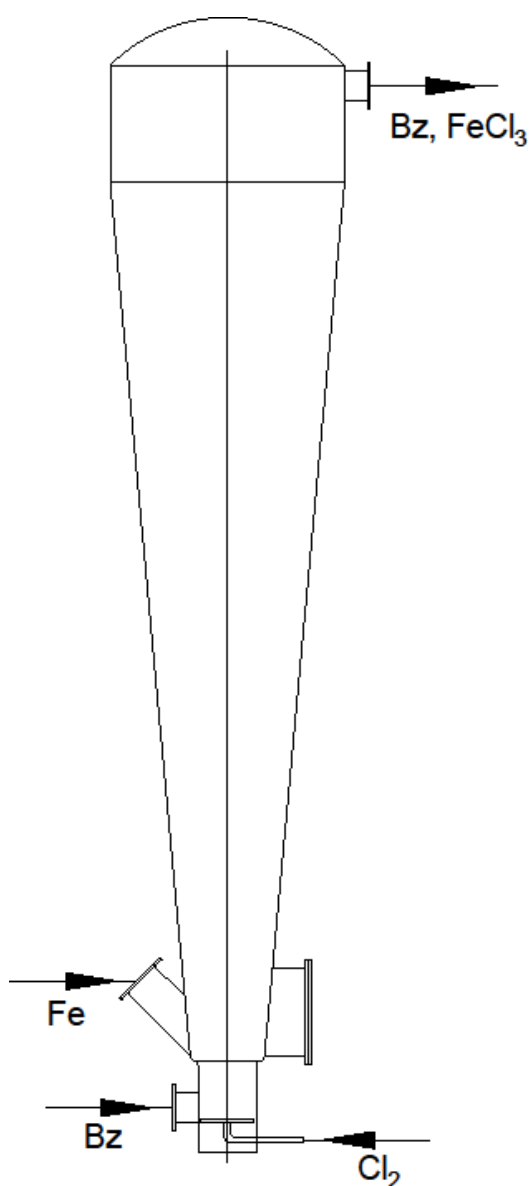


Рисунок 3.3 – Розрахований апарат псевдозрідженого шару

Прийmemo розрахункову висоту апарату – 1.5 м.

Діаметр виходу з апарату:

$$D_{\text{ВЫХ}} = \sqrt{\frac{4G_2}{\pi\rho W_{\text{ПО}}}} = 0.326 \text{ м.}$$

Прийmemo згідно з лінійним рядом діаметр виходу – 0.4 м

Підсумкові параметри розрахованого апарату наведемо на рис. 3.3.

4 ОЦІНКА НАДІЙНОСТІ ТА ОПТИМІЗАЦІЇ РЕАКТОРІВ

Як згадувалося в розділі 1.3, на етапі моделювання процесів перенесення та розробки апаратів доцільно проводити оцінку показників як технологічної (процесної) надійності, так і механічної, на етапі розрахунку міцності обладнання. У зв'язку з тим, що ця робота не претендує на розрахунки міцності машин та їх деталей, а також у зв'язку з високою цінністю процесної надійності на етапі розробки технології, далі буде представлено розрахунок показника технологічної надійності – ймовірності працездатності [49]. Розрахунок показника буде доповнено оптимізацією надійності у разі потреби.

Для розрахунку надійності буде складено таблицю заданих параметрів, які необхідно прийняти відповідно до фізико-хімічних вимог до процесів у реакторі. Потім необхідно розрахувати кожен із заданих параметрів відповідно до адекватної математичної моделі. Можливо, що в умовах оцінки працездатності всієї технологічної системи будуть виявлені додаткові задані параметри, відхилення яких від заданої величини призведе до погіршення якості продукту або зупинки реактора. Подібне додавання заданих параметрів можливе при появі спеціальних вимог щодо температури або складу парів у обладнання, що застосовується на виробництві. На жаль, на даному етапі передбачити появу таких вимог неможливо, у зв'язку з цим оцінка надійності буде проведена без їх урахування.

4.1 Надійність ізольованого реактора

Розгляд надійності ізольованого реактора дає максимальну оцінку ймовірності працездатності.

Коротко проілюструємо це на двопараметричній системі (рис. 4.1) [90].

Припустимо, що система має лише два параметри $A(t)$ і $B(t)$. Причому обидва апарати однакові і функції $A(t)$ та $B(t)$ нам відомі:

$$A(t) = 1 - \exp(-t - \ln(A));$$

$$B(t) = \frac{1}{t + B}. \quad (4.1)$$

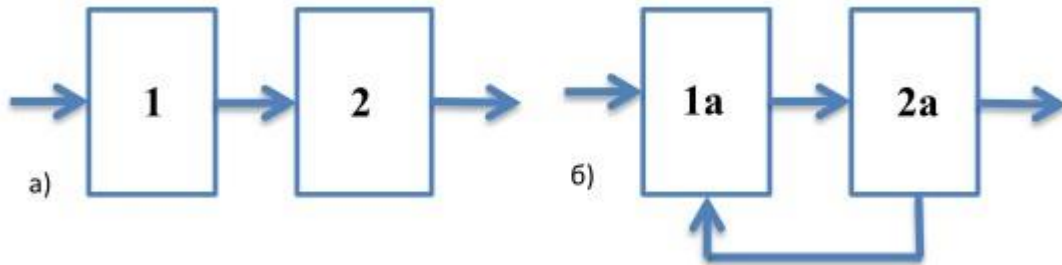


Рисунок 4.1 – Можливі варіанти з'єднання апаратів:

а) послідовно; б) послідовно з рециклом

Допустимо також значення параметра $t = 1 \pm 0.21$ у такому реакторі. У другому випадку в системі рециркулюється $R = 0.4 \pm 0.15$ потоку, що привносить $0.4A$ і $0.4B$ реактор 1а (рис. 4.1, а). Створимо таблицю заданих параметрів та зовнішніх впливів.

