

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ПОДВОДА ВЕЩЕСТВА НА СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Ю.А. Писаренко, профессор, О.О. Усольцева, аспирант,

* К.А. Кардона, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia

e-mail: pisarenko_yu@mail.ru

Проведен термодинамический анализ, позволивший установить характер влияния внешнего подвода вещества на степень протекания реакции и состав равновесной реакционной системы. Получены соотношения, позволяющие расчетным путем оценить данное влияние. Thermodynamic analysis allowing to establish the influence of external substance addition on the extent of reaction and on the composition of the equilibrium reaction system was carried out. Formulae allowing to estimate this influence were obtained.

Ключевые слова: термодинамический анализ, линейно-независимая реакция, реакционная равновесная система, подвод вещества, степень протекания реакции.

Key words: thermodynamic analysis, linearly independent reaction, equilibrium reaction system, substance addition, extent of reaction.

Химико-технологические системы (ХТС), представляющие крупномасштабные производства органических продуктов, характеризуются значительным количеством рецикловых потоков.

Последние порождены, с одной стороны, технологическими комплексами, реализующими специальные методы разделения (экстрактивная и азеотропная ректификация и т.п.), а с другой – чисто химическими причинами – незавершенностью химических взаимодействий в реакционной подсистеме ХТС.

В последнем случае возникает необходимость выделения реагентов из реакционной смеси с целью их повторного использования. Однако не всегда реагенты целесообразно выделять в чистом виде вследствие того, что данная операция может потребовать значительных, энергетических затрат. Зачастую достаточным оказывается выделение из реакционной смеси фракций, преимущественно содержащих реагенты, с последующим возвращением их в реакционный узел в виде рецикловых потоков.

В связи с этим актуальной является задача оценки влияния состава и количества рециркулирующих материальных потоков на глубину протекания химических взаимодействий. В свою очередь, глубина протекания реакции определяется её скоростью и временем пребывания реагентов в реакционной зоне. Оказывая воздействие на текущую скорость химического превращения, вследствие изменения состава реакционной смеси, рециркулирующие матери-

альные потоки, вместе с тем, влияют и на предельные конверсии, определяющие состояние химического равновесия.

Предметом настоящей работы является оценка характера воздействия внешнего обмена веществом, обусловленного наличием рецикловых потоков, на предельные возможности химического превращения, соответствующие химическому равновесию.

Необходимо отметить, что подобная задача впервые поставлена в работах [1, 2]. Однако их авторы ограничились рассмотрением единственной химической реакции и, кроме того, не рассматривали влияние дополнительного подвода вещества на состав равновесной реакционной смеси.

С целью решения данных вопросов, рассмотрим однофазную реакционную систему в условиях постоянного давления и температуры. Примем, что система находится в состоянии термодинамического, в том числе и химического, равновесия.

1. Равновесная система, в которой протекает единственная химическая реакция

1.1. Оценка влияния дополнительного подвода вещества на равновесную степень протекания химической реакции

Вначале рассмотрим однофазную реакционную систему при $T, P = const$, в которой протекает единственная реакция, стехиометрическое уравнение которой имеет вид:



Полагая, что система по своим свойствам близка к идеальной, выразим константу химического равновесия посредством соотношения:

$$K(T, P) = \prod_{j=1}^c x_j^{v_j}. \quad (2)$$

При этом концентрацию j -того компонента можно представить следующим образом:

$$n_j = n_j^0 + \nu_j \xi, \quad n = \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi] = \sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi, \quad x_j = \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{\sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi}. \quad (3)$$

В этом случае:

$$K(T, P) = \prod_{j=1}^c \left[\frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{\sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi} \right]^{\nu_j} = \frac{\prod_{j=1}^c (n_j^0 + \nu_j \xi)^{\nu_j}}{\left[\sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi \right]^\nu}. \quad (4)$$

Выражение (4) дает возможность оценить влияние дополнительного подвода вещества k на равновесную степень протекания химической реакции. Итак, зафиксируем переменные T и P и рассмотрим взаимосвязь, существующую между изменениями числа молей веществ и

равновесной степени протекания реакции.

Рассмотрим переход реакционной системы из начального в близлежащее равновесное состояние с теми же T и P , обусловленный подводом в нее дополнительного количества веществ $\{\delta n_j^0\}$. Очевидно,

$$\begin{aligned} \delta K(T, P) = 0 &= \delta \left\{ \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \cdot \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} \right\} = \\ &= \delta \left\{ \underbrace{\prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j}}_A \cdot \underbrace{\sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu}}_B + \underbrace{\prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j}}_C \cdot \underbrace{\delta \left\{ \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} \right\}}_D \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$A = \delta \left\{ \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \right\} = \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j^0 + \nu_j \xi} \right) \delta \xi + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j}{n_j^0 + \nu_j \xi} \delta n_j^0 \right] = \quad (6)$$

$$= \prod_{j=1}^c n_j^{\nu_j} \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} \right) \delta \xi + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j}{n_j} \delta n_j^0 \right],$$

$$A \cdot B = \delta \left\{ \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \right\} \cdot \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_j}}{n^\nu} \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} \right) \delta \xi + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j}{n_j} \delta n_j^0 \right]. \quad (7)$$

$$D = \delta \left\{ \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} \right\} = -\nu \left[\sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi \right]^{-(\nu+1)} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \delta \nu \xi \right). \quad (8)$$

$$C \cdot D = \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \cdot \delta \left\{ \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} \right\} = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_j}}{n^\nu} \cdot \frac{\nu}{n} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \delta \nu \xi \right). \quad (9)$$

$$A \cdot B + C \cdot D = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_j}}{n^\nu} \cdot \left\{ \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} \right) \delta \xi + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j}{n_j} \delta n_j^0 - \frac{\nu}{n} \cdot \sum_{j=1}^c \delta n_j^0 - \frac{\nu^2}{n} \delta \xi \right\} = 0. \quad (10)$$

Из выражения (10) следует, что при сохранении условия химического равновесия ($\delta K(T, P) = 0$) должно быть равно нулю выражение, находящееся в фигурных скобках. Преобразуем его к виду:

$$\left[\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} - \frac{\nu^2}{n} \right] \delta \xi = \sum_{j=1}^c \left[\frac{\nu}{n} - \frac{\nu_j}{n_j} \right] \delta n_j^0. \quad (11)$$

Если за счет внешнего обмена меняется только количество молей вещества k , тогда из (11) следует:

$$\left[\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} - \frac{v^2}{n} \right] \delta \xi = \left[\frac{v}{n} - \frac{v_k}{n_k} \right] \delta n_k^0. \quad (12)$$

Умножим обе части выражения на общее количество молей n :

$$\left[\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{x_j} - v^2 \right] \delta \xi = \left[v - \frac{v_k}{x_k} \right] \delta n_k^0, \quad (13)$$

при этом получим:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_k^0} = \frac{v - \frac{v_k}{x_k}}{\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{x_j} - v^2} = - \frac{v - \frac{v_k}{x_k}}{v^2 - \sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{x_j}}. \quad (14)$$

Из (12) также вытекает соотношение:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_k^0} = \frac{\frac{v_k}{n_k} - \frac{v}{n}}{\frac{v^2}{n} - \sum_j \frac{v_j^2}{n_j}}. \quad (15)$$

В работах [1,2] установлено, что влияние дополнительного подвода вещества на равновесную степень протекания химической реакции выражается соотношением:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_k^0} = \frac{RT}{a_{T,P}} \cdot \left(\frac{v_k}{n_k} - \frac{v}{n} \right). \quad (16)$$

Покажем, что полученное нами выражение (15) соответствует выражению, полученному ранее авторами работы [1, 2].

Изменение химического сродства в зависимости от степени протекания химической реакции можно представить в следующем виде:

$$a_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P}. \quad (17)$$

С учетом идеальности системы, запишем химический потенциал:

$$\mu_j = (\mu_j)_{T,P} + RT \cdot \ln x_j. \quad (18)$$

Из соотношений (3) и (18) следует выражение для энергии Гиббса системы:

$$\begin{aligned} G &= \sum_j n_j \mu_j = \sum_j (n_j^0 + v_j \xi) \cdot \left[(\mu_j^0)_{T,P} + RT \ln \frac{n_j^0 + v_j \xi}{n^0 + v \xi} \right] = \\ &= \sum_j (\mu_j^0)_{T,P} \cdot (n_j^0 + v_j \xi) + RT \sum_j (n_j^0 + v_j \xi) \cdot \ln \frac{n_j^0 + v_j \xi}{n^0 + v \xi}. \end{aligned} \quad (19)$$

Далее возьмем частные производные $\frac{\partial G}{\partial \xi}$ и $\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}$ (при взятии производной второго порядка слагаемое $\sum_j (\mu_j^0)_{T,P} (n_j^0 + v_j \xi)$ не учитывается):

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_j \left[(\mu_j^0)_{T,P} (n_j^0 + \nu_j \xi)' + (\mu_j^0)_{T,P}' (n_j^0 + \nu_j \xi) \right] + RT \cdot \sum_j \left[(n_j^0 + \nu_j \xi)' \cdot \ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} + (n_j^0 + \nu_j \xi) \cdot \left(\ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} \right)' \right] = \quad (20)$$

$$= \sum_j \left[\nu_j (\mu_j^0)_{T,P} \right] + RT \cdot \sum_j \left[\nu_j \cdot \ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} + (n_j^0 + \nu_j \xi) \cdot \left(\ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} \right)' \right],$$

$$\left(\ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} \right)' = \frac{n^0 + \nu \xi}{n_j^0 + \nu_j \xi} \cdot \frac{\nu_j (n^0 + \nu \xi) - \nu (n_j^0 + \nu_j \xi)}{(n^0 + \nu \xi)^2} = \frac{\nu_j}{n_j^0 + \nu_j \xi} - \frac{\nu}{n^0 + \nu \xi} \quad (21)$$

Тогда:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_j \left[\nu_j (\mu_j^0)_{T,P} \right] + RT \cdot \sum_j \left[\nu_j \cdot \ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} + (n_j^0 + \nu_j \xi) \cdot \left[\frac{\nu_j}{n_j^0 + \nu_j \xi} - \frac{\nu}{n^0 + \nu \xi} \right] \right], \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} = RT \sum_j \left[\nu_j \cdot \left[\frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\nu}{n} \right] + \nu_j \cdot \left[\frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\nu}{n} \right] + n_j \cdot \left[-\frac{\nu_j^2}{n_j^2} + \frac{\nu^2}{n^2} \right] \right] = \quad (23)$$

$$= RT \left[\sum_j \frac{\nu_j^2}{n_j} - \frac{\nu^2}{n} \right],$$

$$a_{T,P} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} = RT \left[\sum_j \frac{\nu_j^2}{n_j} - \frac{\nu^2}{n} \right]. \quad (24)$$

Как видим, из (15) и (24) вытекает выражение (16), полученное авторами [1, 2].

Поскольку в условиях устойчивого равновесия знак знаменателя уравнения (15) отрицателен, то для всего выражения знакоопределяющим является числитель, и тогда при анализе влияния дополнительного подвода k -го вещества в равновесную реакционную систему следует рассматривать два случая:

а) Если $\nu = 0$, то знак дроби в правой части выражения (15) определен – он противоположен знаку стехиометрического коэффициента ν_k . Таким образом, в этом случае добавление в реакционную систему реагентов приводит к увеличению равновесной степени протекания химической реакции, добавление же продуктов снижает её.

б) Если же $\nu \neq 0$, то возникают дополнительные возможности*:

- в том случае, когда ν и ν_k имеют противоположные знаки, состав смеси не оказывает влияния на качественный характер зависимости равновесной степени протекания реакции от подвода вещества k ;

- если же знаки ν и ν_k одинаковы, то становятся возможными следующие варианты:

- если $\frac{\nu_k}{\nu} > 1$, знак числителя не зависит от x_k , т. е. от состава;

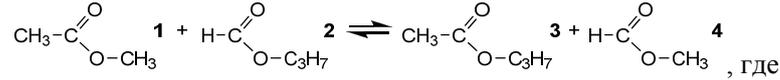
- если $\frac{\nu_k}{\nu} < 1$, то в этом случае характер влияния дополнительного подвода вещества k на равновесную степень протекания реакции зависит от состава (в данном случае x_k): для концентрации $x_k > \frac{\nu_k}{\nu}$ и $x_k < \frac{\nu_k}{\nu}$ влияние дополнительного подвода вещества будет разнохарактерным [2].

Пример. В качестве примера целесообразно взять процесс, поведение реакционной системы в котором практически идеально, например, перэтерификацию метилацетата пропилаформиатом.