Таблиця 4.1 – Ілюстрація впливу системи на надійність об'єкта

Таблиця заданих параметрів, варіант а)						
Найменування і фізичний сенс	Позначення в моделі	Розмірність	Номинальне значення	Верхня і нижня межі		
Параметр A	A	-	0.8	≥ 0.75		
Параметр B	B	-	0.5	0.45 – 0.57		
Таблиця заданих параметрів, варіант б)						
Параметр A	A	-	0.82	≥ 0.75		
Параметр B	B	-	0.55	0.45 – 0.57		
Таблиця зовнішніх впливів						
Найменування і фізичний сенс	Позначення в моделі	Розмірність	Номинальне значення	Можливі відхилення	Параметри випадкових величин	Джерело
Час	t	с	1	$\pm 0,21$	$m = 1$ $\sigma = 0.07$	умови задачі
Рецикл	R	кг/м ³	0.4	$\pm 0,21$	$m = 0.4$ $\sigma = 0.07$	умови задачі

В даному випадку припустимо, що параметр A є цільовим і чим він вищий, тим краще для схеми. Для цього і було зроблено рецикл.

Зовнішніх впливів лише два та обидва вони представлені в таблиці 4.1. Тоді оцінка надійності варіанта (а) представлена на (рис. 4.2).

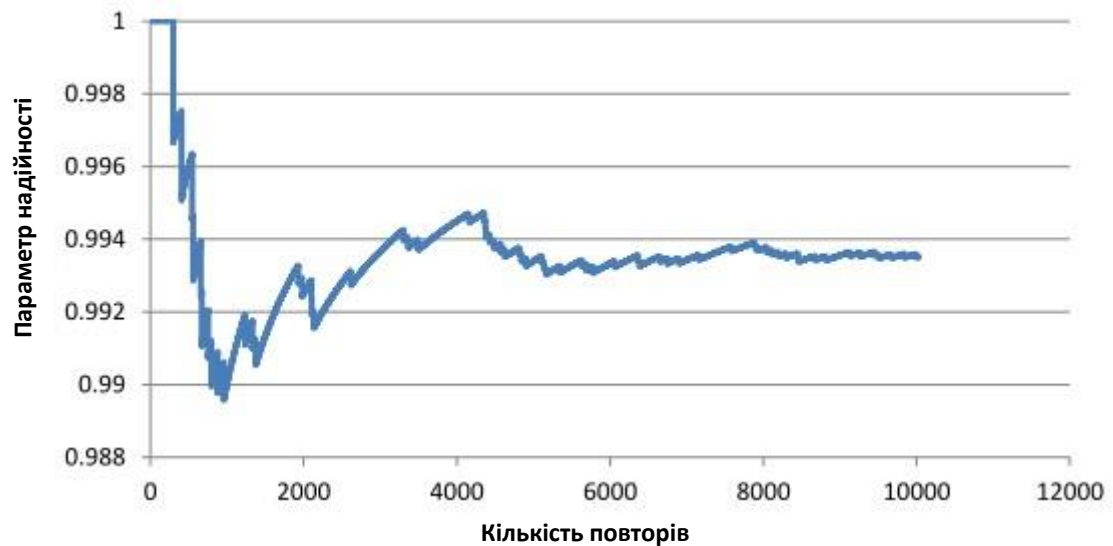


Рисунок 4.2 – Графік параметра надійності варіанта (а): по вісі ОУ – параметр надійності n ; по вісі ОХ – кількість повторень

Остаточна розрахована надійність $n_{final} = 0.9935$, що є дуже високим показником і говорить про велику надійність системи. Порівняємо цей результат з видом (б) (рис. 4.3).

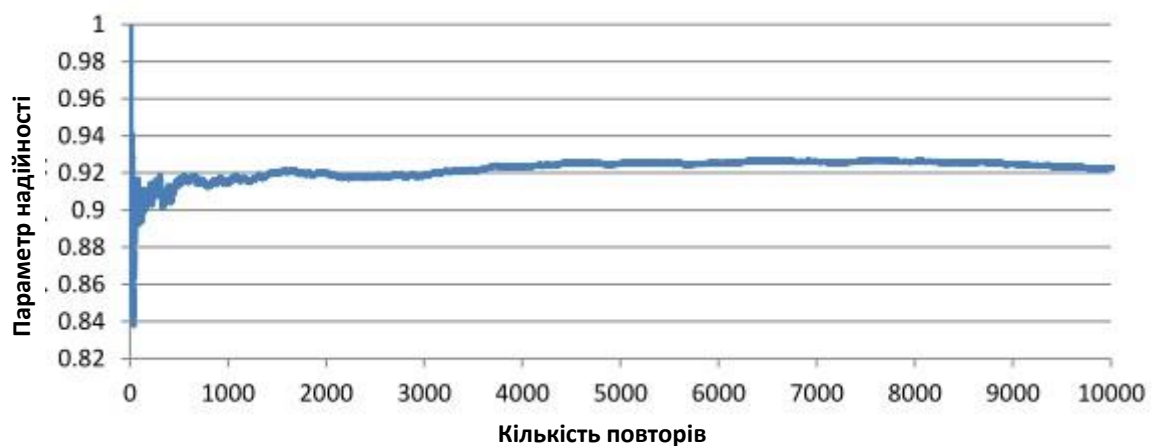


Рисунок 4.3 – Графік параметра надійності варіанта (б): по вісі ОУ – параметр надійності n ; по вісі ОХ – кількість повторень

Остаточно розрахована надійність $n_{final} = 0.9230$, що також є дуже хорошим результатом. Мабуть, наслідком таких високих результатів стали вкрай стійкі до зовнішніх впливів параметри A і B , але подібні форми рівнянь для них були обрані для більш простої збіжності при розрахунку рециклів.

Незважаючи на те, що обидва отримані результати чудові, при високих коливаннях і низьких дозволених діапазонах, прийнятих нами в умовах завдання, можна побачити, що надійність у другому випадку нижча. При аналізі надійності за окремими параметрами можна сказати, що у другому випадку за параметром A надійність вища, тоді як за параметром B надійність нижча, ніж у першому випадку. Цей приклад показує, що надійність конкретного апарату залежить від його місця у системі і зв'язків між цими апаратами. Навіть два однакові апарати, що по-різному взаємодіють між собою, даватимуть різну надійність.

Розрахунок надійності ізольованого апарату у даному випадку – умовність, що дозволяє визначити ефективність і безпеку конкретного процесу безвідносно його місця у системі. Ця розрахована надійність, без урахування усієї системи навколо, не дозволяє нам орієнтуватися на неї як на показник ризику інвестування та не допомагає визначити ефективність усієї системи. Єдине, що можна сказати – надійність одного ізольованого апарату завжди більша або дорівнює надійності цього апарату у складі всієї технологічної системи [90].