* Для анализа указанных возможностей удобно числитель в выражении (13) преобразовать к виду:

$$\nu - \frac{\nu_k}{x_k} = \frac{\nu}{x_k} \left[x_k - \frac{\nu_k}{\nu} \right]$$

Константа равновесия данной реакции равна единице и с температурой не изменяется. Данной реакции отвечает следующее уравнение:



$$v_{MA} = v_{II\Phi} = -1, v_{IIA} = v_{M\Phi} = 1 \text{ и } v = 0.$$

Уравнение (14) примет вид:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_k^0} = \frac{v - \frac{v_k}{x_k}}{\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{x_j} - v^2} = - \frac{v - \frac{v_k}{x_k}}{v^2 - \sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{x_j}}, \quad \frac{\delta \xi}{\delta n_1^0} = - \frac{0 - \frac{-1}{x_1}}{0^2 - \left(\frac{(-1)^2}{x_1} + \frac{(-1)^2}{x_2} + \frac{(1)^2}{x_3} + \frac{(1)^2}{x_4} \right)} = - \frac{\frac{1}{x_1}}{\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} \right)}.$$

Для начального равновесного состава смеси (нумерация концентраций отвечает порядку веществ в реакции) $x^0 = (0.2244; 0.2770; 0.2493; 0.2493)$ м.д., получаем:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_1^0} = \frac{1}{\frac{0.2244}{\left(\frac{1}{0.2244} + \frac{1}{0.2770} + \frac{1}{0.2493} + \frac{1}{0.2493} \right)}} = 0.2769.$$

Так как величина $\frac{\delta \xi}{\delta n_1^0} > 0$, дополнительный подвод *метилацетата* в систему увеличивает равновесную степень протекания химической реакции.

Проверим полученный результат. Для данной реакции константа равновесия равняется единице.

Для начального равновесного состава смеси $x_{eq}^0 = (0.2244; 0.2770; 0.2493; 0.2493)$ м.д. равновесная степень протекания реакции $\xi = 0.47$. Увеличив x_1^0 на 0.1 моль, систему приведем к равновесному

составу смеси: $x_{eq} = [0.2500; 0.2500; 0.2500; 0.2500]$. Таким образом, равновесная степень конверсии $\xi = 0.50$. Данные результаты подтверждают, что дополнительный подвод в систему *метилацетата* увеличивает равновесную степень протекания химической реакции.

1.2. Оценка влияния дополнительного подвода вещества на состав равновесной реакционной системы

Согласно формуле (3), концентрацию k -го компонента можно выразить в следующем виде:

$$x_k = \frac{n_k^0 + v_k \xi}{n^0 + v \xi}. \quad (26)$$

Знаменатель правой части соотношения (26) представляет собой общее количество вещества, присутствующее в системе в текущий момент времени:

$$n^0 + v \xi = \sum_j n_j^0 + v \xi. \quad (27)$$

Из соотношений (26) и (27) следует:

$$x_k = x_k(n_1^0, K, n_c^0; \xi). \quad (28)$$

В этом случае вариация k -того компонента при переходе системы в близлежащее равновесное состояние выражается в следующем виде:

$$\delta x_k = \sum_j \frac{\partial x_k}{\partial n_j^0} \cdot \delta n_j^0 + \frac{\partial x_k}{\partial \xi} \cdot \delta \xi. \quad (29)$$

Пусть к системе подводится только вещество с номером l , т.е. $\forall \delta n_{j \neq l}^0 = 0, \delta n_l^0 \neq 0$. Оценим влияние такого подвода на равновесный состав системы.

$$\delta x_k = \frac{\partial x_k}{\partial n_l^0} \cdot \delta n_l^0 + \frac{\partial x_k}{\partial \xi} \cdot \delta \xi \quad \text{или} \quad \frac{\delta x_k}{\delta n_l^0} = \frac{\partial x_k}{\partial n_l^0} + \frac{\partial x_k}{\partial \xi} \cdot \frac{\delta \xi}{\delta n_l^0}. \quad (30)$$

I
 II

Последовательно вычислим частные производные двух слагаемых в правой части выражения (30).

$$I. \frac{\partial x_k}{\partial n_l^0} = \frac{\partial}{\partial n_l^0} \left[\frac{n_k^0 + v_k \xi}{\sum_j n_j^0 + v \xi} \right] = \frac{(n_k^0 + v_k \xi)' \cdot (n^0 + v \xi) - (n^0 + v \xi)' \cdot (n_k^0 + v_k \xi)}{(n_k^0 + v_k \xi)^2} =$$

$$= \frac{\delta_{k_l} \cdot (n^0 + v \xi) - (n_k^0 + v_k \xi)}{(n_k^0 + v_k \xi)^2} = \frac{\delta_{k_l} \cdot n - n_k}{n^2} = \frac{1}{n} \cdot (\delta_{k_l} - x_k),$$
(31)

$$II. \frac{\partial x_k}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{n_k^0 + v_k \xi}{\sum_j n_j^0 + v \xi} \right] = \frac{(n_k^0 + v_k \xi)' \cdot (n^0 + v \xi) - (n^0 + v \xi)' \cdot (n_k^0 + v_k \xi)}{(n_k^0 + v_k \xi)^2} =$$

$$= \frac{v_k \cdot (n^0 + v \xi) - v \cdot (n_k^0 + v_k \xi)}{(n_k^0 + v_k \xi)^2} = \frac{v_k \cdot n - v \cdot n_k}{n^2} = \frac{1}{n} \cdot (v_k - v \cdot x_k).$$
(32)

Подставляя (31) и (32) в (30), получим:

$$\frac{\delta x_k}{\delta n_l^0} = \frac{1}{n} \left[(\delta_{k_l} - x_k) + (v_k - v \cdot x_k) \frac{\delta \xi}{\delta n_l^0} \right].$$
(33)

Ранее (см. (14)) было установлено:

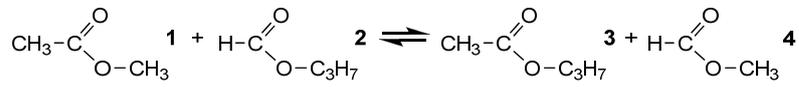
$$\frac{\delta \xi}{\delta n_l^0} = \frac{1}{x_l} \cdot \frac{v x_l - v_l}{\sum_j \frac{v_j^2}{x_j} - v^2} = \frac{1}{x_l} \cdot \frac{v_l - v \cdot x_l}{v^2 - \sum_j \frac{v_j^2}{x_j}}.$$
(34)

Подставляя (34) в (33), получим:

$$\frac{\delta x_k}{\delta n_l^0} = \frac{1}{n} \left[(\delta_{k_l} - x_k) + \frac{1}{x_l} \cdot \frac{(v_k - v \cdot x_k) \cdot (v_l - v \cdot x_l)}{v^2 - \sum_j \frac{v_j^2}{x_j}} \right].$$
(35)

Полученное при этом выражение позволяет оценить влияние дополнительного подвода вещества 1 на состав реакционной смеси. Как видно из (35), данное влияние обусловлено сте-

хиометрией и текущим равновесным составом. **Пример.** В качестве примера опять же возьмем процесс перэтерификации метилацетата пропилформиатом:



где $v_{MA} = v_{PF} = -1$, $v_{PA} = v_{MF} = 1$ и $v = 0$.