4.2 Вирішення експлуатаційної задачі та вибір заданих параметрів

Розрахунок надійності, за умови наявності математичної моделі, доцільно розпочати з виділення заданих параметрів та їх дозволених діапазонів відхилень від номіналу. Цільовим параметром в даному випадку буде параметр Π - співвідношення виходу хлорбензолу до поліхлорбензолу. У разі класичного реактора прийнятним рівнем вважався $\Pi \geq 30$. У розділі 3.2 розрахований номінальний параметр $\Pi = 890$ для колони з урахуванням оптимізації. При цьому вважаємо допустимим підвищити вимоги до виходу до 99% монохлорбензолу із усіх хлорбензолів на виході з реактора. Тоді вимогу до параметра можна виразити як $\Pi \geq 100$.

Другим суттєвим параметром є неперетин полів концентрації хлору в рідкій фазі навколо будь-яких двох сусідніх бульбашок. Ця вимога забезпечує максимальну інтенсивність перенесення хлору між фазами та зменшує ймовірність зустрічі продуктів першої реакції з хлором. Для цього необхідно взяти номінальну відстань між бульбашками хлору для розподільчого пристрою подачі бульбашок хлору. У нашому випадку ми розрахуємо можливу відстань між бульбашками, виходячи з їх діаметра та кількості. Ця номінальна відстань між бульбашками виступатиме верхньою межею необхідної відстані між бульбашками, розрахованої за формулою (3.37). Приймаючи відстань між бульбашками, допустимо використання 80% площі отворів розподільчого пристрою для генерації та розміщення бульбашок.

Останнім суттєвим показником у другій колоні буде проскок хлору в колоні. В якості такого параметру найбільш зручно прийняти $H_{расч}$ – необхідну висоту колони для ліквідації проскоку. Нагадаємо, що це висота, на якій концентрація в бульбашці зменшиться в $e^{10} = 22166$ разів. Обмеженням тут виступить прийнята конструкційна висота колони.

Також врахуємо задані параметри попереднього реактора для каталізатора хлорування бензолу, зокрема, концентрацію хлориду заліза в бензолі, що є функцією потоків бензолу і хлору в другий реактор. Важливим параметром попередньої стадії є достатність кількості заліза для реакції з хлором. В якості такого параметра виберемо мінімально необхідну кількість металевих куль і розраховуватимемо його виходячи з потоку хлориду заліза від поверхні кулі. Розділимо загальний потік хлориду заліза на потік від однієї кулі та отримаємо необхідну кількість куль для створення такого потоку.

Другим етапом, необхідним для розрахунку надійності, є виявлення всіх зовнішніх впливів. У якості виступатимуть усі змінні, які входять до розрахунку заданих параметрів. Зазначимо, що для розрахунку заданих параметрів окремо взятої реакторної системи ми не маємо необхідності розраховувати баланс через прості зв'язки між апаратами.

Таблиця 4.2 – Таблиця вказаних параметрів

Найменування і фізичний сенс	Позначення в моделі	Розмірність	Номінальне значення	Верхня і нижня межа
Співвідношення бензолу та хлорбензолу	Π	$\frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}}$	576	≥ 100
Мінімально необхідна відстань між бульбашками	rr	м	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1,44 \cdot 10^{-3}$
Необхідна висота колони	$H_{\text{расч}}$	м	1.99	≤ 2.0
Концентрація хлориду заліза у колоні	$c_{\text{жф}} \# \text{FeCl}_3$	$\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$\geq 5 \cdot 10^{-4}$ $\leq 5.1 \cdot 10^{-3}$
Кількість залізних куль, необхідна для реакції з хлором	$N_{\text{min}} = \frac{G_{\text{FeCl}_3}}{\beta(c_{\text{нас}} - c_x) \cdot \pi} = \frac{5.8 \cdot 10^{-4}}{7.79 \cdot 10^{-8}}$	шт	9874	≤ 22350

Таблиця 4.3 – Таблиця параметрів зовнішніх впливів

Найменування і фізичний сенс	Позначення в моделі	Розмірність	Номінальне значення	Можливі відхилення	Параметри випадкових величин
Діаметр отвору	d	м	$1.5 \cdot 10^{-3}$	от 20%	$m=0.15 \cdot 10^{-3}$ $\sigma=0.01 \cdot 10^{-3}$
Витрата хлору	G_1	кг/м ³	0.625	20%	$m=0.625$ $\sigma=0.042$
Витрата хлору в попередній корпус	$G_1(2)$	кг/м ³	$2.105 \cdot 10^{-4}$	20%	$m=2.105 \cdot 10^{-4}$ $\sigma=1.47 \cdot 10^{-5}$
Витрата бензола	G_2	кг/м ³	2.34	10%	$m=2.34$ $\sigma=0.078$
Діаметр колони	D	м	0.8	5%	$m=0.16$ $\sigma=0.013$
Концентрація насичення бензолу хлором	$C_{\text{нас}}$	кг/м ³	48.1	5%	$m=48.1$ $\sigma=0.8$
В'язкість рідкої фази	$\mu_{\text{жф}}$	Па*с	$3.5 \cdot 10^{-4}$	10%	$m=3.5 \cdot 10^{-4}$ $\sigma=1.2 \cdot 10^{-5}$

Продовження табл. 4.3

Щільність рідкої фази	$\rho_{жф}$	кг/м ³	830	щільність залежить від точності визначення температури та складу коливання середніх показників 830-920 кг/м ³	m=870 $\sigma=30$
Концентрація хлору в газі на вході або щільність газу	$C_{1пуз}$	кг/м ³	2.44	Коливання щільності 25%	m=2.75 $\sigma=0.11$
Константа хлорування бензолу	k_I	$\frac{м^6}{кмоль^2 * с}$	$8.43 * 10^4$	75%	m= $8.43 * 10^4$ $\sigma=2.11 * 10^4$
Співвідношення констант хлорування (II)	$\frac{k_{II}}{k_I}$	1	$7.49 * 10^{-2}$	20%	m= $7.49 * 10^{-2}$ $\sigma=5 * 10^{-3}$
Співвідношення констант хлорування (III)	$\frac{k_{III}}{k_I}$	1	$5.89 * 10^{-2}$	20%	m= $5.89 * 10^{-2}$ $\sigma=4 * 10^{-3}$
Коефіцієнт дифузії хлору в газі	$D^{куз1}$	м ² /с	$8.64 * 10^{-6}$	25%	m= $8.64 * 10^{-6}$ $\sigma=7.2 * 10^{-7}$
Коефіцієнт дифузії хлору у рідкій фазі	$D_1^{жф}$	м ² /с	$1.05 * 10^{-8}$	25%	m= $1.05 * 10^{-8}$ $\sigma=8.75 * 10^{-10}$
Діаметр метал. кулі	$d_{шара}$	м	0.01	15%	m= $1 * 10^{-2}$ $\sigma=5 * 10^{-4}$
Коефіцієнт конвективного перенесення у псевдозжиж. шарі	β	м/с	$1.654 * 10^{-4}$	30%	m = $1.654 * 10^{-4}$ $\sigma = 1.654 * 10^{-5}$
Концентрація насичення бензолу хлоридом заліза	$C_{sat}(FeCl_3)$	кг/м ³	1.660	20%	m=1.660 $\sigma=0.1162$

Похибка визначалася з відповідної довідкової літератури або відповідно до похибки методу виміру чи розрахунку.

Припустимо, що молярні маси приблизно постійні та їх точність виміру досить висока. Таким чином, молярні маси в нашому випадку не є додатковими зовнішніми впливами як джерела неточності наукової інформації.

Відзначимо, що надійність тільки першого корпусу навіть при великих похибках дорівнює 1. До цього сприяє сам стан процесу, що стало балансовим завданням подачі хлору. Достатність кількості залізних куль і високі швидкості перенесення в псевдозрідженому шарі не дозволяють вийти за межі допустимих концентрацій каталізатора в потоці.

4.3 Розрахунок параметра надійності (імовірності працездатності)

На рис. 4.4 наведено графік розрахунку параметра надійності для розрахованого нами реактора. Розрахунок надійності можна вважати завершеним, коли подальше збільшення кількості повторень (випадкових наборів параметрів) практично не впливає на значення параметра надійності, тобто графік виходить на пряму ділянку паралельну вісі ОХ.



Рисунок 4.4 – Графік параметра надійності (ймовірності працездатності) реакторного блоку до оптимізації: по вісі ОУ – параметр надійності n ; по вісі ОХ – кількість повторень

Надійність у даному випадку є неприйнятно низькою навіть із погляду цілої системи. Якщо врахувати, що цей параметр описує лише реакторний блок, включений у систему з рециклом, необхідно, щоб наступним етапом стало з'ясування причин такої низької надійності та розробка рекомендацій щодо підвищення надійності.

4.4 Оптимізація реактора з погляду надійності

Для оптимізації реактора з точки зору надійності ми маємо кілька можливостей:

- по-перше, ми можемо «відключати» зовнішні впливи в нашій розрахунковій програмі з метою з'ясування, який з них найбільше впливає на систему і призводить до стану відмови;
- по-друге, ми можемо простежити тип та причину розрахункових аварійних ситуацій, розділивши розрахунок за кожним заданим параметром. Розрахована ймовірність по кожному заданому параметру допоможе виявити слабкі місця в конструкції апарату в умовах реальної експлуатації.

Результатом першої обробки послужать рекомендації щодо покращення точності обладнання, виготовлення матеріалів та уточнення наукової інформації. У нашому випадку найбільш істотно впливають витрати хлору на другий корпус (відключення G_I дає приріст надійності рівний ~ 0.06), коефіцієнт дифузії хлору в бульбашці (приріст надійності ~ 0.06), розмір отворів у розподільних ґратах (приріст надійності ~ 0.01) та лабораторно вимірювані показники, такі як в'язкості та щільності (приріст надійності ~ 0.01 на кожну).

Розглянемо другу можливість для оптимізації надійності та способи її підвищення [91]. Тут виявляємо найбільш чутливі задані параметри і прагнемо розширити їх дозволений діапазон, якщо це можливо. Розрахувавши надійність за кожним параметром окремо виявляємо, що основною причиною низької надійності є потенційний проскок хлору через реактор. Надійність відрізняється від одиниці лише двох заданих параметрів: надійність для параметра $\Pi - 0.998$ і надійність для мінімально необхідної висоти – 0.656. Саме проскок хлору та

недостатність висоти реактора є основною проблемою у даній системі. Визначимо достатню висоту реактора у вигляді експерименту (рис. 4.5).