Уравнение (35) примет вид:

$$\frac{\delta x_3}{\delta n_1^0} = \frac{1}{n} \left[-x_3 + \frac{1}{x_1} \cdot \frac{(1-0 \cdot x_3) \cdot (-1-0 \cdot x_1)}{0 - \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} \right)} \right] = \frac{1}{n} \left[-x_3 + \frac{1}{x_1 \cdot \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} \right)} \right].$$

Для начального равновесного состава смеси (нумерация концентраций отвечает порядку веществ в реакции) $x^0 = (0.2244; 0.2770; 0.2493; 0.2493)$ м.д., получаем:

$$\frac{\delta x_3}{\delta n_1^0} = \frac{1}{1.9} \left[-0.2493 + \frac{1}{0.2244 \cdot \left(\frac{1}{0.2244} + \frac{1}{0.2770} + \frac{1}{0.2493} + \frac{1}{0.2493} \right)} \right] = 2.63 \cdot 10^{-03}.$$

Таким образом, дополнительный подвод метилацетата в систему увеличивает концентрацию пропилацетата.

Проверим полученный результат. Для начального равновесного состава смеси $x_{eq}^0 = (0.2244; 0.2770; 0.2493; 0.2493)$ м.д. равновесная концентрация пропилацетата $x_3 = 0.2493$ м.д. Увеличив x_1^0 на 0.1 моль, систему придем к равновесному составу смеси: $x_{eq} = [0.2500; 0.2500; 0.2500; 0.2500]$. Таким образом, равновесная концентрация пропилацетата $x_3 = 0.2500$ м.д. Данные результаты подтверждают, что дополнительный подвод в систему метилацетата увеличивает концентрацию пропилацетата.

цию пропилацетата.

1.3. Оценка влияния дополнительного подвода материального потока определенного состава x^0 на равновесную степень протекания химической реакции и на состав равновесной реакционной системы

Рассмотрим случай, когда к системе, находящейся в состоянии химического равновесия, подводят δn молей смеси состава x_1^0, x_2^0, K, x_c^0 .

При этом количество молей веществ, поступающих в систему, составит:

$$\delta n_j = x_j^0 \cdot \delta n^0, \quad j = 1, K, c. \quad (36)$$

Оценим влияние дополнительного подвода вещества на равновесную степень протекания химической реакции ξ . Подставив уравнение (36) в уравнение (11), получим:

$$\left[\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} - \frac{v^2}{n} \right] \delta \xi = \sum_{j=1}^c \left[\frac{v}{n} - \frac{v_j}{n_j} \right] \cdot x_j^0 \delta n^0. \quad (37)$$

Таким образом, если $v \neq 0$:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n^0} = \frac{\sum_{j=1}^c \left(\frac{v}{n} - \frac{v_j}{n_j} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} - \frac{v^2}{n}} = \frac{\sum_{j=1}^c \frac{v}{n_j} \cdot \left(\frac{n_j}{n} - \frac{v_j}{v} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v^2}{n_j} \cdot \left(\frac{v_j^2}{v^2} - \frac{n_j}{n} \right)} = \frac{\sum_{j=1}^c \frac{v}{n_j} \cdot \left(x_j - \frac{v_j}{v} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v^2}{n_j} \cdot \left(\frac{v_j^2}{v^2} - x_j \right)}. \quad (38)$$

Если же $v = 0$, то $\frac{\delta \xi}{\delta n^0} = 0$.

Оценим влияние дополнительного подвода вещества на состав равновесной системы. Для этого воспользуемся уравнением (29) и уравнением (36).

$$\delta x_k = \sum_j \frac{\partial x_k}{\partial n_j^0} x_j^0 \delta n^0 + \frac{\partial x_k}{\partial \xi} \cdot \delta \xi. \quad (39)$$

Подставим в данное уравнение выражения для производных, полученное нами ранее, см. уравнения (31) и (32):

$$\begin{aligned} \delta x_k &= \frac{1}{n} \left[\sum_j \frac{\delta_{kj} \cdot n - n_k}{n} x_j^0 \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi \right] = \frac{1}{n} \left[\sum_j (\delta_{kj} - x_k) x_j^0 \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi \right] = \\ &= \frac{1}{n} \left[\sum_j \delta_{kj} x_j^0 \delta n^0 - x_k \left(\sum_j x_j^0 \right) \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi \right] = \frac{1}{n} \left[x_k^0 \delta n^0 - x_k \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi \right] = \\ &= \frac{1}{n} \left[(x_k^0 - x_k) \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi \right] \end{aligned} \quad (40)$$

Разделив обе части последнего уравнения на δn^0 , получим:

$$\frac{\delta x_k}{\delta n^0} = \frac{1}{n} \left[(x_k^0 - x_k) + (v_k - vx_k) \frac{\delta \xi}{\delta n^0} \right] = \frac{1}{n} \left[(x_k^0 - x_k) + (v_k - vx_k) \cdot \frac{\sum_{j=1}^c \frac{v}{n_j} \cdot \left(x_j - \frac{v_j}{v} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v^2}{n_j} \cdot \left(\frac{v_j^2}{v^2} - x_j \right)} \right]. \quad (41)$$

Рассмотрим отдельно случай, когда подвод дополнительного количества вещества не влияет на равновесный состав, т. е. $\frac{\delta x_k}{\delta n^0} = 0, \forall k$.

Покажем, что при этом состав x^0 расположен на многообразии химического взаимодействия, проходящем через точку x .

В самом деле, из равенства нулю $\frac{\delta x_k}{\delta n^0}$ следует равенство нулю выражения в квадратных скобках уравнения (41):

$$(x_k^0 - x_k) + \lambda \cdot (v_k - vx_k) = 0, \text{ где: } \lambda = \frac{\sum_{j=1}^c \frac{v}{n_j} \cdot \left(x_j - \frac{v_j}{v} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v^2}{n_j} \cdot \left(\frac{v_j^2}{v^2} - x_j \right)}. \quad (42)$$

Из уравнения (42), в свою очередь, вытекает соотношение:

$$\frac{v_k - vx_k}{x_k^0 - x_k} = const, \forall k = \overline{1, c}. \quad (43)$$

Следовательно, векторы $\bar{v} - vx$ и $\bar{x}^0 - \bar{x}$ коллинеарны.