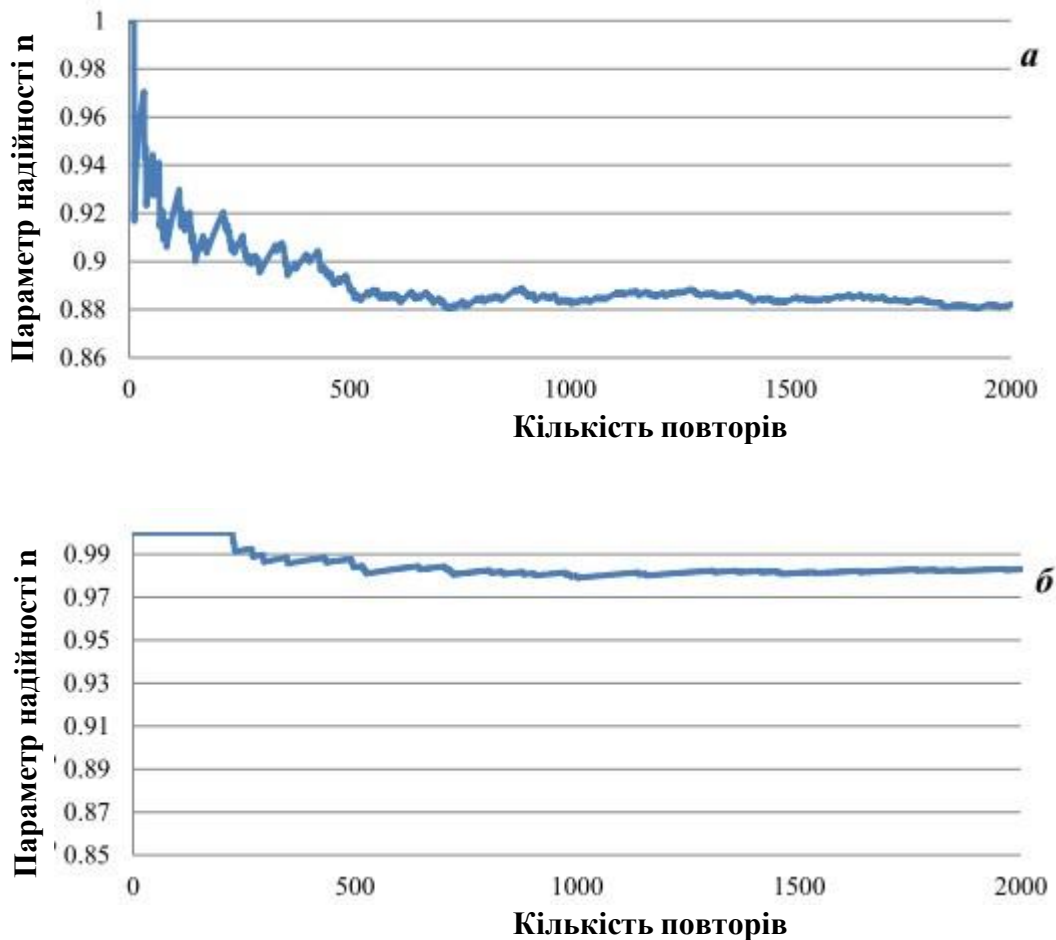


Рисунок 4.5 - Графік параметра надійності реакторного блоку для реакторів висотою: 2.2 м (а) та 2.5 м (б)

Результатом оптимізації у даному випадку є необхідність підвищення висоти реактора на 25%. Прийmemo остаточну висоту реактора 2.5 м, і підсумкова надійність ізольованого реакторного блоку складе 0.98 (рис. 4.6). Таким чином, в результаті оптимізації ми отримали реакторний блок достатньої надійності та проілюстрували важливість оцінки надійності у контексті розробки нових хіміко-технологічних систем. У наведеному прикладі проскок хлору не тільки забруднював один із субпродуктів (соляну кислоту), але й піддавав корозії обладнання, не розраховане на контакт із суттєвою кількістю хлору.

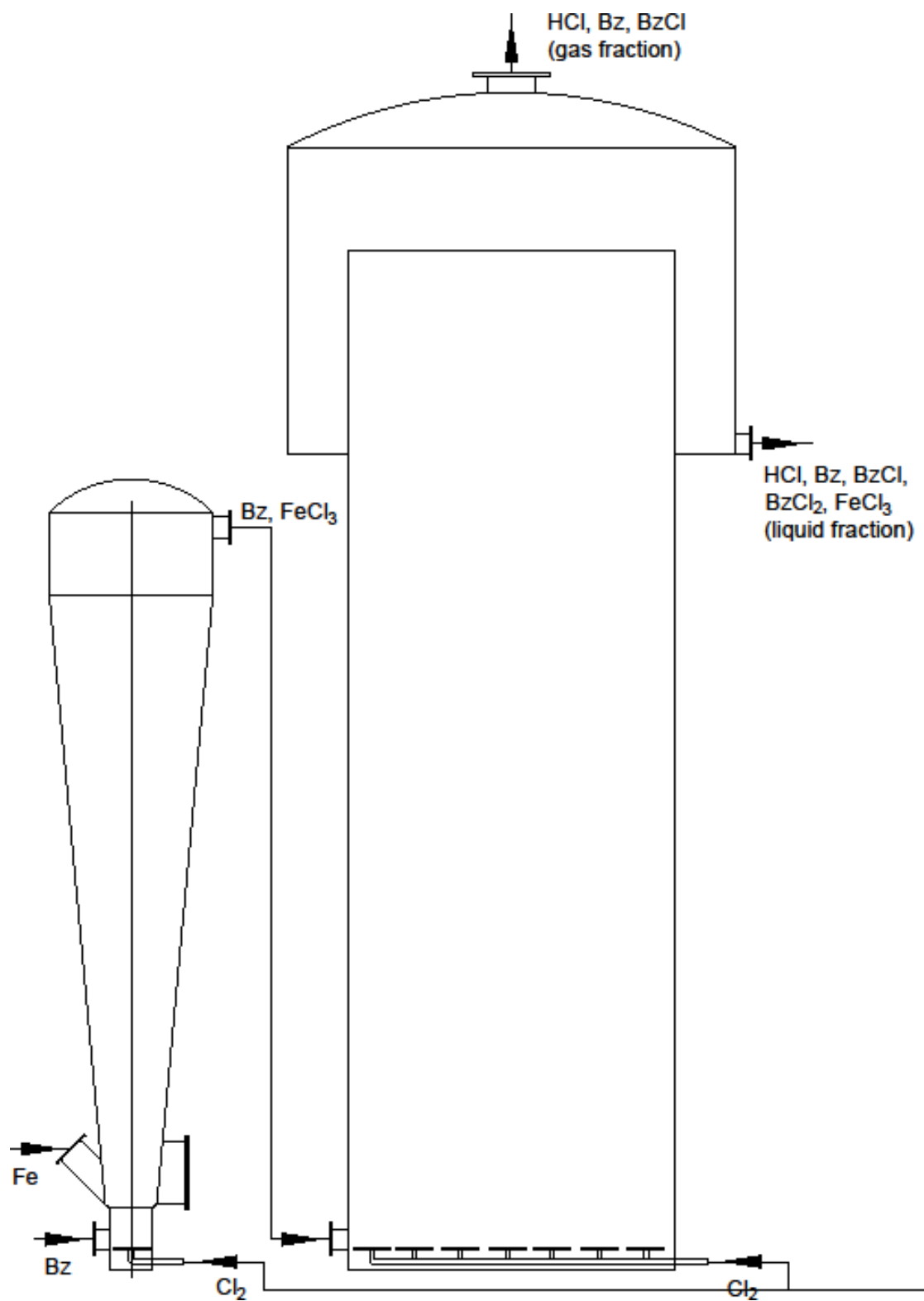


Рисунок 4.6 – Апарати реакторного блоку

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ПРОВЕДЕННІ НАУКОВО-ДОСЛІДНИХ РОБІТ

5.1 Загальні заходи щодо безпеки життєдіяльності

Всі дослідницькі роботи, представлені в даній роботі, проводилися в хімічних лабораторіях. У зв'язку з цим необхідно передбачити створення сприятливих умов для проведення експериментів на робочому місці.

При роботі в хімічній лабораторії необхідно дотримуватись вимог техніки безпеки згідно ГОСТ 12.1.007-76 "Шкідливі речовини. Класифікація та загальні вимоги безпеки".

При роботі з хімічними реактивами в лабораторії має бути не менше двох співробітників.

Приступаючи до роботи, співробітники зобов'язані оглянути та упорядкувати своє робоче місце, звільнити його від непотрібних для роботи предметів.

Перед роботою необхідно перевірити справність обладнання, рубильників, наявність заземлення та ін.

Робота з їдкими та отруйними речовинами, а також з органічними розчинниками проводиться лише у витяжних шафах.

Забороняється набирати реактиви в піпетки ротом, для цього слід використовувати гумову грушу або інші пристрої.

При визначенні запаху хімічних речовин слід обережно нюхати, направляючи до себе пари або газу рухом руки.

Роботи, при яких можливе підвищення тиску, перегрів скляного приладу або його поломка з розбризкуванням гарячих або їдких продуктів, також виконуються у витяжних шафах. Працюючий повинен одягнути захисні окуляри (маску), рукавички та фартух.

При роботах у витяжній шафі стулочки слід піднімати на висоту не більше 20 - 30 см так, щоб у шафі знаходилися тільки руки, а спостереження за ходом процесу вести через скло шафи.

При роботі з хімічними реактивами необхідно включати та вимикати витяжну вентиляцію не менше ніж за 30 хвилин до початку та після закінчення робіт.

Змішування або розведення хімічних речовин, що супроводжується виділенням тепла, слід проводити в термостійкому або фарфоровому посуді.

При упарюванні в склянках розчинів слід ретельно перемішувати їх, тому що нижній і верхній шари розчинів мають різну щільність, внаслідок чого може статися викидання рідини.

Щоб уникнути опіків, поразок від бризок і викидів не можна нахилитися над посудом, у якому кипить якась рідина.

Нагрівання посуду із звичайного скла на відкритому вогні без азбестованої сітки заборонено.

При нагріванні рідини в пробірці тримати її слід отвором убік від себе та інших співробітників.

За жодних обставин не можна допускати нагрівання рідин у колбах або приладах, що не сполучаються з атмосферою.

Нагріту посудину не можна закривати притертою пробкою доти, доки вона не охолоне до температури навколишнього середовища.

5.2 Робота з кислотами та лугами

Робота з концентрованими кислотами та лугами проводиться тільки у витяжній шафі та з використанням захисних засобів (рукавичок, окулярів). При роботі з димною азотною кислотою з питомою густиною 1,51 - 1,52 г/куб. см, а також з олеумом слід одягати гумовий фартух.

Концентровані азотна, сірчана, соляна кислоти, що використовуються для роботи, повинні зберігатися у витяжній шафі в скляному посуді ємністю не більше 2 куб. дм. У місцях зберігання кислот неприпустиме знаходження легкозаймистих речовин. Розведені розчини кислот (за винятком плавикової) також зберігають у скляному посуді, а лугів - у поліетиленовій тарі.

Робота з плавиковою кислотою вимагає особливої обережності та проводиться обов'язково у витяжній шафі. Зберігати плавикову кислоту необхідно в поліетиленовій тарі.

Переносити бутлі з кислотами дозволяється удвох і лише у кошиках, проміжки у яких заповнені стружкою чи соломною. Дрібніші ємності з концентрованими кислотами та лугами слід переносити в тарі, що оберігає від опіків (спеціальні ящики з ручкою).

Концентровані кислоти, луги та інші їдкі рідини слід переливати за допомогою спеціальних сифонів із грушею чи інших нагнітальних засобів.

Для приготування розчинів сірчаної, азотної та інших кислот їх необхідно приливати у воду тонким струменем при безперервному помішуванні. Для цього використовують термостійкий посуд, оскільки процес розчинення супроводжується сильним розігріванням. Приливати воду до кислот забороняється!

У разі потрапляння кислоти на шкіру уражене місце слід негайно промити протягом 10 - 15 хвилин швидкоплинним струменем води, а потім нейтралізувати 2 - 5% розчином карбонату натрію.

Пролиту кислоту слід засипати піском. Після збирання піску місце, де була розлита кислота, посипають вапном або содою, а потім промивають водою.

Пролиті концентровані розчини їдкого натрію, їдкого калію та аміаку можна засипати як піском, так і тирсою, а після їх видалення обробити місце слабким розчином оцтової кислоти.

Використаний хімічний посуд та прилади, що містять кислоти, луги та інші їдкі речовини, перед здачею на миття необхідно звільнити від залишків і обов'язково ополоснути водопровідною водою.

5.3 Робота з легкозаймистими рідинами (ЛЗР)

До роботи з ЛЗР та іншими пожежонебезпечними речовинами допускаються співробітники, які вивчили Інструкції з техніки пожежної безпеки та пройшли відповідний інструктаж.

Перед роботою з ЛЗР необхідно перевірити наявність та підготувати до використання первинні засоби пожежогасіння.

Забороняється проводити будь-які роботи з ЛЗР поза витяжною шафою!

Перегонку та нагрівання низькокиплячих вогнєнебезпечних рідин слід проводити в круглдонних колбах, встановлених на банях, заповнених відповідним теплоносієм (вода, олія, пісок). Для нагрівання бань слід користуватися електроплитками лише із закритими нагрівальними елементами. Проводити відгін ЛЗР на плитках з відкритою спіраллю забороняється!

При перегонці ЛЗР необхідно постійно стежити за роботою холодильника.

Забороняється нагрівати на водяних лазнях речовини, які можуть вступати в реакцію з водою із вибухом чи виділенням газів.

Лабораторні установки, в яких проводилося нагрівання ЛЗР, дозволяється розбирати тільки після остигання їх до кімнатної температури.