В то же самое время вектор $\bar{v} - vx$ представляет собой направляющий вектор стехиометрической прямой отрезок которой, располо-

женный в концентрационном симплексе, называется линией химического взаимодействия [3].

Известно, что состав реакционной смеси, при протекании химической реакции в закрытой системе, определяется соотношением [3]:

$$\bar{x} = \frac{F\bar{x}^0 + \bar{v}\xi}{F + v\xi} \Rightarrow \frac{\bar{x}^0 + \bar{v}\xi'}{1 + v\xi'} \Rightarrow \bar{x} \cdot (1 + v\xi') = \bar{x}^0 + \bar{v}\xi' \Rightarrow \bar{x} + \bar{x}v\xi' = \bar{x}^0 + \bar{v}\xi' \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{x}^0 - \bar{x} = \bar{x}v\xi' - \bar{v}\xi' = \xi' \cdot (\bar{x}v - \bar{v}),$$

то есть, $\bar{x}^0 - \bar{x} = \bar{x}v\xi' - \bar{v}\xi'$ и $\bar{x}v - \bar{v}$ есть на самом деле направляющий вектор линии химического взаимодействия.

Таким образом, показано, что дополнительный материальный поток не оказывает влияния на химически равновесный состав в том случае, когда его состав расположен на многообразии химического взаимодействия, в данном случае на линии химического взаимодействия.

2. Равновесная система, в которой протекает m линейно-независимых реакций

2.1. Оценка влияния дополнительного подвода вещества в равновесную систему с m линейно-независимыми реакциями на равновесную степень их протекания

Рассмотрим однофазную реакционную систему при $T, P = const$, в которой протекает

m линейно-независимых реакций, стехиометрические уравнения которых имеют вид:

$$\begin{aligned} v_{11}R_1 + K + v_{c1}R_c &= 0, \\ v_{12}R_1 + K + v_{c2}R_c &= 0, \\ &\Lambda \\ v_{1m}R_1 + K + v_{cm}R_c &= 0. \end{aligned} \quad (44)$$

Изменение количества молей веществ в системе представляется:

- покомпонентным:

$$n_j = n_j^0 + \sum_{\rho=1}^m v_{j\rho} \xi_{\rho}, \quad j = \overline{1, c}; \quad (45)$$

- и общим материальным балансом:

$$n = n^0 + \sum_{\rho=1}^m v_{\rho} \xi_{\rho} \quad (46)$$

Исходя из уравнений (52) и (53), концентрации веществ в данном случае можно записать в виде:

$$x_j = \frac{n_j^0 + \sum_{\rho=1}^m \nu_{j\rho} \xi_{\rho}}{\sum_{k=1}^c n_k^0 + \sum_{\rho=1}^m \nu_{\rho} \xi_{\rho}}, \text{ где } j = \overline{1, c}. \quad (47)$$

Условиям химического равновесия для каждой из реакций соответствуют равенства:

$$K_{\rho}(T, P) = \sum_{j=1}^c x_j^{\nu_{j\rho}}, \text{ где } \rho = \overline{1, m}. \quad (48)$$

Учитывая выражение для концентраций (54), перепишем выражение (48) в виде:

$$K_{\rho}(T, P) = \left\{ \prod_{j=1}^c \left[n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right]^{\nu_{j\rho}} \right\} \cdot \left[\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \xi_k \right]^{-\nu_{\rho}}. \quad (49)$$

Уравнение (49) дает возможность оценить влияние дополнительного подвода вещества k на равновесные степени протекания химических реакций.

Зафиксировав температуру и давление, установим взаимосвязь между изменениями количества молей вещества и изменениями степени протекания реакций.

$$\begin{aligned} \delta K_{\rho}(T, P) &= \delta \left\{ \left[\prod_{j=1}^c \left(n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right)^{\nu_{j\rho}} \right] \cdot \left(\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \cdot \xi_k \right)^{-\nu_{\rho}} \right\} = \\ &= \delta \left[\underbrace{\prod_{j=1}^c \left(n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right)^{\nu_{j\rho}}}_A \cdot \underbrace{\left(\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \xi_k \right)^{-\nu_{\rho}}}_B + \underbrace{\prod_{j=1}^c \left(n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right)^{\nu_{j\rho}}}_C \cdot \underbrace{\delta \left[\left(\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \cdot \xi_k \right)^{-\nu_{\rho}} \right]}_D \right] \quad (50) \end{aligned}$$

Вычислим поэтапно компоненты A , B , C и D равенства (50):

$$A = \delta \left[\prod_{j=1}^c \left(n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right)^{\nu_{j\rho}} \right] = \prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}} \left[\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho}}{n_j} \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \nu_{jk}}{n_j} \right) \delta \xi_k \right];$$

$$A \cdot B = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}}}{n^{\nu_{\rho}}} \cdot \left[\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho}}{n_j} \cdot \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \cdot \nu_{jk}}{n_j} \right) \delta \xi_k \right],$$

$$D = \delta \left[\left(\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \cdot \xi_k \right)^{-\nu_{\rho}} \right] = -\nu_{\rho} \cdot n^{-(\nu_{\rho}+1)} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \delta \xi_k \right),$$

$$C \cdot D = -\nu_{\rho} \cdot n^{-(\nu_{\rho}+1)} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \delta \xi_k \right) \cdot \prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}} = -\frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}}}{n^{\nu_{\rho}}} \cdot \frac{\nu_{\rho}}{n} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \delta \xi_k \right),$$

$$A \cdot B + C \cdot D = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}}}{n^{\nu_{\rho}}} \cdot \left[\sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \cdot \nu_{jk}}{n_j} \right) \delta \xi_k + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho}}{n_j} \cdot \delta n_j^0 - \frac{\nu_{\rho}}{n} \cdot \sum_{j=1}^c \delta n_j^0 - \frac{\nu_{\rho}}{n} \cdot \sum_{k=1}^m \nu_k \delta \xi_k \right] = 0.$$

Если в процессе подвода вещества к системе давление и температура поддерживаются постоянными: $\delta K_{\rho}(T, P) = 0, \forall \rho = \overline{1, m}$. Поэтому из последнего равенства имеем:

$$\sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \cdot \nu_{jk}}{n_j} - \frac{\nu_{\rho}}{n} \cdot \nu_k \right) \delta \xi_k = \sum_{j=1}^c \left(\frac{\nu_{\rho}}{n} - \frac{\nu_{j\rho}}{n_j} \right) \cdot \delta n_j^0, \text{ где: } \rho = \overline{1, m}. \quad (51)$$