У разі протікання або займання ЛЗР необхідно вимкнути всі електронагрівальні прилади, а при необхідності знеструмити лабораторію відключенням загального рубильника. Місце протікання ЛЗР слід засипати сухим піском, а потім зібрати його дерев'яним або пластиковим совком. Застосування металевих совків забороняється.

Необхідно суворо стежити, щоб ємності з ЛЗР не виявилися поруч із нагрітими предметами і освітлювалися прямими сонячними променями, так як усередині герметично закритої ємності створюється тиск, що може спричинити руйнування скляної пляшки.

При заповненні скляних пляшок ЛЗР "під пробку" при підвищенні температури на 5 - 10 градусів може статися руйнація пляшки. Для запобігання цьому ЛЗР не доливають у бутлі приблизно на 10%.

Перекисні сполуки вимагають такої ж обережності у користуванні, як і інші пожежонебезпечні речовини. У процесі роботи з ними неприпустиме розігрівання перекисів вище за температуру їх розкладання.

Обов'язковою умовою роботи з перекисними сполуками є дотримання чистоти робочого місця, приладів та посуду.

Для гасіння органічних перекисів слід застосовувати воду, для неорганічних – сухий пісок, порошкові склади та вуглекислотні вогнегасники.

5.4 Робота з твердими речовинами

Усі сухі реактиви необхідно брати порцеляновими ложками, шпателями. Брати реактиви незахищеними руками забороняється!

При зважуванні твердих речовин завжди треба користуватися будь-якою тарою. Неприпустимо насипати речовини безпосередньо на чашку терезів.

Роботи з отруйними та шкідливими твердими речовинами слід проводити тільки у витяжній шафі та з усіма запобіжними заходами.

Необхідно виявляти обережність при змішуванні твердих речовин (особливо органічних), таких як пил, що утворюється, може бути вибуховим. Забороняється змішувати сухі реактиви поблизу включених електронагрівальних приладів.

Роботу з порошкоподібними речовинами для запобігання їх розпилюванню потрібно проводити у таких місцях, де немає протягів або сильного руху повітря.

Реактив, що розкидано на стіл, не можна всипати назад у ту ж банку, де він зберігається.

Роботи з лужними металами слід проводити у витяжній шафі на чистому та сухому місці, застосовуючи мінімальні їх кількості та користуючись захисними окулярами та гумовими рукавичками. Щоб уникнути займання лужних металів, не можна допускати попадання на них води.

З пожежонебезпечними реактивами слід працювати далеко від вогню та працюючих нагрівальних приладів.

ВИСНОВКИ

В результаті досліджень отримані наступні результати:

- Проведено аналіз сучасних методів і здобуття хлорбензолу та стану теорії оцінки надійності апаратів хімічного виробництва.

- Запропоновано метод моделювання хіміко-технологічних процесів, заснований на формулюванні ряду пов'язаних між собою завдань із зменшенням масштабу розгляду та отриманням порядкового рішення від меншого масштабу до більшого. Цей метод ефективний на вирішення завдань математичного моделювання складних систем.

- Розроблено математичні моделі двох стадій одержання монохлорбензолу хлоруванням бензолу в рідкій фазі. Адекватність моделей підтверджується порівнянням із експериментом стороннього автора. Запропоновано методику оцінки надійності параметрів апаратів реакторного блоку на основі отриманих математичних моделей.

- Показано недостатню ефективність прийнятого сьогодні реактора для отримання хлорбензолу та неможливість його модернізації із збереженням того самого процесу. Доведено необхідність поділу процесу на дві стадії для підвищення його стійкості, відтворюваності та прогнозованості.

- Розроблено методику оцінки надійності на основі одержаних виразів натуральних масштабів через первинні параметри математичних моделей. Отримано оцінку надійності розробленого рішення, що ґрунтується на заданих параметрах, що розраховуються як функції від натуральних масштабів задачі.

- Показано шляхи підвищення надійності роботи реакторного блоку отримання монохлорбензолу на основі зміни дозволеного діапазону відхилень заданих параметрів.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Беркман Б.Е. Промышленный синтез хлорбензола. М.: 1957. 186 с.
2. Рахманкулов Д.Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. М.: Высшая школа. 1976. 216 с.
3. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1975. 478 с.
4. П. Паскаль. Синтез и катализ в основной химической промышленности. Перевод и дополнение Райнов К.К. М.: 1938.
5. Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д. Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы. – М.: Химия. 1989. 80 с.
6. Алферова Е.А. Селективное хлорирование бензола до параклорбензола. Дисс. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2008. 151 с.
7. Guo Yi, Xiang Shuguang. Study on kinetic of benzene chlorination in VCM plant (氯乙烯装置苯氯化脱低沸物的反应动力学研究) // Computers and Applied Chemistry. 2010. Vol. 27. Issue 12. P. 1651-1654.
8. Chemical Economics Handbook / Benzyl Chloride// IHS market. - август 2014 URL – [<https://www.ihc.com/products/benzyl-chloride-chemical-economics-handbook.html>].
9. Айнштейн В. Г., Захаров М. К., Носов Г. А. и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. М.: Высшая школа. 2006. 1760 с.
10. Гухман А. А., Зайцев А. А. Обобщенный анализ. М.: Факториал. 1998. 304 с. ISBN 978-5-88688-036-6. URL – [<http://eqworld.ipmnet.ru/ru/methods/meth-pde.htm>].
11. Полянин А.Д., Зайцев В.Ф. Справочник по нелинейным уравнениям математической физики (точные решения). М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 432 с.