Умножим обе части данного равенства на n , при этом получим:

$$\sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \cdot \nu_{jk}}{x_j} - \nu_{\rho} \cdot \nu_k \right) \delta \xi_k = \sum_{j=1}^c \left(\nu_{\rho} - \frac{\nu_{j\rho}}{x_j} \right) \cdot \delta n_j^0, \text{ где: } \rho = \overline{1, m}. \quad (52)$$

Перепишем соотношения (52) в матричном и векторном виде:

$$A \cdot \overline{\delta\xi} = B \cdot \overline{\delta n}^0, \quad (53)$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & \Lambda & a_{m1} \\ a_{12} & a_{22} & \Lambda & a_{m2} \\ \Lambda & \Lambda & \Lambda & \Lambda \\ a_{1m} & a_{2m} & \Lambda & a_{mm} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta\xi_1 \\ \delta\xi_2 \\ \Lambda \\ \delta\xi_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{21} & \Lambda & b_{c1} \\ b_{12} & b_{22} & \Lambda & b_{c2} \\ \Lambda & \Lambda & \Lambda & \Lambda \\ b_{1m} & b_{2m} & \Lambda & b_{cm} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta n_1^0 \\ \delta n_2^0 \\ \Lambda \\ \delta n_c^0 \end{pmatrix}. \quad (54)$$

Элементы матриц A и B представляются следующими соотношениями:

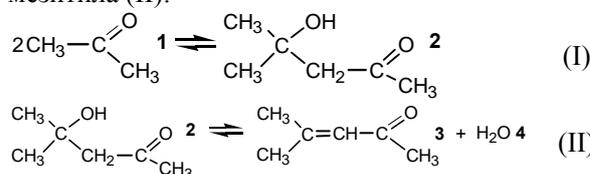
$$a_{\rho k} = \sum_{j=1}^c \frac{v_{j\rho} \cdot v_{jk}}{x_j} - v_{\rho} \cdot v_k, \quad b_{j\rho} = v_{\rho} - \frac{v_{j\rho}}{x_j}, \quad j = \overline{1, c}, \quad \rho = \overline{1, m}. \quad (55)$$

Полагая определитель матрицы A отличным от нуля, из (61) имеем:

$$\overline{\delta\xi} = A^{-1} \cdot B \cdot \overline{\delta n}^0. \quad (56)$$

Полученное соотношение (56) позволяет оценить влияние дополнительного подвода вещества в равновесную реакцию систему на степени протекания в ней химических реакций.

В качестве примера возьмем неидеальную систему, образующуюся при разложении диацетонового спирта. Система диацетоновый спирт - окись мезитила-вода существенно неидеальна (азеотропия + расслаивание). В системе происходит превращение ацетона в диацетоновый спирт (I), который затем превращается в окись мезитила (II):



Зависимость констант равновесия от температуры, выражали в виде:

$$\ln(K_i) = \frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{TR}, \quad (57)$$

где ΔS_i , ΔH_i – энтропия и энтальпия реакции i , а R – универсальная газовая постоянная. В расчете использовались значения параметров [4] уравнения (57), представленные в табл. 1.

Таблица 1. Параметры уравнения для расчета константы равновесия

Реакция	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔH , Дж/моль
I	-135.909	-33960.2
II	59.446	24897.1

Запишем элементы матриц A и B (55):

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{v_{11} \cdot v_{11}}{x_1} + \frac{v_{21} \cdot v_{21}}{x_2} + \frac{v_{31} \cdot v_{31}}{x_3} + \frac{v_{41} \cdot v_{41}}{x_4} - v_1 \cdot v_1 = \\ &= \frac{-2 \cdot (-2)}{x_1} + \frac{1 \cdot 1}{x_2} + \frac{0 \cdot 0}{x_3} + \frac{0 \cdot 0}{x_4} - (-1) \cdot (-1) = \frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1, \\ a_{21} &= \frac{v_{12} \cdot v_{11}}{x_1} + \frac{v_{22} \cdot v_{21}}{x_2} + \frac{v_{32} \cdot v_{31}}{x_3} + \frac{v_{42} \cdot v_{41}}{x_4} - v_2 \cdot v_1 = \\ &= \frac{0 \cdot (-2)}{x_1} + \frac{-1 \cdot 1}{x_2} + \frac{1 \cdot 0}{x_3} + \frac{1 \cdot 0}{x_4} - 1 \cdot (-1) = -\frac{1}{x_2} + 1, \\ a_{12} &= \frac{v_{11} \cdot v_{12}}{x_1} + \frac{v_{21} \cdot v_{22}}{x_2} + \frac{v_{31} \cdot v_{32}}{x_3} + \frac{v_{41} \cdot v_{42}}{x_4} - v_1 \cdot v_2 = \\ &= \frac{(-2) \cdot 0}{x_1} + \frac{1 \cdot (-1)}{x_2} + \frac{0 \cdot 1}{x_3} + \frac{0 \cdot 1}{x_4} - (-1) \cdot 1 = -\frac{1}{x_2} + 1, \\ a_{22} &= \frac{v_{12} \cdot v_{12}}{x_1} + \frac{v_{22} \cdot v_{22}}{x_2} + \frac{v_{32} \cdot v_{32}}{x_3} + \frac{v_{42} \cdot v_{42}}{x_4} - v_2 \cdot v_2 = \\ &= \frac{0 \cdot 0}{x_1} + \frac{-1 \cdot (-1)}{x_2} + \frac{1 \cdot 1}{x_3} + \frac{1 \cdot 1}{x_4} - 1 \cdot 1 = \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1. \end{aligned}$$

$$b_{11} = v_1 - \frac{v_{11}}{x_1} = -1 + \frac{2}{x_1}, \quad b_{21} = v_1 - \frac{v_{21}}{x_2} = -1 - \frac{1}{x_2}, \quad b_{31} = v_1 - \frac{v_{31}}{x_3} = -1, \quad b_{41} = -1,$$

$$b_{12} = v_2 - \frac{v_{12}}{x_1} = 1, \quad b_{22} = v_2 - \frac{v_{22}}{x_2} = 1 + \frac{1}{x_2}, \quad b_{32} = v_2 - \frac{v_{32}}{x_3} = 1 - \frac{1}{x_3}, \quad b_{42} = v_2 - \frac{v_{42}}{x_4} = 1 - \frac{1}{x_4}.$$

Следовательно, условие (56) запишется в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \delta\xi_1 \\ \delta\xi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 & -\frac{1}{x_2} + 1 \\ -\frac{1}{x_2} + 1 & \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -1 + \frac{2}{x_1} & -1 - \frac{1}{x_2} & -1 & -1 \\ 1 & 1 + \frac{1}{x_2} & 1 - \frac{1}{x_3} & 1 - \frac{1}{x_4} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta n_1^0 \\ \delta n_2^0 \\ \delta n_3^0 \\ \delta n_4^0 \end{pmatrix} \quad (58)$$

Для равновесного состава смеси (нумерация концентраций отвечает порядку веществ в реакции) $x_{eq}^0 = (0.8623; 0.0164; 0.0606; 0.0606)$ м.д., например, получаем:

$$\frac{\delta\xi_1}{\delta n_1^0} = \frac{\left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) \cdot \left(-1 + \frac{2}{x_1}\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} = 0.0758, \text{ т.е. дополнительный}$$

подвод ацетона в систему увеличивает равновесную степень конверсии первой реакции.

$$\frac{\delta\xi_2}{\delta n_2^0} = \frac{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{x_2}\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(-1 - \frac{1}{x_2}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} = 0.1193, \text{ т.е. дополнительный}$$

подвод диацетонового спирта в систему увеличивает равновесную степень конверсии второй реакции.

Проверим полученный результат. Для равновесного состава смеси $x_{eq}^0 = (0.8623; 0.0164; 0.0606; 0.0606)$ м.д. равновесная степень конверсии по первой реакции 0.1517, по второй 0.1193. Рассмотрим по порядку добавление всех веществ системы:

1) При добавлении в систему небольшого количества ацетона равновесная степень конверсии по первой реакции составляет 0.1538, по второй 0.1239;

2) При добавлении в систему небольшого количества диацетонового спирта равновесная степень конверсии по первой реакции составляет 0.0729, по второй 0.1326;

Влияние остальных веществ на степени конверсии представим в сводной табл. 2.

Таблица 2. Оценка влияния подвода вещества на степень конверсии

Вещество	Реакция I		Реакция II	
	Расчет по условию (56)	Расчет процесса в Aspen Plus®	Расчет по условию (56)	Расчет процесса в Aspen Plus®
Ацетон	+	+	+	+
Диацетоновый спирт	-	-	+	+
Окись мезитила	-	-	-	-
Вода	-	-	-	-

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные результаты соответствуют расчету по выведенному условию (56).

2.2. Оценка влияния дополнительного подвода вещества в равновесную систему с m линейно-независимыми реакциями на её состав

С целью оценки влияния подвода вещества на равновесное состояние системы продифференцируем (проварируем) уравнение (47), учитывая условия $T, P = const$.

При этом получим:

$$\delta x_j = \frac{\left(\delta n_j^0 + \sum_{\rho=1}^m v_{j\rho} \delta\xi_\rho\right) \cdot n - \left(\sum_{k=1}^c \delta n_k^0 + \sum_{\rho=1}^m v_{\rho} \delta\xi_\rho\right) \cdot n_j}{n^2} = \quad (59)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{n} \cdot \left[\delta n_j^0 + \sum_{\rho=1}^m \nu_{j\rho} \delta \xi_{\rho} - x_j \cdot \left(\sum_{k=1}^c \delta n_k^0 + \sum_{\rho=1}^m \nu_{\rho} \delta \xi_{\rho} \right) \right] = \\
 &= \frac{1}{n} \cdot \left[\sum_{k=1}^c (\delta_{jk} - x_j) \cdot \delta n_k^0 + \sum_{\rho=1}^m (\nu_{j\rho} - x_j \nu_{\rho}) \cdot \delta \xi_{\rho} \right]. \\
 &\qquad\qquad\qquad c_{jk} \qquad\qquad\qquad d_{j\rho}
 \end{aligned}$$

Данные отношения перепишем в матрично-векторном виде:

$$\overline{\delta x} = \frac{1}{n} \cdot (C \cdot \overline{\delta n}^0 + D \cdot \overline{\delta \xi}). \tag{60}$$

Здесь элементы матриц C и D представляют собой:

$$c_{jk} = (\delta_{jk} - x_j); \quad d_{j\rho} = (\nu_{j\rho} - x_j \nu_{\rho}).$$

Для установления взаимосвязи между изменением состава равновесной реакционной смеси и вариациями количества подаваемых в систему веществ воспользуемся формулой (60):

$$\overline{\delta x} = \frac{1}{n} \cdot (C \cdot \overline{\delta n}^0 + D \cdot A^{-1} \cdot B \cdot \overline{\delta n}^0) = \frac{1}{n} \cdot (C + D \cdot A^{-1} \cdot B) \cdot \overline{\delta n}^0. \tag{61}$$

Последняя формула позволяет оценить влияние дополнительного подвода вещества на изменение состава равновесной реакционной смеси, если её исходное состояние известно.

неидеальную систему, образующуюся при разложении диацетонового спирта, в которой происходит превращение ацетона в диацетоновый спирт, который затем превращается в окись мезитила.

В качестве примера опять же возьмем

Воспользуемся ранее полученным выражением для матриц $A^{-1} \cdot B$

$$A^{-1} \cdot B = \begin{pmatrix} \frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 & -\frac{1}{x_2} + 1 \\ -\frac{1}{x_2} + 1 & \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -1 + \frac{2}{x_1} & -1 - \frac{1}{x_2} & -1 & -1 \\ 1 & 1 + \frac{1}{x_2} & 1 - \frac{1}{x_3} & 1 - \frac{1}{x_4} \end{pmatrix}$$

Запишем выражения для элементов матриц C и D в выражении (61):

$$\begin{aligned}
 c_{11} &= (1 - x_1), \quad c_{21} = (-x_2), \quad c_{31} = (-x_3), \quad c_{41} = (-x_4), \\
 c_{12} &= (-x_1), \quad c_{22} = (1 - x_2), \quad c_{32} = (-x_3), \quad c_{42} = (-x_4), \\
 c_{13} &= (-x_1), \quad c_{23} = (-x_2), \quad c_{33} = (1 - x_3), \quad c_{43} = (-x_4), \\
 c_{14} &= (-x_1), \quad c_{24} = (-x_2), \quad c_{34} = (-x_3), \quad c_{44} = (1 - x_4), \\
 d_{11} &= (\nu_{11} - x_1 \nu_1) = (-2 + x_1), \quad d_{21} = (\nu_{21} - x_2 \nu_1) = (1 + x_2), \\
 d_{31} &= (\nu_{31} - x_3 \nu_1) = x_3, \quad d_{41} = (\nu_{41} - x_4 \nu_1) = x_4, \\
 d_{12} &= (\nu_{12} - x_1 \nu_2) = (-x_1), \quad d_{22} = (\nu_{22} - x_2 \nu_2) = (-1 - x_2), \\
 d_{32} &= (\nu_{32} - x_3 \nu_2) = (1 - x_3), \quad d_{42} = (\nu_{42} - x_4 \nu_2) = (1 - x_4).
 \end{aligned}$$