12. Бабич В.М., Капилевич М.Б., Михлин С.Г. и др. Линейные уравнения математической физики. М.: Наука. 1964. 368 с.
13. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрынов З.Д. и др. Химическая гидродинамика. Справочное пособие. М.: Бюро квантум. 1996. 336 с.
14. Бутков В.В., Чепура И.В., Андреев Е.Ф. Методы физико-химической гидродинамики в процессах и аппаратах химической технологии. Калуга: ООО «Ноосфера». 2010. 331 с.
15. Буевич Ю.А., В. Г. Марков. Континуальная механика монодисперсных суспензий. Интегральные и дифференциальные законы сохранения // ПММ. 1973. Т.37. №6. С. 882-894.
16. Whol K. Thermodynamics Evaluation of Binary and Teruraly Liquid Systems // Chem. Engng. Progr. 1953. V.49. №4. P. 218-219.
17. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия Л.: Химия. 1968. 432 с.
18. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. О гидродинамических флуктуациях // Экспер. Теор. Физ. 1957. Т.32. Вып. 3. С. 618-620.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука. 1986. 736 с.
20. Берд Р., Стюард В., Лайтфут Е. Явления переноса М.: Химия. 1974. 688 с.
21. Лыков А.В. Тепломассообмен: справочник М.: Наука. 1969. 400 с.
22. Шульман З.П., Байков В.И. Реодинамика и тепломассообмен в пленочных течениях Минск: Наука и техника. 1979. 296 с.
23. Броунштейн Б.И., Железняк А.С. Физико-химические основы жидкостной экстракции М.-Л.: Химия. 1966.
24. Левич В.Г. Физико-химическая термодинамика. 2-ое издание. М.: Физматгиз. 1960.
25. R. Higbie. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure // Transaction Am. Inst. Chem. Eng. 1935. Vol.31. №2. P. 365.
26. M.J. Boussinesq Calcul du Pouvoir Refroidissant des Courants Fluids // Jour. De Math. Pures et Appliques. 1905. V.1. Ser.6. P. 285-335.

27. Гухман А. А. Применение теории подобия к исследованию процессов теплообмена (процессы переноса в движущейся среде). М.: Высшая школа. 1967. 303 с.
28. Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов. Л.: Химия. 1987. 208 с.
29. А.М. Кутепов и др. Вихревая модель экстракционной макрокинетики при каплеобразовании // Док. Академии наук. 2000. Т.172. №5. С. 638-640.
30. Казенин Д.А., Булатов С.Н. Массопередача при нестационарной экстракции в растущую каплю с диффузионным сопротивлением в сплошной фазе // ТОХТ. 1987. Т.21. №5. С. 683-686.
31. Polynin A.D., Dil'man V.V. An algebraic method for heat and mass transfer problems // Int. J. Heat Mass Transfer. 1990. V. 33. №1. P. 183 – 201.
32. Холпанов Л.П., Шкадов В.Я. Гидродинамика и теплообмен с поверхностью раздела. М.: Наука. 1990. 272 с.
33. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза (издание второе переработанное) М.: Высшая школа. 2003. 536 с.
34. Гухман А. А. Введение в теорию подобия. М.: Высшая школа. 1973. 296 с.
35. Гухман А. А., Ермакова Е. А. О сущности теории подобия. М.: МИХМ. 1959. 36 с.
36. Клайн С. Дж. Подобие и приближенные методы. М.: Мир. 1968. 302 с.
37. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. М.: Наука. 1987. 423 с.
38. Fourier Joseph. Théorie analytique de la chaleur. — Paris: Firmin Didot Père et Fils. 1822. Морозов Н. А. Основы качественного физико-математического анализа. 1908.
39. Бриджмен П. Анализ размерностей. 2001.
40. Седов Л.И. Методы подобия и размерности в механике. М.: Наука. 1977.

41. Баренблатт Г.И. Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика: теория и приложения к геофизической гидродинамике. 1982.
42. Huntley H. E. Dimensional Analysis. 1967.
43. Bridgman, P. W. Dimensional Analysis. – Yale University Press. 1922. ISBN 0-548-91029-4.
44. Gibbins J.C. Dimensional Analysis. – Springer. 2011. ISBN 1-84996-316- 9.
45. Прохоренко Н.Н. Метод натуральных масштабов. Приложение к научно-исследовательским и инженерным задачам. Калуга: Изд-во науч. лит. Н. Ф. Бочкаревой. 2006. 187 с. ISBN 5-89552-154-1.
46. Прохоренко Н.Н., Гидродинамика псевдооживленного слоя и системный анализ. М.: Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2007. №3. С.4.
47. Прохоренко Н.Н. Надежность химико-технологических систем. Калуга: ООО «Ноосфера». 2010. 224 с. ISBN 978-5-89552-385-8.
48. Гнеденко Б.В., Беляев Д.К., Соловьев А.Д. Математические методы в теории надежности. М.: Наука. 1965. 524 с.
49. Половко А.М. Основы теории надежности. М.: Наука. 1964. 446 с.
50. Барлоу Р., Прошан Ф. Математическая теория надежности. М.: «Сов. Радио». 1969. 488 с.
51. Шор Я. Б. Статистические методы анализа и контроля качества и надежности. М.: «Сов. радио». 1962. 552 с.
52. Горский Л.К. Статистические алгоритмы исследования надежности. М.: Наука. 1970. 400 с.
53. Дружинин Г.В. Надежность автоматизированных систем. М.: Энергия. 1977. 536 с.
54. Базовский И. Надежность. Теория и практика. М.: Мир. 1965. 373 с.
55. Райкин А.Л., Элементы теории надежности технических систем. М.: «Сов. радио». 1978. 280 с.
56. Кузьмин Ф.И. Задачи обеспечения надежности технических систем. М.: «Радио и связь». 1982. 176 с.

57. Сотсков Б.С. Основы теории и расчета надежности элементов и устройств автоматики и вычислительной техники. М.: Высшая школа. 1970. 271 с.
58. Бруевич Н.Г. Современные учения о точности в машиностроении и приборостроении. М.: Машгиз. 1957.
59. Меламедов И.М. Физические основы надежности. Л.: Энергия. 1970. 152 с.
60. Бруевич Н.Г., Сергеев В.И. Основы нелинейной теории точности и надежности устройств. М.: Наука. 1976. 136 с.
61. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Грун Г., Нойман В. Обеспечение и методы оптимизации надежности химических и нефтеперерабатывающих производств. М.: Химия. 1987.
62. Ludwig von Bertalanffy. General System theory: foundations, development, applications. NY: USA Twentieth paperback printing. 2013. 296 p. ISBN-13: 978-0-8076-0453-3.
63. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. Пер. с англ. М.: Мир. 1985.
64. Исаченко В.П. и др. Теплопередача. Учебник для вузов. – М: Энергия. 1975. 488 с.
65. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М: Химия. 1988. 591 с.