Следовательно, условие (61) запишется в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \delta x_3 \\ \delta x_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{n} \cdot \left(\begin{pmatrix} 1-x_1 & -x_1 & -x_1 & -x_1 \\ -x_2 & 1-x_2 & -x_2 & -x_2 \\ -x_3 & -x_3 & 1-x_3 & -x_3 \\ -x_4 & -x_4 & -x_4 & 1-x_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -2+x_1 & -x_1 \\ 1+x_2 & -1-x_2 \\ x_3 & 1-x_3 \\ x_4 & 1-x_4 \end{pmatrix} \right) \times \tag{62} \\
 \times \left(\begin{pmatrix} \frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 & -\frac{1}{x_2} + 1 \\ -\frac{1}{x_2} + 1 & \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -1 + \frac{2}{x_1} & -1 - \frac{1}{x_2} & -1 & -1 \\ 1 & 1 + \frac{1}{x_2} & 1 - \frac{1}{x_3} & 1 - \frac{1}{x_4} \end{pmatrix} \right) \cdot \begin{pmatrix} \delta n_1^0 \\ \delta n_2^0 \\ \delta n_3^0 \\ \delta n_4^0 \end{pmatrix}.$$

Для равновесного состава смеси (нумерация концентраций отвечает порядку веществ в реакции) $x_{eq}^0 = (0.4473; 0.3150; 0.1188; 0.1188)$ м.д., получаем:

$$\frac{\delta x_1}{\delta n_2^0} = -x_1 + (-2 + x_1) \cdot \frac{\left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) \cdot \left(-1 - \frac{1}{x_2}\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{x_2}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} - x_1 \cdot \frac{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{x_2}\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(-1 - \frac{1}{x_2}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} = 0.000,$$

т.е. дополнительный подвод *диацетонового спирта* в систему не влияет на равновесную концентрацию *ацетона*.

$$\frac{\delta x_2}{\delta n_3^0} = -x_2 + (1 + x_2) \cdot \frac{\left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) \cdot (-1) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{x_3}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} + (-1 - x_2) \cdot \frac{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot (-1) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{x_3}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} = -0.0284,$$

т.е. дополнительный подвод *окси мезитила* в систему уменьшает равновесную концентрацию *диацетонового спирта*.

Проверим полученный результат. Возьмем равновесный состав смеси $x_{eq}^0 = (0.8623; 0.0164; 0.0606; 0.0606)$ м.д. Рассмотрим по порядку добавление всех веществ системы:

1) При добавлении в систему небольшого количества *диацетонового спирта* равно-

весный состав смеси $x_{eq}^0 = (0.8586; 0.0186; 0.0614; 0.0614)$ м.д.;

2) При добавлении в систему небольшого количества *окси мезитила* равновесный состав смеси $x_{eq}^0 = (0.8681; 0.0148; 0.0827; 0.0344)$ м.д.

Влияние остальных веществ на равновесный состав смеси представим в сводной табл. 3.

Таблица 3. Оценка влияния подвода вещества на равновесный состав смеси

Подвод вещества	Ацетон		Диацетоновый спирт		Окись мезитила		Вода	
	Расчет по условию (60)	Расчет процесса в Aspen Plus®	Расчет по условию (60)	Расчет процесса в Aspen Plus®	Расчет по условию (60)	Расчет процесса в Aspen Plus®	Расчет по условию (60)	Расчет процесса в Aspen Plus®
Ацетон	0	+ -	0	+ -	0	+ -	0	+ -
Диацетоновый спирт	0	+ -	0	+ -	0	+ -	0	+ -
Окись мезитила	-	-	-	-	+	+	-	-
Вода	-	-	-	-	-	-	+	+

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные результаты соответствуют расчету по выведенному условию (61).

2.3. Оценка влияния дополнительного подвода материального потока определенного состава x^0 на равновесную степень протекания каждой из химических реакций и на состав равновесной реакционной системы

Пусть к равновесной исходной смеси подводится материальный поток в общем количестве δn^0 , состава x^0 . Воспользуемся соотношениями (58) и (49), учитывая что:

$$\overline{\delta n}^0 = \overline{x}^0 \cdot \delta n^0. \quad (70)$$

Получим соответственно:

$$\delta \xi = A^{-1} \cdot B \cdot \overline{x}^0 \cdot \delta n^0 \quad (64)$$

и, следовательно,

$$\frac{\delta \xi}{\delta n^0} = A^{-1} \cdot B \cdot \overline{x}^0. \quad (65)$$

А также

$$\delta \overline{x} = \frac{1}{n} \cdot [C + D \cdot A^{-1} \cdot B] \cdot \overline{x}^0 \cdot \delta n^0 \quad (66)$$

или

$$\frac{\delta \overline{x}}{\delta n^0} = \frac{1}{n} \cdot [C + D \cdot A^{-1} \cdot B] \cdot \overline{x}^0. \quad (67)$$

Таким образом, нами полностью описано влияние дополнительного подвода вещества на степени протекания отдельных реакций и состав реакционной системы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

c – общее количество компонентов реакции; $R_{j\rho}$ – вещество с номером j в реакции ρ ; $x_{j\rho}$ – мольная концентрация компонента j в реакции ρ ; $x_{j\rho}^0$ – начальная мольная концентрация компонента j в реакции ρ ; $n_{j\rho}$ – число молей компонента j в реакции ρ ; $n_{j\rho}^0$ – начальное число молей компонента j в реакции ρ ; $V_{j\rho}$ – стехиометрический коэффициент компонента j в реакции ρ ; V_{ρ} – суммарный стехиометрический коэффициент реакции с номером ρ ; ξ_{ρ} – равновесная степень протекания химической реакции с номером ρ ; $\rho = 1, K, m$ – количество линейно-независимых реакций, T – температура; P – давление; δ_{ij} – символ Кронекера.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. – Новосибирск: Наука, 1966. 502 с.
2. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (Книга принципов). – М.: Металлургия, 1984. 134 с.
3. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. К статике систем с химическим превращением // Теор. основы хим. технологии. 1991. Т. 25. № 5. С. 627–637.
4. Podrebarac G.G., Ng F.T.T., Rempel G.L. The production of diacetone alcohol with catalytic distillation. Part I. Catalytic distillation experiments // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53. № 5. P. 1067–1075.